

Difracción de rayos X

Aplicaciones a la calidad en construcción

F. TRIVIÑO VAZQUEZ, Dr. en Ciencias Químicas
I.E.T.c.c.

GENERALIDADES

La aplicación de la difracción de los rayos X a la técnica analítica supuso, en su día, un avance considerable en el arduo y casi siempre laborioso problema de la investigación cuali y cuantitativa de los componentes de una muestra. El no ser un método destructivo, la pequeña cantidad de muestra y la rapidez que aportan los sistemas electrónicos de registro, convierten a esta técnica en un poderoso instrumento de análisis y de control.

Con la difracción de rayos X tenemos las siguientes posibilidades de investigación:

- 1) Calcular las distancias d , interplanares, en un cristal.
- 2) Calcular la longitud de onda de una radiación X, de electrones o radiación γ .
- 3) Conocer el estado cristalino o amorfo de una sustancia.
- 4) Conocer el tamaño de grano de una sustancia, o el tamaño cristalino, o averiguar el espesor de un depósito.
- 5) Calcular el coeficiente de absorción de una sustancia para una radiación dada.
- 6) Conocer la forma y la distribución de los átomos en un cristal.
- 7) Averiguar el tipo de combinación química de una sustancia.
- 8) Conocer la composición en compuestos químicos de una sustancia.
- 9) Conocer la composición cuantitativa, semicuantitativa y cualitativa de una sustancia.
- 10) En general y entre otras: identificación, control de calidad, análisis periciales, cambios de propiedades fisicoquímicas, mecánicas, ópticas, etc.

Los métodos denominados clásicos, tales como la vía húmeda, colorimetría y fotometría de llama, son bien conocidos de los profesionales y técnicos que utilizan sus resultados; incluso la fluorescencia de rayos X y la absorción atómica son también muy conocidas.

En cambio la difracción de rayos X tiene muchas posibilidades que están poco divulgadas.

Hemos pensado, por lo tanto, hacer un compendio de las aplicaciones analíticas de la difracción de rayos X en la que intentaremos describir las bases físicas necesarias para una mejor interpretación de sus aplicaciones prácticas. Cómo se puede interpretar un difractograma. Su utilidad al control de calidad, de una forma general, y una serie de casos prácticos que hemos resuelto en este Instituto.

TEORIA

Las dos entidades básicas en el Universo son: la materia y la energía. La materia es la forma estable a velocidades inferiores a la de la luz, mientras la energía es estable a la velocidad de la luz.

Formas de energía son: la luz visible, las ondas de la radio y las radiaciones térmicas.

La energía se propaga en el espacio vacío, sin apoyo en algo material y no precisa de un soporte material, como sucede con las ondas mecánicas, tales como las producidas por el sonido o por impacto sobre un sólido.

Prueba de lo anterior es que vemos la luz de las estrellas y que sentimos el calor del sol.

Tanto las radiaciones térmicas como la luz y las ondas de la radio pertenecen a la familia de las radiaciones electromagnéticas en la cual, como un caso particular, se encuentra la radiación X o rayos X.

La característica principal de una radiación es la longitud de onda, que para el caso de la radiación X está comprendida entre unas décimas de Å y 100 Å.

Si lanzamos un haz de electrones impulsados a elevada velocidad sobre átomos de un elemento químico suministran energía suficiente para eliminar un electrón de la capa más interna k, que es sustituido por los de capas exteriores produciendo radiación X, α ó β (fig. 1)

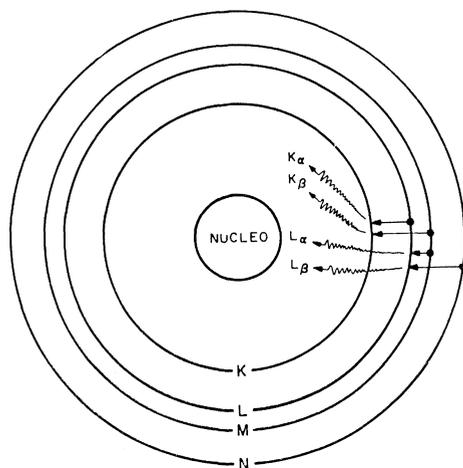


Fig. 1

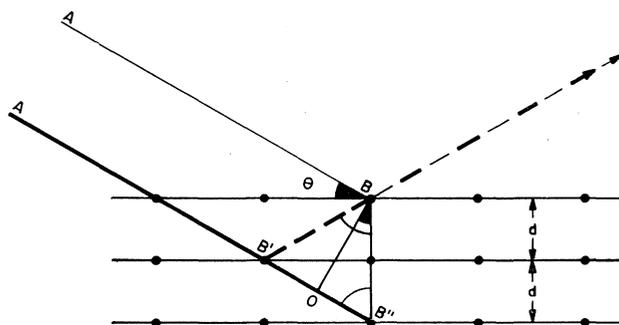


Fig. 2

Si imaginamos, igual que lo hizo Laue, que en la materia, cuando está cristalizada, hay una ordenación de los átomos ocupando a modo de los nudos de una red. Al chocar la radiación X contra los átomos éstos entran en vibración y se convierten a su vez en emisores puntuales produciendo series de ondas. Este fenómeno se llama difracción de rayos X.

Las ondas emitidas se interfieren entre sí según la ley de Bragg (fig. 2).

Si sobre una serie de planos paralelos formados por átomos, de los cuales para simplificar solamente consideramos dos, hacemos llegar un haz de rayos X, con una inclinación respecto a los planos igual a θ y consideramos, a su vez, solamente los dos rayos que chocan contra los dos átomos, situados a una distancia d , y prolongamos el rayo inferior

hasta que corte la perpendicular a los planos en el primer átomo, veremos que el rayo inferior al difractarse recorrerá una distancia mayor $A'B'B$, que es igual a $A'B''$ (por ser el triángulo isósceles); si trazamos la perpendicular BO por el átomo B , al rayo $A'B''$, observaremos que la diferencia de recorridos entre los dos rayos es OB'' , que es igual a $\text{sen } \theta \cdot 2d$, siendo OB'' igual a $n \cdot \lambda$ cuando los dos rayos están en fase, es decir, cuando hay un refuerzo o aumento en intensidad, siendo n un número entero y λ la longitud de onda de la radiación X.

Si n no es un número entero, los rayos quedan en contrafase y se anulan o debilitan. Esta ley fue dada por Bragg, y se expresa $n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta$.

Aparentemente, lo explicado es un fenómeno de reflexión y así se suele llamar para mayor sencillez; sin embargo, aceptando que lo fuese, sería una reflexión muy especial, que únicamente se daría en posiciones determinadas para el rayo incidente, mientras que la reflexión de la luz se da en cualquier posición. La luz se refleja en la superficie y la difracción es una reflexión en profundidad en los planos reticulares, y finalmente, la reflexión de la luz tiene un rendimiento próximo al 100 %, mientras que la difracción lo tiene muy bajo.

Para producir la radiación se utilizan los tubos de rayos X constituidos por una ampolla de vidrio a vacío elevado, en cuyo interior está situado un filamento por el cual se hace pasar una corriente; enfrente del filamento hay una placa metálica; entre el filamento y la placa se establece una diferencia de potencial de unos kilovoltios, de forma que la placa actúe como ánodo; normalmente el ánodo está refrigerado por una corriente de agua para impedir que se funda.

Los electrones que se desprenden del filamento, a elevada velocidad, chocan contra los átomos que constituyen el ánodo, penetran hasta los núcleos de los átomos, ionizándolos por pérdida de un electrón de las capas internas. Al recuperarlo, de otra más externa, se produce radiación X en forma de fotones con una energía νh , originándose, según los casos radiación $K\text{-}\alpha$ ó β , $L\text{-}\alpha$ ó β , etc.

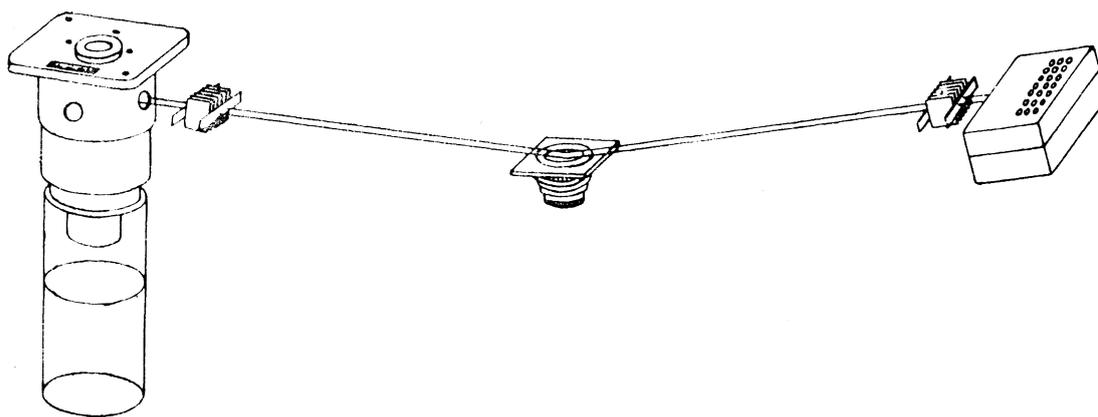


Fig. 3

La radiación sale a través de una ventana fina de berilio; pasa a través de un colimador de placas y de una rendija, y llega a la muestra, consistente en polvo con un tamaño de unas micras. Una parte de las partículas de polvo presenta planos paralelos que cumplen o no la ley de Bragg (fig. 3).

Si se cumple la ley de Bragg se produce una interferencia positiva, y el contador registrará la llegada de radiación X. Normalmente la muestra está situada en el eje de un goniómetro, y el contador, en un brazo que gira a doble velocidad angular que la muestra; antes del contador existe otra ranura de divergencia, un filtro para eliminar la radiación K- β y un colimador de placas paralelas. La señal registrada por el contador llega a un amplificador, pasa a un discriminador, que elimina las radiaciones de distinta frecuencia o fluorescentes, y finalmente es registrada gráficamente o en un sistema contador digital-decimal.

