

ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE UN VITROCERÁMICO EMPLEANDO EL MÉTODO RIETVELD

JORGE A. LARA VIERA*, JORGE IBARRA*, LETICIA M. TORRES-MARTÍNEZ*

El método de Rietveld, presentado por el Dr. Hugo M. Rietveld en 1966,^{1,2} es un algoritmo matemático que emplea mínimos cuadrados para separar adecuadamente las líneas de reflexión en un patrón de difracción de sólidos pulverizados. De esta manera se pueden obtener datos estructurales para materiales en polvo, con una confiabilidad comparable a los obtenidos por la técnica de difracción en monocristal.

Posteriormente, en 1985, LeBail³ desarrolló y propuso un método basado en el algoritmo de Rietveld capaz de modelar estructuras vítreas, utilizando fundamentos microestructurales e incorporándolos a las ecuaciones del método original. Estos fundamentos incluyen, principalmente, la descripción del ensanchamiento en las reflexiones por efecto de microtensiones. Con este trabajo, y gracias a la extensión descrita por las microtensiones, se inicia el trabajo a nivel nanocrystalino.⁴

En 1990, Lutterotti y Scardi reportaron un método basado en el método de Rietveld capaz de determinar el tamaño de los cristalitos y de cuantificar tanto fases vítreas como cristalinas presentes en una muestra en polvos.⁵ El método utiliza principios de modelado microestructural basados en el trabajo de LeBail para deconvolucionarlos del patrón de difracción observado, y obtener posteriormente tanto el tamaño del cristal como las microtensiones de las fases presentes.

La importancia de este método en el ambiente científico radica en que tiene la capacidad de describir la estructura de un compuesto conocido usando difracción, ya sea de rayos X o neutrones. Por

otro lado, en la industria no es un método muy empleado en la actualidad, debido principalmente al conocimiento que implica la muestra de análisis involucrada, a pesar de las posibilidades de explotación que presenta. El principal resultado que puede emplearse tecnológicamente es la cuantificación de diferentes fases dentro de la muestra analizada, además de características microestructurales de la misma, por ejemplo: microtensiones, tamaño de cristal y posibilidad de realizar análisis de defectos en la red cristalina.

Estas características pueden relacionarse con las propiedades mecánicas de la muestra analizada. De igual modo, puede relacionarse el resultado de la cuantificación con otras propiedades de la muestra para efectuar un control de calidad adecuado. Por ejemplo, en la industria cerámica de sanitarios es un requisito conocer el contenido de fase vítrea al final del proceso, y es parte del control de calidad que se efectúa.

Por otro lado, la caracterización de materiales es un tema que ha ido cobrando relevancia en los últimos años, llegando en nuestros días a nivel nanométrico. El estudio de cúmulos nanométricos es un tema de actualidad dentro de una gran variedad de campos científicos. En la actualidad, los nanotubos son tema de una gran investigación científica.⁶⁻¹⁰

A este respecto, los nanocúmulos se relacionan con la extensión del arreglo de un cierto número de átomos, sin sobrepasar la escala nanométrica. Pue-

*Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

de observarse la similitud que guarda esta definición con el arreglo vítreo, sobre el cual no existe una definición concluyente.

Efectivamente, los vidrios son un tema que intenta tratarse como aparte dentro de los materiales cerámicos. Existen teorías que tratan a los vidrios como materiales que no tienen un arreglo cristalino en absoluto, y dentro de los cuales los átomos se ordenan completamente al azar.¹¹⁻¹³ A pesar de ello, la función de distribución radial se utiliza para dar idea de la cristalinidad de estos materiales, mediante la descripción de la densidad atómica en función de la distancia de enlaces.¹⁴

Por otro lado, las teorías que describen los vidrios como materiales con un arreglo cristalino de muy corto alcance surgen casi a la par.¹⁵⁻¹⁸ Estas descripciones consideran a los vidrios como materiales con una estructura definida, aunque la periodicidad de la misma es del orden de los nanómetros.

