

TEXTURA Y ESTRÉS: LAS APLICACIONES OLVIDADAS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MATERIALES

Aitor Larrañaga Varga*

La cristalografía de rayos X resulta una técnica analítica fundamental para el estudio exhaustivo de la estructura cristalina de los materiales. A pesar de su enorme relevancia tanto a nivel científico como industrial, su cobertura respecto a análisis avanzados ha sido insuficiente hasta ahora. Por lo tanto, en este trabajo mostramos diferentes posibilidades de la difracción de rayos X, muy útil para obtener en algunos casos información crítica de nuestros materiales.

Palabras clave: Ciencia materiales, difracción de rayos X, textura, estrés, tensión

Proporcionar una adecuada capacitación en métodos instrumentales a los investigadores representa un reto importante en la formación universitaria debido a las carencias de los currículos actuales en los cursos de laboratorio de las carreras de química, física, o ciencia de los materiales donde no siempre es posible cubrir todas las técnicas de análisis disponibles. Entre todos los métodos analíticos posibles, como la espectrometría de masas (EM) o la resonancia magnética nuclear (RMN), la cristalografía de rayos X surge como una de las técnicas de caracterización más adecuadas para la caracterización estructural de rutina de compuestos^{1,2}. En este marco, Sojka y Che, después de un estudio de las 18 técnicas analíticas más empleadas en las publicaciones de las revistas de la Sociedad Americana de Química (ACS),

*Dr. en Ciencia de Materiales y es el responsable del servicio de difracción de rayos X en muestra policristalina del Servicio General de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), en Leioa, España. Cuenta con más de 20 años de experiencia en difracción y ha publicado más de 100 artículos en revistas internacionales.  <https://orcid.org/0000-0002-5823-9714>



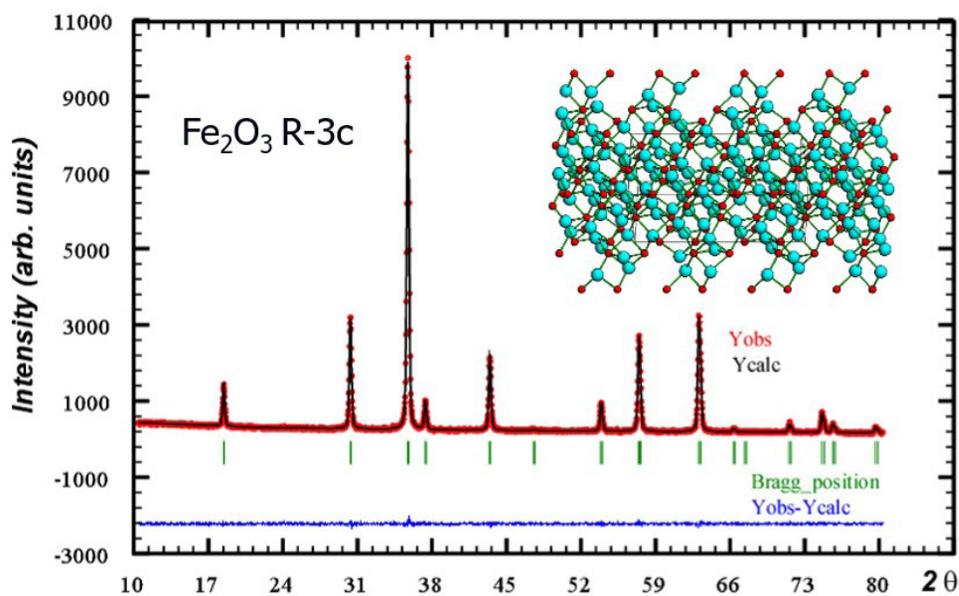
X-ray crystallography result constitutes a fundamental analytical technique for the thorough study of the crystalline structure of materials. Despite to its enormous relevance at both scientific and industrial level, the popularization of its advanced analysis methodologies has been insufficient up today. Therefore, in this work we show different application possibilities using the X-ray diffraction, very useful in order to obtain in some cases critical information from our materials.

Keywords: Materials Science, Texture/Stress, X-ray diffraction.

subrayaron la enorme relevancia de la difracción de rayos X (DRX) en los niveles de investigación y educación, y encontraron que esta técnica se posicionó como la tercera más utilizada después de las espectroscopías RMN e infrarroja (IR) y por delante de la espectrometría de masas (MS) y la espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis)³. Aunque hasta ahora se ha discutido en distintos ámbitos la posible incorporación de la cristalografía en los planes de estudios de física y química, su cobertura ha sido muy baja si tenemos en cuenta la relevancia de DRX como técnica de análisis, tanto a nivel científico como industrial (para fines de I + D y/o control de calidad), lo que da lugar a una grave falta de capacitación de los investigadores en aspectos relacionados con DRX^{4,5}.

