

CNEA-AC 10/83

PMTM/A-46

01.83, 24

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE DESARROLLO

TECNICAS EXPERIMENTALES DE DIFRACCION DE RAYOS-X

DETERMINACION CUANTITATIVA
DE FASES POR DIFRACCION DE RAYOS-X

H. CABRERA* y J.D. HERMIDA**

* Instituto Argentino de Siderurgia

** Departamento de Materiales

Buenos Aires

1983

INTRODUCCION

La difracción de Rayos-X permite determinar cuantitativamente las distintas fases que componen una muestra policristalina sin modificar la composición química de las mismas. Esta importante característica hace posible que, en ciertos casos, sea la única técnica disponible para realizar un análisis de esta naturaleza. Por ejemplo, en el caso de los compuestos polimórficos como la sílice, que tiene las formas alotrópicas cuarzo, cristobalita y tridimita, los métodos químicos no pueden ser utilizados, mientras que la difracción de Rayos-X distingue claramente las tres diferentes estructuras cristalinas. Hay otros ejemplos donde, si bien los compuestos no tienen la misma fórmula química, sí tienen los mismos elementos: Fe_3O_4 , Fe_2O_3 y FeO ó el caso de muchos silicatos y silicoaluminatos. También es frecuente que se desee conocer la concentración de un carburo metálico en presencia de su metal y en la mayoría de los casos no es posible lograrlo mediante métodos químicos.

Para realizar una evaluación de las dificultades y errores inherentes a los métodos que pueden utilizarse, se determinó el porcentaje en peso de Ni en muestras de polvo de Fe y Ni mezclados para tal fin. La elección de estos elementos se debió a la similitud de este sistema con el de la martensita-austenita, en el cual la determinación de austenita retenida por difracción de Rayos-X también es de uso corriente.

El otro objetivo del trabajo fue el de conocer el límite de detección de una fase por esta técnica, el cual depende del poder difractante de la misma y de la diferencia entre la fase y la matriz de los factores de absorción masica de la radiación. En este caso el Ni y el Fe tienen factores muy similares para las radiaciones más comunes y por pertenecer al grupo de metales de transición, que son los que forman los compuestos más habituales, pueden considerarse las conclusiones de este trabajo como un buen nivel de referencia.

Se utilizaron los métodos de Comparación Directa y Absorción Diferenciada*, los cuales serán descriptos a continuación (Klug, Alexander, pág. 352).

MÉTODOS

1) Comparación Directa

La intensidad integrada difractada por una familia $\{hkl\}$ de un compuesto cristalino α , que contenga una distribución al azar de sus cristallitos, se expresa como:

$$I_{\alpha}^{hkl} = \frac{K R_{\alpha}^{hkl}}{\mu_{\alpha}}$$

donde K es una constante independiente de la muestra, μ_{α} es el factor de absorción lineal y

$$R_{\alpha}^{hkl} = \frac{1}{V_c^2} |F_{hkl}|_m^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M}$$

Con V_c igual al volumen de la celda, F_{hkl} al factor de estructura, m la multiplicidad y e^{-2M} el factor de temperatura de Debye.

Si α estuviera presente en una mezcla de dos fases, α y β , la intensidad se expresaría como:

$$I_{\alpha}^{hkl} = \frac{K R_{\alpha}^{hkl} C_{\alpha}}{\mu_{me}}$$

donde C_{α} es la concentración en volumen de α en la mezcla y μ_{me} es el factor de absorción lineal de la misma. Para la fase β regiría la expresión equivalente:

$$I_{\beta}^{h'k'l'} = \frac{K R_{\beta}^{h'k'l'} C_{\beta}}{\mu_{me}}$$

* Este nombre es original de los autores y no figura como tal en los libros.