Es importante aclarar que ninguno de estos enfoques llega a explicar completamente la estructura de los vidrios y su relación con las propiedades que presentan. De esta manera, se ha dado lugar al análisis de los vidrios con énfasis en el estudio estructural y microestructural, para relacionarlo posteriormente con propiedades como las mecánicas, eléctricas y ópticas, a fin de llegar a entender la influencia de tales características estructurales.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el análisis de un sistema vitrocerámico (VC)^{19,20} de composición $(1-x)\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-(x)\text{Bi}_2\text{WO}_6$, con $0.15 \leq x \leq 0.25$, aplicando el método de Rietveld mediante dos programas basados en el mismo. Los programas mencionados son GSAS²¹ (General Structure Analysis System) de A. Larson y R. Von Dreele, utilizado para el refinamiento estructural generalizado de las fases cristalinas diomignita ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) y γ -ruselita (Bi_2WO_6); y el programa de cuantificación y análisis microestructural MAUD (Material Analysis Using Diffraction)^{22,23}, de Lutterotti, Wenk y Matthies. Con este trabajo se pretende demostrar la fiabilidad de los resultados obtenidos mediante este análisis en la cuantificación de fase vítrea de un VC. Es de resaltar la dificultad que esto implica, ya que mientras la fase cristalina produce reflexiones perfectamente definidas ante la difracción de rayos X, la fase amorfa produce un ensanchamiento en sus propias reflexiones, debido a la distribución radial de los enlaces. Esto tiende a confundirse en ocasiones con el alto fondo en este tipo de muestras, además de la sobreposición con el

resto de las reflexiones y la consecuente dificultad para separarlas.

Experimental

Inicialmente se sintetizaron dos compuestos cristalinos, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO) y Bi_2WO_6 (BW). Estos compuestos se obtuvieron mediante reacción en estado sólido, mezclando los óxidos correspondientes en cantidades estequiométricas.

El compuesto LBO es un formador de vidrio y tiene estructura tetragonal centrada en el cuerpo. Se obtuvo en atmósfera normal y a temperatura de 873 K, calentando durante 16 horas una mezcla de Li_2CO_3 y B_2O_3 .

Para el BW, la mezcla de óxidos de bismuto y tungsteno se calentó en atmósfera normal a 1173K, durante 72 horas, para obtener el compuesto deseado. Posteriormente, los dos compuestos, LBO y BW, fueron mezclados también en cantidades estequiométricas para obtener el vidrio de composición $(1-x)\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-x\text{Bi}_2\text{WO}_6$, con $0.15 \leq x \leq 0.25$, fundiendo la mezcla pulverizada a una temperatura de 1373 K durante una hora, y enfriando bruscamente sobre una placa de acero para producir discos de aproximadamente 1 mm de espesor. Un recocido a una temperatura de 753 K, durante 27 horas, permitió obtener el vitrocerámico correspondiente.

La caracterización de todas las fases sintetizadas se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, en un difractómetro Siemens D-5000 con radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$. Para llevar a cabo el análisis estructural se emplearon tiempos de irradiación de 9 s, un tamaño de paso de $0.015^\circ 2\theta$ y ángulos de análisis desde 5 hasta $90^\circ 2\theta$. El sistema cuenta con ranuras de divergencia y apertura de 2 mm y filtro de níquel. Se evitó el uso de monocromador de grafito para que no existiera atenuación en las posibles reflexiones presentadas por la fase vítrea.

Resultados

Las fases precursoras del vitrocerámico, LBO y BW, fueron identificadas plenamente mediante difracción de rayos X. La caracterización estructural mediante esta técnica mostró resultados muy satisfactorios. En las figuras 1 y 2 se muestran los difractogramas de las fases refinadas mediante el método de Rietveld, usando el programa GSAS. Igualmente, en las tablas I y II se muestran los parámetros estructurales de cada fase. Puede observarse cómo conver-

gen los residuales del refinamiento en valores bajos ($R_{wp} \approx 6.5-8$).

