

eman ta zabal zazu



Universidad del
País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

OCW
OpenCourseWare

2018

INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE LOS MATERIALES Y SUS PROPIEDADES (I)

Ane Miren García Romero
Nuria Monasterio Guisasola

TEMA 3: ESTRUCTURA Y GEOMETRÍA CRISTALINAS

OBJETIVOS

- Identificar los distintos modos de organización de los átomos que conforman los materiales cuando están en estado sólido.
- Conocer las principales características de los sólidos amorfos y los sólidos cristalinos
- Conocer las distintas organizaciones cristalinas que pueden presentar los sólidos metálicos.
- Ser capaz de describir los conceptos básicos cristalográficos y su relación con algunas propiedades físicas
- Conocer los aspectos fundamentales de la técnica de Difracción de rayos X.

En este tema se aborda una introducción a aspectos cristalográficos que tienen gran relevancia en algunas propiedades físicas y mecánicas de los materiales. No se abordará en profundidad el estudio cristalográfico, el cual puede ser abordado mediante el estudio adicional de bibliografía y especialmente mediante la realización de actividades en los recursos aquí recomendados, disponibles en internet sin restricciones de acceso.

La autoría de las imágenes que contiene este documento, así como las referencias bibliográficas, se incluyen en las últimas páginas.

ÍNDICE

- 3.1- Materiales amorfos y cristalinos
- 3.2- Sistemas Cristalinos
- 3.3- Las celdillas unidad
- 3.4- Estructuras cristalinas cúbicas
- 3.5- El empaquetamiento atómico
- 3.6- Relación entre los parámetros de red y la densidad del material
- 3.7- Estructura hexagonal compacta
- 3.8- Empaquetamiento atómico y planos cristalográficos
- 3.9- Alótropos, polimorfismo y sólidos amorfos
- 3.10- Difracción de rayos X

RECURSOS ADICIONALES RECOMENDADOS

Se pueden ver animaciones de estructuras cristalinas e información adicional en las siguientes páginas (22/03/2018):

<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/index.php>

http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/miller_indices/index.php

<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/atomic-scale-structure/index.php>

3.1 MATERIALES AMORFOS Y MATERIALES CRISTALINOS

Los átomos que componen los materiales pueden estar organizados espacialmente de diferentes maneras. Y el modo en qué estén colocados va a determinar de manera muy importante el comportamiento y propiedades del material

MATERIALES CRISTALINOS

Son Sólidos con organización atómica espacial. Pueden ser **Monocristales y Policristales: varios cristales unidos, es lo más habitual.**

Los átomos se organizan espacialmente con localizaciones que forman redes espaciales tridimensionales con planos de simetría. Estas estructuras tridimensionales son los cristales. Los materiales cristalinos pueden estar formados por un solo cristal, pero lo habitual es que tengan un número muy grande de cristales. Los cristales han crecido hasta que chocan unos contra otros formando los denominados: GRANOS.

Entre los materiales cristalinos existen diversas organizaciones espaciales posibles, dependiendo de la naturaleza química de los átomos que compongan el material. Las distintas organizaciones espaciales dan lugar a diferentes propiedades mecánicas y características físicas de los materiales. Lo veremos en próximos capítulos.

Solidifican cristalizando: metales y la mayoría de las cerámicas

MATERIALES SIN ORGANIZACIÓN ESPACIAL ALGUNA: Gases y Líquidos

MATERIALES AMORFOS

Son materiales sólidos en los que los átomos no ocupan posiciones espacialmente organizadas, sino que están situados “al azar”.

Los vidrios y una gran parte de los plásticos son amorfos.

La mayoría de polímeros están compuestos por una mezcla de zonas amorfas y cristalinas.

EL PUNTO DE FUSIÓN

Una peculiaridad que posiblemente os ha pasado desapercibida: Los materiales cristalinos tienen punto de fusión. Es decir, son sólidos hasta que alcanzan una temperatura dada, en la cual se transforman en líquidos.

Los materiales amorfos no tienen punto de fusión.

Los materiales amorfos suelen presentar una temperatura crítica (temperatura de transición vítrea), por debajo de la cual son sólidos frágiles (vidrio de las ventanas, chocolate recién sacado del congelador). Si se les aplica un esfuerzo se parten.

Por encima de dicha temperatura los materiales amorfos no se vuelven líquidos, sino que son materiales viscosos. Cuanto mayor sea la temperatura menor será la viscosidad. Por ejemplo, si calentamos el chocolate sacado del congelador, llega un momento en que, aunque sigamos apreciándolo como un material sólido, al intentar partirlo se doblará en lugar de partirse. Si calentamos más su viscosidad disminuirá hasta que podamos tomarlo como un líquido

3.2 SISTEMAS CRISTALINOS

Los materiales cristalinos se organizan colocando los átomos en posiciones espaciales ordenadas. Miles de millones de átomos se organizan uno junto a otro repitiendo un patrón organizativo.

Dependiendo de cómo se organizan se identifican

7 sistemas cristalinos:



SISTEMAS CRISTALINOS

- | | |
|-------------|-------------|
| Cúbico | Tetragonal |
| Ortorrómico | Hexagonal |
| Romboédrico | Monoclínico |
| Triclínico | |

REDES DE BRAVAIS

Se llama Red a una disposición tridimensional de puntos que coinciden con la posición del centro de los átomos.

Celdilla Unidad es la subdivisión más pequeña de la red que retiene las características completas de la misma (la que se repite). Suelen ser prismas con 3 conjuntos de caras paralelas

En cada sistema cristalino puede haber varias configuraciones diferentes. En total existen 14 configuraciones, denominadas redes de Bravais. La Fig. 3.1 muestra estas redes.

LAS 14 REDES DE BRAVAIS

- | | | |
|-------------------|------------------|------------------|
| 1) Cúbico P | 4) Tetragonal P | 6) Ortorrómico P |
| 2) Cúbico I | 5) Tetragonal I | 7) Ortorrómico C |
| 3) Cúbico F | 8) Ortorrómico I | 9) Ortorrómico F |
| 10) Monoclínico P | | |
| 11) Monoclínico C | | |
| 12) Triclínico | 13) Romboédrico | 14) Hexagonal |

Los símbolos P, C, I y F corresponden a: P = Primitiva ; C = Centrada en una sola cara ; I = Centrada en cuerpo ; F: Centrada en las caras

La mayoría de los metales son FCC (nº3), BCC (nº2) ó HCP (nº 14). Cristalizan en estas estructuras, densamente empacadas porque la energía disminuye a medida que los átomos se acercan y se enlazan entre sí. Las estructuras más compactas corresponden a ordenamientos más estables.

