

**MANUAL PARA LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA SU ANÁLISIS
POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

**Instituto de Ciencias Biomédicas
Universidad Autónoma de Ciudad Juárez**

Rosa Alicia Saucedo Acuña

Mónica Galicia García

Junio 2017

MANUAL PARA LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA SU ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Prólogo

El presente material didáctico está dirigido a estudiantes de licenciatura y posgrado con interés en la caracterización topográfica y morfológica de elementos y compuestos químicos.

El objetivo es brindar una herramienta de apoyo para que el estudiante sea capaz de preparar correctamente los diferentes tipos de muestras de las cuales pretenda analizar su morfología y topografía, conociendo los alcances y limitaciones de dichas técnicas según el tipo de muestra a analizar.

Lo anterior se debe a que en los libros de química orgánica, inorgánica o de materiales pocas veces se proporciona una panorámica general de la preparación de muestras para las distintas técnicas de evaluación topográfica y morfológica que faciliten la caracterización de los diversos elementos y compuestos químicos, de forma tal que con este material se pretende apoyar la necesidad laboral actual de contar con especialistas que sean capaces de complementar el análisis del desempeño de un material en un medio específico de uso de acuerdo a las características evaluadas con el empleo de las técnicas de análisis que en el contenido de este material se presentan.

Cabe hacer notar que el estudiante requiere conocer con anterioridad las características y propiedades de los diferentes tipos de materiales, por lo que requiere conocimientos previos de química general, química orgánica e inorgánica.

Introducción

Este material didáctico tiene como objetivo fundamental proporcionar al estudiante las herramientas para la preparación de muestras para ampliar su preparación académica en la caracterización de elementos y compuestos químicos, de forma que le permita visualizar una panorámica general de las distintas técnicas de análisis que permitan la comprensión de la relación de las variables a evaluar y las características intrínsecas del material de interés como son su estructura, morfología y topografía.

Lo anterior es importante, ya que en la medida que se comprenda la relación entre la estructura, morfología y topografía de un elemento o compuesto con el desempeño del mismo, se podrán modificar dichas características en función del cambio de sus propiedades para un uso en específico. De esta forma, se podrán proponer ajustes en la obtención o el procesamiento de esos materiales ya existentes y/o desarrollar nuevos compuestos químicos.

En forma general este manual en cada unidad abordará conceptos básicos y la preparación de muestras, para que al término de cada unidad se analice la información proporcionada de algún elemento o compuesto con cada una de las técnicas descritas.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| Sección I: Introducción | 7 |
| 1.1 Estructura de los cristales | 7 |
| 1.2 Red recíproca y red directa (real) | 11 |
| 1.3 Radiación electromagnética | 12 |
| Autoevaluación | 13 |
| Sección II: Microscopía Electrónica | 14 |
| 2.1 Microscopía electrónica | 16 |
| 2.2 Interacción haz - muestra | 17 |
| 2.3 Electrones secundarios y retrodispersados | 18 |
| 2.4 Principales técnicas de análisis en superficie de materiales | 20 |
| 2.5 Análisis por EDS en el MEB, obtención de imágenes, barridos lineales y mapeos | 21 |
| 2.6 Preparación de muestras | 24 |
| 2.7 Análisis topográfico, morfológico, composicional y estructural de una imagen obtenida mediante la técnica de microscopía | 29 |
| Autoevaluación | 31 |
| Sección II: Difracción de rayos X. | 34 |
| 3.1 Rayos X | 34 |
| 3.2 Rayos X continuos y característicos | 36 |
| 3.3 Interacción de los rayos X con la materia | 37 |
| 3.4 Dispersión por una red monoatómica: difracción | 38 |
| 3.5 Difracción por un cristal | 39 |
| 3.6 Preparación de muestras | 40 |
| 3.7 Análisis composicional y estructural de un patrón de difracción por rayos X | 42 |

| | |
|---------------------|----|
| Autoevaluación | 45 |
| Bibliografía | 46 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| 1 Las catroce redes de Bravais. | 8 |
| 2 Rampa de temperaturas propuestas para el termodifractograma de la muestra Cr-Alúmina con 3.5 h de molienda. | 43 |
| 3 Rampa de temperaturas propuestas para el termodifractograma de la muestra Nb-Alúmina con 7 h de molienda. | 43 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| 1 Representaciones coloquiales de una repetición periódica. | 10 |
| 2 Esquema de las interacciones entre los electrones y la muestra. | 17 |
| 3 Imagen obtenida del microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios. Foto a 270X. | 19 |
| 4 Imagen de MEB acompañada de su análisis químico composicional. | 22 |
| 5 Análisis químico cuantitativo tipo EDAX. | 23 |
| 6 Mapeo realizado a una muestra de Cr-Al ₂ O ₃ . Los puntos oscuros señalan la presencia del elemento en esa zona. | 24 |
| 7 Esquema de distintos porta muestras para el microscopio electrónico de barrido. | 25 |
| 8 Esquema de preparación de una muestra sólida. | 26 |
| 9 Esquema de preparación de una muestra en polvo. | 27 |

| | |
|--|----|
| 10 Área de la posible falla del tornillo tomada por el MEB a 20X con un acercamiento de 90X. | 30 |
| 11 Imagen del espectro obtenido para el tornillo analizado. | 31 |
| 12 Esquema del espectro electromagnético. | 35 |
| 13 Esquema de una muestra en polvo colocada en el porta muestras. | 41 |
| 14 Esquema de una muestra sólida sinterizada colocada en el porta muestras. | 41 |
| 15 Patrón de rayos X obtenido en un MET o MTE correspondiente a: a) una muestra cristalina, b) policristalina y c) amorfa. | 42 |
| 16 Termodifractograma de una muestra de Cr-Alúmina con 3.5 h de molienda. | 44 |
| 17 Termodifractograma de una muestra de Nb-Alúmina con 7 h de molienda. | 44 |

SECCIÓN I: INTRODUCCIÓN

OBJETIVO PARTICULAR

Al término de esta sección, el estudiante conocerá las características básicas de las técnicas de análisis que se muestran en el presente manual para el estudio topográfico, morfológico y estructural de elementos y compuestos químicos.

INTRODUCCIÓN

La importancia de conocer las características morfológicas y estructurales de elementos y compuestos químicos radica en el hecho de que hoy en nuestros días, dicho conocimiento resulta una herramienta indispensable para dominar las propiedades y procesamiento de nuevos y mejores compuestos químicos. El que el estudiante al final de la unidad sea capaz de conocer estas características básicas, le permitirá identificar la técnica de análisis apropiada para el análisis topográfico, morfológico y/ estructural de dichos compuestos, implicando que ha sido capaz de comprender la forma en que se estructuran, el concepto de red recíproca y red directa (real), y como estas características permiten aplicar los conceptos de radiación electromagnética, onda, perturbación periódica y espectro electromagnético, estos conocimientos le permitirán también al lector al finalizar este manual, identificar la técnica de análisis apropiada para el análisis morfológico y estructural de los compuestos de su interés.

1.1 ESTRUCTURA DE LOS CRISTALES

El estudiante recordará de sus cursos de química básica que es conocida la existencia de cristales cuyo tamaño macroscópico nos permite visualizarlos a simple vista, cristales que no solo se encuentran en compuestos iónicos como los minerales, sino también en compuestos orgánicos, metálicos, e incluso en ácidos nucleicos y las proteínas [1, 2].

El estado cristalino es el de mayor orden en la materia, es decir, el estado donde las correlaciones internas son mayores y a mayor rango de distancias.

Cuando en un elemento o compuesto se distinguen distintos modos de empaquetamiento, se presentan entonces las llamadas fases polimórficas (o fases alotrópicas para los elementos), que confieren a los cristales distintas propiedades.

Para repasar los conceptos básicos de cristalografía, radiación y espectro electromagnético, se sugiere consultar la siguiente página web que brinda de manera muy oportuna ejemplos con figuras motrices en 3D, algo que cualquier escrito como éste no puede superar: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_01.html

Lo que, si es muy importante recalcar en este escrito, antes de continuar, es que es necesario identificar las 14 redes de Bravais, dado que es bien sabido que el estado cristalino de la materia es el de mayor orden, es decir, un orden periódico en 3 dimensiones con figuras geométricas bien definidas, para las que ya Bravais propusiera 7 estructuras o arreglos cristalinos [3], a los que cuales no ha sido necesario agregar alguno más (Tabla 1).

Tabla 1. Las catorce redes de Bravais.

| SISTEMA CRISTALINO | PARÁMETROS DE RED | REDES DE BRAVAIS |
|--------------------|--|---|
| TRICLÍNICO | $A_1 \neq A_2 \neq A_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ | Primitiva (P) o simple (S) |
| MONOCLÍNICO | $A_1 \neq A_2 \neq A_3$ $\alpha = \beta = 90$ $\gamma \neq 90$ | Primitiva (P) o simple (S) centrada en las bases (C) |
| ORTORÓMBICO | $A_1 \neq A_2 \neq A_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | Primitiva (P) o simple (S) Centrada en el cuerpo (I) |

| | | |
|---------------------------|--|--|
| | | Centrada en las caras (F) Centrada en las bases (C) |
| TETRAGONAL | $A_1 = A_2 \neq A_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | Primitiva (P) o simple (S) Centrada en el cuerpo (I) |
| ROMBOÉDRICO O TRIGONAL | $A_1 = A_2 = A_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120$ | Primitiva (P) o simple (S) |
| CÚBICO | $A_1 = A_2 = A_3$ $\alpha = 120$ $\beta = \gamma = 90$ | Primitiva (P) o simple (S) Centrada en el cuerpo (I) Centrada en las caras (F) |
| HEXAGONAL | | Primitiva (P) o simple (S) |

En este punto, también es importante recordar que la estructura cristalina puede conformarse por iones, átomos o moléculas según un modelo de repetición periódica (red cristalina), como el que a modo de ejemplo cotidiano encontramos en una pared de baldosa mexicana o en el típico ejemplo de una formación militar (figura 1).



