



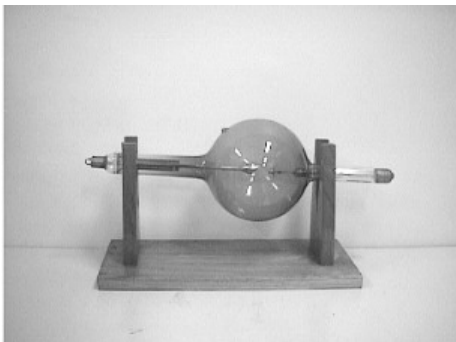
## Capítol 4

**METODOLOGIA: FONAMENTS DE LES  
TÈCNIQUES ANALÍTIQUES  
EMPRADES, L'ANÀLISI ESTADÍSTICA  
DE LES DADES COMPOSICIONALS I  
LES PROPIETATS MECÀNIQUES**

*Fotografia: Eraub*

## 4.1 La difracció dels raigs X

La difracció de raigs X és una tècnica molt útil per la identificació dels compostos cristal·lins (inorgànics o orgànics), és a dir és una tècnica que serveix per la realització d'un estudi mineralògic. En el cas del material ceràmic, aquest mètode permet identificar les fases primàries, és a dir fases que es troben a la ceràmica abans de la cocció, les fases de cocció, que són fases minerals que es formen durant la cocció segons, bàsicament, la temperatura i l'atmosfera i, les fases secundàries, degudes a la formació de minerals per contaminació o/i alteració. Així doncs, amb la Difracció dels Raigs X és possible distingir entre materials ceràmics fabricats amb una tecnologia totalment diferent o reconèixer la relació de la pasta ceràmica amb les seves fàbriques derivades durant la cocció.



(imatge treta de la pàgina <http://www.ph.unimelb.edu.au/staffsources/lectem/na7.html>.)

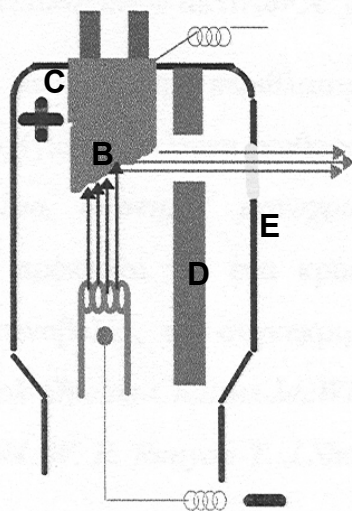


Figura 4.1.1.1: Generador de raigs X (superior) que s'anomena tub de Coolidge i la seva estructura (inferior).

### 4.1.1 El procés de producció dels raigs X

Els raigs X que es varen descobrir per Wilhem Röntgen el 1895, es produeixen en reduir bruscament la velocitat de les partícules carregades que es mouen a alta velocitat. (Peacock *et al.*, 1980; Whiston, 1987; Horbard *et al.*, 1988). Avui, es produeixen en els generadors de raigs X de Coolidge (Figura 4.1.1.1; superior)

L'estructura d'aquest generador del es veu en la Figura 4.1.1.1 (inferior). És un tub de cristall en el qual s'ha fet el buit i que conté un càtode (A) tèrmic i un ànode (B) de

metall pur (tungstè, coure, etc.), que també s'anomena blanc (diana). Des del càtode s'efectua l'emissió termoiònica d'un feix d'electrons que es dirigeix a l'ànode o blanc. Caient sobre l'ànode, els electrons transmeten una part (1-2%) de la seva energia cinètica als àtoms d'aquest blanc metàl·lic i una altra part (98-99%) de la seva energia cinètica es converteix en calor. Per aquesta raó l'ànode està connectat a un sistema de refrigeració (C). L'energia transmesa per part dels electrons interactua amb els àtoms del metall, produint un fenomen fisicoquímic, que explicarem més endavant. El resultat d'aquesta interacció és la producció de raigs X. La radiació emesa presenta un rang de longitud d'ona i intensitat molt ample. La seva màxima longitud d'ona ( $\lambda_0$ ) depèn de la tensió (Voltatge:  $V$ ) emprat per l'escalfament del càtode. D'acord amb l'equació (1),  $\lambda_0$  és inversament proporcional a  $V$ :

$$\lambda_0 = h \times (c/eV) = 12.393/V \quad (1)$$

En aquesta equació  $h$  és la constant de Planck ( $6.62618 \times 10^{-34}$  Js) i  $c$  la velocitat de la llum ( $2.99792 \times 10^8$  m/s). Per reduir l'amplitud del seu rang de longitud d'ona i transformar la radiació en un feix monocromàtic, els raigs X produïts passen, en primer lloc, per una finestra molt estreta (D), després es filtren traspasant una altra finestra de Be (E). Finalment, entren al monocromador abans d'ésser utilitzats.

A nivell microscòpic, quan el feix electrònic cau sobre el blanc dins del tub de Coolidge, l'electró forà excita l'àtom transmetent-li una part de la seva energia, provocant l'increment de l'energia atòmica. Aquesta energia addicional s'ha d'emetre, ja que l'àtom només es trobarà en el seu estat fonamental, tenint la seva energia mínima. L'intent de l'àtom de minimitzar la seva energia i de restablir el seu equilibri energètic resulta, en primer lloc, en l'emissió per aquest àtom d'un electró situat en l'òrbita K o L i, en segon lloc, en la seva substitució immediata per un electró amb energia més elevada, és a dir un electró d'una òrbita més llunyana (L, M, N). Paral·lelament a aquest segon pas, l'àtom emet la diferència d'energia en forma de raig X.

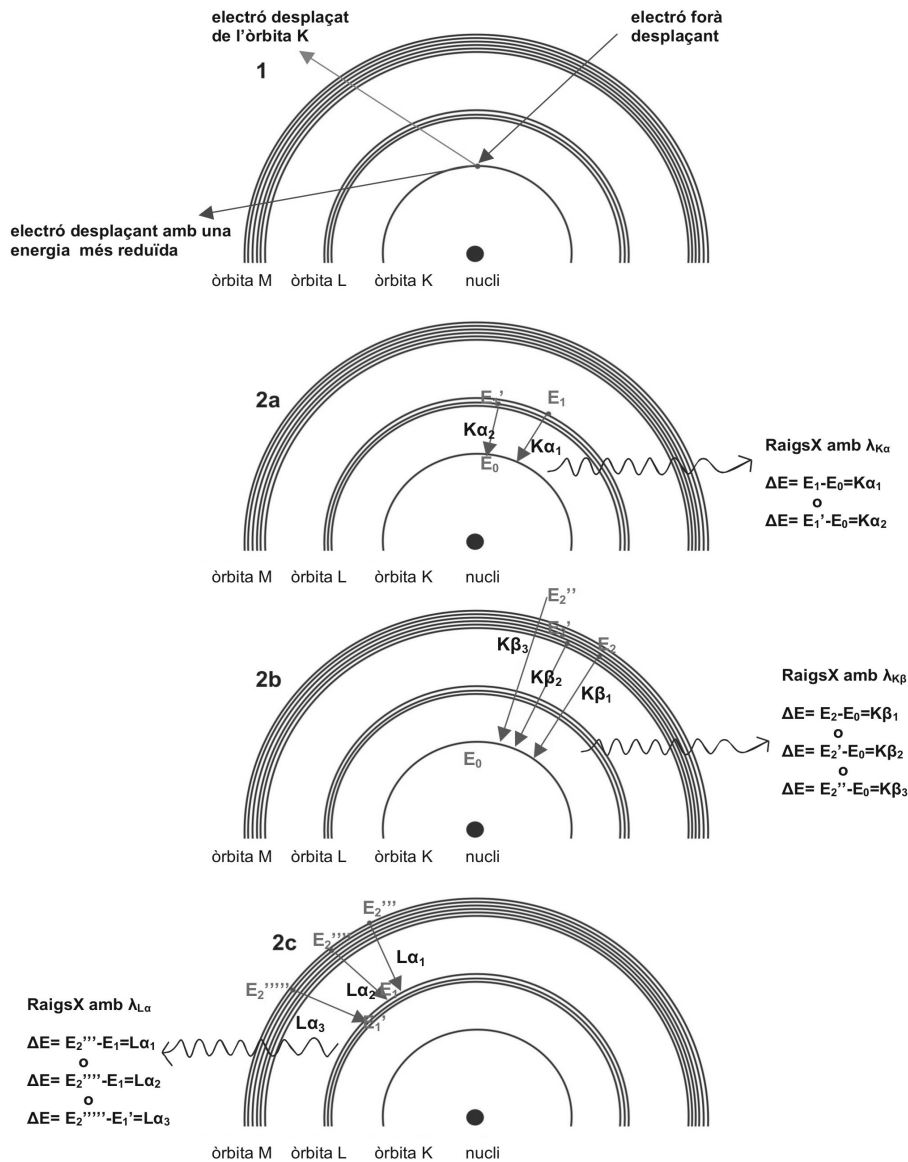
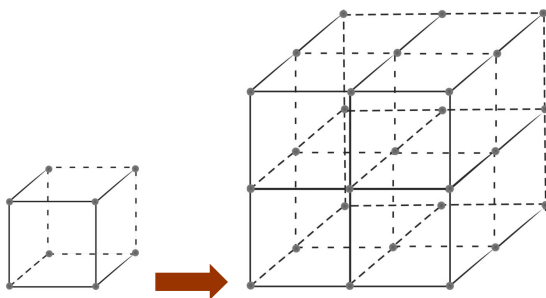


Figura 4.1.1.2: Interacció d'un electró forà amb l'àtom i producció de raigs X

Els passos detallats d'aquest fenomen fisicoquímic es poden distingir en la Figura 4.1.1.2 prenent com a exemple l'àtom de molibdè (Mo). En el primer pas, un electró atòmic ubicat a l'òrbita K és desplaçat per l'electró procedent del feix catòdic. Per que això sigui possible, l'electró catòdic s'haurà d'accelerar, emprant almenys una tensió de 20 kV en el càtode. Com a conseqüència, tots dos electrons abandonen l'àtom. D'aquests dos, l'electró desplaçant amb una energia reduïda. El segon pas és la substitució de l'electró desplaçat de l'òrbita K, per un electró més allunyat que s'atrau per la força positiva dels 42 protons del nucli. Aquest segon pas es pot desenvolupar de dues maneres diferents: 2a

o 2b (Figura 4.1.1.2). En el primer cas (2a) la plaça vacant s'ompliria amb un electró procedent del segon o tercer subnivell energètic de l'òrbita L, amb energia  $E_1$  o  $E_1'$ . Paral·lelament s'emetria una radiació contínua de raigs X i també raigs X d'un longitud d'ona característica, que en aquest cas seria  $\lambda_{K\alpha_1}$  o  $\lambda_{K\alpha_2}$  i d'energia quantitzada, que en aquest cas seria  $\Delta E = E_1 - E_0 = K\alpha_1$  o  $\Delta E = E_1' - E_0 = K\alpha_2$ , segons el subnivell de procedència. Aquesta radiació característica s'anomena radiació  $K\alpha$ . En el cas 2b, l'electró substituïdor procediria del segon o tercer subnivell energètic de l'òrbita L, o seria un electró procedent d'un subnivell de l'òrbita N, per tant la radiació característica X disposaria d'una longitud d'ona  $\lambda_{K\beta_1}$ ,  $\lambda_{K\beta_2}$  o  $\lambda_{K\beta_3}$ , i una energia igual a  $\Delta E = E_2 - E_0 = K\beta_1$ ,  $\Delta E = E_2' - E_0 = K\beta_2$  o  $\Delta E = E_2'' - E_0 = K\beta_3$ , també segons el subnivell de procedència. La radiació característica en aquest cas s'anomena radiació  $K\beta$ . Igualment es pot desplaçar, durant el primer pas d'aquest procés fisicoquímic, un electró de l'òrbita L i no de la K. Llavors l'únic segon pas possible seria el cas de 2c (Figura 4.1.1.2) i la radiació característica s'anomenaria radiació  $L\alpha$ .

#### 4.1.2. Els cristalls i els nivells cristal·lins



unitat  
NaCl

cristall NaCl

Figura 4.1.2.1: Cel·la unitat cristal·lina i cristall de NaCl: els punts representen àtoms. Els plans verticals són els laterals i els plans horitzontals són les bases del cristall

Un cristall ideal es compon per unitats estructurals tridimensionals idèntiques que es repeteixen periòdicament en l'espai i s'anomenen **cel·les unitats** (unit cells). Aquestes unitats representen la simetria estructural absoluta dels cristalls que componen els materials cristal·lins. Aquestes unitats estructurals mínimes formen

conjuntament el cristall i el conjunt de cristalls forma el material cristal·lí

Dins de les cel·les cristal·lines, i per tant dins dels mateixos cristalls, es poden distingir uns plans (3D) imaginaris (Figura 4.1.2.1) que s'anomenen plans cristal·lins (Amorós, 1978; 1982; Berry *et al.*, 1983; Hurlbut i Klein, 1989; Klein, 2001). Les superfícies d'aquests plans en dues dimensions donen els

nivells cristal·lins. Les coordenades d'aquest plans es determinen pels índex de Miller. Els plans paral·lels dins d'un cristall pertanyen a la mateixa família. En aquest cas, dues de les tres coordenades Miller (h,k,l) són iguals pels plans de la mateixa família.

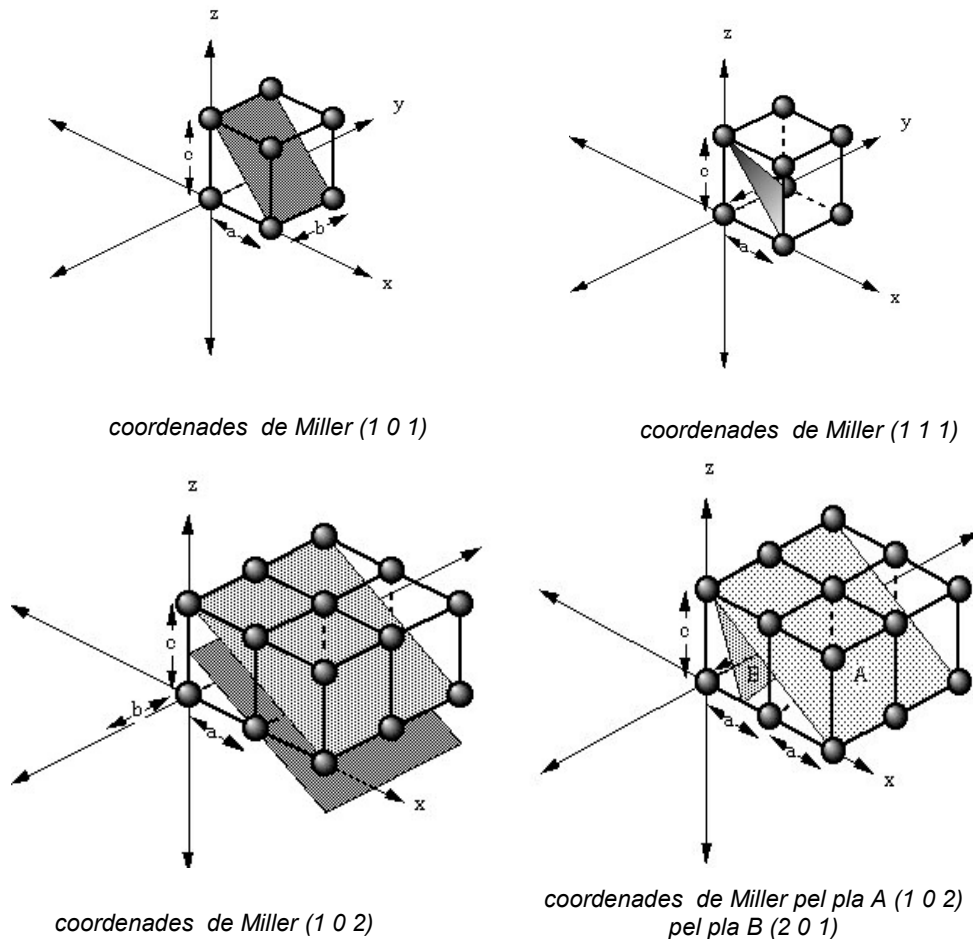


Figura 4.1.2.2.: Exemples d'alguns plans cristal·lins dins d'un cristall amb les seves coordenades de Miller. (David Jessey's Mineralogy section: <http://geology.csupomona.edu/drjessey/class/gsc215/minnotes5.html>)

$$d_{klm} = \frac{a_0}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (2)$$

Si per les unitats cristal·lins  $a=b=c=a_0$  (Figura 4.1.2.2), la distància entre els plans cristal·lins de la mateixa família, és a dir entre els nivells cristal·lins, es podria calcular emprant els índex de Miller segons l'equació: 2.

### 4.1.3. Els principis físics de la difracció de raigs X

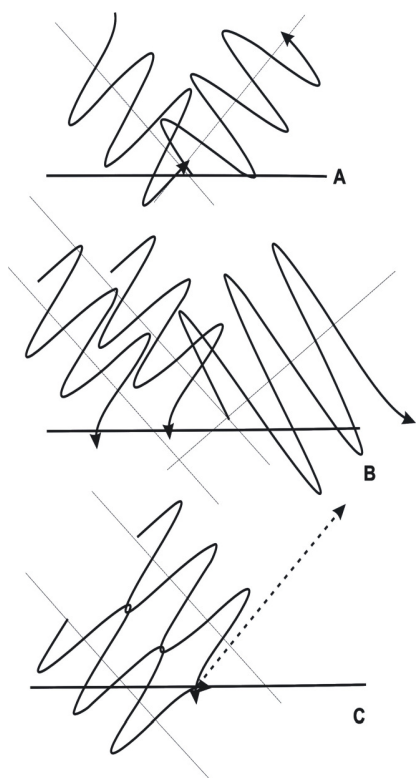


Figura 4.1.3.1: A: difracció; B: interferència constructiva; C: interferència destructiva

Els raigs X incidents es poden difractar dins d'un material cristal·lí. Aquesta difracció s'efectua sobre els àtoms situats als nivells cristal·lins que corresponen a la superfície dels plans cristal·lins imaginaris (Figura 4.1.3.1). La difracció es dona quan un feix de raigs X d'una fase específica (d'una longitud d'ona i d'una amplitud específica) es reflecteix sobre un nivell cristal·lí i canvia la seva direcció de propagació però conserva la seva fase, és a dir conserva la seva longitud d'ona i amplitud original (Figura 4.1.3.1; A). En canvi quan dos feixos de raigs X incideixen sobre una superfície pot passar que durant la seva reflexió s'interfereixin. Aquesta interferència pot ésser constructiva o destructiva. En el primer cas els dos feixos

que disposen de la mateixa fase es fusionen en una, amb una longitud d'ona igual però de doble amplitud (Figura 4.1.3.1; B) i en el segon es fusionen dos feixos que arriben al nivell cristal·lí amb una diferència de fase  $\pi/2$ , llavors una

neutralitza l'altre i el feix resultant és d'una amplitud igual a 0, és a dir inexistent (Figura 4.1.3.1.C) (Tite, 1972; Peacsok *et al.*, 1980; Whiston, 1987; Horbard *et al.*, 1988, Eberhart 1995; West, 1997).

