



# Investigaciones microestructurales de materiales mediante la combinación de técnicas de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) y difracción de rayos X

por

Lic. Natalia Soledad De Vincentis

**Tesis a ser presentada en la**

Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura  
Universidad Nacional de Rosario

para optar al grado de

Doctora en Física

Director: Dr. Raúl Eduardo Bolmaro  
Co-Directora: Dra. Martina Cecilia Avalos

Realizada en el Instituto de Física Rosario

Marzo 2015



# Agradecimientos

Quisiera aprovechar esta oportunidad para agradecer a todas las personas que de un modo otro estuvieron presentes durante estos 5 años de doctorado, ayudándome y apoyándome para que llegara a esta instancia.

En primer lugar, quisiera agradecer a Raúl y Martina por haberme dado la oportunidad de formar parte de este hermoso grupo de trabajo, por ayudarme y guiarme en estos 5 años.

A CONICET, por la posibilidad de realizar el doctorado gracias a la Beca Doctoral que me otorgaron, y a la Fundación Josefina Prats, por la ayuda económica para estudiantes de doctorado.

A los Dres. Andrea Kliauga y Maurizio Ferrante, por su gran ayuda en todos los trabajos en colaboración.

A los Dres. Hugo Sandim y Paulo Suzuki, por la posibilidad de trabajar en colaboración y de acceder a tiempo de haz en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron, en Campinas, Brasil.

Al Dr. Heinz Brokmeier, por la colaboración en distintos trabajos de investigación y por la posibilidad de acceder al sincrotrón DESY de Hamburgo, Alemania, a realizar mediciones.

Al Dr. Francisco Cruz Gendarilla y MS. Ana María Salcedo Garrido por la provechosa visita a su laboratorio y la cordial recepción durante mi estancia.

A los Dres. Tamás Ungár y Jeno Gubicza, por la posibilidad de viajar a Budapest, Hungría, para asistir al curso de análisis de patrones de difracción usando CMWP.

A Vani y los Pablos, por su ayuda en la ardua preparación de muestras para EBSD y en la mediciones.

Muchas gracias a toda la gente ex – Reactor! Principalmente a Anita, César, Pri, Gladys, Danna, Ema y Any, que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme; gracias por los mates y por el espíritu de que la Comisión de Fiestas Permanentes se mantuviera siempre en pie ☺

Por último, quisiera agradecer a las personas más importantes en mi vida, quienes me dieron la oportunidad de venir a estudiar a Rosario y quienes me apoyaron en todo siempre: mi familia. Muchísimas gracias principalmente a mami, papi, Vico y Coky, porque siempre me apoyaron y soportaron todos ataques de llanto. Y gracias también a Luna por cambiarnos la cabeza y el corazón a todos.



## Abreviaturas y Símbolos

Ag	Plata
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
Al	Aluminio
ARB	<i>Accumulative Roll Bonding</i> (Co-laminado)
CI	<i>Confidence Index</i> (Índice de Confianza)
CSL	<i>Coincidence Site Lattice</i>
CeO <sub>2</sub>	Óxido de Cerio
Cu	Cobre
DESY	<i>Deutsches Elektronen-Synchrotron</i>
DRX	Difracción de Rayos X
EBSD	<i>Electron Backscatter Diffraction</i> (Difracción de Electrones Retrodispersados)
ECAE	<i>Equal Channel Angular Extrusion</i>
ED	Dirección de Extrusión
ED-ND	Plano perpendicular a la dirección TD (muestras deformadas por ECAE)
ED-TD	Plano perpendicular a la dirección ND (muestras deformadas por ECAE)
ED/RD	Dirección de Extrusión o de Laminación, según sean muestras deformadas por ECAE o laminación
ED/RD-ND	Plano perpendicular a la dirección TD, tanto para muestras deformadas por ECAE como laminadas
ED/RD-TD	Plano perpendicular a la dirección ND, tanto para muestras deformadas por ECAE como laminadas
FCC	Estructura cúbica centrada en las caras
FPG	Figuras de Polos Generalizadas
G	Módulo de corte

GAM	<i>Grain Average Misorientation</i>
GOS	<i>Grain Orientation Spread</i>
GBCD	<i>Grain Boundary Character Distribution</i>
HEMS	<i>High Energy Materials Science</i>
HZG	<i>Helmholtz-Zentrum Geesthatch</i>
IF	<i>Interstitial Free</i> (Acero libre de elementos intersticiales)
IPF	<i>Inverse Pole Figure</i> (Figura de Polos Inversa)
IQ	<i>Image Quality</i> (Calidad de Imagen)
KAM	<i>Kernel Average Misorientation</i>
LaB <sub>6</sub>	Hexaboruro de Lantano
LNLS	Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron
MgO	Óxido de Magnesio
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
ND	Dirección Normal
OIM	<i>Orientation Imaging Microscopy</i> (Microscopía por Imágenes de Orientaciones)
RD	Dirección de Laminación
RD-ND	Plano perpendicular a la dirección TD (muestras laminadas)
RD-TD	Plano perpendicular a la dirección ND (muestras laminadas)
SFE	<i>Stacking Fault Energy</i> (Energía de falla de apilamiento)
SPD	<i>Severe Plastic Deformation</i> (Deformación Plástica Severa)
Si	Silicio
SUS	Acero inoxidable, según Japanese Industrial Standards (JIS)
TA	Temperatura Ambiente
TCH	Thompson-Cox-Hastings

TD	Dirección Transversal
TWIP	Plasticidad inducida por maclado (Twinning Induced Plasticity)
W	Tungsteno
Zn	Zinc
$\sigma_0$	Tensión de fluencia
$\sigma_w$	Tensión necesaria para que ocurra el maclado



# Índice

Presentación de la Tesis	
Agradecimientos	I
Abreviaturas y Símbolos	III
Índice	VII
Introducción	XI
Actualización Bibliográfica (“Estado del Arte”)	XV
<b>Parte I: Introducción a los Métodos de Deformación y Análisis por Difracción</b>	1
Capítulo 1: Difracción de Rayos X	3
1.1    Evolución de los modelos microestructurales	4
1.2    Defectos microestructurales que afectan los patrones de difracción	6
1.2.1    Defectos Puntuales. Vacancias y elementos intersticiales	7
1.2.2    Defectos Lineales: Dislocaciones	8
1.2.3    Defectos Planares: Maclas y Fallas de apilamiento	10
1.2.4    Defectos Volumétricos: Dominios de Difracción	10
1.3    Modelos Microestructurales	12
1.3.1    Método de Williamson-Hall Modificado	13
1.3.2    Convolutional Multiple Whole Profile	17
1.4    Instrumentación	22
1.4.1    Difractómetros de laboratorio	22
1.4.2    Radiación sincrotrón	23
1.5    Resumen	26
Capítulo 2: EBSD – Difracción de Electrones Retrodispersados	27
2.1    Evolución de la técnica	27
2.2    Principios de la técnica	28
2.3    Instrumentación	30
2.4    Defectos microestructurales que afectan la difracción de electrones retrodispersados	32
2.5    Análisis de datos	34
2.6    Preparación de muestras	38
2.7    Resumen	38

Capítulo 3. Microestructura determinada por Deformación Plástica Severa	41
3.1 Técnicas de Deformación Plástica Severa	41
3.1.1 Extrusión por canal angular de sección constante (Equal Channel Angular Extrusion - ECAE)	41
3.1.2 Laminación en Frío	44
3.1.3 Co-Laminado (Accumulative Roll Bonding - ARB)	46
3.2 Propiedades mecánicas de materiales con microestructura producida por SPD	46
3.3 Recocido	51
3.4 Resumen	52
 <b>Parte 2: Materiales Analizados y Resultados Obtenidos</b>	 55
Capítulo 4: Desarrollo experimental	57
4.1 Propiedades del material	57
4.2 Equipamiento	58
4.2.1 Extrusión por canal angular	58
4.2.2 Laminación en Frío	58
4.3 Instrumentación de análisis	59
4.3.1 Difracción de Rayos X	59
4.3.1.1 Difractómetro Phillips X'Pert Pro MPD	59
4.3.1.2 Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón	62
4.3.1.3 Sincrotrón DESY	65
4.3.2 Difracción de Electrones Retrodispersados	67
4.4 Otros instrumentos	69
 Capítulo 5: Resultados – Muestras deformadas por ECAE y laminación	 71
5.1 Propiedades Mecánicas	71
5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	73
5.3 Texturas Cristalográficas	76
5.4 Difracción de Rayos X	78
5.4.1 Evolución de la microestructura según los datos obtenidos de distintos instrumentos	78
5.4.2 Evolución de la microestructura según distintas direcciones	90
5.5 Difracción de Electrones Retrodispersados	99

5.5.1	Determinación de tamaños de granos	103
5.5.2	Determinación de índices de desorientación relativa	109
5.5.3	Determinación de densidad de fallas de apilamiento	118
5.6	Conclusiones	119
Capítulo 6: Resultados – Muestras deformadas por ECAE a distintas temperaturas		121
6.1	Propiedades Mecánicas	121
6.2	Microscopía Electrónica de Transmisión	122
6.3	Texturas Cristalográficas	125
6.4	Difracción de Rayos X	127
6.4.1	Evolución de la microestructura según los datos obtenidos de distintos instrumentos	127
6.4.2	Evolución de la microestructura según distintas direcciones	135
6.5	Difracción de Electrones Retrodispersados	143
6.5.1	Determinación de tamaños de granos	151
6.5.2	Determinación de índices de desorientación relativa	158
6.5.3	Determinación de densidad de fallas de apilamiento	168
6.6	Conclusiones	169
Capítulo 7: Otras aplicaciones		171
7.1	Análisis de deformación almacenada en planos con dirección 220 normal a la chapa laminada	171
7.2	Determinación de Figuras de Polos Generalizadas	176
7.3	Acero libre de elementos intersticiales (IF) deformado por Accumulative Roll Bonding (ARB)	179
7.4	Conclusiones	184
Capítulo 8. Discusión de los resultados		187
Capítulo 9: Conclusiones y desarrollos futuros		197
9.1	Conclusiones generales	197
9.2	Trabajos y perspectivas futuras	202
Apéndice I: Código usado para la aplicación del método de Williamson-Hall modificado		205

Apéndice II: Código utilizado para la determinación de Figuras de Polos Generalizadas	211
Referencias Bibliográficas	215
Publicaciones	229

## Introducción

El uso de cualquier material en ingeniería está condicionado principalmente por sus propiedades mecánicas ya que ellas limitan las condiciones a las cuales será sometido en servicio. En general muchas de estas propiedades son susceptibles a cambios por tratamientos termomecánicos mediante los cuales es posible adecuarlas a las necesidades de uso. Si bien la evaluación de estas propiedades se hace en general a nivel macroscópico mediante ensayos de diferente tipo, es la estructura microscópica del material la verdadera responsable de los diferentes comportamientos. Por lo tanto, para conocer y entender un material en lo que hace a sus propiedades mecánicas y su respuesta ante diferentes solicitudes es fundamental conocer su microestructura y su evolución bajo procesamiento.

Los estudios que se pueden realizar sobre la microestructura de un material son muy variados e incluyen un gran número de técnicas diferentes que permiten caracterizar ciertos aspectos particulares de la microestructura. En lo relativo a propiedades mecánicas son relevantes los aspectos vinculados a morfología estructural y distribución de orientaciones. Una primera clasificación de estas técnicas permite dividirlas en “locales” o “globales” según la cantidad (en volumen o superficie) de material que permiten caracterizar. Las técnicas “locales” incluyen a la Microscopía Óptica, a la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y a la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), las cuales permiten la obtención de imágenes de la microestructura con información complementaria y de diferente resolución: dependiendo del microscopio utilizado puede llegar a resolver unos 10 nm en MEB y unas décimas de nm en MET. Por su parte, entre las técnicas globales cabe mencionar a la más clásica, que es la difracción de Rayos X.

En particular dentro de la microscopía electrónica, la de transmisión permite analizar superficies de algunos nanómetros cuadrados y caracterizar detalles morfológicos y de orientación de la microestructura fina como por ejemplo dislocaciones individuales y en arreglos, pero la información proviene a lo sumo de uno o dos granos con lo cual para tener información representativa necesitamos examinar gran cantidad de muestras. La microscopía electrónica de barrido permite caracterizar superficies de hasta 1 milímetro de lado aproximadamente y profundidad de algunos nanómetros - micrones dependiendo de la señal empleada para formar imagen. Sin embargo la información que provee está limitada a morfología superficial y

composición química y desde el punto de vista estadístico se la considera una técnica local.

Entre las técnicas empleadas para caracterizar un material de forma “global” puede mencionarse la Difracción de Rayos X, ya que permite obtener información de zonas de la muestra de un tamaño del orden de los milímetros de lado y micrómetros de profundidad. Empleando diferentes herramientas matemáticas para el procesamiento de sus datos, esta técnica permite la estimación de elementos microestructurales tales como densidad de dislocaciones, tamaños de dominios de difracción y densidad de maclas de un material, ya que la presencia de estos defectos afecta principalmente el ancho de los picos del patrón de difracción. La sensibilidad de las técnicas al ensanchamiento depende del instrumento utilizado para el experimento de difracción: el uso de radiación sincrotrón con longitud de onda menor al Angstrom permite detectar mejor las alteraciones en el campo elástico ocasionadas por dislocaciones, pero con menor volumen de análisis si se lo compara con un difractómetro de laboratorio con radiación de Cu, por ejemplo.

A fines de los 90 aparece en el mercado una técnica considerada intermedia entre la caracterización local y global de la microestructura: la Difracción de Electrones Retrodispersados más conocida como EBSD (a partir de las siglas de su nombre en inglés (Electron Backscatter Diffraction). Esta técnica instrumentada en un microscopio electrónico de barrido permite no sólo obtener imágenes microestructurales sino que además brinda información sobre la orientación cristalográfica que, sumada a la morfología permite determinar lo que algunas autores denominan microtextura. A partir de esta información es posible calcular desorientación relativa entre dos granos o dominios y otros índices de desorientación que sirven para caracterizar un sinnúmero de aspectos microestructurales.

Este cuerpo de técnicas de caracterización se emplea tradicionalmente en la ciencia de materiales. La importancia de la información (complementaria) que brindan se pone de manifiesto especialmente cuando se emplean rutas de procesamiento de material que son más críticas, como en los denominados procesos de deformación plástica severa conocidos por sus siglas en inglés como SPD (Severe Plastic Deformation), donde la generación de una estructura de granos ultrafinos da lugar a una estructura compleja generada a partir de los bordes de granos ya existentes o a partir de la generación continua de bordes de alto ángulo. En este tipo de microestructuras los granos típicamente tienen diámetros entre 100–1000 nm y aproximadamente un 70% de los bordes corresponden a bordes de alto ángulo

(ángulo de desorientaciones mayor a 15°). En esta tesis se trabajó con varios tipos de procesos SPD: Deformación por Igual Canal Angular (ECAE), Co-Laminado Acumulativo (ARB - Accumulative Roll Bonding) y laminación en frío aplicados todos ellos a materiales clásicos y de aplicación tecnológica.

El objetivo de este trabajo de tesis es establecer límites de aplicabilidad y vinculación entre la información obtenida mediante las diferentes técnicas de caracterización de morfología y textura empleadas para el estudio de microestructuras resultantes de la aplicación de procesos de deformación plástica severa. Para ello se trabaja de manera individual con cada una de las técnicas y los resultados obtenidos aportan las diferentes perspectivas que analizadas en conjunto se utilizan para entender la evolución de la microestructura de un material sometido a SPD.

Desde un punto de vista conceptual, la tesis se estructura en dos partes. En la Parte I se presenta una introducción teórica a las técnicas de análisis empleadas y a los métodos de deformación. En particular, el Capítulo 1 detalla fundamentos y aspectos funcionales de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) de laboratorio y de radiación sincrotrón, incluyendo también una descripción detallada de los modelos micromecánicos utilizados para la interpretación de patrones de difracción. En el Capítulo 2 se describe el principio de la técnica de EBSD y los parámetros que permiten hacer Microscopía de Orientación. Finalmente, una descripción detallada de la física de la deformación específica de cada técnica y una descripción de la microestructura propia de este tipo de deformación conocida correspondiente a las diferentes técnicas de SPD se presentan en el Capítulo 3. Esta primera parte es más extensa que lo habitual como consecuencia de la relevancia que ambas técnicas de caracterización tienen en esta tesis.

En la Parte II se describen las condiciones experimentales utilizadas (Capítulo 4) y los resultados obtenidos para el material en estudio sometido a distintas condiciones de procesamiento: muestras deformadas por ECAE y laminación en frío (Capítulo 5), y muestras deformadas por ECAE a diferentes temperaturas (Capítulo 6). En el Capítulo 7 se presentan otras aplicaciones de las técnicas empleadas, incluyendo el análisis de desorientaciones en familias de planos particulares, el estudio de la dependencia orientacional de la microestructura desarrollada en un material laminado a través de Figuras de Polos Generalizadas y la determinación de la microestructura desarrollada en un acero libre de elementos intersticiales (IF) deformado por co-laminado utilizando los métodos mencionados.

Finalmente, luego de una discusión en profundidad de los resultados obtenidos, haciendo hincapié en la complementariedad de las técnicas utilizadas, se presenta la conclusión de este trabajo de tesis, junto con las perspectivas de trabajo a futuro.

## Actualización bibliográfica (“Estado del arte”)

Antes de explicar las bases teóricas de las técnicas estudiadas en este trabajo, es necesario introducir brevemente el contexto del estudio de deformación en un material a través del análisis microestructural. En esta sección sólo se mencionarán los trabajos relacionados con la aplicación de las distintas técnicas, ya que el desarrollo histórico de las técnicas mismas se ahondará en los próximos capítulos. En general, las investigaciones efectuadas hasta el momento presentan resultados de alguno de estos métodos en particular, pero en los últimos años se ha comenzado a explorar la posibilidad de integración de las diferentes técnicas para obtener un análisis multiescala de la deformación.

Los primeros estudios microestructurales por DRX fueron presentados por P. Scherrer (1918). Desde el descubrimiento de la relación entre el ensanchamiento de los picos de difracción de un material y la microestructura observada se han desarrollado distintos modelos para explicar dicha relación, y con el tiempo han ganado precisión y han permitido explicar con mayor detalle la relación entre la deformación introducida al material y los cambios en la microestructura que estos conllevan (Mittemeijer, 2008).

Popa y Balzar han presentado trabajos donde aplican difracción de rayos X para el estudio de tamaños de dominios y tensiones residuales en W, MgO, CeO<sub>2</sub> (Balzar, 2005; Snyder, 1999), además de participar de un análisis “round-robin” de una muestra de ceria (Balzar, 2004). Aplicando refinamiento de Rietveld (Rietveld, 1969) para lo que es necesario definir alguna función de ajuste de picos (v.g., Lorentziana, Gaussiana o de Voigt), estos investigadores consideran el ajuste de los picos por una función de Thompson-Cox-Hastings (Thompson, 1987).

Siguiendo otra escuela, uno de los modelos más utilizados mundialmente es el método de Williamson-Hall (W-H) (Williamson, 1953). Este modelo, desarrollado en 1953, ha sido aplicado para numerosos análisis microestructurales por van Berkum, de Keijser y Mittemeijer para estudiar tamaños de dominios y microdeformación introducida por molienda en polvo de W (Van Berkum, 1996).

Durante la misma época, Warren y Averbach (W-A) estuvieron trabajando también en la determinación de las propiedades microestructurales a través del análisis de patrones de difracción, mediante la determinación de las transformadas de Fourier de los picos (Warren, 1952). La versión original del modelo de W-A ha sido modificada por Ungár *et al.* (1996), y sus principios de análisis de Fourier fueron tomados en los

últimos modelos de análisis microestructural (Ribárik, 2008) donde se trabaja ajustando el patrón de difracción completo.

Resultan de gran interés las aplicaciones de estas técnicas de difracción a materiales que sufrieron deformación plástica severa, ya que permiten hacer un seguimiento de la microestructura promedio del material en diferentes etapas del proceso de deformación. Las deformaciones introducidas por ECAE-ECAP (Rebhi, 2009; Gubicza, 2003, 2004, 2005, 2006; Balogh, 2010; Chinh, 2009; Li, 2009; Dey, 2003; Ungár, 2000, 2001a), torsión a alta presión (HPT) (Jóni, 2013; Ungár, 2007) o laminado en frío (San, 2012) pueden estudiarse usando estos métodos de difracción de rayos X, caracterizando a su vez el refinamiento de dominios y variación en los arreglos de dislocaciones causados por la deformación plástica severa.

Desde fines del siglo pasado se emplea la técnica de difracción de electrones en modo barrido para el estudio microestructural y orientacional de materiales; se ha implementado la técnica para caracterizar los planos cristalográficos en un microscopio electrónico de barrido (Randle, 1995), además de estudiar deformación plástica a través del análisis de niveles de grises en píxeles de patrones de Kikuchi (Buchanan, 1997) y estimar fracciones recristalizadas de materiales. Actualmente no se considera que los mapas de calidad de imagen como tales sean de gran utilidad para dicho fin pero pueden hacerse cálculos más precisos según proponen Tarasiuk *et al.* (2002). También ha sido aplicada la técnica para cuantificar la frecuencia de fallas de apilamiento (Randle, 1999; Koblischka, 2008) y se han calculado distribuciones de bordes de desorientaciones estimando orientaciones de eje-ángulo de desorientación (Randle, 2001). Resultan de gran interés los trabajos sobre estrategias para la aplicación de la técnica (Randle, 2009) donde se estudia la influencia de los diferentes parámetros a utilizar cuando se planea un experimento de estas características.

La técnica ha resultado de gran utilidad para el estudio de desorientaciones en volúmenes de materiales nano estructurados (Wilkinson, 1997, 2001; Humphreys, 2004), lo cual vuelve a la técnica prácticamente imprescindible en la actualidad para el estudio de la deformación introducida en materiales que han sufrido deformación plástica severa (Chen, 2012); de hecho ha sido implementada exitosamente para el análisis de los distintos tipos de bordes de desorientaciones introducidos por ARB (Kolahí, 2009; Yoda, 2011) así como también para determinar las desorientaciones y texturas introducidas por ECAP (Li, 2005; Salimyanfard, 2011; Gazder, 2008). También se ha aplicado la técnica para estudiar distintos tipos de bordes de dislocaciones, complementando las mediciones con cálculos de simulaciones (Jiang, 2013). La determinación de distintos índices de desorientación hace posible además el

análisis del modo en que se almacena la deformación (Wright, 2011; Sáez Maderuelo, 2011).

En el ámbito de los aceros, los estudios empleando diferentes técnicas de caracterización sobre microestructura de deformación desarrollada en las aleaciones austeníticas como la F138 o AISI 316L son ya clásicos. Su estructura FCC y la baja energía de falla de apilamiento que los caracteriza determinan la presencia de etapas de endurecimiento ya descriptas por Asgari *et al.* (Asgari, 1997; El Danaf, 1997). Se ha estudiado la textura cristalográfica en superficie y en mitad de espesor al laminarlos en frío (Ravi Kumar, 2007) y se ha encontrado que desarrollan una textura tipo Brass, a diferencia de los aceros con alta energía de falla de apilamiento que tienden a presentar textura Cu con la laminación (Chowdhury, 2005). Liu *et al.* (Liu, 2010; Yan, 2012) estudiaron muestras de AISI 316L sometido a deformación plástica dinámica, y observaron que mejoró sus propiedades mecánicas debido a la microestructura resultante, donde los "bundles" o "manojos" de twins nanométricos aumentaron la tensión máxima mientras que los dominios recristalizados incrementaron la ductilidad. Por otra parte, y empleando la técnica de EBSD, M. Kamaya (2012) analizó la deformación presente en los bordes de desorientaciones, y observó que el grado de desorientación de dichos bordes aumentó con deformación plástica creciente; Yoda *et al.* (2010) estudiaron muestras deformadas a tensión o compresión a temperatura ambiente y bajo "creep" de alta temperatura, utilizando un modo de análisis de datos de orientación denominado GAM ("Grain Average Misorientation") como índice característico de deformación en los granos, a diferencia de Sáez-Maderuelo (Sáez Maderuelo, 2011) que utilizaron un modo denominado LAM ("Local Average Misorientation") en aleaciones de Ni para determinar desorientación relativa.

Debido a que todas las técnicas mencionadas informan sobre lo que ocurre a la microestructura bajo deformación a diferentes escalas, resulta fundamental combinar varias de dichas técnicas para lograr una comprensión más profunda del desarrollo de la deformación. Cabibbo *et al.* (2005) combinaron las técnicas de EBSD, MET y DRX para estudiar la deformación introducida en muestras de aluminio 1200 deformado por ECAP, encontrando que al alcanzar una deformación de Von Mises de 5 la proporción de bordes de alto ángulo superaba el 50%, llegando a 70% para una deformación de 7. En dicho trabajo sólo usaron DRX para la medición de las texturas, pero es posible incorporar los modelos micromecánicos analizados en la presente tesis para caracterizar en volumen los dominios, subdominios, arreglos de dislocaciones, maclas y otros defectos microestructurales. Hazra *et al.* (2009) estudiaron la energía almacenada en un acero IF a través del análisis de bordes de desorientaciones en EBSD, estimando tamaños de dominios y densidad de dislocaciones a partir de la

ecuación de Taylor donde se involucra la dureza del material y sin usar difracción de rayos X.

En resumen, como se describe en esta sección, tanto DRX como EBSD han sido empleadas para caracterizar microestructura. Sin embargo no son muchos los trabajos que exploran su uso en conjunto para abordar un mismo problema, lo que las convierte en una poderosa herramienta de análisis como queda en evidencia en este trabajo de tesis.

# **Parte I:**

**Introducción a los  
Métodos de Deformación y Análisis**



# Capítulo 1: Difracción de Rayos X

El estudio de la microestructura de un material se efectúa convencionalmente a través del uso de técnicas de microscopía electrónica, ya que su alto poder de resolución permite la determinación de detalles microestructurales tales como subgranos, dislocaciones individuales o formando arreglos, maclas y fallas de apilamiento, etc. Sin embargo, esta caracterización de la microestructura no tiene la significancia estadística suficiente debido a los pequeños volúmenes de exploración, siendo ésta la desventaja principal de la microscopía electrónica de transmisión.

Afortunadamente, estas desventajas pueden sortearse en parte usando otra técnica que permite estudiar porciones suficientemente grandes del material como para que la microestructura determinada en la misma sea característica de la muestra completa; esta técnica es la difracción de rayos X. Los principios generales de la DRX pueden ser consultados en la bibliografía especializada (Cullity, 1956; Guinebretière, 2007). En este capítulo nos limitaremos a discutir los aspectos relevantes a las necesidades de esta tesis.

El empleo de esta técnica en estudios microestructurales se fundamenta en el hecho de que las características de los picos del patrón de difracción obtenido al analizar una muestra de material resultan afectadas por la estructura microscópica del mismo: la presencia de orientaciones preferenciales de los cristales modifica su intensidad (lo que conduce al estudio de “texturas”), las tensiones residuales de primero (tensiones macroscópicas) y/o segundo tipos (tensiones mesoscópicas) generadas por un proceso de deformación o tratamiento térmico modifican sus posiciones y la presencia de defectos producto de la deformación plástica, generando tensiones de segundo y/o tercer tipo (microscópicas), los ensancha. De este modo, una vez obtenido el patrón de difracción del material en estudio podría usarse alguno de los modelos micromecánicos existentes para cuantificar las características microestructurales que provocan la distorsión de los picos de difracción.

En el presente trabajo sólo se estudiarán los defectos generados por deformación plástica que generan tensiones residuales microscópicas (tercer tipo), por lo que el interés principal se centra en el análisis del ensanchamiento de los picos de difracción y en los modelos existentes que permiten, a partir del ensanchamiento observado y de la forma de los picos, cuantificar la presencia de las distintas características de la microestructura como los tamaños de dominios de difracción y la densidad de dislocaciones y de fallas de apilamiento. Se detallarán los principios físicos de los distintos modelos y la instrumentación necesaria para la obtención de datos.

## 1.1. Evolución de los modelos microestructurales

Poco tiempo después del descubrimiento de la difracción de rayos X por materiales cristalinos (Laue, 1912), P. Scherrer observó la existencia de una relación entre el ensanchamiento de las bandas de difracción de Debye-Scherrer y el tamaño de grano finito del material (Scherrer, 1918). Dehlinger y Kochendörfer (Dehlinger, 1939) propusieron también una contribución al ensanchamiento debida a microdeformación, con una dependencia en ángulo de Bragg diferente a la que produce la disminución de tamaño de dominio, efecto que fue reportado también en 1942 por Stokes y Wilson luego de un análisis de difracción de un material deformado en frío (Stokes, 1942). Para explicar sus observaciones consideraron varias hipótesis: o bien los cristales se dividían en subcristales con un tamaño de decenas de nanómetros, o sus dimensiones eran cercanas al micrón pero presentaban distorsión en su interior. Si se considera que el ensanchamiento se debe a cristales pequeños, puede entonces estimarse un “tamaño de partícula aparente” en la dirección perpendicular a los planos difractantes a partir de la formulación de Jones (Jones, 1938) y una “tensión aparente”, considerando que ambas variables contribuyen de modo diferente al ensanchamiento de los picos. Williamson y Hall (Williamson, 1953) propusieron que el ensanchamiento total de los picos de difracción era la suma de los ensanchamientos causados por ambas contribuciones, estableciendo así el fundamento del método que lleva su nombre. Varias modificaciones se han efectuado sobre la versión original; la primera fue efectuada por Warren, quien modeló la contribución de las fallas de apilamiento al ensanchamiento (Warren, 1959). Posteriormente Ungár *et al.* (1996, 2001) incorporaron nuevas correcciones que se mencionarán en detalle más adelante. En 1950, W-A (Warren, 1950) propusieron otro método para el estudio microestructural, trabajando con el desarrollo de Fourier de los picos de difracción. Estos autores mostraron que el tamaño promedio en área de los dominios de difracción y las microtensiones presentes en el material pueden estimarse a partir de los coeficientes de Fourier obtenidos al aproximar el patrón de difracción.

En 1969, Rietveld propuso un método de refinamiento para difracción de neutrones que continúa siendo usado en la actualidad (Rietveld, 1969). El método consiste en refinar la estructura de un cristal o su estructura magnética minimizando la diferencia cuadrática entre el perfil de difracción y un perfil simulado correspondiente a una función elegida por el usuario, cuyos parámetros son definidos por valores iniciales que irán variando en un proceso iterativo. De acuerdo a los instrumentos existentes en esa época, los perfiles de difracción eran ajustados correctamente por funciones

Gaussianas, pero la mejor resolución alcanzada en los equipos actuales muestra que la forma de los picos es más compleja, siendo más bien una combinación de funciones Gaussianas y Lorentzianas. Las funciones comúnmente usadas son la de Voigt (convolución de Gaussiana y Lorentziana) y la de pseudoVoigt (suma pesada de ambas funciones).

El siguiente paso en el desarrollo de modelos residía en determinar si cada una de las contribuciones al ensanchamiento (tamaños de dominios y microdeformación) seguía la forma de una función en particular (Gaussiana o Lorentziana) o si eran todas funciones de Voigt o pseudoVoigt. En 1982, de Keijser, Langford, Mittemeijer y Vogels propusieron el “Single Line Method”, en el cual establecen que los tamaños de dominios de difracción contribuyen al pico en forma de una función Lorentziana, mientras que la microdeformación lo hace según una función Gaussiana (de Keijser, 1982). De acuerdo a esto, realizando un ajuste del patrón de difracción de una muestra mediante el método de Rietveld por ejemplo, podría determinarse el factor de mezcla  $\mu$  (proporción de Gaussiana y Lorentziana) para luego separar las contribuciones Gaussiana y Lorentziana al pico de difracción y así determinar la microdeformación y los tamaños de dominios a partir de ellas. Una modificación a este modelo fue propuesta por Thompson, Cox y Hastings en 1987, en la cual sugieren que en realidad tanto la contribución de tamaños de dominios como de microdeformación al ensanchamiento de los picos corresponden a funciones tanto Lorentzianas como Gaussianas (Thompson, 1987). Esta idea de que ambas contribuciones podrían ser funciones de Voigt o pseudo Voigt ya se venía pensando en los trabajos mencionados anteriormente, pero los instrumentos que se usaban en esa época hacían más viable la simplificación de suponer que la función de contribución de tamaños de dominios y densidad de dislocaciones eran diferentes, pero en la actualidad resulta posible la utilización del modelo TCH.

A partir de la década de los '90, resurgió la aplicación del método de Williamson-Hall de la mano de Ungár y colaboradores (Ungár, 1996). Ya habían sido introducidas algunas modificaciones al modelo original, considerando que el ensanchamiento debido a microdeformaciones tenía una dada dependencia con la densidad de dislocaciones, (Wilkens, 1969). Dando por válido este modelo, Ungár incorporó a este término definido por las dislocaciones unos parámetros relacionados con la visibilidad de las mismas según la dirección desde la que se las estudia y con la compacidad de los arreglos que forman (Ungár, 1996; Dragomir, 2002), La versión más actualizada de este modelo es la que será utilizada en este trabajo, y considera que el

## Capítulo 1: Difracción de Rayos X

ensanchamiento causado por las dislocaciones depende en forma cuadrática con la variable en el espacio recíproco (Ungár, 2001).

Todos los modelos mencionados hasta el momento presuponen que los picos de difracción pueden ser ajustados correctamente a través de una Gaussiana, una Lorentziana o una combinación de ambas, además de tomar la información microestructural exclusivamente del ancho de los picos y sin considerar su forma, principalmente en la zona inferior que es donde más se diferencian las dos funciones distribución mencionadas. Tomando en cuenta estos factores, Ribárik y Ungár (Ribárik, 2008) crearon el modelo llamado Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) que actualmente es considerado como uno de los modelos más precisos y confiables para realizar un análisis cuantitativo de las variables microestructurales de un material, ya que no considera un tipo de función de ajuste en particular, y además propone extraer información no sólo del ancho sino de las “colas” de los picos, que también portan información microestructural.

En el presente trabajo se aplicaron los métodos de Williamson-Hall modificado y CMWP, por lo que en las siguientes secciones se profundizará en la información que se puede obtener de cada uno de estos métodos.

### 1.2. Defectos microestructurales que afectan los patrones de difracción

Las características de los patrones de difracción resultan afectadas de diferente modo por la microestructura de un material (Ungár, 1984; Mughrabi, 1986):

- Corrimiento de los picos: puede ser causado por tensiones internas, fallas de apilamiento e inhomogeneidades químicas.
- Ensachamiento: causado por microtensiones y granos, subgranos o dominios de difracción nanométricos.
- Asimetrías: tensiones internas, fallas de apilamiento e inhomogeneidades químicas.

Estos elementos microestructurales afectan el campo elástico del material, lo cual determina el modo en que influye en los patrones de difracción.

### 1.2.1. Defectos Puntuales: Vacancias y elementos intersticiales

La presencia de defectos puntuales afecta los patrones de difracción causando corrimientos de sus posiciones de Bragg y asimetrías en los mismos (Krivoglaz, 1969). En el espacio de Fourier, el campo elástico que generan estos defectos decrece como  $1/r^2$ , pero este comportamiento tan localizado en dicho espacio se traduce en un comportamiento más uniforme en el espacio real a través de scattering difuso o scattering de H. Huang (Krivoglaz, 1969). En un patrón de difracción convencional correspondiente a un material cuyos defectos puntuales (las vacancias, por ejemplo) están suficientemente separadas (varios parámetros de red), este efecto se observa como una “colina” muy extendida sobre la cual aparecen los picos, y debido a que el ancho de esa colina es muy grande se hace imposible separar esta contribución al ensanchamiento de los datos experimentales, por lo que este efecto no está incorporado en los modelos que se estudian en este trabajo (Fig. 1.1 (a)). Si en cambio las vacancias están distribuidas formando “clusters”, el efecto de “colina” se agrega a todos los picos de difracción, siendo mayor para menores ángulos de Bragg, y se hace más localizado mientras mayor número de vacancias haya en el “cluster” (Fig. 1.1 (b)). Este efecto en las “colas” de los picos puede llegar a confundirse con el correspondiente a otros elementos microestructurales.

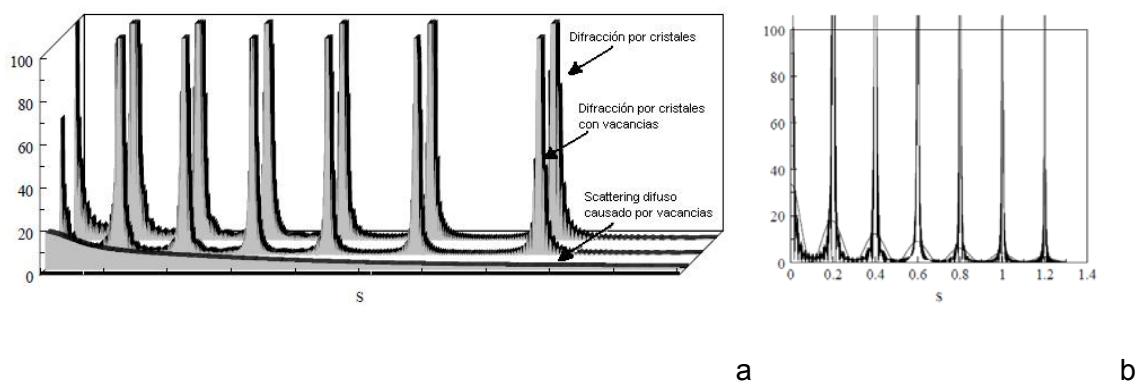


Fig. 1.1: Efecto de scattering difuso causado por vacancias separadas (a) o formando clusters (b) (Guinebretière, 2007)

### 1.2.2. Defectos Lineales: Dislocaciones

Otro factor que influye en los picos de difracción es la presencia de dislocaciones. Cuando un material es sometido a tensiones uniformes, se observa un acercamiento o separación entre las familias de planos involucrados que se traducen en variaciones de las posiciones de Bragg de los picos de difracción. Por ejemplo, cuando un material es sometido a algún proceso termomecánico luego del cual quedan tensiones residuales de primer (micro) y segundo tipo (meso), se puede determinar la intensidad de dichas tensiones a partir de las variaciones en las posiciones de los picos. Sin embargo, cuando las tensiones no son uniformes (meso y microscópicas), lo que se observa no es un corrimiento sino un ensanchamiento de los picos de difracción (Fig. 1.2). Este último caso, el de las tensiones residuales microscópicas, es el caso de las producidas por acumulación de dislocaciones, por lo que, luego de determinar la contribución de las mismas al ensanchamiento, podría aplicarse alguno de los modelos micromecánicos mencionados para estimar la densidad de dislocaciones presentes en un material.

El campo de tensiones generado alrededor de una dislocación de borde viene dado por:

$$\sigma_{xx} = \frac{-Gb}{2\pi(1-v)} \sum_{n=-N}^N \frac{y_n(3x^2 + y_n^2)}{(x^2 + y_n^2)^2} \quad (1.1)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{Gb}{2\pi(1-v)} \sum_{n=-N}^N \frac{y_n(x^2 - y_n^2)}{(x^2 + y_n^2)^2} \quad (1.2)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{Gb}{2\pi(1-v)} \sum_{n=-N}^N \frac{x(x^2 - y_n^2)}{(x^2 + y_n^2)^2} \quad (1.3)$$

$$\sigma_{zz} = -v(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad (1.4)$$

donde  $y_n = y - Nd$ , con  $d$  representando la separación entre dislocaciones,  $G$  es el módulo de corte,  $b$  el vector de Burgers,  $v$  el coeficiente de Poisson y  $N$  el N° de dislocaciones. En la Fig. 1.3 se muestra que el campo elástico de una dislocación es de largo alcance, pero que a medida que se suman dislocaciones al arreglo se produce un efecto de apantallamiento que reduce el campo elástico y lo vuelve más local alrededor del arreglo. Esto indica entonces que el ensanchamiento causado por

dislocaciones será diferente dependiendo de qué tan compactos sean los arreglos que formen.

De acuerdo a W-A (Warren, 1952), la transformada de Fourier de la intensidad difractada por las microdeformaciones se expresa como:

$$A_{Disl}(L) = e^{-2\pi^2 g^2 L^2 \langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle} \quad (1.5)$$

donde  $\mathbf{g}$  es el vector difracción,  $L$  es una distancia en el espacio de Fourier y  $\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle$  es el valor medio del cuadrado de la microdeformación. La expresión de esta microdeformación se presenta más adelante.

CRYSTAL LATTICE DIFFRACTION LINE

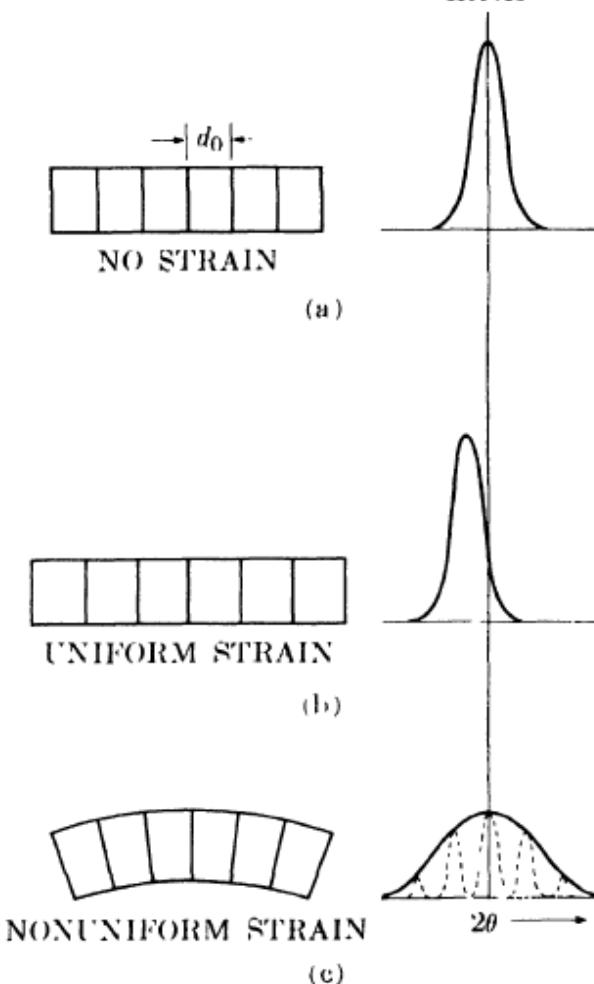


Fig. 1.2: Efecto de la deformación de la red en los picos de difracción (Cullity, 1956)

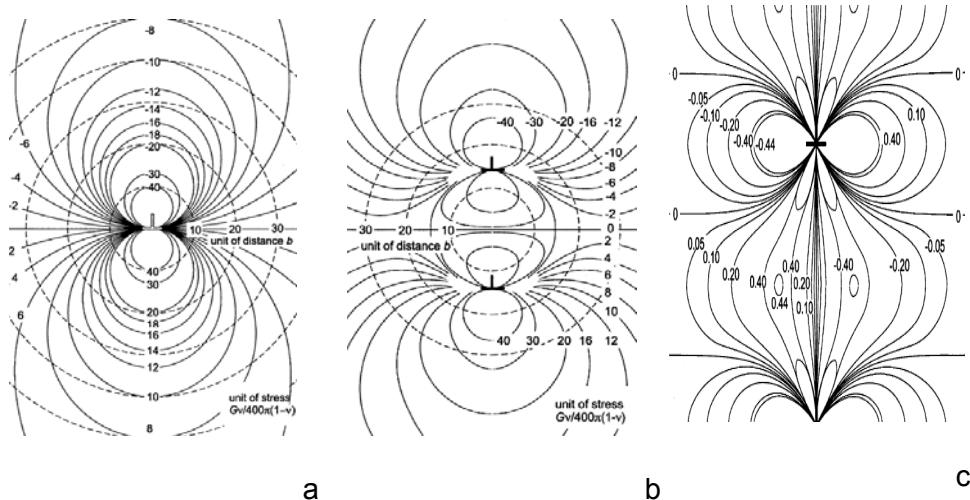


Fig. 1.3: Campo elástico generado por 1 (a), 2 (b) y un número infinito de dislocaciones de borde (c) (Hull, 2001; Li, 1960, 1963)

### 1.2.3. Defectos Planares: Maclas y Fallas de Apilamiento

Distinta es la contribución de las maclas y fallas de apilamiento al patrón de difracción, cambiando la forma y la posición del máximo de los picos. Dependiendo de la tasa de fallas de apilamiento será la forma en que resulten afectados los picos: si la tasa varía entre 5 y 20% se observará no sólo un corrimiento del pico sino un ensanchamiento (Guinebretière, 1970). Cuando no hay una gran cantidad de maclas, la forma del pico es similar a una función Lorentziana, pero en realidad depende de la simetría de los cristales (Wilson, 1962). En los modelos que se detallan a continuación, la determinación de la densidad de fallas de apilamiento se efectúa de forma diferente ya que en uno de ellos se toma en cuenta solamente el ensanchamiento que causan mientras que en el otro se considera también el corrimiento de picos.

### 1.2.4. Defectos Volumétricos: Dominios de Difracción

Al igual que los defectos puntuales y lineales mencionados, los tamaños de dominios en un policristal son de vital importancia para la determinación de sus propiedades mecánicas, ya que una disminución en los tamaños se traduce en un aumento de la dureza y de la tensión de fluencia (Cullity, 1956). Son el único tipo de

defectos que afectan exclusivamente el ancho de los picos de difracción y no su posición.

Existen distintas formas de caracterizar el ensanchamiento de los picos, según el modo en que se midan: el *FWHM* o ancho a la mitad de la altura (Full Width at Half Maximum) y el *breadth* o ancho integral (ancho que tendría un rectángulo equivalente de igual área y altura máxima que el pico en estudio). A continuación se presenta la definición de cada uno de estos parámetros (Ribárik, 2008):

$$FWHM(I(s)) = s_2 - s_1, s_1 < s_2 \text{ y } I(s_1) = I(s_2) = \frac{I_{\max}}{2} \quad (1.6)$$

$$Breadth(I(s)) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I(s) ds}{I_{\max}} \quad (1.7)$$

En estas ecuaciones  $I$  es la intensidad,  $I_{\max}$  la Intensidad máxima y  $s_1$  y  $s_2$  las abcisas de los dos puntos cuyas intensidad es la mitad de  $I_{\max}$

En el caso de tener un cristal plano infinito con un ancho de  $N$  átomos, la intensidad de difracción se expresa como (Warren, 1969; Ribárik, 2008):

$$I(s) \approx \frac{\text{Sen}^2(Nx)}{\text{Sen}^2(x)} \quad (1.8)$$

con  $x=\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{a}$ , donde  $\mathbf{G}=\mathbf{g}+\Delta\mathbf{g}$ , con  $\mathbf{g}$  representando el vector difracción,  $\Delta\mathbf{g}$  es un vector pequeño asociado al ancho de la difracción y  $\mathbf{a}$  es un vector perpendicular a la superficie del cristal;  $s=K-K_B$ , donde  $K = \frac{2\text{Sen}(\theta)}{\lambda}$  es la variable en el espacio recíproco y  $K_B$  es evaluada para el ángulo  $2\theta_B$  donde se cumple la condición de Bragg. Para valores de  $N$  muy grandes, la función anterior puede aproximarse por la función:

$$I(s) \approx N^2 \frac{\text{Sen}^2(Nx)}{(Nx)^2} \quad (1.9)$$

a partir de la cual pueden calcularse fácilmente los valores de *FWHM* y  $\beta$  en función de  $D_{G,a}=N.a.\cos(G,a)$ , la proyección del ancho del cristal en la dirección del vector difracción (Ribárik, 2008):

$$FWHM = \frac{0.9}{D_{G,a}} \quad (1.10)$$

## Capítulo 1: Difracción de Rayos X

$$Breadth = \frac{1}{D_{G,a}} \quad (1.11)$$

Haciendo el cálculo para la dirección [h00], las ecuaciones anteriores permiten calcular dos parámetros diferentes relacionados con el tamaño de dominios de difracción:

$$FWHM_{tam} = \frac{0.9}{D} \quad (1.12)$$

$$Breadth_{tam} = \frac{1}{d} \quad (1.13)$$

Existe otro parámetro relacionado con el tamaño promedio de dominios de difracción que se obtiene a partir de la pendiente inicial de la transformada de Fourier de la intensidad (Warren, 1952):

$$\frac{-A_S(0)}{L_0} = \frac{d}{dL} A_S(L)|_{L=0} \quad (1.14)$$

La relación entre los tres parámetros usados para definir tamaños de dominios es  $D \geq d \geq L_0$  (Langford, 1978).

Para cristales esféricos (Langford, 1978):

$$\langle x \rangle_{vol} = \frac{\sum_i V_i d_i}{\sum_i V_i} = \frac{4}{3} d \quad (1.15)$$

$$\langle x \rangle_{área} = \frac{\sum_i A_i d_i}{\sum_i A_i} = \frac{3}{2} L_0 \quad (1.16)$$

donde  $\langle x \rangle_{vol}$  y  $\langle x \rangle_{área}$  son los promedios en volumen y en área de los tamaños de dominios de difracción.

### 1.3. Modelos Microestructurales

Los métodos comúnmente usados para la obtención de información microestructural a partir de patrones de difracción de rayos X varían según qué características del patrón se usan en dicho análisis. Existen métodos que utilizan la transformada de Fourier de cada uno de los picos o del patrón completo, así como también otros métodos extraen información microestructural a partir del ensanchamiento de los picos de difracción. Todos los modelos consideran la

contribución de tamaños de dominios, densidad de dislocaciones y fallas de apilamiento, además de una contribución experimental del instrumento utilizado que debe tomarse en cuenta en los cálculos (Ec. 1.17;  $h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller del plano difractante).

$$I^{hkl} = I_{tamaño}^{hkl} * I_{dislocaciones}^{hkl} * I_{maclas}^{hkl} * I_{instrumental}^{hkl} \quad (1.17)$$

### 1.3.1. Método de Williamson-Hall Modificado

Uno de los primeros métodos de esta categoría, y el más usado entre ellos en la actualidad para un análisis cualitativo, es el de Williamson-Hall (1953). Este método considera que las características de la microestructura que varían luego de un proceso de deformación (como el tamaño de los cristales, la densidad de dislocaciones y de fallas de apilamiento) causan un ensanchamiento de los picos de difracción que es diferente para cada uno de ellos, lo que hace posible separar la contribución de cada una de estas variables al ensanchamiento para luego obtener así un valor promedio estimativo de cada una de ellas. El tamaño de los cristales, por ejemplo, es inversamente proporcional al ensanchamiento generado y no depende del orden de difracción, mientras que la presencia de dislocaciones u otras fuentes de microdeformaciones sí depende de  $h$ ,  $k$  y  $l$  pero de manera diferente a la presencia de fallas de apilamiento, lo que hace posible separar todas las contribuciones. La ecuación general de Williamson-Hall tiene la siguiente forma:

$$Breadth = 2\xi T g(\theta) + \frac{\lambda}{t} \cos(\theta) \quad (1.18)$$

donde  $\xi$  es la microdeformación,  $\lambda$  la longitud de onda y  $t$  el tamaño promedio de dominios de difracción.

Con el correr de los años se han efectuado varias modificaciones a esta ecuación: se introdujo la contribución de fallas de apilamiento (Warren, 1959), se establecieron varias funciones relacionando las microdeformaciones con la densidad de dislocaciones presentes en el material y se introdujeron los denominados “Factores de Contraste”. Con todas estas correcciones y modificaciones, el modelo de W-H Modificado (Ungár, 2001) queda representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Breadth Cos}(\theta)}{\lambda} - \beta W_{hkl} = \frac{1}{d} + \left(\frac{\pi M^2 b^2}{2}\right) \rho^{1/2} C_{Av,hkl} \left(\frac{2\text{Sen}(\theta)}{\lambda}\right)^2 \quad (1.19)$$

Aquí  $b$  es el vector de Burgers,  $\rho$  y  $\beta$  son la densidad de dislocaciones por unidad de área y de macetas por unidad de longitud respectivamente,  $M$  está relacionado con el parámetro de arreglo de dislocaciones,  $C_{Av,hkl}$  son los factores de contraste promedio y  $W_{hkl}$  las constantes de Warren.

En las primeras versiones que relacionaban las microdeformaciones con la densidad de dislocaciones se suponía que la dependencia en la ecuación de W-H era lineal en  $K\sqrt{C_{Av}}$  ( $K=2\text{Sen}(\theta)/\lambda$ ), mientras que estudios posteriores demostraron un mejor ajuste por una función lineal en  $K^2 C_{Av}$ ; esta última expresión es consistente con las proposiciones del modelo de deformación de Wilkens (1969, 1976), donde la función relacionada con las microdeformaciones depende de potencias de  $K^2 C_{Av}$ , por lo que para materiales en los cuales se supone que se cumple el modelo de Wilkens es conveniente usar esta dependencia.

Otro parámetro que hace su aparición en el Método de Williamson-Hall Modificado es  $C_{Av}$ , que hace referencia a los *factores de contraste* promedio del material. Estos factores son introducidos debido a que la “visibilidad” de las dislocaciones que se generan en un material depende de la dirección en la que ocurre la difracción debido a que una dislocación genera una variación en la distancia interplanar que sólo será detectada si la herramienta de estudio analiza justamente variaciones de distancia en esa misma dirección. Por ejemplo, una dislocación de borde genera una variación en la distancia interplanar en la dirección del vector de Burgers, por lo que sólo será detectada, por ejemplo, haciendo un análisis de difracción de rayos X sobre la superficie perpendicular a este vector. Esta situación hace que el ensanchamiento de los picos de difracción no sea una función monótona de la longitud del vector difracción o su cuadrado, sino que tenga otro tipo de dependencia en  $h$ ,  $k$  y  $l$ . Esta situación es denominada “ensanchamiento anisótropo por deformación” (“anisotropic strain broadening”), y puede introducirse en los modelos micromecánicos a través de los llamados factores de contraste  $C$ . Estos factores dependen de las constantes elásticas del material y de la orientación relativa entre tres vectores: el vector difracción, el vector de Burgers y el de línea de la dislocación. En materiales

policristalinos puede usarse un factor de contraste promedio, que para materiales con estructura cúbica viene dado por (Ungár, 1999a):

$$C_{Av,hkl} = C_{h00}(1 - qH^2) \quad (1.20)$$

$$H^2 = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (1.21)$$

Stokes y Wilson ya habían presentado una expresión similar para el desplazamiento de átomos en cristales cúbicos elásticamente anisotrópicos (Stokes, 1942). Ungár y Tichy han desarrollado también la expresión para los factores de contraste correspondientes a estructuras hexagonales y ortorrómbicas (Ungár, 1999a). En principio parece que el factor de contraste de dislocaciones de borde depende únicamente del ángulo determinado por el vector de línea de la dislocación y el vector de Burgers, mientras que las de hélice y la combinación de ambas depende además de las constantes elásticas del material, a través del coeficiente de Poisson (Guinebretière, 2007).