Por lo tanto:

$$\frac{C_{\beta}}{C_{\alpha}} = \frac{\frac{I_{\beta}^{h'k'l'}}{hkl}}{\frac{I_{\alpha}^{hkl}}{R_{\beta}^{h'k'l'}}} \quad (1)$$

y ya que $C_{\alpha} + C_{\beta} = 1$

$$C_{\alpha} = \frac{1}{1 + C_{\beta} / C_{\alpha}} \quad (2)$$

Como los factores que intervienen en las constantes R^{hkl} pueden obtenerse de tablas, es posible, entonces, determinar la concentración en volumen de las fases midiendo la intensidad integrada de un pico de cada una de las mismas. Pero hay casos donde el factor de estructura es difícil de calcular o donde, por razones que luego se mencionarán, este método no es aplicable y por lo tanto se utiliza otro método.

2) Absorción diferenciada

El cociente entre las intensidades de un pico $\{hkl\}$ de una dada fase α presente en una mezcla y en estado puro es

$$\frac{\frac{I_{\alpha}^{hkl}}{I_{\alpha p}^{hkl}}}{\frac{I_{\alpha}^{hkl}}{I_{\alpha p}^{hkl}}} = \frac{C_{\alpha} \mu_{\alpha}}{\mu_{me}}$$

El factor de absorción másico de la mezcla de dos fases se expresa como

$$\frac{\mu_{me}}{\rho_{me}} = \left(\frac{\mu_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} W_{\alpha} + \frac{\mu_{\beta}}{\rho_{\beta}} W_{\beta} \right)$$

donde W_{α} y W_{β} expresan las fracciones en peso respectivas, y como $W_{\alpha} + W_{\beta} = 1$

$$\mu_{me} = \rho_{me} \left[\left(\frac{\mu_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} - \frac{\mu_{\beta}}{\rho_{\beta}} \right) W_{\alpha} + \frac{\mu_{\beta}}{\rho_{\beta}} \right]$$

Además,

$$\rho_{me} = \frac{m_\alpha + m_\beta}{V_\alpha + V_\beta} = \frac{\rho_\alpha V_\alpha + \rho_\beta V_\beta}{V_\alpha + V_\beta} = \rho_\alpha C_\alpha + \rho_\beta C_\beta =$$

$$= \rho_\alpha \left[C_\alpha + \frac{\rho_\beta}{\rho_\alpha} (1 - C_\alpha) \right]$$

entonces,

$$\mu_{me} = \rho_\alpha \left[C_\alpha + \frac{\rho_\beta}{\rho_\alpha} (1 - C_\alpha) \right] \left[\left(\frac{\mu_\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{\mu_\beta}{\rho_\beta} \right) W_\alpha + \frac{\mu_\beta}{\rho_\beta} \right]$$

y ya que,

$$W_\alpha = \frac{C_\alpha}{C_\alpha + \frac{\rho_\beta}{\rho_\alpha} (1 - C_\alpha)} \quad (3)$$

$$\frac{I_\alpha^{hkl}}{I_{\alpha p}^{hkl}} = \frac{W_\alpha \mu_\alpha^*}{(\mu_\alpha^* - \mu_\beta^*) W_\alpha + \mu_\beta^*} \quad (4)$$

de donde es posible obtener W_α

$$W_\alpha = \frac{\mu_\beta^*}{\mu_\alpha^* \frac{I_{\alpha p}^{hkl}}{I_\alpha^{hkl}} + (\mu_\beta^* - \mu_\alpha^*)} \quad (5)$$

En este método sólo es necesario medir la intensidad difractada por un pico de una dada fase presente en la muestra y de la misma fase en estado puro.

La expresión (4) permite analizar los dos factores que gobiernan la detectabilidad de una fase en este método: el poder difractante R^{hkl} y la diferencia entre los factores de absorción másica. Sea el miembro de la derecha igual a k , puede escribirse entonces:

$$I_{\alpha}^{hkl} = k I_{\alpha p}^{hkl}$$

es evidente que, la detectabilidad del pico $\{hkl\}$, es decir, un valor de la intensidad apreciable en relación al fondo, dependerá del valor de $I_{\alpha p}^{hkl}$, es decir de su poder difractante. Por otro lado es posible analizar la influencia de los μ^* a través de sus dos casos límites $\mu_{\alpha}^* \gg \mu_{\beta}^*$ y $\mu_{\alpha}^* \ll \mu_{\beta}^*$

