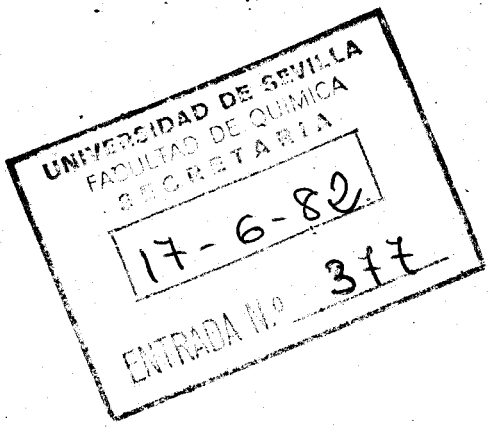


INFLUENCIA DE LA DEFORMACION PLASTICA DEL TiO_2 EN SUS PROPIEDADES TEXTURALES Y EN EL MECANISMO DE TRANSFORMACION DE FASE ANATASA \rightarrow RUTILO

por

+11187

Concepción Real Pérez



Trabajo presentado para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas Sevilla, 17 de Junio de 1982

Concha Real

Concepción Real Pérez Lda. en Ciencias Químicas

Visado en Sevilla, a 17 de Junio de 1982

EL CATEDRÁTICO, DIRECTOR Y PADRINO

Prof. F. Gonzalez Garcia
Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla

EL DIRECTOR

Dr. J.M. Criado Luque
Investigador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Mi más sincero agradecimiento :

Al Prof. Dr. D. Francisco Gonzalez Garcia, Director del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla, Director y Padrino de esta Tesis Doctoral, por las facilidades dadas en todo momento para la realización de este trabajo.

Al Dr. D. Jose Manuel Criado Luque por su eficaz dirección y constante estímulo durante la realización del presente trabajo.

Al Dr. D. Jose Luis Pérez Rodriguez por las facilidades prestadas en la realización de los diagramas de difracción de rayos X.

A todos los compañeros del laboratorio que de una u otra forma han contribuido a la realización del presente trabajo.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una Beca de ayuda para estudios de Doctorado a propuesta del Instituto de Asistencia y Promoción del Estudiante, durante los años 1978, 1979 y 1980.

INDICE

I.- <u>Introducción</u>	1
II.- <u>Materiales y Métodos experimentales</u>	6
II.1.- Materiales	6
II.2.- Métodos experimentales	7
II.2.1.- Molino de bolas	7
II.2.2.- Difracción de rayos X	7
II.2.2.1.- Aparato de difracción de rayos X	7
II.2.2.2.- Análisis cuantitativo por difracción de rayos X.	7
II.2.2.2.a.- Análisis químico cuantitativo a partir de las intensidades de difracción relativas a una es pecie de referencia	23
II.2.2.3.- Medida del tamaño de partículas y de la concen tración de microtensiones	27
II.2.2.3.a.- Ecuación de Willianson-Hall. Ecuación de Scherrer	28
II.2.2.3.b.- Método de la varianza	32
II.2.3.- Medida de la superficie específica	35
II.2.4.- Medida de la distribución de poros	36
II.2.5.- Medida de la densidad	41
II.2.6.- Análisis Termogravimétrico	43
III.- <u>Resultados y Discusión</u>	44
III.1.- Difracción de rayos X. Análisis cuantitativo . . .	44
III.2.- Influencia de los tratamientos mecánicos y térmicos en la transformación de fase anatasa-rutilo	66
III.2.1.- Preparación de las muestras	66
III.2.2.- Influencia del tratamiento térmico	67
III.2.3.- Influencia del tratamiento mecánico	89
III.3.- Influencia de la molienda en la textura del TiO_2 .	108
III.3.1.- Medida de la superficie específica	108
III.3.2.- Medida de la distribución del volumen de poros. .	116

III.3.3.- Medida de la densidad	126
III.3.4.- Medida del tamaño de partículas y de las micro <u>tensiones</u> por difracción de rayos X	137
III.4.- Influencia del tratamiento mecánico en la sinte <u>rización</u> del TiO_2	168
IV.- <u>Conclusiones</u>	184
V.- <u>Bibliografía</u>	189
VI.- <u>Apéndice</u>	196

INTRODUCCION

I. Introducción

El estudio de la influencia ejercida por la energía mecánica en la reactividad química de sólidos tiene ya más de un siglo de historia. Probablemente la primera observación experimental de un cambio en la reactividad, causada por la introducción de defectos en sólidos cristalinos, fué la realizada por Faraday (1) quien observó que ciertas sales hidratadas se deshidrataban espontáneamente cuando se arañaban con un alfiler. No obstante, el primer trabajo sistemático dirigido a poner de manifiesto que la energía mecánica es tan efectiva como las energías térmica, eléctrica o lumínica se debe, sin duda, a Carey-Lea (2). Este autor mostró que la fuerza de cizalla es más efectiva que la aplicación de presión hidrostática para inducir transformaciones químicas. Mas tarde Parker (3) en 1918 puso de manifiesto la eficacia de dichas fuerzas como inductoras de un gran número de reacciones de doble descomposición entre sales llevadas a cabo en estado sólido.

A partir de los trabajos anteriores, el interés en dicha área de investigación ha sido esporádico, según Fox (4), hasta que durante la segunda Guerra Mundial se comenzó a prestar atención al estudio de las reacciones explosivas inducidas mecánicamente. Des

de entonces el estudio de la influencia del tratamiento mecánico de los sólidos tanto en sus propiedades como en su reactividad química ha sufrido un auge tan notable que ha dado lugar a la publicación de diversos artículos de revisión (5) sobre el tema y a que se haya propuesto el nombre de "Mecanoquímica" para designar la parte de la Química del Estado Sólido que se ocupa del estudio de los procesos citados.

Lin y Nadiv (6), han clasificado los procesos mecanoquímicos, según sus aplicaciones, en los grupos que se incluyen a continuación, si bien hay que señalar que dicha clasificación no pretende ser exhaustiva.

1) Cambio de las propiedades fisicoquímicas y generación de otras nuevas.-

Cambio de la superficie específica y de la energía superficial; alteraciones de la porosidad media y de la distribución del volumen de poros; control de la velocidad y grado de disolución de sólidos; influencia de la activación mecanoquímica en la pasivación de metales; alteraciones de la concentración de dislocaciones; influencia sobre las propiedades eléctricas y magnéticas, etc .

2) Transformaciones de fase.-

Transiciones polimórficas, recristalización y producción de fases amorfas; degradación estructural; formación de soluciones sólidas en mezclas de componentes isomorfos.

3) Reacciones químicas (homogéneas y heterogéneas).-

Descomposición de sustancias; reacciones en estado sólido en frío; reacciones de intercambio, etc .

4) Reacciones de superficie.-

Adsorción; actividad catalítica incluyendo preparación de catalizadores con alta reactividad; influencia de la molienda

en el grado y velocidad de oxidación y reducción; generación de car
gas eléctricas; hidratación superficial; corrosión.

Como puede observarse, los fenómenos mecanoquímicos cubren un amplio grupo de procesos químicos. En nuestro laboratorio se vie
ne trabajando desde hace varios años en este campo, habiéndose publica
do numerosos trabajos relacionados con la catálisis heterógena (7-11), descomposición térmica de sólidos (12-17) y las transformaci
ones polimórficas (12)(16). Una revisión de los logros conseguidos en este sentido se ha llevado a cabo en un trabajo anterior (18).

Las investigaciones realizadas (12) sobre la influencia de la molienda en el CaCO_3 , ha puesto de manifiesto que en el curso del tratamiento mecánico se producen sucesivas conversiones calcita aragonito y aragonito-calcita, a la vez que la superficie específi
ca de la muestra aumentaba proporcionalmente a su contenido en arago
nito. Estos resultados se interpretaron, suponiendo que la fractura
de las partículas de aragonito están favorecidas con respecto a la de la calcita, debido a la menor dureza de ésta última. Esta concl
usión se ha confirmado en publicaciones posteriores (19)(20) efectu
ando un análisis del tamaño de partículas y del contenido de micro
tensiones mediante difracción de rayos X.

En lo que respecta a la influencia ejercida por la molienda
del PbO en sus transformaciones polimórficas, los resultados obte
nidos en nuestro Departamento han puesto de manifiesto, que el massicot se transforma en litargirio como consecuencia del tratami
ento mecánico en frío, de acuerdo con las observaciones realizadas
anteriormente por otros autores (21-29). Por otra parte, se demo
stró, que el massicot resultante al calentar a 600°C el litargiri
o no quedaba estabilizado cinéticamente sino que revertía de nuevo
a ésta última fase por debajo de la temperatura de equilibrio de la transformación polimórfica. Este comportamiento, que es opuesto al del litargirio no sometido a tratamiento mecánico, es de interés

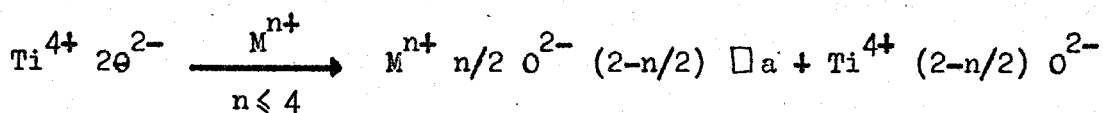
en la química preparativa de este compuesto y en las propiedades del PbO relativas a su uso como colorante cerámico. En un trabajo posterior (30) se ha puesto igualmente de manifiesto que la estabilización de las fases massicot o litargirio del PbO obtenido por descomposición térmica de sales, es notablemente influido por el tratamiento mecánico a que se ha sometido previamente el compuesto utilizado como precursor.

En la presente memoria se continua la línea de investigación indicada, estudiando la influencia ejercida por la molienda en las propiedades texturales del TiO_2 , así como en su estabilidad en la transformación de fase anatasa-rutilo.

Es de señalar que a pesar del interés técnico del TiO_2 debido a su uso como pigmento, como refractario y como materia prima de numerosos procesos cerámicos (31)(32), para los que es decisivo la estabilidad relativa de ambas fases, los únicos estudios que conocemos dirigidos a establecer la influencia del tratamiento mecánico en su textura y estructura son los realizados por Tekiz y Legrand (33) y por Kubo y colaboradores (34), quienes han observado que la molienda prolongada de la anatasa disminuye su grado de cristalinidad a la vez que da lugar a su transformación parcial en rutilo. No obstante, en los trabajos citados no se ha llevado a cabo ningún análisis de la variación del tamaño y forma de las partículas y del contenido de microtensiones a lo largo del tratamiento, con objeto de determinar el mecanismo de transformación mecanoquímica de fase.

Las publicaciones dirigidas a estudiar la influencia de los aditivos tanto en el mecanismo de transformación térmica de anatasa-rutilo como en el de sinterización del TiO_2 son muy numerosas. Mackenzie ha revisado recientemente los resultados obtenidos en este campo y concluye que aquellos mineralizadores que dan lugar a la sustitución isomórfica de iones Ti^{4+} de la red de la anatasa por

otros de estado de oxidación más bajo, con la creación consiguiente de vacantes aniónicas (\square_a) :



aumentan la velocidad de transformación de fase. Entre los aditivos más eficaces dentro de este grupo se encuentran el LiF y el CuO. En cambio, aquellos compuestos que, como el Nb_2O_3 , poseen cationes en estado de oxidación superior a 4 capaces de sustituir isomórficamente al Ti^{4+} , inhiben la reacción anteriormente citada (35).

El objeto de la presente memoria es, en primer lugar, estudiar la influencia ejercida por el tratamiento mecánico en las propiedades texturales y estructurales del TiO_2 ; con objeto de intentar esclarecer el mecanismo de transformación mecanoquímica de fase anatasa-rutilo. Por ello se ha desarrollado un programa de cálculo que permite seguir la evolución del tamaño de partículas y del contenido de microtensiones a partir del análisis de la forma de los picos de difracción de rayos X de ambas fases.

En segundo lugar se pretende determinar la influencia que ejercen en las propiedades texturales y estructurales inducidas en el TiO_2 como consecuencia de la molienda, por aquellos aditivos que aceleran o inhiben, respectivamente, la transformación térmica de la anatasa en rutilo y en general la sinterización de dichas fases. De la comparación de estos resultados con los propios de la transformación polimórfica inducida por tratamiento térmico se espera profundizar en el conocimiento de los mecanismos de transformación de fase y de sinterización del TiO_2 . Ello es de sumo interés en la industria cerámica tanto desde el punto de vista de la densificación del material en su uso como refractario, como en su utilización como materia prima en la fabricación de cerámica electrónica (31)(32) .

MATERIALES Y METODOS

II.1 Materiales

Las muestras de TiO_2 empleadas son :

- TiO_2 -P-25, suministrado por Degussa y sintetizado por hidrólisis a la llama del Cl_4Ti . El pigmento se halla formado por partículas poliédricas de diámetros comprendidos entre 100 y 250 Å, presentando un cierto grado de rugosidad superficial.

- TiO_2 -A-HR-32142, suministrado por Titanio S.A. El análisis químico da los siguientes resultados :

TiO_2	99.10%
Rutilo	1.50%
K_2O	0.40%
P_2O_5	0.44%

El LiF y KH_2PO_4 empleados han sido r.a. Merck y el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ r.a. D'Hemio.

Se ha utilizado Helio N-45 (99.995%) y Nitrógeno N-39 (99.99%) suministrado por S.E.O.

Para medir las densidades se ha empleado CCl_4 r.a. Merck.

II.2 Métodos experimentales

II.2.1 Molino de bolas

La molienda de las muestras se ha llevado a cabo en un molino de bolas "Colorecord 20 A", dotado de una velocidad de rotación de 400 rpm. Se ha empleado un jarro de corindón de 300 cm³ y carga de 10 bolas del mismo material de 1.45 cm de diámetro. Para el tratamento mecánico del óxido de Titanio se ha empleado un peso de muestra alrededor de 5 gramos .

II.2.2 Difracción de rayos X

Los diagramas de polvo de las muestras se obtuvieron con un aparato PHILIPS P.W 1060, provisto de contador Geiger empleando radiación Cu K α y filtro de Ni, intensidad de 20 mA y voltaje de 36 kv. La velocidad de barrido del goniómetro ha sido de 1/8 (grado / minuto) a 1 (grado/minuto).

II.2.2.2 Análisis cuantitativo por difracción de rayos X

Es bien conocido (36)(37) que la intensidad I , de la radiación X difractada por el plano cristalográfico hkl de un sólido puede expresarse de la forma :

$$I_{hkl} = \frac{I_o e^4 \lambda^3 a}{32 \pi m^2 c^4 r} \frac{1}{v^2} |F_{hkl}|^2 A(\theta) p L_p e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} f_i / l,$$

siendo: I_o , la intensidad de la radiación X incidente y λ su longitud de onda.

e y m, la carga y la masa del electrón respectivamente.

c, la velocidad de la luz.

a, la abertura de rendija del detector.

r, la distancia de la muestra al detector.

v, el volumen de la celdilla unidad.

f_i, es la fracción en volumen del compuesto responsable de la difracción hkl.

θ, el ángulo de Bragg de reflexión hkl

B, es la constante del factor de temperatura (e^{-2B sen²θ/λ²}).

A(θ), el factor de absorción de la muestra.

p, es el factor de multiplicidad.

Lp, es el factor de polarización de Lorentz y

F_{hkl}, el factor de estructura de los planos considerados.

Si se resumen en la constante $K = \frac{I_0 e^4 \lambda^3 a}{32 m^2 c^4 r \pi}$, todos los factores que dependen exclusivamente del sistema experimental empleado, que es el mismo para todas las muestras, la expresión /1/ se simplifica a /2/ :

$$I_{hkl} = K A(\theta) \frac{1}{v^2} |F_{hkl}|^2 p Lp e^{-2B \text{sen}^2 \theta / \lambda^2} f_i \quad /2/.$$

Con objeto de comparar las intensidades de difracción de los respectivos planos hkl de la mezcla a analizar, es de interés profundizar en el concepto de los factores de estructura, multiplicidad y temperatura, así como en su método de cálculo.

El factor de estructura F ; es un número complejo cuyo valor absoluto |F_{hkl}| representa la amplitud de la onda difractada en la línea predicha por la ley de Bragg por todos los átomos de la celda unidad con respecto a la de la onda dispersada por un solo electrón; es decir, |F_{hkl}| viene definido como cociente de amplitudes.

El factor |F_{hkl}| se obtiene sumando todas las ondas dispersadas por todos los átomos de la celda unidad y podrá escribirse de la forma :

$$|F_{hkl}| = \sum_1^N f_N e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad /3/,$$

donde : u_n , v_n y w_n representan las coordenadas de cada átomo con respecto a los ejes h , k y l de la celdilla unidad.

Por desarrollo de la función seno y de la función coseno de la serie de Fourier, la ecuación /3/ puede también escribirse de la forma :

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_N A_N + i \sum_1^N f_N B_N \quad /4/,$$

y por tanto el valor absoluto de $|F_{hkl}|$ será :

$$|F_{hkl}| = \left(\left(\sum_1^N f_N A_N \right)^2 + \left(\sum_1^N f_N B_N \right)^2 \right)^{1/2} \quad /5/,$$

A y B representan en la expresión anterior, la función coseno y seno de la serie de Fourier respectivamente; la expresión matemática de dichas funciones para los distintos planos hkl de cada uno de los posibles grupos de simetría a que pueden pertenecer las distintas estructuras cristalinas se encuentran tabuladas en (38).

El parámetro f_N de la expresión /5/ representa el factor de dispersión de cada átomo particular N, y viene definido como el cociente entre la amplitud de las ondas dispersadas por el átomo N, y la dispersada por el electrón aislado. En el caso de que el ángulo de incidencia de la radiación X sea cero, el valor de f_N coincide con el número total de electrones del átomo considerado. No obstante la eficacia de esta dispersión disminuye a medida que aumenta el ángulo (39) según la expresión :

$$f = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i \operatorname{sen}^2 \theta / \lambda^2) + C \quad /6/.$$

Los parámetros a_i , b_i y C para los átomos e iones más relevantes se

han calculado (40) a partir de las funciones de onda de Hartree - Fock. Por otra parte dichos valores se han tabulado en función de $\sin \theta / \lambda$ en la referencia (41).

En el caso de que la frecuencia de radiación dispersada por el átomo sea del mismo orden que la absorción del mismo se produce una dispersión anómala y es preciso introducir la corrección correspondiente en el factor f , que viene indicada por la expresión

$$f_N = f + \Delta f \quad /7/ ,$$

siendo : $\Delta f = \Delta f' + i \Delta f'' \quad /8/ .$

Los valores de $\Delta f'$ y $\Delta f''$ tabulados en (42), son características de cada átomo y practicamente independientes de $\sin \theta / \lambda$, de modo que es fácil deducir de las expresiones /7/ y /8/ que el valor absoluto de f representado en la ecuación /5/ será aproximadamente :

$$f = \left\{ (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2 \right\}^{1/2} \quad /9/ ,$$

dado que la fase del vector Δf es muy pequeña.

El factor de multiplicidad, p ; tiene en cuenta los distintos planos cristalográficos con el mismo factor de estructura que, en una muestra en polvo orientada al azar, puede contribuir a la intensidad de una reflexión dada; por ejemplo, en un cristal cúbico el factor de multiplicidad de la serie de planos (111) será $p = 4$, dado que agrupa a cuatro grupos de planos iguales con el mismo espaciado reticular pero con diferente orientación : (111), (11 $\bar{1}$), (1 $\bar{1}$ 1) y (1 $\bar{1}\bar{1}$).

Los valores que p adopta para los distintos grupos de planos (hkl) de los diferentes sistemas cristalográficos se incluyen en la tabla I .

TABLA I

Factores de multiplicidad en difractogramas de muestras en polvo

Simetria	Tipo de reflexión y factor de multiplicidad						
Sistema							
Cúbico	(hkl)	(hhl)	(hk0) (Ok1)	(hh0) (Okk)	(hhh)	(h00) (001)	
O_h, O, T_d	48	24	24	12	8	6	
T_h, T	2(24)	24	2(12)	12	8	6	
Hexagonal y Trigonal	(hkl)	(hhl)	(Ok1) (h01)	(hk0)	(hh0)	(h00) (Ok0)	(001)
$D_{6h}, D_6, C_{6v}, D_{3h}$	24	12	12	12	6	6	2
C_{6h}, C_6, C_{3h}	2(12)	12	12	2(6)	6	6	2
D_{3h}, D_3, C_{3v}	2(12)	2(6)	12	12	6	6	2
C_{3i}, C_3	4(6)	2(6)	2(6)	2(6)	6	6	2
Tetragonal	(hkl)	(hhl)	(h01) (Ok1)	(hk0)	(hh0)	(h00) (Ok0)	(001)
$D_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{2d}$	12	8	8	8	4	4	2
C_{4h}, C_4, S_4	2(6)	8	8	2(4)	4	4	2
Ortorrómico	(hkl)	(h0l)	(hk0)	(h01) (Ok1)	(h00)	(Ok0)	(001)
D_{2h}, D_2, C_{2v}	8	4	4	4	2	2	2
Monoclínico	(hkl)	(h0l)	(Ok0) (h00)				
C_{2h}, C_2, C_s	4	2	2				
Triclínico	(hkl)						
C_1, C_i	2						

El factor de multiplicidad expresado como, por ejemplo, 2(12), indica que hay dos clases de reflexiones para el mismo ángulo, pero poseen diferentes factores de estructuras.

El factor de absorción $A(\theta)$; corrige la disminución experimental por la intensidad de la radiación difractada como consecuencia de la absorción de la misma por la muestra examinada.

La intensidad I_x de la radiación transmitida, relativa a la radiación incidente tras atravesar una muestra de espesor x viene dada por la ley de Beer-Lambert :

$$dI_x = I_0 e^{-\mu x} dx \quad /10/ ,$$

siendo μ el coeficiente de absorción lineal, el cual es proporcional a la densidad del material, ρ ; la magnitud $\mu/\rho = \mu^*$ es una constante característica de cada cristal y se denomina coeficiente de absorción másico.

Es evidente que el espesor x atravesado por las radiaciones incidentes y reflejadas es una función del ángulo θ de radiación y de la forma como se disponga la muestra que va a ser analizada . En consecuencia el valor de la función $A(\theta)$ dependerá del método experimental empleado para registrar el diagrama de difracción de rayos X . Si se emplea un difractograma de polvo, como es el caso de la presente memoria, la especie a analizar se dispone sobre un portamuestras plano; es fácil demostrar (43) que en el caso de la geometría particular del sistema, la integración de la ecuación /10/ da la expresión :

$$A(\theta) = \frac{I_x}{I_0} = \int_0^x e^{-\mu x} dx \cdot \frac{1}{2\mu} \quad /11/ ,$$

lo cual indica que en el difractograma de polvo el factor de absorción sólo depende del coeficiente de absorción de la muestra y es independiente del ángulo de difracción de Bragg.

En lo respecta al cálculo del coeficiente de absorción es necesario indicar en primer lugar que si el material a analizar

no es homogéneo sino que está constituido por una mezcla de distintas especies, el coeficiente de absorción másico μ_M^* , viene representado por la suma de los productos de los coeficientes de absorción másico de cada uno de los componentes por sus respectivos valores de la fracción en peso x_i en que entran a formar parte de la muestra :

$$\mu^* = \sum_i \mu_i^* x_i \quad /12/ .$$

El valor de μ^* de un compuesto puro, puede calcularse de modo análogo a partir de los coeficientes de absorción de los átomos que lo componen una vez conocida la fracción en peso de los mismos en la fórmula estequiométrica del compuesto.

Los valores de los coeficientes de absorción másico de los átomos están tabulados en la referencia (44) para las longitudes de ondas de las radiaciones X mas usualmente utilizadas en estudios de difracción. El valor de λ ha de ser seleccionado de modo que no sea próximo al eje de absorción de la sustancia a analizar, definido como el valor particular de λ al que tiene lugar la interacción de la radiación X con el átomo para producir tránsitos electrónicos de un nivel a otro excitado. Si se está lejos de dicha longitud de onda crítica, el coeficiente μ^* , está relacionado con el número atómico Z a través de la relación :

$$\mu^* = \frac{\mu}{\rho} = K \lambda^3 Z^3 \quad /13/ ,$$

siendo K una constante con un valor diferente a cada lado del eje de absorción.

Es de señalar que cuando, como en la presente memoria se emplean muestras en polvo, su densidad aparente ρ_c , no coincide con la real ρ_r como ocurriría si la muestra fuera un monocristal. En tal caso el coeficiente de absorción másico μ_c^* del compuesto que se somete a la radiación X estará relacionado con el calculado por las expresiones

siones anteriormente descritas según la relación :

$$\mu_c^* = \mu^* \frac{\rho_c}{\rho_r} \quad /14/ .$$

Por otra parte es necesario tener en cuenta la alteración de la intensidad de la reflexión de Bragg como consecuencia de dos factores : a) la polarización de la radiación como consecuencia de la difracción.

- b) la aparición de una banda de difracción de anchura $2\Delta\theta$ alrededor del ángulo θ_p , en el que se cumple exactamente la condición de Bragg de los planos difractados, como consecuencia de que la alineación del haz de rayos incidente no sea exactamente paralela.

La magnitud de la influencia ejercida por ambos efectos es función del ángulo θ_p y puede expresarse conjuntamente mediante el factor de polarización de Loretz, L_p ; que en el caso de que se trate de diagramas de difracción de rayos X de muestras en polvo, obtenidos mediante el difractograma o la cámara de Debye-Scherrer, toma la forma :

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad /15/ .$$

A partir de las ecuaciones /2/, /11/ y /15/ se obtiene la siguiente expresión para la intensidad de la reflexión (hkl) de un cristal dado, registrado mediante un difractómetro de polvo, en función de la fracción de volumen f_i :

$$I_{hkl} = K \frac{1}{2\mu} \frac{1}{v^2} |F_{hkl}|^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} f_i \quad /16/ ,$$

la cual puede expresarse en función de la fracción en peso del componente i en la mezcla, x_i , si se tiene en cuenta que esta magnitud está relacionada con f_i mediante la expresión :

$$f_i = \frac{x_i/\rho_i}{\sum(x_i/\rho_i)} \quad /17/ .$$

Por otra parte es fácil deducir que la densidad media ρ_M , de la muestra constituida por i componentes viene expresada por la relación :

$$\rho_M = \frac{1}{\sum(x_i/\rho_i)} \quad /18/ .$$

Si se combinan las expresiones /17/, /18/ y /16/ y se tiene en cuenta la relación existente entre el coeficiente de absorción másico, μ^* , y el coeficiente de absorción lineal de la muestra se obtiene :

$$I_{hkl} = K \frac{1}{2\mu^*} \frac{1}{v^2} |F_{hkl}|^2 p \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} x_i/\rho_i \quad /19/ .$$

En la expresión anterior solo queda por calcular el término $e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2}$ denominado "factor de temperatura"; que tiene en cuenta la influencia de la vibración térmica de los átomos en la intensidad de la radiación difractada. La evaluación teórica del factor B , que es una función de la temperatura, es un problema complejo que solo ha sido resuelto hasta el presente, para algunas estructuras metálicas muy simples. Por ello el cálculo de este parámetro se efectúa de un modo semiempírico a partir de las intensidades de difracción observadas a una temperatura dada para los diferentes planos cristalográficos del compuesto considerado.

Si denominamos intensidad calculada I_o , al siguiente producto :

$$I_o = |F_{hkl}|^2 p Lp \quad /20/ ,$$

y sustituimos en la ecuación /19/, después de tener en cuenta que $x_i = 1$ al tratarse de un compuesto puro :

$$I_{hkl} = K \frac{1}{2\mu^* \rho_i v^2} I_o e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad /21/ ,$$

que escrita en forma logarítmica, se transforma en :

$$\ln \frac{I_{hkl}}{I_c} = \ln \left(K \frac{1}{2\mu^* \rho_i} \frac{1}{v^2} \right) - 2B \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad /22/.$$

De este modo si identificamos el valor teórico de I_{hkl} con el valor experimental, la representación gráfica del primer miembro de la ecuación /22/, para los diferentes planos cristalográficos que producen un máximo de difracción en el cristal, en función de $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ es una línea recta de cuya pendiente se determina el valor de B.

Es necesario señalar que la expresión /19/ solo es válida si el material a analizar es idealmente imperfecto y las distintas partículas que constituyen la muestra en polvo están orientadas al azar. En caso de no ser así, se producirían desviaciones de la intensidad medida con respecto a la esperada de acuerdo con la ecuación /19/, lo que daría lugar a errores al utilizar esta expresión para determinar x_i . Por ello es de interés estudiar la influencia de estos factores y del modo de corregirlos o bien de evitarlos al objeto de obtener resultados significativos.

La existencia de orientaciones preferentes o "textura" en las muestras, suele ser la causa más importante de aquellas que contribuyen a que se produzca un radical desacuerdo entre las intensidades medidas y las observadas. Si las partículas que constituyen la muestra no se orientan al azar sino que, lo hacen preferentemente en determinadas direcciones cristalográficas, se produciría un incremento de la intensidad de las líneas de difracción de rayos X de los correspondientes planos hkl con respecto a la que sería de esperar en la muestra orientada al azar. Ello lleva implícita la disminución de la intensidad de difracción de otros planos hkl que como consecuencia del comportamiento anterior ven disminuida su probabilidad de orientación con respecto a la existente en la muestra distribuida al azar.

De acuerdo con Jeffery (45) y Dickson(46), el grado de orientación, g , de un plano particular $h_0 k_0 l_0$ de un compuesto en una muestra en polvo, puede determinarse por comparación del diagrama de difracción de rayos X con el obtenido para una muestra del mismo compuesto orientada al azar, elegida como patrón, mediante la expresión :

$$g = \frac{\frac{I_{h_0 k_0 l_0}}{I'_{h_0 k_0 l_0}}}{\frac{1}{n} \sum \frac{I_{hkl}}{I'_{hkl}}} \quad /23/ ,$$

siendo I_{hkl} la intensidad de los distintos picos de difracción de la sustancia considerada e I'_{hkl} los valores correspondientes a la sustancia patrón. Es fácil demostrar que la expresión /23/ es igualmente válida si en lugar de los valores absolutos de I_{hkl} e I'_{hkl} se utilizan los valores relativos de los picos calculados, asignando por ejemplo, el primer índice 100 a la línea más intensa. En tal caso de acuerdo con Hubbard y Evans (47) las intensidades relativas I'_{hkl} podrían tomarse del fichero ASTM (48) sin necesidad de obtener el diagrama de la muestra patrón como referencia.

Puesto que el parámetro "g" representa la razón entre la probabilidad de orientación del plano particular hkl con respecto a la que tendría en una muestra orientada al azar, podrá escribirse la relación :

$$g = \frac{I}{I_0} \quad /24/ ,$$

en el supuesto de que la orientación preferente sea el único factor que altera la intensidad calculada, I_0 , convirtiéndola en la intensidad medida I .

Hubbard, Evans y Smith (47) han propuesto un método para corregir las orientaciones preferentes, que consiste en sustituir el

valor de la intensidad de reflexión del plano particular $I_{h_0k_0l_0}$ en la expresión /19/ por un valor promediado de cierto número de reflexiones de la fase a analizar, por la expresión :

$$I_{h_0k_0l_0} = \frac{1}{n} (I_{h_0k_0l_0})_{rel} \sum \frac{I_{hkl}}{(I_{hkl})_{rel}} \quad /25/ ,$$

siendo $(I_{h_0k_0l_0})_{rel}$ la intensidad relativa del plano $(h_0k_0l_0)$ obtenida del fichero ASTM e $(I_{hkl})_{rel}$ la correspondiente intensidad relativa de las líneas, cuya intensidad medida es I_{hkl} . Dicha expresión puede deducirse fácilmente de las expresiones /23/ y /24/. En el caso particular de que para efectuar el análisis cuantitativo se utilice la línea de máxima intensidad, $(I_{h_0k_0l_0})_{rel} = 100$, la expresión anterior se convierte en :

$$I_{max} = \frac{1}{n} \times 100 \sum \frac{(I_{hkl})}{(I_{hkl})_{rel}} \quad /26/ .$$

Otro aspecto a tener en cuenta (43) es que la ecuación /19/ ha sido derivada sobre la base de que el material a analizar esté constituido por cristales idealmente imperfectos, es decir, formados por bloques de mosaicos de pequeñas dimensiones (de 10^{-2} a 10^{-3} cm en espesor) desorientados entre sí. En caso de no ser así, su poder reflectante de los rayos X sería menor. A este fenómeno de la disminución de la intensidad integrada del rayo difractado a medida que el cristal se hace más perfecto se denomina "extinción". Es evidente que cualquier tratamiento que haga al cristal mas imperfecto, reducirá la extinción. Por esta razón deben molerse las muestras hasta reducir las al menor tamaño posible. Conviene señalar también que el efecto de la extinción disminuye al aumentar el ángulo de Bragg, lo que la lugar (43) a que las reflexiones más intensas sean relativamente menos fuertes de lo que deberían ser en comparación con las reflexiones mas débiles.

Un último fenómeno puede alterar notablemente el valor de la intensidad medida con respecto a la calculada según la ecuación /21/ es la microabsorción. Para explicar la naturaleza de este fenómeno Cullity (49) considera la difracción de rayos X por una muestra constituida por una mezcla de cristales de las fases α y β . Es evidente que tanto el rayo incidente como el difractado pasan a través de los cristales α y β en sus caminos hacia o desde un cristal particular de la fase α . De acuerdo con las consideraciones anteriores, ambas radiaciones sufrirían una disminución de la intensidad que, si se emplea un difractómetro de polvo, será inversamente proporcional al coeficiente μ_M de la mezcla según la ecuación /12/. No obstante una pequeña parte del recorrido total de estas radiaciones han tenido lugar exclusivamente a través del cristal α y para esta porción será aplicable el coeficiente de absorción de la fase α y no el de la mezcla. Brindley (50) ha desarrollado una teoría según la cual, la intensidad de la difracción modificada como consecuencia de la microabsorción está relacionada con la calculada según la expresión /19/, supuesta ausencia de extinción y orientaciones preferentes, a través del factor :

$$\zeta = \frac{I}{I_0} \quad /27/$$

De acuerdo con Brindley (51), este factor es exclusivamente función del tamaño de partículas y de la diferencia existente entre los coeficientes de absorción lineal μ_α de la fase α y el de la mezcla μ_M , siendo independiente del ángulo de Bragg. A partir de los datos incluidos en la referencia (51), se han calculado los valores de ζ que se representan en la fig. 1 en función del radio de las partículas para diferentes valores de $(\mu_\alpha - \mu_M)$. En dicha figura puede observarse que al disminuir tanto $(\mu_\alpha - \mu_M)$ como el tamaño de partículas el valor de ζ se aproxima a la unidad. En conse-

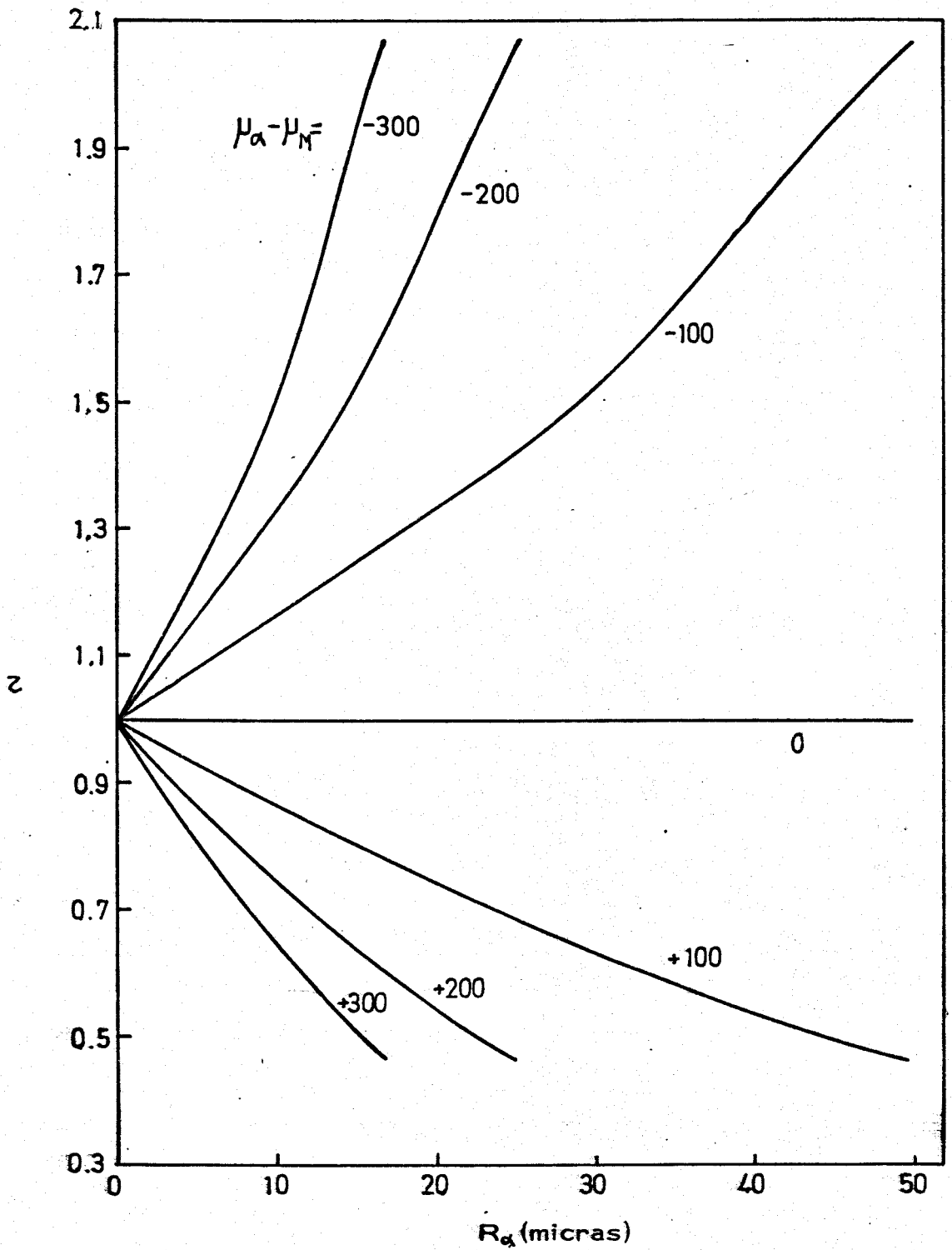


Fig.1. - Representación de la microabsorción en función del tamaño de partículas a distintos valores de $\mu - \mu_M$

cuencia tanto la molienda de la muestra como la modificación de su coeficiente de absorción, bien por dilución con una sustancia apropiada o bien seleccionando una radiación X de longitud de onda apropiada serán procedimientos válidos para mitigar la influencia de la microabsorción sobre la intensidad de las reflexiones medidas.

Otro aspecto a tener en cuenta si se emplea la técnica de difracción de rayos X de materiales en polvo para el análisis cuantitativo es el concerniente a la reproductibilidad de los resultados experimentales. Alexander y colaboradores (52) han calculado mediante un tratamiento teórico, basado en la función de probabilidad Laplaciana, el porcentaje de desviación media de las intensidades de las reflexiones medidas en función del coeficiente de absorción y del tamaño de partículas. Los resultados obtenidos se resumen en la fig.2 en la que puede observarse que por, lo general, se requieren tamaños de partículas inferiores a 20 micrometros (para valores moderados del coeficiente de absorción de las muestras) para obtener resultados reproducibles.

De todo lo anteriormente expuesto se concluye que solo en el caso de que el tamaño de partículas sea suficientemente pequeño podrá utilizarse directamente la expresión /19/ con fines analíticos supuesto que el espesor de la muestra colocada en el difractor de polvo sea suficiente para generar una radiación difractada de intensidad máxima. Alexander y Klug (52) han obtenido la siguiente expresión para el espesor óptimo de la muestra :

$$t \geq \frac{3.2}{\mu} \frac{\rho}{\rho'} \sin \theta \quad /28/ ,$$

donde ρ es la densidad real de la muestra y ρ' su densidad aparente y los otros parámetros tienen su significado habitual.

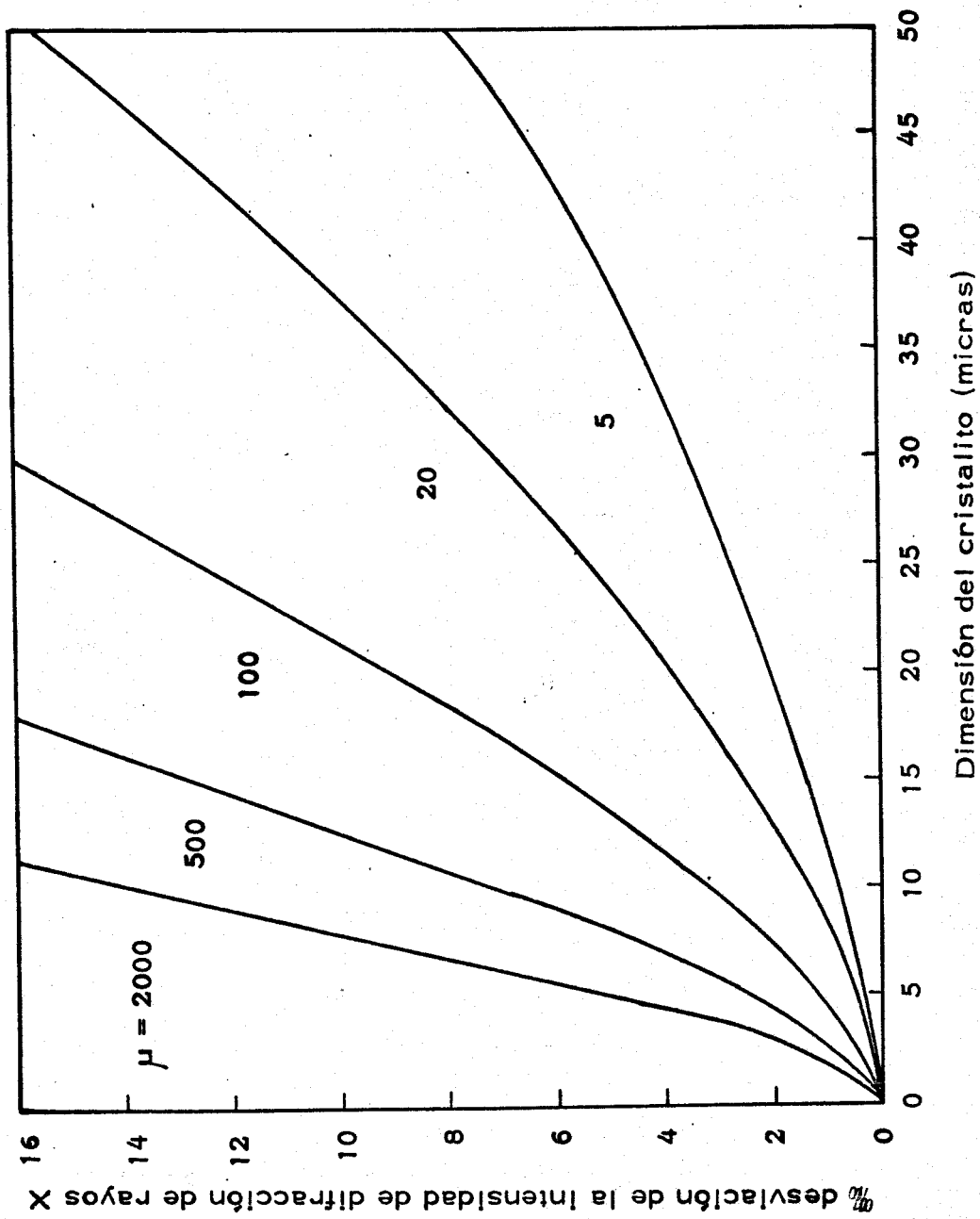


Fig. 2. - Desviación de la intensidad de difracción con el tamaño del cristalito para distintos valores del coeficiente de absorción lineal.

II.2.2.2.a Análisis químico cuantitativo a partir de las intensidades de difracción relativas a una especie de referencia.

El método del patrón interno (53) es uno de los ampliamente utilizados en la bibliografía para efectuar el análisis cuantitativo de muestras sólidas por difracción de rayos X. Dicho método implica añadir a la muestra una concentración conocida de un material de referencia (patrón interno) y comparar la intensidad de una línea de difracción de la sustancia a analizar con otra correspondiente al material de referencia. De este modo, se obtiene a partir de la ecuación /19/ :

$$\frac{I_{\alpha}}{I_R} = \frac{\frac{1}{V_{\alpha}} |F_{hkl}|_{\alpha}^2 p_{\alpha} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)_{\alpha} e^{-2B \sin^2 \theta_{\alpha} / \lambda^2} \rho_R x_{\alpha}}{\frac{1}{V_R} |F_{hkl}|_R^2 p_R \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)_R e^{-2B \sin^2 \theta_R / \lambda^2} \rho_{\alpha} x_R} =$$

$$= \frac{K_{\alpha} \rho_R}{K_R \rho_{\alpha}} \frac{x_{\alpha}}{x_R} \quad /29/ .$$

De acuerdo con Alexander y Klug (54), si se añade la misma cantidad de patrón interno a la muestra (x_R es constante), x_{α} podrá determinarse mediante la expresión :

$$x_{\alpha} = x_R \frac{K_R \rho_{\alpha}}{K_{\alpha} \rho_R} \frac{I_{\alpha}}{I_R} \quad /30/ .$$

En consecuencia la representación gráfica de x_{α} en función de I_{α}/I_R será una línea recta que pasa por el origen de coordenada y que podrá utilizarse como patrón para determinar x_{α} a partir de los valores experimentales I_{α}/I_R .

Chung (55) ha modificado recientemente el método de aplicación del patrón interno al considerar que no es necesario determinar experimentalmente la recta de calibrado sino que la pendiente de ésta puede obtenerse directamente el valor de I_{α}/I_R en una mezcla bi-

naria al 50% de los componentes α y R ($x_{\alpha} = x_R = 0.5$). De acuerdo con la ecuación /30/, dicho valor será idéntico a la constante :

$$K_{\alpha} \rho_R / K_R \rho_{\alpha} .$$

Conviene indicar que el "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS), con objeto de generalizar el método del patrón interno ha publicado hasta la presente valores de la razón I/I_0 (56) existentes entre las intensidades de los picos de difracción mas intensos de mas de 800 compuestos y la intensidad correspondiente al corindón (I_0), obtenidas a partir de mezclas binarias al 50% de aquellas y de éste último compuesto tomado como patrón. En consecuencia, si se elige corindón como patrón interno, podrá efectuarse el análisis cuantitativo de dichas sustancias cuando esten presentes en una mezcla, sin necesidad de efectuar un calibrado previo, recurriendo a los valores de (I/I_0) de la referencia (56) .

Chung (57) ha extendido el método anterior de modo que permita determinar la fracción en peso de cada una de las i fases cristalinas que constituyen una mezcla sólida, si todas las formas presentes en la muestra están perfectamente caracterizadas. En tal caso si se expresa la intensidad de las líneas de difracción que se vayan a emplear para analizar de cada una de las $(n-1)$ fases de la muestra con respecto a la intensidad correspondiente a la del componente 1 tomado como referencia, podrá escribirse de acuerdo con la expresión /29/ :

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{K_2 \rho_1}{K_1 \rho_2} \frac{x_2}{x_1} = K_2 \frac{x_2}{x_1}$$

$$\frac{I_3}{I_1} = K_3 \frac{x_3}{x_1}$$

. /31/ ,

$$\frac{I_n}{I_1} = K_m \frac{x_n}{x_1}$$

siendo : $x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n = 1$

La resolución del sistema de ecuaciones anterior mediante álgebra matricial lleva a la siguiente solución general para la componente x_i :

$$x_i = \frac{1}{\frac{K_i}{I_i} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i}} \quad /32/,$$

en la que, por definición, la constante K_1 del componente que se ha tomado como referencia será igual a la unidad.

De acuerdo con la ecuación /30/, la constante K_i podrá determinarse directamente midiendo la razón de intensidades I_i/I_1 en mezclas binarias al 50% de los componentes 1 e i, según se ha indicado anteriormente.

Es interesante señalar que la expresión /29/, tiene la propiedad de que las fracciones de peso de cualquier componente en un sistema multicomponente vienen expresadas en función de razones del tipo : I_i/I_j y K_i/K_j . Por otra parte es fácil demostrar, como ha señalado Chung (57), que la razón K_i/K_j coincide con la razón entre las respectivas intensidades de refracción tabuladas por la (JCPDS) (56). En consecuencia la solución correcta de la ecuación /29/, podría obtenerse utilizando los datos de intensidad directamente obtenidos de los diagramas de difracción de rayos X de la mezcla y de las correspondientes intensidades de referencia de los componentes. Chung (57-59) ha comprobado experimentalmente la validez de dicho método, analizando sucesivas muestras formadas por mezclas de varios compuestos.

En el caso de mezclas binarias, como es el caso de la presente memoria, el sistema de ecuaciones /31/, se reducirá a :

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{K_2 \rho_1}{K_1 \rho_2} \frac{x_2}{x_1} = K_2 \frac{x_2}{x_1} \quad /33/,$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

con lo que se obtiene :

$$x_1 = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_2} \frac{I_2}{I_1}} \quad /34/ \quad \text{o bien} \quad x_2 = \frac{1}{1 + K_2 \frac{I_1}{I_2}} \quad /35/,$$

que como puede comprobarse se puede derivar de la ecuación /32/.

Conviene señalar por último que la serie de constantes K_i pueden calcularse directamente una vez determinados los correspondientes valores de K_i , en el caso de que la estructura cristalina de los compuestos a analizar sean perfectamente conocidas. A este procedimiento de análisis que no supone el uso de patrones internos ni curvas de calibrado, lo ha designado Cullity (49) "Método de comparación directa de rayos X". Diversos autores (60-64) han obtenido por este método valores de K_i coincidentes con los determinados experimentalmente. Dickson (46) lo ha utilizado, con éxito, en opinión del propio autor, para determinar la composición de fases martensita y austenita en diversas aleaciones binarias Cr-Ni. Lin y colaboradores (27), lo han empleado igualmente para calcular la concentración de massicot y litargirio en muestras de PbO sometidas a tratamiento mecánico.

Los métodos de cálculo de la constante :

$$K = p L_p \left| F_{hkl} \right|^2 e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} \frac{1}{v^2} \rho \quad /36/,$$

anteriormente descritos, se utilizaron en el presente trabajo para determinar la constante K_2 de las ecuaciones /34/ y /35/ al objeto de determinar la composición de fase anatasa-rutilo en muestras de TiO_2 sometidas a distintos tratamientos y se compararán con los medidos experimentalmente a partir de mezclas binarias de dichas fases en proporciones conocidas.

II.2.2.3 Medida del tamaño de partículas y de la concentración de microtensiones.

Si una sustancia dúctil, especialmente un metal, se somete a esfuerzo interno por acción de un trabajo en frío u otro tratamiento, la línea original del espectro de difracción de rayos X de polipolicristalino, bastante aguda, se ensancha, indicando que se ha perdidido el grado original de perfección de los cristalitos, o granos metálicos. La naturaleza de las imperfecciones se han achacado a diversas causas :

- 1) El material se rompe en cristalitos, o dominios que difractan incoherentemente en el caso de los granos metálicos, tan pequeños que tiene lugar un ensanchamiento de la línea de difracción de rayos X.
- 2) Los cristalitos que constituyen el material permanecen bastante grandes pero a) sufren individualmente distorsión elástica , b) sufren deformación o c) sufren ambos efectos .

Sin lugar a dudas, el peso de la evidencia experimental hoy disponible, favorece la acción conjunta de las dos operaciones. Una interpretación general es que la deformación en frío produce dislocaciones, que tienen como efecto la subdivisión de los cristalitos originales (granos) en dominios, que difractan coherentemente, mucho más pequeños. Estos dominios están suficientemente desorientados entre sí que dispersan la difracción X incoherentemente unos con relación a los otros. Finalmente estas dislocaciones causantes de la subdivisión de los cristalitos también producen esfuerzos de tensión y de compresión dentro de dichos dominios. La formación de pequeños cristalitos (dominios) y los esfuerzos elásticos que introducen las dislocaciones, traen consigo el ensanchamiento de la línea de difracción de rayos X, es por eso que se utiliza este ensanchamiento para el cálculo del tamaño de partículas y las microtensiones. Para ello se van a utilizar dos procedimientos :

II.2.2.3.a Ecuación de Willianson y Hall - Ecuación de Scherrer

El análisis de la anchura integral de las bandas de difracción de rayos X, permite determinar simultáneamente el tamaño de dominios coherentes de difracción y las microtensiones mediante la ecuación de Willianson y Hall (65) :

$$\frac{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}{57.3 \lambda} = \frac{K}{D_{hkl}} + \frac{4 e_{hkl} \sin \theta_{hkl}}{\lambda} \quad /37/ ,$$

donde: λ , es la longitud de onda de la radiación incidente,

K , es una constante que depende de la forma de la partícula y de la reflexión hkl considerada,

β , es la anchura integral de la reflexión del plano hkl observada a un ángulo de difracción θ_{hkl} . Definida por el cociente entre el área encerrada por dicho pico y la altura del mismo, una vez corregida del ensanchamiento instrumental, (expresada en ángulos 2θ),

D , es el tamaño del dominio coherente de difracción en la dirección cristalográfica hkl , y

e , las microtensiones en la misma dirección. Dicho parámetro representa la variación media Δd del espacio interplanar con respecto a su valor en el cristal perfecto, es decir,

$$e_{hkl} = \Delta d_{hkl} / d_{hkl}$$

La representación gráfica del primer miembro de la expresión /37/, en función de $4 \sin \theta / \lambda$ es una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen permite determinar e y D respectivamente.

Es necesario señalar sin embargo, que la determinación del valor medio de e y D a partir de la aplicación de la ecuación /37/, a las reflexiones de Bragg de los planos cristalográficos sólo es posible en el caso de que las partículas sean isotrópicas en todas las direcciones hkl . Por tanto la no adaptación a la ecuación /37/, de los

valores de las distintas reflexiones Θ_{hkl} , puede utilizarse como criterio para discernir si la distribución de microtensiones es o no isotrópica.

En el caso de que e_{hkl} sea muy pequeña, la contribución de las microtensiones al ensanchamiento de la línea de difracción de rayos X será muy pequeña con respecto a la originada por el tamaño de partículas y la ecuación /37/, se transforma en la conocida ecuación de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{57.3 K \lambda}{\beta \cos \Theta} \quad /38/ .$$

La obtención de β requiere corregir la anchura integral tanto de la solapación del doblete K_{α_1, α_2} de la radiación Cu K_{α} como del ensanchamiento instrumental.

El valor de la separación entre los picos del doblete K_{α} se ha representado en función de 2Θ en la fig. 3 (66).

Si se designa como B_0 a la anchura integral directamente medida y B a la corregida del ensanchamiento como consecuencia del doblete K_{α} , podrá calcularse esta última a partir de la representación gráfica B/B_0 en función de $\Delta d/B_0$ incluida en la fig. 4, de acuerdo con la referencia (66).

Una vez obtenido el valor de B puede llevarse a cabo la corrección del ensanchamiento instrumental utilizando una muestra de referencia, exenta de microtensiones y con un tamaño de partículas suficientemente grande. En el presente trabajo se ha empleado cuarzo bien cristalizado como material de referencia. La corrección del ensanchamiento instrumental implica medir la anchura integral, b_0 , de una línea de difracción del material de referencia a un ángulo 2Θ próximo al del pico del material a analizar. Una vez obtenido a partir de b_0 , el valor b de la anchura, corregida del ensanchamiento del doblete K_{α} , siguiendo el procedimiento anteriormente descrito,

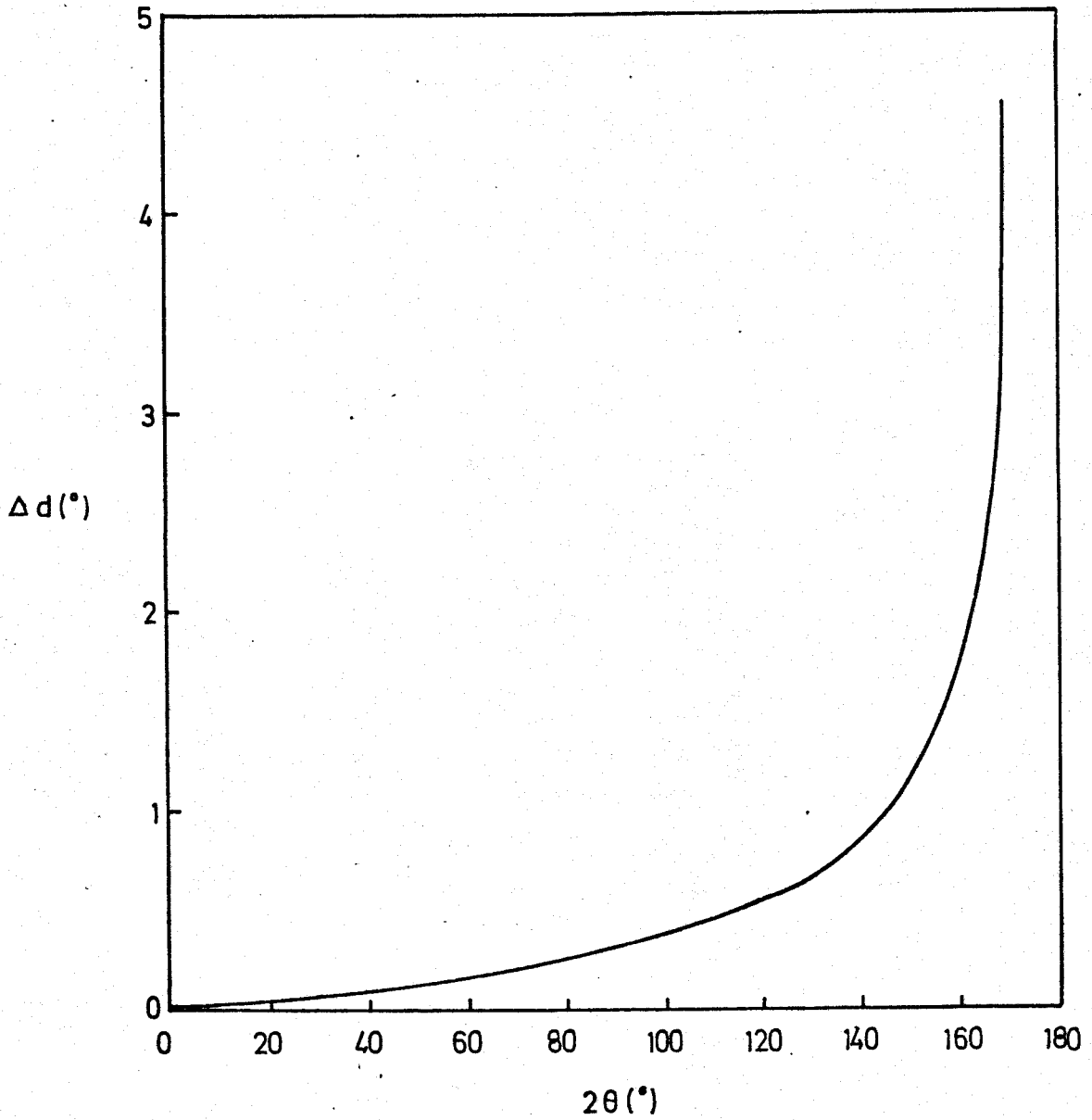


Fig. 3. - Separación del doblete K_{α_1, α_2} en función del ángulo de Bragg, para la radiación K_{α} del Cu .