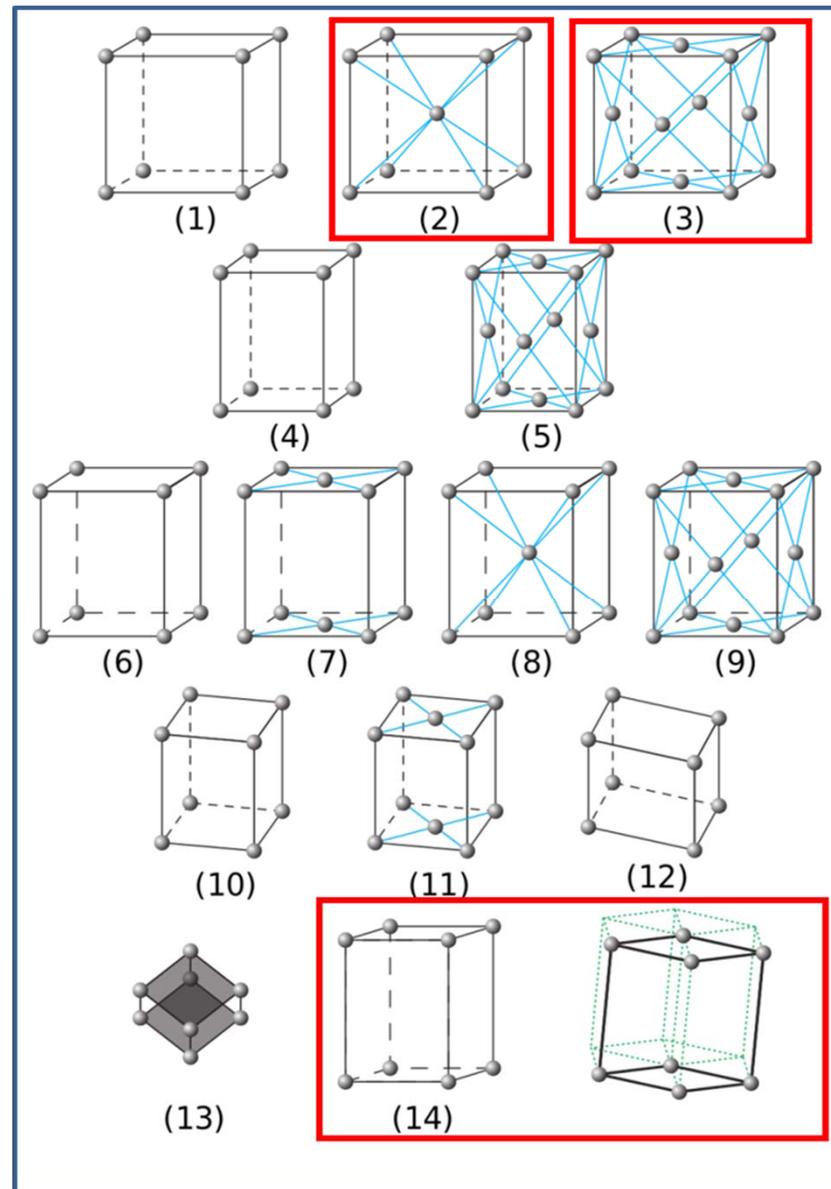


Figura 3.1: Redes de Bravais (Autoría, ver última página)

3.3 LAS CELDILLAS UNIDAD

LAS CELDILLAS UNIDAD de distintos metales que cristalizan en el mismo tipo de red se distinguen e identifican por los parámetros de red: **Los Parámetros de Red** son la longitud de las aristas de la celdilla unidad y los ángulos entre sus caras.

Cúbico	Hexagonal	Romboédrico	Monoclínico
$a=b=c$	$a=b \neq c$	$a=b=c$	$a \neq b \neq c$
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	$\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$
Tetragonal	$\gamma=120^\circ$	Ortorrómbico	Triclínico
$a=b \neq c$		$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Las celdillas unidad del sistema cúbico (Fig. 3.2 izda.) se identifican por un único parámetro de red, a .

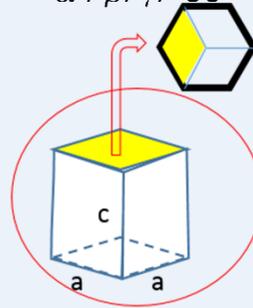
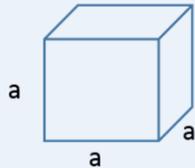


Figura 3.2: Celdillas unidad cúbica y hexagonal (Autoría, ver última página)

La celdilla unidad hexagonal no es un prisma hexagonal (Fig. 3.2 dcha.), ya que éste puede dividirse en tres prismas iguales, y tal como hemos indicado la celdilla unidad es la menor unidad geométrica que se repite en la red: un prisma hexagonal contiene 3 celdillas unidad. Las celdillas unidad del sistema hexagonal se caracterizan por 2 parámetros de red : a y c .

Radio Atómico – Es el radio aparente de un átomo calculado a partir de las dimensiones de la celdilla unidad (depende del empaquetamiento),.

Empaquetamiento – Es la fracción del espacio que ocupan los átomos en la celdilla unidad (el volumen que ocupan los átomos - considerados esferas- en la celdilla unidad).

Dos metales pueden cristalizar con exactamente el mismo ordenamiento cristalino. ¿Como se diferenciarán?: Dado que sus átomos tienen distinto tamaño, sus celdillas unidad también tendrán distinto tamaño. Para sistematizarlo se definen los parámetros de red: LAS CELDILLAS UNIDAD se identifican por los **PARÁMETROS de RED**. Son la longitud de las aristas del prisma, y los ángulos que forman entre ellas. :

$$a, b, c, \quad \alpha, \beta, \gamma$$

Si dos metales distintos cristalizan en la misma estructura cúbica, se diferenciarán porque el parámetro de red, y el volumen de la celdilla unidad son diferentes, dado que el radio atómico de ambos metales será diferente.

Los átomos se consideran esferas con un radio atómico dado.

Los átomos en la celdilla unidad se empaquetan lo máximo posible, deben “tocarse” en la dirección en que ello sea posible. Esto define la relación entre el radio atómico y los parámetros de red.

3.4 ESTRUCTURAS CRISTALINAS CÚBICAS

Los metales pueden cristalizar en tres tipos de estructuras cúbicas:

- **CÚBICA SIMPLE (SC):** En una estructura cúbica simple los átomos tocan a sus vecinos de vértice.

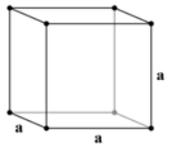


Figura 3.3: Celdilla unidad cúbica simple (Autoría, ver última página)

- **CÚBICA CENTRADA EN CUERPO (BCC):**

Los átomos de los vértices tocan a sus vecinos del centro de los cubos.

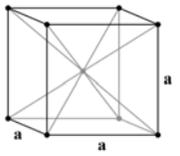


Figura 3.4: Celdilla unidad cúbica centrada en cuerpo, BCC. (Autoría, ver última página)

- **CÚBICA CENTRADA EN CARAS (FCC):** Los átomos de los vértices tocan a los átomos que se encuentra en el centro de las caras adyacentes

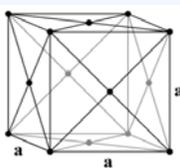


Figura 3.5: Celdilla unidad cúbica centrada en caras, FCC (Autoría, ver última página)

Si un mismo elemento fuese capaz de cristalizar en las tres redes cúbicas, el parámetro de red, a_0 , en una y en otra serían diferentes. Las relación entre el parámetro de red y el radio de los átomos en cada celdilla unidad es el que se observa en la figura 3.6. Su cálculo se muestra en las figuras 3.7 y 3.8.

Figura 3.6: Esquema de las tres celdillas unidad cúbicas (Autoría, ver última página)

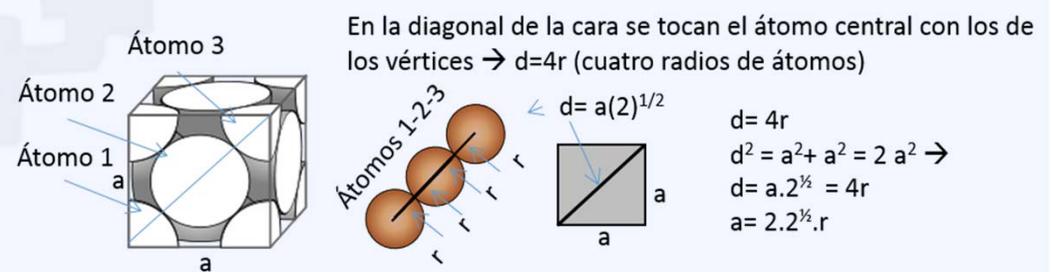


Figura 3.7: Relación entre el radio y el parámetro de red en una red cúbica centrada en caras (Autoría, ver última página)

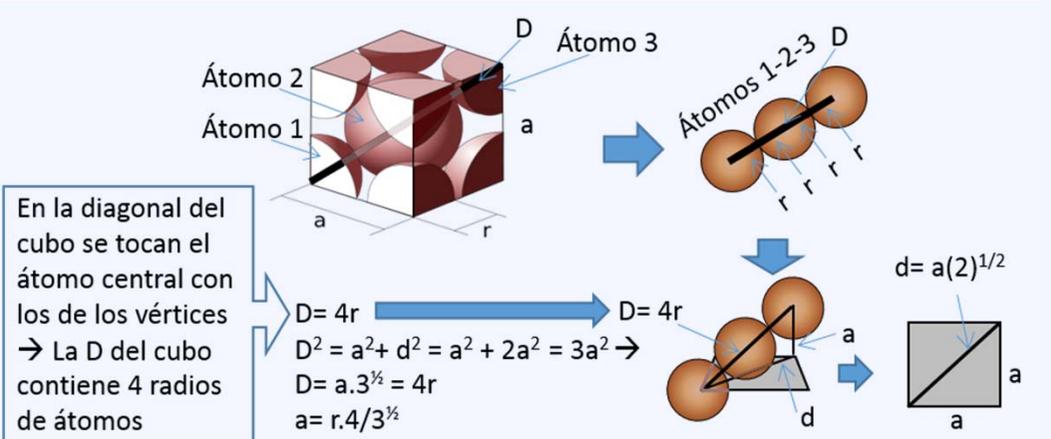
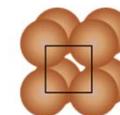


Figura 3.8: Relación entre el radio y el parámetro de red en una red cúbica centrada en cuerpo (Autoría, ver última página)

CÚBICA SIMPLE SC



$$a_0 = 2r$$

CÚBICA CENTRADA EN CUERPO BCC



$$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

CÚBICA CENTRADA EN CARAS FCC



$$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

3.5 EL EMPAQUETAMIENTO ATÓMICO

Los átomos de los metales se empaquetan formando grandes redes de celdillas unidad.

