CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS POLICRISTALINAS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X CON DETECTORES BIDIMENSIONALES

A.B. RODRIGUEZ-NAVARRO

Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 18002 Granada, SPAIN. E-mail: anava@ugr.es.

RESUMEN

Los patrones de difracción bidimensionales (p. ej., registrados en una película fotográfica, detector CCD) contienen información no solo de la composición mineralógica de la muestra sino de sus características microtexturales (tamaño de grano, orientación de los cristales, mosaicidad, etc.). Para recoger estos patrones se necesita un difractómetro equipado con un detector bidimensional en lugar de uno puntual. Este tipo de difractómetros permiten registrar el patrón de difracción completo en un tiempo muy corto (unas decenas de segundos), incluso para muestras muy pequeñas, con lo que se reduce considerable el tiempo de los análisis. En este trabajo se describe esta técnica y su aplicación para el estudio de las variaciones composicionales y de las características microtexturales de materiales policristalinos complejos a nivel submilimétrico. Asimismo, se describe un programa informático, XRD2DScan, especialmente diseñado para el análisis de estos patrones y que permita la rápida extracción de la información contenida en estos

INTRODUCTION

Los detectores bidimensionales o areales de rayos X (p.ej., de tipo «image plate», CCD) se empezaron a utilizar en cristalografía de proteínas y posteriormente su uso se extendió para el análisis estructural de pequeñas moléculas y difracción de polvo. Esta tecnología es especialmente útil para la caracterización de materiales policristalinos ya que permite medir de una sola vez su patrón de difracción. Además de la consiguiente reducción en el tiempo de medida, los patrones de difracción bidimensionales contienen mucha más información que los patrones lineales (diagramas de intensidad versus ángulo 20) registrados con difractómetros de polvo convencionales. Por ejemplo, la aparición de anillos continuos o discretos así como la variación de la intensidad a lo largo de los anillos de Debye proporciona información de la microstructura de la muestra: tamaño de grano, orientación preferencial, mosaicidad, etc. Estas características nos pueden ayudar a diferenciar fases minerales presentes en la muestra que mediante análisis convencionales no seria posible distinguirlas o sería más difícil. Adicionalmente, estos patrones bidimensionales se pueden convertir en patrones lineales convencionales (p.ej., barridos θ -2 θ), que se pueden utilizar subsiguientemente para análisis rutinarios de identificación de fases minerales, cristalinidad o para análisis más sofisticados usando el método de Rietveld.

Sin embargo, para analizar y extraer la información contenida en estos patrones bidimensionales (2D) hay que usar programas informáticos especializados y en algunos casos desarrollar nuevos para análisis más sofisticados. Nosotros hemos desarrollado un programa informático, XRD2DScan, para el sistema operativo Windows, que permite analizar la información contenida en el patrón de difracción 2D de una manera muy eficiente (ver Figura 1). En este trabajo se describe su uso y la del método de difracción de rayos X 2D para estudiar las variaciones composicionales y las características microtexturales (a nivel submilimétrico) de muestras policristalinas complejas (p.ej., materiales arqueológicos y biomateriales).

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales analizados y que se describen en este trabajo fueron: a) una espada romana de hierro; b) conchas de diferentes especies de bivalvos (p.ej., ostrea edulis, atrina pectinata). En el caso de la espada, se preparo una sección para estudiar la variación de su composición mineralógica debido a la oxidación. En las muestras de bivalvos se analizó la superficie interna de la capa prismática para ver la evolución del tamaño y orientación de los cristales de calcita que la forman. Ambos tipos de muestras, se analizaron mediante difracción de rayos X en diferentes puntos a lo largo de una línea (cada 0.5 mm). Para los análisis mediante difracción de rayos X se utilizó un difractómetro de cristal único equipado con un detector areal (Bruker D8 SMART APEX, Alemania) y las siguientes condiciones: Mo Ka, 50 KV y 30 mA, un colimador de 0.5 mm de diámetro y un tiempo de exposición de 20 segundos.