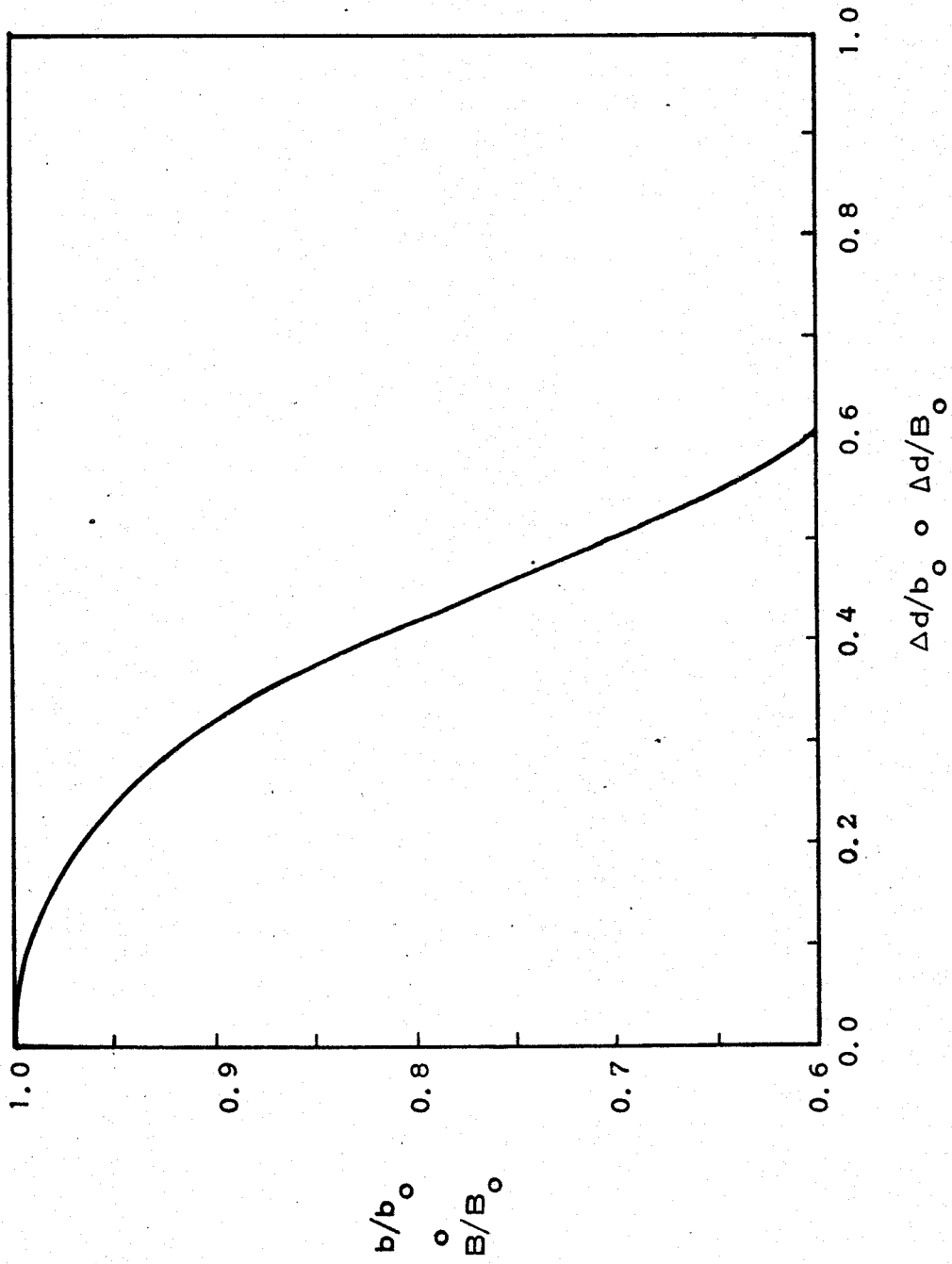


Fig. 4. - Curva para la corrección de la anchura por la separación del doblete K_{α_1, α_2} .

se determina el valor de β por interpolación en la fig. 5, de acuerdo con el método descrito en la referencia (66).

Para las muestras de TiO_2 , dados los bajos ángulos de Bragg utilizados en la presente memoria, no se ha considerado necesario hacer la corrección del doblete.

II.2.2.3.b Método de la varianza

Dicho método permite determinar simultáneamente el tamaño del microdominio coherente de difracción y el contenido en microtensiones a partir del análisis del perfil de una sola reflexión hkl. El valor de la varianza $W_{2\theta}$, en el intervalo de -2θ a 2θ viene definido (67) por la siguiente expresión :

$$W_{2\theta} = \frac{\int_{-2\theta}^{2\theta} (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I_{2\theta} d(2\theta)}{\int_{-2\theta}^{2\theta} I(2\theta) d(2\theta)} \quad /39/ ,$$

que puede correlacionarse con D y e a través de la expresión :

$$W_{2\theta} = \frac{K \lambda \Delta 2\theta}{\pi^2 D \cos \langle \theta \rangle} - \frac{\lambda^2}{4 \pi^2 D^2 \cos^2 \langle \theta \rangle} + 4 \langle e^2 \rangle \text{tg}^2 \langle \theta \rangle \quad /40/ ,$$

donde $I_{2\theta}$ es la intensidad del perfil de la línea de difracción en el ángulo 2θ ; $\langle \theta \rangle$ y $\langle 2\theta \rangle$ son los valores de θ y 2θ en la posición del centroide, que en primera aproximación puede localizarse en el máximo de la línea de difracción considerada; $\Delta 2\theta$ representa el intervalo del valor de 2θ tomado del perfil de la línea de difracción desde el centroide y los demás parámetros tienen el significado ya indicado en la ecuación anterior.

La representación gráfica de $W_{2\theta}$ en función de $\Delta 2\theta$ da una línea recta de cuya pendiente podemos calcular D y de cuya ordenada en el origen puede determinarse e, una vez conocido el tamaño del dominio coherente de difracción.

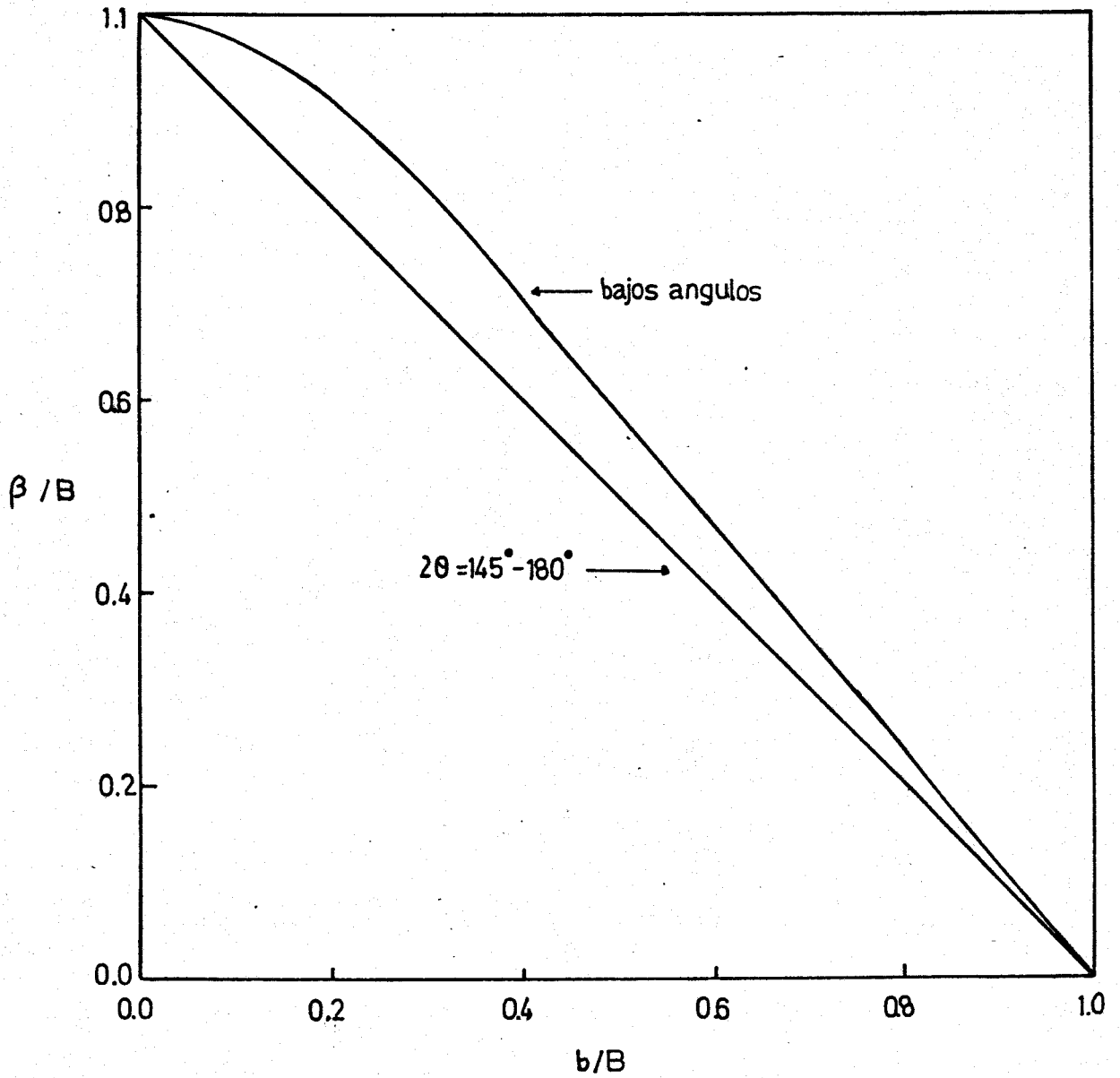


Fig. 5. - Curvas para la corrección del ensanchamiento instrumental de los picos de difracción de rayos X .

Los valores de $W_{2\theta}$ se han calculado en función del rango $\Delta 2\theta$ mediante un ordenador UNIVAC 1108 del Ministerio de Educación y Ciencia utilizando un programa de cálculo desarrollado por Edward y Toman (68) y modificado posteriormente por los mismos autores (69). Dicho programa ajusta automáticamente la línea base y corrige los efectos de los grupos de líneas satélites en la zona de bajos ángulos de la línea $K\alpha_1$. Los datos de entrada en el ordenador fueron las intensidades del perfil de la línea de difracción correspondientes a los valores de 2θ tomados cada 0.05 grados.

Conviene indicar por último, que a igualdad tanto de la forma del cristal como de la reflexión considerada, el factor K que aparece en la expresión /37/, en general es inferior al valor calculado para este parámetro en la expresión /40/, como se ilustra en la tabla II .

TABLA II

Valores de la constante K , en función de la forma del cristal y del plano hkl considerado, según se adopte el método de la anchura integral o la varianza.

hkl	Cubo		Tetraedro		Octaedro	
	β_i	W	β_i	W	β_i	W
100	1.000	1.000	1.387	2.080	1.101	1.651
110	1.061	1.414	0.981	1.471	1.038	1.167
111	1.155	1.723	1.201	1.802	1.144	1.430
210	1.073	1.342	1.240	1.860	1.108	1.477
211	1.153	1.633	1.132	1.698	1.106	1.348
221	1.143	1.667	1.156	1.733	1.119	1.376
310	1.067	1.265	1.316	1.973	1.114	1.566
para esferas :	$\beta_{1/2}$	0.893	β_i	1.075	W	1.209

Esta diferencia se debe a que el tamaño de partículas me
dido por el método de la anchura integral corresponde al valor pro
medio de la dimensión del microdominio coherente de difracción en
la dirección perpendicular al plano hkl considerado, mientras que
el valor del tamaño del cristalito suministrado por el método de la
varianza representa la raíz cúbica del volumen del cristal.

Si se tiene en cuenta que en la mayor parte de los trabajo
s de la bibliografía, se supone que K es igual a la unidad, indepe
ndientemente del método empleado para determinar el tamaño de parti
culas, se explica el hecho de que los valores de D determinados
por el método de la varianza sean inferiores a los calculados por
el método de la anchura integral. No obstante según Brett y colabora
dores (70) esta diferencia en el valor de K no basta para explica
r los valores anormalmente bajos del tamaño de partículas obtenido
s a partir del método de la varianza. De acuerdo con Alexander y
Klug (66) éste último método es más apropiado para la medida de las
microtensiones que del tamaño de partículas determinado de la exacti
tuda con que se puede medir la intensidad en las colas del pico de
difracción de rayos X.

II.2.3 Medida de la superficie específica

La superficie específica se ha determinado por el método
BET (Brunauer, Emmet y Teller)(71), siendo el adsorbato gas nitrógeno
espectroscópicamente puro a la temperatura de ebullición del nitr
ógeno líquido (77 K).

Se ha utilizado un sistema convencional de adsorción py
rex. Los volúmenes muertos se calibraron con gas Helio.

Con dicho sistema se calcularon directamente los volúmene
s de gas adsorbidos a diversas presiones de equilibrio por una

cantidad de muestra exactamente pesada. Para medir las presiones se empleó un catetómetro PYE, con una precisión de $\pm 3\text{Pa}$.

La ecuación BET, empleada en su forma habitual, es la siguiente :

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} P/P_0$$

donde: P/P_0 , representa la presión relativa del adsorbato,

V , el volumen adsorbido a la presión P ,

P_0 , la presión de saturación del gas,

V_m , el volumen necesario para formar una monocapa y

C , es una constante relacionada con los calores de adsorción en la primera y siguientes capas de gas adsorbido.

La representación del primer miembro de la ecuación BET frente a P/P_0 permite obtener directamente los valores de V_m y C . A partir de V_m se calculó la superficie específica, al considerar que una molécula de nitrógeno adsorbida ocupa una superficie de 16.2 \AA^2 .

II.2.4 Medida de la distribución de poros

A partir de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K se realizaron cálculos de distribución de tamaños de poros, basados en la ecuación de Wheeler (72) :

$$V_p - V_a = \int_{r_c}^{\infty} \pi (r_c - t)^2 L(r) dr$$

donde: V_p , representa el volumen de poros,

V_a , el volumen de la multicapa adsorbida en los poros de radio mayor que r_c , mientras que los poros de menor radio se encuentran llenos de líquido.

La función de distribución de tamaños de poros, $L(r)$, en principio

desconocida, resulta difícil de obtener. El método de cálculo utilizado para obtener dicha distribución de poros, $L(r)$, fué análogo al descrito por Cranston e Inkley aunque simplificado (73) incluyendo los grosores standard de capa "t", dados por de Boer, Lippens (74); dichos valores de "t" en función de la presión relativa y del diámetro de poros se encuentran en la tabla III .

Asimismo se ha empleado el método empírico de la recta t para establecer la posible existencia de microporos en las muestras estudiadas. Los grosores experimentales de la capa adsorbida se obtuvieron para cada presión relativa a partir de la expresión :

$$t = \frac{15.47 V_a}{S_{BET}}$$

donde V_a representa la cantidad adsorbida para una presión P/P_0 dada. La representación del volumen adsorbido frente a los espesores standard de de Boer, permiten detectar la presencia de poros de tamaño molecular ($d \leq 1.6$ nm) cuando la ordenada en el origen resulta distinta de cero, correspondiendo su valor al volumen retenido en ellos. A partir de la pendiente de la recta se calcularon asimismo el área externa de las muestras, S_t , mediante la expresión :

$$S_t = \frac{15.47 V_a}{t_{dB}}$$

donde t_{dB} es el espesor de capa standard de de Boer.

Se empleó con fines comparativos el método empírico de la curva α debido a Sing (75)(76), que se basa en el mismo principio que el método t . En el método de Sing se reemplaza el espesor t de capa adsorbida por la razón $\alpha = (V/V_x)_s$, donde V_x es el volumen adsorbido por el sólido no poroso de referencia a la presión relativa seleccionada $(P/P_0)_x$. Para obtener dicha curva se representaron los valores de los volúmenes adsorbidos para cada presión frente a

TABLA III

Valores del espesor t_{dB} en función de la presión relativa P/P_0

$D(\text{Å})$	$T(\text{Å})$	P/P_0
60.0	7.96	0.655
50.0	7.28	0.592
45.0	6.90	0.551
40.0	6.46	0.503
35.0	6.04	0.443
30.0	5.54	0.375
25.0	4.94	0.290
20.0	4.34	0.193
18.0	4.07	0.152
16.0	3.78	0.111

los valores de α_s , obtenidos a partir de la isoterma de adsorción de un sólido no microporoso que se define como patrón y que debe tener características superficiales semejantes a la de la muestra estudiada; en nuestro caso se ha tomado como patrón una Anatasa P-25 descrita por Parfitt (77). Los valores de α_s y el volumen adsorbido por la muestra en función de la presión relativa se encuentran en la tabla IV. La ordenada en el origen de la recta da el volumen adsorbido en los microporos de tamaño molecular, mientras que la superficie externa puede calcularse a partir de la pendiente mediante la expresión :

$$S_{\alpha} = \frac{S_p}{m_p} m_{\alpha}$$

donde : $S_p = S_{BET}$ del sólido de referencia

m_p , la pendiente de su recta α y

m_{α} , la pendiente de la recta α de la muestra estudiada.

Los cálculos de distribución de tamaño de poros se realizaron por medio del ordenador UNIVAC 1108, del Ministerio de Educación y Ciencia, utilizando el programa de cálculo descrito en (78).

Asimismo se ha utilizado el método (79) de las curvas f para comparar las isotermas de adsorción de las muestras de TiO_2 molidas con respecto a la muestra original utilizada como referencia. Dicho método implica representar el parámetro f , definido como el cociente entre el volumen de gas adsorbido por la muestra estudiada y la seleccionada como referencia a un valor particular de presión relativa, en función del valor correspondiente de P/P_0 . Los cambios de la forma de la isoterma de adsorción de un sólido con respecto a la muestra de referencia quedarían reflejados por la desviación de la representación f de la horizontal.

TABLA IV

Valores de α_s así como del volumen adsorbido por la muestra de referencia, Anatasa P-25 descrita por Parfitt, en función de la presión relativa P/P_0 .

P/P_0	$V_{\text{patrón}}$	α_s
0.005	6.2	0.39
0.010	6.7	0.42
0.015	7.1	0.45
0.020	7.4	0.47
0.025	7.6	0.48
0.050	8.6	0.54
0.075	9.5	0.60
0.100	10.1	0.64
0.125	10.6	0.67
0.150	11.0	0.69
0.175	11.4	0.73
0.200	11.9	0.75
0.225	12.4	0.78
0.250	12.9	0.81
0.275	13.4	0.84
0.300	13.9	0.87
0.325	14.4	0.91
0.350	14.9	0.94
0.375	15.4	0.97
0.400	15.9	1.00
0.450	16.9	1.06
0.500	18.1	1.14
0.550	19.4	1.22
0.600	20.5	1.29

II.2.5 Medida de densidad

Las medidas de densidad se hicieron en un sistema análogo al propuesto por Baker (80), dicho sistema construido en vidrio pyrex, se representa en la fig. 6 .

La muestra previamente pesada se coloca en A, se introduce en C el líquido de inmersión seleccionado (Cl_4C) y se solidifica sumergiéndolo en una trampa de nitrógeno líquido, al objeto de evitar su evaporación cuando todo el sistema se conecte a la línea de vacío. Una vez desgasificada la muestra a 120°C , se desconecta del sistema de vacío, se quita la trampa de nitrógeno líquido y se deja que el líquido de inmersión destile sobre la muestra hasta que esta quede completamente sumergida en el mismo.

La densidad del sólido se determina por el método de Jolly. Si los pesos de la muestra en aire y en Cl_4C son W_1 y W_2 , respectivamente, la densidad d^t del espécimen a $t^\circ\text{C}$ vendrá determinada por la expresión :

$$d^t = \frac{W_1}{W_1 - W_2} d_{\text{Cl}_4\text{C}}^t$$

La densidad del Cl_4C , $d_{\text{Cl}_4\text{C}}^t$, a cualquier temperatura comprendida entre 0 y 40°C puede calcularse mediante la expresión :

$$d_{\text{Cl}_4\text{C}}^t = 1.6355 - 1.9110 \times 10^{-3}t - 0.690 \times 10^{-6}t^2$$

A partir de los datos de densidad y de los de S_{BET} , se calcula el diámetro medio de partícula, considerando las partículas esféricas, mediante la expresión :

$$D = \frac{\rho}{S} 10^4 \text{ (Å)} \quad /41/$$

siendo ρ la densidad de la muestra expresada en g/cm^3 y S la S_{BET} expresada en m^2/g .

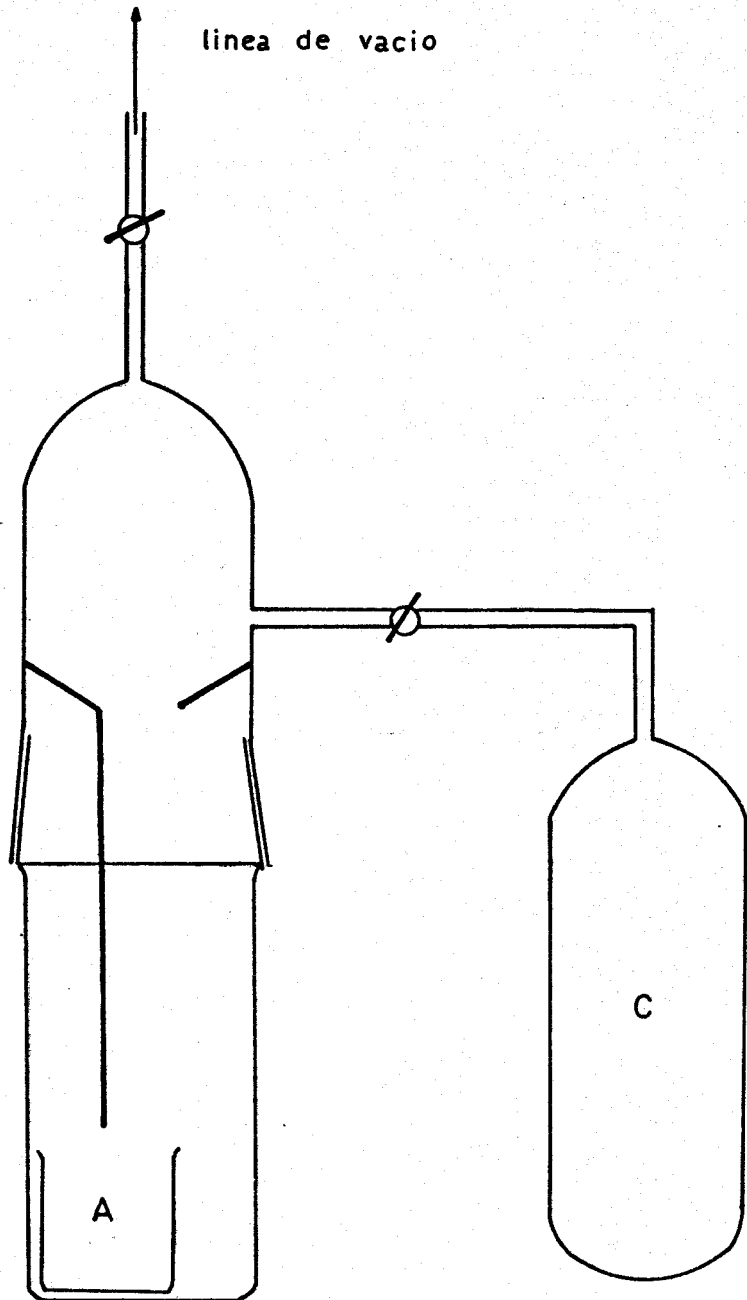


Fig. 6. - Sistema para la medida de densidad de materiales policristalinos .

II.2.6 Análisis Termogravimétrico

Se ha empleado una electrobalanza CAHN, modelo RG, de sensibilidad máxima 2×10^{-7} g cuando se pesan cantidades de muestras inferiores a 2.5 g. El sistema lleva acoplado un derivatógrafo CAHN modelo MARK II, que permite registrar simultáneamente los diagramas TG y DTG, con una sensibilidad máxima de 0.02 mg/min.

La balanza se halla contenida en un recipiente de cuarzo conectado a un sistema convencional de vacío. Dicho sistema está constituido por una bomba rotatoria de aceite, una trompa de difusión de mercurio y un medidor Mc.Leod. La descripción de la termobalanza se halla incluida en (81).

El sistema de calentamiento de la muestra está constituido por un horno vertical que permite alcanzar temperaturas de 1000°C y un programador de temperaturas STANTON-REDCROFT LVP/CA 40/R, que permite seleccionar cualquier velocidad de calentamiento comprendida en el intervalo de 0 a 40°C/min.

La temperatura se midió con un termopar de cromel-alumel situado en la vecindad de la muestra. Los diagramas termogravimétricos se registraron en un registrador YOKOGAWA de la Electric Works LTD, así como la temperatura en un registrador SERVOSCRIBE 1S.

RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 Difracción de rayos X. Análisis cuantitativo.

Con objeto de determinar la influencia ejercida por la molienda del TiO_2 en el contenido de anatasa y rutilo, es preciso efectuar el análisis cuantitativo de las muestras por difracción de raayos X. Para ello se ha elegido el método de comparación directa de las intensidades de las reflexiones de los planos (110) a $2\theta = 27.42$ del rutilo y (101) a $2\theta = 25.28$ de la anatasa, que corresponden a las líneas de difracción más intensas de las fases a analizar. De acuerdo con las consideraciones realizadas en la sección II.2.2.2.a puede escribirse :

$$\frac{I_A}{I_R} = \frac{K_A \rho_R}{K_R \rho_A} \frac{x_A}{x_R} = K \frac{x_A}{x_R}$$

o bien :

$$x_A = \frac{1}{1 + K \frac{I_R}{I_A}} \quad /42/$$

donde K, de acuerdo con la ecuación /36/ viene representado por :

$$K = \frac{1}{v^2} \rho |F_{hkl}|^2 p Lp e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

los subíndices A y R se refieren a la anatasa y rutilo, respectivamente y los otros símbolos tienen el significado indicado en la sección II.2.2.2.

La constante K se ha calculado por el método directo (49) teniendo en cuenta los datos relativos a la estructura cristalográfica y a las posiciones atómicas del titanio y del oxígeno en la anatasa y rutilo (82) respectivamente, que se resumen en la tabla V.

El cálculo de los factores de estructura $|F_{hkl}|$ se ha llevado a cabo mediante la expresión /5/, descrita en la sección II.2.2. . Los valores de las funciones seno y coseno de Fourier, A y B

TABLA V

Datos cristalográficos de las fases Anatasa y Rutilo del TiO_2

Fase	Anatasa	Rutilo
Sistema cristalográfico	Tetragonal D_{4h}^{19}	Tetragonal D_{4h}^{14}
Moléculas celdilla unidad (Z)	4	2
Parámetros reticulares	$a_o = b_o = 3.783 \text{ \AA}$ $c_o = 9.51 \text{ \AA}$	$a_o = b_o = 4.594 \text{ \AA}$ $c_o = 2.958 \text{ \AA}$
Posiciones atómicas (x,y,z)	Ti: (0,0,0) (0,1/2,1/4) O : (0,0,0) (0,0, \bar{u}) (0,1/2,u+1/4) (0,1/2,1/4-u) u = 0.208	Ti: (0,0,0) (1/2,1/2,1/2) O : (u,u,0) (u+1/2,1/2-u,1/2) u = 0.31

respectivamente, se ha determinado a partir de las expresiones tabuladas en las tablas internacionales, para los sistemas generales de simetría D_{4h}^{19} , al que pertenece la anatasa y D_{4h}^{14} , al que pertenece el rutilo.

El plano (101) de la anatasa pertenece al grupo de planos que cumplen la relación :

$$\begin{aligned} h + k + l &= 2n \\ 2h + l &= 4n + 3 \end{aligned} \quad /43/ ,$$

siendo n cero o cualquier número positivo.

Se han empleado las ecuaciones dadas en la referencia (38) para calcular el valor de A y B en una celda unidad con 32 posiciones generales :

$$A = B = 8 \left\{ \cos 2\pi z (\cos 2\pi x \cos 2\pi y + \cos 2\pi x \cos 2\pi y) + \right. \\ \left. + \sin 2\pi z (\cos 2\pi x \cos 2\pi y - \cos 2\pi x \cos 2\pi y) \right\} \quad /44/.$$

No obstante, dado que según se indica en la tabla V, la celdilla unidad de la anatasa $Z = 4$, habrá 4 átomos de titanio y 8 de oxígeno ocupando posiciones especiales, es decir, un número 8 y 4 veces menos, respectivamente, que el supuesto en la expresión /44/, en consecuencia las expresiones a utilizar para determinar los valores de A y B para el átomo de oxígeno y titanio serán, después de tener en cuenta los valores de h, k y l del plano considerado :

Titanio :

$$A_{101} = B_{101} = \cos 2\pi z (\cos 2\pi x + \cos 2\pi y) + \sin 2\pi z (\cos 2\pi x - \cos 2\pi y) \quad /45/ ,$$

Oxígeno :

$$A_{101} = B_{101} = 2 \left\{ \cos 2\pi z (\cos 2\pi x + \cos 2\pi y) + \sin 2\pi z (\cos 2\pi x - \cos 2\pi y) \right\} \quad /46/.$$

Las expresiones de A y B del plano 110 del rutilo obtenidas del mismo modo, a partir de las expresiones tabuladas en (38), para los planos del sistema general D_{4h}^{14} , que cumplen la condición :

$$h + k + l = 2n \quad /47/ ,$$

después de tener en cuenta que a dicho sistema de simetría corresponden 16 posiciones generales y que en el rutilo $Z = 2$, son las siguientes :

Titanio :

$$\begin{aligned} A_{110} &= 2 \cos 2\pi x \cos 2\pi y \\ B_{110} &= 0 \end{aligned} \quad /48/ ,$$

Oxígeno :

$$\begin{aligned} A_{110} &= 4 \cos 2\pi x \cos 2\pi y \\ B_{110} &= 0 \end{aligned} \quad /49/ .$$

Para determinar el valor de A y B a partir de las expresiones /45/ , /46/, /48/ y /49/, bastará sustituir las coordenadas x, y, z de cualquiera de las posiciones atómicas equivalentes indicadas en la tabla V .

Los valores del factor de multiplicidad p , se determinaron a partir de los valores de la tabla I . Los correspondientes valores del factor de dispersión atómica f , a partir de los valores tabulados en la referencia (42) en función de $\sin \theta / \lambda$. Dichos valores , así como los correspondientes al volumen de la celdilla unidad, el factor de polarización de Lorentz, L_p , y el factor de estructura, se incluyen en la tabla VI, junto a las respectivas densidades cristalográficas de estas fases.

A partir de los datos incluidos en la tabla VI, el valor calculado para la constante K, definida por las ecuaciones /29/ y /36/, será :

$$K = \frac{\frac{1}{v_A^2} |F_{101}|_A^2 (p_{101})_A (Lp_{101})_A \rho_R}{\frac{1}{v_R^2} |F_{110}|_R^2 (p_{110})_R (Lp_{110})_R \rho_A} =$$

TABLA VI

Datos para el cálculo de la intensidad de difracción relativa de los picos de los diagramas (101) y (110) de la anatasa y rutilo respectivamente .

Fase	Anatasa	Rutilo
2θ	25.28	27.42
hkl	101	110
Volumen (\AA^3) celda unidad	136.31	62.44
Expresión matemática F	$2.828 f_{\text{Ti}} + 1.414 f_{\text{O}}$	$2.000 f_{\text{Ti}} + 0.542 f_{\text{O}}$
$f_{\text{Ti}^{4+}}$	16.50	16.32
$f_{\text{O}^{2-}}$	7.16	7.00
F	56.79	36.43
p	8	4
Lp	38.9	32.76
ρ	3.893	4.250

$$= \frac{\frac{1}{136.31^2} \times 56.79^2 \times 8 \times 38.9 \times 4.250}{\frac{1}{62.44^2} \times 36.43^2 \times 4 \times 32.76 \times 3.893} = 1.32 \quad /50/.$$

En consecuencia, de acuerdo con la referencia /42/, la ex presión deducida teóricamente para determinar la fracción en peso de anatasa en una mezcla binaria de anatasa-rutilo a partir de las in tensidades de las líneas de difracción de los planos (101) y (110) de la anatasa y rutilo respectivamente será :

$$x_A = \frac{1}{1 + 1.32 \frac{I_R}{I_A}} \quad /51/.$$

El valor de $K=1.32$, calculado en el presente trabajo es si milar al obtenido experimentalmente por Spurr y Myers (83) (1.26) , así como el calculado a partir de las intensidades de referencia de la anatasa y rutilo, tanto las tabuladas por la J.C.P.D.S. (58)(1.29) como las calculadas teóricamente por Hubbard y colaboradores (47) (1.29) .

La expresión obtenida empíricamente por Spurr y Myers (83), similar a la ecuación /51/, deducida en este trabajo, se ha utilizado para determinar x_A en numerosas publicaciones (84-86), sin llevar a cabo ningún calibrado previo en muestras de características análogas a la que van a ser analizadas. No obstante, es necesario señalar que Mc Carthy y colaboradores (87) han puesto de manifiesto en una publicación muy reciente en que estudia la intensidad de refracción medida con respecto al corindón de diversas sustancias, que dicha magnitud es muy sensible al método de preparación y a los tratamientos a que se ha sometido la muestra previamente a su análisis. En el caso del Al_2O_3 , por ejemplo, el valor de dicha intensidad de referencia varia de 5 a 10 al aumentar la temperatura de recocido de 500 a 1200°C. De acuerdo con los resultados de estos autores se ha considera

rado de interés determinar la influencia ejercida por el tratamiento mecánico en las muestras, como se verá en las siguientes secciones de esta memoria, en sus características cristalográficas de interés en el análisis cuantitativo.

Como es sabido, la ecuación /51/, ha sido deducida admitiendo la ausencia de orientaciones preferentes, de microabsorción y de extinción. Si la intensidad de la difracción de rayos X estuviera influida por algunos de estos factores, la razón I_A/I_R se desviaría de la previamente calculada. No obstante este hecho no invalidaría dicha recta de calibrado, en el caso de que la influencia ejercida por los factores anteriores indicados sobre la muestra a analizar y sobre aquellas empleadas como patrón sean idénticas.

Teniendo en cuenta las observaciones anteriores, se ha considerado de interés poner de manifiesto si la trituración del TiO_2 introduce orientaciones preferentes en los cristales o bien modifica las ya preexistentes. Con este objeto se incluyen en las figs.7 y 8 los diagramas de difracción de rayos X, registrados en el intervalo de $24 < 2\theta < 56$ grados, de las muestras de anatasa suministrada por Titanio S.A y de rutilo, obtenido por calcinación de la muestra de TiO_2 -P-25 suministrada por Degussa, antes y después de molerlas durante diversos periodos de tiempo en un molino de bolas. Las intensidades integradas de las líneas de difracción registradas en estos diagramas, se han medido con un planímetro y a partir de estos valores incluidos en las tablas VII y VIII, se han calculado las intensidades relativas que se incluyen en las tablas IX y X, en las que se comparan con las publicadas en el fichero de ASTM (36), con las que, como puede observarse, muestran una buena concordancia.

El análisis de los resultados incluidos en las tablas IX y X ponen de manifiesto que las intensidades relativas de la anatasa y rutilo no se modifican apreciablemente como consecuencia de la mo

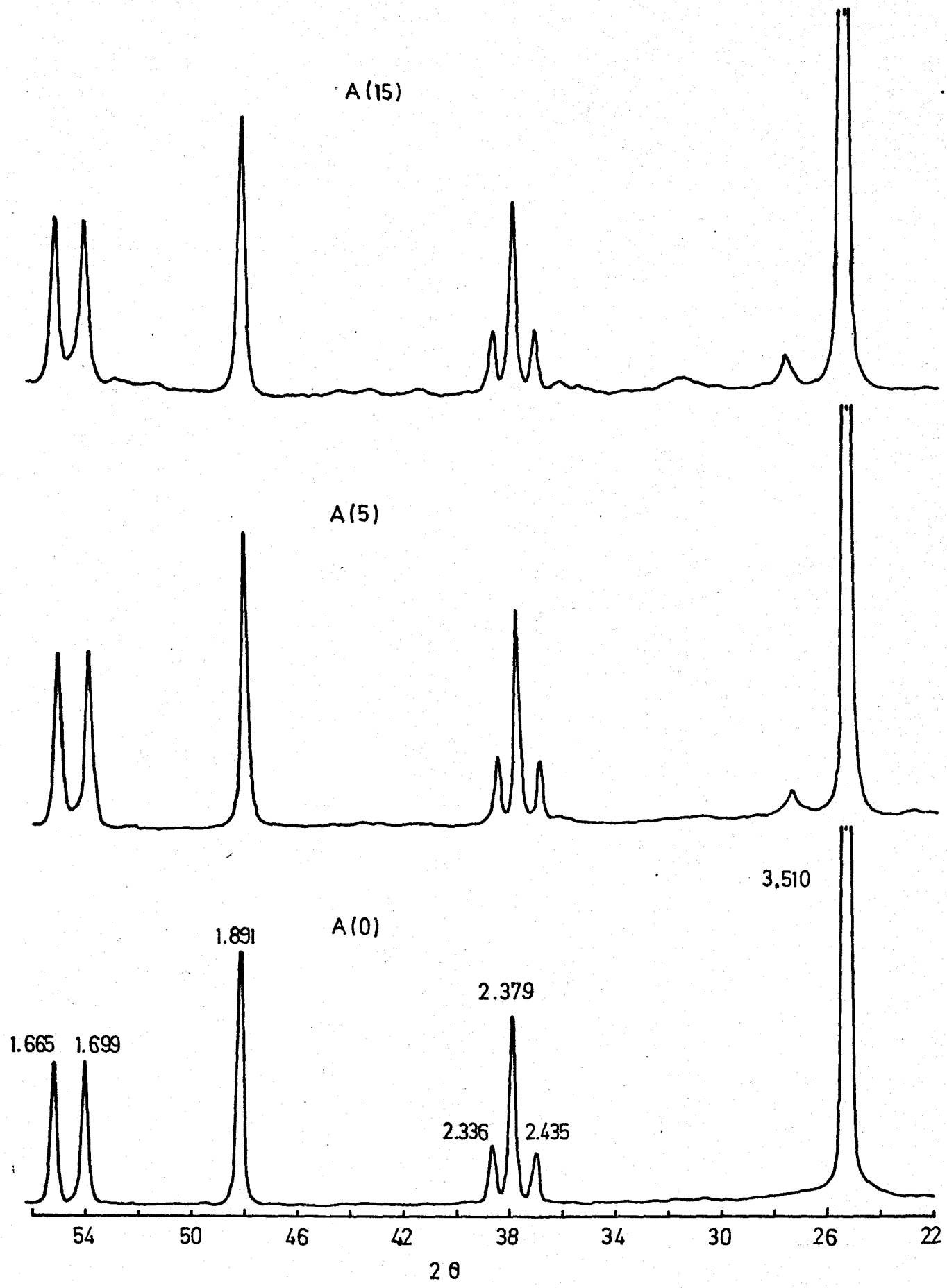


Fig. 7. - Diagramas de difracción de rayos X de la anatasa (TiO₂-A-HR-32142) original y molida 5 y 15 minutos .

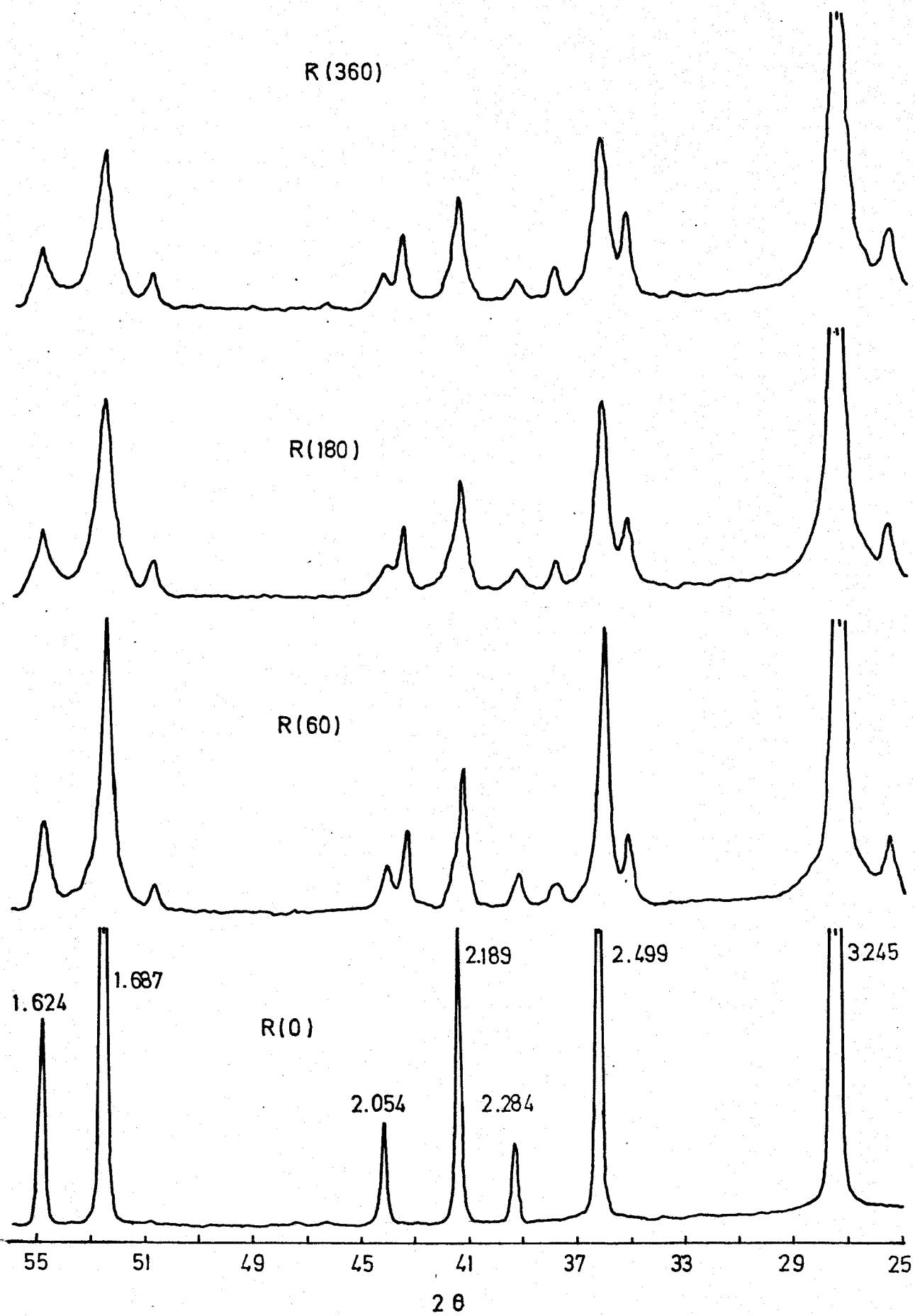


Fig. 8. - Diagramas de difracción de rayos X del rutilo (calcinaación del TiO_2 -P-25) original y molido 60, 180 y 360 minutos .

TABLA VII

Valores de las intensidades de difracción de rayos X de la Anatasa TiO_2 -A-HR-32142, sometidas a distintos tiempos de molienda .

Tiempo de molienda(min)	0	5	15
$d(\text{Å})$	Intensidad en (u.a.)		
	I	I	I
3.510	3.02	3.94	3.62
2.435	0.21	0.27	0.27
2.379	0.69	0.82	0.80
2.336	0.21	0.27	0.32
1.891	0.90	1.01	1.09
1.699	0.64	0.74	0.90
1.665	0.59	0.69	0.88

TABLA VIII

Valores de las intensidades de difracción de rayos X del Rutilo sometido a distintos tiempos de molienda .

Tiempo de molienda(min)	0	60	180	360
	Intensidad en (u.a)			
d(Å)	I	I	I	I
3.245	4.97	4.26	3.88	3.46
2.499	1.84	1.60	1.41	1.25
2.189	0.96	0.72	0.74	0.61
2.054	0.35	0.25	0.24	0.16
1.687	2.45	2.13	1.91	1.70
1.624	0.77	0.64	0.56	0.50

TABLA IX

Valores de las intensidades relativas, calculadas experimentalmente, de la Anatasa original y molida 5 y 15 minutos respectivamente, y comparación con las intensidades relativas dadas en las tablas de ASTM, así como con las calculadas teóricamente a partir de los datos cristalográficos .

d(Å)	hkl	I/I ₀ (ASTM)	I/I ₀ (calc)	I/I ₀ (exp)		
				0	5	15
3.510	101	100	100	100	100	100
2.435	103	10	6	7	7	7
2.379	004	20	22	23	21	22
2.336	112	10	6	7	7	9
1.891	200	35	21	30	26	30
1.699	105	20	26	21	19	25
1.665	211	20	23	20	18	24

TABLA X

Valores de las intensidades relativas, calculadas experimentalmente, del Rutilo original y molido 60, 180 y 360 minutos respectivamente, y comparación con las intensidades relativas dadas en las tablas de ASTM, así como con las calculadas teóricamente a partir de los datos cristalográficos .

d(Å)	hkl	I/I ₀ (ASTM)	I/I ₀ (calo)	0	I/I ₀ (exp)		
					60	180	360
3,245	110	100	100	100	100	100	100
2.499	101	50	42	37	37	36	36
2.189	111	25	38	19	17	19	18
2.054	210	10	8	7	6	6	5
1.687	211	60	68	49	50	49	49
1.624	220	20	19	15	15	14	14

lienda. Ello indica, según se ha expuesto en la sección II.2.2.2.a, que el citado tratamiento no introduce orientaciones preferentes ni, en consecuencia, alteraciones de las intensidades de difracción de rayos X por este concepto.

Por otra parte, con objeto de estimar si el fenómeno de la microabsorción ejerce alguna influencia en las intensidades de las reflexiones de Bragg, se han calculado, mediante los coeficientes de absorción lineal de la anatasa y rutilo, calculados estos a partir de los coeficientes de absorción atómicos correspondientes, los coeficientes de absorción de mezclas de ambas fases en distintas proporciones, que se incluyen en la tabla XI, empleando las expresiones /12/ y /13/. En dicha tabla puede observarse que los valores más altos de $\mu_{\alpha} - \mu_M$ de la anatasa y rutilo en el intervalo de fracciones en peso empleadas son de -41.58 y 36.96 respectivamente. El análisis de los datos incluidos en la tabla XI y fig. 1, teniendo en cuenta dichos valores de $\mu_{\alpha} - \mu_M$, permiten concluir que se requerirán tamaños de partículas del orden de 2μ para que la intensidad de las reflexiones se alteren un 1% ($Z = 0.99$ y $Z = 1.01$). En consecuencia, dado que el tamaño de partículas de las muestras investigadas en el presente trabajo es considerablemente inferior al indicado en la sección II.2.2.2. , puede despreciarse la influencia de la microabsorción en los resultados analíticos.

El fenómeno de extinción es el único factor que nos queda por analizar, no puede estructurarse teóricamente como se ha hecho con las orientaciones preferentes y la microabsorción. Se ha indicado en la introducción de la presente memoria que la molienda de los materiales no limita necesariamente su efecto a modificar el tamaño de partículas sino que también puede alterar la concentración de microtensiones; es decir, el grado de imperfección del cristal y por tanto, su extinción. Con objeto de poner de manifiesto si este efecto influye en los resultados analíticos se ha considerado de interés,

TABLA XI

Valores de los coeficientes de absorción lineal de la Anatasa y Rutilo, así como de las diferentes mezclas preparadas, y valores de las diferencias de $\mu_{\alpha} - \mu_M$ de la Anatasa y Rutilo .

Muestra	x_A	μ_M	$\mu_A - \mu_M$	$\mu_R - \mu_M$
A(O)-R(O)	10	545.33	-41.58	4.62
A(O)-R(O)	20	540.71	-36.96	9.24
A(O)-R(O)	40	531.47	-27.72	18.48
A(O)-R(O)	50	526.85	-23.10	23.10
A(O)-R(O)	60	522.23	-18.48	27.72
A(O)-R(O)	80	512.99	-9.24	36.96

$\mu_{Ti} = 208$
$\mu_O = 11.5$
$\mu_{TiO_2} = 129.40$
$\rho_A = 3.893$
$\rho_R = 4.250$
$\mu_A = 503.75$
$\mu_R = 549.95$

determinar la dependencia existente entre I_A/I_R y x_A en mezclas binarias de anatasa y rutilo preparadas a partir de una serie de muestras sometidas a diversos tratamientos mecánicos. Los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para estas mezclas en el intervalo de $22 < 2\theta < 29$ grados, con objeto de registrar las reflexiones de los planos (101) de la anatasa y (110) del rutilo, se incluyen en las figs.9, 10 y 11 . A partir de estos diagramas se han medido las intensidades absolutas de las líneas de difracción por planimetría y a partir de ellas se han determinado los valores de la relación I_R/I_A que se incluyen en la tabla XII . La representación gráfica de los valores de I_A/I_R en función de x_A , fig. 12 , conduce a una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente es $K = 2.18$. En consecuencia se concluye que la fracción en peso de anatasa de las mezclas binarias anatasa-rutilo sometidas a diversos tratamientos mecánicos ha de determinarse mediante la expresión :

$$x_A = \frac{1}{1 + 2.18 \frac{I_R}{I_A}} \quad /52/ .$$

Los valores de x_A calculados mediante esta expresión se incluyen en la tabla XII , en la que se comparan con los valores reales. Como puede observarse la diferencia existente entre ambas series de valores es del $2.16\% \pm 0.23$. El error de la medida es pues menor del 3% .

Es de señalar que el valor de K obtenido experimentalmente, ecuación /52/ , es superior al calculado teóricamente, que se expresa en la ecuación /51/ . Los valores de x_A determinados a partir de ambas expresiones difieren en un 12%, es decir :

$$(x_A)_{\text{exp}} - (x_A)_{\text{calc}} \approx (x_A)_{\text{calc}} - 0.12$$

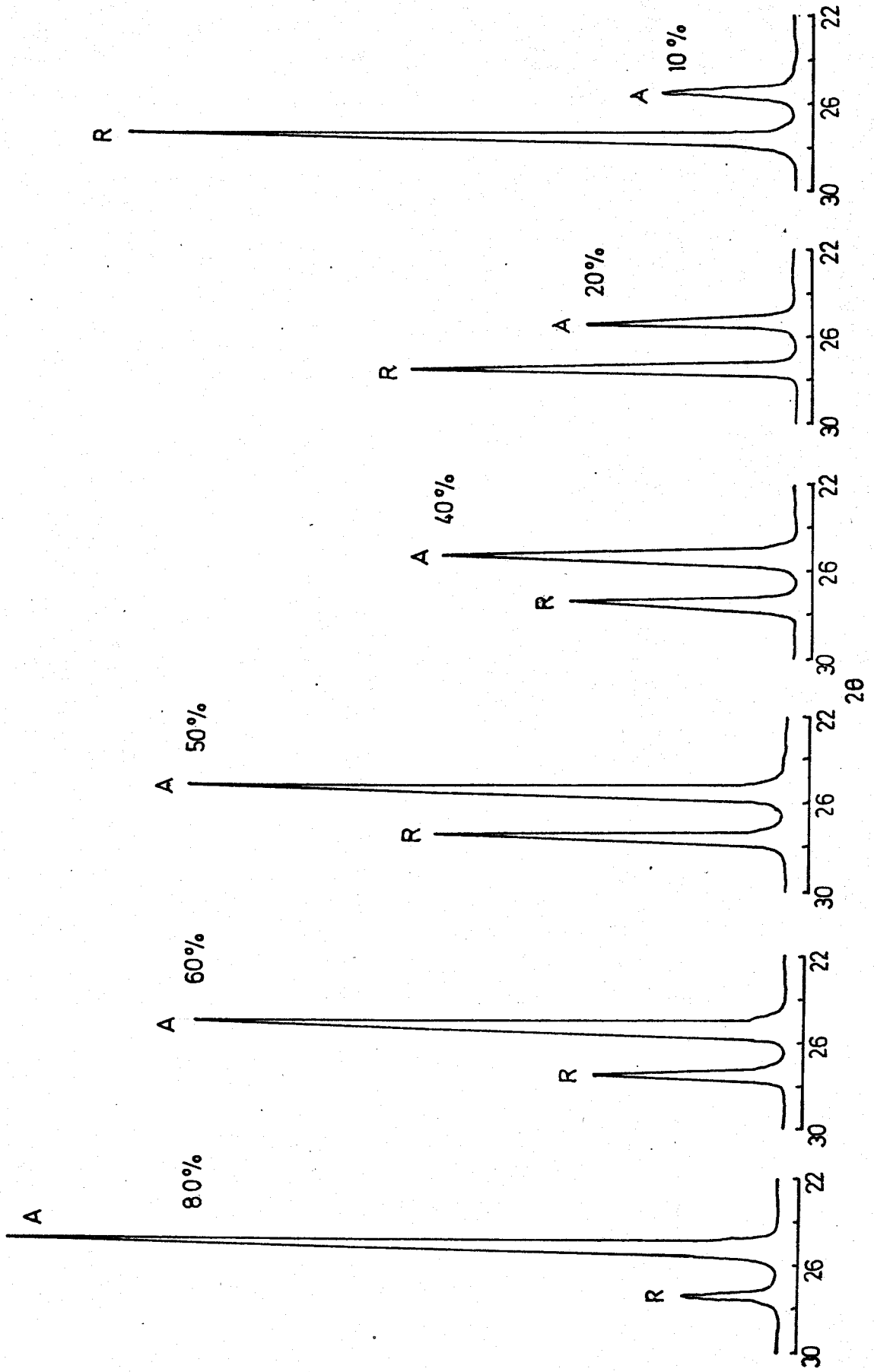


Fig. 9. - Diagramas de difracción de rayos X de las mezclas de anatasa y rutilo, ambas sin moler.

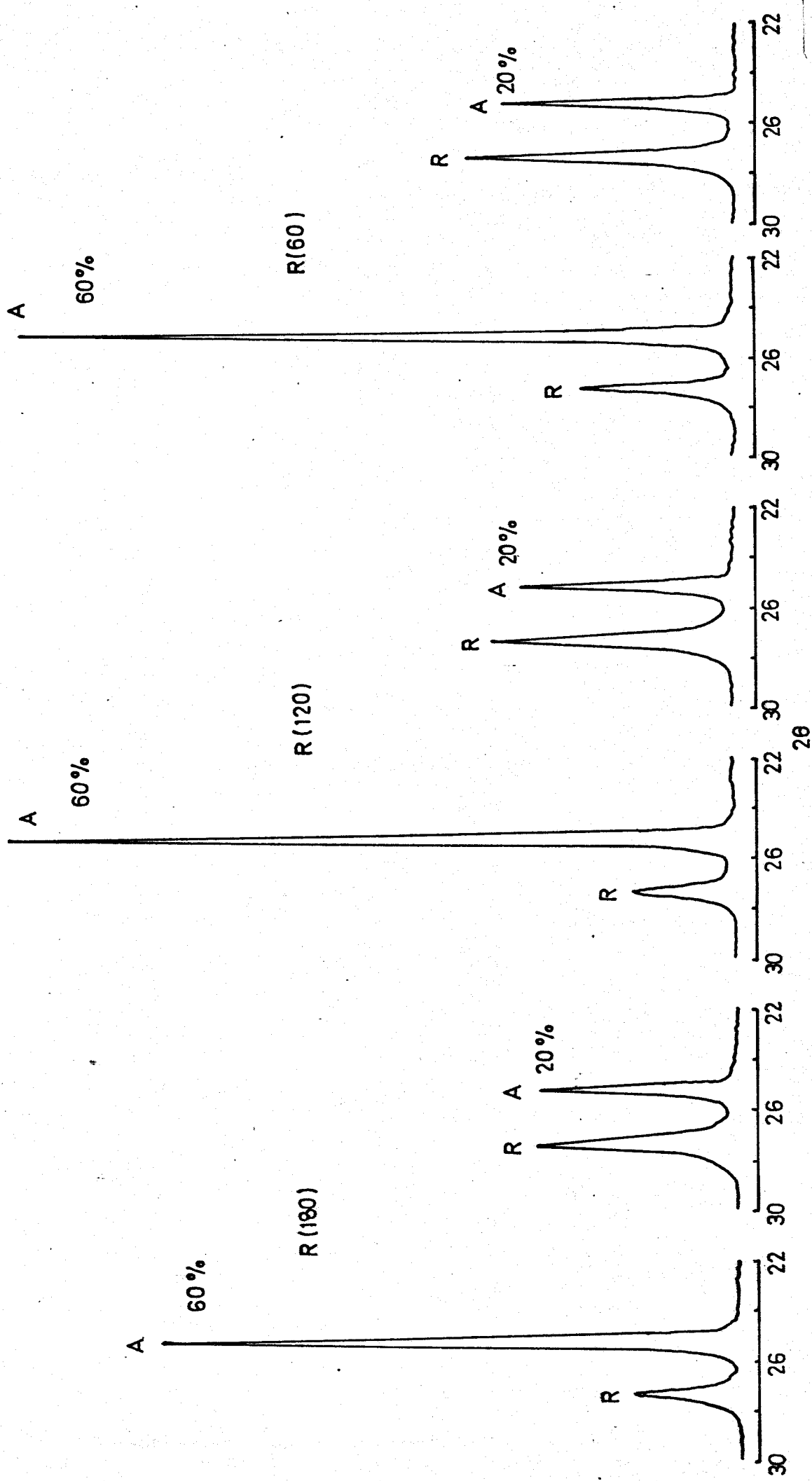


Fig. 10. - Diagramas de difracción de rayos X de las mezclas anatasa(original) y rutilo molido 60, 120 y 180 min.

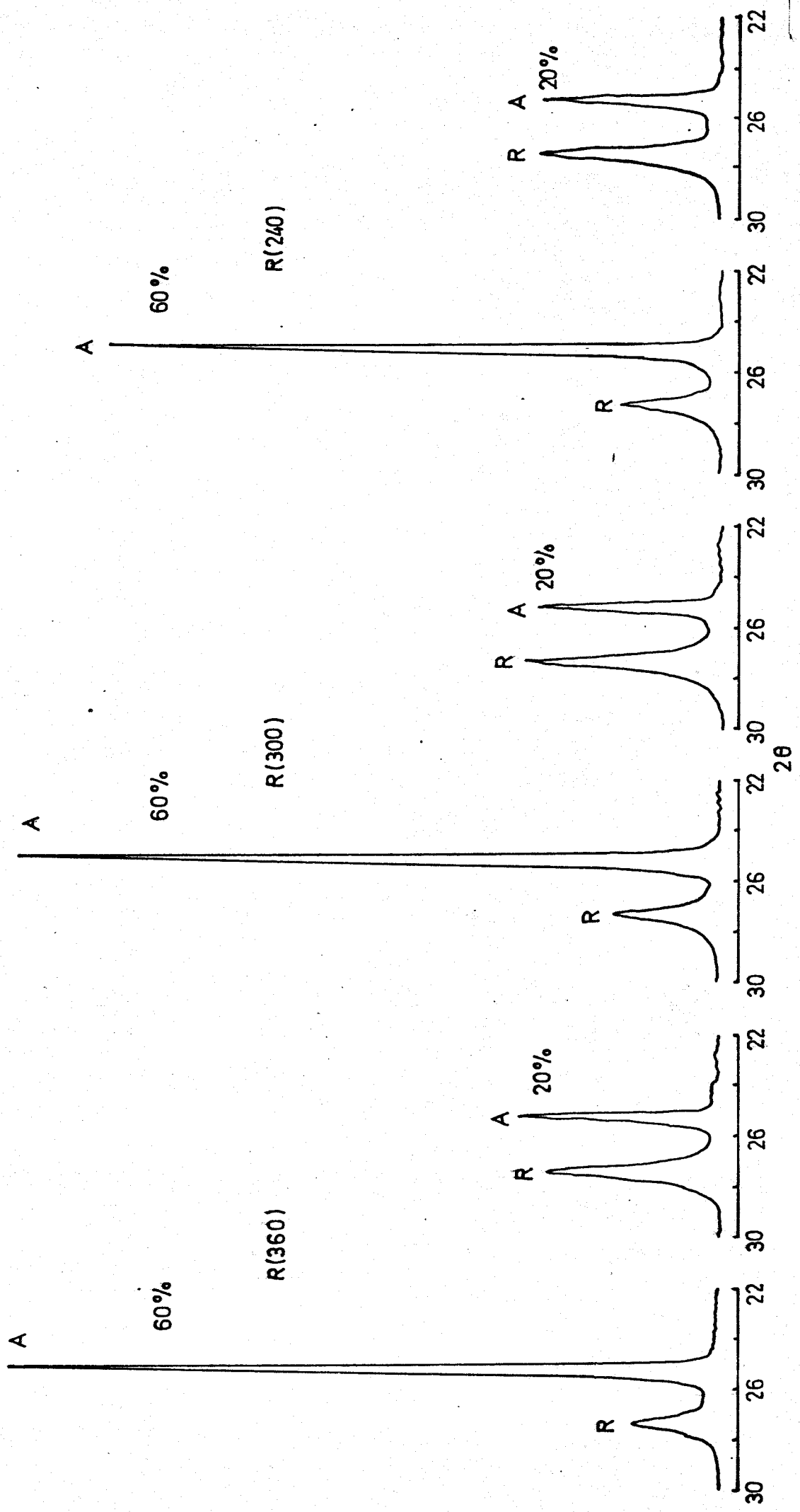


Fig. 11. - Diagramas de difracción de rayos X de las mezclas de anatasa(original) y rutilo molido 240, 300 y 360 min. 62

TABLA XII

Valores de las intensidades de las líneas de difracción de rayos X de las distintas mezclas de Anatasa y Rutilo, composición calculada de Anatasa y relación de intensidades Rutilo-Anatasa .