Además de la función de precursores del

Tabla I. Parámetros estructurales del compuesto $Li_2B_4O_7$ (LBO) obtenidos mediante refinamiento por el método de Rietveld. Grupo espacial: $I4_1cd$

Átomo	x	y	z	Uiso
Li	0.1503(11)	0.1597(8)	0.8507(7)	0.051(2)
B1	0.1634(7)	0.0877(8)	0.1937(8)	0.041(2)
B2	0.9459(8)	0.1187(7)	0.0835(7)	0.046(2)
O1	0.2810(3)	0.1361(2)	0.2638(3)	0.0436(9)
O2	0.0673(4)	0.1803(3)	0.1528(4)	0.042(1)
O3	0.1569(3)	-0.0547(4)	0.1773(4)	0.044(1)
O4	0.0	0.0	-0.0044(4)	0.046(1)
a=9.48418(9) b=9.48418(9) c=10.2777(1) $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				
Rwp=6.46 Rp=5.36 $\chi^2=8.33$ $R_f^2=5.82$				

vitrocerámico de interés, estos compuestos tienen la finalidad de fungir como “estándares” durante el refinamiento estructural de los vitrocerámicos estudiados. Los resultados estructurales mostrados en las tablas I y II son utilizados posteriormente en el refinamiento por el método de Rietveld de los vitrocerámicos sintetizados. Esto permite obtener resultados más confiables y acordes con la teoría de formación de nanocristales para la fase vítrea, así como la posibilidad de realizar un análisis cuantitativo de la misma.

La fusión y posterior recocido de una mezcla estequiométrica de los dos compuestos iniciales ha

Tabla II. Parámetros estructurales del compuesto Bi_2WO_6 (BW) obtenidos mediante refinamiento por el método de Rietveld. Grupo espacial: $B2cb$.

Átomo	x	y	z	Uiso
W	-0.002(5)	0.0	0.0	0.0002(7)
Bi	0.011(5)	0.5211(4)	0.1713(2)	0.0309(6)
O1	0.28(2)	0.75	0.25	0.007(5)
O2	0.155(5)	0.758(3)	0.4741(9)	-0.038(5)
O3	1.010(6)	0.992(3)	0.0963(5)	-0.002(6)
a=5.4601(1) b=5.43953(6) c=16.4379(2) $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				
Rwp=8.2 Rp=6.6 $\chi^2=3.63$ $R_f^2=8.4$				

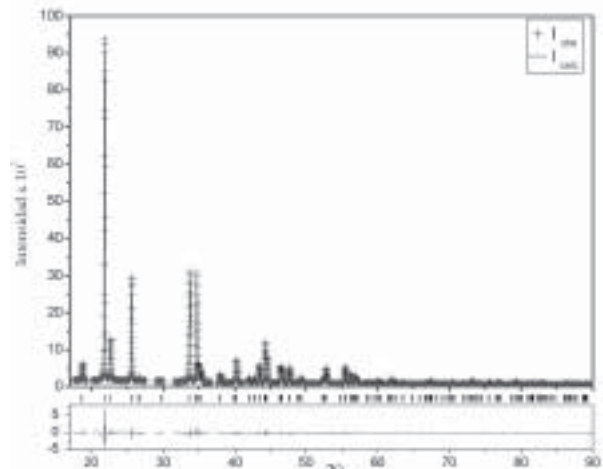


Fig. 1. Análisis por método de Rietveld para la fase LBO.

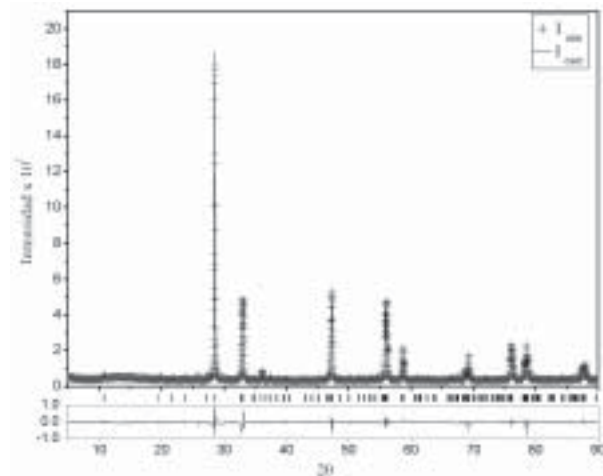


Fig. 2. Análisis por método de Rietveld para la fase BW.

