Análisis cuantitativo de cuarzo-alfa en mezclas de cemento portland anhidro y calcita sintética por difracción de rayos X con equipo Philips PW-1700

J. L. SAGRERA-MORENO, Dr. en Ciencias Químicas y Lcdo. en Ciencias de la Información (IETCC/CSIC)

RESUMEN

En el presente artículo se explican los pasos necesarios para realizar un análisis cuantitativo de cuarzo-alfa aplicando la técnica de difracción de rayos X en mezclas artificiales de cemento portland anhidro y calcita sintética, cuyos contenidos son conocidos.

SUMMARY

In this article there are explained the necessary steps to make up a quantitative analysis of alpha-quartz applying the technique of rays X diffraction, in artificial mixtures of anhydrous portland cement and synthetic calcite, which contents are known.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se han preparado tres muestras, denominadas M2, M2MAS1 y M2MAS2 cuya composición es la siguiente:

M2 = 5 g cemento + 2,5 g calcita +2,5 g alfa-SiO_2

M2MAS1 = 5 g cemento + 2,5 g calcita +3,5 g alfa-SiO_2

M2MAS2 = 5 g cemento + 2,5 g calcita +4,5 g alfa-SiO_2

por tanto las concentraciones de alfa-SiO_2 en cada muestra son las siguientes:

M2 ..... 25,0 %

M2MAS1 ..... 31,8 %

M2MAS2 ..... 37,5 %

En los compuestos de cada muestra, tanto el cemento como la calcita, fueron desecados a 105° C durante 24 horas habiéndose previamente porfirizado la calcita en mortero de ágata.

Los tres compuestos de cada muestra fueron homogeneizados mediante un molino vibratorio marca SPECAMILL tipo 6.000 de la firma SPECAC (Londres) durante 15 minutos, utilizando un recipiente de CELOTEX cilíndrico, de 47 mm de altura y 13 mm de diámetro interior, cuyas bases fueron cerradas mediante sendos tapones de goma virgen, impidiendo la salida y consiguiente pérdida de muestra.

Las primeras pruebas se hicieron utilizando un recipiente de vidrio que presentó grietas a causa

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

de la vibración. También se hicieron pruebas utilizando tubo de plástico fino, obteniéndose igual resultado.

Para la homogeneización de las muestras se introdujeron, en el recipiente de CELOTEX, tres bolas de acero de 8 mm de diámetro. La determinación de la amplitud de la vibración se realizó experimentalmente, fijándose cuando se consigue que sea máxima.

Las muestras, una vez preparadas, se prensaron en una máquina HERZOG (modelo HDIFP 1982) utilizando los portamuestras que tiene el equipo de difracción de rayos X y siguiendo la normativa especificada en (1). El efecto de prensado de la muestra en polvo evita su posible destrucción cuando, al ser analizada en el equipo, se utiliza el sistema giratorio de muestras, factor éste que proporciona una integración de la superficie barrida por el haz de rayos X y, por tanto, una mejor representación de la muestra analizada.

COMPOSICION DEL EQUIPO UTILIZADO

Se ha empleado un equipo automático de difracción de rayos X, marca Philips, compuesto de las siguientes unidades:

— Generador de alta tensión de 4 kW, PW-1730.

— Rendija automática de divergencia, PW-1386/50.

— Monocromador de grafito, PW-1743/00.

— Portamuestras automático para 42 muestras, PW-1780.

— Unidad de refrigeración automática, DM-6000.

— Software analítico Philips APD-1700 (V.S.2.0).

— Miniordenador DIGITAL, modelo PDP 11/24 de 256 Kbytes.

— Teleimpresora DIGITAL, modelo LA-120.

— Terminal gráfico Hewlett-Packard, modelo 2648-A.

— Impresora gráfica Hewlett-Packard, modelo 2631-G.

— Prensa semiautomática Herzog, modelo HDIFP.

— Portamuestras modificados por el IETcc (diámetro = 20 milímetros).

CONDICIONES DE TRABAJO

Las condiciones instrumentales utilizadas son las siguientes:

— Generador trabajando a 40 kV y 50 mA.