Muestra	$(x_{A R})$	$(x_{A C})$	$(x_{A R}) - (x_{A C})$	I_A	I_R	I_R/I_A
A(O)-R(O)	10	10.5	0.5	0.88	3.43	3.90
A(O)-R(O)	20	23.8	3.8	1.54	2.45	1.59
A(O)-R(O)	40	38.7	1.3	1.86	1.31	0.70
A(O)-R(O)	50	45.9	4.1	2.76	1.49	0.54
A(O)-R(O)	60	60.0	0.0	3.21	0.98	0.31
A(O)-R(O)	80	79.7	0.3	4.19	0.49	0.12
A(O)-R(60)	20	22.8	2.8	1.52	2.35	1.55
A(O)-R(60)	60	62.3	2.3	4.51	1.25	0.28
A(O)-R(120)	20	21.8	1.8	1.61	2.64	1.64
A(O)-R(120)	60	61.6	1.6	4.40	1.26	0.29
A(O)-R(180)	20	22.8	2.8	1.68	2.61	1.55
A(O)-R(180)	60	58.8	1.2	3.80	1.22	0.32
A(O)-R(240)	20	21.6	1.6	1.38	2.29	1.66
A(O)-R(240)	60	60.0	0.0	3.83	1.17	0.30
A(O)-R(300)	20	21.8	1.8	1.54	2.53	1.64
A(O)-R(300)	60	57.4	2.6	4.80	1.63	0.34
A(O)-R(360)	20	22.1	2.1	1.42	2.29	1.61
A(O)-R(360)	60	63.7	3.7	4.60	1.20	0.26

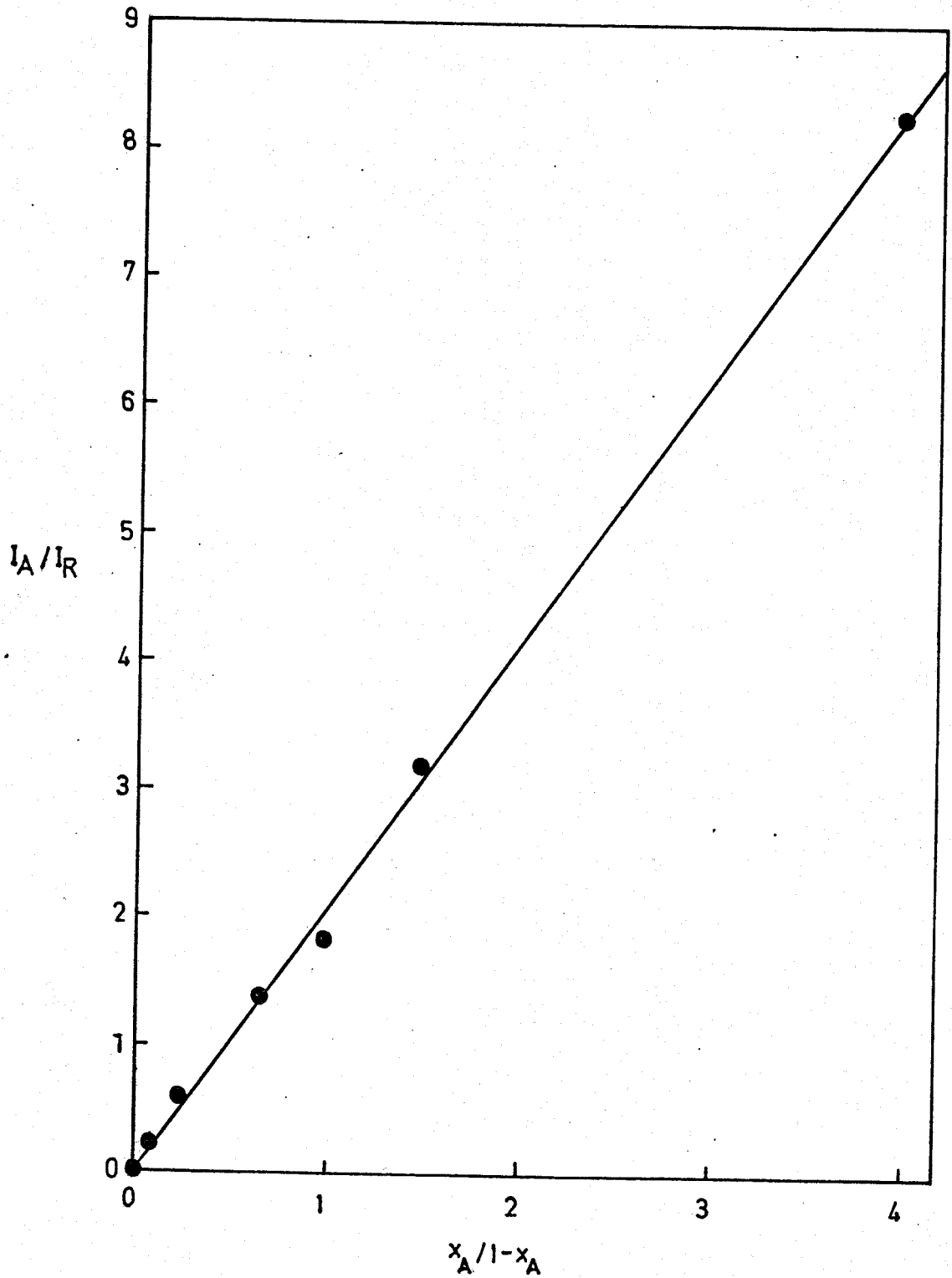


Fig. 12. - Representación gráfica de la relación I_A/I_R en función de x_A .

Este comportamiento quizás podría interpretarse admitiendo una cristalinidad más pobre en el rutilo que en la anatasa, que daría lugar a que la intensidad de difracción de ésta última se viera disminuida con respecto a la primera como consecuencia de la extinción. No obstante el hecho de que la molienda de los materiales no tenga un efecto apreciable sobre la magnitud I_A/I_R , demuestra que hay que tomar dicha interpretación con cierta reserva.

Como resumen de todo lo expuesto, puede concluirse que la utilización de la expresión /51/, calculada en este trabajo, o bien las empíricas obtenidas por otros autores para analizar muestras distintas, como han hecho Hishita y colaboradores (86) e Ishi y colaboradores (88), puede conducir a errores apreciables en el análisis cuantitativo de las muestras.

III.2 Influencia de los tratamientos mecánicos y térmicos en la transformación de fase anatasa-rutilo.

III.2.1 Preparación de las muestras

Con objeto de determinar la influencia ejercida por la adición del LiF, CuO y KH_2PO_4 en la transformación de fase anatasa-rutilo del TiO_2 , se han preparado una serie de muestras añadiendo los citados aditivos a la muestra de TiO_2 -P-25, indicada en el apartado II.1.

El LiF se añadió en una proporción del 1% en peso por el método de humedad incipiente. Para ello se disolvió la cantidad apropiada de dicha sal en una cantidad de agua inferior a la necesaria para producir el mojado de la muestra de TiO_2 , se añadió lentamente a ésta agitando continuamente para obtener una distribución homogénea. El CuO se añadió de igual modo en forma de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y calentando, una vez añadido, a 400°C para descomponer el nitrato y obtener CuO en TiO_2 . Por otra parte con objeto de determinar si la influencia del aditivo depende del método utilizado para su incorporación al TiO_2 , se preparó una serie de muestras añadiendo el LiF en la misma proporción (1%) en peso, por simple adición mecánica.

El KH_2PO_4 se incorporó a la muestra de TiO_2 -P-25, ya mencionada, por intercambio iónico en la superficie del óxido con una disolución de KH_2PO_4 , aplicando el método descrito en la referencia (89). Para ello se tomó 1.5 g de TiO_2 y se tuvo toda la noche en un horno a 400°C , después se calentó a 350°C durante 4 horas en alto vacío, tras lo cual se le adsorbió 100 ml de KH_2PO_4 saturado al 50 mmol/l y se tuvo agitando 24 horas para alcanzar el equilibrio. Una vez centrifugada y secada la muestra, la cantidad de H_2PO_4^- adsorbida por la muestra se determinó analizando la concentración de H_2PO_4^- en la disolución original y después de alcanzar el equilibrio. La cantidad así determinada fue de 362 $\mu\text{moles/g}$ H_2PO_4^- por gramo de TiO_2 , equivalente

a un contenido de KH_2PO_4 de 4.9% en peso. Se prepararon además otras dos series de muestras añadiendo al TiO_2 -P-25 la cantidad de KH_2PO_4 necesaria para obtener sendas mezclas mecánicas con contenidos de dicho aditivo del 0.8% y del 6% en peso respectivamente.

III.2.2 Influencia del tratamiento térmico

En las figs. 13 a 16 se incluyen los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de TiO_2 descritas en la sección II.1 obtenidos después de someter un mismo espécimen de cada una de dichas muestras a calentamientos isócronos de 1 hora a temperaturas sucesivamente crecientes. A partir de dichos diagramas de difracción de rayos X, se han calculado las intensidades relativas I_A/I_R de los picos correspondientes a los planos (101) de la anatasa y (110) del rutilo, respectivamente, que se incluyen en las tablas XIII y XIV junto a los valores de la fracción de rutilo presente en las muestras, determinada mediante la expresión /52/ .

Con objeto de determinar la influencia ejercida por los aditivos LiF , CuO y KH_2PO_4 en la transformación térmica anatasa-rutilo, se han registrado los diagramas de difracción de rayos X de las muestras preparadas del modo indicado en la sección III.2.1 , después de calentarlas a temperaturas sucesivamente crecientes del mismo modo indicado anteriormente para las muestras sin aditivos , figs. 17 a 23 . Los valores de I_A/I_R determinados a partir de los diagramas de difracción de rayos X, así como la fracción de rutilo presente, calculada mediante la expresión /52/, se incluyen en las tablas XV y XVI .

La representación gráfica de los valores de x_R incluidos en las tablas XIII, XIV, XV y XVI en función de la temperatura, se muestra en la fig. 24 .

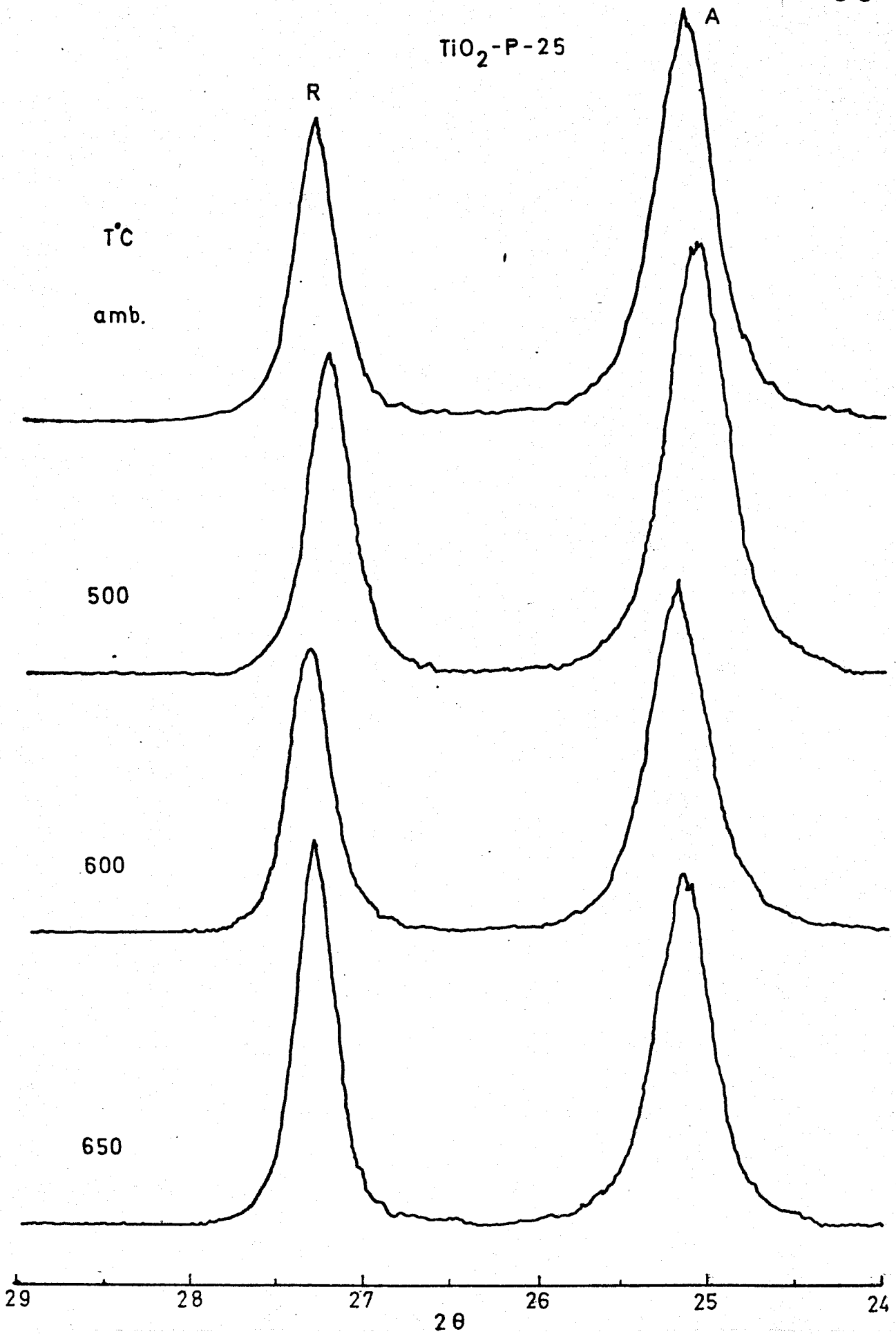


Fig. 13. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ a distintas temperaturas (amb, 500, 600 y 650 $^{\circ}\text{C}$).

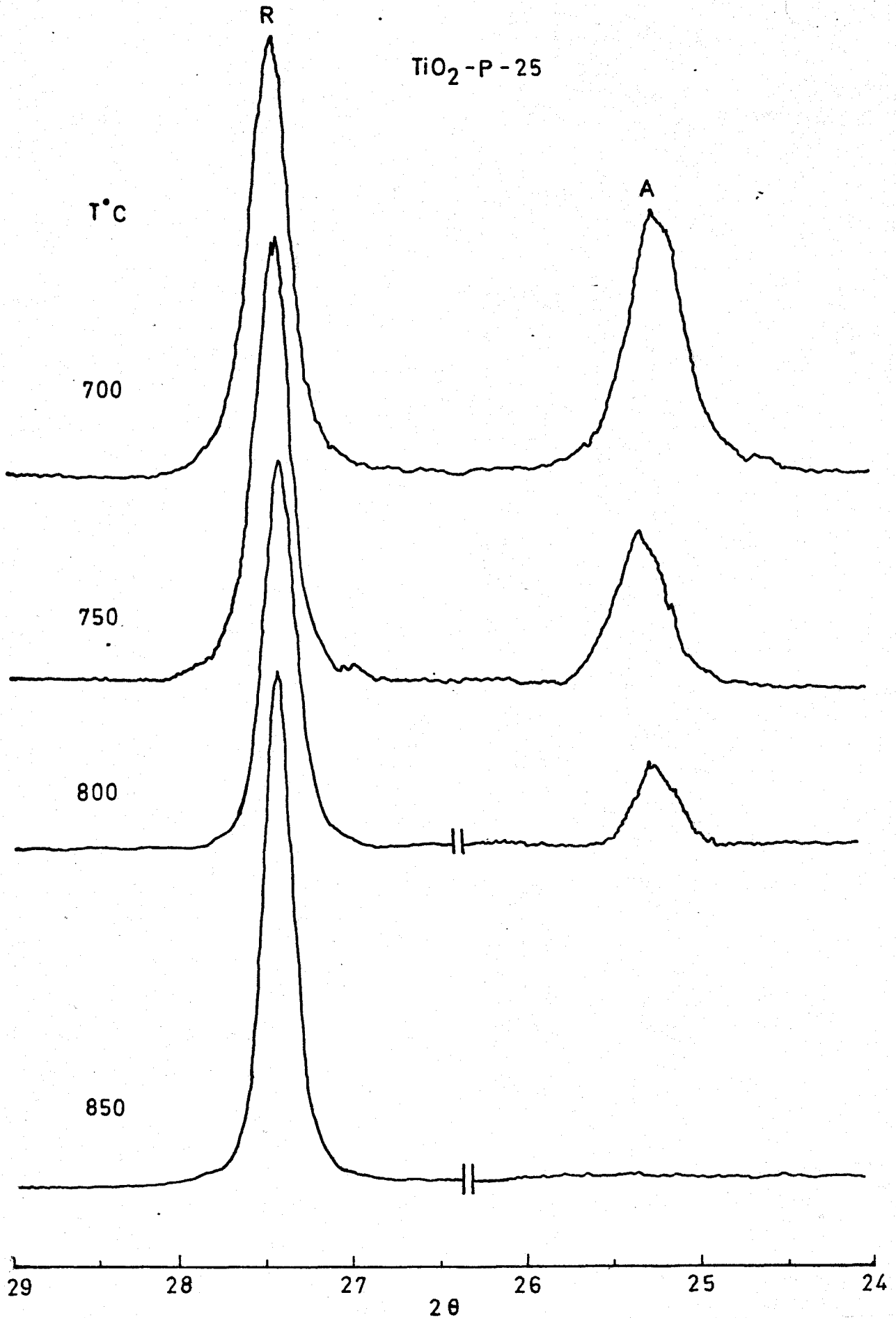


Fig. 14. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ a distintas temperaturas (700, 750, 800 y 850 °C).

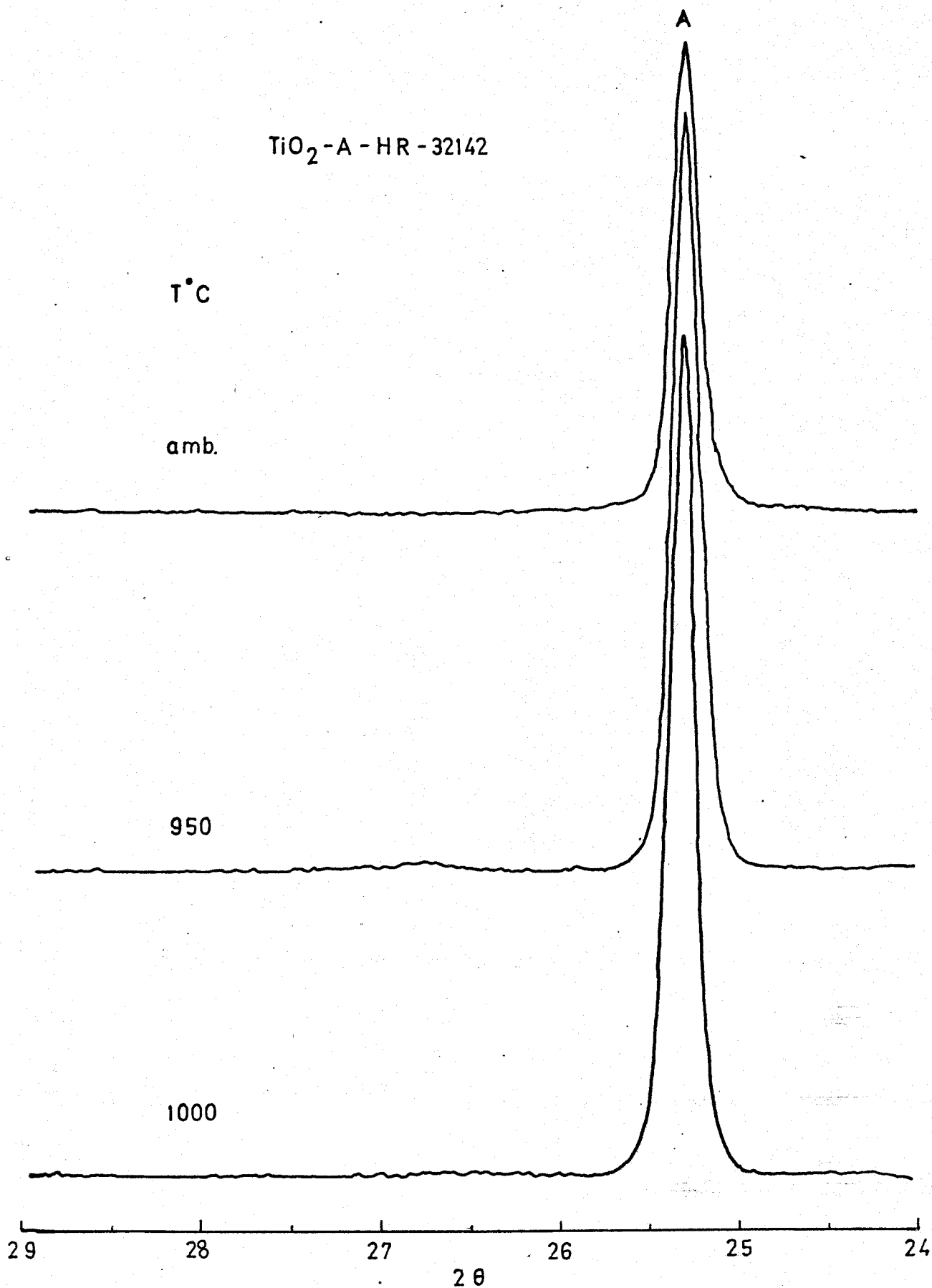


Fig. 15. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra $\text{TiO}_2\text{-A-HR}$ a distintas temperaturas (amb, 950 y 1000 °C).

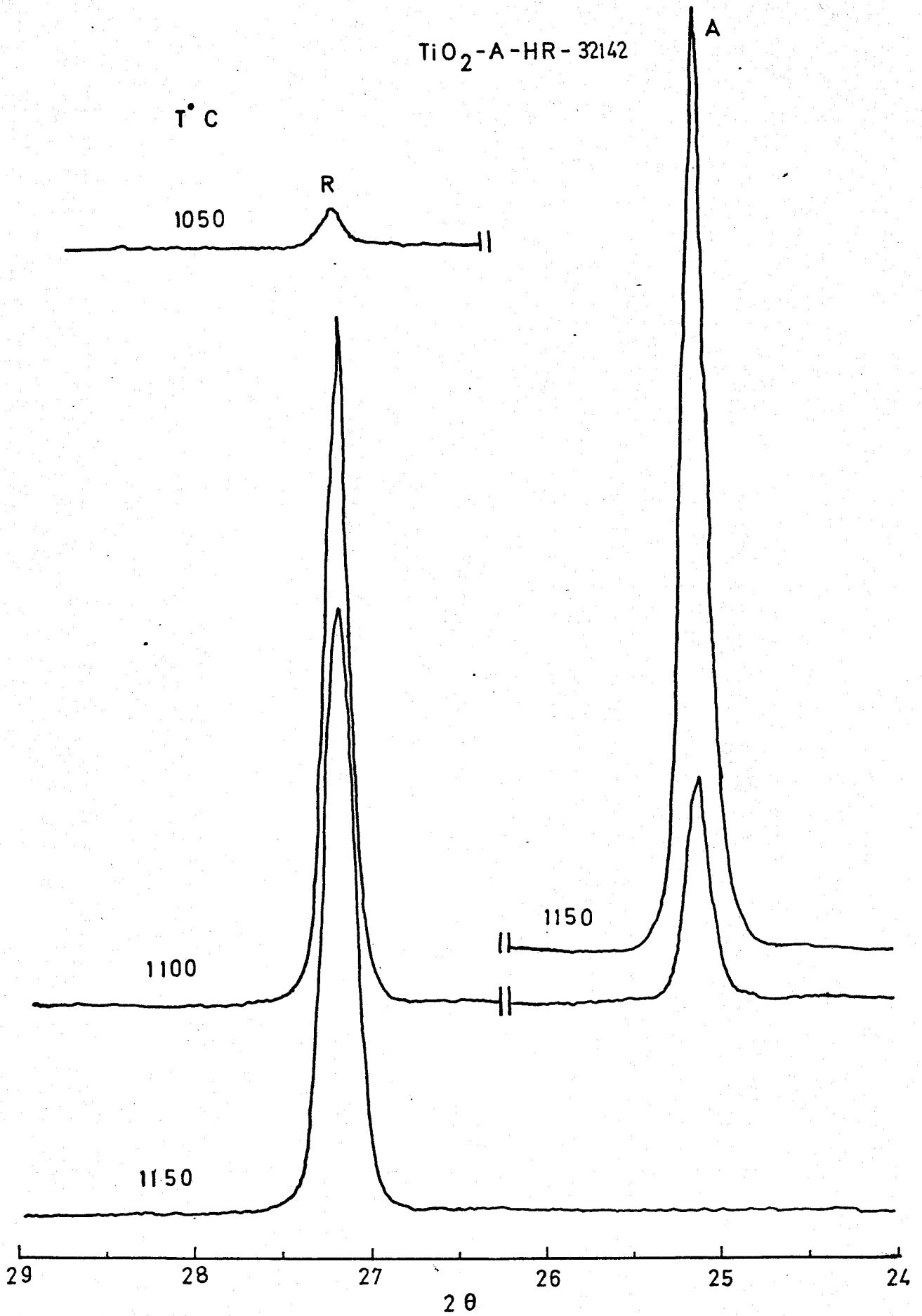


Fig. 16. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra $\text{TiO}_2\text{-A-HR}$ a distintas temperaturas (1050, 1100 y 1150 °C).

TABLA XIII

Intensidades relativas I_A/I_R de los máximos de difracción de rayos X de la Anatasa y Rutilo, así como de la fracción de Rutilo presente en la muestra de TiO_2 -P-25 y la fracción normalizada de Anatasa.

T°C	I_A/I_R	x_R	x_A/x_{A0}
amb	2.04	0.52	1.00
500	1.99	0.52	1.00
550	1.94	0.53	0.98
600	1.71	0.56	0.92
650	1.38	0.61	0.81
700	0.85	0.72	0.58
750	0.45	0.83	0.35
800	0.10	0.96	0.08
850	0.00	1.00	0.00

TABLA XIV

Intensidades relativas I_A/I_R de los máximos de difracción de rayos X de la Anatasa y Rutilo, así como de la fracción de Anatasa y Rutilo presente en la muestra de TiO_2 -A-HR-32142 .

T°C	I_A/I_R	x_A	x_R
amb	∞	1.00	0.00
500	∞	1.00	0.00
600	∞	1.00	0.00
650	∞	1.00	0.00
700	∞	1.00	0.00
750	∞	1.00	0.00
800	∞	1.00	0.00
850	∞	1.00	0.00
900	∞	1.00	0.00
950	∞	1.00	0.00
1000	∞	1.00	0.00
1050	53.74	0.96	0.04
1100	0.17	0.07	0.93
1150	0.00	0.00	1.00

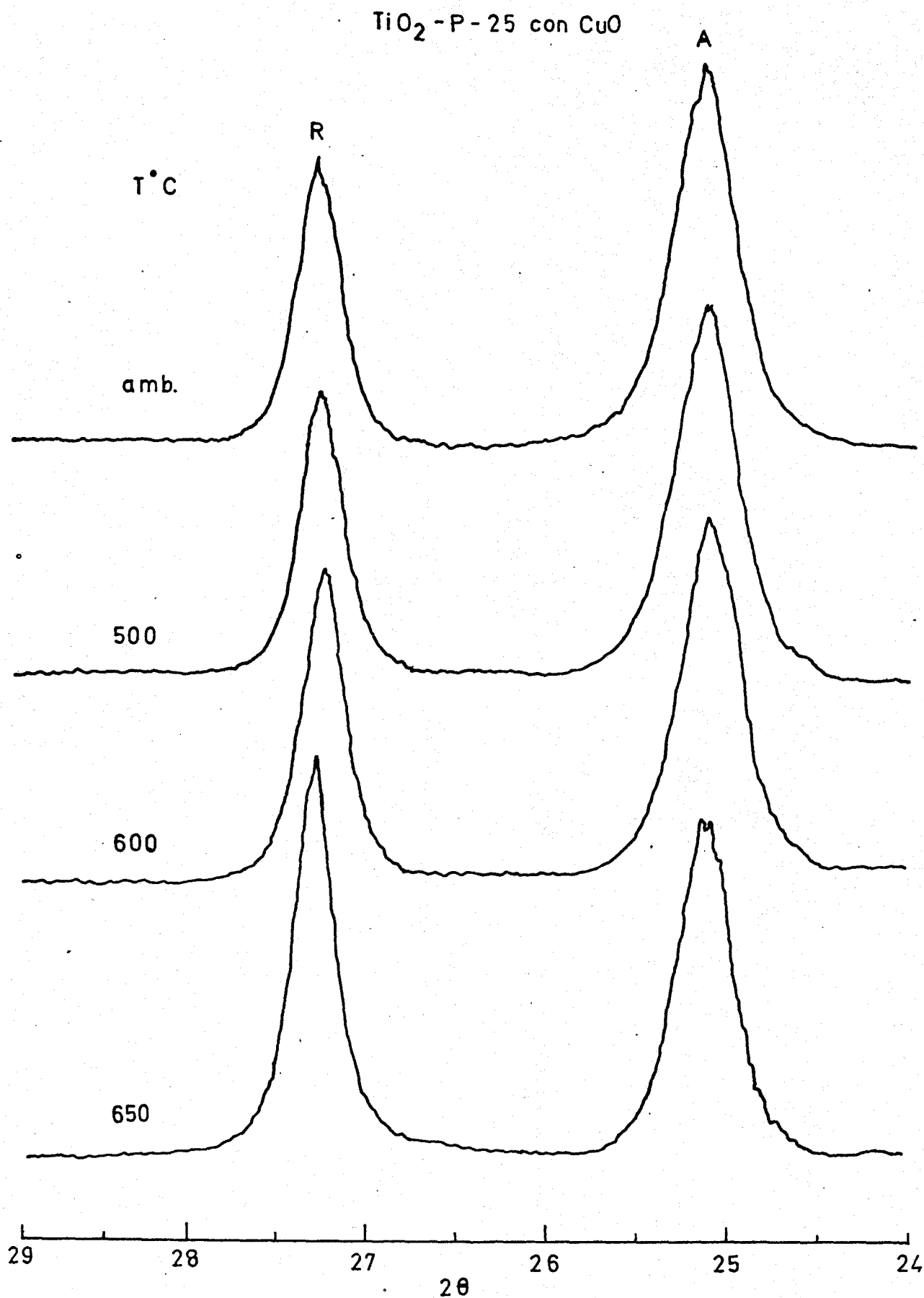


Fig. 17. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra TiO_2 -P-25 con CuO a distintas temperaturas (amb, 500, 600 y 650 °C).

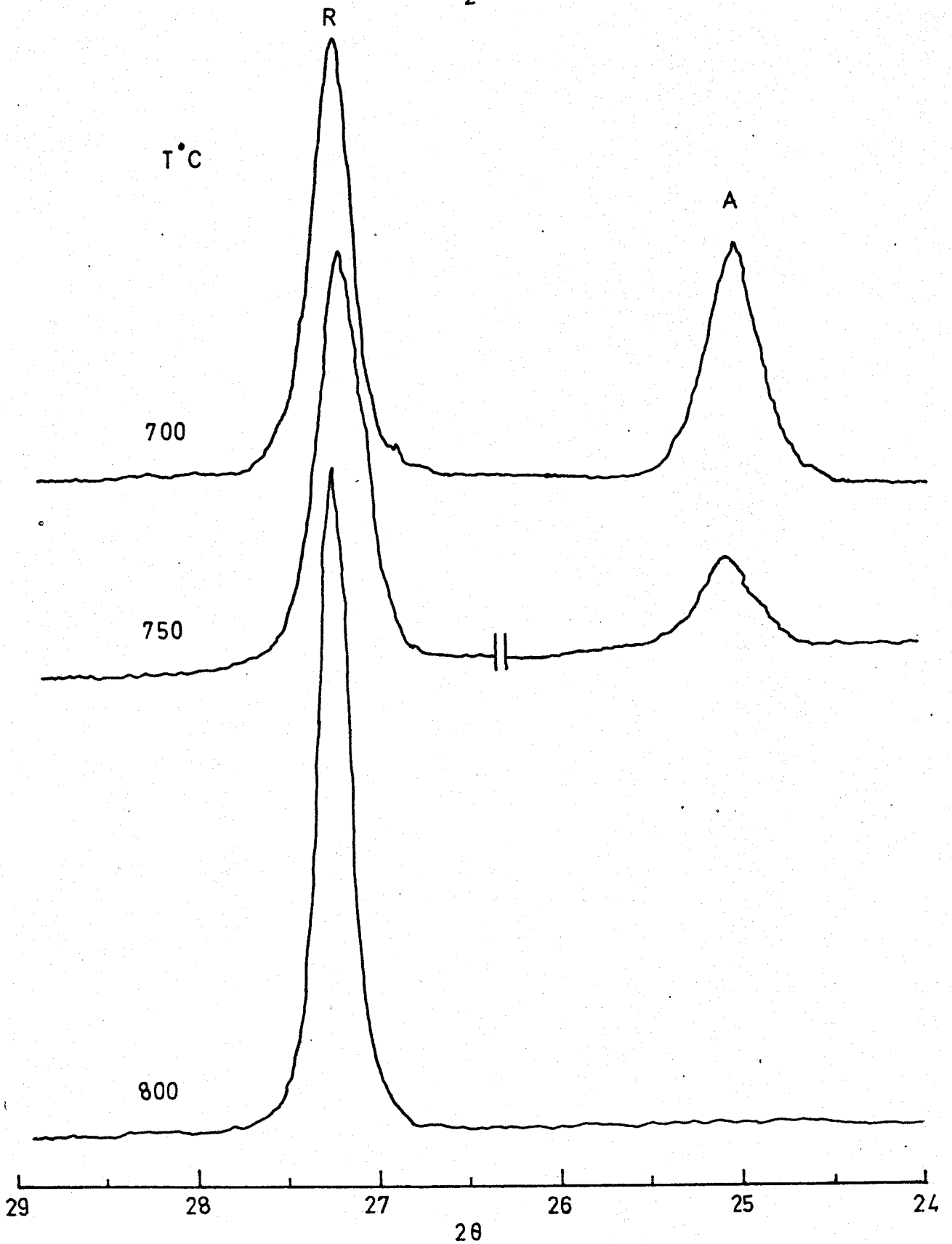
$\text{TiO}_2\text{-P-25 con CuO}$ 

Fig.18. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra de $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ con CuO a distintas temperaturas (700, 750 y 800 $^\circ\text{C}$).

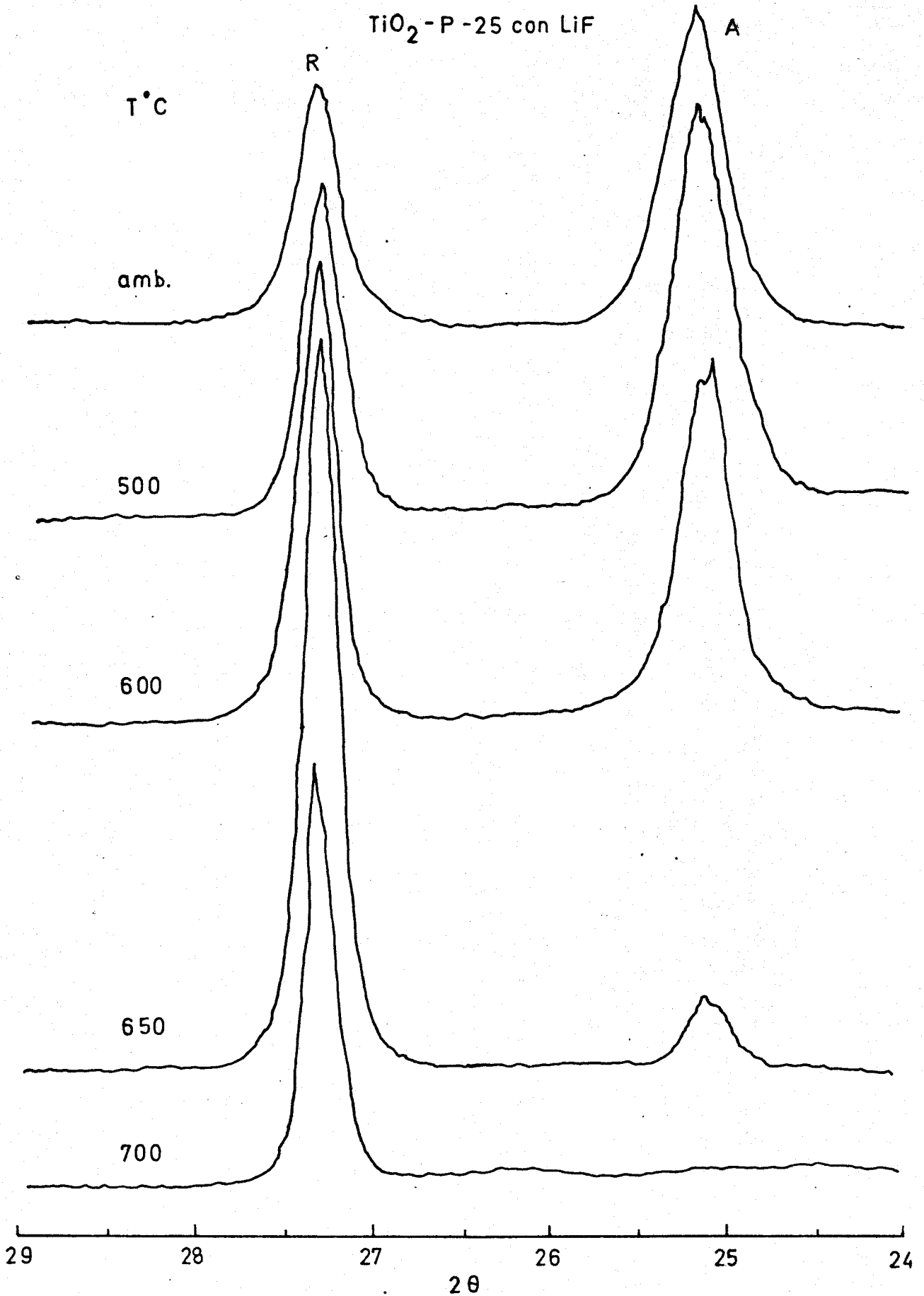


Fig. 19. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ con LiF a distintas temperaturas (amb, 500, 600, 650 y 700 °C).

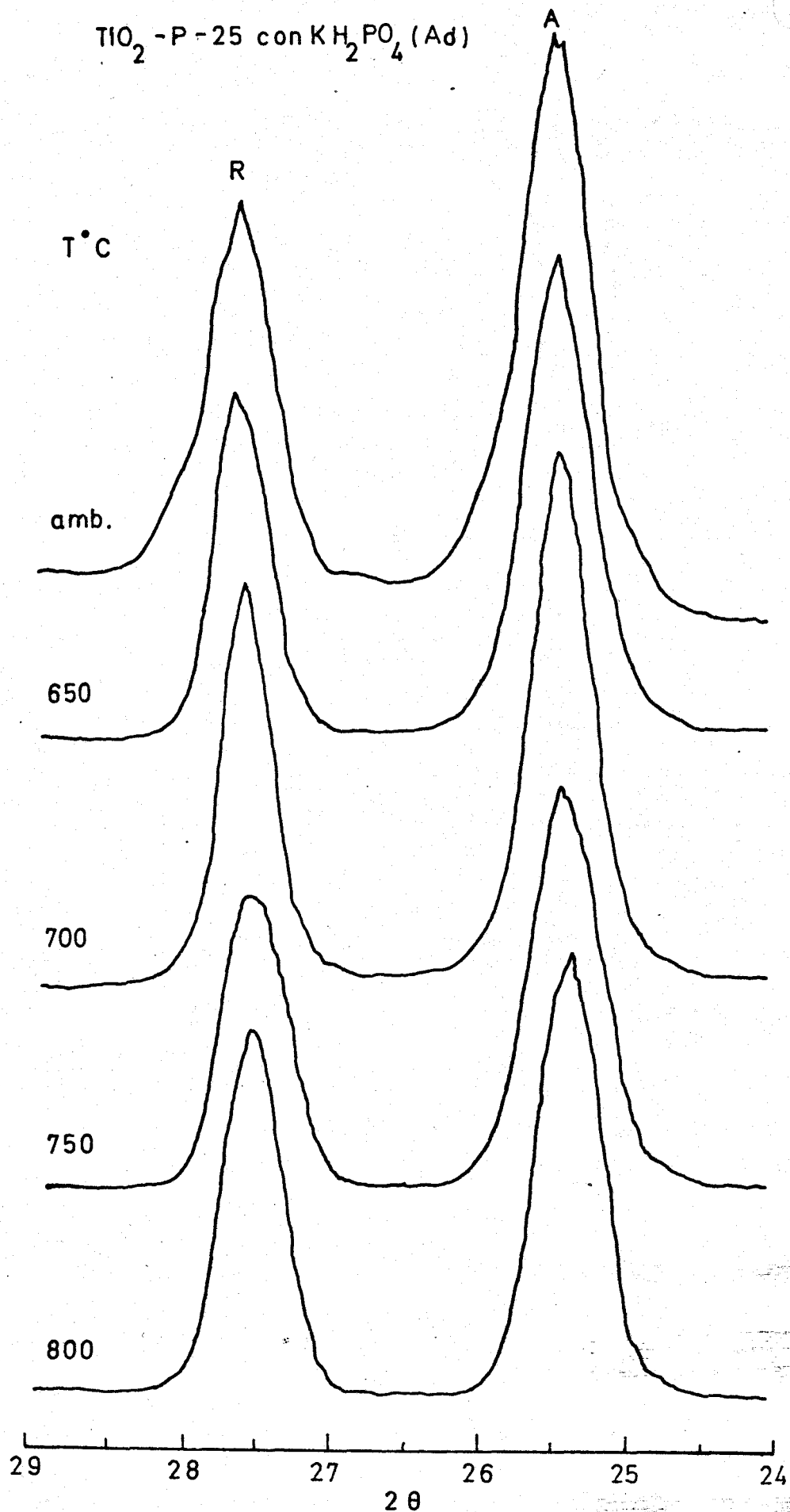


Fig. 20. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra TiO_2 -P-25 con KH_2PO_4 (Ad) a distintas temperaturas (amb, 650, 700, 750 y 800 °C) .

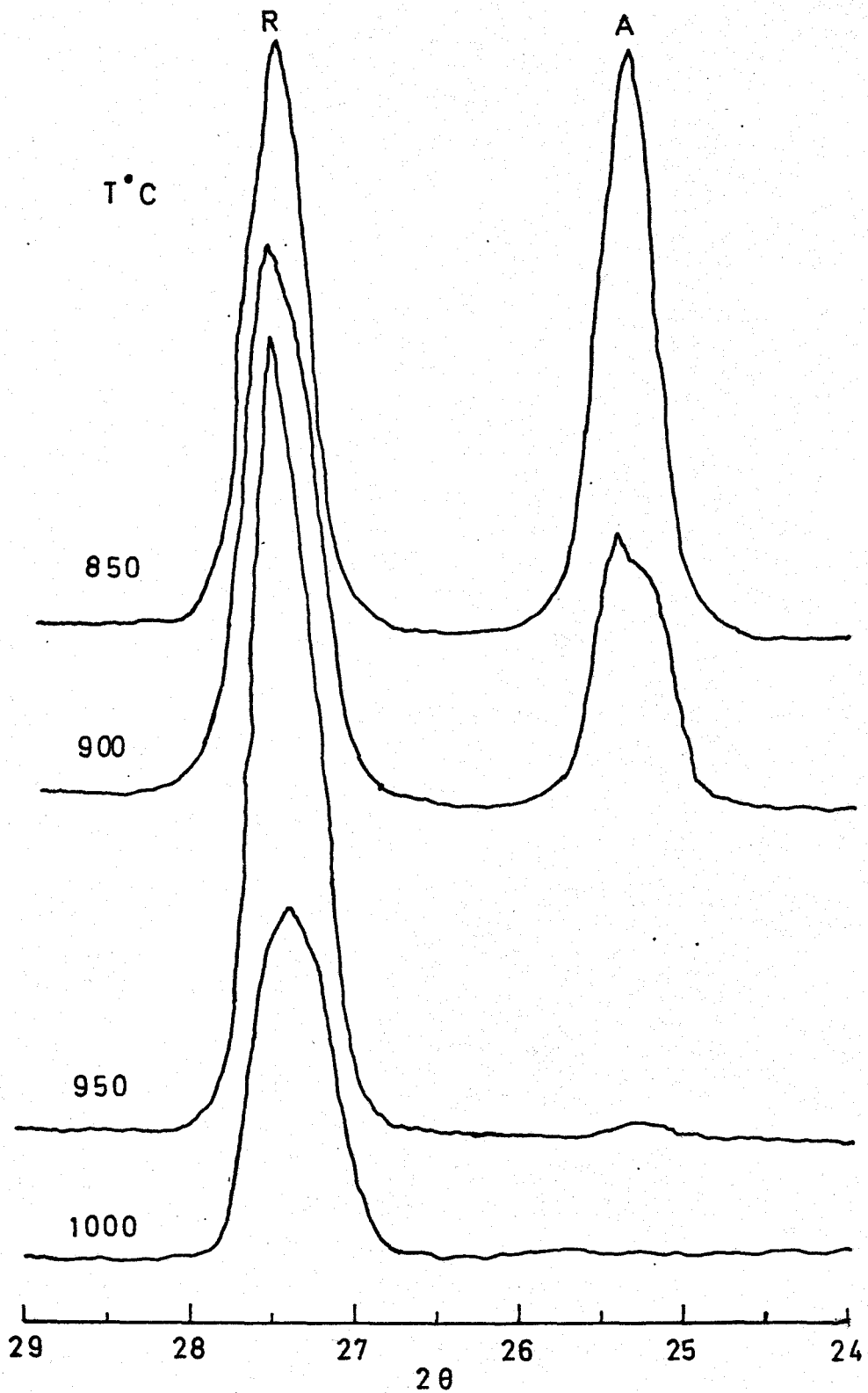
$\text{TiO}_2\text{-P-25 con KH}_2\text{PO}_4(\text{Ad})$ 

Fig. 21. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25 con KH}_2\text{PO}_4(\text{Ad})$ a distintas temperaturas (850, 900, 950 y 1000 °C).

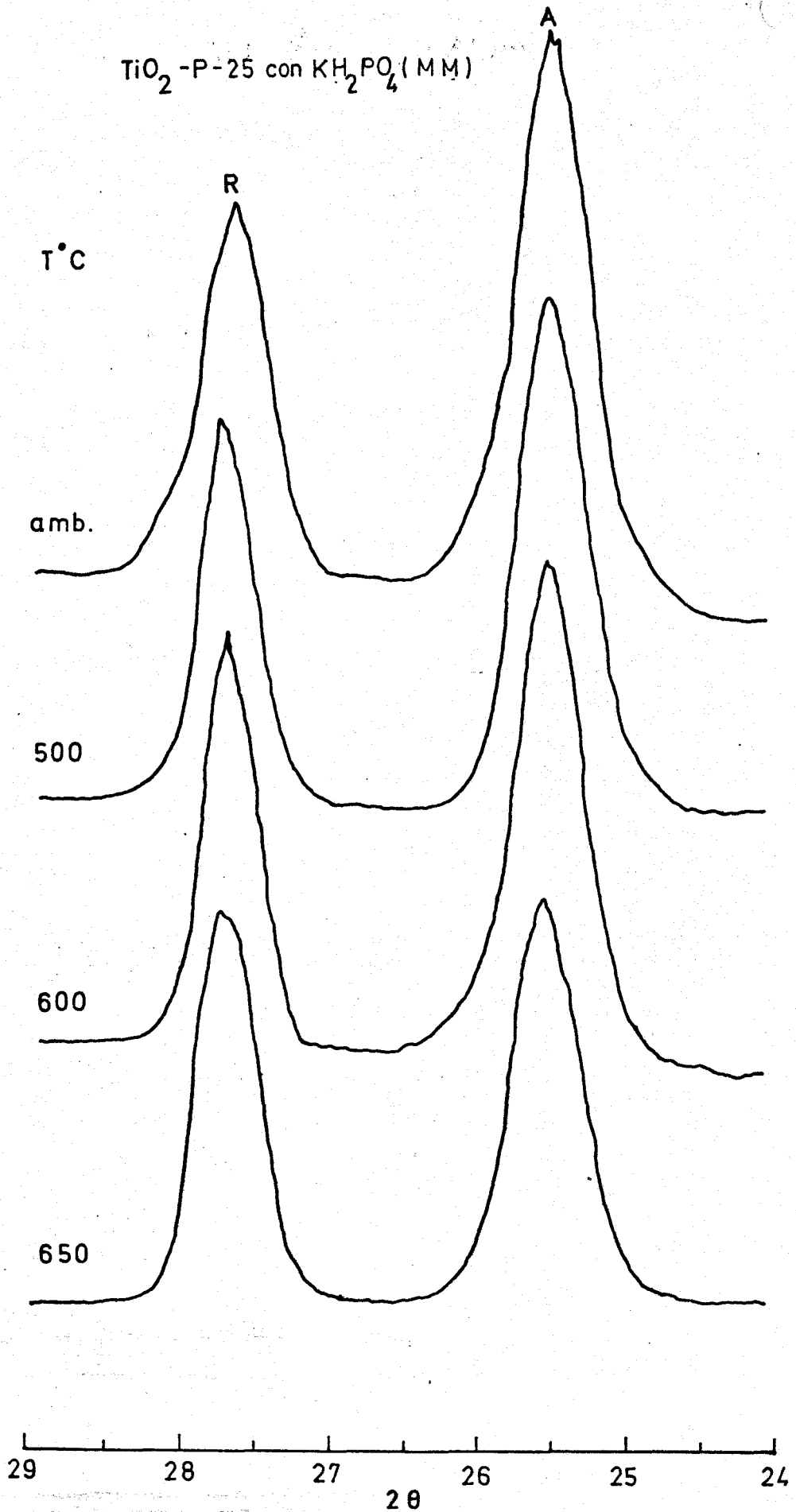


Fig. 22. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra TiO_2 -P-25 con KH_2PO_4 (MM) a distintas temperaturas (amb, 500, 600 y 650 °C) .

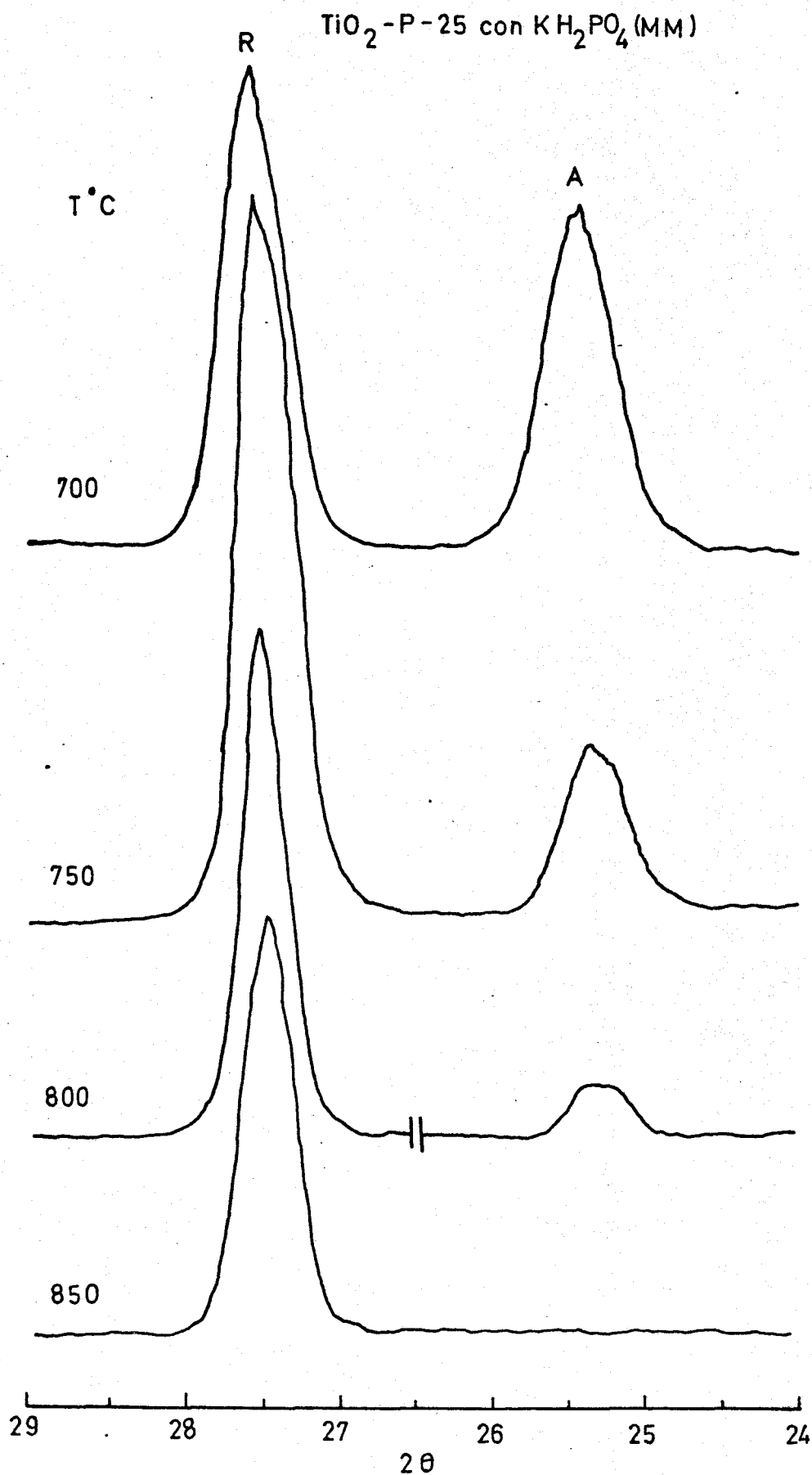


Fig. 23. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25 con KH}_2\text{PO}_4\text{(MM)}$ a distintas temperaturas (700, 750, 800 y 850 °C).

TABLA XV

Intensidades relativas I_A/I_R de los máximos de difracción de rayos X de la Anatasa y Rutilo, así como el valor de la fracción del Rutilo presente en las muestras de TiO_2 -P-25 con distintos aditivos.

T°C	CuO(HI)		LiF(HI)		LiF(MM)	
	I_A/I_R	x_R	I_A/I_R	x_R	I_A/I_R	x_R
amb	1.94	0.53	1.97	0.52	1.97	0.52
500	1.95	0.53	1.70	0.56	—	—
600	1.65	0.57	0.98	0.69	1.09	0.67
650	1.29	0.63	0.10	0.96	0.07	0.97
700	0.69	0.76	0.00	1.00	0.00	1.00
750	0.12	0.95				
800	0.00	1.00				

H.I. adición por humedad incipiente

M.M. adición por mezcla mecánica seca

TABLA XVI

Intensidades relativas I_A/I_R de los máximos de difracción de rayos X de la Anatasa y Rutilo, así como el valor de la fracción del Rutilo presente en las muestras de TiO_2 -P-25 con KH_2PO_4 .

T°C	Ad. 4.9%		MM. 0.8%		MM. 6%	
	I_A/I_R	x_R	I_A/I_R	x_R	I_A/I_R	x_R
amb	1.79	0.55	1.94	0.53	1.94	0.53
500	1.67	0.57	1.81	0.55	—	—
550	1.82	0.54	1.76	0.55	—	—
600	1.66	0.57	1.62	0.57	—	—
650	1.73	0.56	1.27	0.63	1.21	0.64
700	1.66	0.57	0.82	0.73	0.75	0.74
750	1.54	0.59	0.38	0.85	—	—
800	1.23	0.64	0.07	0.97	—	—
850	1.04	0.68	0.00	1.00	—	—
900	0.47	0.82				
950	0.02	0.99				
1000	0.00	1.00				

Ad. adsorbido en la superficie según la referencia (89)

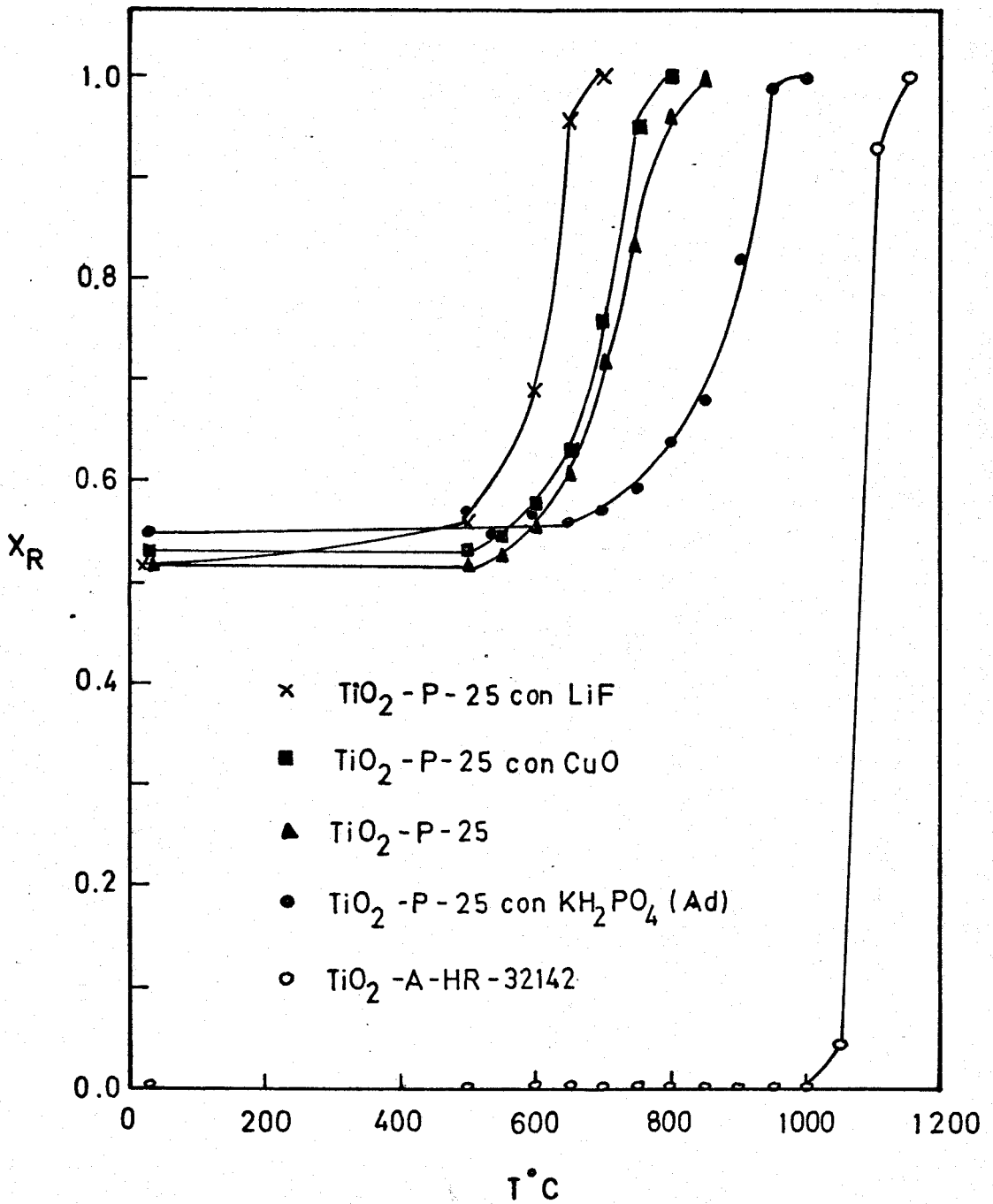


Fig. 24. - Fracción de rutilo en función de la temperatura de las muestras TiO_2 -P-25 con y sin aditivos y TiO_2 -A-HR.

Los resultados incluidos en la fig. 24 ponen de manifiesto que independientemente del modo empleado para incorporar el aditivo a la muestra de TiO_2 -P-25 que el LiF acelera la transformación anatasa-rutilo con mucha mayor eficacia que el CuO, en todo el intervalo de temperatura en que se observa dicha transformación de fase. Estos resultados están en desacuerdo con los obtenidos por Mackenzie (35), quien concluye que cuando la concentración del aditivo es del 1%, como en la presente memoria, el CuO es un mineralizador mucho más efectivo que el LiF, aún cuando éste ejerce un efecto mayor si se emplean concentraciones más elevadas ($\approx 8\%$). Esta diferencia de comportamiento de unas publicaciones a otras podría estar relacionada con variaciones de las propiedades texturales, tales como superficie específica, porosidad, defectos reticulares etc, de unas muestras a otras, lo que podría a su vez influir en la reacción en estado sólido entre el TiO_2 y el mineralizador, que conduce a la incorporación de éste último a la red. Desgraciadamente en las publicaciones que conocemos (35)(85-86)(90-95), relacionadas con la influencia ejercida por los aditivos en la transformación de fase anatasa-rutilo, no se ha realizado ningún tipo de caracterización de la superficie de la muestra que permita una discusión más profunda al respecto.

La fig. 24 pone igualmente de manifiesto que el KH_2PO_4 ejerce un efecto inhibitor en la conversión de la anatasa en rutilo solo en el caso de que la incorporación de este aditivo tenga lugar por adsorción sobre la superficie del TiO_2 durante la inmersión de la muestra en una disolución de KH_2PO_4 , pero no si éste se añade en una mezcla seca, contrariamente a lo que ocurre con el LiF. Estos comportamientos parecen descartar la interpretación dada por Shannon y Pask (92), que atribuyen el efecto inhibitor de los iones fosfatos a la sustitución isomórfica de iones Ti^{4+} por iones P^{5+} del fosfato, lo cual, por otra parte, parece poco probable a nuestro juicio

dado la naturaleza fundamentalmente covalente del enlace P-O en el fosfato.

Los resultados obtenidos en la presente memoria en relación a la influencia ejercida por el H_2PO_4^- podrían interpretarse de acuerdo con Boehm (96), considerando que el H_2PO_4^- queda retenido en la superficie del TiO_2 por intercambio iónico con los hidroxilos quimiadsorbidos sobre dicha superficie según la reacción :



La máxima cantidad de H_2PO_4^- que puede quimiadsorberse sobre la muestra de TiO_2 empleada en el presente trabajo (362 $\mu\text{mol/g}$ sección III.2.1), equivale a 4.1 $\text{H}_2\text{PO}_4^- / 100 \text{ \AA}^2$, es ligeramente inferior a 4.9 $(\text{OH})^- / 100 \text{ \AA}^2$ comunicados por Boehm (97) para la muestra TiO_2 -P-25 desgasificada a 150°C. Es de señalar sin embargo que la cantidad de H_2PO_4^- adsorbida observada en la presente memoria es muy superior al de 2.1 $\text{H}_2\text{PO}_4^- / 100 \text{ \AA}^2$ observada por Bohm en la misma muestra TiO_2 -P-25 o de 1.6 $\text{H}_2\text{PO}_4^- / 100 \text{ \AA}^2$ obtenido por Munuera y colaboradores (98) empleando una muestra de anatasa suministrada por la British Titan Products Co.

