

Aplicaciones del equipo automático de difracción de polvo marca Philips modelo PW-1700 instalado en el Instituto "Eduardo Torroja" de la construcción y del cemento

JOSE LUIS SAGRERA

Dr. en Ciencias Químicas y Lcdo. en Ciencias de la Información
CSIC/IETcc

RESUMEN

El autor pretende, en este artículo, dar una visión general de las aplicaciones del equipo automático de difracción de rayos X adquirido por el I.E.T.c.c., citando los principales programas del software que utiliza el equipo en sus análisis cualitativos, cuantitativos y cristalográficos, además de una relación simplificada de datos que pueden obtenerse de la memoria del ordenador.

SUMMARY

In this article, the author has the purpose to give a general view of the applications of the automatic equipment of X ray diffraction purchased by the I.E.T.c.c., quoting the main software programmes used by the team in its qualitative, quantitative and crystallographic analysis, as well as to give a simplified account of the data that can be obtained from de computer storage.

INTRODUCCION

En el presente artículo, el autor intenta dar a conocer las aplicaciones del equipo automático de difracción adquirido por el I.E.T.c.c.

La técnica de difracción de rayos X permite el análisis cualitativo y cuantitativo de los compuestos cristalinos presentes en una muestra finamente molida.

DESCRIPCION DEL EQUIPO

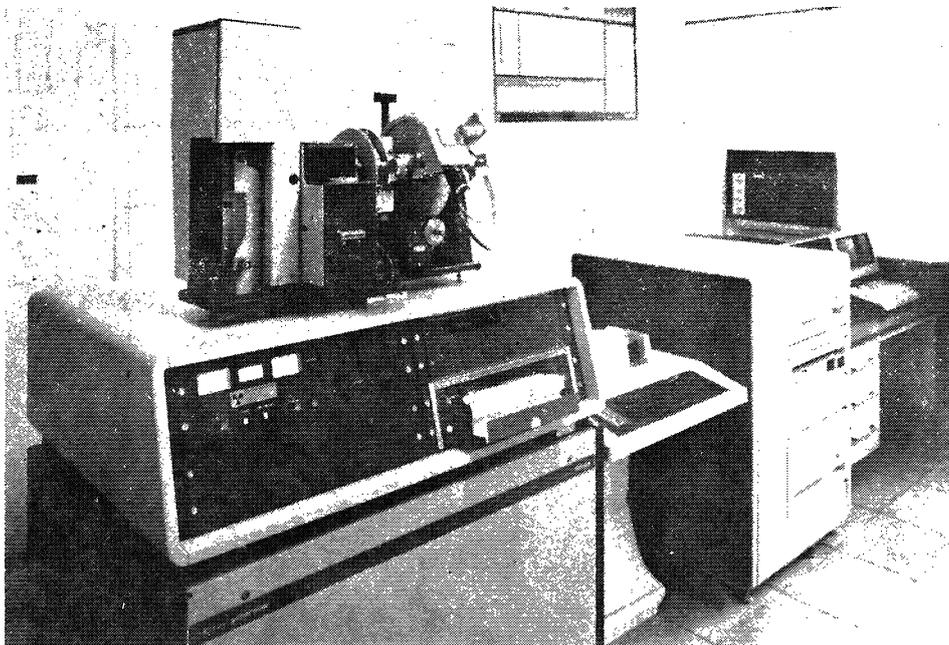
El equipo consta de:

- Generador de alta tensión de 4 kW.
- Tubo de rayos X con ánodo de cobre que trabaja, en condiciones normales, a 40 kV y 50 mA.
- Rendija automática de divergencia, cuya apertura se regula automáticamente en función del ángulo registrado, evitando el tradicional cambio manual de las rendijas de colimación.
- Manocromador de grafito. Elimina la radiación K-beta reflejada por toda muestra irradiada por un haz de rayos X.
- Cambiador automático de muestras que permite analizar, de forma continua, hasta cuarenta y dos muestras.

- Torreta de prioridad de trabajo. Permite intercalar una muestra en cualquier momento para su análisis inmediato.
- Registrador con papel convencional. En él se obtiene el difractograma representativo de las reflexiones pertenecientes a los compuestos cristalinos de la muestra.
- Microordenador PW-1710. Mediante él se controlan las operaciones del difractómetro, de modo automático, para la obtención del difractograma. Actúa, únicamente, como transmisor cuando se utiliza un miniordenador.
- Miniordenador Digital PDP 11/24 de 256 Kbytes, ampliable a 1 Megabyte, que manda órdenes de operación al difractómetro, recibe datos de éste y elabora resultados.

