



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

EAP. DE FÍSICA

Determinación del tamaño de grano cristalino por difracción de rayos-x de polvo

MONOGRAFÍA

Para optar el Título de Licenciado en Física

AUTOR

Omar Luzgardo Fernández Herrera

LIMA – PERÚ
2015

*A mis padres Luzgardo y Blanca.
Por su inmenso apoyo, paciencia y amor.*

AGRADECIMIENTOS

Mi más sinceros agradecimientos a la Dra. Elvira Zeballos V.,
por sus valiosos consejos, por su orientación, y por el tiempo brindado.

Al Lic. Alejandro Trujillo y al Mg. Quirico Sibille por las
recomendaciones y observaciones dadas.

A la Facultad de Ciencias Físicas, en especial al Laboratorio de Cristalografía de la
Universidad Nacional Mayor de San Marcos,
por las facilidades brindadas para poder culminar con éxito este trabajo.

RESUMEN

Muchas propiedades de los materiales dependen fuertemente de su estructura interna, incluso aún si no se modificara la composición química del material pero, si de algún modo se alterara su estructura interna, variarían estas propiedades. Esto es porque las relaciones estructura-propiedad o microestructura-propiedad en los materiales son extremadamente fuertes; en tal sentido, es de suma importancia conocer esta estructura. Otro factor relacionado con las propiedades del material es el tamaño de grano cristalino, pues la mayoría de materiales de interés industrial se encuentran conformados por una variedad de tamaños de grano. Esta relación entre tamaño de grano y propiedad hace que la medida del primero sea decisiva para la elaboración de nuevos y mejores materiales. Entre las técnicas que se muestran más eficientes para la caracterización estructural de los materiales se encuentra la Difracción de rayos-X.

En función de lo anterior, el presente trabajo está referido a la caracterización estructural de una muestra de suelo mediante la técnica de difracción de rayos-X. Aplicando métodos analíticos y computacionales son evaluados los perfiles de difracción de la muestra para determinar su composición mineralógica. Asimismo, se determina el tamaño de grano para una de las fases.

Palabras clave: *Estructura cristalina, identificación de fases, tamaño de grano, difracción de rayos-X.*

ÍNDICE

	Pág.
I. INTRODUCCIÓN	5
II. ESTRUCTURA CRISTALINA	7
III. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	11
3.1 Generalidades	12
3.2 Intensidad de Difracción	15
3.3 Método del polvo	18
IV. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL	21
4.1 Identificación de materiales cristalinos desconocidos	22
4.2 Determinación del tamaño de grano	23
V. RESULTADOS EXPERIMENTALES	25
5.1 Preparación de la muestra	26
5.2 Identificación de Fases	26
5.3 Determinación del tamaño de grano	29

VI. CONCLUSIONES	34
BIBLIOGRAFÍA	35
LISTA DE FIGURAS	36
LISTA DE TABLAS	37

I

INTRODUCCIÓN

*¿Por qué el agua hierve a 100 °C y el metano a -161 °C?,
¿por qué la sangre es roja y la hierba es verde?, ¿por qué el diamante
es duro y la cera es blanda?, ¿por qué los glaciares fluyen y el hierro
se endurece al golpearlo?, ¿cómo se contraen los músculos?,
¿cómo la luz del sol hace que las plantas crezcan y cómo los organismos vivos
han sido capaces de evolucionar hacia formas cada vez más complejas? ...
Las respuestas a todos estos problemas han venido del análisis estructural.
Max F. Perutz, Premio Nobel de Química, 1962.*

Uno de los más fascinantes aspectos del estudio de materiales involucra la investigación de su estructura interna, práctica que ha contribuido decisivamente en el descubrimiento de nuevos materiales.

La gran influencia de la estructura en las propiedades, las cuales podrían sufrir variaciones si esta estructura es modificada, hace indispensable la caracterización de estos materiales, particularmente cuando son destinados a su aplicación en la industria.

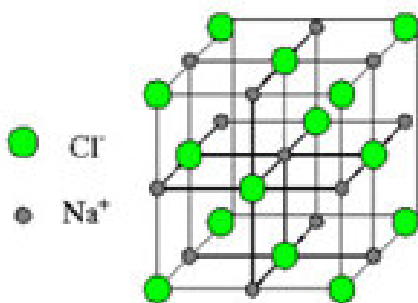
Existen diversas técnicas para estudiar la estructura interna de un material; una de las más utilizadas es la Difracción de Rayos-X (DRX), utilizada para investigar muestras cristalinas en polvo, entre otros sistemas periódicos. Entre sus principales aplicaciones está la identificación de materiales desconocidos, a partir de la evaluación del perfil de difracción. Asimismo, el análisis de los picos de difracción nos proporciona información sobre el tamaño de grano del polvo cristalino, parámetro microestructural que influye en las propiedades del material; granos pequeños o grandes, con o sin microdeformaciones, orientados o no, afectan estas propiedades.

En el presente trabajo desarrollamos la caracterización de una muestra de suelo, aplicando la técnica de difracción de rayos-X según la teoría cinemática de difracción, con los siguientes objetivos: (1) la identificación de la composición mineralógica de la muestra; (2) la determinación del tamaño de grano cristalino a partir del análisis del perfil de difracción. Los resultados de la medida de difracción son utilizados para ambos propósitos. El análisis para la identificación de fases es realizado utilizando métodos analíticos y computacionales que utilizan la base de datos Powder Diffraction File (PDF). La determinación del tamaño de grano cristalino es realizada según la ecuación de Scherrer, sin considerar imperfecciones en la red.

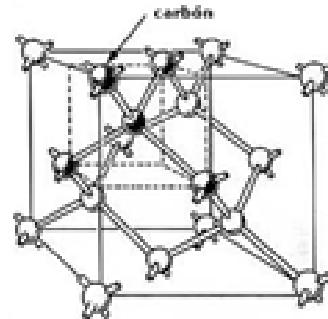
II

ESTRUCTURA CRISTALINA

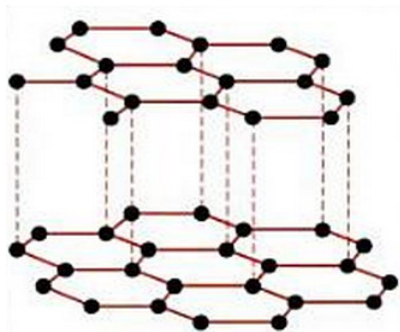
Los sólidos cristalinos son aquellos que poseen un ordenamiento estricto y regular, es decir, sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas. La Figura 1 muestra el ordenamiento interno de las partículas elementales en algunos sólidos cristalinos, este ordenamiento es representado por la red cristalina [1].



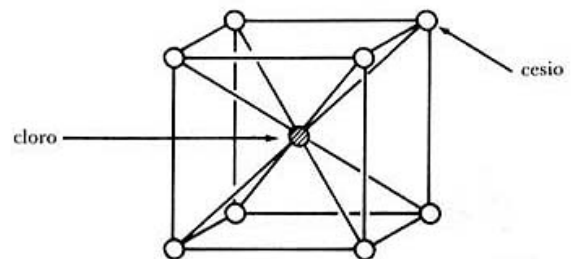
Red cristalina del cloruro de sodio (NaCl)



Celda unitaria cúbica del carbono en el diamante



Red cristalina del grafito (C)



Celda unitaria de cloruro de cesio (CsCl)

Figura 1: Redes cristalinas y celdas unitarias de algunos sólidos cristalinos [2].