Si la muestra no estuviese finamente pulverizada y fuese un monocristal, en el difractograma se reflejarían solamente los máximos correspondientes a la cara o caras expuestas a la radiación, como se ve para una lámina de yeso en la figura 4a.

Si el cristal de yeso se sitúa perpendicular al plano de exfoliación se verían los picos correspondientes en la figura 4b, y si se pulveriza la muestra en el difractograma, se vería la totalidad de picos correspondientes a todos sus planos en la misma figura 4c.

En cada sustancia o compuesto químico, al cristalizar, se ordenan los átomos a distancias y posiciones definidas formando planos, a modo de los nudos de una red, que son distinguibles de otros formados por los mismos átomos, o por otros diferentes, es decir, cada compuesto químico tiene una o muy pocas formas de presentarse cristalizado que valen para distinguirlo de los demás y ser, por lo tanto, identificado. Los espectros de difracción, característicos para cada compuesto, son generalmente sencillos, como se vio para el caso del yeso, lo cual simplifica, dentro de su dificultad, su interpretación.

En nuestro caso vamos a referirnos a las aplicaciones que tiene esta técnica en el campo de materiales de construcción, y en primer lugar, al proceso de identificación cuali, semi-cuanti y cuantitativo.

Análisis cualitativo

La Comisión mixta de patrones de difracción de polvos (J.C.P.D.S.), junto con la Asociación Americana para ensayos y materiales (ASTM), tienen hoy día clasificadas unas 20.000 sustancias cristalinas en 22 grupos, y también en función de los espaciados de sus tres picos más intensos, ordenados de mayor a menor espaciado, junto con sus intensidades relativas, en forma de fichero.

En el caso de un solo componente es posible, por consiguiente, una vez conocidas las posiciones angulares de los picos de mayor intensidad, calcular con ayuda de la ley de Bragg, o más fácilmente con unas tablas de doble entrada y en función de los ángulos, los correspondientes espaciados o distancias interplanares, y en función de éstos efectuar la identificación cualitativa de un elemento o compuesto químico.

Para simplificar el proceso se dispone de un catálogo o índice en el cual, están, como se dijo anteriormente, clasificados los picos de mayor a menor espaciado, p. e. mayores de 20; 19,9-18; 17,9-16; 15,9-14; 13,9-12; 11,9-11; 10,9-10; 2,99-2,95; 2,94-2,90 menores de 0,80 que están indicados en la parte superior de las hojas del fichero.

Se busca el espaciado del pico de mayor intensidad, dentro de uno de los anteriores grupos de clasificación. Con el siguiente pico mayor en intensidad se busca su espaciado en la segunda columna hasta encontrarlo (o el más próximo posible por si hay diferencias en nuestro goniómetro o en el del que se obtuvo la ficha); luego con el tercer pico, mayor en intensidad, se busca su espaciado en la tercera columna hasta localizarlo; después se

consultan los compuestos posibles de acuerdo con las fichas dadas por el método de selección anterior. En el caso de coincidir los picos restantes del difractograma con los de la ficha, el cuerpo queda identificado.

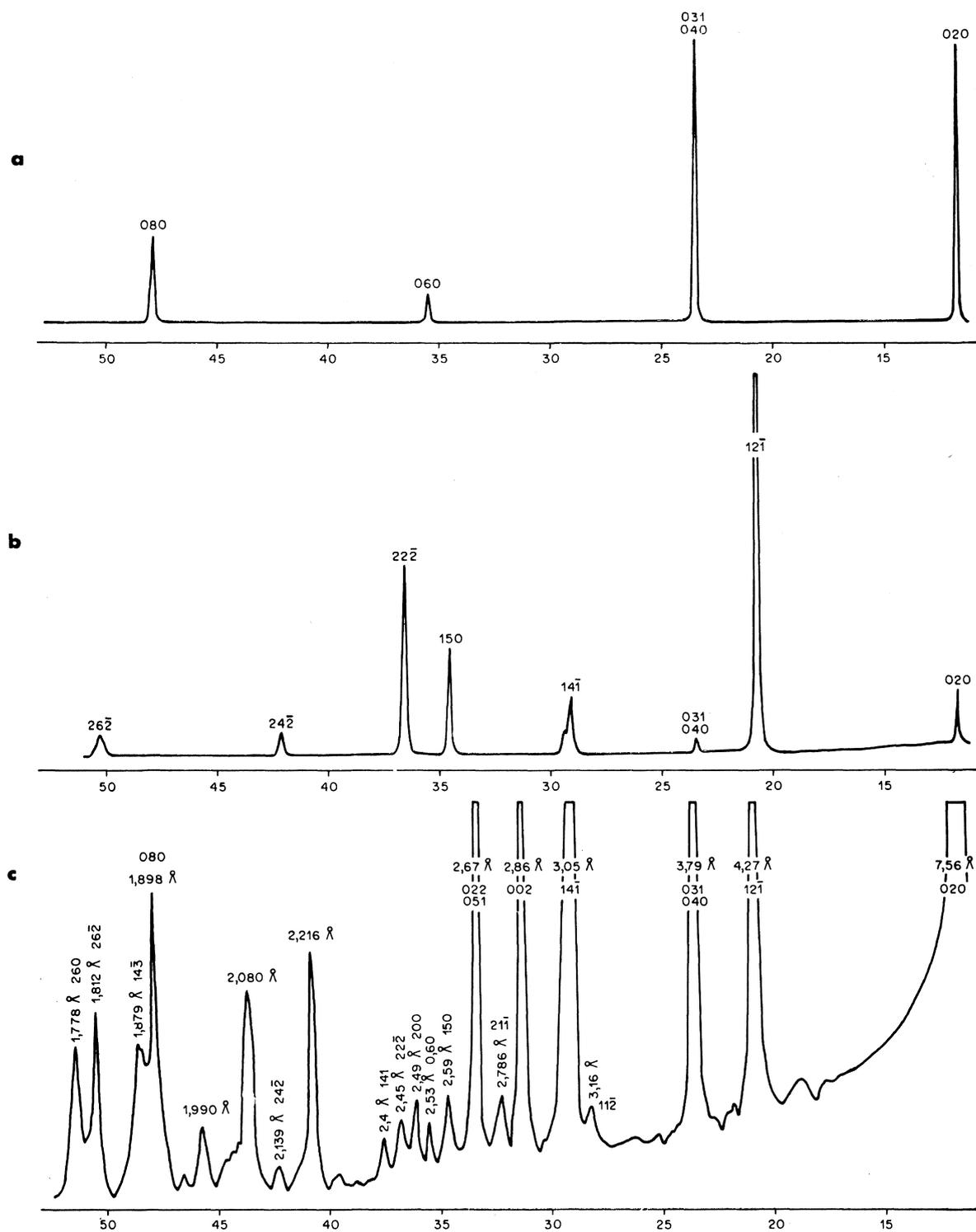


Fig. 4

En el caso del yeso, el grupo correspondiente a su mayor intensidad 7,56 es 7,99-7,00, que está comprendido entre los indicados como 7,99-7,00 en la parte superior de la pág. que se reproduce parcialmente en la figura 5 y en la 1.ª columna.

