

LA DIFRACCIÓ DE RAIGS X COM A EINA DE CARACTERITZACIÓ DE MATERIALS CERÀMICS

per

FELICIA PLANA I LLEVAT

Institut de Geologia Jaume Almera, Barcelona, CSIC

INTRODUCCIÓ

Les característiques cristal·logràfiques permeten identificar amb tota seguretat una substància ordenada i, per conseqüent, a més del control, es pot efectuar la diagnosi de les substàncies cristal·litzades, mitjançant l'anàlisi cristal·loquímica, molt millor, amb major rapidesa i precisió que si es realitzés per altres tècniques d'anàlisi, i amb l'avantatge addicional que es necessiten quantitats molt petites de matèria, inferiors a les sol·licitades per altres tècniques, a part que el tractament al qual se les sotmet no les deforma ni destrueix.

L'estructura cristal·lina, en efecte reflecteix la constitució interna d'una substància amb més exactitud que la seva fórmula desenvolupada. Les propietats físiques i la forma dels cristalls d'una substància són la conseqüència de la seva estructura.

Un dels fenòmens d'interacció dels raigs X amb la matèria cristal·lina és la difracció d'aquests raigs, produïda pels plans reticulars que formen els àtoms del cristall, i així es pot identificar qualsevol de les matèries cristal·lines a partir del seu espectre de difracció.

En la pràctica, els cristalls únics no deixen de ser casos excepcionals, ja que la majoria de les substàncies, tot i que tenen estructura cristal·lina, no han orientat exactament llur retícula de la mateixa manera en tota la massa, i formen el que s'anomena un *agregat cristal·lí* o *policristal·lí*.

L'estudi dels diversos cristalls quant a llur disposició dins dels agregats té un interès especial des del punt de vista pràctic, ja que un gran nombre de propietats físiques depèn de l'orientació i la mida dels cristalls considerats. A més, els diferents tractaments tèrmics o mecànics que es poden efectuar sobre els materials, especialment metàl·lics, modifiquen en

major o en menor grau la disposició dels cristalls, i comporten variacions en les propietats físiques.

Dues són les propietats que s'han d'analitzar en els agregats policristal·lins: la mida i l'orientació dels cristalls.

Hem de concloure, doncs, que l'òptima aplicació de la difracció de raigs X és l'anàlisi de la matèria cristal·lina; el grau de cristal·linitat o ordenació, juntament amb les propietats esmentades, condicionen la qualitat de la resposta que es vol obtenir.

El cas més generalitzat és l'anàlisi de matèria cristal·lina natural (minerals) o sintètica (productes manufacturats) que es troba com un agregat policristal·lí, i no com un únic cristall. Per a tal fi s'han desenvolupat diverses tècniques difractomètriques per analitzar pols cristal·lina, ja sia amb registre de pel·lícula fotogràfica, ja sia sobre gràfica.

A més de les vastes aplicacions qualitatives d'identificació, semiquantitatives i quantitatives que la difracció de raigs X ofereix per a l'anàlisi de matèries cristal·lines, hi ha altres possibilitats per a l'anàlisi de fibres, materials tensionats, productes de baixa cristal·linitat, materials amorfs, etc. En cadascun dels casos esmentats la difracció de raigs X pot aportar informació molt valuosa sobre com es troba disposada la matèria; aquesta informació pot ser sobre la textura o l'estructura del material, el grau de cristal·linitat, la mida de les partícules i els cristalls, etc.

DIFRACCIÓ DE RAIGS X PELS CRISTALLS. MATERIALS PÒLICRISTAL·LINS I AMORFS

La difracció de raigs X per materials cristal·lins proporciona una informació que pot anar, des d'una senzilla anàlisi qualitativa fins a l'estudi dels defectes interns en la disposició dels àtoms. Les tècniques difractomètriques de major interès, per raó de l'objectiu que ens ocupa, són les que es refereixen d'alguna manera al denominat *mètode de la pols cristal·lina*. Com el seu nom indica, aquestes tècniques s'apliquen a l'estudi dels materials policristal·lins que es troben durant el procés d'anàlisi en forma de pols o d'agregat d'aquesta, i també en forma de masses metàl·liques.