Los parámetros  $C_{h00}$  y  $q$  presentes en Ec. 1.20 dependen tanto de las constantes elásticas del material como del carácter de las dislocaciones, tomando valores extremos para dislocaciones de hélice o de borde. En un trabajo de Ungár *et al.* (1999) se presentan los valores extremos para dislocaciones en materiales con estructura FCC o BCC, mientras que en Dragomir *et al.* (2002) se detallan los valores correspondientes a los sistemas de deslizamiento observados en estructura hexagonal.

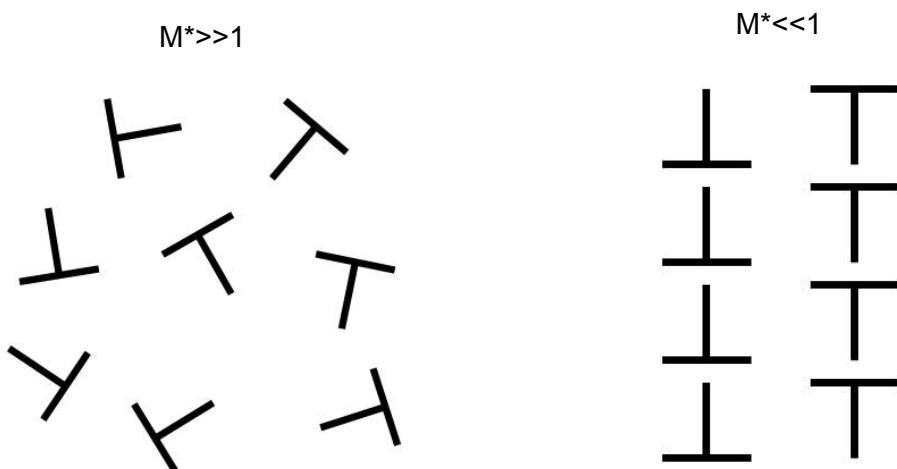


Fig. 1.4: Representación esquemática de la relación entre los arreglos de dislocaciones y el valor de  $M^*$ .

Otro factor que aparece en la Ec. (1.19) es  $M$ , relacionado con el “parámetro de arreglo de dislocaciones” o “parámetro de compacidad”  $M^*$  (Wilkens, 1970). El valor de este parámetro se relaciona con la densidad de dislocaciones y con el radio de corte  $R_e^*$  (ver sección siguiente) según:

$$M^* = R_e^* \sqrt{\rho} \quad (1.22)$$

El grado de compacidad de las dislocaciones vendrá dado por el rango de valores de  $M^*$  (Fig. 1.4):

- Si  $M^* \ll 1$ , las dislocaciones están formando arreglos compactos
- Si  $M^* \gg 1$ , las dislocaciones están distribuidas de forma uniforme.

El análisis de la compacidad de las dislocaciones es posible gracias a que el campo elástico generado por ellas en la red cristalina es diferente de acuerdo a cómo están distribuidas. Si forman arreglos compactos se produce un efecto de “apantallamiento” de campos elásticos con respecto al campo generado por cada dislocación por separado, disminuyendo así el radio de corte por ser menor el radio alrededor del arreglo que resulta afectado por este campo.

El último término que queda por detallar es el correspondiente al ensanchamiento causado por las fallas de apilamiento. B. Warren (1959) propuso que el ensanchamiento causado por las maclas es diferente para cada familia de planos, por lo que presenta una dependencia en  $h$ ,  $k$  y  $l$ , pero debido a que esta dependencia es diferente a la correspondiente a la densidad de dislocaciones se podría determinar por separado. Para este cálculo, Warren determinó ciertas constantes para cada familia de planos que multiplicadas por la densidad lineal de defectos planares determinan el ensanchamiento causado por este defecto.

Lo único que queda por mencionar de este tema, pero que no es de menor importancia, es la determinación de la contribución instrumental al ensanchamiento. Si se considera que los picos de difracción siguen una función de Voigt o de pseudo-Voigt, los anchos (tanto *Breadth* como FWHM) de las componentes Gaussiana y Lorentziana vienen expresados por las siguientes ecuaciones (Thompson, 1987; Caglioti, 1958), donde U, V, W, X, Y y Z son constantes:

$$Breadth_G^2 = U T g^2(\theta) + V T g(\theta) + W \quad (1.23)$$

$$Breadth_L = \frac{X}{\cos(\theta)} + Y T g(\theta) + Z \quad (1.24)$$

Para determinar el ensanchamiento puramente debido a la microestructura del material se debe restar el ancho generado por el instrumento de medición. Para esto, es conveniente medir los patrones de difracción correspondientes a una muestra que no presente microtensiones y con dominios lo suficientemente grandes como para que su contribución al ensanchamiento sea despreciable, con lo cual el ancho de los picos medidos para dicha muestra sería puramente debido al instrumento. Generalmente se utilizan muestras de Si compactado o polvo de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) para tal fin. Si los patrones de difracción obtenidos en un dado equipo tienen forma principalmente Gaussiana o Lorentziana, puede considerarse solamente el ensanchamiento de la componente correspondiente al hacer la diferencia. El cálculo de dicha diferencia es diferente para cada función:

$$Breadth_{G,\text{total}}^2 = Breadth_{G,\text{muestra}}^2 + Breadth_{G,\text{instrum}}^2 \quad (1.25)$$

$$Breadth_{L,\text{total}} = Breadth_{L,\text{muestra}} + Breadth_{L,\text{instrum}} \quad (1.26)$$

$$Breadth_{G,\text{muestra}} = \sqrt{Breadth_{G,\text{total}}^2 - Breadth_{G,\text{instrum}}^2} \quad (1.27)$$

$$Breadth_{L,\text{muestra}} = Breadth_{L,\text{total}} - Breadth_{L,\text{instrum}} \quad (1.28)$$

### 1.3.2. Convolutional Multiple Whole Profile – CMWP

El método a desarrollarse en esta sección se caracteriza por trabajar con las transformadas de Fourier de las funciones que describen la contribución de la microestructura a la intensidad difractada, de modo de tener que efectuar sólo una multiplicación de cada una de estas funciones en lugar de una convolución para luego calcular la transformada de Fourier de la función final (Ribárik, 2008). El software

## Capítulo 1: Difracción de Rayos X

desarrollado por Gábor Ribárik para esta aplicación es libre y puede encontrarse en <http://csendes.elte.hu/cmwp/>. Este software, que trabaja solamente en un ambiente Unix, permite analizar materiales de estructura cúbica, ortorrómbica o hexagonal, utilizando el patrón total y sin necesidad de separar los picos. A diferencia de otros métodos de ajuste de patrones de difracción como “FullProf”, en este método no se modelan la posición e intensidad de los picos dando las posiciones de los átomos sino que ambos son parámetros de ajuste en el software.

Para determinar la contribución de tamaños de dominios al perfil de difracción debe conocerse primero la distribución de tamaños y formas de cristales (Ribárik, 2008); una de las distribuciones más comunes en la naturaleza es la distribución Lognormal (Aitchison, 1969):

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln(x)-m)^2}{2\sigma^2}} \quad (1.29)$$

donde  $m$  y  $\sigma^2$  serían la media y la varianza de la función Lognormal. Si en principio se hiciera la suposición de que tanto la distribución de tamaños como de forma de dominios son arbitrarias, puede trabajarse del siguiente modo (Bertaut, 1949; Guinier, 1963):

- Los cristales se dividen en columnas de altura  $M_i$  paralelas al vector difracción  $\mathbf{g}$
- El perfil de difracción determinado por los tamaños de dominios se obtiene calculando una suma pesada en volumen de los perfiles de intensidad normalizados por las intensidades integrales correspondientes a cada columna.

De esta forma, el perfil determinado por los tamaños de dominios quedaría:

$$I(s) \sim \int_0^{\infty} \frac{\text{Sen}^2(M\pi s)}{M(\pi s)^2} g(M) dM \quad (1.30)$$

donde la función  $g(M)dM$  depende de la distribución de tamaños de dominios. En el caso de tener dominios esféricos y con distribución lognormal, la ecuación anterior queda:

$$I_{\text{tamaño}}(s) \sim \int_0^{\infty} M \frac{\text{Sen}^2(M\pi s)}{(\pi s)^2} \text{erfc}\left[\frac{\log(M/m)}{\sqrt{2}\sigma}\right] dM \quad (1.31)$$

Como se mencionó al inicio de esta sección, el método desarrollado por Ribárik, Ungár *et al.* trabaja primero en el espacio de Fourier para luego transformar el resultado final al espacio real, por lo que se debe calcular la transformada de Fourier de la intensidad de difracción debida los tamaños de dominios (Ribárik, 2001, 2008). Haciendo ese cálculo, se obtiene:

$$A_{tamaño}(L) = \frac{m^3 e^{(\frac{9}{4}(\sqrt{2}\sigma)^2)}}{3} \operatorname{erfc}\left[\frac{\operatorname{Log}(\frac{|L|}{m})}{\sqrt{2}\sigma} - \frac{3}{2}\sqrt{2}\sigma\right] - \frac{m^2 e^{(\sqrt{2}\sigma)^2}}{2} |L| \operatorname{erfc}\left[\frac{\operatorname{Log}(\frac{|L|}{m})}{\sqrt{2}\sigma} - \sqrt{2}\sigma\right] + \frac{|L|^3}{6} \operatorname{erfc}\left[\frac{\operatorname{Log}(\frac{|L|}{m})}{\sqrt{2}\sigma}\right] \quad (1.32)$$

El valor máximo de esta función viene dado por  $A_0(L)$  y gracias a esta función pueden calcularse los parámetros de tamaños de dominios  $L_0$  y  $d$ :

$$A_{tamaño}(0) = \frac{2m^3 e^{(\frac{9}{4}(\sqrt{2}\sigma)^2)}}{3} \quad (1.33)$$

$$L_0 = \frac{-A_S(0)}{\frac{d}{dL} A_S(L)|_{L=0}} = \frac{2}{3} m e^{(\frac{5}{4}(\sqrt{2}\sigma)^2)} \quad (1.34)$$

$$d = \frac{1}{\beta} = \frac{I_{tamaño}(s)}{\int_{-\infty}^{\infty} I_{tamaño}(s) ds} = \frac{3}{4} m e^{(\frac{7}{2}(\sqrt{2}\sigma)^2)} \quad (1.35)$$

De acuerdo a estas ecuaciones, los tamaños de dominios promediados en volumen y en área resultarían:

$$\langle x \rangle_{vol} = m e^{(\frac{7}{2}(\sqrt{2}\sigma)^2)} \quad (1.36)$$

$$\langle x \rangle_{área} = m e^{(\frac{5}{2}(\sqrt{2}\sigma)^2)} \quad (1.37)$$

Estas expresiones equivalen a las presentadas por Hinds (1982) y Langford (2000).

En caso de que los cristales no sean esféricos sino elipsoidales (con distribución lognormal de tamaños), el parámetro  $m$  será dependiente de  $h$ ,  $k$  y  $l$  y de la excentricidad de las elipses.

La presencia de dislocaciones en un material también afecta la forma del patrón de difracción ya que, bajo la influencia de tensiones, los átomos del cristal se mueven con

## Capítulo 1: Difracción de Rayos X

respecto a su posición de equilibrio, por lo que la condición de difracción ya no sólo se cumple en las posiciones ideales en la red recíproca sino en un volumen en su proximidad. Según los cálculos de W-A (Warren, 1952), la contribución de la microdeformación en el espacio de Fourier está dada por:

$$A_{\text{deformación}}(L) = e^{(-2\pi^2 g^2 L^2 \langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle)} \quad (1.38)$$

donde  $g$  es el valor absoluto del vector difracción y  $\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle$  es la deformación cuadrática media.

La definición de este coeficiente de Fourier para el perfil relacionado con la microdeformación va a depender del tipo de distribución que tendrán las dislocaciones en el material. Si se supone que las dislocaciones están distribuidas en forma totalmente aleatoria, la función correspondiente sería (Krivoglaz, 1963):

$$\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^2 \pi \rho C \log\left(\frac{D}{L}\right) \quad (1.39)$$

donde  $b$  es el módulo del vector de Burgers,  $\rho$  la densidad de dislocaciones,  $C$  es el Factor de Contraste (descripto en la sección anterior) y  $D$  es el tamaño promedio del cristal. Esta ecuación permite calcular la microdeformación presente en el material para valores de  $L$  pequeños, pero diverge cuando  $D$  tiende a infinito, además que la transformada de Fourier derivada de ella diverge para  $L$  tendiendo a infinito. Una solución a este problema fue propuesta por Wilkens (1970), haciendo la suposición de que la distribución de dislocaciones en el material no sería totalmente al azar sino que sería “restringidamente-al azar” (“restrictedly-random”), es decir, que el material puede dividirse en distintas regiones de radio  $R_e^*$  dentro de las cuales habría dislocaciones de hélice paralelas distribuidas al azar y con densidad  $\rho$ . Se demostró posteriormente que el perfil de difracción de este modelo también es válido para dislocaciones de borde y mixtas (Kamminga, 2000). Al parámetro  $R_e^*$  se lo denomina “radio de corte” del campo de dislocaciones, y las dislocaciones dentro de cada región de radio  $R_e^*$  no pueden interactuar con aquellas pertenecientes a otras regiones. Bajo estas suposiciones, la microdeformación promedio puede expresarse como:

$$\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^2 \pi \rho C f\left(\frac{L}{R_e^*}\right), \quad (1.40)$$

donde  $f$  es la función de la deformación, llamada también función de Wilkens. Esta función también contiene un término logarítmico pero éste ya no diverge gracias a la introducción del parámetro  $R_e^*$ . Al usar esta ecuación en el cálculo del coeficiente de Fourier correspondiente a la microdeformación, se obtiene:

$$A_{deformación}(L) = e^{[-\frac{\pi b^2}{2}(g^2 C)\rho L^2 f(\frac{L}{R_e^*})]} \quad (1.41)$$

Finalmente, se presenta la contribución de las fallas de apilamiento al patrón de difracción. La intensidad de difracción debida a la presencia de dichas fallas puede expresarse de acuerdo a la siguiente ecuación (Ribárik, 2008; Balogh, 2006), donde  $p_i^{hkl}$  son coeficientes dependientes de  $h$ ,  $k$  y  $l$ :

$$I_{twins}(s) = p_0^{hkl} \delta_s + \frac{p_1^{hkl}}{1 + (\frac{s - s_1^{hkl}}{w_1^{hkl}})^2} + \frac{p_2^{hkl}}{1 + (\frac{s - s_2^{hkl}}{w_2^{hkl}})^2} + \frac{p_3^{hkl}}{1 + (\frac{s - s_3^{hkl}}{w_3^{hkl}})^2} \quad (1.42)$$

El primer término de la ecuación es una delta de Dirac, y el resto corresponden a una función Lorentziana con corrimientos ( $w_i^{hkl}$ ) y ensanchamientos ( $s_i^{hkl}$ ). La forma de cada uno de estos términos es un polinomio de 5<sup>to</sup> orden en  $\alpha$ : probabilidad de tener una falla de apilamiento (Ribárik, 2008). La transformada de Fourier de esta función sería:

$$\begin{aligned} \Re A_{twins}(L) &= p_0^{hkl} + p_1^{hkl} \cos(2\pi s_1^{hkl} L) e^{-\pi w_1^{hkl} L} \\ &+ p_2^{hkl} \cos(2\pi s_2^{hkl} L) e^{-\pi w_2^{hkl} L} + p_3^{hkl} \cos(2\pi s_3^{hkl} L) e^{-\pi w_3^{hkl} L} \end{aligned} \quad (1.43)$$

$$\begin{aligned} \Im A_{twins}(L) &= p_1^{hkl} \sin(2\pi s_1^{hkl} L) e^{-\pi w_1^{hkl} L} \\ &+ p_2^{hkl} \sin(2\pi s_2^{hkl} L) e^{-\pi w_2^{hkl} L} + p_3^{hkl} \sin(2\pi s_3^{hkl} L) e^{-\pi w_3^{hkl} L} \end{aligned} \quad (1.44)$$

Debido a que esta función tiene tanto componente real como imaginaria, la función de intensidad debida a fallas de apilamiento es asimétrica.

Por último, se menciona que la contribución instrumental a los patrones de difracción se determina de modo diferente con respecto al cálculo detallado en W-H, ya que en esta técnica se considera la forma total de los picos de la muestra patrón y no solamente su ancho. El software de la técnica requiere que cada pico de la muestra

patrón se exprese en un archivo de dos columnas, donde la primera no contiene los ángulos de Bragg sino las diferencias en  $K$ , la unidad del espacio recíproco, con respecto al centro del pico de difracción, y en la segunda columna se presentan las intensidades normalizadas.

## 1.4. Instrumentación

En esta sección se describirán los distintos instrumentos de difracción disponibles. Si bien los métodos enunciados hasta el momento pueden aplicarse a mediciones realizadas en cualquiera de los siguientes instrumentos, sus diferentes características (longitud de onda, ancho del haz, etc.) determinarán con qué resolución se podrá determinar cada tipo de defectos presentes en el material.

### 1.4.1. Difractómetros de Laboratorio

En la Fig. 1.5 se muestra una representación esquemática de los componentes de un difractómetro de laboratorio; los rayos X emitidos por la fuente (generalmente de Cu, Mo, etc.) pasan por una serie de rendijas (Soller slits y de divergencia) para luego llegar a la muestra siendo casi paralelos y con un dado ancho de haz, y luego de ser difractados pasan por otras rendijas y por un monocromador (generalmente de Ge o de grafito) antes de llegar al detector. La profundidad de penetración de los rayos X en un material depende tanto del material como de la longitud de onda de la radiación, pero en general es de varios micrones.

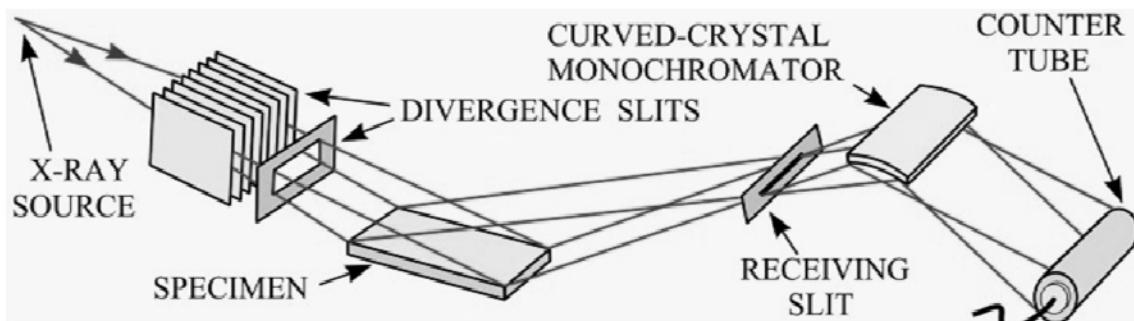


Fig. 1.5: Esquema de componentes de un difractómetro de laboratorio convencional.

### 1.4.2. Radiación Sincrotrón

La radiación sincrotrón está en uso desde hace más de 60 años, pero ha entrado en auge en estas últimas décadas. Este tipo de radiación está generada por partículas cargadas en movimiento (Guinebretière, 2007), que súbitamente desaceleradas y aceleradas emiten “radiación de frenado” (Bremsstrahlung), conocida como radiación “sincrotrón” (Schwinger, 1949). La potencia irradiada por una partícula que se mueve siguiendo una trayectoria circular se expresa según Ec. 1.45, donde “e” es la carga de la partícula,  $\beta$  es  $v/c$ , donde  $v$  es la velocidad de la partícula y  $c$  la de la luz,  $\gamma$  es la aceleración y  $E$  la energía de la partícula.

$$p = \frac{2}{3} \frac{e^2 c \beta^4 \gamma^2}{\rho^2} \quad (1.45)$$

$$\gamma = \frac{E}{mc^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (1.46)$$

$$\rho = \frac{myc}{e\beta} \quad (1.47)$$

De acuerdo a estas ecuaciones, la radiación emitida por las partículas será mayor mientras más cercana sea su velocidad a la de la luz y mientras más pequeñas sean; por este motivo es conveniente trabajar con electrones o positrones en lugar de con protones. Cuando una partícula se mueve a bajas velocidades, la radiación es emitida en todas direcciones, pero a velocidades cercanas a la de la luz la radiación resulta colimada en un cono de apertura  $\psi=1/\gamma$ , por lo que se forma un haz de baja divergencia angular y gran intensidad (Finger, 1989, 1994; Hasting, 1984).

Los instrumentos donde se genera radiación sincrotrón consisten en dos circuitos circulares: en uno de ellos (el más pequeño) se somete a las partículas a una aceleración previa y luego son inyectados al anillo más grande (Fig. 1.6). Los equipamientos existentes para producir radiación sincrotrón se clasifican en 3 categorías: 1<sup>ra</sup>, 2<sup>da</sup> y 3<sup>ra</sup> generación. Los de 1<sup>ra</sup> generación se utilizan solamente para estudiar las partículas cargadas en sí, mientras que las dos categorías restantes corresponden a los equipamientos que se usan para obtener rayos X para distintas aplicaciones. La radiación emitida por uno de estos equipos es “blanca”, por lo que en distintas estaciones a lo largo del anillo se ubican distintos laboratorios o “beamlines” donde la radiación puede monocromatizarse para ser usada para un fin determinado.

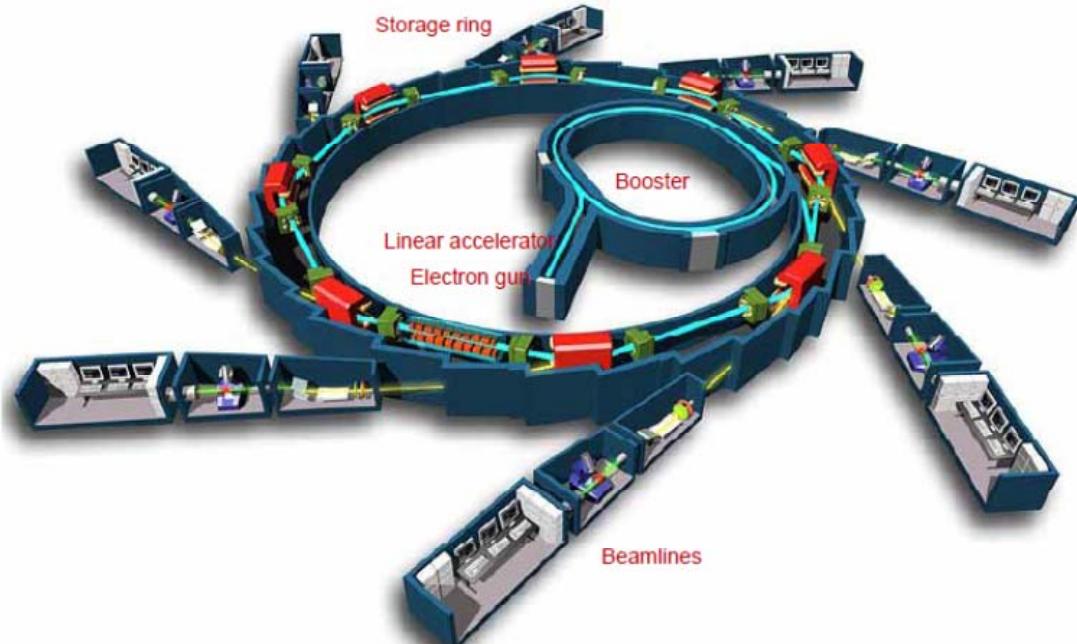


Fig. 1.6: Esquema de anillo de sincrotrón (L. Lin (2010))

Las características principales de un equipo de radiación sincrotrón son el flujo total, el flujo espectral, el brillo y lo que denominaremos “brillancia” (“brilliance” en inglés); esta última es la característica principal que se intenta aumentar en los equipos en construcción. A continuación se expresan las ecuaciones que determinan esas características, donde  $P$  es el número de fotones,  $s$  son segundos y  $bw$  es ancho de banda (“bandwidth”):

$$\text{Flujo Total} = \frac{P}{s} \quad (1.48)$$

$$\text{Flujo Espectral} = \frac{P}{s \text{ } 0.1\%bw} \quad (1.49)$$

$$\text{Brillo} = \frac{P}{s \text{ mrad}^2 \text{ } 0.1\%bw} \quad (1.50)$$

$$\text{Brillancia} = \frac{P}{s \text{ mrad}^2 \text{ mm}^2 \text{ } 0.1\%bw} \quad (1.51)$$

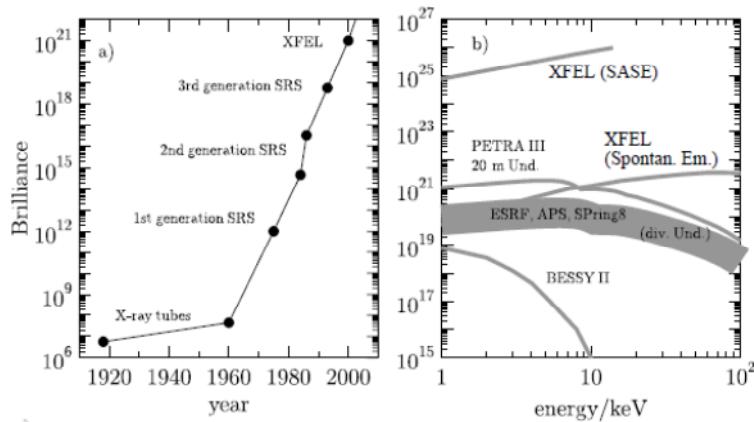
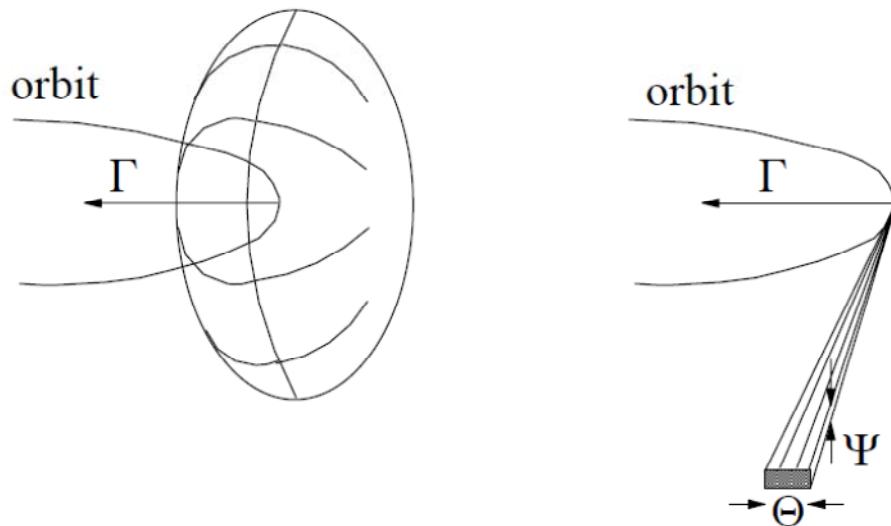


Fig. 1.7: Gráfica de “Brillanacias” características de varios instrumentos (<http://www.desy.de/>)

Dependiendo de las instalaciones de la estación de trabajo (“beamline”), y sobre todo de su energía, se puede trabajar con geometría de reflexión (como en un difractómetro convencional) o de transmisión, además de que en algunos casos se puede utilizar un portamuestras que mueva o gire la muestra en estudio; también pueden usarse detectores puntuales, lineales o de área.



$V \ll C$

$V \sim C$

Fig. 1.8: Esquema de la radiación generada por una partícula cargada moviéndose a velocidades pequeñas y cercanas a la de la luz, siendo este último caso correspondiente a la radiación sincrotrón (Guinebretière, 2007).

## Capítulo 1: Difracción de Rayos X

De acuerdo a lo que se observa en la Fig. 1.7, los equipos de radiación sincrotrón de 3<sup>ra</sup> generación son aproximadamente  $10^{12}$  veces más brillantes que los tubos de rayos X convencionales.

Una de las ventajas del uso de radiación sincrotrón para un estudio de difracción es que el haz es muy poco divergente. Tal como se observa en el esquema de la Fig. 1.8, una partícula cargada que se mueve siguiendo una trayectoria circular emite un campo electromagnético de forma toroidal a su alrededor con eje en la dirección radial a la trayectoria, mientras que al moverse a velocidades relativistas la radiación emitida forma un lóbulo tangencial a la trayectoria y de muy baja apertura angular (Guinebretière, 2007).

### 1.5. Resumen

Las características de la microestructura de un material afectan su patrón de difracción, y debido a que cada una de ellas contribuye en modo diferente a las variaciones de los patrones es posible separar sus contribuciones para luego estimar cuantitativamente la presencia de estos defectos en el material. Existen modelos que intentan realizar estas estimaciones a partir del ensanchamiento observado en los picos de difracción, mientras que otros consideran el ajuste completo de cada pico sin presuponer una forma funcional determinada. Debe considerarse que el instrumento de difracción utilizado para el experimento también contribuye a los patrones de difracción, por lo que debe separarse su contribución para obtener un análisis puramente microestructural.

El modelo de Williamson-Hall, con las modificaciones debidas a Ungár y Warren, representa una metodología rápida y de gran utilidad para la estimación cualitativa de las características microestructurales, mientras que el método CMWP es más confiable para un análisis cuantitativo.

## Capítulo 2: EBSD – Difracción de Electrones Retrodispersados.

La técnica de difracción de electrones retrodispersados (Electron BackScatter Diffraction – EBSD) es la única técnica que permite determinar orientaciones cristalinas locales y orientaciones relativas con una estadística aceptable. La técnica se basa en la obtención de patrones de difracción de electrones retrodispersados conocidos comúnmente como “patrones o figuras de Kikuchi” y en la indexación de los mismos para identificar la orientación cristalina punto a punto sobre la muestra.

En esta sección se describen los principios de la técnica, el arreglo experimental necesario para su utilización y las herramientas de software usuales para realizar un análisis de los datos resultantes.

### 2.1. Evolución de la Técnica

La primera referencia a los “patrones de Kikuchi” se remonta a 1928, cuando Kikuchi y Nishikawa mencionan la obtención de patrones de difracción de electrones retrodispersados utilizando microscopía electrónica de transmisión (Nishikawa, 1928; Schwartz, 2000) y colocando un film frente a la muestra. Lo que observaron en este film fue un conjunto de pares de líneas o “bandas” que indican qué plano cristalino está en condición de difracción, mientras que la disposición de las bandas observadas informa sobre la orientación de los cristales en la zona donde incide el haz. El primer patrón de difracción generado por electrones retrodispersados en microscopía de barrido fue observado por Alam, Pashley y Nicholson en 1954 (Alam, 1954) y en 1970 Venables *et al.* (1970) aplicaron la técnica para medir desorientaciones cristalinas usando un film y una cámara.

En 1982 Dingley *et al.* (1982) montaron una cámara ISIT en un microscopio electrónico de barrido para tomar los patrones de Kikuchi y crearon el primer software de determinación de orientaciones, estableciendo así el primer análisis utilizando cámaras y computadoras en conjunto. La detección automática de bandas en un patrón es complicada, ya que las mismas pueden presentar distintos grados de grises además de que algunas líneas pueden no ser continuas; por este motivo, en la década de los '90 Krieger-Lassen *et al.* (1992, 1998) implementaron la transformada de Hough (1962) para esta aplicación. En 1993, Adams *et al.* desarrollaron el primer sistema de

## Capítulo 2: EBSD – Difracción de Electrones Retrodispersados

EBSD completamente automatizado, que permite hacer lo que se conoce en la actualidad como OIM (Microscopía por Imágenes de Orientaciones) (Adams, 1993; Dingley, 2004). Casi en simultáneo, R. Schwarzer también estaba desarrollando su propio sistema automatizado de EBSD (1997).

En la última década se han presentado innumerables trabajos donde se ha aplicado esta técnica para diversos análisis microestructurales. Se han incorporado también otros instrumentos en los microscopios electrónicos de barrido que permiten complementar el análisis. Una de ellas es el uso de iones focalizados o FIB, que consiste en un emisor de iones Ga<sup>+</sup> los que al llegar a la muestra remueven capas muy delgadas de material. Combinado con un EBSD, este dispositivo permite realizar análisis de orientaciones de un material en 3D (Giannuzzi, 2005). También es posible contar con un detector de energía dispersada o EDS, para identificar la composición química local de un material, e incluso determinar la proporción de cada elemento en una dada superficie de barrido (Russ, 1984; Agarwal, 1991; Goldstein, 2003). Combinado con un EBSD constituyen una poderosa herramienta de estudio de estructuras cristalinas.

## 2.2. Principios de la Técnica

En la actualidad, se usan detectores de electrones retrodispersados tanto en microscopios electrónicos de transmisión como en los de barrido, lo que permite hacer un análisis de orientaciones en una dada región del material bajo estudio, y facilitando la reconstrucción de la microtextura del material y las relaciones de orientaciones relativas entre distintos elementos de la microestructura. La configuración en general es la misma que la propuesta por Dingley, pero se le suma el uso de espectrómetros de dispersión de energía (EDS) para la determinación de la composición química punto a punto además de la orientación cristalina (Dingley, 1992; Wright, 1993).

La producción de patrones de Kikuchi en un MEB se debe a las interacciones entre los electrones del haz primario y la muestra. Cuando un haz de electrones acelerado con una dada energía (~5-30 KeV en MEB y hasta 200 KeV en MET) es dirigido hacia una muestra de material a estudiar, ocurren colisiones elásticas e inelásticas entre sus átomos y los electrones incidentes (Goldstein, 2003), conservando o perdiendo su energía durante su recorrido y dispersándose así en muchas direcciones posibles (proceso comúnmente denominado “scattering difuso”) (Williams, 2009). Algunos de estos electrones viajarán hacia el interior de la muestra siguiendo prácticamente la

dirección original (principalmente aquellos que sufren colisiones inelásticas), perdiendo energía y quedando “atrapados” en el interior del material, mientras que otros seguirán viajando por la muestra hasta salir a la superficie. Aquellos que sean difractados elásticamente sufrirán un cambio en su trayectoria debido tanto a interacciones con los núcleos de los átomos (scattering de Rutherford) como con la nube electrónica deslocalizada (Prior, 1999). Es posible que algunos electrones sean difractados por planos cristalinos antes de salir a la superficie, por lo que llevan información de la orientación cristalina del material. Debido al “scattering difuso”, los electrones pueden llegar desde cualquier dirección a un dado plano en condición de Bragg, incluso desde ambos lados del plano, por lo que las trayectorias de todos los posibles electrones incidentes y difractados en condición de Bragg forman en todo el espacio dos conos, uno a cada lado del plano con un ángulo de semi-apertura muy pequeño ya que los ángulos de Bragg en esta situación son de unos pocos grados. Si se coloca un detector plano frente a la muestra (generalmente una pantalla de fósforo o un film electromagnético (Venables, 1973)), estos dos conos, correspondientes a la interferencia constructiva de electrones, interceptarán el detector formando dos ramas de hipérbola. Considerando como ya se mencionó, que el ángulo de Bragg de los electrones acelerados en decenas de KeV es del orden de los  $0.5^\circ$  aproximadamente, estas dos ramas de hipérbola se observarán en el detector como dos líneas paralelas que forman las denominadas “bandas de Kikuchi” (Nishikawa, 1928). De acuerdo a la orientación de los planos contenidos en el volumen de interacción analizado se tendrán un conjunto de bandas con una disposición particular (Fig. 2.1), formando “patrones de Kikuchi”.

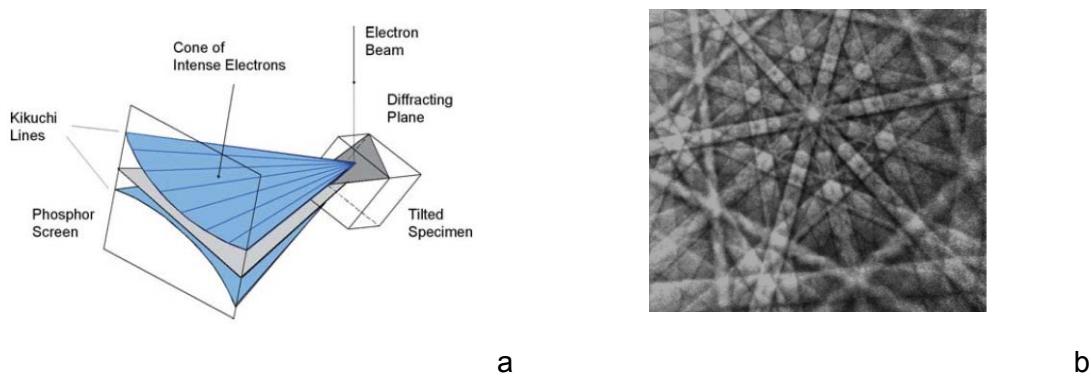


Fig. 2.1: (a) Formación de las bandas de Kikuchi a partir de los conos de difracción; (b) imagen de un patrón de líneas de Kikuchi correspondientes a Cadmio (Schwartz, 2000).

Finalmente, para construir mapas de orientación se examina el material punto a punto sobre un área de interés. La distancia entre dos puntos consecutivos es definida por el usuario y condiciona la resolución del mapa. Las imágenes de las figuras de Kikuchi obtenidas en cada punto son procesadas y comparadas con los datos provenientes de una base de datos cristalográficos correspondientes a la fase en estudio. Como resultado cada punto del mapa es indexado y se guarda la información correspondiente sobre posición, orientación y fase.

## 2.3. Instrumentación

Para la implementación de la técnica de EBSD se requiere un microscopio electrónico, que puede ser tanto de transmisión como de barrido. Si lo prioritario es obtener en una sola observación una cantidad de datos representativos de la muestra con una resolución espacial no menor a los 20 nm es conveniente el uso de un microscopio electrónico de barrido. En un MET, además de la menor área de inspección y la menor estadística obtenible, el mayor espesor de obtención de la señal puede impedir la indexación de los patrones de Kikuchi por superposición de los mismos. La configuración de los instrumentos para este tipo de microscopios se muestra en la Fig. 2.2. El sistema cuenta básicamente con un cañón emisor de electrones en la parte superior, que hace incidir el haz sobre una muestra inclinada a 70° con respecto a la horizontal, y una cámara CCD con pantalla de fósforo donde se detectan los patrones de Kikuchi. El ángulo de inclinación de la muestra es óptimo para obtener una señal intensa y un volumen de interacción poco profundo. Este volumen de interacción será mayor mientras más livianos sean los elementos de la muestra y más intenso sea el haz (mayor energía) pero como consecuencia también disminuirá la resolución espacial, por lo que deben considerarse las condiciones óptimas de análisis para cada material.

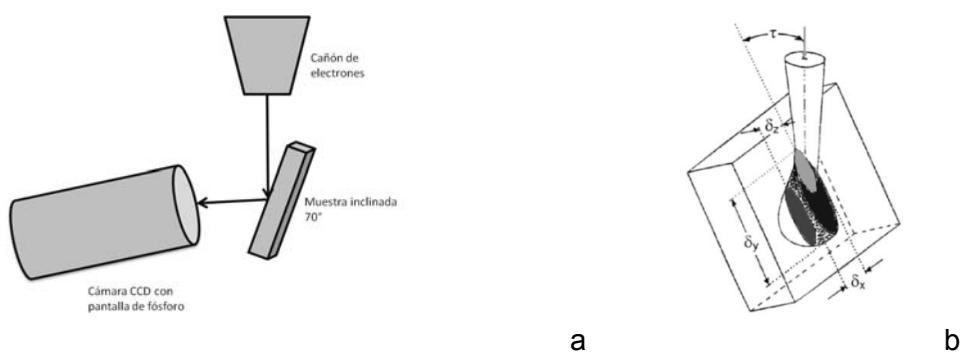


Fig. 2.2: (a) Diagrama esquemático de la disposición de los componentes de un sistema de EBSD en un MEB y (b) del volumen de interacción entre el haz de electrones y la muestra (Schwartz, 2000).

Una vez formadas las bandas de Kikuchi sobre la pantalla, el software de análisis se encargará de comparar los patrones obtenidos con aquellos correspondientes a la fase seleccionada de una base de datos cristalográficos.

El reconocimiento de líneas rectas no es una tarea simple para un software de análisis de imágenes. Si a eso le sumamos que las líneas pueden no tener intensidad constante o continuidad entonces es evidente que no resulta entonces suficiente usar las técnicas convencionales de filtrado de señales. Para resolver este problema se usa la transformada de Hough (1962) que resulta conveniente cuando se desea identificar líneas fragmentadas o muy ruidosas. Esta transformada es un caso especial de la transformada de Radon, la cual representa las líneas en forma paramétrica en coordenadas polares  $(r, \theta)$ , donde  $r$  es la distancia al origen de coordenadas y  $\theta$  es el ángulo de inclinación con respecto al eje x. De este modo, en el espacio de Radon cada punto de la recta va a parar a un solo punto de coordenadas  $(r, \theta)$ , cuyo valor corresponde a la intensidad de la línea, y todas las rectas dentro de una banda forman un régión más o menos puntual con forma de mariposa. El sistema de análisis de datos de EBSD compara estos puntos con aquellos construidos a partir de los datos de la base cristalográfica y determina entonces la orientación del pixel en cuestión. El usuario puede tomar decisiones sobre los parámetros de esta transformación, los que tendrán consecuencias sobre el tiempo y la calidad de la indexación.

Al comparar la información obtenida experimentalmente con la correspondiente a la base de datos, el software de análisis puede determinar la orientación cristalográfica de cada pixel analizado. De acuerdo a qué tan buena sea la correlación entre ambos datos, el sistema le asigna al pixel un *Confidence Index (CI)* o índice de confianza entre 0 y 1, donde 1 indicaría la máxima correspondencia y 0 se asignaría a los pixeles donde no hay patrones de Kikuchi o, si los hay, no pudieron ser identificados. Convencionalmente se considera que un estudio de EBSD en un metal es confiable si su *CI* promedio es mayor a 0.2. El sistema de análisis también asigna a cada pixel un índice de calidad de imagen o *Image Quality (IQ)*, mediante el cual califica la calidad con la que fue determinado el patrón de Kikuchi obtenido para dicho pixel. Los valores de este índice aumentan desde 0, siendo los valores pequeños aquellos asignados a pixeles donde el patrón de Kikuchi no tiene plena identificación con su correspondiente teórico, a 1 cuando la correspondencia es del 100%. En un principio este índice fue utilizado como herramienta para determinar y cuantificar la deformación presente en el material. Sin embargo, dado que es susceptible a diferentes parámetros experimentales tales como pulido o diferentes condiciones de cámara, se lo emplea

solo como una primera aproximación al problema de la deformación. En lo relativo a la determinación de bordes de grano sigue siendo un parámetro de gran utilidad ya que en los bordes de grano el volumen de interacción siempre incluirá información de dos orientaciones diferentes proveniente de los granos a ambos lados del borde que el software no logrará decodificar y por lo tanto caracterizará con un  $I/Q$  de 0. Ejemplos de mapas de  $IPF$  e  $I/Q$  se presentan en la Fig. 2.3.

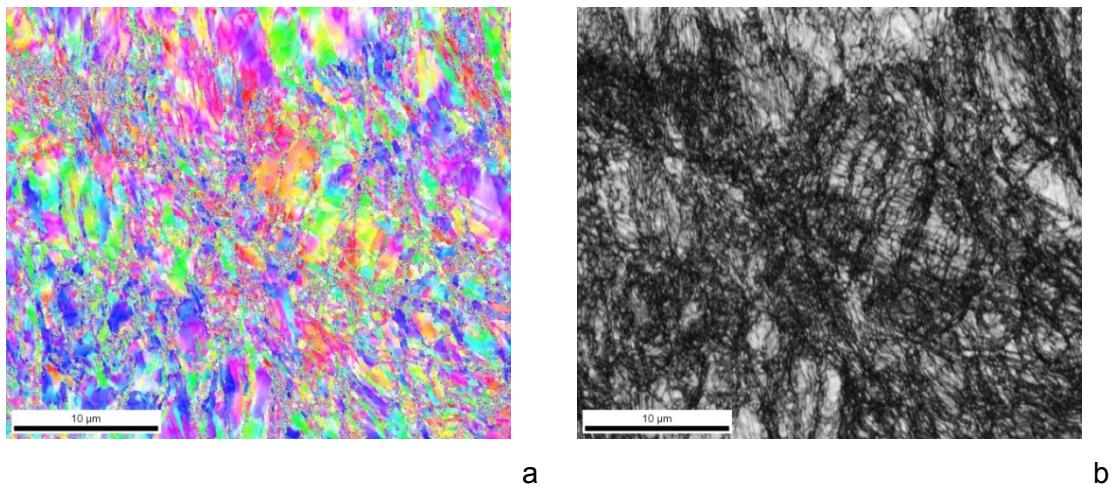


Fig. 2.3: Mapas de Figura de Polos Inversa (a) y de Calidad de Imagen (b) obtenidos para una muestra de acero F138 deformada en 4 ciclos de ECAE.

## 2.4. Defectos Microestructurales que Afectan la Difracción de Electrones Retrodispersados.

En esta sección se describirán las características de la microestructura de un material que pueden ser determinadas por EBSD y las herramientas que pueden aplicarse para analizarlas.

Tal como se mencionó en secciones anteriores, la técnica de EBSD permite la determinación de orientaciones cristalinas punto a punto sobre la superficie de un material. Por esto, la técnica es sumamente útil para la determinación de características microestructurales que puedan ser diferenciadas precisamente por su orientación cristalina. Un ejemplo son los dominios de difracción que corresponden a zonas del material con muy baja desorientación relativa: dado que el usuario es quien fija los niveles de desorientación a partir de los cuales se establecen bordes que distinguen dos zonas como pertenecientes a dominios diferentes es muy simple estudiar con esta técnica zonas recristalizadas por ejemplo y distinguirlas de zonas parcialmente o no recristalizadas.

Si el objetivo es determinar la densidad de dislocaciones presentes en un material, debe tenerse en cuenta que solamente podrán identificarse aquellas que estén formando arreglos lo suficientemente compactos como para formar bordes de desorientaciones; aquellas que estén distribuidas aleatoriamente, sin formar arreglos, no generarán una distorsión en la red cristalina por encima del umbral de detección de la técnica ( $\sim 0.5^\circ$ ), resultando “invisibles” para la misma (Fig. 2.4). A pesar de esto, el usuario puede estimar una densidad de dislocaciones a partir de los índices de desorientación dentro de aquellas zonas que cumplan con el criterio aplicado para definición de granos, o puede también determinar bordes de bajo ángulo, etc. En otros casos, podría ser posible determinar densidades de dislocaciones al aplicar ésta u otras técnicas en un MET, pero si bien esto permite un análisis más local de la deformación, se aleja del estudio más global al que se apunta en la microscopía electrónica de barrido. Una aproximación a la determinación cuantitativa de la densidad de dislocaciones en estos bordes es a través de métodos de simulaciones, considerando que los bordes de dislocaciones están generados por las llamadas “dislocaciones geométricamente necesarias” o GNDs (Hughes, 2003; He, 2008; Allain-Bonasso, 2012).

La técnica también resulta de gran utilidad para determinar densidades de fallas de apilamiento; ésta es una gran ventaja con respecto a la microscopía electrónica convencional ya que en esta última solo puede asumirse que algunos bordes paralelos corresponderían a maclas, pero al no poderse determinar la desorientación con respecto a la matriz circundante no podría asegurarse que se tratara efectivamente de bordes de maclas. Incluso en un mapa de calidad de imagen de EBSD podría pensarse que ciertos bordes de desorientaciones corresponderían a fallas de apilamiento, pero al momento de medir la desorientación a través del borde se observa que la distorsión es menor a la desorientación correspondiente a las fallas de apilamiento de ese material, por lo que no correspondería a un borde de macla real. A pesar de estos avances la detección automática de maclas está recién en sus comienzos y no se abordará en esta tesis mediante esta metodología (Mc Cabe, 2013).

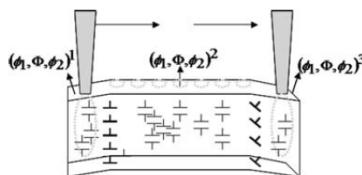


Fig. 2.4: Esquema representativo del tipo de arreglos de dislocaciones que determinan un borde de desorientación detectable mediante EBSD (Schwartz, 2000).

## 2.5. Análisis de Datos

Una vez indexados los patrones de Kikuchi del material en estudio se conoce la orientación cristalina punto a punto en la superficie del material. Con estos datos y los criterios de trabajo del investigador se emplean distintas herramientas de análisis para identificar zonas de orientaciones cristalinas similares, bordes de alto y bajo ángulo, cuantificar desorientaciones, calcular índices de deformación, tamaños de granos y subgranos, fallas de apilamiento, etc. Sin embargo, como ya se dijo, la técnica no permite la identificación de manera inequívoca de dislocaciones distribuidas al azar sino que detecta principalmente aquellas que están formando arreglos lo suficientemente compactos como para producir una distorsión en la red cristalina.

Existen dos modos básicos de análisis de datos: uno basado en la estructura de granos y otro basado en dominios definidos por el usuario: de aquí la importancia de una adecuada definición de granos ya que, a diferencia de lo que sucede en la metalografía convencional, en esta técnica es el usuario quien debe proponer los parámetros que diferenciarán las características microestructurales que desea estudiar. En el caso de trabajar considerando una estructura de granos se debe definir concretamente qué condiciones deben cumplir un grupo de píxeles contiguos para ser considerados como un grano: magnitud de la desorientación que define a un borde como borde de grano, número mínimo de pixels, índice de confianza  $CI$ , etc. En caso de aplicación específica como materiales muy deformados o parcialmente recristalizados por ejemplo, resulta más conveniente trabajar con otro tipo de correlación estructural que se centre en cada pixel analizado, permitiendo un análisis relativamente más localizado; lo que se denomina una estructura de “kernels”. Un “kernel” es un núcleo alrededor de un pixel cuyo tamaño es definido según un número de vecinos: los 1° vecinos son los 6 píxeles que rodean al central, los 2° vecinos son los siguientes 12 en proximidad, etc. El usuario puede decidir qué número de vecinos participarán del “kernel” e incluso puede establecer si aquellos píxeles involucrados serán todos los que conforman el “kernel” o solamente los del perímetro. Se debe definir también una desorientación mínima a partir de la cual los píxeles vecinos quedan fuera del cálculo (útil como criterio de borde de grano). En la Fig. 2.5 se esquematizan estas dos aproximaciones al manejo de los datos.

A partir de las correlaciones microestructurales mencionadas y de la determinación de bordes de desorientaciones, la técnica de Microscopía por Imágenes de Orientaciones (OIM) permite la determinación de distintos índices que caracterizan la microestructura de diferentes maneras. De acuerdo al manejo que se hace de los

datos, se definen distintos modos de trabajo que ponen de manifiesto algún aspecto particular de la microestructura. Ellos son (A continuación se detallan las aplicaciones con los nombres correspondientes al software empleado):

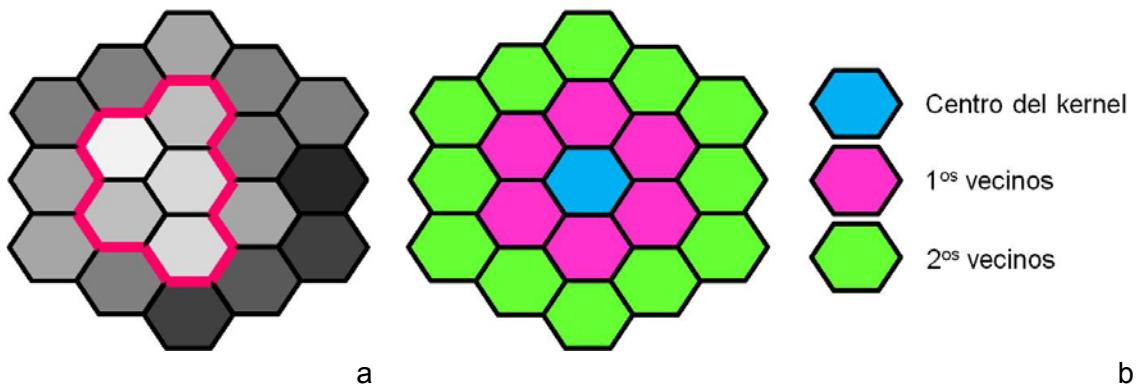


Fig. 2.5: Esquema de las opciones posibles para el análisis: a) correlación microestructural por granos y b) por “kernels”.

#### - Correlación microestructural por grano:

Como se mencionó más arriba, para definir un grano debe especificarse el número mínimo de píxeles que lo conformará y la desorientación del borde para ser considerado como tal. La forma (superficial) bidimensional más simple de los granos puede asociarse a elipses, por lo que pueden determinarse también los tamaños de los ejes mayores y menores de las mismas, al igual que su inclinación con respecto a la dirección horizontal. En la Fig. 2.6 se muestra cómo se consideran estas estructuras de elipses. Si se desea determinar los tamaños de dominios en dirección horizontal o vertical, es posible utilizar la aplicación “Intercepts Length”, que consiste en dividir el barrido en un cierto número de líneas paralelas y promediar las distancias entre las intersecciones de dichas líneas y los bordes de grano definidos por el usuario, del mismo modo que en metalografía cuantitativa tradicional pero ahora totalmente automatizado.