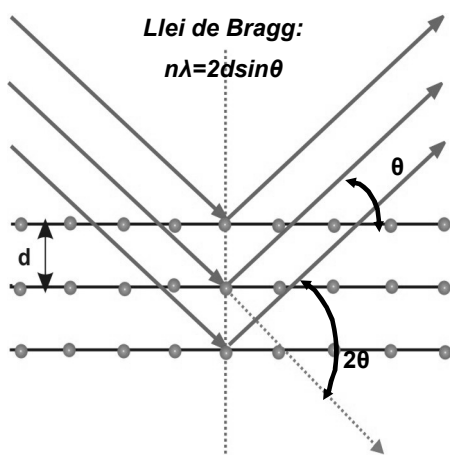


Figura 4.1.3.2: Nivells cristal·lins i la llei de Bragg.

El mètode de la difracció de raigs X es basa en el fenomen que es produeix quan un feix incident de raigs X compleix la llei de Bragg (Figura 4.1.3.2; cas A; Figura 4.1.3.1):



$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

En aquesta equació,  $n$  és un nombre enter que dona la classe (o ordre) de la difracció,  $\lambda$  la longitud d'ona del feix incident i  $\theta$  és l'angle entre la direcció de la propagació del feix incident i els nivells cristal·lins. Per tant, segons aquesta llei la longitud del feix incident ha d'ésser de la mateixa amplitud de longitud d'ona o un múltiple que la distància entre els nivells cristal·lins. Aquestes distàncies, com ja s'ha explicat, són característiques per a cada cristall i per tant per a cada material cristal·lí. Així doncs, si es coneix la  $\lambda$  i l'angle  $\theta$ , la distància  $d$  pot ésser calculada. Per a que s'acompleixi la llei de Bragg cal que  $n$  sigui un nombre enter. Si aquest nombre no fos enter, es produiria una interferència i no una difracció. Segons les equacions (2) i (3) es podrien calcular les posicions angulars dels pics de Bragg:

$$\lambda = \frac{2a_0}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \sin\theta \quad (4)$$

D'acord amb aquesta equació, els índex (h, k, l) de Miller es poden emprar per a la indexació de les possibles difraccions que un cristall hauria de donar. En el mètode de pols, que nosaltres fem, s'han d'identificar tots els minerals amb una estructura cristal·lina característica, que componen el material analitzat. Per tant s'han de identificar totes les famílies de plans cristal·lins pels cristalls de cada component mineral de la mostra (Brindley i Brown, 1980; Moore i Reynolds, 1989). No totes les difraccions tenen la mateixa intensitat, ni per les difraccions de la mateixa família de plans cristal·lins (hkl: 001, 002, 003, etc.). En realitat, existeixen algunes variacions o absències d'intensitat per diferents membres de la mateixa família.

#### 4.1.4 La instrumentació i la funció dels difractòmetres automàtics: el mètode de pols

Les tres parts bàsiques d'un difractòmetre automàtic (Figura 4.1.4.1) són:

- el sistema de producció dels raigs X (font),
- la cambra de difracció, on la radiació interacciona amb la mostra,
- el sistema de detecció.

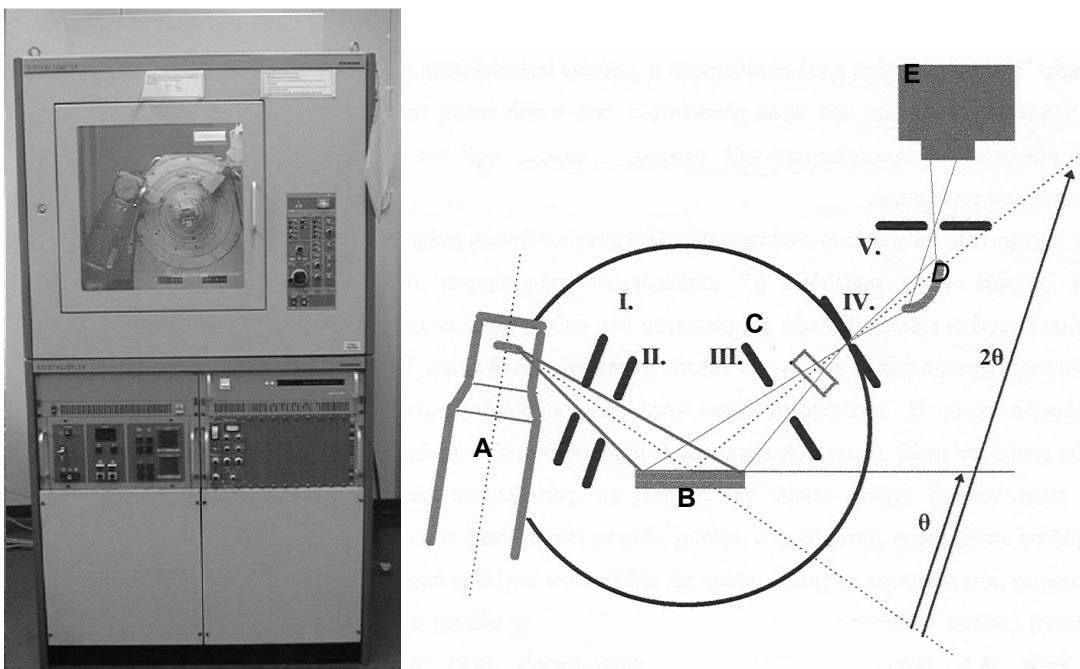


Figura 4.1.4.1: Difractòmetre automàtic D-500 (fotografia ERUB), A: font de raigs X (tub Coolidge) equipat amb un monocromador; B: mostra posada sobre una taula rotatòria; C: soler slit; D: monocromador secundari; E: detector, I, II, III, IV i V: finestres (diaframes)

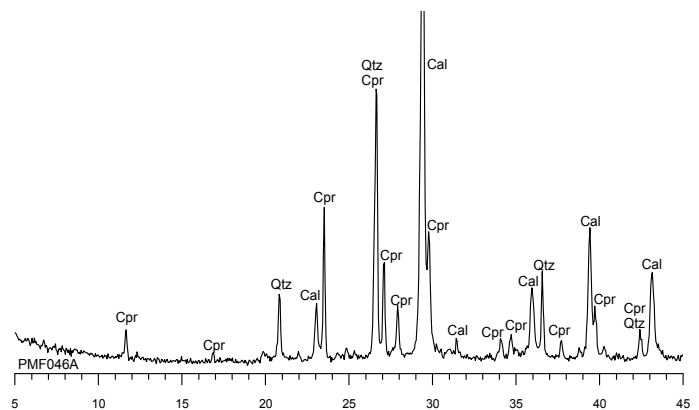
La font de producció dels raigs X en un difractòmetre automàtic és un tub de raigs X o tub de Coolidge (Figures 4.1.1.1 i 4.1.1.2). La funció d'aquest generador ja s'ha explicat en l'apartat 4.1.1 i el desenvolupament del fenomen fisicoquímic de la producció de la radiació X en els apartats 4.1.2 i 4.1.3. En aquest tub el blanc (ànode) utilitzat és generalment el metall de coure que emet una radiació X amb dues longituds característiques:  $\lambda_{K\alpha} = Cu_{K\alpha1} - Cu_{K\alpha2} = 0.154nm$  ( $1.5406 \text{ \AA}$ ) i  $\lambda_{K\beta} = 0.193nm$  ( $1.93\text{\AA}$ ). Malgrat tot, normalment s'empra només la seva radiació  $K_{\alpha}$ . Com que els raigs X generats traspassen un monocromador,

el feix de raigs X monocromàtics que surten del generador **A** (Figura 4.1.4.1; dreta) cauen sobre la mostra **B** (Figura 4.1.4.1; dreta), traspasant anteriorment les dues finestres (diafragmes) **I** i **II** (Figura 4.1.4.1; dreta), que disposen d'una obertura d'amplitud específica per a reduir el diàmetre del feix incident, de tal manera que la seva base només cobreixi la superfície de la mostra. El feix incident, en contacte amb la mostra, es difracta com ja s'ha explicada en l'apartat anterior. L'amplitud del feix difractat ha d'ésser reduïda un altre cop per a que sigui possible la seva recollida per part del detector. Així doncs, el feix difractat en primer lloc, travessa una altra finestra **III** (Figura 4.1.4.1; dreta). Les finestres **I**, **II** i **III** s'anomenen finestres d'obertura perquè regulen l'amplitud (diàmetre) i la direcció del feix. El feix difractat, per sortir de la cambra de difracció, traspasa una altra finestra de convergència (divergència) (soller slit) que es pot obrir i tancar en qualsevol moment. Posteriorment, el feix difractat, travessant el primer diafragma del detector, **IV** (Figura 4.1.4.1; dreta), i un segon monocromador, **D**, es concentra en el detector, travessant una última finestra, **V**. Els espectres es transporten a un ordinador i es comparen amb un banc de dades.

Malgrat tot, per a que sigui possible la identificació és necessari conèixer totes les fases cristal·lines. Per tant, s'han de detectar totes les possibles famílies de plans cristal·lins (Figura 4.1.2.2) d'aquests cristalls. Això no és possible si la mostra està immòbil. Si l'anàlisi es desenvolupés sobre una mostra immòbil, només seria possible identificar certes posicions angulars de certs pics que acomplissin la llei de Bragg. És a dir, només es detectarien famílies específiques de plans cristal·lins per cada cristall i això no permetria conduir a unes conclusions científicament justificables. Aquest problema se soluciona amb la rotació de la mostra mitjançant una base rotatòria. La rotació de la mostra s'efectua amb una mida de pas de  $\theta^\circ$  (Figura 4.1.4.1) per unitat de temps. Paral·lelament, per a que sigui possible que el detector en detecti els feixos difractats, aquest es gira també, però amb una velocitat en la mida de pas de  $2\theta^\circ$  per unitat de temps (Figura 4.1.4.1).

En el mètode de pols, les mostres poden ésser materials compostos de diferents fases cristal·lines que s'han d'identificar. Les avaluacions d'aquestes fases es realitzen amb el paquet de programes DIFFRAC/AT de SIEMENS que inclou el banc de dades del *Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)*. Si la mostra no estigués polvoritzada, els cristalls de la mostra podrien estar orientats de manera preferent. Així, alguns pics de Bragg serien molt més intensos en l'espectre que les intensitats donades pels seus patrons. Això podria suposar un problema per a la identificació de les mostres policristal·lines, ja que dificultaria la comparació del pics dels seus espectres amb la base de dades de *JCPDS*

El resultat d'aquesta anàlisi és el difractograma. En la figura 4.1.4.2, (*superior*) es veu el difractograma d'un compost mineral corresponent a un color artificial que s'anomena Blau d'Egipte. Aquest color, està compost pel mineral de la cuprorivaita, el patró del qual en el banc de dades del *Joint Committee of Power Diffraction Standards (JCPDS)* es veu en la mateixa figura (*inferior*). En el mateix difractograma també es poden distingir els minerals de la calcita i del quars, procedents del morter de la pintura mural analitzada per DRX. A partir dels angles  $2\theta$  es poden calcular les distàncies cristal·lines ( $d$  en Å) corresponents al



12-0512		Wavelength= 1.54056									
CaCuSi4O10		d	Int.	h	k	l	d	Int.	h	k	l
Calcite: Copper Silicate		7.83000	40	0	0	2	1.60300	40	4	1	4
		5.22000	15	1	0	2	1.57300	5	3	1	7
		3.76000	60	0	0	4	1.52800	10	4	1	5
Cuprorivaita, <i>syn</i>		3.69000	25	2	0	0	1.48300	10	1	0	10
		3.29000	80	1	0	4	1.46200	5	3	1	0
		3.09000	100	2	0	2	1.45600	5	4	3	1
		3.18000	50	2	1	1	1.43600	5	4	3	5
		3.06000	40	1	1	4	1.42600	5	5	1	1
		3.00000	90	2	1	2	1.39800	20	2	0	10
		2.73800	5	2	1	3	1.38000	20	3	2	3
		2.62000	40	2	0	4	1.33500	25	5	2	2
		2.58500	40	2	2	0	1.31600	10	4	3	5
		2.51500	5	0	0	6					
		2.47100	0	2	1	4					
		2.39600	20	1	0	6					
		2.32100	30	3	0	2					
		2.27300	30	1	1	5					
		2.18800	10	2	2	4					
		2.06900	5	2	0	6					
		2.04700	30	3	2	1					
		1.97000	20	3	1	4					
		1.89000	15	0	0	8					
		1.83100	60	1	0	5					
		1.79400	40	3	2	4					
		1.75600	20	4	1	1					
		1.70400	40	3	1	6					
		1.65800	20	2	1	8					

©1996 JCPDS—International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Figura 4.1.4.2: Superior: La difracció del Blau d'Egipte compost pel mineral de cuprorivaita (Cpr) i els minerals de calcita (Cal) i quars (Qtz) procedents del morter. Inferior: patró de la cuprorivaita en el JCPDS

mineral de la cuprorivaita i es poden comparar amb les distàncies donades pel seu patró en la base de dades del JCPDS (Figura 4.2.4.2 inferior), identificant així aquest mineral.

En el cas de l'anàlisi de mostres ceràmiques, s'han d'identificar amb el mateix procés totes les fases cristal·lines (Figura

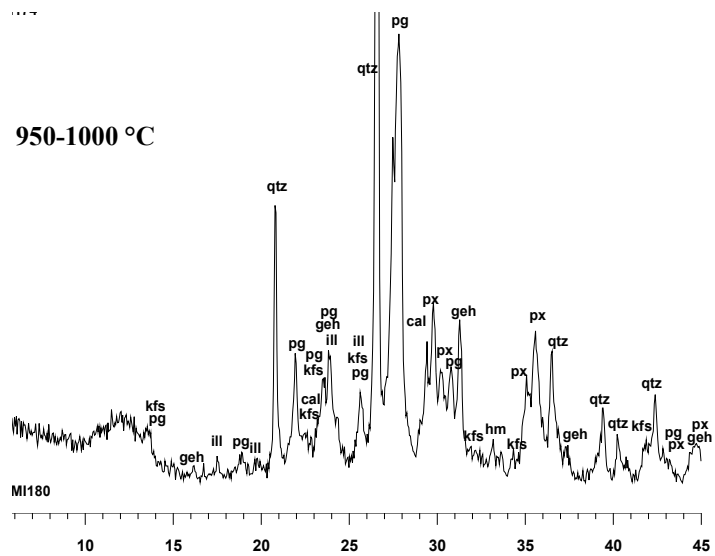


Figura 4.1.4.3: Diffractograma d'un individu ceràmic cuit a alta temperatura

4.1.4.3.), és a dir tots els pics en el seu diffractograma. A més, s'ha d'identificar si aquestes fases són primàries, fases de cocció o secundàries, per a la qual cosa, a vegades, s'han d'emprar altres tècniques, com per exemple la Microscòpia Electrònica de Rastreig o la Microscopia Òptica per làmina prima. A partir de la identificació d'aquestes fases i segons els estudis ja existents (Heimann, 1982; Maggetti, 1981) o un treball experimental de recocions (Buxeda *et al.*, 1995) és possible estimar la temperatura de cocció equivalent (TCE) de la ceràmica.

La metodologia analítica emprada en el nostre cas, ha estat el mètode de pols. Hem utilitzat un difractòmetre *D500* de *SIEMENS* i un difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO alpha1* (radius = 240 mil·límeters). En ambdues casos s'ha emprat la radiació  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) com a feix incident i un monocromador grafit ( $C_4$ ) en el feix difractat (monocromador secundari) en el primer cas de *SIEMENS D500* i de niobi (Ni) en el cas de *PANalytical X'Pert PRO alpha1*). La potència de treball del difractòmetre *SIEMENS D500* corresponia a 40 kV i 30mA, i del difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO alpha1* a 45 kV i 40 mA. Els mesuraments  $\theta / 2\theta$  s'han realitzat en ambdues casos entre 4 i 70° 2θ. En el primer cas, amb una mida de pas de 0.05° 2θ i un temps de comptatge de 3s per a cada pas, i en el segon, amb una mida de pas 0.017° i un temps de comptatge 50s per a cada pas. La rotació de la mostra en

s'ha efectuat amb una revolució per second. En el cas del difractòmetre de *SIEMENS D500* les diafragmes de divergència del feix incident eren d'una obertura estable (10mm), en canvi, el difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO alpha1* disposa d'unes diafragmes de divergència automàtiques i variables per a obtenir cada moment una amplitud màxima del feix incident, igual a 10mm. En cas del difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO*, el dit del cos del feix incident en la superfície de la mostra i del feix difractat d'aquesta, regulat per un altre diafragma de divergència (soler slit), era igual a 0.04 radians i l'amplitud activa en el *X'Ceerator* Detector era 2.122 radians.

La preparació de les mostres s'ha efectuat sobre 1g de la pols pres de 15 g de cada individu triturat i homogeneïtzat, després del polit del vernís i de les superfícies antigues, en un molí de boles dins d'una cel·la de carbur de tungstè. Aquest 1g de pols s'ha fixat sobre uns portamostres cilíndrics (PW1811/27) amb un diàmetre estàndard de 27 mm i un gruix d'alçada de 2,5 mm exercint pressió manual.

## **4.2 La fluorescència de raigs X**

La fluorescència de raigs X és un mètode que s'empra per a la determinació de la composició química de materials sòlids o líquids. Mitjançant aquesta tècnica és possible caracteritzar gran quantitat de mostres a curt termini i amb l'aplicació de diferents graus de sensibilitat. És un mètode que es pot emprar per a l'anàlisi qualitativa i quantitativa al mateix temps.

A nivell dels estudis de provenença, s'empra per a la identificació dels grups de referència o unitats de referència composicional de pasta (Capítol 2) amb la finalitat d'identificar agrupacions a partir de varis criteris d'avaluació i mitjançant la utilització de diversos mètodes estadístics aplicables sobre dades multivariants.