Els estudis per difracció de raigs X impliquen la interpretació del diagrama de difracció respecte als valors de l'angle de Bragg en els quals hi ha difracció. Un cristall únic, quan es troba exposat a un feix de raigs X monocromàtics, produeix màxims de difracció d'acord amb la llei de Bragg (figura 1).

En aquest fenomen, el raig incident, la normal al pla de difracció i el raig difractat es troben en un mateix pla. Si el cristall gira sobre l'eix del feix de raigs X, es genera un con de difracció, el vèrtex del con es troba

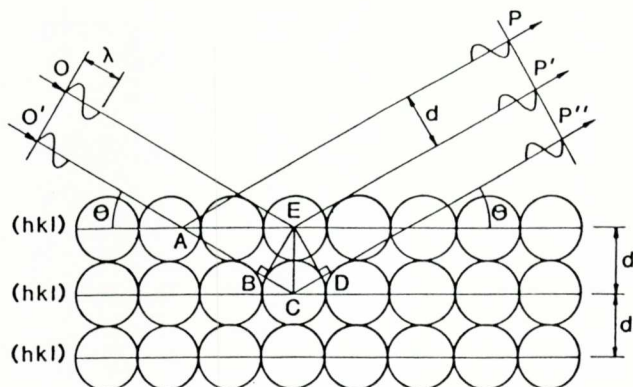


Figura 1. Llei de Bragg.

en el cristall i l'angle d'obertura d'aquest val 4θ , en què θ és l'angle per al qual hi ha difracció.

El con de difracció es produeix també dividint el cristall en fragments més petits, o bé treballant amb un agregat policristal·lí que es trobi en forma de pols fina.

La pols proporciona totes les orientacions possibles dels cristalls, i per tant hi haurà nombrosos cons de difracció, cadascun dels quals representarà un pla d'una família, que satisfan la llei de Bragg. Si, a més d'aquesta orientació a l'atzar d'aquests cristalls que proporciona la pols cristal·lina finalment dividida, s'imprimeix un moviment de rotació a aquesta pols, l'eix de la qual sigui normal al feix de raigs X, s'obtenen línies contínues sobre el con de difracció. En la figura 2 mostrem la disposició òptica en un difractòmetre de raigs X.

Els cons de difracció de raigs X poden ser enregistrats per càmeres que empen pel·lícules fotogràfiques sensibles, o bé per tècniques difractomètriques que porten incorporat un detector apropiat per a la radiació X difractada.

Anem, ara, a considerar les característiques del diagrama de pols i els efectes que poden modificar-lo.

Un dels efectes més importants és la mida de les partícules que componen la pols, ja que condiciona la nitidesa de la línia o l'anell de difracció. Si la mida és molt matussera, l'anell és discontinu i està format per taques separades; a mesura que la mida descendeix, les taques són més properes, i per a una mida òptima, un anell continu que es reflecteix com una línia nítida en un registre fotogràfic, o un pic agut si es treballa amb un registre gràfic. No obstant això, si la mida continua descendint, es perd de nou la nitidesa de les línies o anells, i apareixen bandes o pics amples.