Teniendo en cuenta la definición de granos, es posible determinar la desorientación interna promedio de los mismos (Grain Average Misorientation – GAM) o la dispersión de sus orientaciones (Grain Orientation Spread – GOS) o la desviación de sus orientaciones con respecto a una orientación de referencia (Grain Reference Orientation Deviation – GROD).

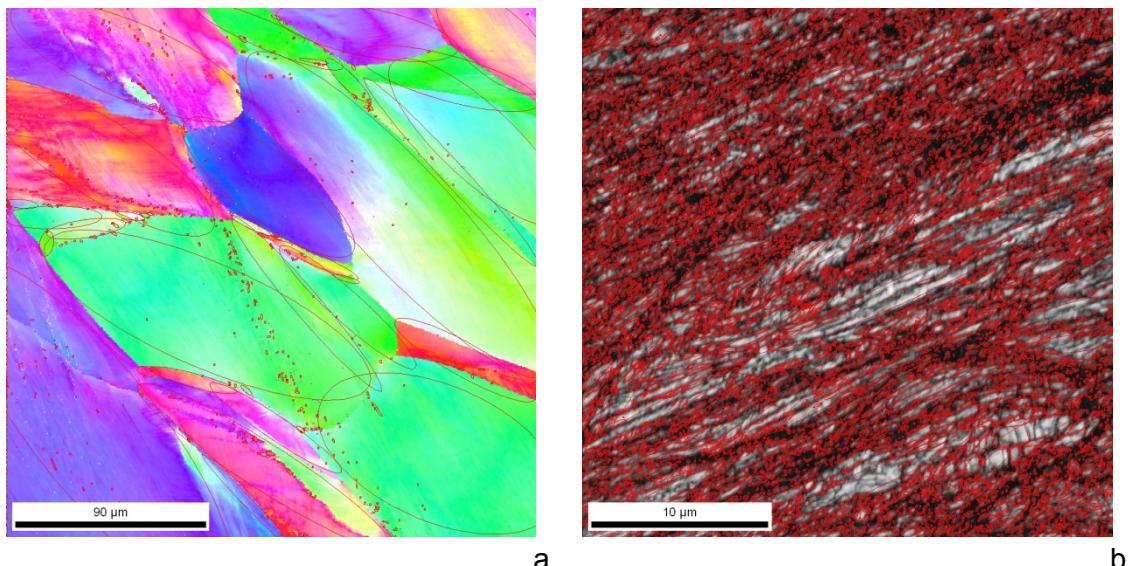


Fig. 2.6: Elipses de forma de granos dibujadas sobre un material deformado por ECAE (a) en 1 ciclo a 300°C y (b) en 4 ciclos a temperatura ambiente.

- Correlación por desorientaciones entre granos:

Existen distintos índices que pueden calcularse a partir de los bordes de desorientaciones, entre los cuales resulta de gran utilidad la gráfica de distribución de bordes (Grain Boundary Character Distribution – *GBCD*). Las gráficas correspondientes a este índice muestran la proporción de cada tipo de bordes de desorientaciones: bajo ángulo, alto ángulo y *CSL* (Fig. 2.7). Esta información resulta de gran utilidad si se desea estudiar los bordes formados por arreglos de dislocaciones, además de permitir identificar el modo en que están distribuidas las desorientaciones: una mayor proporción de bordes de alto ángulo indicaría que el interior de los dominios definidos presenta menor distorsión que para el caso inverso, por ejemplo. Otros índices que se utilizan comúnmente corresponden a la determinación de ángulos de desorientación (Misorientation Angle – *MA*) y densidad de bordes (Boundary Density – *BD*).

- Utilizando correlación microestructural por “kernel”:

La desorientación promedio del “kernel” (Kernel Average Misorientation – *KAM*) se determina estableciendo un “kernel” o núcleo alrededor de cada pixel y calculando la desorientación entre cada uno de ellos y el del centro. Como ya se mencionó, pueden utilizarse las desorientaciones entre el centro y el perímetro del “kernel” o entre el centro y todos los puntos del interior (Fig. 2.8).

La definición de “kernel” puede utilizarse también para determinar los índices de desorientación promedio local (Local Average Misorientation – *LAM*) o de dispersión de las orientaciones locales (Local Orientation Spread – *LOS*), entre otros; sin embargo, estos métodos consideran no sólo la desorientación entre cada punto y el centro sino entre todos los pares de puntos del “kernel”, por lo que insumen más tiempo de cálculo.

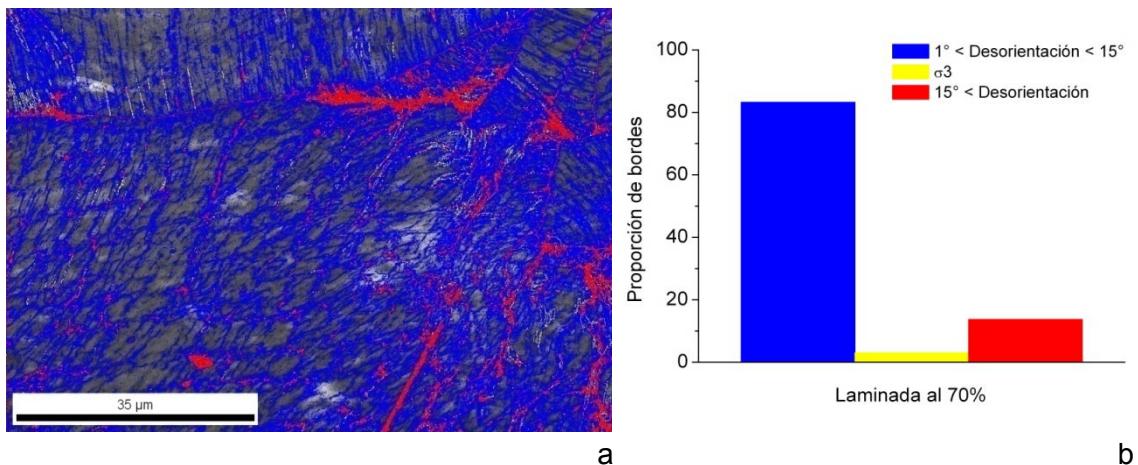


Fig. 2.7: (a) Mapa donde se observa las proporciones de los bordes de desorientaciones y (b) la gráfica correspondiente.

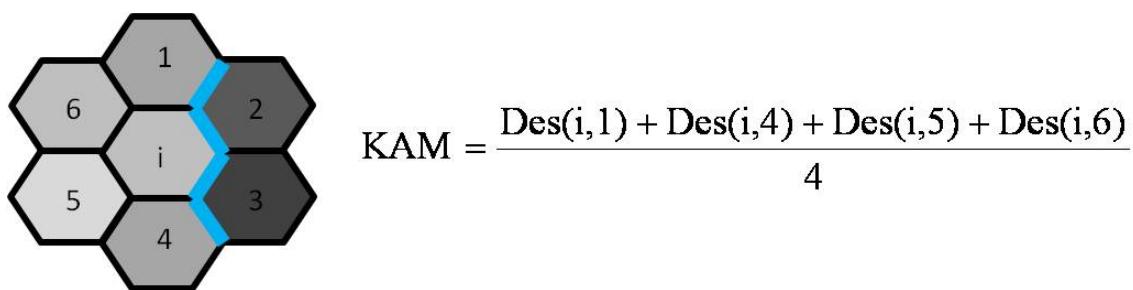


Fig. 2.8: Esquema del cálculo de la desorientación promedio del kernel (*KAM*).

Debido a la naturaleza digital de los datos obtenidos casi cualquier correlación numérica o tratamiento digital de imágenes es posible. Gran parte de las opciones se encuentran incluidas en los softwares comerciales, pero se pueden efectuar cálculos por fuera de dichos software para caracterizar cualquier característica que se considere necesaria mediante uno o más parámetros significativos.

## 2.6. Preparación de Muestras

A la hora de realizar un análisis de EBSD debe tenerse en cuenta que la muestra de material a ser analizado debe cumplir con ciertas condiciones de pulido y limpieza antes de ingresar al microscopio. El “pulido a espejo” podría ser suficiente para microscopía óptica, pero en alta resolución las rayas de pulido remanentes, aunque sean imposibles de notar aún mediante el mismo microscopio electrónico, afectan los índices de desorientación, además de no ser admisibles en las imágenes. La deformación producida por el mismo pulido, aún después de hacerse imperceptible al microscopio, afectará la información que se tome, aún cuando ambos índices,  $C_l$  e  $I_Q$ , se presenten en valores razonables. Solamente la experiencia y una cuidadosa aplicación de protocolos probados pueden guiar al operario.

El pulido correcto de las muestras es de gran importancia no sólo debido a que este influye en la calidad de los patrones de Kikuchi que se obtendrán, sino también al hecho de que, si hubiera desniveles en la superficie de la muestra, al inclinarla en 70° habría zonas de “sombra” producidas en los bordes de los desniveles, por lo que los patrones de Kikuchi de dichas zonas no serán de buena calidad y se podría estar sobreestimando la deformación presente. Por este motivo, es recomendable evitar el pulido electrolítico como paso final en la preparación de las muestras, resultando preferible el uso de paños con sílica coloidal de 0.05 micrómetros.

Otro factor de gran importancia que debe ser controlado antes del análisis es la limpieza de las muestras: se debe usar ultrasonido y la manipulación debe hacerse con guantes de nitrilo ya que cualquier rastro de materia orgánica remanente (tanto del tacto humano como de los productos utilizados para el pulido) se hace evidente al exponer la muestra al alto vacío de la cámara del microscopio.

## 2.7. Resumen

El uso de la técnica de EBSD resulta de gran utilidad para el análisis de deformación microestructural a escala local, permitiendo además la obtención de información cuantitativa de la orientación y desorientación cristalina presentes en el material. Existe una gran cantidad de índices y mapas que el usuario puede obtener para una caracterización profunda y más completa de la microestructura del material.

La posibilidad de estimar índices de desorientación hace que esta técnica sea especialmente valiosa para el análisis de deformación. Estos índices, que indican principalmente frecuencia y grado de desorientación de los bordes de

## Capítulo 2: EBSD – Difracción de Electrones Retrodispersados

desorientaciones, permiten no sólo evaluar a nivel local la microestructura de deformación sino que además avalan un seguimiento cuantitativo de la distorsión generada en el material en distintas etapas de un proceso de deformación.

Debe tenerse especial cuidado en la preparación de las muestras, tomando en cuenta tanto la calidad de la superficie a analizar como las condiciones de limpieza de su manipulación.



# Capítulo 3: Microestructura Generada por Deformación Plástica Severa

En este capítulo se introducirán las técnicas de deformación plástica severa utilizadas en la presente tesis. Se expondrán las características técnicas y de instrumentación y la microestructura esperada para algunos tipos de materiales según antecedentes informados en la bibliografía.

## 3.1. Técnicas de Deformación Plástica Severa

Se llama Deformación Plástica Severa (SPD - Severe Plastic Deformation) al proceso de trabajado de un metal en volumen por el que se le introduce un grado de deformación plástica muy intenso con el objetivo de disminuir considerablemente su tamaño de grano y/o producir una microestructura asociada con determinadas características. Adicionalmente se espera que la mayor parte de sus dimensiones externas se mantengan en el rango macroscópico sin cambio apreciable de una o varias de ellas.

### 3.1.1. Extrusión por Canal Angular de Sección Constante (Equal Channel Angular Extrusion – ECAE)

El proceso de deformación por ECAE consiste en hacer pasar una muestra por dos canales de igual sección que se intersecan formando un dado ángulo (Segal, 1977, 1995; Iwahashi, 1996, 1997, 1998). En este proceso, la muestra sufre deformación puramente de corte en el momento en que pasa por la intersección, y como no cambian sus dimensiones puede volver a pasar por el canal, incrementándose así el nivel de deformación. Esta deformación acumulada se calcula según:

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left( 2 \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \cosec\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) \right) \quad (3.1)$$

donde  $\phi$  y  $\psi$  son el ángulo del rincón y el del canal respectivamente (Fig. 3.1 (a)) y  $N$  es el número de pasadas (Iwahashi, 1996). La microestructura desarrollada en un material depende del camino de deformación seguido, es decir, si entre una pasada y otra por el canal de ECAE la muestra es girada o no. Si la muestra no es girada se dice que se sigue la ruta A, si es girada  $180^\circ$  se trata de ruta C, mientras que si es girada  $90^\circ$  en sentido horario entre pasos consecutivos se habla de ruta  $B_C$ , pero si el giro cambia de dirección (una pasada con  $90^\circ$  en sentido horario y en la siguiente se giran  $90^\circ$  en sentido antihorario) la ruta es  $B_A$ .

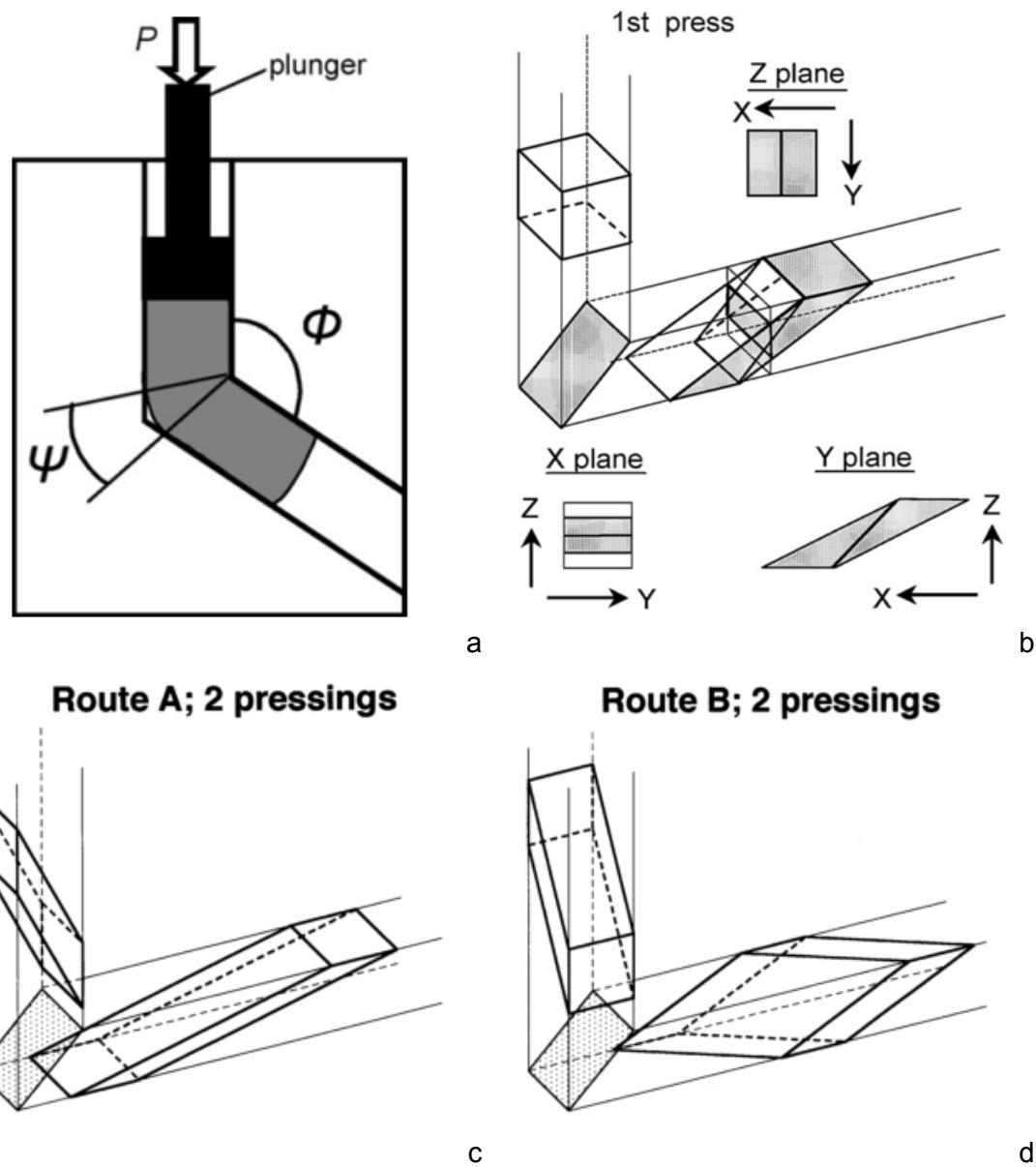


Fig. 3.1: Esquema del proceso de ECAE (Azushima, 2008) (a), deformación introducida en un cubo luego de 1 ciclo (Furukawa, 2001) (b) y 2 ciclos por ruta A (c) y B ó  $B_C$  (Furukawa, 1998) (d)

Route	Plane	Number of pressings								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8
A	X	□	□	—	—	—	—	—	—	—
	Y	□	◇	◇	◇	◇	◇	◇	◇	◇
	Z	□	□	□	□	□	□	□	□	□
$B_C$	X	□	□	○	□	□	□	○	□	□
	Y	□	◇	◇	□	□	◇	◇	□	□
	Z	□	□	◇	◇	□	□	◇	◇	□

Fig. 3.2: Vistas desde distintas superficies de la estructura de un cubo deformado por ECAE según el número de ciclos y la ruta empleada (Furukawa, 1998)

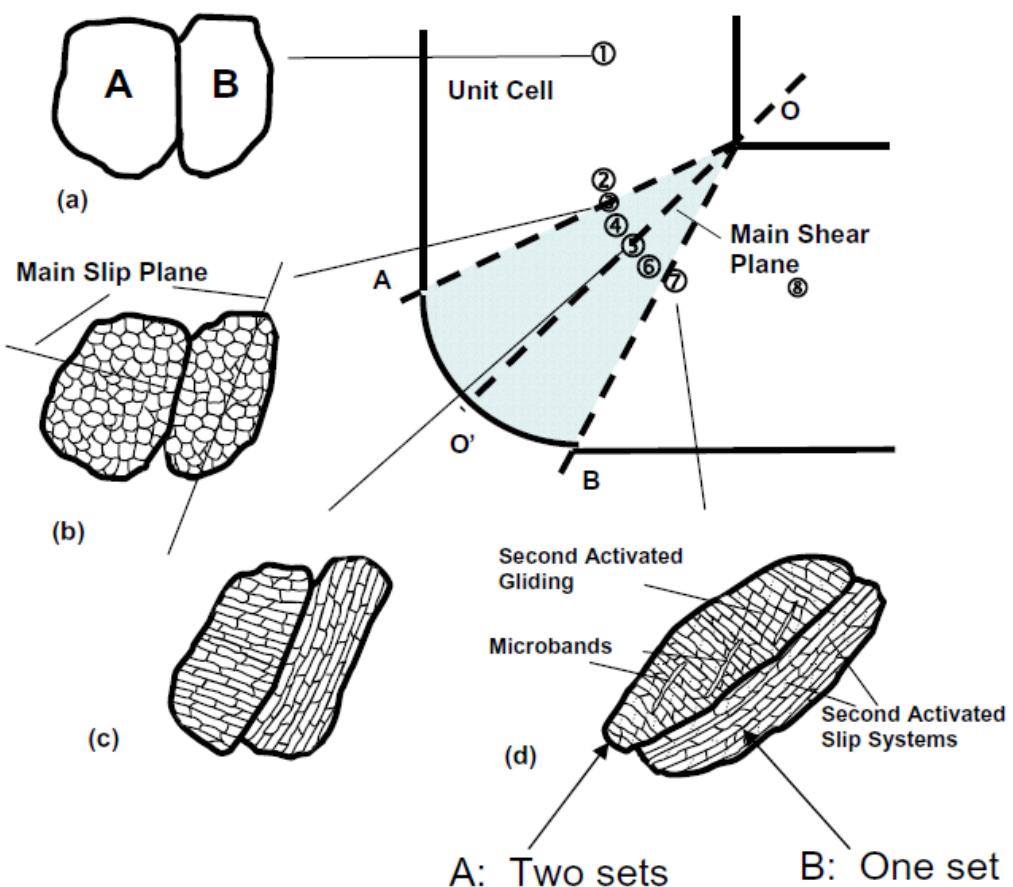


Fig. 3.3: Esquema de la variación de la estructura interna de dos granos durante el pasaje a través del ángulo del canal (Beyerlein, 2009).

En la Fig. 3.1 se muestra un esquema de la matriz de ECAE y las características de la deformación luego de 1 ciclo, 2 ciclos por ruta A y 2 ciclos por ruta B o  $B_C$ . La variación de forma de un cubo deformado a través de distintas rutas está representada en la Fig. 3.2 (Furukawa, 1998); se observa que en la ruta A el mayor efecto de corte es registrado en los planos X e Y, pero no cambia la forma cuadrada en los planos Z, mientras que en la ruta  $B_C$  al ir rotando la muestra en  $90^\circ$  entre ciclos sucesivos varían mucho más los planos donde se registrará la deformación de corte, por lo que resulta la ruta más efectiva para obtener refinamiento de granos en un material.

La variación microestructural sufrida por el material al pasar por el canal está esquematizada en la Fig. 3.3 (Beyerlein, 2009). Dos granos de distinta orientación sufren una fragmentación en subceldas al acercarse al plano de intersección de los canales: en el primer grano que pasa por dicho plano se registra una estructura de bordes generados por corte simple casi paralelos a la bisectriz del ángulo de los canales. El grano que viene más atrás presenta bordes en otras orientaciones antes de pasar por el plano de intersección, por lo que luego de pasar por el mismo presenta dos grupos de bordes que se intersecan, mientras que el primer grano sólo presenta uno.

La temperatura de deformación es de gran importancia para el desarrollo de la microestructura del material resultante. Chakkingal y Thompson (2001) deformaron Al puro a  $500^\circ\text{C}$  por rutas A y C, y observaron que con mayor número de ciclos de deformación la textura se volvía más difusa, por lo que pensaron que podría estar ocurriendo un proceso de recristalización dinámica. Debido a este proceso, se obtendrían tamaños de dominios más grandes que en el caso de deformar a menor temperatura.

### 3.1.2. Laminación en Frío

El proceso de laminación es el más usado comúnmente en la industria para el adelgazamiento de chapas debido a la relativa simplicidad de implementación y la alta velocidad de producción. El proceso consiste simplemente en hacer pasar material entre dos rodillos que giran a la misma velocidad pero en sentido contrario, separados una dada distancia. Al pasar una chapa de espesor mayor a la separación de los rodillos, su espesor se reduce en una dada proporción preestablecida.

La deformación introducida en un material por laminación simétrica viene expresada por (Kamikawa, 2007):

$$\varepsilon_r = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln\left(\frac{1}{1-r}\right) \quad (3.2)$$

$$r = 1 - \frac{h_1}{h_0} \quad (3.3)$$

donde  $h_0$  y  $h_1$  corresponden al espesor inicial y final de la chapa. Un esquema del proceso se presenta en el Fig. 3.4. La microestructura resultante generalmente es de granos alargados en la dirección de laminación, pero en el caso de materiales FCC con baja energía de falla de apilamiento la estructura resultante es más compleja, como puede observarse por ejemplo en la Fig. 3.5 para el caso de un acero AISI 310 laminado en frío, donde se observan maclas y bandas de corte.

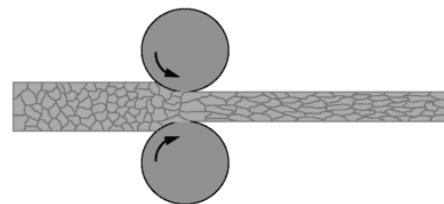


Fig. 3.4: Esquema del proceso de laminación.

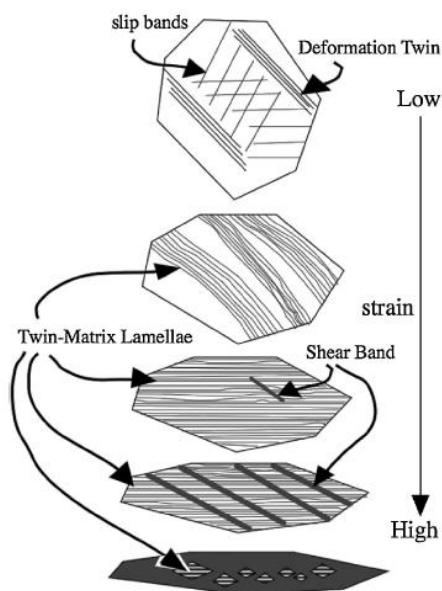


Fig. 3.5: Estructura de maclas y bandas observadas en un acero AISI 310 laminado (Morikawa, 2010).

### 3.1.3. Co-laminado (Accumulative Roll Bonding – ARB)

La técnica de Accumulative Roll-Bonding (ARB) o co-laminado acumulativo fue propuesta por Saito *et al.* (1999) como un método de deformación plástica severa de gran perspectiva de aplicabilidad a nivel industrial. El proceso consiste en cortar por la mitad una muestra laminada, superponer las dos mitades y luego laminarlas en conjunto al 50% de reducción, de modo de unirlas formando una única pieza que será cortada por la mitad para luego repetir el mismo proceso varias veces, acumulando sucesivamente mayor nivel de deformación y conservando el espesor inicial. Un esquema de esta aplicación cíclica se presenta en la Fig. 3.6. Previo a la laminación, las dos piezas deben cepillarse en la superficie para aumentar el área de interacción y luego precalentarse unos minutos en un horno en vacío para favorecer la unión en la laminación y a su vez evitar la formación de óxidos que dificulten la adhesión en la superficie de la unión.

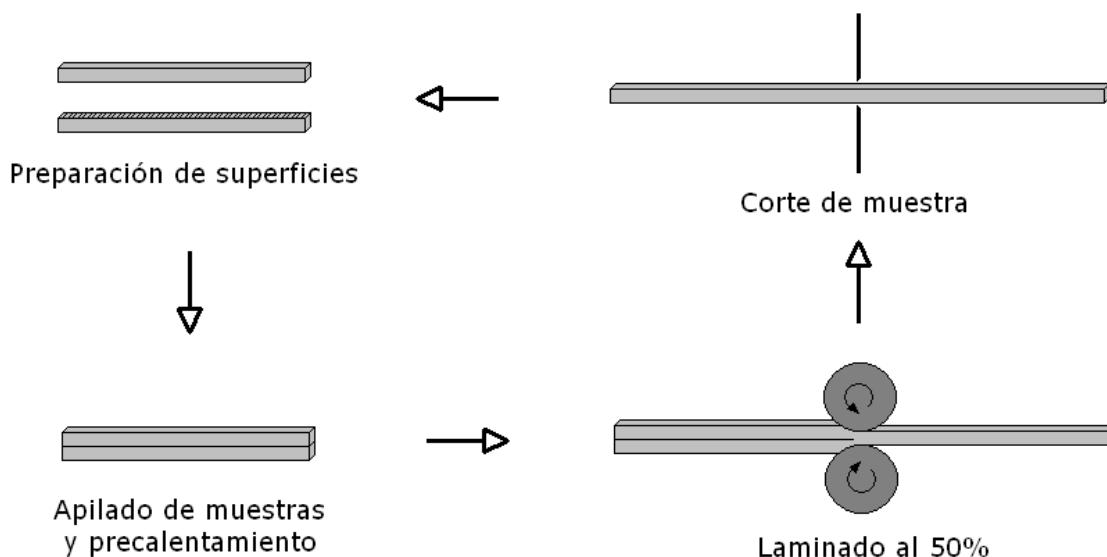


Fig. 3.6: Representación esquemática del proceso de ARB.

## 3.2. Propiedades Mecánicas de Materiales con Microestructura Producida por SPD

Las técnicas de SPD son usadas para la producción de materiales denominados nanoestructurados en “*bulk*” (nanoestructurados en todo el volumen), los que al ser sometidos a grandes niveles y velocidades de deformación mejoran sus propiedades

mecánicas del material (Azushima, 2008). Los procesos de deformación convencionales pueden inducir grandes niveles de deformación plástica en un material pero también modifican las dimensiones de la muestra deformada, lo cual limita no sólo la deformación que se puede seguir introduciendo en la muestra sino además sus posibles aplicaciones industriales; sin embargo, el uso de SPD permite conservar las dimensiones de la muestra de modo de poder repetir el proceso varias veces, aumentando así el nivel de deformación que se puede alcanzar.

Los materiales que atraviesan procesos de deformación plástica severa presentan varias etapas de endurecimiento por deformación (Rollet, 1988) (Fig. 3.7):

Etapa I: tasa de endurecimiento casi nula, y se asocia con deslizamiento simple (single slip); aparece sólo en monocrystalales;

Etapa II: tasa de endurecimiento alta y casi constante, (del orden de  $G/100$ , donde  $G$  es el módulo de corte del material), y se asocia con las etapas iniciales del deslizamiento múltiple (multiple slip); es casi independiente de la temperatura o velocidad de deformación;

Etapa III: velocidad de endurecimiento decreciente, asociada con procesos de recuperación dinámica; deslizamiento cruzado (“cross slip”), muy sensible a temperatura y velocidad de deformación,

Etapa IV: velocidad de endurecimiento constante y muy baja, pero finita.

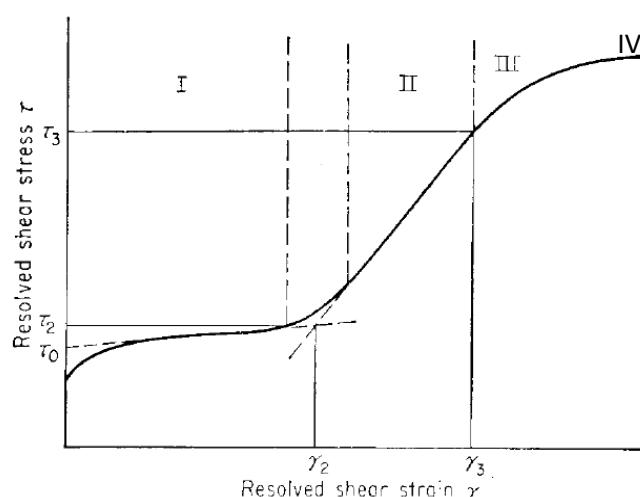


Fig. 3.7: Etapas del endurecimiento por trabajado (Dieter, 1988), con el agregado de la etapa IV, característica de SPD, donde la deformación procede con endurecimiento casi constante.

En materiales de estructura FCC con baja SFE, como aleaciones Cu-Zn y Cu-Al o aceros austeníticos y Ag, surge además otro mecanismo que contribuye al refinamiento de granos además de promover un efecto Hall-Petch: el maclado. Asgari *et al.* (1997) y El-Danaf *et al.* (1997) reportaron que los metales de estructura FCC con baja SFE exhiben otras cuatro etapas de endurecimiento por trabajado relacionadas con las mencionadas anteriormente (Fig. 3.8):

Etapa A: similar a la etapa de deformación II, relacionada con deslizamiento múltiple de dislocaciones;

Etapa B: relacionada con la iniciación del maclado y la densidad de dislocaciones crítica para la aparición de maclas. Para materiales con SFE entre 7 y 14 MJ/m<sup>2</sup> esta etapa corresponde a  $(\sigma_w - \sigma_0)/G \sim 0,003$ , ( $\sigma_0$  es tensión de fluencia y  $\sigma_w$  la tensión necesaria para que comience el maclado) y una tasa de endurecimiento por trabajado cercana a 0,02 a 0,03 G;

Etapa C: decrece la tasa de maclado primario;

Etapa D: relacionada con la concentración de tensiones necesaria para la aparición de maclado secundario. Para distintos materiales esto ocurre a tasas de endurecimiento entre 0,007 y 0,001G (mayores que para la etapa IV observada en metales de SFE media o alta). También se observó que la aparición de maclas ocurría a tensiones mayores cuando el tamaño de grano se reduce, y cesa cuando este valor pasa de 40 µm a 9 µm. Ueji *et al.* (2008) y Gutierrez-Urrutia *et al.* (2010) obtuvieron resultados similares en aceros TWIP, para los cuales el maclado se hacía más difícil cuando el tamaño de grano llegaba a 3-2 µm y que a medida que éste se reducía, la tensión de corte resuelta iba en aumento.

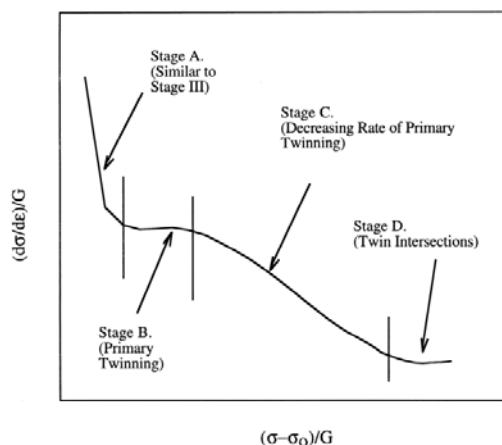


Fig. 3.8: Etapas del endurecimiento por trabajado para materiales FCC con baja energía de falla de apilamiento (El Danaf, 2001).

La composición, la tasa de deformación y la temperatura afectan la SFE, la tensión de fluencia y la tasa de eliminación de dislocaciones. Al aumentar la temperatura aumenta también la SFE y se inhibe la aparición de maclas (Saeed Akbari, 2012; Steinmetz, 2013). Ueno *et al.* (2011) estudiaron la microestructura de un acero SUS 316L deformado por ECAP y observaron que las maclas aparecían solo hasta 150°C y para temperaturas mayores a 200°C sólo ocurría deslizamiento de dislocaciones. Zhang *et al.* (2011) estudiaron aleaciones de Cu-Al a temperatura ambiente y observaron que para contenidos crecientes de Al decrecía la SFE y el mecanismo de deformación pasaba de deslizamiento de dislocaciones a maclado para SFE menores a 45 MJ/m<sup>2</sup>. Sin embargo, a temperatura de nitrógeno líquido o a altas tasas de deformación, el mecanismo de deformación era directamente maclado, independientemente del contenido de Al. Cuando ocurre maclado, los granos se fragmentan ya sea por formación de celdas de dislocaciones, de bandas de corte y/o maclas que se intersecan, reduciendo el tamaño de grano al grosor de las maclas.

Las propiedades mecánicas también resultan afectadas por el tamaño de grano del material, como lo expresa la ecuación de Hall-Petch (Hall, 1951; Petch, 1953) (Ec. 3.4)<sup>(5)</sup>; de acuerdo a esta relación (donde  $\sigma_y$  y  $\sigma_0$  representan las tensiones de fluencia y de fricción respectivamente, d el tamaño de dominios y k es una constante dependiente del material), una disminución en el tamaño de los dominios de difracción ocasiona u aumento en la tensión de fluencia con la consecuente contribución al endurecimiento (Fig. 3.9).

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (3.4)$$

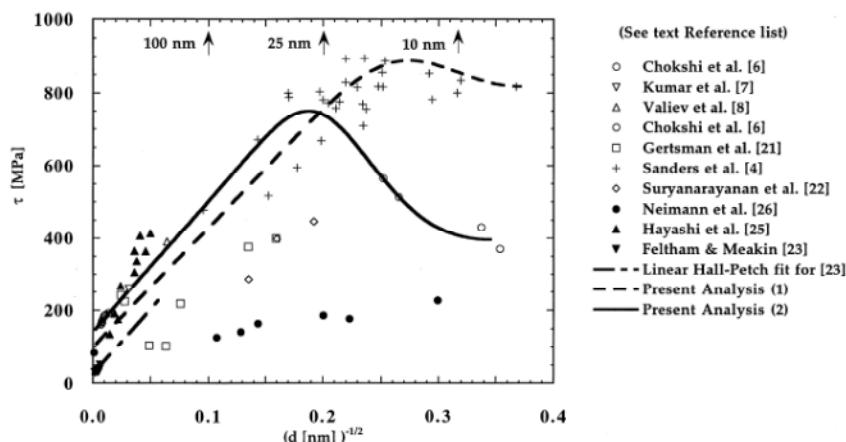


Fig. 3.9: Tensión de fluencia vs. Inversa de la raíz cuadrada del tamaño de grano (Masumura, 1998; Pande, 2009)

Un ejemplo de la aplicación de esta ecuación en un acero AISI 316L se muestra en la Fig. 3.10 (Kashyap, 1995). Es importante mencionar que esta relación en general es válida, excepto para ciertos materiales para los cuales existe un tamaño de dominio límite al partir del cual la relación de Hall-Petch deja de ser válida, y se registra un aumento notable en la ductilidad, y una inversión de la curva de Hall-Petch.

También deben tenerse en cuenta los modelos de endurecimiento por trabajado, como el desarrollado por Kocks y Mecking, donde dicho factor resulta afectado por el tamaño de grano y la densidad de dislocaciones generadas en el material (Kocks, 2003; Estrin, 2013). Este modelo considera que durante la deformación los dominios decrecen por el arreglo de dislocaciones formando arreglos compactos que determinan bordes de desorientación, definiendo así una estructura de granos micronanométricos. Esta cinética de dislocaciones puede expresarse según la Ec. 3.5:

$$\frac{d\rho}{d\sigma} = \frac{k_0}{bd} - k_2\rho \quad (3.5)$$

donde  $d$  es el tamaño de subceldas, medido como el camino libre medio de las dislocaciones y  $k_0$  y  $k_2$  son constantes. Este modelo, que considera una única densidad de dislocaciones, resulta de gran utilidad para explicar las etapas II y III del endurecimiento por trabajado, pero para las etapas IV y V se requiere la consideración por separado de dos poblaciones de dislocaciones: aquellas que forman los bordes de las celdas, y las que se encuentran en el interior de las mismas.

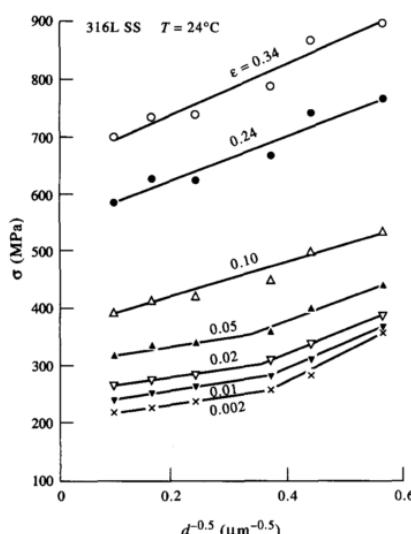


Fig. 3.10: Relación de Hall-Petch reportada para un acero AISI 316L para distintos niveles de deformación. Para pequeñas deformaciones se registran dos curvas (Kashyap, 1995).

### 3.3. Recocido

La deformación introducida en un material aumenta su energía interna debido a la generación de interfaces y de dislocaciones (Humphreys, 1999, 2004). Si bien en tales condiciones un material sería termodinámicamente inestable, a temperatura ambiente no es posible eliminar estos defectos, por lo que es necesario llevar al material a altas temperaturas de modo de activar los procesos de difusión. Estos procesos harán que, o bien se eliminen algunos defectos presentes o los mismos se reacomoden de modo de disminuir en lo posible la energía almacenada. Este es el efecto que tiene en la microestructura un proceso de *recocido*. Durante este proceso se eliminan paulatinamente las dislocaciones y las que quedan forman arreglos más compactos, de modo de dejar la estructura con mayor camino libre medio entre defectos (más “limpia”) y granos grandes que crecen a expensas de los pequeños (Fig. 3.11 y 3.12).

Cuando un material que fue deformado es recocido, disminuye la presencia de defectos por lo que el material puede recuperar las propiedades que tenía antes de ser deformado. Este proceso puede darse también durante la deformación, principalmente a altas temperaturas y se denomina “recristalización dinámica”. Este proceso ha sido identificado, por ejemplo, en aleaciones de Mg deformadas por ARB (Zhan, 2011), en muestras de acero AISI 304 deformadas en torsión en caliente (Jorge-Badiola, 2005) o en Al puro deformado por ECAE a temperatura ambiente (Ferrasse, 2008).

Los cuidados y el control de variables con que los tratamientos térmicos, simultáneos o a posteriori, son llevados a cabo permiten una selección fina de características micro-mecánicas y las propiedades resultantes.

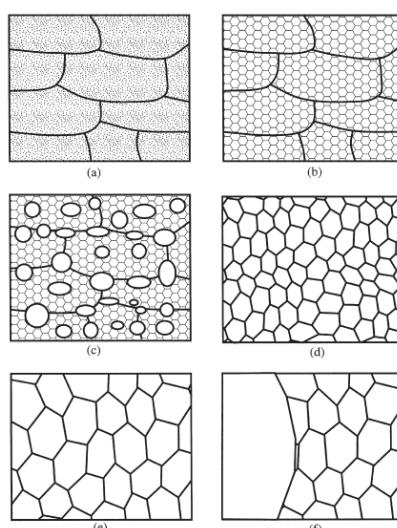


Fig. 3.11: Esquema de los efectos del recocido (Humphreys, 2004).

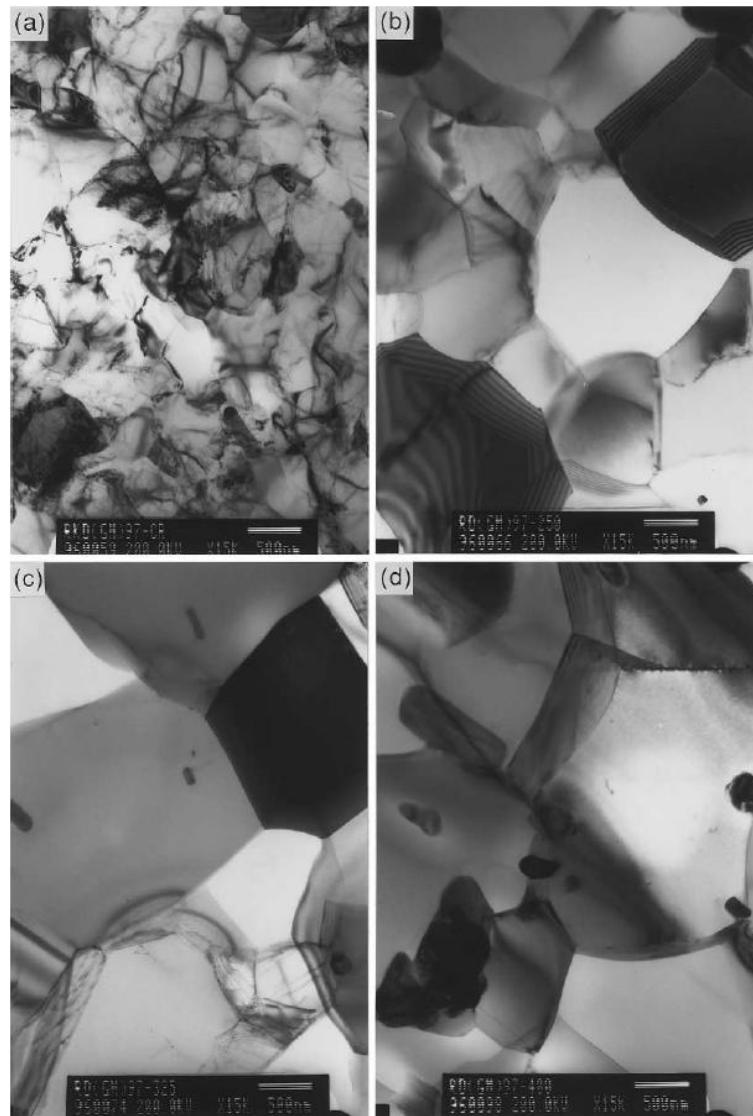


Fig. 3.12: Recristalización observada en un acero AA8079 laminado en frío hasta un 97% (Imágenes de MET): a) material laminado y recocido a b) 250°C, c) 350°C y d) 400°C. (Davies, 1998)

Otros modos de producción de materiales por SPD, como torsión en caliente a altas presiones (Hot Pressure Torsion – HPT) y laminación asimétrica, son igualmente motivo de intensa investigación, pero no serán abordados en la presente tesis.

### 3.4. Resumen

La deformación plástica severa hace referencia a un conjunto de técnicas que se caracterizan por causar un refinamiento en la estructura de granos en un material al introducir en él altos niveles de deformación sin cambiar sus dimensiones. Este último

factor hace posible que el material pueda volver a ser deformado, incrementando de este modo el nivel de deformación introducida. Entre dichas técnicas se encuentran la extrusión por igual canal angular (ECAE), el co-laminado (ARB), y la torsión a alta presión (HPT), que no será utilizada en este trabajo de tesis.

La disminución en el tamaño de granos del material causará una variación en sus propiedades mecánicas. Ocurren distintas etapas en el endurecimiento por trabajado del material, y si el material tiene estructura FCC y baja energía de fallas de apilamiento estas etapas serán diferentes ya que involucran el desarrollo de maclado primario y secundario. Existen modelos que relacionan el endurecimiento y los tamaños de granos o dominios del material, y la densidad de dislocaciones introducida.

Una vez deformado el material, es posible recuperar las condiciones microestructurales y propiedades mecánicas iniciales haciendo un recocido. En ciertas situaciones de altos niveles de deformación, principalmente a altas temperaturas, este proceso ocurrirá durante la deformación en sí, dando lugar al proceso de recristalización dinámica.



## **Parte II:**

**Materiales Analizados  
y Resultados Obtenidos**



## Capítulo 4: Desarrollo Experimental

En este capítulo se detallan las propiedades del material, los equipamientos utilizados para la producción de las muestras e instrumentos principales utilizados durante la tesis. También se detallan las condiciones experimentales en las que se realizaron las mediciones correspondientes.

### 4.1. Propiedades del Material

El material seleccionado para esta tesis es un acero inoxidable F138, cuya composición se presenta en la Tabla 4.1. Este material tiene una elevada resistencia a la corrosión por lo que es usado comúnmente para aplicaciones en energía nuclear y en biomedicina. Se trata de un acero inoxidable austenítico desarrollado a partir de la tradicional aleación 316L modificado para tener una SFE de aproximadamente 32 MJ/m<sup>2</sup> a temperatura ambiente. De acuerdo a un estudio de Scheriau *et al.* (2011) la etapa de deformación plástica severa de corte de este material se caracteriza por dos modos de deformación principales: maclado mecánico (con maclas de 10-20 nm de ancho) y bandas de corte submicrométricas que dividen el material en bloques micrométricos de láminas de maclas. Para deformaciones de Von Mises>1.0, la microestructura se torna nanocristalina y homogénea, con bordes curvos en las estructuras de granos, particularmente en algunas zonas, que fueron atribuidas a la rotación de láminas paralelas a la dirección de deformación. Estas estructuras fueron observadas en trabajos realizados con torsión a alta presión (HPT). Liu *et al.* (2010) observaron una respuesta similar en un acero 316L sometido a deformación plástica dinámica, donde la estructura final evolucionó hacia una configuración de granos micrométricos de austenita junto con maclas nanométricas, confiriéndole al material una tensión de fluencia casi cinco veces mayor que aquella correspondiente a la estructura inicial de granos grandes.

El 2.5% de Mo agregado mejora la resistencia a la corrosión, y al encontrarse en solución sólida contribuye a reducir la movilidad de las dislocaciones (Chowdhury, 2005).

Tabla 4.1: Composición del acero F138 (%)

Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	N	C	P	S
17.33	14.31	2.79	1.79	0.3	0.09	0.079	0.015	0.022	0.002	

## 4.2. Equipamiento

### 4.2.1. Extrusión por Canal Angular

La matriz de deformación en canal angular (Equal Channel Angular Extrusion - ECAE) utilizada se muestra en la Fig. 4.1; el canal utilizado para deformar el material de esta tesis es el de  $120^\circ$  de ángulo interior y un ángulo de curvatura exterior de  $20^\circ$ . Las muestras a deformar eran de 1 cm de diámetro y 10 cm de longitud, y fueron pulidas de modo de mejorar el deslizamiento sobre las paredes del canal. Todo el conjunto de muestra y punzón fueron lubricados con lubricante seco tipo Molykote®.

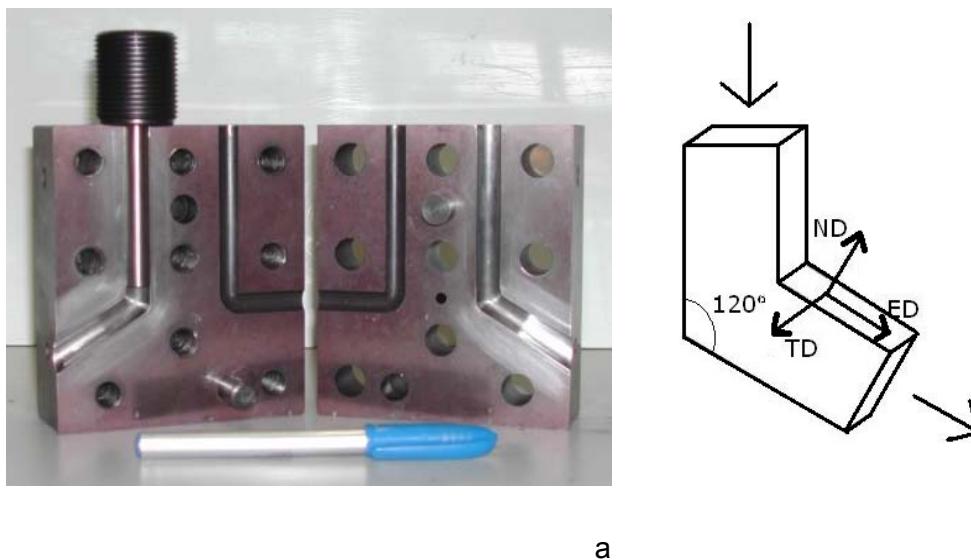


Fig. 4.1: a) Foto de la matriz de ECAE utilizada en la Universidad de São Carlos y b) esquema donde se muestran los ejes con respecto a la matriz. En este trabajo se utilizó el canal de  $120^\circ$ .

El proceso de deformación se llevó a cabo en el Laboratorio de Materiales (DEMA) de la Universidad de São Carlos. Para los ensayos a temperatura se colocó la matriz en un horno mufla a  $300^\circ$ .

### 4.2.2. Laminación en Frío

Estos ensayos fueron realizados en el laboratorio de la Universidad de São Carlos, Brasil. Se laminó el material hasta una reducción final del 70% en pasos de 10% de

reducción por paso. Del material resultante se cortaron 5 muestras: una de ellas se conservó sin modificaciones y las cuatro restantes fueron recocidas luego a 600°C, 700°C, 800°C y 900°C durante 1 hr.

## 4.3. Instrumentación de Análisis

### 4.3.1. Difracción de Rayos X

Los equipos de rayos X que se utilizaron poseen diferentes características instrumentales como longitud de onda (energía), divergencia del haz, brillo, etc.; por lo que su capacidad de detectar las características microestructurales de un material bajo análisis será diferente (Guinebretière, 2007). Por ejemplo, el máximo tamaño de dominio que se puede medir depende del ancho de pico instrumental, función principalmente de la divergencia del haz, de la geometría de monocromatización, disposición geométrica (Bragg-Brentano, transmisión, etc.), detector, etc. Esto ocurre porque el ensanchamiento de los picos de difracción es mayor mientras menores sean los cristales, por lo que si un material tiene cristales grandes su contribución al ensanchamiento será mínima, y esta contribución será más fácil de calcular en instrumentos donde el ensanchamiento debido al instrumento sea menor ya que resulta más precisa la diferencia entre las contribuciones. Para un difractómetro convencional el tamaño máximo ronda los 100 nm, mientras que para radiación sincrotrón con 0.001 grados de resolución angular se pueden medir cristales de hasta algunos micrones.

#### 4.3.1.1. Difractómetro Phillips X’Pert Pro MPD

Este equipo se encuentra en los laboratorios del Instituto de Física Rosario. Se trata de un difractómetro Phillips X’pert Pro MPD con tubo emisor de Cu, lente de rayos X en el haz incidente y monocromador de grafito en el haz difractado (Fig. 4.2). Cuenta con porta-muestras apto para muestras de polvos y con cuna de Euler para efectuar análisis de texturas cristalográficas. Este dispositivo permite girar la muestra en torno al eje perpendicular a la superficie y alrededor de un eje horizontal además de mover la muestra hasta 5 mm a cada lado (ver detalle Fig. 4.2 (b)), de modo de obtener mediciones provenientes de planos orientados en todas las direcciones posibles y de

## Capítulo 4: Desarrollo Experimental

maximizar el volumen de difracción. También cuenta con una cámara térmica con platina de calentamiento para efectuar análisis de difracción in-situ.

El modo de operación del tubo de Cu es en 40 KV y 30 mA. Para la medición de patrones de difracción característicos del instrumento se han usado muestras de Si (compactada) y de LaB<sub>6</sub> (en polvo.) La longitud de onda corresponde a una combinación de  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  ( $\lambda_1=1.540598 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_2=1.544426 \text{ \AA}$ ) con una divergencia angular del haz de  $\sim 0.3^\circ$ . La geometría de trabajo es una geometría que puede describirse como de pseudo-Bragg-Brentano dado que, para un gran rango de aperturas de ranuras, la pequeña divergencia es constante debido al uso de una lente de fibras ópticas que garantiza simultáneamente una gran intensidad.

Para obtener los patrones de difracción, las muestras fueron pulidas usando papel de SiC al agua de 400, 600 y 800 granos/cm<sup>2</sup>, pasta de diamante de 9, 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$  y finalizando con pulido electrolítico en una solución de 6% de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) en etanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ).