La **red cristalina** es un conjunto de puntos y aristas imaginarias que unen dichos puntos, ordenados de acuerdo a una unidad estructural que se repite en forma idéntica; esta unidad es la **celda unitaria** (Figura 2). Llamada también *celdilla unitaria* o *celda elemental*, es la porción más simple de la red cristalina que conserva las características principales de la misma, que por repetición o traslación genera la red completa.

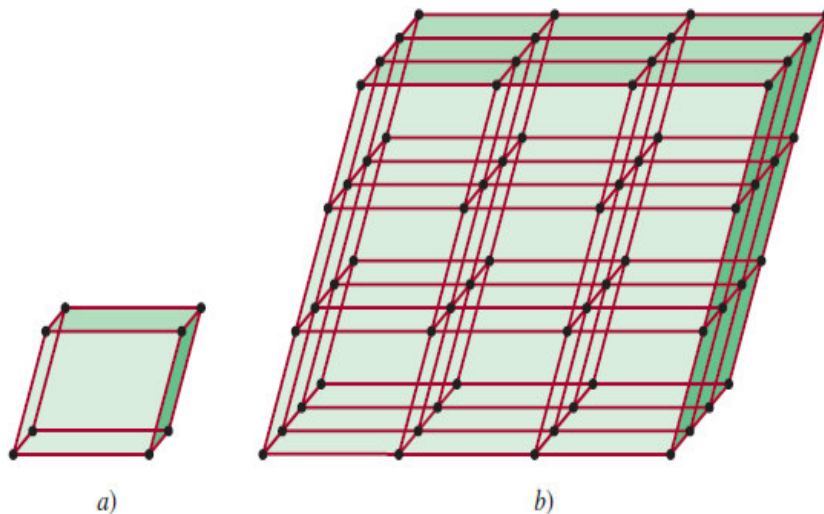


Figura 2: a) Una celda unitaria y b) su extensión en tres dimensiones [3].

Cada punto de la red contiene un átomo, molécula o ión. En muchos cristales este punto en realidad no contiene tal partícula; en su lugar, puede haber varios átomos, iones o moléculas distribuidos en forma idéntica alrededor de cada punto reticular. Este grupo de átomos, moléculas o iones organizados en una disposición determinada en relación unos con otros y asociados con los puntos de la red, constituyen la **base**. El conjunto de red y base constituyen la **estructura cristalina**.

RED CRISTALINA + BASE = ESTRUCTURA CRISTALINA

El tamaño y forma de la celda unitaria queda definida por tres vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} llamados *vectores de la red*, con origen en un vértice de la celda unitaria. Con ellos determinamos los *parámetros de red*, dados por

- a, b, c : longitudes de las tres aristas
- α , β , γ : ángulos interaxiales

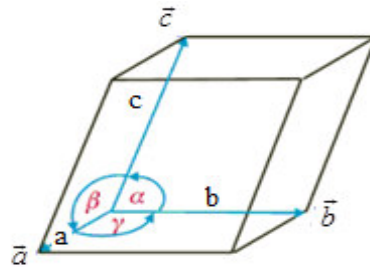


Figura 3: Celda unitaria en donde se puede apreciar los vectores de la red \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , las longitudes axiales a, b, c y los ángulos interaxiales α , β , γ [4].

Con estos parámetros podemos definir las *Redes de Bravais* representadas en la Figura 4.

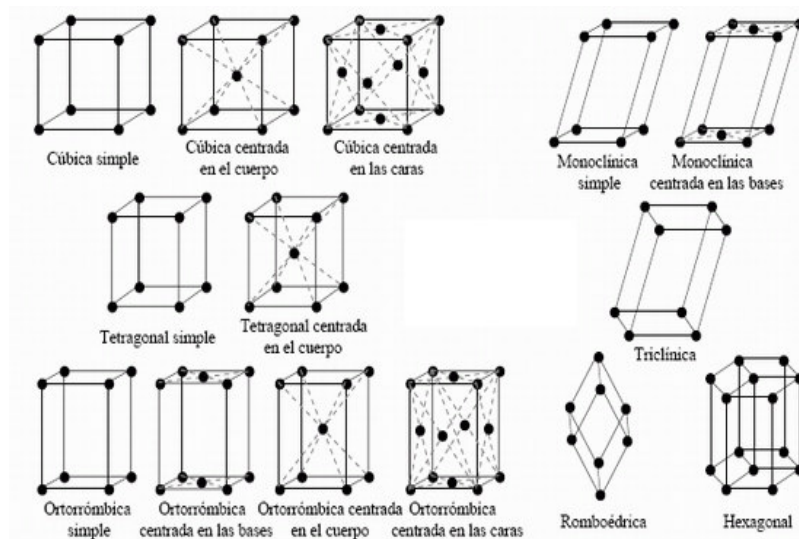


Figura 4: Catorce redes cristalinas o Redes de Bravais [4].

III

DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

3.1 GENERALIDADES

El conocimiento actual de las estructuras cristalinas se ha obtenido principalmente por la técnica de difracción de rayos-X que utiliza radiación de, aproximadamente, la misma longitud de onda que la distancia entre los planos de la red cristalina.

Prácticamente todo lo que conocemos sobre la estructura cristalina se ha aprendido a partir de los estudios utilizando esta técnica. Cuando nos referimos a la difracción de rayos-X nos estamos refiriendo a la dispersión de los rayos-X producida por las partículas constituyentes de un sólido cristalino.

Para entender cómo se genera un patrón de difracción, consideremos en primer término una situación de dispersión bidimensional, como se muestra en la Figura 5, donde una onda incide sobre una formación rectangular de átomos distribuida en filas paralelas. Al principio, los dos rayos incidentes están en fase uno respecto del otro (sus máximos y mínimos coinciden en las mismas posiciones). La onda superior es dispersada o reflejada por un átomo de la primera fila, en tanto que la onda inferior es dispersada por un átomo de la segunda fila. Para que estas dos ondas dispersadas entren nuevamente en fase, la distancia adicional que recorre la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda λ de los rayos-X [1]; es decir:

$$BC + CD = n\lambda \quad (1)$$

De la Figura 5, se observa que:

$$BC = CD = d \sin\theta$$

Reemplazando en (1), se obtiene:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad \text{Ley de Bragg} \quad (2)$$

donde:

- θ es el ángulo entre los rayos-X y la fila de átomos.
- n es un número entero ($n = 1, 2, 3, \dots$)
- λ es la longitud de onda de los rayos-X
- d es la distancia entre las filas adyacentes

