

Título del estudio:

Análisis cuantitativo mineralógico, incluyendo la componente amorfa. Método Rietveld con patrón interno

Palabras clave:

Difracción de polvo cristalino, Rietveld, patrón interno, cuantificación de amorfos, análisis de minerales, cemento, método RIR, Hanawalt

Test realizado por:

Unidad de RayosX

1.	<i>INTRODUCCIÓN: DIFRACCIÓN DE POLVO CRISTALINO</i>	3
2.	<i>OBJECTIVO.....</i>	3
3.	<i>MATERIALES, MÉTODOS</i>	3
3.1.	Test Item	3
3.2.	Metodología, instrumentación	4
4.	<i>RESULTADOS.....</i>	4
4.1.	Determinación de fases cristalinas.....	4
4.2.	Determinación semicuantitativa	5
4.3.	Análisis RIETVELD	7
5.	<i>STATEMENT OF OWNERSHIP.....</i>	8

1. INTRODUCCIÓN: DIFRACCIÓN DE POLVO CRISTALINO

La difracción de rayos X¹ es una de las técnicas más ampliamente usadas en el estudio de la materia sólida, aunque también encuentra aplicaciones en análisis de estados desordenados. Constituye una metodología veterana, aunque no para de renovarse continuamente. Sus orígenes se remontan a principios del siglo XX (Laue, 1912, W.H. Bragg y W.L. Bragg, 1915), quienes diseñaron experiencias de difracción y reflexión de rayos X por materia cristalina que permitieron mostrar la naturaleza electromagnética de esta radiación.

En la actualidad, la difracción de rayos X tienen muchas aplicaciones en el estudio de la materia sólida: Unas veces a partir de mezclas de polvo mono² o policristalinas³ y otras a partir de cristales con menos de un milímetro de diámetro, pueden realizarse estudios no destructivos de diversos tipos:

- Análisis cualitativo
- Análisis cuantitativo
- Análisis microtextural
- Tamaño de cristalito= mosaico= dominio coherente (Cristalinidad)
- Deformación no homogénea (strain)
- Tensores de dilatación térmica(termodifracción)
- Cambios de fase (reacciones en estado sólido, procesos secuenciales)
- Análisis estructural (Posiciones atómicas, oscilaciones atómicas de carácter térmico, desorden posicional, etc.)

El análisis por difracción de rayos X se utiliza sobre cualquier material sólido. Es ampliamente utilizado en materiales inorgánicos, superconductores, orgánicos, cementos, minerales, materiales corrosivos, metales y aleaciones, polímeros, detergentes, pigmentos, materiales forenses, productos farmacéuticos, zeolitas, cerámicas, explosivos...

2. OBJECTIVO

El objetivo de este estudio es realizar una determinación **cualitativa, semicuantitativa y cuantitativa** de las fases cristalinas presentes en la muestra, mediante los procedimientos HANAWALT⁴, RIR⁵ y RIETVELD⁶ utilizando datos de difracción de muestras en polvo cristalino. Debido a que cada una de las tres determinaciones se realizará mediante procedimientos diferentes, es importante destacar, como se hará al final del estudio, las limitaciones-inceridumbres de cada una de ellas.

3. MATERIALES, MÉTODOS

3.1. Test Item

Aspecto: Muestra en estado sólido y de aspecto granular, con un tamaño de grano adecuado como para proceder con el montaje y medición de la muestra, sin que necesite ningún proceso de manipulación de la misma por parte de los técnicos de la Unidad.

Condiciones de almacenaje: temperatura ambiente, protegidas con viales suministrados por el solicitante.

Cuidados de manipulación: medidas de protección: guantes de látex, gafas de protección y mascarilla de protección contra polvo.