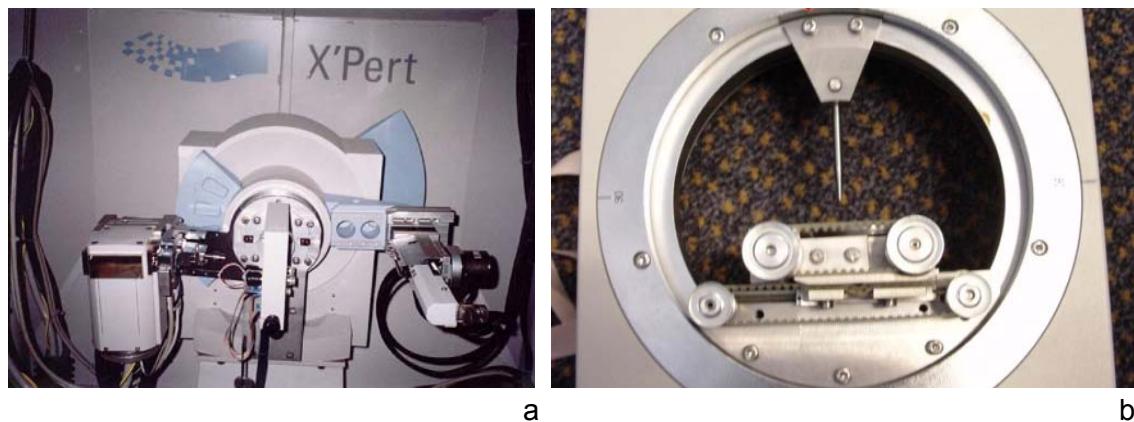


Fig. 4.2: Imágenes del difractómetro Phillips X'pert perteneciente al Instituto de Física Rosario. a) geometría del proceso de difracción, mostrando tubo emisor (izquierda), cuna de Euler (centro) y detector (derecha), b) detalle de la cuna de Euler.

Las mediciones realizadas en este instrumento en este trabajo de tesis fueron comparadas con la muestra patrón de Si compactada. En la Fig. 4.3 (a) se muestra la ecuación de Cagliotti correspondiente a dicha muestra, tal como fue usada en los análisis de W-H, mientras que las gráficas correspondientes a los picos individuales para ser usados en CMWP se presentan en la Fig. 4.3 (b).

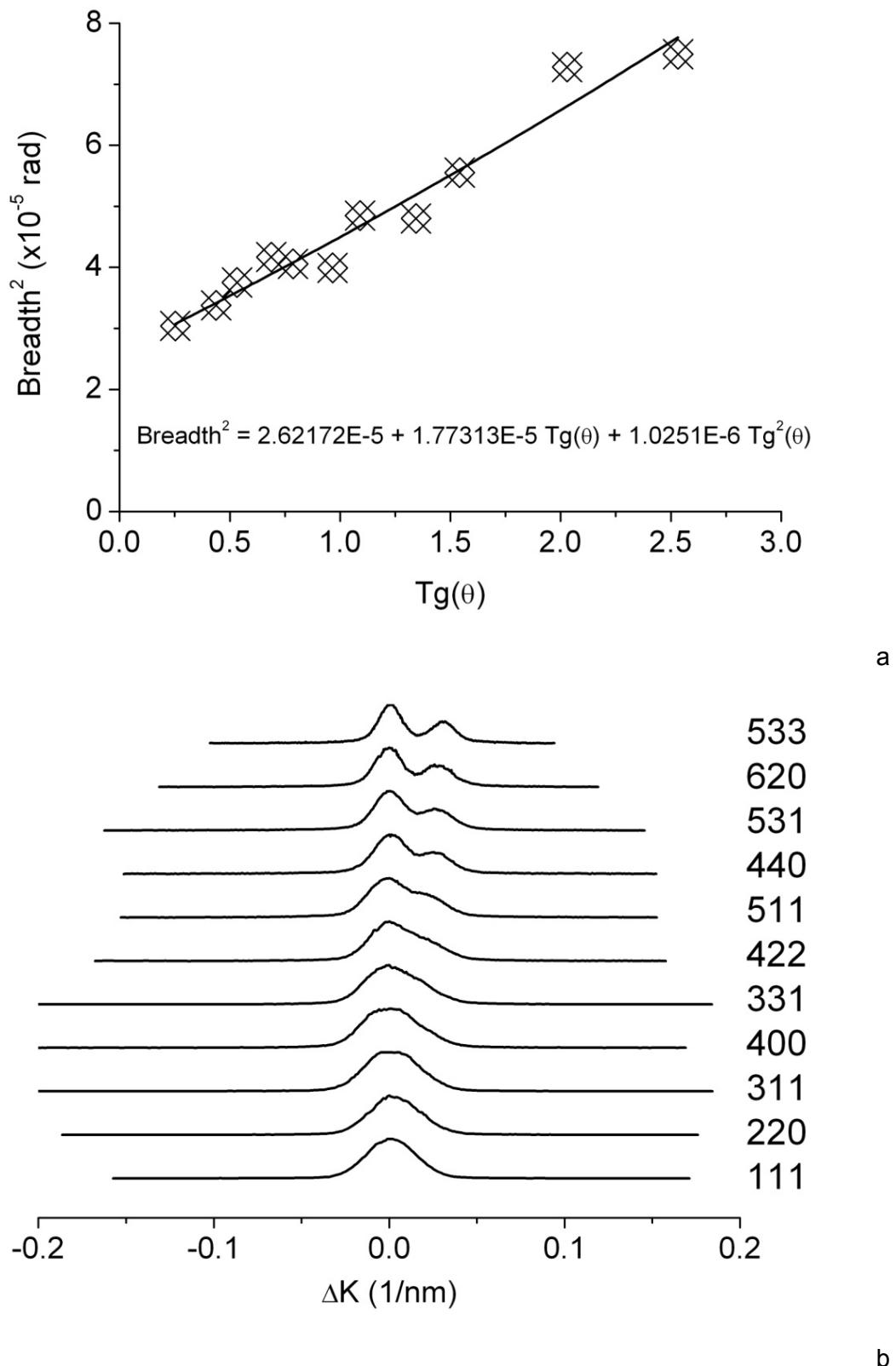


Fig. 4.3: Gráficas correspondientes a la muestra de Si compactado utilizada como patrón instrumental. (a) Ecuación de Cagliotti y (b) Algunos de los picos de difracción analizados.

### 4.3.1.2. Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón

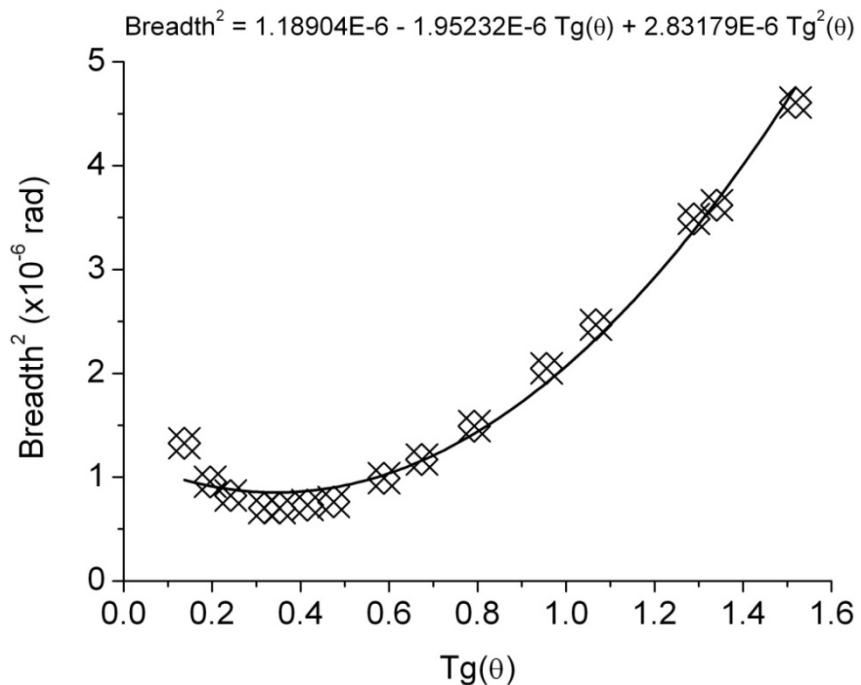
Algunas de las muestras analizadas en este trabajo de tesis fueron estudiadas en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), situado en Campinas, Brasil. Esta instalación cuenta con un anillo de almacenamiento de electrones que son acelerados hasta una fracción importante de la velocidad de la luz por electroimanes y ondas de radiofrecuencia (Fig. 4.4 (a)). Este anillo en realidad consiste en secciones rectas, cuyos extremos presentan imanes que desaceleran los electrones curvando su trayectoria; al ser desacelerados estos electrones emiten energía en forma de una luz muy colimada y brillante, por lo que en estos sectores se emplazan las líneas de investigación (“beamlines”) con instrumentos que utilizan esta luz para diferentes aplicaciones (<http://lnls.cnpem.br/>).



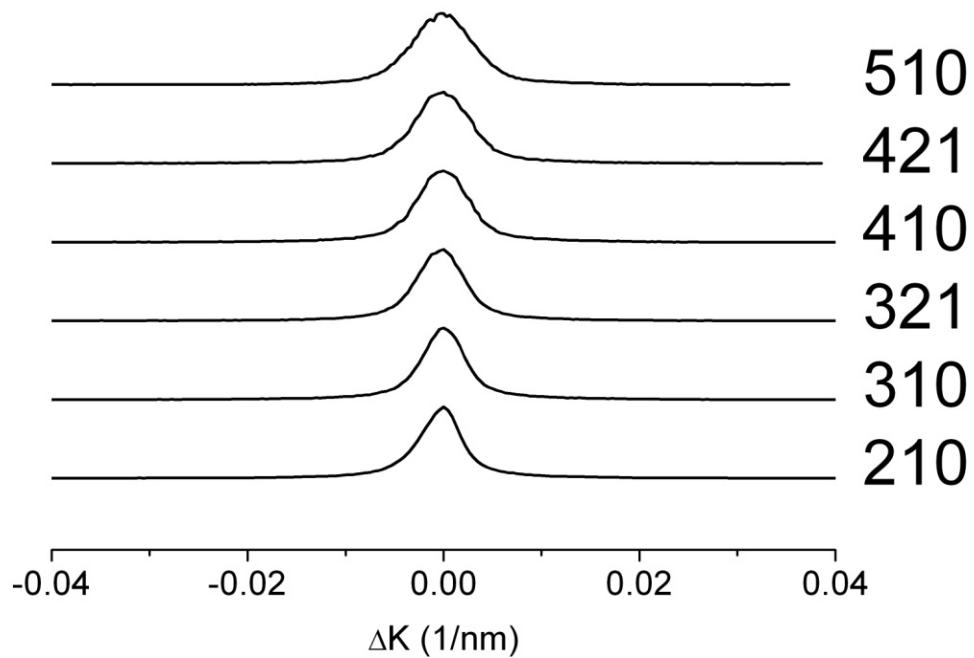
Fig. 4.4: Imágenes tomadas en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), Campinas, Brasil. a) Vista general del anillo principal y algunas líneas, b) colocación de una muestra para su análisis en la línea XRD1.

La línea de investigación usada para esta tesis fue la XRD1, a la que se accedió a través del proyecto “XRD1-12376 – Evaluation of Dislocation Density and Retained Austenite in Ferritic-Martensitic ODS-Eurofer and Eurofer-97 Steels”. Como se aprecia en la Fig. 4.4 (b) la geometría de esta línea es de reflexión en un arreglo Bragg-Brentano, al igual que en el equipamiento mencionado en la sección anterior. La longitud de onda de la radiación fue de  $\lambda=0.12678$  nm, y se trabajó con un detector lineal Dectris Mythen. Aquí también se midieron patrones de Si y LaB<sub>6</sub> para obtener el ensanchamiento puramente instrumental; las ecuaciones de Cagliotti y los picos de difracción se presentan en las Figs. 4.5 y 4.6 (mediciones efectuadas en 2011 y 2012). Las muestras fueron preparadas del mismo modo que al ser analizadas en el

difractómetro de laboratorio, y no fue necesario cortarlas debido a que se trabaja con la misma geometría de difracción.

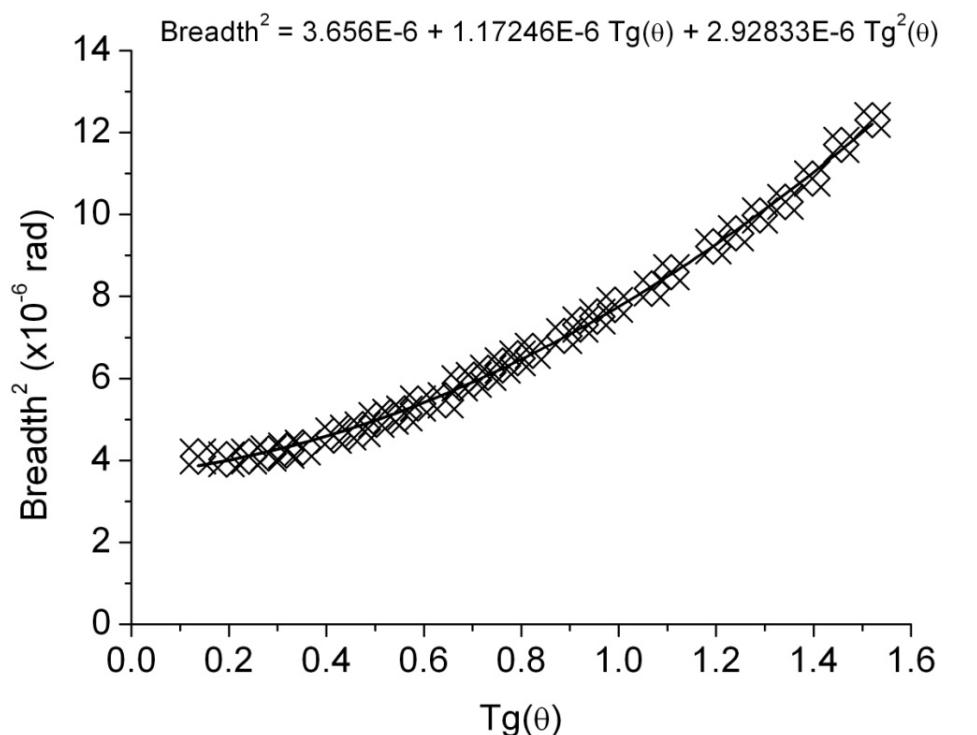


a

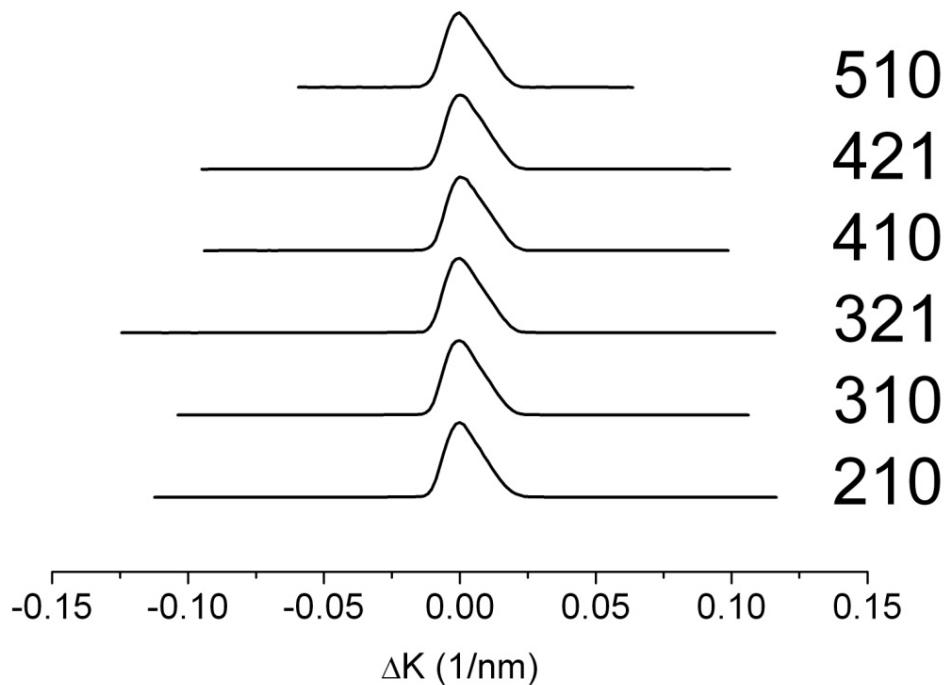


b

Fig. 4.5: Gráficas correspondientes a las mediciones de difracción de la muestra de LaB<sub>6</sub> (serie de datos 2011), para ser utilizada como patrón instrumental. (a) Ecuación de Cagliotti y (b) Algunos de los picos de difracción analizados



a



b

Fig. 4.6: Gráficas correspondientes a la muestra de  $\text{LaB}_6$  (serie de datos 2012). (a) Ecuación de Cagliotti y (b) Algunos de los picos de difracción.

### 4.3.1.3. Sincrotrón DESY

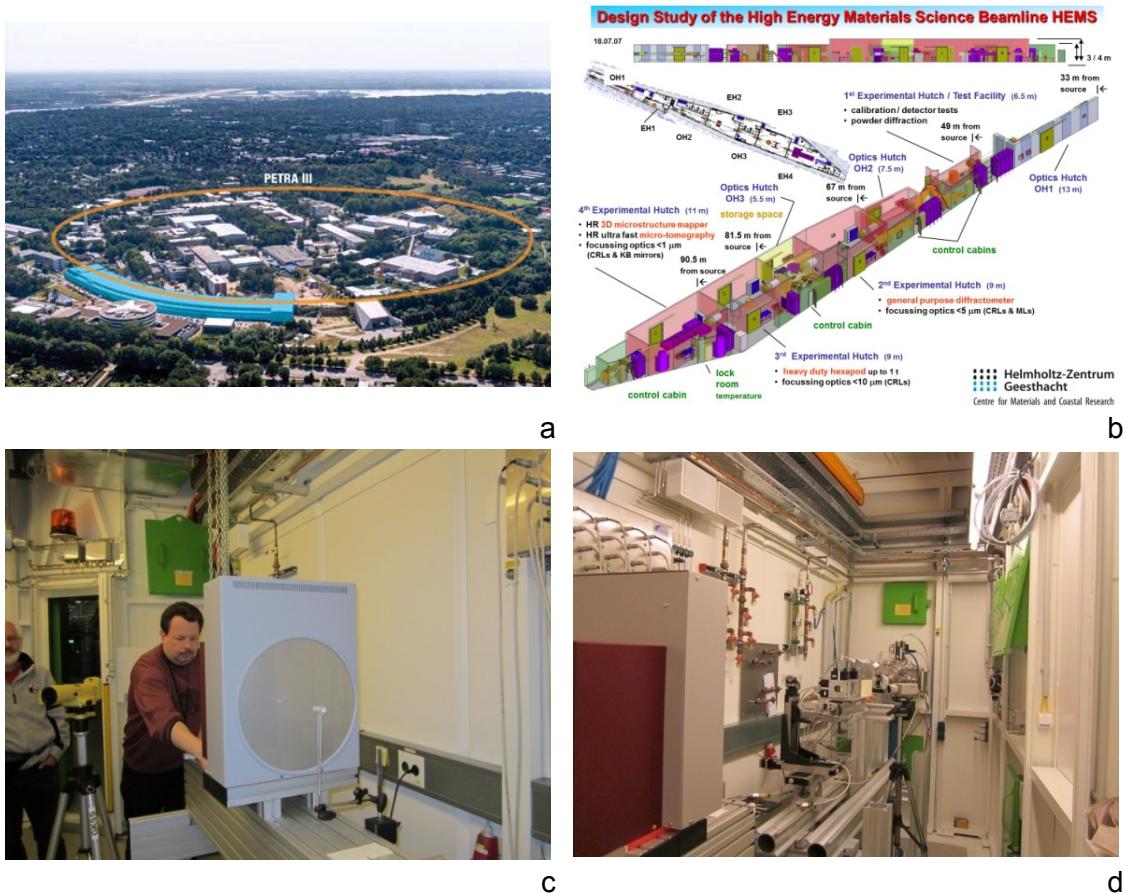
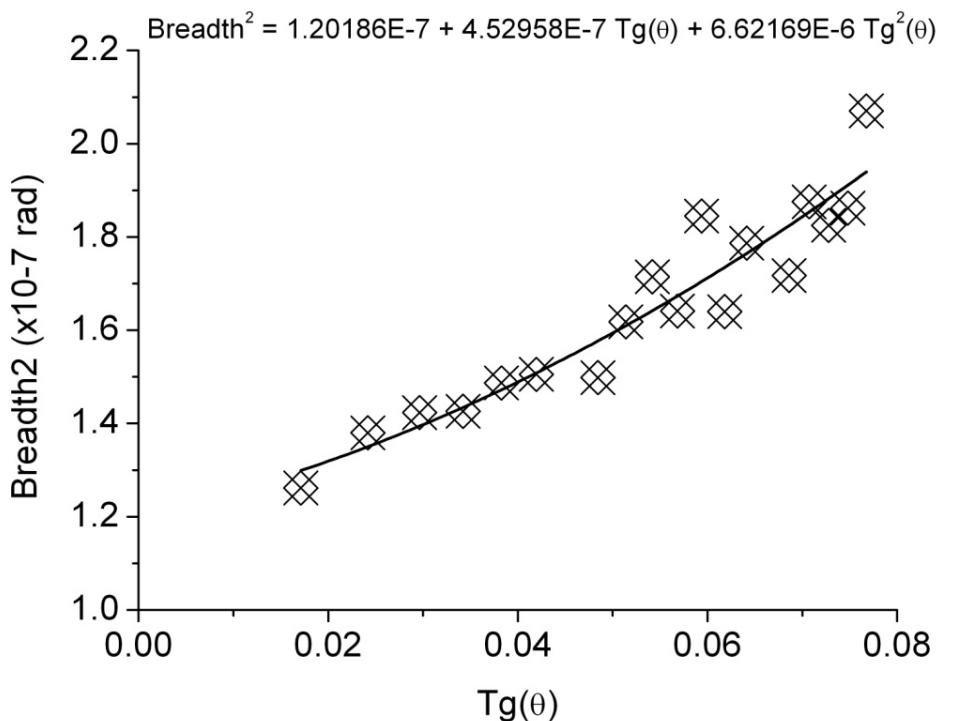
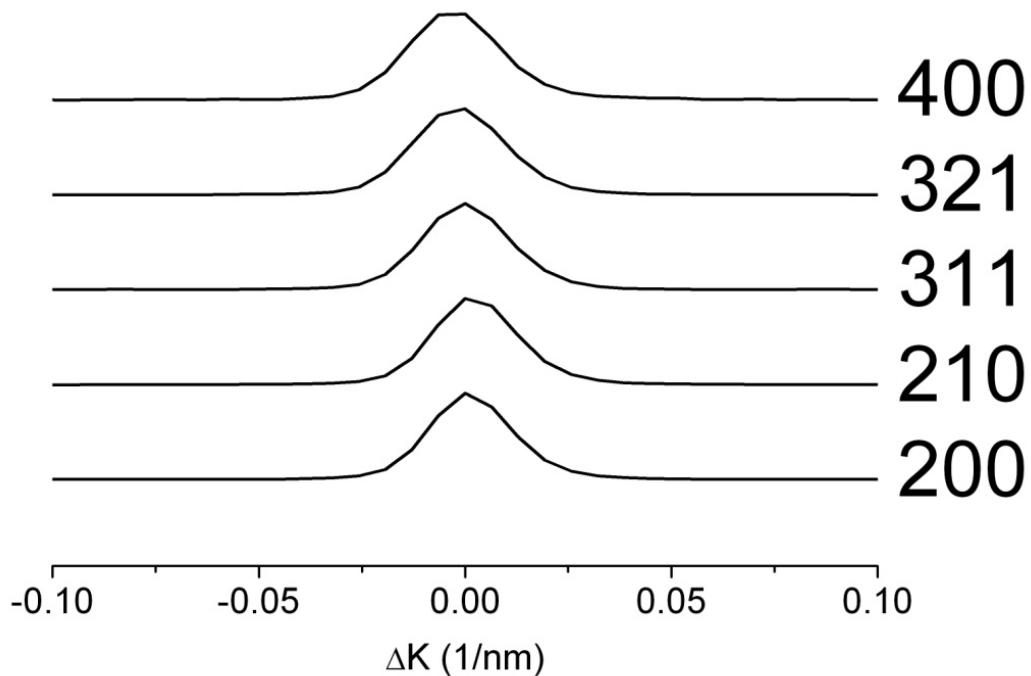


Fig. 4.7: Imágenes de la estación PETRA III en el Laboratorio DESY, Hamburgo, Alemania. a) Vista aérea, b) esquema de las líneas de investigación (Página web <http://petraiii.desy.de/>), c) detector de área Mar345 y d) vista de la disposición experimental.

Se midieron difractogramas de las muestras en la estación PETRA III del laboratorio de luz sincrotrón DESY en Hamburgo, Alemania (Fig. 4.7). Se logró acceder al uso del equipo a través del proyecto de colaboración “Severe Plastic Deformation Methods as a Way for Improving Material Properties and Developing New Industrial Materials” entre DFG (Alemania) – CONICET. El funcionamiento de este equipamiento es similar al descripto en la sección anterior pero el diámetro de su anillo es considerablemente mayor (300 m) y entrega una energía máxima de 6 GeV con mayor “brillancia” (mayor intensidad por stereoradian y mayor colimación). Se trabajó en la línea de investigación P07-HEMS, usada principalmente por personal del Helmholtz-Zentrum Geesthacht (GZH), la que resulta monocromatizada por un monocromatizador SBM (Single Bounce Monocromator) consistente en dos monocrystalinos planos de Si(111) y



a



b

Fig. 4.8: Gráficas correspondientes a la muestra de  $\text{LaB}_6$  en HEMS-Petra III, DESY (serie de datos 2013). (a) Ecuación de Cagliotti y (b) Algunos de los picos de difracción.

Si(220), enfriados a agua, mediante los cuales la energía puede ser seleccionada entre 53 y 87 keV. En el presente trabajo se utilizó el haz en 87 keV, con una longitud de onda de  $\lambda = 0.014267$  nm y una divergencia angular  $< 0.01^\circ$ . En la línea usada, el porta-muestras está montado en un dispositivo móvil de translación-rotación que permite rotar la muestra de a  $5^\circ$  alrededor del eje vertical para poder medir los patrones de difracción correspondientes en un detector de área de estado sólido Mar345, compuesto por  $3450 \times 3450$  pixeles cuadrados de 100 micrones de lado, ubicado a 1.181 m de la muestra (Fig. 4.7 (c)).

Las muestras analizadas en estas instalaciones fueron cortadas en paralelepípedos de sección cuadrada de 1.5 mm de lado y 10-15 mm de longitud debido a que el arreglo experimental mencionado requiere geometría de transmisión y al reducir la sección de la muestra se evita también un ensanchamiento extra de los picos causado por difracción en distintos puntos del ancho de la muestra. El perfil instrumental se obtuvo usando como muestra patrón polvo de LaB<sub>6</sub> (NIST 660b) dentro de capilares de distinto diámetro interno (Fig. 4.8). Se confirmó la dependencia del ensanchamiento de picos con el espesor del material atravesado por el haz (Esquema Fig. 4.9).

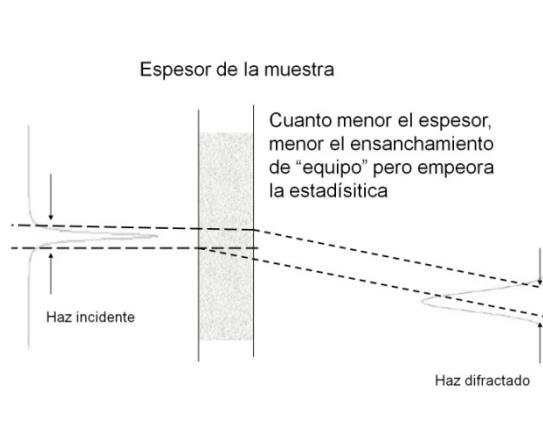


Fig. 4.9. Esquema del proceso de ensanchamiento de pico debido a un espesor de muestra no despreciable.

### 4.3.2. Difracción de Electrones Retrodispersados

El microscopio utilizado en la presente tesis, instalado en el CCT Rosario-Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido, es un microscopio FEI Quanta 200 con cañón emisor de efecto de campo, detector de electrones secundarios y retrodispersados, con capacidad de trabajar en alto y bajo vacío y en condiciones

## Capítulo 4: Desarrollo Experimental

ambientales (ESEM) y detector de EBSD (Fig. 4.10). El software de adquisición empleado es TSL OIM Data Collection 5 y el de análisis es el OIM TSL 5.

La preparación de las muestras para este instrumento fue muy similar la utilizada para difracción de rayos X, pero el paso final de pulido electrolítico fue reemplazado por un pulido en sílica coloidal de 0.05 µm; el motivo para este cambio es que el electropulido genera desniveles en la muestra donde hay alta energía almacenada (bordes de grano, dislocaciones, bordes de interfase), y como la muestra debe inclinarse 70° para el análisis usando electrones retrodispersados estos desniveles distorsionan el desplazamiento de los electrones al interponerse en el camino del haz, y no se obtienen buenos patrones en estas zonas, dificultando la indexación. El pulido con sílica coloidal, en cambio, consigue una superficie con mínimas rayas y relieves, por lo que resulta ideal para el análisis de EBSD.

En esta tesis no se aplicaron métodos de “clean-up” para limpiar los datos ya que los puntos de los barridos con bajo índice de calidad corresponden a las zonas de alta deformación del material, y son precisamente estas zonas las que se intentan estudiar en esta tesis. Eso exigió un trabajo especial en obtener superficies adecuadas con la calidad necesaria para que la indexación sea la adecuada en una gran proporción de los puntos inspeccionados.

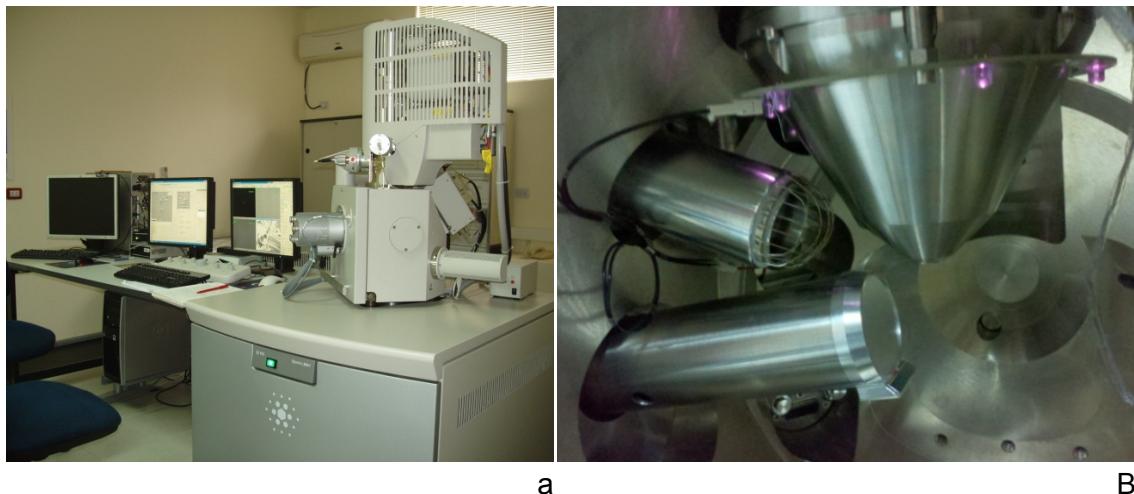


Fig. 4.10: Fotografías del microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200E del Instituto de Física Rosario: (a) vista externa del microscopio y las computadoras de análisis y soporte, (b) imagen tomada dentro de la cámara donde se observan el cañón emisor y los detectores de electrones secundarios y de EBSD.

#### 4.4. Otros Instrumentos

Las muestras para MET fueron observadas en el microscopio FEI CM120 de la Universidad Federal de São Carlos. Las muestras fueron preparadas siguiendo el mismo protocolo que para EBSD, luego se cortaron discos de 80-100 µm de espesor que fueron preparados por pulido electrolítico para obtener las láminas delgadas para MET.

Además se utilizaron herramientas y equipos típicos para el estudio de materiales, tales como microdurómetro, hornos, equipamiento para preparación de muestras, sierras de corte, microscopios metalográficos, máquina de tracción, etc..



## Capítulo 5: Resultados – Muestras Deformadas por ECAE y Laminación.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para dos grupos de muestras de acero F138: dos de ellas fueron deformadas 1 y 2 veces por ECAE (ruta  $B_C$ ) y el resto fueron laminadas en frío al 70% de reducción y luego recocidas durante 1 hr a 600°C, 700°C, 800°C y 900°C. En estas muestras se observó un proceso de recristalización que a 800°C y 900°C resultó en granos excesivamente grandes para los límites de aplicabilidad de los métodos de análisis por difracción empleados. Si bien los caminos de deformación aplicados a las muestras son diferentes, es válida la comparación ya que la deformación equivalente de Von Mises introducida en 2 ciclos de ECAE y en la laminación al 70% es aproximadamente la misma: 1.3. Se espera que la observación de estas microestructuras refleje los efectos de la metodología empleada para deformar.

### 5.1. Propiedades Mecánicas

Los ensayos de tracción efectuados a las muestras mencionadas se presentan en la Fig. 5.1 (a); allí se observa que sucesivas deformaciones por ECAE aumentan el límite elástico, siendo aquel correspondiente a la muestra de 2 ciclos muy similar al obtenido para la muestra laminada en frío. El ensayo efectuado sobre la muestra de 2 ciclos de ECAE fue desarrollado con otra geometría de la probeta, por lo que los datos correspondientes a la elongación no son comparables con aquellos observados en las muestras restantes. El aumento registrado en la tensión de fluencia podría correlacionarse con una disminución en los tamaños de dominios de difracción de acuerdo a la relación de Hall-Petch (Hall, 1951; Petch, 1953). Este resultado implicaría también que los dominios correspondientes a las muestras de deformación equivalente de 1.3 deberían ser similares entre sí, con lo que, en un principio, los dos métodos de deformación determinarían prácticamente el mismo refinamiento de granos. En las próximas secciones se verá si efectivamente es éste el comportamiento microestructural del material o si hay otras variables involucradas. En la Tabla 5.1 se presentan las tensiones y deformaciones máximas y de fluencia junto con la dureza medidas para las muestras; allí quedan claras las similitudes entre los valores correspondientes a las muestras con similar deformación equivalente excepto para los

## Capítulo 5: Resultados – Muestras deformadas por ECAE y Laminación

valores de dureza, lo que indica una diferencia en la microestructura desarrollada en cada una de ellas.

Resulta de interés el análisis de las curvas de endurecimiento presentadas en la Fig. 5.1 (b), ya que se observa que las etapas de maclado primario y secundario, mencionadas en capítulos anteriores, ya están presentes en la muestra original, lo que implica que para las muestras deformadas el maclado secundario ya se ha originado y la deformación continua como una competencia entre este maclado y el movimiento de dislocaciones. Esta situación también será analizada con mayor detenimiento en las siguientes secciones.

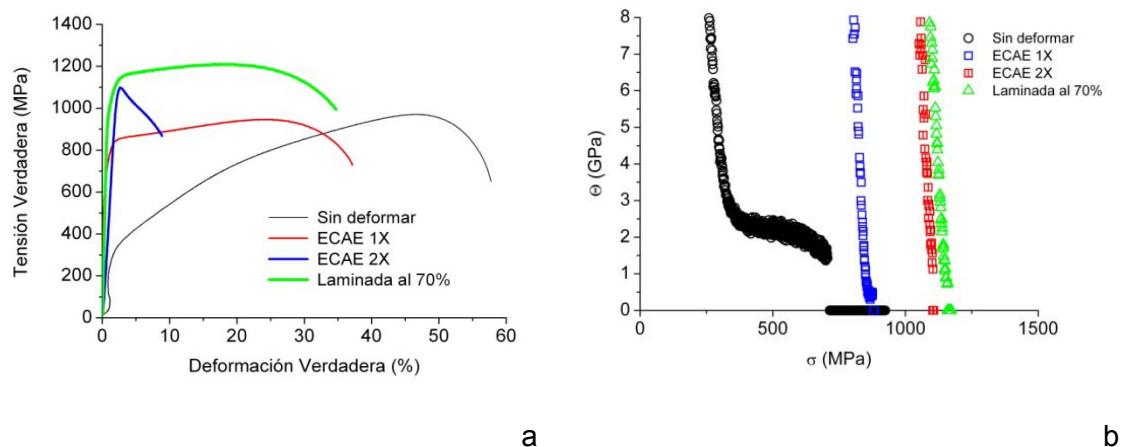


Fig. 5.1: a) Curvas Tensión verdadera vs. Deformación verdadera y b) Curvas de Strain hardening vs. Tensión verdadera obtenidas para la muestra sin deformar, deformadas en 1 y 2 ciclos de ECAE a temperatura ambiente y laminada al 70% de reducción.

Tabla 5.1: Dureza y propiedades mecánicas de las muestras de acero F138.

Deformación	$\sigma_y$ (Mpa)	$\sigma_u$ (Mpa)	$\epsilon_t$ (%)	$\epsilon_u$ (%)	HV
Inicial	374	640	60	23	130
1X ECAP	889	907	36	2.8	321
2X ECAP	1055	1108	28	2.8	339
Laminada 70%	1100	1135	32	3.5	374

## 5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

Tal como se mencionó en el capítulo anterior, la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión fue usada con el objetivo de ver detalles de microestructura fina que permitan conocer la estructura resultante en las muestras luego de cada proceso de deformación. Las imágenes de menor magnificación (las que se presentan en la fila (a) de la Fig. 5.2) muestran una microestructura bastante diferente entre las muestras, siendo la muestra laminada la que presenta los dominios más pequeños. La microestructura desarrollada en el material luego de 1 ciclo de deformación por ECAE se caracteriza por presentar zonas de estructuras similares a fallas de apilamiento separadas por dominios pequeños de arreglos de dislocaciones; estas fallas tienen un ancho comprendido entre 100 y 500 nm aproximadamente y con una separación que varía entre los 400 y los 4000 nm. Dos ciclos de ECAE por ruta  $B_C$  llevaron a la microestructura a presentar maclas más delgadas y zonas de dominios coherentes separadas por arreglos desordenados de dislocaciones; algunas de estas zonas coherentes tienen unos 100 nm de ancho pero en las zonas no coherentes pueden distinguirse dominios coherentes de decenas de nm. Los dominios más pequeños se registraron para la muestra laminada, donde las estructuras similares a maclas presentan en su interior arreglos de dislocaciones que reducen aún más las dimensiones de las sub-celdas.

En las muestras deformadas por ECAE se ven claramente bordes que parecen ser fallas de apilamiento e incluso maclado secundario, lo cual confirmaría lo que se mencionó al inicio de este capítulo al presentar los ensayos de tracción. En la muestra laminada aparecen bordes que podrían ser fallas de apilamiento pero en las áreas entre bordes se ven estructuras de deformación. En un principio no podría determinarse a través de esta técnica si aquellos bordes que parecen ser fallas de apilamiento realmente lo son, a menos que se contara con un detector de EBSD en el MET, o mediante mediciones de orientaciones por medio de diagramas de difracción de electrones. La primera es todavía una técnica experimental mientras que la segunda requiere metodologías de indexación no totalmente automatizadas y que, en todo caso, involucran áreas muy pequeñas con la consiguiente falta de estadística (NanoMegas<sup>®</sup>; <http://www.nanomegas.com/>). Procederemos a estimar la cantidad de bordes por unidad de longitud y comparar con los resultados obtenidos de la aplicación de las técnicas a ser desarrolladas en las próximas secciones. Se utilizó una modificación del modelo de metalografía cuantitativa sugerido por Rosiwal para la determinación de fracciones de área (Rosiwal, 1898); se dibujaron líneas paralelas en

Tabla 5.2: Densidades de maclas estimadas a partir de las imágenes de MET.

	ECAE 1X	ECAE 2X	Laminada al 70%
Densidad de maclas (1/ $\mu\text{m}$ )	4	40	30

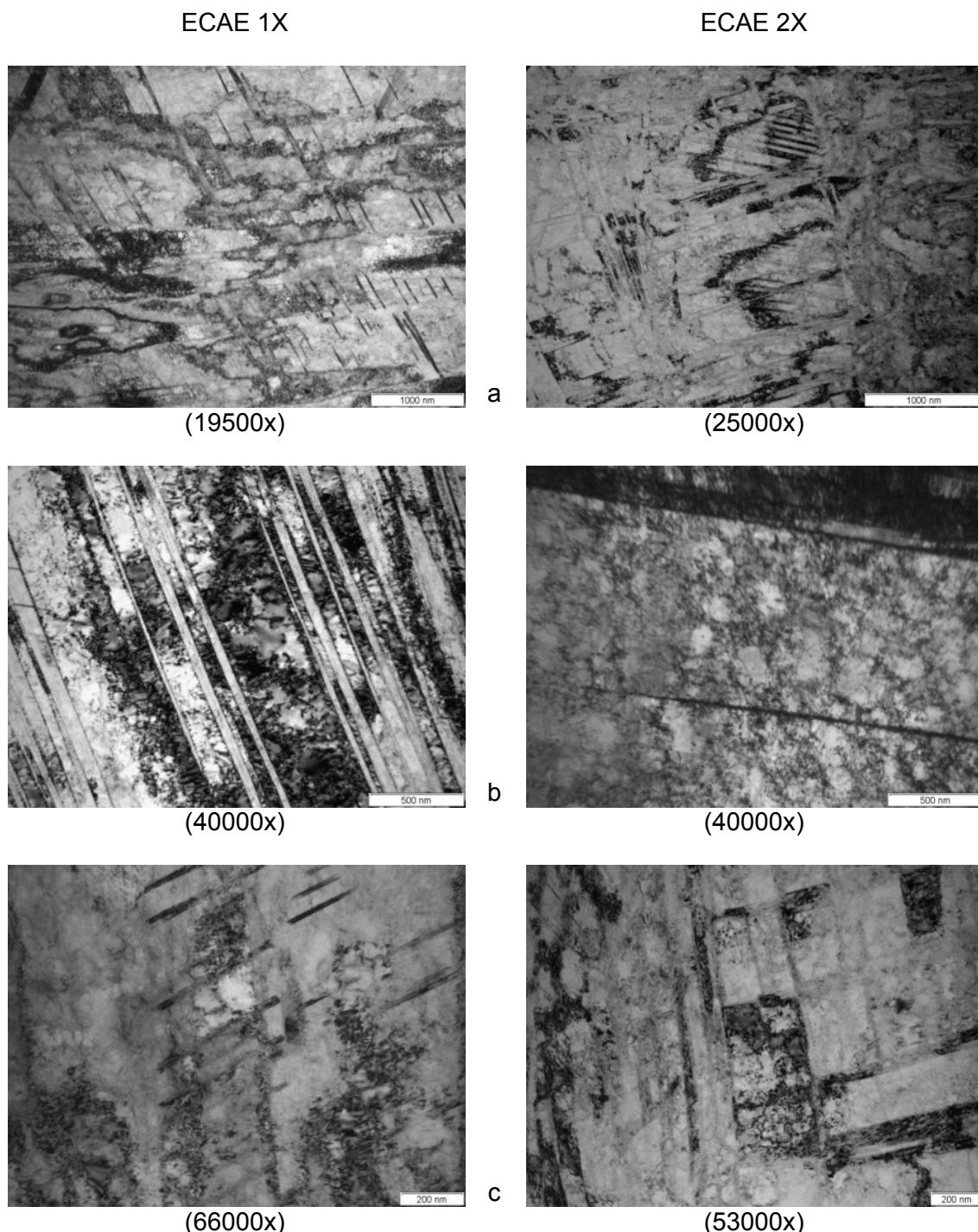


Fig. 5.2: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión obtenidas para las muestras deformadas 1 y 2 veces por ECAE (Magnificación entre paréntesis).

Laminada al 70%

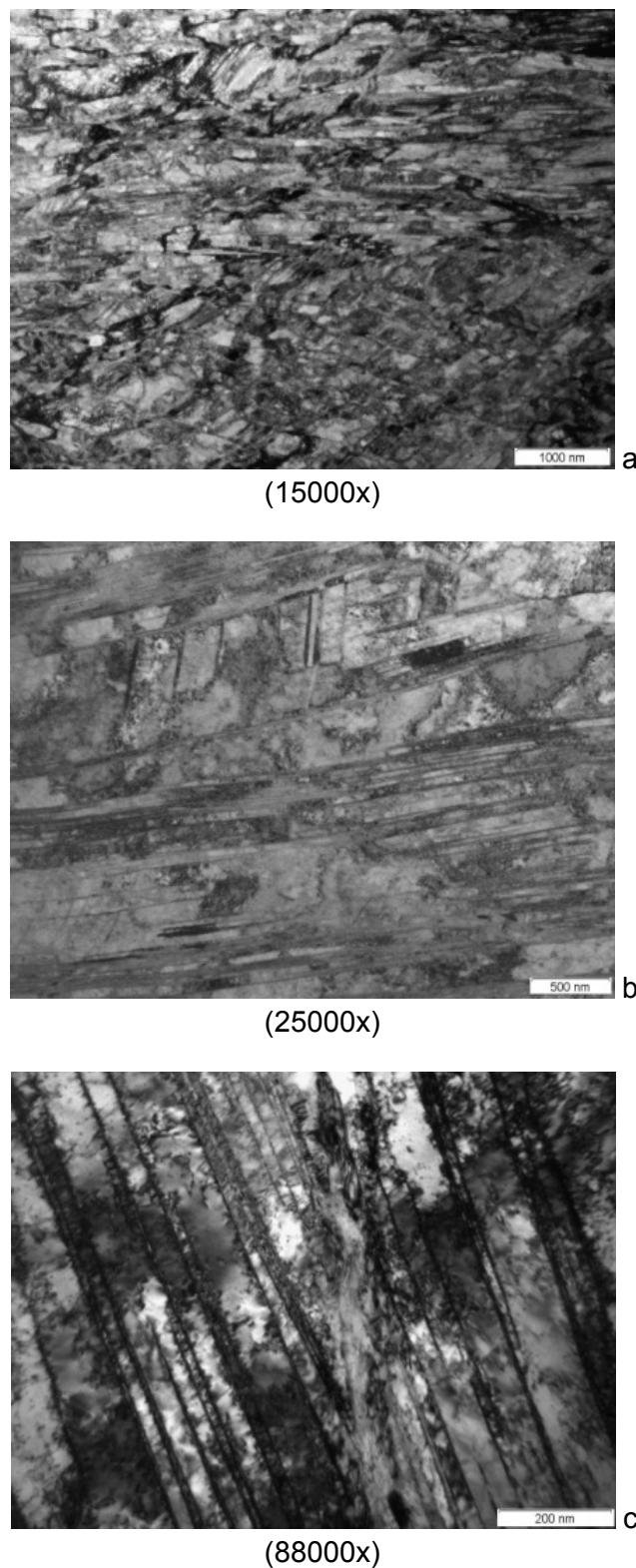


Fig. 5.2 (cont): Imágenes de microscopía electrónica de transmisión obtenidas para la muestra laminada al 70% (magnificación entre paréntesis).

las imágenes de MET y se contó el número de intersecciones entre las supuestas fallas de apilamiento y las líneas dibujadas, para luego dividir este valor por la longitud de la línea. Luego se promediaron estas densidades lineales de fallas para cada línea y se obtuvo una estimación de la densidad de fallas de apilamiento. Efectuando este análisis, se obtuvieron las densidades de maclas presentadas en la Tabla 5.2.

### 5.3. Texturas Cristalográficas

Tal como se mencionó anteriormente, la aplicación de los modelos desarrollados para estudio de microestructura a través de difracción de rayos X requiere que el material en cuestión no presente orientaciones preferenciales, principalmente porque esto haría que pierda validez la utilización de un factor de contraste promedio para cada familia de planos y en su lugar se consideren factores individuales para cada orientación relativa entre vectores difracción, de Burgers y de línea de cada dislocación.

Como se observa en la Fig. 5.3, las mediciones de texturas cristalográficas para las muestras analizadas no corresponden a orientaciones al azar sino que hay un cierto nivel de texturas; sin embargo, debido a la escasa factibilidad de determinar factores de contraste individuales para cada familia de planos y orientaciones se decidió de todos modos aplicar los métodos mencionados a estas muestras usando factores de contraste promedio, de modo de obtener una estimación microestructural. Esta decisión se verá justificada por los resultados o, alternativamente, permitirá discutir la anisotropía de la microestructura sobre bases cuantitativas. En el caso de las muestras deformadas por ECAE, la textura cristalográfica desarrollada es puramente de corte, mientras que para las muestras laminadas se observa una textura tipo Brass ( $\{110\}<112>$ ) con intensidades crecientes a medida que aumenta la temperatura de recocido. Debe considerarse que las mediciones de las muestras deformadas por ECAE fueron efectuadas en la superficie lateral (perpendicular a la dirección transversal – TD), mientras que las muestras laminadas fueron analizadas en una capa interior al material paralela a la superficie superior en contacto con los rodillos (perpendicular a la dirección normal – ND).

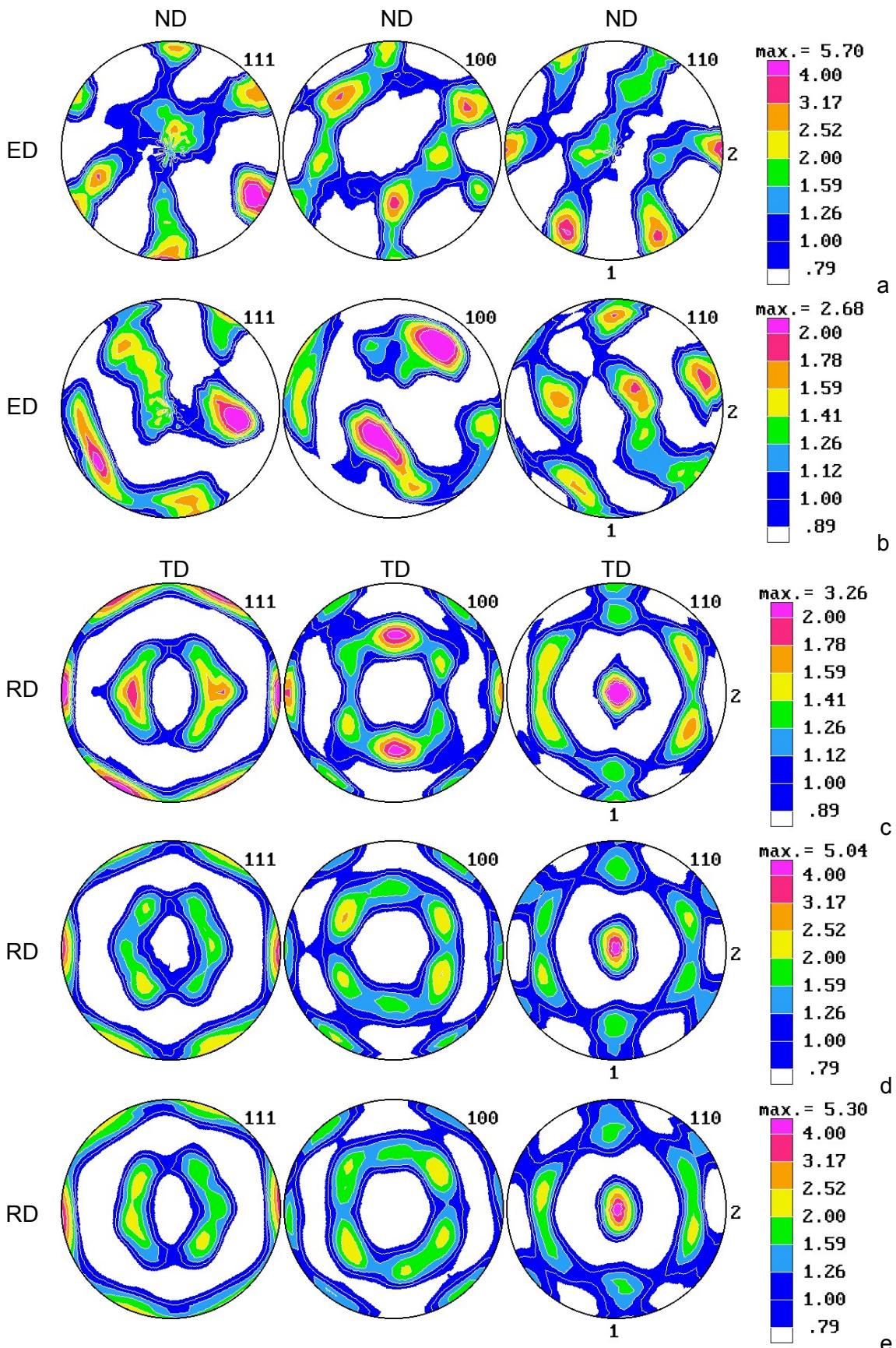


Fig. 5.3: Texturas medidas en el difractómetro de laboratorio vistas desde la superficie TD para las muestras deformadas por ECAE, (a) 1X y (b) 2X y ND para las laminadas (c) Laminada al 70% y (d) recocidas a 600°C y (e) a 700°C.

## 5.4. Difracción de Rayos X

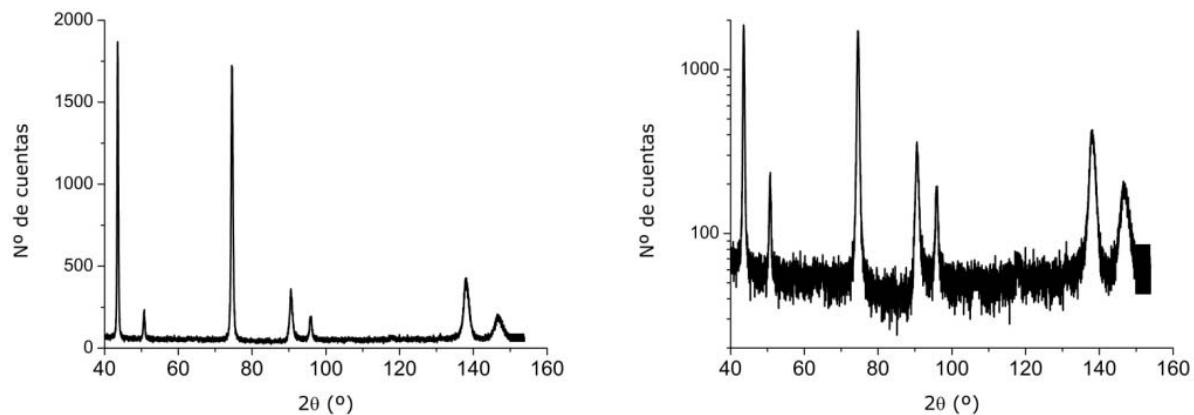
### 5.4.1. Evolución de la Microestructura Según los Datos Obtenidos de Distintos Instrumentos

Para el análisis de patrones de DRX se trabajó con las mediciones realizadas en los tres instrumentos mencionados en la Parte I: a) Difractómetro Phillips X’Pert MPD, b) sincrotrón LNLS y c) sincrotrón Petra III-DESY. Tal como se mencionó en el capítulo anterior, se decidió realizar mediciones en distintos equipamientos de DRX de modo de evaluar el nivel de información brindado por cada uno, el cual se debe a la energía con la que los rayos llegan a una muestra. Esta energía determina tanto la longitud de onda de la radiación como el volumen de interacción entre los rayos X y el material; sin embargo, este volumen también depende del ancho del haz de salida de la radiación y de su colimación. En la Fig. 5.4 se muestran los difractogramas obtenidos para la muestra laminada al 70% y recocida a 600°C utilizando los tres difractómetros; el eje correspondiente al ángulo está expresado tanto en escala lineal como logarítmica para observar mejor el nivel de ruido correspondiente a cada instrumento.