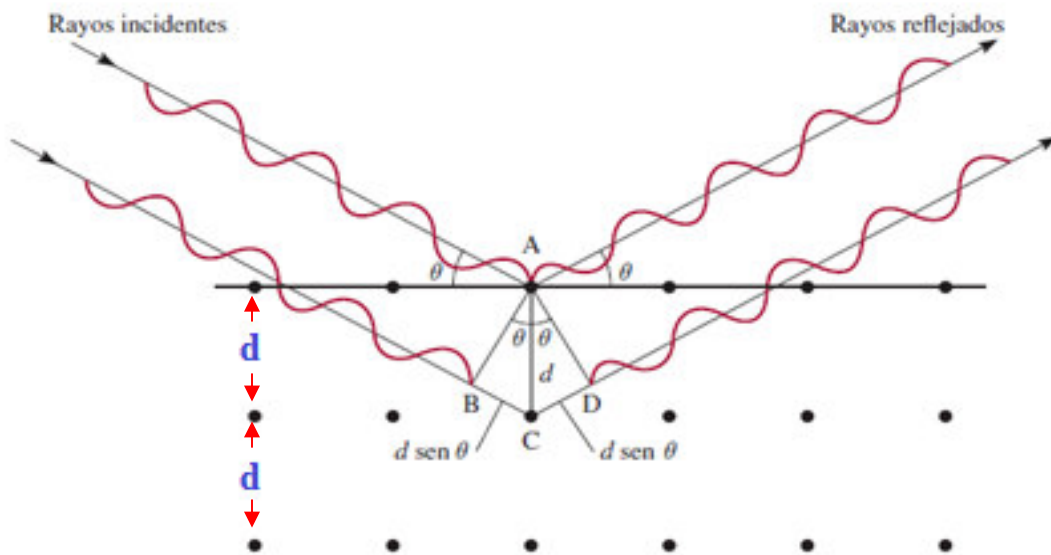


Figura 5: Reflexión de Rayos-X a partir de dos filas de átomos. La onda inferior viaja una distancia de $2d \operatorname{sen} \theta$ mayor que la onda superior. Para que las dos ondas estén en fase nuevamente después de la reflexión es necesario que $2d \operatorname{sen} \theta = n \lambda$, donde λ es la longitud de onda de los rayos-X y $n = 1, 2, 3, \dots$ [3].

La ecuación anterior se conoce como la **Ley de Bragg** según la teoría cinemática de difracción, en honor a **Sir William L. Bragg** y **William H. Bragg**,

padre e hijo, ambos físicos británicos que llevaron a cabo estudios referentes a los fenómenos de refracción y difracción de los rayos-X, por lo cual les fue otorgado el Premio Nobel de Física en 1915, siendo este último el físico más joven hasta el momento en recibir dicho galardón, pues sólo tenía 25 años de edad cuando recibió este premio.

Podemos extender este análisis a una formación tridimensional considerando planos dispersores en vez de filas de átomos. La Figura 6 muestra dos conjuntos diferentes de planos paralelos que pasan por todos los elementos dispersores. Las ondas provenientes de todos los elementos dispersores de un plano determinado interfieren constructivamente, si son iguales los ángulos de incidencia y de dispersión. También hay interferencia constructiva entre planos cuando se satisface la Ley de Bragg donde d es ahora la distancia entre planos adyacentes. Debido a que existen muchos conjuntos distintos de planos paralelos, también son muchos los valores de d y los conjuntos de ángulos que producen interferencia constructiva en toda la red cristalina [5].

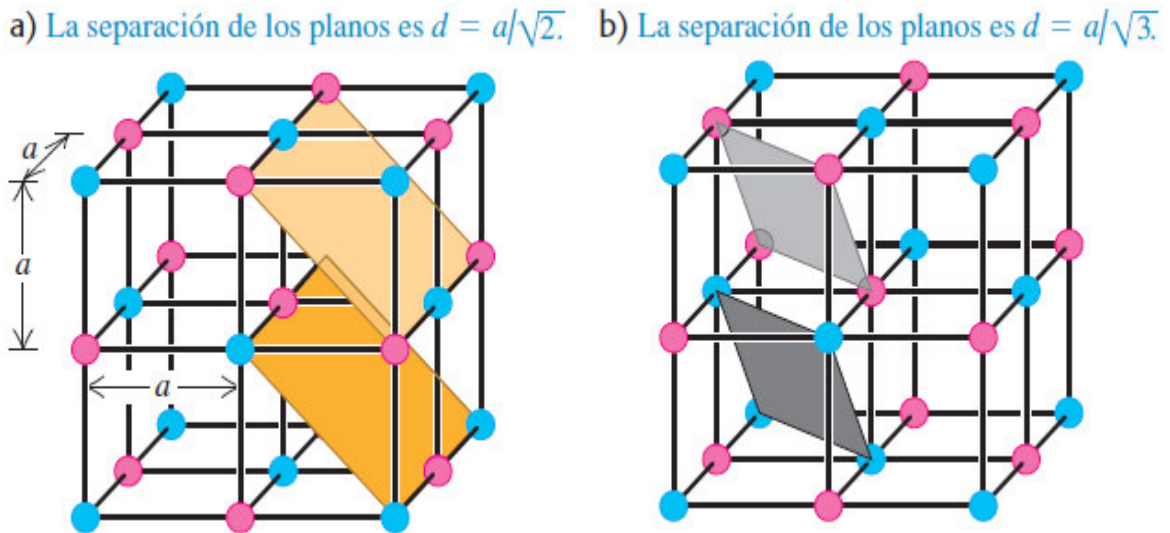


Figura 6: Cristal cúbico y dos familias diferentes de planos cristalinicos. Hay además tres conjuntos de planos paralelos a las caras del cubo, con separación a [5].

La difracción de rayos-X es una de las herramientas experimentales más importantes en la investigación de la estructura cristalina de sólidos. Esta técnica también desempeña un importante papel en el estudio de estructuras de líquidos y de moléculas orgánicas. Ha sido una de las principales técnicas experimentales para establecer la estructura de doble hélice del DNA y lograr avances ulteriores en genética molecular [5].

3.2 INTENSIDAD DE DIFRACCIÓN

Otro concepto que debemos tener presente para el análisis de un perfil de difracción es la intensidad de difracción y los factores que influyen en ella. Esta intensidad es expresada por la relación [1]

$$I = |F|^2 \cdot p \left\{ (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cdot \cos \theta) \right\} e^{-2M} \quad (3)$$

donde

- F : Factor de estructura
- P : Factor de multiplicidad
- $(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)$: Factor de polarización-Lorentz
- e^{-2M} : Factor de temperatura

3.2.1 Factor de dispersión atómico (f)

La dispersión de rayos-X por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón. El factor de dispersión atómico f de un átomo es, por lo tanto, proporcional al número de electrones que posee ese átomo. Además, la amplitud de la onda dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos en la celda unidad.

3.2.2 Factor de estructura (F)

El factor de estructura **F** para la reflexión *hkl* está dada por la siguiente ecuación

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i (h u_j + k v_j + l w_j)} \quad (4)$$

Aquí *N* representa el número total de átomos en una celda unitaria, *f_j* representa el factor de dispersión atómico del *j*-ésimo átomo, y *u_j v_j w_j* son las coordenadas fraccionarias para la posición del *j*-ésimo átomo en la correspondiente celda unitaria.

3.2.3 Factor de multiplicidad (p)

Consideremos por ejemplo la reflexión (100) de una red cúbica. En una muestra *policristalina* algunos de los cristales estarán orientados de manera que se produzca la difracción (100). Otros cristales de diferente orientación pueden estar en una posición tal que las difracciones (010) ó (001) ocurran. El espaciado entre estos planos es el mismo (*d₁₀₀ = d₀₁₀ = d₀₀₁*). El factor de multiplicidad **p** se define como el número de permutaciones de posición y signo ($\pm h, \pm k, \pm l$) para planos que tienen los mismos valores de *d* y *F*².