Los datos se almacenan en un disco tipo RL02 de capacidad 10 Megabytes; en este disco se encuentra, además, el sistema operativo RSX-11M y el SOFTWARE. El miniordenador tiene un segundo disco del mismo tipo que el anterior, en el que se incluyen las 29.080 fichas de difracción de los compuestos cristalinos publicados por el J.C.P.D.S.

- Terminal de pantalla Hewlett Packard 2648A.
- Impresora gráfica Helwlett Packard 2631G.
- Impresora alfa-numérica Digital LA-120.
- Prensa semiautomática, marca HERZOG tipo HDIFP, alimentada con aire a presión. Con ella se compactan las muestras de polvo sobre anillos de aluminio usados como portamuestras.



ANALISIS CUALITATIVO

Los datos obtenidos al realizar el registro difractométrico de la muestra, son tratado por el

ordenador, quien proporciona un listado de picos con los valores del ángulo 2θ y del espaciado d características de cada pico.

Existe la posibilidad de eliminar, del listado de picos, aquellos que pertenecen a las reflexiones $K\alpha_1$, dejando en el listado sólo los correspondientes a las reflexiones $K\alpha_2$.

Las reflexiones $K\beta$, son eliminadas automáticamente mediante el manocromador de grafito que tiene el equipo.

Los resultados tratados, una vez eliminadas las reflexiones $K\alpha_2$ y $K\beta$, son utilizados para su identificación mediante un programa del SOFTWARE denominado SANDMAN (Search and Match on Nova). Mediante él se comparan los datos de la muestra analizada, con los datos existentes en las fichas archivadas en el disco J.C.P.D.S. La comparación puede hacerse frente a las 29.080 fichas o frente a parte de ellas, estableciendo lo que se conoce como RESTRICCIONES. Estas restricciones se imponen en base a los posibles compuestos que, en teoría, constituyen la muestra a analizar.

En el caso de tener que confirmar la síntesis de compuestos cristalinos, sintetizados a partir de compuestos más sencillos, de los cuales se conocen los elementos químicos que los constituyen, se establece lo que se conoce como RESTRICCIONES QUIMICAS. De este modo, del total de fichas, se comparan aquellas que corresponden a los compuestos constituidos sólo por los elementos químicos que se hayan prefijado.

Con este procedimiento se identifican los compuestos cristalinos mayoritarios en la muestra.

Para la identificación del RESIDUO (muestra total menos compuestos mayoritarios), se especifica al ordenador que elimine, en una segunda comparación las fichas correspondientes a los compuestos mayoritarios ya identificados.

La representación gráfica de las reflexiones de la muestra analizada puede obtenerse mediante el programa PLOT. Se representa en la pantalla la totalidad del difractograma, o parte del mismo, pudiendo ser éste reproducido en la impresora gráfica. El difractograma, representado en un sistema de ejes cartesianos, tiene en abscisas los ángulos 2θ y en ordenadas una escala de intensidades.

Además puede representarse en él, mediante barras verticales, la posición de los picos del difractograma.

Una vez identificados los compuestos cristalinos de la muestra y representado su difractograma se puede comprobar, gráficamente, mediante dos procedimientos: empleando los programas "COMPARE" y "SUSTRACT", si la identificación ha sido correcta.

Con el programa "COMPARE" se puede obtener la representación gráfica de las reflexiones de la muestra en un diagrama de barras. Este programa proporciona, tanto en la pantalla como en la impresora gráfica, además del diagrama de barras de la muestra, hasta un máximo de tres diagramas correspondientes a los compuestos identificados. Mediante un cursor auxiliar, que se desplaza en la pantalla controlado por el usuario, se puede comprobar la coincidencia de posición entre las barras del diagrama de la muestra y las de los compuestos identificados.

Con el programa "SUSTRACT", cada compuesto identificado, elimina sucesivamente sus barras en el diagrama de barras de la muestra. De esta manera llegan a eliminarse todas las barras del diagrama de la muestra, lo que indica la identificación de todos los compuestos de la muestra analizada.