Figura 1. Representaciones coloquiales de una repetición periódica.

El conjunto que se repite, por traslación ordenada, genera toda la red (todo el cristal) y lo denominamos celda elemental o unitaria. Para generalizar, su contenido (átomos, moléculas, o iones), o sea el motivo que se repite, puede describirse por un punto (el punto reticular) que representa a todos y cada uno de los constituyentes del motivo. Por ejemplo, cada soldado sería un punto reticular, como en la materia condensada, un monocristal es el dominio, generalmente poliédrico de un medio cristalino [2].

Ahora bien, hay que hacer notar que en el caso de los elementos y compuestos inorgánicos, los motivos repetitivos son átomos o iones enlazados entre sí, sin unidades aisladas; mientras que en los compuestos orgánicos, las moléculas si forman estructuras aisladas, por lo que generalmente forman cristales más blandos e inestables que los inorgánicos. De ahí que, mientras que en los cristales iónicos para su indexación nos basamos en las posiciones atómicas, en los cristales moleculares como los poliméricos, nos basamos en los espacios entre cadenas.

1.2 RED RECÍPROCA Y RED DIRECTA (REAL)

Las técnicas de análisis que aquí se describen, se basan en el análisis de la red recíproca, por esta razón es importante que el lector comprenda la relación que existe entre el concepto de red directa (real) y red recíproca, para que pueda analizar correctamente la información obtenida de dichas técnicas.

Cualquier distribución repetitiva “real”, puede describirse matemáticamente por un conjunto de traslaciones de esa unidad “real” repetitiva. Una manera de ejemplificar esto, sería analizar un ladrillo que por traslación puede describir a toda la pared.

Distintos arreglos geométricos pueden establecerse en una red real para describirla. Al seleccionar el arreglo que mejor le representa, trabajamos con este arreglo o red a la que denominamos red real. Ahora bien, si se interactúa con esa red mediante un agente externo, entonces la interacción con ese agente externo podrá describirse con un vector normal recíproco a los espacios interplanares y por tanto a la red real. Por esta razón es que decimos que la red recíproca está matemáticamente relacionada con la red real.

Dicha interacción será plasmada mediante los índices de Miller, estableciendo los planos y direcciones de interés, y una vez que el lector aprenda a identificarlos, estará en condiciones de posicionarse en un punto de la red recíproca y trasladarse a la posición equivalente en la red real, de forma tal que podrá correlacionar los datos obtenidos de las distintas técnicas de análisis con la estructura del material [2].

En este punto y puesto que en este escrito no se pretende repetir información de otros autores, sobre todo con autores como Donald Askeland, quien ha hecho una excelente descripción respecto a los índices de Miller, se recomienda consultar su obra para profundizar en el estudio de la red real y la red recíproca [3, 4].

1.3 RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

Cuando el estudiante correlaciona correctamente una posición de la red recíproca con su equivalente en la red real, es momento de señalar la interacción de la radiación electromagnética consigo misma y con la materia, para que a continuación se pueda comprender su aplicación en el análisis de materiales.

La radiación electromagnética al interactuar consigo y con la materia, da lugar a diversos fenómenos tales como: reflexión, refracción, dispersión, polarización de la luz, entre otros. Siendo de vital importancia la difracción de rayos X para el análisis estructural de elementos y compuestos químicos, ya que los rayos X interactúan fundamentalmente con los cristales, claro sin dejar de lado la importancia de la espectroscopía de infrarrojo y luz ultravioleta con las que podemos identificar energías relacionadas con uniones o enlaces de ciertos átomos en específico, o el análisis térmico para establecer las propiedades físico-químicas como temperaturas críticas, entalpías, pérdidas o ganancias de masa en función del tiempo y temperatura, entre otros.

Aquí se recomienda consultar las esquematizaciones sobre el fenómeno ondulatorio y los rayos X del sitio:

http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html.

De ahí que mediante la interacción de la materia del compuesto a estudiar, con el tipo de onda que se utilice en la técnica de análisis seleccionada, se pueden obtener diversos patrones o imágenes que nos proporcionan diferente información. Para el estudio topográfico y morfológico de un elemento o compuesto químico se recurre a la obtención de imágenes mediante el microscopio electrónico de barrido o de fuerza atómica. Mientras que para el estudio estructural, se recurre al análisis de rayos X, ya sea en un difractómetro o un microscopio electrónico de transmisión. Con cualquiera de ambos se podrán conocer las fases presentes y el tipo de estructura cristalina, incluso se podrán establecer los parámetros de red.

En cambio, si solo se requiere conocer de manera cualitativa o cuantitativa la presencia de elementos o compuestos presentes en una muestra, se puede recurrir a técnicas de análisis basadas en espectroscopia infrarrojo o ultravioleta.

AUTOEVALUACIÓN

INSTRUCCIONES

Lea con atención y complete los espacios vacíos.

1. La _____ puede interaccionar consigo y con la materia, dando lugar a fenómenos como la reflexión, la refracción, la dispersión, y la polarización de la luz entre otros.
2. La _____ es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales.
3. _____ es un fenómeno ondulatorio que corresponde a la propagación en el espacio y en el tiempo de una perturbación oscilatoria.
4. En el espectro electromagnético los rayos X duros se sitúan alrededor de una longitud de onda de _____ en el vacío, mientras que la luz visible se sitúa en el rango que va desde _____.
5. Para el estudio topográfico y morfológico de un elemento o compuesto químico se recurre a la obtención de imágenes mediante _____.
6. Para conocer de manera _____ la presencia de elementos o compuestos presentes en una muestra, se puede recurrir a técnicas de análisis basadas en espectroscopia infrarrojo o ultravioleta.

SECCIÓN II; MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

OBJETIVO PARTICULAR

Al término de la unidad, el estudiante identificará el alcance de la microscopía electrónica para el análisis estructural, morfológico y topográfico de diferentes clases de materiales. A la vez que aprenderá a preparar las muestras para su estudio con este tipo de técnica.

INTRODUCCIÓN

La importancia de conocer los principios básicos de la microscopía radica en el hecho de que hoy en nuestros días dicho conocimiento resulta una herramienta indispensable para dominar esta técnica, de forma tal que el plector al final de la unidad será capaz de identificar los diferentes equipos que emplean las técnicas de análisis por microscopía electrónica y las imágenes que se obtienen.

Por esta razón es que en la presente unidad el estudiante comienza por familiarizarse con el concepto de microscopía, compara los tipos de microscopios que existen y, conocer el concepto de microscopía digital; para continuar conociendo las partes que componen un microscopio electrónico como son las lentes, detectores, sistemas de vacío, iluminación e imagen. Después comprenderá el fundamento de la técnica de microscopía electrónica analizando los conceptos de sonda, ecuaciones de Laue, la Interpretación de Bragg y el modelo geométrico de difracción de Ewald. De esta forma podrá comprender la interacción haz – muestra y el papel que juegan en esta interacción los electrones secundarios y retrodispersados. De forma tal que el lector tenga las bases y fundamentos para conocer las principales técnicas de análisis en superficie de materiales, en que

consiste el análisis por EDS en el MEB, la obtención de imágenes, barridos lineales y mapeos. Finalmente el lector conocerá los distintos métodos de preparación de muestras y podrá analizar correctamente la topografía, morfología, composición y estructura de un material a través de una imagen obtenida mediante la técnica de microscopía electrónica.

2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

El microscopio electrónico tiene un rango de observación de una décima a una millonésima de milímetro. En el proceso de observación intervienen tres partes: la sonda, el objeto observado y el detector de la respuesta al sondeo. Ya que para ver un objeto necesitamos iluminarlo, en este caso la sonda la constituyen fotones que se hacen incidir sobre el objeto que absorberá buena parte de ellos pero que reflejará otros. El proceso de visión es complicado, comprende los detectores de radiación (ojos) que transforman la señal, un sistema de transmisión de esa señal (nervio óptico) y un centro de procesamiento (cerebro) donde se lleva a cabo la parte más complicada de la visión [5, 6].

Una vez que se conoce el alcance de la microscopía electrónica, es apropiado saber que todos los microscopios se basan en principios similares. Los rayos de luz o haces de electrones son enfocados mediante un condensador, sobre el espécimen, que es ampliado por el lente proyector en un microscopio. De hecho, las lentes de los microscopios electrónicos son imanes que desvían el haz de electrones.

El SEM o MEB surge antes de la primera guerra mundial (1930) en Alemania [7]. Este microscopio permite obtener imágenes de gran resolución en tres dimensiones en materiales pétreos, metálicos y orgánicos (figura 3).

La microscopía electrónica y sus métodos de análisis de morfología, composición y de estructura microscópica, son una vía de caracterización microestructural. Debido a lo anterior, los microscopios electrónicos son los instrumentos más poderosos para lograr dicha caracterización.