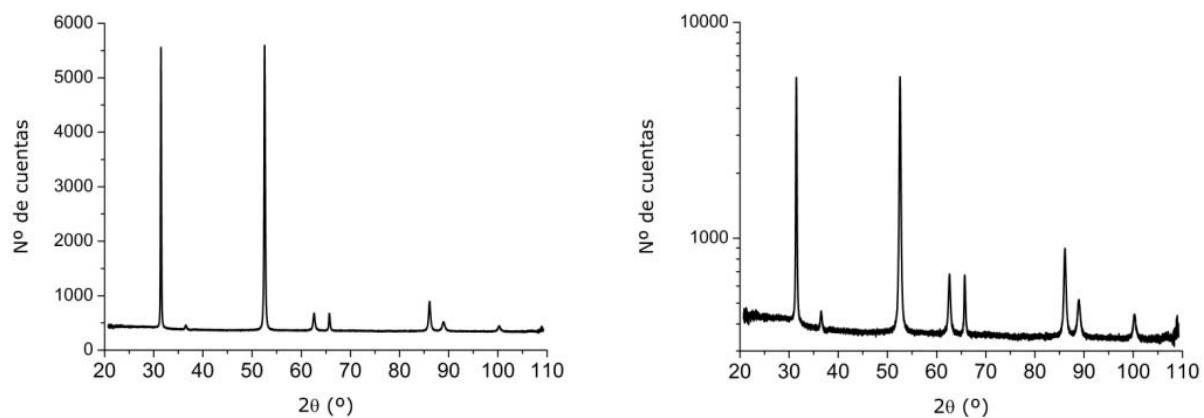
En la Fig. 5.5 se muestran las curvas correspondientes al método de Williamson-Hall original y modificado (incluyendo factores de contraste y contribución de fallas de apilamiento); resulta evidente la mejora lograda en el ajuste de los puntos al introducir las modificaciones mencionadas. En algunos casos, aún con las modificaciones, se llegan a ver puntos alejados a la curva, lo cual puede deberse al hecho de que los materiales estudiados presentan orientaciones preferenciales y por esto no sería realmente válida la utilización de factores de contraste promedio. Esta situación, principalmente para el caso de la muestra laminada al 70%, será retomada para su análisis en el Capítulo 7 donde se muestra una aplicación extra de las técnicas utilizadas.

Las curvas de W-H obtenidas para todas las muestras se presentan en la Fig. 5.6; a partir de las ordenadas al origen y pendientes de dichas curvas se obtuvieron los tamaños de dominios y densidad de dislocaciones para las muestras. En la Fig. 5.7 se presentan los tamaños de dominios obtenidos a partir de la difracción en todos los instrumentos mencionados aplicando tanto W-H como CMWP, y se observa que los datos correspondientes a los diferentes instrumentos presentan la misma tendencia: una disminución en los dominios con sucesivas deformaciones por ECAE y un tamaño incluso menor para la muestra laminada, lo cual es consistente con la microestructura

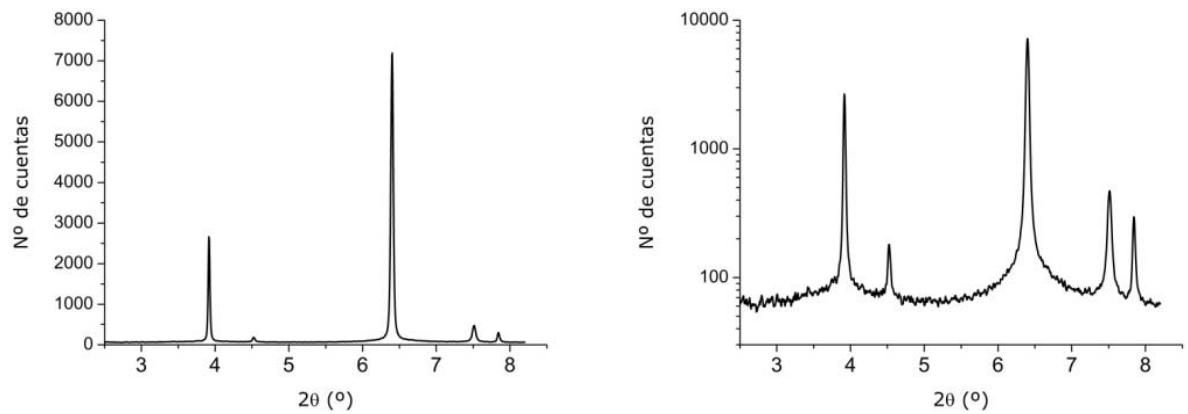
Phillips X'Pert Pro MPD



LNLS



DESY



Escala lineal

Escala Logarítmica

C

Fig. 5.4: Difractogramas obtenidos para la muestra laminada al 70% y recocida a 600°C durante 1 hr utilizando los distintos instrumentos.

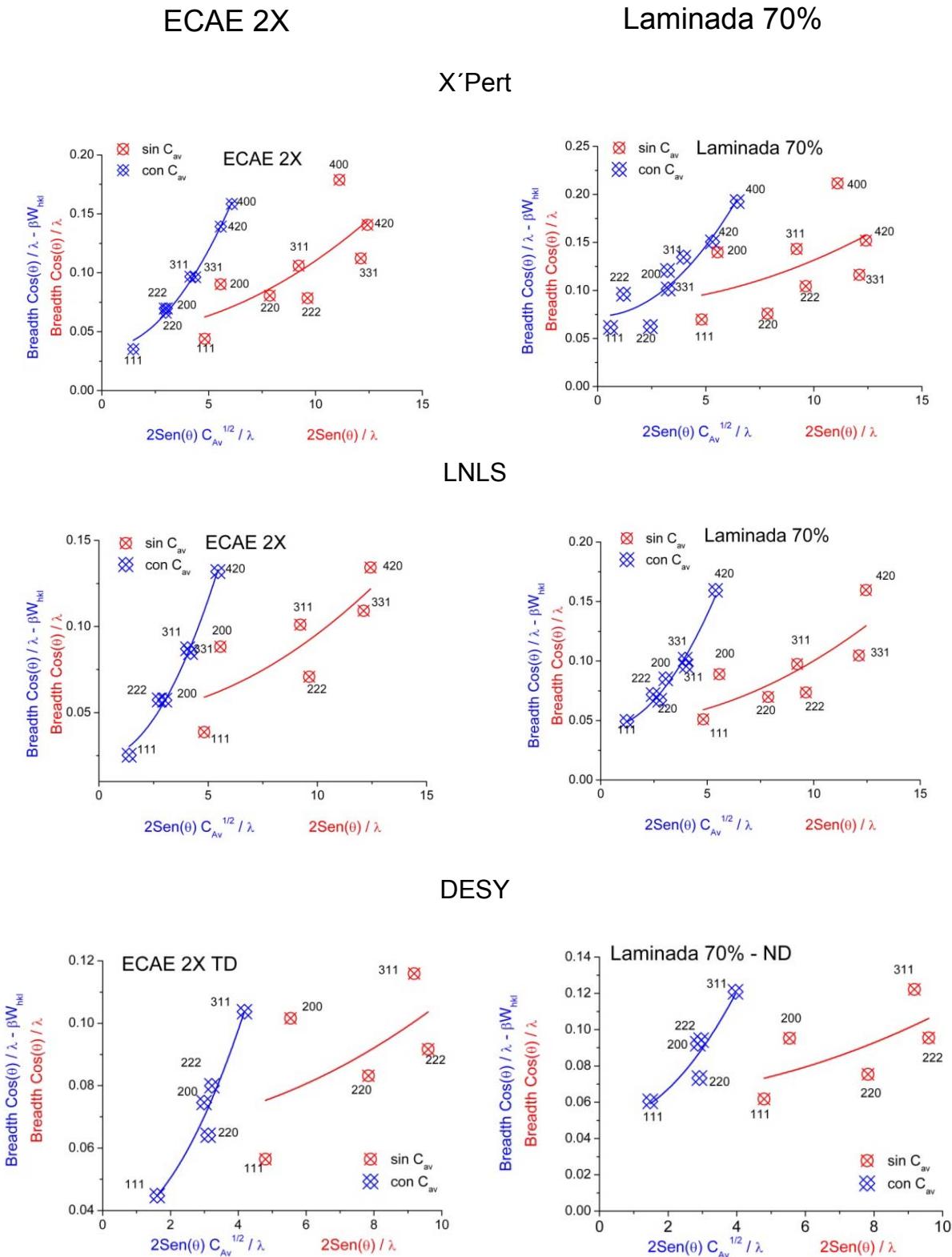


Fig. 5.5: Gráficas de ecuaciones de Williamson-Hall original y modificada para las muestras deformadas en 2 ciclos de ECAE y laminada al 70% obtenidas a partir de datos medidos en los distintos instrumentos.

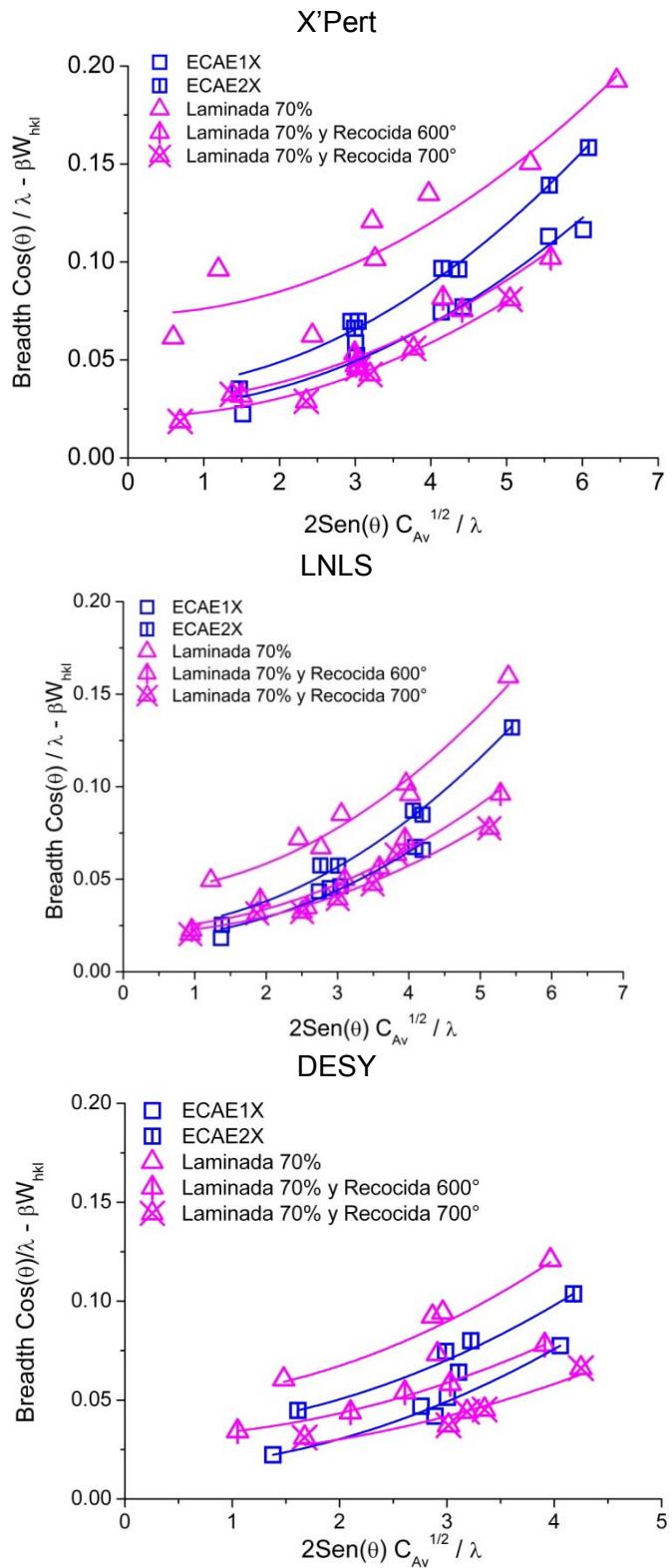


Fig. 5.6: Gráficas de W-H obtenidas para todas las muestras utilizando los distintos instrumentos.

observada en las imágenes de MET. Los valores aumentan luego para las muestras recocidas, lo que parece indicar que a estas temperaturas ya está iniciando el proceso de recristalización. Puede apreciarse que la mayor concordancia entre los resultados

## Capítulo 5: Resultados – Muestras deformadas por ECAE y Laminación

de W-H y CMWP se presenta entre los valores correspondientes a la medición efectuada en el laboratorio de luz sincrotrón DESY. En todos los casos se obtuvieron valores menores a los 100 nm, por lo que los dominios bajo estudio estarían dentro del rango de validez de las técnicas aplicadas.

Para las mediciones realizadas en los tres instrumentos, los dominios determinados a través de CMWP son mayores que aquellos estimados por W-H. También puede observarse en las gráficas que los tamaños resultantes de la aplicación de ambas técnicas de análisis para los tres métodos de medición resultan más parecidas entre sí para la muestra laminada al 70%. Ambos resultados se pueden entender debido a la mayor capacidad de CMWP de detectar dominios grandes y a ser capaz de obtener los parámetros de la distribución Lognormal asignada durante el cálculo. W-H, al no poder detectar grandes dominios provee valores promedio menores y más parecidos a los valores de CMWP cuando los tamaños son efectivamente más pequeños y con una menor dispersión.

Los resultados que se presentan a continuación corresponden a la densidad de fallas de apilamiento (Fig. 5.8); en este caso también la mejor concordancia ocurre para los datos correspondientes a radiación sincrotrón en DESY. Observando exclusivamente los valores obtenidos mediante la aplicación de CMWP puede notarse un aumento o invariación en densidad de maclas con sucesivos ciclos de ECAE y una disminución para la muestra laminada y recocidas, para las cuales fue prácticamente nula. Esto puede explicarse considerando que en el proceso de ECAE por ruta  $B_C$ , cada ciclo sucesivo involucra una deformación de corte en distintos planos, mientras que en la laminación los planos involucrados en cada ciclo son los mismos, por lo que es de esperarse una saturación en la densidad de fallas de apilamiento registrada.

Las diferencias en la determinación de densidad de maclas para los distintos métodos reside principalmente en el uso que se hace de los datos experimentales en cada uno de ellos: para W-H solamente se toma en cuenta el ensanchamiento que producen en los picos de difracción, mientras que en CMWP también se toma en cuenta el corrimiento y asimetría de los picos. Esta información extra de la forma de los picos de difracción se obtiene del ajuste del pico en su totalidad, principalmente de la correcta determinación de las “colas” de los picos, lo que hace que el método CMWP sea más certero en la determinación de la densidad de maclas. El hecho de que la mayor similitud en los resultados de ambos métodos se dé para las mediciones efectuadas en DESY puede deberse al bajo ensanchamiento instrumental de los picos obtenidos en dicho equipo, que además haría más difícil el ajuste de la forma de los

picos. También resulta llamativo que estas mismas mediciones indiquen que la densidad de fallas de apilamiento desarrolladas luego de 1 y 2 ciclos de ECAE sean muy similares, mientras que para los datos obtenidos del difractómetro X’Pert y el sincrotrón LNLS se obtuvo un aumento en dicha densidad con deformación creciente; esta situación será analizada en la sección siguiente donde se compararán las densidades calculadas en distintas direcciones, y posteriormente se complementará en el próximo capítulo donde se incorporarán las mediciones realizadas a una muestra deformada en 4 ciclos.

El comportamiento reportado para la densidad de dislocaciones es algo dispar (Fig. 5.9). Cabe aclarar que se decidió no presentar los datos en una gráfica para cada instrumento sino que se prefirió separar los resultados según el método empleado para calcularlos, ya que CMWP permite estimar la densidad de dislocaciones pero W-H no brinda ese valor de forma directa sino multiplicado por el valor de  $M$  (parámetro de arreglo de dislocaciones) elevado a la cuarta potencia, el que no puede calcularse independientemente por este método. El valor obtenido usando W-H sería proporcional a la microdeformación estimada mediante las ecuaciones originales del método; sin embargo, el comportamiento de dichos valores se asemeja al correspondiente a los de densidad de dislocaciones calculadas mediante CMWP. Si se analizan los datos de sincrotrón se observa un crecimiento de esta densidad con la deformación por ECAE y un valor mayor para la muestra laminada, mientras que el difractómetro de laboratorio muestra una menor densidad de dislocaciones en esta última muestra. Este resultado pone en evidencia las diferentes resoluciones de los instrumentos utilizados; es posible que la muestra laminada tenga efectivamente una mayor densidad de dislocaciones que aquellas deformadas por ECAE pero estén formando arreglos tan compactos que los rayos X de laboratorio sólo logran identificarlos como bordes de desorientaciones contribuyendo al refinamiento, mientras que los rayos X de DESY sí logran distinguir las dislocaciones individuales en esos bordes. Esta hipótesis parece ser sustentada por el hecho de que para esta muestra el valor del parámetro de arreglos de dislocaciones sea menor para los resultados de DESY que de X’Pert, lo cual indica que para el primer caso las dislocaciones estarían formando arreglos más compactos que para el segundo. Si este es el caso, el leve aumento en el valor calculado a partir de la radiación de LNLS puede deberse principalmente a la mayor “brilliancia” del haz. La gran intensidad permite obtener información de pequeñas regiones cristalográficamente perfectas que se encuentran entre los arreglos compactos y esa señal puede separarse del “background” gracias a la pequeña divergencia del haz y a la consiguiente disminución del ancho instrumental.

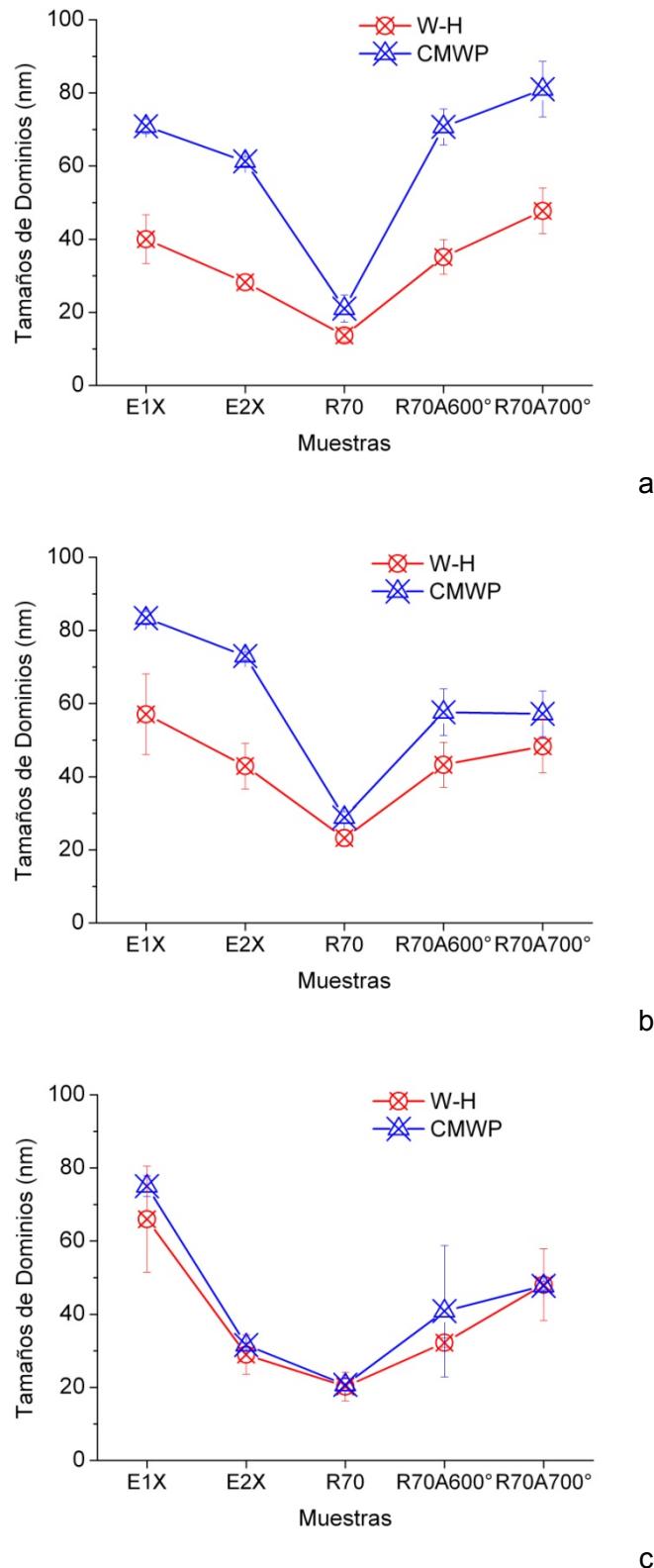
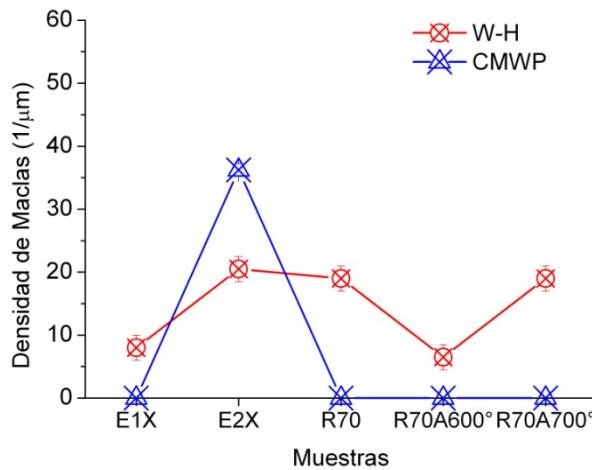
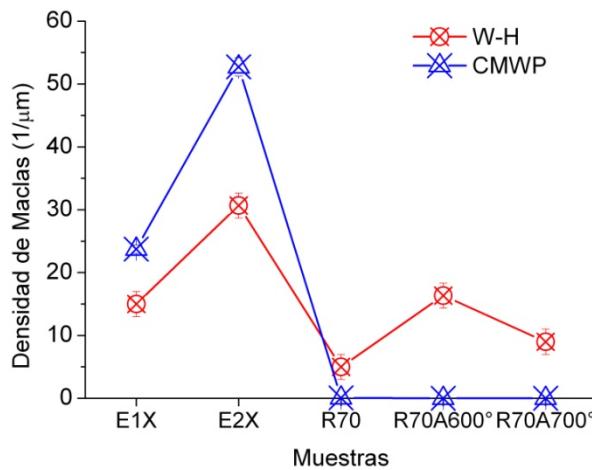


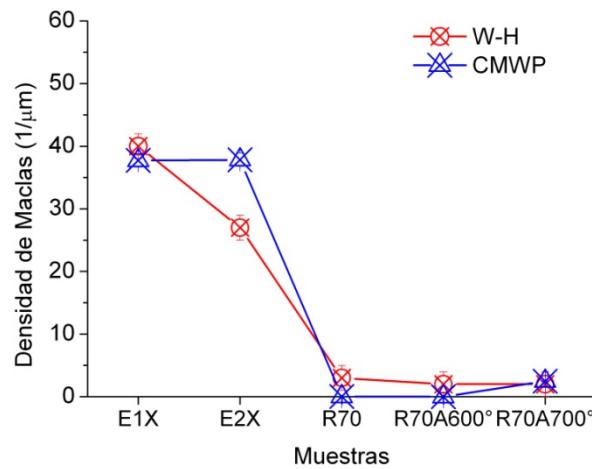
Fig. 5.7: Tamaños de dominios obtenidos a través de los métodos de W-H y CMWP para los datos medidos en el difractómetro de laboratorio (a) y en los laboratorios de luz sincrotrón LNLS (b) y DESY (c).



a



b



c

Fig. 5.8: Densidad de fallas de apilamiento obtenida a través de los métodos de W-H y CMWP para los datos medidos en el difractómetro de laboratorio (a) y por luz sincrotrón en LNLS (b) y DESY (c).

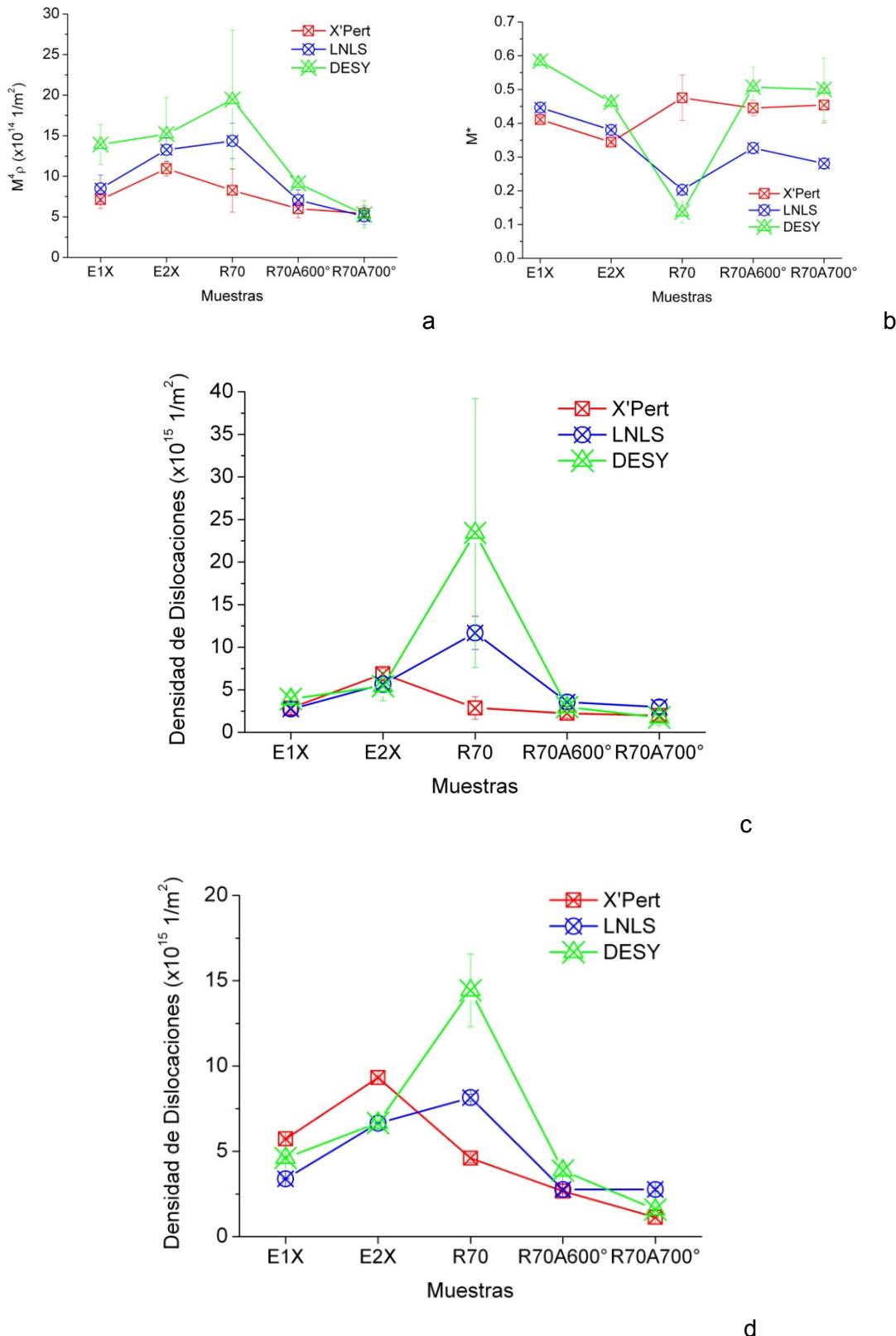


Fig. 5.9: Resultados relativos a la densidad y distribución de dislocaciones obtenidos para los distintos instrumentos: (a) Factor relacionado a densidad de dislocaciones obtenido mediante W-H, b) parámetro  $M^*$  de arreglo de dislocaciones obtenidos mediante CMWP, c) densidad de dislocaciones estimada por W-H y (d) por CMWP.

Se logra diferenciar de ese modo regiones cristalográficas pequeñas entre arreglos de dislocaciones compactos que, para la resolución de equipos con menor “brilliancia”, aparecen como arreglos de mayores dimensiones, menos compactos y sin la existencia de dominios pequeños. Todos los instrumentos detectan una disminución en las dislocaciones para las muestras recocidas, lo cual es consistente con un proceso de recristalización. Todos los valores de  $M^*$  son menores a 1, lo que indica arreglos preferentemente compactos de dislocaciones, pero la mayor diferencia entre los distintos instrumentos es observada para la muestra laminada.

Ya que W-H no permite la determinación directa de la densidad de dislocaciones presentes, sino un factor proporcional a la misma, se intentó estimarla a partir de dicho factor y del parámetro de arreglo de dislocaciones obtenido mediante CMWP. Con este objetivo, se intentó establecer una suerte de “sintonización” entre los valores obtenidos mediante ambos métodos usando los valores de  $M^*$  obtenidos de CMWP y el factor de proporcionalidad  $1/e^2$  entre el radio efectivo de corte de las dislocaciones  $R_e^*$  y  $R_e = e^2 R_e^*$  usado previamente por varios autores como el radio efectivo de corte (Ungár et al. 1984; Wilkens, 1988; Hecker et al., 1997). Este factor de proporcionalidad, que resultó ser  $\sim M^*/e^{1/2}$ , es un factor totalmente empírico que sin embargo se sostiene para tres niveles de deformación y dos regímenes de temperaturas distintos, haciendo que los resultados de W-H y CMWP se asemejen y apoyando el uso de W-H como herramienta válida de análisis. Las densidades de dislocaciones estimadas con este factor se presentan en la Fig. 5.9 (c), y a pesar de las diferencias en los valores, y principalmente del gran error observado para la medición en DESY de la muestra laminada, el comportamiento con deformación o temperatura creciente fue muy similar al reportado en los cálculos de dislocaciones de CMWP. En la sección de Discusión se volverá a estas hipótesis y se unirán a aquellas obtenidas a partir del análisis de EBSD, analizando la relación entre los bordes de desorientaciones obtenidos mediante esta técnica y los bordes de dominios y arreglos de dislocaciones estimadas a partir de difracción de rayos X.

En la Fig. 5.10 se presentan los resultados obtenidos para el valor de  $q$  (Ec. 1.20) utilizando ambos modelos para los patrones de difracción obtenidos mediante los distintos instrumentos; si bien los valores de  $q$  obtenidos mediante W-H fueron las semillas de los ajustes en CMWP, se notan grandes diferencias entre los valores obtenidos para cada instrumento. Podría haberse tomado como criterio para el ajuste de CMWP que el valor de  $q$  obtenido mediante W-H sea el correcto y usarlo como constante y no como variable de ajuste, lo cual podría validarse considerando que las

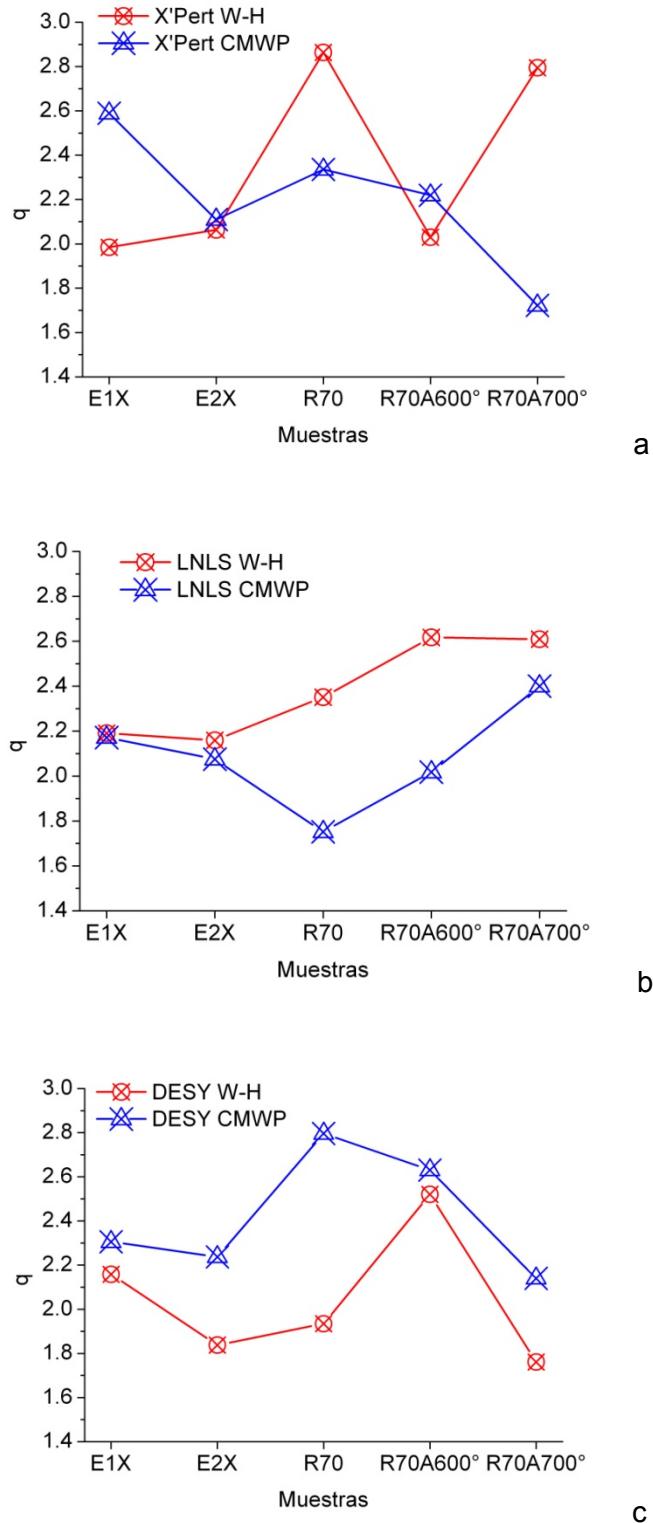


Fig. 5.10: Valores de  $q$  (correspondiente a la Ec. 1.20) obtenidos utilizando ambos métodos en todos los instrumentos.

10 curvas de W-H con mejor ajuste para cada muestra presentaban valores similares de  $q$ , pero al utilizarlos en CMWP los valores fueron variando a medida que se

efectuaba el ajuste, disminuyendo el error total con respecto al obtenido fijando el valor inicial. Esta situación, sumada al hecho de que de por sí el método de W-H no resulta completamente válido para un análisis cuantitativo, hizo que se desestimara la fijación de los valores de  $q$  y se ajustaran en CMWP, considerando que aquellos obtenidos mediante este último método serían más correctos.

Como se mencionó con anterioridad, el uso de factores de contraste promedio en los métodos aplicados a este material no está correctamente justificado, ya que la presencia de orientaciones preferenciales invalida la utilización de promedios para los factores de contraste, por lo cual el uso de la Ec. 1.20 no sería válido. Sin embargo, se utilizaron a modo de estimación, y su validez será discutida en la sección siguiente al presentar los resultados obtenidos a partir de mediciones en el sincrotrón DESY, donde se mostrarán los valores de  $q$  correspondientes a las distintas orientaciones y se verá su variación.

Los valores de  $q$  están directamente relacionados con la proporción de dislocaciones de borde y de hélice presentes en el material en cada etapa: A mayor valor de  $q$  mayor es la proporción de dislocaciones de hélice. Existen varios modelos que proponen arreglos de dislocaciones particulares, principalmente para el caso de materiales que sufrieron deformación plástica severa, los cuales presentan estructuras de celdas de dislocaciones. El modelo de H. Mughrabi (1986) propone que la microestructura resultante de deformación plástica severa consiste en celdas de dislocaciones, cuyos bordes albergarían dislocaciones de borde mientras que en su interior presentarían dislocaciones de hélice. Si dicho modelo fuera aplicable al material estudiado en este capítulo y en las condiciones de deformación presentes, debería haber una relación entre la proporción de dislocaciones de borde y el valor de  $M^*$ , que indica el factor de correlación de dislocaciones: un menor valor de  $M^*$  corresponde a una mayor correlación entre dislocaciones, por lo que se relacionaría con una mayor proporción de dislocaciones de borde en dichos bordes de celdas. De acuerdo a lo que se observa en las Fig. 5.9 (b) y 5.10, no habría una correlación directa entre ambos valores para las muestras que se analizan, por lo que podría pensarse que en este caso el modelo de Mughrabi no sería válido, ya que podrían existir dislocaciones de hélice formando parte de arreglos compactos y determinando bordes de desorientaciones. El estudio de estos arreglos por MET no se encuentra muy desarrollado en la literatura por lo que diversos modelos podrían explicar el comportamiento de  $q$  en los casos presentados. Sin embargo hay que aclarar que la variación de  $q$  esperada, entre extremos de poblaciones correspondiente a todas

dislocaciones de borde o todas de hélice, es muy pequeña y se encuentra quizás fuera de la resolución de la técnica. Sobre este punto se volverá en la sección de discusión.

### 5.4.2. Evolución de la Microestructura Según Distintas Direcciones

Habiendo ya analizado los resultados provenientes de los distintos instrumentos, el análisis se traslada a la información recabada en el sincrotrón DESY; como ya se mencionó anteriormente, este equipamiento además de contar con un detector plano permite rotar la muestra durante el análisis, cambiando los planos en condición de difracción en cada caso y obteniendo así información de todos los planos del material. Esto funciona de manera similar a la medición de texturas cristalográficas en un difractómetro convencional, con la salvedad de que la información se obtiene aquí tomando ventaja de la geometría de transmisión utilizada en lugar de la reflexión.

Para el análisis presentado en esta sección se tomaron tres familias de planos: aquellos perpendiculares a la dirección transversal (TD), a la normal (ND) y a la de extrusión (ED) o de laminación (RD), según la muestra de que se trate. A modo de ejemplo, se muestran en la Fig. 5.11 los difractogramas obtenidos para la muestra laminada al 70% y recocida a 600°C en las tres direcciones de análisis; puede apreciarse en el patrón obtenido a partir de los planos perpendiculares a la dirección normal que los cristales están orientados preferencialmente con la dirección (220) normal a la chapa, lo que ya resultaba evidente a partir de la medición de texturas mostradas en la Fig. 5.3.

Al igual que en la sección anterior, se presentan también las gráficas correspondientes a los datos de ancho de pico en función de la variable del espacio recíproco antes y después de la aplicación del método de W-H modificado, y la mejora en el ajuste es notoria (Fig. 5.12). En la Fig. 5.13 se presentan las gráficas de W-H obtenidas para todas las muestras; en la curva correspondiente a la dirección de extrusión de la muestra deformada en 1 ciclo, el punto que representa el ensanchamiento de los planos (111) resulta alejado de aquellos correspondientes a las otras muestras e incluso a las otras direcciones de la misma muestra. La situación mencionada se debe al alto valor de la variable  $q$  obtenido para dicha muestra, y será analizada más adelante.

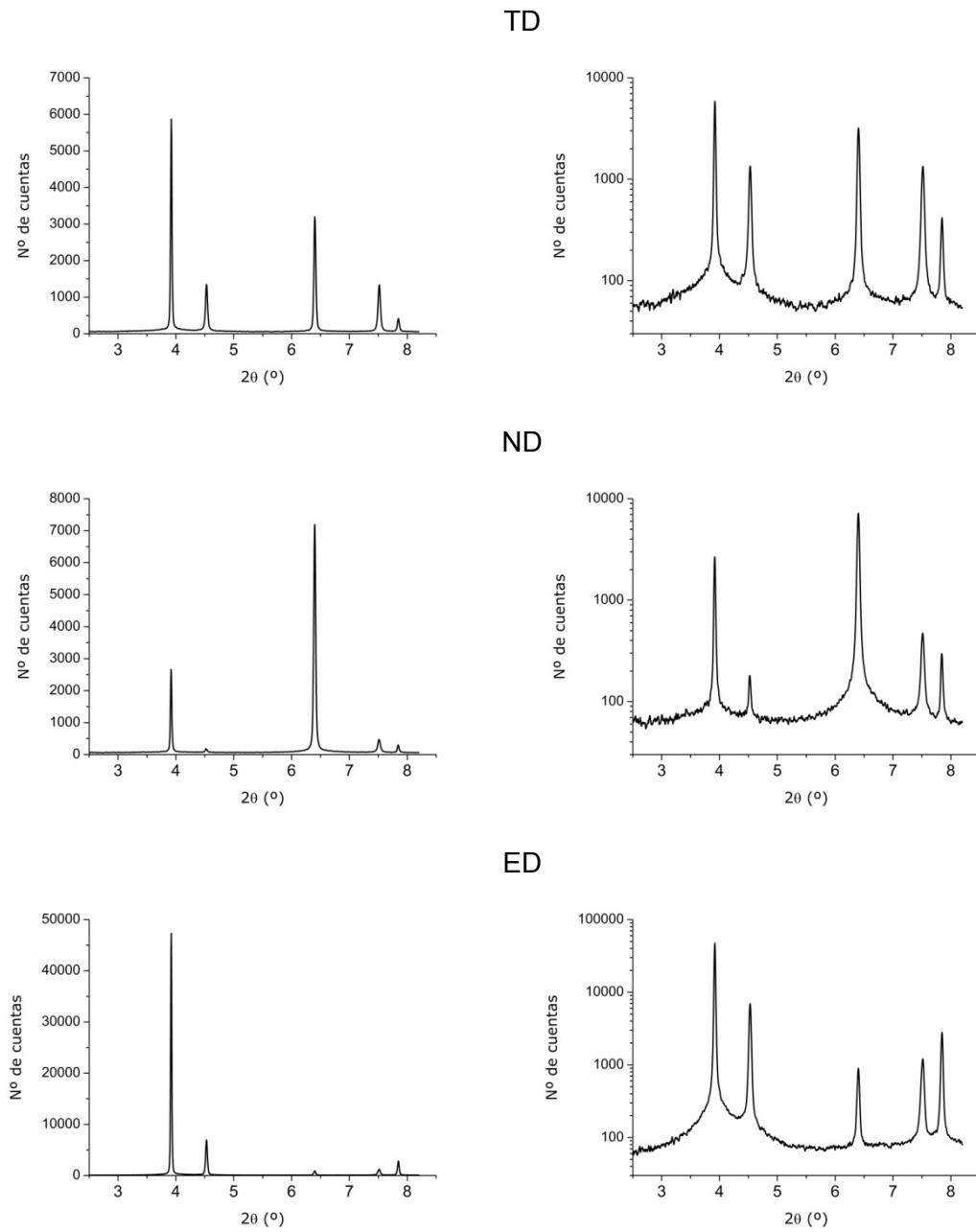


Fig. 5.11: Diffractogramas obtenidos para la muestra laminada y recocida a 600°C a partir de difracción en distintos planos en el sincrotrón DESY.

En las Fig. 5.14 y 5.15 se presentan los resultados obtenidos de la aplicación de los métodos W-H y CMWP para todas las muestras, y pueden observarse algunos resultados interesantes. En cuanto a tamaños de dominios, ambos métodos muestran valores similares para las direcciones TD y ND (y el mismo comportamiento que se mostró en la sección anterior), pero la evolución del tamaño de dominios en la

## Capítulo 5: Resultados – Muestras deformadas por ECAE y Laminación

dirección ED o RD es diferente aunque similar también para ambos métodos. Según estos resultados, los dominios en la dirección ED son menores a las otras direcciones

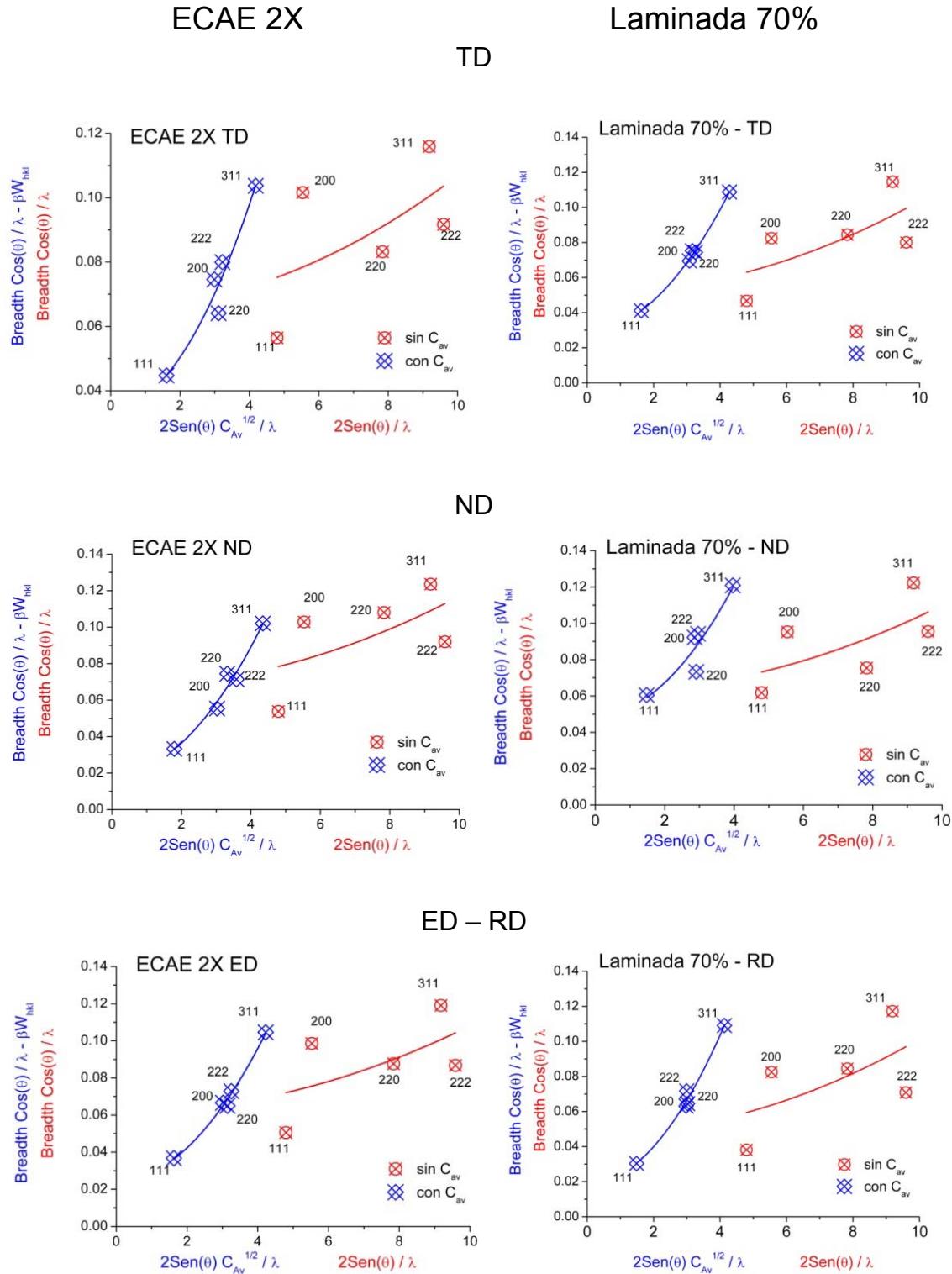


Fig. 5.12: Gráficas de ecuaciones de W-H original y modificada para las muestras deformadas en 2 ciclos de ECAE y laminada al 70% obtenidas a partir de datos medidos en los distintos instrumentos.

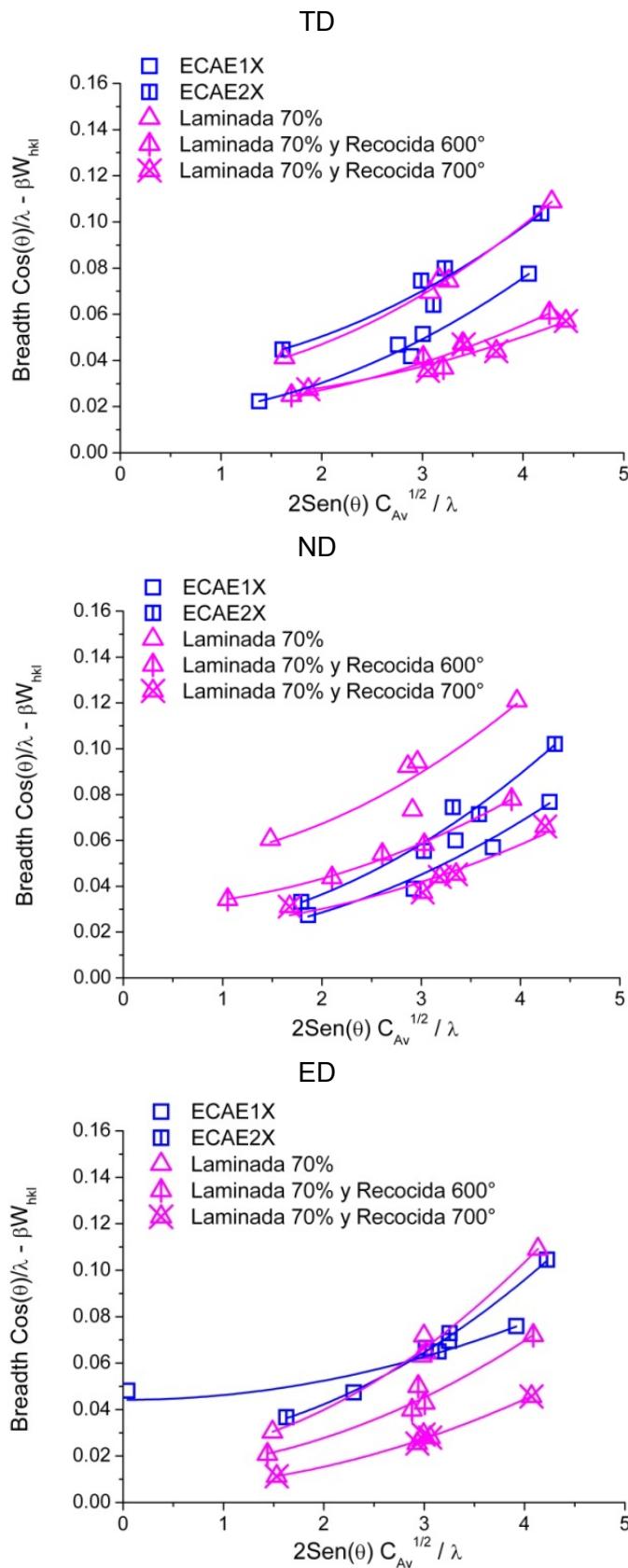
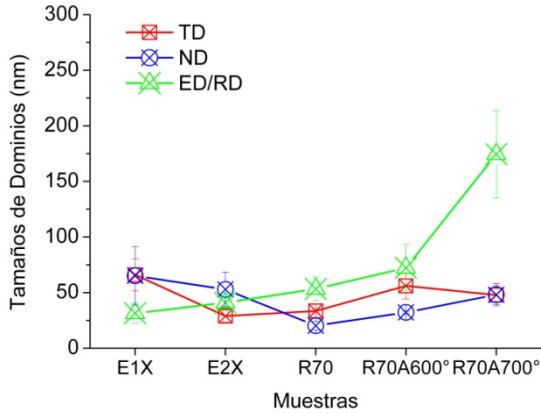


Fig. 5.13: Gráficas de W-H obtenidas para todas las muestras en las tres direcciones de análisis.

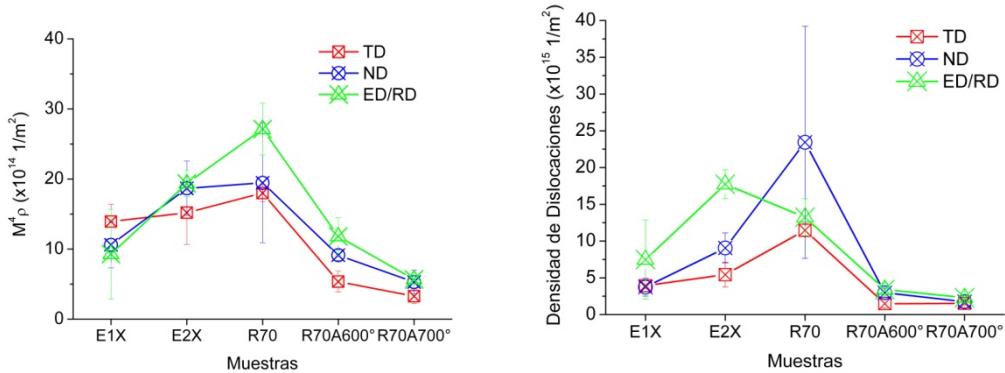
para la muestra deformada en 1 ciclo de ECAE pero luego son muy similares al deformar en 2 ciclos; esto puede explicarse considerando que la deformación por ECAE es únicamente de corte en un ángulo de  $60^\circ$  con respecto a la dirección de extrusión, por lo que la dirección ED es la que resultaría más afectada por la deformación, pero luego al rotar la muestra en  $90^\circ$  para efectuar el segundo ciclo el corte ocurre en otros planos que intersecan a los anteriores, determinando una estructura de granos casi equi-axiales. El desarrollo de la deformación para la muestra laminada parece ser diferente: tanto para la muestra sin recocer como para las recocidas el tamaño en la dirección de laminación es mayor, principalmente para la muestra recocida a  $700^\circ\text{C}$ , y según CMWP esto también ocurre para aquella recocida a  $600^\circ\text{C}$ . Esta diferencia en tamaños sorprende inicialmente ya que se espera que durante este proceso se fueran eliminando bordes para permitir una evolución hacia granos más o menos equi-axiales. Es probable que los arreglos de dislocaciones en esta dirección no sean lo suficientemente compactos ni tengan energía suficiente como para ser eliminados en las primeras etapas de recocido, lo que indicaría que aunque algunos bordes de granos se eliminan a estas temperaturas se sigan conservando celdas de dislocaciones. Se intentará encontrar una explicación a este comportamiento luego de analizar los resultados obtenidos mediante EBSD en la sección siguiente.

