

TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN METALURGIA

Unidad temática n° 9: Microscopía electrónica de barrido y Difracción de rayos X.

9.1.: Difracción de Rayos X

La aplicación de los rayos X a la investigación de la estructura fina de la materia, tuvo su origen en 1912, cuando los primeros materiales cristalinos fueron expuestos a ese tipo de radiación, dando lugar a un diagrama de difracción característico de la muestra.

En la actualidad, a casi 80 años de ese descubrimiento, la Difracción de rayos X es un método de análisis estructural que ha revolucionado el entendimiento de la química, la física y la biología.

Las técnicas de análisis de la estructura cristalina son de carácter complejo, y su éxito depende casi enteramente de los recursos computacionales con que cuente el investigador.

Desde el punto de vista de la aplicación práctica, sin embargo, las técnicas de Difracción de rayos X derivan en un óptimo aporte a la identificación y caracterización de especies cristalinas, sin las necesarias complejidades del análisis estructural.

Las técnicas de difracción permiten observar en forma indirecta detalles del orden de 10^{-8} cm, esto es, en el rango atómico. Es gracias a esta posibilidad que la difracción ofrece tantas y variadas aplicaciones al estudio de los materiales, siendo una de ellas la caracterización e identificación de muestras cristalinas.

9.2.: Longitud de onda

Al igual que cualquier radiación de carácter electromagnético, los rayos X se caracterizan mediante su longitud de onda (λ), es decir, la distancia que la onda recorre durante un ciclo completa de variación de su campo eléctrico, según muestra la **figura 9.1**.

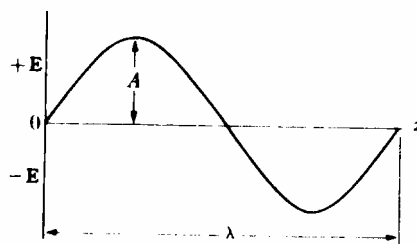


Figura 9.1.: Forma de una onda electromagnética.

El número de ciclos por segundo se denomina frecuencia (ν) y su relación con la longitud de onda es:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

donde c es la velocidad de la luz, igual a 3×10^8 (m/seg). La unidad de longitud en la región de los rayos X es el angstrom (Å), que es equivalente a 10^{-8} cm. El rango utilizado en difracción es $0.5 - 2.5 \text{ Å}$. A modo de comparación, la luz visible se encuentra en el entorno de los 6000 Å .

9.3.: Producción y detección de rayos X.

La generación de rayos X requiere que un haz de electrones de alta velocidad colisione contra un "blanco" o ánodo metálico. Este fenómeno se produce en los llamados "tubos de rayos X", los cuales contienen dos electrodos: el ánodo o electrodo positivo, normalmente conectado a tierra, y el cátodo o electrodo negativo. El potencial que se aplica a un tubo de rayos X es del orden de 40 a 50 kV, con una corriente de alrededor de 15 a 30 mA. La potencia entregada al tubo se manifiesta en forma de calor generado en el ánodo; este calor debe ser extraído por medio de un sistema de enfriamiento adecuado.

9.3a. :Tubos de cátodo caliente.

Los tubos modernos de rayos X se basan en la innovación realizada por W.D. Coolidge, quien reemplazó el cátodo frío por un filamento de tungsteno, el cual se calienta hasta la incandescencia por el paso de una corriente eléctrica a través de él, aumentando así enormemente el flujo de electrones que impactan el ánodo. La construcción del tubo incluye una parte metálica, que contiene el ánodo, y una parte de vidrio, la cual aloja al cátodo y juega, al mismo tiempo, el papel de aislador eléctrico entre ambos electrodos, como se muestra en la **figura 9.2**. El filamento está encerrado en una cápsula metálica, cuya función es enfocar el haz de electrones hacia un área pequeña del ánodo, denominada punto focal del tubo. Todo el sistema se encuentra evacuado y sellado a una presión inferior a 10^{-5} mm Hg.

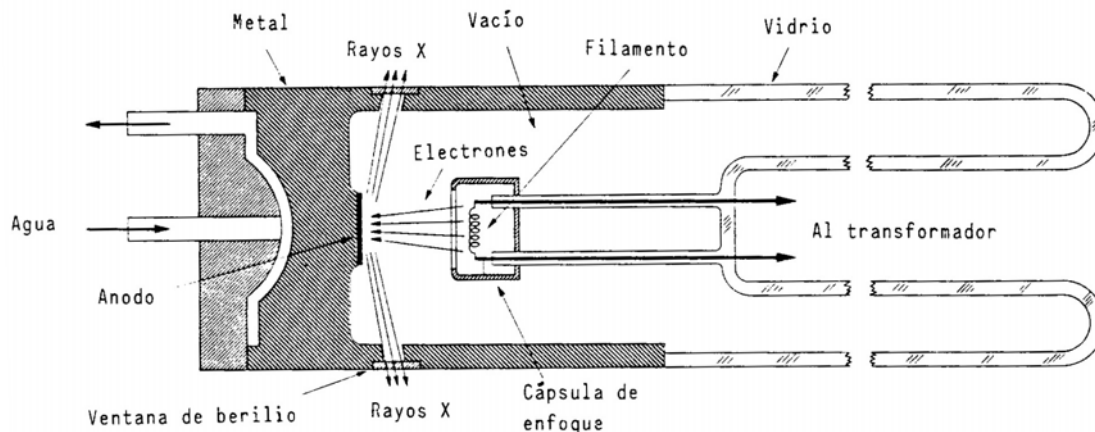


Figura 9.2.: Esquema de un tubo de rayos X.