De acuerdo con la referencia (98) la quimiadsorción de H_2PO_4^- elimina los picos de desorción a temperatura programada correspondientes al agua adsorbida con la que se ha intercambiado los correspondientes grupos H_2PO_4^- , estables en la superficie hasta temperaturas muy elevadas. En la fig. 25 se incluyen los diagramas de DTG de la muestra de TiO_2 -P-25 antes y después de la quimiadsorción de fosfato. En ella se puede observar que este último tratamiento hace desaparecer los picos que aparecen a 185°C y 285°C, respectivamente, correspondientes a las formas de H_2O y grupos OH^- más fuertemente retenidos. Es importante señalar que el diagrama de DTG de la muestra original no se altera por la adición de KH_2PO_4 por mezcla

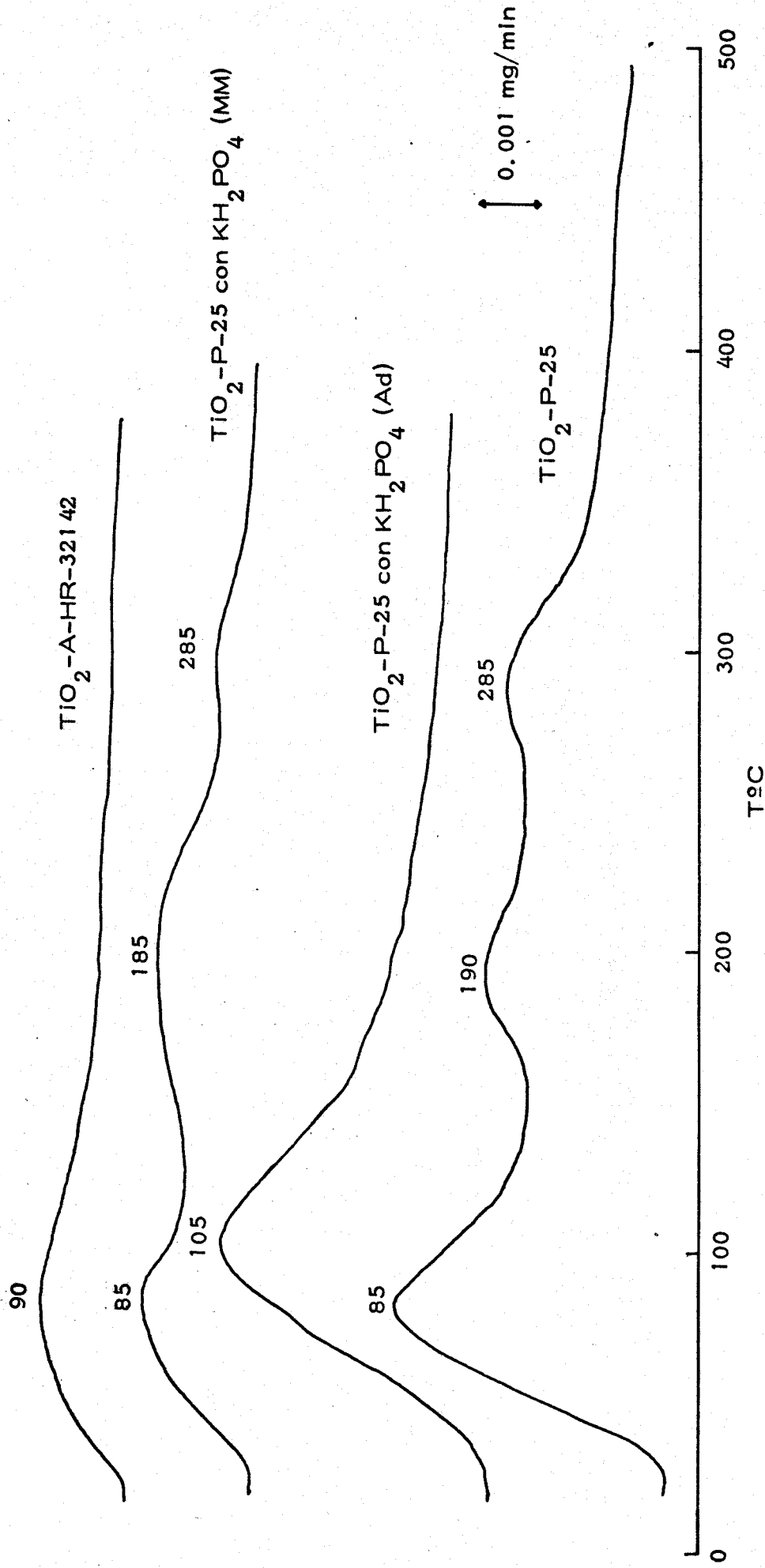


Fig. 25. - DTG de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ con y sin KH_2PO_4 (Ad) y (MM) y de la muestra $\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$

mecánica seca.

Teniendo en cuenta los resultados y consideraciones anteriores, el efecto inhibitor del H_2PO_4^- en la reacción de transformación de fase anatasa-rutilo puede interpretarse, si se tiene en cuenta (96) que el anión H_2PO_4^- fuertemente básico y con distancias O-O cortas, cumple los requerimientos estéricos para adsorberse como ligando bidentado al Ti^{4+} completando así su coordinación octaédrica. De este modo se dificultaría notablemente la movilidad iónica superficial y si se admite que la transformación térmica se inicia en la superficie, se haría más lenta dicha transformación de fase.

Es de señalar, por último, que los datos incluidos en la fig. 26 ponen de manifiesto que la transformación de fase del TiO_2 -A-HR-32142, se inicia a temperaturas considerablemente superiores a las observadas en la muestra de TiO_2 -P-25. Este comportamiento no puede atribuirse exclusivamente al hecho de que el primero de estas muestras contenga fosfato como aditivo. Teniendo en cuenta que su temperatura de transformación de fase es muy superior a la de la muestra de TiO_2 -P-25 tratada con KH_2PO_4 en disolución, a pesar de ser más bajo el contenido en fosfato de la primera: 0.4% en peso que corresponde a $1.5 \text{ H}_2\text{PO}_4^- / 100 \text{ \AA}^2$. Esta cantidad de fosfato adsorbida parece ser suficiente, sin embargo, para intercambiar los grupos OH^- y el agua molecular fuertemente adsorbida sobre la superficie de la muestra, según se observa en el diagrama de DTG de dicha muestra incluido en la fig. 25 que pone de manifiesto la ausencia de las formas de adsorción de agua a alta temperatura.

Si se admite que la reacción de transformación de fase anatasa-rutilo se inicia en primer lugar en la superficie de la interfase, podría atribuirse la mayor estabilidad térmica de la anatasa TiO_2 -A-HR, al hecho de que su superficie específica ($11.5 \text{ m}^2/\text{g}$) es considerablemente inferior a la del TiO_2 -P-25 ($54 \text{ m}^2/\text{g}$).

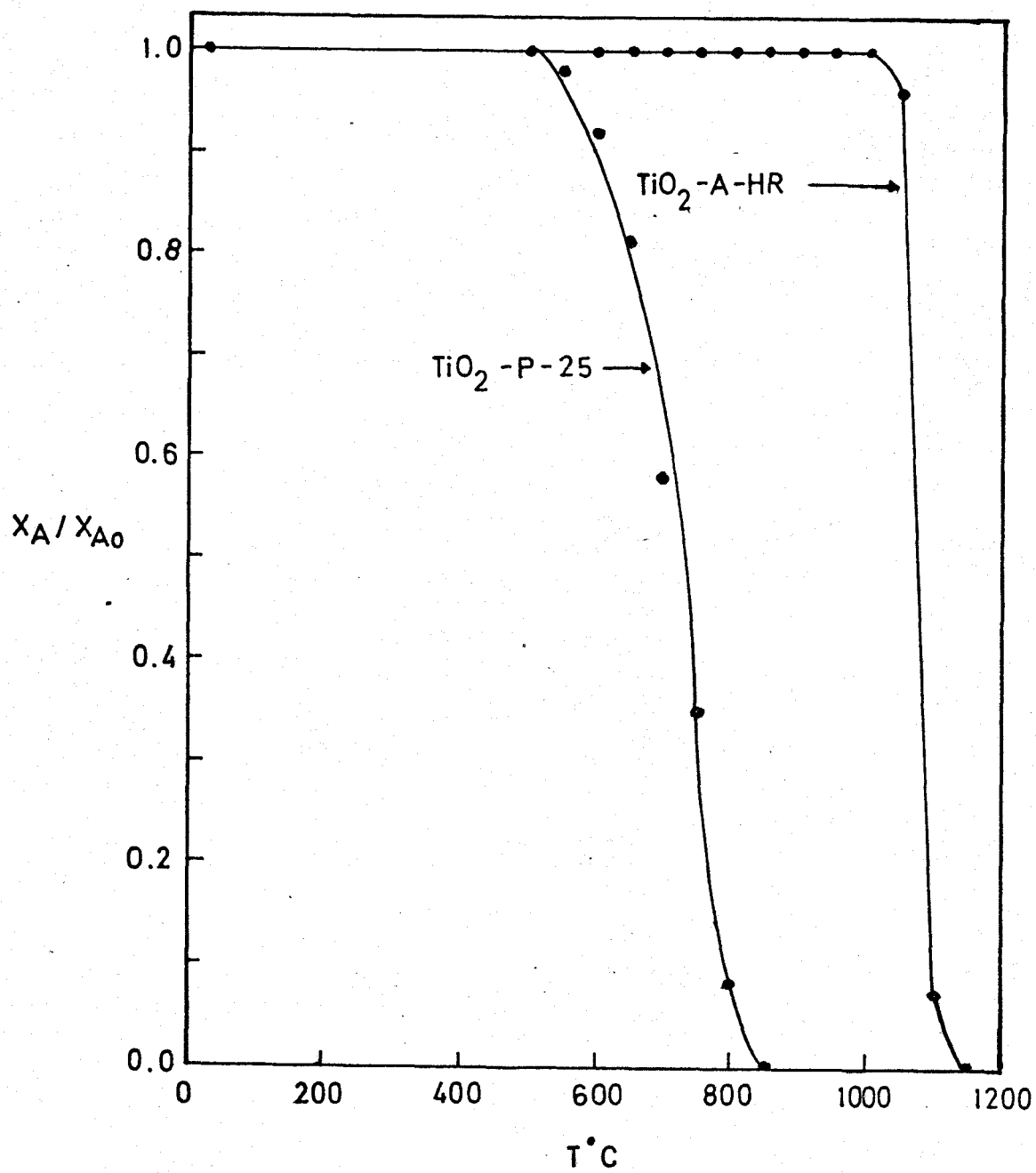


Fig. 26. - Fracción de anatasa en función de la temperatura de las muestras de TiO_2 .

III.2.3 Influencia del tratamiento mecánico

En las figs. 27 a 30 se incluyen los diagramas de difracción de rayos X obtenidos en el intervalo de 2θ de 24 a 29 grados, para las muestras de $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$, molidas en el molino planetario de bolas descrito en la sección II.2.1 durante diversos periodos de tiempo. A partir de las intensidades de los picos (101) de la anatasa y (110) del rutilo se han calculado los valores de las intensidades relativas que se recogen en las tablas XVIII y XIX junto a la fracción de rutilo presente en las muestras calculada mediante la expresión /52/. Los valores de x_A normalizados (referidos al de la muestra original) del $\text{TiO}_2\text{-P-25}$, junto con los valores de x_A del $\text{TiO}_2\text{-A-HR}$ se representan en función del tiempo de molienda en la fig. 31 .

Los resultados anteriores ponen de manifiesto que durante el tratamiento mecánico del TiO_2 tiene lugar una transformación polimórfica de anatasa a rutilo progresivamente hasta que es completa al cabo de varias horas de molienda, lo que indica que no se alcanza el equilibrio mecanoquímico anatasa-rutilo, como se había puesto de manifiesto en otras reacciones de transformación de fase (12)(26) (99-100). Es conveniente señalar, que la transformación cuantitativa de la anatasa en rutilo mediante una reacción mecanoquímica, se ha observado por primera vez en la presente memoria. Las publicaciones que conocemos relativas a la influencia de la molienda en las transformaciones polimórficas del óxido de titanio son las realizadas por Kubo y colaboradores (34) y por Tekiz y Legrand (33). Los primeros concluyeron que era necesario moler la anatasa durante 96 horas en un molino vibratorio para que aparezcan trazas de rutilo aún cuando la temperatura de transformación polimórfica de anatasa en rutilo decrecía considerablemente con el tiempo de molienda. Tekiz y Legrand empleando un molino de bolas detectaron la presencia del pico (110) del rutilo en el diagrama de difracción de rayos X,

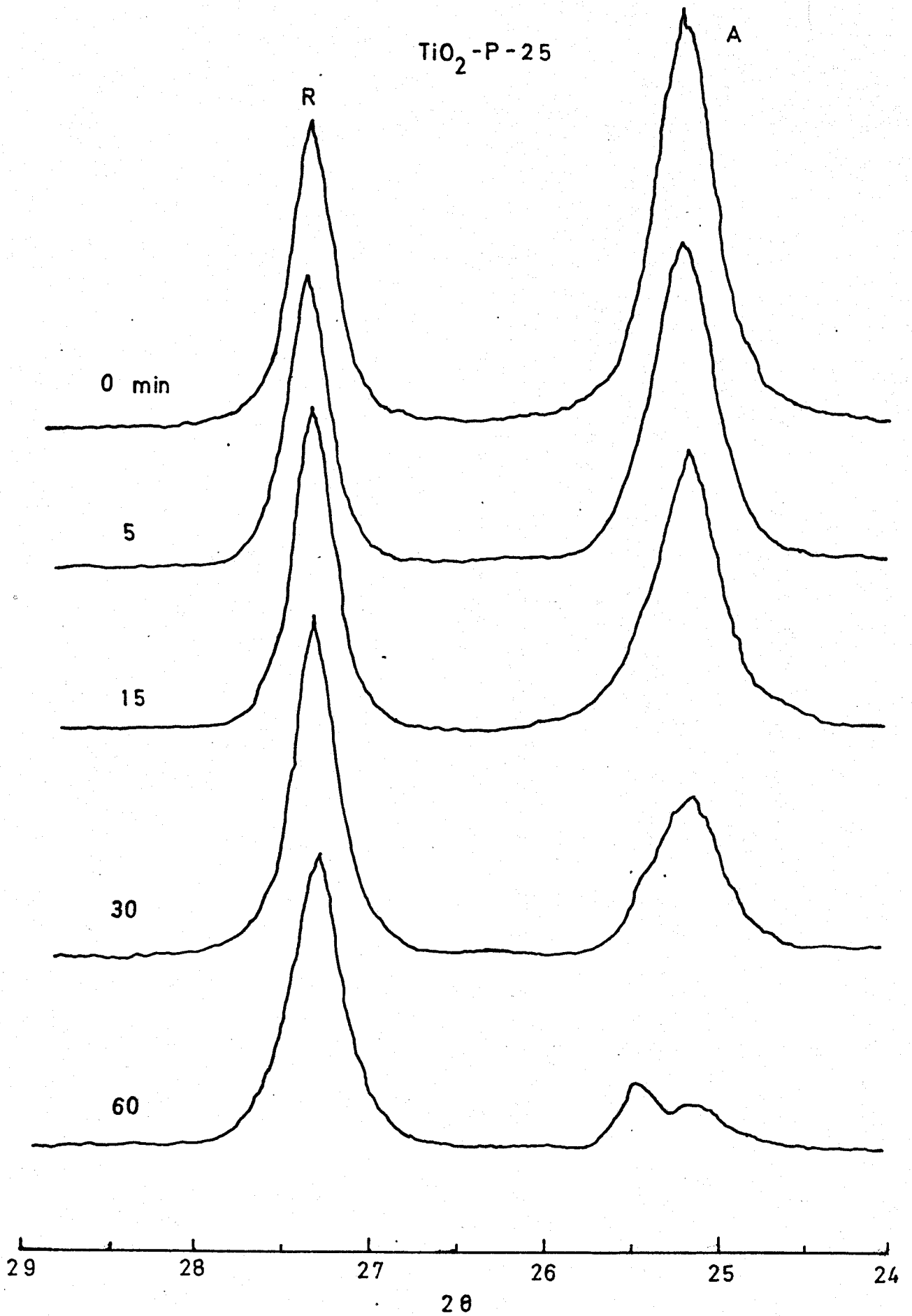


Fig. 27. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ original y molida 5, 15, 30 y 60 minutos .

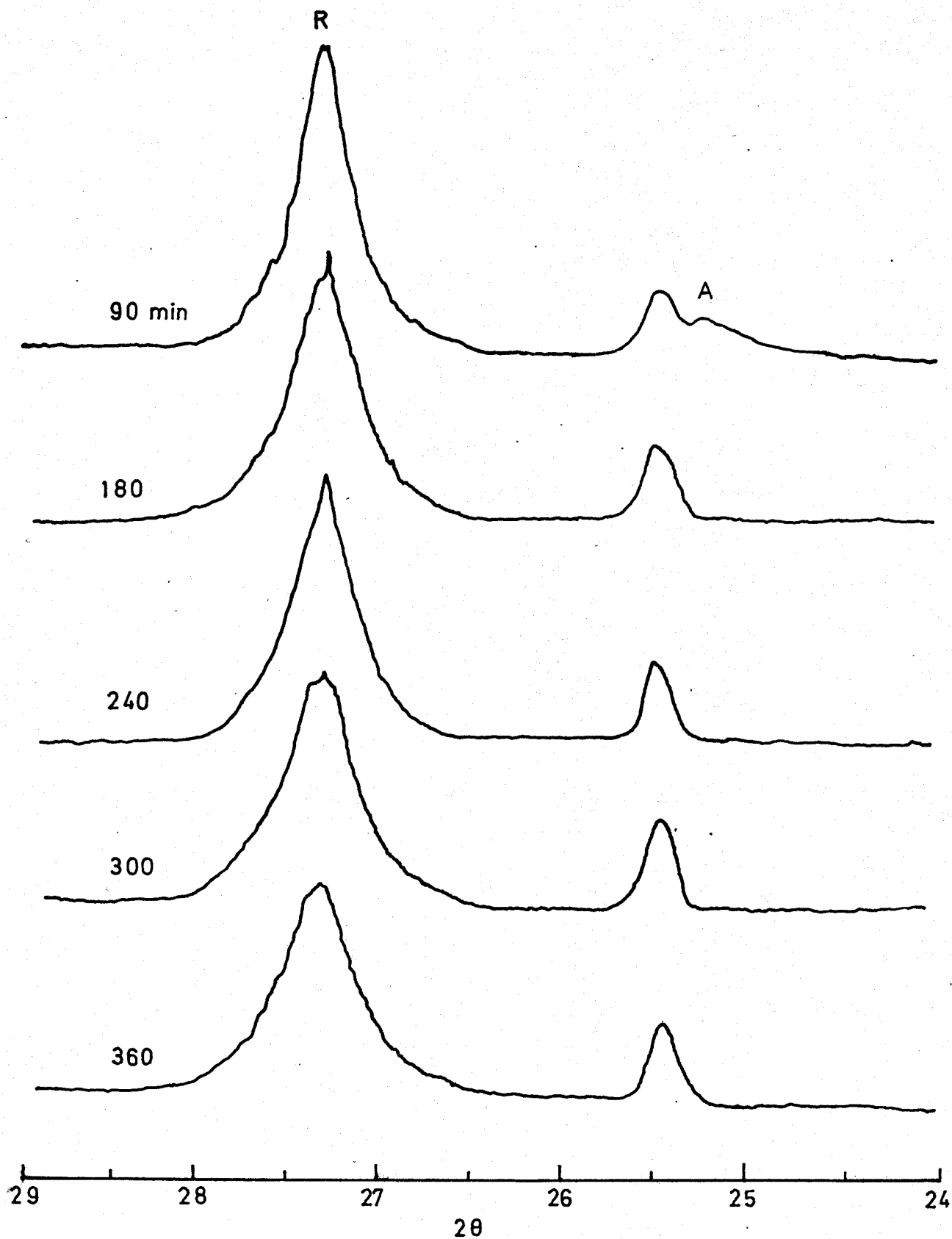
$\text{TiO}_2\text{-P-25}$ 

Fig. 28. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ molida 90, 180, 240, 300 y 360 minutos .

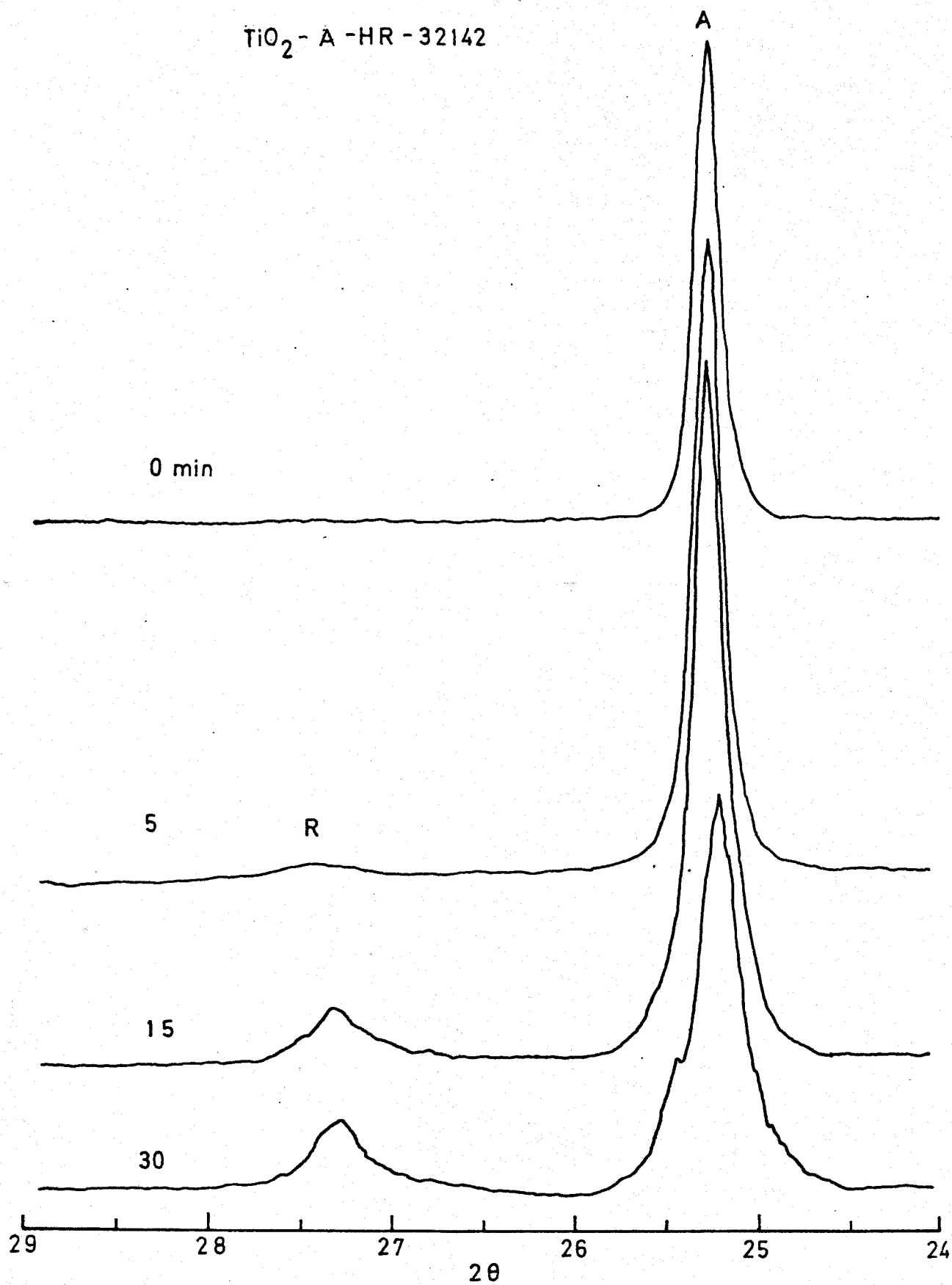


Fig. 29. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra TiO_2 -A-HR original y molida 5, 15 y 30 minutos .

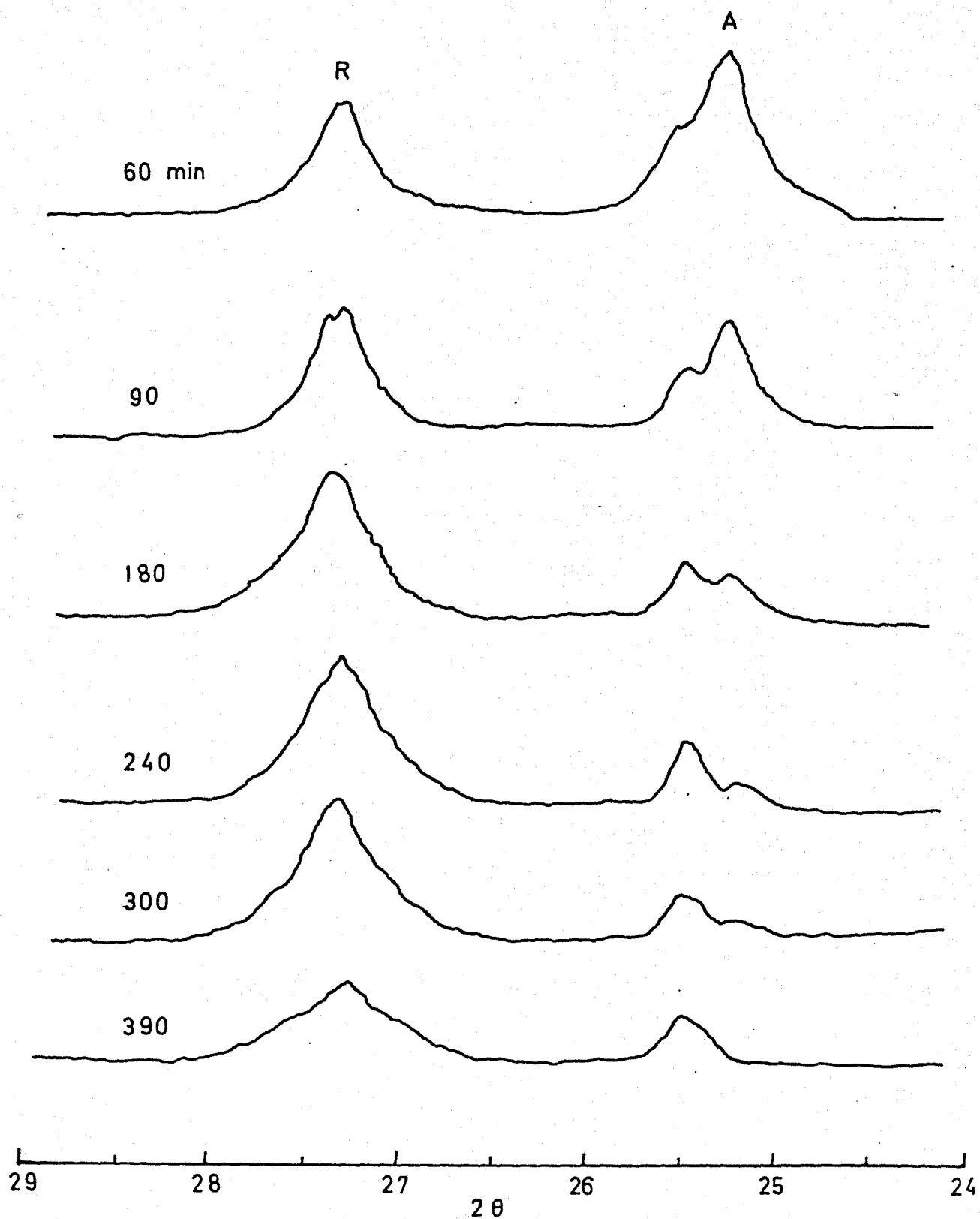
TiO_2 - A - HR - 32142

Fig. 30. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra TiO_2 -A-HR molida 60, 90, 180, 240, 300 y 390 minutos .

TABLA XVIII

Intensidades relativas I_A/I_R de los máximos de difracción de rayos X de la Anatasa y Rutilo, así como la fracción de Rutilo y Anatasa normalizada presente en la muestra de TiO_2 -P-25 .

Tiempo de molienda(min)	I_A/I_R	x_R	x_A/x_{A0}
0	2.04	0.52	1.00
5	1.59	0.58	0.87
15	1.32	0.62	0.79
30	0.66	0.77	0.48
60	0.19	0.92	0.17
90	0.03	0.99	0.02
180	0.00	1.00	0.00
240	0.00	1.00	0.00
300	0.00	1.00	0.00
360	0.00	1.00	0.00

TABLA XIX

Intensidades relativas I_A/I_R de los máximos de difracción de rayos X de la Anatasa y Rutilo, así como el valor de la fracción de Rutilo y Anatasa presente en la muestra de TiO_2 -A-HR-32142 .

Tiempo de molienda (min)	I_A/I_R	x_R	x_A
0	∞	0.00	1.00
5	70.72	0.03	0.97
15	13.63	0.14	0.86
30	6.47	0.25	0.75
60	1.82	0.54	0.46
90	0.76	0.74	0.26
180	0.13	0.94	0.06
240	0.02	0.99	0.01
300	0.04	0.98	0.02
390	0.00	1.00	0.00

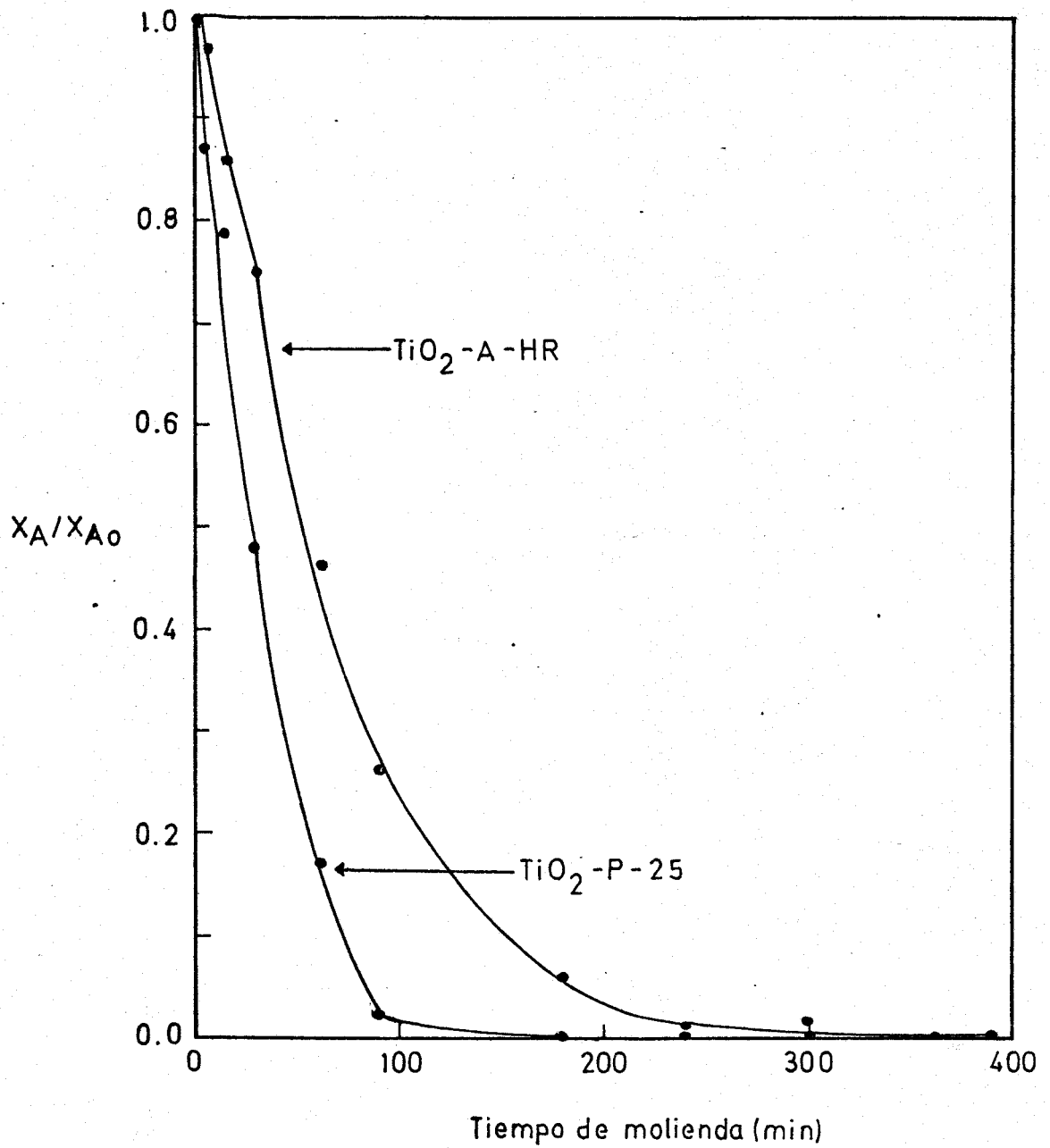


Fig. 31. - Fracción de anatasa en función del tiempo de molienda de las muestras de TiO_2 .

a partir de 60 minutos de molienda, si bien el grado de cristalinidad es tan pobre que no le permite realizar su análisis cuantitativo.

Por otra parte, la fig. 31 señala que la anatasa de la muestra de $\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$ es más estable que la de $\text{TiO}_2\text{-P-25}$. La comparación de estos resultados con los incluidos en la sección III.2.2 pone de manifiesto que la muestra de anatasa más estable con respecto a su transformación en rutilo por tratamiento térmico es tambien la que presenta una mayor estabilidad cuando se somete a una prolongada molienda en un molino de bolas. Ello parece indicar la existencia de cierta analogía entre los mecanismos de transformación de fase anatasa-rutilo durante el tratamiento térmico y mecánico. En consecuencia esta reacción mecanoquímica podría iniciarse en la interfase, explicándose así la mayor reactividad de la muestra de mayor superficie específica. Hay que tener en cuenta, además, que la muestra de $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ posee las dos fases : anatasa y rutilo, por lo que podría tener un mayor número de sitios de nucleación de rutilo que acelerarían el proceso de transformación.

Con objeto de profundizar en el conocimiento del mecanismo de la transformación polimórfica anatasa-rutilo inducida por la molienda, se ha considerado de interés estudiar la influencia ejercida en dicha reacción por los mismos aditivos cuyos efectos en la transformación térmica se han estudiado en la sección III.2.2. Para ello se han sometido las muestras preparadas del modo indicado en la sección III.2.1 a diversos tiempos de molienda y se han registrado los diagramas de difracción de rayos X que se recogen en las figs. 32 a 34. A partir de ellos se han calculado los valores de I_A/I_R correspondientes y a partir de estos los valores de x_R que se incluyen en las tablas XX y XXI y que se representan gráficamente en función del tiempo de molienda en la fig. 35.

Los resultados incluidos en la fig. 35 indican que el LiF

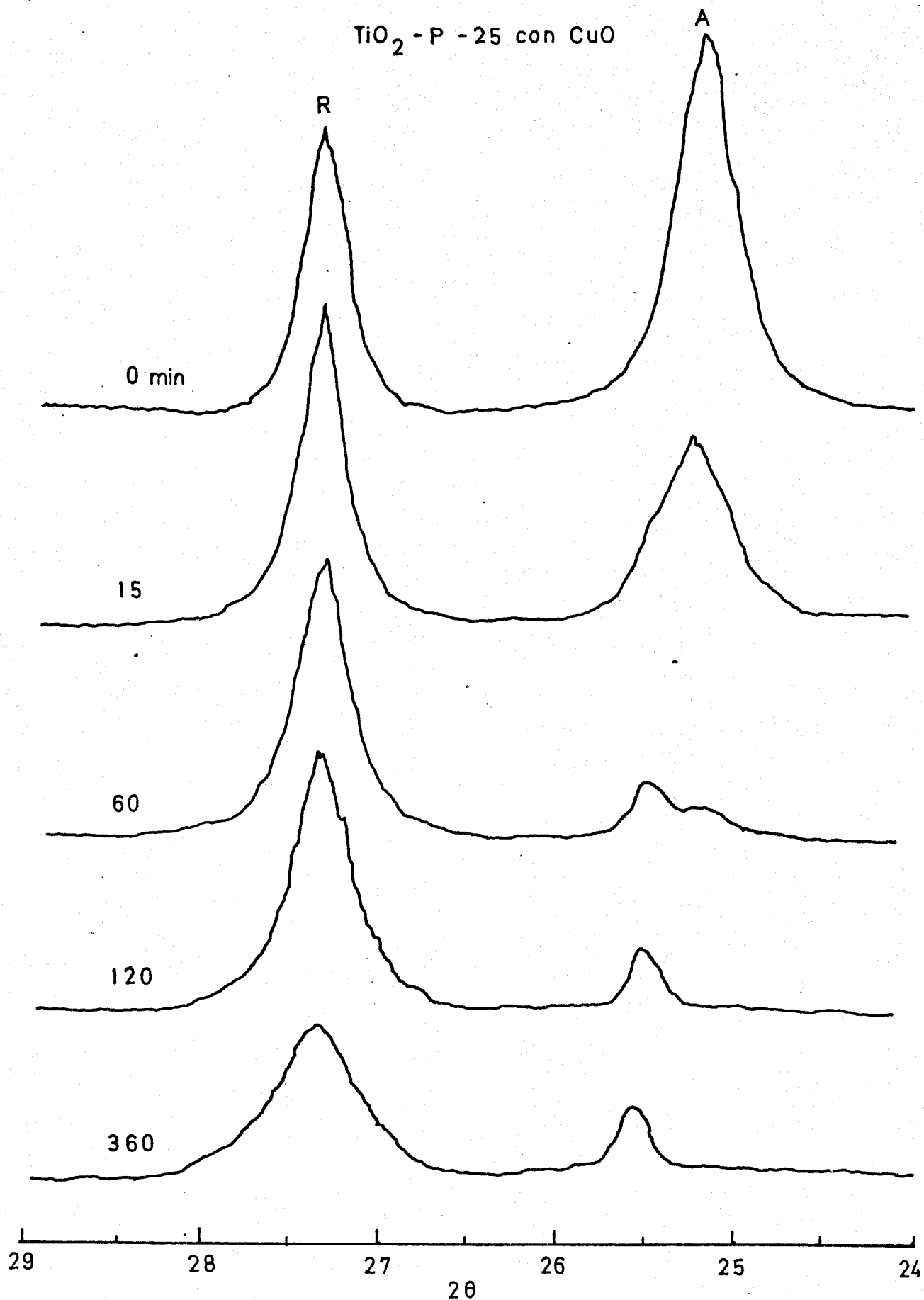


Fig. 32. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra TiO_2 -P-25 con CuO original y molida 15, 60, 120 y 360 minutos .

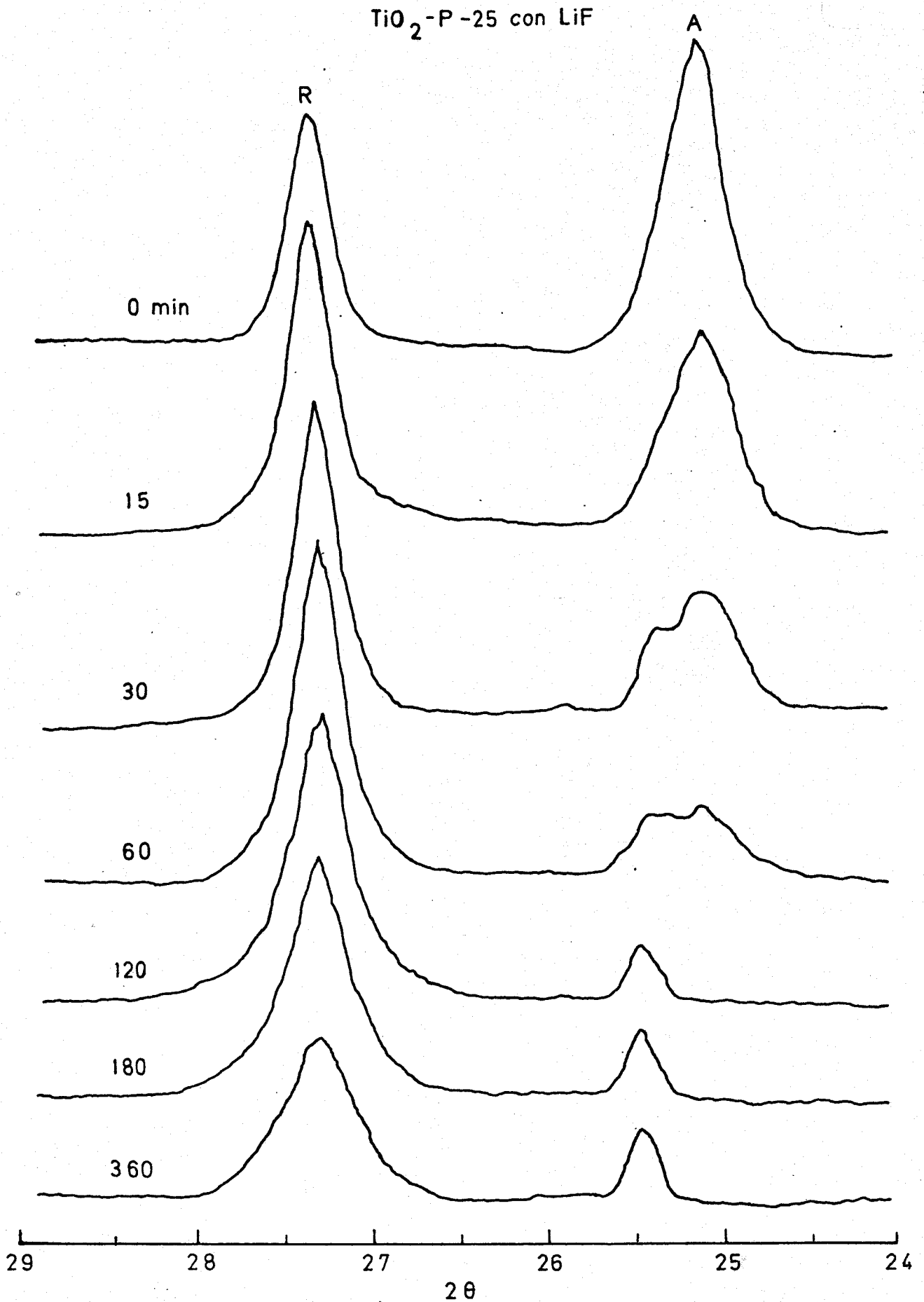


Fig. 33. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra TiO_2 -P-25 con LiF original y molida 15, 30, 60, 120, 180 y 360 minutos .

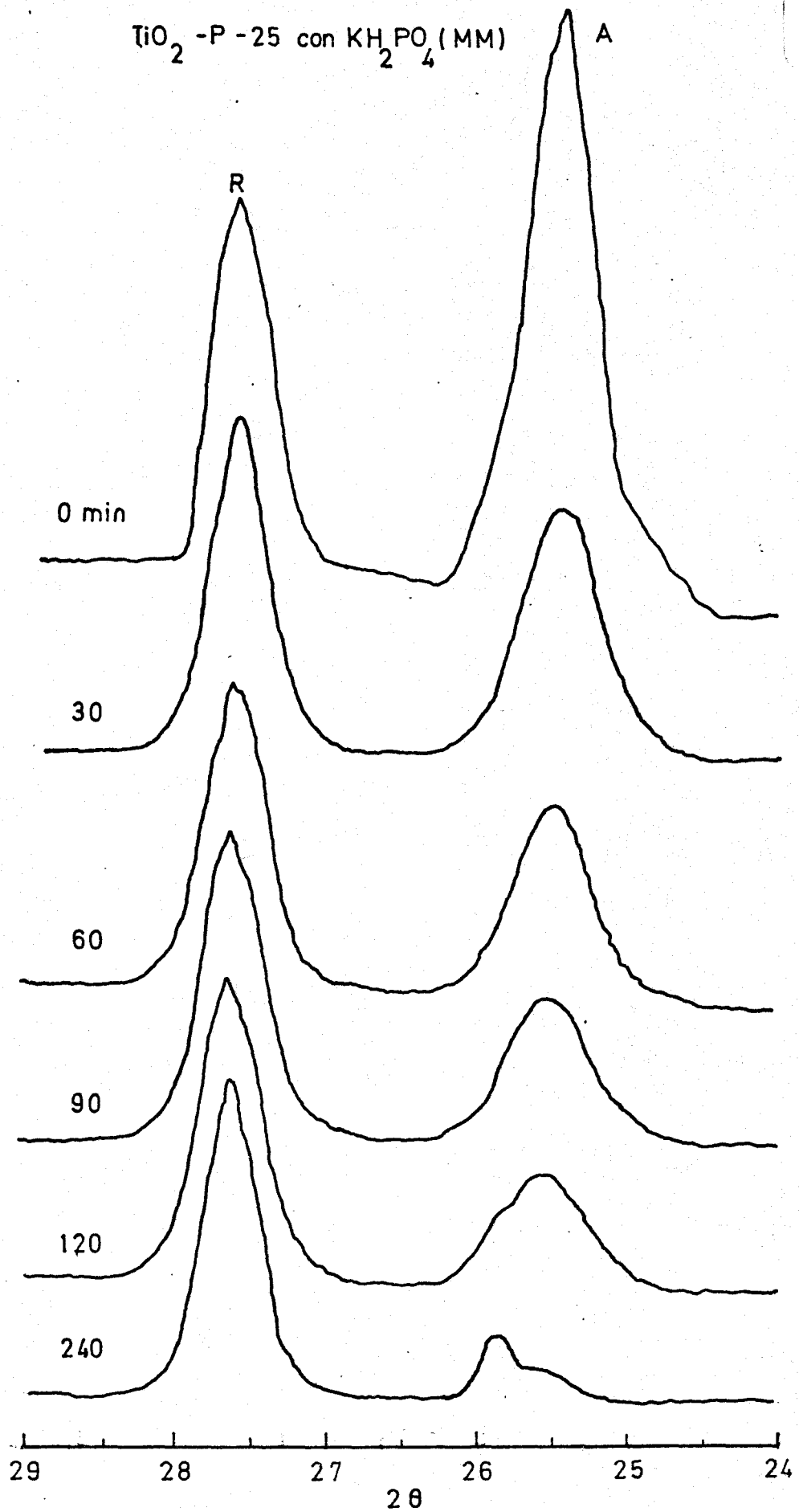


Fig. 34. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra TiO_2 -P-25 con KH_2PO_4 (MM) original y molida 30, 60, 90, 120 y 240 min .

TABLA XX

Intensidades relativas I_A/I_R de los máximos de difracción de rayos X de la Anatasa y Rutilo, así como el valor de la fracción del Rutilo presente en las muestras de TiO_2 con distintos aditivos.

Tiempo molienda	CuO(HI)		LiF(HI)		LiF(MM)	
	I_A/I_R	x_R	I_A/I_R	x_R	I_A/I_R	x_R
0	1.94	0.53	1.97	0.52	1.90	0.53
15	0.77	0.74	0.85	0.72	0.84	0.72
30	—	—	0.63	0.78	0.62	0.78
60	0.13	0.94	0.25	0.90	0.24	0.90
120	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00
180	—	—	0.00	1.00	0.00	1.00
360	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00

TABLA XXI

Intensidades relativas I_A/I_R de los máximos de difracción de rayos X de la Anatasa y Rutilo, así como el valor de la fracción del Rutilo presente en las muestras de TiO_2 -P-25 con KH_2PO_4 .

Tiempo molienda min	Ad.4.9%		MM.0.8%		MM.6%	
	I_A/I_R	x_R	I_A/I_R	x_R	I_A/I_R	x_R
0	1.79	0.55	1.91	0.53	1.90	0.53
30	1.07	0.67	1.04	0.68	1.10	0.66
60	0.80	0.73	—	—	0.76	0.74
90	—	—	0.52	0.81	0.52	0.81
120	—	—	—	—	0.45	0.83
240	0.09	0.96	0.04	0.98	—	—

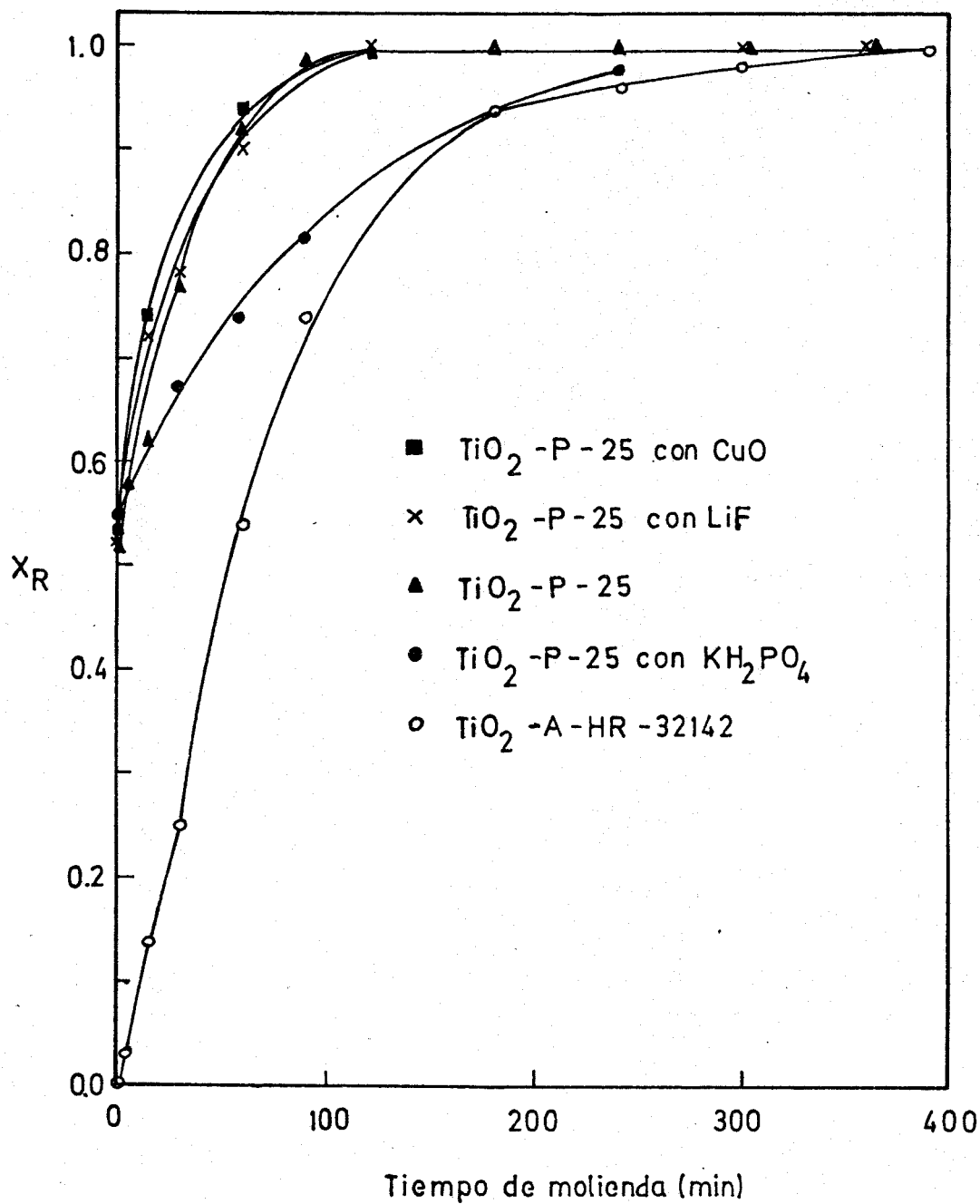


Fig. 35. - Fracción de rutilo en función del tiempo de molienda de las muestras de TiO_2 .

y CuO aceleran la transformación de fase. No obstante la influencia ejercida por el CuO es mayor que la del LiF, que solo afecta a la etapa inicial de la transformación polimórfica, contrariamente a lo observado en la transformación térmica. Este comportamiento parece indicar que como consecuencia de la energía mecánica aportada al sólido durante la molienda, el LiF y el CuO forman una disolución sólida con el TiO_2 de modo análogo a lo que ocurre al calentar a temperaturas elevadas, favoreciendo así la movilidad iónica en el subretículo aniónico y, por tanto, la transformación polimórfica.

El hecho de que el CuO sea un aditivo más efectivo que el LiF en la transformación mecanoquímica de la anatasa en rutilo podría explicarse considerando que la formación de la solución sólida de dicho óxido solo implicaría la difusión de iones Cu^{2+} del subretículo catiónico del CuO al del TiO_2 . Por otra parte debido al efecto Jahn-Teller se facilitaría al Cu^{2+} la adopción de la coordinación octaédrica distorsionada propia del titanio en el TiO_2 . La sustitución de iones F^- en el subretículo aniónico de este óxido implicaría, en cambio, una distorsión del mismo (35) como consecuencia de la alta electronegatividad del F^- , dificultando así la reacción mecanoquímica.

Esta interpretación es análoga a la alcanzada por Lin y colaboradores (101) estudiando la preparación de ferritas mediante reacciones mecanoquímicas en un molino de bolas. Estos autores han observado, que si se muele una mezcla de Fe_2O_3 y NiO en la proporción molar 1:1, se obtiene la correspondiente ferrita de níquel con un rendimiento cuantitativo al cabo de 15 minutos de molienda. La coordinación del Ni^{2+} y Fe^{3+} en este compuesto es la misma que en los óxidos originales. En cambio, según estos autores (101) no se puede obtener la ferrita de zinc por el mismo procedimiento por ser la coordinación del Zn^{2+} en dicho compuesto diferente de la que presenta en el ZnO. Ambas ferritas pueden obtenerse, sin embargo calen

tando a 1000°C una mezcla de óxidos en las proporciones adecuadas.

En lo que respecta a la influencia del H_2PO_4^- en la transformación de la anatasa en rutilo como consecuencia de la molienda, los resultados incluidos en la fig. 35 ponen claramente de manifiesto que su efecto inhibitor es considerablemente más marcado que el efecto promotor ejercido por el CuO . Ello podría explicarse teniendo en cuenta las conclusiones analizadas en la sección III.2.2 en relación con el mecanismo de interacción de ambos aditivos en la transformación térmica. Si se admite que el H_2PO_4^- permanece quimiadsorbido sobre la superficie del TiO_2 y actúa dificultando la movilidad iónica en la interfase, es comprensible que su efecto sea análogo al observado en la transformación térmica ya que no se requiere la formación previa de una disolución sólida.

Sin embargo es necesario indicar que contrariamente a lo que ocurre en la transformación térmica de la anatasa, la acción inhibitoria del H_2PO_4^- es independiente del método empleado para incorporar el aditivo a la muestra. Este comportamiento parece indicar que el KH_2PO_4 añadido por mezcla mecánica seca se quimiadsorbe sobre la superficie del TiO_2 durante la molienda de la muestra, probablemente a través de la disolución previa en agua absorbida de la atmósfera. Desgraciadamente no es posible poner esto de manifiesto a partir de diagramas de DTG, debido a que los picos correspondientes al agua fuertemente retenida desaparecen como consecuencia de la molienda, incluso en ausencia de fosfato, según se observa en los diagramas de DTG de la fig. 36.

En resumen, de los resultados incluidos en las secciones III.2.2 y III.2.3, parece deducirse que la influencia de los aditivos, ya sean promotores o inhibidores, sobre la transformación mecanoquímica de la anatasa en rutilo tiene lugar a través de un mecanismo análogo al de la transformación térmica. No conocemos ningún

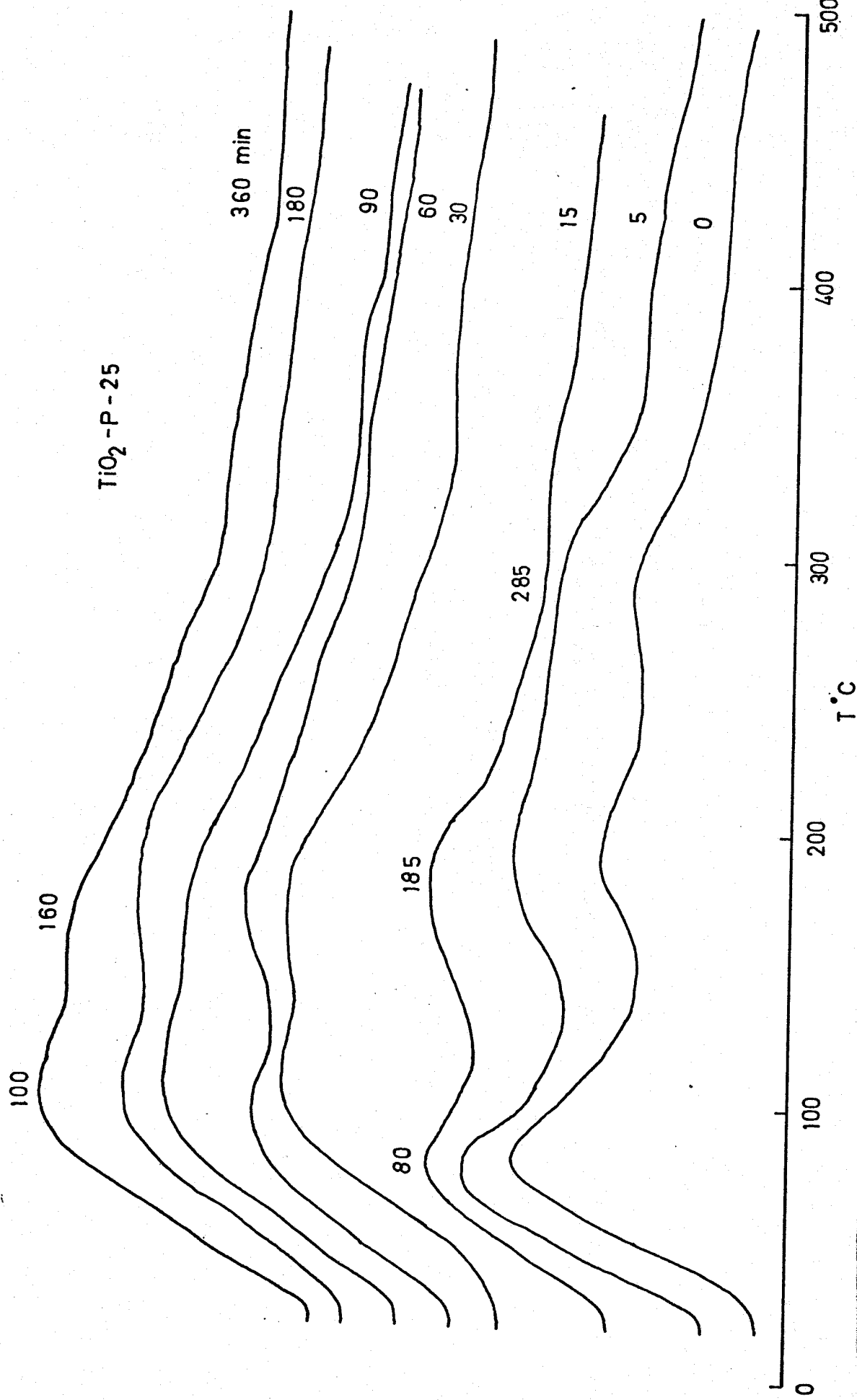


Fig. 36. - DTG de las muestras de TiO_2 -P-25 original y molida 5, 15, 30, 60, 90, 180 y 360 minutos.

estudio anterior en la bibliografía dirigido a determinar la influen
cia ejercida por los aditivos en reacciones mecanoquímicas. Los re
sultados aportados en la presente memoria indican que la investiga
ción dirigida en este sentido podría ser de interés en numerosas
reacciones en la industria cerámica.

III.3 Influencia de la molienda en la textura del TiO_2

Es bien conocido que la mayoría de las reacciones que tienen lugar durante los procesos cerámicos se llevan a cabo en la interfase de reactivos sólidos y por consiguiente su velocidad puede ser notablemente influida por características tales como la superficie específica o la rugosidad superficial de las muestras. Por eso se ha considerado de interés estudiar la influencia, que la molienda del TiO_2 puro y con diversos aditivos, ejerce sobre las propiedades superficiales de este compuesto, que como se sabe, es utilizado como materia prima en la elaboración de numerosos materiales cerámicos, entre los que podrían citarse los titanatos de bario y estroncio (102-111) de amplio uso en la industria electrónica.

III.3.1 Medida de la superficie específica

Las representaciones de BET correspondientes a las muestras de TiO_2 -P-25 y TiO_2 -A-HR-32142 originales y molidas a diferentes tiempos de molienda se incluyen en las figs. 37 y 38. Las representaciones correspondientes a la muestra TiO_2 -P-25 con CuO y LiF como aditivo sometidas a distintos tiempos de molienda se incluyen en las figs. 39 y 40. A partir de dichas representaciones gráficas se han obtenido los valores de la superficie específica, que se incluyen en la tabla XXII y que se representan gráficamente frente al tiempo de molienda en la fig. 41.