¹ <http://en.wikipedia.org/wiki/Diffraction>

² http://en.wikipedia.org/wiki/Single_crystal

³ http://en.wikipedia.org/wiki/Powder_diffraction

⁴ http://en.wikipedia.org/wiki/Powder_diffraction#Phase_identification

⁵ http://www.icdd.com/resources/axa/vol42/V42_33.pdf

⁶ http://en.wikipedia.org/wiki/Rietveld_refinement

3.2. Metodología, instrumentación

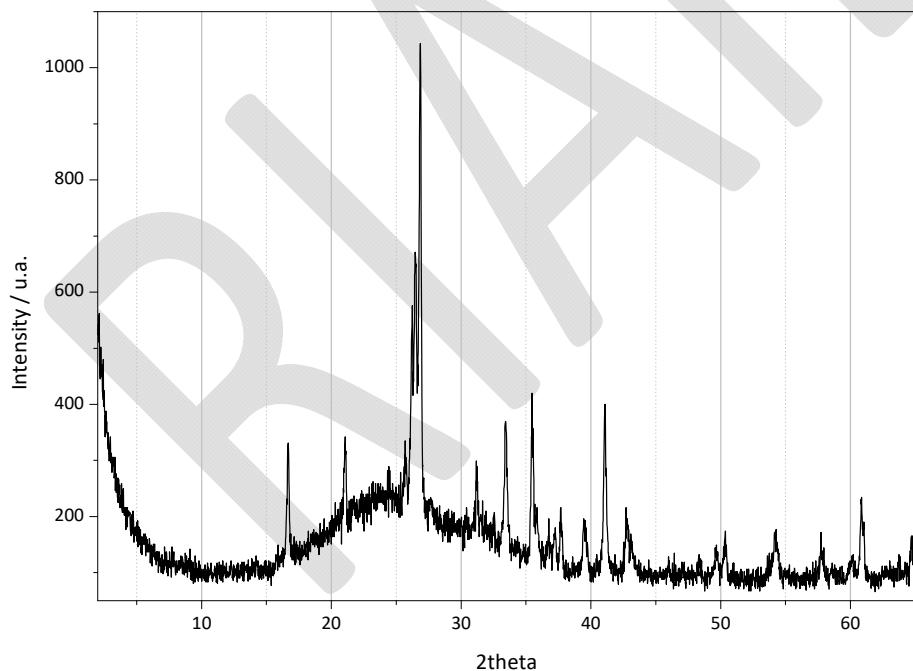
La Unidad de RX desarrolla su actividad en base a un Sistema de Gestión de Calidad certificado por la Norma ISO 9001:2015 en lo que respecta a la recepción, gestión de muestras y análisis por las técnicas de Monocristal, Polvo cristalino y Fluorescencia de RX.

Las medidas de difracción de polvo cristalino fueron hechas por un difractómetro tipo Philips, manejado con una unidad de control tipo "PW1710", un goniómetro vertical tipo "PW1820/00" y un generador tipo "Enraf Nonius FR590" operando a 40Kv y 30mA. Los Rayos X se obtuvieron de un tubo sellado de Cu y la radiación fue monocromatizada con un monocromador de grafito ($\lambda(K\alpha 1)=1.5406\text{\AA}$). Los difractogramas fueron obtenidos en el rango angular de $2<2\theta<65$ con un paso de 0.02° a 5s por paso. Las muestras fueron giradas durante la medida para obtener los perfiles de pico más óptimos para el análisis, así como para minimizar el efecto de la orientación preferente. Las muestras en estado de polvo cristalino fueron depositadas en una base de un cristal orientado para evitar el ruido de fondo (scattering) ocasionado por un soporte tipo vítreo. En la muestra se ha incluido un patrón interno de Si cúbico para determinar las composiciones absolutas de las fases cristalinas con respecto a las amorfas.

Para el procedimiento de identificación de fases se ha utilizado la metodología HANAWALT que se incluye en el software "EVA Application 7, 0, 0, 1 SOCABIM Copyright © SOCABIM 1996-2001"; para el análisis semicuantitativo se ha utilizado la metodología RIR con el programa "Match! Copyright © 2003-2010 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany⁷" y el análisis RIETVELD final con el programa "Maud - Materials Analysis Using Diffraction, version: 2.24 (3 May 2010), Copyright (c) 1997-2010 Luca Lutterotti All Rights Reserved⁸", utilizando el método del patrón interno.