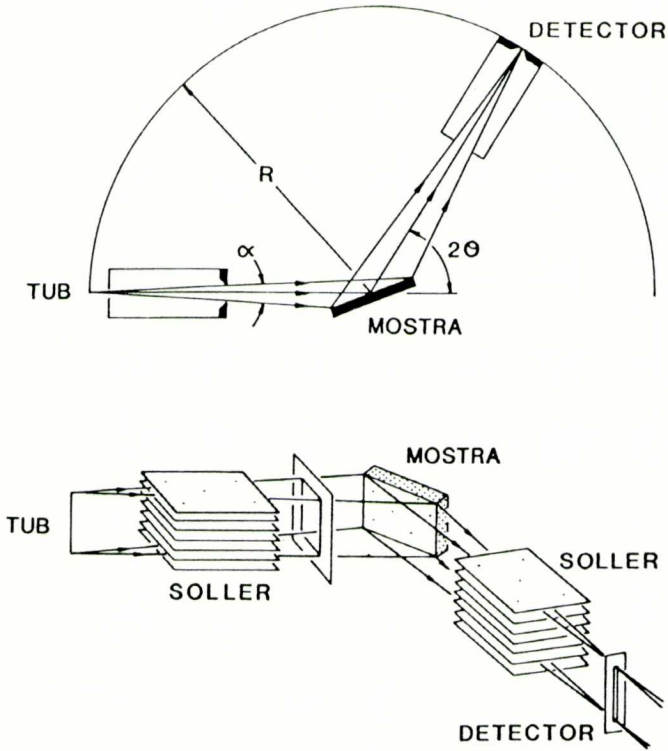


Figura 2. Geometria del difractòmetre de raigs X.

Generalment, una mida de cristall menor de 50μ és suficient per obtenir una bona nitidesa en el diagrama, si la mostra gira; per a mostres estacionàries, convé que la mida sigui, aproximadament, de 5μ ; l'aparició de línies i bandes poc definides es dona quan la mida està entre 2000 i 3000 \AA .

Un altre efecte important es produeix quan no hi ha una distribució a l'atzar dels cristalls, sinó que hi ha orientacions preferencials; això provoca dos fenòmens diferents: el primer és la intensitat no uniforme de les línies o els anells de difracció; el fenomen és visible quan s'empren certes tècniques. El segon efecte és l'alteració de la intensitat difractada d'un anell o una línia respecte a un altre.

En general, qualsevol variació que introdueixi desviacions dels espais produirà línies de difracció poc nítides; això pot ser degut a factors tèrmics o a impureses del material, que han pogut modificar la periodicitat de la xarxa.

La realització d'un diagrama difractomètric depèn de la longitud

d'ona seleccionada per dur a terme l'experiència. Les radiacions emprades més correntment són les següents: $K_{\alpha}\text{Cu}$, $K_{\alpha}\text{Fe}$, $K_{\alpha}\text{Cr}$, $K_{\alpha}\text{Co}$, $K_{\alpha}\text{Mo}$. L'elecció de la radiació més convenient redueix la producció de fluorescència, que succeeix sempre que la longitud d'ona incident és una mica més curta que la vora d'absorció d'un element de la mostra, i augmenta la resolució si es treballa amb una longitud d'ona d'acord amb els espaiats que s'han d'analitzar. Una altra qüestió important és l'eliminació de línies acompanyants de la principal, per tal d'evitar interpretacions complexes de l'espectre.

A més de la difracció del doblet $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ de l'anticàtode emprat, apareixen altres components que provoquen l'aparició d'un fons de radiació degut a fluorescència secundària, radiació blanca i impureses de l'anticàtode. Per tal d'eliminar aquesta radiació de fons, s'empren filtres adequats per absorbir d'una manera diferencial les radiacions del detector: cristalls monocromadors que permeten la separació de la línia K_{α} dels altres components, mitjançant irradiació de la mostra amb un feix difractat, i la discriminació per alçada d'impulsos, que possibilita la separació de les radiacions acompanyants de la línia principal, encara que la separació del doblet $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ esdevé molt difícil i l'eliminació de la K_{β} es realitza només en part.