Los resultados incluidos en la fig. 41 ponen de manifiesto que la superficie específica no aumenta monótonamente con el tiempo de molienda. Así, en el caso de la serie de muestras de TiO_2 -P-25 disminuye considerablemente, mientras que la anatasa de TiO_2 -A-HR-32142 aumenta al principio de la molienda para disminuir luego, pasando a través de dos máximos sucesivos cuando el tiempo de molienda es superior a 200 minutos. Comportamientos similares se han observado an

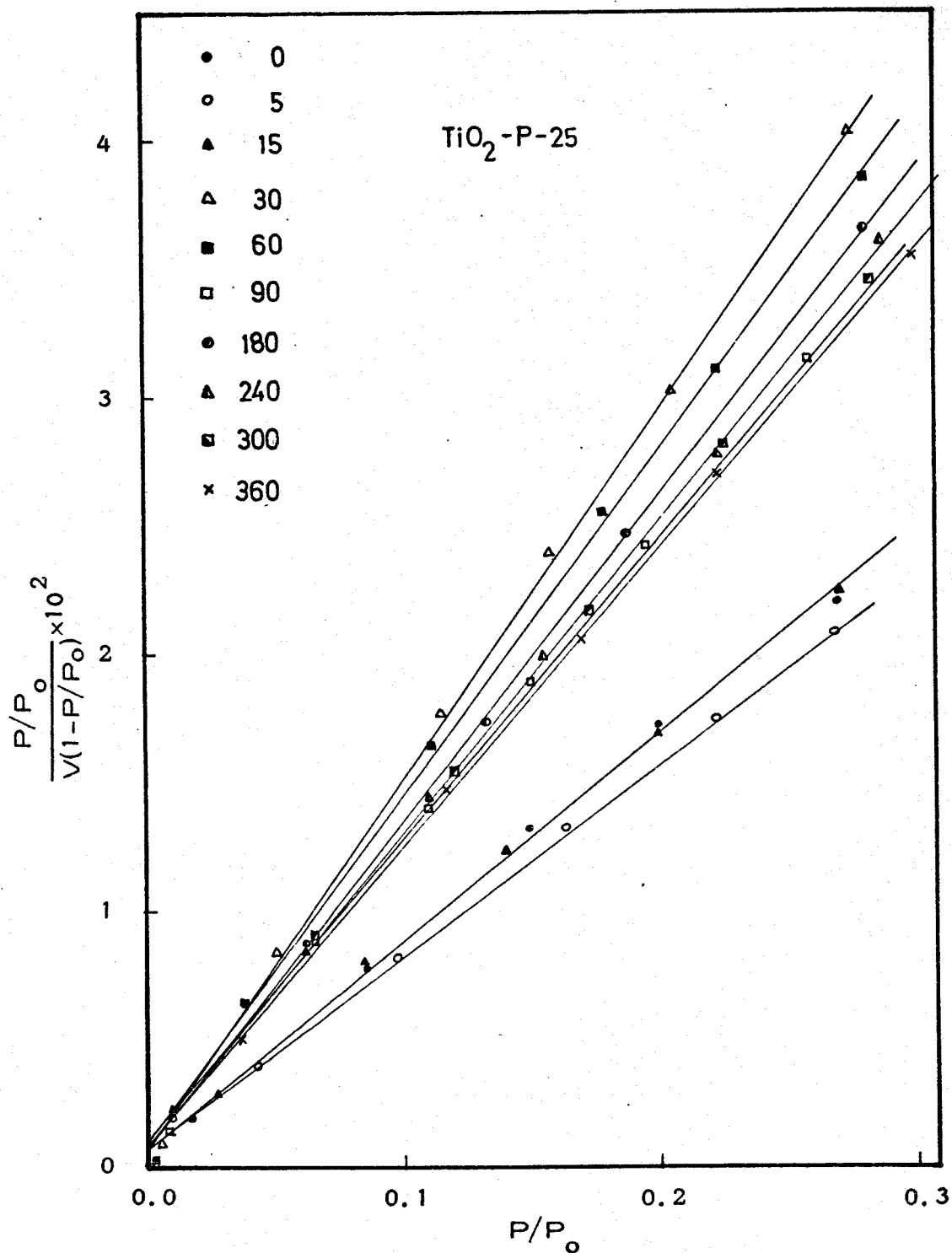


Fig. 37. - Representación BET de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ a diversos tiempos de molienda .

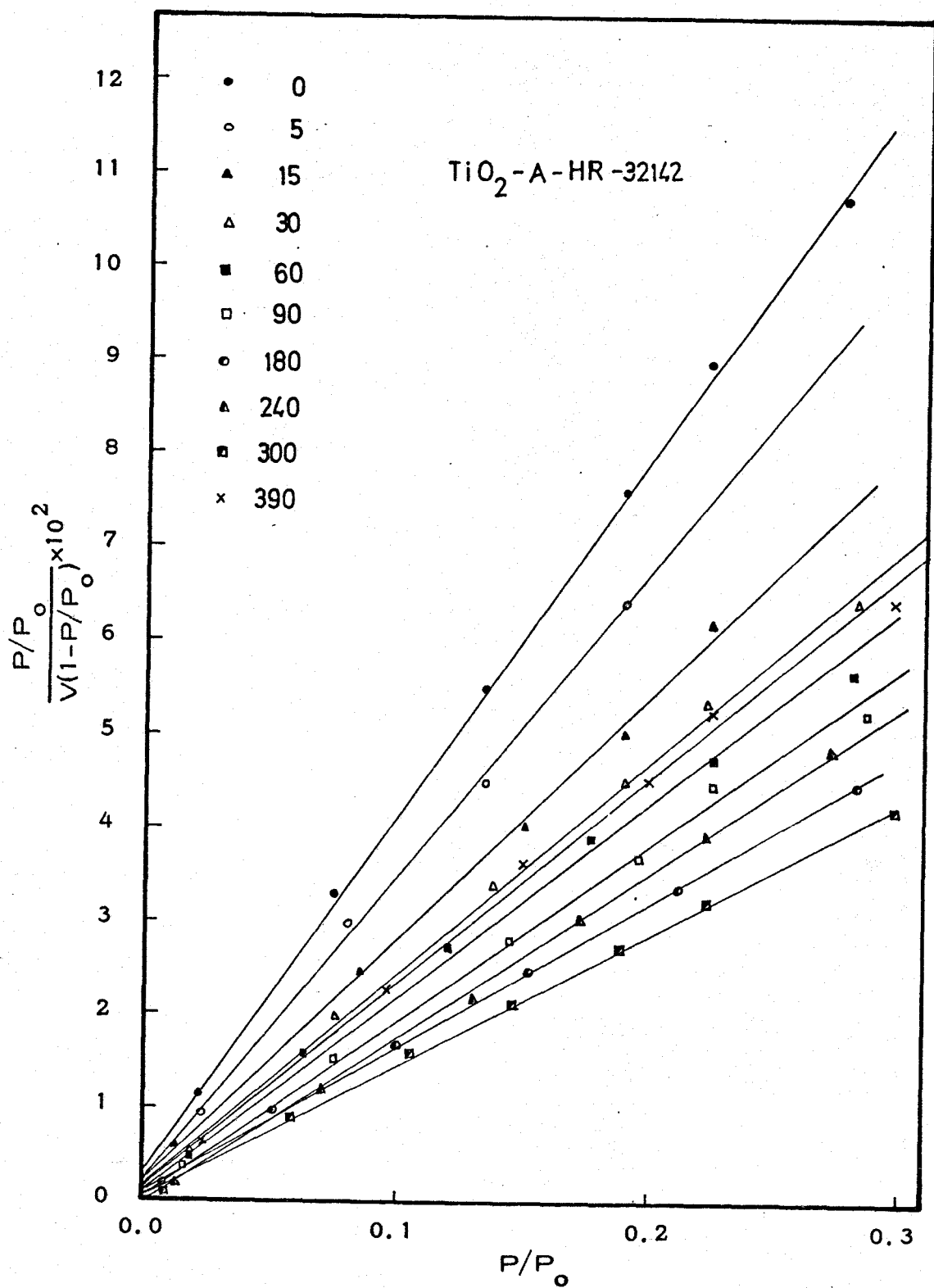


Fig. 38. - Representación BET de la muestra $\text{TiO}_2\text{-A-HR}$ a diversos tiempos de molienda .

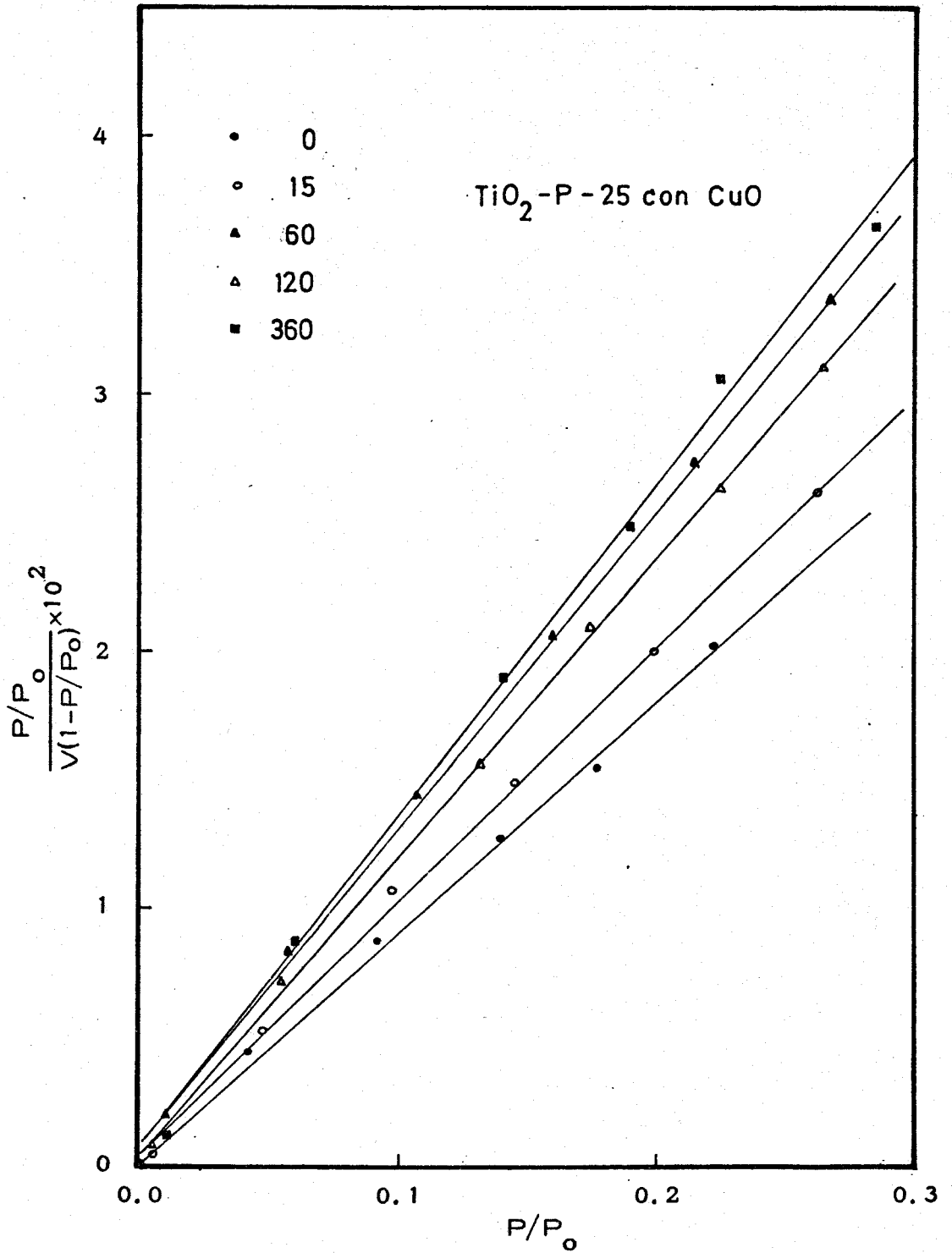


Fig. 39. - Representación BET de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ con CuO a diversos tiempos de molienda .

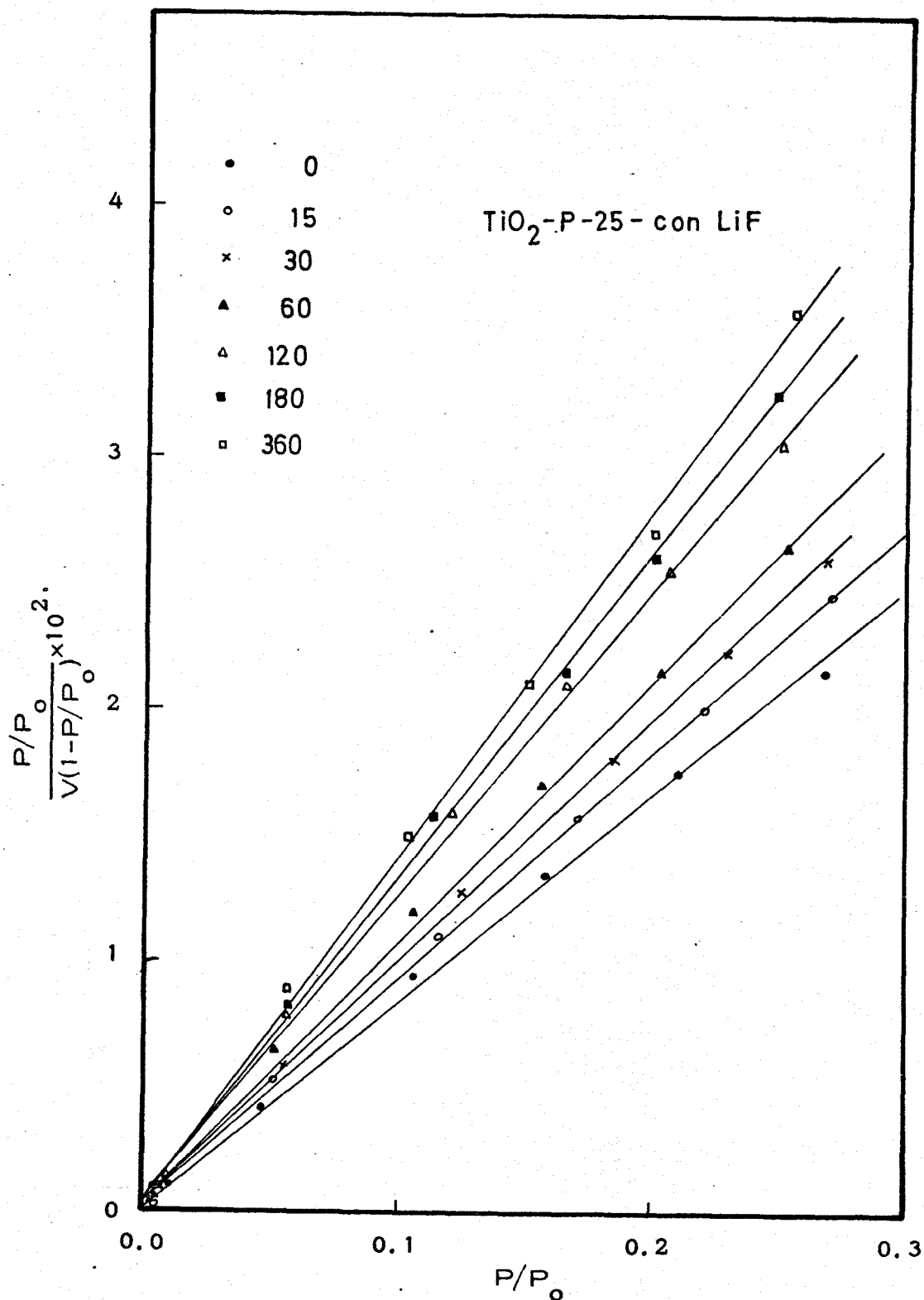


Fig. 40. - Representación BET de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ con LiF a diversos tiempos de molienda .

TABLA XXII

Superficie específica (BET) del TiO_2 -P-25 con y sin aditivos, así como del TiO_2 -A-HR-32142 a distintos tiempos de molienda.

Tiempo de molienda	TiO_2 -P-25	TiO_2 -P-25 con CuO	TiO_2 -P-25 con LiF	TiO_2 -A-HR
0	53.7	51.4	53.7	11.5
5	56.3	—	—	13.7
15	52.6	44.1	48.6	17.2
30	30.2	—	45.8	19.5
60	31.7	35.1	41.7	21.9
90	36.1	—	—	24.5
120	—	37.7	35.9	—
180	34.1	—	33.3	28.2
240	35.4	—	—	24.9
300	36.3	—	—	31.1
360	37.0	34.4	31.7	—
390	—	—	—	20.5

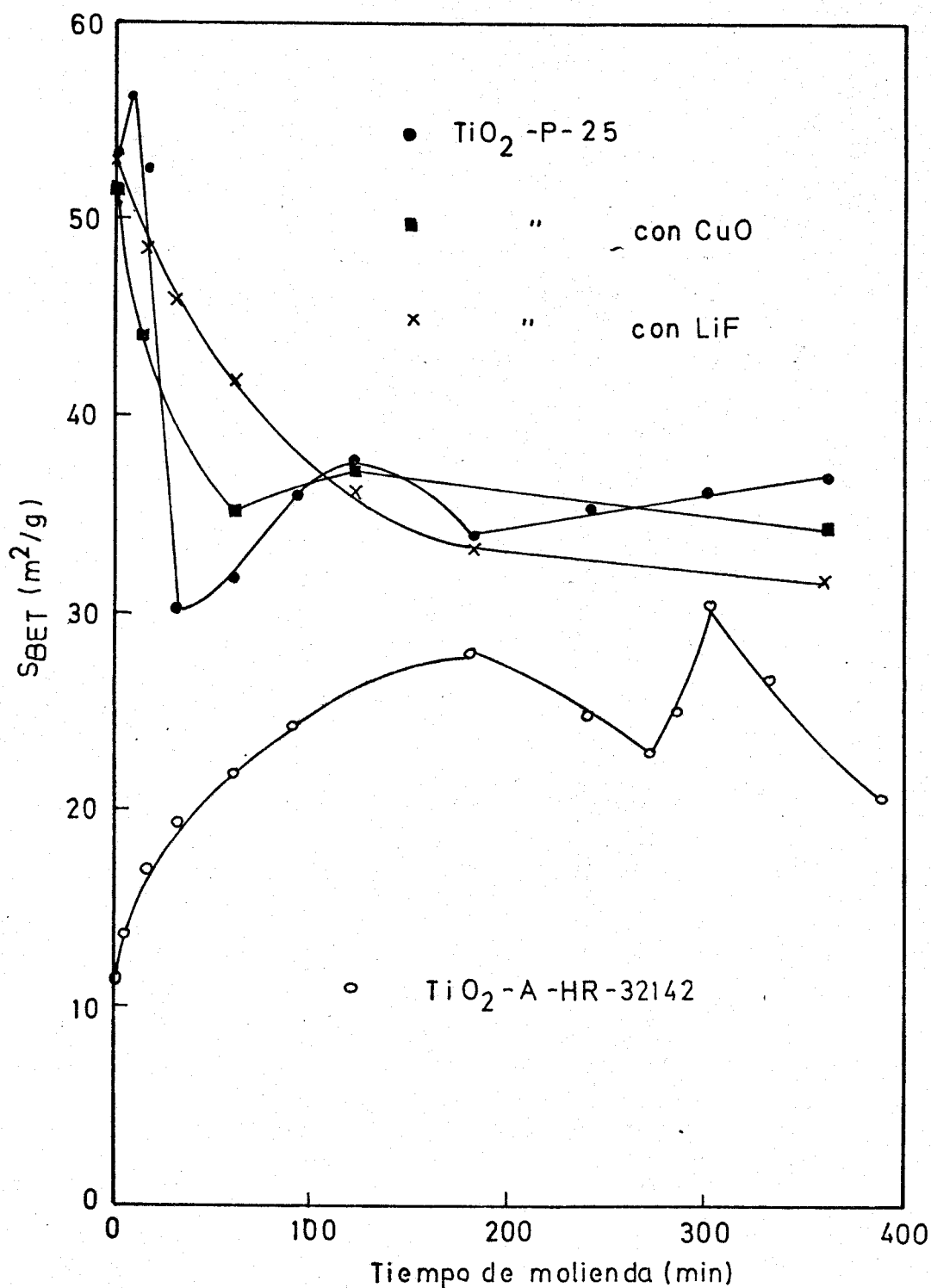


Fig. 41. - Variación de la S_{BET} en función del tiempo de molienda de las muestras de TiO_2 -P-25 con y sin aditivos y de TiO_2 -A-HR-32142 .

teriormente en la bibliografía y pueden comprenderse si se tiene en cuenta (112-116) que durante la molienda pueden actuar dos procesos diferentes, uno de disminución del tamaño de partículas por rotura de las mismas, seguida de un redondeamiento y allanamiento de la superficie de estas, y otro de reagregación responsable de la disminución de la superficie específica. Según Gregg (115) la reagregación es motivada por la soldadura en frío de los granos durante la molienda, lo cual se favorece al disminuir el tamaño de partículas y al aumentar la concentración de microtensiones.

El hecho de que el $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ sufra una brusca disminución de la superficie específica al iniciarse la molienda, mientras que la anatasa $\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$ experimenta un aumento de este parámetro cuando se somete a un tratamiento análogo, puede interpretarse, de acuerdo con las consideraciones anteriores, en función de la mayor superficie específica y, por tanto, menor tamaño de partículas de la primera muestra. La transformación de fase anatasa-rutilo, que empieza a observarse desde el comienzo del tratamiento mecánico debe aumentar la movilidad iónica en el retículo del TiO_2 y, de acuerdo con el efecto Hedwall, facilitar el proceso de reagregación de las partículas.

El aumento de la superficie específica que experimenta la muestra de $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ al cabo de 60 minutos de molienda, en que la transformación de anatasa-rutilo es virtualmente completa, podría atribuirse a la disminución del tamaño de partículas del rutilo formada. En cuanto a la disminución posterior observada al prolongar el tiempo de molienda podría estar relacionado con la recristalización de dicha especie como consecuencia de la eliminación de la energía almacenada en forma de microtensiones. De modo análogo podrían interpretarse los sucesivos máximos y mínimos observados en la representación gráfica de la superficie específica de la anatasa del $\text{TiO}_2\text{-A-HR}$ en función del tiempo de molienda, fig. 41.

Hay que señalar, sin embargo, que la variación de superficie específica podría estar relacionada, en parte, con la variación de la porosidad superficial, mas bien que con un cambio real del tamaño de partículas. Es necesario, por consiguiente, estudiar la influencia ejercida por la molienda en la distribución del volumen de poros del TiO_2 .

III.3.2 Medida de la distribución del volumen de poros

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido de las muestras TiO_2 -P-25 original y molidas, obtenidas a presiones relativas P/P_0 inferiores a 0.6 se incluyen en la fig. 42. A partir de ellas se ha determinado los volúmenes adsorbidos absolutos a valores iguales de la presión relativa al objeto de obtener el cociente entre dicho volumen y el correspondiente a la muestra original, para obtener las correspondientes representaciones "f" incluidas en la fig. 43.

Las isothermas de adsorción correspondientes a la muestra TiO_2 -A-HR-32142 original y molidas, se incluyen en la fig. 44. Las curvas "f" calculadas empleando la muestra original como referencia se incluyen en la fig. 45.

El hecho de que las representaciones "f" deducidas en las figs. 43 y 45 sean unas líneas rectas horizontales, ponen de manifiesto, según se ha indicado en la sección II.2.4, que la distribución del volumen de poros presente en las muestras originales del TiO_2 -P-25 y TiO_2 -A-HR-32142 no se han alterado con la molienda. Ello significa que la variación de la superficie específica de las muestras citadas como consecuencia del tratamiento mecánico no se debe exclusivamente a la variación del tamaño de partículas, de acuerdo con la interpretación dada en la sección III.3.1.

Con objeto de confirmar la conclusión anterior se ha llevado

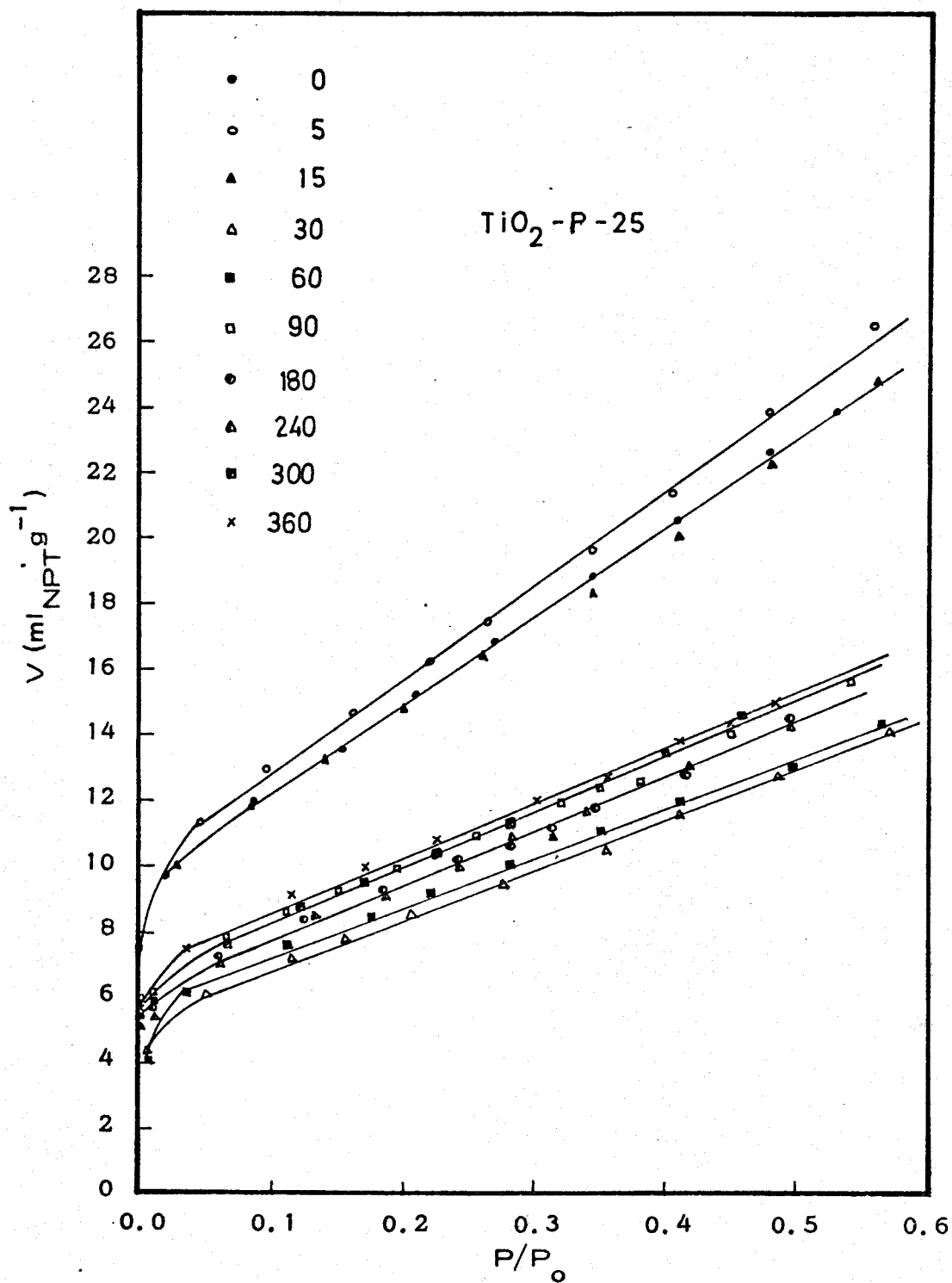


Fig. 42. - Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ a diversos tiempos de molienda .

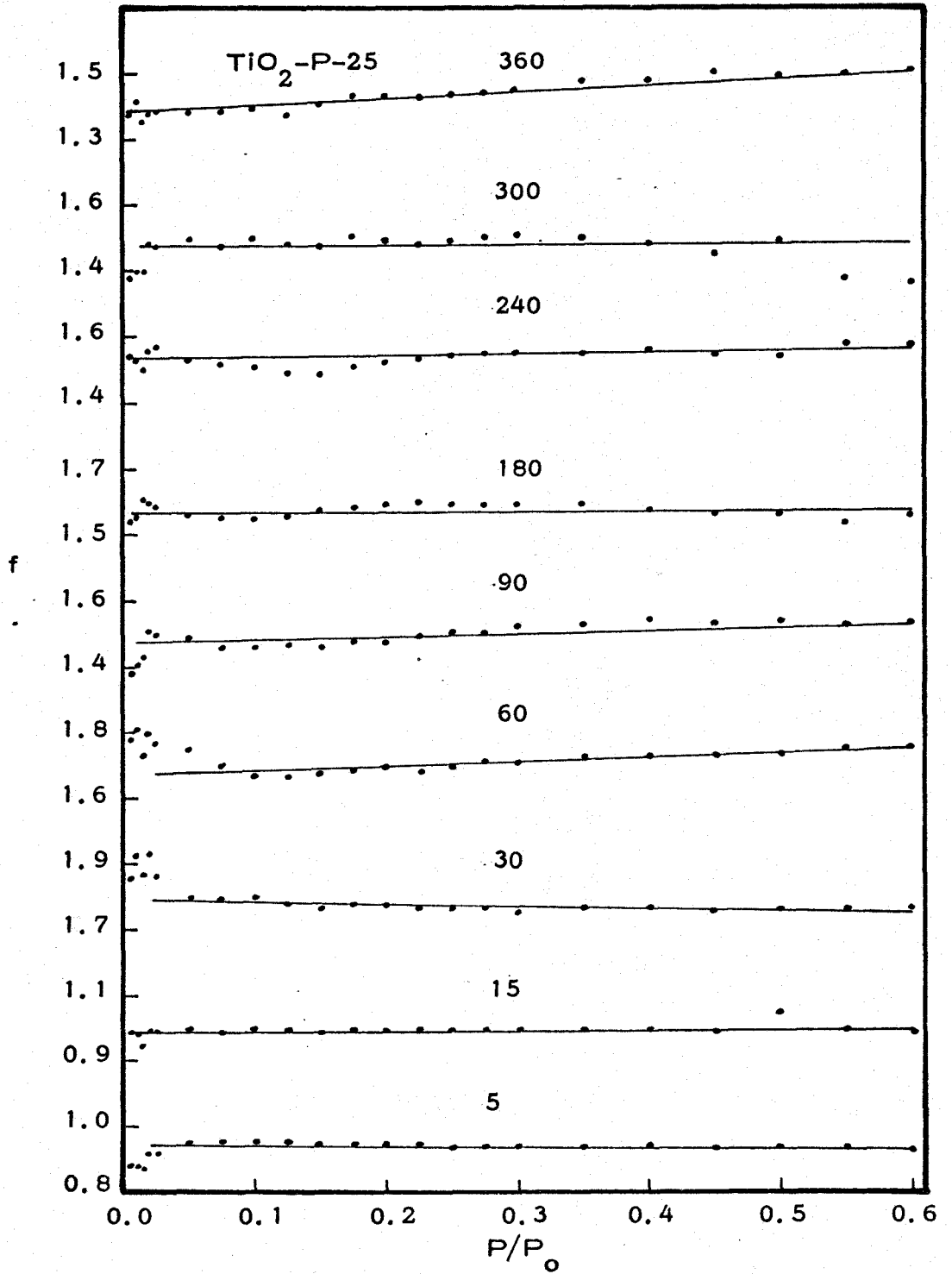


Fig. 43. - Representación "f" para la muestra de $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ a diversos tiempos de molienda .

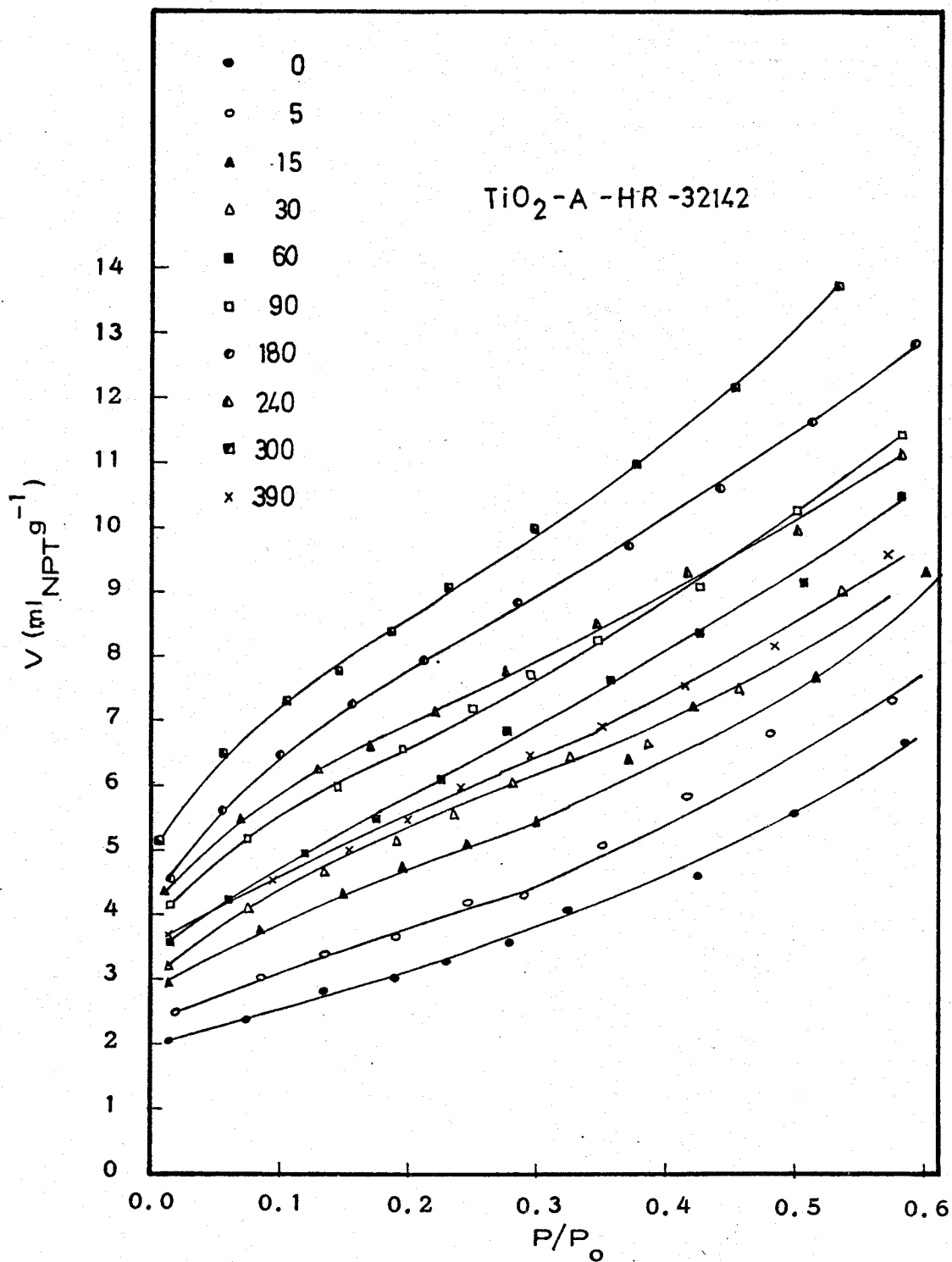


Fig. 44. - Isotherma de adsorción de N_2 a 77K de la muestra $\text{TiO}_2\text{-A-HR}$ a diversos tiempos de molienda .

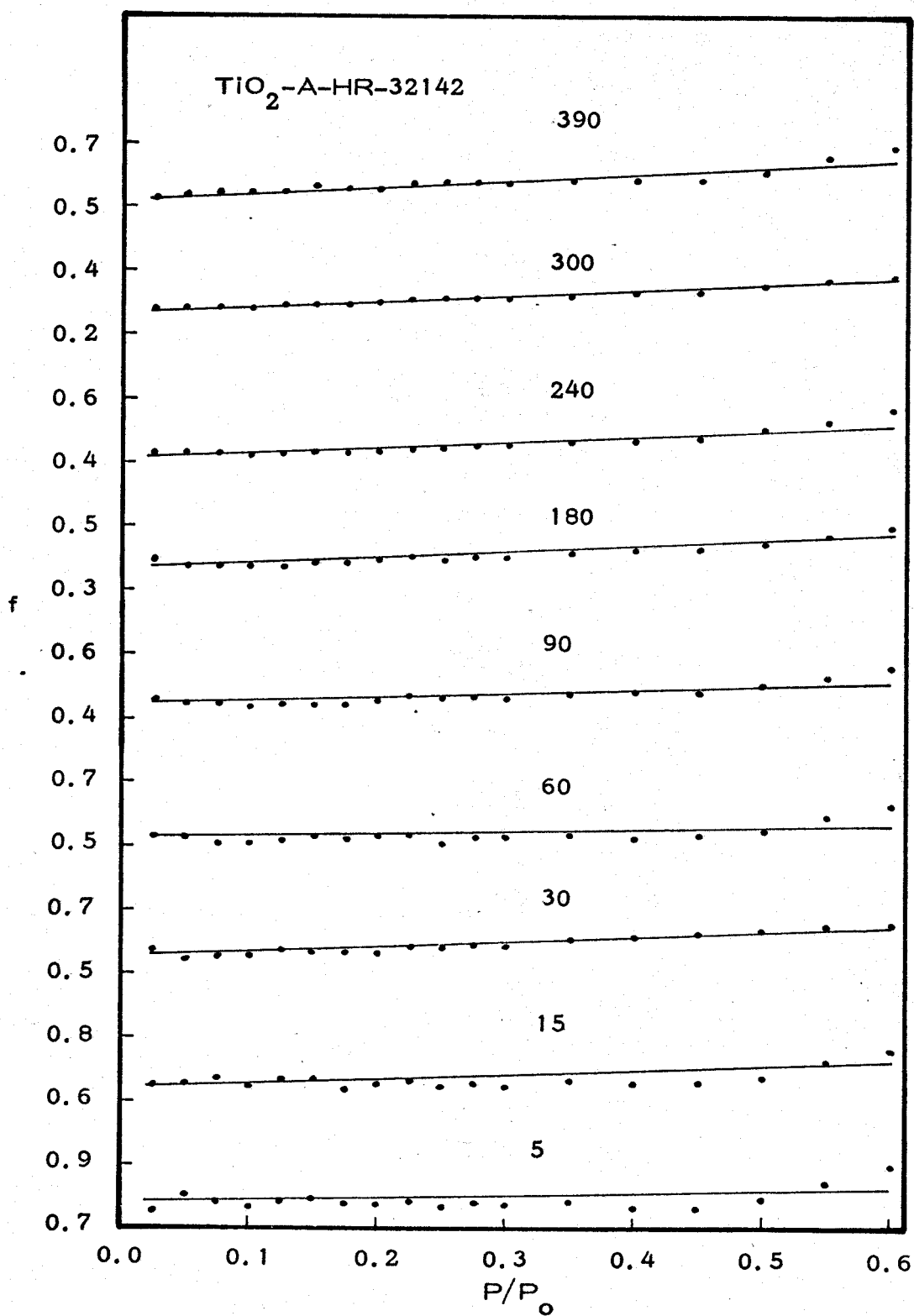


Fig. 45. - Representación "f" para la muestra $\text{TiO}_2\text{-A-HR}$ a diversos tiempos de molienda .

do a cabo un estudio detallado de la distribución del volumen de poros de la muestra de $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ molida 30 minutos, que es la que experimenta una mayor alteración de la superficie específica con respecto a la muestra sin tratar, según se observa en la fig. 41 . Los resultados obtenidos se compararon con los de la muestra original de $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ estudiada en un trabajo anterior (78). Con este objeto se ha obtenido la isoterma de adsorción-desorción de la muestra molida durante 30 minutos, que se incluye en la fig. 46 .

Los valores del volumen adsorbido tomados a diversas presiones relativas de la isoterma de desorción de la fig. 46 se representan en función del espesor t de de Boer y del parámetro α de Sing en las figs. 47 y 48 . En ellas pueden observarse que las representaciones gráficas correspondientes son líneas rectas que pasan por el origen, lo que pone de manifiesto la ausencia de poros de tamaño inferior a 15 \AA (microporos) de acuerdo con lo observado en el caso de la muestra original (78). Por otra parte, los valores de la superficie específica determinadas a partir de las representaciones de de Boer y Sing incluidas en las figs. 47 y 48 , 39.2 y $38.2 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, son algo superiores a la determinada por el método BET.

Los valores correspondientes al volumen acumulativo de poros y su contribución a la superficie específica de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ molida durante 30 minutos, determinados a partir de la isoterma de desorción de la fig. 46, se incluyen en la tabla XXIII en función del diámetro de poros. Como puede observarse la superficie acumulative así determinada se compara favorablemente con las calculadas a partir de las figs. 47 y 48 .

La representación gráfica de la distribución del tamaño de poros, obtenidos a partir de los datos de la tabla XXIII, se incluyen en la fig. 49 en la que se compara con la representación correspondiente obtenida en la referencia (78) para la muestra no sometida a

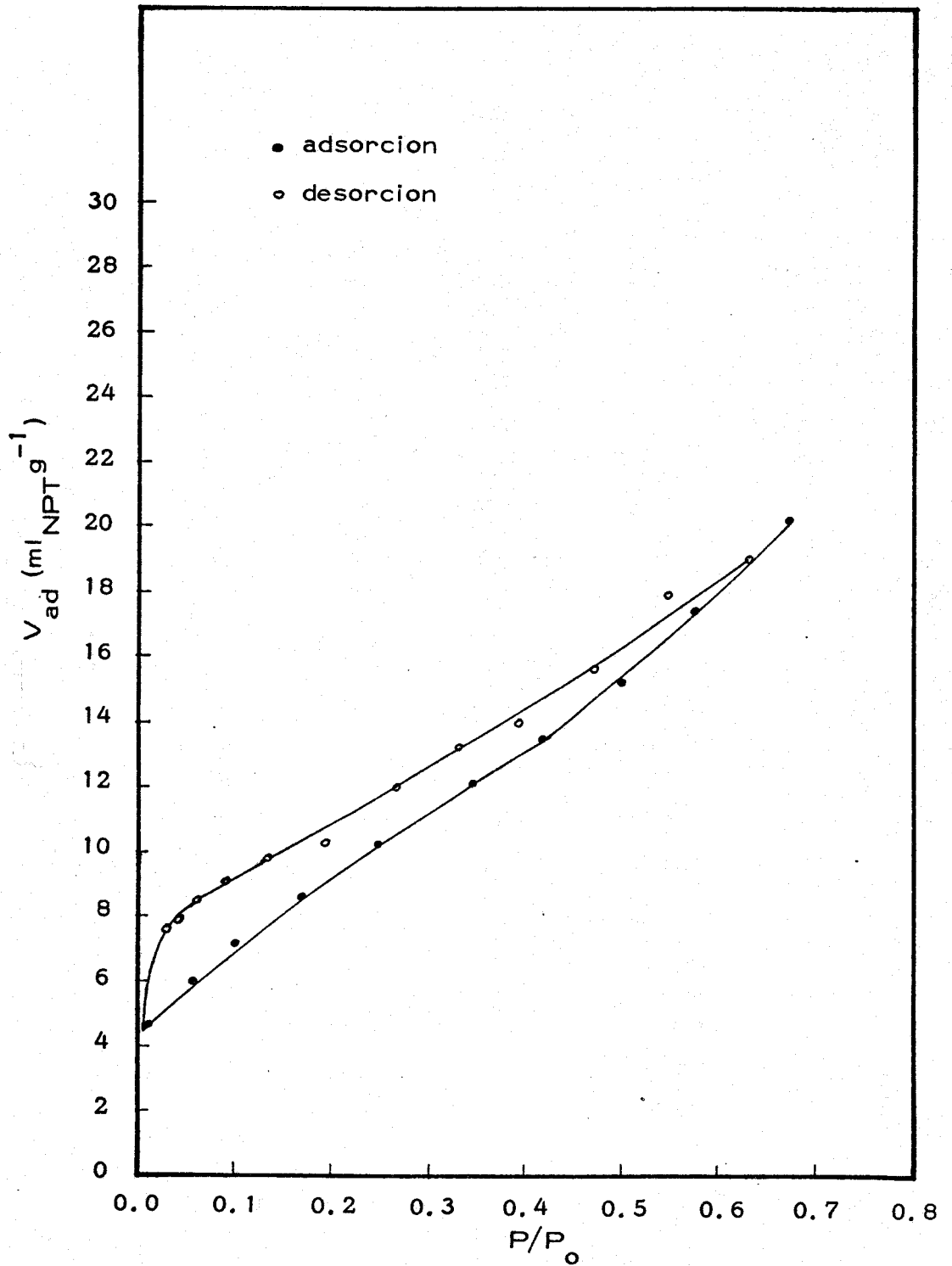


Fig. 46. - Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la muestra TiO_2 -P-25 molida 30 minutos .

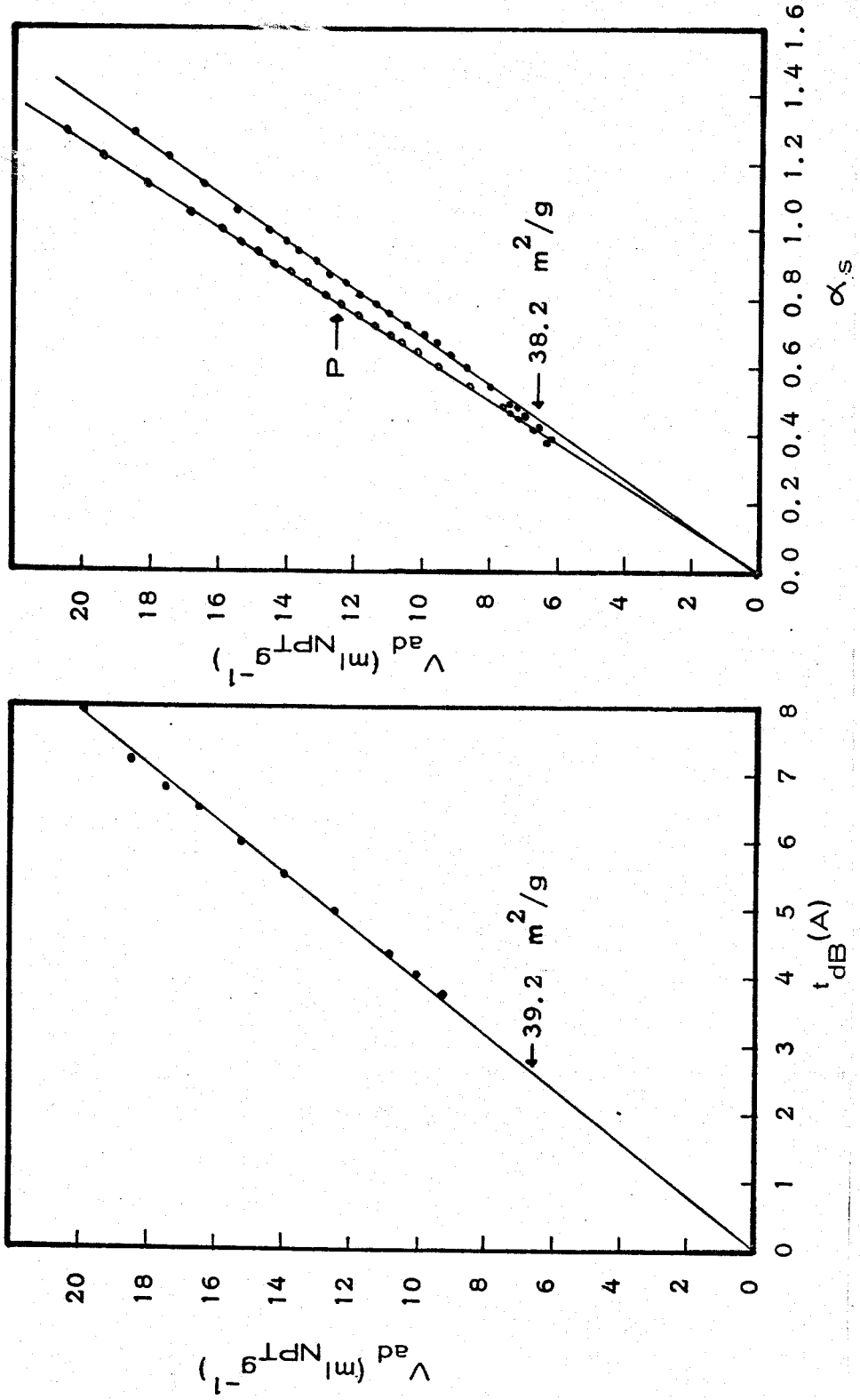


Fig. 47. - Representación "t" del TiO_2 - P-25 molido 30 minutos .
 Fig. 48. - Representación " α " del TiO_2 - P-25 molido 30 minutos .

TABLA XXIII

Volumen y superficie acumulativa, así como la distribución del tamaño de poros en función de su diámetro de la muestra de TiO_2 -P-25 molida 30 minutos .

D.medio	V.acumulado	S.acumulada	$\Delta S / \Delta D$
55.0	1.6	3.6	0.37
47.5	2.3	5.4	0.35
42.5	3.2	7.9	0.51
37.5	4.5	12.4	0.89
32.5	5.7	16.8	0.88
27.5	7.2	23.2	1.28
22.5	9.0	32.9	1.95
19.0	9.8	37.0	2.05
17.0	10.5	39.3	1.12

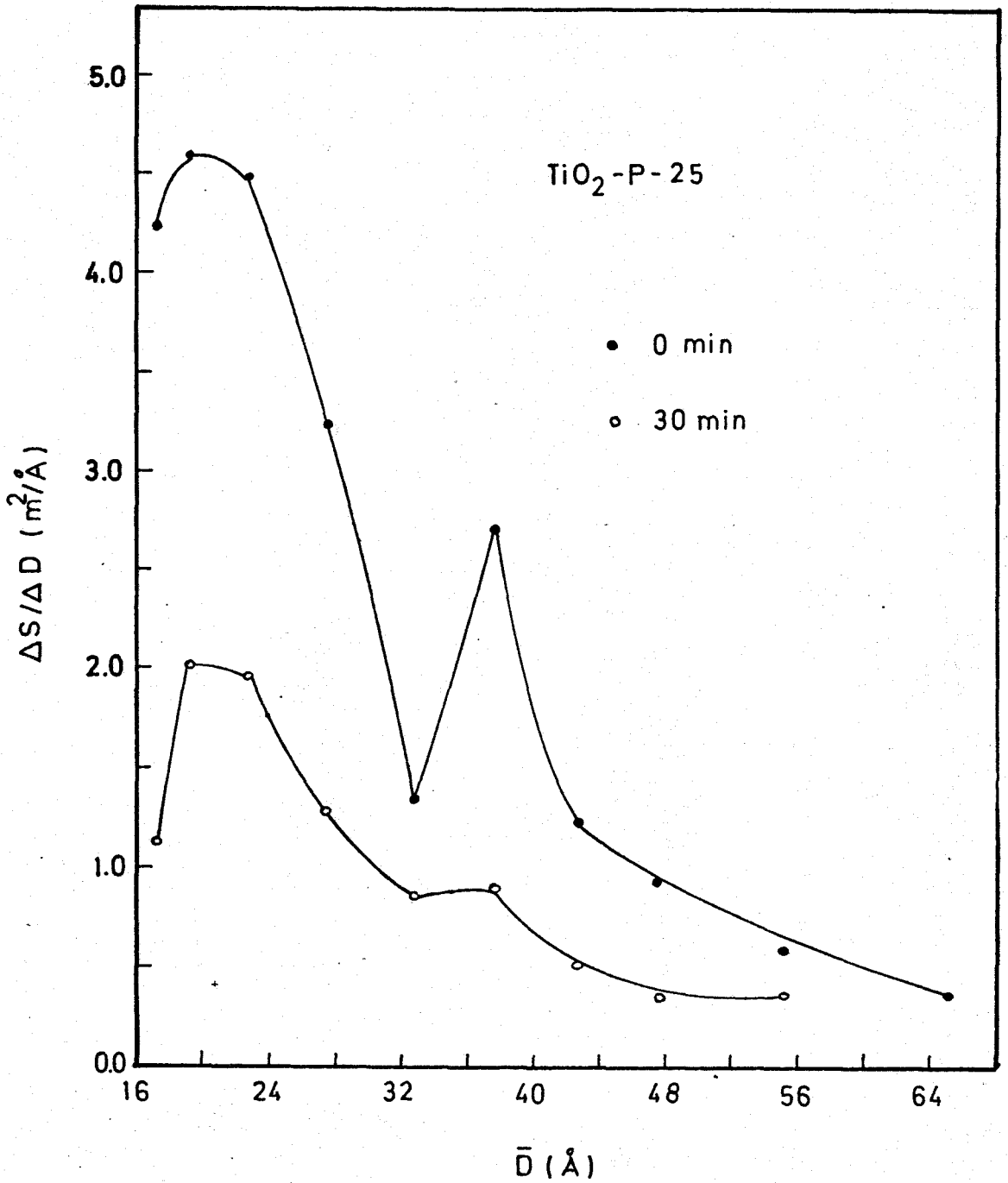


Fig. 49. - Distribución de poros de la muestra TiO₂-P-25 original y molida 30 minutos .

tratamiento mecánico. Puede observarse una distribución análoga en ambas representaciones que presentan un claro máximo para poros de 20 Å .

Por último, con objeto de determinar si la adición del LiF y CuO influyen en la porosidad de las muestras durante el tratamiento mecánico, se han obtenido las isothermas de adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido de dichas muestras antes y después de someterlas a diversos tiempos de molienda que se incluyen en las figs. 50 y 51 . A partir de los datos incluidos en dichas figuras, se ha obtenido, tomando como referencia la muestra original (sin aditivo) cuya isoterma se encuentra en la fig. 37 , la representación "f" de la muestra de TiO_2 con ambos aditivos que se incluye en la fig. 52 .

Los resultados incluidos en la fig. 52 ponen de manifiesto, según se deduce de consideraciones anteriores, que la presencia de aditivos tales como LiF y CuO no alteran la distribución de poros durante la molienda del TiO_2 . Ello significa que las diferencias de comportamiento observado durante la molienda de dicho espécimen en lo que respecta a la variación de la superficie específica según la naturaleza del aditivo añadido no está relacionada con la distribución de poros del sólido. Este hallazgo apoya la interpretación dada en la sección III.3.1 a los resultados relativos a la influencia ejercida por el LiF y CuO en la superficie específica del TiO_2 durante la molienda.

III.3.3 Medida de la densidad

En diversas publicaciones (116)(117) se ha puesto de manifiesto que la molienda de sólidos conduce a cambios en la densidad real de los mismos, lo cual puede ser de interés en relación con la compactación de los mismos en diversos procesos cerámicos de interés industrial.

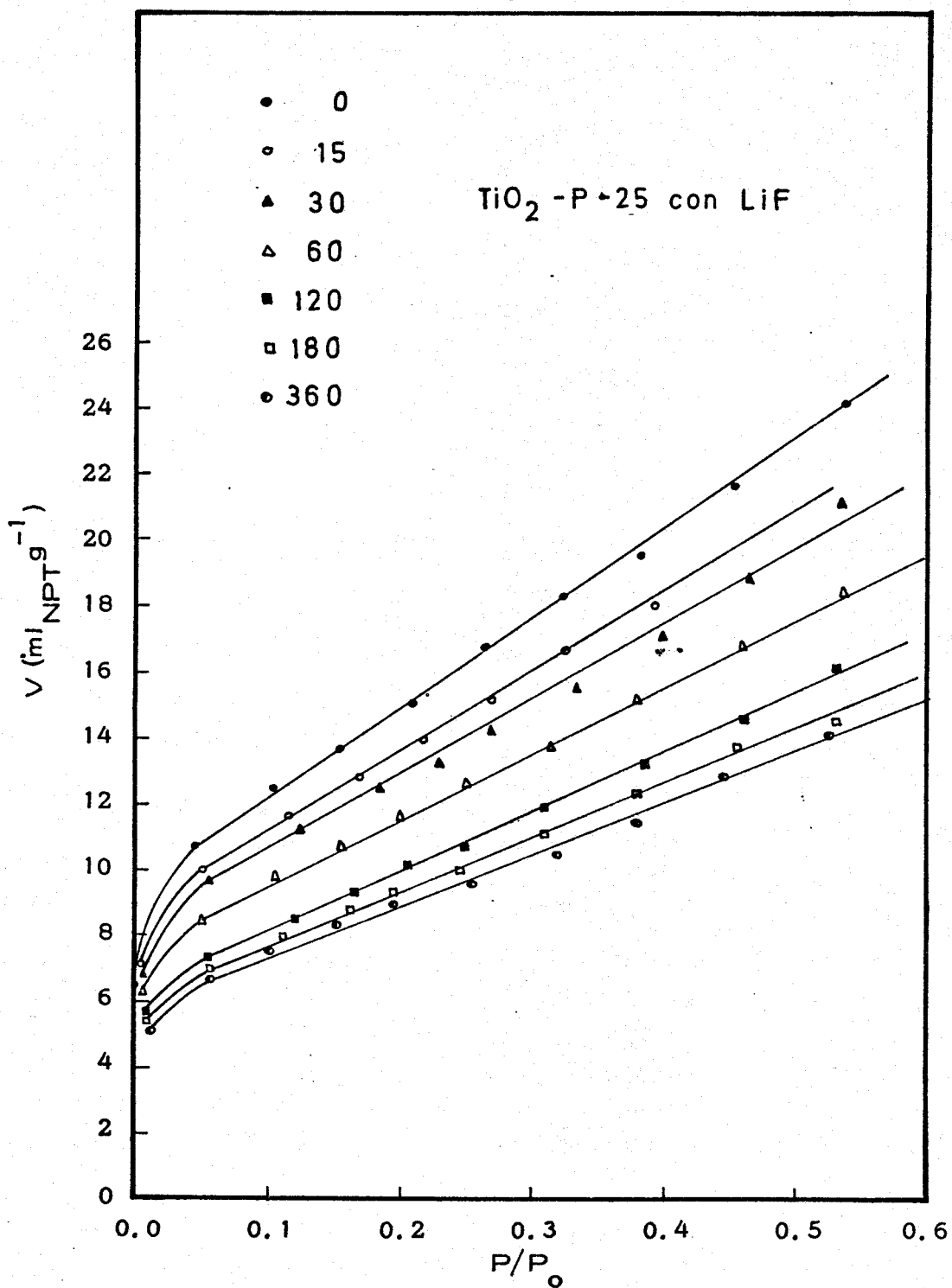


Fig. 50. - Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25 con LiF}$ a diversos tiempos de molienda.

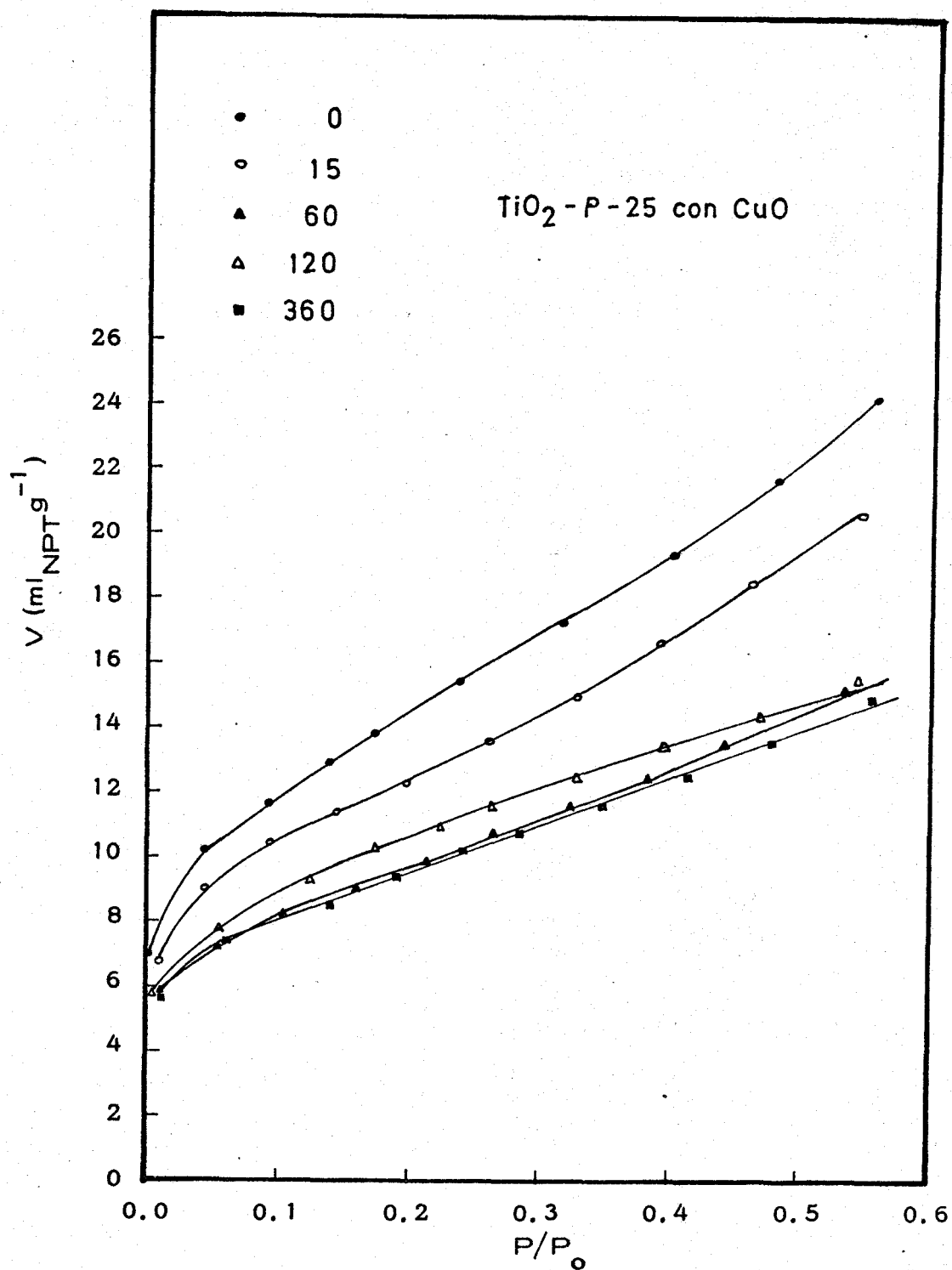


Fig. 51. - Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25 con CuO}$ a diversos tiempos de molienda.