4. RESULTADOS

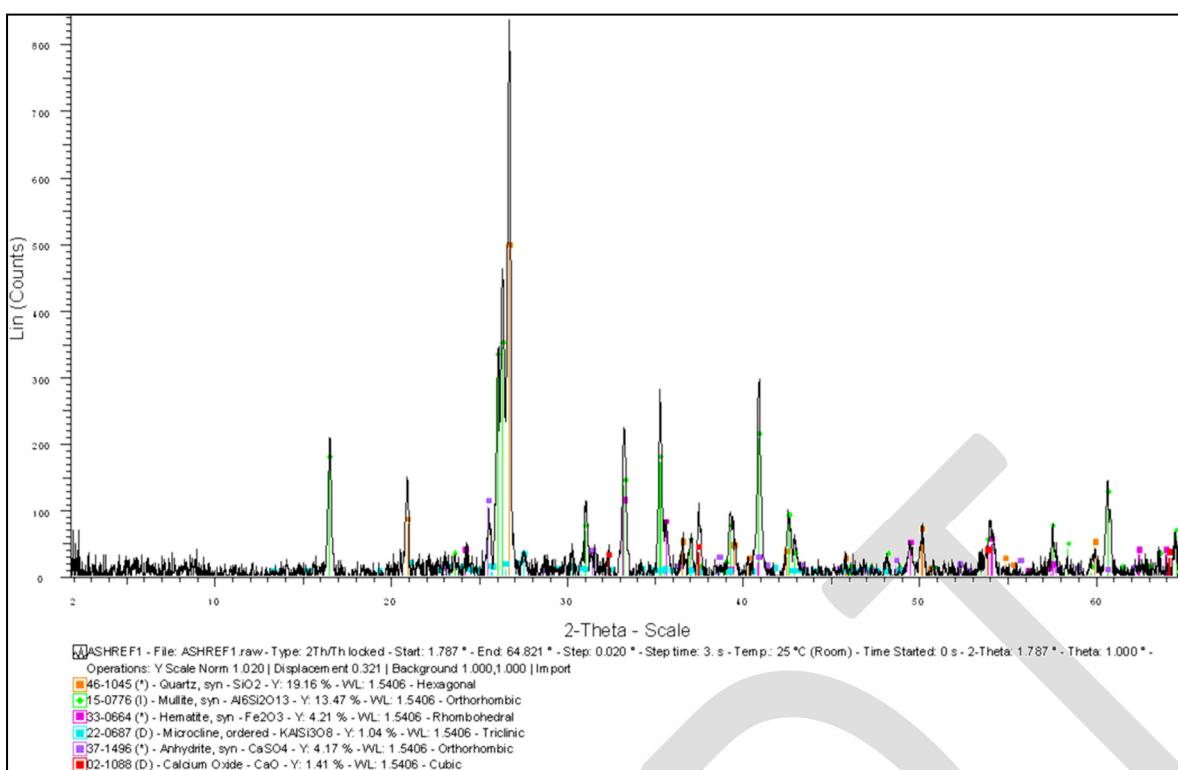
4.1. Determinación de fases cristalinas



Diffractograma experimental de la muestra a analizar tal y como sale del difractómetro.