Para el primer caso (4) se puede escribir así

$$\frac{I_{\alpha}^{hkl}}{I_{\alpha p}^{hkl}} \approx \frac{W_{\alpha}}{W_{\alpha} + \frac{\mu_{\beta}^*}{\mu_{\alpha}^*}}$$

Si W_{α} tiene un valor alto el cociente $\frac{I_{\alpha}^{hkl}}{I_{\alpha p}^{hkl}}$ será prácticamente igual a uno y no será posible utilizar este método. A medida que W_{α} sea más chico la detectabilidad aumentará.

Por el contrario, si $\mu_{\alpha}^* \ll \mu_{\beta}^*$

$$\frac{I_{\alpha}^{hkl}}{I_{\alpha p}^{hkl}} \approx \frac{W_{\alpha}}{1 - W_{\alpha}} \left(\frac{\mu_{\alpha}^*}{\mu_{\beta}^*} \right)$$

Cualquiera sea el valor de W_{α} , $\frac{I_{\alpha}^{hkl}}{I_{\alpha p}^{hkl}}$ será muy chico y el pico se confundirá probablemente con el fondo. Se pone de manifiesto así la importancia de los valores relativos de las factores de absorción másica.

La expresión (5) puede generalizarse para una muestra compuesta por N componentes conocidos: $i=1, \dots, N$. La expresión (4) se escribe así

$$\frac{I_i}{I_{ip}} = \frac{w_i \mu_i^*}{\sum_{i=1}^{N-1} w_i (\mu_i^* - \mu_N^*) + \mu_N^*}$$

Llamamos R_{ik} al cociente

$$R_{ik} = \frac{I_i/I_{ip}}{I_k/I_{kp}} = \frac{w_i \mu_i^*}{w_k \mu_k^*} \quad ; \quad w_k = \frac{w_i \mu_i^*}{R_{ik} \mu_k^*}$$

Haciendo $i=1$, $k=2, \dots, N-1$ y reemplazando w_k

$$\frac{I_1}{I_{ip}} = \frac{w_1 \mu_1^*}{w_1 (\mu_1^* - \mu_N^*) + \sum_{k=2}^{N-1} \frac{w_1 \mu_1^*}{R_{1k} \mu_k^*} (\mu_k^* - \mu_N^*) + \mu_N^*} \quad , \quad \text{de donde se}$$

obtiene

$$w_1 = \frac{\mu_N^*}{\mu_N^* - \mu_1^* + \mu_1^* \left[I_{ip}/I_1 + \sum_{k=2}^{N-1} (\mu_N^*/\mu_k^* - 1)/R_{1k} \right]}$$

Consideraciones Generales

Como ya fue mencionado, la aplicación de esta técnica requiere de una orientación al azar de los cristalitos que componen cada fase. Este requerimiento implica que debe haber una suficiente cantidad de cristalitos en el volumen irradiado como para que cada familia $\{hkl\}$ tenga el mismo número de cristalitos en cada orientación, en particular en la dirección normal a la muestra, que es la que utiliza el difractómetro. Un tamaño de cristal de alrededor de $10 \mu m$ cumple con este requerimiento y además elimina el problema de la extinción primaria, fenómeno por el cual habría que corregir a la intensidad integrada para tamaños mayores a $20 \mu m$.

A medida que aumenta el tamaño de cristalitos comienza a manifestarse en forma creciente un fenómeno de "textura aparente" en la muestra, producto de una mala estadística por insuficiente número de cristalitos en

el volumen irradiado. Este fenómeno, como asimismo el de textura real, producida en muestras masivas por procesos termomecánicos, pueden ser reducidos en su importancia mediante un promediado de intensidades que incluyan a varios picos de diferentes familias $\{hkl\}$ cuyos polos tengan una distribución uniforme en cualquier proyección standard correspondiente a la estructura cristalina involucrada.