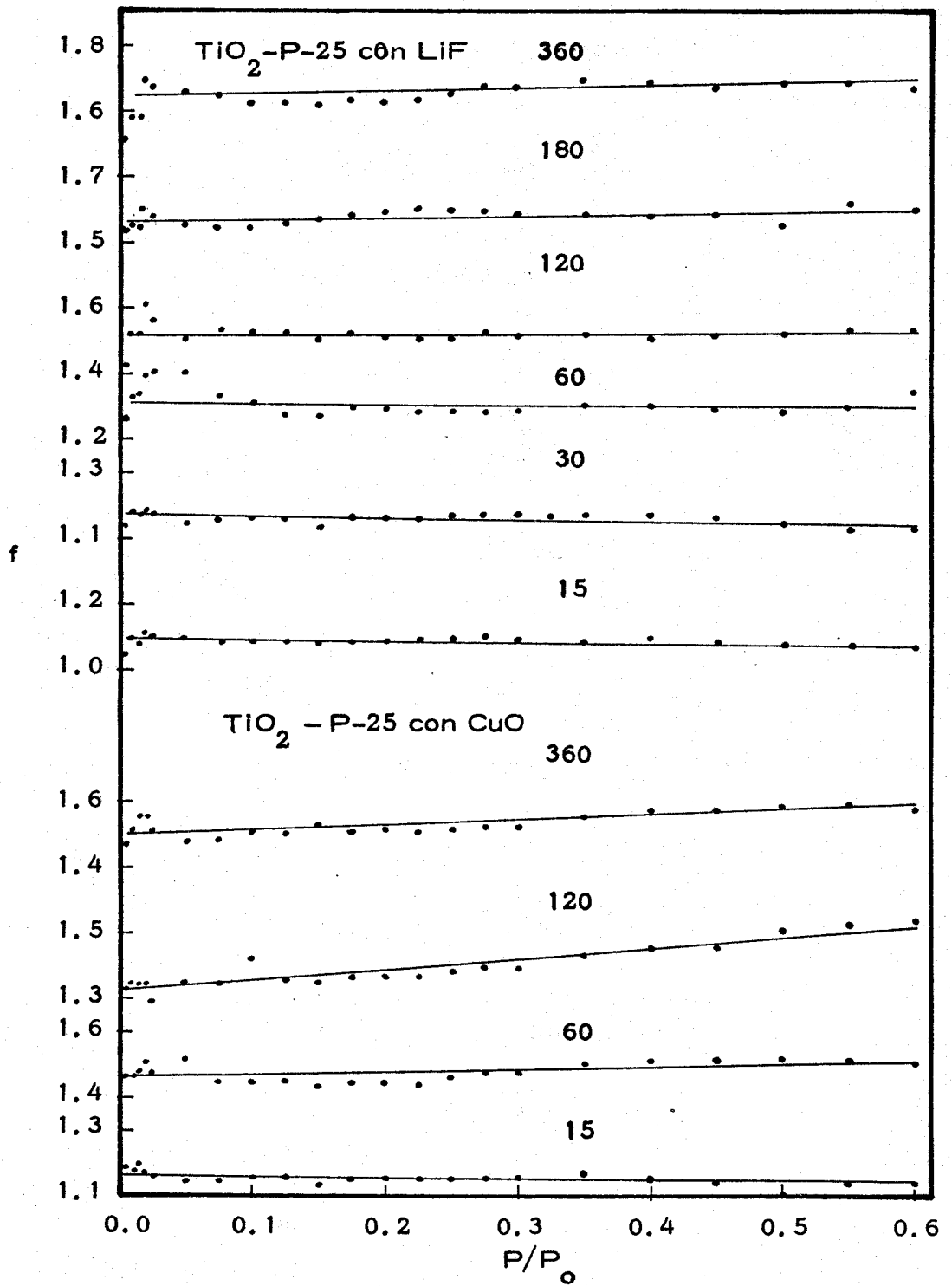


Fig. 52. - Representación "f" para la muestra de TiO_2 -P-25 con CuO y LiF a diversos tiempos de molienda .

Sumasundaram y Lin (117), Ray (118) y Burton (119) han observado que durante la molienda de la sílice, tiene lugar una progresiva disminución de la densidad, que de acuerdo con las observaciones del primer grupo de autores, es paralela aumento experimentado por la superficie específica. Dichos resultados se interpretaron (117) considerando que durante la molienda de la sílice tiene lugar la formación de una fase amorfa de menor densidad que la de la muestra analizada. Por otra parte, otros autores (18)(120), estudiando la influencia ejercida por la molienda en la densidad de diversos carbonatos metálicos de estructura tipo calcita-aragonito ($MgCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $CdCO_3$, $PbCO_3$), han observado secuencias muy variadas al tratar de correlacionar densidad-tiempo de molienda, por lo que concluyen que no puede generalizarse un único tipo de comportamiento propuesto por Sumasundaram y Lin (117).

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores se ha estimado de interés el determinar la densidad de las muestras preparadas en el presente trabajo, sometiendo el TiO_2 -P-25 y la anatasa de TiO_2 -A-HR-32142 a diversos tiempos de molienda, al objeto de profundizar en el conocimiento de los factores que influyen en las alteraciones mencionadas.

Los resultados obtenidos, empleando el método previamente descrito en la sección II.2.5, se han recopilado en la tabla XXIV, y se representan en función del tiempo de molienda en la fig. 53, en la que puede observarse que la densidad aumenta a medida que lo hace la fracción de rutilo presente en la muestra. No obstante, el valor de la densidad estabilizada, cuando la anatasa se ha transformado completamente en rutilo, es inferior a la teórica de esta especie. Esta discrepancia no es imputable a errores experimentales, dado que la densidad del rutilo preparado por tratamiento térmico de la muestra TiO_2 -P-25 a $1000^\circ C$, medida por el procedimiento indicado coincide con la cristalográfica según se muestra en la tabla XXIV.

TABLA XXIV

Densidades de las muestras de : $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$, sometidas a distintos tiempos de molienda .

Tiempo de molienda (min)	Densidad (g/cm^3)	
	$\text{TiO}_2\text{-P-25}$	$\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$
0	3.937	3.749
5	3.839	3.802
15	3.868	3.847
30	3.913	3.891
60	3.949	3.955
90	3.976	3.947
180	3.975	3.949
240	3.966	3.969
300	4.027	3.958
360	3.955	—
390	—	3.900
Densidad del rutilo obtenido a partir del $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ calentando a 1000°C		
<u>4.243 g/cm^3</u>		

Densidades cristalográficas : Anatasa = 3.893
 Rutilo = 4.250 (g/cm^3)

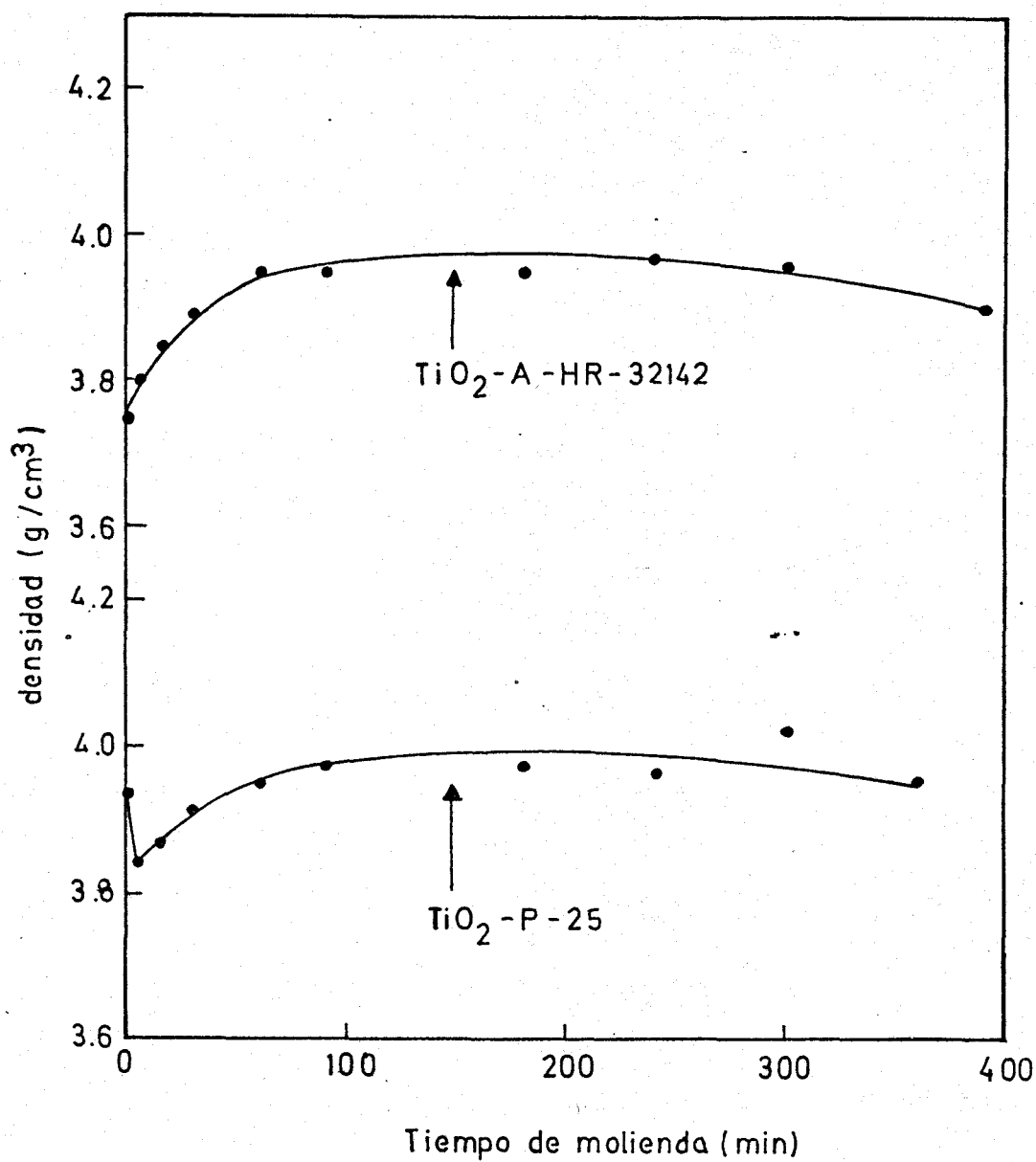


Fig. 53. - Variación de la densidad con el tiempo de molienda de las muestras de TiO_2 .

Por otra parte, se han calculado a partir de las fracciones de anatasa y rutilo determinadas para las muestras molidas en la sección III.1, y de las densidades cristalográficas de ambas fases los valores teóricos de las densidades, que se incluyen en la tabla XXV. Puede observarse que dichos valores son sistemáticamente superiores a los medidos. Este comportamiento podría deberse o bien a la presencia de vacantes iónicas en la red o bien a que la muestra posea poros de radio lo bastante pequeños como para hacerlos inaccesibles al líquido picnométrico (112). Si esta última fuese la causa del comportamiento observado en la fig. 53, sería de esperar que la densidad medida relativa a la calculada, disminuyera al aumentar el volumen de poros por gramo de muestra y, en consecuencia, la superficie específica, dado que al no haberse alterado la distribución del volumen de poros durante la molienda, como se vió en la sección III.3.2, los parámetros antes mencionados son directamente proporcionales.

En la fig. 54 se han representado los valores del cociente entre los valores de las densidades medidas y calculadas, incluidos en la tabla XXV, en función de la superficie específica. En dicha figura puede observarse que no existe ningún tipo de correlación entre ambas magnitudes, lo que demuestra que los cambios de densidad observados durante la molienda de las muestras $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-HR}$ no están originadas por un cambio del volumen de poros.

Es necesario señalar, por otra parte, que las variaciones de densidad tampoco pueden atribuirse a la formación de una forma amorfa sobre la superficie de la muestra como han sugerido Lin y colaboradores (113), en el caso de la sílice. Téngase en cuenta que en la sección III.1 se ha demostrado que la molienda del rutilo no conduce a una disminución de la concentración de la fase cristalina observable por difracción de rayos X.

TABLA XXV

Densidades calculadas a partir del porcentaje de anatasa y rutilo presente en las muestras de $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$, y cociente entre la densidad medida y la calculada (ρ_M / ρ_c).

Tiempo de molienda (min)	$\text{TiO}_2\text{-P-25}$		$\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$	
	ρ_c	ρ_M / ρ_c	ρ_c	ρ_M / ρ_c
0	4.079	0.965	3.893	0.963
5	4.100	0.936	3.904	0.974
15	4.114	0.940	3.943	0.976
30	4.168	0.939	3.982	0.977
60	4.221	0.936	4.086	0.967
90	4.246	0.936	4.157	0.949
180	4.250	0.935	4.229	0.934
240	4.250	0.933	4.246	0.935
300	4.250	0.948	4.247	0.932
360	4.250	0.931	—	—
390	—	—	4.250	0.918

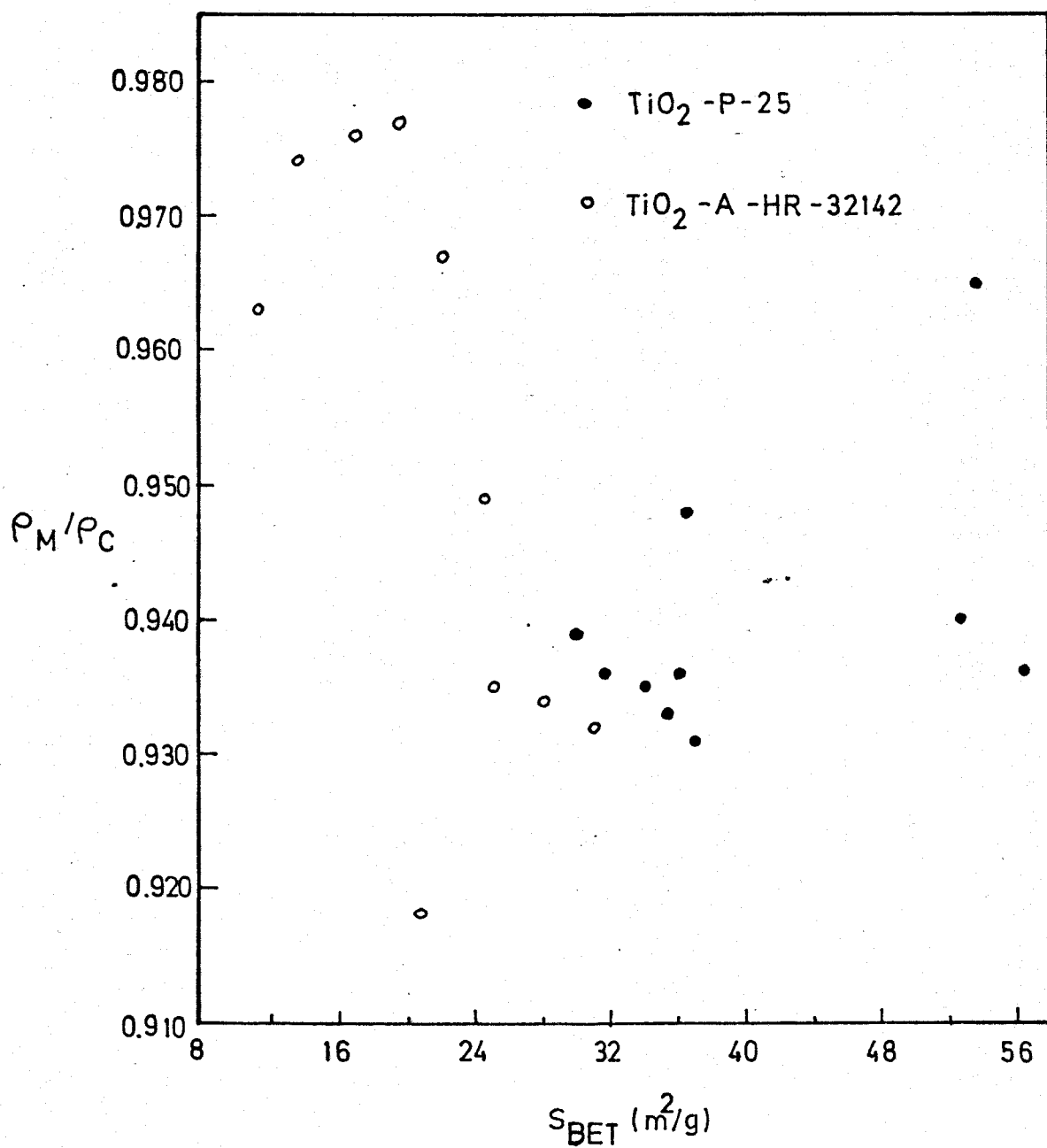


Fig. 54. - Variación de ρ_M / ρ_C con la S_{BET} de las muestras de TiO_2 .

En lo que respecta a otra de las interpretaciones posible relacionada con la creación de vacantes aniónicas, es preciso señalar que, de acuerdo con Shannon y Pask (92), la región de homogeneidad de la fase rutilo : TiO_x se extiende desde $x = 2.000$ a $x = 1.991$ cuyos valores de densidad estan comprendidos entre 4.250 en el óxido estequiométrico y 4.242 en el $TiO_{1.991}$, como puede observarse en la tabla XXIV, las densidades medidas son muy inferiores a las que podría esperarse en función de la creación de vacantes aniónicas, por lo que hay que descartar dicha interpretación .

Los valores bajos de densidad del TiO_2 obtenidos en el presente trabajo deben estar relacionado con la formación y eliminación de huecos internos formados durante la molienda como consecuencia de la soldadura en frio de pequeñas partículas de óxido. Dichos huecos estarían aislados de la superficie del sólido y por tanto serían inaccesibles al líquido picnométrico, dando lugar así a valores bajos de la densidad picnométrica. Estos poros internos podrían actuar durante el calentamiento de las muestras como vacantes aniónicas facilitando así la difusión iónica hasta el llenado de los mismos. Ello explica que al calentar el TiO_2 -P-25 a $1000^\circ C$ la densidad medida coincida con la cristalográfica .

En resumen, de todo lo expuesto se deduce que la molienda puede alterar la densidad de los materiales a través de fenómenos de distinta naturaleza, por lo que no puede generalizarse un solo tipo de comportamiento, como parecia haberse establecido en la bibliografía. En consecuencia es de interés proseguir estos estudios empleando otros materiales, dado la repercusión de este comportamiento en los procesos de compactación de materiales cerámicos, de gran interés técnico .

III.3.4 Medida del tamaño de partículas y de las microtensiones por difracción de rayos X

Con objeto de determinar si las partículas de anatasa y rutilo son isotrópicas con respecto a la distribución del tamaño de partículas y las microtensiones, se incluyen en las figs.55 y 56, los diagramas de difracción de rayos X de las muestras TiO_2 -P-25 original y molida 5 y 15 minutos, respectivamente, a una velocidad del goniómetro de $1/8$ (grado/minuto) en el intervalo de 24 a 64 (2θ). A partir de estos diagramas se ha determinado la anchura integral de las líneas de difracción de los planos (101), (200), (211) y (204) de la anatasa y (110), (101), (111) y (220) del rutilo, que se incluyen junto con el valor de 2θ en la tabla XXVI. La representación gráfica de estos valores de acuerdo con la ecuación de Williamson y Hall /37/ de la sección II.2.2.3.a, se muestra a su vez en la fig.57.

Los resultados incluidos en la fig. 57 ponen de manifiesto la falta de correlación lineal entre $\beta \cos \theta / \lambda$ y $\sin \theta / \lambda$, lo que indica que el tamaño de partículas "D" y/o el valor de las microtensiones "e", no coincide en todos los planos cristalográficos considerados; es decir, que tanto en la anatasa como en el rutilo la distribución de los parámetros considerados es anisotrópica, lo que impide la determinación de los mismos por este procedimiento.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores se va a seguir la evolución del tamaño de partículas y de las microtensiones durante el tratamiento mecánico del TiO_2 -P-25 y TiO_2 -A-HR-32142, aplicando el método de la varianza, descrito en la sección II.2.2.3.b a las líneas de difracción correspondientes a los planos (101) de la anatasa y (110) del rutilo, que como ya se ha indicado en apartados anteriores corresponden a los de máxima intensidad en dichas fases. Los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de TiO_2 -P-25 original y molido durante diversos tiempos se en-

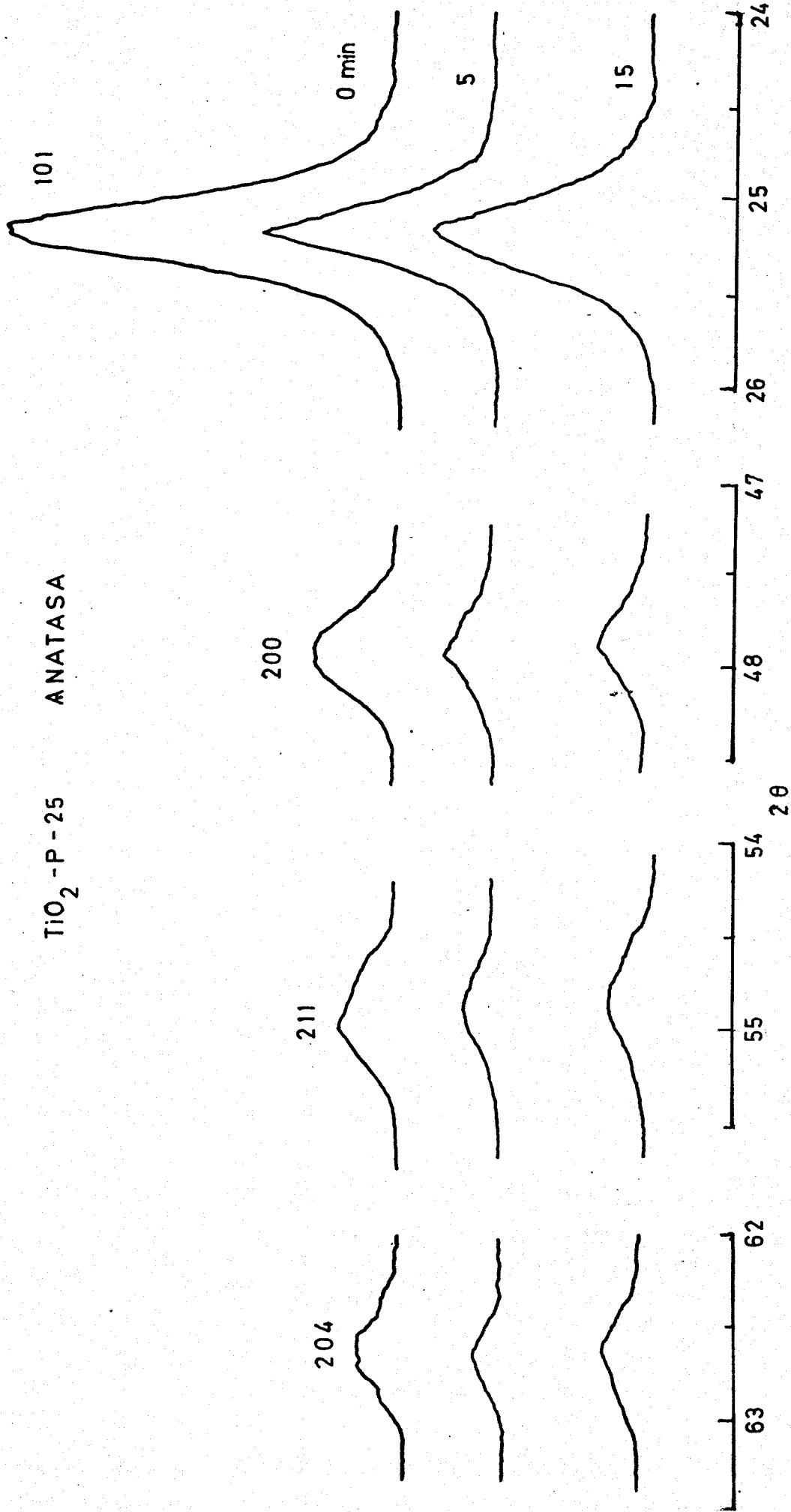


Fig. 55. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra TiO₂-P-25(anatasa) original y molida 5 y 15 minutos.

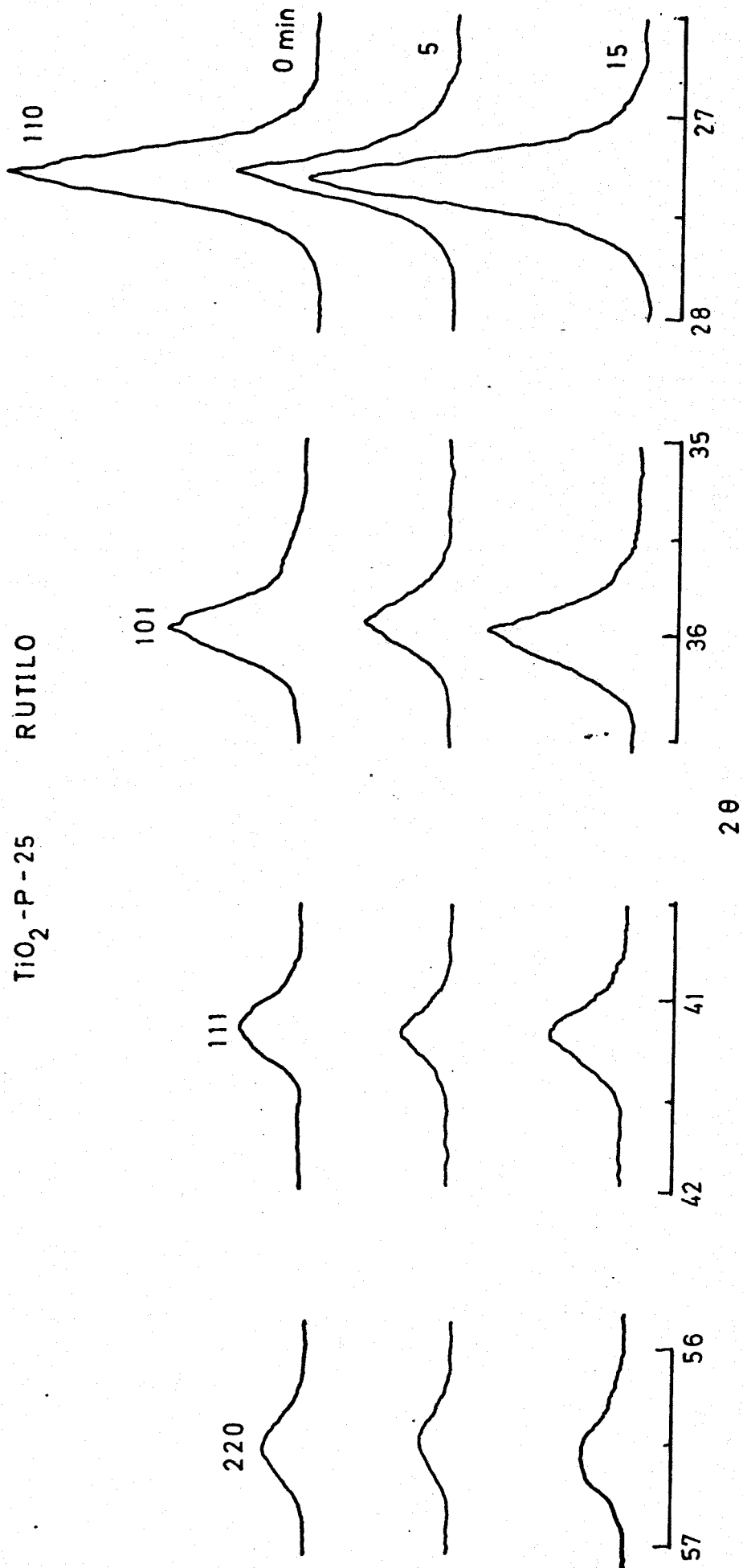


Fig. 56. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra TiO₂-P-25(rutilo) original y molida 5 y 15 minutos.

TABLA XXVI

Valor de la anchura integral en función del ángulo 2θ de las muestras de TiO_2 -P-25 original y molida 5 y 15 minutos .

ANATASA						
Plano	0		5		15	
hkl	2θ	β	2θ	β	2θ	β
101	25.20	0.35	25.20	0.35	25.16	0.42
200	47.92	0.36	47.97	0.32	47.95	0.29
211	54.98	0.33	54.95	0.63	54.92	0.40
204	62.62	0.22	62.60	0.17	62.64	0.23

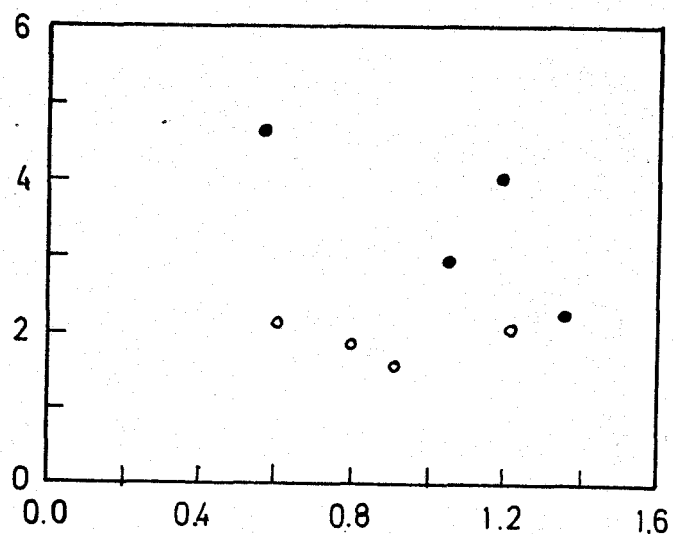
RUTILO						
Plano	0		5		15	
hkl	2θ	β	2θ	β	2θ	β
110	27.31	0.15	27.30	0.16	27.27	0.20
101	35.98	0.15	35.95	0.17	35.96	0.17
111	41.12	0.12	41.12	0.10	41.15	0.15
220	56.52	0.08	56.50	0.39	56.58	0.20

TiO₂-P-25

● ANATASA

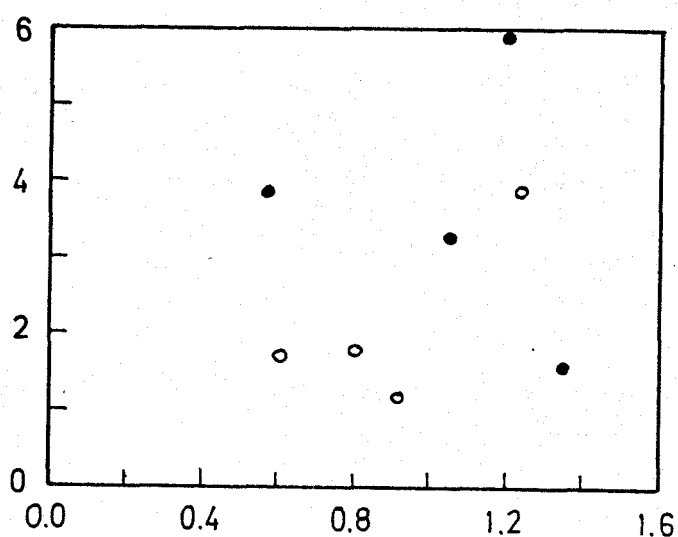
○ RUTILO

15 min



$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda 57.3} \times 10^3$$

5 min



0 min

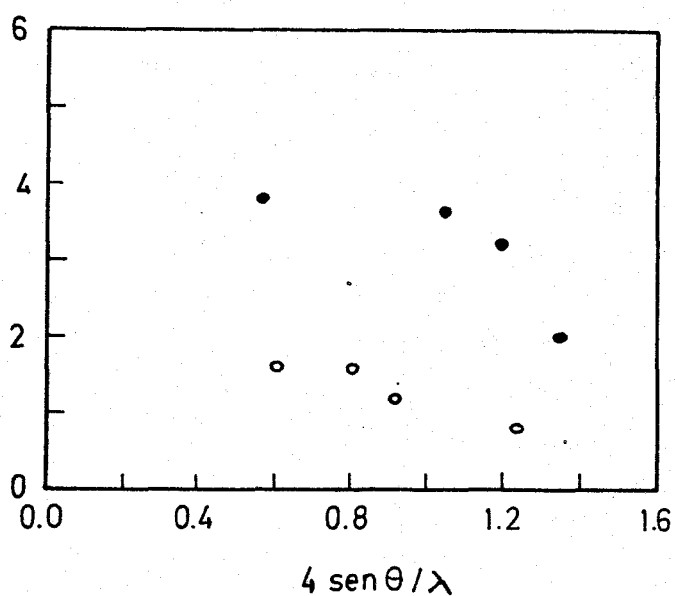


Fig. 57. - Representación gráfica de la ecuación de Willianson-Hall de la muestra TiO₂-P-25 original y molida 5 y 15 minutos.

cuentran en las figs.27 y 28 así como los correspondientes al TiO_2 -A-HR-32142 en las figs.29 y 30 . A partir de ellos se han calculado los valores de la función varianza a distintos rangos (2θ) que se incluyen en las tablas XXVII a XLI y se representan gráficamente en las figs.58 a 61 , obteniéndose líneas rectas de cuyas pendientes y ordenadas en el origen se calcularon el tamaño de partículas y contenido de microtensiones, utilizando la expresión /40/ dada en la sección II.2.2.3.b . Dichos valores del tamaño de partículas, microtensiones, coeficiente de regresión lineal, ordenada en el origen y pendiente se incluyen en las tablas anteriores junto con los valores de la varianza.

Los valores del tamaño de partículas "D" y contenido de microtensiones "e" de las muestras TiO_2 -P-25 y TiO_2 -A-HR-32142 incluidos en las tablas XXVII a XLI , re representan gráficamente en función del tiempo de molienda en las figs.62 y 63 .

Con objeto de determinar si los tamaños de partículas determinados por el método de la varianza son del mismo orden que los estimados a partir de los datos de superficie específica y densidad, incluidos en las tablas XXII y XXIV , se han calculado mediante la expresión /41/ los valores de "D" que se incluyen en la tabla XLII y se representan gráficamente en función del tiempo de molienda en la fig. 64 .

La comparación de los resultados incluidos en las figs.62 y 64 ponen de manifiesto que las dimensiones de las partículas determinadas por el método de la varianza son considerablemente inferiores a las calculadas a partir de la superficie específica . Guilliatt y Brett (70) llegaron a la misma conclusión aplicando diversos métodos de medida de tamaños de cristal a la determinación del diámetro equivalente de partículas de muestras de MgO en polvo. Según se indicó en la sección II.2.2.3.b , existe la opinión generali

TABLA XXVII

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra TiO_2 -P-25 original.

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad ²)	ANATASA *****
0.00393	0.28530×10^{-5}	pendiente = 1.6060×10^{-3} ordenada = -3.3012×10^{-6} $r = 0.9997$ tamaño de partículas : $D = 104 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 3.56 \times 10^{-3}$
0.00480	0.43146×10^{-5}	
0.00567	0.58125×10^{-5}	
0.00654	0.72887×10^{-5}	
0.00742	0.87252×10^{-5}	
0.00829	0.10107×10^{-4}	
0.00916	0.11462×10^{-4}	
0.01004	0.12909×10^{-4}	
0.01091	0.14322×10^{-4}	
0.01178	0.15559×10^{-4}	
0.01265	0.16785×10^{-4}	
		RUTILO *****
0.00393	0.27949×10^{-5}	pendiente = 1.3485×10^{-3} ordenada = -2.5061×10^{-6} $r = 1.0000$ tamaño de partículas : $D = 125 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 2.57 \times 10^{-3}$
0.00480	0.39633×10^{-5}	
0.00567	0.51298×10^{-5}	
0.00654	0.63318×10^{-5}	
0.00742	0.74993×10^{-5}	
0.00829	0.86669×10^{-5}	

TABLA XXVIII

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra TiO_2 -P-25 molida 5 minutos.

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad^2)	<u>ANATASA</u> *****
0.00393	0.31339×10^{-5}	pendiente = 1.8144×10^{-3} ordenada = -4.0074×10^{-6} r = 0.9998 tamaño de partículas : D = 91 Å microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 4.25 \times 10^{-3}$
0.00480	0.46421×10^{-5}	
0.00567	0.63239×10^{-5}	
0.00654	0.79064×10^{-5}	
0.00742	0.94127×10^{-5}	
		<u>RUTILO</u> *****
0.00393	0.27303×10^{-5}	pendiente = 1.5506×10^{-3} ordenada = -3.4458×10^{-6} r = 0.9994 tamaño de partículas : D = 108 Å microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 2.91 \times 10^{-3}$
0.00480	0.40088×10^{-5}	
0.00567	0.52737×10^{-5}	
0.00654	0.65810×10^{-5}	
0.00742	0.80471×10^{-5}	
0.00829	0.95133×10^{-5}	

TABLA XXIX

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra TiO_2 -P-25 molida 15 minutos .

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad^2)	ANATASA =====
0.00393	0.28669×10^{-5}	pendiente = 1.9432×10^{-3} ordenada = -4.6681×10^{-6} $r = 0.9996$ tamaño de partículas : $D = 85 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 4.51 \times 10^{-3}$
0.00480	0.45216×10^{-5}	
0.00567	0.62970×10^{-5}	
0.00654	0.81100×10^{-5}	
0.00742	0.98988×10^{-5}	
0.00829	0.11572×10^{-4}	
0.00916	0.13359×10^{-4}	
0.01004	0.14906×10^{-4}	
0.01091	0.16430×10^{-4}	
0.01178	0.17978×10^{-4}	
		RUTILO =====
0.00393	0.28149×10^{-5}	pendiente = 1.2111×10^{-3} ordenada = -1.9315×10^{-6} $r = 0.9998$ tamaño de partículas : $D = 140 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 2.36 \times 10^{-3}$
0.00480	0.39229×10^{-5}	
0.00567	0.49523×10^{-5}	
0.00654	0.59242×10^{-5}	
0.00742	0.70357×10^{-5}	
0.00829	0.81477×10^{-5}	

TABLA XXX

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra de TiO_2 -P-25 molida 30 minutos .

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad ²)	ANATASA *****
0.00393	0.30905×10^{-5}	pendiente = 2.0391×10^{-3} ordenada = -4.7958×10^{-6} r = 0.9992 tamaño de partículas : D = 81 Å microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 4.92 \times 10^{-3}$
0.00480	0.49489×10^{-5}	
0.00567	0.69662×10^{-5}	
0.00654	0.86696×10^{-5}	
0.00742	0.10283×10^{-4}	
0.00829	0.12001×10^{-4}	
		RUTILO *****
0.00393	0.27194×10^{-5}	pendiente = 1.2740×10^{-3} ordenada = -2.2546×10^{-6} r = 0.9993 tamaño de partículas : D = 133 Å microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 2.38 \times 10^{-3}$
0.00480	0.38345×10^{-5}	
0.00567	0.49691×10^{-5}	
0.00654	0.61684×10^{-5}	
0.00742	0.72846×10^{-5}	
0.00829	0.81887×10^{-5}	

TABLA XXXI

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra TiO_2 -P-25 molida 60 minutos .

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad^2)	ANATASA *****
0.00393	0.33012×10^{-5}	pendiente = 2.3227×10^{-3} ordenada = -5.9427×10^{-6} $r = 0.9997$ tamaño de partículas : $D = 71 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 5.74 \text{ \AA}$
0.00480	0.51570×10^{-5}	
0.00567	0.71698×10^{-5}	
0.00654	0.91490×10^{-4}	
0.00742	0.11281×10^{-4}	
0.00829	0.13413×10^{-4}	
		RUTILO *****
0.00393	0.29217×10^{-5}	pendiente = 1.6637×10^{-3} ordenada = -3.6226×10^{-6} $r = 1.0000$ tamaño de partículas : $D = 101 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 3.33 \times 10^{-3}$
0.00480	0.43610×10^{-5}	
0.00567	0.57820×10^{-5}	
0.00654	0.72815×10^{-5}	
0.00742	0.87418×10^{-5}	
0.00829	0.10152×10^{-4}	

TABLA XXXII

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ molida 90 y 180 minutos .

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad ²)	<u>RUTILO (90)</u> =====
0.00393	0.29039×10^{-5}	pendiente = 1.8460×10^{-3} ordenada = -4.4545×10^{-6} r = 0.9996 tamaño de partículas : D = 90 Å microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 3.79 \times 10^{-3}$
0.00480	0.42933×10^{-5}	
0.00567	0.59493×10^{-5}	
0.00654	0.75856×10^{-5}	
0.00742	0.92587×10^{-5}	
0.00829	0.10904×10^{-4}	
		<u>RUTILO (180)</u> =====
0.00393	0.30591×10^{-5}	pendiente = 2.0695×10^{-3} ordenada = -5.1928×10^{-6} r = 0.9994 tamaño de partículas : D = 80 Å microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 4.48 \times 10^{-3}$
0.00480	0.46257×10^{-5}	
0.00567	0.64607×10^{-5}	
0.00654	0.83758×10^{-5}	
0.00742	0.10207×10^{-4}	

TABLA XXXIII

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra TiO_2 -P-25 molida 240 minutos .

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad^2)	RUTILO *****
0.00393	0.23864×10^{-5}	pendiente = 2.8038×10^{-3} ordenada = -1.0139×10^{-6} $r = 0.9981$ tamaño de partículas : $D = 59 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 5.87 \times 10^{-3}$
0.00480	0.38678×10^{-5}	
0.00567	0.56304×10^{-5}	
0.00654	0.76586×10^{-5}	
0.00742	0.99334×10^{-5}	
0.00829	0.12308×10^{-4}	
0.00916	0.14960×10^{-4}	
0.01004	0.17577×10^{-4}	
0.01091	0.20217×10^{-4}	
0.01178	0.22860×10^{-4}	
0.01265	0.25510×10^{-4}	
0.01353	0.28108×10^{-4}	
0.01440	0.30963×10^{-4}	
0.01527	0.33240×10^{-4}	

TABLA XXXIV

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ molida 300 y 360 minutos .

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad^2)	RUTILO (300) =====
0.00393	0.27275×10^{-5}	pendiente = 2.3692×10^{-3} ordenada = -7.0520×10^{-6} $r = 0.9991$ tamaño de partículas : $D = 70 \overset{\circ}{\text{A}}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 5.01 \times 10^{-3}$
0.00480	0.42956×10^{-5}	
0.00567	0.61386×10^{-5}	
0.00654	0.81688×10^{-5}	
0.00742	0.10296×10^{-4}	
0.00829	0.12517×10^{-4}	
0.00916	0.14739×10^{-4}	
0.01004	0.16956×10^{-4}	
0.01091	0.18863×10^{-4}	
0.00393	0.25767×10^{-5}	pendiente = 2.7778×10^{-3} ordenada = -9.2127×10^{-6} $r = 0.9982$ tamaño de partículas : $D = 59 \overset{\circ}{\text{A}}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 6.20 \times 10^{-3}$
0.00480	0.42268×10^{-5}	
0.00567	0.62347×10^{-5}	
0.00654	0.83591×10^{-5}	
0.00742	0.10938×10^{-4}	
0.00829	0.13629×10^{-4}	
0.00916	0.16152×10^{-4}	
0.01004	0.18639×10^{-4}	
0.01091	0.21449×10^{-4}	
0.01178	0.23837×10^{-4}	

TABLA XXXV

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra $\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$ original y molida 5 minutos .

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad^2)	<u>ANATASA (0)</u> =====
0.00393	0.19531×10^{-5}	pendiente = 4.1109×10^{-4} ordenada = 3.7517×10^{-7} $r = 0.9983$ tamaño de partículas : $D = 458 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 1.83 \times 10^{-3}$
0.00480	0.23717×10^{-5}	
0.00567	0.27386×10^{-5}	
0.00654	0.30790×10^{-5}	
0.00742	0.33920×10^{-5}	
		<u>ANATASA (5)</u> =====
0.00393	0.21731×10^{-5}	pendiente = 4.8987×10^{-4} ordenada = 3.3214×10^{-7} $r = 0.9942$ tamaño de partículas : $D = 374 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 1.98 \times 10^{-3}$
0.00480	0.27346×10^{-5}	
0.00567	0.31924×10^{-5}	
0.00654	0.35790×10^{-5}	
0.00742	0.38998×10^{-5}	

TABLA XXXVI

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra $\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$ molida 15 minutos .

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad^2)	ANATASA *****
0.00393	0.24746×10^{-5}	pendiente = 1.0155×10^{-3} ordenada = -1.4676×10^{-6} $r = 0.9992$ tamaño de partículas : $D = 168 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 1.96 \times 10^{-3}$
0.00480	0.34158×10^{-5}	
0.00567	0.43509×10^{-5}	
0.00654	0.52198×10^{-5}	
0.00742	0.60006×10^{-5}	
		RUTILO *****
0.00393	0.31275×10^{-5}	pendiente = 1.3107×10^{-3} ordenada = -1.8906×10^{-6} $r = 0.9913$ tamaño de partículas : $D = 129 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 2.86 \times 10^{-3}$
0.00480	0.44811×10^{-5}	
0.00567	0.57790×10^{-5}	
0.00654	0.64959×10^{-5}	

TABLA XXXVII

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partícula y microtensiones de la muestra TiO_2 -A-HR-32142 molida 30 minutos .

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad^2)	ANATASA *****
0.00393	0.27443×10^{-5}	pendiente = 1.4031×10^{-3} ordenada = -2.6635×10^{-6} $r = 0.9971$ tamaño de partículas : $D = 119 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 2.99 \times 10^{-3}$
0.00480	0.40629×10^{-5}	
0.00567	0.54434×10^{-5}	
0.00654	0.66571×10^{-5}	
0.00742	0.75656×10^{-5}	
		RUTILO *****
0.00393	0.29009×10^{-5}	pendiente = 9.9481×10^{-4} ordenada = -1.0576×10^{-6} $r = 0.9985$ tamaño de partículas : $D = 173 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 2.13 \times 10^{-3}$
0.00480	0.36743×10^{-5}	
0.00567	0.45226×10^{-5}	
0.00654	0.55031×10^{-5}	

TABLA XXXVIII

Valores de la varianza en función del rango , así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra TiO_2 -A-HR-32142 molida 60 minutos .

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad^2)	ANATASA *****
0.00393	0.30117×10^{-5}	pendiente = 2.1661×10^{-3} ordenada = -5.4240×10^{-6} r = 0.9992 tamaño de partículas : D = $76 \overset{\circ}{\text{A}}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 5.25 \times 10^{-3}$
0.00480	0.49075×10^{-5}	
0.00567	0.69317×10^{-5}	
0.00654	0.88968×10^{-5}	
0.00742	0.10496×10^{-4}	
		RUTILO *****
0.00393	0.28355×10^{-5}	pendiente = 1.2817×10^{-3} ordenada = -2.0744×10^{-6} r = 0.9975 tamaño de partículas : D = $132 \overset{\circ}{\text{A}}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 2.58 \times 10^{-3}$
0.00480	0.41620×10^{-5}	
0.00567	0.52615×10^{-5}	
0.00654	0.64232×10^{-5}	
0.00742	0.72938×10^{-5}	

TABLA XXXIX

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra $\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$ molida 90 y 180 minutos .

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad^2)	<u>RUTILO (90)</u>
0.00393	0.30267×10^{-5}	pendiente = 9.5076×10^{-4} ordenada = -3.6553×10^{-7} $r = 0.9669$ tamaño de partículas : $D = 182 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 2.57 \times 10^{-3}$
0.00480	0.43406×10^{-5}	
0.00567	0.53733×10^{-5}	
0.00654	0.61016×10^{-5}	
0.00742	0.62938×10^{-5}	
		<u>RUTILO (180)</u>
0.00393	0.29996×10^{-5}	pendiente = 2.1198×10^{-3} ordenada = -5.4140×10^{-6} $r = 0.9998$ tamaño de partículas : $D = 78 \text{ \AA}$ microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 4.62 \times 10^{-3}$
0.00480	0.46806×10^{-5}	
0.00567	0.65596×10^{-5}	
0.00654	0.84455×10^{-5}	
0.00742	0.10355×10^{-4}	

TABLA XL

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra $\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$ molida 240 y 300 minutos .

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad ²)	RUTILO (240) =====
0.00393	0.30516×10^{-5}	pendiente = 2.3234×10^{-3} ordenada = -6.1994×10^{-6} r = 0.9994 tamaño de partículas : D = 71 Å microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 5.22 \times 10^{-3}$
0.00480	0.48480×10^{-5}	
0.00567	0.68444×10^{-5}	
0.00654	0.90888×10^{-5}	
0.00742	0.11061×10^{-4}	
$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad ²)	RUTILO (300) =====
0.00393	0.30181×10^{-5}	pendiente = 2.3582×10^{-3} ordenada = -6.4502×10^{-6} r = 0.9980 tamaño de partículas : D = 70 Å microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 5.26 \times 10^{-3}$
0.00480	0.48099×10^{-5}	
0.00567	0.66410×10^{-5}	
0.00654	0.89092×10^{-5}	
0.00742	0.11249×10^{-4}	

TABLA XLI

Valores de la varianza en función del rango, así como la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión lineal, tamaño de partículas y microtensiones de la muestra $\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$ molida 390 minutos .

$\Delta 2\theta$ (rad)	W (rad^2)	RUTILO *****
0.00393	0.29795×10^{-5}	pendiente = 2.7084×10^{-3} ordenada = -7.8653×10^{-6} r = 0.9990 tamaño de partículas : D = 61 Å microtensiones : $\sqrt{\langle e^2 \rangle} = 6.25 \times 10^{-3}$
0.00480	0.49776×10^{-5}	
0.00567	0.73058×10^{-5}	
0.00654	0.98912×10^{-5}	
0.00742	0.12331×10^{-4}	

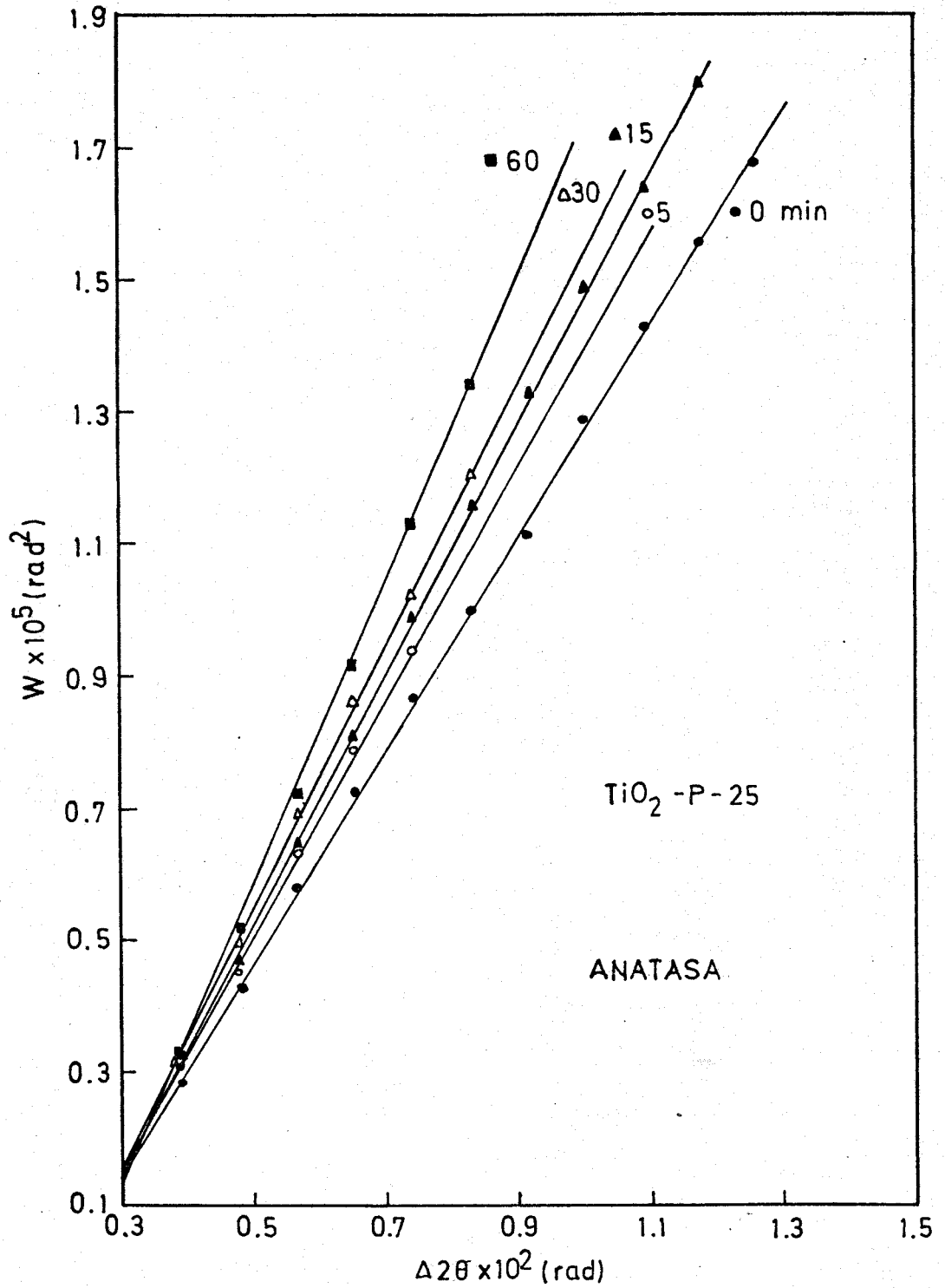


Fig. 58. - Variación de la varianza en función del rango del $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ (anatasa) a diversos tiempos de molienda.

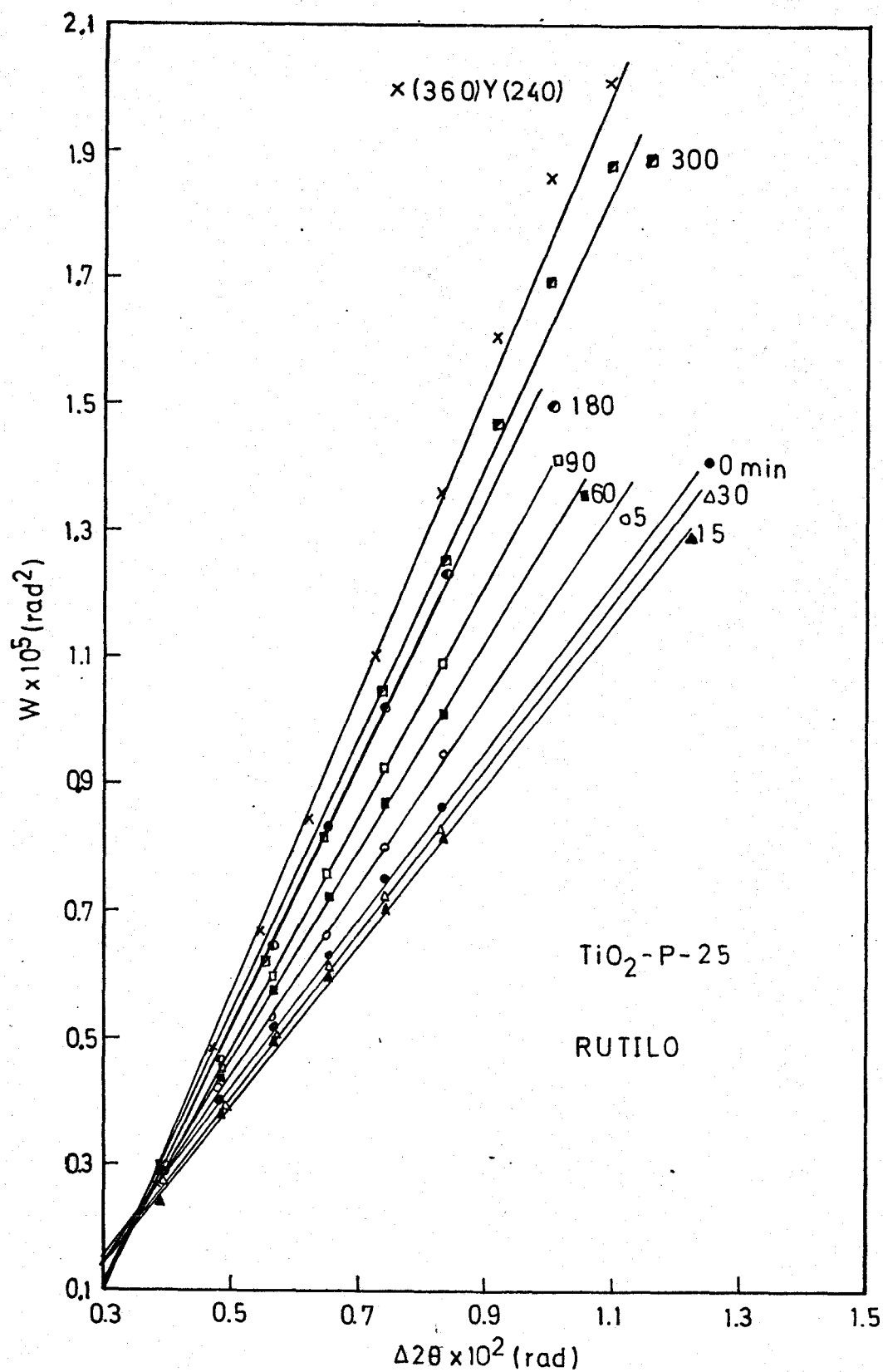


Fig. 59. - Variación de la varianza en función del rango del $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ (rutilo) a diversos tiempos de molienda.

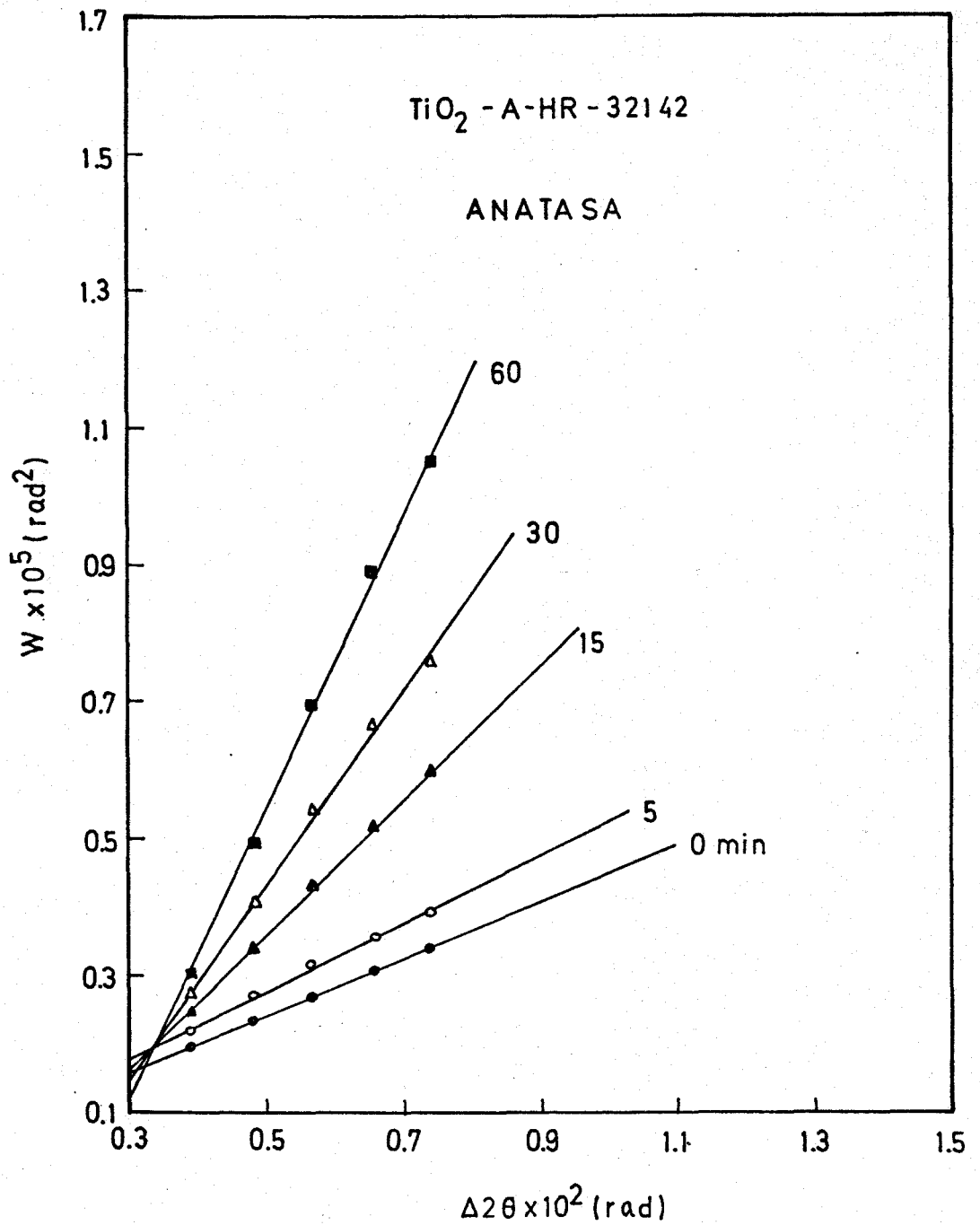


Fig. 60. - Variación de la varianza en función del rango del TiO_2 -A-HR(anatasa) a diversos tiempos de molienda.

