

EL ESTUDIO DE LOS MATERIALES DE CONSTRUCCION POR METODOS DIFRACTOMETRICOS

Por JOSE L. ALONSO RAMIREZ

Doctor en Ciencias Químicas del Laboratorio Central de Ensayo de Materiales de Construcción.

(Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas)

En este artículo expone el autor, en forma clara y resumida, los fundamentos de las técnicas de análisis de materiales por métodos difractométricos. Se explica el camino a seguir para la resolución de problemas cualitativos, dándose asimismo una idea de los procedimientos cuantitativos. El trabajo se ilustra con dos casos prácticos, incluyéndose los difractogramas correspondientes.

Introducción.

En la tumba del astrónomo germano Herschel, figura este sencillo epitafio, síntesis de la labor de uno de los pioneros de la exploración del espacio: "Coelorum perrupit claustra" (descubrió los secretos del firmamento). Una inscripción similar, pero trasladada del macrocosmos de las estrellas y las galaxias al sutil mundo de las estructuras atómicas, deberá escribirse algún día para conmemorar el descubrimiento del físico alemán Max von Laue, que penetró en el seno de la materia mediante las técnicas, por él iniciadas, de la difracción de rayos X.

El fenómeno de la difracción de la luz, poderoso puntal que contribuyó a sustentar durante mucho tiempo la hipótesis ondulatoria de las radiaciones luminosas, consiste, como es sabido, en la interferencia de las diferentes ondas que se producen cuando un rayo luminoso pasa por un orificio o rendija muy estrechos; según que estas ondas se hallen o no en fase, se producirán máximos o mínimos (luz u oscuridad) que pueden recogerse en una pantalla. Para que esto ocurra se requiere que el orificio o la rendija atravesados por el rayo incidente sean del mismo orden de magnitud que la longitud de onda utilizada. Puesto que las vibraciones luminosas poseen un valor, para dicha longitud, comprendido entre 4×10^{-4} y 8×10^{-4} mm., resulta posible, mediante técnicas muy delicadas, construir redes capaces de difractar la luz ordinaria. Sin embargo, los rayos X o Roentgen, cuya longitud de onda es del orden de 10^{-7} mm., no encuentran redes artificiales apropiadas para sufrir la difracción.

La genial idea de Laue fue utilizar, como red de difracción, el conjunto geométrico de los átomos en las sustancias cristalinas. La naturaleza, interrogada constantemente por los investigadores, se mostró pródiga, una vez más, revelando otro de sus maravillosos secretos: La difracción de los rayos X por los cristales.

En las líneas que siguen trataremos de explicar brevemente el fundamento de estas modernas técnicas, basadas en los fenómenos de difracción de los rayos Roentgen, que tan valiosos servicios prestan hoy en la investigación de la materia. En ellas se verá cómo el manejo de un equipo difractométrico permite realizar la determinación analítica, tanto cualitativa como cuantitativa, de los más diversos compuestos químicos, puros o en mezcla con otros diferentes.

Puesto que, como veremos, es la estructura cristalina de los cuerpos la que nos

pone de manifiesto la naturaleza de los mismos, al ser sometidos a la acción de los rayos X, tendremos en la difracción un poderoso instrumento analítico para conocer los tipos de agrupaciones atómicas estudiados. La información suministrada por los equipos de difracción nos indica qué sustancias estamos investigando, aunque nada nos dice acerca de la clase de átomos que la forman. El análisis difracciométrico no es, pues, un análisis elemental, sino más bien estructural. Los rayos X nada nos comunican sobre la presencia, en un material, de calcio, fósforo, magnesio o silicio, por ejemplo; en cambio, sabremos por ellos si nos hallamos en presencia de un fosfato mono-, bi- o tricálcico o de un silicato de calcio o magnesio.

Asimismo, podremos dictaminar, con gran precisión, si la estructura de un acero es martensítica o austenítica; investigar los procesos de nitruración y carburación; determinar la naturaleza de una aleación cualquiera; estudiar modificaciones alotrópicas; medir tamaño de granos; localizar defectos reticulares o deformaciones producidas en materiales metálicos por trabajos en frío o en caliente; estudiar estructuras fibrosas; detectar fenómenos de orientación de partículas, etc., etc.

En el campo de los conglomerantes hidráulicos son innumerables las posibilidades de aplicación de la difracción de rayos X. Baste citar, entre otras, la identificación rápida de los distintos tipos de materiales; presencia de adiciones o adulteraciones en los mismos; riqueza en carbonatos de calcio y magnesio en una dolomita; estudios de crudos en la fabricación de cementos; formación de eflorescencias en obras de hormigón; investigaciones sobre los fenómenos de hidratación, carbonación y desecación en cementos, cales y yesos; y otros muchos que no mencionamos en esta breve introducción, pero que serán intuitivos y, posiblemente, sugeridos por el lector de este trabajo.

El estado cristalino de la materia.