#### 4.2.1. Els principis fisicoquímics de la Fluorescència de raigs X

La tècnica de la Fluorescència dels Raigs X es basa en el mesurament de l'emissió secundària de raigs X, que s'efectua per part de cada àtom de la mostra, quan aquesta s'excita pels raigs X primaris incidents (Jenkins, 1974; Williams, 1985; Whiston, 1987).

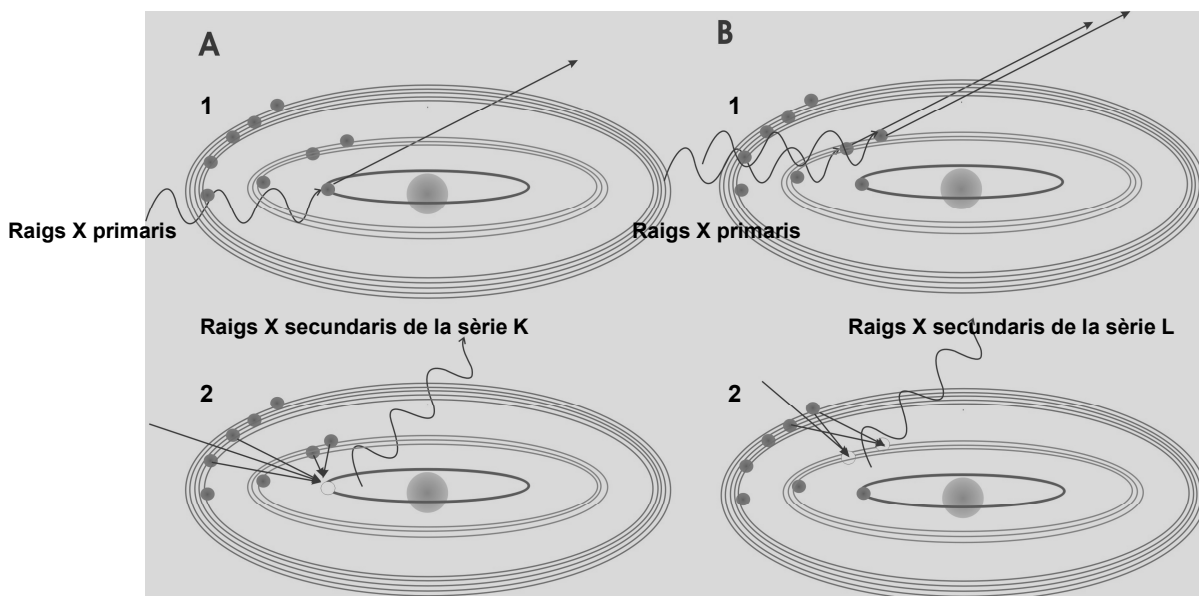


Figura .4.2.1.1:Prinipi de la fluorescència de raigs X

El procés de producció dels raigs X secundaris és quasi bé igual al procés de la producció de raigs X que ja s'ha explicat en l'apartat 4.1.1, l'única diferència és que en aquest cas l'excitació de l'àtom s'efectua per uns altres raigs X primaris i no per electrons d'alta energia. El procés simplificat es pot observar en la figura 4.2.1.1 (per més detalls, apartat 4.1,1; Figura 4.1.1.2). La radiació secundària és característica per cada element químic i, per tant, per cada compost químic és característica de la seva composició elemental. Així doncs, els fenòmens de fluorescència són adequats per a la caracterització química.

## 4.2.2 La instrumentació i la funció de l'espectroscòpia de fluorescència de raigs X



(Fotografia ERAUB)

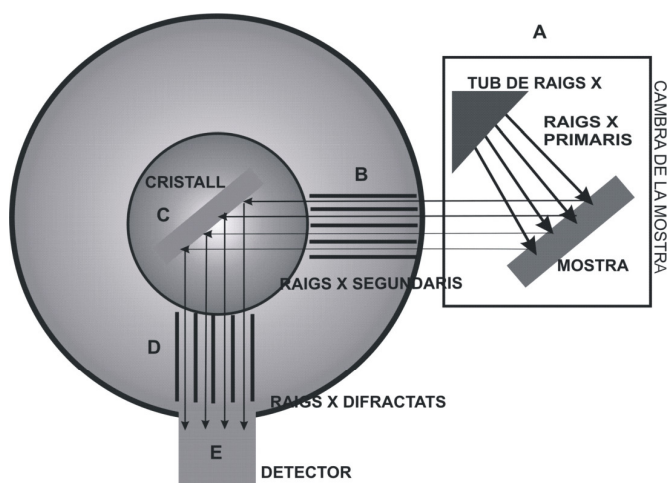


Figura 4.2.2.1: Espectròmetre automàtic de fluorescència de raigs X, Philips 2400 i la seva estructura

L'espectròmetre de Fluorescència de Raigs X (Figura 4.2.2.1; superior) es val de dos fenòmens al mateix temps: a) la fluorescència i b) la difracció de raigs X. Dins de la cambra de la mostra (A) (Figura 4.2.2.1; inferior) es produeixen els raigs X primaris (apartat 4.1.2) emprant un tub de raigs X (Coolidge; Figura 4.1.1.1). Aquests, penetrant a la mostra, produeixen raigs X secundaris. Aquesta radiació secundària presenta una longitud d'ona característica per a cada àtom, tenint una longitud i intensitat específica per a cada element químic. Part d'aquesta radiació és recollida per un cristall (C) (Figura 3.2.2.1; inferior), travessant anteriorment un sistema de diafragmes (B) (Figura 4.2.2.1; inferior) que defineixen la direcció de la seva propagació. Com a resultat de la interacció de la radiació X secundària

amb aquest cristall, es produeix la difracció dels raigs X (apartat 4.1.3). Aquest cristall s'ubica sobre una base rotatòria i per tant, amb la seva rotació, es poden detectar els raigs X difractats, quan, en acomplir-se la llei de Bragg, arriben al detector (E) (Figura 4.2.2.1; inferior). Aquests feixos es recol·lecten, després d'haver passat per un altre sistema de finestres (D) que dirigeixen la radiació al detector (Figura 4.2.2.1; inferior). Si les condicions durant el procés de l'anàlisi es mantenen estables, la intensitat dels feixos difractats sobre aquest cristall (conegut), dependran de la intensitat dels raigs X secundaris i estaran en relació amb la concentració de cada element químic que compona la mostra.



D'aquesta manera es podran detectar tots els elements químics continguts en la mostra.

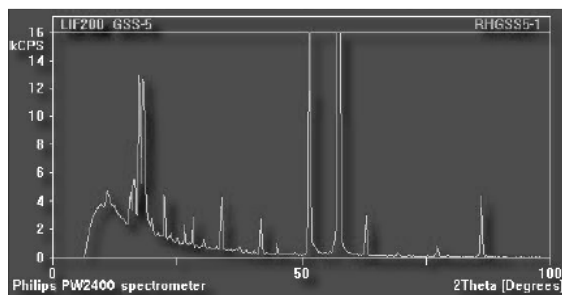


Figura 4.2.2.2. La traça FRX d'un material desconegut. Fotografia tret de la pagina <http://www.obsidian.pahma.berkeley.edu/philipsw2400.html>.

Els resultats d'aquesta anàlisi poden ser qualitius i quantitius, segons l'interès de la investigació. Quan l'anàlisi és qualitativa, el resultat és l'espectre o la traça de fluorescència (Figura 3.2.2.2). En aquest cas es registren per un ordinador els pics difractats

( $2\theta$ ) pel cristall C (Figura 4.2.2.1) entre  $10^\circ$  i  $145^\circ$ , amplificats. Cada un d'aquest pics és el resultat de la fluorescència secundària de raigs X dels elements que componen la mostra analitzada. A partir de l'equació de Bragg (3), es calcula la longitud d'ona ( $\lambda$ ) de la radiació X difractada, que és igual a la longitud d'ona de cada un dels feixos fluorescents (raigs X secundaris) i que és característica d'un element específic, en cada cas. Posteriorment, aquest espectre es transforma automàticament per un programa d'ordinador en un altre (Figura 4.2.2.3), on cada element s'identifica segons l'energia de la seva radiació emesa.

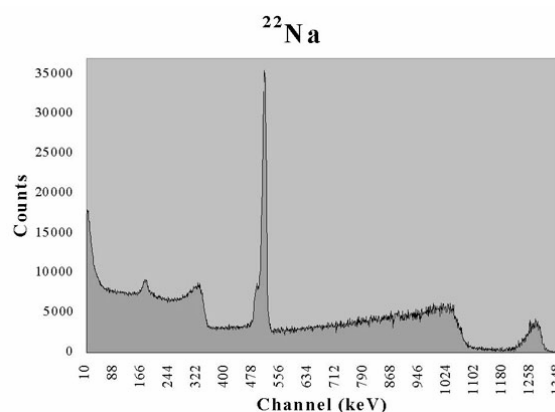


Figura 4.2.2.3 Espectre FRX del Na (sodi). (espectre tret de la pagina <http://www.xrfcorp.com/products/spectra.html>)

En el cas de l'anàlisi quantitativa (Tertian i Claisse, 1982; Bayley, 1983; Whiston, 1987) la finalitat és identificar la concentració de cada element en la mostra. Aquesta quantitat està relacionada amb la intensitat dels pics característics de l'element químic. Per a desenvolupar una anàlisi quantitativa, l'espectròmetre s'empra de manera estàtica, és a dir el cristall no es rota sinó que es fixa en l'angle apropiat per a refractar la radiació secundària de

l'element químic d'interès i el detector només registra l'espectre (Figura 4.3.2.3) d'aquest element específic. A continuació, l'espectròmetre automàticament s'ajusta a un altre angle per mesurar l'espectre d'un altre element químic. Aquest procés es repeteix fins que tots els possibles elements químics estiguin analitzats. En els espectres recollits, la intensitat del pic de cada element es dóna en comptes per segon. A continuació, aquestes comptes per segon es transformen en percentatges per pes, per a cada un dels elements de la mostra analitzats (Taula 4.2.2.1; ANNEX II).

En aquest punt, cal esmentar que la intensitat del pic de cada element analitzat en relació a la seva concentració en l'espècimen no sempre és lineal. Aquest fet es deu als efectes matriu. La paraula matriu, en una mostra multielemental, es refereix al conjunt dels elements que componen aquest espècimen amb l'excepció de l'element que s'està analitzant. Aquests efectes poden ésser tres:

- a) L'absorció primària, que es deu a l'absorció per part de la matriu d'alguns raigs X capaços de causar la fluorescència de l'element que està en el procés d'anàlisi.
- b) L'absorció secundària, que es deu a l'absorció d'una part de la radiació fluorescent de l'element en procés d'anàlisi per part d'un altre element químic de la matriu.
- c) Enfortiment del senyal, que es produeix quan la radiació procedent de la matriu és menor que el límit de l'absorció de l'element en procés d'anàlisi i causa la fluorescència addicional d'aquest element, provocant així l'enfortiment del seu senyal.

Hi ha tres maneres de solucionar aquests problemes causats pels efectes matriu:

- a) La calibració, que s'aconsegueix amb la preparació d'una recta de calibratge a partir de l'anàlisi de mostres amb una composició química coneguda (estàndards) i similar a la de les mostres a realitzar.

- b) La incorporació d'una quantitat coneguda de l'element per a anàlisi a una quantitat conegut de mostra (addició estàndard).
- c) La correcció dels efectes matrius matemàticament amb la utilització de paràmetres derivats de manera experimental.

En el cas de les tècniques d'anàlisi quantitatives, hi ha tres característiques d'un mètode que són molt importants. La primera és el seu límit de detecció, i també els límits de regressió, per cada element; la segona és la seva exactitud; i la tercera és la seva precisió. Cada tècnica analítica té els seus límits de detecció. Si un element químic presenta una concentració inferior a aquests límits, no es detecta. Malgrat això, cal tenir en compte que, per cada element químic existeixen uns límits específics de regressió configurats per les rectes de calibratge dels patrons emprats en cada laboratori. Aquests límits de regressió poden ésser diferents per cada laboratori segons els patrons que s'hi utilitzen. Així, quan un element té una concentració inferior o superior a la dels seus límits de regressió tampoc no es detecta. L'exactitud d'un mètode quantitatiu es refereix a la seva capacitat per determinar la concentració d'un element químic de manera que aquesta estigui el més a prop possible del seu valor real. Finalment, la precisió es refereix a la capacitat d'una tècnica de donar resultats repetibles, per exemple, els mateixos resultats per la mateixa mostra repetitivament o resultats molt semblants per mostres amb la mateixa composició. La precisió es pot calcular a partir de l'avaluació de les mitjanes relatives de les desviacions estàndards (average relative standard deviation RSDs%) per a cada element i l'exactitud pot ésser avaluada mitjançant la comparació dels valors mitjans de la composició de cada element amb els valors mitjans elementals de mostres de referència o estàndards (Hein *et al.*, 2002).

Pel que fa a l'anàlisi de Fluorescència de Raigs X que s'efectua pels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona, emprant un espectròmetre Philips PW 2400 equipat amb una font d'excitació de Rh, es poden quantificar 9 element majoritaris minoritaris ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,) i 20 elements traces (Ba, Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Th, Pb, Sn, Ce, Ga, Zn, W, Cu, Co, Ni, V, Cr) segons les condicions

analítiques donades en la taula 4.2.2.2. i amb la recta de calibratge configurada amb 56 patrons dels Estàndards Geològics Internacionals que són els següents:

ANRT - National Working Group; Association Nationale de la Recherche Technique ANRT; Vandoeuvre, France: **BX-N, DR-N, DT-N, FK-N, GL-O, GS-N, UB-N**

BCS - British Chemical Standards (BCS); Bureau of Analysed Samples (BAS); Middlebrou, Cleveland, England: **BCS375, BCS376, BCS381, ECRM879-1**

CCRMP - Canada Center for Mineral and Energy Technology; Mines and Resources; Ottawa, Canada: **SO-1, SY-2**

CRPG - Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CNRS); Vandoeuvre, France: **BR, GA, GH, Mica-Fe, Mica-Mg**

IGGE - Institute of Geophysical and Geochemical Prospection; Ministry of Geology; Beijing, China: **GSD-1, GSD-2, GSD-3, GSD-4, GSD-5, GSD-6, GSD-7, GSD-8, GSD-9, GSD-10, GSD-11, GSD-12, GSR-1, GSR-2, GSR-3, GSR-4, GSR-5, GSR-6, GSS-1, GSS-2, GSS-3, GSS-4, GSS-5, GSS-6, GSS-7, GSS-8**

IWG-GIT - International Working Group; Analytical Standards of Minerals, Ores and Rocks; Vandoeuvre, France: **AC-E, AL-I, AN-G, BE-N, IF-G, MA-N**

MISC - Geological Research Laboratory; Sofia; Bulgaria: **GV, MB**

NIST - National Institute of Standards and Technology NIST (antic NBS); Gaithersburg, USA: **NBS1645, NBS1C, NBS278, NBS688, NBS88B, NBS91, NBS97B, NBS98B**

NIM - SABS; Pretoria, South Africa: **NIM-G**

NRC - National Research Council; Institute for Environmental Chemistry; Ottawa, Canada: **BCSS-1, MESS-1**

USGS - Branch of Geochemistry; Geological Survey; Denver Federal Center; Denver, USA: **PCC-1**

La precisió i exactitud real d'aquesta tècnica, aplicada en el nostre cas, ha estat estimada comparant els resultat obtinguts sobre mostres amb una composició determinada i preparades a partir l'estàndard MONTANA SOIL (MRS 276 NIST) amb els valors certificats i recomanats donades per aquest mateix estàndard. Aquests valors es poden veure a la taula 4.2.2.3. En el primer cas s'ha analitzat la mateixa mostra 10 vegades consecutives sense treure-la de l'espectròmetre, estimant així la precisió i exactitud de la tècnica sense necessitat de calcular la variació que introduiria la preparació de la mostra o errors analítics deguts a un canvi en les condicions analítiques. En el segon cas, 10 mostres diferents preparades amb l'estàndard de MONTANA SOIL per donar una estimació sobre la precisió i exactitud de la tècnica en condicions menys òptimes, ja que en aquest cas s'introduirien errors deguts tant a la preparació de les mostres, com a les condicions analítiques. Les diferències són notables (Taula 4.2.2.3).

La preparació de les mostres segueix unes línies establertes i estàndards per a la introducció d'un error analític mínim, degut a la preparació dels espècimens. L'anàlisi es desenvolupa sobre la pols de les mostres triturades i homogeneïtzades, després del polit mecànic del vernís i de les superfícies antigues, en un molí de boles dins d'una cel·la de carbur de tungstè, i prèviament assecada en una estufa a 105° durant 12 h. Així s'aconsegueix l'evaporació completa de la humitat. Per a la quantificació dels elements majors, es preparen duplicats de perles (amb diàmetre de 30mm) barrejant 0.3g d'espècimen amb 5.7g de tetraborat de Li ( $\text{LiBO}_4$ ) (dilució 1/20) i fonent-lo a 1150°C emprant un forn d'alta inducció Perle' X-2. Per a la quantificació dels element traça i del  $\text{Na}_2\text{O}$ , en canvi, es preparen pastilles barrejant 5g d'espècimen amb 2 ml de reïna sintètica (Elvacite 2044, 20% en acetona). Aquesta barreja es posa en una capsula d'alumini amb una base de àcid bòric i finalment les càpsules se sotmeten a una pressió de 200 kN durant 60 s en una premsa Herzog. Per a completar les dades igualment es calcula la Pèrdua al Foc (PAF) a partir de calcinacions de 0.3 g de la pols de les mostres a 950°C

durant 3h. D'aquesta manera, es pot calcular el total dels elements volàtils que s'evaporen necessàriament a l'hora de la preparació de les perles. Aquesta quantitat, a més, entre d'altres, guarda una certa relació amb el caràcter calcari o no de la ceràmica i la seva temperatura de cocció original.

### **4.3 Anàlisi estadística de les dades composicionals: problemes de la seva aplicació en els estudis de provenença**

La finalitat de l'anàlisi química en el marc dels estudis de provenença, és comparar els individus analitzats a partir de la seva composició química, i intentar formar agrupacions. La quantitat d'informació inclosa en les dades composicionals pot ésser, però, gran i l'única manera d'organitzar-la és emprant diferents tècniques estadístiques (Benzécri, 1973; Sneath i Sokal, 1973; Davis, 1986; Aitchison, 1986; 1992; Lock i Moffet, 1992; Baxter, 1989; 1991; 1992; 1993; 1994a; 1994b; 2001; Buxeda 1995; 2001).