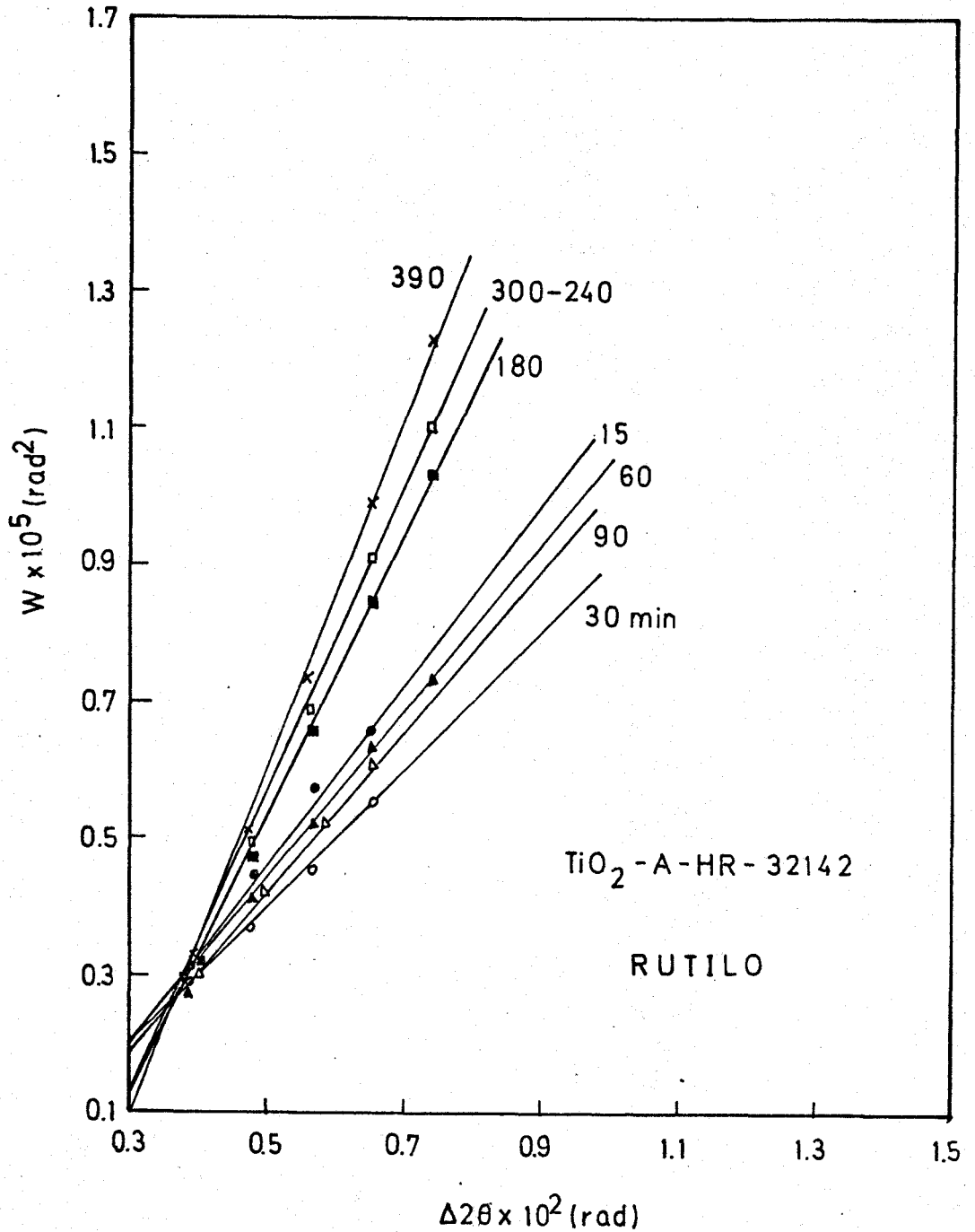


Fig. 61. - Variación de la varianza en función del rango del $\text{TiO}_2\text{-A-HR}$ (rutilo) a diversos tiempos de molienda.

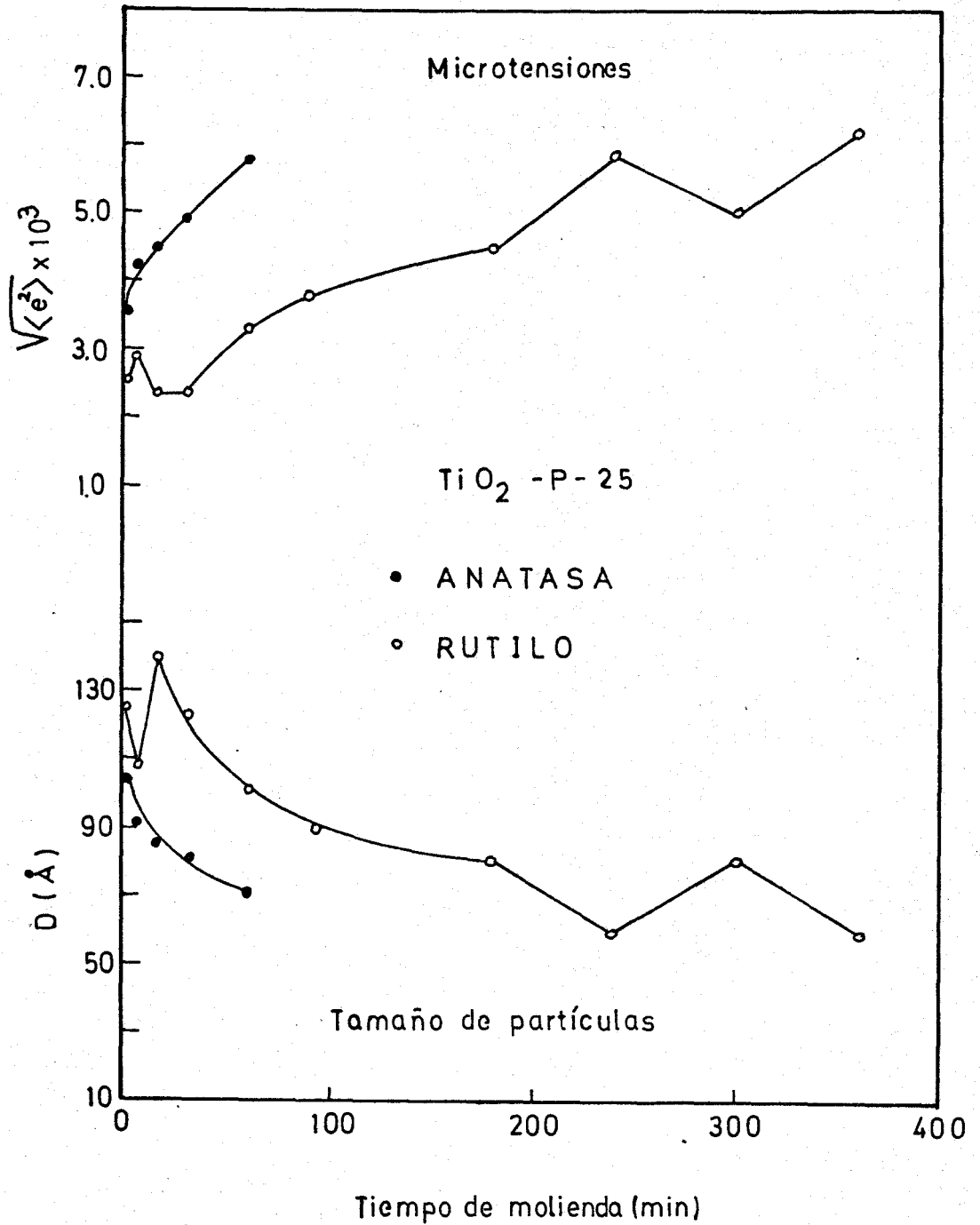


Fig. 62. - Variación del tamaño de partículas y de las microtensiones con el tiempo de molienda de la muestra TiO_2-P-25 .

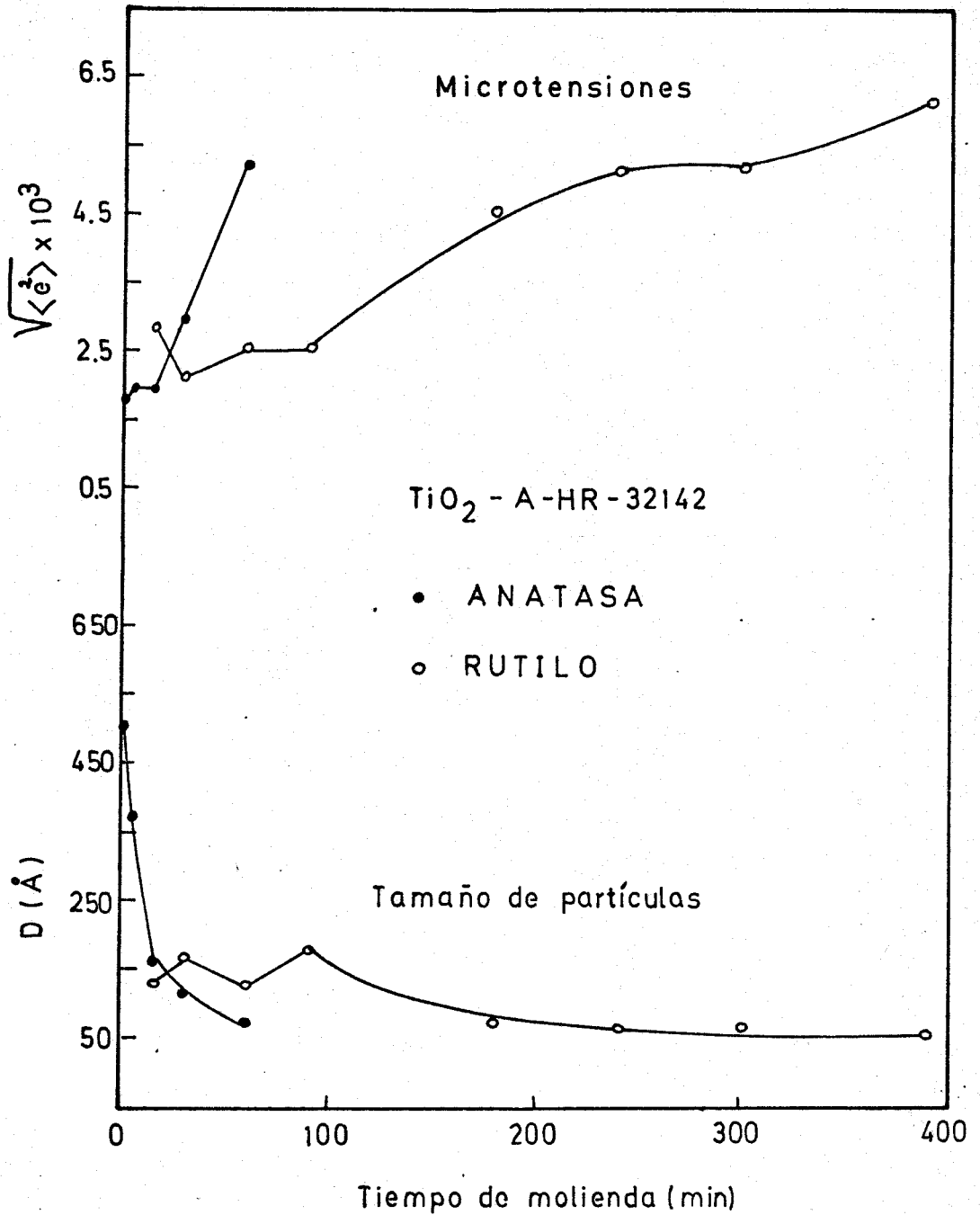


Fig. 63. - Variación del tamaño de partículas y de las microtensiones con el tiempo de molienda de la muestra TiO_2 -A-HR-32142 .

TABLA XLII

Tamaño de partículas obtenido a partir de la superficie específica y la densidad de las muestras $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ y $\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$.

Tiempo de molienda (min)	Tamaño de partículas (\AA)	
	$\text{TiO}_2\text{-P-25}$	$\text{TiO}_2\text{-A-HR-32142}$
0	284	1392
5	278	1152
15	295	907
30	508	791
60	479	694
90	418	620
180	443	539
240	427	607
300	410	487
360	410	—
390	—	750

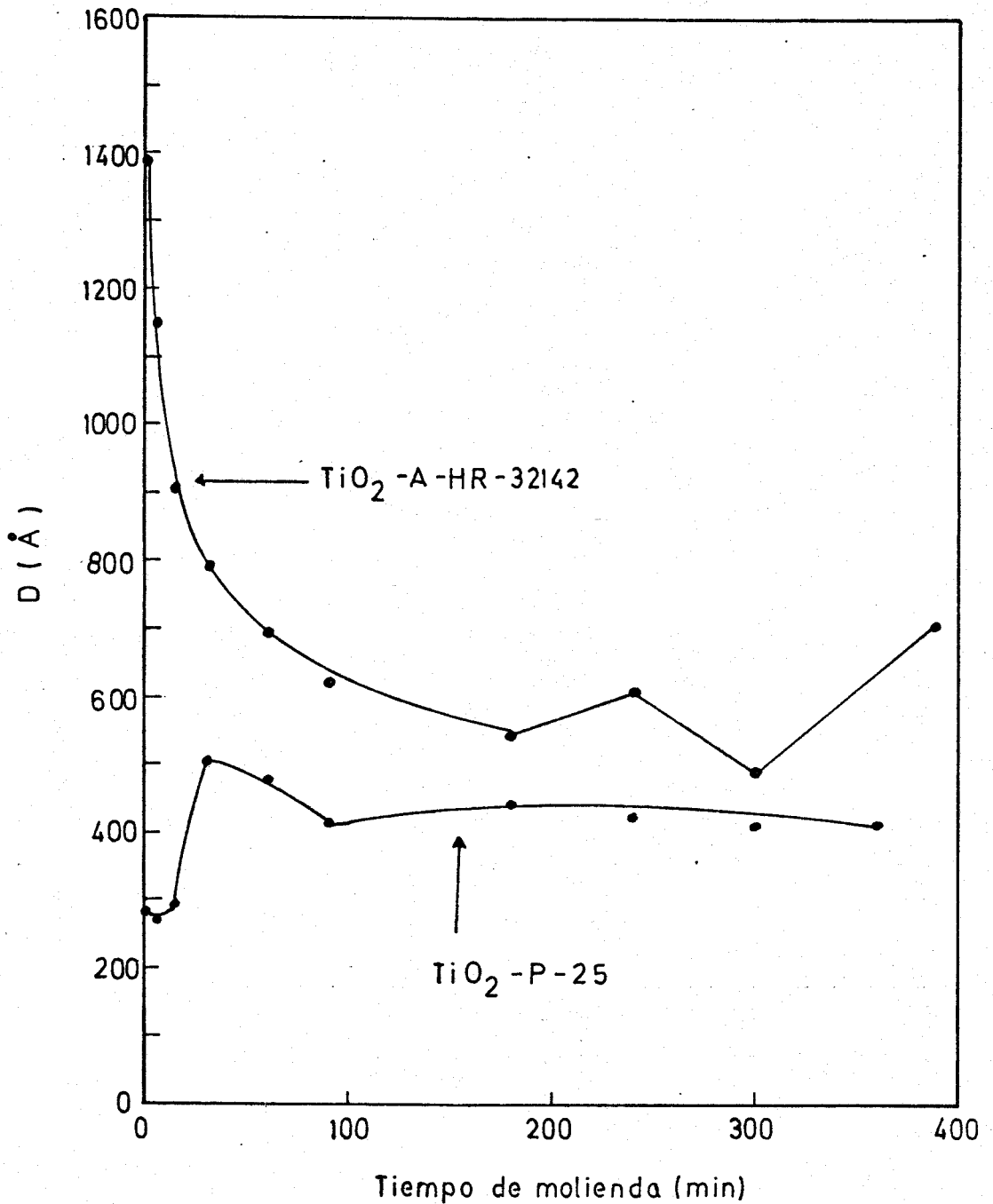


Fig. 64. - Variación del tamaño de partículas (calculado a partir de S_{BET} y ρ) con el tiempo de molienda de las muestras de TiO_2 .

zada en la bibliografía de que el método de la varianza es apropiado para determinar microtensiones pero no tamaños de partículas. Es preciso señalar por otra parte, que la superficie específica da una estimación del área externa de las partículas, que pueden no ser monocristales sino estar constituidas por un agregado de pequeños cristales, cuyas dimensiones serían las realmente determinadas por métodos de difracción de rayos X. Ello podría explicar la gran diferencia encontrada en el presente trabajo entre los tamaños de partículas determinados mediante esta última técnica y los estimados por métodos de adsorción .

Si se admite que los datos de las dimensiones del cristal que se incluyen en las figs. 62 y 63 son representativas de la secuencia seguida por el citado parámetro a lo largo del tratamiento mecánico, puede concluirse de la comparación de estos datos con los de las microtensiones, incluidos en las mismas figuras, que tanto en el caso de la anatasa como del rutilo, el tamaño del cristal disminuye en el mismo sentido en que aumentan las microtensiones. Ello significa que las partículas de ambas fases están constituidas por un agregado de pequeños cristales, soldados entre sí, cuyos límites de granos contribuyen en gran parte al valor de "e". Estos resultados apoyan la interpretación sugerida anteriormente para explicar la diferencia entre los valores calculados para el tamaño de partículas por técnicas de adsorción y de difracción de rayos X .

El análisis de los resultados incluidos en la fig. 62 pone de manifiesto que al aumentar el tiempo de molienda de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$, el contenido de microtensiones de la anatasa se eleva mucho más rápidamente que el del rutilo. Los resultados incluidos en dicha figura parecen indicar también, que al transformarse la anatasa en rutilo aumenta el tamaño de partículas de este último y disminuye su concentración de microtensiones con respecto a la correspondiente a la muestra original, es decir, que durante la reacción de

transformación de fase tiene lugar una recristalización del material que explica la disminución de superficie específica durante el tratamiento mecánico de las citadas muestras señaladas en la sección III.

3.1 .

Los resultados correspondientes a la anatasa $\text{TiO}_2\text{-A-HR}$, incluidos en la fig. 63 , ponen de manifiesto que al comenzar el tratamiento mecánico tiene lugar una notable disminución del tamaño de partículas de la muestra. Cuando el tiempo de molienda es lo suficientemente elevado como para producir la transformación de la anatasa en rutilo, se observa que esta última posee un mayor tamaño que la anatasa y una menor concentración de microtensiones, de modo análogo a como se observó en la muestra de $\text{TiO}_2\text{-P-25}$. Ello indica que tiene lugar un proceso de recristalización del TiO_2 durante la transformación de fase anatasa-rutilo .

En resumen, los resultados obtenidos ponen de manifiesto que durante la molienda de la anatasa, tienen lugar inicialmente dos procesos simultáneamente, una disminución del tamaño del cristal y un aumento de las microtensiones de la anatasa que recristaliza al convertirse en rutilo. Si se prosigue el tratamiento mecánico se observa una disminución del tamaño de partículas y un aumento de las microtensiones de esta última fase hasta alcanzar el equilibrio mecanoquímico que es dependiente del tamaño inicial de las partículas de TiO_2 según se deduce del estudio comparativo de los datos contenidos en las figs.62 y 63 . La evolución de estos procesos explican de un modo aproximado la secuencia seguida por la superficie específica de las muestras durante el tratamiento mecánico, según se observa comparando las figs.41, 62 y 63, respectivamente.

III.4 Influencia del tratamiento mecánico en la sinterización del TiO_2

El proceso de sinterización de materiales en forma de polvo implica (121)(122) la soldadura de las partículas, seguida de la eliminación de los poros internos creados en los cuellos de unión entre los mismos por difusión iónica en la dirección de dichos poros. La densificación de numerosos productos cerámicos por eliminación de dichos huecos internos, es de considerable interés al objeto de evitar la fractura de los materiales durante los procesos de calentamiento como consecuencia de la dilatación del gas ocluido en los poros.

En la presente memoria se pretende comparar la influencia ejercida por los aditivos y por la molienda del TiO_2 en la sinterización de dicho óxido. Para ello se ha determinado la superficie específica de las muestras TiO_2 -P-25 original, con LiF como aditivo y molida durante 30 minutos, después de someterlas a calentamientos acumulativos de 1 hora a temperaturas sucesivamente crecientes. Las representaciones de BET, obtenidas para dichas muestras en el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y 900°C se incluyen en las figs. 65 a 67. A partir de ellas se han calculado los valores de la superficie específica que se incluyen en la tabla XLIII y se representan gráficamente en función de la temperatura en la fig. 68.

Los resultados anteriores ponen de manifiesto que el LiF, que acelera la transformación polimórfica de la anatasa en rutilo, activa igualmente la sinterización del TiO_2 . Se observa asimismo, que la muestra molida en un molino de bolas durante 30 minutos comienza a sinterizar a temperaturas del mismo orden que las observadas en el espécimen que contiene LiF, considerado en la bibliografía (35) como uno de los mejores mineralizadores y considerablemente in

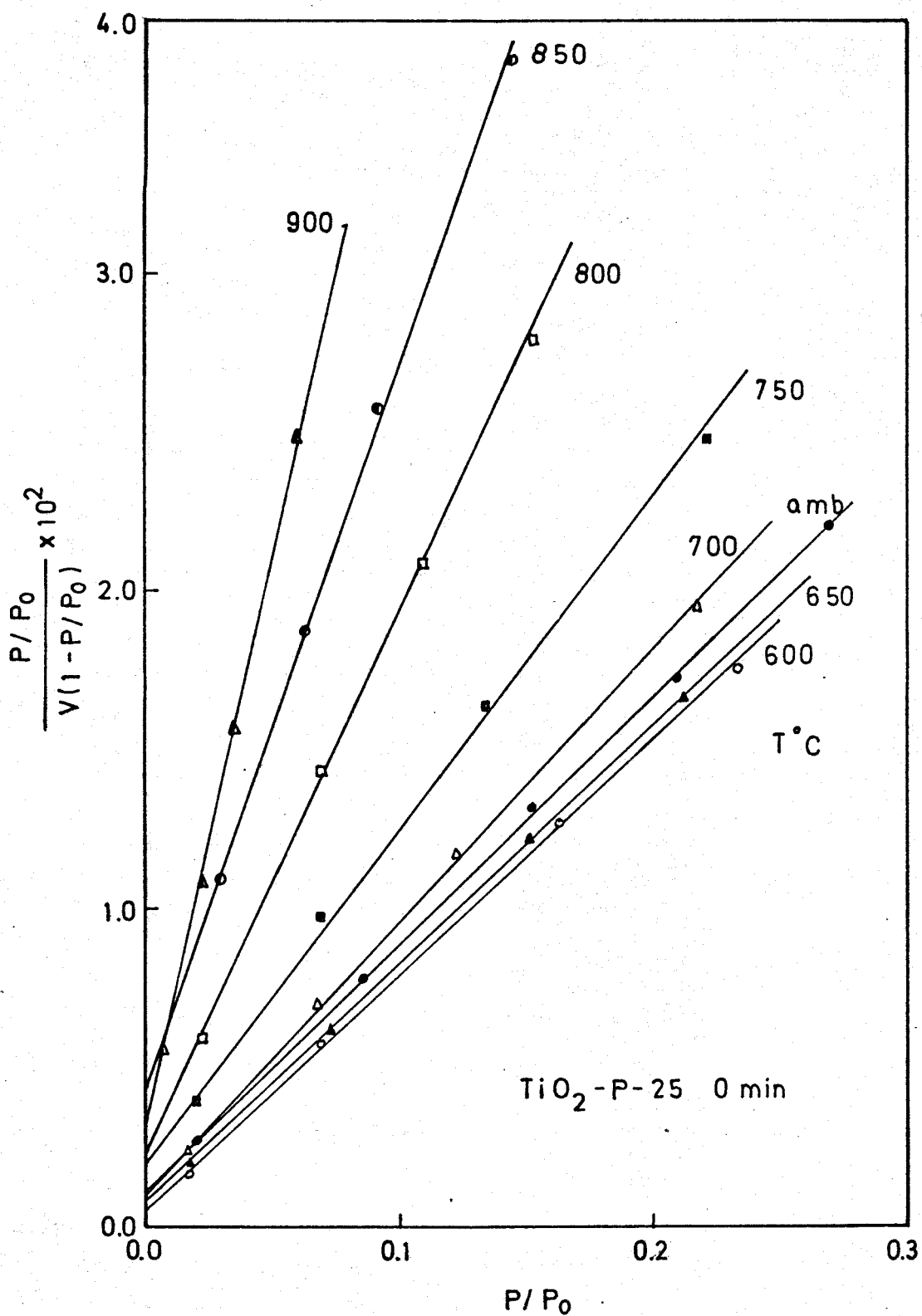


Fig. 65. - Representación BET de la muestra TiO_2-P-25 original a distintas temperaturas .

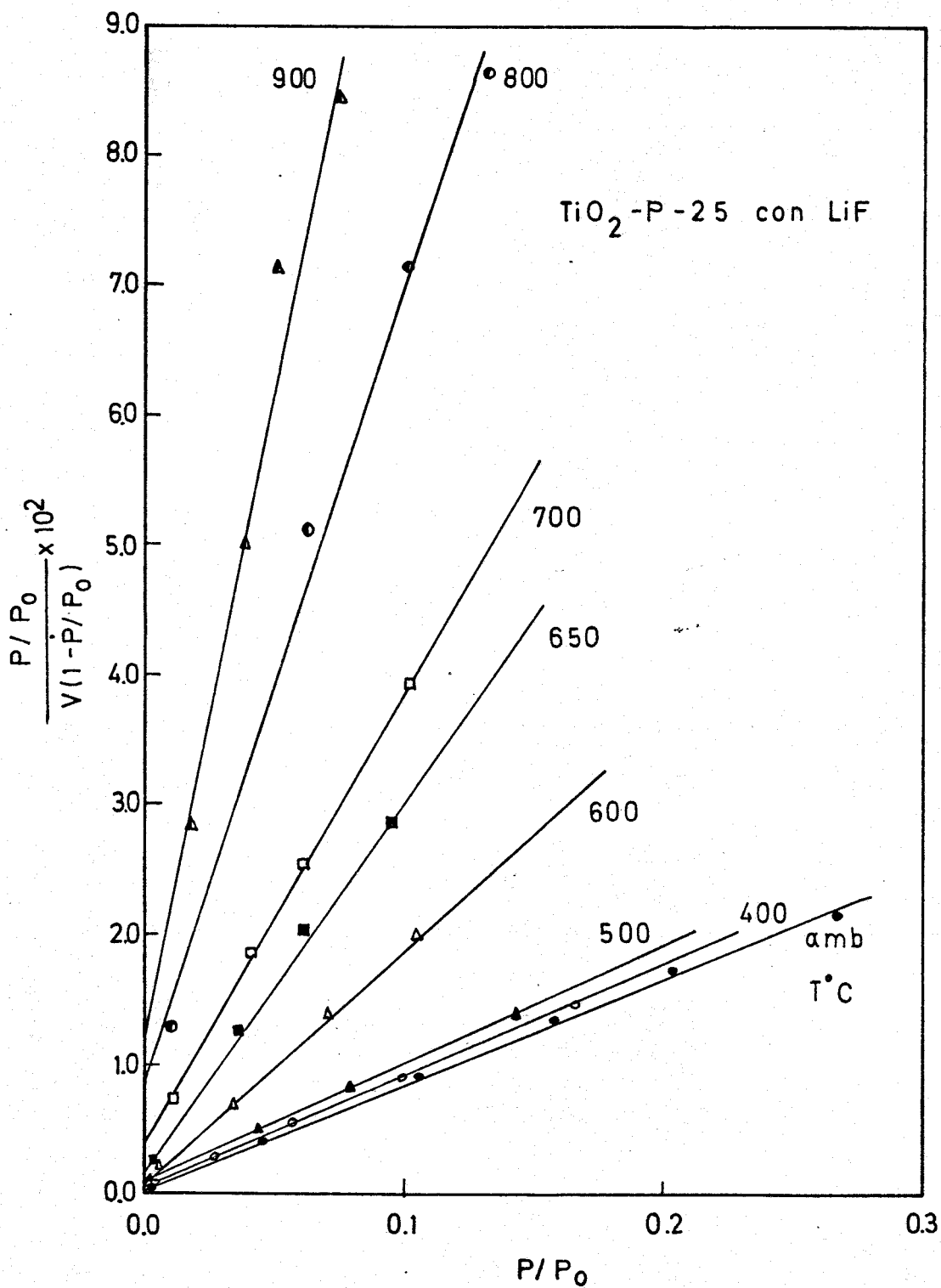


Fig. 66. - Representación BET de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ con LiF a distintas temperaturas .

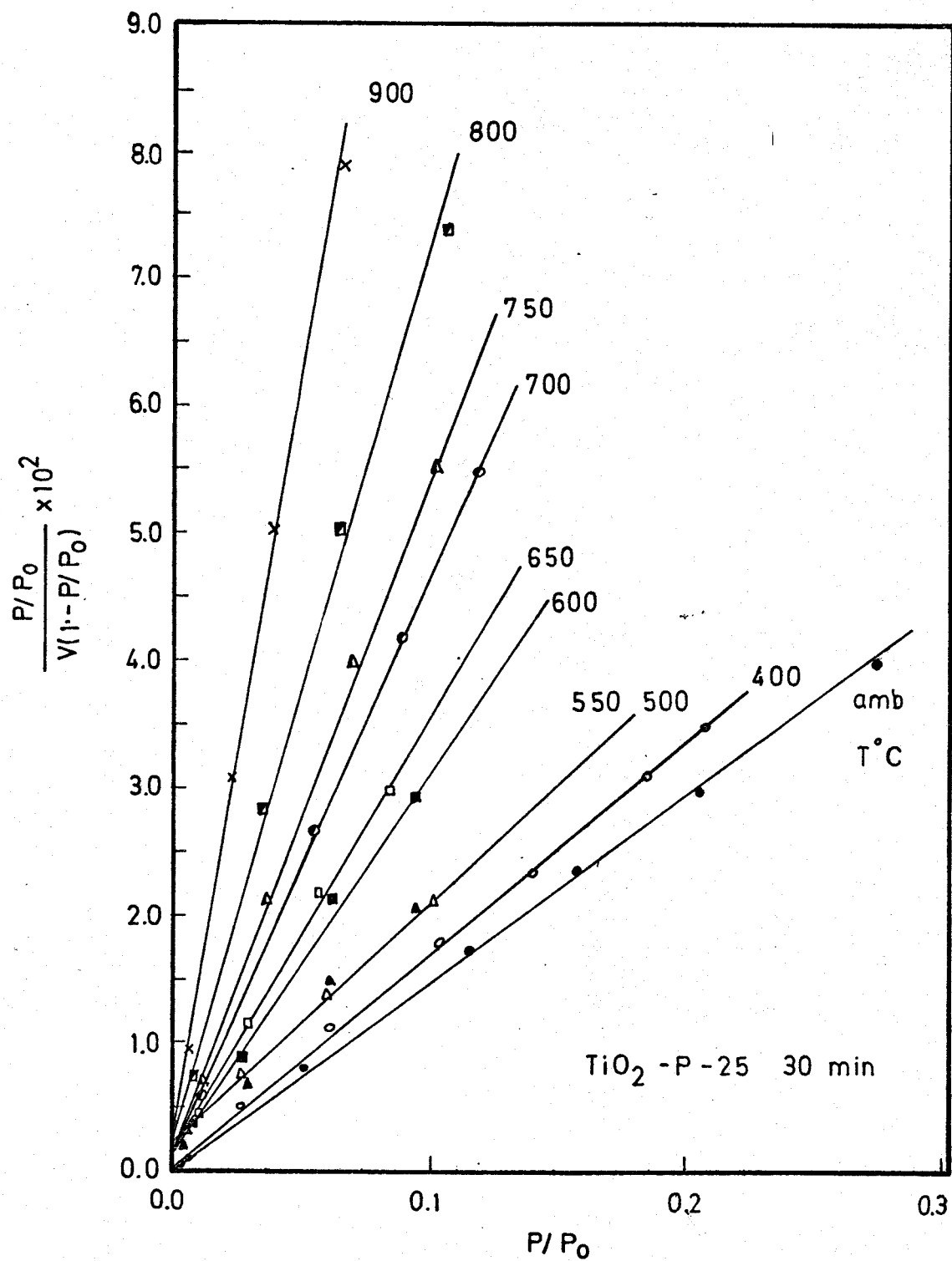


Fig. 67. - Representación BET de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ molida 30 minutos a distintas temperaturas .

TABLA XLIII

Valores de la superficie específica en función de la temperatura de las muestras de TiO_2 -P-25 original, con LiF y molida 30 min .

T°C	S_{BET} (m^2/g)		
	original	con LiF	30 min
amb	53.7	53.7	30.2
400	—	48.4	25.4
500	—	43.6	20.8
550	—	—	19.8
600	56.6	22.9	13.7
650	54.2	14.9	12.1
700	50.5	11.9	9.3
750	41.4	—	8.1
800	26.4	7.0	6.3
850	18.4	—	—
900	12.0	4.6	4.4

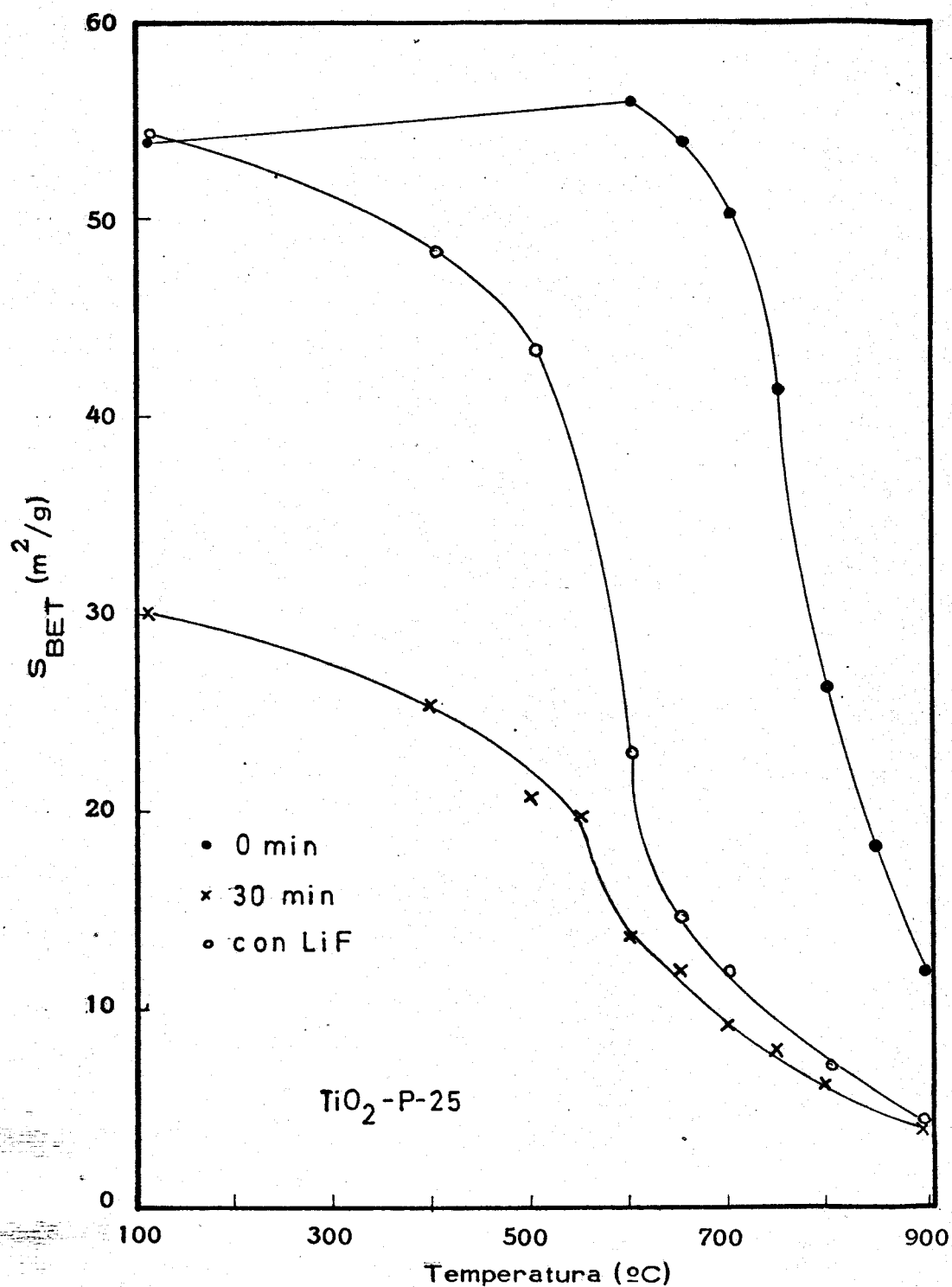


Fig. 68. - Variación de la S_{BET} con la temperatura de las muestras TiO_2 -P-25 original, con LiF y molida 30 minutos.

feriores, por consiguiente, a la del TiO_2 original. Por otra parte la superficie específica final alcanzada a 900°C por aquellas dos muestras son del mismo orden entre sí e inferiores a la medida en la muestra original en idénticas condiciones.

Es de señalar que, de acuerdo con Burke y Rosolowski (123), algunos autores han concluido que la molienda de los sólidos favorece la sinterización de los mismos debido a las microtensiones creadas en el material durante el tratamiento mecánico, que actúa como fuerza conductora del proceso. Sin embargo, los autores antes citados (123) indican que no existe evidencia para concluir que la pequeña cantidad de energía que puede almacenarse de esta manera pueda incrementar la velocidad de sinterización. Según Burke y Rosolowski (123), la movilidad atómica debe ser alta a la temperatura de sinterización y la tensión elástica y las dislocaciones deben ser eliminadas por desplazamiento pequeños de los átomos y por interacción entre las dislocaciones en tiempos cortos comparados a aquellos requeridos para la contracción del material.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, Burke y Rosolowski (123) concluyen que el efecto benéfico ejercido por la molienda de los materiales sobre la sinterización de los mismos se debe probablemente a la disgregación durante el tratamiento mecánico de los agregados cristalinos previamente existentes en el polvo, permitiendo así una mejor reagrupación y mejor contacto entre las partículas, con lo que el polvo se hace más sinterizable.

Los resultados obtenidos en la presente memoria no están de acuerdo con la interpretación anterior dado que los resultados obtenidos en las secciones III.3.1 y III.3.3 han puesto de manifiesto que durante la molienda del $\text{TiO}_2\text{-P-25}$, ha tenido lugar una disminución tanto de la superficie específica como de la densidad de la muestra relativa a su valor cristalográfico. Ello indica que el citado

tratamiento ha dado lugar en nuestro caso a una reagregación de las partículas por soldadura en frío de las mismas, con la creación de huecos internos, contrariamente al comportamiento implícito en la interpretación dada en la referencia (123). En consecuencia puede concluirse que la mayor reactividad de la muestra de TiO_2 molida en el proceso de sinterización se debe a la mayor concentración de microtensiones de esta última, puesta de manifiesto en la sección III.

3.4 . Hay que indicar, por otra parte, que en publicaciones anteriores realizadas en este Departamento, se ha puesto de manifiesto que las microtensiones generadas en un sólido por tratamiento mecánico no desaparecen por completo durante su transformación mediante una reacción en estado sólido sino que, por el contrario, el producto obtenido mantiene, como una "memoria" de las microtensiones del sólido matriz .

Por otra parte, es necesario indicar también que aún cuando durante la molienda del TiO_2 ha tenido lugar una transformación polimórfica de la anatasa en rutilo, la influencia del tratamiento mecánico en la velocidad de sinterización no puede interpretarse en función de una diferencia de reactividad de ambas fases en el citado proceso. De ser así, cabría esperar que, contrariamente a lo observado, la muestra TiO_2 -P-25 original sinterizase más fácilmente que la molida, dado que, la contribución de la transformación de fase anatasa-rutilo a la movilidad atómica durante el proceso de sinterización, de acuerdo con el efecto Hedwall, debería ser mayor en la primera muestra que en la segunda.

Por último, es preciso señalar, que los datos incluidos en la fig. 68 ponen de manifiesto que tanto en la muestra de TiO_2 que contiene LiF como aditivo, como en la molida 30 minutos, el proceso de sinterización tiene lugar en dos etapas sucesivas, caracterizadas por una disminución lenta y rápida, respectivamente, de la superficie específica en función de la temperatura de recocido . Es

te comportamiento es característico de todos los procesos de densificación, tal como han sido definido por Coble (124)(125). De acuerdo con Vergnon y colaboradores (126-134), la disminución de la superficie específica en la primera etapa de sinterización, se debe a la formación de zonas de unión entre las partículas, dejando huecos intersticios entre ellas. Un segundo efecto que tiene lugar a temperaturas más elevadas se debería según dichos autores, a la difusión iónica en la dirección de los huecos creados en la primera etapa hasta el llenado de los mismos.

Si se admite la interpretación dada anteriormente para el proceso de sinterización sería de esperar que la transformación polimórfica de la fracción de anatasa presente en las muestras, se comenzase a observar a temperaturas próximas a las que se inicia la segunda etapa de sinterización, que es cuando la velocidad de difusión iónica requerida para el cambio de fase se hace significativa. Con objeto de confirmar el citado comportamiento se ha considerado de interés, determinar la variación de la fracción de anatasa en función de la temperatura de calentamiento en las mismas muestras empleadas para calcular los valores de la superficie específica.

En las figs. 13 y 14 se encuentran los diagramas de difracción de rayos X de la muestra de TiO_2 -P-25 original; en la fig. 19 los de la muestra con LiF como aditivo y en las figs. 69 y 70 los de la muestra molida 30 minutos, obtenidos en el intervalo de 2θ de 24 a 29 grados, después de someterlas a calentamientos isócronos de 1 hora a temperaturas sucesivamente crecientes. A partir de dichos diagramas se han determinado los valores de las intensidades relativas de las líneas de difracción de los planos (101) de la anatasa con respecto a la producida por los planos (110) del rutilo que se incluyen en las tablas XLIV, XLV y XLVI junto a la fracción de anatasa, calculadas a partir de ellos y los valores homogeneizados x_A / x_{A0} , de la

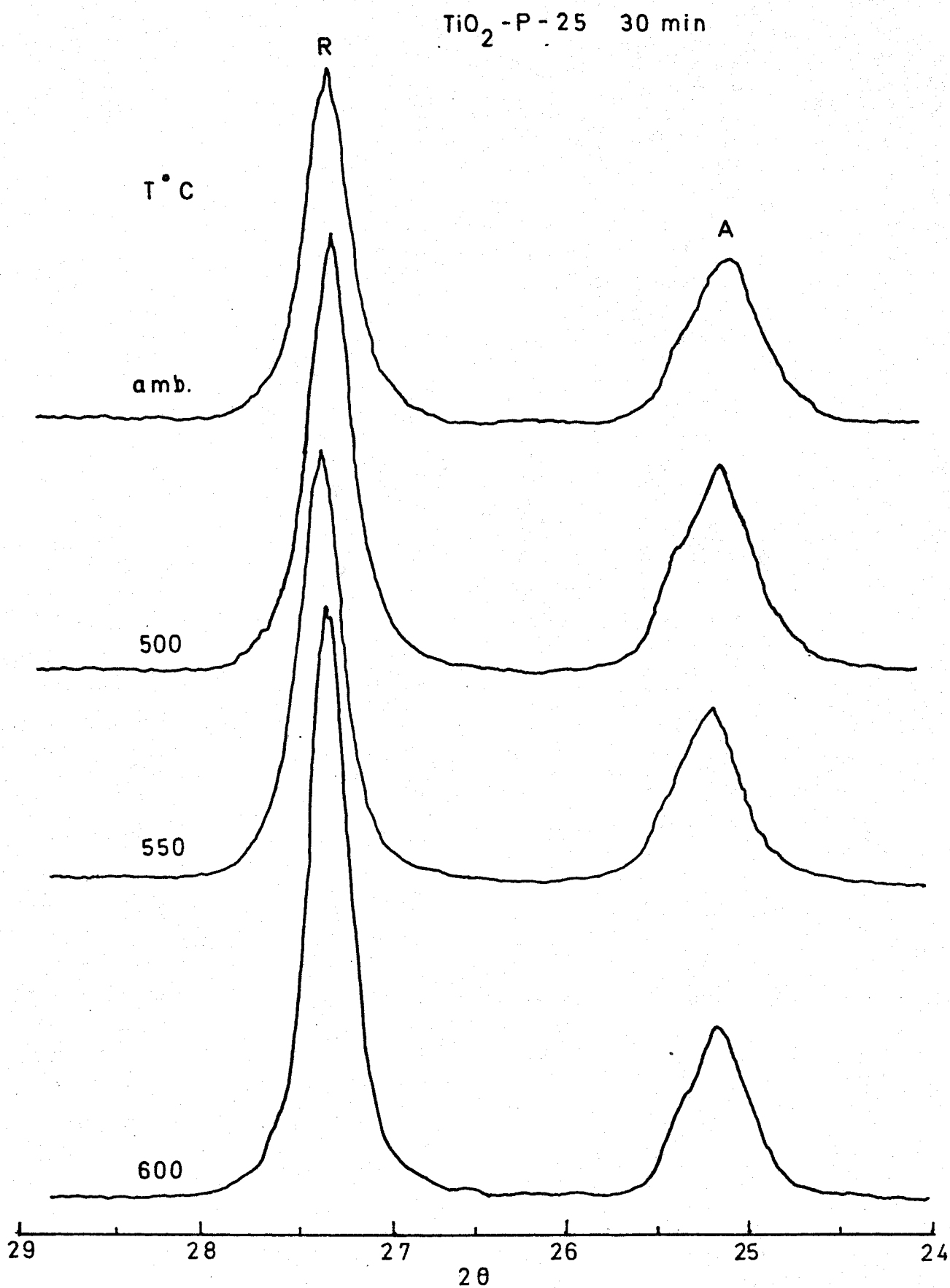


Fig. 69. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra TiO_2 -P-25 molida 30 minutos a distintas temperaturas (amb, 500, 550 y 600°C).

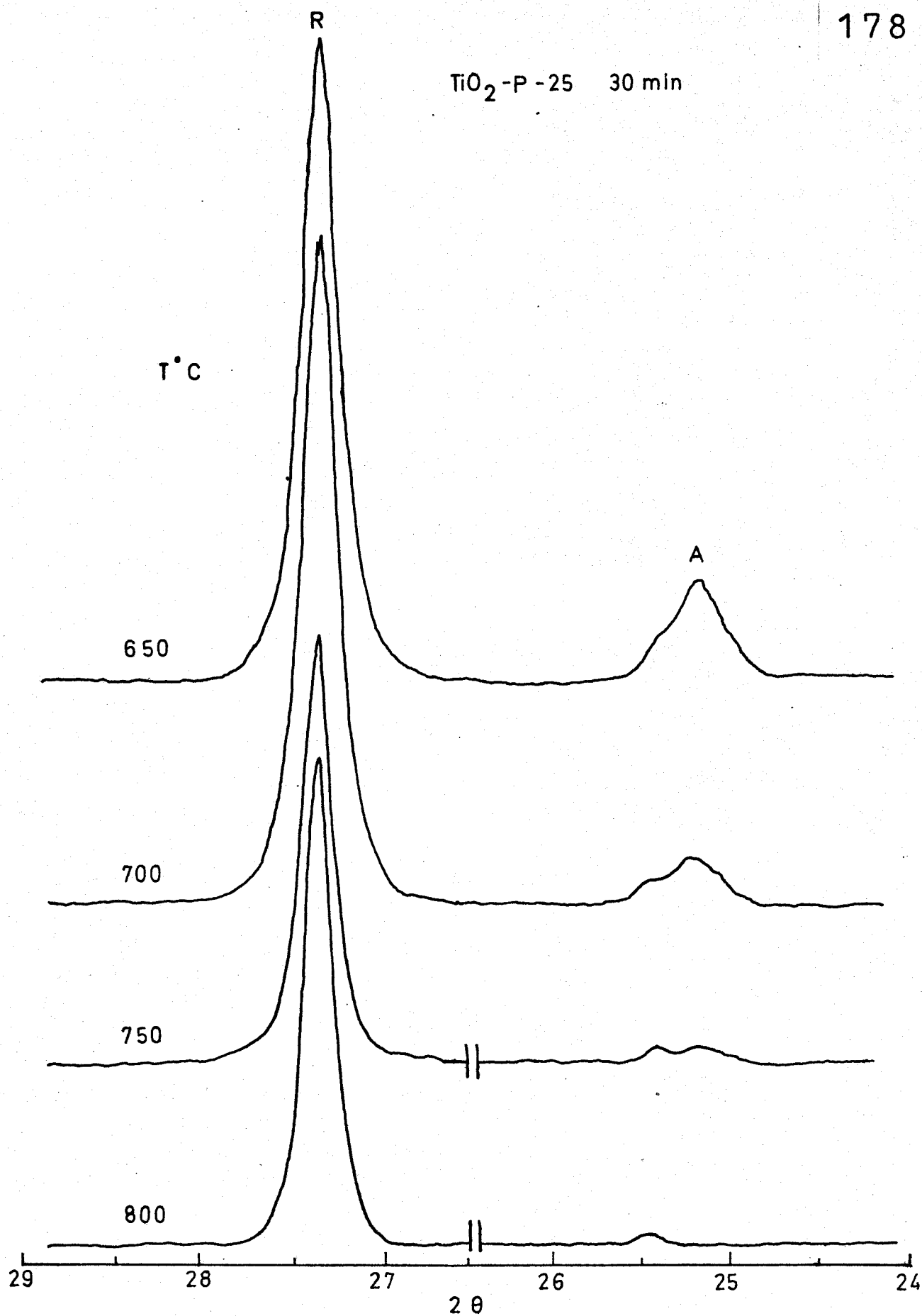


Fig. 70. - Diagramas de difracción de rayos X de la muestra $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ molida 30 minutos a distintas temperaturas (650, 700, 750 y 800 °C).

TABLA XLIV

Valores de la fracción de anatasa, así como de la fracción normalizada de la muestra TiO_2 -P-25 original .

T°C	I_A/I_R	x_A	x_A/x_{A0}
amb	2.04	0.48	1.00
500	1.99	0.48	1.00
550	1.94	0.47	0.98
600	1.71	0.44	0.92
650	1.38	0.39	0.81
700	0.85	0.28	0.58
750	0.45	0.17	0.36
800	0.10	0.04	0.09
850	0.00	0.00	0.00

TABLA XLV

Valores de la fracción de Anatasa, así como de la fracción normalizada de la muestra de TiO_2 -P-25 con LiF .

$T^\circ\text{C}$	I_A/I_R	x_A	x_A/x_{A0}
amb	1.97	0.48	1.00
500	1.70	0.44	0.91
600	0.98	0.31	0.65
650	0.10	0.04	0.09
700	0.00	0.00	0.00

TABLA XLVI

Valores de la fracción de Anatasa, así como de la fracción normalizada de la muestra de TiO_2 -P-25 molida 30 minutos .

T°C	I_A/I_R	x_A	x_A/x_{A0}
amb	0.66	0.23	1.00
500	0.69	0.23	1.00
550	0.51	0.19	0.83
600	0.36	0.14	0.61
650	0.17	0.07	0.30
700	0.07	0.03	0.13
750	0.02	0.01	0.04
800	0.00	0.00	0.00

fracción de anatasa relativa a la presente en la muestra antes de someterla a ningún tratamiento térmico. Estos últimos valores de la fracción de anatasa normalizada se han representado en función de la temperatura de calentamiento en la fig. 71 .

La comparación de los resultados incluidos en la fig. 68 con los correspondientes de la fig. 71 pone de manifiesto que la velocidad de transformación polimórfica de la anatasa en rutilo so lo se hace apreciable en la segunda etapa del proceso de sinterización, confirmándose así las interpretaciones antes sugeridas.

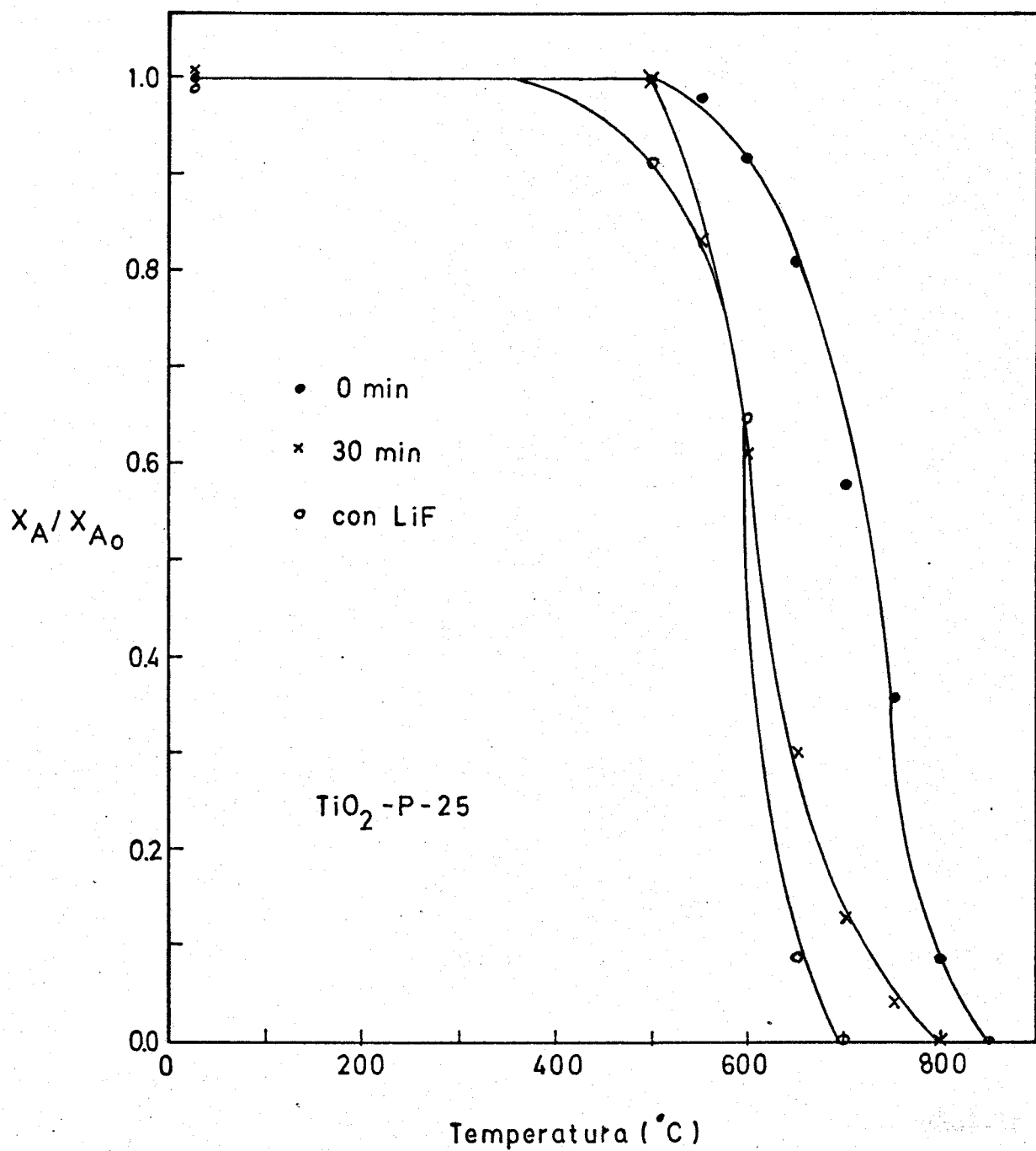


Fig. 71. - Fracción de anatasa en función de la temperatura de la muestra TiO_2 -P-25 original, con LiF y molida 30 minutos .

CONCLUSIONES

- 1.- El análisis de los diagramas de difracción de rayos X de muestras en polvo de anatasa y rutilo ha puesto de manifiesto que las intensidades de las reflexiones de los distintos grupos de planos(hkl) de dichas fases es completamente independiente tanto del tamaño de partículas como del tratamiento mecánico a que se hayan sometido las muestras. Ello permite proponer a este compuesto como patrón interno para el análisis cuantitativo por difracción de rayos X.

- 2.- Se ha demostrado que el empleo del LiF como aditivo, acelera la transformación térmica de la anatasa en rutilo con mucha mayor eficacia que el CuO, en todo el intervalo de temperatura en que se observa dicha transformación polimórfica. Estos resultados están en desacuerdo con los recientemente obtenidos por Mackenzie quien concluye que cuando la concentración del aditivo es del 1%, como en la presente memoria, el CuO es un mineralizador mucho más efectivo que el LiF. Esta diferencia de comportamiento de unas publicaciones a otras podría estar relacionada con diferencias entre las propiedades texturales de las muestras de anatasa empleadas. Ello podría influir en la reacción en estado sólido entre el TiO_2 y el mineralizador.

3.- El KH_2PO_4 ejerce un efecto inhibitor en la conversión térmica de la anatasa en rutilo en el caso de que la incorporación de este aditivo tenga lugar por intercambio iónico con la superficie del TiO_2 durante la inmersión de la muestra en una disolución de KH_2PO_4 , pero no si éste se añade por mezcla mecánica seca. Se ha propuesto un mecanismo que explica el citado comportamiento en función de la quimiadsorción del ión H_2PO_4^- formando un ligando bidentado que completa la coordinación octaédrica del Ti^{4+} . De este modo se dificultaría notablemente la movilidad iónica en la superficie y, en consecuencia, se hace más lenta la transformación de fase.

4.- Se ha puesto de manifiesto que la transformación de fase de la muestra de anatasa TiO_2 -A-HR-32142, cuya superficie específica es $11.5 \text{ m}^2/\text{g}$, se inicia a temperaturas considerablemente superiores a la de la muestra TiO_2 -P-25, de mayor superficie específica ($54 \text{ m}^2/\text{g}$).

Los resultados anteriores parecen indicar que la estabilidad térmica de la anatasa disminuye al aumentar su superficie específica.

5.- El tratamiento mecánico del TiO_2 en un molino de bolas da lugar a una transformación polimórfica de la anatasa en rutilo que se completa al cabo de varias horas de molienda. Ello indica que no se alcanza un equilibrio mecanoquímico anatasa-rutilo de modo análogo a como se ha propuesto en la bibliografía para otras reacciones de transformación de fase.

6.- La adición de LiF y CuO al TiO_2 acelera la transformación de fase anatasa-rutilo durante el tratamiento mecánico de dicho óxido. Este comportamiento parece indicar que, como consecuencia de la energía mecánica aportada al sólido durante la molienda, el LiF y el CuO forman una disolución sólida con el TiO_2 de modo análogo a como ocurre al calentar a temperaturas elevadas. Ello favorece

rece la movilidad iónica en el subretículo aniónico y, por tan
to, la transformación polimórfica.

- 7.- La adición de KH_2PO_4 al TiO_2 estabiliza la anatasa con respecto a su transformación mecanoquímica en rutilo, de modo análogo a como se observó en el caso de la transformación térmica de fase. Ello sugiere que el H_2PO_4^- ejerce su acción inhibitora a través del mismo mecanismo en ambos casos.
- 8.- La secuencia seguida por la superficie específica del TiO_2 durante el tratamiento mecánico depende del valor inicial de aquella, de la composición de fases y de los aditivos empleados.
- 9.- La distribución del volumen de poros de las muestras de TiO_2 con o sin aditivos no se altera al someterlas a prolongada molienda. Este comportamiento demuestra que la variación de la superficie específica es originada exclusivamente por la variación del tamaño de partículas y no por la alteración de la rugosidad superficial de la muestra.
- 10.- Las densidades de las muestras de TiO_2 tratadas mecánicamente son sistemáticamente inferiores a las calculadas a partir de su composición de fases. El hecho de que no exista ninguna correlación entre la densidad y el volumen específico de poros indica que el citado comportamiento no depende de la accesibilidad del interior de los poros al líquido picnométrico.