El método de comparación directa es un método absoluto, ya que al utilizarse el cociente de intensidades de picos de fases componentes de la muestra se elimina la influencia de los diferentes factores de absorción que dan origen al μ_m . Sin embargo, en caso de que los factores de absorción difieran en forma muy marcada, no es posible aplicar este método, porque el factor lineal de absorción de la mezcla ya no podrá ser expresado de la manera habitual para ambas fases. La razón de este hecho se basa a el fenómeno de microabsorción, que tiene en cuenta, precisamente, la diferente capacidad de absorción de las partículas de cada fase que componen las muestras. Este fenómeno puede ser reducido, pero no significativamente, con un tamaño de partícula inferior a $5\mu m$. Por otra parte, aunque los factores de absorción no sean muy diferentes, si el tamaño de partículas de las fases sí difieren en forma significativa, igualmente se manifestará el fenómeno de microabsorción.

Procedimiento Experimental

Las muestras fueron preparadas a partir de polvos de Fe y Ni de 99,8% de pureza. Se determinó la distribución de tamaño de partícula esférica equivalente de los mismos con un equipo Serigraph perteneciente al laboratorio de caracterización de materiales combustibles, encontrándose, en ambos casos que los polvos contenían un 50% de partículas menores a $10\mu m$.

Para obtener la fracción correspondiente a un tamaño de partícula menor a este valor se utilizó un dispositivo que permite separar a partículas que están por debajo de cierto tamaño mediante la regulación del caudal de una corriente gaseosa ascendente que arrastra a las partículas desde el extremo inferior de una columna, donde está depositado el polvo, hasta un kitasato unido a la anterior por una manguera.

Se prepararon 7 muestras con los siguientes porcentajes en peso de Ni: 20, 10, 5, 4, 3, 2 y 1%. Para obtener una buena homogeneización las muestras fueron colocadas en recipientes plásticos sellados de un volumen aproximadamente 3 veces mayor que el del polvo que contenían, a los que se mantuvo en rotación durante dos horas a una velocidad de 60 rpm. El portamuestra consiste en una chapita de Al que tiene una cavidad rectangular de $0,5\text{cm}^3$ en que se introduce el polvo y se lo compacta hasta dejar una superficie plana. Para tener una estimación de la uniformidad del método de compactación fueron medidas las densidades de las muestras por diferencia de pesadas. En la TABLA I se enumeran las muestras con su porcentaje de Ni y su error y las densidades correspondientes.

TABLA I Porcentajes en peso de Ni y Densidades de cada muestra.

N° de Muestra	%Ni	(g/cm ³)
1	20 $\pm$ 1	4,06
2	10 $\pm$ 0,6	4,04
3	5 $\pm$ 0,4	3,64
4	4 $\pm$ 0,4	4,02
5	3 $\pm$ 0,4	3,88
6	2 $\pm$ 0,4	4,12
7	1 $\pm$ 0,3	4,06
8	100	3,5

Sin incluir a la de Ni puro las densidades se dispersan alrededor de un valor medio $\rho = 3,97 \text{ g/cm}^3$ con una desviación standard de $\sigma = 0,15 \text{ g/cm}^3$, lo cual evidencia una buena uniformidad en la compactación. Sin embargo, la menor densidad para el Ni puro indicaría una mayor dificultad para compactar las partículas del mismo frente a las del Fe. Para conocer las formas de las partículas fueron obtenidas fotos de ambos polvos con un microscopio de barrido Philips, las cuales son mostradas en las figuras Fig. 1a y 1b. Como puede apreciarse, mientras las partículas de Fe son aproximadamente esféricas las de Ni parecen ser aglomerados de pequeñas placas. Parece lógico suponer que ésta sea la causa de las diferentes capacidades de compactación. Sin embargo, este hecho tendrá una influencia despreciable en los resultados posteriores. Se utilizó un difractómetro horizontal Philips con radiación de $\text{MoK}\alpha$ a 50KV y 20mA y un monocromador de grafito en el camino del haz difractado. Los picos fueron barridos a $1/8^\circ (2\theta)/\text{min}$ y graficados a una velocidad del papel del registrador de 20mm/min con una constante de tiempo de 2 seg. Las ranuras de divergencia y recepción fueron de 1° y 0,1mm respectivamente. Se utilizaron los picos $\{200\}$, $\{220\}$, $\{311\}$ y $\{331\}$ del Ni y $\{200\}$, $\{211\}$, $\{310\}$ y $\{321\}$ del Fe. Los picos $\{111\}$ del Ni y $\{110\}$ del Fe no pudieron ser utilizados debido a su superposición: $2\theta = 20,10^\circ$ y $20,18^\circ$ respectivamente. En las figuras Fig. 2a y 2b se muestran en proyección standard (001) la ubicación de los polos correspondientes a las familias pertenecientes a las formas cristalográficas que dan origen a los picos utilizados, para el Ni y el Fe respectivamente. Como puede verse, en ambos casos, se distribuyen más o menos uniformemente en la proyección, lo cual indicaría que el promediado resultante de las intensidades medidas tendría bajo error.