Se denomina **FACTOR DE EMPAQUETAMIENTO ATÓMICO** al porcentaje del volumen que ocupan los átomos en la celdilla unidad. El nº de átomos por celdilla unidad en cada tipo de estructura es también diferente. Se calcula determinando la “cantidad equivalente” de volumen de átomo que se encuentra dentro de la celdilla. Así, en una celdilla BCC, dentro de ella hay un átomo completo situado en el centro del cubo y además hay 1/8 de átomo en cada vértice del cubo (el cubo tiene 8 vértices → suman el volumen equivalente a 1 átomo). Es decir, en una celdilla unidad BCC se contiene el equivalente a 2 átomos.

El factor de empaquetamiento (FEA) de la estructura cúbica centrada en caras es muy grande, mientras que el de la cúbica simple o la cúbica centrada en cuerpo son menores (Fig. 3.9). Es decir, los átomos están más empaquetados en la estructura FCC (cúbica centrada en caras), que en la SC o en la BCC. Cuando se realiza un corte a la red se ven los planos de átomos.

La Fig. 3.9 dcha. muestra los planos compactos en estructuras FCC. En una red BCC los planos compactos tienen menor cantidad de átomo, Fig. 3.9 izda.:

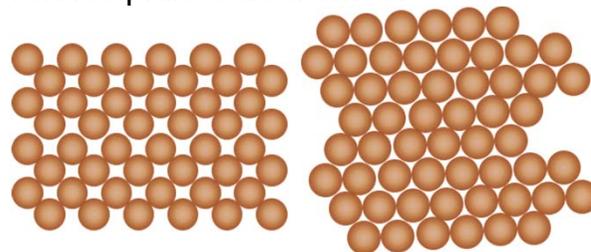


Figura 3.9: Esquema de planos compactos atómicos en estructuras BCC y FCC (Autoría, ver última página)

ESTRUCTURA CÚBICA CENTRADA EN CARAS, FCC

- Factor de empaquetamiento atómico: 74%
 - Nº átomos por celdilla unidad: 4
 - Metales que cristalizan FCC: Al, Cu, Au, Ni, Pt, Ag
 - Secuencia de apilamiento ABC ABC ABC
- Celdilla unidad FCC. Relación entre el radio atómico y parámetro de red:*
- $$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$
- Cada tres planos de átomos hay una Secuencia de apilamiento tipo:*
- ABC ABC ABC

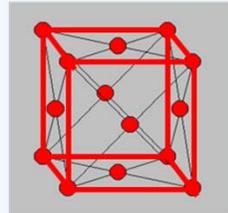
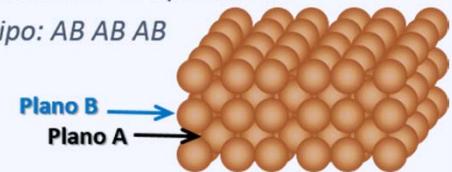
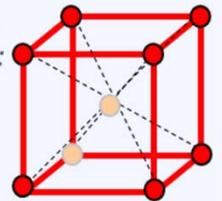


Figura 3.10: Esquema de la celdilla unidad y del apilamiento de planos atómicos en una estructura FCC (Autoría, ver última página)

ESTRUCTURA CÚBICA CENTRADA EN EL CUERPO, BCC

- Factor de empaquetamiento atómico= 68%
 - Nº de átomos por celdilla unidad= 2
 - Metales que cristalizan BCC: a-Fe, V, Cr, Mo, W.
- Celdilla unidad BCC, cuya relación a/r es:*
- $$a_0 = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$
- Secuencia de apilamiento tipo: AB AB AB*



Secuencia de apilamiento AB AB AB

Figura 3.11: Esquema de la celdilla unidad y del apilamiento de planos atómicos en una estructura BCC (Autoría, ver última página)

Pueden verse modelos tridimensionales de las diversas redes cúbicas en la siguiente página web (13/02/2017):

http://www.lassp.cornell.edu/sethna/Tweed/Cubic_Crystals.html

3.6 RELACIÓN ENTRE LOS PARÁMETROS DE RED Y LA DENSIDAD DEL MATERIAL

La densidad de un material es la masa que posee dividida por el volumen que ocupa

$$\text{Densidad} = \text{Masa} / \text{Volumen}$$

Un material ideal cristalino está formado por una gigantesca red de celdillas unidad que se repiten en el espacio. Los átomos se colocan espacialmente repitiendo la celdilla unidad hasta conformar el volumen macroscópico que observamos. Por tanto, en un material ideal cristalino, el volumen corresponde al volumen de las celdillas unidad que caben en el mismo, y la masa la componen los átomos que conforman esa red.

Dado que la red repite una y otra vez la celdilla unidad, la densidad de un material cristalino ideal se corresponde con la densidad de su celdilla unidad.

El volumen de una celdilla cúbica es el volumen de un cubo ($V = \text{arista al cubo}$). Dado que la arista es el parámetro de red :

$$\text{Volumen} = a_0^3$$

La masa que contiene la celdilla unidad es la de los átomos que la ocupan.

$$\text{Masa de 1 átomo} = P_{\text{at}} / \text{Å}$$

P_{at} = Peso atómico

Å = número de Avogadro

CELDILLA BCC

- 1 átomo completo en el centro del cubo

- 1/8 de átomo en cada vértice. (cada átomo en un vértice está compartido por 8 celdillas unidad). Hay 8 vértices en cada celdilla \rightarrow masa equivalente a 1 átomo

En total \rightarrow contiene la masa de 2 átomos.

$$\text{Densidad} = 2 P_{\text{at}} / (\text{Å} * a_0^3)$$

CELDILLA FCC

- 1/8 de átomo en cada vértice. (cada átomo en un vértice está compartido por 8 celdillas unidad). Hay 8 vértices en cada celdilla \rightarrow masa equivalente a 1 átomo

- 1/2 átomo en el centro de cada cara (estos átomos están compartidos por dos celdillas unidad). Hay 6 caras \rightarrow masa equivalente a 3 átomos

En total \rightarrow contiene la masa de 4 átomos.

$$\text{Densidad} = 4 P_{\text{at}} / (\text{Å} * a_0^3)$$

3.7 ESTRUCTURA HEXAGONAL COMPACTA, HCP

Factor de empaquetamiento atómico = 74% → Como en FCC

Idealmente $c/a = 1,63$ → En la realidad casi todos los metales se alejan de esta relación

Metales que cristalizan HCP: Be, Zr, Cd, Mg, Ti, Zn

Los átomos en las estructuras FCC y HCP están empaquetados en planos compactos iguales. Estos planos compactos están apilados unos sobre otros con igual ocupación del volumen en ambas estructuras. La diferencia entre ellas estriba en lo siguiente:

En la estructura FCC hay tres planos con el centro de los átomos no superpuestos: secuencia ABC ABC ...,

En la estructura hexagonal compacta el apilamiento es AB AB ...