La importancia de la microscopía se debe a la alta resolución espacial obtenida de manera eficiente y simultánea a la información topográfica, cristalográfica y composicional del material en estudio. El cañón de electrones debe emitir los electrones del cátodo y acelerarlos hacia el ánodo, y producir un haz de alto brillo y coherencia. Para lograr dicho haz los microscopios electrónicos operan en vacío.

Una diferencia fundamental entre un microscopio óptico y uno electrónico, es que en los primeros se desplazan las lentes a lo largo del eje para controlar la intensidad de la iluminación, el foco, y la amplificación de las imágenes. La distancia focal del microscopio óptico es un valor fijo, en cambio en el microscopio electrónico la posición de las lentes es un valor fijo, y sólo se puede variar la intensidad de las mismas, modificando el campo magnético producido por la lente al cambiar el valor de la corriente eléctrica que circula por la bobina del lente.

Los diafragmas o aperturas del microscopio electrónico, están casi siempre asociados a un lente específico para controlar el haz de electrones y la convergencia del haz incidente sobre la muestra.

Las aberraciones que pueden presentar las lentes son:

- Esférica: debido al paso de los electrones más allá del eje óptico, los cuáles se deflectan con mayor intensidad que los que pasan cercano a él.
- Cromática: debida a la dispersión energética del haz de electrones.

Otro problema es el astigmatismo, dicho defecto ocurre cuando los electrones son sometidos a un campo magnético no uniforme, conforme se mueven alrededor del eje óptico. Esto se puede deber a imperfecciones en el maquinado de las piezas polares, o bien a aperturas contaminadas o mal centradas [5 - 7].

2.2 INTERACCIÓN HAZ – MUESTRA

Después de comprender el funcionamiento del microscopio electrónico el estudiante tiene las herramientas para comprender la interacción haz – muestra, de forma tal que podrá relacionar el tipo de interacción con el tipo de señal obtenida.

La importancia de la microscopía se debe a la alta resolución espacial obtenida de manera eficiente y simultánea y a la información topográfica, cristalográfica y composicional del material en estudio. Esta información se obtiene de la muestra a partir de la interacción entre los electrones y el espécimen analizado, con lo cual se generan diversas imágenes. (Figura 2)

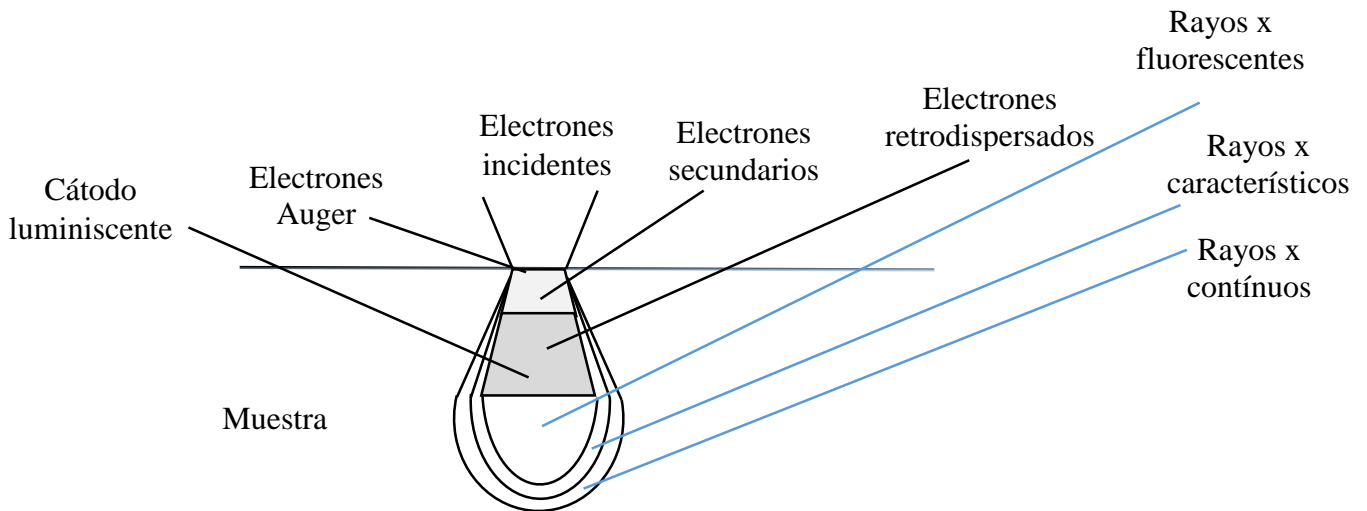


Figura 2. Esquema de las interacciones entre los electrones y la muestra.

La interacción del haz de electrones con el espécimen genera varias señales. Las dos señales más usadas para producir imágenes son electrones secundarios (SEs) y electrones retrodispersos. (BSEs).

2.3 ELECTRONES SECUNDARIOS Y RETRODISPERSADOS

Los electrones secundarios (SEI) salen de la muestra excitados por el haz de electrones incidente a la misma. Se detectan todos aquellos generados en la región de incidencia (10 nm), y una ligera extensión de zona provocada por la excitación de electrones de los átomos vecinos a la región de incidencia; en total se tiene una región de aprox. 15 nm. La difusión de los electrones incidentes en la especie tiene una pequeña influencia en la imagen. El contraste en la imagen obtenida por electrones secundarios depende principalmente del ángulo de inclinación y la topografía de la superficie de la muestra. Las imágenes obtenidas son muy parecidas a las que vemos en una "pantalla de televisión a blanco y negro", nos resultan muy útiles para el análisis morfológico, mas sin embargo este tipo de imágenes pueden conducir a errores en el análisis topográfico puesto que no es claro distinguir las elevaciones y desniveles en algunas muestras, de ahí que para topografía se recurra mas al uso de imágenes obtenidas con electrones retrodispersados.

Después de que los electrones retrodispersados incidentes (BEI) llegan e interactúan con la muestra, algunos de ellos son rebotados o retrodispersados manteniendo una alta energía, misma que les permite salir de nueva cuenta de la superficie de la muestra. El contraste en la imagen de electrones retrodispersados depende del ángulo de incidencia, el cambio en la intensidad de los electrones retrodispersados, y la velocidad de generación de los mismos depende del número de masa atómica de las sustancias que constituyen dicha muestra. La cantidad y dirección de los electrones retrodispersados dependen de la composición, topografía de la superficie, cristalinidad, y magnetización de la muestra.

Las imágenes obtenidas con electrones retrodispersados proporcionan dos tipos de información: una referente a la composición de la muestra (COMPO), y otra referente a la topografía de la misma (TOPO), pero no hay que olvidar que estas imágenes no son claras para visulaizar la morfología de la muestra.

La calidad de la imagen, patrón de difracción, y señales analíticas en el microscopio electrónico se controlan ajustando las lentes y sus aperturas. Con el microscopio electrónico de barrido se obtiene mejor profundidad de campo que en el microscopio electrónico de transmisión. El alcance en la magnificación de la imagen está también en función de las características de la muestra, pero siempre en un MEB o SEM se obtendrán imágenes de la muestra del orden de micras, a diferencia de un TEM o TEM. (Figura 3).

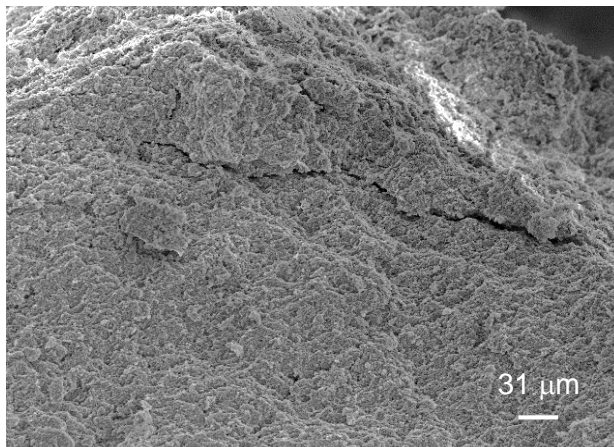


Figura 3. Imagen obtenida del microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios. Foto a 270X.

2.4 PRINCIPALES TÉCNICAS DE ANÁLISIS EN SUPERFICIE DE MATERIALES

Después de conocer las principales interacciones del haz con la muestra y comprender la importancia de las señales obtenidas con electrones secundarios y retrodispersados, el lector está preparado para conocer las diferentes técnicas de análisis en superficie de materiales, de forma tal que podrá seleccionar la más apropiada de acuerdo a la clase de información deseada y al tipo de muestra a analizar.

De entrada debe entenderse que ninguna técnica es completa. La técnica a utilizar se escoge de acuerdo a la finalidad perseguida, de acuerdo a lo que se quiere saber de la superficie y al valor de la muestra estudiada. Por ejemplo, si lo que se quiere saber es la composición química de la superficie y el perfil de concentraciones al ir penetrando en el material, se podrá usar la espectroscopía de masa de iones secundarios (SIMS), pero si queremos conservar la muestra tendremos que cambiar de técnica, ya que el SIMS es esencialmente destructivo y destruirá la superficie.

A continuación, se describen con un poco de más detalle algunas de las espectroscopías de uso generalizado empleando la microscopía electrónica [5, 6].