7.99 — 7.00										File No.	Fiche No.
7.36 _x	3.13 _x	3.47 ₇	3.71 ₅	2.87 ₃	2.67 ₃	2.53 ₃	8.59 ₂	UO ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	20-1370	I-129-E 9	
* 7.90 _x	3.12 ₇	3.45 ₄	12.2 ₃	2.27 ₃	1.80 ₃	2.92 ₂	3.70 ₁	Na ₂ V ₆ O ₁₆ ·3H ₂ O	16-601	I-76-E12	
* 7.80 _x	3.12 ₆	2.24 ₁	2.28 ₃	3.73 ₃	2.25 ₃	3.45 ₂	5.04 ₁	Na ₂ V ₆ O ₁₆	22-1412	I-158-C 8	
7.48 _x	3.12 _x	2.91 ₄	2.94 ₆	1.97 ₆	1.93 ₆	1.49 ₆	4.77 ₄	BaO·17V ₂ O ₅	21-	I-131-F 1	
7.07 _x	3.12 ₆	13.9 ₄	5.15 ₄	3.46 ₄	2.61 ₂	1.82 ₂	2.23 ₁	KHF ₂ O	22-823	I-152-D12	
7.06 _x	3.12 ₉	3.51 ₄	2.86 ₆	1.94 ₆	1.75 ₆	4.27 ₅	2.65 ₅	3UO ₃ ·2SO ₃ ·9H ₂ O	8-401	I-29-D12	
7.05 ₅	3.12 _x	3.46 ₇	2.51 ₄	1.94 ₄	1.76 ₄	1.70 ₄	2.02 ₃	(NH ₄) ₂ U ₄ O ₁₃ ·7H ₂ O	13-59	I-51-D 8	
7.46 _x	3.11 _x	2.20 ₄	1.49 ₈	4.73 ₆	2.93 ₆	2.52 ₆	1.97 ₆	(BaV ₁₂ O ₃₀) ALPHA	22-97	I-145-F 5	
6.96 _x	3.11 ₅	2.19 ₃	1.89 ₃	3.72 ₂	3.49 ₂	2.97 ₂	2.13 ₂	Ca(BF ₄) ₂ ·5H ₂ O	22-523	I-149-E 9	
7.82 _x	3.10 _x	3.94 ₄	2.85 ₆	2.63 ₆	1.59 ₆	2.40 ₄	5.78 ₂	Cu ₂ As ₂ O ₇ ·3H ₂ O	11-162	I-39-C 7	
6.99 ₆	3.10 _x	3.48 ₄	1.93 ₄	1.73 ₃	1.99 ₃	2.46 ₂	1.68 ₂	PbU ₂ O ₇ ·xH ₂ O	13-75	I-51-E 4	
7.76 _x	3.09 _x	3.73 ₇	5.04 ₄	3.85 ₄	2.68 ₄	3.07 ₄	1.88 ₄	K ₂ W ₄ O ₁₃	20-942	I-125-P 1	
7.45 _x	3.09 ₆	2.82 ₄	2.97 ₆	3.98 ₄	3.47 ₄	3.29 ₄	2.11 ₄	Z(KAlSiO ₄)·3H ₂ O	11-188	I-39-D 8	
7.40 _x	3.09 _x	2.18 ₄	2.93 ₆	1.97 ₆	1.54 ₆	1.49 ₆	4.81 ₄	CaO·17V ₂ O ₅	21-169	I-132-D 9	
6.93 ₆	3.09 _x	3.47 ₈	3.13 ₆	3.51 ₄	6.02 ₃	2.75 ₃	2.45 ₃	(Pb,Ca)O·2UO ₃ ·2H ₂ O	12-159	I-45-D 2	
7.96 ₉	3.08 ₈	10.3 _x	2.87 ₈	5.88 ₆	4.43 ₆	3.94 ₆	3.86 ₆	Tb-Ca-Pb-H-UO-PO-OH.H ₂ O	13-419	I-54-E 2	
7.75 _x	3.08 _x	3.30 ₃	3.56 ₂	2.85 ₂	2.58 ₂	2.13 ₂	2.03 ₂	Cs ₂ Mo ₆ Br ₁₄	21-215	I-132-P 8	
7.73 _x	3.08 ₄	2.91 ₃	3.19 ₂	3.39 ₁	4.96 ₁	3.85 ₁	3.17 ₁	K ₂ H ₂ P ₂ O ₇ ·1/2H ₂ O	18-1021	I-97-E 5	
* 7.40 _x	3.08 ₈	2.92 ₄	6.60 ₇	4.80 ₇	4.04 ₇	3.28 ₇	3.15 ₇	2NH ₄ Br·PbBr ₂	6-61	I-19-F 3	
7.38 _x	3.08 _x	2.18 ₄	4.81 ₆	2.93 ₆	1.97 ₆	3.67 ₄	3.51 ₄	SrO·17V ₂ O ₅	21-1196	I-141-F 1	
6.91 _x	3.08 ₅	3.13 _x	2.77 ₁	3.31 ₁	4.49 ₁	4.21 ₁	2.59 ₁	Na ₄ B ₁₀ -2O ₁₇ ·3·7H ₂ O	20-1084	I-127-B 8	
7.40 _x	3.07 _x	2.18 _x	3.50 ₆	2.93 ₆	1.97 ₆	1.86 ₆	1.67 ₆	Na ₄ O·33V ₂ O ₅	21-1175	I-141-E 2	
* 6.94 _x	3.07 ₄	4.49 ₃	3.14 ₂	2.78 ₂	2.04 ₁	3.30 ₁	2.36 ₁	Na ₄ B ₁₀ O ₁₇ ·7H ₂ O	20-1083	I-127-B 7	
6.94 ₇	3.07 ₅	3.13 _x	4.04 ₃	4.97 ₃	3.98 ₃	2.63 ₃	2.84 ₂	K ₂ -7Al ₅ -7Si ₁₀ -3O ₃₂ ·8H ₂ O	16-605	I-76-P 2	
* 7.56 _x	3.06 ₆	4.27 ₅	2.68 ₃	2.87 ₃	3.79 ₂	1.90 ₂	2.08 ₁	CaSO ₄ ·2H ₂ O	6-46	I-19-P 2	
7.31 ₉	3.06 _x	2.17 _x	3.63 ₈	8.69 ₄	3.84 ₆	2.92 ₆	2.56 ₆	CdO·17V ₂ O ₅	22-1065	I-154-P 8	
7.20 ₄	3.06 _x	2.37 _x	4.73 ₅	3.30 ₅	2.91 ₆	1.97 ₅	1.48 ₅	NaV ₆ O ₁₅	19-1259	I-114-C12	
		2.96 ₆	4.7 ₆				5.48 ₆				

Fig. 5

El siguiente espaciado de mayor intensidad es 3,05, en la 2.ª columna encontramos 3,06 y en la 3.ª viene el 4,27, que corresponde al 3.º pico de mayor intensidad, con lo cual queda identificado el yeso. Los espaciados siguientes 2,65; 2,87; 3,79; 1,90 y 2,08 lo confirman, y su ficha es la 6-46 como se puede apreciar en la figura 6.

Si conocemos el análisis cualitativo de la sustancia problema, será una buena ayuda para su identificación, ya que los elementos analizados tienen que ser comunes con los del compuesto que se va a identificar. Esto vale para eliminar los no comunes en el índice, con distinto análisis, pero de estructura cristalina muy semejante. En el caso del yeso la presencia de SO₄⁼, Ca⁺⁺ y H₂O lo confirman.

Si la sustancia-problema tiene varios componentes, caso siempre muy frecuente en la realidad, se seleccionan los picos de mayor intensidad y de éstos el de mayor espaciado; seguidamente se prueba en el grupo correspondiente el siguiente espaciado de mayor intensidad en la segunda columna; si se encuentra uno muy semejante, se estudiarán los picos siguientes en la tercera. Si no se encuentran coincidencias, se buscará en la segunda columna el tercer pico de mayor intensidad y así hasta conseguir identificar un componente; se busca su ficha y en el difractograma se eliminan todos sus picos; se repite el proceso con los picos restantes hasta terminar la identificación. El proceso no es sencillo: normalmente se pueden tardar días en acabarlo, o incluso no resolverlo cuando no estén fichados los componentes que se pretenden identificar. Suele ser de gran ayuda la experiencia y la especialidad para determinados tipos de compuestos, tales como arcillas, minerales, compuestos orgánicos, etc. Naturalmente existen métodos mecanizados o semimecanizados, como son fichas perforadas y cintas magnéticas, que permiten el uso previo de un computador con lo cual se simplifica la tarea.

d	7.56	1.06	4.27	7.56	CaSO₄·2H₂O					
I/I ₁	100	57	51	100	CALCIUM SULFATE DI HYDRATE			GYPSUM		
Rad. Cuk	1.5418		Filter Ni		dλ	I/I₁	hkl	dλ	I/I₁	hkl
Día	Cut off		Coll		7.56	100	020	1.879	10	14 $\bar{3}$
I/I ₁ GEIGER COUNTER			d corr. abs?		4.27	51	12 $\bar{1}$	1.864	4	31 $\bar{2}$
Ref. F. H. GILLERY, The PA. STATE U. UNIVERSITY STATE.PA					3.79	21	031.040	1.843	1	231
					3.163	3	11 $\bar{2}$	1.812	10	26 $\bar{2}$
					3.059	57	14 $\bar{1}$	1.796	4	32 $\bar{1}$
Sys. MONOCLINIC					2.867	27	002	1.778	10	260
S.G. C _{2n} — I ₂ /A					2.786	5	21 $\bar{1}$	1.711	1	25 $\bar{3}$
a ₀ 5.68	b ₀ 15.18	c ₀ 6.51	A	C	2.679	28	022.051	1.684	1	32 $\bar{3}$
β 118°23'					2.591	4	150.20 $\bar{2}$	1.664	4	34 $\bar{1}$
Z4					2.530	41	060	1.645	2	163
Ref. IBID.					2.495	6	200	1.621	6	204
a 1.521	ω nωβ	1.523 γ	1.530 Sign.		2.450	4	22 $\bar{2}$		1	181.053
2V 58°	D2.32 mp	Color	Colorless		2.400	4	141	1.599	1	35 $\bar{2}$.190
Ref.					2.216	6	15 $\bar{2}$	1.584	2	22 $\bar{4}$ ETC
					2.139	1	24 $\bar{2}$	1.532	1	28 $\bar{2}$
CALCULATED D-VALUES AGREE WITH OBSERVED VALUES TO BETTER THAN 5 IN THE LAST FIGURE					2.080	10	12 $\bar{3}$	1.522	1	222.13 $\bar{4}$
					2.073	8	112.25 $\bar{1}$	1.50	1	
					1.990	4	170	1.48		
					1.950	2	211			
SEE FOLLOWING CARD					1.898	16	080.062.013			

Fig. 6

Es posible, a veces, acudiendo a propiedades físicas realizar separaciones, densitarias, electrostáticas, magnéticas, por flotación; disolución y tamizado, que simplifican el proceso de identificación por la obtención de difractogramas menos complejos.

Otras habrá que recurrir a métodos químicos por: ataque, disolución, etc., como veremos posteriormente.

Análisis cuantitativo

Para efectuar un análisis cuantitativo, por difracción de rayos X, en principio es necesario disponer del componente que se va a determinar y además en las mismas condiciones de cristalización, tamaño de grano y composición química.

Se hace un barrido de la muestra-problema y se busca un pico de la mayor intensidad posible y que no esté interferido por otro; seguidamente se efectúa una integración de las cuentas del pico elegido, barriendo angularmente el pico desde su inicio hasta su fin. Se integran los fondos en las posiciones de inicio y fin, manteniendo fijo el goniómetro durante el mismo tiempo que se tardó en recorrer el pico, o mejor, durante un tiempo tal que se obtenga el mismo número de cuentas o impulsos que los conseguidos para el pico; se descuentan los fondos del pico con lo cual se obtiene la intensidad del pico neto, que denominamos I_x .

Se repite el proceso para la muestra-patrón y llamamos a la intensidad obtenida I_p ; se mezcla homogéneamente al 50 % el patrón y el problema, y se obtiene de esta forma la intensidad de la mezcla I_m y tendremos así:

	Problema	Patrón	Mezcla
Intensidades	I_x	I_p	I_m
Concentraciones	x	100	50 + x

$$x = \frac{I_x [I_p - I_m]}{I_p [I_m - I_x]}$$

que es independiente de la mayoría de los factores que dificultan el análisis tales como el coeficiente de absorción másico. El método es general y aplicable a otras técnicas como colorimetría, absorción atómica, fotometría de llama, infrarrojos, etc.