-
1. Pelletier, A.; Lavoie, J.-M.; Chornet, E. [Identification of Secondary Metabolites in Citrus Fruit Using Gas Chromatography and Mass Spectroscopy](#). *J. Chem. Educ.* **2008**, *85* (11), 1555.
 2. Clauss, A. D.; Nelsen, S. F. [Integrating Computational Molecular Modeling into the Undergraduate Organic Chemistry Curriculum](#). *J. Chem. Educ.* **2009**, *86* (8), 955–958.
 3. Sojka, Z.; Che, M. [Presentation and Impact of Experimental Techniques in Chemistry](#). *J. Chem. Educ.* **2008**, *85* (7), 934–940.
 4. Crundwell, G.; Phan, J.; Kantardjieff, K. A. [The Incorporation of a Single-Crystal X-Ray Diffraction Experiment into the Undergraduate Physical Chemistry Laboratory](#). *J. Chem. Educ.* **1999**, *76* (9), 1242.

Figura 1. Patrón de difracción característico para una muestra policristalina pura de Fe_2O_3 y representación de la estructura cristalina que da lugar a ese patrón. Un patrón convencional como el de esta figura se obtiene, habitualmente, dejando una muestra fija en un soporte y moviendo la fuente de rayos X y el detector de manera acoplada. De este modo se observa una serie de máximos o picos de difracción respecto al ángulo 2θ . En la figura se muestra el patrón experimental en rojo (Yobs), el calculado en negro (Ycalc) y la diferencia entre ambos en azul. En verde se indican las posiciones de los planos atómicos (hkl) que dan lugar a los máximos de difracción. Datos obtenidos con el software Fullprof⁷.



Dado que cada fase cristalina tiene su propio patrón distintivo (conocido habitualmente como “huella dactilar”), la DRX se usa comúnmente como una potente técnica para identificar sólidos cristalinos (ver **figura 1**). Christopher Pope⁶ publicó hace 20 años un trabajo notable sobre DRX y su empleabilidad para la determinación de la estructura, donde se discute profundamente la ecuación de Bragg y su potencial para la identificación de compuestos y la determinación de celdas unidad.

La difracción de rayos-X en muestra policristalina permite de forma general la identificación estructural de fases tanto puras como de mezclas. No obstante, un análisis de la posición, forma e intensidad de las reflexiones puede, además, aportar información sobre la simetría del material, la cantidad de defectos, el tamaño de los dominios cristalinos presentes y/o el porcentaje de cada material presente en la muestra de análisis, si es que esta es una mezcla. Además de las aplicaciones habituales, la DRX también permite una determinación más exhaustiva de la estructura interna de los materiales (siempre que sean cristalinos) y este potencial no se muestra generalmente a los investigadores en formación^{8,9}.

Existe una falta de estrategias centradas en la comprensión de conceptos a menudo abstractos como la textura, el orden a largo alcance o el estrés (tensión) residual. Dado que tanto la textura como la tensión residual afectan notablemente las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y mag-

néticas, la comprensión de estos y otros aspectos relacionados resulta esencial para un químico, un físico o un ingeniero en ciencias de materiales.

LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X CONVENCIONAL

Para entender bien qué información podemos obtener por medio de la DRX, debemos recordar cómo son a nivel microscópico muchos de los materiales de interés para un químico, físico o científico de materiales. De entre los muchos materiales existentes, destacan los metales, las aleaciones, las rocas, las cerámicas e, incluso, muchos polímeros. La mayor parte de estos sólidos son policristalinos, es decir, están constituidos por diminutos granos, separados por fronteras de grano que son solo visibles con técnicas microscópicas (**Figura 2**). Cada uno de estos granos suele estar orientado al azar, pero todos están formados por la misma estructura cristalina. En muchos casos, estos granos son homogéneos desde el punto de vista cristalino y es por eso por lo que también se les conoce como cristalitos. Estos cristalitos son el origen de la difracción en muestra policristalina.

Una vez que ha sido identificada una determinada sustancia por medio de una medida de DRX estándar, es posible obtener más detalles analizando cuidadosamente todos los máximos de difracción como los observados en la **figura 1**. La deconvolución de los máximos principales se puede emplear para calcular la anchura a media altura y extraer el

- Geremia, S.; Demitri, N. *Crystallographic Study of Manganese(III) Acetylacetonate: An Advanced Undergraduate Project with Unexpected Challenges*. *J. Chem. Educ.* **2005**, *82* (3), 460.
- Samide, M. J. *Understanding Diffraction Using Paper and a Protractor*. *J. Chem. Educ.* **2013**, *90* (7), 907–909.
- Rodríguez-Carvajal, J. Program FULLPROF, Physica B.(1993), 192, 55. Recent Developments of the Program FULLPROF, *Commission*

on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter (2001), 26, 12-19.

- Gražulis, S.; Sarjeant, A. A.; Moeck, P.; Stone-Sundberg, J.; Snyder, T. J.; Kaminsky, W.; Oliver, A. G.; Stern, C. L.; Dawe, L. N.; Rychkov, D. A.; et al. *Crystallographic Education in the 21st Century*. *Journal of Applied Crystallography*. **2015**, pp 1964–1975.
- Brisse, F.; Sundararajan, P. R. *A Practical Method of Simulating X-Ray Diffraction*. *J. Chem. Educ.* **1975**, *52* (6), 414.