La espectroscopía de electrones Auger o AES es la técnica más utilizada. Se emplea un haz de electrones para excitar los electrones (denominados electrones Auger) de los átomos localizados en la superficie. Debido a que los electrones del haz inicial interactúan fuertemente con los electrones Auger, los electrones incidentes penetran realmente poco en la muestra, por lo que se resulta ser una técnica de análisis superficial. Una de las limitaciones de esta técnica es el estudio de las superficies de materiales aislantes, ya que como se están enviando cargas eléctricas puede haber problemas con la acumulación de carga sobre la muestra. Esta técnica con barrido se le denomina SAM por sus siglas en inglés (Scanning Auger Microprobe).

En cambio, en la espectroscopía de fotoelectrones producidos con rayos x (XPS), un haz es de rayos X es el que excita los electrones de la superficie. Esta técnica permite conocer con precisión la naturaleza química de

los átomos de la superficie ya que la energía de los fotoelectrones depende directamente de la configuración energética de los átomos de los que proviene. Prácticamente no causa daños en la superficie y puede usarse en materiales delicados, el inconveniente es que no tiene gran resolución en área ni en profundidad.

En la espectrometría de masa de iones secundarios (SIMS por sus siglas en inglés), los átomos de la superficie son arrancados usando un haz de iones de baja energía. En esta técnica los fragmentos ionizados se miden directamente con un espectrómetro de masas, proporcionando gran información acerca del contenido químico de la superficie. A diferencia de las otras técnicas, presenta la ventaja de detectar hidrógeno y distinguir entre diferentes isótopos. Tiene una buena resolución espacial y proporciona excelente información sobre el perfil de concentraciones con la profundidad, pero es una técnica destructiva.

Finalmente, en la espectroscopia de esparcimiento de iones (LEIS) un haz de iones con energía fija se lanza sobre la superficie esparciéndose por los átomos superficiales. Los iones tienen energías que dependen de la masa de los átomos superficiales y son analizados mediante espectrómetros de masa. La técnica es altamente sensible a la superficie y puede dar información sobre la estructura de la superficie por medio de la variación de los ángulos de incidencia, pero como no penetra más allá de la superficie, no tiene capacidad para estudiar perfiles a profundidad.

2.5 ANÁLISIS POR EDS EN EL MEB, OBTENCIÓN DE IMÁGENES, BARRIDOS LINEALES Y MAPEOS.

La emisión de rayos x característicos cuando un haz de electrones incide sobre una muestra, permite analizar muestras muy pequeñas y estudiar áreas muy pequeñas de muestras mayores. Ya que las técnicas convencionales de análisis no pueden lograr esto, el análisis en microscopía electrónica se ha convertido en una técnica muy importante para la caracterización de todo tipo de materiales sólidos. En un espectro de rayos

x, la medida de la longitud de onda o energía, permite determinar los elementos que están presentes en la muestra, es decir, realizar un análisis cualitativo como se muestra en la figura 4.

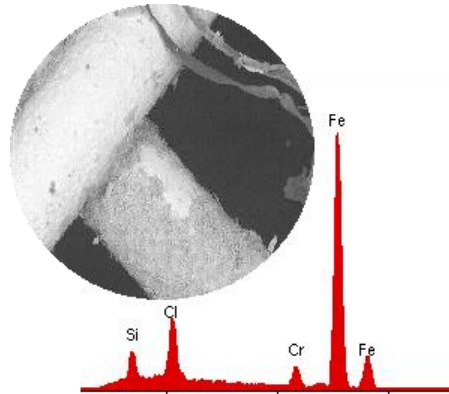


Figura 4. Imagen de MEB acompañada de su análisis químico composicional.

Existen tres tipos de microscopios que se utilizan comúnmente para microanálisis [7]:

- Electrónicos de barrido con detectores de rayos x.
- Microsonda electrónica, que es esencialmente un microscopio electrónico de barrido, pero construido con este fin.
- Microscopio de transmisión o de transmisión – barrido con detectores de rayos x.

Para analizar una muestra, sea de un microscopio de transmisión o de barrido, hay que elegir entre dos métodos diferentes de obtener los datos:

- Medida de la longitud de onda de los rayos x, que da lugar al espectrómetro de dispersión de longitudes de onda, denominado microsonda electrónica.

- Medida de la longitud de la energía de los rayos x, que da lugar al espectrómetro de dispersión de energías. Este tipo de medida, aunque quizá menos precisa que la anterior, es actualmente el sistema más utilizado.

Los detectores de radiación, en particular de rayos x, son utilizados en la mayoría de los microscopios electrónicos de barrido dada su compatibilidad con éstos. Los detectores tipo EDS, son los más utilizados por su sencillez tanto de operación como de mantenimiento. Dichos detectores actualmente se emplean también en los microscopios electrónicos de transmisión.

Para realizar un mapeo se selecciona el tamaño de la matriz, que generalmente es de 128X100. A continuación, se muestra un análisis realizado con el programa EDAX en un microscopio de barrido (figura 5).

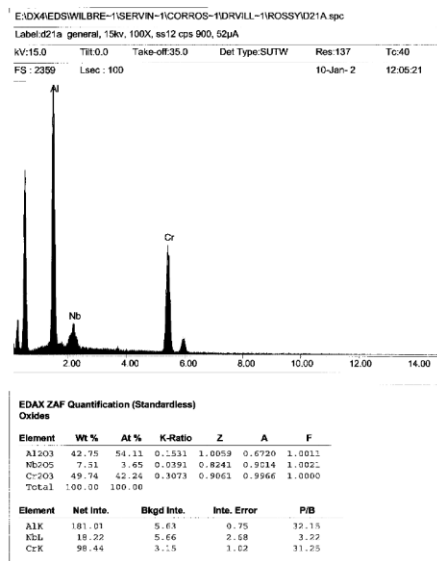


Figura 5. Análisis químico cuantitativo tipo EDAX

Por otro lado, para un barrido lineal se necesita una muestra más o menos plana, para evitar confusiones en la cuantificación del elemento. Este barrido se realiza colocándose en la zona de interés. Es un barrido lento, por lo que su uso no es muy frecuente. Al igual que en el anterior se debe indicar los elementos a analizar, y se colocará una línea por cada uno de ellos sobre la imagen en la pantalla del analizador, los altos y bajos en esa recta indican si la cantidad de ese elemento aumenta o disminuye (figura 6).

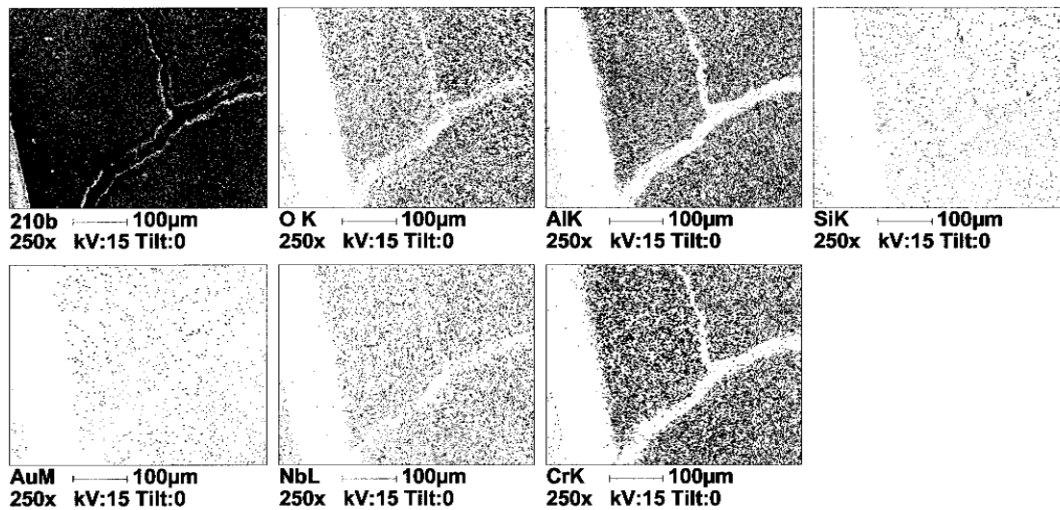


Figura 6. Mapeo realizado a una muestra de Cr-Al₂O₃. Los puntos oscuros señalan la presencia del elemento en esa zona.

2.6 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para obtener buenas imágenes en el microscopio electrónico de barrido, es necesario tomar en cuenta los siguientes factores: la preparación de la muestra, la colocación de la misma, y la selección de la apertura. De acuerdo a lo anterior se recomienda tomar en cuenta lo siguiente:

Existen distintas clases de porta muestras (figura 7), de diferentes tamaños, formas y materiales; su selección depende de distintos factores relacionados con la muestra, tales como: tamaño, si está sinterizada o no, sus propiedades conductoras, el número de muestras a analizar en una sola sesión, etc., así por ejemplo si la muestra tiene una altura menor a la de las paredes del porta muestras, se puede colocar sobre un porta muestras más pequeño para elevar su altura.

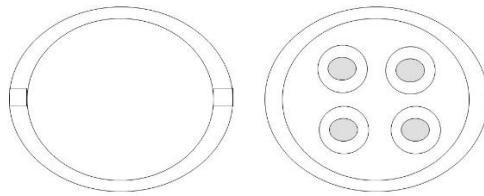


Figura 7. Esquema de distintos porta muestras para el microscopio electrónico de barrido.