Los átomos o los iones de los elementos se hallan agrupados en forma periódica, constituyendo estructuras de complicación variable y formando familias de planos paralelos, según enseña la cristalografía; la distancia interatómica, fija para cada una de estas familias de planos cristalográficos, actúa de forma análoga a como lo hacen las rendijas o redes de difracción. Estos cristales, al recibir un haz de rayos X monocromático, con un ángulo de incidencia dado, harán que el haz incidente se difracte, devolviéndolo en forma parecida a como ocurre en la reflexión especular de la luz. Pero así como un espejo refleja la imagen de un objeto, sea cual fuere el ángulo de incidencia de los rayos luminosos, los cuerpos cristalinos sólo nos "difractan" o devuelven el rayo X incidente cuando se satisface la sencilla expresión matemática:

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \text{sen } \theta .$$

En esta ecuación, denominada fórmula de Bragg, en honor de su descubridor, λ representa la longitud de onda de la radiación utilizada; d la distancia entre los planos cristalinos de una misma familia; θ el ángulo formado por el rayo de incidencia y el plano, y n un número entero.

El hecho de que en la fórmula de Bragg intervenga la distancia reticular d , implica la condición de que la sustancia expuesta a la acción de los rayos X sea cristalina, si se desea observar fenómenos de difracción.

La antigua división de los materiales sólidos en cuerpos cristalinos y amorfos ha

ido perdiendo validez, a medida que los investigadores progresaban en el conocimiento de la estructura de la materia, valiéndose de las modernas técnicas experimentales. Gran número de sustancias amorfas ha revelado, después de largos años, su errónea clasificación, al descubrirse en ellas una estructura microcristalina. Hoy día son relativamente escasos los cuerpos químicos que se incluyen en el campo de los denominados amorfos, vítreos o no cristalinos, pudiéndose afirmar que, aproximadamente, más de un 90 por 100 de la materia conocida puede incluirse dentro de los grupos cristalográficos. Por esta razón podemos considerar a la cristalografía como la ciencia del estado sólido, que inició su espectacular desarrollo en 1912, con el descubrimiento de Laue.

A partir de entonces, el aspecto cristalino de los cuerpos, con sus caras planas y sus formas geométricas externas, pasó a segundo término, ya que lo verdaderamente importante de un cristal es la ordenación geométrica y periódica de sus elementos constituyentes, átomos o iones. De aquí la clasificación de los cristales en atómicos (elementos químicos) e iónicos y covalentes (compuestos químicos). Tan cristal es, por consiguiente, el cuarzo, la calcita, el diamante o el cloruro sódico, como el cobre, el aluminio, la penicilina o los colorantes orgánicos.

Una diferencia esencial distingue, sin embargo, unos cristales de otros: el tipo de enlace químico existente entre sus átomos. No obstante, para la finalidad que aquí perseguimos no es necesario acudir a las complicadas teorías actuales sobre los diferentes modos de enlace, basadas en consideraciones físicas en las que la ecuación de onda de Schrödinger desempeña un importantísimo papel.

La cristalografía nos enseña que la totalidad de los cuerpos cristalinos puede incluirse dentro de 14 tipos de redes espaciales, comprendidas en 6 sistemas cristalográficos. Cualquier elemento o compuesto químico cristalizado podrá, por tanto, catalogarse con arreglo a esta sistemática.

La difracción de los rayos X en los cristales.

Si consideramos planos imaginarios que corten a un cristal cualquiera, conteniendo todos los átomos o iones coplanares, observaremos la serie de familias de planos paralelos, citados con anterioridad (fig. 1.^a); cada una de estas familias presenta un espaciado constante entre sus planos, que hemos denominado distancia reticular o interplanar y corresponde al valor d en la fórmula de Bragg. Fácilmente se comprende que cada sustancia incluida en cualquiera de los sistemas cristalinos citados, se caracterizará por una serie de valores de los parámetros d .

Apliquemos la fórmula de Bragg a un caso concreto; por ejemplo, si trabajamos con un tubo de rayos X que produzca radiación monocromática de longitud de onda $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 1 \text{ angstrom} = 10^{-7} \text{ mm.}$), o sea, con anticátodo de cobre, y hacemos incidir dicha radiación, colimada, sobre una familia de planos con distancia reticular $d = 3,34 \text{ \AA}$, se producirá un máximo de difracción de primer orden ($n = 1$) cuando se cumpla:

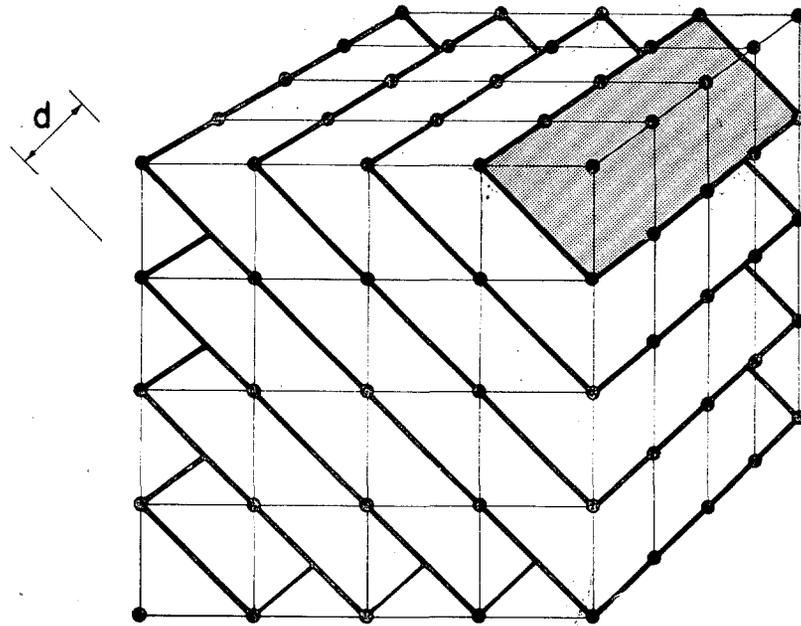
$$\text{sen } \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2d} = \frac{1,5405}{6,68} = 0,231 ;$$