Para determinar la intensidad difractada se midió el área bajo los picos mediante un planímetro de compensación marca Lutz Ferrando, en uni

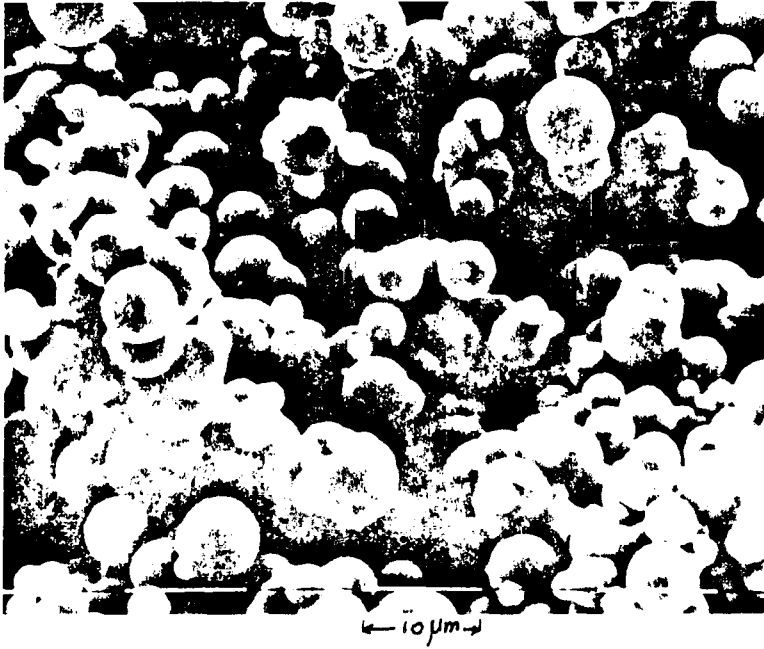


Fig. 1a. Fotografía del polvo de Fe obtenida por un microscopio de barrido Philips.