En general les dades analítiques es poden considerar una sèrie o més d'observacions numèriques (variables) sobre un conjunt d'objectes observats (individus). Si consideréssim un conjunt de dades amb una sola observació per cada un dels individus analitzats aquesta dada seria univariant. Si, en canvi, tinguéssim dues observacions, seria bivariant, i si en tinguéssim més de dues observacions per cada individu, seria multivariant. Per a que l'estudi tingui sentit s'ha d'avaluar si les variables tenen o no algun tipus de relació i, si en tenen, de quin tipus és aquesta relació. Així doncs, les dades poden ésser estudiades mitjançant mètodes estadístiques univariants, bivariants i multivariants.

L'estadística descriptiva es basa en mètodes univariants (Shennan, 1988; Baxter; 1994a), com per exemple calcular la mitjana aritmètica de cada variable o la desviació estàndard. En les dades composicionals, per exemple, una variable seria la concentració d'un element químic específic en tots els individus analitzats. Així doncs, en el cas de la mitjana aritmètica es calcularien

aquests valors de mesura de tendència central per a cada element químic analitzat (Baxter, 1994a):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{o} \quad \bar{x} = \left( \frac{x_1}{n} \right) + \left( \frac{x_2}{n} \right) + \dots + \left( \frac{x_n}{n} \right) \quad (5)$$

En aquesta equació,  $n$  és el nombre de casos observats (és a dir, el nombre d'individus),  $x_i$  és el valor del variable  $x$  per l'individu  $i$  ( $i= 1, 2, 3, \dots, n$ ) i  $\bar{x}$  és la mitjana aritmètica d'una variable específica (per exemple, totes les concentracions de ferro). És evident, que la mitjana aritmètica pot ésser utilitzada com a mesura d'avaluació de la tendència central d'una variable però no serveix com a mesura de la seva variabilitat (Buxeda, 2001). Tampoc es pot emprar com a única mesura d'avaluació, ja que moltes vegades es pot coincidir per dues series d'observacions totalment diferents. Així és necessari tenir en compte la desviació dels valors d'aquesta variable per cada individu analitzat al voltant de la seva mitjana aritmètica. En les dades composicionals per exemple, cal tenir en compte la desviació de les concentracions de cada element químic en cada individu respecte de la seva mitjana aritmètica. Aquesta desviació s'anomena desviació estàndard ( $s$ ) i el seu quadrat és la variància ( $s^2$ ) (Baxter, 1994a):

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{i} \quad s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (6).$$

Els primers treballs de provinença, basats en la interpretació de dades composicionals, es basaven en aquests conceptes estadístics (Catling, 1961; Sayre *et al.*, 1971; Widemann *et al.*, 1981). En aquests treballs, ja apareix la necessitat de tenir material de referència per a poder comparar-lo amb la composició química del material arqueològic en procés d'estudi. En el cas d'estudis ceramològics, aquests materials de referència s'anomenaven grups de control i normalment s'establien a partir de peces amb la mateixa provinença arqueològicament definida. La hipòtesis bàsica darrera de la utilització

d'aquests grups de control, des del punt de vista geològic, era que cada grup de control hauria de tenir una composició particular segons la provinença geològica de les matèries primeres utilitzades per a la seva manufactura. Paral·lelament, a nivell estadístic, aquests estudis assumien que les observacions en les dades composicionals haurien de correspondre a una funció de distribució normal (Buxeda, 2001). Segons la distribució normal, el 68.46% dels individus del grup presentarien valors entre menys una i més una desviació estàndard respecte de la seva mitjana, el 95.46% dels individus, entre menys dues i més dues i, finalment, el 99.72% entre menys tres i més tres. D'aquesta manera les característiques dels grups de control venien dibuixades pels patrons de les seves mitjanes. Llavors els nous individus es comparaven directament element per element amb aquests patrons i es decidia si pertanyien o no a aquest grup. Els individus que presentaven valors inferiors o superiors a tres desviacions estàndards, amb una probabilitat d'error estimada inferior a 1%, no pertanyien al grup. Igualment, un individu no pertanyia al grup si presentava més de tres valors a més d'una desviació estàndard.

El problema greu que presentaven aquests estudis de provinença, basats en la definició de grups de controls, era que aquests últims normalment s'establien a partir de peces que arqueològicament es considerava que tenien la mateixa provinença, com per exemple fragments de ceràmica similars, trobats al mateix lloc (segons el criteri d'abundància, etc.). Llavors, era impossible saber si els individus pertanyents a aquest grup en realitat s'havien produït o no al lloc on s'havien trobat i també era incert si tots els individus del grup, definit com a grup de control, eren en realitat o no de la mateixa producció. A més, utilitzant només mètodes univariants per a comparar els individus era difícil de decidir quina podria ésser la variabilitat que aquest grups haurien de presentar.

Els anys 70 i 80, la manera crítica de formar els grups de control va posar de relleu la necessitat de revisar els fonaments i la metodologia que s'aplicaven en els estudis anteriors. En primer lloc, s'hauria de definir de nou quina era la variabilitat que haurien de presentar aquests grups de control. Amb



la introducció de la *variància total* ( $S_T^2$ ) (Weigand *et al.*, 1977), aquesta variabilitat es definia com a la summa de tres factors diferents: la *variància natural* ( $S_N^2$ ), la *variància del mostreig* ( $S_S^2$ ) i la *variància analítica* ( $S_A^2$ ):

$$S_T^2 = S_N^2 + S_S^2 + S_A^2 \quad (7)$$

Aquesta equació es complementava amb el postulat de provenença, que proposava, que les diferències en la composició química entre dues àrees fonts diferents són, d'alguna manera que pot ésser reconeguda, molt més elevades que les diferències dins d'una única àrea font (Weigand *et al.*, 1977; 24). És a dir que, les *variacions composicionals* (diferències en la composició química) entre diferents àrees fonts són més altes que dins de la mateixa àrea font (Bishop *et al.*, 1982: 301). Llavors, la primera tasca va ésser intentar a reduir la variància total ( $S_T^2$ ) a la variància natural, després d'haver reduït al mínim la variància de mostreig i d'anàlisi ( $S_S^2 + S_A^2 \approx 0$ ). Paral·lelament, es va reconèixer la importància d'explotar la relació entre les variables, que en les tècniques univariants emprades en els estudis anteriors encara no s'havia considerat, ja que les variables es tractaven com a independents. Llavors, progressivament, es varen abandonar les tècniques que es centraven en una sola variable i a mitjans dels anys 70 es varen introduir les tècniques bivariants, que estudiaven dues variables a l'hora, i multivariants, que estudiaven més de dues variables a l'hora. Les tècniques bivariants i multivariants es fonamentaven en el fet que les concentracions elementals podrien ésser definides com a coordenades en l'espai i permetien treballar en un espai de *n-dimensions* que s'anomena *hiperespai*, on tots els individus estaven representats com a punts, prenent com a coordenades les concentracions que donen totes les seves variables. D'aquesta manera, els individus es podrien comparar en múltiples nivells facilitant la millor exploració de la variabilitat que presentaven les dades i els grups de control ja es definien segons els grups que es formaven en aquest hiperespai.

Fins els anys 80 la finalitat dels estudis de provenença era la definició de la variància total, basant-se en el postulat de provenença i els estudis encara se

centraven en la definició dels grups de control, però ara ja amb la possibilitat de comparació de les dades en múltiples nivells amb l'ajuda dels mètodes multivariants. En tot cas, el postulat de provenença i la variància total s'havien definit principalment per a materials arqueològics lítics i no ceràmica. Per tant, no consideraven altres tipus de variacions degudes a la fabricació, que afecten la composició química del material ceràmic, esmentades en el capítol anterior (Capítol 3, apartat 3.1.2). Malgrat tot, els anys 80, progressivament, els investigadors comencen a preocupar-se de com els desgreixadors poden afectar la composició química dels grups de control en els estudis ceràmics. Aquest fenomen es va anomenar dilució. La solució matemàtica donada per part dels investigadors al problema va ésser la definició del factor de dilució (Harbottle, 1976) i la correcció de tots els valors mitjançant la seva multiplicació per aquest factor (Baxter, 2001). Hi havien també investigadors (Neff *et al.*, 1988; 1989) que varen observar que el grau amb el que afectaven els desgreixadors la composició depenia del tipus de desgreixador emprat, separant així els desgreixadors de alta variabilitat dels de baixa variabilitat o dels desgreixadors inerts (*inert temper*) i varen modificar el procés de la correcció de la dilució.

Un altre fet que començava d'ésser considerat era la dificultat de comparar composicions químiques entre ceràmiques fetes amb la mateixa pasta, però amb diferències en la cocció, ja que es va observar que el material que es perdia durant la cocció (bàsicament aigua i diòxid de carboni) també afectava la composició química. Aquesta pèrdua s'anomena pèrdua al foc (PAF) i per evitar aquest problema es va proposar la normalització de les dades composicionals, que es basava en el recàlcul de les concentracions dels elements per cada individu de tal manera que la suma de les concertacions determinades sigui en tots els casos el 100%.

El reconeixement de l'existència d'una relació entre les variables va portar a l'ús de diferents mètodes per explotar aquesta relació. Per a avaluar com dues variables variaven una respecte d'altra, es va introduir l'ús de les covariàncies (Baxter, 1994a):

$$\text{COV}_{ij} = \frac{1}{(n-1)} \sum_{k=1}^n (x_{ki} - \bar{x}_i)(x_{kj} - \bar{x}_j) \quad (8)$$

Aquestes covariàncies es calculen per cada parell de variables. En aquesta equació  $x_{ki}$  és el valor que pren la variable  $i$  per l'individu  $k$  ( $k=1, 2, 3, \dots, n$ ) i  $x_{kj}$  el valor en una altra variable  $j$  pel mateix individu  $k$ . Totes les covariàncies formen una matriu quadrada i simètrica, que s'anomena matriu de covariàncies o matriu de variància-covariància, ja que la covariància d'una observació específica amb si mateixa és la variància (segons l'equació 8):

$$\text{COV}_{ii} = s_i^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_{k=1}^n (x_{ki} - \bar{x}_i)^2 \quad (9)$$

Paral·lelament, per poder decidir la intensitat de la relació entre les variables, es va introduir l'ús del coeficient de correlació lineal de Pearson ( $r$ ). Aquest coeficient es podria calcular a partir de les covariàncies per cada parell de variables i obtenir la matriu de correlacions. Si les variables són  $k$  i  $l$  el coeficient de correlació lineal de Pearson per aquestes dues variables ve donada per l'equació:

$$r_{kl} = \frac{\text{COV}_{kl}}{s_k s_l} \quad (10)$$

Els valors del coeficient de correlació lineal de Pearson varien entre  $-1$  i  $+1$  (Aitchison, 1986; Buxeda, 1995). L'equació dóna un valor positiu, si la relació entre les variables és directa, és a dir, quan el valor d'una augmenta el valor de l'altra també augmenta segons una regressió lineal. En canvi, dóna un valor negatiu si la relació entre les dues variables és indirecta, és a dir quan el valor d'un variable augmenta el valor de l'altra disminueix, també segons una regressió lineal. Finalment, dóna zero quan les dues variables són independents.

Paral·lelament es va socialitzar entre els científics la utilització de diverses tècniques basades en el càlcul de la distància entre els individus per a l'estudi de les dades composicionals entre ells en l'estudi dels materials arqueològics i de les ceràmiques (Picon, 1973; 1984; Bieber *et al.*, 1976; Hesnard i Lemoine, 1981; Pollard, 1986; Bishop i Neff; 1989; Neff, 1993; 1994; Baxter, 1992; 1993; 1994a; 1994b). El resultat final d'aquests càlculs és una matriu de distàncies, que dona la distància entre tots els individus, comparant totes les seves variables. Aquesta matriu de distàncies pot ésser visualitzada mitjançant l'aplicació de tècniques reductives de l'espai, concretament per l'anàlisi de conglomerats. L'anàlisi de conglomerats emprava diversos algorismes matemàtics per a la comparació de totes les distàncies i redueix la informació inclosa en la matriu de distàncies a només dues dimensions. De les distàncies utilitzables pel càlcul de la matriu de distàncies, la més popular és la *Distància Euclidiana* o la *Distància Euclidiana al quadrat* (Baxter, 1994a). Tot i que els anys 80-90 una altra distància basada en la distància Euclidiana, però més respectuosa amb la relació original entre totes les variables, començarà a emprar-se freqüentment en els estudis arqueomètrics. Aquesta última distància s'anomena la *Distància de Mahalanobis* (Beier i Mommsen, 1994; Baxter, 1994a; 2001). Si la matriu de covariància s'expressa amb notació vectorial i és igual a  $S$ , llavors la distància de Mahalanobis al quadrat entre els individus  $i$  i  $j$  ve donada per l'equació:

$$d^2 = (x_i - x_j)' S^{-b} (x_i - x_j) \quad (11)$$

On “'” simbolitza la trasposta. Si el  $b$  és igual a 0, aquesta equació defineix la *Distància Euclidiana al quadrat*, i si és igual a 1, defineix la *Distància de Mahalanobis al quadrat* (Baxter, 1994a; 2001).

La utilització de mètodes estadístics multivariants basats en el càlcul d'una matriu de distàncies, va posar de relleu la importància de les concentracions que els diferents elements presenten dins del material. És evident que, en les dades composicionals, on existeixen elements majors i

traces al mateix temps, la determinació d'aquesta distància sobre les concentracions originals estarà absolutament dominada per les concentracions dels elements majors, encara que una diferència molt petita en les concentracions de les traces pugui significar una diferència important en la composició. Una transformació que s'utilitza sovint per solucionar aquest problema és l'estandardització de les dades composicionals abans de calcular la matriu de distàncies. L'estandarització d'una variable ve donada per l'equació:

$$z_i = \frac{(x_i - \bar{x})}{s} \quad (12)$$

En aquesta equació,  $s$  és la desviació estàndard expressada anteriorment per l'equació 8. Amb la estandarització s'aconsegueix que les variables tinguin una mitjana 0 i una desviació estàndard igual a 1. Així doncs, a l'hora de calcular la matriu de les distàncies es dóna el mateix pes a cada variable. Una altre solució és transformar les concentracions originals als seus logaritmes:  $\log(x_i)$ . En aquest cas s'aconsegueix una quasi-estandarització, sense donar el mateix pes a totes les variables.

Els anys 80 i 90 varen suposar un canvi molt important en el terreny de l'estadística aplicada sobre dades composicionals. Durant aquest període, es varen posar de relleu una sèrie de problemes que poden presentar aquest tipus de dades i que abans no havien estat considerats. Les dades composicionals presenten com a particularitat que expressen parts d'un **total** independentment de com es donen els resultats. Per tant, les dades composicionals són tancades amb una suma fixa. En el cas de les dades químiques, per exemple, la suma dels valors de tots els elements químics analitzats per a cada individu hauria de donar 100% (o 1, si els components s'expressen com a freqüències relatives). Pel que fa a la ceràmica, aquesta, teòricament podria contenir tots els elements químics naturals de la taula periòdica. Per tant, per a definir la seva composició complerta, s'haurien d'analitzar tots els elements químics naturals de la taula periòdica. Però amb l'anàlisi química només defineix una subcomposició mentre que la seva composició complerta (**total**) no és

coneguda. Les primeres constatacions sobre els problemes que poden presentar les dades tancades es varen fer, en realitat, en el segle XIX per Pearson (Pearson, 1897), quan va parlar de les correlacions espúries, però no varen obtenir el degut ressò. Els anys 50-70 del segle passat, altres investigadors del terreny de la geologia i la biologia varen avisar que l'aplicació dels mètodes multivariants sobre les dades composicionals crues podria portar a interpretacions errònies (Chayes, 1956; 1960; 1962; 1971; Krumbein, 1962; Sarmanov i Vistelius, 1959; Mosimann, 1962; 1963). Però no serà fins els anys 80 quan aquests problemes es tractaran detalladament per Aitchison (Aitchison, 1981a; 1989b; 1981c; 1982; 1983; 1984a; 1984b; 1985 i 1986; Aitchison i Bacon-Shone, 1984; Aitchison i Shen 1980), qui desenvoluparà la teoria de les dades composicionals.

Una de les conseqüències de la restricció de la suma fixa en les dades composicionals és que l'espai no és real de D-dimensions ( $R^D$ ), sinó és un espai mostral definit pel Simplex D-1 dimensional ( $S^{D-1}$ ) (Aitchison, 1986). Un altre dels problemes estadístics en les dades tancades, seria l'existència de correlacions espúries (Aitchison, 1986; Chapter 3; especialment: 53-54; Buxeda, 1995; 90-93) amb la conseqüent impossibilitat d'aplicar com a criteri de la definició d'independència entre variables la correlació igual a 0. Igualment, cal considerar l'absència d'una estructura de covariàncies crues interpretable per qualsevol composició o subcomposició (Aitchison, 1986; 94) o dit per Buxeda "*...la manca de relació existent entre la matriu de covariàncies crues de la composició complerta i la de qualsevol matriu de covariàncies crues de qualsevol subcomposició de la matriu de dades composicionals...*" (Buxeda, 1995; 90). Finalment existeix el problema que en les dades composicionals, les bases (Aitchison, 1986; 56) són desconegudes, per tant, "*... per una composició donada existeix un conjunt infinit  $B_{(x)}$  de bases possibles..*" (Buxeda, 1995; 94).