3.2.4 Factor de polarización

Este factor es debido a que, aunque los electrones dispersan los rayos-X en todas las direcciones, la intensidad del haz dispersado depende del ángulo

de dispersión: la intensidad es máxima en la dirección del haz incidente y mínima en la dirección perpendicular a la incidente.

3.2.5 Factor de Lorentz

Incluye ciertos factores trigonométricos que influyen en la intensidad del haz difractado. Estos factores se combinan para dar el llamado factor de Lorentz expresado como

$$\text{Factor de Lorentz} = (1/\sin 2\theta)(\cos \theta)(1/\sin 2\theta) = \cos \theta / \sin^2 2\theta = 1/4 \sin^2 \theta \cos \theta \quad (5)$$

Este, a su vez, se combina con el factor de polarización para dar el **Factor de Polarización-Lorentz** dado por

$$\text{Factor de Polarización-Lorentz} = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta) \quad (6)$$

El efecto global de estos factores geométricos es disminuir la intensidad de las reflexiones a ángulos medios respecto a las de ángulos próximos a 0° ó 180° .

3.2.6 Factor de absorción

Tiene en cuenta el efecto de la atenuación de la intensidad conforme la radiación atraviesa la muestra.

3.2.7 Factor de temperatura

Los átomos no ocupan posiciones fijas en la red sino que están sometidos a una vibración térmica alrededor de sus posiciones de equilibrio. La agitación

térmica disminuye la intensidad de un haz difractado ya que degrada la periodicidad de la red en la que se basa la Ley de Bragg. Este descenso en la intensidad se incluye en el cálculo de intensidades mediante el *factor de temperatura*

$$e^{-2M} \quad ; \quad \text{donde } M = B_T (\text{Sen}\theta/\lambda)^2 \quad (7)$$

Aquí, $B_T = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$ donde $\langle u^2 \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio del átomo en una dirección normal a los planos de difracción.

3.3 MÉTODO DEL POLVO

La técnica más comúnmente utilizada en difracción de rayos-X es el método del *polvo cristalino*. En esta técnica se utiliza una muestra pulverizada, conformada por una inmensa cantidad de pequeños cristalitas, con la finalidad de que estén dispuestos al azar y asegurar que algunas partículas cristalinas estén orientadas de tal forma que, al incidir sobre ellas el haz de rayos-X, se cumplan las condiciones de difracción dadas por la *Ley de Bragg* [6].



Figura 7: Pulverización de la muestra a analizar. La muestra se pulveriza lo más finamente posible de forma que esté constituida por partículas cristalinas capaces de difractar los rayos -X.

La muestra pulverizada es colocada en el difractómetro de rayos-X (Figura 8), el cual posee un contador (detector) de radiación que detecta el haz difractado [6].

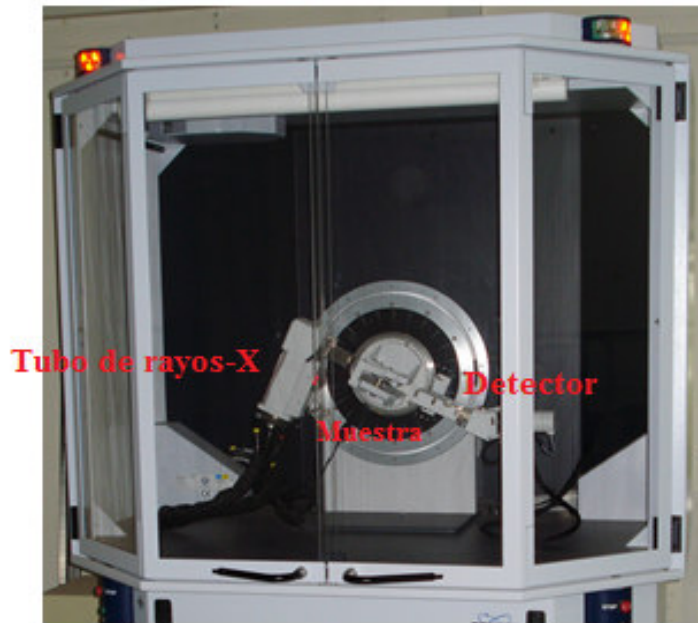


Figura 8: Difractómetro de rayos-X, Bruker D8-Focus. Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM.

Un registro se encarga de graficar automáticamente la intensidad del haz difractado, mientras el detector se desplaza por un goniómetro circular (Figura 9) que está sincronizado con la muestra en un intervalo de 2θ . Es decir, el aparato funciona de modo que cuando la muestra gira un ángulo θ , el detector gira un ángulo 2θ [1].

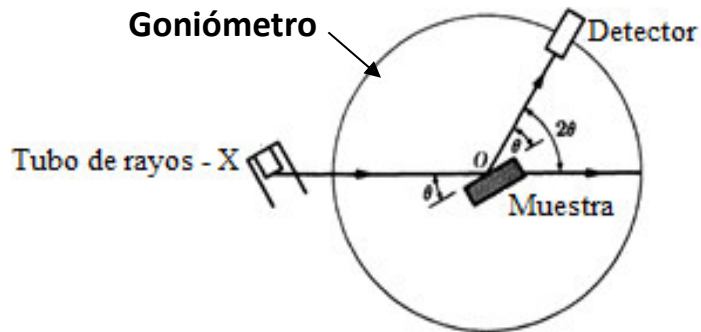


Figura 9: Esquema del método difractométrico para el análisis de muestras en polvo [1].

En la Figura 10 se muestra una gráfica de la intensidad del haz de rayos-X difractado en función de los ángulos de difracción 2θ , expresado en grados, para una muestra en polvo de un material policristalino cualquiera. La intensidad puede estar expresada en “cuentas por segundo” (cps) o en “unidades arbitrarias” (u.a.).

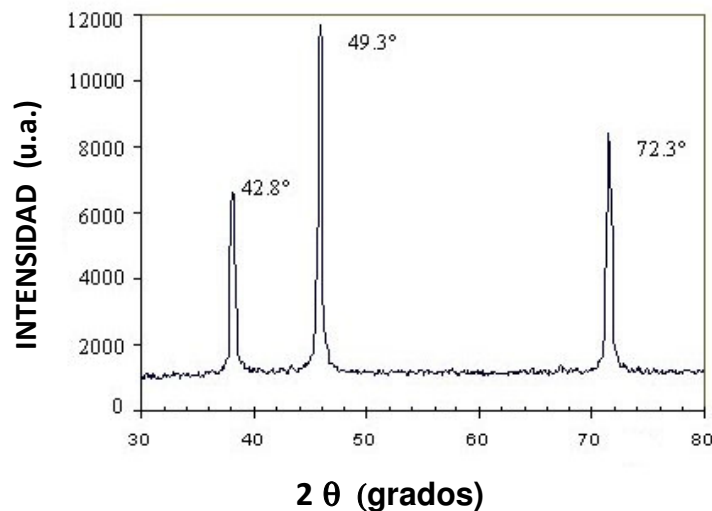


Figura 10: Difractograma de una muestra en polvo policristalina, mostrando los picos de difracción [4].

Una aplicación del método del polvo es la identificación mineralógica. En la siguiente sección abordamos este tema.