Por el método anterior se puede determinar por ejemplo: el contenido de cuarzo en el polvo de carbón, el contenido de caliza en un cemento blanco, el contenido de aluminato tricálcico en un cemento portland y el % de aluminato cálcico en un cemento aluminoso.

Los resultados son buenos siempre que dispongamos, como ya se dijo, del componente que se va a analizar en igualdad de condiciones que el del problema. Si esto no es así, el análisis tendrá un error en función de las diferencias de: composición química, tamaño de grano, etc.

CEMENTO PORTLAND

Entonces, ¿Qué puede apreciar la difracción de rayos X en un cemento anhidro?

Naturalmente: sus componentes cristalizados procedentes del clínker y también los que se le añaden como el yeso. Los nombres, composición, forma y difractogramas de los componentes de un clínker se pueden ver en la microfotografía y difractogramas de las figuras 7, 8, 9, 10 y 11.

Se llama alita al compuesto de cal y sílice en relación 3:1, que se representa en química del cemento como C_3S ; en la microfotografía (fig. 7) se ve formado por cristales poliédricos de bordes lisos; en el difractograma, por una serie de picos (fig. 8). Su composición

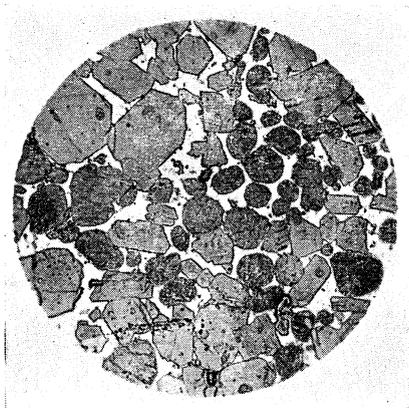
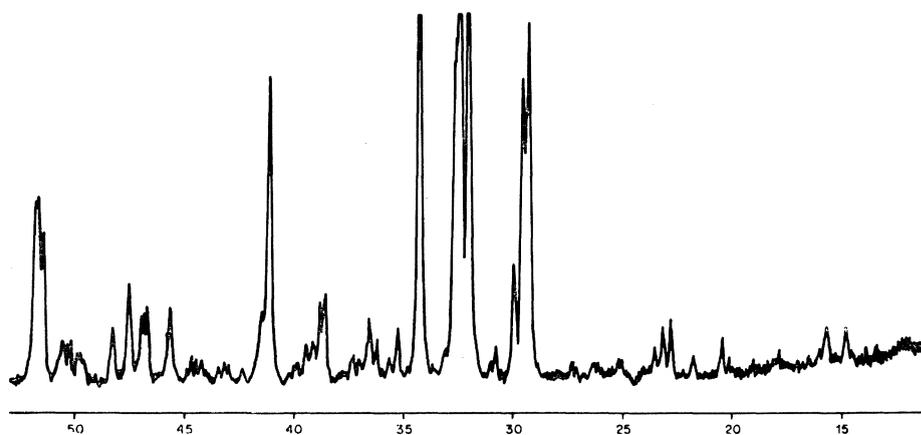


Fig. 7

real no es exactamente C_3S ; se sabe que es más complicada, ya que la alita tiene además alúmina y magnesia y es ligeramente variable de unos cementos a otros. Su contenido en el clínker es de un orden del 60 al 70 % y cuando fragua da resistencias mecánicas, y también, un elevado calor de hidratación.

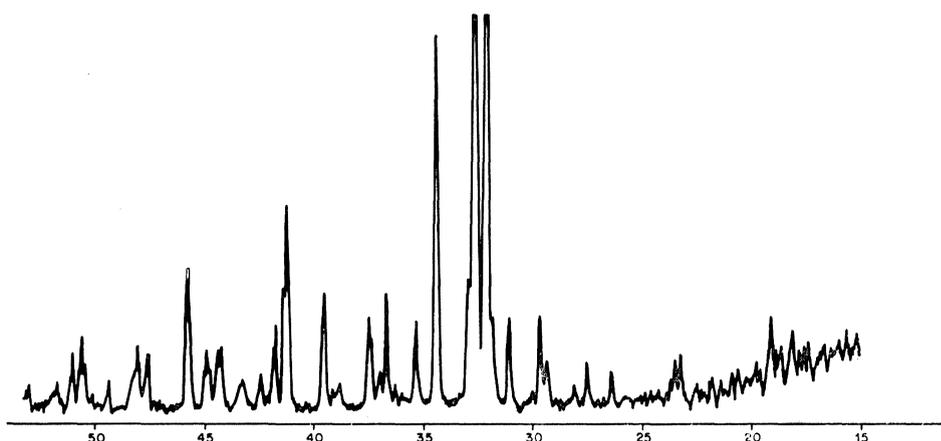
Se llama belita al compuesto de cal y sílice en relación 2:1, que se representa como $\beta-C_2S$; en la microfotografía aparece en formas redondeadas y su difractograma se aprecia en la figura 9. De una forma semejante a lo que le ocurre a la alita su composición química sólo es aproximada, ya que suele tener potasio como impureza; también varía según el tipo de cemento. Su contenido en el clínker suele ser de un orden del 10 al 20 %. Da menores resistencias

iniciales que la alita y suministra menos calor de hidratación.



Alita

Fig. 8



Belita

Fig. 9

El aluminato tricálcico, como su nombre indica, es un compuesto de cal y alúmina en relación 3:1 con fórmula C_3A . Se ve mal en el microscopio, con pocos aumentos, y aparece de color oscuro situado entre los cristales de alita y belita. Su difractograma (figu-

ra 10) es diferente de los anteriores y más sencillo. Su fórmula tampoco es la real, puesto que suele tener sodio como impureza. Su composición cambia de unos cementos a otros. Da gran calor de hidratación y contribuye a las resistencias iniciales.

Aluminato tricálcico

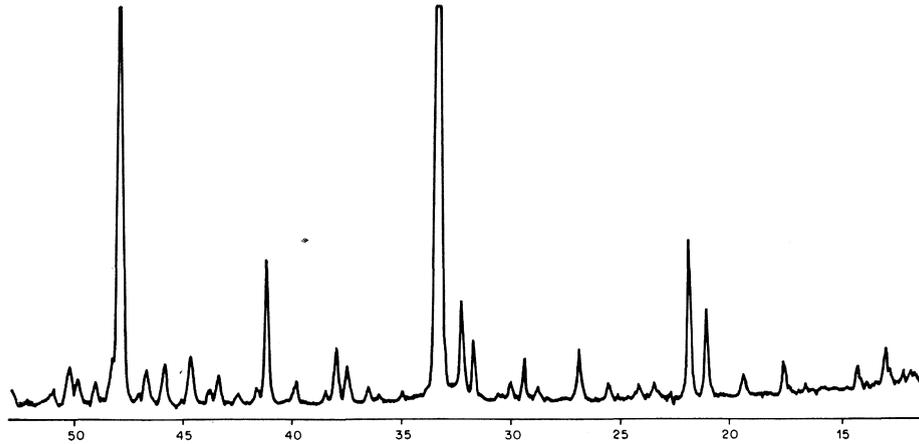


Fig. 11

Finalmente la fase ferrítica tiene una composición media de cal, alúmina y óxido férrico en relación 4:1:1 y de fórmula C_4AF ; se hidrata lentamente y suministra menores calores de hidratación. Su aspecto en la microfotografía es brillante en la fase líquida entre los cristales de alita y belita. El difractograma es sencillo (fig. 11). Junto con el aluminato se encuentran en el clínker en una proporción de aproximadamente el 20 %. Cuando en el horno la cal no reacciona con la alúmina o la sílice, también se puede apreciar dicho caso por el difractograma correspondiente, e igualmente, cuando hay un exceso de magnesio en forma de periclusa.

Ferrito aluminato tetracálcico

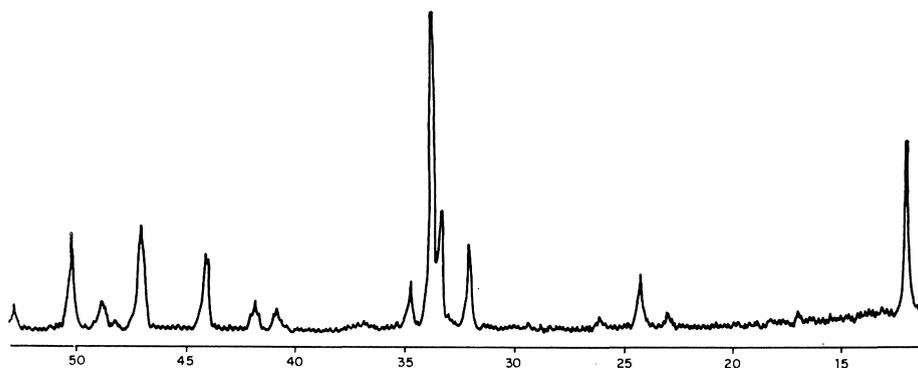


Fig. 10

Si superponemos los difractogramas de los componentes en una proporción similar a la que contiene el clínker, su difractograma es muy semejante. Por otra parte la forma del pico de la alita en 51° nos da el sistema cristalino en que se encuentra; el pico es simple para el trigonal, doble para el monoclinico y triple para el triclinico. La agudeza de los picos nos indica de una forma grosera el grado de temple (poco cristalizado: picos redondeados) o de recocido (lo contrario). En los difractogramas la belita, mal cristalizada, da

unos picos poco netos. Si templamos desde temperatura elevada un gránulo de clínker, en el difractograma se observa una disminución en la intensidad del pico del aluminato tricálcico, lo cual nos indica que no tuvo tiempo: de cristalizar, de ordenar su red y de estabilizarse, y también, que desgraciadamente existe un aluminato tricálcico no identificable por difracción de rayos X, por ser amorfo o vítreo; y aquí tenemos una limitación al análisis, sobre todo el cuantitativo, de los componentes de un clínker, ya que su composición no es definida, ni estequiométrica, ni su estado cristalino es perfecto, lo cual implica la dificultad de utilizar patrones de igual composición. Cuando se emplea un tubo de rayos X con ánodo de cobre, caso que podríamos decir es el normalizado, la radiación X Cu K- α al chocar con átomos de elementos químicos del sistema periódico con número atómico inferior al suyo, como son Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc, Ca, K, produce una radiación fluorescente o secundaria, por ejemplo de Fe K- α , que eleva el fondo en la totalidad del difractograma y disminuye la relación pico fondo, lo que dificulta la interpretación. Para resolver esta situación es posible emplear un tubo con ánodo de cromo, que no daría fluorescencia con el hierro, pero al decrecer el número atómico del ánodo disminuye su rendimiento. Por ser la radiación fluorescente de mayor longitud de onda, ésta es más blanda y absorbible: por el aire, ventanas del detector, tubo de rayos X y por los posibles dispositivos de vacío que se utilicen. También es verdad, y esto es importante, y se olvida como posible mejora, que la separación entre picos muy próximos, correspondientes a espaciados muy similares, aumenta al hacerlo la longitud de onda de la radiación.