TÈCNIQUES AMB CÀMERES

Les fotografies obtingudes d'un pols cristal·lina mitjançant raigs X estan basades en el principi de la difracció, que s'expressa correntment per l'equació de Bragg. Aquesta equació indica que existeix difracció només quan una família de plans reticulars es troben inclinats en un determinat angle respecte a un feix de raigs X incident. La pols cristal·lina ideal conté diversos milers de petits cristalls orientats a l'atzar, per la qual cosa molts d'elles estaran en situació convenient perquè hi hagi difracció, i així molts espaiats difractaran i produiran diversos anells de difracció.

Totes les càmeres de pols recullen d'alguna manera aquests cons de difracció i enregistren anells o línies; no obstant això, moltes d'elles difereixen en la geometria i la constitució del disseny: hi ha tres tipus importants de càmera de pols, que seleccionen diversos rangs de l'espectre de difracció i enregistren els cons d'una manera diversa, encara que essencialment tractin el mateix espectre. Algunes càmeres han estat recentment modificades per raó d'aplicacions científiques. Els tres tipus són: la càmera de Debye-Scherrer, les càmeres de focalització i les càmeres planes. A continuació descriure breument aquestes càmeres i llurs aplicacions òptimes.

La càmera Debye-Scherrer és la més generalitzada i és una de les que obté més informació, i posseeix un disseny versàtil que la fa fàcilment aplicable a investigacions científiques. Es tracta d'una càmera molt simple; la mostra es col·loca en el centre d'un cilindre, sobre les parets del qual s'hi ha posat una pel·lícula fotogràfica. En costats oposats de les parets del cilindre se situen els col·limadors —un per al feix directe que ha travessat la mostra.

En moltes càmeres Debye-Scherrer la mostra gira durant l'exposició per tal d'obtenir línies netes i incrementar les intensitats. La geometria de la càmera és la mateixa que la de la difracció en pols; en conseqüència, la distància sobre la pel·lícula entre els dos costats del con de difracció val 4θ , i a partir d'aquesta mesura es pot conèixer l'espaiat interplanar.

El diàmetre de la càmera pot ser triat arbitràriament, però és usual triar un diàmetre per al qual certa unitat de mesura en el film correspongi a 1° o $2^\circ \theta$, i per això els diàmetres usuals són 114,6 o 57,3 mm.

La preparació de la mostra requereix certa atenció per tal d'obtenir línies contínues, nítides i fortes, i cal vigilar factors com mida, orientació preferent, quantitat i forma de la pols irradiada. D'altra banda, la disposició de la pel·lícula fotogràfica admet posicions diferents, encara que la informació és essencialment la mateixa. Cal vigilar molt els errors concernents al diàmetre de la càmera, encongiment del film i posició de la mostra.

Les càmeres de focalització permeten que la irradiació difractada procedent de la mostra es focalitzi en un punt, amb la qual cosa s'obtenen línies o anells de gran nitidesa, els quals, conseqüentment, augmenten la precisió de les mesures. D'altra banda, altres errors presents en les càmeres Debye-Scherrer es fan negligibles emprant aquestes càmeres. És obvi que l'addició d'un cristall monocromador corb a una càmera de focalització amb el punt focal del monocromador localitzat sobre el film de la càmera aporta, no només una millor radiació monocromàtica, sinó també una intensitat i una resolució més grans de les línies espectrals.

Les càmeres planes, a diferència de les càmeres Debye-Scherrer, empen una pel·lícula plana situada davant o darrera la mostra per recollir la radiació difractada frontalment o posteriorment. Malgrat tot, el càlcul d'espaiats en aquestes càmeres resulta difícil, i la part dels cons de difracció enregistrada és molt petita, per la qual cosa les càmeres planes s'utilitzen com a complementàries, o bé per a tasques específiques.

Hi ha altres tipus de càmeres, com les d'angles baixos, d'exploració, etc., amb finalitats especials i característiques.

L'elecció del film fotogràfic i la radiació que s'ha d'emprar ha de ser feta amb tota cura per tal d'obtenir una resolució suficient, amb vista a la mesura de la posició i la intensitat de les línies de difracció.