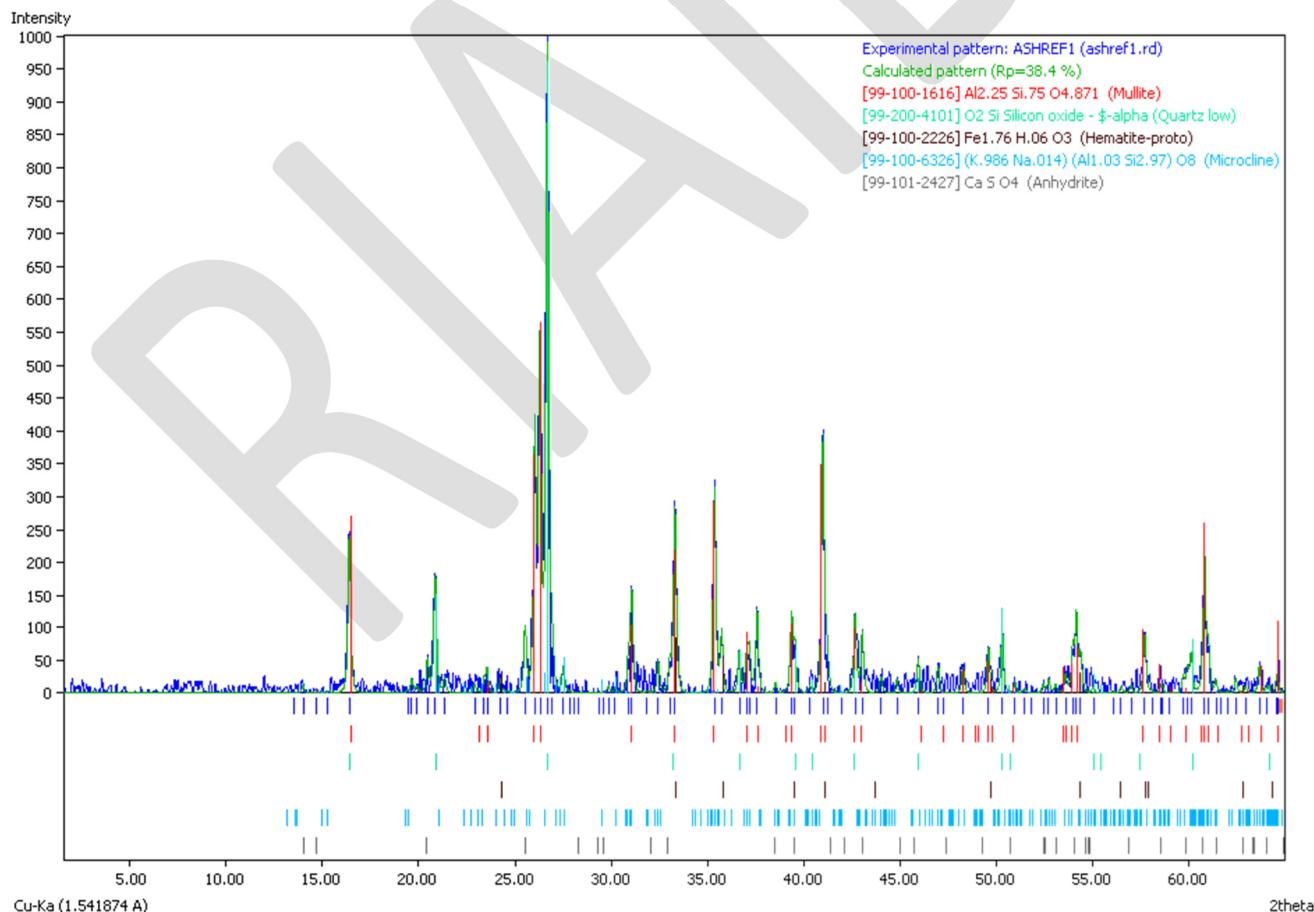
⁷ <http://www.crystalimpact.com/match/Default.htm>