Los resultados obtenidos para microdeformación en W-H son bastante similares en todas direcciones, pero se observa un tamaño mayor en la dirección ED que en el resto para la muestra deformada en 2 ciclos de ECAE según CMWP, incluso mayor que el valor correspondiente al tamaño en la dirección de laminación para la muestra laminada. Este resultado podría indicar dos cosas: que el material tenga una preferencia en acumular dislocaciones en esta dirección bajo estas condiciones de deformación, o que la textura cristalográfica desarrollada por la muestra determine que no se deba usar un factor de contraste promedio. Para resolver esta cuestión, se analizan los valores de  $q$  correspondientes a estas direcciones; en la Fig. 5.16 (a) y (b) se presentan los valores calculados mediante los dos modelos aplicados, y puede observarse que las muestras deformadas por ECAE muestran mayor similitud entre los resultados obtenidos en los distintos modelos, aunque sean muy diferentes entre sí para la muestra deformada en 1 ciclo. Para esta muestra, parece ser que las dislocaciones observadas en la dirección ND serían principalmente de borde, mientras que en la dirección ED habría mayoría de dislocaciones de hélice, y en la dirección TD habría de los dos tipos de dislocaciones en la misma proporción. Luego de 2 ciclos, las proporciones tienden a equipararse en ambos métodos.

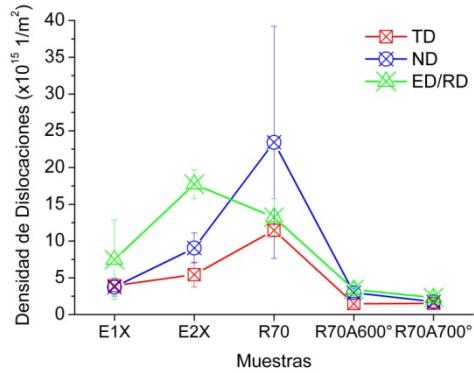
### Williamson-Hall



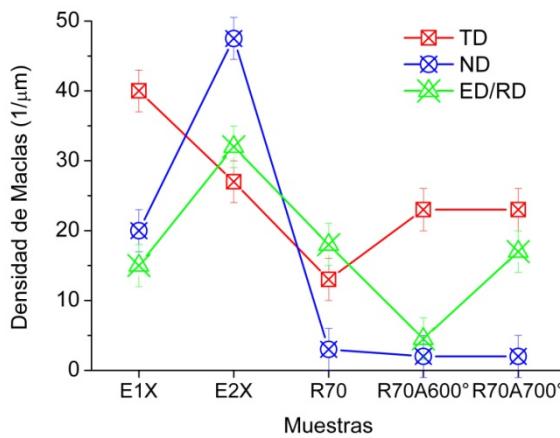
a



b



c

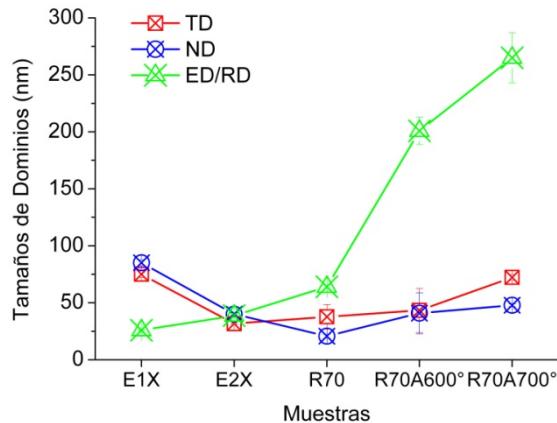


d

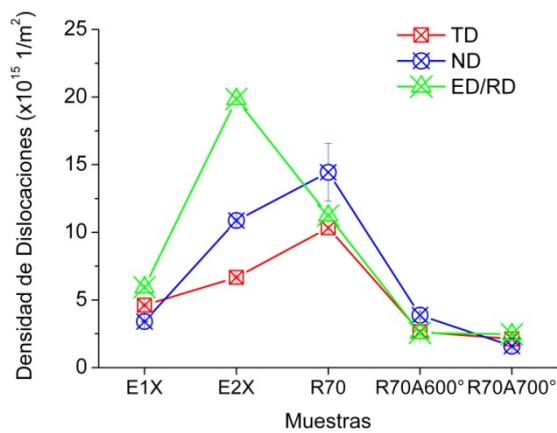
Fig. 5.14: Resultados obtenidos de la aplicación del método W-H para la determinación de (a) los tamaños promedios de dominios de difracción, (b) y (c) la densidad de dislocaciones y (d) la densidad de fallas de apilamiento.

Diferente resulta la interpretación de la tendencia de los valores correspondientes a las muestras laminadas, donde los resultados de W-H parecen tener mayor similitud

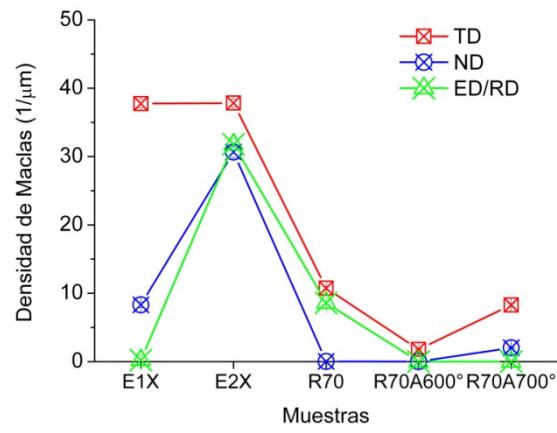
### CMWP



a

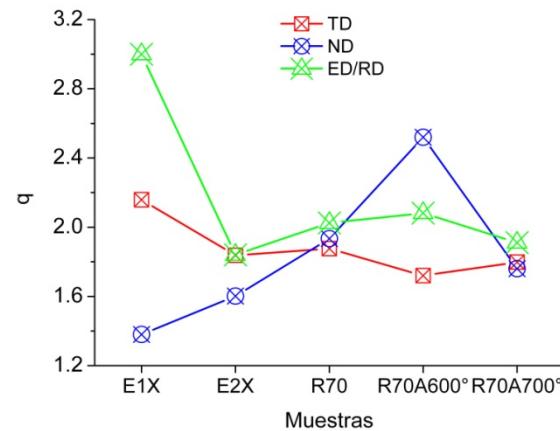


b

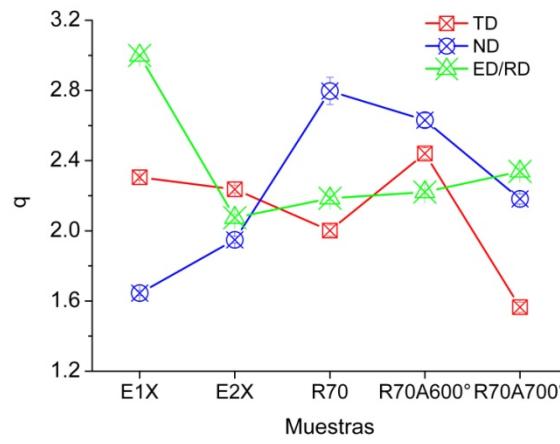


c

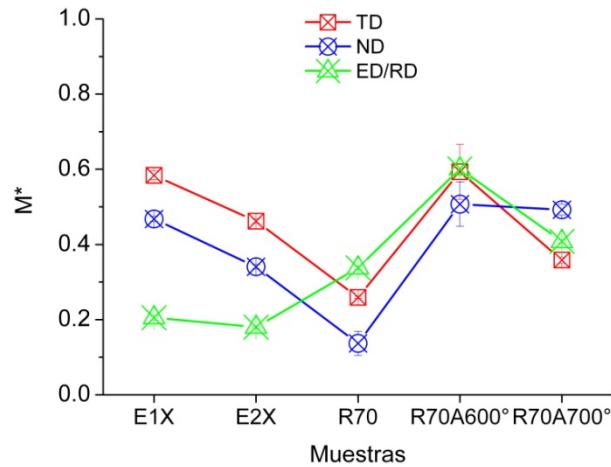
Fig. 5.15: Resultados obtenidos de la aplicación del método CMWP para la determinación de (a) los tamaños promedios de dominios de difracción, (b) la densidad de dislocaciones y (c) la densidad de fallas de apilamiento.



a



b



c

Fig. 5.16: Resultados correspondientes a q determinados por (a) W-H y (b) CMWP y (c) parámetro de arreglo de dislocaciones.

entre las distintas direcciones. Resulta interesante que, tanto los resultados de W-H como de CMWP, muestran que los valores correspondientes a estas muestras en la dirección ED no varían, lo que indica que durante el proceso de recocido las dislocaciones de hélice y de borde que afectan la difracción desde esta dirección no se eliminarían en forma preferencial según el tipo de dislocación sino que ambas clases disminuyen en igual proporción en esta dirección. De acuerdo a los resultados mostrados hasta el momento para estas muestras, el comportamiento más llamativo parece estar ocurriendo en la dirección de laminación: si bien con el recocido se registró una disminución en la densidad de dislocaciones en todas las direcciones, los dominios aumentaron mucho más en esta dirección con mayor temperatura de tratamiento. Los valores de  $M^*$  (Fig. 5.16 (c)) para las muestras laminadas no parecen depender de la dirección, con lo cual se estaría refutando la primera hipótesis que implicaba que el aumento del tamaño de dominios en la dirección RD se debería a la eliminación de arreglos de dislocaciones en esta dirección; sólo se observa un aumento en el valor para la muestra recocida a 600°C con respecto a la laminada (indicando arreglos menos compactos) y un aumento menor (también con respecto a la muestra laminada) para aquella recocida a 700°C. Por otro lado, para las muestras deformadas por ECAE se observa que este parámetro de arreglo de dislocaciones es menor en la dirección ED que en las restantes, lo que indica que las dislocaciones en esta dirección (que resultan en mayor cantidad para la muestra deformada en 2 ciclos) estarían formando arreglos más compactos, y dado que los dominios obtenidos en esta dirección también resultaron menores a través de ambos modelos puede determinarse que el refinamiento en dicha dirección se debe a un efecto doble, tanto por disminución de tamaños de dominios determinados por bordes como por el hecho de que dichos bordes están formados por más dislocaciones formando arreglos más compactos.

En cuanto a la densidad de fallas de apilamiento, se observa una mayor correlación entre direcciones para los resultados obtenidos mediante CMWP: en general se observa un aumento de la densidad con deformación creciente en ECAE, pero un valor mucho menor para las muestras laminadas y recocidas. La mayor heterogeneidad entre valores correspondientes a distintas direcciones según este modelo se observa para la muestra deformada en 1 ciclo de ECAE, donde en direcciones ND y RD las densidades son muy bajas y crecen luego de 2 ciclos de deformación, mientras que en la dirección TD el valor ya es alto y se mantiene constante luego de 2 ciclos. Releyendo la sección anterior, se observa que este comportamiento sólo es registrado en los resultados obtenidos a partir de las

mediciones realizadas en DESY, ya que los otros instrumentos reportaron valores similares a aquellos correspondientes a las otras direcciones de la muestra. Este resultado será discutido con más profundidad en el capítulo siguiente, donde se incorporará al análisis una muestra deformada en 4 ciclos de ECAE.

## 5.5. Difracción de Electrones Retrodispersados

La difracción de electrones retrodispersados es una herramienta única para la determinación de orientaciones cristalográficas locales y, a partir de ellas, el estudio de las características microestructurales y microtexturas.

Las Figs. 5.17 y 5.18 presentan los mapas de calidad de imagen o  $I/Q$  y de figura de polos inversa o  $IPF$  obtenidos para las muestras analizadas en las superficies perpendiculares a TD y ND. La dirección de extrusión o de laminado, según el caso, coincide con la horizontal en el barrido. Las imágenes obtenidas para la muestra original y aquellas laminadas y recocidas a 800°C y 900°C se muestran en la Fig. 5.17 donde puede observarse que presentan dominios de igual orientación de varios micrones, con lo cual el ensanchamiento que causarán en los picos de difracción en los difractogramas de RX no es detectable por las técnicas empleadas y por este motivo no se incluirán en el análisis de este trabajo de tesis. Por el contrario, tanto las muestras deformadas por ECAE como las laminadas y recocidas a 600°C y 700°C presentan una microestructura de dominios pequeños del orden del micrón, donde con deformación creciente la microestructura evoluciona desde los bordes de grano original hacia la formación de celdas y bordes de desorientaciones con la consecuente pérdida de la microestructura original. En la muestra deformada por 2 ciclos de ECAE se observan zonas de bandas oscuras (Fig. 5.17 (b)) donde no fue posible determinar la orientación de los pixeles como es evidente en la figura de polos inversa correspondiente, lo cual sugiere que estas zonas corresponden a bandas de deformación donde se desconoce si hay dominios pequeños de difracción en su interior debido a una insuficiente resolución de la técnica.

La microestructura de deformación resulta más evidente en los mapas de calidad de imagen (Fig. 5.17) que en los de figura de polos inversa, ya que aparecen con más claridad los bordes de desorientaciones; se observan claramente las estructuras generadas por la deformación, así como también bordes paralelos entre sí que hasta el momento no pudieron ser identificados como bordes de maclas. Se pueden apreciar también diferencias entre la deformación almacenada en los planos perpendiculares a

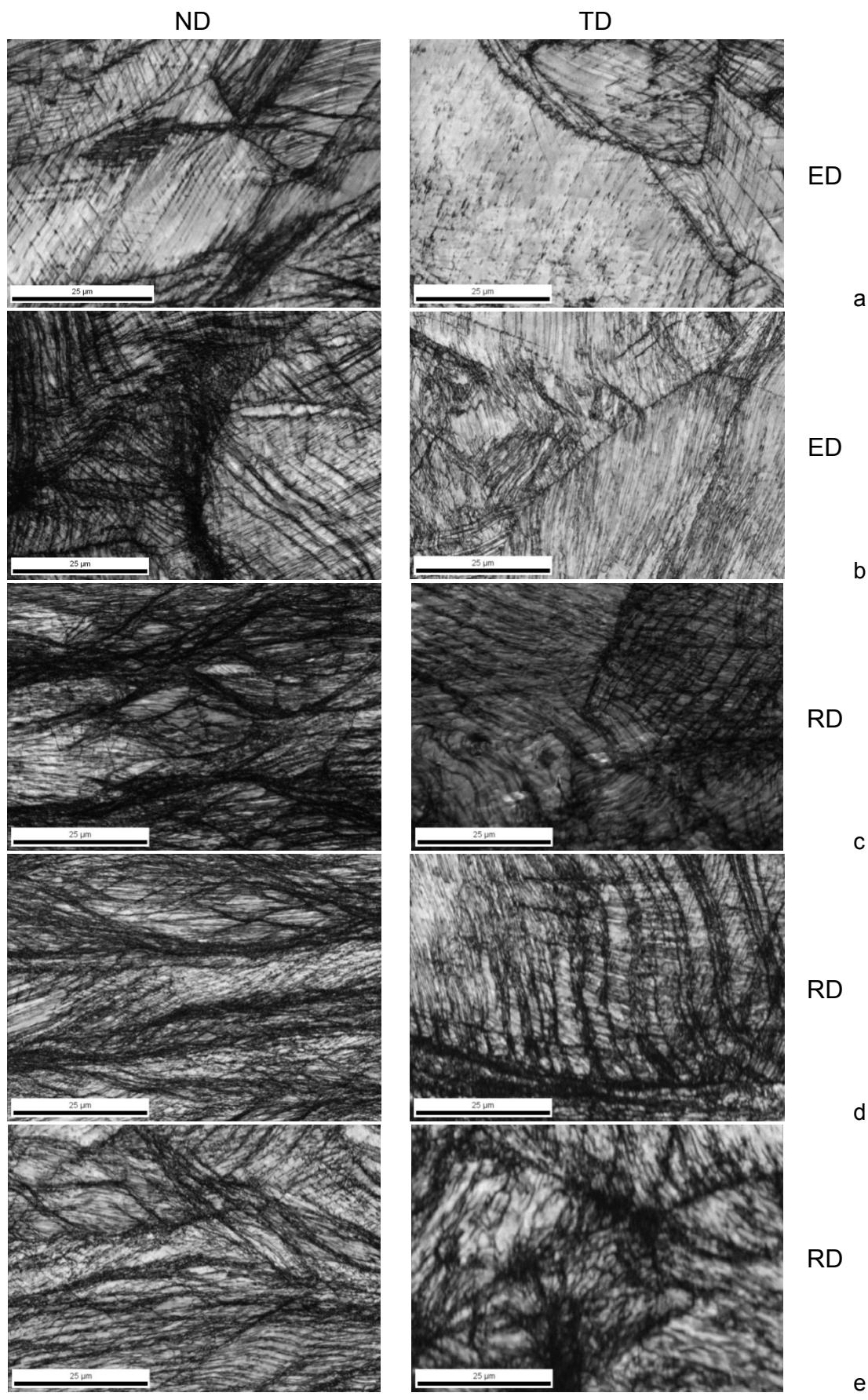


Fig. 5.17: Mapas de *IQ* obtenidos para las muestras deformadas en (a) 1 ciclo y (b) 2 ciclos de ECAE, (c) laminada al 70% y recocidas a (d) 600°C y (e) 700°C.

TD y ND para una misma muestra: por ejemplo, en los barridos correspondientes a las muestras deformadas por 1 y 2 pasos de ECAE se observa que en los planos perpendiculares a la dirección ND las líneas de deformación son más delgadas que las que se observan en los barridos realizados sobre los planos perpendiculares a la dirección TD. En las muestras laminadas se observan bandas curvas horizontales en los planos perpendiculares a TD, lo cual es consistente con la microestructura de “platelets” reportada en un proceso de laminación en frío. Las muestras laminadas y recocidas tienen menor cantidad de líneas de bajo  $I/Q$ , lo que es consistente con un proceso de recuperación de la microestructura asociado probablemente a un cierto porcentaje de recristalización producido por el tratamiento de recocido.

Si se comparan los mapas de  $I/Q$  con los de  $IPF$  de las muestras (Fig. 5.18) se puede hacer una suposición preliminar sobre el grado de deformación introducida en el material. Tal como se mencionó en la Parte I de la presente tesis, los mapas IPF muestran zonas donde la orientación de los cristales es calculada de acuerdo a la normal a la superficie y reportada según el triángulo de colores presentado en la leyenda de la figura: por ejemplo, de acuerdo a lo que se presenta en la Fig. 5.18 los cristales para los cuales [110] es perpendicular a la superficie (considerando una dada tolerancia establecida por el usuario) se verán coloreados en verde. Esto implica que las zonas de similar coloración presentan un grado de desorientación relativa por debajo de aquel que fija el usuario con la condición de tolerancia y que en esta tesis se establece en  $10^\circ$ . Tomando esto en cuenta, puede observarse que la muestra deformada 1 vez por ECAE presenta zonas de dominios muy poco desorientados, mientras que para la deformada en 2 ciclos, en el plano perpendicular a la dirección TD se observa que las bandas gruesas de bajo  $I/Q$  separan zonas de desorientación relativa baja. Si bien se observa en los mapas de  $I/Q$  que estas bandas son más anchas que las detectadas en la muestra laminada, las zonas de baja desorientación son más grandes que en esta última, lo cual se supone remite a las diferencias en la acumulación de la deformación. El recocido a  $600^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$  muestra inicios de recuperación, en la forma de desaparición de zonas de alta misorientación local, pero recién a  $800^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$  (Fig. 5.19) se observa una estructura de granos definidos cuyo tamaño aumenta con la temperatura. En los siguientes apartados se analizarán diferentes aspectos microestructurales observados a partir de la aplicación de la técnica de EBSD con particular énfasis en aquellos resultados que puedan ser contrastados con las observaciones realizadas utilizando DRX.

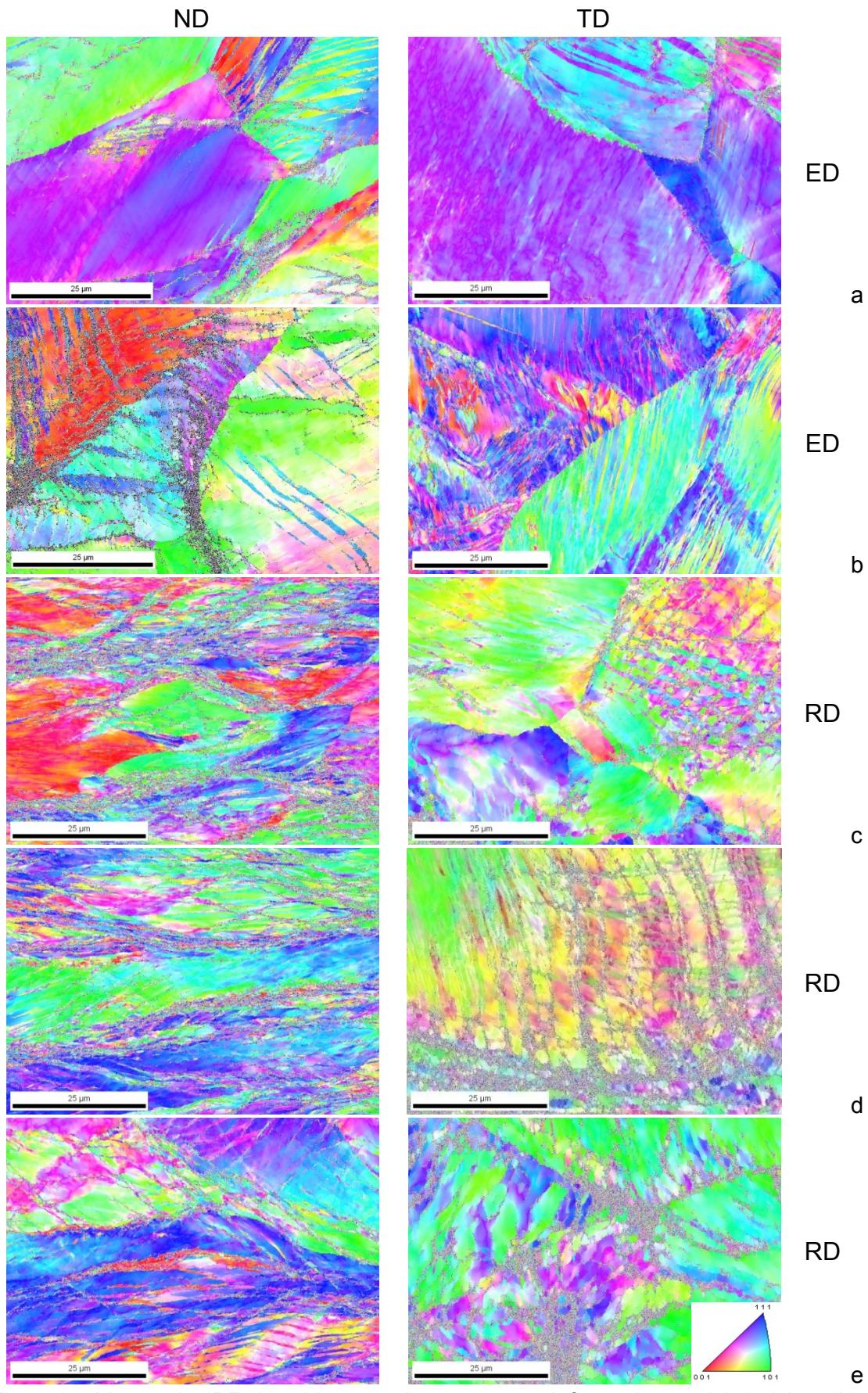


Fig. 5.18: Mapas de IPF obtenidos para las muestras deformadas en (a) 1 ciclo y (b) 2 ciclos de ECAE, (c) laminada al 70% y recocidas a (d) 600°C y (e) 700°C.

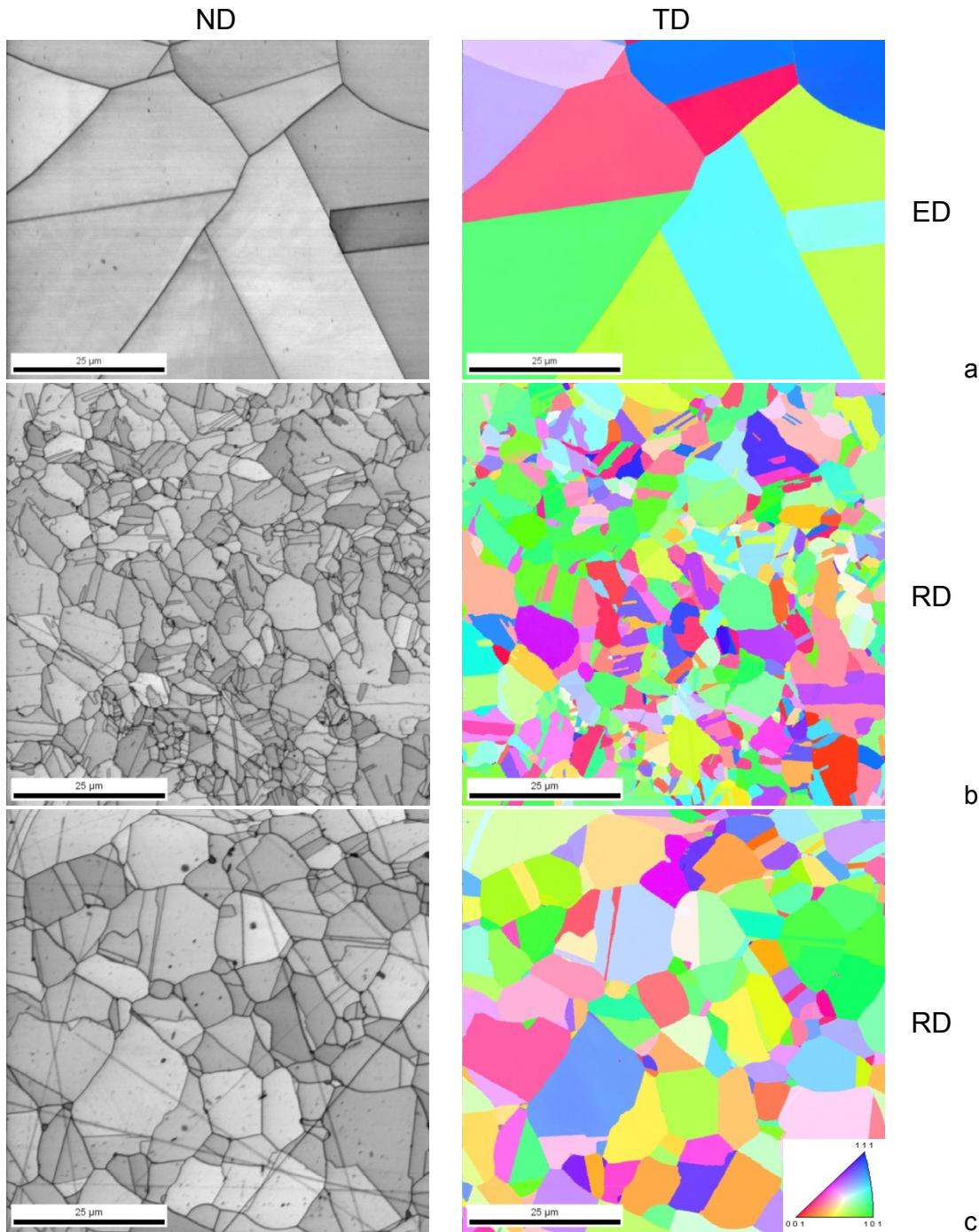


Fig. 5.19: Mapas de *IQ* e *IPF* correspondientes a la muestra (a) sin deformar, (b) laminada y recocida a 800°C y (c) a 900°C.

### 5.5.1. Determinación de Tamaños de Granos

Tal como se mencionó en el Capítulo 2 de la presente tesis, una de las características del uso de la técnica de EBSD (difracción de electrones retrodispersados) es que brinda la posibilidad de que el usuario pre-determine las condiciones que debe cumplir un grupo de orientaciones para constituir un grano. La

técnica permite la selección del número mínimo de píxeles que formarán dicha estructura, y de la mínima desorientación relativa que definirá el borde externo de la misma. Para establecer estas condiciones debe tenerse en cuenta que la comparación de los resultados obtenidos con esta técnica con aquellos estimados mediante DRX es parte del objetivo de este trabajo, por lo que se pre-determinaron condiciones que permitieran dicha comparación en la medida de lo posible. Se mencionó en secciones anteriores que el tamaño mínimo de exploración de la muestra (“stepsize”) utilizado en los barridos no es el requerido para una comparación en iguales condiciones con otras técnicas ya que la resolución de EBSD no lo permite; sin embargo, se trabajó en función de las relaciones que se pudieran establecer a nivel microestructural y de la influencia de las diferentes escalas en estas relaciones. Debido a que los menores tamaños de dominios registrados mediante DRX correspondían a la muestra laminada al 70%, se decidió utilizar esta muestra como base para estudiar la influencia del número de píxeles y desorientación óptimos en la definición de grano con esta técnica. En la Fig. 5.20 se presentan los tamaños de granos promedio estimados utilizando distinto número mínimo de píxeles por grano para diferentes desorientaciones máximas entre 1° y 6° grados. Con una selección de 2 píxeles, los tamaños de granos encontrados aumentan al aumentar la desorientación máxima y luego disminuyen, y para 4 píxeles los tamaños de grano aumentan siempre frente al incremento de la desorientación; sin embargo, para 3 píxeles se observa que los tamaños calculados son prácticamente constantes para desorientaciones máximas a partir de 3 grados, por lo que se decidió que ésta sería la condición ideal de definición de grano: 3 píxeles por grano y 3 grados de desorientación máxima. Dado que el tamaño de paso fue el mismo para los barridos de las muestras restantes, y considerando además que los menores tamaños de dominios obtenidos mediante DRX correspondían a la muestra laminada, se aplicó este mismo criterio para todas las muestras analizadas en este capítulo.

En la Fig. 5.21 se muestran los mapas de granos obtenidos de acuerdo al criterio mencionado; en estos mapas los colores solamente indican granos diferentes y no hacen referencia a ninguna condición de análisis como, por ejemplo, la orientación cristalina. Las zonas blancas corresponden a píxeles que por no cumplir con el criterio establecido para definición de granos no son considerados como tales. Resultan interesantes las diferencias entre estos mapas y aquellos correspondientes a los mapas de direcciones de los cristales (*IPF*, Fig. 5.18): a) Hay zonas que en estos últimos mapas tienen distinto color (correspondientes a direcciones normales al plano de observación distinta de los píxeles) pero que en los mapas de granos están

coloreados de un mismo color; lo que indica que la transición de direcciones ocurre paulatinamente hasta alcanzar una misorientación grande pero sin que exista un borde de grano continuo, por lo que el mapa de granos no los identifica como granos diferentes; b) Por el contrario, hay zonas que en los mapas *IPF* presentan el mismo color pero que en el mapa de granos están identificados como granos diferentes debido a rotaciones en el plano de observación que no son identificadas en el mapa de *IPF*. Se observa también que en la muestra deformada en 2 ciclos de ECAE existen zonas de granos alargados perpendiculares o formando un ángulo de 60° con respecto a la dirección de extrusión, mientras que para la muestra laminada al 70° se observan zonas alargadas aproximadamente paralelas a la dirección de laminación.

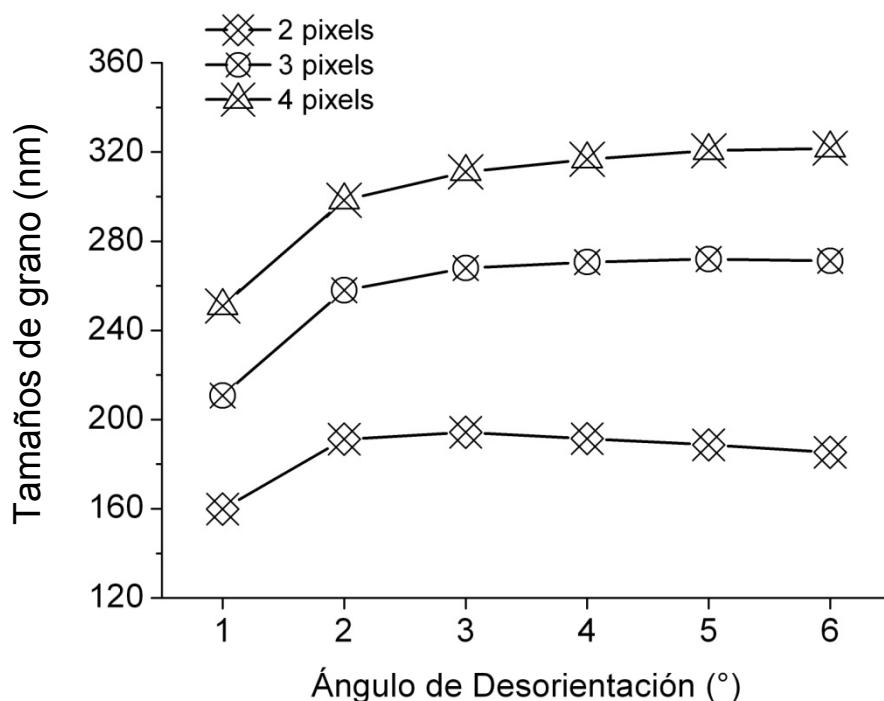
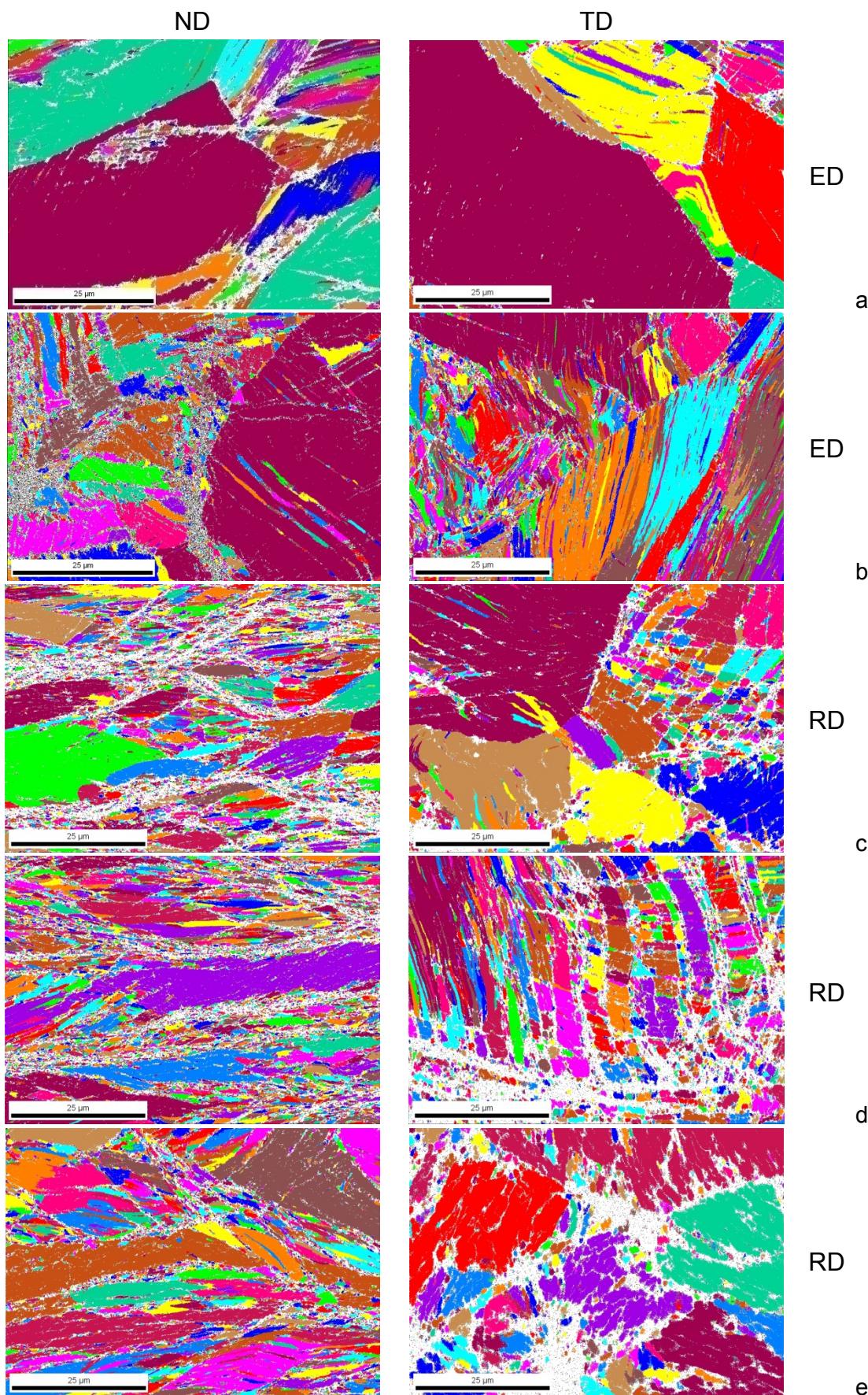


Fig. 5.20: Dependencia del tamaño de grano promedio calculado según número de pixeles y máxima desorientación del borde.

Las distribuciones de tamaños de granos para las distintas muestras se presentan en la Fig. 5.22; allí se observa que para la muestra deformada en 1 ciclo por ECAE se llegan a registrar granos de entre 30 y 50 µm de diámetro, pero a medida que aumenta el nivel de deformación disminuyen tanto el tamaño promedio de los granos como su dispersión. La estructura obtenida para la muestra ECAE 1X se caracteriza por una distribución bastante heterogénea, ya que presenta algunos granos muy grandes y también pequeños, pero aquí para deformación creciente la estructura gana homogeneidad en la distribución de tamaños de granos.



## Capítulo 5: Resultados – Muestras deformadas por ECAE y Laminación

Fig. 5.21: Mapas de granos obtenidos para las muestras deformadas en (a) 1 ciclo y (b) 2 ciclos de ECAE, (c) laminada al 70% y recocidas a (d) 600°C y (e) 700°C.

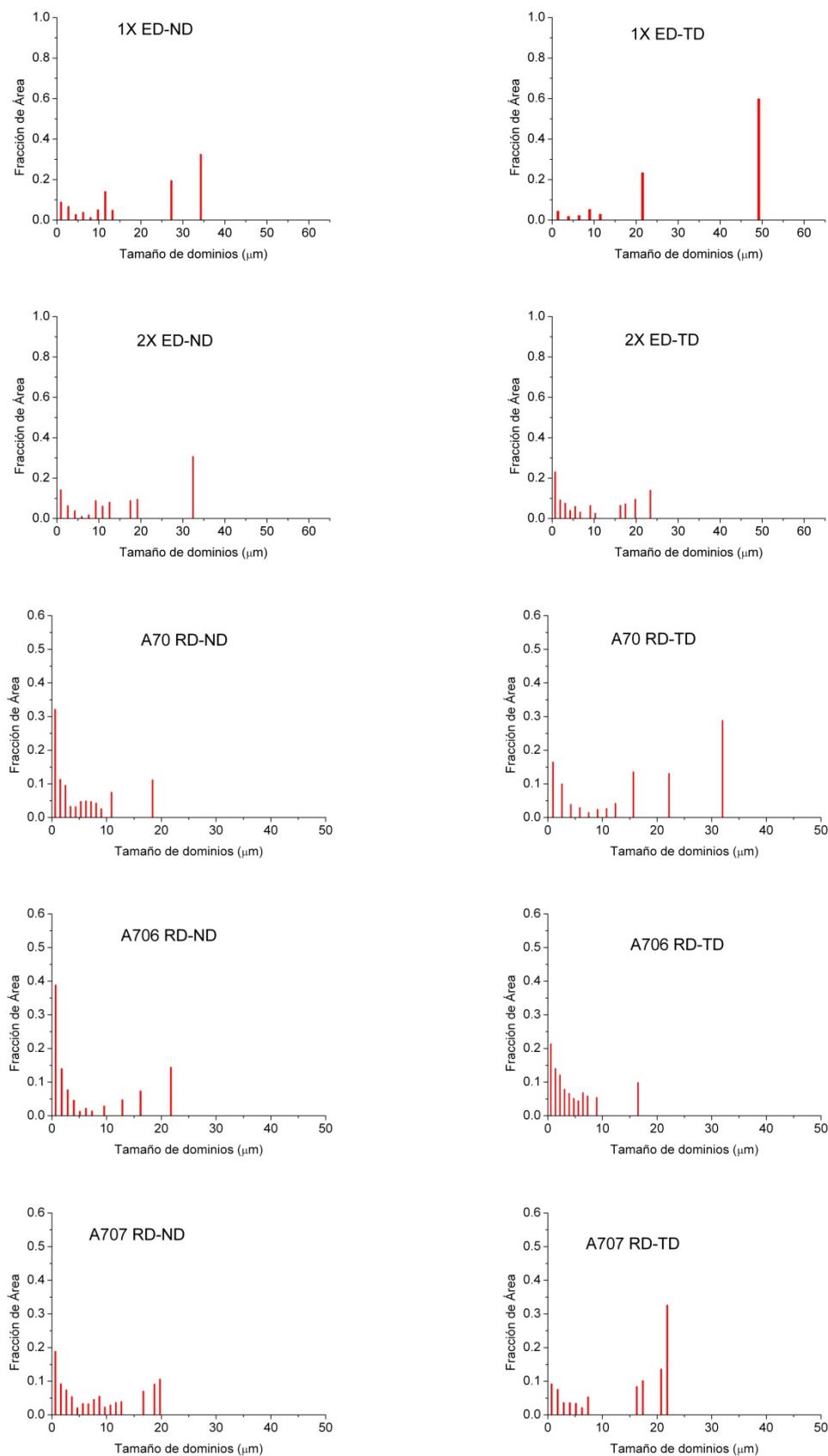


Fig. 5.22: Distribuciones de tamaños de granos obtenidas para las muestras a partir de

barridos en los planos perpendiculares a las direcciones transversal (TD) y normal (ND).

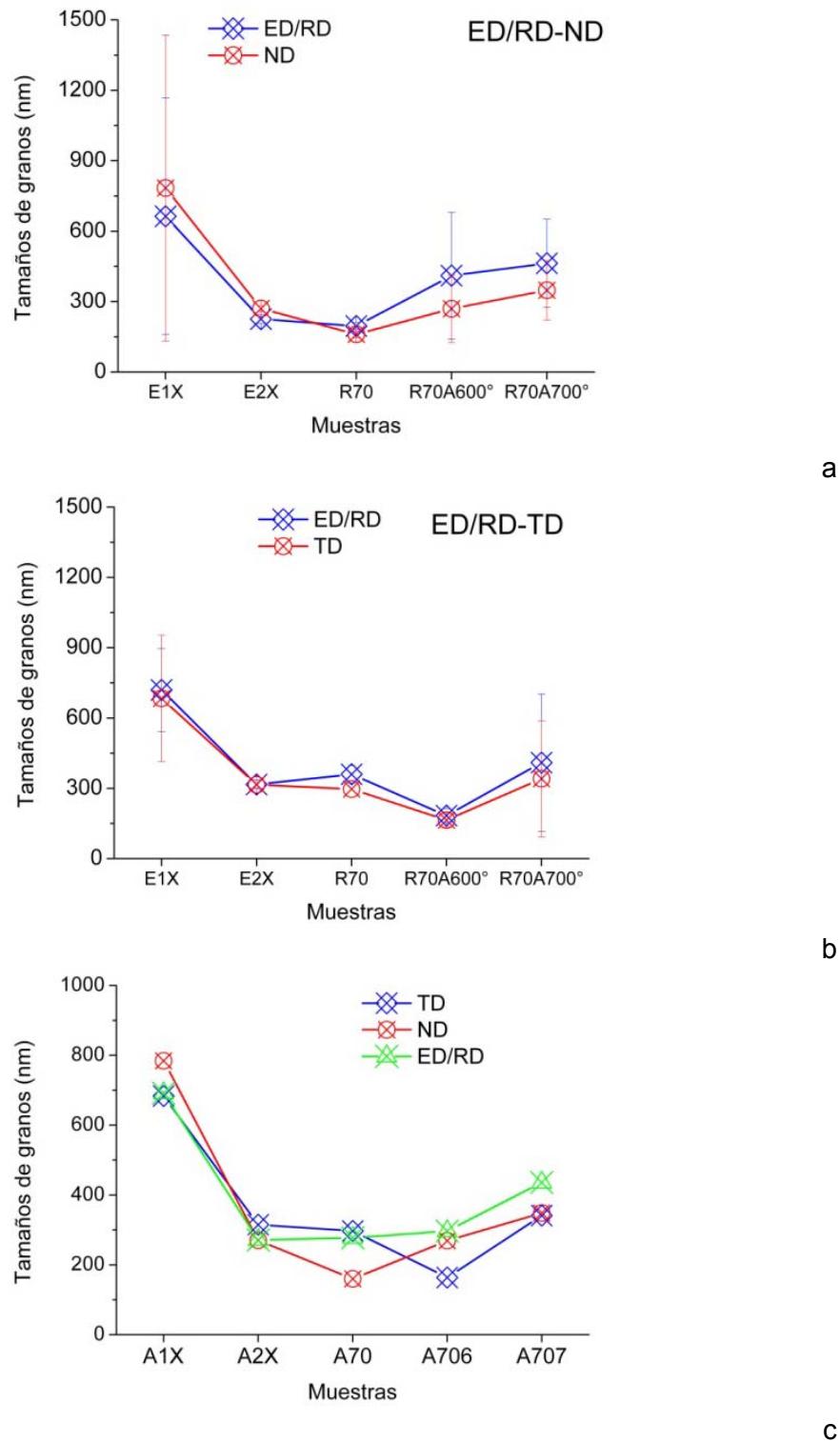


Fig. 5.23: Tamaños de granos estimados mediante la herramienta de OIM “Grain Size (Intercepts Length)” para los barridos obtenidos de los planos (a) ED/RD-ND, (b) ED/RD-TD y (c) promedios en ED/RD.

Para establecer una correlación con los resultados obtenidos mediante DRX se decidió graficar los tamaños de granos en la dirección horizontal y vertical de los barridos, de modo de estimar tamaños en direcciones paralelas a los ejes TD, ND y ED-RD. Como se mencionó en el Capítulo 1, los métodos de DRX permiten estimar tamaños de dominios en volumen, ya que los picos de difracción resultan afectados por la variación en la distancia interplanar entre los planos paralelos a aquellos en condición de difracción, por lo que para comparar con resultados obtenidos a partir de mapas de superficie obtenidos por EBSD es necesario trabajar con mapas provenientes de distintas direcciones en la muestra. Para obtener esta estimación, se graficaron los tamaños de granos utilizando la opción de OIM “Grain Size (Intercepts Length)”, heredada de la metalografía cuantitativa en la cual el software dibuja una dada cantidad de líneas horizontales o verticales y promedia las distancias de las intersecciones entre dichas líneas y los bordes de granos. Los resultados obtenidos para los planos RD-ND y RD-TD se presentan en la Fig. 5.23 (a) y (b); en ambas la dirección horizontal corresponde a la dirección de extrusión o de laminado según el caso (ED o RD), mientras que en la Fig. 5.23 (a) la dirección vertical corresponde a ND y en la Fig. 5.23 (b) hace referencia a la TD. Para las muestras laminadas, los tamaños en la dirección RD resultan mayores que en la TD o ND en ambas imágenes, lo cual concuerda con la situación observada entre los resultados de DRX. Los valores promedio obtenidos para la dirección ED/RD en los barridos realizados en distintas superficies arrojaron resultados similares pero con diferentes dispersiones, observándose la mayor heterogeneidad en los tamaños de granos obtenidos corresponde a la muestra deformada en 1 ciclo de ECAE.

### 5.5.2. Determinación de Indices de Desorientación Relativa

Tal como fue expresado anteriormente, utilizando la técnica de EBSD no es posible el cálculo directo de densidad de dislocaciones debido a que solamente puede identificar desorientaciones relativas causadas por dislocaciones que forman arreglos, pero no puede identificar dislocaciones individuales que no generan curvatura de la red. Sin embargo, pueden calcularse distintos índices de desorientaciones que permitan estudiar las distribuciones de bordes y grados de desorientaciones, obteniéndose así información indirecta sobre la acumulación de deformación en el material.

El primer índice empleado en esta tesis es el denominado “Grain Boundary Character Distribution” o *GBCD* que indica la proporción de bordes de alto y bajo ángulo y de bordes especiales como los CSL. En las gráficas presentadas a continuación se designó como  $15^\circ$  el ángulo de desorientación que separa los bordes de bajo y de alto ángulo, y entre los bordes CSL solamente fueron considerados los bordes  $\Sigma 3$  que pueden ser asociados a las maclas. En la Fig 5.24 se observa que las muestras deformadas por ECAE presentan mayor proporción de bordes de bajo ángulo en ambos planos, mientras que para la muestra laminada el comportamiento es similar en el plano RD-TD pero en el plano RD-ND se observa casi la misma proporción de bordes de alto y bajo ángulo. Estas observaciones son consideradas una indicación del diferente modo en que los dos métodos de deformación logran la acumulación de defectos en un mismo material aún con el mismo nivel de deformación equivalente. El comportamiento de las muestras laminadas y luego recocidas a  $600^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$  muestran una mayor proporción de bordes de alto ángulo que es más evidente en los planos RD-TD, por lo que puede pensarse que está iniciándose un proceso de recristalización que se pone en evidencia por la eliminación de bordes de bajo ángulo y la determinación de bordes más desorientados.

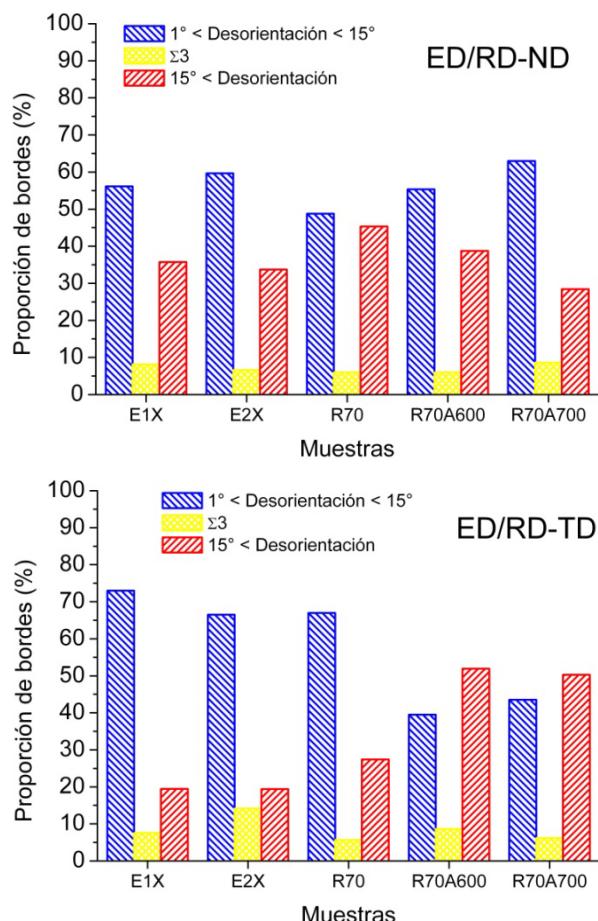


Fig. 5.24: Proporción de bordes de desorientaciones.

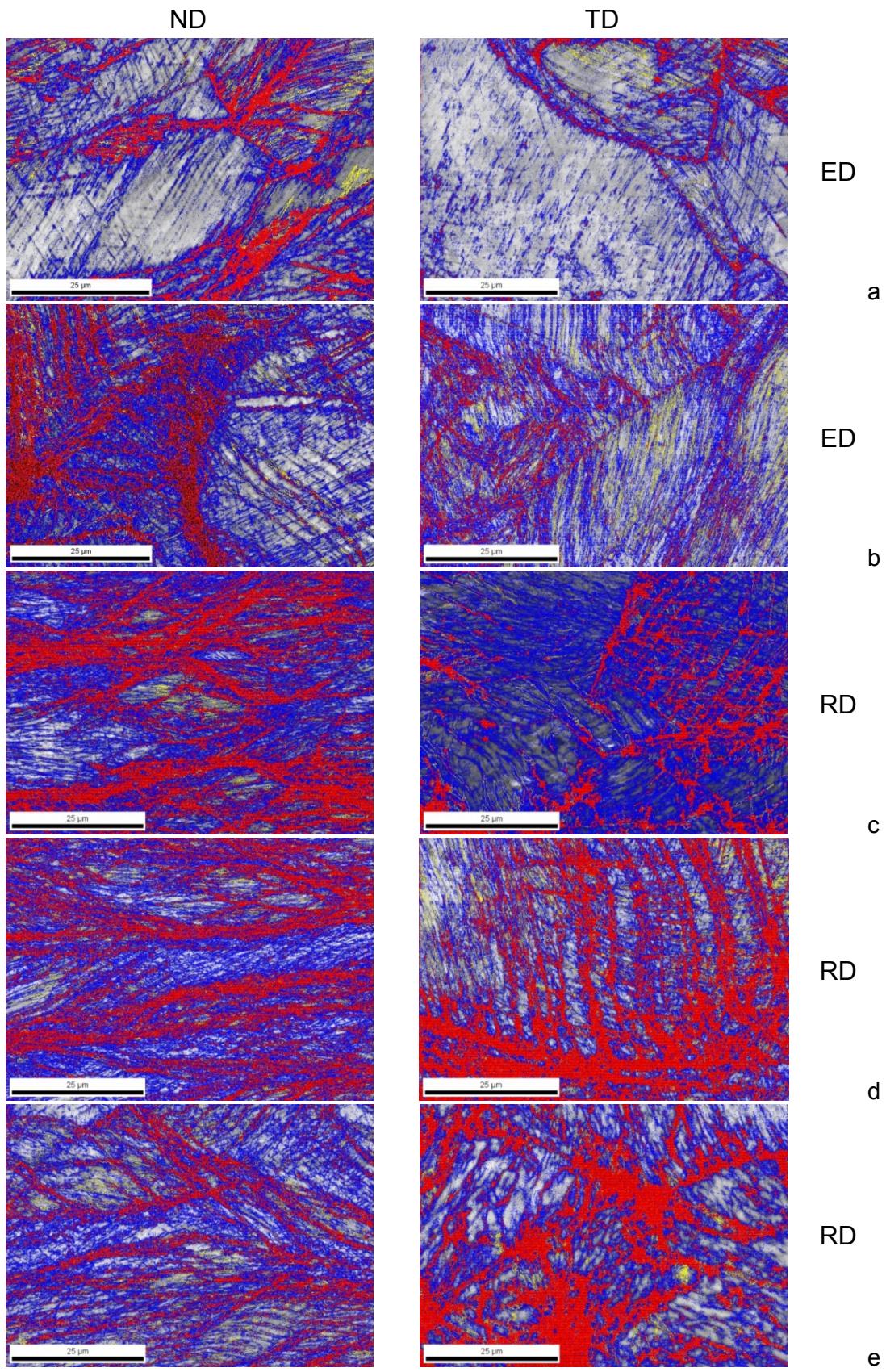


Fig. 5.25: Bordes de desorientaciones para las muestras deformadas en (a) 1 ciclo y (b) 2 ciclos de ECAE, (c) laminada al 70% y recocidas a (d) 600°C y (e) 700°C (colores según Fig. 5.24).