permitido obtener diferentes fases vitrocerámicas con $x = 0.15, 0.20$ y 0.25 . El tratamiento térmico controlado es importante para permitir la nucleación de las fases involucradas y controlar el tamaño de los cristales. Este tratamiento, como se ha dicho, fue de 673 K con tiempos aproximados de 27 horas. Con este tiempo y temperatura se puede observar el incremento en la intensidad de las reflexiones de la fase vítrea principal (LBO), mientras que la fase BW ha cristalizado de manera mayoritaria, según puede observar en las reflexiones de este compuesto, tal como se muestra en la figura 3.

Para la composición del vitrocerámico con $x=0.15$, que se muestra en la figura 3(a), el refinamiento estructural ha permitido obtener residuales de $R_{wp}=5.0$, lo cual es bastante bajo. Este residual se ha obtenido mediante la extracción de una parte del fondo debida al portamuestras de vidrio utiliza-

do para realizar la difracción, la cual se identificó previamente. Asimismo, el fondo se ha tratado con una función lineal para evitar contribuciones menores a las reflexiones de la fase vítrea, mientras que el ensanchamiento de tales reflexiones se simuló mediante la disminución del tamaño de los cristales que conforman la fase. Por otro lado, la fase cristalina BW se caracterizó sin problemas, aunque ha presentado un cierto ensanchamiento en las reflexiones propias de esta fase que se han reproducido mediante una disminución del tamaño de cristal y la introducción de microtensiones en el modelo microestructural.

Este procedimiento se repitió para las fases con $x=0.20$ y 0.25 , que se muestran en las figuras 3(b) y 3(c), respectivamente. Para estos análisis se han obtenido residuales del mismo orden, con $R_{wp}=6.3$ y $R_{wp}=6.0$. Es de observarse el incremento en la intensidad de las reflexiones debidas a la fase BW por causa del aumento en el contenido de la misma.

El análisis cuantitativo de las diferentes fases del vitrocerámico obtenido arrojó resultados satisfactorios para las dos últimas fases con $x = 0.20$ y 0.25 . En el caso de $x=0.15$ se obtuvo un resultado un poco más alejado del experimental. Las diferencias posiblemente sean debidas a la dispersión de rayos X por el aire, así como variación en la absorción característica de los vitrocerámicos analizados, en conjunto con los diferentes factores estructurales en las fases analizadas. Estos resultados se presentan en la tabla III para todos los VC analizados. Puede observarse que para bajos contenidos de la fase vítrea, LBO, el ajuste es muy satisfactorio y, aparentemente, al incrementar la cantidad de fase formadora de cristales el ajuste mejora. Finalmente, el método de Rietveld arroja resultados congruentes a pesar de la diferencia entre las fases analizadas. Esto es de resaltar, ya que la fase BW tiene un poder de difracción mucho mayor a la fase LBO y, a pesar de ello, los resultados son satisfactorios.

Se ha analizado igualmente el tamaño de cristal del vitrocerámico, y se presentan los resultados en la tabla III. A modo de comparación, se presentan en la misma tabla los diámetros medidos por medio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Este análisis permite observar directamente los cristallitos formados tanto de la fase vítrea LBO como de la fase formadora de cristales, BW. En la figura 4 se muestran las micrografías obtenidas para las diferentes compo-

siciones del vitrocerámico de estudio. Puede verse cómo los tamaños de cristal para la fase BW rondan valores aproximados al obtenido por medio del análisis por el método de Rietveld. La principal diferencia en este análisis estriba en que el tamaño de cristal obtenido por el método de Rietveld es un valor promedio que representa a la totalidad de esta fase, mientras que los tamaños obtenidos por medio de HRTEM son valores discretos, válidos solamente para cada cristal estudiado. Con el fin de igualarlos tendría que realizarse un conteo considerable y que fuera estadísticamente representativo.