9.3b. :Detección de rayos X

Los efectos de interacción de la energía radiante con la materia, aportan la base para el diseño y construcción de detectores de rayos X. Los principales tipos de detectores se pueden clasificar como sigue:

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| película fotográfica: | - emulsión simple |
| | - emulsión doble |
| | - Polaroid |
| detectores de ionización: | - Cámara de ionización |
| | - Contador proporcional |
| | - Contador de Geiger-Müller |

- detectores de estado sólido:
- Pantalla fluorescente
 - contador de centelleo
 - detectores fotoeléctricos

La película fotográfica se utiliza de preferencia en análisis estructural, en cuyo caso interesa disponer de un gran número de datos registrados conjuntamente, de modo que se puedan observar las disposiciones relativas entre ellos. Esta modalidad de detección, aunque exacta y sensible, requiere tiempos de exposición prolongados, por lo cual no es un método adecuado para su aplicación a identificación rápida de muestras.

La detección por ionización es uno de los métodos más utilizados en el trabajo con difracción de rayos X. La **figura 9.3** ilustra el principio de funcionamiento de ese tipo de dispositivo. Cuando el haz de radiación penetra en el cilindro metálico del detector, atraviesa el gas enrarecido que hay en el interior (argón, xenón o kriptón); si alguna componente del haz colisiona con un átomo de gas, se produce un par ión-electrón, es decir, el gas se ioniza. Si el electrodo o alambre central se mantiene a un potencial positivo con respecto al cilindro, el electrón será acelerado hacia el alambre, mientras que el ión positivo se moverá hacia la superficie metálica. Cada vez que un electrón alcanza el ánodo, contribuye a cargar el condensador C, el cual se descarga a través de la resistencia conectada en serie, R, produciéndose en consecuencia un pulso electrónico. Este pulso es enseguida amplificado y procesado por la unidad electrónica del sistema, de modo que la señal final en pulsos por segundo, se obtendrá en un registrador de papel, cinta magnética, pantalla, etc.

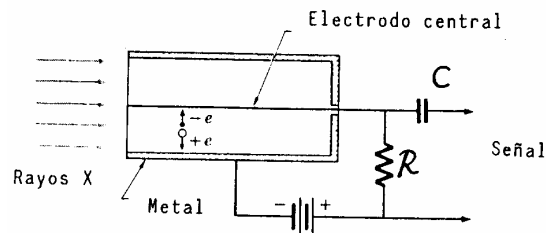


Figura 9.3.: Detector de ionización

9.3c.: Dosimetría de radiación

El efecto de los rayos X sobre el tejido humano es, en general, de carácter destructivo. La reacción biológica se traduce en quemaduras, disminución de la concentración de glóbulos blancos en la sangre y, a menor nivel de radiación, mutaciones genéticas. Los rayos X utilizados en experimentos de difracción son particularmente peligrosos, debido a que tienen longitudes de onda relativamente grandes, por lo que son fácilmente absorbidos por el cuerpo humano.

Exposiciones reducidas a los rayos X no son acumulativas, pero sobre cierto nivel denominado "dosis de tolerancia", hay un efecto acumulativo que puede provocar daño permanente. De allí entonces surge la necesidad de que cada operador de equipos de radiación ionizante use algún tipo de dosímetro portátil, con el fin de controlar la dosis recibida.

En cualquier laboratorio de rayos X se deben observar máximas condiciones de protección, fundamentalmente en lo que se refiere al haz primario que emana del tubo de rayos X. Este haz varios órdenes de magnitud más intenso que la radiación difractada, por lo cual se debe tener especial precaución

con su trayectoria. Vale recordar, finalmente, que los rayos X son invisibles y su efecto no se siente de inmediato.

9.4.: Estructura cristalina

La forma más frecuente del estado sólido de la materia, es la forma cristalina, cuyas características singulares posibilitan el fenómeno de difracción de rayos X y su aplicación a la caracterización de los materiales.

En términos sencillos, un cristal se puede definir como un conjunto de átomos ordenados según un arreglo periódico en tres dimensiones. Los gases y líquidos no exhiben esa periodicidad atómica en el espacio; por otro lado, no todos los sólidos son cristalinos, esto es, hay sólidos amorfos como el vidrio y las escorias, que se pueden considerar como líquidos sobreenfriados.

El propósito de este punto es considerar como se arreglan los átomos para formar un cristal, lo que luego permitirá describir cómo un arreglo particular determina las posibles formas de difracción.

9.4a.: Redes y sistemas cristalinos

La estructura de un cristal inorgánico puede ser tan simple como la del elemento polonio, o tan compleja como la de un polimolibdato de amonio. Con el fin de simplificar la descripción de una estructura, cualquiera sea su grado de complejidad, la cristalografía o ciencia de los cristales, aporta una base de conceptos geométricos, que permiten establecer en forma adecuada las características de ordenamiento atómico en el espacio. El primero de ellos es el concepto de "red cristalina", que se define como un arreglo tridimensional de puntos, de tal modo que cada punto tiene idénticos alrededores, **figura 9.4**. La estructura del cristal se describe, luego, por asociatividad de los átomos a cada punto de la red. Dado que todas las celdas que componen la red son idénticas, basta elegir una de ellas, por ejemplo aquella marcada con línea gruesa en la figura, para conocer el arreglo en su totalidad. Esta celda, que es la "unidad de repetición" en la red, se denomina "celda unitaria". La celda se define, en general, mediante seis parámetros (a , b , c , α , β , γ) denominados "parámetros reticulares del cristal", como se ilustra en la **figura 9.5**. Los ejes a , b y c se llaman ejes cristalográficos de la celda.