ANALISIS CUANTITATIVO

El programa de análisis cuantitativo automático permite analizar hasta veinticinco compuestos en cada muestra. Consiste, partiendo de una o varias muestras (hasta un máximo de cuarenta y dos muestras), en la obtención de datos para conocer la intensidad de la reflexión elegida de cada compuesto y establecer su concentración en peso.

La intensidad de cada reflexión elegida es corregida automáticamente por el ordenador. Así se elimina la influencia del fondo y de los posibles solapamientos con reflexiones próximas.

Existen cinco modelos de cálculo en el programa de análisis cuantitativo automático. Se elige uno, u otro modelo, en función de los parámetros conocidos (compuestos cristalinos en la muestra, concentración de los mismos, etc.).

Modelo "GENERAL".—Puede ser usado si el coeficiente másico de absorción de la muestra es conocido. Se emplea para calibraciones utilizando muestras sintéticas, de composición conocida.

Modelo "STRAIGHT LINE".—Se utiliza cuando el coeficiente másico de absorción es constante, o si el rango de concentración es tan pequeño que el coeficiente másico de absorción es prácticamente constante. Puede considerarse como alternativa del modelo "GENERAL".

Modelo "INTERNAL STANDARD".—Con este modelo se elimina la influencia de la absorción, mediante la adición a la muestra problema, de una cantidad conocida y perfectamente homogeneizada llamada patrón interno.

Modelo "MATRIX FLUSHING".—La influencia de la absorción es eliminada utilizando la suma de las fases analizadas.

Modelo "BINARY".—Es un caso particular del modelo anterior (matrix fluxhing) que se emplea cuando sólo existen dos compuestos a analizar.

Otro modelo de análisis cuantitativo, no perteneciente al SOFTWARE, es el conocido con el nombre de "Método de CHUNG" (*). Se aplica directamente la fórmula:

$$X_i = \frac{X_c}{K_i} \cdot \frac{I_i}{I_c}$$

donde:

X_i = concentración de la fase analizada;

X_c = cantidad en peso (aproximadamente 20 gramos) de CORINDON (alfa- Al_2O_3) puro, que se homogeneiza con la muestra a analizar.

K_i = relación de intensidades de la reflexión mayor de la fase analizada dividido por la reflexión mayor del CORINDON, obtenidas en una mezcla 1:1 en peso de ambas;

I_i = intensidad de la reflexión de la fase analizada en la muestra problema;

I_c = Intensidad de la reflexión del CORINDON que se ha añadido a la muestra problema.

(*) Quantitative Interpretation of X-Ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix Flushing method for quantitative multi-component analysis. J. Appl. Cryst. (1974) 7. 519-525.

El valor de K_i , se encuentra tabulando para algunos compuestos en las tablas "POWDER DIFFRACTION FILE 1982 INORGANIC PHASES" publicadas por el J.C.P.D.S., aunque dicho valor debe determinarse experimentalmente utilizando el equipo analítico para compensar los errores mecánicos del mismo.

*

El SOFTWARE del equipo puede calcular el coeficiente másico de absorción de cada fase de la muestra y, por tanto, con la suma de ellos, conocer el coeficiente másico de absorción de la muestra analizada. Para ello se introducen en el programa los elementos químicos que constituyen la fórmula química de la fase y la concentración de la fase en la muestra. Finalmente los resultados obtenidos en el análisis cuantitativo automático aplican la fórmula siguiente:

$$\% \text{ FASE} = \text{CONSTANTE DE CALIBRACION} \times \text{INTENSIDAD NETA DE LA FASE} \times \\ \times \text{COEFICIENTE MASICO DE ABSORCION DE LA MUESTRA ANALIZADA}$$

Factores que proporciona el equipo en sucesivos listados al finalizar el análisis de todas las fases de la muestra.

CORRECCION SISTEMATICA DE ERRORES

Cualquier difractómetro tiene errores en sus medidas debido a los errores sistemáticos del goniómetro, a la preparación de la muestra, a las condiciones que se establezcan para obtener el difractograma y, finalmente, a las fichas patrón contenidas en el disco J.C.P.D.S. Estos errores influyen en la identificación posterior de los compuestos que se han de identificar.