⁸ <http://www.ing.unitn.it/~maud/>

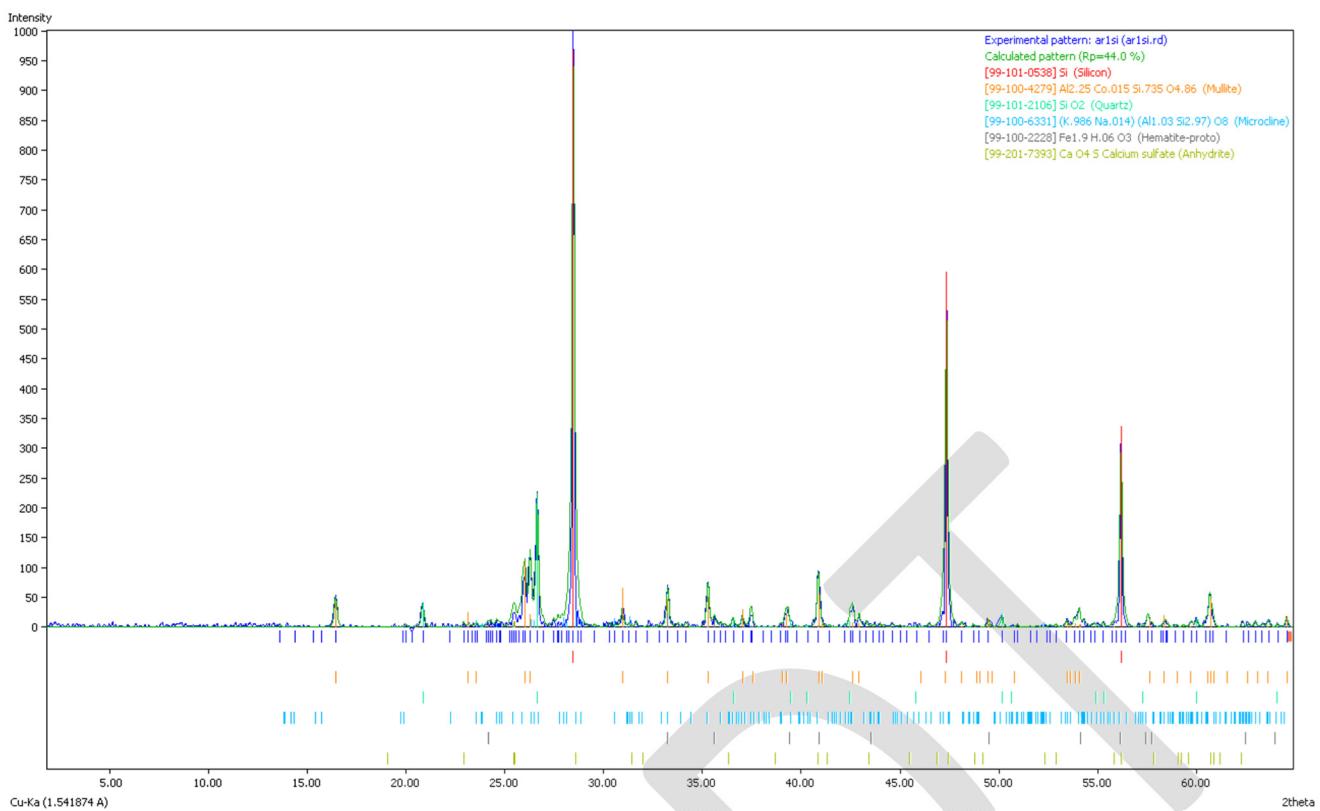


Diffractograma incluyendo las fases minerales posibles donde el fondo ha sido eliminado. En este diffractograma no se incluye el patrón interno para facilitar la visualización de las fases presentes. Las fases minerales encontradas tienen que ser corroboradas/pormenorizadas en análisis posteriores.

4.2. Determinación semicuantitativa



Semicuantitativo de la muestra sin el patrón interno (Si)



Análisis semicuantitativo de la muestra Incluyendo el patrón interno (Si).

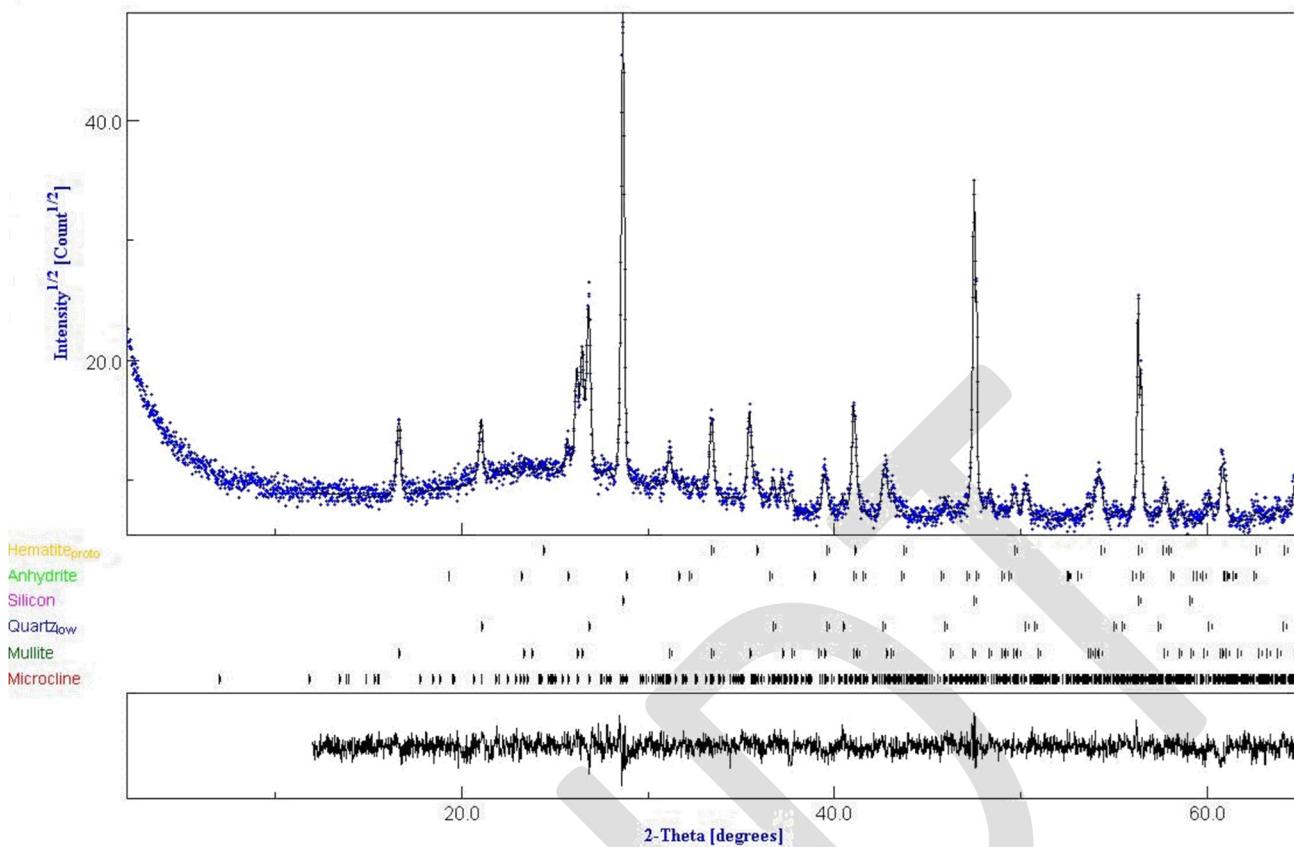
Tabla del análisis semicuantitativo para la muestra incluyendo el patrón interno (Si):