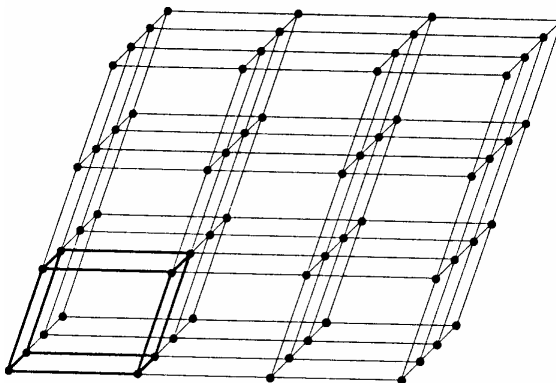


Figura 9.4.: Red cristalina.

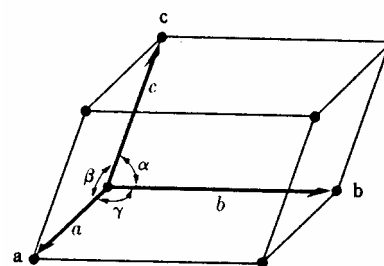


Figura 9.5.: Celda unitaria y parámetros reticulares.

Es posible ordenar puntos en el espacio de muchas maneras, para generar celdas unitarias de variadas formas. Si los ejes a , b y c son iguales, por ejemplo, y los ángulos α , β y γ son a su vez iguales a 90° , se obtiene una celda cúbica, cuyos vértices son los puntos de la red. Los cristales se pueden describir sólo con siete tipos de celdas, las que dan origen a la clasificación en sistemas cristalinos, como se detalla en la **tabla 1**.

Tabla 1: Sistemas cristalinos y redes de Bravais

Sistema	Ejes y ángulos	Redes	Símbolo
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva	P
		Cuerpo centrado	I
		Cara centrada	F
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva	P
		Cuerpo centrado	I
Ortorrómbico	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva	P
		Cuerpo centrado	I
		Cara centrada	F
		Base centrada	C
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Primitiva	P
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Primitiva	R
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma \neq 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$	Primitiva	P
		Base centrada	C
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Primitiva	P

La forma geométrica del paralelepípedo resultante, queda definida en cada sistema por la ubicación de puntos en los vértices correspondientes. Las celdas pueden contener, sin embargo, puntos de la red en su interior, denominándose en este caso, celdas múltiples, a diferencia de las celdas primitivas, que no observan esta última característica. La **figura 9.6** ilustra diferentes tipos de redes cristalinas.

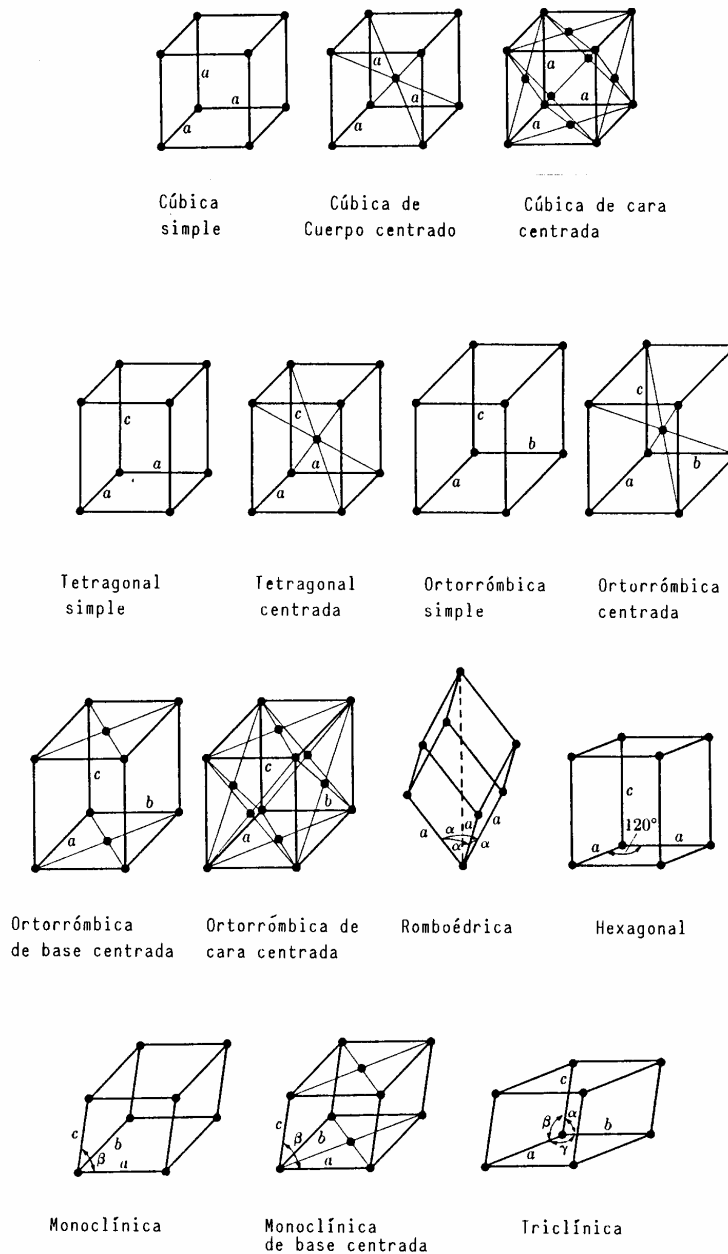


Figura 9.6.: Distintos tipos de redes cristalinas.