TÈCNIQUES DIFRACTOMÈTRIQUES

Un difractòmetre de raigs X és un instrument mecànic dissenyat per obtenir intensitats de difracció de raigs X en funció de l'angle que hi ha entre el raig incident i el difracte. Com a components principals, posseeix un motor central, un mecanisme conjunt per al portamostres i el detector, un portamostres, un sistema de finestres i un detector associat, existeixen amplificadors, circuits de control i escala, un registre i/o una impressora.

Hi ha una gran varietat d'instruments comercials que, a més del que hem esmentat, posseeixen mecanismes accessoris, tals com: monocromadors, escombrada a passes, etc. Les diferències fonamentals existents entre els diversos tipus de difractòmetre estan en la manera de relacionar l'angle de la mostra amb el feix incident (θ) i amb l'angle del detector respecte al feix incident (2θ).

L'òptica de raigs X consisteix en una sèrie de finestres denominades: de divergència, de difusió i receptiu; aquesta darrera ocupa un lloc anàleg al de la línia focal, davant seu i darrera la línia focal es situen dos col·limadors Soller per a un major paral·lelisme del feix. L'elecció de les finestres depèn de la velocitat de l'escombrada, la intensitat requerida, la resolució, etc. Al sistema òptic cal afegir filtres i accessoris per millorar la radiació incident o difractada i augmentar la relació pic-fons.

Per a un funcionament correcte del difractòmetre, aquest s'ha de trobar perfectament alineat a fi d'aconseguir una òptima il·luminació de la mostra, la coincidència dels eixos del goniòmetre amb el portamostres i el detector, una altura igual en el sistema de finestres que col·limen, etc. L'operació d'alineació és molt laboriosa, i unà vegada realitzada cal que es revisi periòdicament perquè el difractòmetre es trobi sempre en posició correcta.

Hi ha, d'altra banda, un gran nombre de factors que tenen influència sobre la posició i el perfil dels màxims difractomètrics; els esmentarem d'una manera succinta, agrupant-los per llur naturalesa. Els primers factors són els físics, d'entre els quals podem citar: la longitud d'ona, la dispersió (Lorentz-polarització), de filtres i monocromadors i la refracció. Com a efectes geomètrics, tenim: mostra plana i divergència horitzontal, divergència axial o vertical, absorció, amplada i perfil del focus, i amplada de la finestra del detector. Existeixen també efectes instrumentals, com la calibració del motor tractor central, precisió de la relació $\theta/2\theta$ i precisió dels engranatges. De l'alineació es dedueixen importants efectes, com: desplaçament de la taca focal, superfície de la mostra no coincident amb l'eix del difractòmetre, feix de raigs X primaris situat fora del pla difractomètric, $\theta \neq 0$ quan $2\theta = 0$ de 2θ fora del recorregut del raig primari. Resten, finalment, els efectes concernents a la mesura, com ara la constant

de temps dels circuits electrònics, la posició del pic respecte al seu centre de gravetat, l'estadística dels comptes i el joc de les rodes d'arrossegament.

Quan s'empra el difractòmetre de raigs X, cal donar una especial atenció a l'elecció de les condicions instrumentals; en ocasions, cal adoptar solucions de compromís per a factors com ara la intensitat del pic, la resolució i el temps d'escombrada. En general, quan s'incrementa la resolució, descendeix la intensitat integrada, i el pic posseeix una clara simetria i una intensitat reduïda a més d'un desplaçament d'aquest, però si el pic augmenta en amplitud (increment de la constant del temps), decreix la resolució.

La forma i la quantitat de mostra a analitzar mitjançant aquesta tècnica han de ser tals que és rar que aquelles puguin col·locar-se directament en l'instrument. Problemes concernents a la preparació de la mostra es deriven de la mida del gra, d'una espessor mínima convenient, de la presència d'orientacions preferents en la pols cristal·lina, de l'elecció del portamostres adequat i disposició en ell de la mostra segons un ritual precís per evitar resultats no satisfactoris, de les tensions i deformacions del material i de la superfície de la mostra.