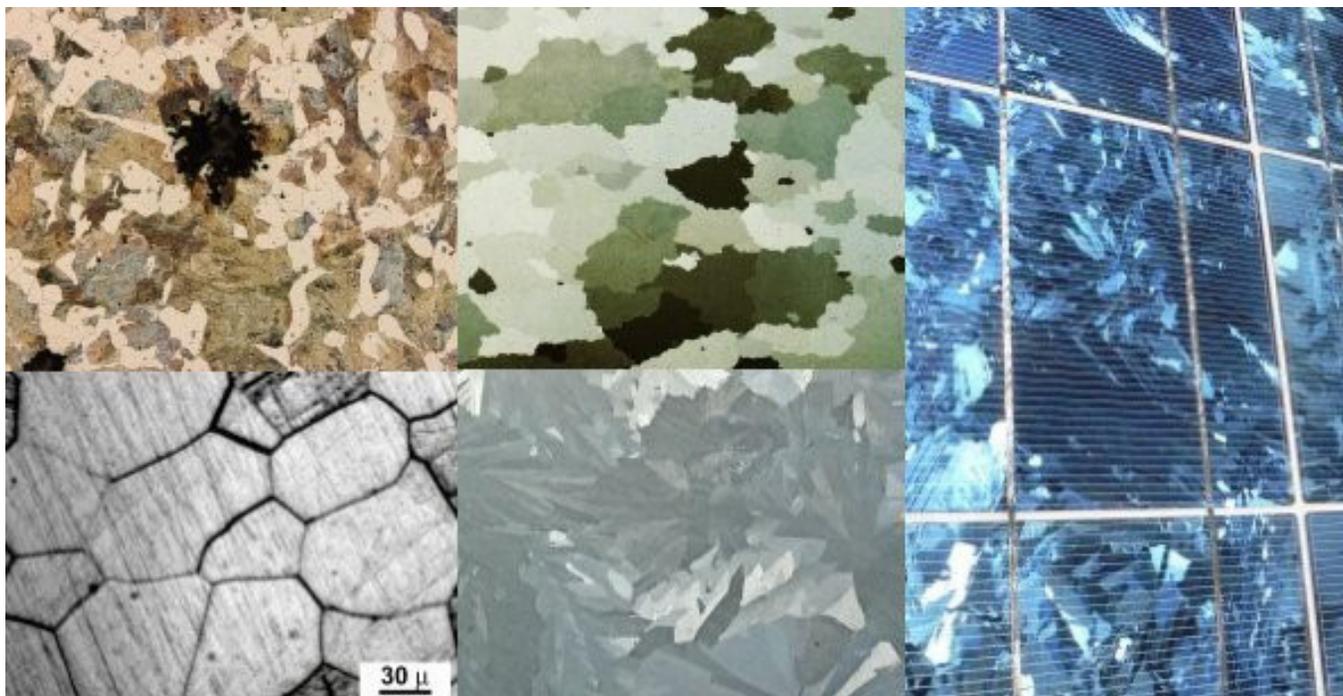


Figura 2. Distintos ejemplos de granos en materiales. Desde arriba a la izquierda, en el sentido de las manecillas del reloj: vista microscópica de hierro maleable, granos orientados en acero de grado eléctrico, granos del silicio policristalino de un panel solar, superficie metálica galvanizada y vista microscópica de un metal que ha sido químicamente atacado para mostrar las fronteras de grano. Fuente: elaborado por Rfassbind, Wikimedia Commons. [Licencia CC-BY-SA-3.0](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/)

tamaño de los dominios coherentes de difracción (lo que comúnmente conocemos como el tamaño de los cristalitas de la muestra) o su morfología usando la conocida ecuación de Scherrer.

Por otro lado, el ajuste de los datos experimentales mediante un afinamiento de perfil con un *software* adecuado (existen numerosos *software* de acceso gratuito o de pago para este fin) permitirá, a su vez, obtener los parámetros de la celda unidad, la forma de los máximos, información del fondo, el desplazamiento sistemático de la muestra y los parámetros de anchura a media altura en función del ángulo de la difracción, 2θ . Una vez simulado el perfil, la incorporación de las coordenadas atómicas en el modelo posibilita extraer información precisa sobre porcentajes de cada fase en una mezcla, balances de carga, distorsiones de poliedros, distancias/ángulos entre átomos, etc. En resumen, un análisis detallado permite tener una imagen clara de la disposición de todos los átomos en la estructura cristalina de la sustancia analizada. Para los análisis de textura o estrés, es necesario llevar a cabo medidas adicionales.