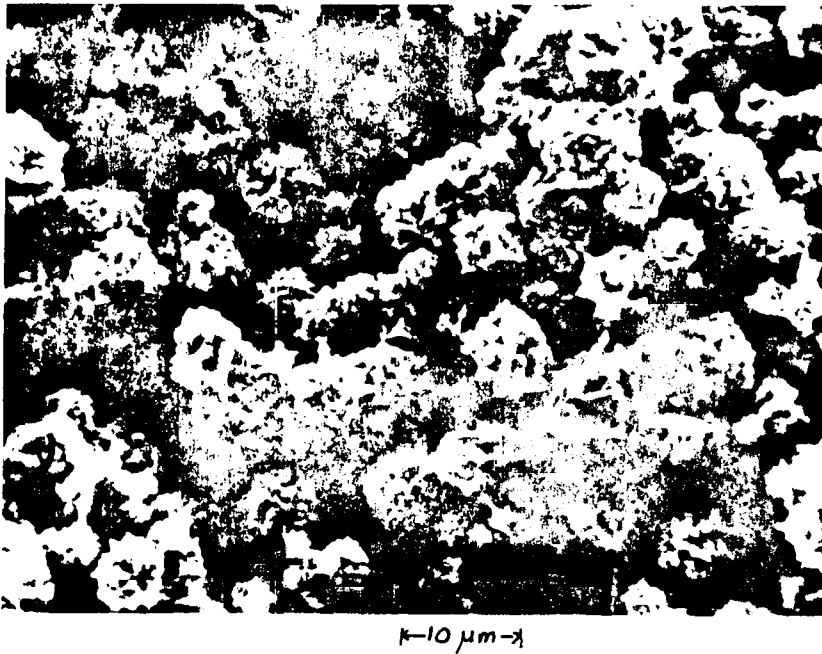


Fig. 1b. Fotografía del polvo de Ni obtenida por un microscopio de barrido Philips.

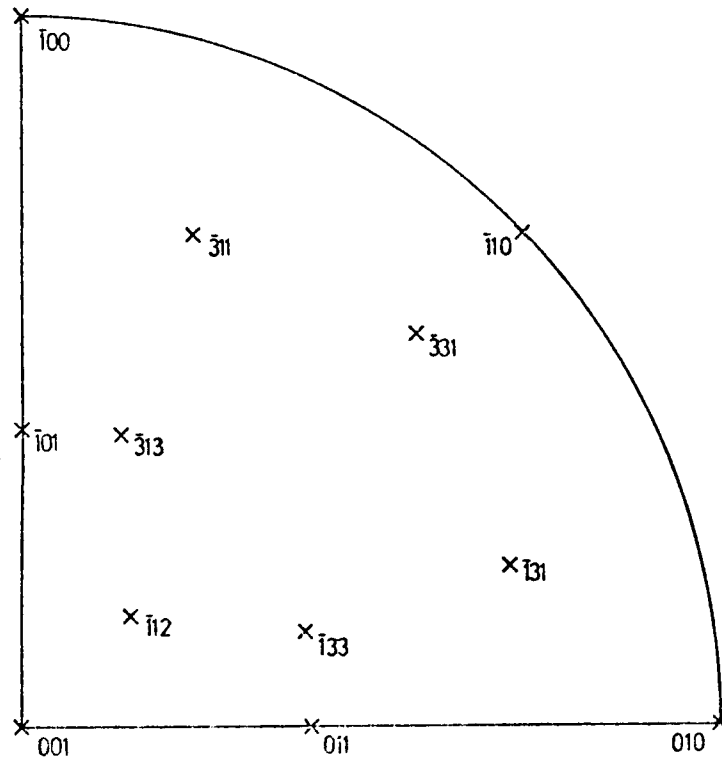


Fig. 2a. Representación de los polos correspondientes a las formas de planos cristalinos: $\{100\}$, $\{110\}$, $\{311\}$, $\{331\}$, en una proyección standard (001).