o sea, cuando $\theta = 13,35^\circ$.

Si se consigue exponer a la acción de los rayos X todas las familias de planos del cristal, se obtendrá una serie de máximos con posiciones bien definidas, cuya intensidad depende de numerosos factores que no vamos a discutir aquí.

La forma de hacer visibles estos máximos de difracción, es bien sencilla; basta con que los rayos difractados se recojan sobre una placa o película de las empleadas en fotografía, ya que la radiación X, invisible para el ojo humano, impresionará las emulsiones fotográficas.

Pero lo que realmente resulta difícil es disponer, en la práctica, de cristales lo suficientemente grandes y perfectos como para poderse manejar en el laboratorio.



II

Figura 1.^a

La solución a este problema fue dada, en 1916, por P. Debye y P. Scherrer, quienes propusieron el método de las sustancias pulverizadas. Un comprimido, formado por una pequeña cantidad de materia cristalina, finamente molida (diámetro de partículas comprendido entre 5 y 10 micras) y compactada en forma de barrita o disco circular, contiene una gran cantidad de microcristales, orientados estadísticamente; de esta forma, un haz de rayos X que atraviese la muestra de polvo, situada en el eje de un tambor cilíndrico, encontrará cristallitos con todas las orientaciones posibles. Una película sensible, concéntrica con la sustancia que se estudia, será impresionada por todos los rayos difractados que emerjan de la misma.

El primer procedimiento utilizado para esta finalidad fue el de las cámaras cilíndricas de polvo o cámaras Debye-Scherrer. Sin embargo, aunque la posición de las rayas obtenidas se precisaba sin errores apreciables, resultaba muy difícil medir sus intensidades, ya que para ello había que acudir a la microfotometría de las

líneas producidas en la película, mediante aparatos que nunca alcanzaban la precisión requerida.

El enorme adelanto logrado por la electrónica, ha permitido medir la intensidad de los rayos difractados mediante tubos detectores o "contadores". Estos dispositivos, cuyo antecesor fue el conocido detector de Geiger-Müller, permiten contar el número de fotones X difractados por la muestra e, incluso, medir el nivel energético de aquéllos y estudiar su distribución gaussiana, mediante la construcción de una curva diferencial.

En la actualidad, es éste el sistema seguido para la investigación de materiales en el Laboratorio Central y, por tanto, el que describiremos brevemente, exponiendo, a continuación, sus posibilidades.

Las técnicas difractométricas de análisis.

El método difractométrico queda claramente explicado mediante el esquema de la figura 2.^a. El aparato completo puede verse en la fotografía de la figura 3.^a.

Una pastilla cilíndrica M, de 22 mm. de diámetro y 2,5 mm. de altura, constituida por el producto a investigar, previamente molido y comprimido, se sitúa en el