Entry	Formula	Name	Wt. (%)	FoM	Ident
99-101-0538	Si	(Silicon)	45.7	0.8796	A
99-100-4279	Al2.25 Co.015 Si.735 O4.86	(Mullite)	29.4	0.7752	B
99-101-2106	Si O2	(Quartz)	10.9	0.8053	C
99-100-6331	(K.986 Na.014) (Al1.03 Si2.97) O8	(Microcline)	10.6	0.7259	D
99-100-2228	Fe1.9 H.06 O3	(Hematite-proto)	2.1	0.6328	E
99-201-7393	Ca O4 S	(Anhydrite)	1.4	0.5841	F

En esta Fase del cálculo ya podemos diferenciar algunas de las incertidumbres presentadas en la identificación de fases ya que el semicuantitativo utiliza para evaluar la “calidad” de las fases encontradas, el FOM (en la tabla) que se determina en función no sólo de las posiciones de los picos sino de las intensidades relativas de algunos de los picos principales de cada una de las fases. De esta manera, las fases “Hematite” y “Anhydrite”, parecen ser fases muy minoritarias.

4.3.

Análisis RIETVELD



Captura de pantalla después del último ciclo de refinamiento. Téngase en cuenta que el rango inicial (hasta 10°) no se ha incluido en el refinamiento, por no presentar picos significativos de las fases analizadas.

Tabla del resultado del análisis cuantitativo (muestra con el patrón interno):

Phase_Name	Vol. (%)	error(%)	Wt. (%)	error(%)	Size(Angstrom)	Microstrain
Microcline	16.38	0.98	13.51	0.81	1013.68	6.04E-4
Mullite	35.67	0.60	40.17	0.68	1135.36	1.71E-4
Quartz_low	8.32	0.16	11.72	0.23	1001.66	1.28E-6
Silicon	38.18	0.44	32.34	0.38	9430.12	2.86E-4
Anhydrite	0.53	0.14	0.57	0.15	1000.0	8.0E-4
Hematite_proto	0.90	0.07	1.67	0.14	1000.0	8.0E-4

Donde se incluyen os valores de los porcentajes en volumen y en peso, así como un análisis microestructural simple, describiendo cómo de grandes o pequeños son los dominios cristalinos que configuran as diferentes fases. De esta manera obtenemos los valores “size” e “microstrain” que determinan las tensiones de red y el radio promedio de los cristales de las diferentes fases⁹. Los valores de los parámetros microestructurales no pudieron ser refinados para las fases minoritarias. También se destacan los valores obtenidos para el patrón interno.