Figura 3.12: Esquema de apilamiento de planos compactos atómicos en las estructuras FCC y HCP. (Autoría, ver última página)

Tres celdillas unidad HCP juntas. Es difícil visualizar esta estructura con una sola celdilla unidad, por lo cual se representa habitualmente en esta forma

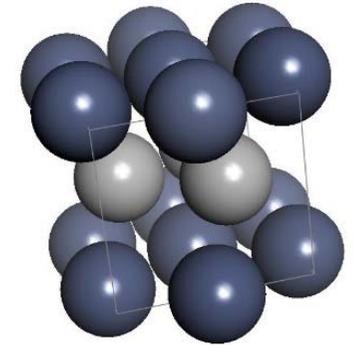


Figura 3.13: Esquema de celdillas HCP. (Autoría, ver última página)

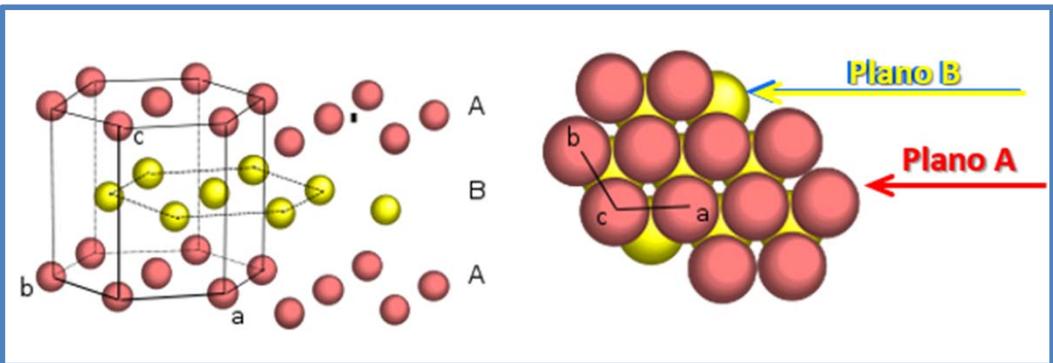


Figura 3.14: Esquema secuencia de apilamiento tipo AB AB AB en estructura HCP. (Autoría, ver última página)

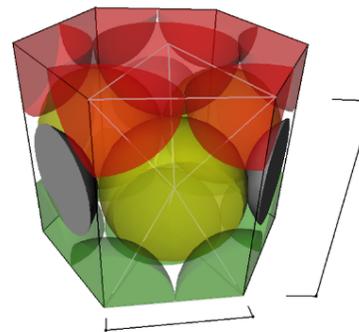


Figura 3.15: Esquema de una celdilla HCP mostrando el volumen de la misma ocupado por átomos. (Autoría, ver última página)

3.8 EMPAQUETAMIENTO ATÓMICO y PLANOS CRISTALOGRAFICOS

Los átomos se encuentran empaquetados formando una gran red tridimensional en el espacio. Muchas propiedades del material dependen de cómo estén empaquetados. Concretamente, el factor de empaquetamiento y el número de planos y direcciones compactas, son muy importantes: La deformación de los metales ocurre por deslizamiento de átomos en los planos en que hay contacto entre los átomos, donde la rotura y nueva formación de enlaces es fácil. Para ello se necesitan planos de empaquetamiento compacto, y direcciones cristalinicas de empaquetamiento compacto.

Tomando como referencia una estructura BCC, en la figura 3.16 se han dibujado tres planos que cortan a los átomos por el centro → De estos tres planos, únicamente el plano 3 (**diagonal del cubo**) es de empaquetamiento compacto. Dentro de ese plano podemos definir distintas direcciones:

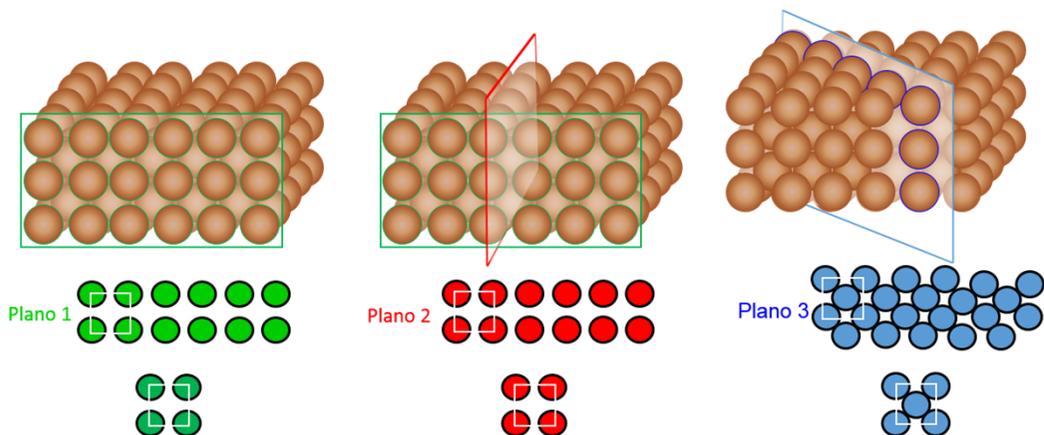


Figura 3.16: Corte de tres planos distintos en una red BCC (Autoría, ver última página)

DIRECCIONES CRISTALOGRAFICAS

En un plano compacto, como el de la diagonal del cubo, hay infinitas direcciones posibles.

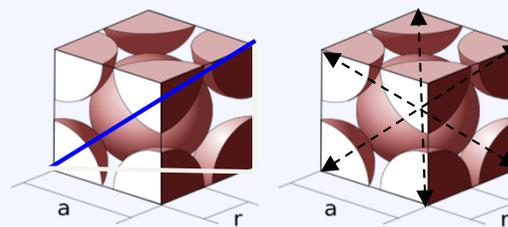


Figura 3.17: Direcciones cristalinicas (Autoría, ver última página)

Unas direcciones cruzan por átomos y otras pueden no hacerlo. En unas hay mayor trazo de átomo y en otras hay menos. Algunas direcciones están contenidas al 100% sobre los átomos

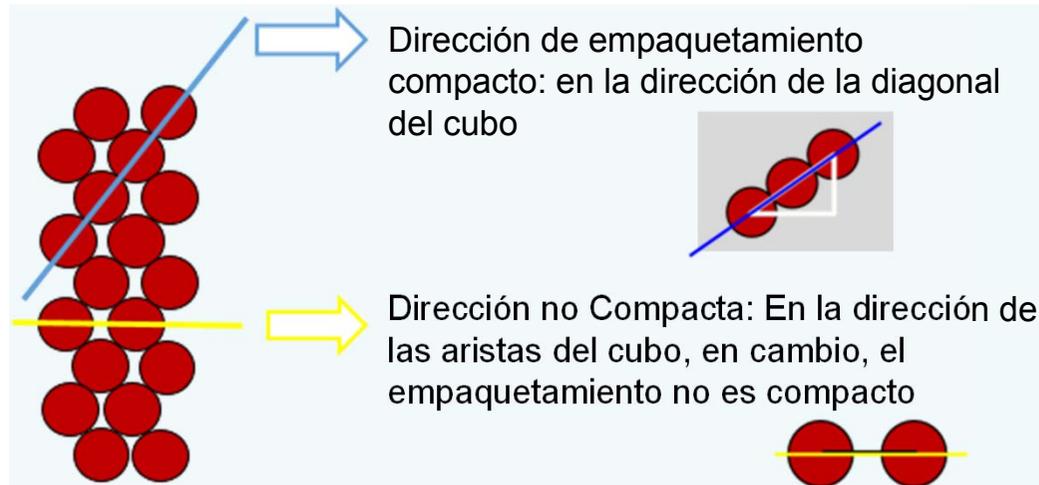


Figura 3.18: Direcciones cristalinicas compactas y no compactas (Autoría, ver última página)

En las estructuras BCC los planos que cruzan la diagonal del cubo (plano 3 en la Fig. 3.16) son planos compactos, lo que significa que su corte con la celdilla unidad contiene la mayor superficie posible de átomo.