— Tubo con ánodo de cobre.

— Avance del paso de goniómetro 0,020°.

— Tiempo de recuento en cada paso 0,80 segundos.

— Rango del registro desde $2\theta = 15°$ a $2\theta = 25°$.

— Monocromador de grafito (elimina lineas K-beta).

(1) SAGRERA-MORENO, J. L. (1985): Preparación de muestras para análisis por difracción de rayos X con el equipo Philips PW-1700. Materiales de Construcción. Vol. 34, n.º 195, julio/agosto/septiembre 1984.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

— Rendija automática de divergencia.

— Condiciones de la discriminación por altura de impulsos, niveles máximo = 70 V, mínimo = 35 V.

— Velocidad del registrador = 20.

— Número de cuentas máximo dentro de escala de papel 2E3 =2.000 cuentas.

— Constante de tiempo automática (S).

ELECCION DE LA REFLEXION DEL CUARZO-ALFA

Realizado un registro en las proximidades del pico, con valor $2\theta = 20{,}9°$, se comprobó que los compuestos cristalinos de la muestra no presentaban ninguna reflexión en dicho lugar; por tanto, se tomó esta reflexión para el cálculo de la concentración de cuarzo-alfa en las muestras estudiadas (figura 1).

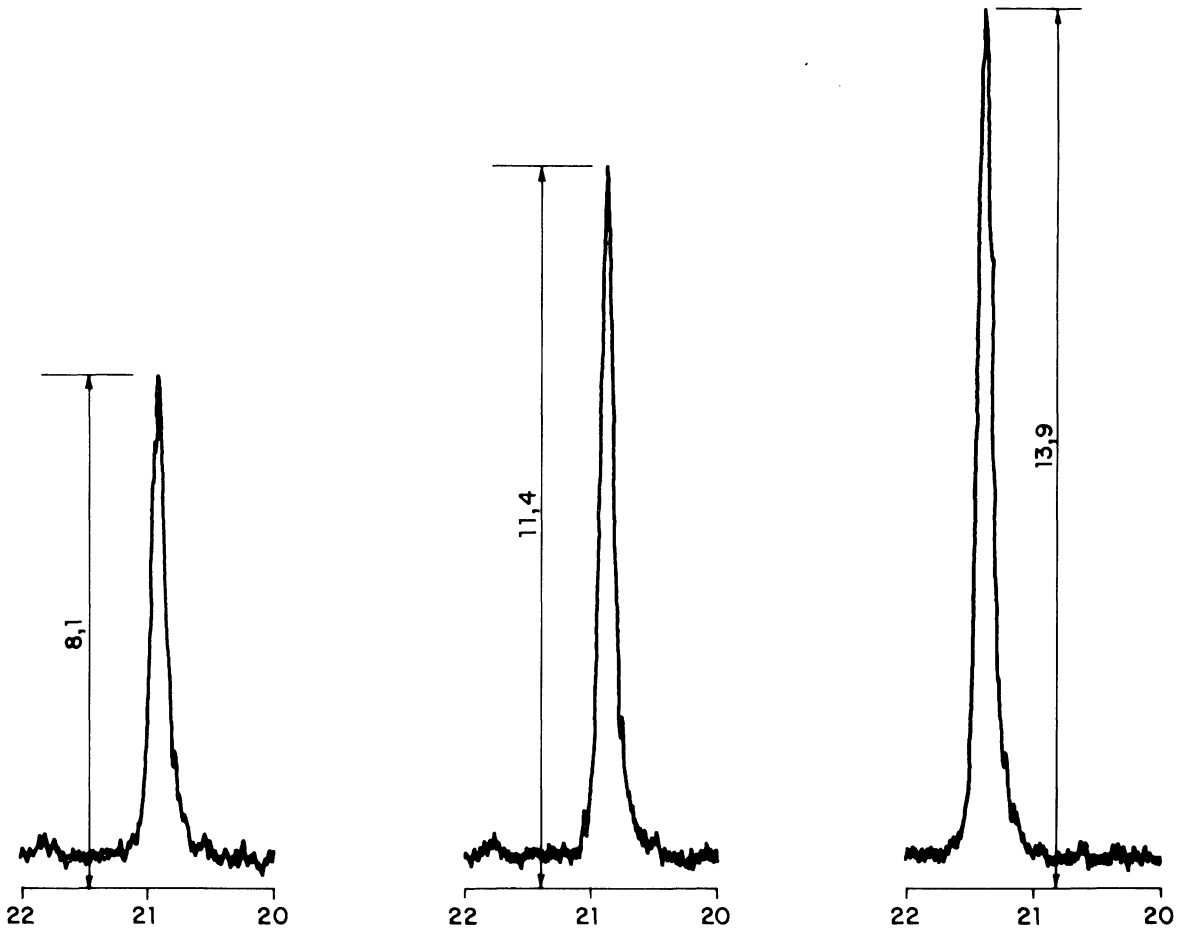

Fig. 1.

RESULTADOS OBTENIDOS

En el listado de picos (LISTING OF PEAKS) de cada una de las muestras figuran, además de las condiciones instrumentales utilizadas, los picos o valores del ángulo 2θ, donde se producen las reflexiones del compuesto o compuestos cristalinos de la muestra analizada.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Muestras	Angulos de reflexión en 2θ
M2	15,6100 - 20,9175 - 21,800 - 23,0625 - 24,4175
M2MAS1	20,8775 - 23,0725 - 24,3500
M2MAS2	20,9175 - 23,0775 - 24,4250

Los valores correspondientes al cuarzo-alfa son para cada muestra:

M2 20,9175

M2MAS1 20,8775

M2MAS2 20,9175