Con la discriminación por altura de impulsos es posible eliminar, de dos radiaciones con distinta longitud de onda, aquella que nos interfiera en el difractograma; esta situación se da con el hierro. El discriminador tiene suficiente poder separador para eliminar la radiación fluorescente y, por lo tanto, mejorar la relación pico fondo de una forma sensacional e imprescindible para el estudio de cementos y demás materiales que contengan hierro.

Para analizar los aluminatos y ferritos, Takashima estudió un método de eliminación de los silicatos, basado en su mayor solubilidad, en una mezcla de ácido salicílico y metanol con pH = 2. Dicha mezcla no ataca a los aluminatos, ferritos, sulfatos y carbonatos, que restan insolubles. Los aluminatos, por disolución en ácido acético, se pueden separar de los ferritos. En el caso de estudiar los compuestos anteriores es conveniente efectuar una separación previa con lo cual se simplifica el problema.

Para seguir la marcha de la molienda y aclarar casos de falso fraguado es imprescindible efectuar la separación por el método de Takashima, siendo fácil, de esta forma, distinguir los tres tipos de sulfatos: hemihidrato, anhidrita y yeso.

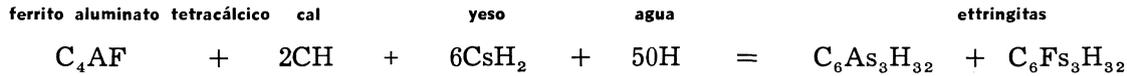
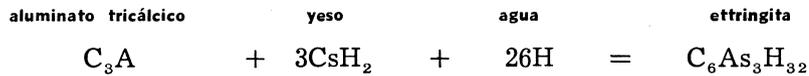
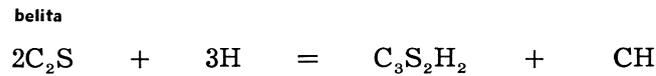
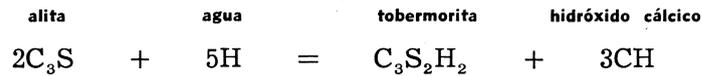
El grado de meteorización de un cemento se puede determinar por difracción de rayos X, de una forma aproximada, por su contenido en carbonato cálcico y productos de hidratación, como son, principalmente, el hidróxido cálcico y la ettringita.

En el cemento es también posible identificar los productos de adición, tales como caliza, cuarzo, escorias, crudos y cenizas volantes, siempre que estén cristalizados. Sin embargo, las puzolanas frecuentemente son amorfas y esto descarta en parte su identificación y posible dosificación por difracción de rayos X.

CEMENTOS HIDRATADOS

Las fases del cemento se combinan con agua de la siguiente forma:





Por difracción de rayos X se puede seguir la disminución de los picos de los componentes anhidros al combinarse con el agua, p. e. de la alita, belita, ferritos y aluminatos, y la aparición de los resultantes: hidróxido cálcico y ettringita (sin poder distinguir su tipo). En cambio no se detecta la tobermorita por estar pobremente cristalizada.

Cuando lo que se estudia es un hormigón, se pueden detectar perfectamente sus áridos calizos y silíceos —normalmente cuarcitas—, feldspatos y micas procedentes de granitos. Es frecuente encontrar, como áridos, dolomitas.

El aparato de difracción no puede distinguir el origen de los carbonatos cálcicos y calizas que se pueden encontrar en un hormigón; es decir, si proceden de la meteorización, del árido o de inertes que puede contener el cemento.

En los cementos y hormigones no es posible detectar, ni tampoco identificar, los silicatos cálcicos de la familia de las tobermoritas que se producen por hidratación de los silicatos. Los componentes minoritarios en proporciones menores del 1 al 5 % no suelen poder identificarse; es decir, esta técnica no suele valer para análisis de compuestos minoritarios o de trazas, a no ser que éstas dejen de serlo, por concentración previa.

Con el hidróxido cálcico sucede algo similar a lo que pasa con el carbonato cálcico; es frecuente que nos pregunten si a un hormigón o a un mortero se le añadió hidróxido cálcico; en el caso de que esto haya sucedido, el difractograma dará hidróxido cálcico, pero no dice si éste viene de la hidratación de los silicatos o de que se le añadió cal apagada al mortero u hormigón. Únicamente por el exceso de cal encontrado podremos deducir que así sucedió. La situación se complica cuando se carbonata el hidróxido cálcico en contacto con el aire, ¿entonces se le añadió caliza? o ¿es que se carbonató la cal apagada? El problema ya no es de difracción de rayos X, pasa a ser un problema de investigación, diríamos, de detectives.

Cuando nos traen un hormigón para su análisis es posible identificar el árido y también se procura eliminarlo, ya que su espectro interfiere, y mucho, para la interpretación de lo importante que es, el cemento. El método empleado suele ser el tamizado; desgraciadamente para áridos calizos u otros de poca consistencia el procedimiento no vale.

CEMENTO ALUMINOSO

Los componentes anhidros del cemento aluminoso son, principalmente, el aluminato monocálcico y dicálcico (CA y C₂A), ferritos del tipo C₄AF y Gehelena C₂AS.

Los compuestos que se forman por reacción con el agua durante la hidratación son el CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 y AH_3 y en contacto con el carbónico del aire o de caliza finamente pulverizada se forma C_4AcH_{10} .

El C_2AH_8 y el $C_6Ac_3H_{32}$ son difícilmente identificados en los difractogramas. El AH_3 por la anchura de sus picos creemos que está mal cristalizado.

Cuando se prepara un hormigón de cemento aluminoso con altas relaciones agua/cemento mayores del 0,4 y la temperatura ambiente se eleva sobre $20^{\circ}C$, el CAH_{10} formado inicialmente se convierte en $C_3AH_6 + AH_3$. El cambio de sistema cristalino de hexagonal a cúbico rompe o debilita la compacta estructura original y simultáneamente se libera agua, lo cual ocasiona notables pérdidas de resistencia mecánica. Un método para evitar estas pérdidas consiste en emplear relaciones bajas de agua/cemento, inferiores en lo posible al 0,35 %. En este caso si se da la reacción anterior, el agua liberada se combina con cemento anhidro produciendo nuevo CAH_{10} que impide dichas pérdidas de resistencia mecánica. En la figura 12 puede verse un difractograma de un cemento aluminoso hidratado.

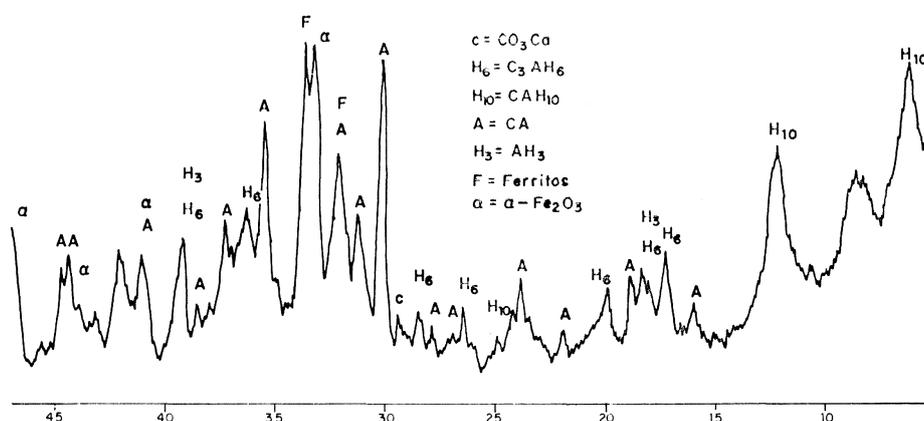


Fig. 12

En el caso de alteraciones ocasionadas por mala preparación del hormigón se puede diagnosticar el grado de conversión por la relación C_3AH_6/CAH_{10} y también por la relación AH_3/CAH_{10} . En las últimas fases de la conversión suelen aparecer vaterita y aragonito y no se encuentra nada de CAH_{10} .

ARIDOS

La piedra o material duro fragmentado que se añade al cemento para hacer el hormigón recibe el nombre de árido. El árido es necesario que sea abundante y de fácil acarreo —en lo económico— e inerte, en lo técnico.

Se suelen utilizar como mejores áridos: cantos rodados, grava de río, etc. De composición cuarzosa, caliza o granítica.

Otras veces, debido a dificultades de suministro, se emplean áridos de menor calidad, —pizarras, dolomitas e incluso áridos que ocasionan la destrucción de la obra—, como sucede con el yeso que es abundante en España. En otros países, como Estados Unidos y Dina-

marca, hay variedades de cuarzo generalmente amorfas, —ópalos, calcedonias, cristobalitas, tridimitas, riolitas, dacitas y andesitas—, que reaccionan con los álcalis produciendo reacciones expansivas.