Para analizar los datos se utilizó el programa *XRD2DScan*. Para determinar la composición mineral se utilizó el barrido θ -2 θ calculado, a partir del cual se midieron los espaciados asociados a las reflexiones y el listado se utilizó para identificar los minerales presentes en cada punto de la muestra analizado. Para determinar el tamaño, y orientación



Figura 1: Interface del programa informatico XRD2Dscan, en la que se muestra el patrón bidimensional de difracción de una muestra y la variación de la intensidad según el ángulo 2 θ , o según el ángulo c a lo largo una anillo de Debye para un ángulo 2 θ fijo.

de los cristales, se utilizaron barridos según el ángulo Psi, para angulos 20 fijos correspondientes a los principales reflexiones del mineral analizado. A partir de la variación de la intensidad a lo largo de un anillo de Debye se determino los tamaños de grano y orientaciones según se describe en detalle en otras publicaciones (Checa et al., 2005; Rodríguez-Navarro et al., 2006).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se ilustra la Influencia de las características microtexturales de una muestra en el patrón de difracción bidimensional generado. La capa prismática de las conchas de ostrea *edulis* hacia el borde está formada por cristales de calcita completamente desorientados y de muy pequeño tamaño (10 µm). Por el contrario, hacia el interior conforme aumenta en espesor la capa, los cristales se orientan y producen un patrón de difracción formado por arcos en vez de anillos (Figura 2a y b). La capa prismática de las conchas de atrina pectinata está formada por cristales de calcita preferentemente orientados y de tamaño más grande (50 μm). El mayor tamaño de los cristales y la orientación preferencial de estos, hace que se produzca un patrón de difracción formado anillos discontinuos formados por reflexiones de cristales individuales que a su vez están agrupados por el efecto

de la orientación. En la figura 2d, se muestra el patrón de difracción de la espada romana. Nótese que el hierro, sin alterar, debido a su mayor tamaño de grano produce anillos discontinuos con reflexiones intensas y aisladas. En cambio, la goetita y magnetita producto de la oxidación del material original producen anillos continuos debido a su menor tamaño de grano. Por tanto, las diferentes características microtexturales de los minerales presentes en una muestra hacen que aparezcan anillos de difracción con diferente apariencia, lo cual ayuda a diferenciar las fases minerales presentes.

CONCLUSIONES

El uso de difractómetros con detectores bidimensionales tiene numerosas ventajas para el análisis de muestras policristalinas. Además de la consiguiente reducción en el tiempo de análisis, los patrones de difracción bidimensionales contienen información no solo de la composición mineralógica de la muestra sino de sus características microtexturales (tamaño de grano, orientación de los cristales, mosaicidad, etc.) de la muestra. La gran sensibilidad de este tipo de detectores y el pequeño tamaño de haz de rayos X utilizado hace a estos equipos especialmente apropiados para microanálisis de muestras heterogéneas.



(en prensa).

Figura 2: a) Ostrea edulis (*capa prismática; cerca del borde*), *b*) Ostrea edulis (*capa prismática; hacia el interior*), *c*) Atrina pectinata (*capa prismatica*), *d*) espada romana (*cerca del borde*).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación a través del Programa Ramón y Cajal y del proyecto REN2003-07375 (MCyT). También agradecemos la ayuda prestada por Dr. José Romero Garzón durante los experimentos de rayos X y a Antonio Checa González y Francisco J. Estaban Delgado por proporcionar las muestras de bivalvos estudiadas.

REFERENCIAS

- Checa, A., Rodríguez-Navarro, A.B., Esteban-Delgado, F.J. (2005) Biomaterials 26: 6404-6414.
- Rodriguez-Navarro, A.B., Alvarez-Lloret, P., Ortega-Huertas, M., Rodriguez-Gallego, M. (2006) Journal of the American Ceramics Society (en prensa).