ANÁLISIS DE TEXTURA

Desde un punto de vista sencillo, la textura hace referencia a la orientación cristalográfica de cada uno de los cristalitas que forman una muestra policristalina. Si todos los cristalitas están orientados al azar, se dice que el material no tiene textura. Sin embargo, si hay muchos cristales con una orientación definida respecto al conjunto, se dice que el ma-

terial tiene textura. En consecuencia, la textura se refiere a la anisotropía de un material a escalas de longitud mayores que el tamaño de los cristalitas. En general, es común que muchos de los materiales mencionados anteriormente (tanto naturales como de ingeniería) presenten textura como resultado de su historial termo-mecánico

La evaluación de la textura en los materiales puede ser realizada mediante un análisis de orientación de cristalitas sometido a un haz de rayos X de un equipo DRX, donde los datos obtenidos se representan en forma de "Figuras de Polos 2D" que representan las orientaciones de cada uno de los cristales¹⁰. La orientación de los cristales se obtiene a partir de la evaluación de la intensidad de los máximos de difracción medidos en distintas orientaciones de la muestra. Para ello, es necesario disponer de un equipo de difracción equipado con una cuna de Euler con la cual sea posible modificar la inclinación, Ψ , y la rotación angular, Φ , del sistema de referencia (**Figura 3**).

Las intensidades de área integrada para cada reflexión así medida, se representan como un mapa de valores en una proyección según la orientación de la muestra en un hemisferio (**Figura 4**). Para llegar a esta representación, se establece una referencia en la muestra de tal modo que cada

10. Wagner, F. *Texture Determination by Using X ray Diffraction* pp 169-186, J. M. Rincon et al. (eds.), *Characterization Techniques of Glasses and Ceramics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999.

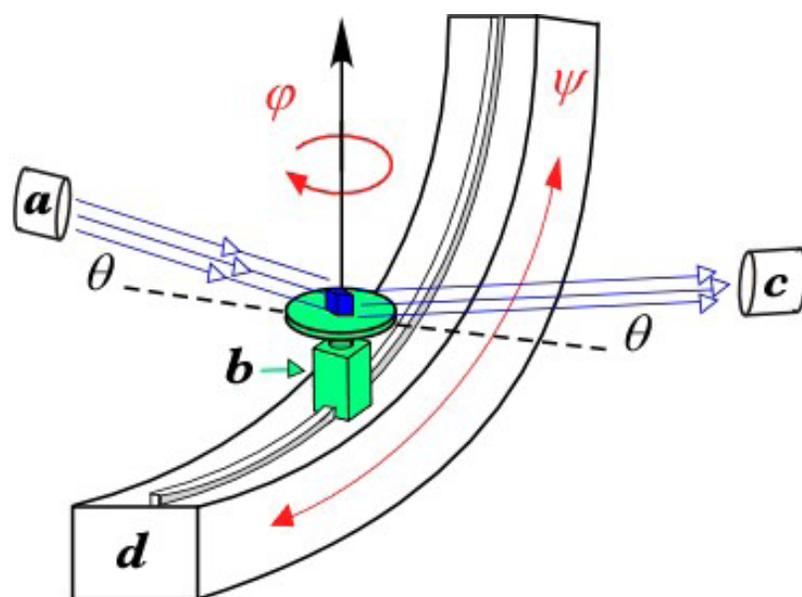
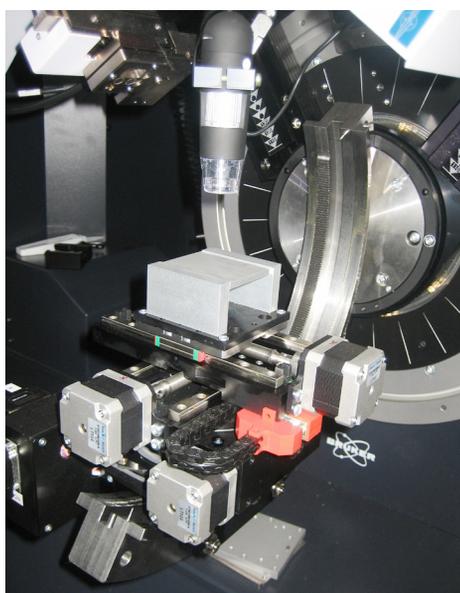


Figura 3. Cuna de Euler para medidas de textura y tensión residual. Este dispositivo permite la modificación de la inclinación, Ψ , y de la rotación angular, Φ , de la muestra de análisis. A la izquierda se muestra la cuna de Euler que usa el equipo Broker D8 Discover de la UPV/EHU SGIker. A la derecha se muestra el esquema de funcionamiento de la cuna de Euler donde **a** es fuente de rayos X, **b** el portamuestras que puede ser rotado, **c** el detector y **d** la cuna de Euler (el ángulo θ mostrado solo es útil en un experimento de difracción convencional).

cristalito en el agregado policristalino tendrá una orientación cristalográfica asignada en base a esa referencia. Así obtenemos una figura de polos en dos dimensiones. Un punto en la Figura de Polos corresponde a una orientación del vector de difracción (normal al plano de difracción) en un sistema de coordenadas fijado a la muestra. Si muchos cristalitos están orientados en la misma dirección tendremos un único punto con mucha densidad, pero si los cristalitos tienen muchas orientaciones tendremos muchos puntos diferenciados. Así, la densidad del polo para un punto dado está determinada por la intensidad del haz de rayos X difractado para esta orientación (**Figura 5**). Para una muestra se puede generar una figura de polos para cada uno de los planos (hkl) que tenga el material (figura de polos para la reflexión (111) o para la (100) o para cualquiera de los máximos que tenga nuestro material). De este modo, las figuras de polos representan la cantidad de cristales que se encuentran orientados para una determinada posición angular.