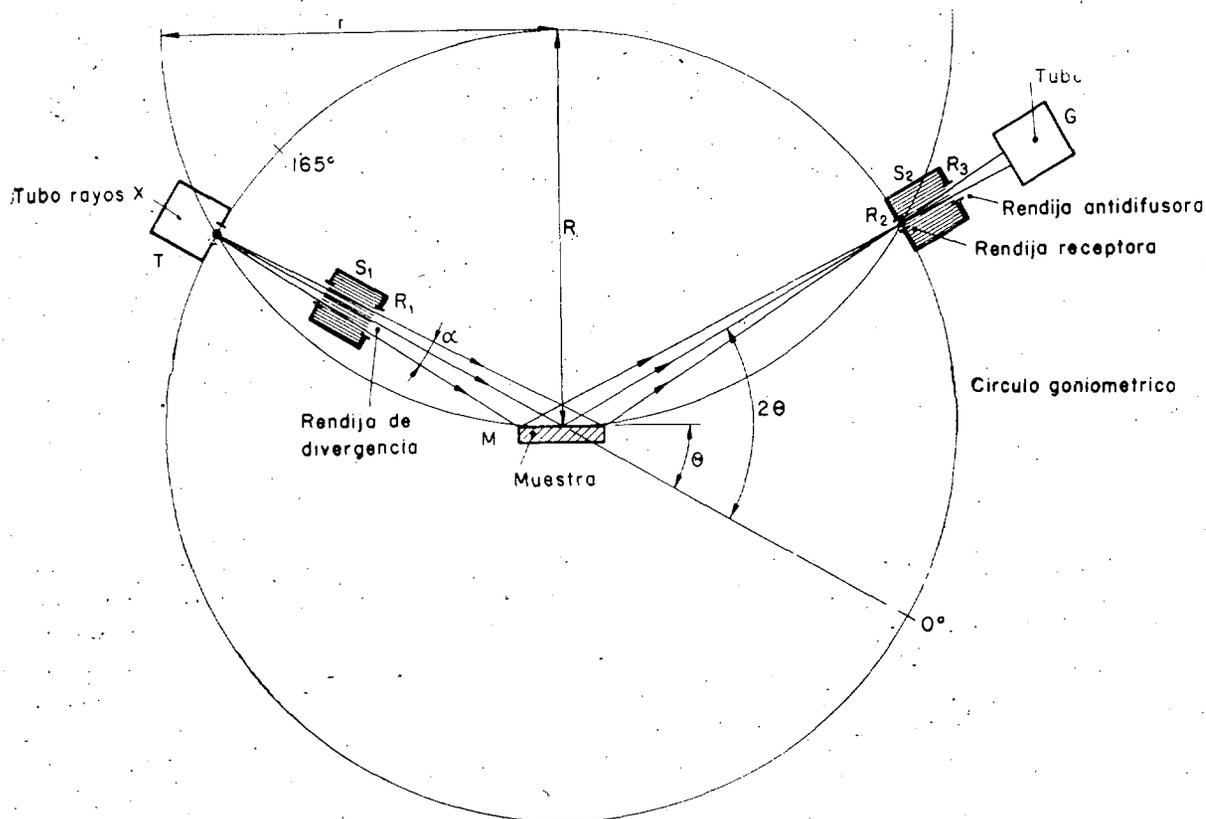


Figura 2.^a

eje de un goniómetro automático (fig. 2.^a). El haz de rayos X sale de un tubo generador T e incide sobre la superficie de la muestra. Los rayos difractados serán recibidos por el contador G. Mediante un pequeño motor gira la muestra sobre un eje

perpendicular al plano de la figura, y contenido en cara superior de aquélla, variando el ángulo de incidencia ($\pi/2 - \theta$). El tubo detector gira, a su vez, sobre la circunferencia marcada en la figura, con una velocidad angular doble que la muestra (relación entre el giro de un espejo y el de su imagen).

Los fotones X recibidos por el contador se convierten en impulsos eléctricos que, previamente amplificados, se envían a la plumilla del registrador gráfico que

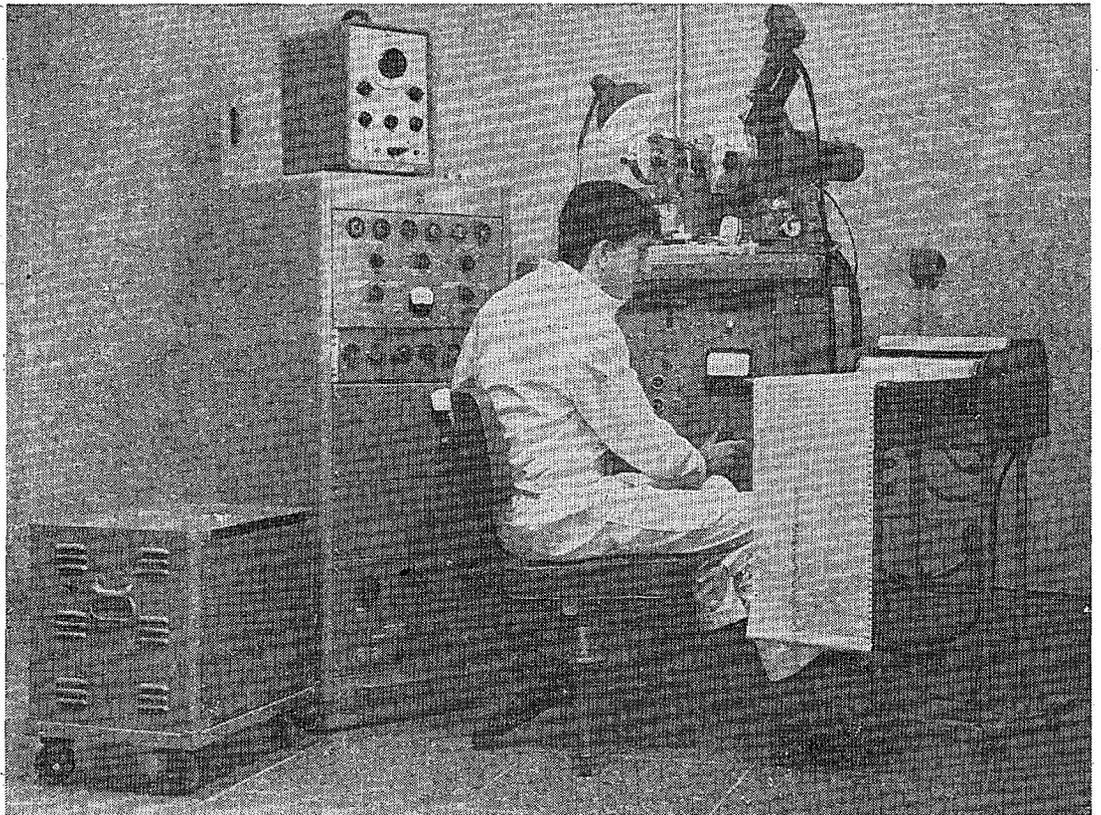


Figura 3.^a

se ve a la derecha, en la foto de la figura 3.^a. En una banda de papel, impreso con un cuadrículado de precisión, se va registrando una gráfica en la que, sobre un ruido de fondo provocado por los diversos equipos electrónicos del aparato, se destacan los máximos o picos de difracción característicos de la substancia explorada.