L'enregistrament de cada línia separatament distingeix el difractòmetre de les restants tècniques difractomètriques que enregistren l'espectre de difracció simultàniament; malgrat tot, el volum de matèria requerit és 0,1 cc davant els 0,0015 cc que necessita la càmera de Debye-Scherrer. En l'examen de molts altres factors apareixen diferents consideracions per a les diverses tècniques, per la qual cosa en cada problema s'ha de triar la tècnica que doni la informació més convenient segons el tipus i la quantitat de la mostra.

ANÀLISI QUALITATIVA

Cada pols cristal·lina proporciona un diagrama de difracció característic. Aquesta és la base de l'anàlisi qualitativa per difracció de raigs X. La identificació és acompanyada gairebé sempre per la comparació sistemàtica del diagrama obtingut amb un diagrama estàndard, com pot ser qualsevol dels del catàleg *X-ray powder data file*, publicat per l'American Society for Testing and Materials (JCPDS).

Els diagrames de difracció de mescles consisteixen en espectres de cadascuna de les substàncies cristal·lines presents, que es superposen; no obstant això, la superposició d'una línia no n'impossibilita la identificació.

La identificació d'una substància a partir d'un espectre difractomètric es fa, com hem dit, per comparació amb substàncies patró. L'índex *X-ray powder data file* conté avui prop de cinquanta mil compostos cristal·lins

convenientment tabulats. Quan nosaltres obtenim un diagrama i desitgem identificar-lo, triem els valors de d que corresponen a les intensitats majors, i busquem en l'índex *X-ray powder data file* espaiats d iguals i amb la mateixa magnitud d'intensitats. La verificació es realitza comparant el diagrama obtingut amb les fitxes seleccionades a partir d'un índex, fitxes que corresponen a substàncies cristal·lines. L'índex esmentat es troba dividit en substàncies orgàniques i inorgàniques, i dins d'aquestes es troben en grups les espècies minerals.

A part de tot això, hi ha altres sistemes per a la identificació d'un diagrama de difracció: microfilms, fitxes, etc. El procés d'identificació mitjançant un ordinador resulta en ocasió d'una gran complexitat per raó del problema plantejat, i, si no hi ha un gran nombre d'identificacions per realitzar, no és interessant per a un tècnic expert.

Frevel desenvolupà un procediment per assignar índexs i comparar diagrames de difracció de pols cristal·lina corresponents a substàncies isomorfes, que constitueixen la base per identificar tals substàncies, malgrat que no es trobin els índexs esmentats anteriorment.

Hi ha altres tècniques d'identificació: en el cas dels minerals d'argila, s'empren per a la identificació els grans espaiats d'interestratificació que són característics per a molts grups, fins i tot quan el grau d'ordenació d'aquests espaiats resulta en ocasions molt caòtic i el procés difractomètric no produeix una resposta de gran qualitat.

La possibilitat d'identificació dels minerals argilosos es veu potenciada pel diferent comportament de les diverses espècies respecte a tractaments tèrmics o a l'acció de diversos líquids orgànics sobre aquests espaiats.

ANÀLISI QUANTITATIVA

El diagrama de difracció d'una mescla de substàncies cristal·lines consta de la superposició dels diferents espectres corresponents a cadascuna de les substàncies. Cada component contribueix al diagrama total amb una intensitat proporcional a la quantitat present en mescla.

L'anàlisi quantitativa per difracció de raigs X consisteix en la determinació de la quantitat present a partir de mesures sobre les intensitats difractades. Com que la intensitat no és generalment una funció lineal de la composició, és necessari realitzar anàlisis comparatives de la mostra desconeguda amb patrons coneguts (rectes de calibració preparades a partir de mescles estàndard). Un dels mètodes més emprats consisteix en l'esmerç d'un estàndard intern, que no és més que una substància que s'afegeix en una proporció fixa a la mostra i que s'utilitza com a referència.