Las propiedades de cada material pueden ser interpretadas en base a los resultados de textura obtenidos que son difíciles de obtener de otro modo. Este tipo de análisis se ha usado, por ejemplo, para obtener la orientación de fibras de polímeros como el poli(ácido l-láctico), PLLA, en

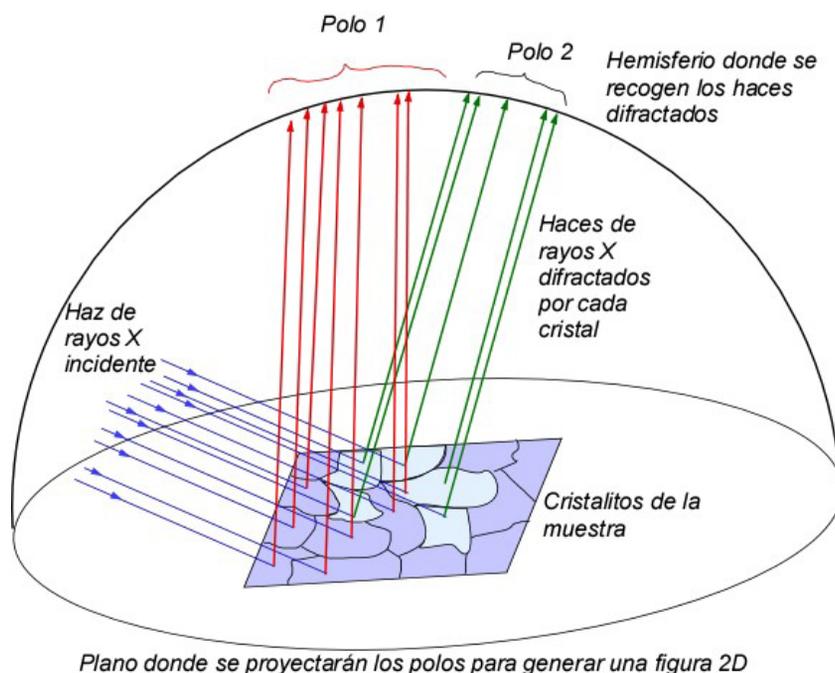


Figura 4. Resumen esquemático básico de la generación de los polos en una figura de polos a partir de los cristalitos orientados de una muestra policristalina. Debe indicarse que en todos los “polos” se cumple la ley de Bragg para un mismo ángulo de difracción (es decir, todos los polos corresponden al mismo plano hkl de la muestra). En azul se muestra el haz de rayos X incidente. En rojo y verde, los haces de rayos X difractados: todos los verdes representan a cristales orientados de la misma forma y que difractan con un ángulo determinado; los rojos representan los cristales que presentan otra orientación, pero difractan con el mismo ángulo que los anteriores, pues todos hacen referencia a un mismo plano (hkl). Al final, la intensidad de cada polo en cada figura de polos representa siempre la cantidad de haces difractados para la misma reflexión.