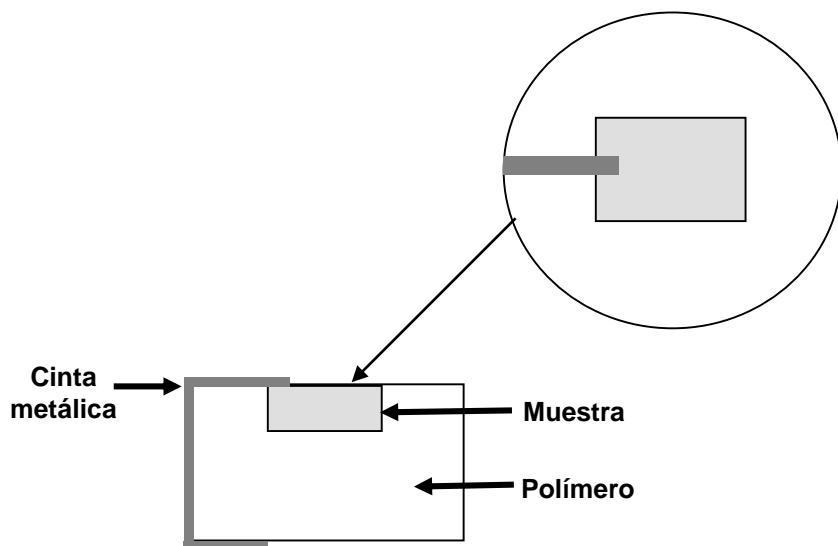
A continuación se describe la preparación de muestras:

- Cuando la muestra que se va a introducir al microscopio es un sólido sinterizado poco o no conductor, se hace lo siguiente (figura 8).
- Cuando la muestra ha sido montada en resina o baquelita es conveniente aterrizar dicha muestra colocando una cinta metálica (cobre, oro, carbono, etc.) desde la zona de interés hasta la parte en contacto con el porta muestras.
- Si lo anterior no es suficiente, entonces puede recubrirse la muestra con oro, plata, carbono, etc. Se debe prestar atención a la selección del recubrimiento, en base a diferentes factores, tales como: que el

elemento de recubrimiento no debe de encontrarse en la muestra, los picos del material a recubrir no deben empalmarse con picos de otros elementos de interés a analizar, el costo del recubrimiento, etc.

- Si se trata de una muestra sin montar en algún polímero, pero en sí la muestra es poco o no conductora, se recubre como se describe con anterioridad y se coloca sobre una cinta metálica de doble cara.

Para una muestra conductora basta con colocarla sobre la cinta metálica de doble cara, para evitar que se mueva en el porta muestras.



a) Esquema de una muestra sólida montada en un polímero.



b) Esquema de una muestra sólida sinterizada poco conductora.

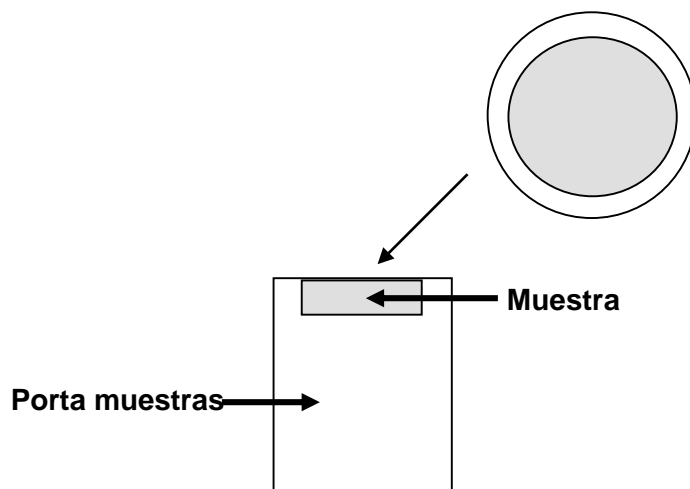


c) Esquema de una muestra sólida sinterizada poco conductora.

Figura 8. Esquema de preparación de una muestra sólida.

En cambio, cuando la muestra es un sólido en polvo, es necesario (figura 9):

- Colocarla en el porta muestras adecuado. Si se puede se ejerce un poco de presión para compactar mejor al polvo en el porta muestras, y evitar que al incidir el haz en la misma, algunas partículas se dispersen contaminando el equipo.
- Si es poco conductora, colocarla sobre la cinta metálica de doble cara.



a) Esquema de una muestra en polvo colocada en el porta muestra.



b) Esquema de una muestra en polvo colocada en la cinta metálica de doble cara.

Figura 9. Esquema de preparación de una muestra en polvo.

En el caso de muestras conductoras no se realiza montaje alguno o recubrimiento, pero tanto muestras conductoras o no, deberán prepararse mediante el lijado y/o pulido a acado espejo. Como su nombre lo indica, la muestra se considera lista cuando reflejan la imagen sobre su superficie, que a diferencia del pulido de un auto, el reflejo se debe no al efecto de la cera sobre la superficie, si no a la ausencia de rayas y homogeneidad en la superficie del material. Para ello es necesario comenzar por la lija de agua de mayor número posible (menos gruesa) e ir incrementando el número de la lija o la cantidad de granos por área, es decir, ir empleando una lija mas fina.

El lijado no se realiza en seco para no rayar la muestra con los granos y material desprendidos. Entre cada cambio de lija, la muestra se gira 90° para facilitar la apreciación del lijado, es decir, al girar la muestra, se podrá ir percibiendo como las rayas del lijado anterior comienzan a desaparecer y emergen rayas mas finas en dirección perpendicular a las registradas anteriormente.

En caso de que permezcan rayas más profundas y grandes de las que se genera con la lija que estamos empleando, será entonces necesario regresar de una en una a la lija anterior hasta iniciar con la lija con el mismo ancho de raya y de nueva cuenta empezar a lijar desde número a una lijamas fina

Finalmente con una lija de grado 1500 a 2000 en algunos metales ya se puede apreciar el acabado espejo, en el caso de que sea necesario una superfice aun más fina, deberán pulirse con un paño en vez de lija. Dicho paño deberá humectarse con agua si se emplea alumina fina para el pulido o aceite si se emplea pasta de diamante para el pulido. Igual que en el lijado se recomienda girar la muestra si el pulido es manual, y si se usa una maquina pulidora, se deberán hacer pequeños círculos con la muestra, sosteniéndola de los lados. Esto es especialmente importante tanto al lijar como al pulir, porque si se coloca un dedo o la mano sobre la muestra, se formaran lo que se conocen como caras, que son pequeñas áreas ligeramente por debajo del resto de la superficie debido a la presión de la mano o dedo ejercida en el area central, de ahí que se quede el resto de la superficie por encima de la región de apoyo y por tanto sin lijar o pulir, lo que conlleva a obtener uan muestra de superficie inclinada que facilitará el efecto de carga de la muestra (debido al cambio de altura en la muestra,

los electrones comienzan a almacenarse en estas regiones y producen un efecto de destello en la muestra que impide que se pueda visualizar la superficie de la misma).

Por otro lado, algunas muestras cerámicas o cerámico-metal (cermet) se someten a un ataque químico previo para revelar o mejorar el contraste de sus fases, este ataque se encuentra documentado en normas ASTM y la cantidad y tipo de ácido a emplear, así como la duración del ataque dependen mucho de la muestra (espesor, composición, etc.) de tal forma que a veces es más un método a prueba y error al inicio del mismo con la muestra en particular, que uno estandarizado para ese material.

2.7 ANÁLISIS TOPOGRÁFICO, MORFOLÓGICO, COMPOSICIONAL Y ESTRUCTURAL DE UNA IMAGEN OBTENIDA MEDIANTE MICROSCOPIA

El análisis por microscopio electrónica es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido, por esta razón al una vez que el lector conoce los diferentes métodos de preparación de muestras, puede ahora aprender el tipo de información que se obtiene empleando la técnica de microscopía electrónica, y así será capaz de proporcionar información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que es normalmente necesario para entender el comportamiento de las superficies.

La microsonda de barrido de electrones proporciona información cuantitativa y cualitativa sobre la composición elemental de las diversas áreas de una superficie. A continuación, se muestran algunas de sus principales aplicaciones:

- Análisis morfológico y topográfico
- Corrosión y deterioro de superficies
- Cartografía de elementos químicos
- Espesores y distribución de capas

- Análisis de Fallas

Por otro lado, la espectroscopía dispersiva de rayos x del electrón mejor conocido por sus siglas en inglés, EDX, fue desarrollada a finales de 1960s. La principal ventaja del detector de EDX es su capacidad inmediata de ver todas las energías de rayos x, pero con la desventaja de que el espectro puede incluir los artefactos del proceso de la colección.

El análisis por microscopía es de suma importancia ya que con esto se puede caracterizar un material y así conocer sus propiedades y utilidades. En el siguiente ejemplo, se analiza un tornillo para revisar por que presenta fallas. El SEM o MEB es un equipo preciso para este trabajo, ya que nos permite ver el área de la pieza con una gran resolución, la cual en este caso es de mucha ayuda ya que se busca saber si hubo algún tipo de desgaste o rompimiento de la pieza.

En la siguiente imagen (figura 10), se aprecia alguna de las cualidades de resolución del MEB. En la pieza se puede apreciar una especie de ‘estrías’ empleando electrones secundarios para obtener la imagen.