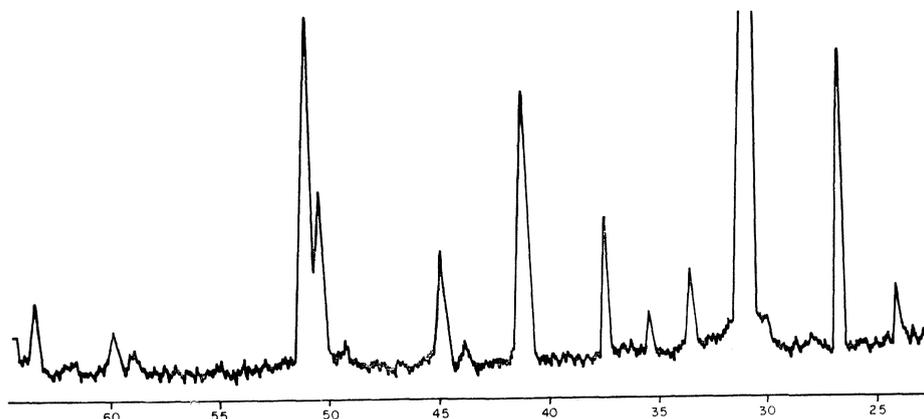
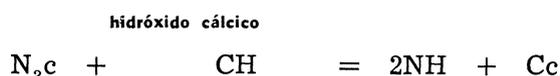


Fig. 13

La dolomita (fig. 13), y sobre todo algunos tipos microcristalinos del sistema rómbico y contenidos de caliza del orden del 50 %, en contacto con álcalis se descomponen pudiendo ocasionar la desintegración del hormigón. Los álcalis pueden provenir del mismo cemento, de aguas o de la descomposición de micas arcillosas mezcladas con la misma dolomita; la reacción de descomposición es la siguiente:



en el cemento se regenera el hidróxido alcalino según:



Por difracción de rayos X se observa una disminución en el contenido de dolomita y un aumento en el contenido de calcita y de brucita. El estudio definitivo del árido debe de hacerse petrográficamente, y por él se debe observar que las dolomitas más reactivas son las que tienen un esqueleto dolomítico debilitado por contenidos de arcilla superiores al, digamos, 10 %.

De todos los áridos citados anteriormente, salvo para los amorfos, es posible efectuar su identificación, ya antes de su empleo, ya cuando están mezclados con el cemento formando el hormigón.

En el caso de que el árido ocasione una desintegración al hormigón provocada por una reacción de tipo químico, se puede efectuar su diagnóstico por difracción de rayos X, como sucede en el caso de una reacción con los sulfatos o los sulfuros. Cuando la desintegración fue provocada por un motivo físico, como dilatación, o contracción, debida a cambios de temperatura, naturalmente la técnica no es adecuada.

Los sulfuros de hierro, cuando todo el hierro no está combinado con el azufre, tienden a descomponerse y a desintegrarse, caso que es muy frecuente en los museos geológicos y en las colecciones de minerales. Los más inestables son la pirrotina y la marcasita. Cuando se ponen en contacto con el cemento portland se oxida el hierro a férrico que mancha al hormigón.

Aunque no se dé este último caso tampoco son aconsejables, ya que en contacto con atmósferas húmedas y a temperaturas del orden de 40° a 60°C expanden y provocan, por esto, la ruptura del hormigón, como se puede ver en la figura 14 en unas probetas fabricadas con áridos reactivos. Dichas probetas no tenían áridos finos y quedaron con coqueas que se taparon con pasta de cemento. Las probetas se curaron en atmósfera húmeda a 60°C durante tres semanas; observéanse las grietas e hinchazones.

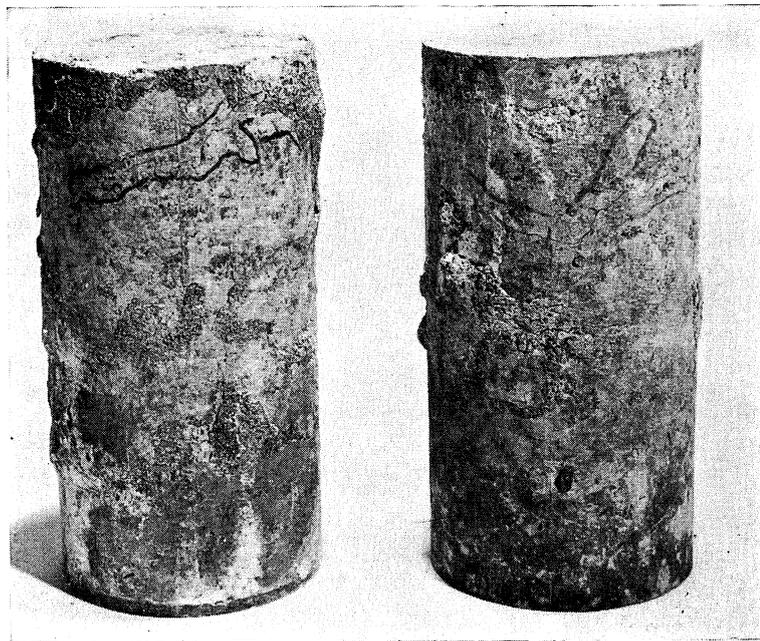


Fig. 14

Los áridos carbonosos son mal identificados por DRX, debido a que su red cristalina es igual para el grafito y los carbones minerales. Si por difracción de rayos X encontramos grafito, puede ser antracita o hulla u otro tipo de carbón. Sabemos que estos áridos no reaccionan con el cemento y solamente son perjudiciales debido a su baja adherencia y resistencia, es decir, por propiedades físicas no convenientes.

ESCORIAS

Por la técnica de difracción se pueden identificar los componentes cristalizados de las escorias tales como: los silicatos bicálcicos beta estable y gamma inestable y expansivo, los óxidos de hierro y los de cal, los fosfatos, los ferritos cálcico y dicálcico, la akermanita (C_2MS_2), gehelenita (C_2AS), merwinita (C_3MS_2), olivinos (M_2F_2S) y piroxenos (S-RO) y los sulfuros de calcio, manganeso y hierro.

Para separar los silicatos de los demás componentes y así simplificar el difractograma y la identificación, nosotros tratamos la escoria con ácido salicílico y metanol, con lo cual es más sencilla su interpretación. En las escorias templadas queda el recurso de efectuar un lento recocido para dar ocasión a que cristalicen, en lo posible, algunos componentes. Si de esta forma no se consigue la cristalización, no se pueden identificar. Como ejemplo incluimos el difractograma de una escoria de L. D. (fig. 15).

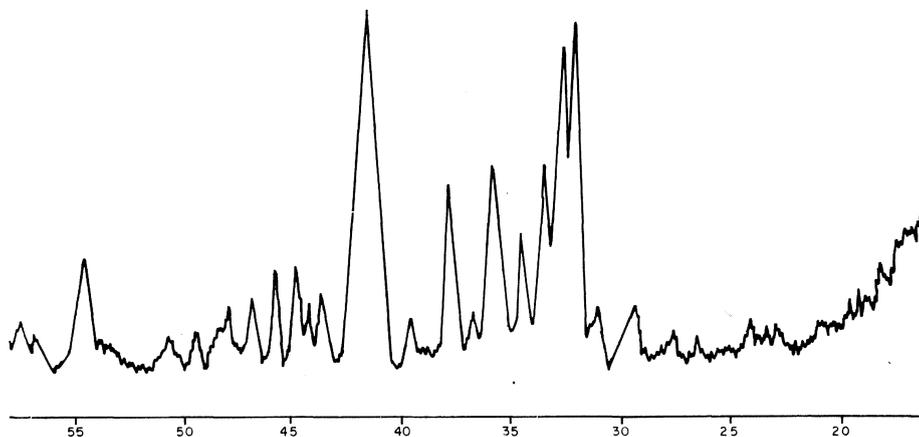


Fig. 15

ARCILLAS

Las arcillas se utilizan como materias primas en cerámica, entran en la composición de crudos, envuelven a arenas y áridos y se encuentran en las cimentaciones. Para estudiarlas necesitan una preparación previa, para ver si tienen propiedades de hinchamiento, que contribuye a su identificación, porque los picos situados en bajas posiciones angulares varían, normalmente, a posiciones aún menores. Para esto se mezcla 1,4 g de arcilla con 2,6 g de alúmina y 0,2 g de magnesia. Se coloca la mezcla en una probeta con 100 ml de agua destilada, se agita magnéticamente durante una hora, se deja en reposo durante 24 horas y se mide el volumen del líquido sobrenadante. Las bentonitas sódicas y las cálcicas absorben la totalidad del agua y, en cambio, otras arcillas absorben cantidades menores.

Otro método consiste en preparar la muestra con orientaciones preferentes que destacan determinados picos basales; con este fin suele bastar el realizar una suspensión y dejar que por sedimentación se deposite la muestra sobre un portamuestras plano. Otras veces a la muestra se le añade glicerina, o etilenglicol, con objeto de provocar variaciones en los picos basales y, en fin, hay métodos que se basan para la identificación en los productos de descomposición térmica como veremos en el cuadro I. Este clasifica una parte de las arcillas, según tengan, o no, uno de sus picos en determinadas posiciones angulares. Seguidamente se somete, o no, a un tratamiento y se observa en los correspondientes difractogramas la posición del pico del espaciado (060), que para el ánodo de cobre varía p. e. entre $58,7^\circ$ a $62,7^\circ$, y se realiza de esta forma una segunda clasificación. En algunos casos es preciso un nuevo tratamiento, según indica el cuadro I y a veces es necesario tener datos del análisis químico para efectuar una identificación segura. Seguidamente, de acuerdo con las fichas de ASTM y de los demás datos, se efectúa la identificación definitiva.