Determinación de los parámetros de calidad del ajuste RIETVELD:

Rwp: 0.12

Rp: 0.09

Rwpb (no background): 0.11

⁹ Warren, B. E., and Averbach, B., L., 1949, J. Appl. Phys., 20, pp 885-886

Rpb (no background): 0.09

Peso de muestra analito: 0.505gr

Peso de Patrón interno (Si): 0.055gr

$$Wt(\%)real\ de\ Si=100*0.055/(0.505+0.055)=9.82\%$$

Del cálculo RIETVELD hemos obtenido un 32.34% (sólo incluyendo las fases cristalinas), por lo que recalculando:

Tabla del resultado del cuantitativo (incluyendo el patrón interno Si, con la corrección de la proporción de amorfado)

Phase_Name	Wt.(%)fases cristalinas	Wt.(%)fases TOTALES	Size(Angstrom)	Microstrain
Microcline	13.51	4.10	1013.68	6.04E-4
Mullite	40.17	12.20	1135.36	1.71E-4
Quartz_low	11.72	3.55	1001.66	1.28E-6
Silicon	32.34	9.82	9430.12	2.86E-4
Anhydrite	0.57	0.17	1000.0	8.0E-4
Hematite_proto	1.67	0.51	1000.0	8.0E-4

Por tanto el porcentaje de fase amorfa amorfa (*en la muestra original sin incluir el Si*) es: 100-(4.55+13.52+3.93+0.19+0.56)=**77.25%**

Destacando que mediante la técnica de difracción de Rx no se puede saber qué es lo que compone dicha fase amorfa.

5. STATEMENT OF OWNERSHIP

Este informe contiene un estudio realizado por "Unidade de Raios X" en la "Universidade de Santiago de Compostela", en nombre del sponsor XXXXXXXXXXXXXXXXX.

Todos los resultados e interpretaciones son propiedad del patrocinador. Bajo ninguna circunstancia se mencionará a cualquier dato sin conocimiento del patrocinador. Las muestras serán devueltas al propietario.

A. ANEXO I (PARÁMETROS CRISTALOGRÁFICOS RESULTANTES DE LOS AJUSTES DE LAS FASES)

Silicon

```
_chemical_formula_sum Si
_symmetry_cell_setting cubic
_symmetry_space_group_name_H-M Fd-3m:1
_cell_length_a 5.4356(2)
_cell_length_b 5.4355817
_cell_length_c 5.4355817
_cell_angle_alpha 90.000
_cell_angle_beta 90.000
_cell_angle_gamma 90.000
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_calc_flag
si Si 1.00000 0 0 0 1.9 .
```

Quartz_low

```
_chemical_formula_sum 'O2 Si'
_symmetry_cell_setting trigonal
_symmetry_space_group_name_H-M P3221
_cell_length_a 4.921797
_cell_length_b 4.921797
_cell_length_c 5.4202886
_cell_angle_alpha 90.000
_cell_angle_beta 90.000
_cell_angle_gamma 120.000
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_calc_flag
si Si 1.00000 0.46306077 -0.05592448 0.01716437 1.9 .
o O 1.00000 0.37523296 0.17142278 0.13863909 1.9 .
```

Mullite

```
_chemical_formula_sum 'Al2.25 Si.75 O4.871'
_symmetry_cell_setting orthorhombic
_symmetry_space_group_name_H-M Pbam
_cell_length_a 7.5658(9)
_cell_length_b 7.7005(9)
_cell_length_c 2.889(3)
_cell_angle_alpha 90.000
_cell_angle_beta 90.000
```

_cell_angle_gamma 90.000
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_calc_flag
al Al 1.00000 0 0 0 1.9 .
al Al 0.52500 0.13410825 0.34080243 0.500 1.9 .
si Si 0.34200 0.13410825 0.34080243 0.500 1.9 .
al Al 0.10000 0.30596808 0.20979023 0.500 1.9 .
si Si 0.03300 0.30596808 0.20979023 0.500 1.9 .
o O 1.00000 0.35391635 0.40829712 0.500 1.9 .
o O 0.47490 0.500 0 0.500 1.9 .
o O 0.19800 0.5 0 0.500 1.9 .
o O 1.00000 0.12913728 0.21816294 0 1.9 .