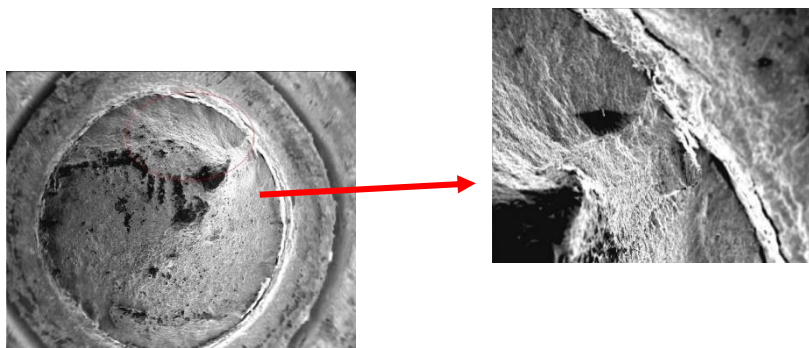


Figura 10. Área de la posible falla del tornillo tomada por el MEB a 20X con un acercamiento de 90X.

Al detectar el área de la posible falla se aumenta de resolución para ver las ‘estrías o microfisuras’ y así apreciar con más claridad el área seleccionada. De esta manera, no sólo se encuentra el área donde ocurrió la falla, sino que además se observan cambios composicionales en el tornillo. Para comprobar los cambios de composición se somete el tornillo a un EDX, obteniendo el siguiente espectro en donde cada pico simboliza un elemento del que está compuesto este tornillo. El Software nos indica un porcentaje cualitativo de cada compuesto (figura 11), así que mientras mayor sea el porcentaje, mayor posibilidad existe de que ese elemento, realmente se encuentre en el tornillo analizado. Finalmente se llega a la conclusión que el tornillo sufrió una falla por desgaste.

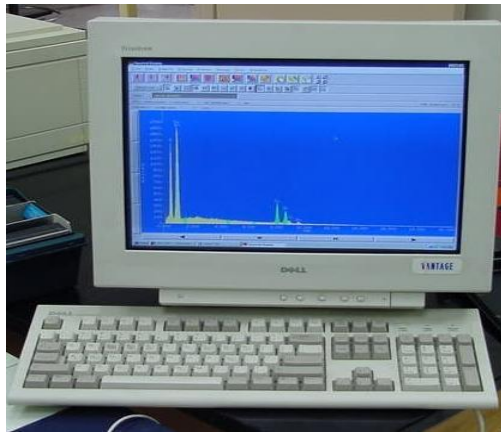


Figura 11. Imagen del espectro obtenido para el tornillo analizado.

AUTOEVALUACIÓN

SECCIÓN I. INSTRUCCIONES

Lea detenidamente el siguiente párrafo, analice las imágenes mostradas y responda lo que se le pide.

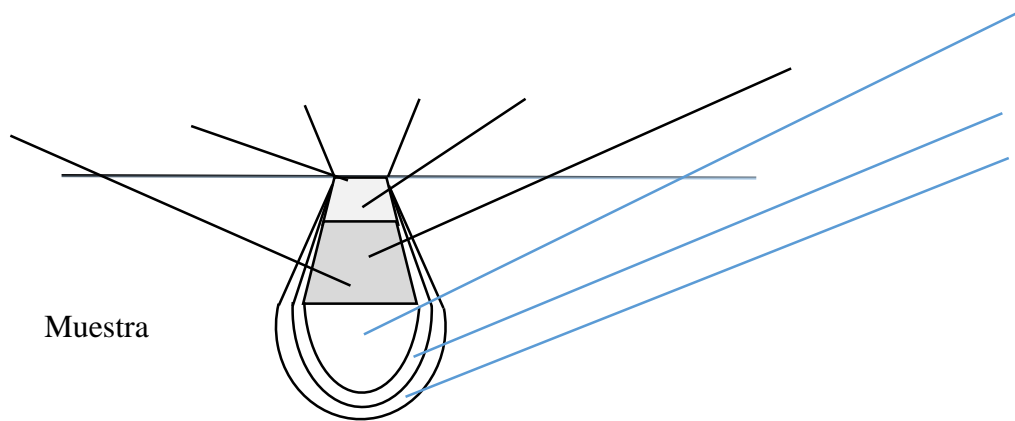
1. ¿Qué clase de información obtenemos con la técnica de microscopía electrónica?

2. Mencione las principales aplicaciones de la técnica de microscopía electrónica

3. ¿Cuál es la diferencia fundamental entre un microscopio óptico y uno electrónico?

4. ¿Qué clase de aberraciones pueden presentar las lentes?

5. Complete los nombres de los espacios señalados por las flechas



SECCIÓN III. INSTRUCCIONES

Lea detenidamente el siguiente párrafo y responda lo que se le pide.

1. Si lo que se desea es identificar si se trata de un poro o de un objeto redondo sobre la superficie de la muestra, ¿qué tipo de electrones emplearía y por qué?

2. Si al lijar la muestra detecta que una raya mas gruesa y profunda permanece en la superficie, ¿qué debería hacer y porqué?
3. Esquematice la forma en que se debe colocar una muestra en polvo en el portamuestras.

SECCIÓN III: DIFRACCIÓN DE RAYOS X

OBJETIVO PARTICULAR

Al término de esta sección, el estudiante identificará el tipo de patrón de difracción de rayos X que puede obtener mediante un microscopio electrónico de transmisión o un difractómetro de rayos X, a la vez que aprenderá a interpretarlos.

INTRODUCCIÓN

La importancia de conocer el tipo de elementos y compuestos que conforman un material, además de poder evaluar el arreglo cristalino en el que se estructuran sus átomos radica en el hecho de que el comportamiento de los materiales depende de las propiedades de los mismos. Al finalizar esta sección, el que el estudiante será capaz de identificar los elementos y compuestos que conforman un material, así como describir el arreglo cristalino en el que se estructuran de forma correcta, implicando por tanto que será capaz de proponer el material apropiado de acuerdo a las condiciones de uso específicas. Por esta razón, en esta unidad el lector se familiarizará primero con el concepto de rayos X e interacción de estos rayos con la materia para después aprender en que consiste la preparación de muestras y poder así efectuar un análisis composicional y estructural de un patrón de difracción por rayos X.

3.1 RAYOS X

En 1895, Wilhelm Konrad Röntgen descubrió una radiación hasta entonces desconocida, de ahí que la llamara radiación X o rayos X, dicha radiación resultaba muy interesante porque tenía la propiedad de penetrar los cuerpos opacos [8]. Ahora bien, si bien los rayos X son invisibles al ojo humano, con ellos podemos producir

imágenes visibles empleando placas o detectores especiales para ello lo que los hizo de suma importancia científica y tecnológica.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas (figura 12), como lo es la luz visible o las radiaciones ultravioleta e infrarroja, lo que los distingue de las demás radiaciones electromagnéticas es su longitud de onda, que es del orden de 10^{-10} m (equivalente a la unidad de longitud que conocemos como Ångstrom).

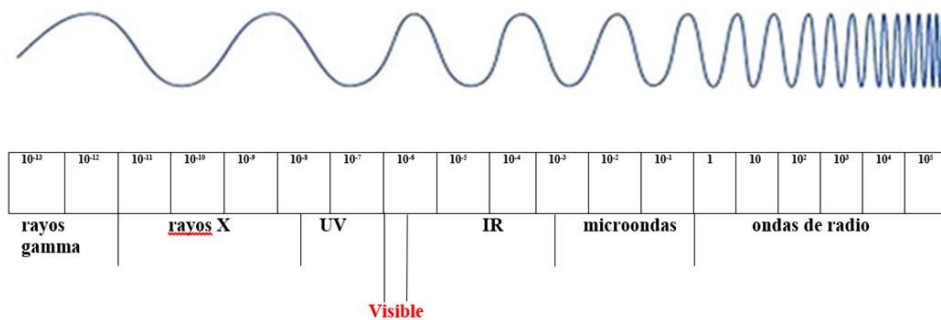


Figura 12. Esquema del espectro electromagnético.

Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman, de ahí la importancia de su uso en cristalografía, siendo los rayos X característicos los que se emplean para poder evaluar la composición del material empleando esta técnica de análisis.

3.2 RAYOS X CONTÍNUOS Y CARACTERÍSTICOS

Los rayos X que nos interesan en el campo de la cristalografía para establecer la composición y estructura de la materia, son los rayos X que disponen de una longitud de onda de aproximadamente 1 Angstrom, es decir, los denominados rayos X "duros", mismos que corresponden a una frecuencia de 3 millones de THz (tera-hertzios) y a una energía de 12.4 keV (kilo-electrón-voltios), lo que a su vez equivaldría a una temperatura de unos 144 millones de grados [8].

Los equipos que se utilizan para producir estos rayos X constan de un generador de alta tensión, el cual suministra unos 50kV al tubo de rayos X, que es donde realmente se produce la radiación. Esos 50 kV se suministran como diferencia de potencial (alto voltaje) entre un filamento incandescente y un metal puro, estableciéndose entre ambos una corriente de unos 30 mA de electrones libres. Desde el filamento incandescente saltan electrones hacia el ánodo provocando una reorganización electrónica en los niveles de energía de los átomos del ánodo (excitación de electrones en el ánodo). Para restablecer la energía en el ánodo debido a la excitación anterior, tiene lugar la liberación del exceso de energía mediante la emisión de rayos X con una frecuencia que corresponde exactamente al salto de energía concreto (cuántico) que necesita ese electrón para volver a su estado inicial [8, 9]. Estos rayos X tienen por tanto una longitud de onda concreta, por lo que se conocen con el nombre de radiación característica.