IV

ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

4.1 IDENTIFICACIÓN DE MATERIALES CRISTALINOS DESCONOCIDOS

Cualquier sustancia cristalina produce siempre un diagrama de difracción característico o *difractograma*. Si la muestra está constituida por una mezcla de diferentes especies, el difractograma mostrará la suma de todos los efectos individuales de difracción de cada una de ellas. En tal sentido, el diagrama de difracción es la “*huella dactilar*” de la sustancia.

La identificación de una muestra a partir de su perfil de difracción se basa en las *intensidades relativas* y en la *posición de las líneas* (en términos de θ o 2θ según sea el caso) o de las distancias interplanares **d**. La distancia **d** se determina a partir de la ecuación de Bragg; esta distancia se calcula para una longitud de onda conocida de la fuente y para cada ángulo medido.

La identificación en un primer momento es esencialmente empírica. Existen miles de patrones registrados y publicados por la *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, en particular la sección del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)* que aparece en 1969 y que en 1977 cambia su nombre por *International Center for Diffraction Data (ICDD)*. Ya en 1994, esta base de datos contenía información sobre difractogramas de polvo cristalino de alrededor de 60,000 compuestos [6]. Los ficheros de datos de difracción PDF (Powder Diffraction File) se han dividido en sub-ficheros que contienen listados para compuestos inorgánicos y orgánicos, para minerales, metales y aleaciones, para muestras forenses y otros.

Los datos en los PDF se encuentran en términos de las distancias **d** y de las intensidades relativas. La selección de esta información se hace, en primer lugar, en base al espaciado de la línea más intensa del difractograma experimental del material que se investiga, luego de la segunda línea más intensa, después de la tercera y así sucesivamente, hasta identificar todas las líneas de difracción. Este procedimiento es conocido como el **Método Hanawalt** [6].

Actualmente son usados programas computacionales que permiten realizar este proceso de identificación de manera más rápida y precisa. Entre estos están los programas EVA, PCPDFWIN, CRYSTALLOGRAPHICA SEARCH-MATCH, entre otros.

4.2 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO

Además de la identificación de materiales, la técnica de DRX permite determinar parámetros microestructurales como el tamaño del cristalito (grano) en una muestra en polvo. El ancho y la forma de los picos de difracción son consecuencia de la combinación de factores instrumentales y de factores basados en la microestructura de la muestra. El factor instrumental es debido al carácter no estrictamente monocromático de la radiación, la divergencia del haz, la anchura de las ventanas por donde pasa la radiación, etc. La contribución de la muestra al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente a dos factores: tamaño de grano cristalino y tensiones [6].

Muchas propiedades físicas de un material están estrechamente relacionadas con el tamaño de grano, ya que en los bordes de los granos hay dispersión de electrones de conductividad, frenaje de dislocaciones, etc. A mayor tamaño de grano, menor conductividad eléctrica, pues mayor cantidad de borde de grano impide el movimiento de los electrones. A menor tamaño de grano, mayor resistencia mecánica, pues las dislocaciones tendrán menor movilidad al estar impedido su movimiento [7].

Podemos determinar el tamaño medio de los granos cristalinos presentes en una muestra a partir de la ecuación de Scherrer (sin considerar imperfecciones en

la red) y del ancho de pico a media altura w del difractograma de polvo. La ecuación de Scherrer esta expresada como [6]:

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{w \cdot \cos \theta} \quad (8)$$

donde

β es el tamaño medio de los granos.

k es el factor de forma del cristal y su valor es de 0.94 (granos cúbicos).

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada.

θ es la posición angular del pico de difracción de máxima intensidad.

w es el ancho a media altura del pico de difracción (expresado en radianes)

Como puede verse de la ecuación anterior, existe una relación inversa entre el ancho del pico y el tamaño de grano: mientras más ancho el pico, menor será el tamaño de grano.

Este método es aplicado frecuentemente para el análisis microestructural de muestras policristalinas, inclusive para la determinación del tamaño de nanopartículas [8, 9].

V

RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Para el presente estudio fue utilizada una muestra de suelo. Antes de la medida de DRX, la muestra fue pulverizada (Figura 11) y luego tamizada (Figura 12).



Figura 11: Pulverizando la muestra.

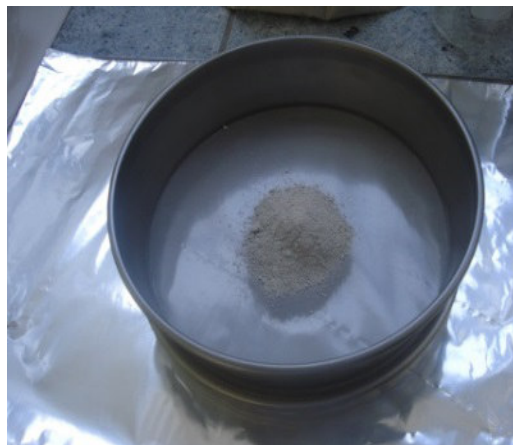


Figura 12: Tamizando la muestra.
(Tamiz de 160 μm)

5.2 IDENTIFICACIÓN DE FASES

Las medidas fueron realizadas con un difractómetro Bruker de la Facultad de Ciencias Físicas-UNMSM, Modelo D8 - Focus de geometría Bragg-Bretano, con goniómetro vertical de configuración θ - 2θ , con radiación de Cu ($K\alpha$) y monocromador de grafito (Figura 13). Fue usada una tensión de 40 kV y corriente de 40 mA. Las medidas, en el intervalo de 4° a 65° (2θ), fueron realizadas con paso de 0.02° y 4s por paso. En la Figura 14 presentamos el difractograma de la muestra.



Figura 13: Difractómetro Bruker. Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM.

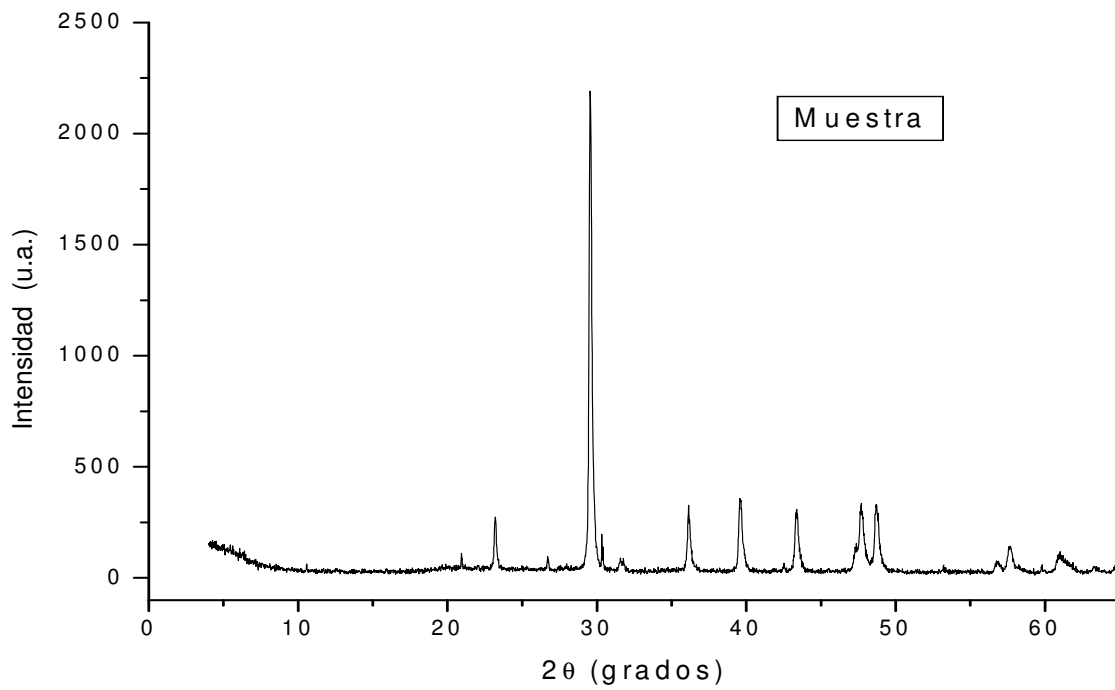


Figura 14: Difractograma de la muestra de suelo.