Lo mismo puede decirse para la fase LBO. En este caso puede observarse en las micrografías una gran cantidad de fase amorfa, que no presenta or-

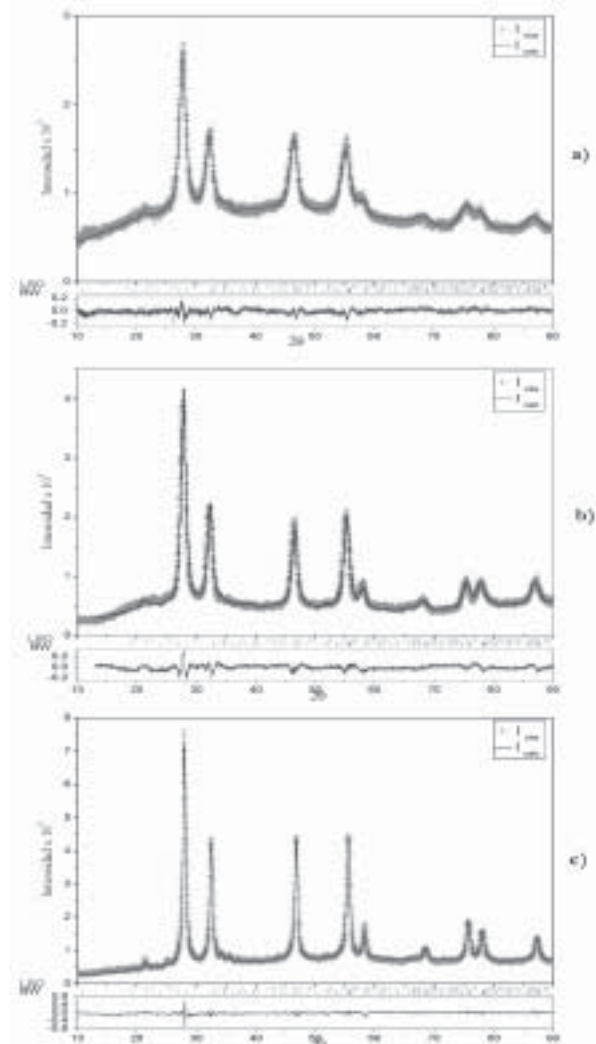


Fig. 3. Análisis por el método de Rietveld de los VC sintetizados: (a) $x=0.15$; (b) $x=0.20$; (c) $x=0.25$.

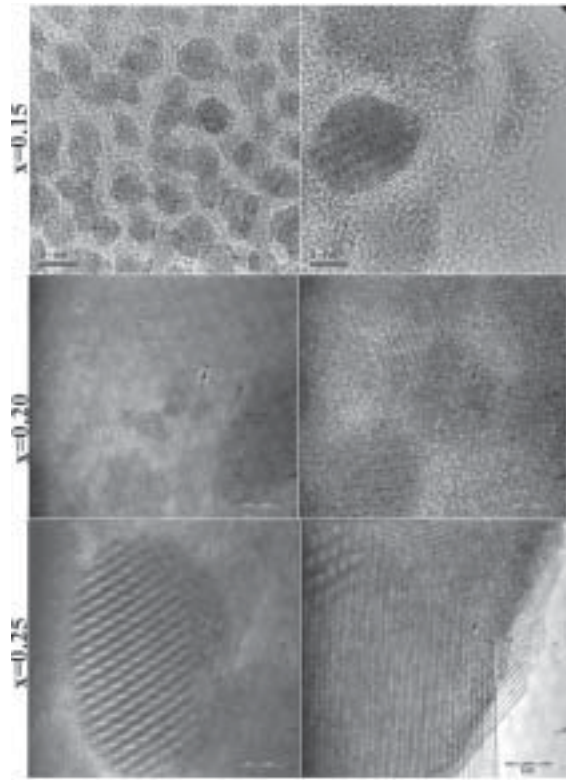


Fig. 4. Micrografías por HRTEM para los VC estudiados. Se observan principalmente cristales de BW con un incipiente ordenamiento de la fase vítrea.

denamiento atómico claro ante el análisis por HRTEM. En algunas áreas puede observarse el incipiente ordenamiento de esta misma fase LBO, lo que contribuye a la formación de núcleos y nanocristales que se observan posteriormente ante la difracción de rayos X y el análisis por el método de Rietveld.