Según puede observarse en la figura 2.^a, el ángulo 2θ (ángulo de Bragg) puede adoptar todos los valores comprendidos entre 0 y 180°, lo que se consigue con el movimiento automático del contador unido al brazo del goniómetro. En la práctica sólo se alcanzan los 165°, debido a dificultades de tipo constructivo.

En la figura 4.^a se reproduce el difractograma parcial de un clinker de portland. Los distintos picos del mismo corresponden a los diferentes compuestos potenciales del clinker (silicatos bi y tricálcico, aluminato tricálcico y ferrito-aluminato tetra-cálcico).

En la figura 5.^a tenemos el roentgenograma de la arena normal (99 por 100 de α -cuarzo), conteniendo los índices de Miller de las caras de los cristales.

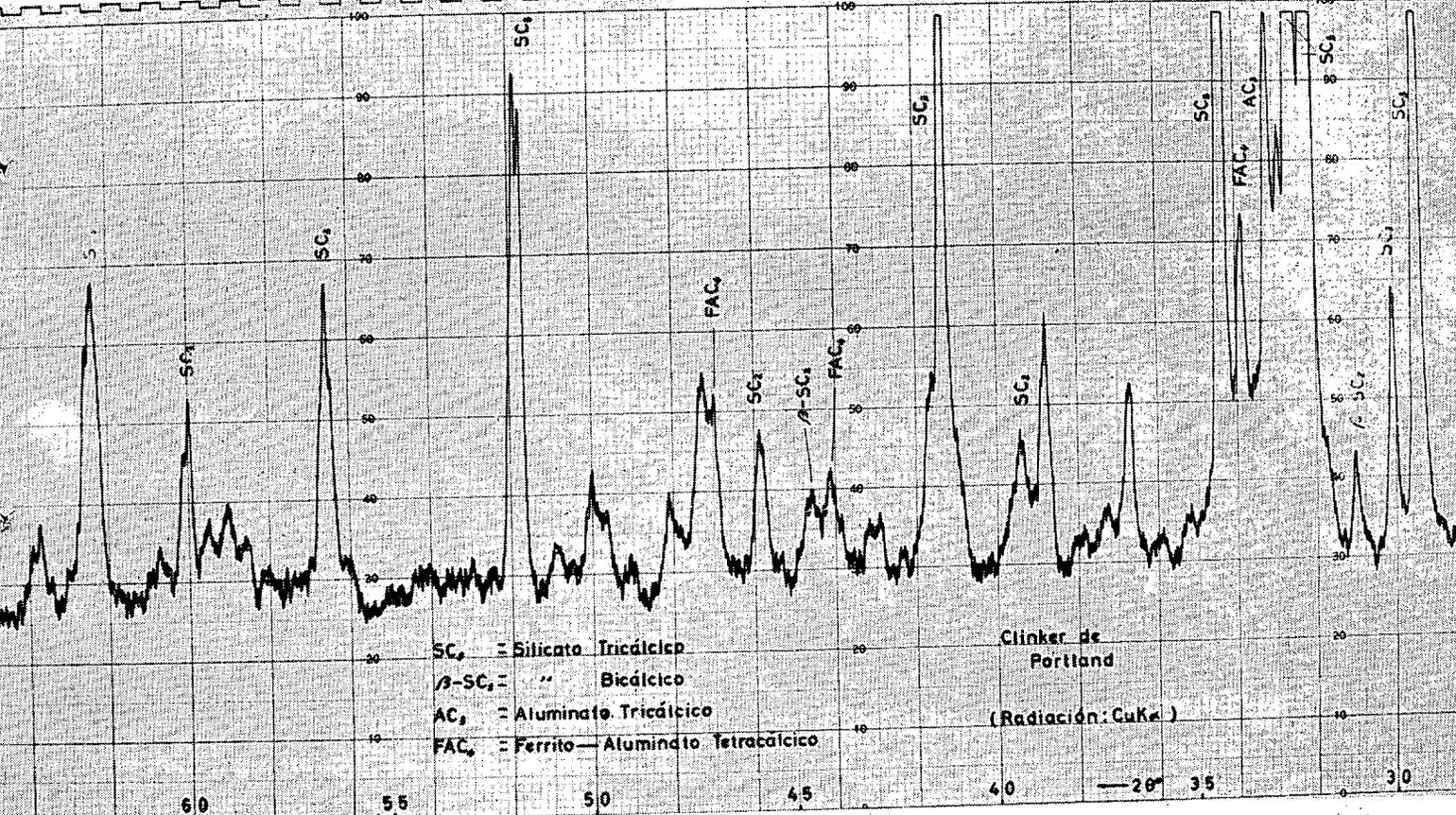


Figura 4.^a

Fácilmente se comprende que la utilidad de este método de análisis es considerable, ya que cada producto cristalino posee unas familias de planos determinados, con unos valores dados para la distancia reticular d . Puede afirmarse, por tanto, que el diagrama de difracción de una substancia viene a representar las "huellas digitales" de la misma, y basta con estudiarlo, midiendo la posición de los picos, para saber a qué cuerpo pertenece.