3.8 EMPAQUETAMIENTO ATÓMICO y PLANOS CRISTALOGRAFICOS

LOS INDICES DE MILLER

Los índices de Miller son el método que se emplea en cristalografía para distinguir e identificar los diferentes planos y direcciones cristalográficas. Sirven para facilitar el análisis de la compacidad y simetría de los cristales. No se aborda en este documento cómo se calculan, ni su notación, pero en los ejercicios del curso se incluye un ejemplo detallado de cálculo. Quien precise o desee profundizar en su aprendizaje puede consultar la siguiente página web, de la Universidad de Cambridge:

https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/miller_indices/index.php

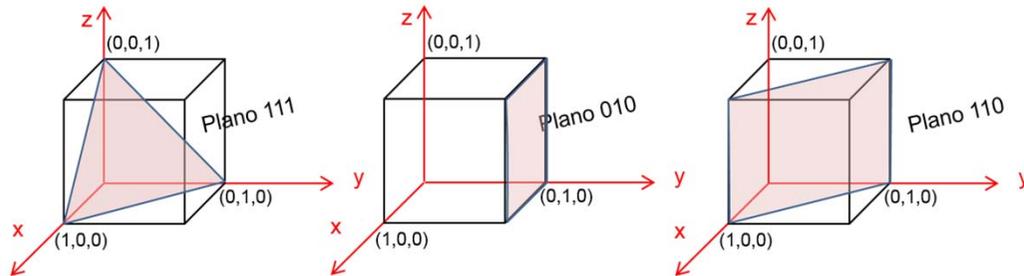


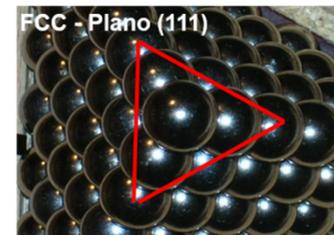
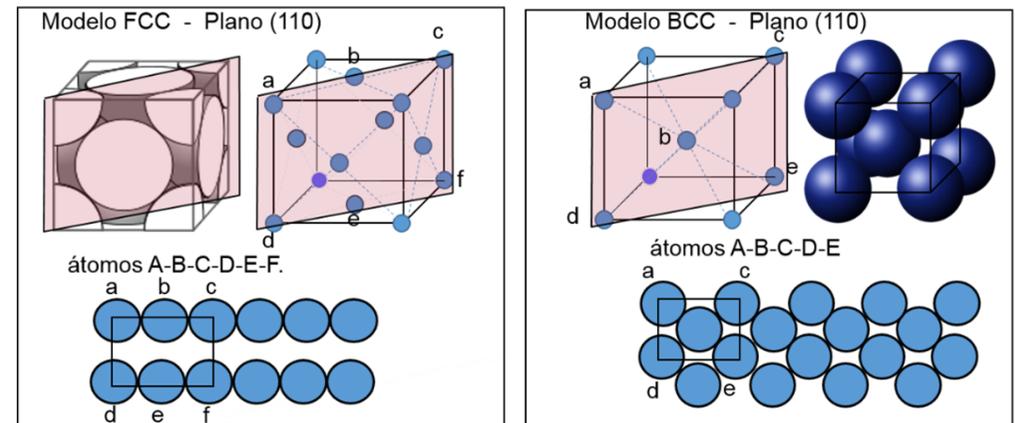
Figura 3.19: Ejemplo de asignación de índices de Miller a diversos planos en un sistema cúbico (Autoría, ver última página)

Densidad lineal – N° de átomos que hay en una dirección dada dividido por la longitud de la misma interceptada dentro de la celdilla unidad. Cuanto mayor n° de átomos haya, mayor densidad

Densidad planar – N° de átomos que hay en una dirección plano dividido por la superficie del mismo interceptada dentro de la celdilla unidad. Cuanto mayor n° de átomos haya, mayor densidad

Factor de empaquetamiento planar - (en el caso de longitud es de empaquetamiento lineal) Es la **fracción de superficie** de un plano que está ocupada por átomos. Se contabiliza la superficie fraccionada de los mismos, y se supone que los átomos son esferas.

La estructura BCC tiene menos planos y direcciones compactas que la FCC, y más que la HCP. Aunque la estructura FCC y la HCP son muy similares en muchos aspectos, mientras que la primera tiene un gran número de planos y direcciones compactas, la segunda presenta muy pocas.



En la red FCC el Plano (111) es un Plano compacto

Empaquetamiento en el plano= 90,7%

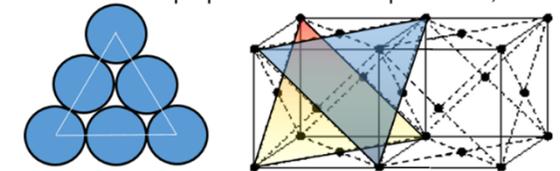


Figura 3.20: Distinta densidad de empaquetamiento en el mismo plano en estructuras FCC y BCC (Autoría, ver última página)

3.9 ALÓTROPOS, POLIMORFISMO Y SÓLIDOS AMORFOS

Muchos metales y cerámicas pueden cristalizar en varios sistemas o redes cristalinas diferentes. Se llama **POLIMORFISMO**.

Generalmente, la estructura cristalina que se forma depende de la Presión y Temperatura.

Los sólidos de igual composición y diferente estructura cristalográfica se llaman **ALÓTROPOS**.

Los alótropos tienen diferentes la densidad y otras propiedades físicas y mecánicas.

EJEMPLOS DE ALÓTROPOS: Diamante-Grafito // Sílice-Cuarzo-Cristobalita.....

MATERIALES AMORFOS

Los sólidos amorfos tienen una estructura compleja, no ordenada, similar a la que tiene un líquido, con cada molécula situada "al azar".

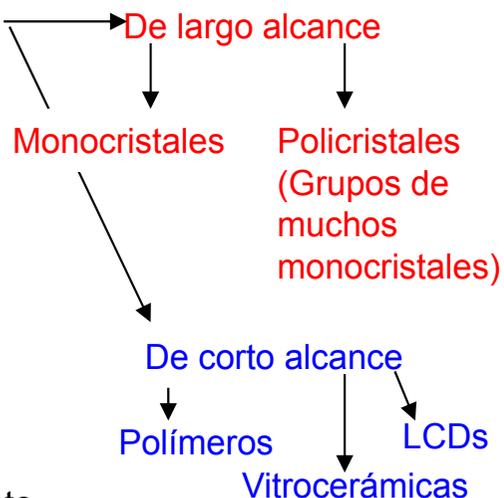
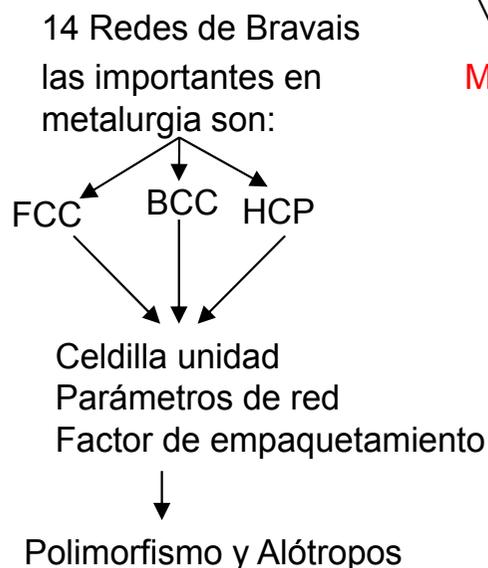
Los polímeros y los vidrios son miembros de la clase de materiales amorfos.

Hay algunos compuestos que pueden solidificar formando tanto sólidos cristalinos, como sólidos amorfos con relativa facilidad. Un ejemplo es el SiO_2 : puede ser cristalino, formando varios alótropos (cuarzo, cristobalita, otros) y también puede ser amorfo. Cuando es amorfo es el vidrio común, con el que se hacen botellas, ventanas, etc.

En este tipo de materiales, que se forme el material cristalino o el amorfo depende de la existencia de pequeñas adiciones de otros elementos (Na en el caso del vidrio) y generalmente de la velocidad de solidificación desde el estado líquido: Velocidades lentas permiten al material ordenarse y cristalizar. Velocidades rápidas permiten conservar la estructura del líquido sobreenfriada: Sólido amorfo.

Los polímeros son amorfos en su mayor parte, aunque en muchos tipos de polímeros es habitual que estén compuestos por zonas amorfas y pequeñas zonas cristalinas. Se llaman polímeros semicristalinos.