Per a les anàlisis quantitatives per difracció de raigs X es trien les línies de més intensitat, sempre que aquestes no es superposin amb altres, cas en el qual s'haurà de triar altra línia de l'espectre. En ocasions resulta molt útil afegir a la substància mescla desconeguda una quantitat coneguda de la substància que ha de ser determinada (mètode d'addició).

Tots els mètodes per a anàlisis quantitatives estan basats en l'equació bàsica que relaciona les intensitats dels raigs X difractats amb les propietats d'absorció de mescles de pols cristal·lina.

Partint de l'equació de Bragg, considerarem una mostra de pols cristal·lina en la qual una superfície plana ha estat irradiada. La mostra és una mescla uniforme de partícules prou petites perquè els efectes d'atenuació i microabsorció siguin negligibles; d'altra banda, l'espessor és suficient perquè la radiació difractada tingui una intensitat màxima. La pols cristal·lina és composta per un gran nombre de cristalls orientats a l'atzar, i la porositat de la pols es suposa constant a tots els efectes. Sota aquestes condicions, l'equació fonamental que relaciona la intensitat difractada amb les propietats d'absorció és:

$$I_{ij} = \frac{K_{ij} X_j}{\rho_j [X_j(\mu_j - \mu_\mu) + \mu_\mu]}$$

on I_{ij} és la intensitat d'una línia qualsevol i del compost j ; X_j és la concentració del compost j , i ρ_j , la seva densitat. μ_j i μ_μ són els coeficients d'absorció del component j i de la matriu, i K_{ij} és una constant que depèn de les característiques de l'aparell, de la longitud d'ona i de l'estructura del component j . Si l'equació es corregeix de la radiació de fons, tenim:

$$I_{ij} = \frac{K_{ij} X_j}{\rho_j \mu_t}$$

on μ_t és el coeficient d'absorció màxim total de la mostra, incloent-hi el component j .

Quan només hi ha un component, es pot aplicar directament l'equació anterior, i X ; pot determinar-se directament a partir de les intensitats mesurades (I_{ij}), conegudes K_{ij} i μ_t . Malgrat tot, si hi ha més d'un component, la relació d'intensitat/concentració no és lineal, i l'anàlisi és més laboriosa. Els mètodes basats en mesures absolutes d'intensitat per determinar directament μ_t s'han realitzar per a sistemes de dos components o més, i s'obtenen resultats satisfactoris quan es necessiten resultats ràpids de precisió acceptable.

Per la raó exposada, els mètodes que empren un estàndard intern són

els més utilitzats. Per a mescles de diversos components, la relació d'intensitats de dos d'ells serà:

$$\frac{I_{ij}}{I_{Kl}} = \frac{K_{ij} \rho_1 X_j}{K_{Kl} \rho_j X_1}$$

on ρ_1 és la densitat del compost l , i X_1 és la fracció en pes present en la mescla. El component l s'utilitza, en aquest cas, com a estàndard intern per al compost j .

Els mètodes de dilució presenten avantatges, en ocasions; consisteixen en la dilució de la mostra amb quantitats conegudes del compost j , que, d'altra banda, es desitja determinar en la mostra amb finalitats quantitatives.

Breument, repassarem ara les característiques de tot el procés quantitatiu mitjançant la difracció de raigs X. A més de la coneguda preparació de la pols cristal·lina ja descrita, és necessari triar, si escau, l'estàndard intern d'acord amb la substància que s'ha d'analitzar i, sobretot, que posseeix una forta línia de difracció pròxima a la que s'haurà de mesurar en la substància problema. En principi, poden emprar-se molts materials, però altres condicions en restringeixen l'elecció, com ara la higroscopicitat, les reaccions amb la matriu, la ignició, la facilitat de mòlta i homogeneïtzació, etc. En general, és desitjable que l'estàndard intern, a part de gran puresa, posseeixi una forta línia d'alta multiplicitat i propera a la línia que s'avaluarà en la mescla problema. En les corbes de calibració que cal prepara, s'ha de cobrir un ampli ventall de raons d'intensitat mostra/estàndard que han de ser mesurats amb una precisió compatible amb la reproductibilitat de la mostra.