Métodos cualitativos.

El problema más fácil de resolver es la identificación de una substancia pura, de naturaleza desconocida.

Citaremos a continuación los pasos más importantes para la obtención de un difractograma determinado. A fin de no incluir nuevas gráficas, vamos a referirnos al clinker representado en la figura 4.^a, ya citada.

La primera operación consistirá en moler la muestra (3-5 gr.) hasta un grado de finura comprendido entre las 5 y 10 micras. Esto se consigue mediante un micro-molino vibratorio, cargado con bolas de carburo de wolframio. La molienda puede hacerse en seco o en húmedo; en este último caso hay que utilizar un líquido orgánico que no afecte al clinker.

Una vez molida la muestra, se procederá a eliminar el líquido por calefacción, en una estufa a 110° C., si la molturación se hizo por vía húmeda. El polvo seco obtenido se emplea para preparar una pastilla cilíndrica, de 22 mm. de diámetro por 1,5 mm. de altura. Para ello se comprime el clinker, mediante un dispositivo

adecuado, sobre una superficie de acero inoxidable, pulida con brillo especular. La presión, que puede llegar, si se desea, a los 500 Kg./cm.², se ejerce mediante una prensa mecánica especial, a través de un émbolo que ajusta perfectamente en el cilindro que contiene el polvo.

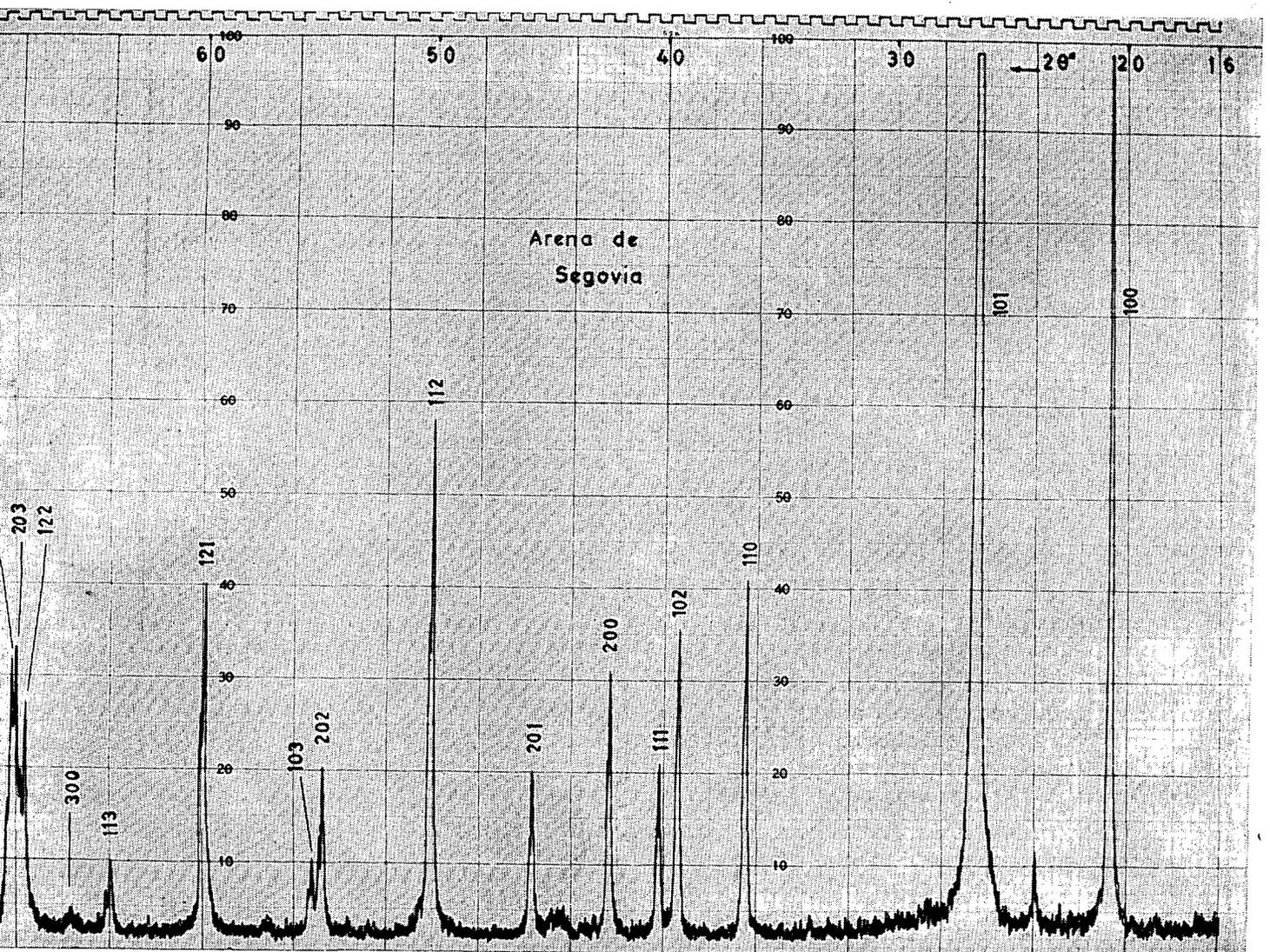
El comprimido así preparado, que no se desprende del cilindro que lo soporta, y que presenta su cara superior compacta y brillante, se lleva al portamuestras giratorio del goniómetro, para recibir el haz de rayos X monocromático.