Microcline

_chemical_formula_sum '(K.986 Na.014) (Al1.03 Si2.97) O8'
_symmetry_cell_setting triclinic
_symmetry_space_group_name_H-M P-1
_cell_length_a 8.628(5)
_cell_length_b 13.068(7)
_cell_length_c 7.309(4)
_cell_angle_alpha 91.37(5)
_cell_angle_beta 117.74(5)
_cell_angle_gamma 87.36(5)

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_calc_flag
k K 0.98580 0.3834309 5.5736386E-20 0.17195539 1.9(1) .
na Na 0.01400 0.3834309 5.5736386E-20 0.17195539 1.9 .
al Al 0.94390 0.07244482 0.25755972 0.31833673 1.9 .
si Si 0.05600 0.07244482 0.25755972 0.31833673 1.9 .
al Al 0.06800 0.0382542 0.78042936 0.16273555 1.9 .
si Si 0.93200 0.0382542 0.78042936 0.16273555 1.9 .
al Al 0.00880 0.7305664 6.3206287E-19 0.35835594 1.9 .
si Si 0.99090 0.7305664 6.3206287E-19 0.35835594 1.9 .
al Al 0.00880 0.87290937 0.8934906 0.44210014 1.9 .
si Si 0.99090 0.87290937 0.8934906 0.44210014 1.9 .
o O 1.00000 -0.016152387 0.11263141 2.6561239E-18 1.9 .
o O 1.00000 0.7725428 -1.0074889E-19 4.6752614E-16 1.9 .
o O 1.00000 0.9995606 0.14913109 0.1408599 1.9 .
o O 1.00000 0.9386885 0.83800095 0.23398575 1.9 .
o O 1.00000 6.4312267E-18 0.38655305 0.336734 1.9 .
o O 1.00000 0.07133697 0.69401765 0.45677555 1.9 .

h H 1.00000 -1.0586297E-18 -0.61907303 9.725353E-18 1.9 .
h H 1.00000 -3.5717766 2.8698049E-12 2.6240351 1.9 .
ka K 0.9858 0.8003326 0.5190539 0.11449284 1.9 .
naa Na 0.014 0.8003326 0.5190539 0.11449284 1.9 .
ala Al 0.9439 0.44909126 0.67712754 0.17256722 1.9 .
sia Si 0.056 0.44909126 0.67712754 0.17256722 1.9 .
ala Al 0.068 0.54942876 1.2944 0.24153677 1.9 .
sia Si 0.932 0.54942876 1.2944 0.24153677 1.9 .
ala Al 0.0088 1.1320758 0.5369426 0.24634278 1.9 .
sia Si 0.9909 1.1320758 0.5369426 0.24634278 1.9 .
ala Al 0.0088 1.2086941 1.3439847 0.47078356 1.9 .
sia Si 0.9909 1.2086941 1.3439847 0.47078356 1.9 .
oa O 1.0 0.54769444 0.5525308 -0.23298395 1.9 .
oa O 1.0 0.86788666 0.4345168 0.6453644 1.9 .
oa O 1.0 1.2483801 0.6209947 0.07726061 1.9 .
oa O 1.0 1.3932477 1.3009223 5.783918E-17 1.9 .
oa O 1.0 0.34362206 0.8093289 0.43941447 1.9 .
oa O 1.0 0.4447435 1.2072058 0.2611365 1.9 .
ha H 1.0 -1.9139044 1.6683376 2.0743433E-17 1.9 .
ha H 1.0 -1.9139044 1.6683376 2.0743433E-17 1.9 .

Hematite_proto

_chemical_formula_sum 'Fe1.9 H.06 O3'
_symmetry_cell_setting trigonal
_symmetry_space_group_name_H-M R-3c:H
_cell_length_a 5.0410
_cell_length_b 5.0410
_cell_length_c 13.7251
_cell_angle_alpha 90.000
_cell_angle_beta 90.000
_cell_angle_gamma 120.000

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_calc_flag
fe Fe 0.94990 0 0 0.355 1.9 .
h H 0.01000 -0.117 0.324 -0.143 1.9 .
o O 1.00000 0.313 0 0.250 1.9 .

Anhydrite

_chemical_formula_sum 'Ca O4 S'
_symmetry_cell_setting orthorhombic
_symmetry_space_group_name_H-M Amma:cab
_cell_formula_units_Z 4
_refine_ls_d_res_low 0
_refine_ls_d_res_high 5000
_reflns_d_resolution_low 0.3
_reflns_d_resolution_high 50
_cell_length_a 6.9910

_cell_length_b 6.9960
_cell_length_c 6.2380
_cell_angle_alpha 90.000
_cell_angle_beta 90.000
_cell_angle_gamma 90.000

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_calc_flag
ca Ca 1.00000 0.750 0 0.346 1.9 .
s S 1.00000 0.250 0 0.155 1.9 .
o O 1.00000 0.250 0.171 0.015 1.9 .
o O 1.00000 0.080 0 0.298 1.9 .