En la Fig. 5.25 se presentan mapas de bordes obtenidos a partir de la identificación de los bordes clasificados en la Fig. 5.24. Los colores presentes en estos mapas se corresponden con aquellos de las gráficas de Fig. 5.24: los bordes en azul corresponden a las desorientaciones de bajo ángulo, aquellos en rojo indican los de alto ángulo, y los que están en amarillo son los bordes  $\Sigma 3$ . De acuerdo a estos mapas, puede determinarse que las muestras deformadas por ECAE presentan efectivamente una mayor cantidad de bordes de bajo ángulo, y que los bordes de alto ángulo forman bandas que son más anchas para la muestra deformada en 2 ciclos. El análisis de bordes en las muestras laminadas y recocidas muestra que los bordes de alto ángulo corresponden a las mismas zonas gruesas sin indexar que se muestran en los mapas de  $IQ$ , y que forman bandas curvas a lo largo de la dirección de laminación en los mapas correspondientes a los planos RD-ND. La situación es diferente en el plano RD-TD, donde se observa una mayor presencia de bordes de alto ángulo que definen celdas de forma casi cuadrada para la muestra laminada y aquella recocida a 600°C, mientras que para la muestra recocida a 700°C estas zonas definidas por los bordes de alto ángulo son más grandes y sin forma definida, y los bordes que las determinan son más gruesos, lo cual es consistente con un nivel más alto de recristalización asociado a un recocido de mayor temperatura.

Uno de los índices más utilizados para el análisis de deformación introducida en un material es el denominado “Kernel Average Misorientation” o *KAM* (desorientación promedio de kernel); como ya se mencionó en el Capítulo 2 para la utilización de este índice debe definirse una unidad o kernel alrededor de cada pixel especificando el número de vecinos alrededor del pixel, la desorientación máxima y si se utilizarán todos los pixeles del kernel en el cálculo o solamente aquellos en el perímetro. El valor de este índice se calcula entonces promediando las desorientaciones relativas entre el pixel central y los pixeles restantes del kernel. Estas características hacen de dicho índice una herramienta de gran utilidad para la determinación de desorientación relativa, principalmente cuando se necesita estudiar la evolución microestructural de un material con alto nivel de deformación, donde la definición de “grano” no es muy clara. Lo que se intenta hacer en este trabajo es aplicar dicho cálculo definiendo como límite de desorientación del kernel a la mínima desorientación de los bordes de grano, de modo de que los valores de *KAM* calculados permitan caracterizar los bordes de desorientaciones dentro de los granos. El objetivo es estimar parámetros proporcionales a la acumulación de defectos, como arreglos de dislocaciones y maclas.

El primer paso en la determinación del *KAM* es definir un criterio para el tamaño del kernel: máximo borde de desorientación, número de vecinos a considerar y si se incluirán en el cálculo todos los pixels del kernel o solamente aquellos perimetrales. Ya se mencionó que el borde máximo de desorientación para definir un grano es  $3^\circ$ . Para la determinación del número de vecinos a involucrar en el cálculo se graficaron los valores de *KAM* obtenidos a partir de kernels de 1, 3, 5 y 7 primeros vecinos, y se observó que, tanto para la muestra deformada en 1 ciclo de ECAE como para la muestra laminada, el valor de *KAM* comenzaba a ser independiente de los criterios utilizados para su diseño a partir de 5 vecinos, por lo que se decidió tomar ese criterio para definir el kernel (Fig. 5.26). Solamente se hicieron cálculos considerando los píxeles del perímetro del kernel y no del interior ya que se comprobó que no variaba la estimación de este índice con esta consideración. En la Fig. 5.27 se presentan los mapas de *KAM* obtenidos donde se observa un aumento de zonas de alta desorientación (ver escala de colores en esquina superior derecha) al aumentar la deformación. Esta situación es más evidente para la muestra laminada que para aquellas deformadas por ECAE, donde las zonas en verde indican menor grado de deformación. Este resultado es consistente con el aumento en densidad de dislocaciones registrado para esta muestra mediante DRX, lo cual valida el uso del *KAM* para este tipo de análisis de dislocaciones. La cuantificación de este parámetro para muestras laminadas indicada en la Fig. 5.29, muestra un comportamiento similar en ambos planos, mostrando un aumento en el valor promedio de *KAM* con deformación creciente y una disminución luego de iniciado el recocido. Los valores correspondientes a las muestras deformadas por ECAE son muy similares para cada una de ellas en ambas direcciones, aunque de acuerdo a los resultados obtenidos mediante DRX la distribución de dislocaciones no fuera tan homogénea, pero debe considerarse que en cada superficie analizada por EBSD se involucran 2 direcciones.

Si bien se mencionó que para materiales sometidos a deformación plástica severa, la estructura de grano convencional se pierde, se decidió determinar uno de los índices relacionados con la desorientación interior de la estructura de granos o dominios: la dispersión de orientaciones del grano o *GOS* (“Grain Orientation Spread”). El único requisito a la hora de trabajar con dicho índice es definir la desorientación mínima del borde del grano o dominio, y del mismo modo que en los cálculos anteriores, se tomaron  $3^\circ$  de desorientación. Los mapas obtenidos a partir de dicho índice se muestran en la Fig. 5.28, y los colores de los mapas indican el grado de desorientación interna de los granos. En estos mapas también se observan las estructuras de granos alargados que se mencionaron al observar los mapas de

granos, pero en este punto se tiene también información sobre el grado de desorientación interna de dichas estructuras. De acuerdo a estos mapas, las estructuras de la muestra deformada en 2 ciclos de ECAE presentarían una deformación interna similar a aquellas de la muestra laminada pero de diferente morfología, siendo alargadas para esta última muestra debido a la laminación. Incluso luego de recocer a 600°C y 700°C se siguen observando estructuras alargadas pero más anchas, indicando el inicio de la recristalización.

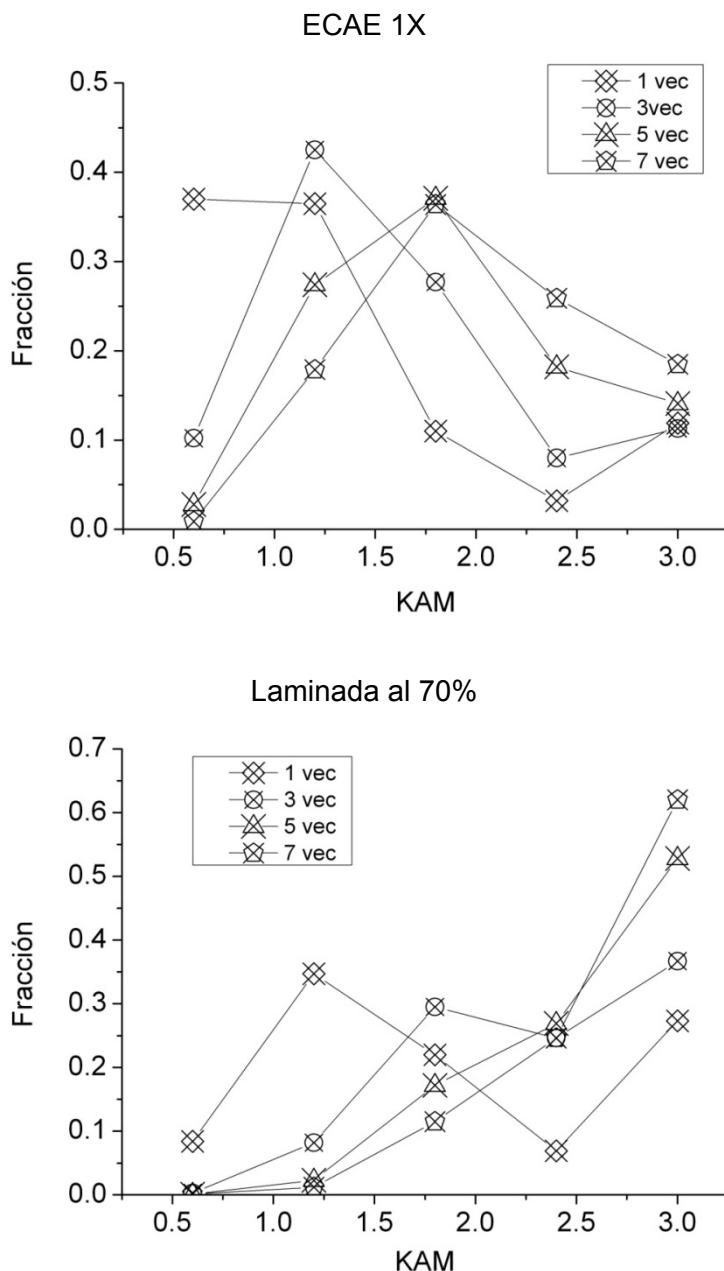


Fig. 5.26: Gráficas de KAM obtenidas para la muestra deformada en 1 ciclo de ECAE y para la muestra laminada al 70% utilizando distinto número de vecinos (Frac. num.).

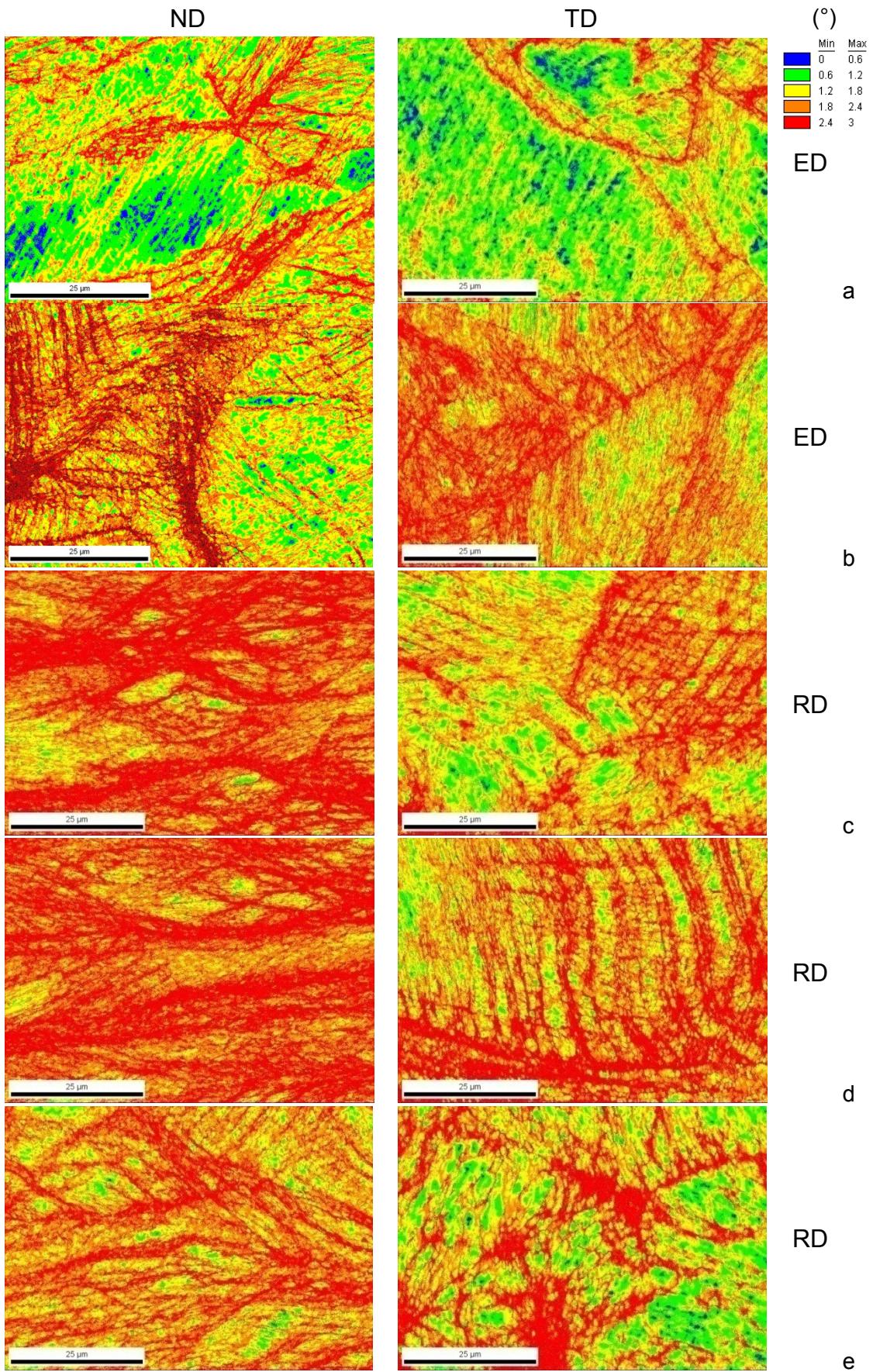


Fig. 5.27: Mapas de KAM obtenidos para las muestras deformadas en (a) 1 ciclo y (b) 2 ciclos de ECAE, (c) laminada al 70% y recocidas a (d) 600°C y (e) 700°C.

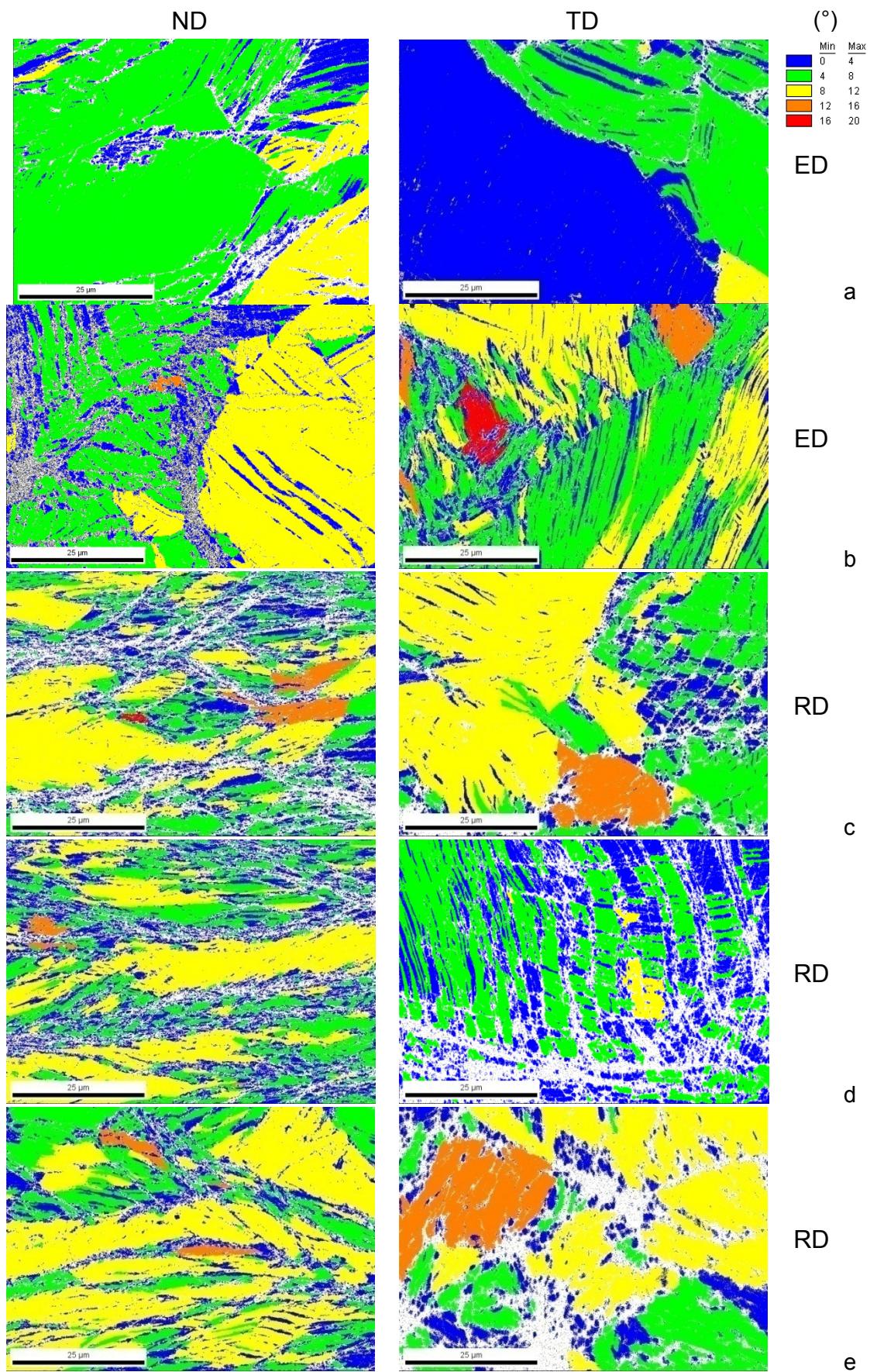


Fig. 5.28: Mapas de GOS obtenidos para las muestras deformadas en (a) 1 ciclo y (b) 2 ciclos de ECAE, (c) laminada al 70% y recocidas a (d) 600°C y (e) 700°C.

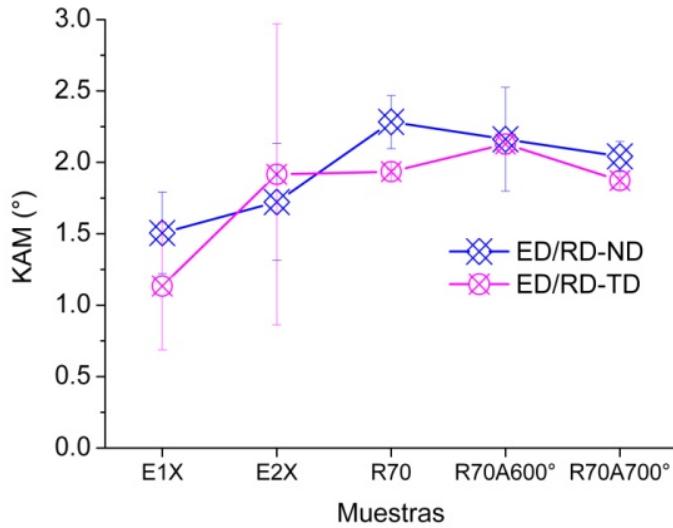


Fig. 5.29: Valores promedio de KAM.

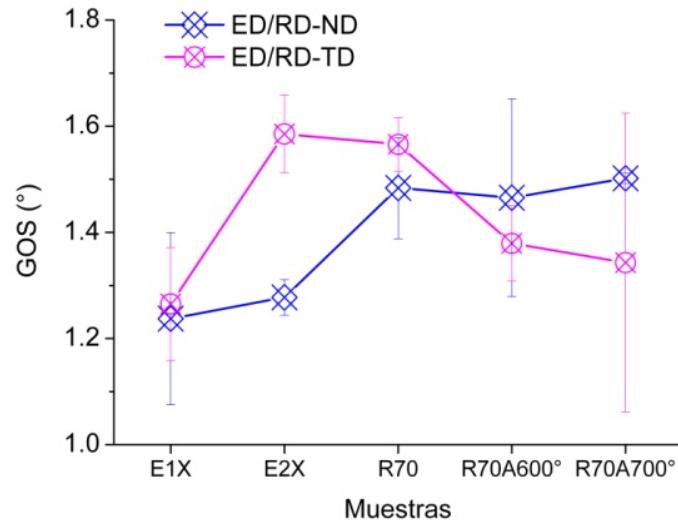


Fig. 5.30: Valores promedio de GOS.

Los valores medios de las distribuciones de GOS se presentan en la Fig. 5.30; allí se observa que para las muestras deformadas en 1 ciclo de ECAE y aquella que fue laminada, los valores obtenidos a partir de los barridos en ambos planos, perpendiculares a TD y ND, son similares, pero se observan diferencias para las muestras laminada y recocidas aunque dentro del rango de error. Para la muestra

sometida a ECAE 2X la diferencia entre ambos planos es mayor al error, lo que merecería un análisis ulterior. El hecho de que los valores de GOS sean menores en el plano RD-TD que en el RD-ND en las muestras recocidas es coherente con la determinación de bordes de desorientaciones de alto ángulo en los planos perpendiculares a la dirección normal, lo cual indicaría que efectivamente el GOS estaría determinando dislocaciones almacenadas en el interior de los granos. Si a esto se suma que los resultados de DRX muestran una distribución homogénea de dislocaciones en estas muestras es posible entonces pensar que las dislocaciones están formando arreglos muy compactos en estas muestras, principalmente en los planos perpendiculares a la dirección normal, dejando zonas de baja desorientación en su interior.

### 5.5.3. Determinación de Densidad de Fallas de Apilamiento

La última aplicación del método de EBSD que se mencionará para estas muestras es aquella que permite determinar la densidad de fallas de apilamiento presentes en un dado barrido. Para materiales con estructura FCC, las fallas de apilamiento pueden describirse como una rotación de  $60^\circ$  con respecto a un eje  $<111>$ ; en este análisis se estableció una tolerancia de  $5^\circ$ .

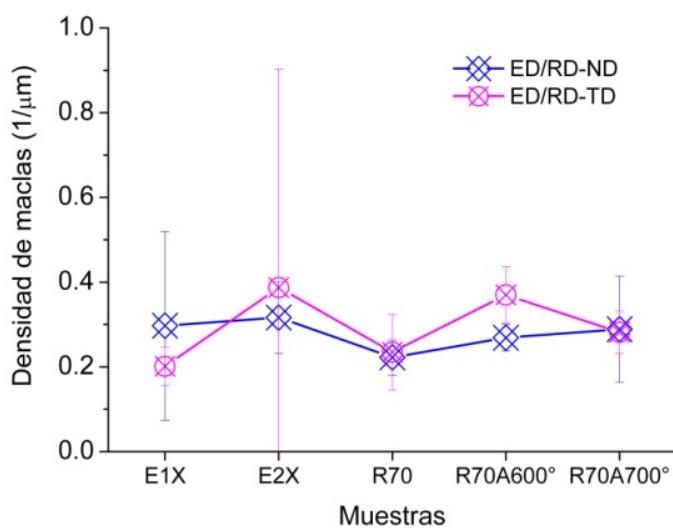


Fig. 5.31: Densidades de fallas de apilamiento determinadas a través de EBSD.

Las densidades de fallas de apilamiento determinadas por esta técnica se presentan en la Fig. 5.31. Para las muestras extrudidas se observa un comportamiento diferente en ambos planos, ya que en ED-ND las densidades de maclas no varían mientras que en ED-TD se duplican entre 1 y 2 ciclos además de aumentar la dispersión de dicha densidad para 2 ciclos. Para las muestras laminadas, en cambio, los valores correspondientes a ambas superficies son similares, y del mismo orden que aquellas determinadas para las muestras extrudidas, lo cual difiere del comportamiento registrado a través de DRX. Se observa además que los valores en todos los casos son menores a aquellos obtenidos mediante DRX en 2 órdenes de magnitud; es posible que la presencia de nanomaclas, que fueron observadas en las imágenes de MET presentadas a principios del capítulo y que no pueden resolverse por EBSD pero sí mediante DRX, explique esta diferencia.

## 5.6. Conclusiones

Los resultados obtenidos mediante los métodos de W-H y CMWP presentaron una buena correlación, principalmente para las mediciones efectuadas en el laboratorio de luz sincrotrón Petra III – DESY, ya que la menor longitud de onda de la radiación permitió determinar en forma más fehaciente los dominios de difracción pequeños además de lograr distinguir arreglos muy compactos de dislocaciones de otros tipos de bordes de desorientaciones. La deformación creciente por ECAE determinó una disminución en los tamaños de los dominios de difracción y un aumento en la densidad de dislocaciones, cuyo almacenamiento fue dependiente de la dirección, además de un aumento en la densidad de fallas de apilamiento en las direcciones ND y ED pero que permanece alta y constante para la dirección TD. Los resultados de EBSD confirman el refinamiento de granos generado por deformación en aumento, y si bien la proporción de bordes de alto y bajo ángulo fue muy similar para ambas muestras, se registró un aumento en los valores de KAM y GOS entre 1 y 2 ciclos, lo cual hace referencia a que las dislocaciones que se generaron en dicha etapa quedaron dentro de los dominios de difracción y no formaron arreglos más compactos.

El comportamiento registrado en las muestras laminadas al 70% de reducción y recocidas fue diferente, obteniéndose dominios más pequeños luego de la laminación que para el caso de la deformación en 2 ciclos de ECAE a pesar de que ambas muestras presentaron el mismo nivel de deformación equivalente de Von Mises. El recocido a 600° y 700° posterior a la laminación generó un aumento en los tamaños de

## Capítulo 5: Resultados – Muestras deformadas por ECAE y Laminación

dominios, principalmente en la dirección de laminación. La densidad de dislocaciones almacenada en la muestra deformada fue mayor que la correspondiente a 2 ciclos de ECAE, y se observó que las mismas formaron arreglos más compactos, lo cual se observó también en la alta proporción de bordes de alto ángulo registrada mediante EBSD. Al recocer, disminuyó la densidad de dislocaciones y aumentó la proporción de bordes de bajo ángulo, además de registrarse una disminución en el valor de GOS y de KAM, haciendo referencia a los inicios del proceso de recristalización. Las densidades de fallas de apilamiento correspondientes a las muestras laminadas fueron mucho menores que para las muestras deformadas por ECAE, y los valores obtenidos mediante EBSD para todas las muestras fueron menores a aquellos determinados a través de DRX en 2 órdenes de magnitud, lo que indica que las maclas obtenidas en ambos procesos son nanométricas y no pueden resolverse con la resolución de la técnica de microscopía empleada.

## Capítulo 6: Resultados – Muestras Deformadas por ECAE a Distintas Temperaturas

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para muestras de acero F138 deformadas por ECAE en 1, 2 y 4 ciclos a temperatura ambiente y a 300°C. Todas las muestras fueron deformadas siguiendo la ruta A (sin rotación de la muestra entre dos ciclos sucesivos) mientras que la muestra deformada en 2 ciclos a temperatura ambiente es la misma que se usó en el capítulo anterior, que como ya se mencionó fue deformada por ruta B<sub>C</sub>. Por este motivo, en cada sección de este capítulo donde se presenten los resultados correspondientes a esta muestra debe recordarse que esta ruta diferente puede ser una de las razones del comportamiento registrado.

La estructura de este capítulo es similar a la del capítulo anterior: en primer lugar se presentan las propiedades mecánicas del material, luego se muestran las texturas cristalográficas, posteriormente imágenes de MET para ilustrar la microestructura de deformación a escala local y finalmente los resultados de la aplicación de las técnicas de difracción, tanto de rayos X como de electrones retrodispersados.

### 6.1. Propiedades Mecánicas

Las gráficas correspondientes a los ensayos de tracción efectuados sobre las muestras se presentan en la Fig. 6.1. Según dichas curvas, al aumentar el número de ciclos aumenta también el límite de fluencia, lo que puede deberse a una reducción de tamaños de dominios, consistentemente con la ecuación de Hall-Petch (Hall, 1951; Petch, 1953). Esta situación se observa tanto para la deformación a temperatura ambiente como a 300°C, con la diferencia de que en este último caso el límite de fluencia es menor y la ductilidad mayor con respecto a la muestra correspondiente a extrusión a temperatura ambiente. En la Tabla 6.1 se presentan los valores obtenidos a partir de estas curvas, mostrando efectivamente que la dureza y la tensión de fluencia aumentaron con deformación creciente, siendo sus valores menores para las muestras deformadas a 300°C. Se observó una gran reducción en la elongación total (de 60% en la muestra original a 26% luego de 4 ciclos) pero se triplica la tensión de fluencia.

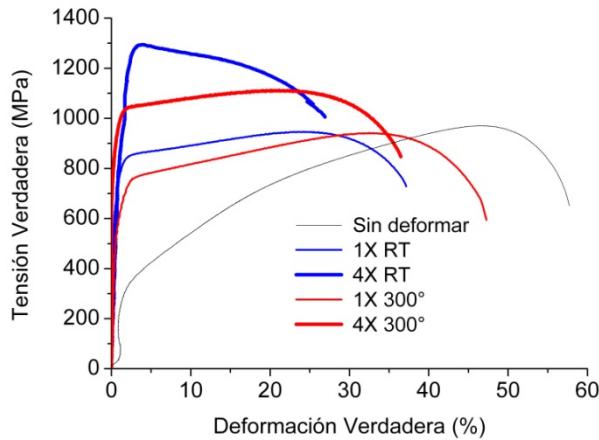


Fig. 6.1: Ensayos de tracción realizados a las muestras deformadas en 1 y 4 ciclos de ECAE a temperatura ambiente y a 300°C.

Tabla 6.1: Dureza y propiedades mecánicas de las muestras de acero F138.

$\sigma_y$ : Tensión de fluencia;  $\sigma_u$ : tensión de rotura;  $\varepsilon_t$ : deformación a tensión máxima;  $\varepsilon_u$ : deformación a rotura; HV: microdureza Vikers.

Deformación	$\sigma_y$ (Mpa)	$\sigma_u$ (Mpa)	$\varepsilon_t$ (%)	$\varepsilon_u$ (%)	HV
Inicial	374	640	60	23	130
1X ECAP	889	907	36	2.8	321
4X ECAP	1140	1340	26	3.5	473
1X ECAP 300°C	620	740	60	3.0	270
4X ECAP 300°C	915	1020	40	2.4	330

## 6.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión para las muestras analizadas en este capítulo se presentan en la Fig. 6.2; al igual que las presentadas en el capítulo anterior, fueron tomadas en la superficie perpendicular a la dirección transversal a las muestras. Las primeras imágenes corresponden a las muestras deformadas en 1 y 2 ciclos de ECAE a temperatura ambiente, por lo que fueron obtenidas a partir de las mismas muestras presentadas en el capítulo anterior. Las siguientes imágenes corresponden a las muestras deformadas en 4 ciclos a temperatura ambiente y a 300°C, entre las que se observan grandes diferencias en la microestructura desarrollada. Al deformar a temperatura ambiente, se registró un decrecimiento de tamaños de dominios, con una estructura de bandas de deformación

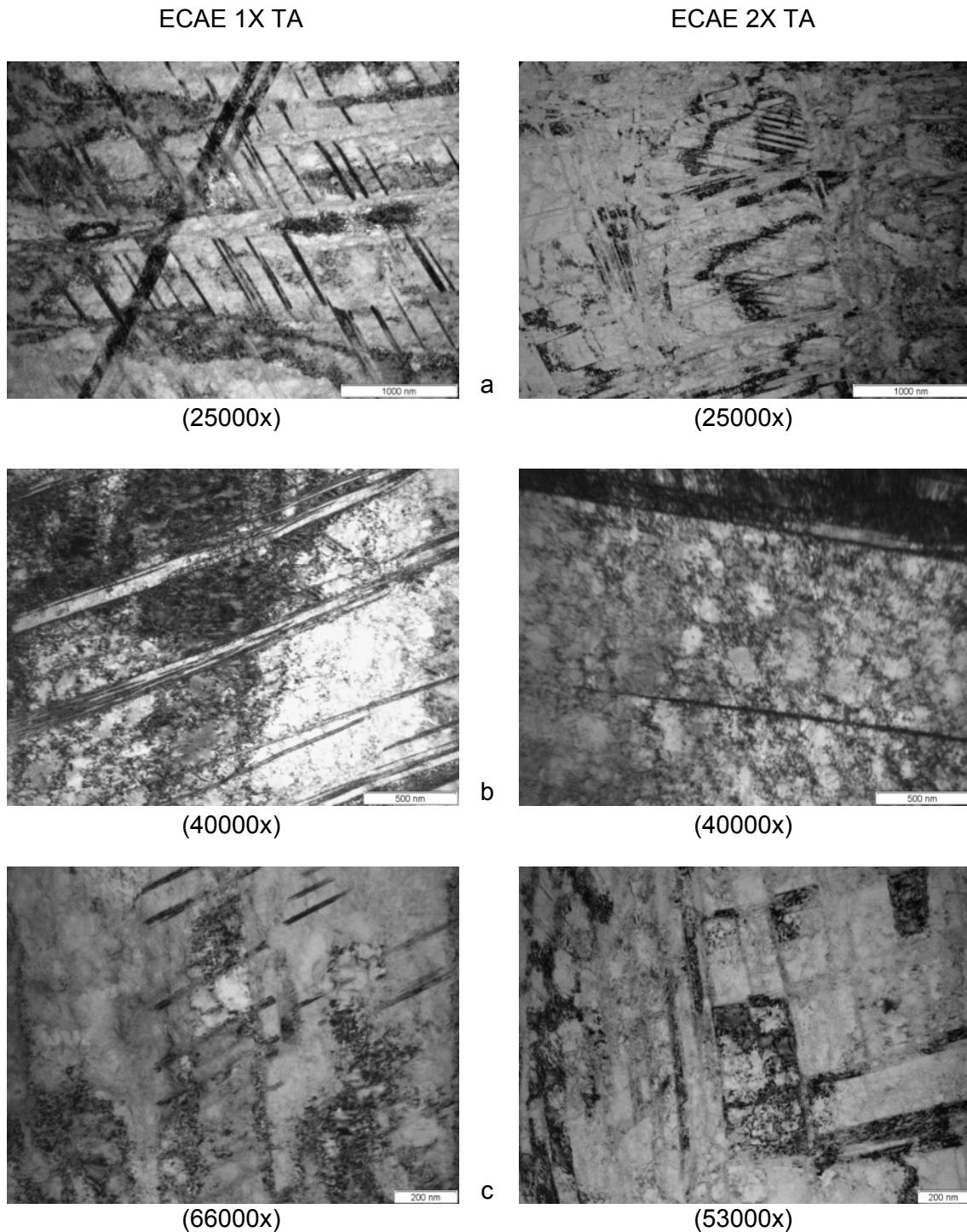


Fig. 6.2: Imágenes de MET que muestran la microestructura del material luego de deformarlo por ECAE a temperatura ambiente 1 y 2 veces (magnificación entre paréntesis).

paralelas que contienen granos nanométricos en su interior (Fig. 6.2 4X TA (a)) e incluso maclas nanométricas dentro de estos granos (Fig. 6.2 4X TA (b, c)). Las bandas en Fig. 6.2 4X TA (c) tienen aproximadamente 75 nm de ancho y la separación

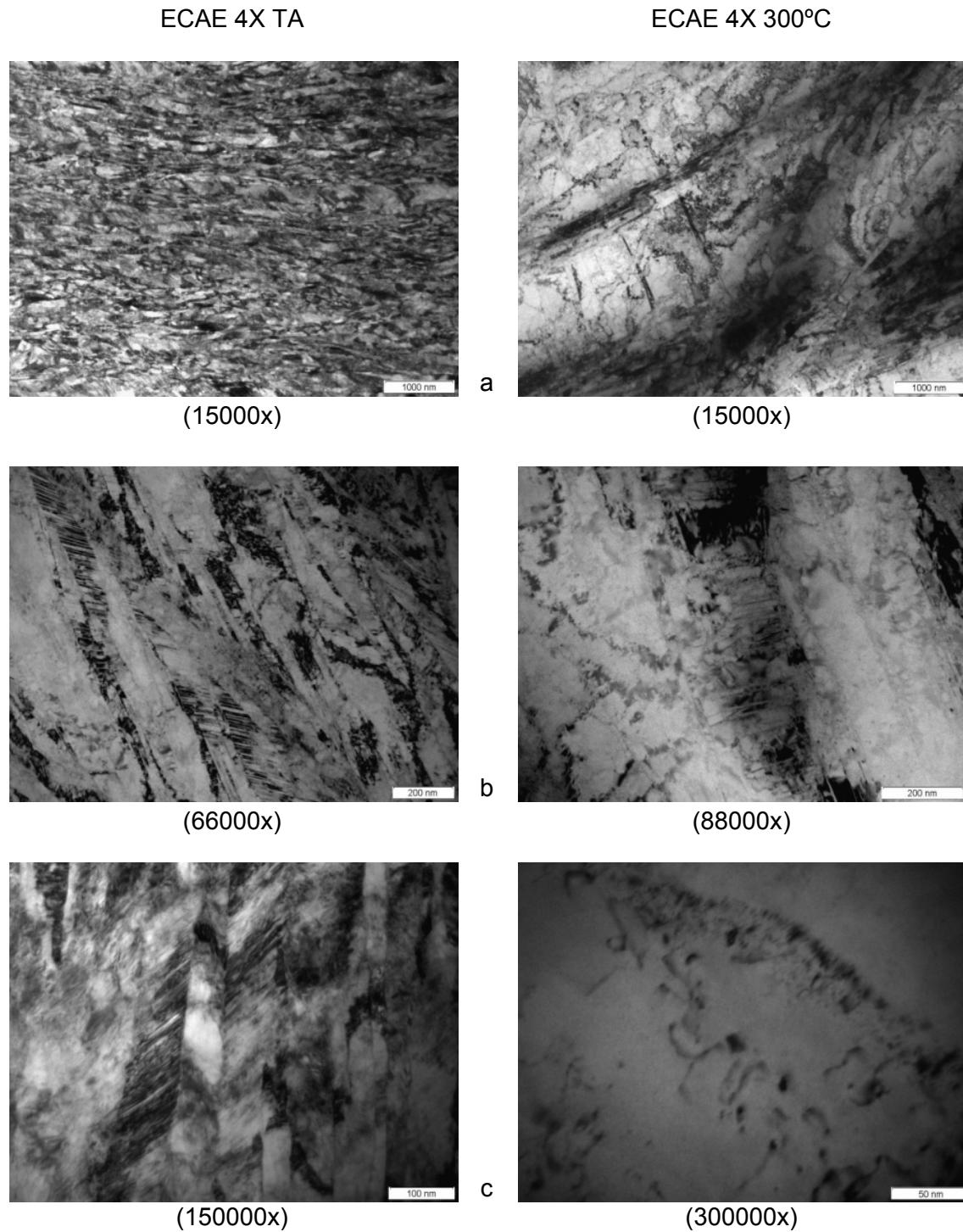


Fig. 6.2 (cont.): Imágenes de MET que muestran la microestructura del material luego de deformarlo por ECAE 4 veces a temperatura ambiente y a 300°C (magnificación entre paréntesis).

entre maclas es menor a 5 nm. La evolución hacia esta microestructura puede explicarse considerando que durante el proceso de deformación los granos iniciales se dividen en regiones macladas paralelas y bordes de alto ángulo (correspondientes a

las etapas de deformación A y B mencionadas en el Cap. 3), y a medida que aumenta la deformación, estas maclas se transforman en bandas de deformación con celdas de dislocaciones y maclas nanométricas, dando lugar a esta microestructura de dominios nanométricos. Gran parte de las microtensiones acumuladas durante el proceso de ECAE se debe a la alta densidad de dislocaciones generadas. En las imágenes correspondientes a la muestra deformada en 2 ciclos por ruta B<sub>c</sub> se ven zonas coherentes de 200 nm de ancho aproximadamente pero con bordes de desorientaciones (aparentemente de bajo ángulo) en su interior.

Al deformar a 300°C en 4 ciclos (Fig. 6.2 4X 300°C) se obtuvo una microestructura muy diferente, caracterizada por bandas de corte con celdas de dislocaciones y muy pocas maclas; este comportamiento es consistente con el aumento de SFE con la temperatura que fue mencionado en el Capítulo 3.

En las siguientes secciones se intentará ampliar este análisis incorporando la información obtenida mediante difracción de rayos X y de electrones retrodispersados, con el objetivo de profundizar en la comprensión de los mecanismos de deformación desarrollados y de exceder la caracterización local de la deformación realizando un análisis global del material.

### 6.3. Texturas Cristalográficas

Al igual que en el capítulo anterior, se presentan las figuras de polos obtenidas con el objetivo de mostrar las orientaciones preferenciales desarrolladas en las muestras (Fig. 6.3). A simple vista se observan similitudes entre todas las muestras excepto para aquella deformada en 2 ciclos a temperatura ambiente, ya que la ruta de deformación seguida para esta muestra fue B<sub>c</sub> en lugar de A. Se observa también que las intensidades de textura de las muestras deformadas a 300°C son levemente mayores que aquellas obtenidas para las deformadas a temperatura ambiente, lo cual podría indicar la presencia de tamaños de dominios mayores y menos distorsionados.

En el trabajo de Beyerlein y Tóth (Beyerlein, 2009) se presentan las texturas desarrolladas por ECAE en diferentes materiales dependiendo de su energía de fallas de apilamiento y de las condiciones de la deformación. Allí se presentan las figuras de polos correspondientes a la orientación (111) para unas muestras de Ag (SFE ~ 20-30 MJ/m<sup>2</sup>) deformadas en un canal de 90° en 1, 2 y 3 ciclos por ruta A, y se observan

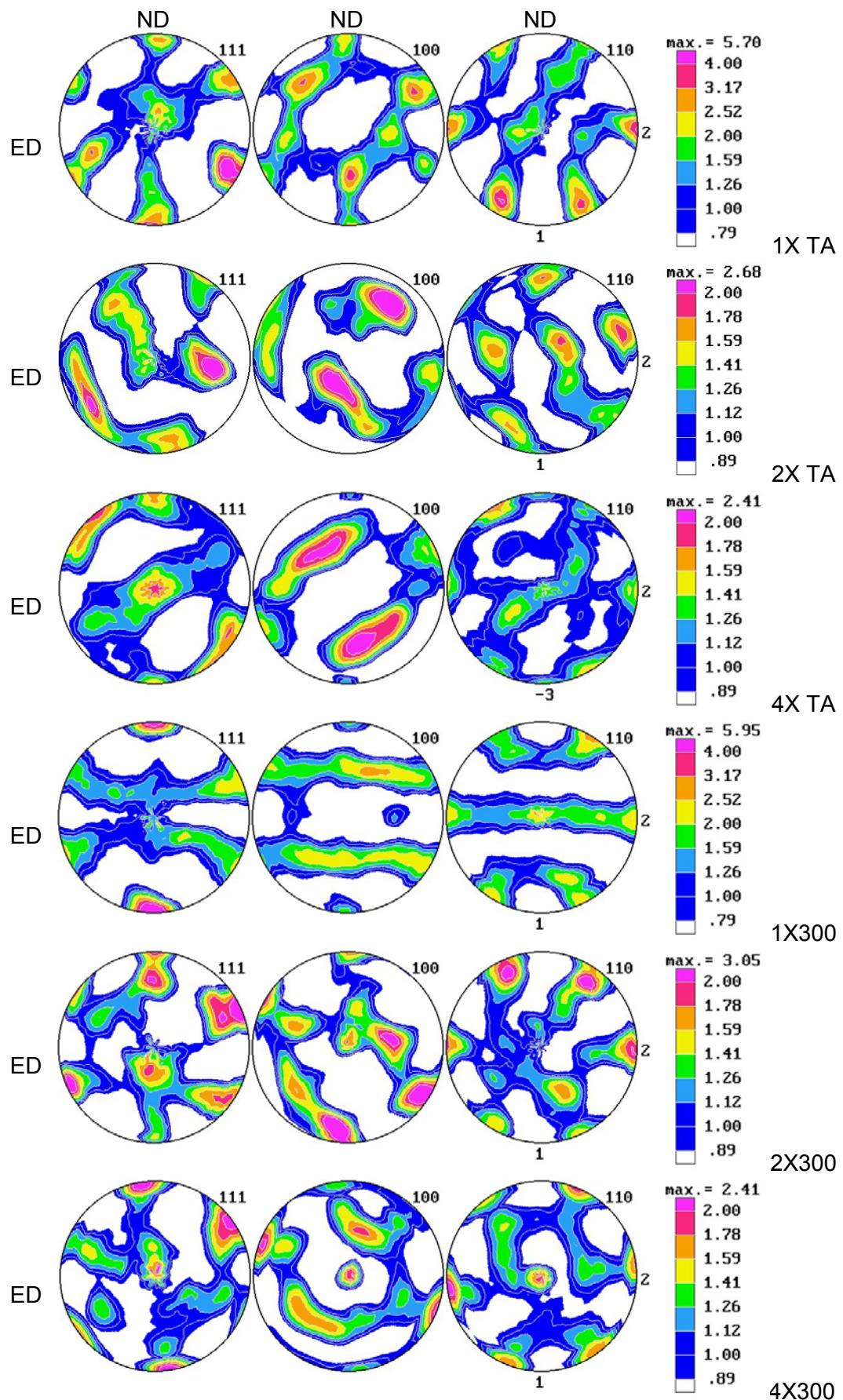


Fig. 6.3: Figuras de polos obtenidas mediante DRX.

similitudes principalmente con las texturas desarrolladas luego de 1 y 4 ciclos por ruta A en la presente Tesis. Con respecto a las muestras deformadas a 300°C, la figura de polos es similar a estas para 1 y 2 ciclos pero no se observa la alta intensidad en la zona central reportada por el trabajo citado, mientras que dicha zona recién comienza a aparecer en la muestra deformada en 4 ciclos a 300°C; esto parece diferenciarse de los resultados mencionados anteriormente en el trabajo de Chakkingal y Thomson (Chakkingal, 2001), que observaron que en Al deformado por ECAE a 500°C se desarrolló una textura más difusa con deformación creciente, lo cual atribuyeron a la posible ocurrencia de recristalización dinámica.

## 6.4. Difracción de Rayos X

Del mismo modo que en el capítulo anterior, se presentarán primero los resultados obtenidos a partir de los patrones de difracción medidos en el difractómetro de laboratorio y en el sincrotrón DESY. Si bien se cuenta con mediciones realizadas en el sincrotrón LNLS, éstas provienen únicamente de las muestras deformadas en 1 y 2 ciclos a temperatura ambiente, ya que se dispuso de las muestras restantes luego de haber visitado las instalaciones de Campinas. Una vez comparada la información proveniente de los distintos equipos, se procederá a presentar y analizar la microestructura de las muestras en distintas direcciones.

### 6.4.1. Evolución de la microestructura según los resultados de distintos instrumentos

En la Fig. 6.4 se muestran los difractogramas obtenidos para la muestra deformada en 4 ciclos de ECAE a temperatura ambiente utilizando ambos instrumentos. Al igual que para las otras muestras se observan grandes diferencias en los difractogramas obtenidos para los dos instrumentos, ya que los patrones obtenidos en el difractómetro Phillips X'pert Pro presentan en principio mayor nivel de ruido, aunque la relación señal-ruido es de aproximadamente 1000-1 para ambos instrumentos. En los patrones de sincrotrón Petra III-DESY correspondientes a estas muestras también se observa un efecto extra no identificado en la zona inferior de los picos que dificulta el ajuste.

Las gráficas obtenidas a partir del Método de W-H original y modificado se presentan en la Fig. 6.5, y se observa una mejora en el ajuste de los puntos por la

curva correspondiente al modelo modificado. La “bondad” del ajuste no depende del equipo de difracción utilizado, sino de las propiedades de la muestra analizada. Resulta interesante observar que, a pesar de la mayor dispersión de los datos de la muestra deformada a temperatura ambiente antes de aplicar las correcciones al método W-H, el ajuste final es mejor que para la muestra deformada a 300°C; esta situación podría estar indicando que para la primera muestra el uso de factores de contraste promedio estaría mejor justificado, lo cual puede deberse a que las intensidades de texturas son menores. Este comportamiento parece hacerse evidente en la curva de W-H correspondiente a la muestra deformada en 1 ciclo a 300°C medida en DESY (Fig. 6.6 (b)), causando una baja calidad de ajuste.

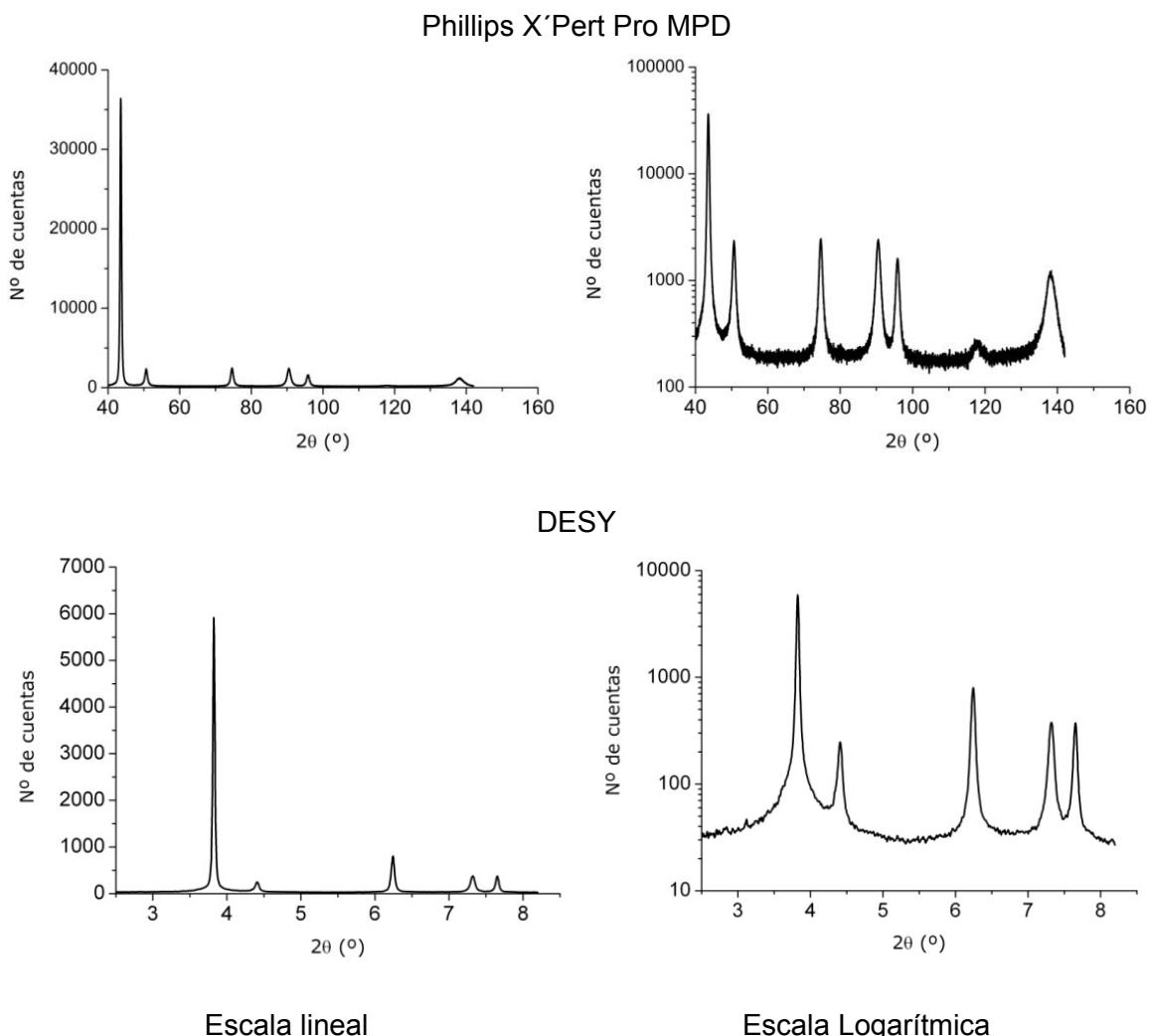


Fig. 6.4: Difractogramas obtenidos para la muestra deformada en 4 ciclos a temperatura ambiente utilizando los distintos equipos de difracción (dirección TD).