En ocasiones hay que recurrir a otras técnicas, como microscopía electrónica, análisis térmico e infrarrojo, etc., para terminar la identificación.

CUADRO I

				Análisis semicuantitativo						
				Mayores	:menores	—negativo				
7 Å	1,48 Å	Calentar a 1.000°C	Nacrita	Bementita	Mn					
	1,49 Å		Dickita							
			Caolinita por microscopía electrónica: placas				Garnierita	Ni		
			Halloisita, por microscopía electrónica: tubos				Serpentina	Mg	—Al, Fe	
9,3 Å	1,49 Å	Calentar a 110°C y controlar la humedad	Pirofillita	1,50 Å	1,52 Å	Celadonita	Fe, Mg			
	1,54 Å		Talco			Pengita	Mg			
	1,57 Å		Minesotita			Roscoelita	V			
			No cambia			Fucsita	Cr			
10-11 Å orientado	pico agudo	Calentar a 110°C y controlar la humedad	No cambia	1,53 Å	1,54 Å	Moscovita	K, Al, Si			
							Paragonito	Na		
							Flogopita	Mg		
							Biotita	Al, Fe ⁺⁺⁺		
							Li-Mica	Li		
						Baja a 7 Å	Halloisita			
						Igual en 10,5 Å	Atapulgita			
						Baja en seco sube al humedecer	1,51-1,52 Å	Glauconita	Fe	:Al
							1,50 Å	Illita	Mg, Al	:Fe
							1,50 Å	Hidromoscovita		—Fe, Mg
12-15 Å orientado tratar con glicol y MgO	pico ancho	Calentar a 250°C	9,7-10 Å esmectita inorgánica 12-13 Å esmectita orgánica	1,50 Å	1,50 Å	Bentonita-K	Mg			
							Hidrobiotita			
							1,53-1,54 Å			
							No pico en 17 Å	1,49 Å	Beidellita	Al, Si
								1,52 Å	Montmorillonita	Mg
									Nontronita	Fe
									Volchonscoita	Cr
									Estevensita	Mg, Si
									Hectorita	Li
									Saponita	Al
				Sauconita	Zn					
				Pimelita	Ni					
				Medmontita	Cu					
	No cambia el pico de 14 Å					Sepiolita				

ADITIVOS

Sirven para dar nuevas propiedades al hormigón o para modificar las que ya tiene y controlarle durante su empleo. Hacen variar su velocidad de fraguado, cambian su densidad, resistencias mecánicas, plasticidad, fluidez, permeabilidad, humedad, etc.

Se emplean en proporciones mínimas respecto al cemento y, por lo tanto, en menor proporción respecto al hormigón.

Según su composición, se podrían clasificar en inorgánicos como es el cloruro cálcico y orgánicos como son los lignosulfonatos.

La técnica de difracción permite identificarlos antes de su mezcla, cuando se encuentran en estado sólido y están cristalizados. Sin embargo, a no ser que se efectúe una extracción previa del aditivo en el hormigón y se pueda realizar su concentración, no es posible su identificación debido a la pequeña proporción existente, dificultada aún más, en el caso del hormigón, por las interferencias de los áridos en el difractograma.

Otra dificultad para su identificación es que algunos aditivos, de origen orgánico, están sin estudiar por difracción de rayos X; sería entonces preciso preparar previamente sus componentes, con pureza analítica, y obtener su difractograma, con lo cual tendríamos los patrones necesarios.

PATOLOGIA DE LA CONSTRUCCION: DURABILIDAD

En general para casos de ataque químico, expansiones, segregaciones, etc., se busca primeramente una diferencia física en el material, como puede ser: distinta coloración, tamaño de grano, estructura, segregaciones, capas, nódulos, grietas, que se separan por raspado, punzonado, molido, ataque químico, etc. Se obtienen y se comparan los difractogramas. La diferencia entre las alturas de los mismos picos o la aparición o desaparición de ellos, nos suele dar la causa del fenómeno que buscamos, originante del defecto o propiedad, según los casos.

Para comparar las gráficas se emplea una mesa con una cubierta (de vidrio esmerilado o de opalina) iluminada, sobre la cual se colocan las gráficas para compararlas por superposición.

Con el fin de simplificar la identificación se debe tener un atlas de difracción con los difractogramas de los componentes puros más frecuentes entre los materiales de construcción. En nuestro caso la velocidad angular de registro se equilibró con el avance del papel para que fuese siempre de 1° en 13 mm y se normalizaron las condiciones de registro.

Por superposición del difractograma problema sobre el patrón se efectúa una identificación muy rápida de uno de los componentes, que se elimina; seguidamente, si es posible, se identifica otro, y si no, se acude a la identificación con las fichas de ASTM; el principal inconveniente del procedimiento de ASTM son las discrepancias en las posiciones angulares, sobre todo las de las fichas realizadas por el método de Debbye-Sherrer. El añadir al problema un patrón, como referencia de las posiciones angulares, ha sido un método muy empleado y con buenos resultados, aunque no se ha utilizado en todos los casos; el método de superposición evita el añadir patrones y sirve para hacer correcciones de las posiciones angulares si es que se precisan.

Cada tipo de cemento tiene sus ventajas y cuando no es empleado en condiciones adecuadas a sus posibilidades presenta sus inconvenientes. El cemento portland tiene dos puntos débiles: *el hidróxido cálcico*, que es soluble en agua, se carbonata y es atacado por los

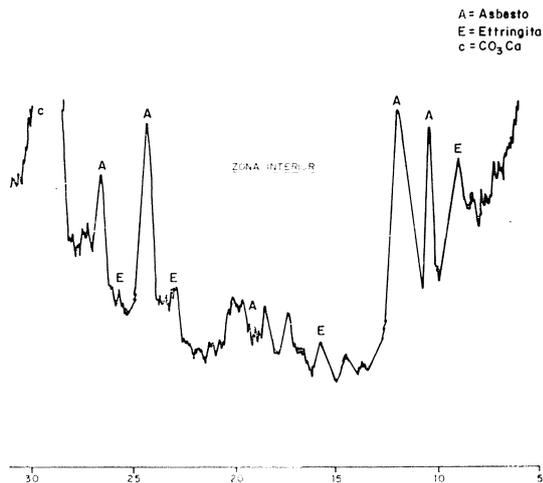


Fig. 16

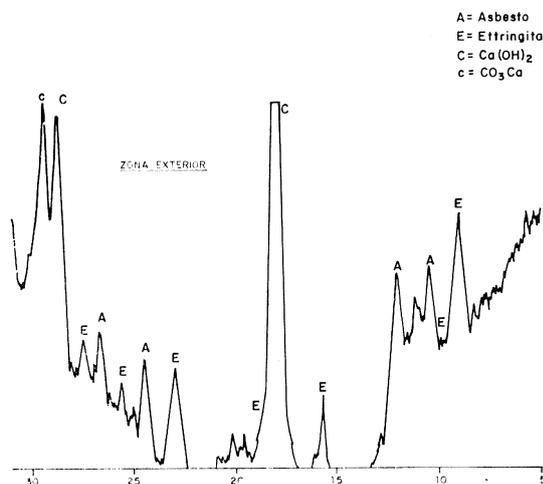


Fig. 17

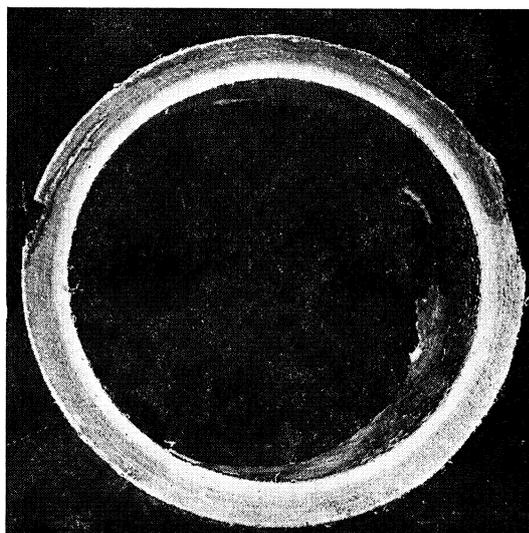


Fig. 18

ácidos; y el *aluminato tricálcico*, que se combina con el yeso o con los sulfatos en general. Si esta última reacción aluminato + yeso aparece durante el endurecimiento de la pasta, los resultados son buenos; más si esto sucede después de que el hormigón o la pasta han endurecido, porque entren en contacto con materias o líquidos que tengan sulfatos (recordemos que en España los sulfatos cálcicos son abundantísimos), se forma la ettringita secundaria, como la llamamos nosotros; y aunque la ettringita es una sustancia aparentemente inofensiva (tiene aspecto de algodón), al formarse provoca expansiones tan fuertes que desintegran al hormigón. Sus efectos suelen ser peores en hormigones de alta resistencia. Para saber si el hidróxido cálcico es disuelto por aguas puras se efectúa su estudio obteniendo lajas del hormigón de afuera adentro, y encontramos, si hubo ataque, un aumento de hidróxido cálcico hacia el interior y también una disminución de la cantidad de áridos. El método de estudio por zonas o capas es general y vale para seguir la pista a cualquier sustancia agresiva.

El ataque por aguas carbónicas o bicarbonatadas ocasiona una disminución en el contenido del carbonato cálcico del exterior al interior de la zona afectada.

Los fibrocementos se emplean frecuentemente en construcción; en ellos se puede identificar el tipo de amianto tratando la muestra con un ácido que disuelve el cemento. En caso de ataque químico al fibrocemento se pueden separar las partes atacadas de las "íntegras" y realizar un estudio comparativo. No es frecuente que se presenten problemas en fibrocementos por estar muy controlada su fabricación; pero hay raros casos, en épocas difíciles de obtención de materias primas o por mal uso del fibrocemento, que pueden ser motivos de su posterior ataque y destrucción; por ejemplo, se llevó a cabo un estudio sobre unos trozos de tubería de fibrocemento que presentaban, en sección, una diferencia de coloración del interior hacia el exterior, los difractogramas mostraban que la zona interior de la tubería no contenía cemento, mientras que la envolvente era normal según se puede observar en las figuras 16, 17 y 18; la consecuencia fue: que se había efectuado un lavado por el agua muy pura que transportaba.