La solució per a aquests problemes estadístics interrelacionats, segons la teoria de les dades composicionals d'Aitchison, és la consideració de les concentracions relatives de cada element químic per a cada un dels individus, prenent la raó de tots els elements respecte d'un altre element o respecte de la mitjana geomètrica. Posteriorment, es prenen els logaritmes d'aquest raons

(Aitchison, 1986; 1999). D'aquesta manera, les concentracions es poden transformar en logaritmes de raons *additius* o *centrats*. En el primer cas, es transforma la matriu prenent el logaritme de la divisió de cada observació ( $x_i$ ) (valor d'una variable específica en un individu específic) per cada observació ( $x_D$ ) mentre que en el segon cas es pren el logaritme de cada observació ( $x_i$ ) dividida per la mitjana geomètrica de totes les observacions. Per tant, si  $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_D] \in S^D$  és una típica composició amb  $D$ -parts ( $S^D$ ), llavors la transformació a *logaritmes de raons additives*,  $arl: S^D \rightarrow R^{D-1}$  ve donada per l'equació:

$$\mathbf{y} = arl(\mathbf{x}) = [\log(x_1/x_D), \log(x_2/x_D), \dots, \log(x_{D-1}/x_D)] \quad (13).$$

En aquesta transformació la importància que es dóna a cada variable no és igual, ja que el divisor té una importància essencial a l'hora de calcular les raons  $i$ , per tant, la transformació final no és simètrica sinó asimètrica en el tractament que es dóna a les  $D$ -parts. Paral·lelament, en la nova matriu es perd el component  $D$  que s'ha emprat com a divisor. En canvi, si prenem la transformació dels *logaritmes de raons centrades*,  $clr: S^D \rightarrow R^D$ , la transformació ve donada per la equació:

$$\mathbf{z} = clr(\mathbf{x}) = [\log\{x_1/g(\mathbf{x})\}, \log\{x_2/g(\mathbf{x})\}, \dots, \log\{x_D/g(\mathbf{x})\}] \quad (14).$$

En aquesta equació,  $g(\mathbf{x})$  és la mitjana geomètrica de totes les variables. Aquesta matriu seria simètrica, ja que es dóna la mateixa importància a totes les variables en el tractament que es dóna a les  $D$ -parts. A més, en la nova matriu transformada es conservarien totes les  $D$ -parts. Tot i així, la utilització dels *logaritmes de raons centrades* no és prou robusta davant dels problemes de pertorbació (Aitchison, 1986; 42-43 i 123-125) en el cas que les dades presentessin alteracions o/i contaminacions. Aquest fenomen s'ha explicat analíticament per Buxeda (1999a).

Una de les maneres de definir la variabilitat en les dades composicionals és calcular la matriu de covariàncies, com ja s'ha explicat amb anterioritat a l'equació 9. En aquest cas, no serien les covariàncies de la composició crua, ja que això no és adequat, sinó de la composició relativa. Així doncs, s'haurien de calcular les covariàncies dels logaritmes de raons. Això resultaria en la matriu de les covariàncies de totes les raons logarítmiques, que per una matriu  $N \times D$  seria (Aitchison, 1986; 65 i Buxeda, 1995; 96):

$$\sigma_{ij,kl} = cov\{\log(x_i/x_k), \log(x_j/x_l)\} \text{ (amb, } i, j, k, l = 1, 2, \dots, D) \text{ (15)}$$

Tot i així, existeix una manera més simplificada per a controlar la variació dins d'un conjunt de dades composicionals, sense perdre cap informació que ens podria oferir la matriu de les covariàncies dels logaritmes de raons, que consisteix en la definició de la matriu de variació composicional. Aquesta matriu es calcula prenent les variàncies dels logaritmes de raons de cada element químic, emprant com a divisor successivament els diferents elements químics. Així es definiria la matriu de totes les variàncies de logaritmes de raons, que s'anomena matriu de variació composicional (Aitchison, 1986; Buxeda, 1995; Buxeda i Kilikoglou, 2003) i que seria una matriu  $D \times D$  totalment simètrica. Les variàncies dels logaritmes de raons segons les definicions d'Aitchison (1986: 67) serien:

$$[\tau_{ij}] = [\sigma_{ii,jj}] = [var\{\log(x_i/x_j)\}: i, j = 1, \dots, D] \text{ (16)}$$

Aquesta matriu inclouria tota la informació necessària per a mesurar la variabilitat en les dades composicionals, com per exemple la variació total i el grau de variabilitat introduïda per cada element químic al conjunt de dades (Buxeda i Kilikoglou 2003). Aquesta matriu, igualment, es podria utilitzar per definir l'element químic menys variable que podria servir com a divisor en la transformació en logaritmes de raons, si volem dividir només per un element i no per la mitjana geomètrica. A més, descriu completament l'estructura de covariàncies, ja que:



$$\sigma_{ij,kl} = 1/2 (\tau_{il} + \tau_{jk} - \tau_{ij} - \tau_{kl}) \quad (17)$$

A partir d'això la variació total es podria calcular segons l'equació:

$$vt = \frac{\sum_{i=1}^{i=D} \sum_{j=1}^{j=D} \tau_{ij}}{2D} \quad (18)$$

La variació total quantifica la variació continguda en un conjunt de dades (Buxeda i Kilikoglou, 2003). A més, està relacionada amb les distàncies Euclidianes entre tots els individus (Aitchison, 1992).

A partir de tot l'anteriorment esmentat, es veu clarament que la transformació en logaritmes de raons és la via per evitar tots els problemes que presenten les dades composicionals, així com per evitar els problemes de l'addició de desgreixadors o problemes d'alteració o/i contaminació. També soluciona els problemes deguts a la pèrdua al foc. En el present, aquest tipus de tractament de les dades multivariants encara s'observa en molts pocs estudis de provinença, que majoritàriament apliquen altres diversos models estadístics per tractar les dades composicionals (Baxter, 2001).

#### **4.4 La Microscòpia Electrònica de Rastreig (MER) i Microanàlisi de Fluorescència de Raigs X per dispersió d'energies (EDX)**

La Microscòpia Electrònica de Rastreig (MER) és una tècnica que aprofita alguns dels fenòmens físico-atòmics produïts com a resultat de la interacció de un feix d'electrons amb la matèria. S'aplica tant per l'estudi de materials inorgànics com orgànics. En el cas del estudi de la ceràmica, és un mètode ideal per a l'observació de les característiques superficials o microestructurals d'aquest material. Igualment, es pot emprar per una anàlisi química elemental qualitativa i semiquantitativa.

Els principis de la seva funció s'han documentat per primera vegada el 1935 pel Knoll. Tot i així la construcció del primer MER no es va fer realitat fins els anys 40. El 1938, l'inventor alemany M. Von Ardenne construeix el primer microscopi de transmissió de electrons de rastreig (S-TEM). El 1942, Zworykin millora el seu disseny i el 1948 W. Oatley comença la construcció de un MER basat a les idees de Zworykin. Finalment, després d'un llarg camí de contínues millores, el primer MER comercial es construeix el 1965 per Pease i Nixon. (Zworykin *et. al*, 1942; McMullan, 1990; Smith, 1955; Everhart i Thornley, 1960)

Els avantatges d'aquest mètode davant d'un microscopi binocular són nombrosos. Per a esmentar alguns, té una gran profunditat de camp (l'efecte 3D), un ampli rang de magnificació (3X-150000X) i bon enfocament (entre 30-100Å). Igualment, és molt important que l'observació no s'afecta pels errors que donen les lents òptiques (com ara l'astigmatisme) i tampoc es limiten per la distància focal, com sí succeeix, per exemple, en la Microscòpia Binocular. Un altre fet molt important és que la imatge es pot digitalitzar.

#### 4.4.1 La producció del feix d'electrons que s'utilitzen en la tècnica de la Microscòpia Electrònica de Rastreig

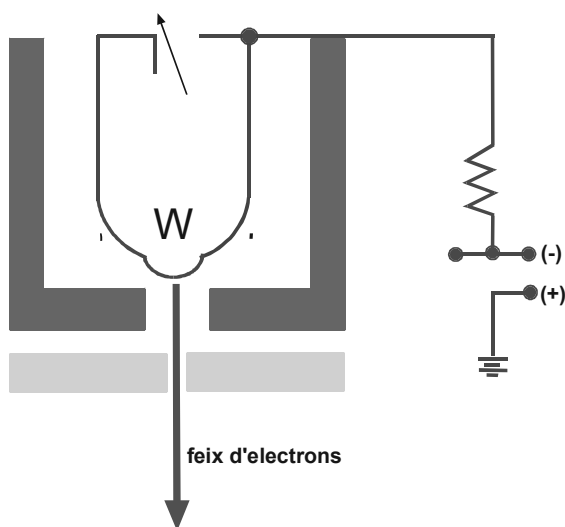


Figura 4.4.1.1: Canó d'electrons

Els fonts (canons) d'electrons en la MER poden ser termoiònics o d'emissió de camp. El canó usual és un filament de tungstè que s'escalfa amb la ajuda del corrent elèctric. Des de aquest filament s'efectua l'emissió termoiònica d'un feix d'electrons (Figura 4.4.1.1) com a resultat de la transformació d'una part d'aquesta energia tèrmica a energia cinètica dels electrons dels àtoms de tungstè. S'empra la mateixa font per a la

producció del feix electrònic des de fa uns 60 anys ja que, l'únic desavantatge que presenta és que el filament es desgasta per la contínua exposició al calor.

Això en tot cas no suposa un problema ja que aquest filament és substituïble (Christensen i Hamnet, 1994; Godstein *et al.*, 1994).

Ara bé, durant el procés analític és important mantenir el feix d'electrons estable tant pel que fa el seu diàmetre (*spot size* o *probe size*) com la seva intensitat (*intensity*) i densitat (fluxe o saturació/*brightness*), per a que l'energia de transmissió es mantingui estable. El fluxe del feix  $J_b$  depèn de la intensitat de l'electricitat que traspasa el filament segons l'equació:

$$J_b = 4I_b / (\pi^2 d^2 a^2). \quad (19)$$

Paral·lelament, és exponencialment proporcional a la temperatura del filament (equació: Richardson-Dushman:  $J = AT^2 e^{-(E_w/kT)}$ ). Malgrat tot, hi ha un límit superior de la  $I_b$  que, quan se supera, el flux del feix no augmenta més, sinó que es manté estable. Cal destacar, igualment, que el diàmetre de l'obertura del mateix canó també condiona la densitat del feix.

#### 4.4.2. Els principis fisicoquímics de la Microscòpia Electrònica de Rastreig: interacció entre l'electró i l'àtom

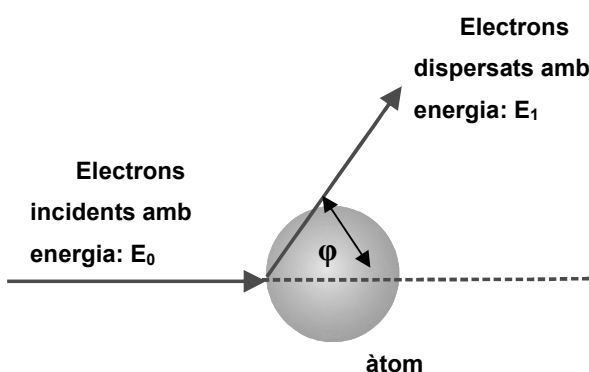


Figura 4.4.2.1: Dispersió elàstica

Quan el feix d'electrons incideix a la superfície del material, es produeixen una sèrie d'interaccions que condueixen a la producció de senyals que s'aprofiten en la tècnica de MER. Aquest senyals poden donar una imatge clara sobre la càrrega electrònica de la mostra i els camps magnètics locals ocasionalment produïts en la seva superfície, aportant

així informació sobre la composició i la "topografia" superficial de la mostra. Abans de detallar aquestes interaccions, cal destacar que, durant el procés de qualsevol dispersió poden succeir dos fenòmens diferents. El primer és que l'electró incident canviï la seva trajectòria. El segon és que l'electró canviï la

seva energia cinètica. En el primer cas la dispersió és elàstica i, en el segon inelàstica (Christensen i Hamnet, 1994; Goldstein *et al.*, 1994; Runyan i Shafer, 1998; West, 1997).

En el cas de la dispersió elàstica el feix d'electrons que xoca amb l'àtom canvia la seva direcció però manté la seva energia cinètica (Figura 4.4.2.1):  $E_0 = E_1$  i  $\phi$  pot optar un valor entre  $0$  i  $2\pi$  ( $0-180^\circ$ ). D'aquesta manera es produeixen únicament electrons retrodispersats (*backscattered electrons*). Els electrons retrodispersats són molt importants en la tècnica de la Microscòpia Electrònica de Rastreig, ja que reproduïxen una imatge que es basa en la composició química i es produeixen fins a un profunditat de 450nm (Kanaya-Okayama Range).

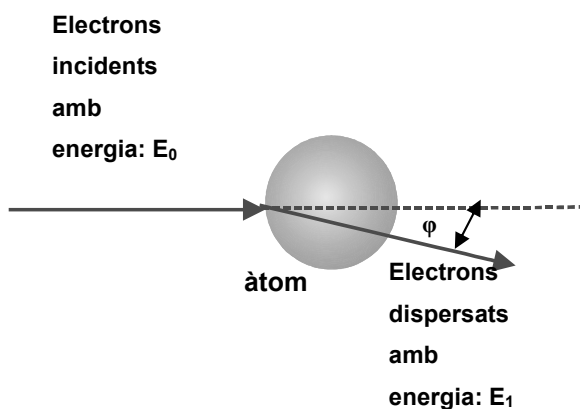


Figura 4.4.2.2: Dispersió inelàstica

En el cas de la dispersió inelàstica (Christensen i Hamnet, 1994; Goldstein *et al.*, 1994; Runyan i Shafer, 1998; West, 1997) els electrons incidents canvien la seva trajectòria mínimament, mentre que, la seva energia cinètica [ $1/2(mv^2)$ ] es redueix notablement, ja que part d'aquesta energia es transmet als

àtoms de la mostra (Figura 4.4.2.2):  $E_0 > E_1$  i  $\phi$  pot optar un valor màxim de  $0.1^\circ$ .

Els resultats d'aquesta interacció són múltiples:

- 1) La producció d'electrons secundaris
- 2) La producció d'electrons *Auger*
- 3) La producció de Raigs X característics i continus
- 4) La producció de catodoluminescència (producció de llum infraroja visible i ultraviolada)
- 5) Ressonància dels nivells cristal·lins en materials cristal·lins.

- 6) Producció de parelles d'electrons i vacants en materials semiconductor
- 7) Ressonàncies electròniques en metalls i producció de plasmons

De tots aquest senyals, els electrons secundaris, que es produeixen a menor profunditat, fins els 10 nm, serveixen per obtenir una bona imatge topogràfica de la superfície de la mostra. Aquests electrons es reconeixen per la seva energia baixa.

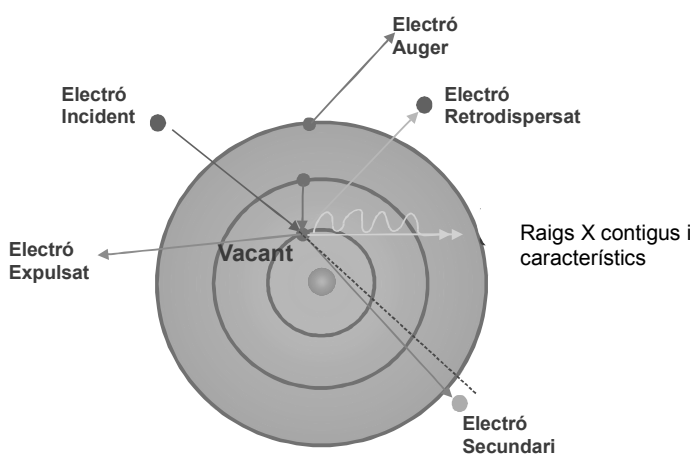


Figura 4.4.2.3: Els fenòmens físicoquímics que ocorren quan el feix d'electrons xoca amb l'àtom i que s'aprofiten en la tècnica de MER

Els raigs X són els que a més profunditat es produeixen (60µm = Audersen-Hasel Range). Durant la interacció es poden produir dos tipus de raigs X diferents. En el primer cas, la reducció de la velocitat dels electrons incidents quan arriben al camp electrostàtic (*Coulombic field*) de l'àtom, que envolta el nucli, té com a conseqüència la reducció de la seva energia

cinètica i l'emissió de raigs X continus, tot i que aquesta radiació no es considera a la hora d'utilitzar la tècnica, ja que no aporta cap informació important sobre la mostra. En el segon cas, es produeixen raigs X amb una longitud d'ona característica, exactament de la mateixa manera com ja s'ha explicat detalladament en l'apartat 4.1.1 (Figura. 4.1.1.2). Aquests últims són molt importants a l'hora de l'estudi químic de la superfície, ja que proporcionen informació sobre la seva composició química.

Un altre fenomen, que és possible que es produeixi durant el procés anteriorment esmentat és que, en lloc de la producció de raigs X característics, en el moment que l'àtom intenta restablir el seu estat energètic fonamental (apartat 4.1.1), un electró situat en una de les seves òrbites exteriors s'expulsi.

Aquest electró s'anomena *Auger* i dona exactament la mateixa informació de la mostra que els raigs X, amb una única diferència: que la profunditat de la seva producció no supera els 3nm (Christensen i Hamnet, 1994; Goldstein *et al.*, 1994; Runyan i Shafer, 1998; West, 1997).

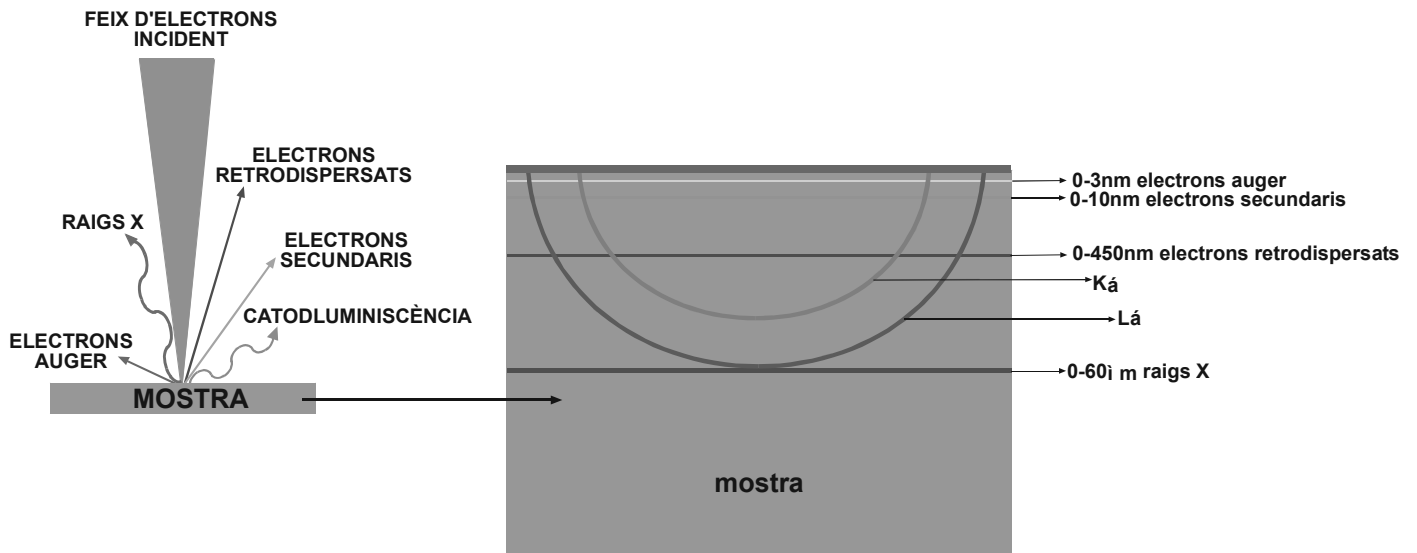


Figura 4.4.2.4: Els senyals que s'aprofiten en la tècnica de MER i la profunditat fins a la qual es produeixen, sota la superfície de la mostra

Per a resumir, en la Figura 4.4.2.3 es poden distingir tots els fenòmens fisicoquímics que es produeixen quan els feix d'electrons xoca amb els àtoms de la matèria i, en la Figura 4.4.2.4, es pot veure a quina profunditat es produeixen tots els senyals que s'aprofiten en la tècnica de MER.