Conclusiones

El análisis microestructural del vitrocerámico estudiado por el método de Rietveld presenta resultados completamente congruentes a la luz del análisis cuantitativo. Como puede observarse en la tabla III, el error de este análisis está dentro del 5% permisible. Este resultado es alentador, tomando en cuenta que el VC estudiado consiste en una fase muy densa y con un elevado factor estructural (BW) comparada con la fase formadora de vidrio (LBO). Una recomendación en este punto es la de emplear o analizar vitrocerámicos que no presenten tal diferencia en sus factores de dispersión de la radiación, lo cual no es difícil dentro de la industria cerá-

Tabla III. Resultados de la caracterización microestructural para los vitrocerámicos estudiados (calc=calculado; exp=experimental).

	x = 0.15		x = 0.20		x = 0.25	
	BW	LBO	BW	LBO	BW	LBO
Cristal (DRX) (Å)	33.1(3)	24(3)	38.3(2)	19.7(5)	68.1	43(2)
Cristal (HRTEM)	20-90	20-40	30-150	-	60-300	-
Microten-siones	0.0141(3)	0.0	0.0063(1)	0.0	0.005	0.00(1)
%p fase calc.	59.2	40.8	51.2	48.8	61.0	39.0
%p fase exp.	42.1	57.9	50.8	49.2	57.9	42.1
R _{wp}	5.03		6.25		6.05	
R _b	19.6		22.3		21.3	
χ ²	1.4		1.6		1.8	

mica. Con este requisito podrá observarse más fácilmente la fase "ligera" y se contribuirá a disminuir al mínimo el error introducido en el análisis, haciéndolo más preciso y confiable.

Por otro lado, el cálculo del tamaño de cristal realizado con la ayuda del método de Rietveld es igualmente congruente, comparándolo directamente con el observado mediante la técnica HRTEM. Esto proporciona confiabilidad en el método y permite su uso para obtener tamaños promedio descriptivos de fases completas.

Una desventaja importante del método consiste en el tiempo necesario para llevarlo a cabo, con tiempos aproximados para realizar el análisis de 12 a 18 horas. A pesar de ello, existen puntos experimentales que son sujetos de mejora en la implementación y que pueden hacer más rápida la respuesta. Igualmente, existen cuestiones que pueden mejorar la precisión y confiabilidad del método, como es la utilización de un portamuestras sin contribuciones al fondo o de "fondo cero", el cual no se ha utilizado en este trabajo por no contar con él.

Agradecimientos

Los autores agradecen profundamente al Dr. Luis Rendón Vázquez, del Instituto de Física de la UNAM, por realizar las micrografías de alta resolución por HRTEM de los vitrocerámicos sintetizados, dentro del Departamento de Materia Condensada.

Resumen

La síntesis del vitrocerámico $(1-x)\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-x\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($x=0.15, 0.2$ y 0.25) ha sido realizada a fin de cuantificar la fracción amorfa y cristalina, utilizando el método Rietveld basado en el modelo de aproximación nanocristalina con un tamaño de cristal

aproximado de dos celdas unitarias. Se tienen antecedentes de que otros compuestos ya han sido analizados con este método, requiriéndose para ello un modelo estructural cristalino previamente refinado de un compuesto suficientemente puro. El presente trabajo demuestra la efectividad del método cuantificando ambas fracciones, amorfa y cristalina, prescindiendo del uso de estándar agregado para el logro de este fin. En esta investigación se han obtenido buenos resultados, usando el método Rietveld tratando la fase amorfa como una fase nanocristalina, en el análisis del mencionado vitrocerámico. Los residuales del análisis de Rietveld para los vitrocerámicos con $x=0.15$, 0.20 y 0.25 rondan valores muy bajos, $R_{wp}=5.0$, 6.3 y 6.0 , respectivamente, arrojando tamaños de cristal de orden nanométrico. Estos resultados se han comparado con los medidos por HRTEM, mostrando una buena aproximación experimental, lo cual permite dar confiabilidad al análisis efectuado. Igualmente, el método da resultados de cuantificación muy aproximados a los experimentales, sugiriendo su posibilidad de explotación práctica en la industria cerámica.