9.4b.: Coordenadas, direcciones y planos cristalinos.

Cualquier punto de la celda unitaria tiene coordenadas respecto de un sistema de referencia cuyo origen se ubica en un punto de la red. Estas coordenadas normalmente se designan con las letras x, y, z y se expresan como fracciones de los parámetros a, b y c. Así por ejemplo, un punto ubicado en 0.3a, 0.8b y 0.5c con respecto al origen, tiene coordenadas (0.3, 0.8, 0.5).

La dirección de una línea en la red se describe en términos de una línea paralela que se trace desde el origen y pase por un punto de coordenadas (u, v, w). Esta dirección, entonces, se designa con los índices [u, v, w]. Cualquiera sea el valor de los números u, v y w, pueden ser siempre convertidos a números

enteros mínimos; los índices $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1]$ y $[224]$, por ejemplo, son equivalentes a la misma dirección, pero se adopta de preferencia la forma $[112]$. La **figura 9.7** ilustra una celda unitaria con varias direcciones trazadas sobre ella.

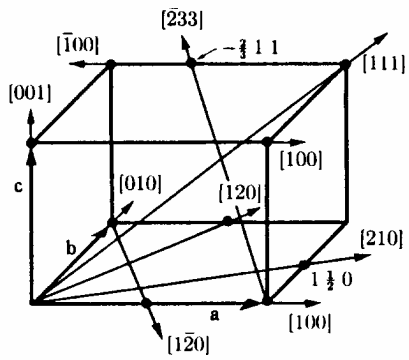


Figura 9.7.: Direcciones en la red cristalina

Plano cristalino es cualquier plano que contenga por lo menos tres puntos de la red. Su orientación con respecto a la celda unitaria se define mediante tres números enteros, denominados índices de Miller, (hkl) . estos números son los valores recíprocos de las intersecciones de un plano determinado, con los ejes cristalográficos, expresados en fracción de ellos. Los valores resultantes deben ser los mínimos enteros que estén en la proporción de las intersecciones. Si un plano cristalino corta los ejes de una celda cúbica en 1, $1/2$ y $1/3$, los índices de Miller serán, en consecuencia, (123) . La **figura 9.8** muestra varios ejemplos de planos cristalinos en una celda unitaria.

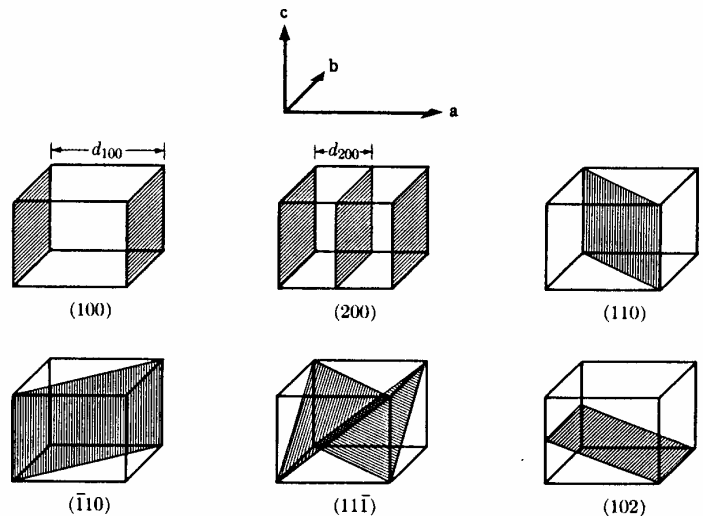


Figura 9.8.: Planos en la red cristalina.

Un parámetro importante en relación con la Difracción de rayos X, es el espaciado interplanar, o distancia de separación de los planos cristalinos, d_{hkl} . En una familia de planos (hkl) , los planos $(nh nk nl)$ son paralelos a los primeros, pero en este caso el espaciado interplanar es $1/n$ del espaciado d_{hkl} . Este se puede comprobar en la **figura 9.8**, con los planos (100) y (200) .

El espaciado interplanar se puede calcular para cualquier plano (hkl) , en términos de los parámetros reticulares y de los índices de Miller. Como ejemplo, la expresión para el sistema cúbico es:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

9.5.: Difracción de Rayos X

El fenómeno de difracción de los rayos X por la materia fue postulado y luego confirmado experimentalmente por el físico alemán Max von Laue en 1912, quien utilizó para estos fines un cristal de sulfato de cobre.

Von Laue consideró que si los cristales se componían de átomos regularmente espaciados a distancias comparables con la longitud de onda de la radiación, podría actuar como centros de dispersión de rayos X, al igual que el fenómeno de difracción de la luz visible por rendijas finas. El éxito del experimento demostró dos efectos de gran importancia, como son la naturaleza ondulatoria de los rayos X, y la periodicidad del arreglo atómico en un cristal.