Las radiaciones características más importantes en cristalografía son las llamadas líneas K-alpha ($K\alpha$), donde los electrones caen a la capa más interior del átomo (con mayor energía de ligadura). Sin embargo, además de estas longitudes de onda concretas, se produce también todo un espectro de longitudes de onda, muy próximas entre sí, que se denomina radiación continua, debido al frenado por el material de los electrones incidentes.

En un sincrotrón, la generación de los rayos X es distinta, ya que el sincrotron consta de un enorme anillo de varios kilómetros de diámetro, por el que se hacen circular electrones a gran velocidad. Estos electrones cambian de dirección al pasar de un canal a otro mediante el uso de campos magnéticos de gran energía. Y es

justo en el cambio de dirección, cuando los electrones emiten una radiación denominada radiación sincrotrónica. Esa radiación está compuesta por un continuo de longitudes de onda que abarcan desde las microondas hasta los llamados rayos X duros. De ahí que los rayos X que se obtienen en el sincrotrón tengan dos grandes ventajas para su uso en cristalografía: la longitud de onda se puede modular a voluntad y, su brillo es un billón de veces (10^{12}) superior a la de los rayos X convencionales. [9]

Por otro lado, además de los correspondientes electrones dispersados que se producen al interactuar con la materia, tiene lugar radiación fluorescente de distinta longitud de onda que acompaña a los fotoelectrones lo que da lugar a las espectroscopías de foto-electrones, PES y Auger, a rayos X dispersados de igual longitud de onda (coherente y Bragg) o ligeramente superior (Compton) mencionados en la unidad anterior.

3.3 INTERACCIÓN DE LOS RAYOS-X CON LA MATERIA

Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman y que se están moviendo a velocidades mucho menores que la de la luz. Cuando la radiación electromagnética X alcanza un electrón cargado, éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada. Según la longitud de onda y de las relaciones de fase de esta radiación dispersada, nos podemos referir a procesos elásticos o inelásticos (dispersión Compton), dependiendo de que cambie o no la longitud de onda, y de la coherencia o incoherencia que las relaciones de fase mantengan o no en el tiempo y en el espacio [8, 9].

Los intercambios de energía y momento que se producen pueden incluso dar lugar a la expulsión de un electrón fuera del átomo, seguido de la ocupación del nivel de este electrón por electrones de niveles superiores. Todos estos tipos de interacciones dan lugar a diferentes procesos en el material como pueden ser [9]: refracción, absorción, fluorescencia, dispersión Rayleigh, dispersión Compton, polarización, difracción, reflexión, ...

Los procesos de fluorescencia, en los que un electrón es arrancado de un nivel energético del átomo, suministran información sobre la composición química del material. Debido a la expulsión de electrones de los diferentes niveles, se producen discontinuidades bruscas en la absorción continua de la radiación por el material, lo que permite análisis local alrededor de un átomo (EXAFS).

En el efecto Compton, la interacción es inelástica y la radiación sale con menor energía. Este fenómeno siempre está presente en la interacción de los rayos X con la materia, pero por su baja intensidad, incoherencia y por afectar a todas las direcciones, contribuye sólo a la radiación de fondo producida en la interacción [8, 9].

3.4 DISPERSIÓN POR UNA RED MONOATÓMICA: DIFRACCIÓN

El tema de la dispersión de un agregado de átomos es el preámbulo para el presente tema referente a la difracción por una red monoatómica, de forma tal que el lector al final del tema podrá comprender correctamente la interacción de los rayos X con la materia.

Cuando el agregado de átomos está estructurado según una red periódica tridimensional, las relaciones geométricas precisas entre los átomos del agregado dan lugar a diferencias de fase muy particulares. Se producen composiciones cooperativas entre las ondas dispersadas y la muestra actúa como una red de difracción de tres dimensiones. En estas condiciones, los efectos de interferencia externa producen efectos de dispersión estructurados en picos de intensidad máxima y que pueden ser definidos según otra red recíproca de la red directa anterior, produciéndose unas pautas o diseños típicos [10].

3.5 DIFRACCIÓN POR UN CRISTAL

Al comprender el fenómeno de difracción por una red, el lector ahora será capaz de comprender el fenómeno de difracción por un cristal para poder comprender la interacción de los rayos X con la materia.

Debido a la repetición en red, tenemos como consecuencia lo siguiente:

- El fenómeno de difracción en muestras cristalinas tiene carácter discreto, espectral.
- Las direcciones y la repetición de la red que forma el espectro dependen de la red directa.
- La intensidad de los máximos proporciona información sobre la estructura atómica dentro de la celda unitaria.
- El espectro total de difracción es el efecto de difracción del agregado atómico que forma la celda unitaria muestreada en los puntos del espectro de difracción de la red cristalina que lo estructura.

En pocas palabras, la cristalografía estructural por difracción de rayos X, consiste en medir las intensidades de la mayor cantidad posible de haces difractados del espectro tridimensional de difracción. Una vez que se miden estas intensidades, a partir de ellas se obtienen los módulos de los factores de estructura, y de estos valores, mediante algún procedimiento de asignación de fases se reconstruye la distribución electrónica en la celda unitaria, cuyos máximos corresponderán a las posiciones atómicas [10].

3.6 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

El estudiante ahora aprenderá en que consiste la preparación de muestras para su análisis en un difractor de rayos x, por lo que será capaz de preparar de forma adecuada una muestra para analizarla en un difractor de rayos x.

Para obtener un buen patrón de difracción de rayos x es necesario tomar en cuenta una buena preparación de la muestra. De acuerdo a lo anterior se recomienda considerar lo siguiente:

Existen distintas clases de porta muestras, de diferentes tamaños, formas y materiales al igual que para los microscopios electrónicos; su selección depende de distintos factores relacionados con la muestra, tales como: tamaño, si está sinterizada o no.

La preparación de muestras se describe a continuación:

- No montar la muestra en resina o baquelita.
- No recubrir la muestra con oro, plata, carbono, etc.
- Si se trata de una muestra en polvo se debe cubrir el espacio en el porta muestra hasta el tope, pero cuidando que la superficie quede pareja (figura 13).
- Cortar el tamaño apropiado conforme al tamaño del porta muestras, sujetándolo bien al mismo (figura 14).
- Limpiar con agua y desengrasar. (Una buena opción es el ultrasonido)

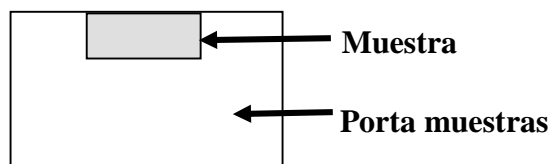


Figura 13. Esquema de una muestra en polvo colocada en el porta muestras.

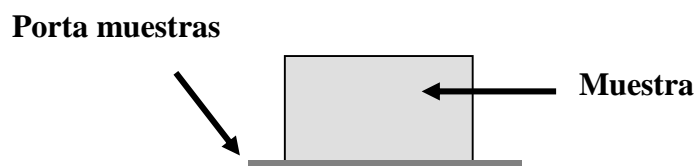


Figura 14. Esquema de una muestra sólida sinterizada colocada en el porta muestras.

Es importante que el lector prepare la muestra sólida brindando una superficie con acabado espejo, tal y como se describió en la sección dos.

Finalmente, el lector debe saber que un análisis de rayos X obtenido de un difractómetro me permite visualizar una serie de picos en un espectro (como ocurre también con un análisis IR o UV), pero en este caso, cada pico corresponderá a un plano y el conjunto de planos representativos me indicaran finalmente la fase o estructura cristalina de la muestra (figuras 18 y 19), si por otro lado la muestra es amorfa solo se apreciara un ruido como señal sin picos bien definidos. En cambio, en un patrón de rayos X obtenido de un microscopio de transmisión, la una imagen representativa consistirá de puntos o anillos que corresponden cada uno a la familia de planos que difractan y que genera un patrón de puntos si se trata de un cristal, en donde cada punto representa a los átomos de un determinado plano; de ahí que entre mas radiante el punto, se relacione con una mayor cantidad de átomos en ese plano difractando; pero si en cambio, lo que se aprecia son uno o varios anillos, es porque la muestra es policristalina, es decir, el cristal rota en distintas direcciones generando un anillo bien definido por cada familia de planos y por último, si en el patrón se aprecia uno o varios halos como los halos de luz que produce la luna en la noche alrededor de ella, el lector se encontrará entonces ante una muestra amorfa (figura 15).

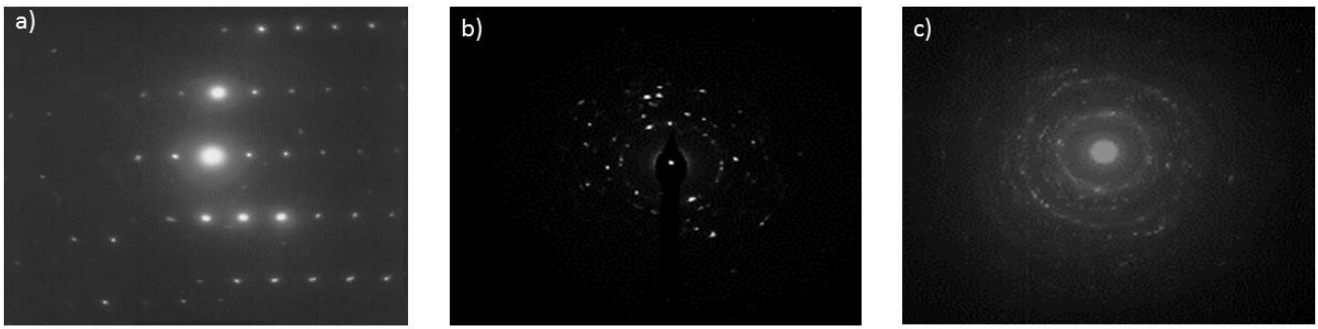


Figura 15. Patrón de rayos X obtenido en un MET o MTE correspondiente a: a) una muestra cristalina, b) policristalina y c) amorfa.