Para corregir estos errores en el SOFTWARE existe un programa denominado SYSTEMATIC ERROR CORRECTION, a partir del cual se obtienen las diferencias entre los valores 2θ de las reflexiones teóricas y las experimentales procedentes del registro de la muestra. Una vez conocidas estas diferencias se toma como patrón un compuesto cristalino que esté presente en la muestra y cuyos valores teóricos de 2θ están en las fichas del J.C.P.D.S. Mediante el programa se obtiene la función de corrección de las diferencias. Aplicando esta función a los valores experimentales de la muestra analizada se corrigen los errores de las reflexiones. El mismo programa facilita un registro gráfico de los errores cometidos antes de aplicar el programa y de las reflexiones corregidas a partir de la función de corrección. De esta manera se observa la disminución en las diferencias de los valores de los ángulos 2θ para cada reflexión.

ANALISIS CRISTALOGRAFICO

Mediante un programa del SOFTWARE, partiendo del difractograma de la muestra identificada y conociendo del compuesto a estudiar su red cristalográfica, o su grupo espacial, se puede:

- ajustar los valores de los parámetros de la celda unidad, así como sus ángulo cristalográficos;
- determinar las impurezas presentes en la muestra al no ser indexadas como reflexiones del compuesto analizado.

El equipo del IETcc utiliza este programa para, mediante el estudio de compuestos puros, poder mejorar las fichas del J.C.P.D.S. al indexar reflexiones de pequeña intensidad relativa, así como mejorar los valores de los parámetros de la celda unidad del compuesto analizado.

LISTADO DE LA MEMORIA

Mediante las siguientes órdenes se extraen de la memoria lo que a continuación se detalla:

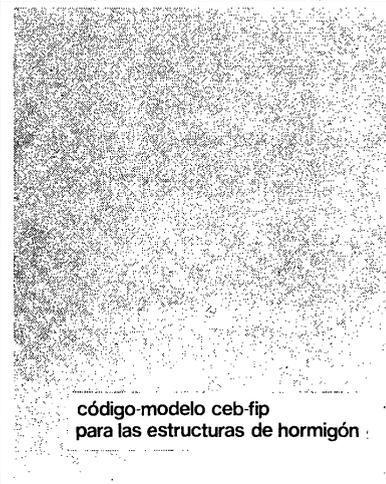
- 1.° **DIRECTORY:** listado de fichas presentes en cualquiera de los discos del miniordenador. El listado puede obtenerse en orden alfabético o en orden numérico si se utiliza el comando "SHORT".
- 2.° **RENAME:** Cualquier ficha del disco puede ser cambiada de nombre.
- 1.° **DELETE:** Cualquier ficha o grupo de fichas puede ser borrado de la memoria cuando con seguridad se sabe que no será utilizado en el futuro.
- 4.° **TIDY UP:** Con esta orden se pueden borrar de la memoria las fichas obtenidas en los pasos intermedios para realizar una identificación de los análisis cualitativos.
- 5.° **COPY:** Este comando permite copiar una ficha o un grupo de fichas de un primer disco a otro, llamado archivo. De esta manera se pueden borrar del primero, grupos de fichas no utilizables haciendo sitio en él para otras nuevas fichas.
- 6.° **HELP:** Mediante esta orden se accede a un programa de ayuda que permite obtener información de cualquier parte del SOFTWARE durante el diálogo establecido entre él y el operador.
- 7.° **BATCH FILE:** Contiene todas las instrucciones mediante las cuales se colectan los datos cuando se analizan automáticamente más de una muestra.
- 8.° **SYSTEM PARAMETERS:** Facilita un listado de los parámetros necesarios para establecer las condiciones de análisis, como por ejemplo:
 - Anodo del tubo de Rayos X.
 - Longitud de onda tipo $K \alpha_1$ y $K \alpha_2$.
 - Relación de intensidades de ambas longitudes de onda.
 - Tipo del foco del tubo de Rayos X utilizado.
 - Voltaje del generador.
 - Amperaje del generador.
 - Tipo de detector utilizado.
 - Límite máximo de registro del goniometro.
 - Niveles máximo y mínimo de discriminación.
 - Cambiador automático de muestras.
 - Conexión del sistema rotatorio de la muestra.
 - Registrador del difractograma en papel continuo.
 - Velocidad del papel registrador.
 - Constante de tiempo del registrador.
 - Multiplicador de escala del registrador gráfico.
- 9.° **ANALYSIS PROGRAM:** Facilita un listado completo de todos los programas analíticos en memoria, fijándose para cada uno de ellos:
 - Número de identificación del programa.