El descubrimiento atrajo el interés de los físicos ingleses W.H. Bragg y W.L. Bragg, quienes sobre la base de los resultados de von Laue, establecieron las condiciones necesarias para difracción, de una manera matemáticamente simple, que condujo a la "ley de Bragg". Al mismo tiempo, la magnitud de los conocimientos adquiridos posibilitó la primera determinación exacta de una estructura cristalina, como fue el caso del NaCl.

9.5a.: Interferencia ondulatoria y ley de Bragg.

La difracción de los rayos X es esencialmente un fenómeno de interferencia entre dos o más ondas de radiación. Para mejor comprensión del efecto, supóngase que el haz de radiación que incide sobre un cristal determinado, está compuesto por un número muy grande de ondas, lo cual se llama "frente de ondas". Antes de impactar el cristal, todas las ondas están en fase entre sí, es decir, los máximos y mínimos de amplitud coinciden en la misma ubicación de la trayectoria del flujo. La **figura 9.9a** muestra tres ondas componentes y el efecto combinado o superpuesto de ellas, equivalente a la suma de las amplitudes individuales, que es lo que realmente mide un detector de radiación. En la **figura 9.9b** la situación es diferente, ya que cuando las ondas componentes están desfasadas, la suma de todas las amplitudes resulta en la llamada "interferencia destructiva" o efecto nulo.

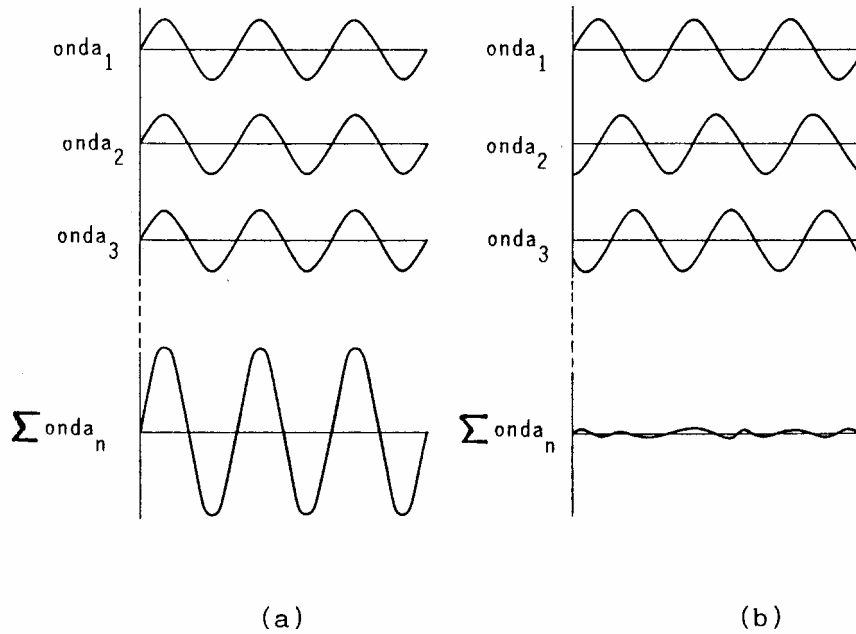


Figura 9.9.: a) Interferencia constructiva. b) Interferencia destructiva.

¿Qué ocurre cuando un frente de ondas de rayos X incide sobre los planos de un cristal? Como se observa en la **figura 9.10**, dos ondas en fase son dispersadas por los átomos del cristal, en una dirección definida por el ángulo θ con respecto al plano (hkl). Si el ángulo de incidencia es también igual a θ , el fenómeno ocurre al igual que la reflexión de un rayo de luz en la superficie de un espejo; interesa, entonces, determinar qué condiciones se deben cumplir para que la interferencia sea constructiva, esto es, para que las ondas reflejadas por los planos del cristal estén en fase. La interferencia entre dos ondas es constructiva cuando la diferencia de trayectoria, Δ , es igual a un número entero de longitudes de onda:

$$\Delta = n \cdot \lambda \quad \text{con } n = \text{entero}$$

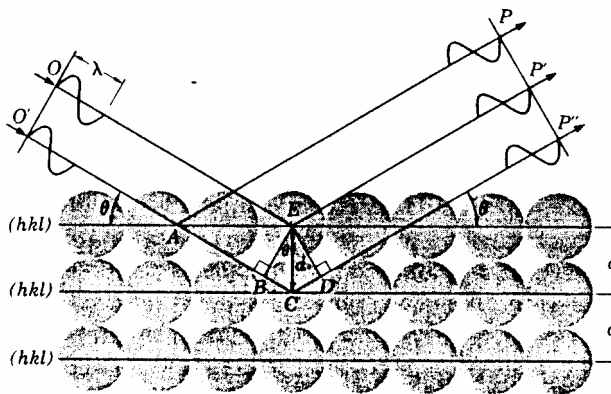


Figura 9.10.: Reflexión de rayos X en planos cristalinos

La diferencia de recorrido entre las dos ondas de la **figura 9.10**, después de la reflexión, es la suma de los trazos \overline{BC} y \overline{CD} ; de la figura:

$$BC = CD = d \cdot \sin \theta$$

$$\Delta = BC + CD = 2d \cdot \sin \theta$$

por lo tanto:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

La expresión así determinada se conoce como ley de Bragg. A pesar de su simplicidad, su uso es fundamental en la interpretación de todos los experimentos de difracción.