3.7 ANÁLISIS COMPOSICIONAL Y ESTRUCTURAL DE UN PATRÓN DE DIFRACCIÓN POR RAYOS X

Después de conocer las características de la preparación de muestras, el participante será capaz de analizar un patrón de difracción de rayos x.

De acuerdo con un análisis térmico realizado en un equipo de análisis térmico diferencial (DTA), se pudieron ubicar las temperaturas a las cuales ocurrieron cambios exotérmicos o endotérmicos en las muestras y realizar así el termodifractograma para cada una de ellas de Cr-Alúmina con 3.5 h de molienda y Nb-Alúmina de 7h de molienda, estableciendo las siguientes rampas de calentamiento (tablas 2 y 3):

Tabla 2. Rampa de temperaturas propuestas para el termodifractograma de la muestra Cr-Alúmina con 3.5 h de molienda.

| Tiempo min | Temperatura °C |
|------------|----------------|
| 33.20 | 25 |
| 33.20 | 200 |
| 33.20 | 270 |
| 33.20 | 730 |
| 33.20 | 840 |
| 33.20 | 1150 |

Tabla 3. Rampa de temperaturas propuestas para el termodifractograma de la muestra Nb-Alúmina con 7 h de molienda.

| Tiempo min | Temperatura °C |
|------------|----------------|
| 33.20 | 25 |
| 33.20 | 210 |
| 33.20 | 380 |
| 33.20 | 760 |
| 33.20 | 1170 |

Con los datos obtenidos de las tablas 2 y 3 se realizó un análisis de difracción de rayos X en el difractómetro de rayos X (figuras 16 y 17), buscando reconocer las fases presentes relacionadas con los cambios detectados en el análisis por DTA.

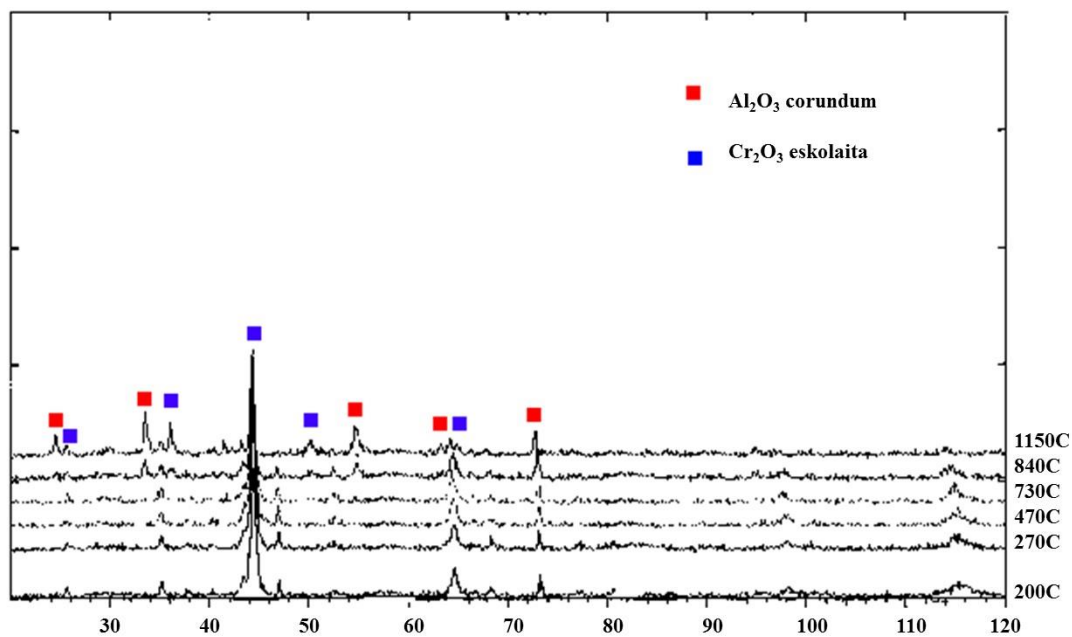


Figura 16. Termodifractograma de una muestra de Cr-Alúmina con 3.5 h de molienda.

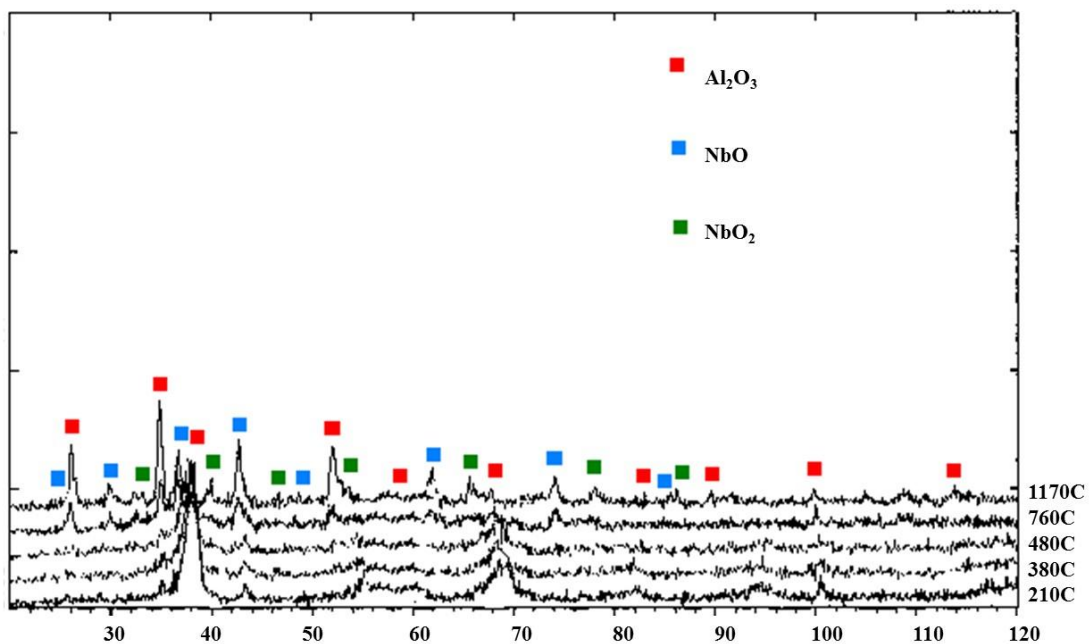


Figura 17. Termodifractograma de una muestra de Nb-Alúmina con 7 h de molienda.

De acuerdo a la figura 16 se puede observar que la muestra de Cr-Alúmina con 3.5 h de molienda se oxida, comenzando a formarse claramente Cr_2O_3 a partir de los 840°C . Mientras que en la figura 17 correspondiente a la muestra de Nb-Alúmina con 7 h de molienda, se muestra que dicha muestra también se oxida, formando NbO y NbO_2 a partir de los 760°C . por lo que se puede concluir que los cambios analizados en el DTA corresponden a un proceso oxidativo de ambas muestras conformando óxidos voluminosos del elemento metálico sin que la presencia de alúmina ofrezca alguna protección a ambos metales, también cabe hacer notar que lo anterior se deba a que no se trabajó con muestras preparadas con α -alúmina, información confirmada por el análisis de rayos X, lo que resulta detrimental para las muestras, ya que la fase protectora de la alúmina a alta temperatura resulta ser la α -alúmina.

AUTOEVALUACIÓN

INSTRUCCIONES: Lea con atención y responda lo que se le pide.

1. ¿Qué es necesario tomar en cuenta para obtener buenas imágenes en el difractómetro?
2. Mencione cuatro tipos de interacciones que dan lugar a diferentes procesos en el material
3. ¿Qué debo hacer si la muestra que introduzco al difractómetro de rayos x es un polvo?

BIBLIOGRAFÍA

- 1 http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_01.html. Consultado en noviembre 2016.
- 2 <http://www.galleries.com/> Consultado en noviembre 2016.
- 3 <http://analismateriales.blogspot.mx/> Consultado en noviembre 2016.
- 4 Donald Askeland. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. 4ª edición. Editorial Thompson cap. 2 -3
- 5 http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html. Consultado en noviembre 2016.
- 6 <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/111/htm/elencant.htm>
Consultado en noviembre 2016.
- 7 http://www.botanica.cnba.uba.ar/Trabprac/Tp1/Tipos_de_microscopios.html. Consultado en noviembre 2016.
- 8 <http://www.astrofiscayfisica.com/2012/06/que-es-el-espectro-electromagnetico.html>.
Consultado en noviembre 2016.
- 9 (http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html). Consultado en noviembre 2016.
- 10 http://ayudahispano-3000.blogspot.mx/2015/04/cristalografia_95.html?m=1. Consultado en noviembre 2016.