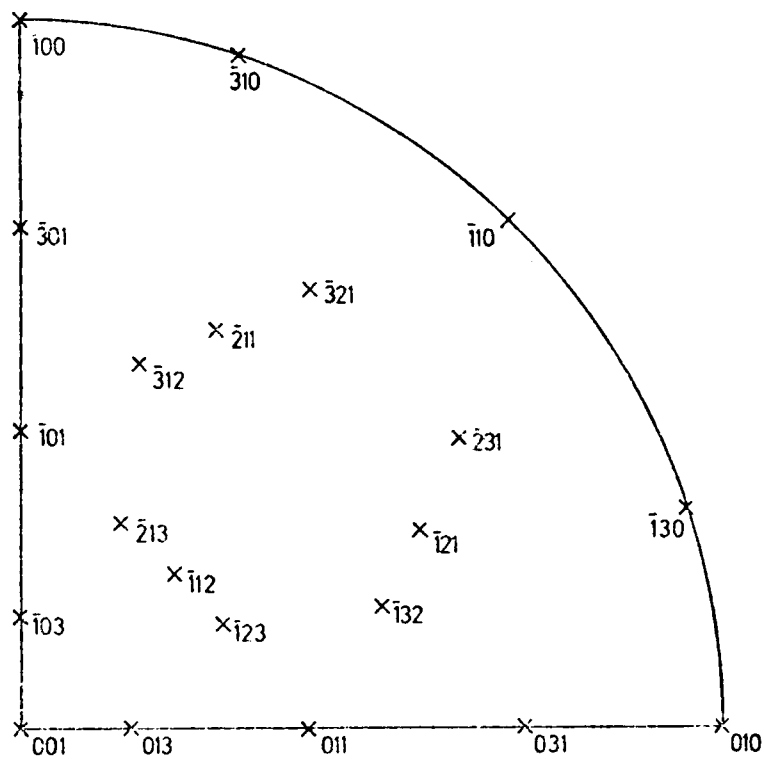


Fig. 2b. Idem que en la figura 2a para las formas $\{100\}$, $\{110\}$, $\{211\}$, $\{321\}$.

dades arbitrarias.

Las muestras fueron pasadas una sola vez por el difractómetro, a pesar de que es aconsejable hacerlo varias veces preparándolas nuevamente en cada vez. (Klug and Alexander, pág. 540). La razón de este procedimiento se debió a que se deseaba conocer los errores involucrados en el mismo para evaluar si se podría justificar su mayor rapidez. Por esta misma razón se desechó el mucho más preciso método de medición de intensidades de barrido automático de a pasos.

RESULTADOS Y DISCUSION

El límite de detección fue encontrado en 2% de Ni, sin embargo, no se quiso medir el área bajo los picos debido al muy alto error que se introduciría en la medida por efecto de la pequeña relación pico a fondo. En la TABLA II se muestran el valor de R^{hkl} y el de los factores que lo componen para cada pico del Ni y el Fe.

TABLA II - Valores de R^{hkl}

$V_{Ni}^2 = 1914,55 \text{ \AA}^6$ $V_{Fe}^2 = 554,19 \text{ \AA}^6$						
{hkl}	$2\theta (^{\circ})$	F_{hkl}^2	$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$	m	e^{-2M}	R_{hkl}
{200} Ni	23,25	5046,7	46,58	6	0,99	729
{200} Fe	28,69	835,2	29,96	6	0,97	263
{220} Ni	33,11	3410,6	22,02	12	0,964	454
{211} Fe	35,32	654,3	18,9	24	0,95	509
{311} Ni	39,04	2814,4	15,3	24	0,95	512
{310} Fe	46,12	475,24	10,4	24	0,92	198
{331} Ni	52,09	1916,2	7,98	24	0,92	176
{321} Fe	55,22	361,84	6,97	48	0,89	194

En la TABLA III se muestran los cocientes I^{hkl}/R^{hkl} para el Ni y el Fe correspondientes al método de comparación Directa. También se incluyen los I/R promedios.

Al final de la misma aparecen los porcentajes en peso obtenidos a partir de los I/R y las expresiones (1), (2) y (3). (Las densidades usadas en (3) fueron las masivas: $\rho_{Ni} = 8,9 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Fe} = 7,97 \text{ g/cm}^3$)

TABLA III - Valores de I/R para cada pico y los porcentajes en peso de Ni resultantes.

$\begin{matrix} \text{hkl} \\ \text{N}^\circ \end{matrix}$	1	2	3	4	5
{200} Ni	0,0932	0,0438	0,026	0,0206	0,0210
{220} Ni	0,0903	0,0462	0,0231	0,022	0,0287
{311} Ni	0,082	0,0361	0,0234	0,0195	0,0154
{331} Ni	0,0773	0,0341	0,0227	0,0091	-
(I/R) Ni	0,0857	0,04	0,0238	0,0178	0,0163
{200} Fe	0,373	0,3916	0,555	0,456	0,613
{211} Fe	0,369	0,3929	0,557	0,4558	0,546
{310} Fe	0,323	0,3131	0,485	0,3939	0,506
{321} Fe	0,420	0,3531	0,546	0,366	0,441
(I/R) Fe	0,371	0,3627	0,536	0,4179	0,526
W_{Ni} (%)	20,7(3.5)	11,1(11)	4,8(4)	4,6(15)	3,4(13)

En la TABLA IV se muestran los valores de $I_{Nip}^{hkl}/I_{Ni}^{hkl}$ para todos los picos y cada muestra.