El ángulo θ se denomina ángulo de Bragg o ángulo de reflexión, y se puede expresar también como:

$$\theta = \arcsin \frac{n\lambda}{2d}$$

Dado que el máximo valor de la función seno es 1 ($\theta = 90^\circ$), se debe cumplir que $n\lambda$ sea siempre menor o igual que $2d$.

El número n se denomina "orden de reflexión" (1, 2, 3, ...n) e indica reflexiones sucesivas por planos cristalinos de una misma familia. En relación con esto, la ley de Bragg se puede expresar de una forma ligeramente diferente, si se divide toda la expresión por n :

$$2 \left(\frac{d}{n} \right) \cdot \sin \theta = \lambda \quad \text{o} \quad 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda$$

Esto quiere decir que, en términos generales, una reflexión de orden n de los planos (hkl) se puede considerar como reflexión de orden 1 de los planos (nh nk nl), con espaciado $d_{hkl} = \frac{d}{n}$.

La **figura 9.11** ilustra esta característica para los planos (100).

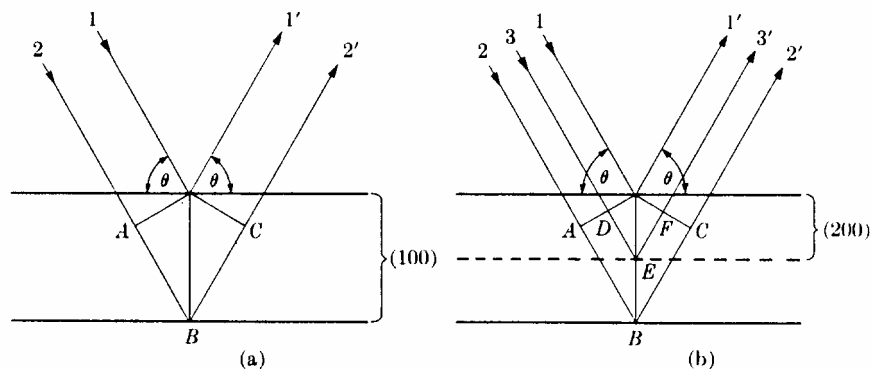


Figura 9.11.: Equivalencia entre: a) reflexión (100) de segundo orden y b) reflexión (200) de primer orden.

La última fórmula establecida para la ley de Bragg es la más usual en su aplicación a los experimentos de difracción.

9.5b.: Direcciones de los haces difractados

La gran aplicación práctica de la ley de Bragg es la relación que establece entre dos parámetros experimentales, como son la longitud de onda λ , y el ángulo de reflexión, θ , que define las direcciones de los haces difractados, con un parámetro de la estructura fina del cristal, como lo es el espaciado interplanar. El objetivo de cualquier técnica de difracción es determinar todos los posibles ángulos de reflexión, con el

propósito de calcular, a partir de ellos, los diferentes espaciados interplanares del cristal. Para esto, se puede combinar la ley de Bragg y la ecuación para los valores de "d". Para el sistema cúbico, por ejemplo:

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta \quad \text{y} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

por lo tanto:

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

De acuerdo a esta ecuación, entonces, es posible predecir, para una determinada longitud de onda y tamaño de celda cristalina, los ángulos de reflexión que se obtendrán experimentalmente.

A modo de conclusión se puede observar que las direcciones de difracción están determinadas solamente por la forma y tamaño del cristal. Como se verá más adelante, en la caracterización e identificación de materiales cristalinos se aplica el principio inverso, es decir, conocidas las direcciones de los haces difractados, se trata de encontrar las características de la muestra incógnita.

9.6.: Técnicas de difracción.

Las técnicas o métodos de difracción se han diseñado con el propósito de detectar las direcciones e intensidades de los rayos X reflejados por los planos cristalinos de una muestra. Como ya se ha indicado con anterioridad, los procedimientos de identificación de materiales requieren muestras policristalinas, en términos prácticos, pulverizadas. Los métodos de monocristal, por otro lado, se aplican al estudio y determinación de la estructura cristalina de los sólidos.

De acuerdo al tipo de detección de la radiación difractada, existen dos métodos clásicos aplicables al análisis de materiales pulverizados. El primero de ellos se conoce con el nombre de método de "polvos" o de Debay-Scherrer y utiliza una cámara que se carga con película fotográfica. El segundo método de difracción requiere un difractómetro de polvos, consistente en un dispositivo electromecánico con detección electrónica. La última de estas dos técnicas es la de mayor aplicación industrial, dada su versatilidad de uso y el reducido tiempo de duración de cada análisis, en comparación con la cámara de polvos.

9.6a.: Difractómetro de polvos.

El difractómetro de polvos, concebido originalmente como una herramienta de investigación, en la actualidad se ha establecido como instrumento de control y análisis en una gran variedad de laboratorios industriales.

Las características esenciales del difractómetro se ilustran en la **figura 9.12**. El detector se desplaza circularmente alrededor de una muestra plana, la que se encuentra ubicada en el centro del instrumento; esta muestra pulverizada gira, a su vez, en torno de un eje normal al plano del dibujo, de modo que para cualquier ángulo θ que su superficie forme con la dirección del ángulo incidente, el haz difractado forma un ángulo 2θ . el acoplamiento mecánico entre el detector y la muestra, en consecuencia, debe mantener una relación rotacional 1:2.