Para identificar las fases de la muestra fue utilizado el programa EVA de Bruker-AXS. Fue determinada la presencia de calcita, cuarzo y albita, cuyos picos están destacados en la Figura 15.

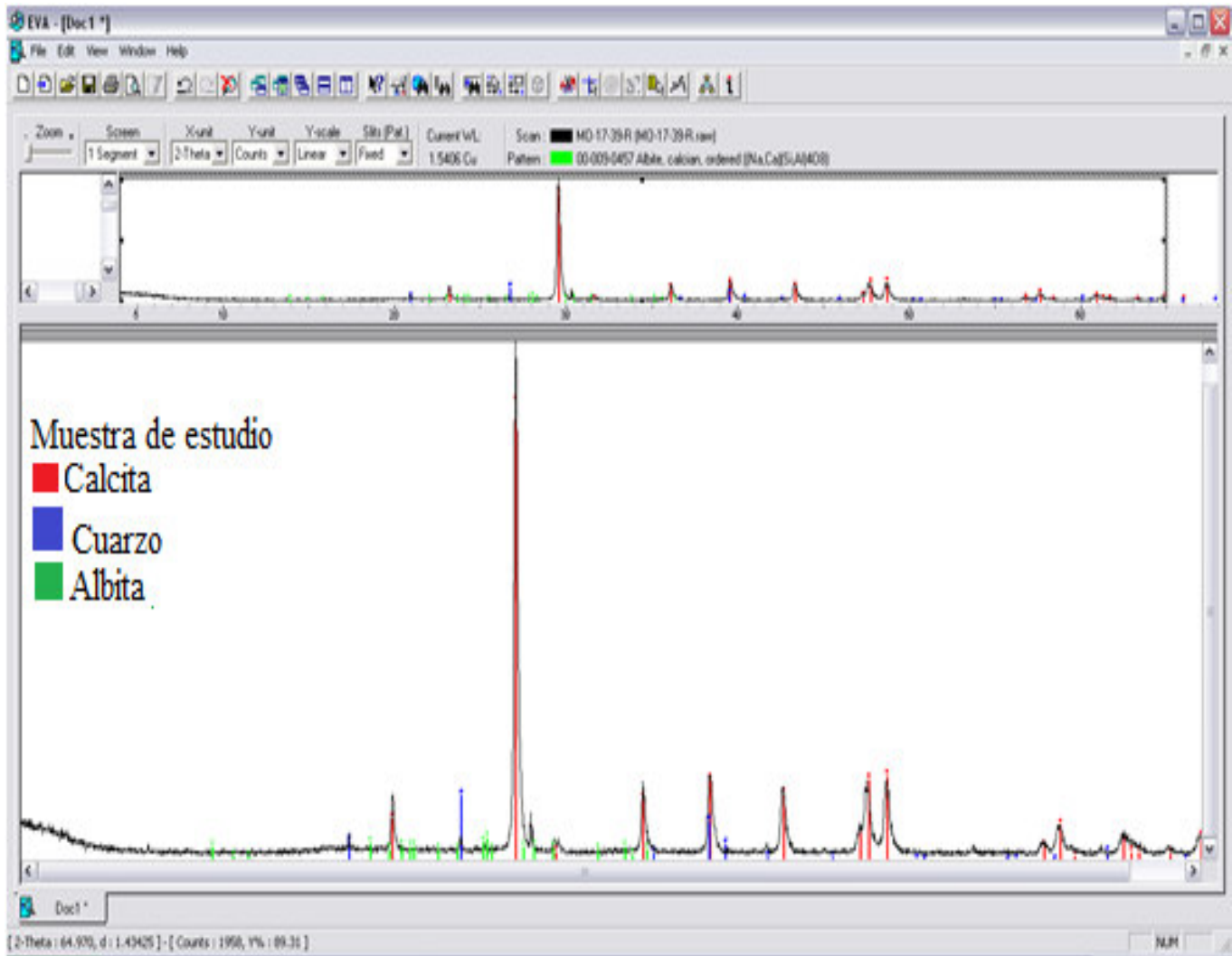


Figura 15: Identificación de fases cristalinas de la muestra mediante el programa EVA.

En la Tabla I se muestra la información cristalográfica de cada una de las fases identificadas.

FASES	PDF	FORMULA QUÍMICA	PARÁMETROS CRISTALOGRAFICOS			
			SISTEMA	GRUPO ESPACIAL	PARÁMETROS DE RED	
Calcita	01-086-2335	$(Mg_{064}Ca_{936})CO_3$	Tetragonal	R-3C	a = 4.9673 b = 4.9673 c = 16.9631	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Cuarzo	01-085-0865	$\alpha - SiO_2$	Hexagonal	P3121	a = 4.9 b = 4.9 c = 5.4	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Albita	00-009-0457	$(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$	Triclínico	C-1	a = 8.152 b = 12.821 c = 7.139	$\alpha = 93.99^\circ$ $\beta = 116.5^\circ$ $\gamma = 88.58^\circ$

Tabla I. Datos cristalográficos de las fases identificadas.

5.3 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO

Para la determinación del tamaño de grano seleccionamos el pico más intenso de la calcita, el cual destacamos en la Figura 16.