#### 4.4.3. Fenòmens que afecten el nivell d'interacció entre el feix incident i la matèria, i la trajectòria dels electrons incidents dins de la mostra

Pel millor enteniment de les trajectòries dels electrons incidents dins de la mostra s'han fet unes simulacions, emprant varies equacions de la geometria analítica, i s'han produït models adequats per a descriure el comportament dels electrons des del moment que entraven a la mostra fins que en sortien. Aquestes trajectòries s'anomenen *Trajectòries Monte Carlo* (Figura 4.4.3.1). Amb l'ajuda d'aquests models es pot estimar la quantitat de l'energia que es perd durant cada estadi de dispersió (difracció) dels electrons dins de la mostra, i sobre aquesta pèrdua d'energia es pot calcular l'angle de dispersió en la fase següent.

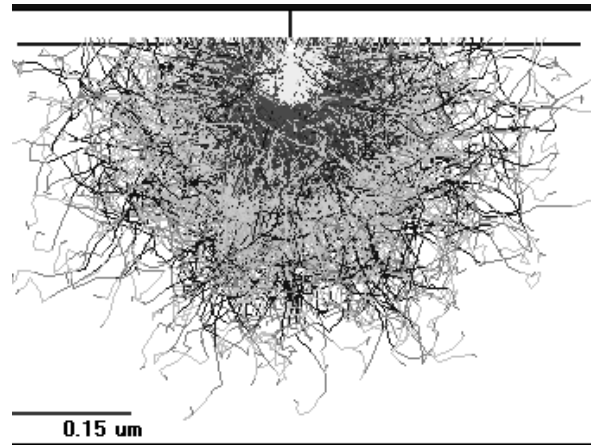


Figura 4.4.3.1 Simulació de les Trajectòries Monte Carlo (imatge treta des de la pagina d'internet: [http:// web.utk.edu/~srutk/Monte-files](http://web.utk.edu/~srutk/Monte-files))

Un dels condicionats de la profunditat de la penetració dels electrons en el material és l'energia del feix incident. Específicament, com més alta és l'energia del feix d'electrons a més profunditat s'efectua la penetració dels electrons en la mostra. Malgrat això, si l'energia del feix incident és massa alta, la pèrdua d'energia dels electrons s'efectua en una classe (ordre) de dispersió o difracció més baixa. Tot i així, el volum de la interacció (*shape of interaction volume*) no s'afecta significativament pels canvis en l'energia del feix incident.

Un altre paràmetre important que afecta la penetració i la dispersió del feix incident és el nombre atòmic dels àtoms del material analitzat. En principi, en els materials amb àtoms d'un nombre atòmic elevat, els electrons se sotmeten a un nombre de dispersió elevat. Aquest fet té com a resultat una penetració a menys profunditat.

Finalment, l'angle entre la mostra i el feix incident és igualment important. Amb l'increment d'aquest angle, la intensitat d'interacció entre la matèria i la mostra disminueix, menor és la possibilitat d'una dispersió múltiple i major d'una retrodispersió dels electrons en la direcció contrària de la seva trajectòria incident (*forward scattering*).

#### **4. 4. 4 La instrumentació i la funció de la Microscòpia Electrònica de Rastreig equipada amb un aparell de Microanàlisi de Fluorescència de Raigs X per dispersió d'energies (EDX)**

El Microscopi Electrònic de Rastreig (Figura 4.4.4.1; superior) comprèn quatre parts importants (Godstein *et al.*, 1994; West, 1997):

1. El canó d'electrons o el sistema de producció del feix incident
2. La columna, que conté les lents electromagnètics (condensadors i objectives), les finestres (obertures o diafragmes) i el portamostrs
3. El sistema de control de rastreig i magnificació
4. El sistema de detecció.

En la Figura 4.4.4.1 es pot distingir l'estructura interior de un Microscopi Electrònic de Rastreig.

El canó o la font d'electrons assegura el fluxe continu i estable d'electrons. S'ha explicat detingudament la seva funció en el apartat 4.4.1 d'aquest capítol.

La columna inclou des d'una fins a tres parelles de lents condensadores electromagnètiques que són responsables de conduir el feix incident cap a la mostra que es troba al final de la columna i, conjuntament amb les finestres d'obertura específica, controlen l'amplitud d'aquest feix (Figura 4.4.4.1; inferior).

Les lents objectives electromagnètiques es troben també al final de la columna (Figura 4.4.4.1, inferior). Són responsables de concentrar el feix a un



punt específic de la mostra i conjuntament amb les espirals de rastreig (Figura 3.4.3.1; inferior) controlen la velocitat de rastreig.

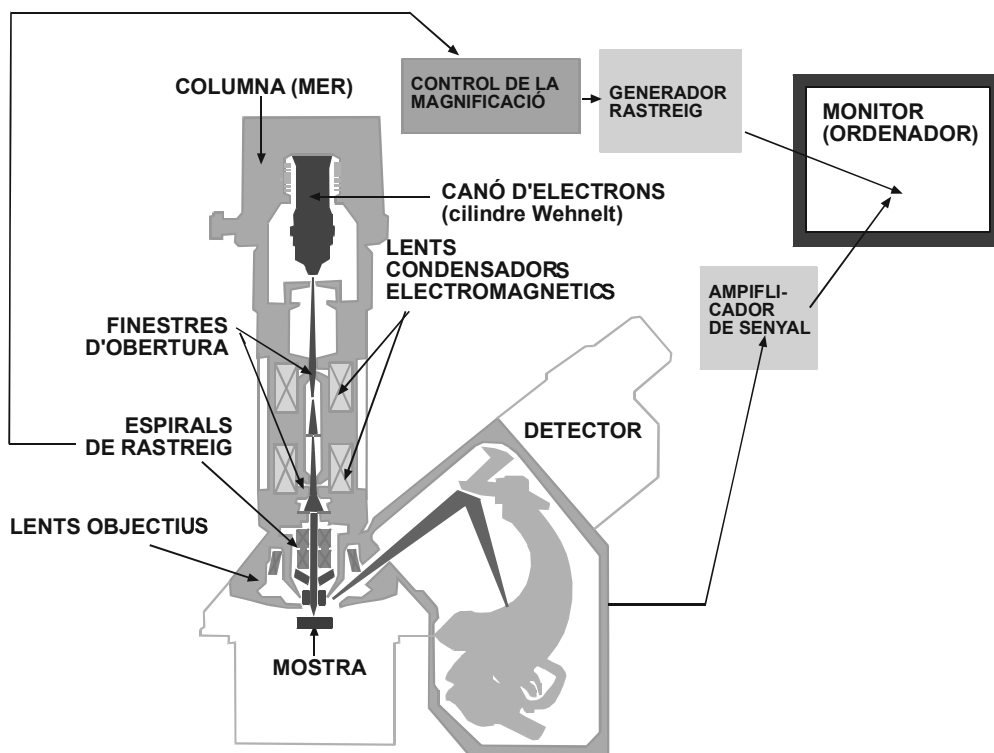
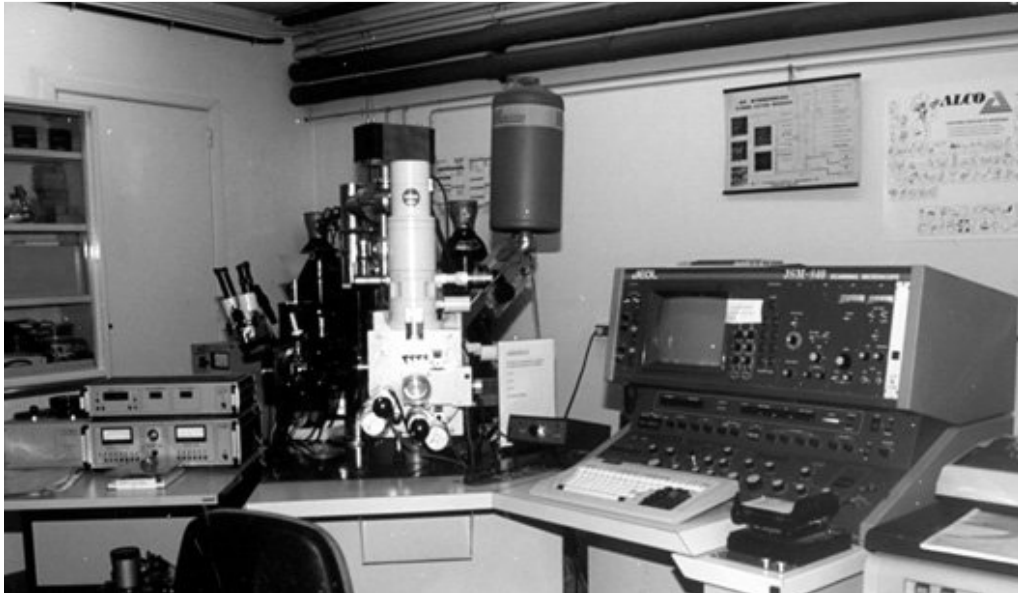


Figura 4.4.4.1: Superior: Microscopi Electrònic de Rastreig, JEOL JMS-840; Inferior: estructura interior del MER

Es disposa de dos diaframes d'obertura. El primer es troba al principi de la columna i s'anomena diafragma virtual. S'empra per a la reducció de la

magnitud del feix (amplitud). El segon s'ubica després o entremig de les lents condensadores (segons el seu tipus) i defineix l'amplitud final del feix incident (*final probe size*), és a dir, el camp d'enfocament d'aquest feix així com el seu moviment (rastreig).

Finalment, a la part inferior de la columna es troba la mostra col·locada sobre una base giratòria (Figura 4.4.4.1, inferior), que permet fer els moviments necessaris per poder rastrejar la totalitat de la seva superfície.

El procés de rastreig es controla mitjançant el generador de rastreig i les espirals de rastreig. El rastreig, en realitat, és el resultat del canvi de la intensitat electrònica en aquestes espirals. Existeixen dos tipus de rastreig: a) el lineal (ràpid), que s'efectua punt per punt, i b) el rastreig que es fa d'àrea per àrea (lent).

La magnificació es controla per la unitat de control de magnificació i depèn de l'amplitud d'enfocament ( $d_s$ ), és a dir, del diàmetre final del feix incident (cross section of probe size), que per la seva part depèn en el diàmetre de la font ( $d_s'$ ) i la nitidesa ( $\epsilon$ ):

$$G_e = \epsilon/d_s ; \text{ on: } ds = ds'/Ge \quad (20)$$

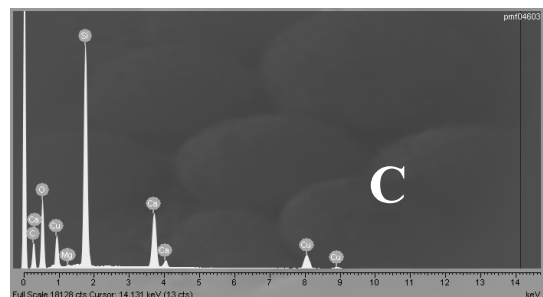
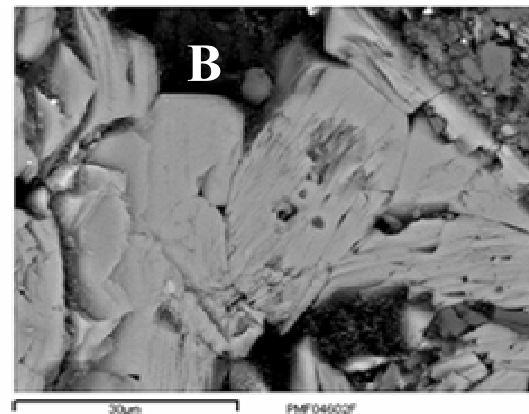
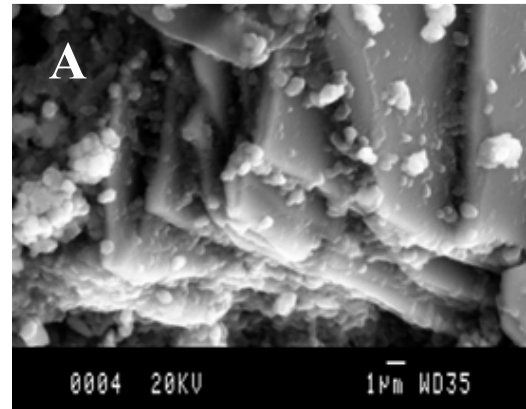


Figura 4.4.4.2: Resum dels tipus d'anàlisi que ens pot oferir el MER: A: imatge d'electrons secundaris del Blau d'Egipte; B: imatge d'electrons retrodispersats del Blau d'Egipte i; C: Microanàlisi Química de Raigs X del Balu d'Egipte.

La magnificació a més, no depèn directament de les lents objectives sinó del funcionament de les espirals de rastreig (velocitat del rastreig) (Figura 4.4.3.1; inferior). Paral·lelament, la profunditat de camp depèn de la mateixa magnificació i les característiques del feix incident, com la intensitat, el diàmetre, l'enfocament, etc.

El sistema de detecció conté un detector d'electrons secundaris i retrodispersats (Everhart-Thornley) i un detector de raigs X per dispersió d'energies (EDX). Els electrons secundaris ens donen imatges de la topografia superficial de la mostra (A en la Figura 4.4.4.2) i els electrons retrodispersats, imatges basades en les diferències químiques (B en la Figura 4.4.4.2). Aquestes imatges es reproduïxen en la pantalla CRT (Cathode Ray Tube) i es poden fotografiar o digitalitzar. Finalment, els electrons *Auger* conjuntament amb els Raig X característics es concentren en el detector EDX i la informació que proporcionen es dona en forma d'espectres (C en la Figura 4.4.4.2), on es poden observar els pics dels elements químics que s'han detectat en els punts o les microàrees analitzades. Cal destacar, igualment, que aquesta microanàlisi pot ésser qualitatiu semiquantitatiu, o quantitatiu. Això depèn en el tipus d'aparell i si es disposa d'algun estàndard de calibració o no.

La preparació de la mostra és diferent d'acord amb el tipus d'anàlisi i segons el material que s'estudia. En el cas de la ceràmica, si es desitja efectuar una anàlisi simple de la superfície (és a dir recollir els electrons secundaris) per a realitzar l'estudi de les microestructures i de l'estadi de sinterització, les observacions es fan sobre la superfície externa de les fractures fresques. La mostra es fixa sobre un portamostres estàndard de metall d'un diàmetre d' 1 cm amb silicona. Per estudi amb la MER és imprescindible que hagi molt bona conductivitat de l'electricitat entre la mostra i la base metàl·lica, per a què no es produeixi una sobrecàrrega en la superfície de la mostra, cosa que distorsionaria la imatge i inhabilitaria l'anàlisi microquímica. Degut al fet que la ceràmica no és un bon conductor de la electricitat, quan la fractura fresca es fixa sobre el la base, els seus costats conjuntament amb la silicona que s'empra per fixar-la es cobreix amb plata. Això, assegura que hagi un corrent d'electrons sense interrupcions. Les fractures fresques, a més, es recobreixen

amb carbó o, en els casos que la mostra pot contenir carboni, (que no és el cas de les ceràmiques), aquest recobriment es fa amb or, per assegurar doblement la seva conductivitat. Ara bé, per a l'anàlisi microquímica (on s'efectua la recollida d'electrons retrodispersats) es procedeix a l'observació de les seccions polides transversals a la superfície de la ceràmica. Aquestes seccions, en primer lloc, s'impregnen en reïna de polièster. després es fixen sobre el portamostres de la mateixa manera que abans i s'efectuen unes línies transversals de plata entre el portamostres i la superfície finalment es recobreixen amb carbó. Cal destacar que tots els anàlisis es fan en una atmosfera d'alt buit. Als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona disposem dels dos models de MER, un més vell: *JEOL JSM-840* i un altre més modern: *Leica Stereoscan 360*. En el primer cas, es pot efectuar només una anàlisi química qualitativa i en el segon semiquantitativa. En el nostre projecte s'ha utilitzat el aparell de *JEOL JSM-840*.

#### 4.4.5. La informació concreta que proporcionen els varis senyals en la tècnica de la Microscòpia Electrònica de Rastreig

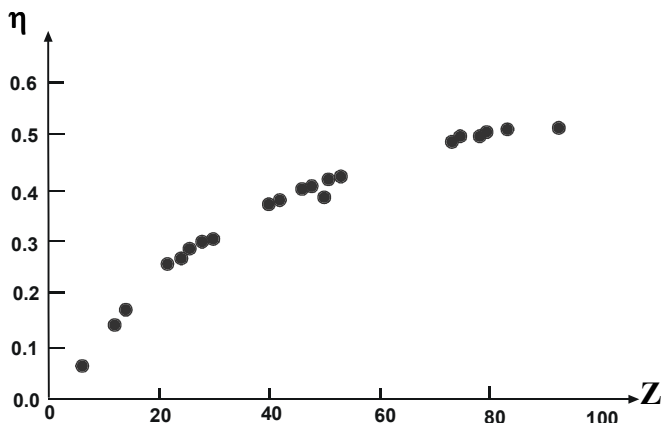


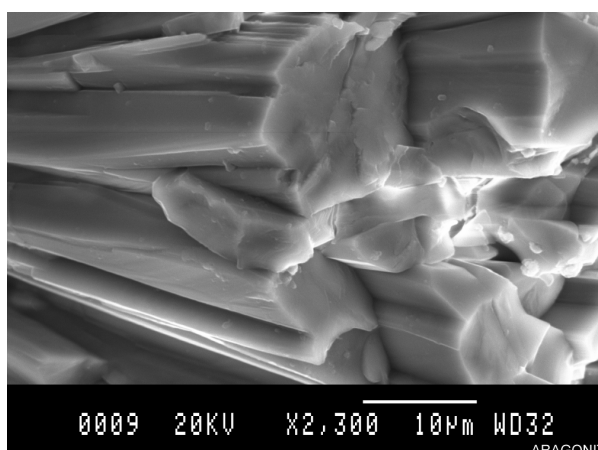
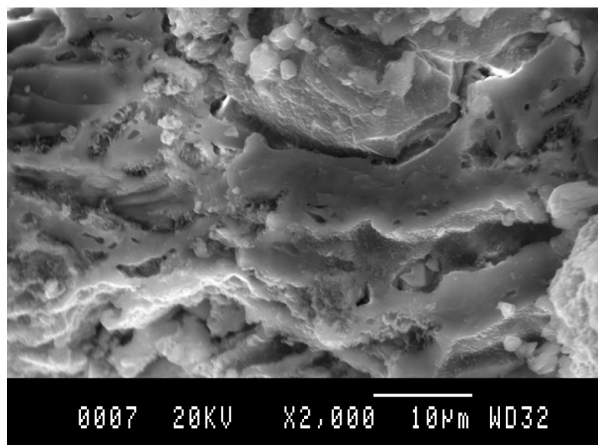
Figura 4.4.5.1: Gràfic bivaient de Z i η (Goldstein et al, 1994; pp. 92)

La relació entre el nombre atòmic (Z) i el coeficient dels electrons retrodispersats (η) és logarítmicament proporcional (Goldstein *et al*, 1994; 92), per tant la imatge que produeixen els electrons retrodispersats depèn directament de la composició química de la superfície de la mostra.