MATERIALES CRISTALINOS



3.10 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

DIFRACCIÓN – Es una interferencia “constructiva” de una onda electromagnética (luz, rayos X, haz de electrones) con el material. Se obtiene difracción de un haz incidente cuando las ondas que chocan con el material cambian de dirección, “rebotando” con un ángulo igual que el inicial. Los haces que han “rebotado” pueden encontrarse en fase total, dando una gran intensidad, o en desfase total, en cuyo caso se anulan y desaparece la radiación. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 3.21.

- El primer requisito para que un haz de ondas pueda difractarse es que exista una distancia entre “obstáculos” del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente → **La distancia entre los planos de átomos en las estructuras cristalinas es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los Rayos X**

- **Ley de Bragg** – La difracción tiene lugar cuando se cumplen una serie de requisitos adicionales al arriba expuesto. Éstos se reúnen en la llamada **LEY DE BRAGG**. Describe el ángulo en que se difracta un rayo X de una longitud de onda dada cuando incide sobre PLANOS CRISTALOGRAFICOS espaciados en una distancia dada (Fig. 3.22):

Ley de Bragg: $\sin \theta = n \lambda / 2d$

θ = ángulo de difracción
 λ = la longitud de onda del rayo X
 n = es un número entero

d = función de los parámetros de red y de los índices de Miller de los planos:
 $d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ donde h , k y l son los Índices de Miller del plano

Se recomienda ver el enlace siguiente, con numerosas animaciones y actividades:

<http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/xray-diffraction/index.php>

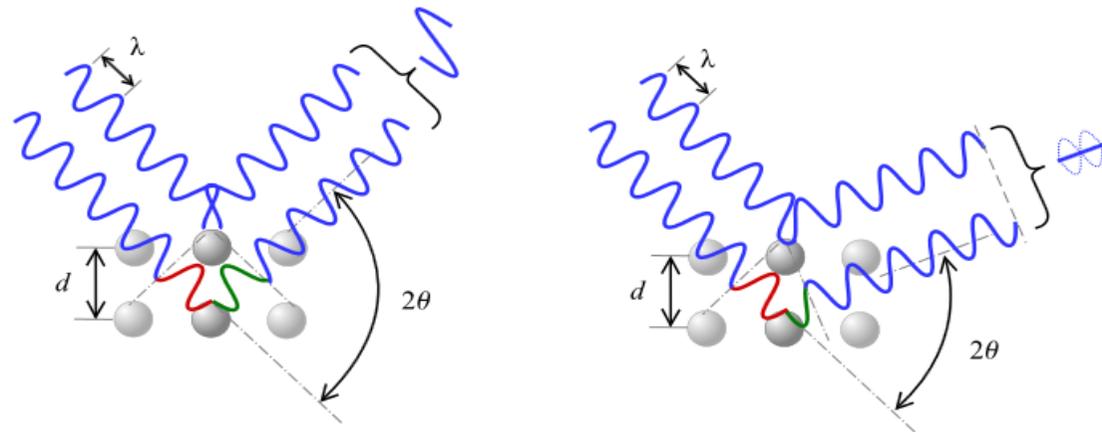


Figura 3.21: Esquema de la interferencia constructiva (izda.) y destructiva (dcha.) que tiene lugar cuando los rayos X se encuentran con una red cristalina con el espaciado entre átomos que da lugar a ambos casos (Autoría, ver última página)

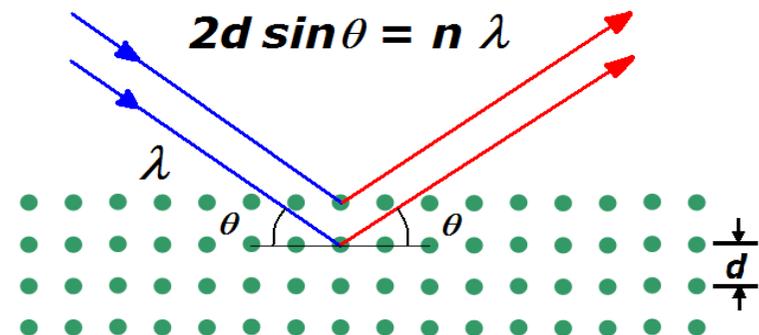


Figura 3.22: Esquema de la difracción de los rayos X en una red cristalina de acuerdo a la ley de Bragg (Autoría, ver última página)

3.10 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

DIFRACTÓMETROS

Aparatos empleados para realizar estudios de los materiales mediante difracción de los rayos X.

- El difractómetro tiene un emisor de Rayos X, los cuales son dirigidos contra el material a estudiar.
- También tiene un detector de rayos X que se mueve conjuntamente con la muestra de manera que el emisor y el receptor forman en cada momento el mismo ángulo con la muestra a estudiar.

Cuando el haz de rayos X choca contra el material, lo habitual es que los Rayos se dispersen en distintos ángulos, por lo cual el detector sólo recibe una pequeña cantidad de radiación.

Pero cuando el haz de rayos X atraviesa una zona con átomos espaciados de acuerdo a la ley de Bragg, el RX se difracta. En este caso el detector recibe una gran cantidad de radiación, correspondiente a un pico en el espectro, tal como se ve en las figuras adjuntas. La difracción de rayos X permite extraer información acerca de la estructura y organización interna de los materiales. No obstante, su uso más habitual a nivel de ingeniería e industria es para determinar la composición de una muestra de material.

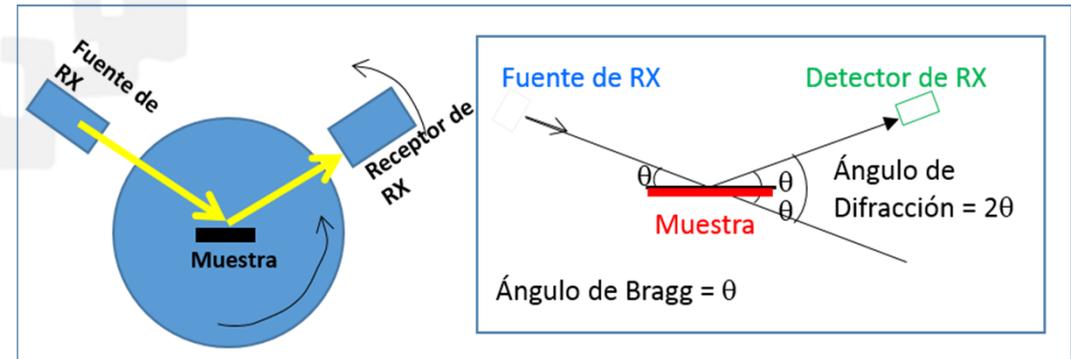


Figura 3.23: Esquema de un difractómetro (Autoría, ver última página)

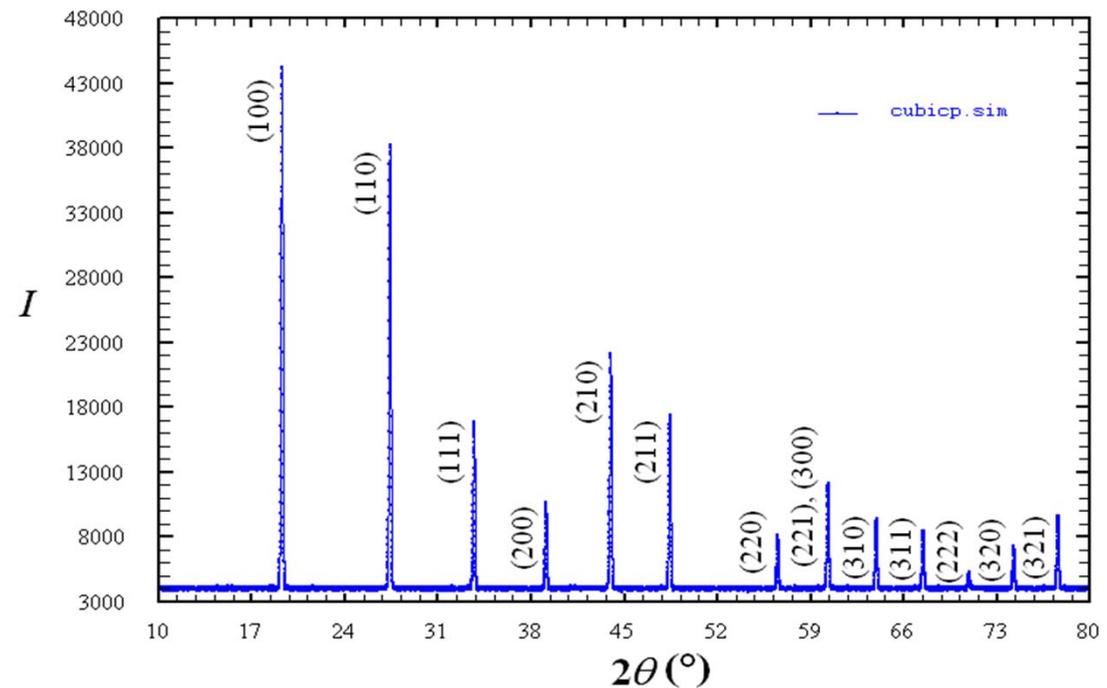


Figura 3.24: Modelo de difractograma de una estructura cristalina cúbica (Autoría, ver última página)