Las pequeñas diferencias en los valores de 2θ para las reflexiones del cuarzo-alfa, en cada muestra, son debidas a la suma de error en preparación de muestra y error mecánico del goniómetro del equipo.

Tomando en cada uno de los listados de picos, correspondientes a las muestras registradas, los valores de cuentas en el pico y en el fondo (Peack y Backg), y efectuando la resta entre uno y otro, obtenemos el valor de cuentas netas obtenidas en los valores correspondientes al pico del cuarzo-alfa en cada muestra, es decir:

Muestra	Angulo	Pico	Fondo	Neto
M2	20,9175	480	37	443
M2MAS1	20,8775	666	38	628
M2MAS2	20,9175	841	36	805

Por tanto, estos valores obtenidos directamente del listado de picos de cada muestra, nos proporciona un número proporcional al contenido de cuarzo-alfa en cada muestra.

Cálculos

Llamando X al contenido de cuarzo-alfa de la muestra M2 podemos decir:

X + 2 g cuarzo-alfa ..... 805 cuentas

X + 1 g cuarzo-alfa ..... 628 cuentas

Resta 1 g cuarzo-alfa ..... 177 cuentas

Luego

177 cuentas ..... 1 g cuarzo-alfa

443 cuentas X

$$X = \frac{443 \times 1}{177} = 2{,}5 \text{ gramos cuarzo-alfa}$$

que coincide con la cantidad de cuarzo-alfa existente en la muestra M2.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Haciendo los cálculos en tanto por ciento obtenemos:

805 cuentas ..... (x + 20) % de cuarzo-alfa

628 cuentas ..... (x + 10) % de cuarzo alfa

Resta

177 cuentas ..... 10 % de cuarzo-alfa

443 cuentas ..... y % de cuarzo-alfa en muestra inicial

$$y = \frac{443 \times 10}{177} = \frac{4.430}{177} = 25{,}03\ \%$$

resultado que coincide con el contenido de cuarzo-alfa en la muestra sintética M2 (5 g cemento + 2,5 g calcita + 2,5 g cuarzo-alfa).

Tomando en los difractogramas las alturas de cada uno de los picos representativos del cuarzo-alfa, puede comprobarse que el resultado no es tan cierto como utilizando el número de cuentas netas.