En el gràfic (Figura 4.4.5.1) es pot observar que al principi l'increment de Z i η és casi monotònicament proporcional, per tant, com més gran és el nombre atòmic dels elements que componen la superfície, més alt és el nombre dels electrons retrodispersats. En termes pràctics això vol dir que les zones que contenen elements amb un nombre atòmic elevat es reproduïxen en la imatge dels electrons

retrodispersats amb més lluminositat. Malgrat tot, això es pot aplicar a elements fins a un cert nombre atòmic, ja que en el gràfic també es pot veure que a partir d'un nombre atòmic ( $Z=40$ ) l'increment del coeficient dels electrons retrodispersats s'efectua amb un ritme molt reduït i, a partir de  $Z=50$  la  $\eta$  quasi no s'incrementa. Aquest coeficient, a més, depèn també de l'angle que es produeix entre la superfície de la mostra i el feix incident, és a dir de la topografia de la mostra d'una manera proporcional casi hiperbòlica. Per aquesta raó, si es desitja obtenir una imatge que estigui d'acord amb la composició química, és important realitzar l'anàlisi sobre les seccions polides, ja que així les diferències superficials no afectaran el coeficient dels electrons retrodispersats.

La producció dels electrons secundaris, com hem vist anteriorment, s'efectua a poca profunditat, cosa que per si mateix, ja és un desavantatge per a la seva utilització en l'anàlisi química. Paral·lelament, el coeficient dels electrons secundaris ( $\delta$ ) quasi no queda afectat per  $Z$  (nombre atòmic), ja que per la majoria dels elements no sobrepassa el 0,1. D'aquesta manera, els electrons secundaris no ens poden oferir cap informació pràctica sobre la composició química de la mostra. En realitat, el coeficient d'aquests electrons depèn més en dels tipus de les bandes moleculars que es troben en la mostra o de l'existència de desperfectes en la composició cristal·lina. Tot i així, el fet més important és que depenen significativament de l'angle d'incidència ( $\theta^\circ$ ), és a dir l'angle que es produeix entre la superfície de la mostra i el feix incident. Així



*Figura 4.4.5.2: Imatges sobre la microestructura d'una àmfora Pascual 1 : superior la seva microestructura, inferior cristalls d'aragonita produïts com a resultat de contaminació postdeposicional en el medi marítim.*

doncs, el coeficient dels electrons secundaris  $\delta$  s'incrementa amb l'increment d'aquest angle d'acord amb l'equació:  $\delta = \delta_0(1/\sin)\theta^\circ$  (21). Segons aquesta observació, els electrons secundaris són més adequats per a la reproducció del contrast topogràfic superficial. En les ceràmiques per exemple donen una bona imatge sobre la matriu ceràmica o del vernís. Així doncs, es poden utilitzar per l'observació de les seves característiques microestructurals (Figura 4.4.5.2; superior). Per posar un exemple, ajuden a veure si hi ha fases de vitrificació o no i, quines característiques tenen aquestes fases. D'aquesta manera, s'ofereix informació sobre l'estadi de sinterització, o si la temperatura de cocció és alta o baixa, si hi ha alguns cristalls que s'han format secundàriament com a resultat de la contaminació postdeposicional (per exemple aragonita, pirita, calcita secundària, etc.) (Figura 4.4.5.2; inferior). Per aquesta raó aquest tipus d'anàlisi s'efectua sobre la superfície de les fractures fresques de la ceràmica, ja que, de fet, interessa que hagin diferències topogràfiques.

Finalment, pel que fa als Raigs X, juguen un paper molt important en l'anàlisi microquímic de la mostra, ja que corresponen a als desplaçaments electrònics:  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $L_\alpha$  i  $M_\alpha$ , (apartat 4.1.1, Figura 4.1.1.2) que són característics per a cada element químic. D'aquesta manera, els raigs X poden ésser emprats per la microanàlisi química puntual o per reconstruir un mapa de la distribució química de la superfície, fins a una profunditat elevada (60  $\mu\text{m}$ ). Els electrons *Auger* (Figura 4.4.2.3 i Figura 4.4.2.4) donen exactament la mateixa informació que els raigs X, tot i que per a una profunditat menor.

## 4.5 Les propietats mecàniques

Cada material té una sèrie de propietats que varien segons el seu ús (Ashby, 1996). La fabricació en realitat és responsable de convertir la matèria primera en un objecte d'un certa funcionalitat, d'una forma específica i d'unes propietats que corresponguin millor al seu ús. Aquestes propietats, es poden separar en quatre categories bàsiques segons Ashby (2003):

### 1) **generals:**

- la densitat (símbol:  $\rho$ ; unitat: kg)
- el cost

### 2) **mecàniques:**

- els mòduls d'elasticitat, com el mòdul de Young, el mòdul de càrrega repartida (*shear moduli*) i el mòdul de volum (*bulk moduli*) (símbols: E, G, K; unitats: GPa)
- la resistència mecànica (*strength*) (símbol:  $\sigma_f$ ; unitats: MPa)
- la tenacitat (*toughness*) (símbol:  $G_c$  o  $G_{ic}$ ; unitats: kJ/m<sup>2</sup>)
- la tenacitat de la fractura (*fracture toughness*) (símbol:  $K_{Ic}$ ; unitats: MPa m<sup>1/2</sup>)
- la capacitat d'amortiment (*damping capacity*) (símbol:  $\eta$ )
- el límit de fatiga o de resistència (*fatigue endurance limit*) (símbol:  $\sigma_e$ ; unitats: MPa)

### 3) **tèrmiques:**

- la conductivitat tèrmica (símbol:  $\lambda$ ; unitats: W/mK)
- la difusivitat tèrmica (símbol:  $a$ ; unitats: m<sup>2</sup>/s)
- el calor específic (capacitat calòrica) (símbol:  $C_p$ ; unitats: J/kgK)
- el punt de fusió (melting point) (símbol:  $T_m$ ; unitats: K)
- Temperatura de Vitrificació i Temperatura de Vulcanització (*glass temperature*) (símbol:  $T_g$ ; unitats: K)
- el coeficient d'expansió tèrmica (símbol:  $\alpha$ ; unitats: °K<sup>-1</sup>)
- la resistència tèrmica (símbol:  $\Delta T$ ; unitats: °K)

### 4) **de corrosió i oxidació:**

- la ràció de corrosió (símbol: K; unitats: mm/any)
- la ràció del constant parabòlic (símbol:  $k_p$ ; unitats: m<sup>2</sup>w/s)

En el cas de les àmfores, que són contenidor ceràmics que s'utilitzen per l'emmagatzematge o transport de sòlids o líquids, és obvi, que la determinació

de les seves propietats mecàniques és imprescindible, ja que aquests paràmetres estan estretament relacionats amb la seva funcionalitat i adaptació al transport a curtes o llargues distàncies, tant marítim, com terrestre. Així doncs, la determinació de les propietats mecàniques d'aquest material permetria obtenir informació sobre si eren adequades per a transports a curta o llarga distància, o si només, servien per a l'emmagatzemament dels productes agraris.

#### 4.5.1. La definició de les propietats mecàniques

En primer lloc, definirem els **mòduls elàstics**. En principi qualsevol mòdul elàstic es pot definir sobre el pendent (*slope*) de la part lineal del gràfic de tensió-pressió (Figura 4.5.1.1). Ara bé, cada mòdul de la seva part defineix diferent fenomen físico-mecànic. El **mòdul de Young** (E), per exemple, defineix la l'efecte de la tensió o la compressió exercit sobre el material, el **mòdul de càrrega repartida** (G) defineix el resultat de la càrrega repartida (o de la pressió repartida) i, finalment, el **mòdul de volum** (K) defineix la pressió hidrostàtica.

Segons el gràfic (Figura 4.5.1.1):

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (22)$$

on  $\sigma$  és força total aplicada i  $\varepsilon$  és càrrega axial. En realitat, els mòduls d'elasticitat calculats segons el pendent del gràfic de tensió-pressió solen ésser inexactes degut a la contribució de la inelasticitat o d'altres factors a la tensió. El valor exacte d'aquests mòduls, en tot cas, es pot mesurar dinàmicament, o es poden calcular de manera experimental. Per exemple amb la mesura de la velocitat de la propagació d'ones sonores en el material (Ashby, 1996; 2003).

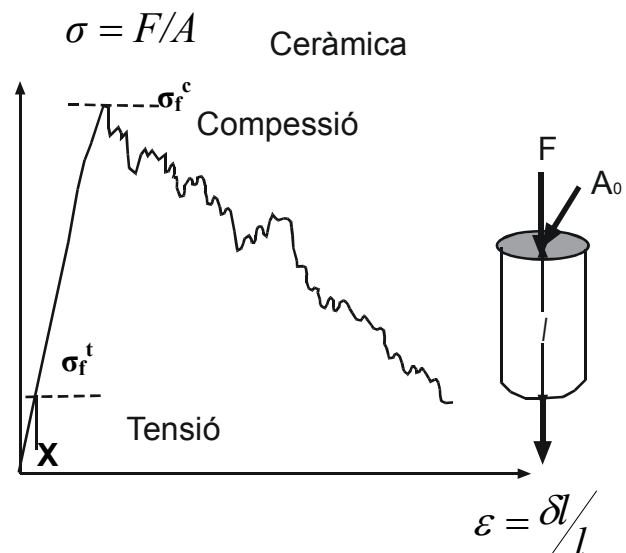


Figura 4.5.1.1: Gràfic de tensió-pressió en ceràmiques sobre les que s'aplica tant tensió com a compressió :  $\sigma_f^t$  = resistència total a la tensió i resistència total a la compressió  $\sigma_f^c$



D'altra banda, la **resistència mecànica** (strength) s'ha de calcular amb molta prudència sobre aquest gràfic, ja que ve condicionada per diferents factors en diferents materials. La **resistència màxima a la ruptura** ( $\sigma_f$ ) en les ceràmiques i cristalls depèn significativament de la manera que s'empren l'estrès. Per exemple, és diferent quan s'aplica compressió i es diferent quan s'aplica tensió. En el cas, per exemple, que s'empren els dos tipus diferents de pressió en la ceràmica la resistència total a la compressió ( $\sigma_f^c$ ) és 10 o 15 vegades més alt que la resistència total a la tensió ( $\sigma_f^t$ ), això té com a conseqüència que la resistència màxima ( $\sigma_u$ ) sigui més alt, degut a la resistència a la compressió, ja que en aquest cas,  $\sigma_u$  seria igual a  $\sigma_f^c$ .

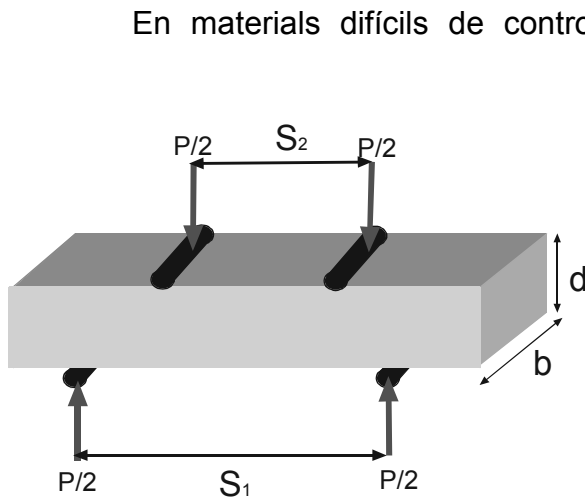


Figura 4.5.1.2: Descripció del càlcul experimental de la màxima resistència a la ruptura transversal (TRS)

En materials difícils de controlar, com per exemple la ceràmica, la resistència es pot mesurar calculant el **mòdul de ruptura** (MOR o TRS; unitats MPa o MN/m<sup>2</sup>) que defineix la màxima pressió en el moment de la ruptura, y en realitat correspon a la **màxima resistència a la ruptura transversal (transversal stress)** (Ewalds i Whanhill, 1985; Ashby, 1996; 2003; Kilikoglou *et al.*, 1995):

$$TRS = 3P_f(S_1 - S_2) / 2bd \quad (23)$$

La TRS es pot mesurar experimentalment exercint càrrega en quatre punts diferents en unes provetes rectangulars amb els costats totalment paral·lels com es pot observar en la Figura 4.5.1.2

Un altre paràmetre mecànic molt important és l'energia que es pot emmagatzemar elàsticament en un material sense que aquest es malmeti. Aquesta energia s'allibera quan l'aplicació de la pressió o estrès s'atura. Aquest propietat s'anomena **elasticitat** (R; unitats: J/m<sup>3</sup>) i és dona per l'equació:

$$R = 1/2(\sigma_f \varepsilon_f) = \sigma_f / 2E \quad (24)$$

on  $\sigma_f$  és resistència màxima a la ruptura,  $\varepsilon$  és càrrega axial i  $E$  el mòdul de Young.

La **duresa** ( $H$ ; unitats: MPa) és una mesura crua de la capacitat de deformació (elasticitat) d'un material quan s'hi exerceix una pressió superficial a un punt específic o una area petita (Ashby, 1996; 2003; Kilikoglou *et al.*, 1998).

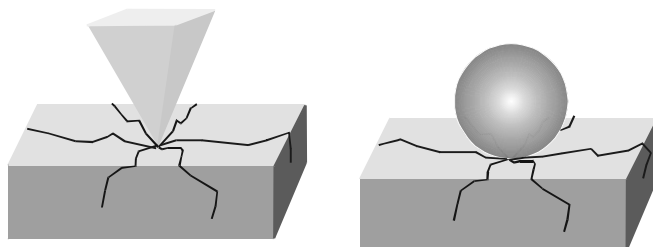


Figura 4.5.1.3: Descripció del càlcul experimental de la duresa

Es pot mesurar exercint pressió amb la punta d'un diamant o una esfera sobre la superfície del material (Figura 4.5.1.3), llavors és la divisió de la força màxima entrant (la que exerceix l'esfera o diamant fins la ruptura) per la superfície sobre la qual s'exerceix aquesta força ( $F_{\max}/A_0$ ). En general es dona per l'equació:

$$H \approx 3\sigma_f \quad (25)$$

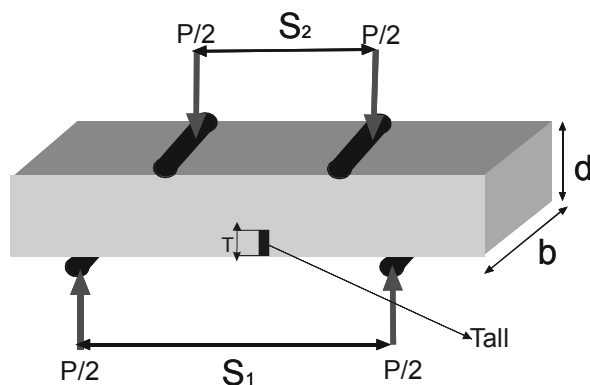


Figura 4.5.1.4: Descripció del càlcul experimental de la tenacitat de la fractura i la tenacitat.

La **tenacitat** (*toughness*:  $G_c$ ; unitats:  $\text{Kj}/\text{m}^2$ ) i la **tenacitat de la fractura** (*fracture toughness*:  $K_{Ic}$ ; unitats  $\text{MPa}/\text{m}^2$ ) en realitat serveixen per a mesurar la resistència a la propagació de la fractura. Pot ésser mesurada amb l'exercici de càrrega sobre unes provetes en els que anteriorment s'ha introduït un tall d'una

profunditat específica deliberadament. La tenacitat seria diferent segons el tipus de pressió que s'exerceix sobre l'objecte (Ewalds i Whanhill, 1985). En el cas de la tensió ( $\leftarrow 0 \rightarrow$ ):

$$G_c = K_c / E \text{ (plane stress) } \quad (26)$$

i en el cas de compressió ( $\downarrow\uparrow$ ):

$$G_c = (K_c / E)(1 - \nu^2) \text{ (plane strain) } \quad (27)$$

En aquesta equació  $\nu$  és la raó de Poisson. De la mateixa manera, si suposem que el tall té una profunditat igual a  $2a$ , la tenacitat de la fractura segons els càlculs de Feddersten, en el primer cas, és igual a:

$$K_c = \sigma_c \sqrt{\pi a} f\left(\frac{a}{W}\right) \text{ (plane stress fracture toughness) } \quad (28),$$

en canvi en el segon cas, emprant l'anàlisi de Srawley, la tenacitat de la fractura seria igual a:

$$K_{ic} = \frac{3 P_f (S_1 - S_2)}{2b d^2} \sqrt{\pi a} F(\alpha) \text{ (plane strain fracture toughness) } \quad (29),$$

i en aquesta equació:

$$F(\alpha) = 1.122 - 1.121\alpha + 3.74\alpha^2 + 3.873\alpha^3 - 19.05\alpha^4 + 22.55\alpha^5 \text{ i}$$

$$\alpha = t/d \quad (30)$$

Finalment, la capacitat d'amortiment (Ashby, 1996 i 2003) es pot avaluar calculant el coeficient d'amortiment ( $\eta = \text{loss-coefficient}$ ), que mesura el nivell de dissipació del material a l'energia vibracional. Així doncs, quan sobre el material s'exerceix una pressió elàstica, aquesta s'absorbeix i s'emmagatzema en forma d'energia elàstica:

$$U = \int_0^{\sigma_{max}} \sigma d\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E} \quad (31),$$

per unitat de volum. Quan aquesta pressió acaba d'ésser exercida es dissipa l'energia:

$$\Delta U = \oint \sigma d\varepsilon \quad (32),$$

D'aquí, es pot calcular el coeficient d'amortiment:

$$\eta = \frac{\Delta U}{2\pi U} \quad (33).$$

#### **4.5.2. El comportament mecànic de les ceràmiques i els fonaments de la mecànica de fractura en la ceràmica**

La ceràmica per si mateixa (sense desgreixadors) és un material fràgil i poc resistent. Presenta una tolerància baixa a la propagació de la ruptura, ja que un cop produïda la fractura, normalment, es trenca bruscament. Tot i així, les propietats d'aquest material, com la dels altres, depenen estrictament de la seva textura, tant a nivell atòmic, com a nivell macro- i microestructural. De la mateixa manera, la seva textura depèn de la seva fabricació. Tot i que, a l'hora d'estudiar les propietats mecàniques, també s'han de considerar uns factors externs als quals aquest material pot ésser exposat, com a per exemple les condicions ambientals, la temperatura o les pressions i càrregues rebudes.