3.10 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Cada compuesto tiene un espectro de difracción diferente:

El espectro de difracción es como una “huella dactilar”: Cada compuesto, en cada configuración cristalina, tiene su propio espectro, diferente de los demás.

Actualmente existe más de 1 millón de espectros de difracción asignados a compuestos, y recogidos en bancos de datos (<http://www.icdd.com>) disponibles a nivel mundial.

Los difractómetros están equipados con estos bancos de datos y tienen software de análisis y asignación de datos → Realizando la difracción de un material podemos conocer su composición

cristalina

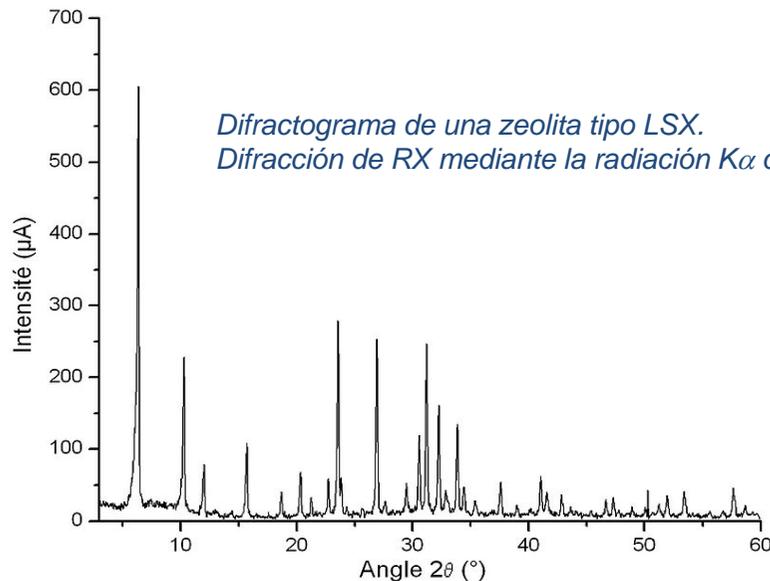


Figura 3.25: Difractograma de un material real, denominado zeolita LSX (Autoría, ver última página)

¿COMO SE PRODUCEN LOS RAYOS X?

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.05 a 0.25 nm (0.5 a 2.5 Å). Como comparación, la longitud de onda de la luz visible es del orden de 600 nm (6.000 Å). Para producir rayos X con fines de difracción, se aplica un voltaje de unos 35 kV entre un cátodo de Wolframio y un ánodo de Cobre, ambos en vacío, como indica el esquema de la Figura 3.26.

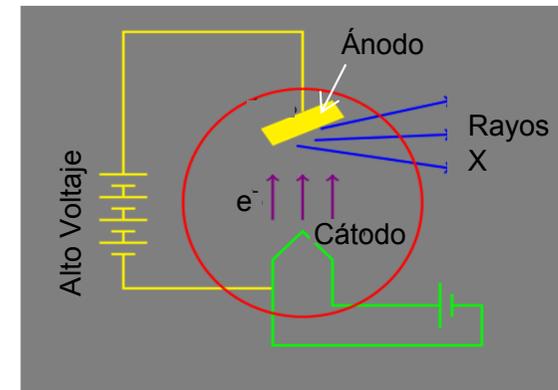


Figura 3.26: Esquema de un aparato emisor de rayos X (Autoría, ver última página)

El cátodo consiste en un filamento de Wolframio, como el de las bombillas incandescentes, y funciona igual que éstas: con el voltaje aplicado se calienta y se liberan electrones por emisión termoiónica (el W es un átomo muy grande, con muchos electrones, por lo cual es fácil emitir electrones cuando se aplica energía). Los electrones se aceleran a través del vacío debido a la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, aumentando su energía cinética.

3.10 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

¿COMO SE PRODUCEN LOS RAYOS X? (continuación)

Los electrones altamente acelerados golpean al ánodo de Cobre. Algunos de ellos llegan a chocar con los e^- de los orbitales más internos del Cobre (nivel energético K, $n=1 \rightarrow$ ver figura 3.26 izda.) “arrancándolos” y ionizando el metal. Se genera así un hueco libre que corresponde a un nivel energético muy bajo y estable, por lo cual pasa a ser ocupado por un e^- de un nivel energético superior, generalmente del más cercano, nivel L. Dado que los niveles de energía están cuantizados, el exceso de energía al pasar a ocupar el nivel interno se emite en forma de cuanto de energía de longitud de onda concreta: UN RAYO X. Este rayo X es característico de cada elemento, y se denomina $K\alpha$. Es también habitual que sea un e^- del nivel M el que pase a ocupar el nivel K, emitiendo en este caso un rayo X de una longitud de onda también característica de cada elemento, denominada $K\beta$.

El hueco creado en la órbita 2^a, es ocupado por un e^- de la 3^a órbita, y éste nuevo hueco por otro e^- superior, etc., etc. La figura 3.28 esquematiza este proceso. Cada exceso energético liberado por estos e^- se emite en forma de cuantos de longitud de onda concreta, pero dada la gran “cascada” de e^- que “saltan” a niveles inferiores el resultado es un espectro energético de emisión donde hay varias emisiones en longitudes de onda características de cada elemento ($K\alpha$ y $K\beta$ principalmente) y una “campana” continua, denominada Bremsstrahlung, como se ve en la figura 3.27dcha.

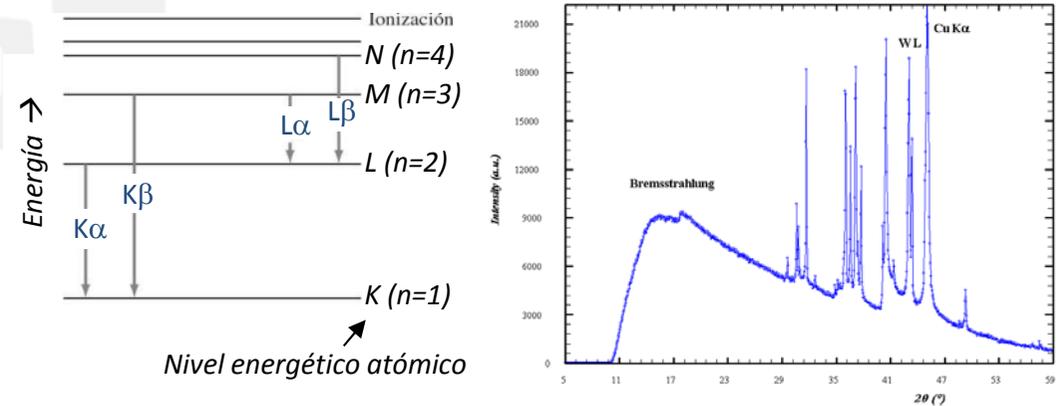


Figura 3.27: Esquema de la emisión de un Rayo X por parte de un átomo (izda.) y espectro de emisión de rayos X que se obtiene cuando se bombardea un ánodo de cobre con electrones (Autoría, ver última página).