Palabras clave: Vitrocerámico, Método Rietveld, Cuantificación, Amorfo, Nanocristal, Nanocristalino, Difracción de rayos X, Vidrios.

Abstract

The synthesis of the glass-ceramic $(1-x)\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-x\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($x=0.15$, 0.2 and 0.25) has been carried out in order to quantify the amorphous and crystalline fraction, using the Rietveld method based on the nanocrystalline model with a crystal size of approximately two unit cells. There are antecedents that other compounds have already been analyzed by this method, which requires a previously refined crystalline structural model of a sufficiently pure compound. The present work demonstrates the effectiveness of the method when quantifying both fractions, amorphous and crystalline, without the use of a standard for the achievement of this purpose. We have obtained good results in this research, using the Rietveld method in treating the amorphous as a nanocrystalline phase in the analysis. The residuals of the Rietveld analysis for the glass-ceramics with $x=0.15$, 0.20 and 0.25 are very low, in the order of $R_{wp}=5.0$, 6.3 and 6.0 , respectively; thus resulting in crystal sizes of nanometric scale. When compar-

ing our results to those measured by HRTEM, they appear to be very similar, giving validation to our analysis. Also, the method gives quantification results which are very approximate to the experimental ones, suggesting the possibility of its practical exploitation in the ceramic industry.

Keywords: Glass-ceramic, Rietveld method, Quantification, Amorphous, Nanocrystal, Nanocrystalline, X-ray diffraction, Glasses.

Referencias

1. H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* 20, 508, 1966.
2. H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* 22, 151-152, 1967.
3. A. Le Bail, *J. Non-Cryst. Solids*, 183, 39-42, 1995.
4. D. Brandon, W. D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, Ed. John Wiley & Sons, Inglaterra, p. 11, 1999.
5. L. Lutterotti y P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, 23, 246-252, 1990.
6. S. Tans, A. Verschueren, C. Dekker, *Nature (London)*, 393, 49, 1998.
7. R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, *Ph. Avouris, Appl. Phys. Lett.*, 73, 2447, 1998.
8. S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, *Ph. Avouris, Appl. Phys. Lett.*, 80, 3817, 2002.
9. J. Nygard, D. H. Cobden, P. E. Lindelof, *Nature*, 408, 342, 2000.
10. *Acc. Chem. Res.*, 5, 1999 (Número especial en *Nanoscale Materials*).
11. W. Kobb, *Cond. Mat.*, 1, 1999.
12. G. Tamann, *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig, Barth, 1903.
13. J. H. Simmons, C. J. Simmons, *Cer. Bull.*, 68, 1, 1049.
14. B. E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 19(7), 202-206, 1936.
15. W. J. Zachariasen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 (10), 3841, 1932.
16. B. E. Warren, *Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr.*, 86, 349, 1933.
17. A. Dietzel, *Z. Elektrochem.*, 48, 9-23, 1942.
18. A. A. Lebedev, *Trudy Cossud. Opt. Inst.*, 2, 57, 1921.
19. G. Senthil Murugan, K. B. R. Varma, *Mat. Res. Bull.*, 34(14-15), 2201-2213, 1999.
20. G. Senthil Murugan, K. B. R. Varma, *J. Non-*

- Cryst. Sol., 279, 1-13, 2001.
21. A. C. Larson y R. B. Von Dreele, «General Structure Analysis System (GSAS)», Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994).
 22. H.-R. Wenk, S. Matthies y L. Lutterotti, «Texture analysis from diffraction spectra», Mater. Sci. Forum, 157-162, 473-480, 1994.
 23. M. Ferrari y L. Lutterotti, J. Appl. Phys., 76 (11), 7246-55, 1994.