- Principio y final de su recorrido goniométrico.
 - Anchura del paso goniométrico.
 - Tiempo de recuento en cada paso.
 - Tiempo total del recorrido goniométrico.
- 10.° PHASE: Posibilita conocer el número de fases programadas, así como el valor de los ángulos 2θ que delimitan el pico estudiado (fase) y tipo de medida de la intensidad de dicha fase, bien sea por recuento en el valor máximo de su pico o el valor obtenido al integrar su área.
- 11.° REFERENCE PATTERN: Tiene acceso en el disco J.C.P.D.S. a cualquier ficha, introduciendo para ello el número de codificación de la misma, y pudiéndose obtener los valores de los ángulos de reflexión o sus correspondientes espaciados "d" así como en ambos casos las intensidades relativas.
- 12.° PW 1710 COMMANDS: Mediante este comando se pueden dar órdenes al microordenador del difractómetro directamente sin pasar por el miniordenador.
- 13.° ERROR MESSAGES: Algunos mensajes de errores pueden aparecer durante el diálogo con el ordenador. Se especifican por un número para su consulta y una pequeña denominación del mismo. Ello facilita la corrección del error producido por el operador.
- 14.° MASS ABSORPTION: Puede calcular el valor del coeficiente másico de absorción de un compuesto químico o de una muestra formada por varios compuestos químicos.
- 15.° DIR/FREE: Facilita el número de bloques libres en la memoria de cada uno de los dos discos montados en el miniordenador.

Finalmente el equipo está acondicionado para trabajar automáticamente durante las noches o fines de semana. Al terminar su tarea facilita un informe de los resultados obtenidos durante su funcionamiento. Asimismo facilita las horas en las que comienza y termina cada tarea.

El difractómetro tiene diferentes interruptores automáticos que preservan del posible escape de radiaciones y cuenta con certificado de garantía internacional sobre verificaciones de radiaciones incontroladas, en su fabricación.

publicación del i. e. t. c. c.



**código-modelo ceb-fip
para las estructuras de hormigón**

El Instituto Eduardo Torroja, miembro activo tanto del Comité Eurointernacional del Hormigón (CEB), como de la Federación Internacional del Pretensado (FIP), ha tomado a su cargo la traducción y edición de esta importante normativa.

Aunque presentado con el título de «Código Modelo CEB/FIP 1978» este documento incorpora los dos primeros volúmenes de este «Sistema Unificado Internacional de Reglamentación Técnica de Ingeniería Civil». El primer volumen de este «Sistema Unificado» es el denominado «Reglas comunes Unificadas para los diferentes tipos de obras y materiales», donde se exponen los criterios y formatos de seguridad a que han de ajustarse los diferentes Códigos (estructuras de hormigón, estructuras metálicas, estructuras mixtas, estructuras de albañilería y estructuras de madera), que han de configurar la totalidad del antedicho sistema.

El segundo volumen es propiamente el Código Modelo para las Estructuras de Hormigón. Fruto de la colaboración de dos asociaciones del prestigio del CEB y la FIP, desde mediados de los 60, incorpora los avances científicos y tecnológicos producidos en los últimos años sin detrimento alguno de la claridad y operatividad que deben presidir un código que pretende ser, ante todo, un auxiliar práctico para los técnicos de la construcción.

El Código sigue en su estructura las reglas más o menos clásicas: una primera parte dedicada a los datos generales para el cálculo (propiedades de los materiales, datos relativos al pretensado, tolerancias); en segundo lugar se presentan las reglas de proyecto estructural (acciones, solicitaciones, estados límites últimos y de utilización, reglas de detalle para el armado); y, por último, ejecución, mantenimiento y control de calidad.

También incluye reglas para estructuras con elementos prefabricados y estructuras de hormigón con áridos ligeros. Los Anejos del Código se refieren a: terminología, proyecto mediante la experimentación, resistencia al fuego, tecnología del hormigón, comportamiento en el tiempo del hormigón y fatiga.

Un volumen encuadernado en cartóné, de 21 x 30 cm, compuesto de 340 páginas, Madrid, mayo 1982.

Precios: España 2.500 ptas. Extranjero 50 \$USA.