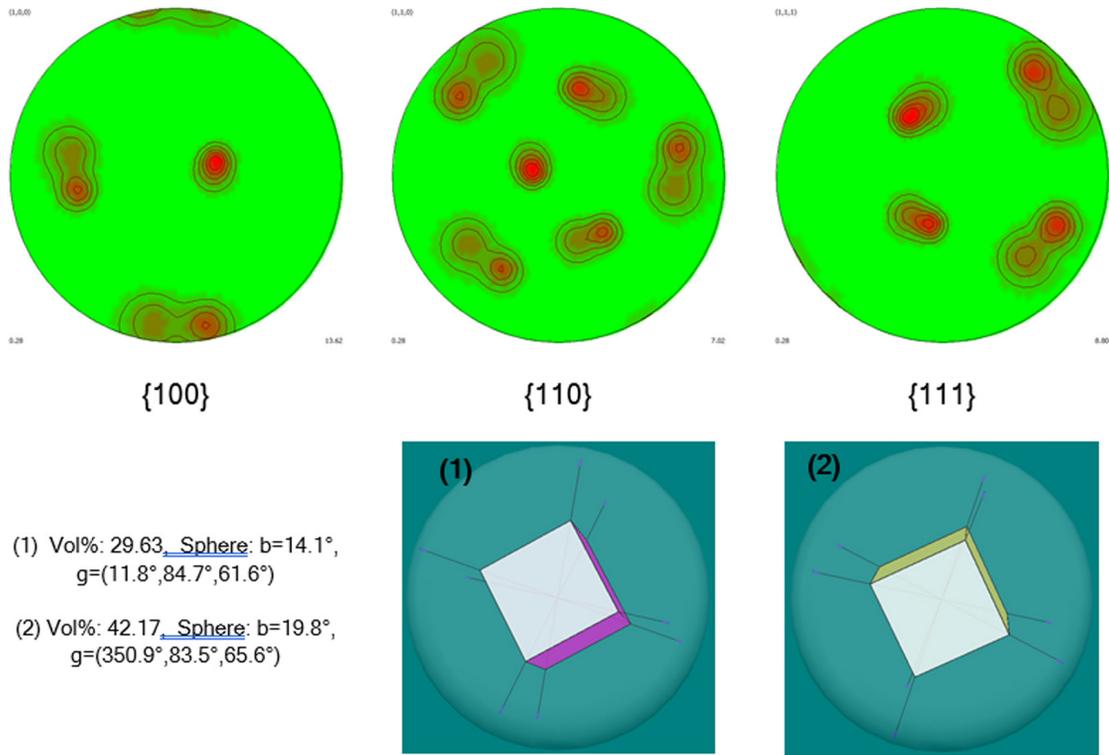


Figura 5. Ejemplo de figuras de polo de la misma muestra sobre tres direcciones no relacionadas cristalográficamente, cristales orientados según $\{100\}$, $\{110\}$ y $\{111\}$. El brusco aumento de intensidad en determinadas reflexiones permite determinar el porcentaje de volumen de muestra que se encuentra orientado según sus coordenadas polares (Imágenes obtenidas con el Software Multex de Bruker). El análisis de la intensidad de los polos de cada figura de polos indica que, aproximadamente un 30% de cristales está orientado como en (1) y un 42% como en (2).

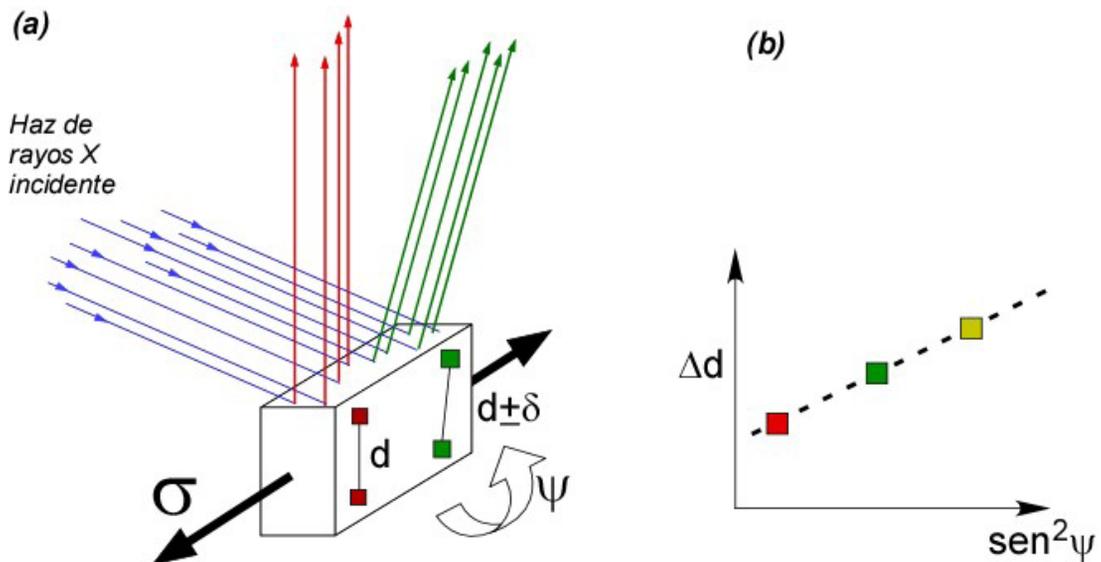


Figura 6. Resumen esquemático de la obtención de los datos de tensión residual en un material. (a) Esquema que muestra la generación de señales de difracción en posiciones ligeramente diferentes, consecuencia de las tensiones residuales (\square) de la sustancia: d y $d \pm \delta$ indican las distancias interplanares cambiantes debidas a la deformación provocada por la tensión aplicada. (b) representación del cambio de distancias interplanares según el cambio del ángulo de inclinación ψ . A partir del cambio en las distancias interplanares en función de ψ es posible obtener el elipsoide de deformación del material debido a que Δd y ψ son proporcionales (figura 7).