Los resultados anteriores se han interpretado en función de la creación de microtensiones y de huecos internos como consecuencia de la ruptura y soldadura de partículas en el curso de la molienda.
- 11.- Se han determinado por el método de la varianza tanto el tamaño de partículas como las microtensiones de las muestras de TiO_2 originales y molidas en un molino de bolas durante diversos periodos de tiempo.

Los valores del tamaño de partículas determinados por el método de la varianza son considerablemente inferiores a los calculados a partir de la superficie específica. Se ha estimado que este comportamiento se debe en gran parte a que las partículas individuales del polvo no están constituidas por monocristales sino por un agregado de cristalitas más pequeños que constituyen los microdominios coherentes de difracción responsables de la forma de las reflexiones registradas por la técnica de difracción de rayos X. El hecho de que el contenido en microtensiones de la muestra aumente en el mismo sentido en que disminuye el tamaño de dichos microdominios coherentes de difracción apoya la interpretación anterior.

- 12.- El análisis de los datos de varianza pone de manifiesto que al aumentar el tiempo de molienda del TiO_2 , el contenido de microtensiones de la anatasa se eleva mucho más rápidamente que el del rutilo. Por otra parte, se observa que al transformarse la anatasa en rutilo aumenta el tamaño de partículas de éste último y disminuye la concentración de microtensiones con respecto a la existente en la muestra original.
- 13.- Como resumen de las consideraciones anteriores se concluye que durante la molienda del TiO_2 , tienen lugar dos procesos simultáneamente: una disminución del tamaño del cristal y un aumento de las microtensiones de la anatasa que recristaliza al convertirse en rutilo. Si se prosigue el tratamiento mecánico se observa una disminución del tamaño de partículas y un aumento de las microtensiones de ésta última fase hasta alcanzar el equilibrio mecanoquímico que es dependiente del tamaño inicial de las partículas de TiO_2 . La evolución de estos procesos explican de un modo aproximado la secuencia seguida por la superficie específica de las muestras durante el tratamiento mecánico.

- 14.- Los resultados obtenidos en la presente memoria ponen de manifiesto que la molienda del TiO_2 en un molino de bolas durante un periodo de 30 minutos reduce la temperatura a que se inicia el proceso de sinterización a valores análogos a los observados en la muestra que contiene como aditivo LiF, considerado en la bibliografía como uno de los mejores mineralizadores del TiO_2 .
- 15.- El estudio de la secuencia seguida por la superficie específica de la muestra de TiO_2 -P-25 en el curso de la sinterización parece indicar que este proceso tiene lugar en dos etapas, siendo la velocidad de disminución del tamaño de partículas en la primera de ellas considerablemente inferior a la segunda. El análisis estructural llevado a cabo simultáneamente al proceso de sinterización ha puesto de manifiesto que la transformación de fase anatasa-rutilo no se inicia hasta el comienzo de la segunda etapa del proceso de sinterización.

Los resultados anteriores se han interpretado considerando que en la primera etapa del proceso de sinterización tiene lugar la formación de "buellos" o gotas de unión entre las partículas, con la consiguiente formación de huecos internos o "poros internos". En la segunda etapa se rellenarían dichos huecos por migración iónica en dirección a los mismos.

BIBLIOGRAFIA

- (1).- M.Faraday, Phil. Trans. Roy. Soc. 55 (1834)
- (2).- M.Carey-Lea, Phil. Mag. 34, 46 (1892)
- (3).- L.H.Parker, J. Chem. Soc. 113, 396 (1918)
- (4).- P.G.Fox, J. Mater. Sci. 10, 340 (1975)
- (5).- I.J.Lin, S.Nadiv, Mater. Sci. Eng. 39, 193 (1979)
- (6).- I.J.Lin, S.Nadiv, Miner. Sci. Eng. 7, 313 (1975)
- (7).- J.M.Criado, E.J.Herrera, J.M.Trillo, Proc. 5th Intern. Congr. Catal. Vol. 1, P.40, North Holland Publ.Co. Amsterdam (1973)
- (8).- J.Carrion, J.M.Criado, F.Gonzalez, E.J.Herrera, J.M.Trillo, Int. Congr. Surface Phenom., Madnd. (1973), Paper 5-1, Eleé tron Fis. Apl. 17, 221 (1974)
- (9).- J.M.Criado, E.J.Herrera, J.M.Trillo, Actas del 20 Simposio Iberoamericano de Catálisis, Anal. Quim. 67, 973 (1971)
- (10).- J.Carrion, J.M.Criado, E.J.Herrera, C.Torres, "Reactivity of Solids" Eds. Word y colab. Plenum Pres, London P.257 (1977)
- (11).- J.Carrion, J.M.Criado, F.Gonzalez, E.J.Herrera, Actas do V Simposio Iberoamericano de Catalise, Eds. M.F.Porteola y C.M. Pulido, Grupo de estudios de Catalise Heterogénea, Lisboa P.93 (1978)
- (12).- J.M.Criado, J.M.Trillo, J.Chem. Soc. Faraday Trans. I, 71, 961 (1975)
- (13).- J.M.Criado, F.Gonzalez, J.Morales, Bol. Soc. Españ. Ceram. Vidrio, 15, 87 (1975)
- (14).- J.M.Criado, F.Gonzalez, J.Morales, Proc. First European Symp. Thermal Anal., Ed. D.Dollimore, Heyden, London, P.258 (1976)
- (15).- J.M.Criado, F.Gonzalez, J.Morales, "Thermal Analysis", Ed. H.Chiara, Kagaku Gijutsu-Sha, Tokio, P.352 (1977)
- (16).- J.M.Criado, J.Morales, Jornadas Científicas sobre Cerámica y Vidrio, Ed. G.Garcia Ramos, Publicaciones de la Universi dad de Sevilla, P.105 (1978)
- (17).- J.M.Criado, F.Gonzalez, J.Morales, Thermochem. Acta 32, 99 (1979)

- (18).- M.Gonzalez, Tesis Doctoral, Sevilla (1980)
- (19).- H.Momota, M.Senna, M.Tagaki, J.C.S. Faraday I, 76, 790 (1980)
- (20).- G.Martinez, J.Morales, G.Munuera, J.Col. Int. Sci. 81, 500 (1981)
- (21).- I.J.Lin, A.Metzer, Haifa, Techion. Institute of Technology, Faculty of Civil Engineering, Internal Publ. no.140 (1970)
- (22).- G.L.Clark, R.Rowan, J. Am. Chem. Soc. 63, 1302 (1941)
- (23).- F.Dachille, R.Roy, Nature, 186, no.4718,34 (1960)
- (24).- Y.J.Burton, Trans. Inst. Chem. Engrs. 44, 37 (1966)
- (25).- D.Lewis, J. appl. Cryst. 2, 156 (1969)
- (26).- I.J.Lin, S.Niedzwiedz, J. Am. ceram. Soc. 56, 62 (1973)
- (27).- I.J.Lin, Isr. J. Earth Sci. 20, 41 (1971)
- (28).- W.B.White, J. Am. ceram. Soc. 44, 170 (1961)
- (29).- M.Senna, H.Kuno, J. Am. ceram. Soc. 54, 259 (1971)
- (30).- J.M.Criado, M.Gonzalez, C.Real, Trabajo en prensa
- (31).- T.Nomura, T.Yamaguchi, Am. Cer. Soc. Bull (EEUU), 59, 453 (1980)
- (32).- T.J.Carbone, J.S.Reed, Am. Cer. Soc. Bull(EEUU), 58, 512 (1979)
- (33).- Y.Tekiz, C.Legrand, C.R. Acad. Sc. Paris, t, 261, groupe 8, (1965)
- (34).- T.Kubo, M.Kato, Y.Mitarai, Y.Takahashi, K.Ohkura, J. Chem. Soc. Jap. Industr. chem. Sec. 3, 66 (1963)
- (35).- K.J.D.Mackenzie, Trans. J. Br. Ceram. Soc. 74, 29 (1975)
- (36).- L.V.Azaroff, "Elements of X-Ray Crystallography", New York, Mc.Graw-Hill, P.202 (1968)
- (37).- C.W.Bunn, "Chemical Crystallography", Oxford, Univ. Press, P.223 (1961)
- (38).- International Tables for X-Ray Cristallography, Kynoch Press Birmingham, England, Vol. I, P.367 (1962)
- (39).- T.Cromer, J.B.Mann, Acta Cryst. A, 24, 321 (1968)
- (40).- H.P.Hanson, R.F.Pohler, Acta Cryst. 21, 435 (1966)
- (41).- D.T.Cromer, J.B.Mann, "Los Alamos Scientific Laboratory" Report LA-3816, (1967)

- (42).- ref. 38 Vol. III P.213
- (43).- L.E.Alexander, H.P.Klug, "X-Ray Diffraction Procedures" , Ed. John Wiley & Sons, New York, P. 120, (1974)
- (44).- ref. 38 Vol. III P. 175
- (45).- J.W.Jeffery, "Methods in X-Ray Crystallography",Ed.A.P.London P. 253 (1971)
- (46).- M.J.Dickson, J. Appl. Cryst. 2, 176 (1969)
- (47).- C.R.Hubbard, E.H.Evans, D.K.Smith, J. Appl. Cryst. 9, 169 (1976)
- (48).- A.S.T.M. "Index Inorganic to the Powder Diffraction File" , American Society for Testing and Materials, Ed. STAFF (1966)
- (49).- B.D.Cullity "Elements of X-ray diffraction" Ed. Addison-Wesley Publ. Co. London P. 397 (1978)
- (50).- G.W.Brindley, Phil. Mag. 36, 347 (1945)
- (51).- ref.38 Vol. III P.194
- (52).- ref. 43 P. 271
- (53).- ref. 36 P. 517
- (54).- ref. 43 P.505
- (55).- F.H.Chung, Advanc. X-Ray Anal. 17, 106 (1974)
- (56).- J.C.P.D.S. "Inorganic Compounds Alphabetical Listing", Joint Committee on Powder Diffraction Standard , (1975)
- (57).- F.H.Chung, J. Appl. Cryst. 7, 526 (1974)
- (58).- F.H.Chung, J. Appl. Cryst. 7, 519 (1974)
- (59).- F.H.Chung, J. Appl. Cryst. 8, 17 (1975)
- (60).- S.Altree-Willians, Anal. Chem. 50, 1272 (1978)
- (61).- G.E.Hicho, H.Yakowitz, S.D.Rasberry, R.E.Michaelis, Adv. X-Ray Anal. 14, 78 (1971)
- (62).- R.R.Biederman, R.F.Bourgault, R.W.Smith, Adv. X-Ray Anal. 17, 139 (1974)
- (63).- B.L.Averbach, M.F.Comerford, M.B.Bever, Trans. AIME, 215, 682 (1959)
- (64).- R.Lorenzelli, P.Delaroche, J. Appl. Cryst. 5, 267 (1972)
- (65).- G.K.Willianson, W.H.Hall, Acta Met. 1, 22 (1953)

- (66).-- ref. 43 P. 618
- (67).-- A.J.C.Wilson, Proc. Phys. Soc. 80, 286 (1962)
- (68).-- H.J.Edwards, K.Toman, J. Appl. Cryst. 2, 240 (1969)
- (69).-- H.J.Edwards, K.Toman, J. Appl. Cryst. 4, 332 (1971)
- (70).-- I.F.Guilliatt, N.H.Brett, Phil. Mag. 21, 671 (1970)
- (71).-- S.Brunauer, M.H.Emmet, E.Teller, J. Am. Chem. 60, 309 (1939)
- (72).-- A.Wheeler, Report S 9829 to the Paw "Recomendation 41 group" of the Petroleum Industry, June 1945, Presented at AAAS Gordon Conference on Catalysis (1945 y 1946)
- (73).-- J.Carrasco, F.Gonzalez, G.Munuera, Anal. Quim. 67, 561 (1971)
- (74).-- B.C.Lippens, B.G.Lisen, J.H.De Boer, J. catal. 3, 32 (1964)
- (75).-- K.S.W.Sing, Chem. Ind. 829 (1967)
- (76).-- K.S.W.Sing, Chem. Ind. 1520 (1968)
- (77).--G.D.Parfitt, D.Urwin, T.J.Wiseman, J. col. Interface Sci. 36, 217 (1971)
- (78).-- V.Rives, Tesis Doctoral Sevilla (1977)
- (79).-- S.J.Gregg, J.C.S. Chem. Comm. 699 (1975)
- (80).-- W.W.Baker, J. Appl. Cryst. 5, 443 (1972)
- (81).-- J.M.Criado Tesis Doctoral Sevilla (1969)
- (82).-- ref 38 Vol. I P. 454 y 459
- (83).-- R.A.Spurr, H.Myers, Anal. Chem. 29, 760 (1957)
- (84).-- A.W.Czanderna, C.N.Rao, J.M.Honing, Trans. Faraday Soc. 54, 1069 (1958)
- (85).-- S.R.Yoganarasimhan, C.N.R.Rao, Trans. Faraday Soc. 58, 1579 (1962)
- (86).-- S.Hishita, M.Takata, H.Yanagida, Yogyo-Kyokai-Shi, 86, 631 , (1978)
- (87).-- G.J.Mc.Carthy, R.C.Gehringer, Adv. X-Ray Anal. 24, 253 (1981)
- (88).-- T.Ishii, R.Furuichi, Y.Ohshima, J. Thermal Anal. 18 , 527 (1980)
- (89).--M.C.Hermosin Tesis de Licenciatura Sevilla (1974)
- (90).-- E.F.Heald, C.W.Weiss, Am. Miner. 57, 10 (1972)

- (91).- R.L.N.Sastry, Indian J. Chem. 3, 414 (1965)
- (92).- C.N.R.Rao, A.Turner, J.M.Honing, J. Phys. Chem. Solids, 11 ,
173 (1959)
- (93).- R.D.Shannon, J.A.Pask, J. Am. ceram. Soc. 48, 391 (1965)
- (94).- Y.Iida, S.Ozaki, J. Am. ceram. Soc. 44, 120 (1965)
- (95).- W.F.Sullivan, J.R.Coleman, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 645 (1961)
- (96).- H.P.Boehm, Adv. catal. 16, 178 (1966)
- (97).- H.P.Boehm, M.Herrmann, Z. anorg. alleg. chem. 352, 156 (1967)
- (98).- G.Munuera, F.Moreno, J.A.Prieto, Z. Phy. Chem. Neue. Folge ,
78, 113 (1972)
- (99).- R.Schrader et al, Z. anorg. alleg. chem. 350, 120 (1967)
- (100).- T.Mitsubishi et al, J. Am. ceram. Soc. 57, 97 (1974)
- (101).- N.Lefelshil, S.Nadir, I.J.Lin,Y.Zimmels, Powder Technol ,
20, 211 (1968)
- (102).- N.H.Harris, R.L.Cook, J. Phys. Chem. 72, 3326 (1968)
- (103).- R.E.Hamilton, J. Can. ceram. Soc. 36, 62 (1967)
- (104).- Y.Suyama, A.Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 1361 (1977)
- (105).- Y.Suyama, A.Kato, Ceramurg. Int. 1, 123 (1975)
- (106).- Y.Suyama, A.Kato, Ceramurg. Int. 1, 5 (1975)
- (107).- T.Yamaguchi, S.H.Cho, M.Hakomori, H.Kuno, Ceramurg. Int. 2,
76 (1976)
- (108).- S.F.Hulbert, M.J.Popowich, Mater. Sci. Res, 4, 422 (1969)
- (109).- M.Cournil, M.Soustelle, G.Thomas, Oxid. Met. 13, 77 (1979)
- (110).- M.Cournil, M.Soustelle, G.Thomas, Oxid. Met. 13, 89 (1979)
- (111).- K.Yoshida, M.Hashiba, Y.Nurishi, Yogyo-Kyokai-Shi, 84, 89 ,
(1976)
- (112).- S.J.Gregg, J.Hickman, Proc. 2nd. Conf. on Industrial Carbon
and Grafite, 124 (1965)
- (113).- S.J.Gregg, K.J.Hill, T.W.Parker, J. Appl. Chem. 4, 361 (1954)
- (114).- G.Naeser, A.Fieller, Verfahrenstechnik, 6, 299 (1972)
- (115).- S.J.Gregg, Chem. Ind. 611 (1968)

- (116).-- J.M.Criado, F.Gonzalez, J.Morales, *J. ceram. Informatione* ,
715 (1978)
- (117).-- I.J.Lin, P.Somasundaran, *Powder Technol*, 6 171 (1972)
- (118).-- R.C.Ray, *Proc. Roy. Soc. A*, 102, 640 (1923)
- (119).-- Y.J.Burton, *Trans. Inst. Chem. Engrs.* 44, 37 (1966)
- (120).-- J.Morales, Tesis Doctoral Sevilla (1974)
- (121).-- G.C.Kuczynoki, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* 185, 169 (1949)
- (122).-- G.C.Kuczynoki, *J. Appl. Phys.* 21, 632 (1950)
- (123).-- J.E.Burke, J.H.Rosolowski, "Treatise on solid state chemistry"
Vol. 4 "Reactivity of Solids", Ed. N.Bruce Hannay, Plenum Press
New York, P. 621 (1976)
- (124).-- R.L.Coble, T.K.Gupta, "Sintering and Related Phenomena", Ed.
G.C.Kuczynski, N.A.Hooton & C.F.Gibbon, New York, P. 423 (1967)
- (125).-- R.E.Coble, *J. Appl. Phys.* 32, 787 (1961)
- (126).-- M.P.Astier, G.Brula, F.Lecomte, J.P.Reymond, P.G.Vergnon, "Sin-
tering-New Developments" Ed. M.M.Ristic, Elsevier scientific
publ. Co. New York, P. 150 (1979)
- (127).-- P.G.Vergnon, M.P.Astier, F.E.Juillet, S.J.Teichner, *Reactiv-
Solids Proc. Int. Symp. 6th*, Ed. Mitchel, J.W.Wiley-Intersci,
New York, P. 137 (1968)
- (128).-- M.Astier, D.Beruto, G.Brula, S.J.Teichner, P.Vergnon, *Rev. Int.
Hautes Temper. et Refract.* 9, 271 (1972)
- (129).-- M.Astier, P.Vergnon, *Rev. Int. Hautes Temper. et Refract.* 9,
265 (1972)
- (130).-- P.Vergnon, M.Astier, S.J.Teichner, "Sintering and Related Phe-
nomena", *Mater. Sci. Rev.* 6, 301 (1972)
- (131).-- J.P.Reymond, P.Vergnon, P.C.Gravelle, S.J.Teichner, *Nouveau
J. Chim.* 1, 197 (1977)
- (132).-- P.Vergnon, F.Juillet, J.Elston, S.J.Teichner, *Rev. Hautes
Temper. et Refract.* 1, 27 (1964)

- (133).- P.Vergnon, F.Juillet, S.J.Teichner, Bull. Soc. Fr. ceram.
74, 59 (1967)
- (134).- P.Vergnon, F.Juillet, S.J.Teichner, Rev. Hautes Temper. et
Refract. 3, 409 (1966)

APENDICE

Programa para el cálculo de la varianza en función del rango, según Edward y Toman (69), en lenguaje FORTRAN.-

1. Secuencia del programa principal.-

- 1 Indicaciones de dimensión y formato.
- 2 Definición de algunos parámetros.
- 3 Lectura e impresión de las tarjetas de datos.
- 4 Cálculo de los valores 2θ .
- 5 Lectura de las intensidades en tarjeta, e impresión.
- 6 Cálculo de la intensidad máxima.
- 7 Interpolación de los grupos satélites e impresión, opcional.
- 8 Cálculo de las intensidades en las unidades especificadas.
Comienza el primer ciclo.
- 9 Cálculo inicial de los parámetros del fondo (curvatura = 0).
Las correcciones del fondo se ponen a cero.
- 10 Los coeficientes del polinomio se fijan de acuerdo a la mo
dalidad de ajuste del fondo (opcional).
- 11 Los parámetros del fondo se ajustan y comprueban. (Si el ni
vel es negativo, o la curvatura excesiva, se vuelve a 8).
- 12 El fondo corregido se resta de las intensidades ex
perimentales o interpoladas.
- 13 Las correcciones del fondo se ponen de nuevo a cero.
- 14 Esta sección se repite para todos los intervalos de inte
gración, comenzando en el rango máximo y terminando en el mi
mo:
 - (i) Determinación de centroide y rango mediante aproximacio
nes sucesivas.
 - (ii) Cálculo, en las unidades especificadas, de la intensi
dad integrada y de la varianza.
- 15 Ajuste del polinomio a la varianza en la región especificada.
- 16 Se efectúan las correcciones del fondo a partir de los coefi
cientes del polinomio.

17 Cálculo del grado de correspondencia del ajuste polinómico.

El programa ahora:

(i) Vuelve tres veces a efectuar lo indicado en 10.

(ii) Imprime los resultados.

Para sucesivos ajustes polinómicos:

(iii) Vuelve cuatro veces a efectuar lo indicado en 15.

(iv) Imprime los resultados.

Al final del programa se imprimen los valores de las siguientes variables: fondo; intensidad integrada, centroide y varianza, en función del rango; rango, coeficientes del polinomio y grado de correspondencia del ajuste.

2. Símbolos utilizados en el programa de la varianza.-

A	Posición del centroide.
Al	Desviación de los puntos de la varianza AW de la curva ajustada.
AA1	Número de puntos en el intervalo de ajuste polinómico.
AAJN(NJ)	Intensidad integrada en el rango máximo para el ciclo NJ.
AARES1 (NJ, I)	Cuando HAW \neq 0 se utiliza para almacenar los valores de ARES1 mientras ARES1 y ARBS se intercambian, de modo que ARES se puede usar para ajuste de fondo.
AB1	Nivel del fondo en la posición de la primera intensidad (unidades de intensidad).
AB2	Nivel del fondo en la posición de la última intensidad (unidades de intensidad).
ABB1(NJ)	Nivel del fondo en el centroide para el ciclo número NJ (unidades de intensidad).
ABB2(NJ)	Pendiente del fondo para el ciclo NJ.
ABB3(NJ)	Curvatura del fondo para el ciclo NJ.

ABCL	Límites del ajuste polinómico.
ABLL(JKL,I)	Números que especifican el coeficiente polinómico I para el ajuste número JKL (de I=1 hasta L8).
ABL(I)	Valor actual de ABLL(JKL,I), (I=1 hasta L8).
ACL(NJ,NI)	Posición del centroide, ciclo NJ y rango NI. (En grados 2θ).
ADELP	
ADELR	Longitud de paso.
ADELT	
AFL	Desviación de los puntos de la varianza AWL de la curva ajustada.
AI(I)	Intensidades.
AJ(I)	Intensidades tras la resta del fondo.
AJL	Primer momento del perfil al comenzar, para el rango actual.
AJN	Intensidad integrada para el rango máximo.
AJØ	Intensidad integrada para el rango actual.
AJS	Segundo momento del perfil al empezar, para el rango actual.
ALHS(I,J)	ALHS es la matriz que aparece en el lado izquierdo del sistema de ecuaciones normales que se encuentra en el ajuste polinómico.
APO(I)	Variable intermedia en el cálculo de ALHS.
APOM(I)	Valor de ARHS o ARHS1 para el valor actual de NJ.
ARES(NJ,I)	Valor de BPOM ₁ para el NJ actual.
ARES1(NJ,I)	Valor de BPOM ₂ para el NJ actual.
ARHS(NJ,I)	ARHS es el vector que aparece en el lado derecho del sistema de ecuaciones normales que se encuentra en el ajuste del polinomio a AW.
ARHS1(NJ,I)	Igual que ARHS, pero con la varianza AWL.
ASIGM(NI)	Rango de integración.
AST(I)	(No se usa en el programa).

ATH	Angulo inicial, primera intensidad (grados 2θ).
AW(NJ,NI)	Varianza con la intensidad integrada reducida, ciclo NJ, rango NI.
AWL(NJ,NI)	Varianza con la intensidad integrada constante, ciclo NJ, rango NI.
AZB(NJ)	Valor de Al, NJ actual.
AZBL(NJ)	Valor de AFl para NJ actual.
AZM(NJ,NI)	Intensidad integrada para el ciclo NJ y rango NI.
B	Posición del centroide corregido por el error de truncación.
B1	Distancia entre la primera y última intensidad (número de pasos).
B2	Distancia estimada desde el origen al centroide (número de pasos).
BINR(I)	Grupo de las intensidades interpoladas que vuelven de la subrutina INTERP (unidades de intensidad).
BINX(J)	Grupo de las coordenadas-x al fijar los intervalos para la interpolación (índice de intensidad).
BINY(J)	Grupo de las coordenadas-y al fijar los intervalos para la interpolación (índice de intensidad).
BPOM(I)	Coefficientes del polinomio para la varianza AW enviadas por la subrutina LINEQ.
C	Distancia desde el origen (número de pasos).
C1	Variable intermedia usada en el cálculo de C2.
C2	Corrección que se suma a la pendiente del fondo POZ2.
C3	Corrección que se suma al nivel del fondo POZ1.
C4	Corrección que se aplica a la curvatura del fondo POZ3.
C5	Coefficiente número 11 del polinomio.
C6	Valor de C5 para el tercer ciclo.
CB1	Valor de la varianza AW calculada para el rango I.
CB2	Valor del rango de integración I-th para el límite polinomial J-th.

CB4	Valor del término logarítmico, rango I-th.
CBF1	Como CBI pero para la varianza AW1.
CBC	Parámetro usado para comprobar la curvatura del fondo.
D	Distancia desde el centroide de la intensidad I-th.
ELA	Longitud de onda (Å) del centroide.
HAW	Especifica la varianza usada para ajustar el fondo.
HOL	Especifica el método para el ajuste del fondo.
HON	Especifica las unidades del rango y parámetros derivados.
HOT	Especifica si las intensidades se dan en tarjetas o cinta.
HOV	Especifica el número de ajustes polinómicos que hay que hacer para la varianza.
INT	Especifica si la interpolación se va a ejecutar.
INT11	
INT12	
INT21	
INT22	Límites de los dos rangos para la interpolación.
INTN	Número de intensidades interpoladas.
JE	Intensidades leídas de la cinta.
JEKL	Contador, incrementado si la varianza se vuelve a calcular para HOL=3, NJ=4, lo que ocurre si el coeficiente C5 ha incrementado su valor comparado con el calculado en el tercer ciclo.
JKL	Contador, incrementado al final de cada ajuste polinómico.
KA	Límite inferior en el cálculo de APO(I).
KAR	Límite superior en el cálculo de APO(I).
L1	Posición del $-\sigma_{\max}$.
L2	Posición del $+\sigma_{\max}$.
L7	Grado del último término de tipo polinomial usado en la función fijada para la varianza.
L8	Grado del término logarítmico usado en la función fijada para la varianza.
LIM	Máximo número de intensidades que pueden ser especificadas en las tarjetas NCA.

MVR1(J)	Límite inferior y superior de la región de la varianza
MVR2(J)	a ajustar mediante polinomio, ajuste número J (número de pasos desde el centroide).
NAP	Número de puntos de la varianza ajustados al polinomio.
NAC	Número de tarjetas que contienen las intensidades.
NCB(L)	Intensidades leídas desde la cinta o tarjetas.
NC2	Posición estimada del centroide.
NC1	Posición calculada del centroide.
NC ϕ	Posición de trabajo del centroide que se utiliza en el cálculo de los momentos.
NI	Rango actual de integración.
NIA	Indice del primer o último término que se necesita en
NIB	la función ajustada a la varianza.
NJ	Contador, incrementado después de cada ciclo de cálculo principal.
NK	Contador, incrementado después de cada cálculo de los momentos, para un gango dado.
NL	Contador, incrementado para cada vez que se calcula de nuevo la posición del centroide.
NL1	Posición actual del límite (σ).
NL2	
N ϕ	Número de intensidades.
NV1	Valor del σ_{\min} que va a ser usado.
NVR1	Valor de MVR1 para el actual ajuste de JKL.
NVR2	Valor de MVR2 para el actual ajuste de JKL.
NVU	Valor del σ_{\max} que va a ser usado.
OCC	$\cos \theta$
OPP	Angulo del centroide, expresado en grados o radianes.
OSS	$\sin \theta$
POZ1	Nivel del fondo en el centroide estimado.
POZ2	Pendiente del fondo.
POZ3	Curvatura del fondo.

TITL(I) Título (I=1 hasta I=80).
 XV(I) Coordenadas-x de las intensidades (grados 2θ).
 XVV(I) Coordenadas-x de las varianzas $\times 10^3$.
 YV(I) Intensidades leídas.
 YVMAX Máxima intensidad leída.
 YVI(I) Intensidades después de la interpolación.
 YVVM(I) Varianza AW con el fondo medido $\times 10^6$.
 YVVA(I) Varianza AW1 con el fondo ajustado $\times 10^6$.
 YVVMAX El máximo valor de YVVA(NVU) y YVVM(NVU).

Subrutina LINEQ

A Variable intermedia usada en la resolución de la ecuación I-th para BRE(I).
 AA Constante.
 BB Número comparado con AA para determinar si Q(J,K) es efectivamente cero.
 BBL(I) Números que especifican que coeficientes del polinomio se van a incluir (I=1 hasta N1).
 BL(I,J) Matriz en el lado izquierdo del sistema de ecuaciones normales (I,J=1 hasta N1).
 BRI(I) Vector en el lado derecho del sistema de ecuaciones normales (I=1 hasta N1).
 BRE(I) Coeficientes polinómicos requeridos (I=1 hasta N1), vuelve al programa principal como BPOM.
 I
 J
 JE Contadores.
 K
 N1 Número del último término que puede incluirse, igual a L8 en el programa principal.
 N2 Constante.
 N3 Constante, igual a L7 del programa principal.
 Q(I,J) Matriz aumentada y manipulada por esta subrutina.

VO Divisores usados para reducir Q a la forma triangular.

Subrutina INTERP

A(I) Variable intermedia en el cálculo de AMAT.

AMAT(I,J) Matriz que aparece en el lado izquierdo de las ecuaciones normales.

B(I) Vector que aparece en el lado derecho de las ecuaciones normales.

BA Posición de el origen (índice de intensidad).

C Valor de SC(I).

D Distancia desde el origen de la intensidad interpolada I-th (número de pasos).

I

J Contadores.

K

KK

L

L1 Constantes.

L2

LE

LEE Selecciona polinomios de potencia positiva o negativa.

M Coordenada-x de la intensidad interpolada I-th.

M1 Tamaño máximo de AMAT y B.

MNO Número de puntos ajustados al polinomio.

NM Número de puntos interpolados.

ORDER Número de términos en el polinomio.

R(I) Intensidad interpolada a la distancia D desde el origen.

REP(I) Coeficientes polinómicos, vienen de la subrutina LINEQ.

SC(I) Números especificando el coeficiente polinómico I.

X(I) Coordenadas-x de los puntos en las regiones de ajuste (I=1 hasta MNO).

Y(I) Coordenadas-y de los puntos en las regiones de ajuste (I=1 hasta MNO).

3. Listado del programa

```

USING=4(0).CUMPRENA
1      6FOR.IS
2      C
3      C      PROGRAM TO CALCULATE THE VARIANCE OF AN X-RAY LINE PROFILE
4      C
5      C      PRELIMINARY FORMAT AND DIMENSIONS STATEMENTS
6      DIMENSION AI(700),AJ(700),ASIGM(400),          ABL(50),APO(50),
7      1APOM(50),BPOM(50),AZR(4),AZB1(4),AW(4,400),AW1(4,400),ARHS(4,50),
8      2ARHS1(4,30),ARES(4,30),ARES1(4,30),ACL(4,400),AZM(4,400),AAJN(4),
9      3ALHS(30,30),NCB(10),ARB1(4),ABR2(4),ARB3(4),
10     4BINX(300),BINY(300),RINR(200),YV(700),XVV(400),YVVM(400),
11     5YVVA(400),YVI(700),XV(700),TITL(80),AARES1(4,30),MVR1(100),
12     6MVR2(100),ABLL(100,30)
13     1 FORMAT(2F8.2,2F8.4)
14     2 FORMAT(5I8)
15     3 FORMAT(2I8)
16     4 FORMAT(12F4.1)
17     5 FORMAT(F8.5)
18     6* FORMAT(5I8)
19     7 FORMAT(10I8)
20     8 FORMAT(1X,10I11)
21     69. FORMAT(1X,E13.5,E14.5,3(E16.5,E14.5))
22     70* FORMAT(1H1)
23     71 FORMAT(1H0)
24     72 FORMAT(1X,E13.5,3F18.5)
25     73 FORMAT(1X,F7.5,4F12.5)
26     74 FORMAT(1X,I3,F10.5,4(E14.5,E12.5))
27     75 FORMAT(1X,I3,4(E16.5,E13.5))
28     76 FORMAT(1X,F7.5,4E16.5)
29     77 FORMAT(1X,2F10.5)
30     78 FORMAT(1X,F10.3)
31     79 FORMAT(1X,4F20.3)
32     110 FORMAT(39H          VARIANCE IN ANGSTROMS SQUARED)
33     109 FORMAT(37H          VARIANCE IN DEGREES SQUARED)
34     111 FORMAT(50H          VARIANCE IN RECIPROCAL ANGSTROMS SQUARED)
35     112 FORMAT(37H          VARIANCE IN RADIANS SQUARED)
36     113 FORMAT(22H          RANGE IN ANGSTROMS)
37     114 FORMAT(39H          RANGE IN RECIPROCAL ANGSTROMS)
38     115 FORMAT(26H          RANGE IN RADIANS)
39     116 FORMAT(16H          REDUCED TO ,I2)
40     117 FORMAT(26H          RANGE IN DEGREES)
41     200 FORMAT(I8)
42     201 FORMAT(4I8)
43     206 FORMAT(1X,F13.1,9F11.1)
44     208 FORMAT(80A1)
45     209 FORMAT(1H1///(80A1//))
46     214 FORMAT(1X,74H      BACKGROUND ADJUSTED USING VARIANCE AW1 (CONSTANT
47     1 INTEGRATED INTENSITY))
48     215 FORMAT(1X,73H      BACKGROUND ADJUSTED USING VARIANCE AW (REDUCING
49     1 INTEGRATED INTENSITY))
50     220 FORMAT(1X//21H INTERPOLATION DETAILS/4I8)
51     64 FORMAT(1X,F8.5)
52     65 FORMAT(1X,5I8)
53     66 FORMAT(1X,2F8.2,2F8.4)
54     67 FORMAT(1X,12F4.1)
55     501 FORMAT(I1)
56     - INTEGER HOA,HOV,HOL,HOT,HAW
57     C
58     C      SOME PARAMETERS DEFINED
59     IR=5
60     ID=5
61     I=6
62     FI=4.0*ATAN(1.0)

```

```

63      500 JKL=1
64      L6=12
65      L7=L8-1
66      KAR=2*L7-1
67      JEKL=1
68      C
69      C DATA READ FROM CARDS
70      READ(IR,208) (TITL(I),I=1,80)
71      WRITE(IW,209)(TITL(I),I=1,80)
72      READ(IR,6) HOV, HON, HOL, HOT, HAW
73      WRITE(IW,65) HOV, HON, HOL, HOT, HAW
74      READ(IR,1) AB1, AB2, ADELTA, ATH
75      WRITE(IW,66) AB1, AB2, ADELTA, ATH
76      READ(IR,2) NC2, NVU, NV1, NO, NCA
77      WRITE(IW,65) NC2, NVU, NV1, NO, NCA
78      DO 90 J=1, HOV
79      READ(IR,3) MVR1(J), MVR2(J)
80      WRITE(IW,65) MVR1(J), MVR2(J)
81      READ(IR,4) (APLL(J,I), I=1, LB)
82      WRITE(IW,67) (APLL(J,I), I=1, LB)
83      90 CONTINUE
84      150 CONTINUE
85      C
86      C XV, THE SET OF TWO-THETA VALUES, IS FOUND
87      DO 372 I=1, NO
88      XV(I) = ATH + ADELTA * FLOAT(I-1)
89      372 CONTINUE
90      C
91      LIM=10*NCA
92      DO 390 I= 1, LIM
93      AI(I)=0.0
94      390 CONTINUE
95      IF(HOT.EQ.0) GO TO 105
96      105 CONTINUE
97      C
98      C WAVELENGTH AND INTENSITIES READ FROM CARDS
99      C AND INTENSITIES PRINTED
100     READ(IR,5) - ELA
101     WRITE(IW,64) ELA
102     WRITE(IW,71)
103     WRITE(IW,71)
104     DO 100 J=1, NCA
105     READ(ID,7) (NCB(L), L=1,10)
106     WRITE(IW,8)(NCB(L), L=1,10)
107     DO 101 K=1,10
108     I=(J-1)*10+K
109     AI(I) = FLOAT(NCB(K))
110     YV(I)=AI(I)
111     101 CONTINUE
112     100 CONTINUE
113     106 CONTINUE
114     C
115     C (MEASURED INTENSITIES ARE (YV)...OR (AI) AT THIS POINT)
116     C MAX. INTENSITY FOUND AND INTERPOLATED INTENSITIES SET TO ZERO
117     YVMAX=YV(1)
118     DO 374 I=2, NO
119     IF (YV(I) .GT. YVMAX) YVMAX=YV(I)
120     374 CONTINUE
121     DO 371 I=1, NO
122     YV(I)=0.0
123     371 CONTINUE
124     READ(IR,200) INT
125     IF(INT.EQ.0) GO TO 205

```


REPRODUCED FROM THE

```

126 C
127 C INTERPOLATION SECTION (OPTIONAL)
128 READ (IR,201) INT11,INT12,INT21,INT22
129 WRITE(IW,220) INT11,INT12,INT21,INT22
130 J=0
131 DO 202 I=INT11,INT12
132 J=J+1
133 BINX(J)= FLOAT(I)
134 BINY(J) = AI(I)
135 202 CONTINUE
136 DO 203 I=INT21,INT22
137 J=J+1
138 SINX(J)= FLOAT(I)
139 BINY(J) = AI(I)
140 203 CONTINUE
141 CALL INTERP(BINX,BINY,BINR,INT11,INT12,INT21,INT22 )
142 WRITE (IW,71)
143 INTN=INT21-INT12-1
144 DO 204 I=1,INTN
145 J=INT12+I
146 AI(J)=BINR(I)
147 204 CONTINUE
148 DO 370 I=1,N0
149 YVI(I)=AI(I)
150 370 CONTINUE
151 WRITE(IW,71)
152 C
153 C INTERPOLATED INTENSITIES PRINTED
154 DO 207 I=1,NCA
155 J=(I-1)*10+1
156 K=J+9
157 WRITE(IW,206) (AT(M), M=J,K)
158 207 CONTINUE
159 205 CONTINUE
160 180 CONTINUE
161 C
162 C (INTERPOLATED INTENSITIES ARE (YVI)....OR (AI) AT THIS POINT)
163 C
164 C CALCULATION OF STEP LENGTH IN CHOSEN UNITS
165 ADEL=ADELT*PI/180.0
166 A=FLOAT(NC2-1)
167 OPP= (A*ADELT+ATH)/2.0
168 OPP=OPP*PI/180.0
169 OCC=COS(OPP)
170 OSS=SIN(OPP)
171 OPP=OCC/OSS
172 IF (HON.EQ.0) ADEL=ADELT
173 IF (HON.EQ.1) ADEL=ADELR
174 IF (HON.EQ.2) ADEL=OCC*ADELR/ELA
175 IF (HON.EQ.3) ADEL=OPP*ADELR*0.5*ELA
176 C
177 C INITIALISATION...BGD, AND BGD CORRECTIONS SET
178 NJ=1
179 C2=0.0
180 C3=0.0
181 C4=0.0
182 R1=FLOAT(N0-1)
183 R2=FLOAT(NC2-1)
184 POZ3=C.0
185 POZ2= (AR2-AB1)/R1
186 POZ1= AB1+POZ2*R2
187 C
188 60 CONTINUE

```

```

189 C
190 C
191 C START OF MAIN CYCLE.....REPEATED FOUR TIMES
192 NC0=NC2
193 C POLYNOMIAL COEFFICIENTS SET ACCORDING TO MODE OF BGD ADJUSTMENT
194 IF (HOL.EQ.0) GO TO 172
195 IF (HOL.GT.1) GO TO 170
196 APLL(JKL,8)=1.0
197 ABLL(JKL,10)=0.0
198 ABLL(JKL,11)=0.0
199 GO TO 172
200 170 IF (HOL.EQ.3) GO TO 171
201 ABLL(JKL,8)=1.0
202 ABLL(JKL,10)=1.0
203 ABLL(JKL,11)=0.0
204 GO TO 172
205 171 CONTINUE
206 ABLL(JKL,8)=1.0
207 ABLL(JKL,10)=1.0
208 ABLL(JKL,11)=1.0
209 172 CONTINUE
210 C
211 C BACKGROUND IS ADJUSTED AND CHECKED
212 IF (HOL.EQ.0) C3=0.0
213 POZ1=POZ1+C3
214 IF (POZ1.LT.0.0) GO TO 173
215 POZ3=POZ3+C4
216 POZ2=POZ2+C2
217 CBC= POZ3*B2**2.0
218 IF (CBC.GT.1.0) GO TO 173
219 CBC= (CBC/POZ1)**2.0
220 173 HOL=HOL-1
221 GO TO 174
222 WRITE(IW,116) HOL
223 GO TO 180
224 174 CONTINUE
225 C INTENSITIES CORRECTED FOR (ADJUSTED) BACKGROUND
226 D=FLOAT(I-NC2)
227 DO 11 I=1,NO
228 D1=(D**2.0)*0.5
229 IF (HOL.LE.1) AJ(I)=AI(I)-(POZ1+D*POZ2)
230 IF (HOL.EQ.2) AJ(I)=AI(I)-(POZ1+D*POZ2+D1*POZ3)
231 IF (HOL.EQ.3) AJ(I)=AI(I)-(POZ1+D*POZ2+D1*POZ3)
232 11 CONTINUE
233 C
234 ABB1(NJ)=POZ1
235 ABB2(NJ)=POZ2
236 ABB3(NJ)=POZ3
237 C BGD SLOPE AND CORRECTIONS RESET
238 POZ2=POZ2-2.0*C2
239 C2=0.0
240 C3=0.0
241 C4=0.0
242 9 CONTINUE
243 C
244 C INITIALISATION.....CYCLE TO CALCULATE PROFILE MOMENTS
245 NK=0
246 20 NL=1
247 C MAX. AND MIN. RANGES FOUND AND TESTED
248 NI=NVU-NK
249 16 NL1=NC0-NI
250 NL2=NC0+NI
251 IF (NL1.GE.1) GO TO 12

```

```

252      13 NVU=NVU-1
253      GO TO 9
254      12 IF (NL2.GT.NO) GO TO 13
255      C CALCULATION OF CENTROID AND INTEGRATED INTENSITY
256      301 AJO=C.O
257      302 AJ1=C.O
258      303 DO 14 I=NL1,NL2
259      304 AJO=AJO+AJ(I)
260      305 C=FLOAT(I-1)
261      306 AJ1=AJ1+C*AJ(I)
262      14 CONTINUE
263      A=AJ1/AJO
264      B=A+.5
265      NC1=IF IX(B)+1
266      IF (NCO.EQ.NC1) GO TO 15
267      NCO=NC1
268      NL=NL+1
269      IF (NL.GT.3) GO TO 15
270      GO TO 16
271      15 P=A*ADELP
272      AXL(NJ,NI)=ATH+P
273      AZM(NJ,NI)=AJO*ADELP
274      IF (N1.EQ.O) GO TO 18
275      AJN=C.O
276      LI=NCO-NVU
277      L2=NCO+NVU
278      DO 17 I=L1,L2
279      AJN=AJN+AJ(I)
280      17 CONTINUE
281      C CALCULATION OF THE 2ND MOMENT AND VARIANCES AND RANGE IN CHOSEN UNIT
282      18 AJS=C.O
283      DO 19 I=NL1,NL2
284      C=FLOAT(I-1)
285      AJS=AJS+AJ(I)*C**2.O
286      19 CONTINUE
287      AAJN(NJ)=AJN*ADELP
288      AW(NJ,NI)=(AJS/AJO-A**2.O)*ADELP**2.O
289      A=A*SQRT(AJO/AJN)
290      AXI(NJ,NI)=(AJS/AJN-A**2.O)*ADELP**2.O
291      A=FLOAT(NI)
292      ASIGM(NI)=(A+.5)*ADELP
293      NV=N+1
294      IF (NI.GT.NV1) GO TO 20
295      151 NIA=1
296      NVK1=MVP1(JKL)
297      NVK2=MVR2(JKL)
298      DO 91 I=1,L8
299      ARL(I)=ASLL(JKL,I)
300      91 CONTINUE
301      C
302      C POLYNOMIAL FIT...FIRST SECTION(FIRST CYCLE ONLY)
303      IF (NJ.GT.1) GO TO 39
304      IF (NVR2.GT.NVU) NVR2=NVU
305      IF (MVP1.LT.NV1) MVP1=NV1
306      22 IF (ARL(NIA).GE.O.O01) GO TO 21
307      NIA=NIA+1
308      GO TO 22
309      21 NIB=L8
310      24 IF (ARL(NIB).GE.O.O01) GO TO 23
311      NIB=NIB-1
312      GO TO 24
313      23 DO 25 I=1,50
314      APO(I)=C.O

```

```

315      25 CONTINUE
316      KA=1+2*(NTA-1)
317      DO 26 I=KA,KAR
318      NI=I-9
319      DO 27 J=NVR1,NVR2
320      APO(I)=APO(I)+ASIGM(J)**NI
321      27 CONTINUE
322      26 CONTINUE
323      DO 29 I=1,L8
324      DO 30 J=1,L8
325      ALHS(I,J)=0.0
326      30 CONTINUE
327      29 CONTINUE
328      DO 31 I=NIA,L7
329      DO 32 J=NIA,L7
330      KA=I+J-1
331      ALHS(I,J)=APO(KA)
332      32 CONTINUE
333      31 CONTINUE
334      IF(NI*.LE.L7) GO TO 39
335      DO 34 I=1,L8
336      APO(I)=0.0
337      34 CONTINUE
338      DO 35 I=NIA,L7
339      DO 36 J=NVR1,NVR2
340      APO(I)=APO(I)+ALOG(ASIGM(J))*ASIGM(J)**(I-5)
341      36 CONTINUE
342      35 CONTINUE
343      DO 37 I=NVR1,NVR2
344      APO(L8)=APO(L8)+ALOG(ASIGM(I))*2.0
345      37 CONTINUE
346      DO 38 I=NIA,L8
347      ALHS(I,L8)=APO(I)
348      ALHS(L8,I)=APO(I)
349      38 CONTINUE
350      39 CONTINUE
351      C
352      C POLYNOMIAL FFT...SECOND SECTION (ALL CYCLES)
353      C CALCULATES POLYNOMIAL COEFFICCIENTS ARS AND ARS1
354      DO 40 I=1,L8
355      ARHS(NJ,I)=0.0
356      ARHS1(NJ,I)=0.0
357      40 CONTINUE
358      DO 41 I=NIA,L7
359      DO 42 J=NVR1,NVR2
360      ARHS(NJ,I)=ARHS(NJ,I)+AW(NJ,J)*ASIGM(J)**(I-5)
361      ARHS1(NJ,I)=ARHS1(NJ,I)+AW1(NJ,J)*ASIGM(J)**(I-5)
362      42 CONTINUE
363      41 CONTINUE
364      DO 43 I=NVR1,NVR2
365      ARHS(NJ,L8)=ARHS(NJ,L8)+AW(NJ,I)*ALOG(ASIGM(I))
366      ARHS1(NJ,L8)=ARHS1(NJ,L8)+AW1(NJ,I)*ALOG(ASIGM(I))
367      43 CONTINUE
368      DO 50 I=1,L8
369      APOM(I)=ARHS(NJ,I)
370      50 CONTINUE
371      CALL LINEQ(ALHS,APOM,BPOM,ABL)
372      DO 51 I=1,L8
373      ARS(NJ,I)=BPOM(I)
374      51 CONTINUE
375      DO 52 I=1,L8
376      APOM(I)=ARHS1(NJ,I)
377      52 CONTINUE

```

```

376      CALL LINEQ (ALHS, APOM, BPOM, ABL)
379      DO 53 I=1, L8
380      ARES1(NJ, I) = BPOM(I)
381      53 CONTINUE
382      C
383      C      ADJUSTMENTS TO BACKGROUND COMPUTED FROM POLYNOMIAL COEFFICIENTS
384      IF (JKL.GT.1) GO TO 156
385      IF (HAW.EQ.0) GO TO 210
386      DO 211 I=1, L8
387      AARES1(NJ, I) = ARES1(NJ, I)
388      ARES1(NJ, I) = ARES(NJ, I)
389      211 CONTINUE
390      210 CONTINUE
391      IF (HOL.EQ.0) GO TO 152
392      IF (HOL.EQ.1) GO TO 164
393      IF (HOL.EQ.3) GO TO 162
394      IF (NJ.FQ.1) GO TO 160
395      IF (NJ.EQ.2) GO TO 161
396      IF (NJ.EQ.3) GO TO 160
397      161 C4=AAJN(NJ)*ARES1(NJ,10)*5.0*ADELP**2.0
398      GO TO 152
399      160 C3=AAJN(NJ)*ARES1(NJ,8)*1.5
400      GO TO 152
401      164 C3=AAJN(NJ)*ARES1(NJ,7)*1.5
402      GO TO 152
403      162 CONTINUE
404      C5=AFES1(NJ,11)
405      IF (C5.LT.-1.0E-30) GO TO 173
406      C1=0.0
407      IF (NJ.EQ.1) C3=AAJN(NJ)*ARES1(NJ,8)*1.5
408      IF (NJ.EQ.2) C4=AAJN(NJ)*ARES1(NJ,10)*5.0*ADELP**2.0
409      IF (NJ.LE.2) GO TO 152
410      IF (NJ.EQ.3) C1=-1.0
411      IF (C5.LT.0.0) C5=0.0
412      C5=SQRT(C5)
413      IF (NJ.EQ.4) GO TO 163
414      C6=C5
415      C3=AAJN(NJ)*ARES1(NJ,8)*1.5
416      C2=C1*C5*AAJN(NJ)*1.5*ADELP
417      GO TO 152
418      C4=AAJN(NJ)*ARES1(NJ,10)*5.0*ADELP**2.0
419      163 IF (C5.LE.C6) GO TO 152
420      JEKL=JEKL+1
421      IF (JEKL.LE.2) GO TO 60
422      162 CONTINUE
423      DO 213 I=1, L8
424      IF (HAW.EQ.0) GO TO 212
425      ARES1(NJ, I) = AARES1(NJ, I)
426      213 CONTINUE
427      212 CONTINUE
428      156 CONTINUE
429      C
430      C      CLOSENESS OF POLYNOMIAL FIT COMPUTED
431      A1=0.0
432      AF1=0.0
433      DO 61 I=NVR1, NVR2
434      CR1=0.0
435      CRF1=0.0
436      DO 62 J=1, L7
437      CP2=ASIG*(I)**(J-5)
438      CR1=CR1+ARES(NJ, J)*CP2
439      CRF1=CRF1+ARES1(NJ, J)*CP2
440      62 CONTINUE

```

```

441      CB4= ALOS(ASIGM(I))
442      CB1=CP1+ARES(NJ, LB)*CB4
443      CBF1=CPF1+APES1(NJ, LB)*CB4
444      A1=A1+(AW(NJ, I)-CB1)**2.0
445      AF1=AF1+(AW(NJ, I)-CBF1)**2.0
446      61 CONTINUE
447      NAF=NVR2-NVR1+1
448      AA1=FL OAT(NAP)
449      A1=A1/AA1
450      AF1=AF1/AA1
451      A1=SORT(A1)
452      AF1=SORT(AF1)
453      AZB(NJ)=A1
454      AZB1(NJ)=AF1
455      C
456      C   END OF MAIN CYCLE
457      NJ=NJ+1
458      IF(NJ.LE.4) GO TO 196
459      IF(JKL.GT.1) GO TO 153
460      GO TO 197
461      196 IF(JKL.GT.1) GO TO 151
462      GO TO 60
463      C   *   *   *   *   *   *
464      197 CONTINUE
465      C
466      C   PRINT SECTION FIRST PART
467      WRITE(IW,71)
468      WRITE(IW,79) (APP1(M),M=1,4)
469      WRITE(IW,79) (APP2(M),M=1,4)
470      WRITE(IW,79) (APP3(M),M=1,4)
471      WRITE(IW,71)
472      WRITE(IW,72) AAJN(1), AAJN(2), AAJN(3), AAJN(4)
473      WRITE(IW,71)
474      IF(HON.EQ.0) WRITE(IW,117)
475      IF(HON.EQ.1) WRITE(IW,115)
476      IF(HON.EQ.2) WRITE(IW,114)
477      IF(HON.EQ.3) WRITE(IW,113)
478      IF(HON.EQ.1) WRITE(IW,112)
479      IF(HON.EQ.2) WRITE(IW,111)
480      IF(HON.EQ.3) WRITE(IW,110)
481      IF(HON.EQ.0) WRITE(IW,109)
482      IF(HAW.EQ.0) WRITE(IW,214)
483      IF(HAW.EQ.1) WRITE(IW,215)
484      WRITE(IW,71)
485      DO 81 I= NV1, NVU
486      WRITE(IW,76) ASIGM(I), AZM(1, I), AZM(2, I), AZM(3, I), AZM(4, I)
487      81 CONTINUE
488      WRITE(IW,71)
489      WRITE(IW,71)
490      DO 82 I= NV1, NVU
491      WRITE(IW,73) ASIGM(I), ACL(1, I), ACL(2, I), ACL(3, I), ACL(4, I)
492      82 CONTINUE
493      WRITE(IW,71)
494      WRITE(IW,71)
495      DO 83 I= NV1, NVU
496      WRITE(IW,74) I, ASIGM(I), AW(1, I), AW1(1, I), AW(2, I), AW1(2, I), AW(3, I)
497      , AW1(3, I), AW(4, I), AW1(4, I)
498      XVVI(I)=1000.0*ASIGM(I)
499      IF(HAW.EQ.0) GO TO 310
500      YVVM(I)= 100000.0*AW(1, I)
501      YVVA(I)= 100000.0*AW(4, I)
502      GO TO 311
503      310 CONTINUE

```

```

504      YVVM(T)=1000000.0*AW1(1,I)
505      YVVA(T)=1000000.0*AW1(4,T)
506      311 CONTINUE
507      P3 CONTINUE
508      IF (YVVA(NVU).GT.YVVM(NVU)) GO TO 373
509      YVVMAX=YVVM(NVU)
510      GO TO 153
511      773 YVVMAX=YVVA(NVU)
512      153 CONTINUE
513      C
514      C PRINT SECTION SECOND PART (DETAILS OF POLYNOMIAL FIT)
515      WRITE(IW,71)
516      WRITE(IW,71)
517      A=FLOAT(NVR1)
518      ABC1=(A+0.5)*ADELP
519      A=FLOAT(NVR2)
520      ABC2=(A+0.5)*ADELP
521      WRITE(IW,77) ABC1,ABC2
522      DO 84 I=1,L8
523      WRITE(IW,75) I,ARES(1,I),ARES1(1,I),ARES(2,I),ARES1(2,I),ARES(3,I)
524      *,ARES1(3,I),ARES(4,I),ARES1(4,I)
525      P4 CONTINUE
526      WRITE(IW,71)
527      WRITE(IW,71)
528      WRITE(IW,69) AZB(1),AZB1(1),AZB(2),AZB1(2),AZB(3),AZB1(3),AZB(4),A
529      *ZB1(4)
530      C
531      C
532      C INITIALISES SECOND POLYNOMIAL FIT,IF REQUIRED
533      IF (JKL.EQ.HOV) GO TO 154
534      JKL=JKL+1
535      NJ=1
536      GO TO 151
537      154 READ(IR,501) ISENT
538      IF (ISENT.GT.C) GO TO 500
539      STOP
540      END
541      #FOR IS .B..B
542      C
543      C SUBROUTINE FOR SOLVING NORMAL EQUATIONS
544      SUBROUTINE LINFQ (PL,FRI,BRE,PBL)
545      DIMENSION BL(30,30),Q(20,21),BRI(50),BRE(50),BBL(50)
546      AA=1.0E-30
547      N1=12
548      N2=N1+1
549      N3=N1-1
550      DO 1 I=1,N1
551      DO 2 J=1,N1
552      Q(I,J)=BL(I,J)
553      2 CONTINUE
554      1 CONTINUE
555      DO 3 I=1,N1
556      Q(I,N2)=BRI(I)
557      3 CONTINUE
558      DO 21 I= 1,N1
559      IF (BBL(I).GE.0.001) GO TO 20
560      DO 22 J= 1,N2
561      Q(I,J)=0.0
562      22 CONTINUE
563      DO 23 J= 1,N1
564      Q(J,I)=0.0
565      23 CONTINUE
566      Q(I,I)=1.0

```

```

567      20 CONTINUE
568      21 CONTINUE
569      DO 5 K=1,N1
570      V0=Q(Y,K)
571      DO 6 I=K,N2
572      Q(K,I)=Q(K,I)/V0
573      6 CONTINUE
574      JE=1+K
575      IF (JE.GT.N1) GO TO 4
576      DO 7 J=JE,N1
577      B9=Q(J,K)+2.0
578      IF (PR.LT.AA) GO TO 9
579      V0=Q(J,K)
580      DO 8 I=K,N2
581      Q(J,I)=Q(J,I)/V0-Q(K,I)
582      8 CONTINUE
583      9 CONTINUE
584      7 CONTINUE
585      4 CONTINUE
586      5 CONTINUE
587      FRE(N1)= Q(N1,N2)
588      K=N3
589      11 A=0.0
590      I=K
591      J=I+1
592      10 A=A+Q(I,J)*BRE(J)
593      J=J+1
594      IF (J.LE.N1) GO TO 10
595      BRE(K)= Q(K,N2)-A
596      K=K-1
597      IF (K.GE.1) GO TO 11
598      RETURN
599      END
600      @FOR,IS .C,.C
601      C
602      C      INTERPOLATION SUBROUTINE
603      SUBROUTINE INTERP(X,Y,R,N11,N12,N21,N22)
604      DIMENSION X(300),Y(300),R(200),AMAT(30,30),B(50),REP(50),SC(50),
605      * A(25)
606      20 FORMAT(21B)
607      21 FORMAT(1X/22HCOEFFICIENTS (-4 TO 0)/(I4,E15.5))
608      INTEGER ORDER
609      IR=5
610      IW=6
611      READ (IR,20) LE,LFE
612      WRITE (IW,20) LE,LFE
613      BA=FLOAT(LEE)
614      M1=12
615      C=1.0
616      ORDER=5
617      NM=N21-N12-1
618      MN=N12+N22-N11-N21+2
619      KK=ORDER-1
620      L=ORDER*2-1
621      L1=L-1
622      L2=ORDER-1
623      DO 1 I=1,M1
624      IF (I.GT.ORDER) C=0.0
625      SC(I)=C
626      1 CONTINUE
627      DO 2 I=1,L
628      A(I)=0.0
629      B(I)=0.0

```


PROGRAM CONTINUED

```

630      2 CONTINUE
631      DO 12 I=1,MNO
632      X(I)=PA-X(I)
633      IF (LE.LT.0) X(I)=1.0/X(I)
634      12 CONTINUE
635      DO 3 Y=1,L1
636      K=L-I
637      DO 4 J=1,MNO
638      A(I)=A(I)+X(J)**K
639      4 CONTINUE
640      3 CONTINUE
641      A(L)=MNO
642      DO 5 I=1,L2
643      K=ORDER-I
644      DO 6 J=1,MNO
645      B(I)=B(I)+Y(J)*X(J)**K
646      6 CONTINUE
647      5 CONTINUE
648      DO 25 J=1,MNO
649      R(ORDER)=R(ORDER)+Y(J)
650      25 CONTINUE
651      DO 7 I=1,ORDER
652      DO 8 J=1,ORDER
653      K=I+J-1
654      AMAT(I,J)=A(K)
655      8 CONTINUE
656      7 CONTINUE
657      CALL LINEQ (AMAT,B,REP,SC)
658      DO 11 I=1,NM
659      R(I)=0.0
660      11 CONTINUE
661      DO 9 I=1,NM
662      M=N12+I
663      D=FLOAT(M)
664      D=BA-D
665      IF (LE.LT.0) D=1.0/D
666      DO 10 J=1,KK
667      K=ORDER-J
668      R(I)=R(I)+REP(J)*D**K
669      10 CONTINUE
670      R(I)=R(I)+REP(ORDER)
671      9 CONTINUE
672      WRITE (IW,21) (J,REP(J),J=1,ORDER)
673      RETURN
674      END

```

2FIN

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de

D. Concepción Real Peres

titulada: Influencia de la deforestación plástica del TiO₂ en sus propiedades texturales y en el mecanismo de transformación de fase cuántica nítida

acuerdo otorgarle la calificación de sobresaliente
cum laude

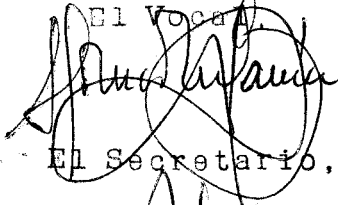
Sevilla, 8 de Julio 1.982

El Vocal,



El Presidente,

El Vocal,



El Secretario,

El Vocal,



El Doctorado,

Concha Real