En nuestro caso, se ha elegido al anticátodo de cobre, por ser el más apropiado. No obstante, el equipo dispone también de tubos de molibdeno, hierro, wolframio, cromo, níquel y cobalto. Asimismo, posee un tubo de cobre especial, de elevada intensidad, para trabajos especiales, con una potencia de 2 000 vatios.

El portamuestras giratorio (77 vueltas por minuto) sirve para eliminar posibles orientaciones preferentes de los cristalitas en el producto a investigar.

La exploración se puede realizar combinando, en forma apropiada, las velocidades del goniómetro y del papel del registrador. El primero puede moverse a razón de 1/8, 1/4, 1/2, 1 y 2 grados Bragg por minuto, mientras que la carta es susceptible de desplazarse con velocidades de 1, 1/2, 1/4, 1/8 y 1/16 de pulgada, por hora o por minuto, según se desee.

Figura 5.^a



Después de elegir las condiciones de trabajo idóneas, se registra el difractograma de la muestra problema, en nuestro caso el clinker de la figura 4.^a

Una vez medida la posición de los máximos más importantes, se obtienen los valores de los parámetros d , aplicando la fórmula de Bragg o, mejor aún, mediante el empleo de tablas apropiadas. Un fichero publicado por la "American Society for Testing and Materials", conteniendo más de once mil tarjetas, correspondientes a otros tantos productos cristalinos, nos facilita la localización del cuerpo estudiado.

El trabajo se complica más cuando son varias las substancias que se hallan presentes en la muestra a investigar. No obstante, el método de Hanawalt, que no describimos, hace posible la localización de dos o más cuerpos en una mezcla, ya que cada uno de ellos suministra su propio diagrama de difracción, con independencia de los restantes. Las dificultades aumentarán cuando se produzca el solapamiento o coincidencia de algunos máximos de elevada intensidad.

En numerosos casos, cuando se sospecha la naturaleza del cuerpo buscado, no es preciso obtener el difractograma completo, bastando con registrar los máximos más destacados del problema. Así, por ejemplo, si deseamos comprobar la presencia de cuarzo en un carbonato cálcico, será suficiente con explorar las zonas correspondientes a los máximos dados por los parámetros:

$$d_1 = 3,343 \text{ \AA}, d_2 = 4,26 \text{ \AA} \text{ y } d_3 = 1,817 \text{ \AA}.$$

En un tiempo muy breve obtendremos la posición de dichos picos, comprobando, así, la presencia del cuarzo.

Quando se desea conseguir un difractograma para compararlo con otro conocido (patrón), sin gran precisión en la posición de los máximos, se puede utilizar una velocidad de exploración de 2, 1 ó 1/2 grado 2θ por minuto. Si, por el contrario, se trata de medir la posición angular de uno o varios picos dados, se moverá el goniómetro a velocidades lentas, del orden de 1/4 ó 1/8 grado por minuto.

La detección de una substancia cristalina en mezcla con otra u otras varias depende, en grado sumo, de los coeficientes másicos de absorción de las mismas. Estos coeficientes se hallan tabulados para cada elemento químico y longitud de onda, lo que nos permite calcular fácilmente el coeficiente másico de absorción de cada compuesto, conociendo su peso molecular y los pesos atómicos de sus elementos.

Suele ocurrir, a veces, que al efectuar el registro gráfico de una zona determinada de cierto compuesto químico se obtiene una imagen dudosa, en la que se acumulan numerosos máximos en una región angular estrecha. Tal ocurre, por ejemplo, cuando se explora, con velocidad de un grado por minuto, el intervalo $2\theta = 67 - 69^\circ$ de la arena representada en la figura 5.^a

En la figura 6.^a puede verse el mismo intervalo angular, recorrido con velocidad del goniómetro igual a 1/4^o por minuto. La separación puede hacerse aún mayor explorando a 1/8^o por minuto y combinando debidamente los engranajes que regulan la velocidad del papel en el aparato registrador.

El aparato Philips "Norelco", montado en el Laboratorio Central del Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, posee un panel electrónico de control que da una gran versatilidad a los trabajos que se realizan.