Las proporciones que pueden establecerse entre cuentas netas y alturas de los picos correspondientes es la siguiente:

$$\frac{805 \text{ cuentas}}{13{,}9 \text{ cm}} = \frac{628 \text{ cuentas}}{11{,}4 \text{ cm}} = \frac{443 \text{ cuentas}}{8{,}1 \text{ cm}}$$

Los cocientes respectivos son:

$$57{,}91 \neq 55{,}09 \neq 54{,}69$$

resultados desiguales entre sí, ya que la representación gráfica no es tan válida como el recuento de impulsos en la reflexión correspondiente al compuesto cristalino analizado.

LISTING OF PEAKS 17-SEP-84 15:27

Listed DI file name : M2.DI
Raw data file name : M2.RD
Sample identification : M2
Date of measurement : 17-SEP-84
Generator settings : 40 kV, 50 mA
Step size, count time : 0.020 deg, 0.80 s
Angle range (2theta) : 15.010 - 24.990 deg
A1, A2 wavelengths : 1.54056, 1.54435 Ang
Range in d-spacing : 3.5603 - 5.8974 Ang
Monochromator used : Yes
Maximum peak counts : 480. cts, 600. cps

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D-spac (Ang)	I/Imax (%)	Type A1	Type A2	Type Ut	Qual
1	15.6100	0.16	14.	34.	5.6721	2.85	X	X		0.68
2	20.9175	0.10	480.	37.	4.2433	100.00	X	X		6.17
3	21.8000	0.16	19.	34.	4.0735	4.04	X	X		0.74
4	23.0625	0.14	137.	37.	3.8533	28.54	X	X		2.45
5	24.4175	0.16	38.	37.	3.6424	8.01	X	X		1.29

5 peaks identified
5 crystalline
0 amorphous
All listed

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

LISTING OF PEAKS 17-SEP-84 15:27

```
Listed DI file name      :  M2MAS1.DI
Raw data file name       :  M2MAS1.RD
Sample identification    :  M2MAS1
Date of measurement      : 17-SEP-84
Generator settings       :  40 kV,  50 mA
Step size, count time    :  0.020 deg,   0.80 s
Angle range (2theta)     :  15.010 -  24.990 deg
A1, A2 wavelengths       :  1.54056,  1.54435 Ang
Range in d-spacing       :  3.5603 -  5.8974 Ang
Monochromator used       :  Yes
Maximum peak counts      :    666. cts,   832. cps
```

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D-spac (Ang)	I/Imax (%)	Type A1	Type A2	Type Ot	Qual
1	20.8775	0.10	666.	38.	4.2514	100.00	X	X		7.76
2	23.0725	0.12	121.	38.	3.8516	18.18	X	X		1.55
3	24.3500	0.16	21.	45.	3.6524	3.18	X	X		0.78

3 peaks identified
3 crystalline
0 amorphous
All listed

LISTING OF PEAKS 17-SEP-84 15:27

```
Listed DI file name      :  M2MAS2.DI
Raw data file name       :  M2MAS2.RD
Sample identification    :  M2MAS2
Date of measurement      : 17-SEP-84
Generator settings       :  40 kV,  50 mA
Step size, count time    :  0.020 deg,   0.80 s
Angle range (2theta)     :  15.010 -  24.990 deg
A1, A2 wavelengths       :  1.54056,  1.54435 Ang
Range in d-spacing       :  3.5603 -  5.8974 Ang
Monochromator used       :  Yes
Maximum peak counts      :    841. cts,  1051. cps
```

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D-spac (Ang)	I/Imax (%)	Type A1	Type A2	Type Ot	Qual
1	20.9175	0.10	841.	36.	4.2433	100.00	X	X		8.32
2	23.0775	0.20	112.	35.	3.8508	13.36	X	X		3.16
3	24.4250	0.12	24.	38.	3.6413	2.85	X	X		0.69

3 peaks identified
3 crystalline
0 amorphous
All listed

En sucesivos artículos se irán explicando paso a paso las técnicas para, aplicando diferentes métodos, según el caso, realizar análisis cuantitativos por difracción de rayos X.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es