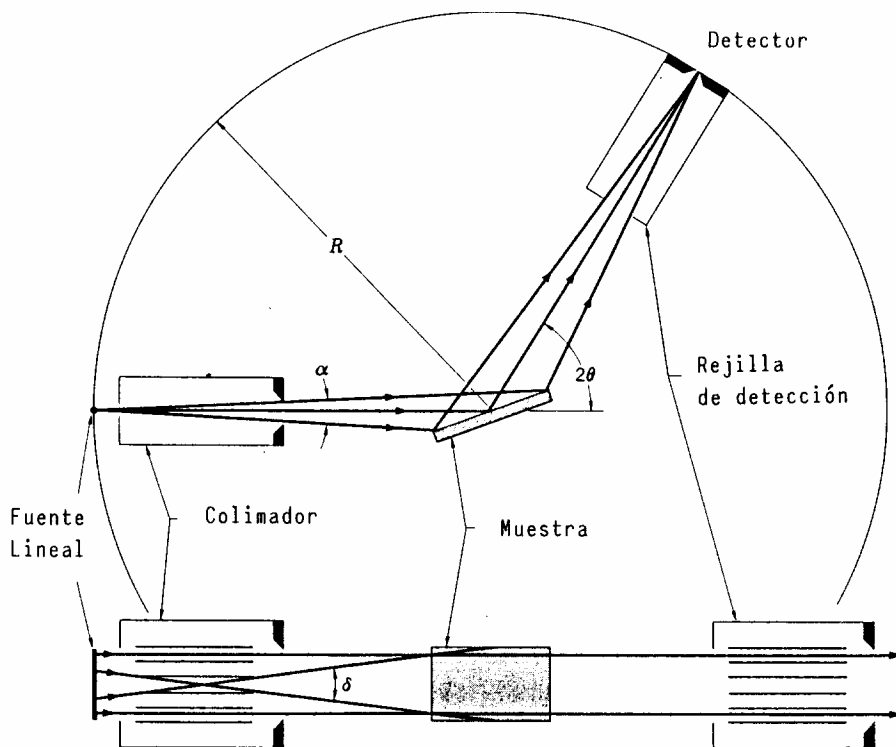


Figura 9.12.: Esquema del difractor de polvos.

Los rayos X provenientes de la fuente lineal emergen con un pequeño ángulo de divergencia, para cubrir totalmente la muestra; al ser difractados por ésta, convergen hacia una rejilla receptora y entran luego al detector. La distancia fuente - muestra es constante e igual al radio del círculo del difractor, R . El círculo definido por la fuente, la muestra y el detector (foco) se denomina círculo de enfoque, **figura 9.13**.

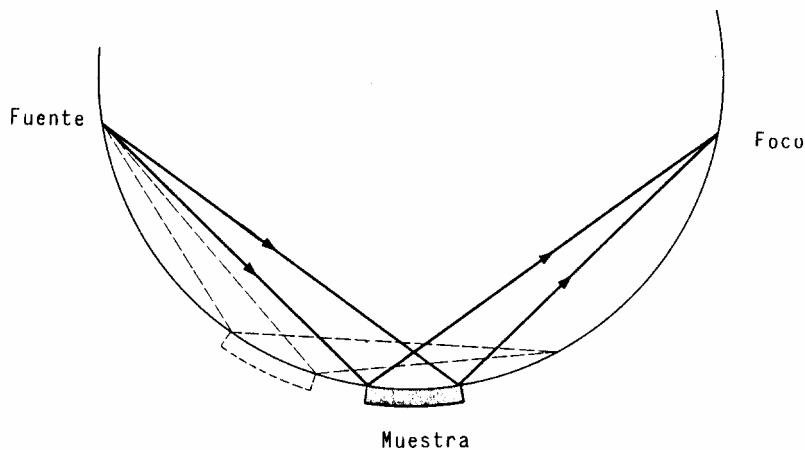


Figura 9.13.: Definición del círculo de enfoque.

Su radio es variable y depende de la posición angular de la muestra y del detector. La **figura 9.14** muestra dos posiciones angulares diferentes.

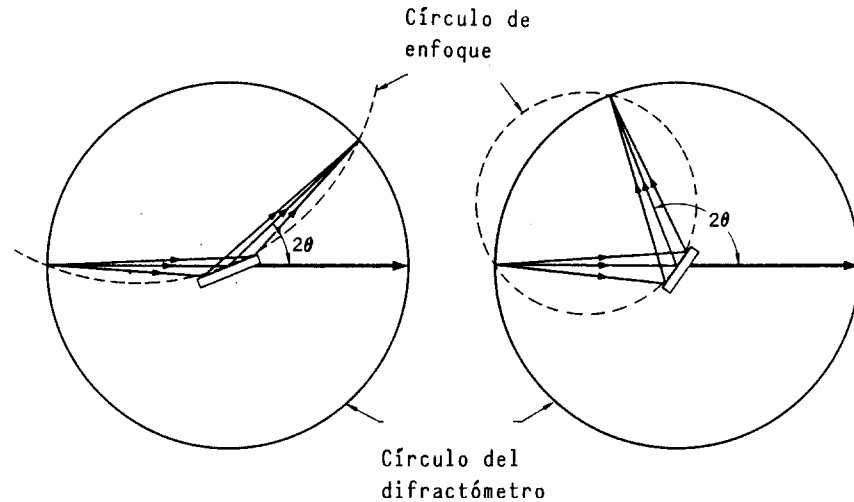


Figura 9.14.: Círculo de enfoque para dos posiciones angulares diferentes.