Hoy día es frecuente encontrar, en tuberías de desagüe horizontales o con muy poca pendiente, depósitos complejos de materia orgánica y detergentes que terminan obstruyéndola pero que sin embargo no la atacan.

El ataque al cemento por el agua de mar provoca la formación de un tipo de carbonato cálcico denominado aragonito, típico en estos casos, y también de brucita, como se puede observar en un difractograma de una muestra de hormigón en contacto con agua de mar (fig. 19).

La acción del cloruro cálcico y también las de los cloruros frecuentes en las arenas de mar es similar a la del yeso, y esto es importante en el caso de corrosiones causadas por exceso de cloruros que destruyen las armaduras. Sabemos que los cloruros no se combinan con el aluminato tricálcico formando la sal de Friedel $C_3A \cdot Cl_2$ hasta que éste haya reaccionado con todo el yeso presente, y que esta sal es inestable en presencia de sulfatos descomponiéndose y dando cloruro cálcico que actúa como agresivo. Caso que se puede dar por aportación de sulfatos.

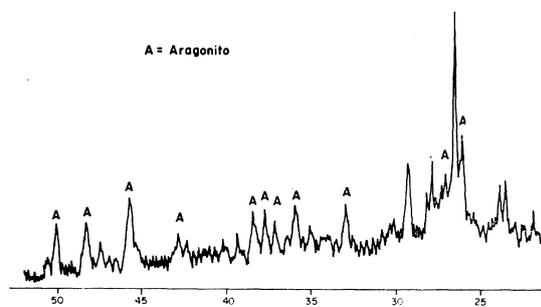


Fig. 19

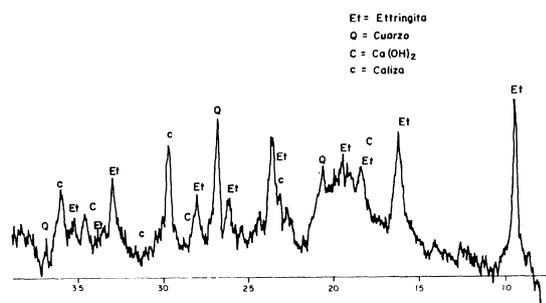


Fig. 20

Los sulfuros en presencia de determinadas bacterias y en contacto con el aire son oxidados a sulfatos, en cuyo caso su acción perjudicial es igual a la de éstos sobre el hormigón; en el difractograma obtenido del cemento próximo al árido sulfuroso se puede apreciar la formación de ettringita (fig. 20).

Las armaduras del hormigón son atacadas por la acción de los cloruros libres y también por los sulfatos e igualmente sucede con las tuberías de conducción de agua. Los productos de ataque suelen ser de tipo amorfo, y raramente se encuentran precisamente sulfato o cloruro de hierro, si no más bien productos intermedios, como óxidos, que nos engañan sobre el producto atacante.

En un laboratorio de ensayo de materiales de construcción es frecuente que lleguen casos muy dispares para encontrar el origen o la causa de distintos defectos de difícil o imposible solución por otras técnicas diferentes de la difracción de rayos X. Uno de éstos consistía en unas baldosas que presentaban unos desconchados en cuyo fondo aparecían unos pequeños nódulos blanquecinos que podían ser los causantes del defecto.

Por raspado con una aguja se extrajo una pequeña cantidad del nódulo, que se situó en la parte central de un portamuestras de muy poca cabida diseñado para estos casos. El difractograma figura 21 dio cal viva. Cuando se humedecía la baldosa para su lavado se filtraba parte del agua y también sucedía lo mismo durante su puesta en obra, la cal viva se apagaba y expandía provocando tensiones que hacían saltar al material situado inmediatamente encima.

Otro caso fue un cristal cúbico, con una arista menor de 1 mm, obtenido de una piedra de mármol sacada de la bóveda de una torre de una catedral próxima al mar. Se puso en el centro del portamuestras y el difractograma (fig. 22) obtenido nos indicó que era cloruro sódico.

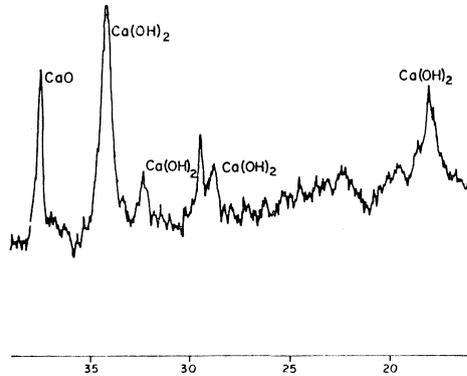


Fig. 21

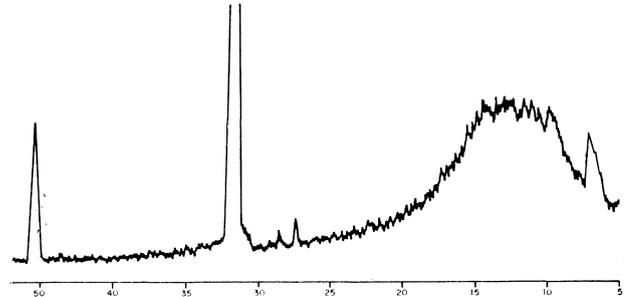


Fig. 22

Ladrillos, refractarios, materiales cerámicos se prestan a ser estudiados por difracción, y en muchas ocasiones, de los difractogramas obtenidos, se puede deducir su composición y también la causa de los defectos que pueden presentar.

Cuando en los materiales de construcción existen sustancias solubles en agua, sufren un arrastre del interior hacia el exterior más seco; al evaporarse el agua, deja las sustancias disueltas en la superficie en donde se evapora.

Por este procedimiento se ha obtenido la eflorescencia de la fotografía de la figura 23.

En los materiales de construcción: ladrillos, cerámicas y hormigones se pueden encontrar a veces manchas —normalmente blancas— y otras concreciones arracimadas o en forma de estalactitas.

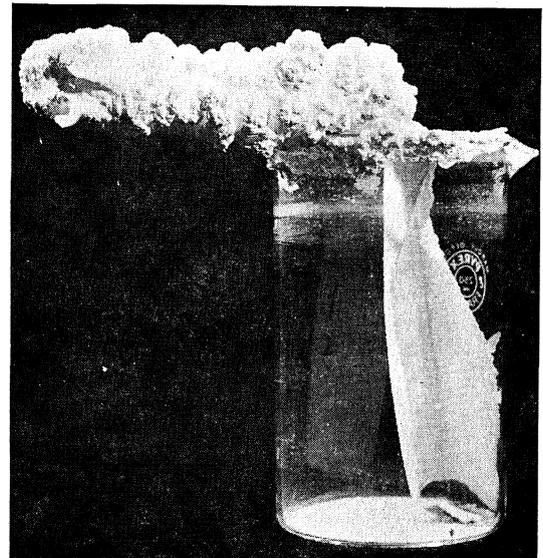


Fig. 23

VENTAJAS E INCONVENIENTES

Insistimos en decir que cuando los componentes son amorfos, vítreos o coloidales, la técnica de difracción no es válida para su identificación y habrá que recurrir a otras técnicas, tales como infrarrojos, análisis térmico, microscopía electrónica, cromatografía, etc.

Un inconveniente de esta técnica son los compuestos químicos de composiciones diferentes, ya sea en pequeñas variaciones de un solo elemento, ya en la de varios e incluso de grupos funcionales. El caso más frecuente consiste en variaciones del agua, aparentemente constitucional, y que nosotros creíamos era estructural, que no afectan el difractograma ni, por lo tanto, a la estructura de la red. En el caso de que el agua fuese verdaderamente estructural, una mínima variación provocaría un fuerte cambio en el difractograma. El caso de más difícil interpretación es el de las ettringitas; cuando se haya intentado sintetizar componentes de ésta, denominémosla, familia de las ettringitas, veremos que son aparentemente muy sencillas de obtener, ya que en todo caso se obtiene su difractograma. En cambio cuando se efectúa su análisis químico vemos que no coincide con el estequiométrico que debería tener, es decir, no tiene o tiene de más en: agua, sulfato y cal. Una explicación podría ser que la sustancia es una mezcla del componente puro, que es el que da el difractograma de rayos X, la cual provoca las variaciones de análisis; la otra ya la apuntamos, hace un momento, es que el componente, que varía según nos indica el análisis químico, no pertenece a la estructura cristalina.

A la difracción de rayos X no se le puede pedir imposibilidades tales como sería el identificar componentes supuestos o no existentes, ni el distinguir un componente cristalizado de sí mismo que, como ya dijimos, no podía darse en el caso del carbonato cálcico en forma de calcita.

La difracción de rayos X es una herramienta insustituible en el control de procesos, en el estudio de las variaciones a lo largo del tiempo, en el proceso de la fabricación, en el control de la calidad y en la investigación en general.

Tiene aún la suficiente juventud para poder mejorar con el tiempo, y entre las posibles mejoras que ofrecerá en un futuro tenemos una casi inmediata, que es la de emplear ánodos de bajo número atómico unido a técnicas en vacío, que nos permitirá el separar picos muy próximos y hoy día superpuestos.

Otra posibilidad hacia la cual están enfocadas las investigaciones de los constructores de aparatos es el aumento de potencia de los tubos de rayos X, lo cual hace suponer aumentará el límite de detección y la rapidez en el registro y análisis. La rapidez en la identificación se dirige hoy día a un mayor empleo en el uso del computador, que selecciona con ayuda de una memoria magnética los posibles componentes identificados en el problema.