TABLA IV. Valores de $I_{Ni}^{hkl}/I_{Ni}^{hkl}$ para cada muestra.

$\{hkl\}$ N°	1	2	3	4	5
{200}	4,23	9	15,16	19,2	18,8
{220}	4,07	7,95	15,9	16,7	12,8
{311}	4,33	9,84	15,17	18,2	23,08
{331}	4,12	9,33	14	35	-

En la TABLA V se muestran los W_{Ni} obtenidos mediante cada uno de los cuatro picos del Ni utilizados para el método de Absorción Diferenciada.

TABLA V. Porcentajes en peso de Ni obtenidos para cada pico por Muestra ($\mu_{Ni}^* = 47,4 \text{ cm}^2/\text{g}$ $\mu_{Fe}^* = 38,3 \text{ cm}^2/\text{g}$).

$\{hkl\}_{Ni}$ N°	1	2	3	4	5
{200}	19,9	9,2	5,3	4,2	1,9
{220}	20,8	10,4	5,05	4,9	4,9
{311}	19,5	8,4	5,3	4,5	3,1
{331}	20,5	8,8	5,7	2,3	-
W_{Ni}	20,2(1)	9,2(8)	5,3(6)	4	2,5(17)

En la TABLA VI se muestran los porcentajes en peso de Ni hallados para cada una de las 5 muestras, correspondientes a cada método. Entre paréntesis figuran los errores porcentuales.

TABLA VI . Comparación entre los porcentajes de Ni obtenidos por cada Método.

Método \ N°	1	2	3	4	5
Comp. Dir.	20,7 (3,5)	11,1 (11)	4,8 (4)	4,6 (15)	3,4 (13)
Abs. Dif.	20,2 (1)	9,3 (7)	5,3 (6)	4	2,5 (17)

En la mayoría de los casos los valores hallados están dentro de la franja de error con que han sido determinados por pesadas los porcentajes de Ni. Se puede apreciar un aumento en los errores para porcentajes pequeños de Ni, lo cual no es de extrañar dado el mayor error relativo con que miden los picos de menor intensidad.

En la muestra 2 los valores resultantes de ambos métodos están ligeramente fuera de la franja de error, con errores algo elevados por exceso y por defecto para los métodos de CD y AD, respectivamente. La explicación posible quizás radique en una compactación no uniforme que, a pesar de dar una densidad equivalente al del resto de las muestras, dejó a las capas superficiales con baja densidad, lo cual produjo una menor intensidad para los picos del Fe y el Ni por un problema de defocalización, al penetrar en mayor medida el haz de Rayos-X. Este efecto se verifica , en mayor proporción para el Fe, en valores de I/R dados en la TABLA III.

CONCLUSIONES

La aplicación de los métodos de Comparación Directa y Absorción Diferenciada, para la medición de los porcentajes en peso de Ni en muestras de polvo de Fe y Ni, puede ser considerada como muy satisfactoria,

aún con el rápido procedimiento de medición empleado. Sin embargo, si se desea trabajar con un error menor al 10% en la medición de porcentajes menores al 5%, es aconsejable el uso del procedimiento de medición de intensidades paso a paso. Como ya fue mencionado estas conclusiones pueden extenderse a sustancias que tengan similares poderes difractantes a los del Ni y Fe y cuyos factores de absorción no difieran demasiado entre sí.

Ambos métodos pueden ser considerados equivalentes y la aplicación de uno u otro dependerá del análisis de cada caso particular.

BIBLIOGRAFIA

H. Klug, L. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures", J. Wiley & Sons, New York, 1974.