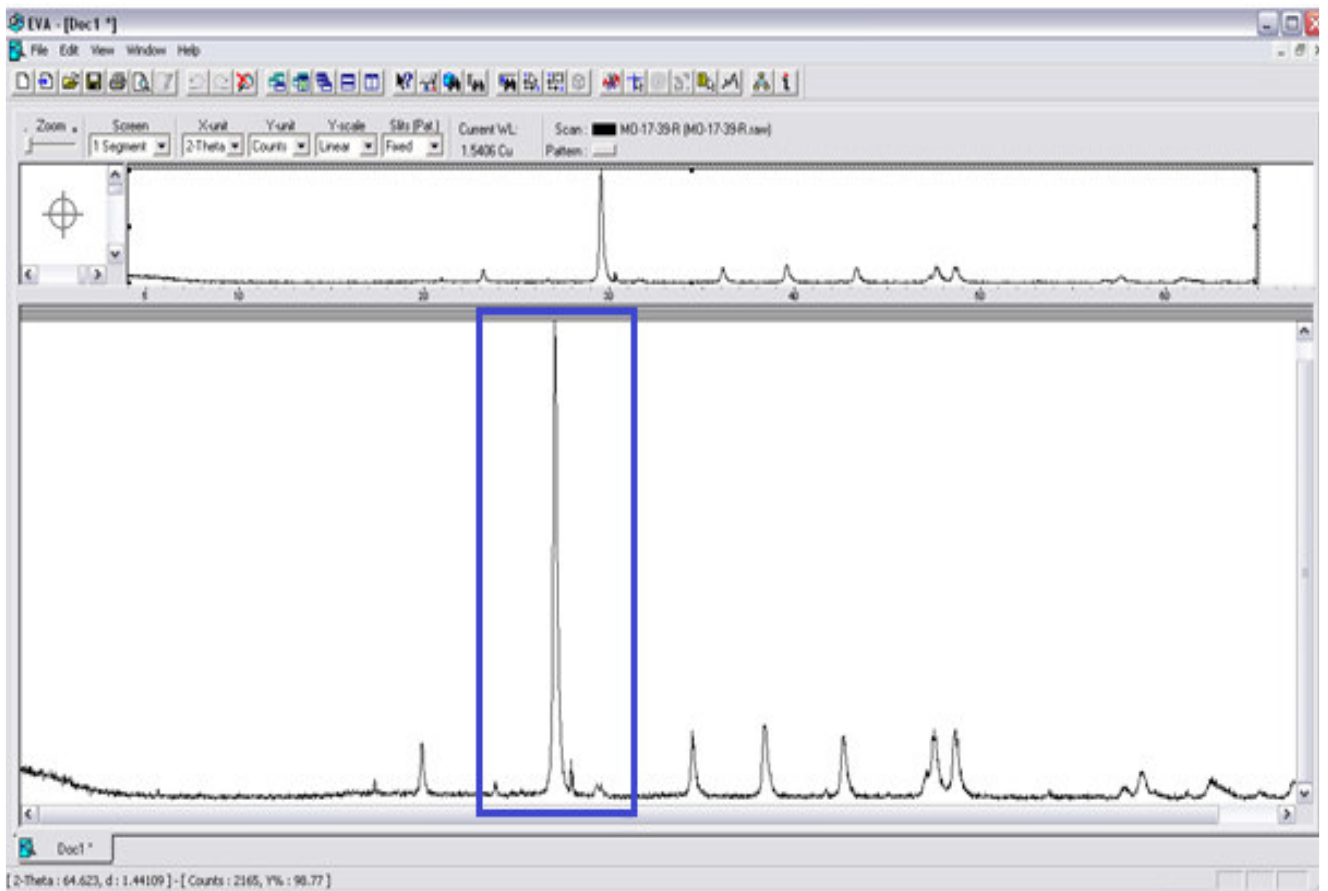


Figura 16: Selección del pico de mayor intensidad de la calcita.

En la Figura 17 mostramos el pico, señalando los puntos de evaluación correspondientes a la posición angular del pico ($2\theta_{\text{máx}}$), las posiciones angulares de los extremos del ancho de pico a media altura ($2\theta_1$ y $2\theta_2$) para determinar w ($2\theta_2 - 2\theta_1$). En la Tabla II presentamos los resultados cuantitativos.

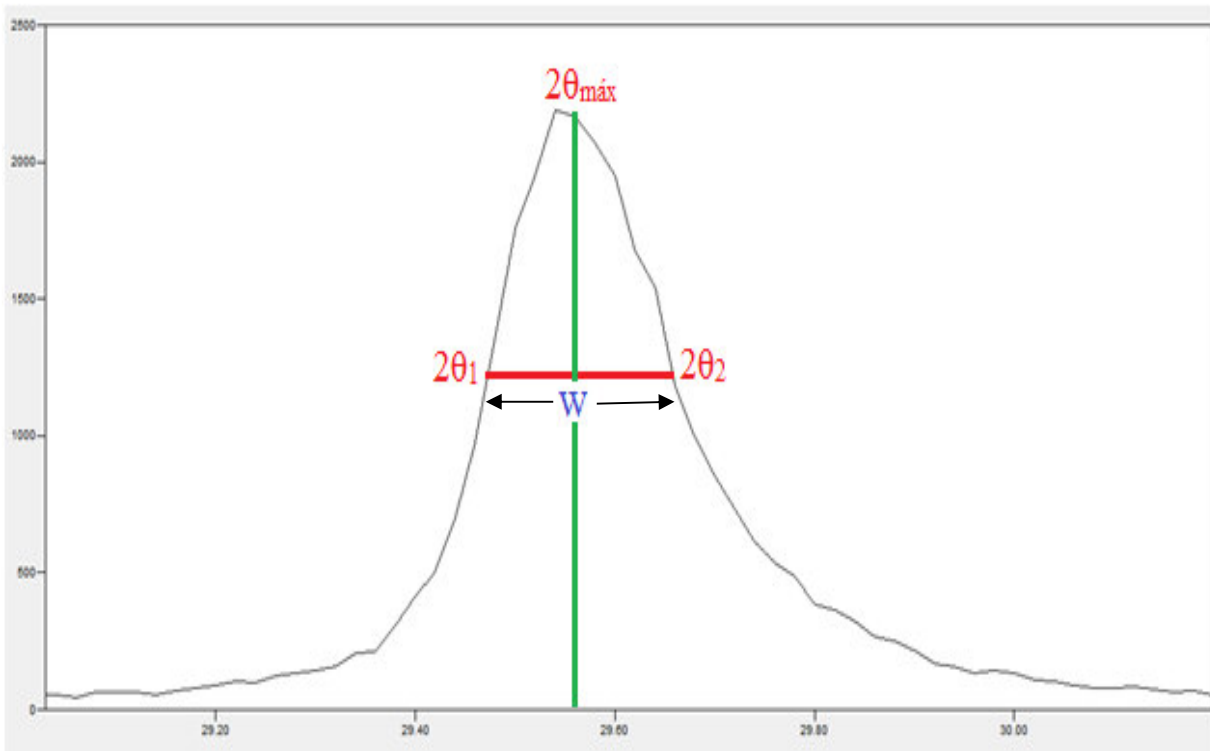


Figura 17: Pico máximo de la calcita, con indicación del ancho de pico a media altura.

$2\theta_{\text{m\acute{a}x}}$	$2\theta_1$	$2\theta_2$	$w = 2\theta_2 - 2\theta_1$
29.57°	29.47°	29.67°	0.20°

Tabla II. Posiciones angulares sobre el pico máximo de la calcita, para la determinación del ancho de pico a media altura.

El ancho medido directamente del pico de difracción incluye efectos de ancho debido a factores geométricos provenientes del instrumento de medida. Para determinar la magnitud de estos efectos es usual utilizar una muestra patrón cristalina cuyo tamaño de grano no afecte el ancho de pico. Por lo tanto, al ancho w debemos retirar el efecto de ancho b provocado por el instrumento; entonces el ancho corregido W_c queda expresado como [6]:

$$W_C^2 = w^2 - b^2 \quad (9)$$

donde:

W_C es el ancho de pico a media altura corregido.

w es el ancho de pico a media altura medido .

b es el ancho de pico a media altura debido al instrumento.

En nuestro caso usamos el corundum como muestra patrón; la medida de difracción (Figura 18) dio un ancho de pico de $b = 0.13^\circ$.