En termes pràctics, les ceràmiques han d'ésser fabricades de tal manera, que les seves propietats siguin òptimes per a la funció que compleixen. Per exemple, les ceràmiques de cuina han de resistir temperatures altes, han d'ésser bons conductors de temperatura i impermeables. Uns envasos de transport, com a per exemple les àmfores, han de resistir els cops, han de presentar una resistència específica a la fractura i a la seva propagació tenint unes propietats d'amortiment específiques. D'aquesta manera, oferir bones qualitats per a l'emmagatzematge i el transport. Altres materials, com per exemple els de construcció, han de tenir unes propietats mecàniques específiques segons el pes que hauran de suportar i les condicions meteorològiques o ambientals a les que estaran exposats.

Ara bé, les característiques que defineixen la textura de qualsevol material, a nivell microscòpic, són, en primer lloc, les cadenes atòmiques i la disposició atòmica i cristal·lina (en el cas d'un material cristal·lí), en segon lloc, la seva fabricació i la seva microestructura, com per exemple el seu estat de sinterització, (tant en estat sòlid, com a líquid, o sinterització com a resultat d'una reacció química), i,

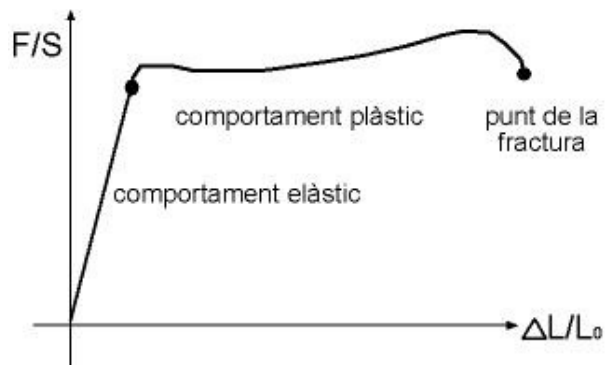


Figura 4.5.2.1: Gràfic de comportament d'un material quan s'hi aplica estrès fins el moment del seu trencament ([http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/solido/din\\_rotacion/alargamiento/alargamiento.htm](http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/solido/din_rotacion/alargamiento/alargamiento.htm))

finalment, les dimensions de les partícules i la seva posició. La disposició geomètrica dels àtoms en la ceràmica pot ésser molt diversificada i depèn de tres factors simultàniament: a) del tipus de l'encadenament entre els àtoms, b) de les dimensions relatives dels àtoms i c) de la necessitat d'un equilibri de la càrrega electrostàtica.

Malgrat la gran varietat de tècniques de fabricació de les ceràmiques, la microestructura resultant presenta unes característiques comunes. Les característiques microestructurals, micocristal·lines i la textura són summament importants per a entendre el comportament mecànic d'aquest material. Una de les característiques més importants que afecten les propietats mecàniques en les ceràmiques és la presència de diverses fases cristal·lines, algunes vegades amb fase vítria associada. Una altra és la presència de partícules amb una granulometria diversificada i una porositat variada. Els lligams entre les partícules afecten significativament el comportament mecànic del material ceràmic. Aquest lligams, així com les impureses, inclusions i els por, poden actuar com a imperfeccions estructurals, defectes puntuals i conduir a diversos fenòmens mecànics.

En general, quan s'aplica estrès en forma de pressió o tensió sobre un objecte, el resultat principal és la seva deformació fins que la càrrega o pressió sobrepassi el seu valor crític ( $10^{-3} E$ ). Llavors, poden succeir dos fenòmens

diferents. Primer, es pot provocar una deformació permanent, com a en el cas dels metalls. Segon, és possible que el material es trenqui, com, per exemple, en el cas del cristall o la ceràmica (Figura 4.5.2.1). El primer d'aquests fenòmens s'anomena deformació elàstica. El segon és una fractura, que s'anomena inestable si la seva propagació és immediata i estable en el cas d'una propagació efectuada passant per varis moment de deteniment.

Les propietats elàstiques de les ceràmiques, com a ja hem esmentat estan relacionades amb l'estructura cristal·lina (Gilman, 1963) i la composició química. Els constants elàstics es poden relacionar amb les forces atòmiques en els compostos iònics, com per exemple la ceràmica. A nivell teòric, pels materials amb una estructura cristal·lina molt simple i altament simètrica el mòdul elàstic es pot calcular com a la raó de la força per la distància atòmica. La relació entre l'energia reticular, l'estrès i la distància atòmica ve donada per l'equació:

$$\sigma \approx \left( \frac{\delta U}{\delta r} \right) \frac{1}{r_0^2}, \quad (34)$$

on  $U$  és l'energia interna del cristall i  $r$  la distància interatòmica, amb l' $r_0$  representant aquesta distància quan el cristall disposa de la seva energia mínima.

En general, el comportament elàstic en materials elàsticament isotròpics (Davidge, 1986) pot ésser descrit amb el mòdul de Young ( $E$ ) i el mòdul de la càrrega repartida ( $G$ ).  $E$  i  $G$  es relacionen mitjançant la raó de Poisson ( $\nu$ ) de la següent manera:

$$\begin{aligned} \tau &= G\gamma \\ E &= 2G(1 + \nu) \end{aligned} \quad (35, 36)$$

En canvi, en cristalls anisotròpics (Gilman, 1959; Davidge, 1986), per definir els mòduls d'elasticitat hem d'introduir dos valors addicionals en

aquestes equacions: la resistència a la vibració ( $s$ ) (*compliance*) i la duresa o rigidesa ( $c$ ) (*stiffness*), que es defineixen de la manera següent:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= s\sigma \\ \sigma &= c\varepsilon\end{aligned}\quad (44, 45)$$

En materials policristal·lins aquests càlculs fets sobre models teòrics poden arribar a ser molt complicats, fins i tot, insuficients (Kelly, 1973). A nivell pràctic s'ha pogut observar que aquest valors teòrics són, en la majoria dels casos, molt més elevats que la resistència real dels materials. Aquest fet, en cas de la ceràmica, es podria explicar amb la presència d'inclusions no plàstiques o la existència de pors, que afecten significativament el seu comportament elàstic. El mòdul de Young, per exemple es redueix logarítmicament amb l'increment de la porositat. A més, a nivell experimental s'han pogut observar diferències en la propagació de la fractura segons el tipus de la força aplicada. L'única manera d'entendre aquesta diferència entre la resistència mecànica calculada segons els models teòrics i la que s'ha definit de manera experimental, és considerar la importància del fet que els talls són capaços d'emmagatzemar certa quantitat d'estrès abans de propagar-se.

Existeixen dues fases en el procés de la fractura: a) l'emmagatzematge de l'estrès, ja que es poden trobar àrees o punts específics en una ceràmica, que representen punts de concentració de l'energia, i b) la seva propagació. (Kilikoglou *et al.*, 1995; Kilikoglou *et al.*, 1998; Kilikoglou i Vekinis, 1998; Vekinis i Kilikoglou, 1998; Tite *et al.*, 2001; Kilikoglou, 2002). Una de les condicions més importants per a que s'efectuï la fractura de qualsevol material és que, l'estrès aplicat sobre aquest material s'iguali a la seva resistència mecànica (Ewalds i Whanhill, 1985; Ashby, 1996; 2000; Kilikoglou *et al.*, 1995). La resistència mecànica  $\sigma$  es pot mesurar experimentalment com s'ha descrit en l'apartat 4.5.1 i, com es pot veure en la Figura 4.5.1.2. Paral·lelament, existeix un valor crític de tenacitat (Tite *et al.*, 2001) de la fractura  $K_I$  que és igual a

$$K_{ic} = \frac{3 P_f (S_1 - S_2)}{2b d^2} \sqrt{\pi t} F(\alpha) \quad (46)$$

i que correspon al moment de la fractura.

En realitat, l'aproximació teòrica de Griffit (Ewals i Wanhill, 1985; Davidge, 1986) és l'única, que en certa manera, pren en consideració l'equilibri energètic entre l'energia emmagatzemada i l'energia de la ruptura. D'acord amb aquesta teoria de l'equilibri energètic, és necessari considerar tres aspectes:

- l'energia necessària per a la formació de noves trajectòries de ruptura amb canvi direccional, que és igual a:  $4dC\gamma_0$ , si acceptem que la longitud de la fractura inicial és  $2C$
- el canvi en la resistència elàstica:  $dU$
- el treball exterior (energia exterior invertida):  $W$ .

A partir d'aquí, la condició necessària per a la fractura és:

$$d(W - U) \geq 4dC \gamma_0 \quad (47)$$

L'energia exterior invertida (treball) en aquest cas seria igual a:

$$W = -\pi c^2/E + 2cG_c \quad (48)$$

En aquesta equació  $E$  és el mòdul de Young i  $G_c$  és l'energia superficial emmagatzemada exactament abans del trencament, que a més, correspon a l'energia despesa quan es trenquen els lligams atòmics, en el moment de la ruptura. Aquesta energia ( $W$ ) també s'anomena **energia de la fractura intrínseca** i, en realitat, és igual a la **tenacitat** (Tite *et al.*, 2001).



En realitat, existeixen tres diferents tipus de fractura: a) inestable, b) semi-estable, c) estable (Figura 4.5.2.3). Per a que hagi una fractura absolutament inestable, neta i immediata el material ha d'esser absolutament homogeni. Ara bé, en el cas del material ceràmic que comprèn inclusions, desgreixadors naturals o/i adicionats (*tempering*), o que degut a la seva fabricació presenta qualsevol canvi en la seva estructura cristallina o les seves característiques microestructurals, aquests processos es desenvolupen d'una manera molt més

complexa. La fractura, principalment, es propaga per la matriu argilosa i es deté momentàniament quan arriba a qualsevol inclusió no plàstica o imperfecció que comporta l'absorció d'una quantitat de l'energia cinètica. Llavors, depèn d'una multiplicat de factors si la fractura continua i cap a quina direcció continuarà. Això, perquè la dissipació de l'energia es deu a una combinació de factors, que poden ésser, l'alentiment o la bifurcació de la fractura en les superfícies de les interfícies entre la matriu i els desgreixadors; la fractura dels mateixos desgreixadors i l'absorció total de l'energia de fractura o, la fricció associada al desplaçament d'aquest desgreixadors de la matriu o el cessament de la fractura dins d'un porus. En aquests casos, l'energia total, que en realitat representa la tenacitat del material, es dona com a suma de l'energia de la fractura intrínseca i de la dissipada.

Per tant, a l'hora d'estudiar les propietats mecàniques, és important conèixer el tipus, la mida i la quantitat de les inclusions presents en la matriu. L'empaquetament de les partícules argiloses també es important, per poder entendre com es comportarà el material enfront d'una pressió o/i tensió determinada. L'estat de la vitrificació es un altre aspecte per prendre en consideració, quan un estudia les propietats mecàniques de la ceràmica. La vitrificació pot ésser tant contínua com discontinua, segons la composició

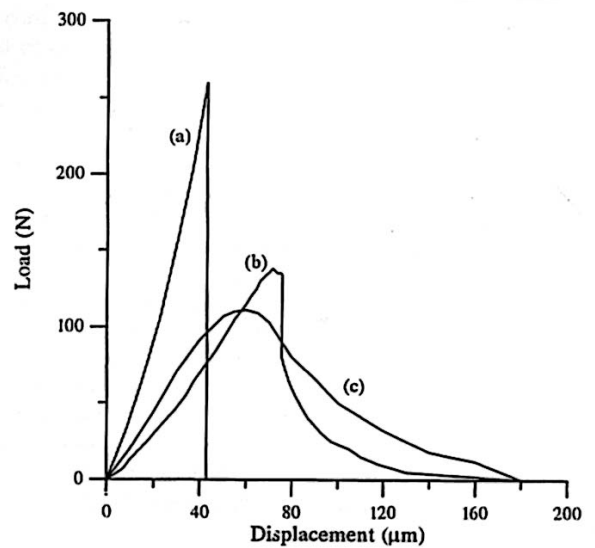


Figura 4.5.2.3 Gràfics característics de la relació entre la força i desplaçament en estres diferents tipus de ruptura (Tite et al. 2001, pp.305)

química i la temperatura de cocció. Les característiques de la fase vítria juguen un paper molt important en la manera que s'efectuarà la fractura. Com ja s'ha esmentat, l'energia i la potència de la fractura intrínseca depèn de la força de lligams entre les interfícies de les partícules de la matriu ceràmica. Aquests lligams, amb l'increment de la temperatura, són cada cop més forts, ja que la vitrificació cada cop més extensa i provoca la fusió entre les partícules. Ara bé, l'extensió i la densitat de la fase vítria depèn de la composició química de la ceràmica. A "*grosso modo*", podem dir, que la fase vítria és més contínua, extensa i densa en les ceràmiques poc calcàries cuites a alta temperatura que en les ceràmiques calcàries o fabricades a temperatures baixes. Amb l'increment de la temperatura i de l'extensió i la densitat de la vitrificació la força dels lligams atòmics també incrementa. D'aquesta manera, la pressió inicial emprada per a poder efectuar la fractura ha d'ésser molt alta. Malgrat tot, la propagació de la fractura, en aquest cas, és ràpida i inestable, ja que l'energia dissipada és inferior de la que és necessària per a retenir a aquesta propagació. En canvi, en una ceràmica calcària i cuita a baixa temperatura la fractura implica la separació de les làmines d'argila, que no és excessivament difícil, ja que no hi ha lligams químics forts. En aquest cas, per tant, la força requerida per a iniciar la fractura és molt més baixa, la dissipació d'energia és molt més alta i la propagació de la fractura és molt més estable. Resumint, les ceràmiques fines, d'alta temperatura i poc calcàries solen presentar una fractura més inestable que las grolleres calcàries de baixa temperatura.

En el nostre cas s'ha calculat la resistència mecànica i la duresa. Per a realitzar el estudi d'aquestes propietats mecàniques els individus es tallen en forma de petits maons d'entre 3-4 cm de llarg per 1 cm d'ample, amb un gruix mínim de 0,5 cm amb una serra elèctrica, es poleixen (làmines de polir de 60 mm i 320  $\mu\text{m}$ ) mecànicament totes les seves superfícies, fins a obtenir maons completament plans i amb superfícies absolutament paral·leles. En el nostre cas, per a poder avaluar l'exactitud i la precisió de la tècnica, varem preparar i testar dos maons per cada individu ceràmic.

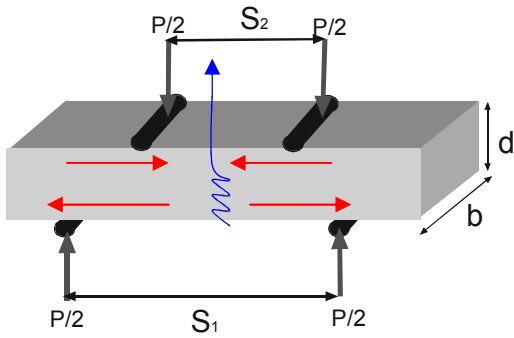


Figura 4.5.2.4: Descripció de l'experiment per realitzar el càlcul experimental de la màxima resistència a

La resistència mecànica en el nostre cas, s'ha mesurat experimentalment, amb un aparell INSTRON 1195 monitoritzat. exercint càrrega (fletxes negres) en quatre punts diferents d'unes provetes rectangulars (Figura 4.5.2.4). D'aquesta manera a la part superior de la proveta s'exerceix compressió i a la part inferior s'exerceix tensió (estirament), com a indiquen les fletxes vermelles en la Figura 4.5.2.4. Així, la

fractura comença des de l'àrea de estirament i es propaga cap a l'àrea de compressió, fins que el material es col·lapsi totalment. L'aparell recorda la màxima força exercida, exactament en el moment del trencament. Posteriorment, s'avaluen les lectures es determina la resistència mecànica (estrès de la ruptura transversal: TRS) segons l'equació:

$$TRS = [3Pf x (S_1 - S_2)] / 2bd^2 \quad (49)$$

Els fragments trencats de les mateixes provetes s'han aplicat per l'estudi de la duresa. En el nostre cas, aquest estudi s'ha efectuat amb una premsa hidràulica exercint una pressió corresponent a 30 kg, durant 10 s, amb un diamant de forma piramidal, sobre la superfície de les mostres (Figura 4.5.2.5). El pes suficient per a penetrar en la superfície del material i al mateix temps, no massa elevat per trencar el material (30kg) s'ha calculat experimentalment. Posteriorment, s'han pres les mides de les longituds de les diagonals del senyal de penetració i s'ha estimant la duresa en l'escala de Wicker's segons l'equació:

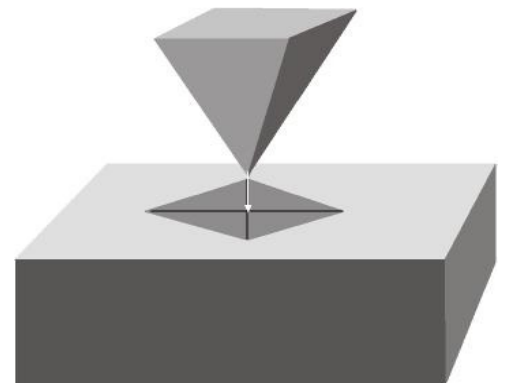


Figura 4.5.2.5: Descripció de l'experiment per realitzar el càlcul de la duresa

$$Hv = 1.8544 [P/d^2] \text{ o: } d = [d_1 + d_2] / 2 \quad (50)$$

on  $d_1$  i  $d_2$  són les longituds de les diagonals del senyal.