La divergencia y convergencia de la radiación se controlan mediante rejillas metálicas que permiten rangos angulares de $0,01$ a 3° . El paralaje de los rayos en una dirección normal al círculo del aparato se controla por medio de colimadores o rejillas tipo Soller, como se puede observar en la **figura 9.15**. Este tipo de colimador consiste básicamente en un conjunto de láminas metálicas delgadas, uniformemente espaciadas.

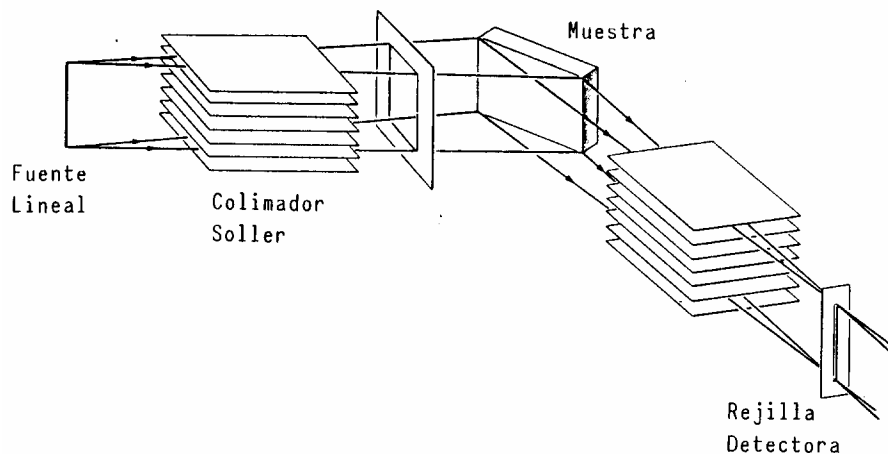


Figura 9.15.: Óptica del difractómetro

La medición de las intensidades en un difractómetro puede proceder de dos maneras:

a) Los pulsos electrónicos se convierten en corriente estable, la cual se cuantifica en un medidor de razón de pulsos, calibrado en unidades de pulsos por segundo. Este tipo de circuito entrega, así, una indicación continua de la intensidad de rayos X. El detector se posiciona en un ángulo inicial bajo, y luego se hace girar a velocidad angular constante hasta barrer todo el rango (2θ), de interés práctico. La señal se conecta a un registrador con carta de papel, cuyo avance está sincronizado con el del detector. El diagrama resultante muestra los máximos de difracción en términos del ángulo 2θ , con intensidades relativas definidas por las alturas de ellos en la carta, como se ve en la **figura 9.16**, para una muestra de cloruro de sodio. La

velocidad angular de barrido se encuentra en un rango práctico de 0,5 - 2 grados/minuto en 2θ ; el límite para 2θ está alrededor de 160° , siendo el tiempo de proceso aproximadamente 30 minutos para una muestra normal.

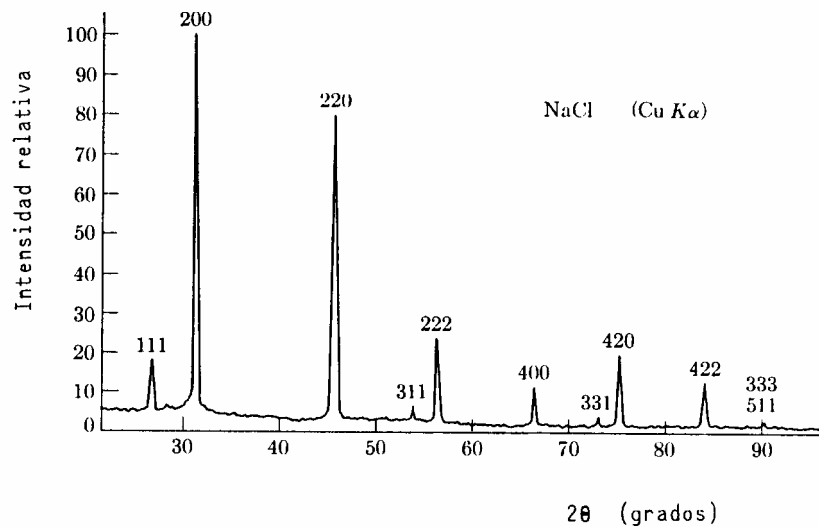


Figura 9.16.: Difractograma de una muestra de NaCl con radiación característica de cobre.

b) El detector se conecta a un circuito de medición por pasos; el ángulo 2θ se fija durante un tiempo suficiente para medir un número adecuado de pulsos, y luego se avanza a una nueva posición angular para repetir la operación. En cada paso los pulsos de corriente se cuentan electrónicamente, y luego se divide el número de ellos por el tiempo transcurrido, para obtener el promedio de intensidad por paso. Esta operación es, evidentemente, discontinua y mucho más lenta que la descrita en (a), pero de resultados más precisos; se puede llevar a cabo en forma automática con la mayor parte de los difractómetros modernos, que incluyen un microprocesador en su diseño.