D'altra banda, la trituració del problema i l'estàndard, les gravimetries consegüents, i també l'homogeneïtzació posterior, s'han revelat factors del major interès en aquest procés analític, i cal tenir una d'aquestes orientacions en tots els seus detalls.

Tot el que s'ha esmentat fins ara serveix per quantificar una substància el registre de la qual s'ha fet sobre pel·lícula fotogràfica o en el difractòmetre.

Ambdós mètodes tenen avantatges; el primer pot realitzar-se amb una càmera Debye-Scherrer i permet la quantització d'uns quants mil·ligrams i és satisfactori quan no es requereix una gran precisió. Tanmateix, el mètode difractomètric aporta més precisió, però necessita una quantitat de substància molt més gran (200 o 300 mg).

La sensibilitat d'aquest tipus d'anàlisi pot variar entre 0,05 i el 2 %, si es considera una matriu μ_t composta per elements d'un nombre atòmic mitjà; en casos excepcionals, la sensibilitat pot disminuir molt (20 %).

La suma d'errors dóna una precisió total, a la quantització per difracció de raigs X, situada en el rang 0,5-1,0 %.

Mentre que la precisió que es vol obtenir en una anàlisi pot ser objecte d'una minuciosa reproducció, l'exactitud no, ja que depèn, primerament, de la textura de la mostra (orientació preferencial). Els problemes concernents a l'orientació preferent d'un material s'han revelat molt laboriosos, i la determinació del grau d'orientació s'ha de realitzar mitjançant trituracions i deposicions controlades.

MATERIALS NO CRISTAL·LINS

Hi ha altres camps en els quals la contribució de la difracció de raigs X ha estat important. Es tracta, clar, d'aplicacions en les quals intervé, d'alguna manera, l'estat sòlid cristal·lí, o bé materials amb una provada tendència cap a un ordre estructural intern. En ocasions, la qualitat de la difracció, com a fenomen físic, aporta informació sobre l'estat del material, en funció de la disposició dels raigs X difractats.

Per tant, a més de la identificació de materials cristal·lins i llur quantificació, és possible determinar llurs constants cristal·lines a partir del seu diagrama de pols.

La determinació de la mida dels cristalls en la pols cristal·lina pot realitzar-se gràcies a mesures que s'han d'efectuar sobre el perfil del pic de difracció; Scherrer mostrà que la dimensió mitjana dels cristalls que componen una pols cristal·lina es relaciona amb el perfil del pic, mitjançant l'equació:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

en què K és una constant de proporcionalitat aproximadament igual a la unitat, β és l'amplitud del pic, D la mida de la pols cristal·lina i λ és la longitud d'ona.

Una altra informació que pot obtenir-se de materials policristal·lins mitjançant la difracció de raigs X és la qualitat del reticle cristal·lí; és a dir, si es troben alterades l'orientació i la periodicitat del material.

En els metalls, és possible determinar els esforços i les tensions resistits per un material determinat, i en altres tipus de materials, tals com fibres, pot conèixer-se si existeix una direcció d'orientació preferent o ordenació incipient.

Si la difracció de raigs X s'aplica a materials no cristal·lins, és possible obtenir informació sobre el grau d'ordenació del material (encara que

reduït) o la tendència a un ordre estructural. En l'estudi de polímers o vidres, és particularment important l'estudi del grau de cristal·linitat del compost, ja que les propietats físiques depenen en gran mesura del tipus de disposició estructural del material.