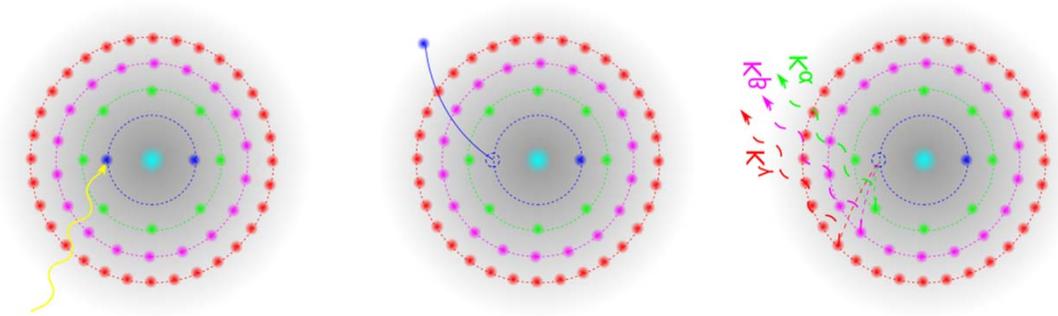


Figura 3.28: Esquema de la emisión de un Rayo X por parte de un átomo (Autoría, ver última página)

En este proceso de emisión de rayos X, no obstante, la mayor parte de la energía cinética (aproximadamente 98%) se dispersa en forma de calor debido a choques de los electrones con electrones de capas externas, o con núcleos. Por ello, el metal del ánodo debe refrigerarse externamente.

REFERENCIAS Y AUTORÍA DE IMÁGENES

Figura 3.1: Redes de Bravais

Imagen de [Napy1kenobi \(Own work\) \[GFDL \(CC BY-SA 3.0\), <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>\], via \[Wikimedia Commons\]\(#\) \[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bravais_lattices.svg#file\]\(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bravais_lattices.svg#file\)](#)

Figura 3.2: Celdillas unidad

Imagen de Ane Miren García Romero

Figura 3.3: Celdilla unidad cúbica simple

Imagen de “Original PNGs by Daniel Mayer, DrBob, traced in Inkscape by User:Stannered” - Crystal stucture, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1735630>

Figura 3.4: Celdilla unidad cúbica centrada en cuerpo (BCC)

Imagen de “Original uploader was Baszoetekouw at en.Wikipedia.This vector image was created with Inkscape.iThe source code of this SVG is valid. - Transferred from en.wikipedia, BSD,” <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3512101> (12/02/2017)

Figura 3.5: Celdilla unidad cúbica centrada en caras (BCC)

Imagen de “Original uploader was Baszoetekouw at en.wikipediaThis vector image was created with Inkscape.iThe source code of this SVG is valid. - Transferred from en.wikipedia, BSD, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lattice_face_centered_cubic.svg

Figura 3.6: Esquema de las tres celdillas unidad cúbicas

Imagen de Ane Miren García Romero

Figura 3.7: Relación entre el radio y el parámetro de red en una red cúbica centrada en caras

Imagen de Ane Miren García Romero

Figura 3.8: Relación entre el radio y el parámetro de red en una red cúbica centrada en cuerpo

Imagen derivada de “Cubique centre atomes par maille.svg: Cdang (original idea and SVG execution), Samuel Dupré (3D modelling with SolidWorks)derivative work: Daniele Pugliesi (talk) - Cubique centre atomes par maille.svg, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11106686>

Figura 3.9: Esquema del apilamiento de planos atómicos en estructuras BCC y FCC

Imagen de Ane Miren García Romero

Figura 3.10: Esquema de la celdilla unidad y del apilamiento de planos atómicos en una estructura FCC

Imagen derivada de Photographer : Thierry Dugnonle CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=92217>

Figura 3.11: Esquema de la celdilla unidad y del apilamiento de planos atómicos en una estructura BCC

Imagen de Ane Miren García Romero

Figura 3.12: Esquema de apilamiento de planos compactos atómicos en las estructuras FCC y HCP.

Imagen de la izda. de Ane Miren García Romero. Imagen de la derecha, derivada de Yvette Cendes - Own work, (original upload to English Wikipedia), Copyrighted free use, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=453860>

Figura 3.13: Esquema de celdillas HCP.

Imagen de Graeme Bartlett (Own work) [CC BY-SA 3.0] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hexagonal_Chromium_Hydride.jpg

REFERENCIAS Y AUTORÍA DE IMÁGENES

Figura 3.14: Esquema secuencia de apilamiento HCP.

Imagen de Maghémite - Own work, CC BY-SA 3.0,

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3994020>

Figura 3.15: Esquema de una celdilla HCP mostrando el volumen de la misma ocupado por átomos.

Imagen de henokh-lugo (Own work) [CC BY-SA 4.0],

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hexagonal_Close-Package_Lattice.png

Figura 3.16: Corte de tres planos distintos en una red BCC

Imagen de Ane Miren García Romero

Figura 3.17: Direcciones cristalinas

Imagen: Ana García Romero. Dibujo derivado de: Cubique centre atomes par maille.svg: Cdang (original idea and SVG execution), Samuel Dupré (3D modelling with SolidWorks) derivative work: Daniele Pugliesi (talk) – Cubique centre atomes par maille.svg, CC BY-SA 3.0,

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11106686>

Figura 3.18: Direcciones cristalinas compactas y no compactas

Imagen de Ane Miren García Romero

Figura 3.19: Ejemplo de asignación de índices de Miller a diversos planos en un sistema cúbico

Imagen de Ane Miren García Romero

Figura 3.20: Distinta densidad de empaquetamiento en el mismo plano en estructuras FCC y BCC

Esquemas y dibujos de Ane Miren García Romero. Fotografía de Photographer :

Thierry Dugnonle Permission is granted to copy, distribute and/or modify this document under the terms of the [GNU Free Documentation License](https://www.gnu.org/licenses/faq.html), [GNU Free](https://www.gnu.org/licenses/faq.html)

[Documentation License.](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fcc_lattice_4.jpg#globalusage)

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fcc_lattice_4.jpg#globalusage

Figura 3.21: Esquema de la interferencia constructiva (izda.) y destructiva (dcha.) que tiene lugar cuando los rayos X se encuentran con una red cristalina con el espaciado entre átomos que da lugar a ambos casos

Imagen de Loi_de_bragg.png: User:Cdang derivative work: Gregors (talk) - Loi_de_bragg.png, CC BY-SA 3.0,

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=14524146>

Figura 3.22: Esquema de la difracción de los rayos X en una red cristalina de acuerdo a la ley de Bragg

Imagen de Aboalbiss - Own work, Public Domain,

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8452301>

Figura 3.23: Esquema de un difractor

Imagen de Ane Miren García Romero

Figura 3.24: Modelo de difractograma de una estructura cristalina cúbica

Imagen de Perditax - Own work, Public Domain,

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=12844280>

Figura 3.25: Difractograma de un material real, denominado zeolita LSX

Imagen de SpaceMonkey49 - Own work, Public Domain,

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=5916695>

Figura 3.26: Esquema de un aparato emisor de rayos X

Imagen de Rsael (Own work) [CC BY-SA 3.0

(<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)]

REFERENCIAS Y AUTORÍA DE IMÁGENES

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:EsquemaRx.svg?uselang=es>

Figura 3.27: Esquema de la emisión de un Rayo X por parte de un átomo (izda.) y espectro de emisión de rayos X que se obtiene cuando se bombardea un ánodo de cobre con electrones .

Imagen de Ane Miren García Romero. Imagen dcha. De By No machine-readable author provided. Perditax assumed (based on copyright claims). [Public domain], via Wikimedia Commons

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tube_Cu_LiF.PNG?uselang=es

Figura 3.28: Esquema de la emisión de un Rayo X por parte de un átomo

Imagen de Artur Jan Fijałkowski CC BY-SA 2.5,

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1364231>

ESCUELA DE INGENIERÍA DE BILBAO

BILBOKO INGENIERITZA ESKOLA



Esta obra está bajo una licencia Reconocimiento-No comercial-Compartir bajo la misma licencia 4.0 Internacional de Creative Commons. Para ver una copia de esta licencia, visite: https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es_ES.

Imagen de la Portada y contraportada: Detalle de una fachada de composite de fibra de vidrio con resina polimérica degradada por exposición a la intemperie cercano al mar (Hondarribia, España, 2014). Propiedad de Ane Miren García Romero.