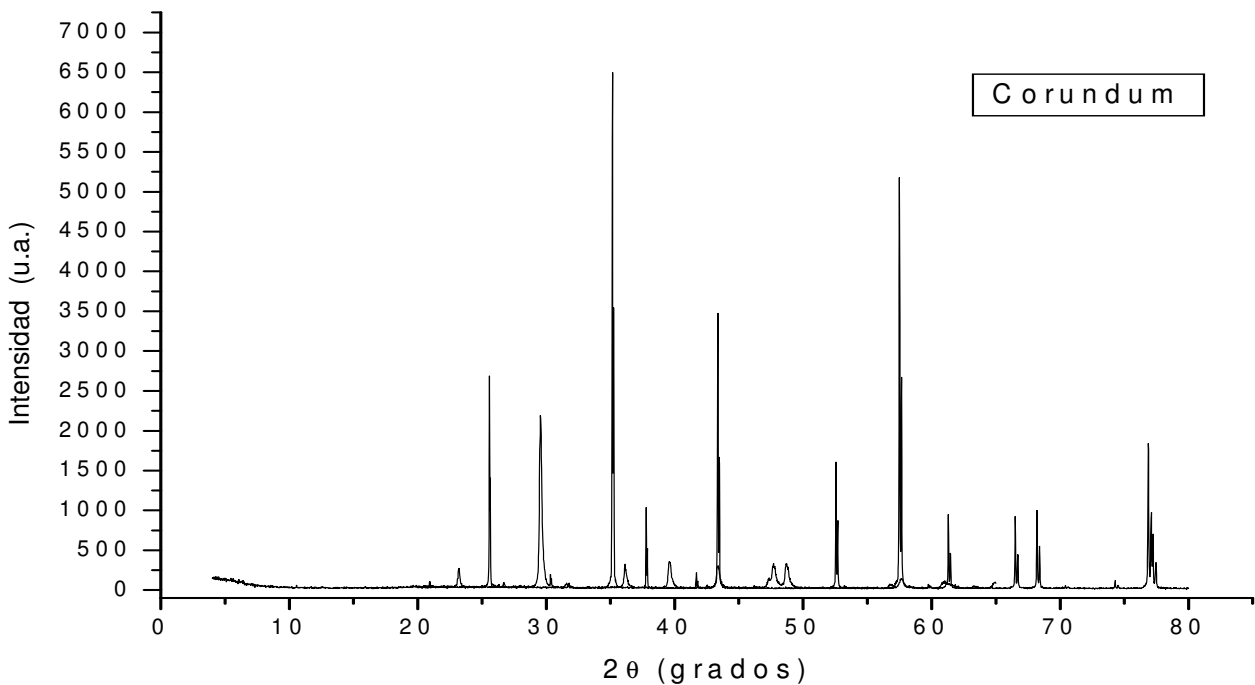


Figura 18: Diffractograma del Corundum.

Con este valor procedemos a corregir el ancho de pico w obtenido anteriormente, utilizando la ecuación (9):

$$(W_C)^2 = w^2 - b^2 = (0.20^0)^2 - (0.13^0)^2 = 0.1519^0$$

En radianes: $W_C = 0.0026431 \text{ rad}$

Con esta corrección calculamos el tamaño de grano aplicando la ecuación de Scherrer (8):

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{W_C \cdot \cos \theta}$$

Sustituyendo los valores para $k=0.94$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{m\acute{a}x}}=14.79^0$ y $W_C=0.0026431$ obtenemos el valor para el tamaño de grano correspondiente a:

$$\beta = 567.646 \text{ \AA}$$

De esta forma se ha calculado el tamaño de grano para la Calcita, de la misma forma podemos calcular el tamaño de grano para las demás fases cristalinas.

VI CONCLUSIONES

La composición de la muestra fue determinada, identificándose las fases cristalinas: calcita, cuarzo y albita.

Asimismo, el análisis del ancho de pico de difracción de rayos-X de la fase de calcita proporcionó datos dimensionales de los granos cristalinos, obteniéndose el valor de 567.646 Å calculado con la ecuación de Scherrer, a partir del ancho de pico a media altura del máximo de difracción de esta fase.

Si bien la forma de determinar el tamaño de grano por medio de la difracción de rayos-X es usual, existen otras técnicas complementarias como la microscopía electrónica, la difracción de electrones, entre otras, que contribuyen a obtener información sobre este parámetro.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) B.D. Cullity, "Elements of X – ray diffraction", 2a. ed. Addison – Wesley. 1978. Págs. 29 – 32 / 78 – 85.
- 2) Roberto Martín – César Rosales, "Química – Análisis de principios y aplicaciones, 2a. ed. Tomo I. 2000. Págs. 523 – 525.
- 3) Chang Reymond, "Química", 10a. ed., Mac Graw Hill, 2010. Págs. 472 – 481.
- 4) Waseda Yoshio, "X – ray diffraction crystallography", 1a ed., Springer, 2011. Págs. 21 – 26 / 107 – 113.
- 5) Sears - Zemansky, "Física universitaria", 12a. ed. Addison -Wesley. Tomo II. 2009. Págs. 1250 – 1252.
- 6) Azaroff Leonid V., "Elements of X - ray crystallography", 1a. ed. McGraw-Hill. 1958. Págs. 1 – 3 / 181 – 197 / 254 – 256.
- 7) Askeland D., "Essentials of materials science and engineering", 2a. ed. Cengage Learning, 2009. Págs. 90 – 91 / 109 – 112.
- 8) V.D. Mote, Y. Purushotham and B.N. Dole. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. Journal of Theoretical and Applied Physics 2012, 6:6. <http://www.itaphys.com/content/2251-7235/6/1/6>.
- 9) Rehani, Bharati R.; Joshi, P B.; Lad, Kirit N.; Pratap, Arun. Crystallite size estimation of elemental and composite silver nano-powders using XRD principles. Indian Journal of Pure & Applied Physics. Vol. 44, February 2006. Págs. 157-161.

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1: Redes cristalinas y celdas unitarias de algunos sólidos cristalinos	8
Figura 2: a) Una celda unitaria y b) su extensión en tres dimensiones	9
Figura 3: Celda unitaria.	10
Figura 4: Catorce redes cristalinas o Redes de Bravais.	10
Figura 5: Reflexión de Rayos-X a partir de dos filas de átomos.	13
Figura 6: Cristal cúbico y dos familias diferentes de planos cristalinos.	14
Figura 7: Pulverización de la muestra a analizar.	18
Figura 8: Difractómetro de polvo de rayos-X.	19
Figura 9: Esquema del método difractométrico para el análisis de muestras en polvo.	20
Figura 10: Difractograma de una muestra en polvo policristalina, mostrando los picos de difracción	20
Figura 11: Pulverizando la muestra.	26
Figura 12: Tamizando la muestra.	26
Figura 13: Difractómetro Bruker.	27
Figura 14: Difractograma de la muestra.	27
Figura 15: Identificación de fases cristalinas de la muestra mediante el programa EVA.	28
Figura 16: Selección del pico de mayor intensidad de la calcita.	30
Figura 17: Pico máximo de la calcita, con indicación del ancho de pico a media altura.	31
Figura 18: Difractograma del Corundum.	32

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla I. Datos cristalográficos de las fases identificadas.	29
Tabla II. Posiciones angulares sobre el pico máximo de la calcita, para la determinación del ancho de pico a media altura.	31