Utilizando los tubos de rayos X apropiados y manejando con acierto los mandos de voltaje, intensidad, sensibilidad, constante de tiempo, velocidad de explora-

ción del goniómetro y del papel del registrador, atenuación, etc., se pueden lograr difractogramas de gran precisión. La dispersión del aparato se aumenta trabajando con radiaciones de elevada longitud de onda, consiguiéndose grandes intensidades con valores bajos de aquélla.

Métodos cuantitativos.

Pero las posibilidades de los modernos difractómetros de rayos X no se limitan al análisis cualitativo de compuestos químicos. En efecto, la intensidad de los

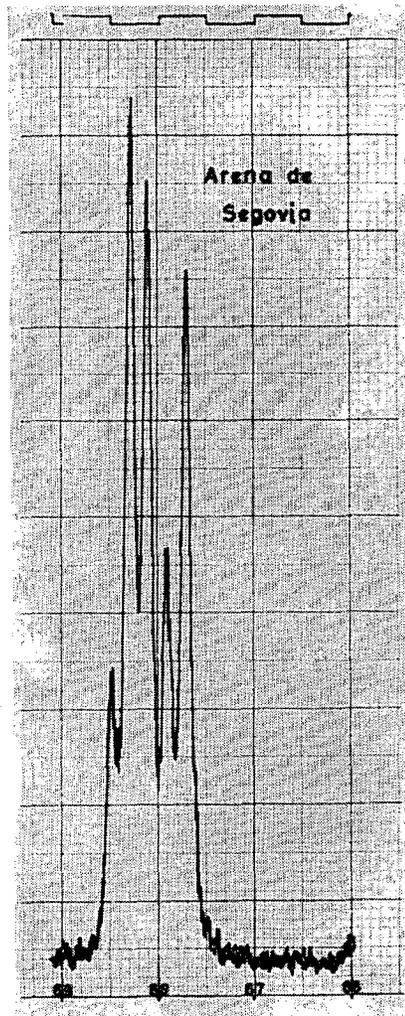


Figura 6.ª.

máximos de difracción es proporcional a la concentración de la substancia en una mezcla. De aquí que, mediante cálculos y gráficas *ad hoc*, sea posible, midiendo la intensidad de los picos, determinar cuantitativamente la proporción de un cuerpo cristalino en mezcla con otros. La medida de esta intensidad puede hacerse por la altura del pico seleccionado o, mejor aún, determinando el área situada bajo el mismo.

Un dispositivo contador de impulsos nos permite valorar estas intensidades, contando el número de fotones X que, procedentes de la muestra estudiada, llegan al contador en un tiempo dado. Este tiempo puede elegirse entre 0,1 y 10 000 segundos, lo que representa una amplia y cómoda gama de posibilidades. Por otra parte, es también factible determinar el tiempo transcurrido durante la llegada de un cierto número de fotones, fijados de antemano.

El cálculo de intensidades absolutas de difracción constituye un problema muy complejo, ya que en la fórmula intervienen numerosos factores, tales como la intensidad del rayo incidente, masa y carga del electrón, la velocidad de la luz en el vacío, la longitud de onda de la radiación utilizada, las constantes del difractor, la absorción del producto estudiado, sus factores atómico y de estructura, el ángulo 2θ , etc.

Sin embargo, en los problemas sencillos de análisis cuantitativo se suele trabajar con intensidades relativas, midiendo la altura de un pico del problema y comparándola con la correspondiente al mismo máximo en el producto puro o en una mezcla de proporciones conocidas.

Se emplea mucho el método del patrón interno, que consiste en añadir al problema una cantidad conocida de substancia cristalina, que puede ser el mismo compuesto que se desea dosificar u otro cualquiera. La aplicación de fórmulas adecuadas o el empleo de ábacos o curvas patrón nos permite dilucidar numerosos problemas de tipo cuantitativo.

* * *

Como se ve, son muchos los temas analíticos que pueden abordarse mediante las modernas técnicas difractométricas.

La difracción de rayos X, en colaboración con la microscopia electrónica, contribuye hoy día poderosamente a la resolución de gran número de problemas planteados en el estudio de los materiales sólidos.

Esta breve y somera exposición no puede, en modo alguno, proporcionar una idea clara sobre el fenómeno y las técnicas de la difracción de rayos X en los cristales. Sin embargo, es posible que logre dar a conocer, entre los técnicos dedicados al estudio y empleo de los materiales de construcción, la existencia de un arma poderosa que nos permite, hoy día, penetrar en los secretos de la materia, de forma similar a como lo hizo Herschel, con su modesto telescopio, en las profundidades del espacio cósmico.

Los materiales metálicos y no metálicos, las aleaciones, los conglomerantes hidráulicos, los productos plásticos, los pigmentos para pinturas y un sinfín de substancias que diariamente acuden a nuestros laboratorios para ser estudiadas y sancionadas por las técnicas analíticas más diversas, pueden hoy someterse a la observación profunda y perspicaz de estos invisibles haces de rayos X, que suministran al técnico una información valiosa sobre la estructura de la materia.