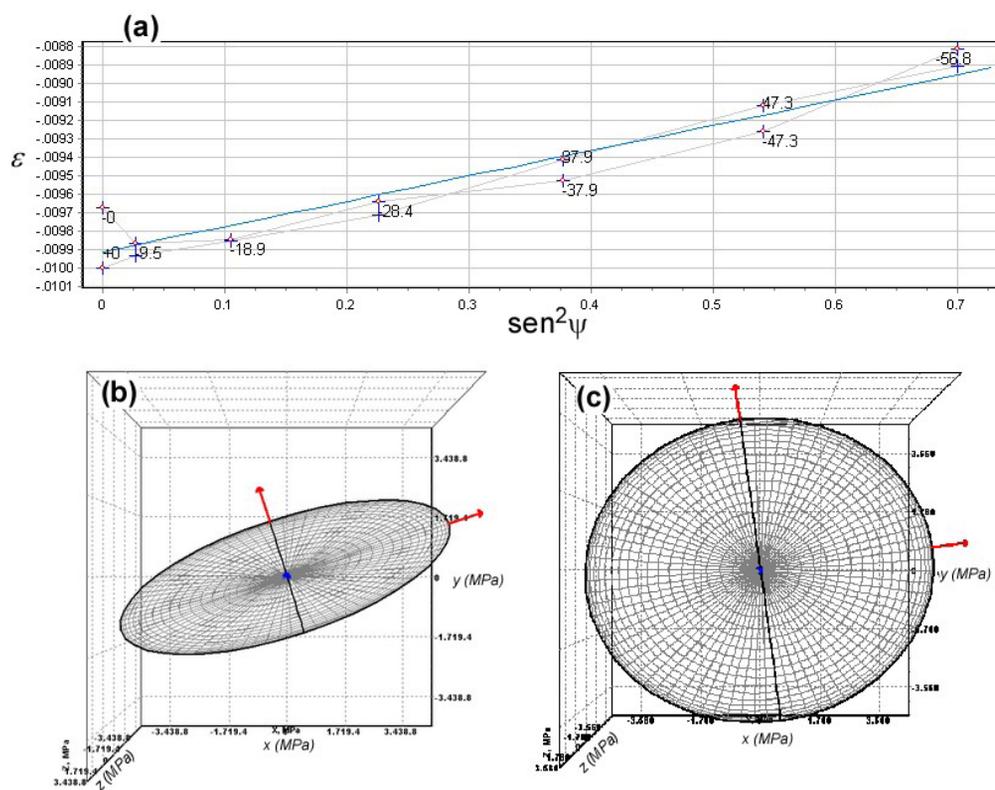


Figura 7. Obtención de la tensión residual (estrés) en un material. (a) Representación de la deformación (\square) frente a $\sin^2\psi$. La tensión se obtiene de la pendiente tal como se indica en el texto principal. (b y c) Elipsoides de deformación de dos muestras: (b) deformación axial y (c) deformación isotrópica (c). Es necesario realizar varias curvas de \square frente a $\sin^2\psi$ para obtener cada una de las elipsoides. Los ejes representan la deformación en MPa para las direcciones principales XY del plano de la muestra analizada. (Imágenes obtenidas con el Software Leptos de Bruker).

función de esfuerzos de tensión (este polímero termoplástico busca sustituir al poliestireno en muchas aplicaciones)¹¹ y para obtener las relaciones de crecimiento eutéctico de cerámicas nanoestructuradas¹² cuyo uso potencial se encuentra en las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). En este último caso, por ejemplo, conocer la orientación de cada grano en la cerámica era importante para poder evaluar la estabilidad de la microestructura que después estará sometida a los procesos cíclicos de reducción y oxidación típicos de estos sistemas.

EVALUACIÓN DE LA TENSIÓN RESIDUAL O “STRESS”

Además de los análisis de textura, la difracción de rayos X también puede usarse para estimar la tensión residual de los materiales cristalinos de una manera no destructiva. Las tensiones residuales se producen cuando dos partes separadas de una muestra, por ejemplo, los granos en una muestra policristalina o un recubrimiento respecto al sustrato, tienden a adoptar diferentes volúmenes. Por su naturaleza, dichas tensiones persisten en ausencia de cargas externas. Entre los posibles orígenes de las tensiones se encuentran las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica entre las fases constituyentes (un pigmento respecto a un sustra-

to, por ejemplo) o debido a gradientes de concentración (por ejemplo, en los granos de una aleación)¹³.

La tensión residual o “stress” (σ) se evalúa a partir de los valores de deformación (“strain”, ϵ) usando el módulo de Young, la relación de Poisson teóricos y teniendo en cuenta la anisotropía elástica de los materiales. El método tradicional usando la difracción de rayos X necesita nuevamente el uso de la cuna de Euler mostrada en la **figura 3**, y se basa en el análisis de la variación en la posición de las reflexiones medidas, representadas por el cambio en el espaciado interplanar, d , cuando la muestra se cambia de orientación en el difractómetro (**Figura 6**). Esto se hace así debido a que, en un material con una deformación homogénea (ϵ), esta modifica ligeramente (pero de forma regular) los espaciados interplanares de los planos reticulares perpendiculares a la dirección de deformación y, en consecuencia, genera la modificación de la posición de los máximos de difracción (en contraposición, un strain inhomogéneo genera un aumento en la anchura a media altura de las reflexiones)¹⁴.

El método se conoce como $\sin^2\psi$, y está basado en la teoría elástica, la cual nos dice que, en un sólido isotrópico, existe una relación lineal entre la deformación medida “ ϵ ”

11. Lizundia, E.; Larrañaga, A.; Vilas, J. L.; León, L. M. Three-dimensional orientation of Poly(L-lactide) crystals under uniaxial drawing. *RSC Advances* **2016**, *6*, 11943.
12. Serrano-Zabaleta, S.; Larrea, A.; Larrañaga, A.; Dickey, E. C. Microstructure, texture and crystallography in Ni-GDC and Co-GDC

- porous cermets obtained from directionally solidified eutectic ceramics. *Journal of Materials Science*. **2017**, *52*, 5477.
13. Steier, H. Determinación de tensiones residuales superficiales y en capas por difracción de Rayos X. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* **1997**, *36*, 47–54.
14. Winter, Rudolf: Disrupted periodicity: strain. Página web personal colgada en la Universidad de Aberystwyth. (acceso julio 2020).

(téngase en cuenta que ϵ y Δd están relacionados: $\epsilon = \Delta d/d$) y "Sin 2ψ ", donde ψ es el ángulo de inclinación de la muestra (es decir, la inclinación de la dirección de medida del espaciado reticular, como en el caso del análisis de textura). Esa relación lineal se muestra de forma esquemática en la figura 6b y, experimentalmente, en la **figura 7a**. La tensión se puede obtener a partir de la pendiente de la línea obtenida siempre que se conozcan las constantes elásticas del material en estudio. Si se realizan suficientes análisis de este tipo para diferentes orientaciones de la muestra problema se pueden construir los elipsoides de deformación mostrados en la **figura 7b**. Los elipsoides muestran las tensiones residuales en el plano de la superficie de la muestra analizada.

La relación lineal de ϵ y Sin 2ψ es útil para el análisis de un estado de estrés homogéneo dentro de una muestra elástica macroscópicamente isótropa. En este caso, los valores de σ (tensión) positivos indican que la muestra ha sido previamente (o está siendo) sometida a fuerzas de tracción (aumento de volumen), mientras que los valores negativos indican tensiones de compresión o compactación (es decir, que la muestra analizada ha sido, o está siendo, sometida a una disminución del volumen con respecto a su situación original)^{15,16}.

A partir de este tipo de análisis es posible obtener, por ejemplo, las relaciones de anisotropía magnética en aleaciones metálicas con stress¹⁷, el análisis de tensiones residuales en aceros de gran importancia tecnológica tras ensayos de relajación¹⁸ o la evaluación de las tensiones inducidas en función del estiramiento de polímeros de uso común, como el teflón¹⁹.

PERSPECTIVAS PARA UN FUTURO

En base a la información ofrecida, parece claro que proporcionar una capacitación adecuada en Cristalografía de Rayos X debería ser una prioridad como parte de los estudios de materiales en áreas que incluyen química, física y/o ciencias de los materiales. Ciertamente, la aplicación más conocida de esta técnica consiste en la identificación de un compuesto cristalino en una mezcla debido a que cada sus-

tancia tiene un patrón distintivo de DRX que se usa como huella dactilar. No obstante, ser conscientes de las numerosas aplicaciones extra de la Difracción de Rayos X resulta sumamente importante pues dota al investigador de recursos para la caracterización avanzada de materiales. Tal y como se ha mostrado, la variación de la intensidad de las reflexiones medidas en distintas orientaciones permite el cálculo de la textura del material. Por otra parte, la variación en la posición de las reflexiones medidas en distintas orientaciones nos permitirá realizar cálculos de tensiones residuales (*stress*). La correcta caracterización de los materiales en estudio resulta un aspecto crítico dado que las propiedades intrínsecas de la muestra en estudio diferirán en gran medida en función de estos parámetros.

Recibido: 27 de marzo 2020

Aceptado en forma final: 3 de agosto de 2020

BIBLIOGRAFÍA Y ENLACES DE INTERÉS

Wagner, F. *Texture Determination by Using X ray Diffraction* pp 169-186, Rincon J.M., Romero M. (eds) *Characterization Techniques of Glasses and Ceramics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999.

Hauk, V.M. y Macherauch, E. *A Useful Guide for X-Ray Stress Evaluation (XSE)* *Advances in X-Ray Analysis*, 1983, 27, 81-99.

15. Müller, P.; Macherauch, E. Das Sin 2ψ –Verfahren der röntgenographischen Spannungsmessung. *Zeitschrift angewandte Physik* 1961, 13, 305-312.
16. Hauk, V.M. y Macherauch, E. *A Useful Guide for X-Ray Stress Evaluation (XSE)* *Advances in X-Ray Analysis*, 1983, 27, 81-99.
17. Kurlyandskaya, G. V.; Lukshina, V. A.; Larrañaga, A.; Orue, I.; Zaharova, A. A.; Shishkin, D. A. *Induced Magnetic Anisotropy Features in FeCrSiBNbCu Nanocrystalline Alloy: Role of Stress Distribution Proven by Direct X-ray Measurements*. *Journal of Alloys and*

Compounds 2013, 566, 31.

18. Aviles, A.; Aviles, R.; Albizuri, J.; Pallares-Santasmartas, L.; Rodriguez, A. *Effect of shot-peening and low-plasticity burnishing on the high-cycle fatigue strength of DIN 34CrNiMo6 alloy steel*. *International Journal of Fatigue*. 2019, 119, 338.
19. Larrañaga, A.; Goikoetxea, N.; Iturrate, M.; Lizundia, E. *Teflon tape for laboratory teaching of three-dimensional x-ray crystallography*. *Eur. J. Phys.* 2018, 39(5), 9pp.