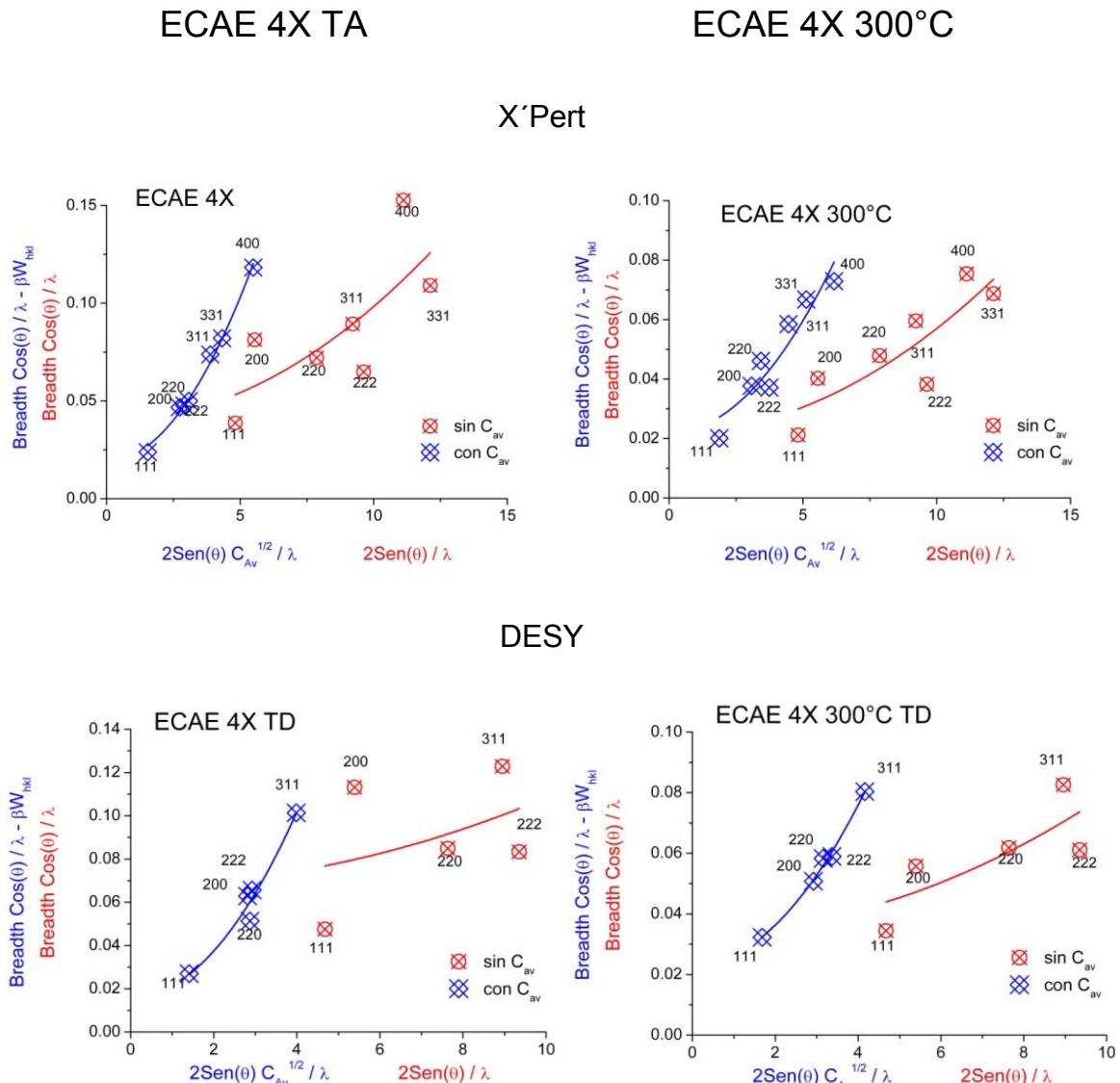


Fig. 6.5: Gráficas de ecuaciones de Williamson-Hall original y modificada para las muestras deformadas en 4 ciclos de ECAE a temperatura ambiente y a 300°C.

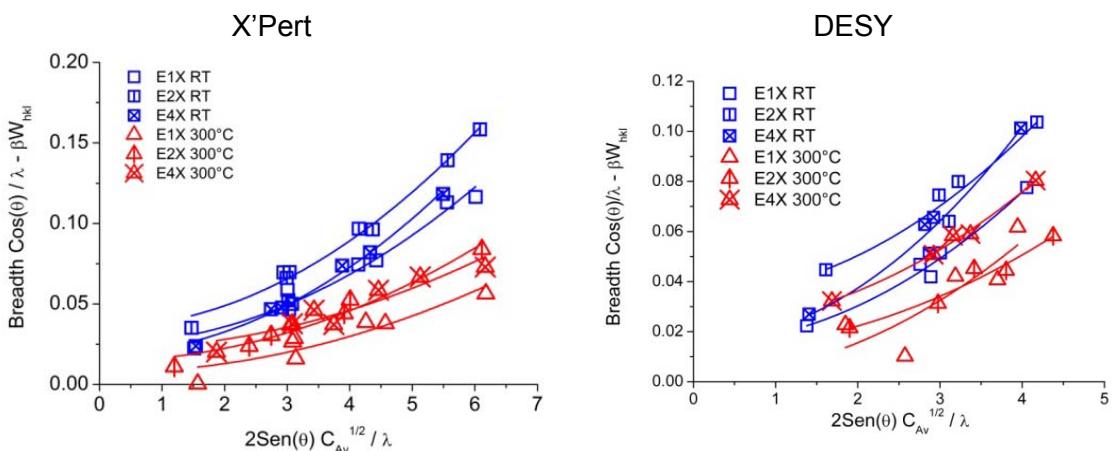


Fig. 6.6: Curvas de W-H obtenidas para los difractogramas medidos en ambos instrumentos.

En primer lugar, se presentan los tamaños de dominios obtenidos mediante ambos instrumentos para las muestras deformadas a ambas temperaturas (Fig. 6.7). Los dominios correspondientes a las muestras deformadas a temperatura ambiente decrecen luego de 2 ciclos de deformación por ruta  $B_C$  pero para 4 ciclos por ruta A los tamaños son similares a los obtenidos luego de sólo 1 ciclo (excepto para el valor de CMWP para X'Pert). Esta situación implicaría que la ruta  $B_C$  resultaría más efectiva para el refinamiento de granos que la ruta A, lo cual concuerda con el análisis de Furukawa *et al.* (1998). Distinto es el comportamiento de las muestras deformadas a 300°C, donde para ambos métodos e instrumentos se registra un refinamiento de granos con deformación creciente. Al igual que en el capítulo anterior, la mayor concordancia entre los resultados se obtiene a partir de las mediciones realizadas en DESY, mientras que en los resultados obtenidos en X'Pert los tamaños calculados por CMWP son mayores que aquellos determinados por W-H, excepto para la muestra deformada en 4 ciclos a temperatura ambiente.

En general los tamaños de dominios obtenidos para las muestras deformadas a 300°C resultaron mayores que para aquellas deformadas a temperatura ambiente, lo que se debería a que la deformación en caliente introduce menor cantidad de defectos. Los mayores tamaños de dominios fueron registrados para la muestra deformada en sólo 1 ciclo a 300°C, llegando casi hasta 1  $\mu\text{m}$ ; este valor es muy cercano al límite superior de validez de los métodos de análisis de DRX empleados en esta tesis, lo cual fue evidenciado en las dificultades enfrentadas en el proceso de ajuste de los picos de difracción.

Obsérvese que en los casos en que no se aprecia la barra de error en las gráficas se trata de barras más pequeñas que el tamaño del símbolo seleccionado. Por otro lado, aquellos puntos donde se muestra sólo la mitad de la barra de error éste es muy grande y, debido a la escala logarítmica del eje Y, no se puede dibujar el segmento inferior del mismo. Se aprecia también que los resultados con mayor error corresponden a los valores obtenidos mediante W-H.

El comportamiento registrado en la densidad de fallas de apilamiento (Fig. 6.8) resulta llamativo ya que es marcadamente diferente para las mediciones de cada instrumento, principalmente para la muestra deformada en 1 ciclo: W-H reporta un aumento monótono de la densidad de maclas con deformación creciente, mientras que según CMWP los valores son cercanos a las 40 maclas/ $\mu\text{m}$  incluso desde el primer ciclo de deformación. Esta situación ya había sido mencionada en el capítulo anterior, donde se presentaron solamente las muestras deformadas en 1 y 2 ciclos a

temperatura ambiente. Una primera hipótesis sería que la difracción de rayos X de laboratorio (X’Pert Pro) falle en la detección de algunas maclas en esta dirección, en principio porque sean demasiado anchas o se encuentren muy separadas, y su contribución al ensanchamiento sea tan pequeña que no podría separarse del ancho de por sí grande de los picos de X’Pert. Por el contrario, en los picos más delgados de DESY, las distintas contribuciones se podrían diferenciar mejor. En la sección siguiente se volverá a este análisis al estudiar la dependencia orientacional de la microestructura. Por otro lado, para las muestras deformadas a 300°C, las densidades de maclas son siempre menores que aquellas obtenidas para deformación a temperatura ambiente, lo cual es consistente con el aumento de la energía de falla de apilamiento con la temperatura.

### Tamaños de Dominios

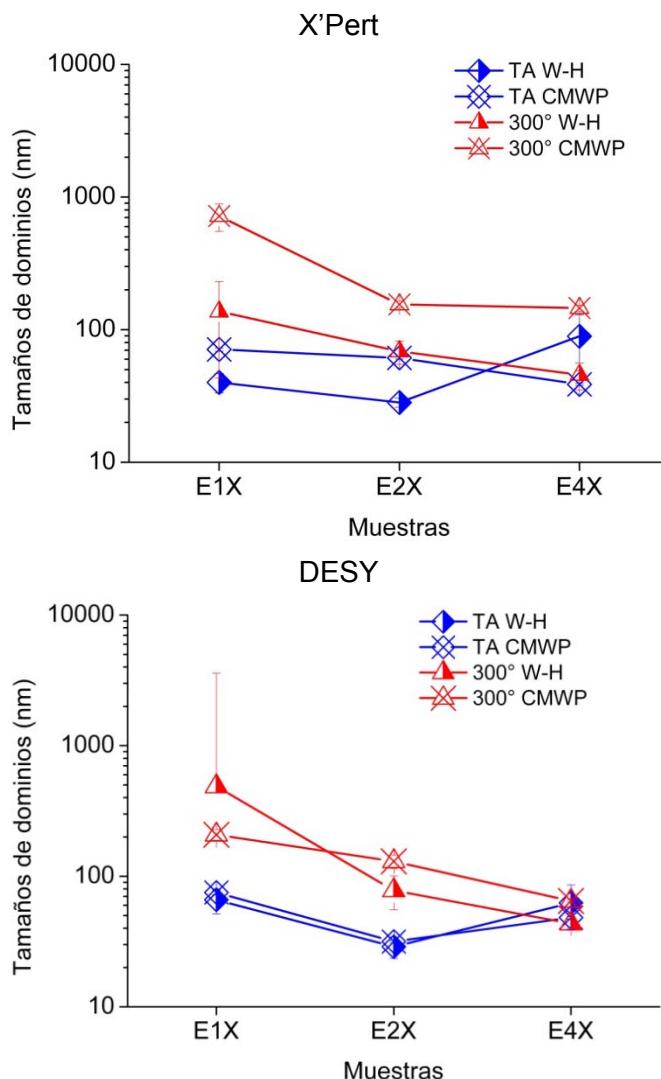


Fig. 6.7: Tamaños de dominios obtenidos a partir de mediciones por rayos X en el difractómetro de laboratorio y por radiación sincrotrón en Petra III – DESY.

Los resultados obtenidos para densidad de dislocaciones son bastante similares para las distintas técnicas e instrumentos (Fig. 6.9 (a)-(c)): los valores correspondientes a las muestras deformadas a temperatura ambiente aumentan con la deformación, mientras que para las muestras deformadas a 300°C los valores son menores, decreciendo de 1 a 2 ciclos y aumentando nuevamente luego de 4 ciclos. De acuerdo a los valores obtenidos para el parámetro de arreglos de dislocaciones, dicho valor disminuye para las muestras deformadas en 4 ciclos tanto a temperatura ambiente como a 300°C, lo que indicaría que las dislocaciones generadas estarían formando arreglos más compactos. Estas hipótesis serán discutidas nuevamente cuando se presenten los resultados de EBSD.

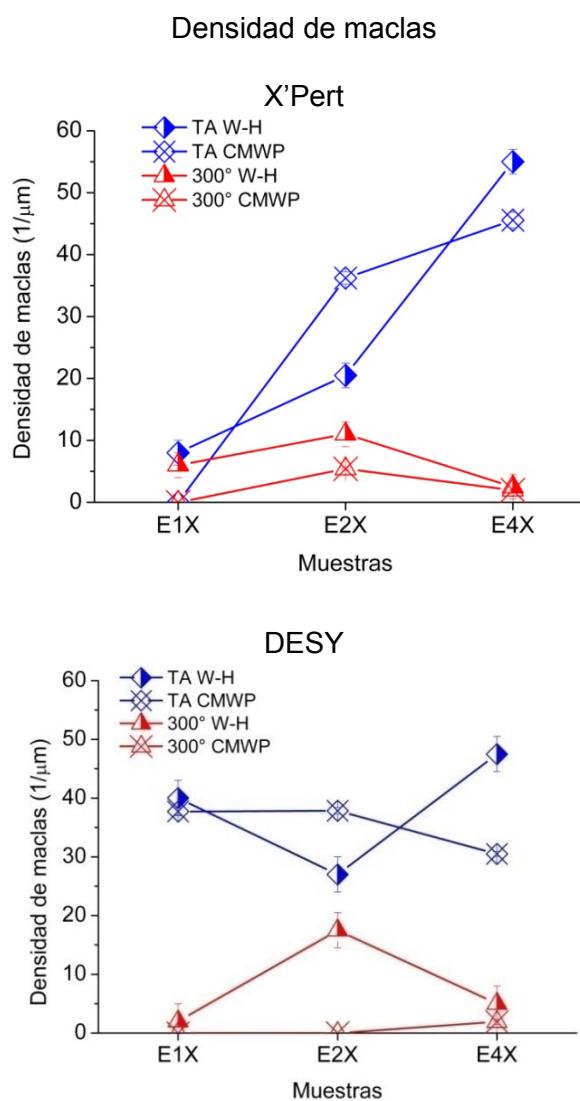


Fig. 6.8: Densidades de fallas de apilamiento obtenidas a partir de mediciones en el difractómetro de laboratorio y en el sincrotrón DESY.

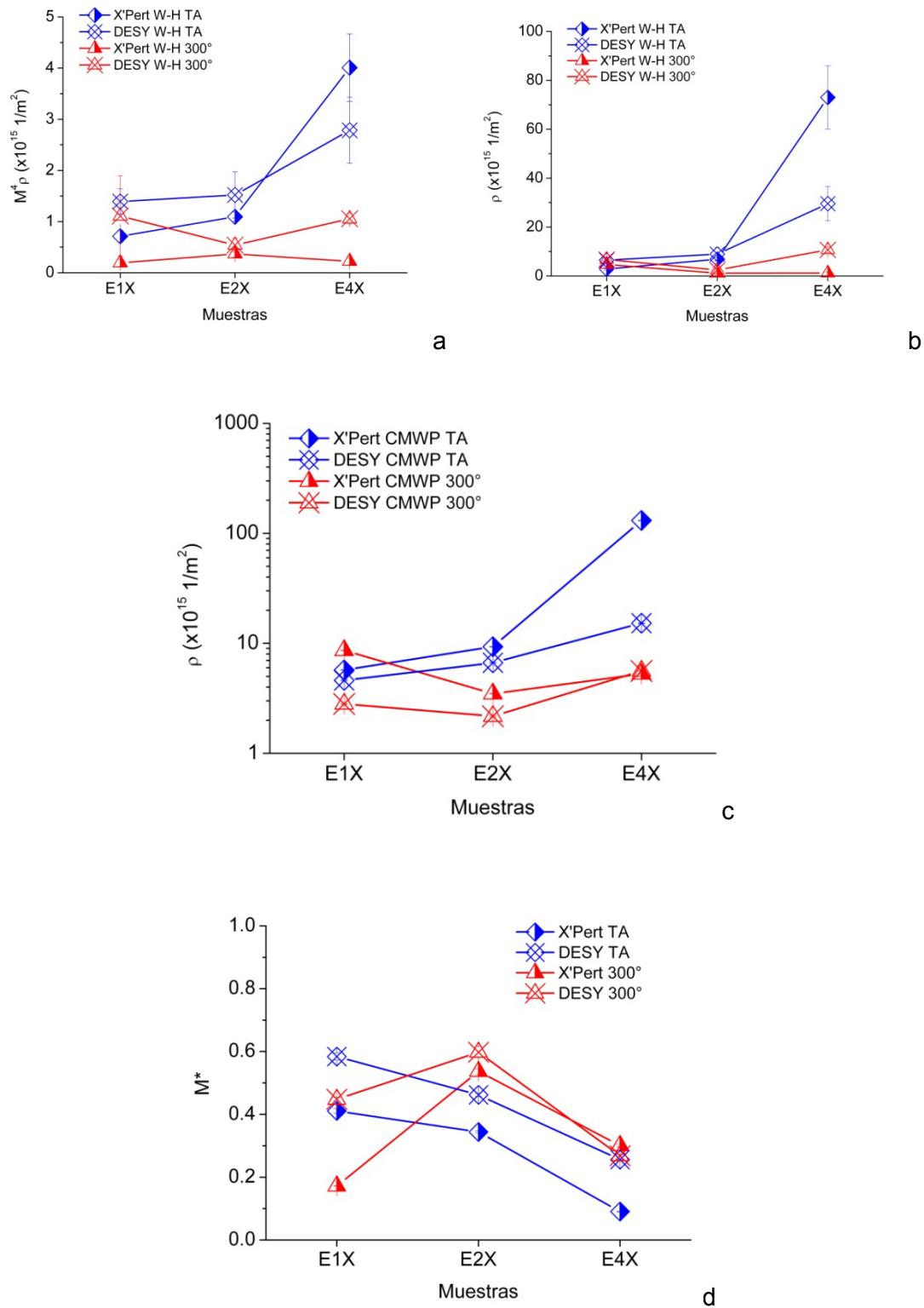


Fig. 6.9: Densidades de dislocaciones estimadas a partir de mediciones en el difractómetro de laboratorio y en el sincrotrón DESY.

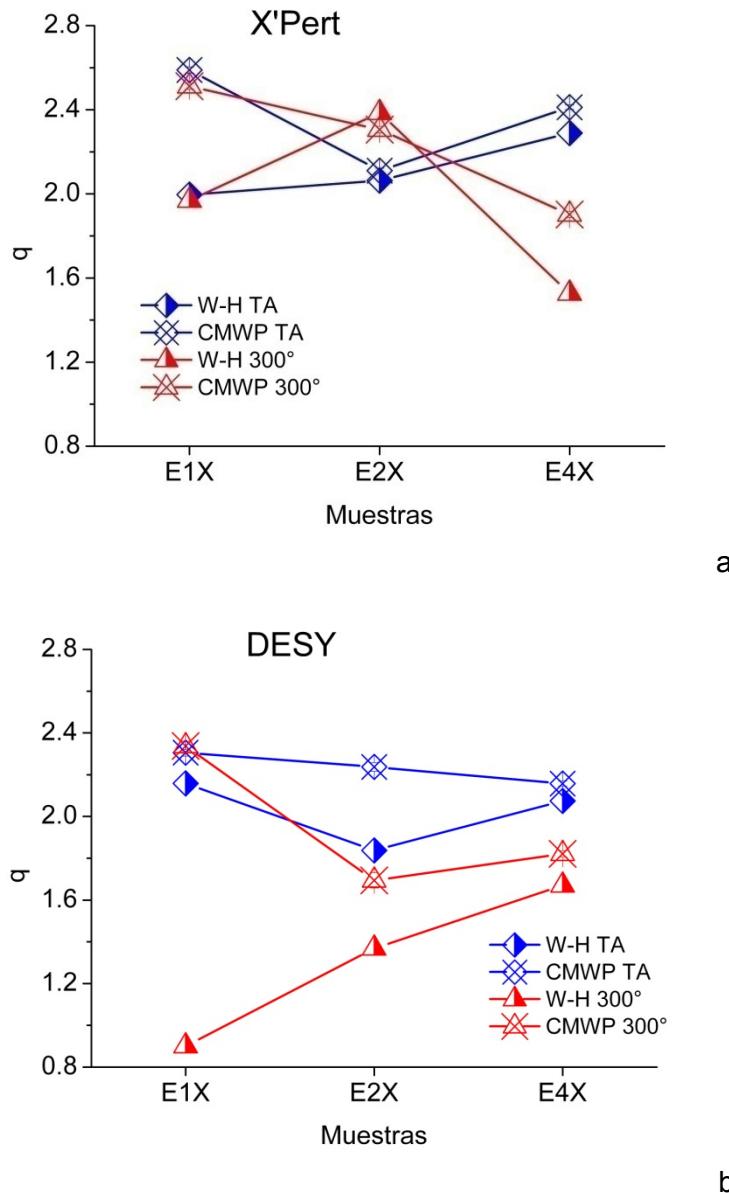


Fig. 6.10: Valores de  $q$  (correspondiente a la Ec. 1.20) obtenidos utilizando ambos métodos en los dos instrumentos.

La determinación de la densidad de dislocaciones de W-H se hizo tal como se mencionó en el capítulo anterior, utilizando el valor de  $M^*$  calculado mediante CMWP (Fig. 6.9 (d)) y efectuando la división del factor determinado por W-H por  $M^*/e^{1/2}$ , que resultó ser el valor más adecuado para la determinación de una densidad de dislocaciones del mismo orden que aquella determinada por CMWP.

Los valores de  $M^*$  obtenidos de mediciones en X'Pert y DESY difieren para la muestra deformada en 1 ciclo a 300°C, pero son menores a los valores obtenidos para la muestra deformada en 2 ciclos a dicha temperatura, lo que indica que los arreglos formados por las dislocaciones fueron más compactos en este último caso.

Finalmente, se presentan en la Fig. 6.10 los resultados obtenidos para el factor  $q$ , relacionado con la proporción de dislocaciones de borde y de hélice. Se observa un comportamiento bastante particular: en los resultados obtenidos para las mediciones en X'pert de las muestras deformadas en 2 y 4 ciclos, los valores de  $q$  calculados presentan buena correlación entre los determinados por W-H y CMWP, mientras que para la muestra deformada en 1 ciclo las similitudes no están entre las técnicas sino entre las distintas temperaturas, es decir, según W-H tanto la muestra deformada a temperatura ambiente como a 300°C presentan dislocaciones tanto de hélice como de borde, mientras que según CMWP las dislocaciones presentes en ambas muestras son principalmente de hélice. Los resultados de CMWP para DESY también indican dislocaciones mayormente de hélice para estas muestras, pero el análisis de W-H para la muestra deformada a 300°C indica mayor proporción de dislocaciones de borde. Recuérdese que precisamente para esta muestra y medición se obtuvo el mayor valor y mayor error de tamaños de dominios, además de relacionarse con el menor valor del parámetro de arreglo de dislocaciones. Por estos motivos, es de suponerse que estos resultados correspondan al modo en que el método intenta explicar los tamaños de dominios grandes obtenidos al deformar por ECAE a alta temperatura: dominios grandes con bordes de dislocaciones principalmente de borde formando arreglos muy compactos. Para las cuatro muestras restantes, los valores de  $q$  son similares para ambos métodos, mostrando principalmente igual proporción de ambos tipos de dislocaciones.

#### 6.4.2. Evolución de la Microestructura Según Distintas Direcciones.

En la Fig. 6.11 se muestran los difractogramas obtenidos para la muestra deformada en 4 ciclos a temperatura ambiente en las tres direcciones de análisis, y las gráficas correspondientes de W-H se muestran en la Fig. 6.12 y 6.13.

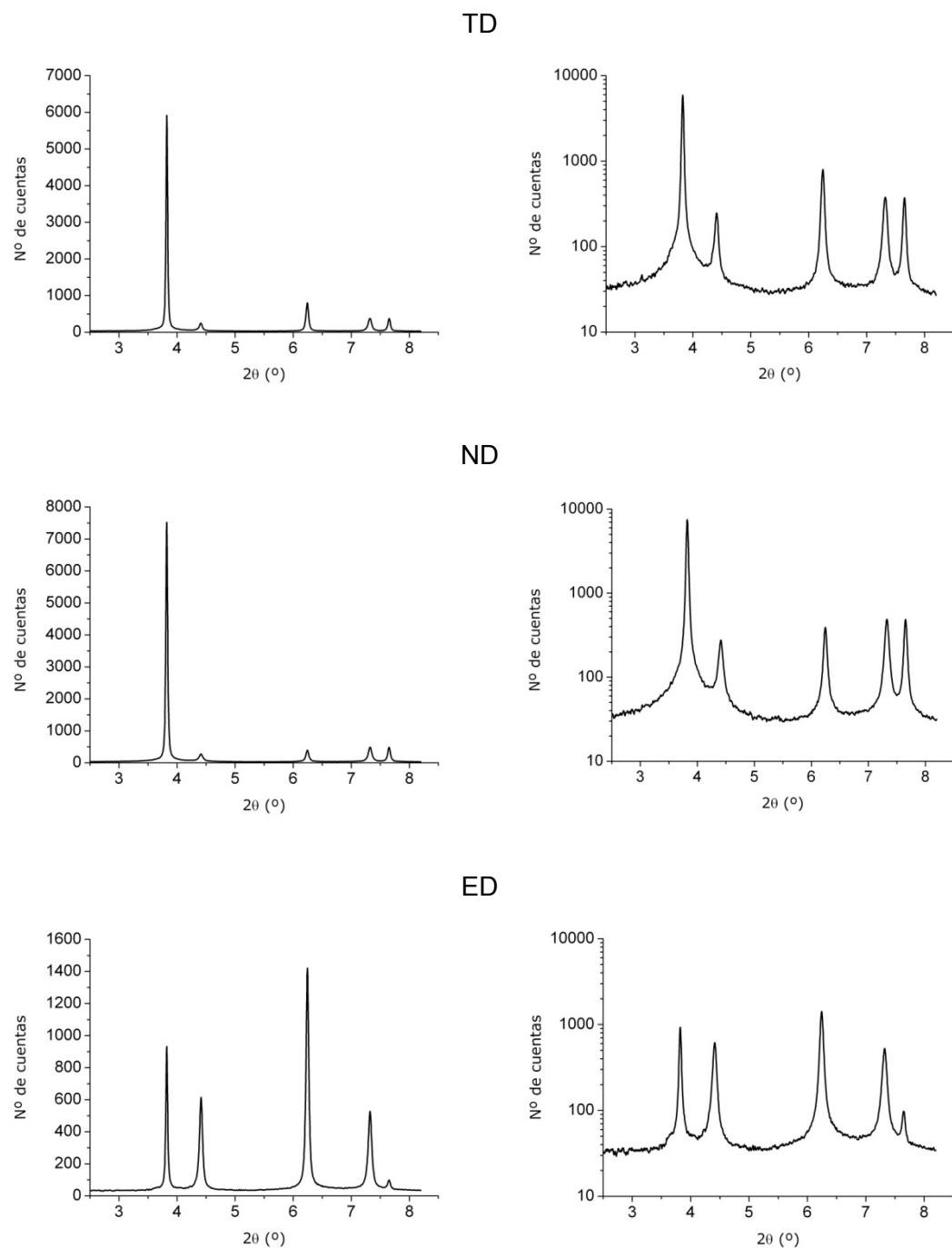


Fig. 6.11: Difractogramas obtenidos para la muestra deformada por ECAE hasta 4 ciclos a temperatura ambiente a partir de difracción en distintos planos en el sincrotrón DESY.

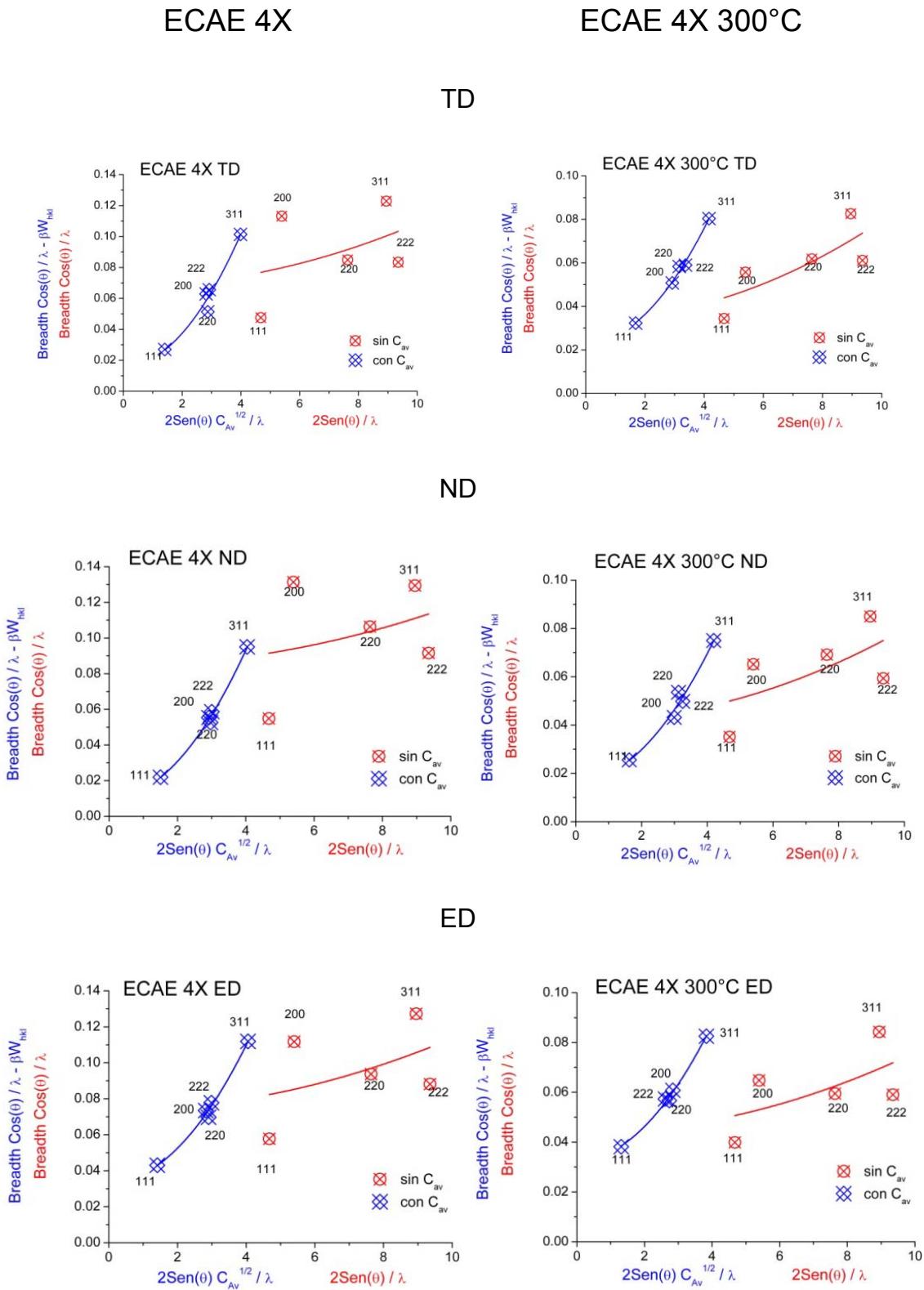


Fig. 6.12: Gráficas de ecuaciones de Williamson-Hall original y modificada para las muestras deformadas en 4 ciclos a temperatura ambiente y a 300°C en distintas direcciones.

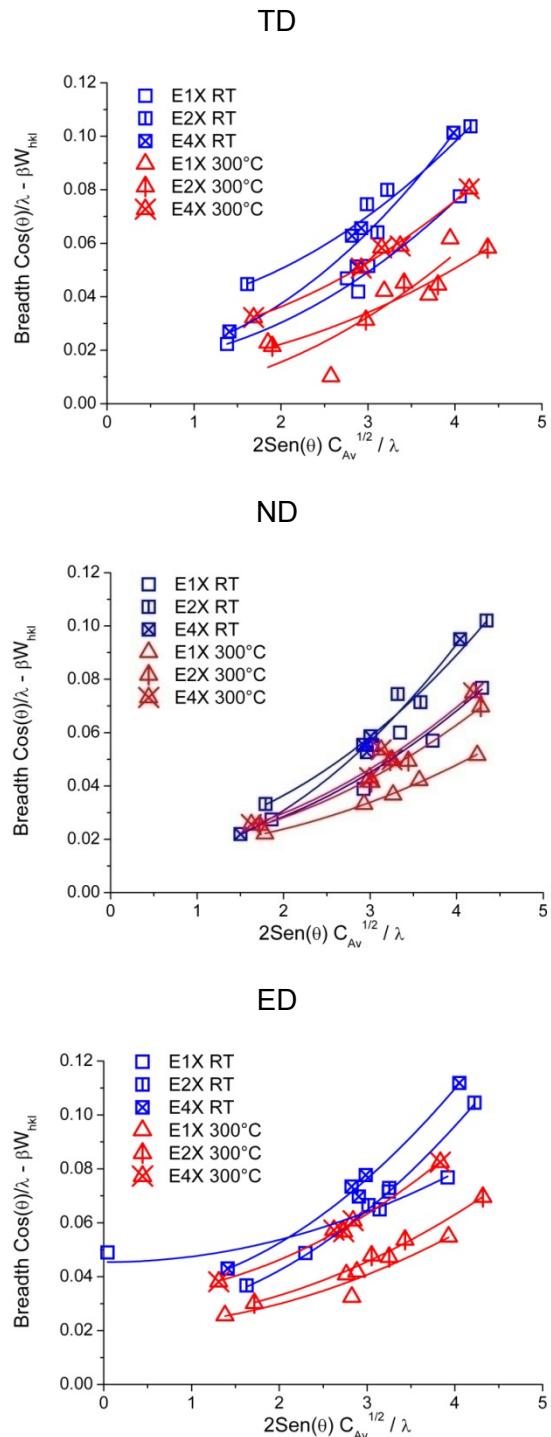


Fig. 6.13: Curvas de W-H obtenidas para todas las muestras deformadas por ECAE a ambas temperaturas

Los resultados obtenidos de la aplicación de los métodos de W-H y CMWP se presentan en las Figs. 6.14 y 6.15; se observa que el comportamiento de las muestras cambia a distintas temperaturas. A temperatura ambiente, 1 ciclo de deformación resultó en tamaños de dominios similares para TD y ND y menor para ED, pero para 2 y 4 ciclos los dominios evolucionan hacia dominios equi-axiales, siendo mayores para esta última muestra, lo que indicaría que podría estarse desarrollando recristalización dinámica. Un comportamiento diferente se observó en la deformación a 300°C, donde los tamaños de TD y ND para la muestra de 1 ciclo son mayores a 200 nm, y con deformación creciente disminuyen pero recién luego de 4 ciclos parecen volverse equi-axiales. Esta tendencia en los resultados se observa en forma similar para ambos modelos.

Con respecto a la densidad de dislocaciones, en todas las direcciones y para ambas temperaturas se registra un aumento en el valor a mayor deformación, siendo este incremento mayor para las muestras deformadas a temperatura ambiente, lo cual implicaría que al deformar a 300°C podría conjugarse una mayor movilidad y eliminación de dislocaciones y una menor formación de arreglos densos debido a la menor densidad de maclas. Se observa una diferencia en los valores calculados para las distintas direcciones en la muestra deformada 4 veces a temperatura ambiente, lo cual puede estar ocurriendo debido a que se usaron distintos factores de contraste para distintas direcciones; sin embargo, los valores de  $q$  presentados en la Fig. 6.16 son muy similares para esta muestra en las tres direcciones, lo cual indicaría que las dislocaciones efectivamente se estarían acumulando de diferente forma, formando principalmente arreglos más compactos según valor de  $M^*$  (Fig. 6.16 (c)).

En cuanto a las densidades de maclas, el comportamiento de estos valores depende de la temperatura, ya que son menores para las muestras deformadas a 300°C; esto concuerda con el aumento de la energía de falla de apilamiento con la temperatura mencionado en capítulos anteriores. Resulta interesante que la muestra deformada a temperatura ambiente aumenta su densidad de maclas en las direcciones ND y ED con mayores deformaciones pero para TD se mantiene casi constante. Este comportamiento es coherente con el hecho de que la deformación generada por el proceso de ECAE es puramente de corte y en ruta A sólo afectaría planos paralelos a TD y no aquellos que lo intersequen, por lo que un aumento de número de ciclos de deformación no debería modificar la densidad de fallas de apilamiento en esta dirección; sin embargo, esto no justifica que luego de un ciclo ya se tenga un valor alto en esta dirección y no en las demás. Resulta interesante que luego de 4 ciclos por ruta

A la densidad de maclas en esta dirección se conserve y aumente solamente en las otras dos direcciones, lo cual es consistente con el hecho de que la ruta A no implica

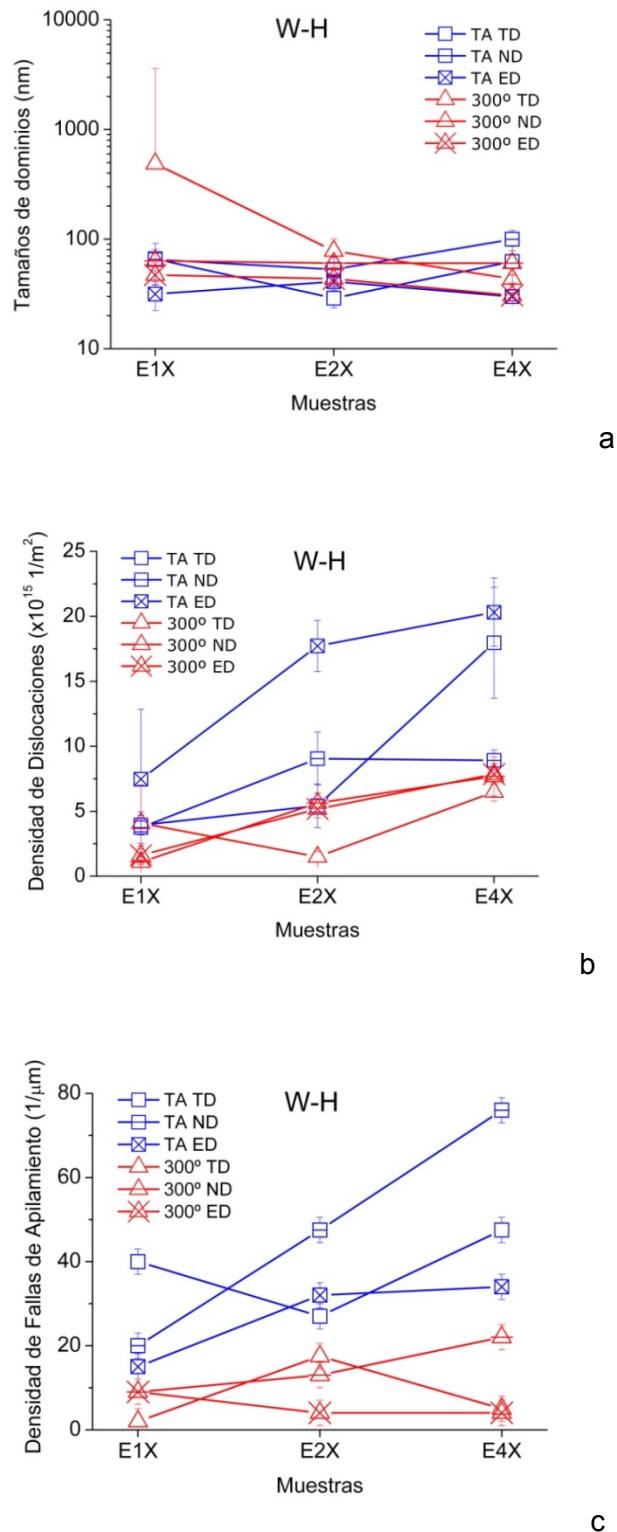


Fig. 6.14: (a) Tamaños de dominios de difracción, (b) densidad de dislocaciones y (c) densidad de maclas obtenidos de la aplicación de W-H.

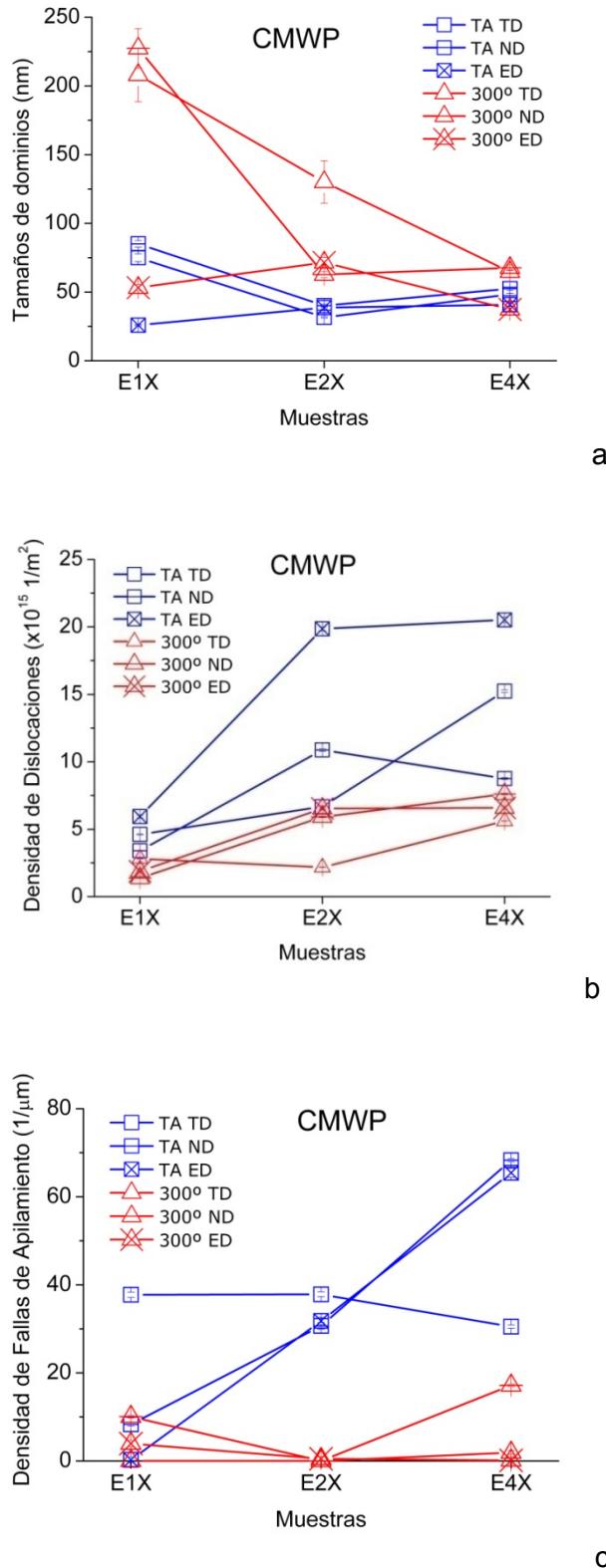


Fig. 6.15: (a) Tamaños de dominios de difracción, (b) densidad de dislocaciones y (c) densidad de maclas obtenidos de la aplicación de CMWP.

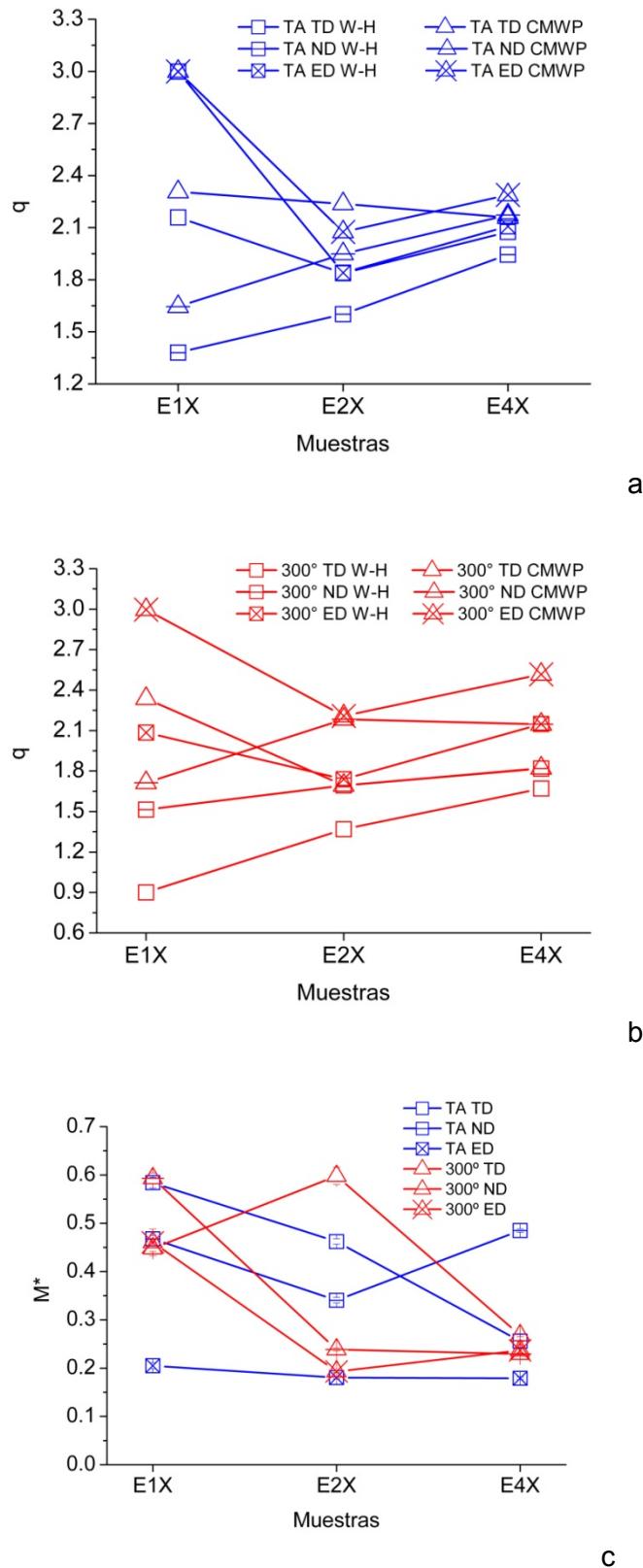


Fig. 6.16: Valores del parámetro  $q$  ((a) muestras deformadas a temperatura ambiente y (b) a 300°C) y del parámetro de arreglo de dislocaciones (c) obtenidos para las muestras deformadas por ECAE.

rotaciones de la muestra, por lo que no habría un mayor número de planos en esta dirección que participen del maclado con deformación creciente. Diferente es la estructura de maclas determinada para la muestra deformada en 2 ciclos por ruta B<sub>C</sub>, donde la rotación de la muestra hizo que se involucraran otros planos en el maclado que intersecaron a los del ciclo anterior, por lo que se obtuvieron densidades de maclas similares en todas las direcciones. De acuerdo a este resultado, la deformación por ruta B<sub>C</sub> no sólo fue más efectiva para la disminución de los tamaños de dominios y la determinación de dominios equi-axiales, sino que además se generan fallas de apilamiento en igual cantidad en las tres direcciones, razón por la cual probablemente su eficiencia para disminuir el tamaño de dominio y aumentar la acumulación de defectos se deba a esa activación de maclas en diversos planos.

El análisis de los valores de  $q$  obtenidos para las muestras deformadas a 300°C arroja que la tendencia de los resultados de CMWP es la misma que para las muestras deformadas a temperatura ambiente, pero según W-H la tendencia de los valores es similar pero los valores se encuentran en el rango correspondiente a dislocaciones principalmente de borde y a igual proporción de ambos tipos de dislocaciones (valores de  $q$  bajos y medios de su rango de validez). Esta situación sigue haciendo referencia a lo mencionado en la sección anterior, donde la forma que encuentra W-H para intentar explicar el gran tamaño de los dominios de difracción consiste en establecer que los bordes corresponden principalmente a arreglos muy compactos de dislocaciones de borde. Por otro lado, para las muestras deformadas en 2 ciclos a ambas temperaturas se obtiene casi igual proporción de dislocaciones de hélice y de borde, lo cual parece ser una característica de la deformación por ECAE ya que el comportamiento observado en el capítulo anterior para las muestras laminadas y recocidas fue diferente.

## 6.5. Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD)

En las Figs. 6.17 a 6.19 se presentan los mapas de calidad de imagen correspondientes a las superficies ED-ND y ED-RD de las muestras deformadas por ECAE. Para las muestras deformadas en 1 ciclo tanto a temperatura ambiente como a 300°C se obtuvieron barridos de texturas de 500 x 500  $\mu\text{m}^2$  con tamaño de paso de 500 nm y barridos de detalle con paso de 70 nm, mientras que para las muestras deformadas en 4 ciclos los dominios eran menores a 50 micrones y no se pudieron

obtener buenos barridos de textura, así que solamente se hicieron barridos de detalle con un paso de 40 nm.

Tal como puede apreciarse en la Fig. 6.17, la deformación a mayor temperatura determina una estructura con menor cantidad y grosor de bordes de desorientaciones. En el mapa correspondiente al plano ED-ND de la muestra deformada en 2 ciclos a temperatura ambiente se observa una estructura de granos con muchas bandas de deformación en su interior, bastante similar a la estructura que se observa en el plano ED-TD, pero para la muestra deformada a 300°C ya no se observan estructuras similares a granos metalográficos, sino una estructura de bandas con distintas orientaciones que se intersecan. Esta diferencia se debe a la distinta ruta de deformación seguida en ambos casos, ya que al rotar la muestra 90° entre dos ciclos sucesivos ( $B_C$ ) la deformación ocurre en planos que guardan una relación diferente a la observada en el paso anterior con los planos deformados, causando una fragmentación que determina granos visualmente más equiaxiados, en coincidencia con los resultados obtenidos mediante DRX. Las dos estructuras de bandas están inclinadas en 60° y 30°; considerando que en un canal de ECAE de 120° el plano de máximo corte forma un ángulo de 60°, es posible que las bandas que presenten esta inclinación hayan sido generadas en el segundo ciclo de deformación, mientras que aquellas a 30° fueron formadas en el primer ciclo. Luego de 4 ciclos a temperatura ambiente se observa una estructura direccionada principalmente a 30° de la dirección de extrusión, por lo que parece ser que estos bordes fueron generados en ciclos anteriores y la deformación de corte introducida en los últimos ciclos fue determinando el refinamiento de los granos obtenidos. De acuerdo al modo en que se introduce deformación en ECAE, las estructuras desarrolladas en los planos perpendiculares a la dirección ND presentan una orientación paralela a la dirección transversal para todas las muestras deformadas en ruta A, mientras que aquella que fue extrudida siguiendo ruta  $B_C$  presenta granos casi equiaxiados, producto del giro introducido en los planos de corte involucrados en ciclos sucesivos.

Para todas las muestras, la deformación a 300°C produjo estructuras de mayor tamaño y con menor nivel de desorientación en su interior. Esto podría deberse a que la temperatura facilitó el movimiento y eliminación de las dislocaciones que se fueron generando durante la deformación.

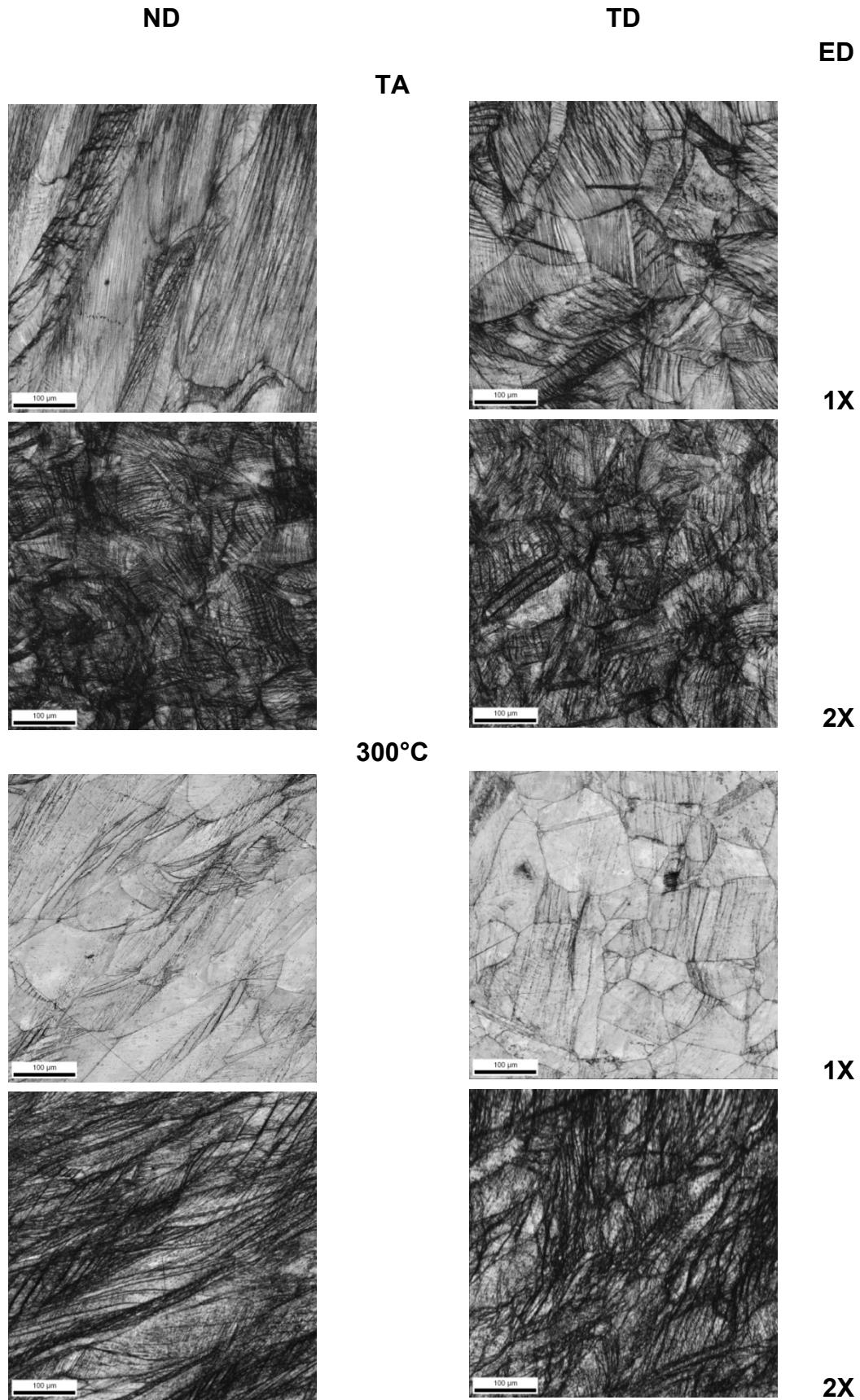


Fig. 6.17: Mapas de *I*/*Q* en bajo aumento obtenidos para las muestras deformadas en 1 y 2 ciclos de ECAE a temperatura ambiente y a 300°C.

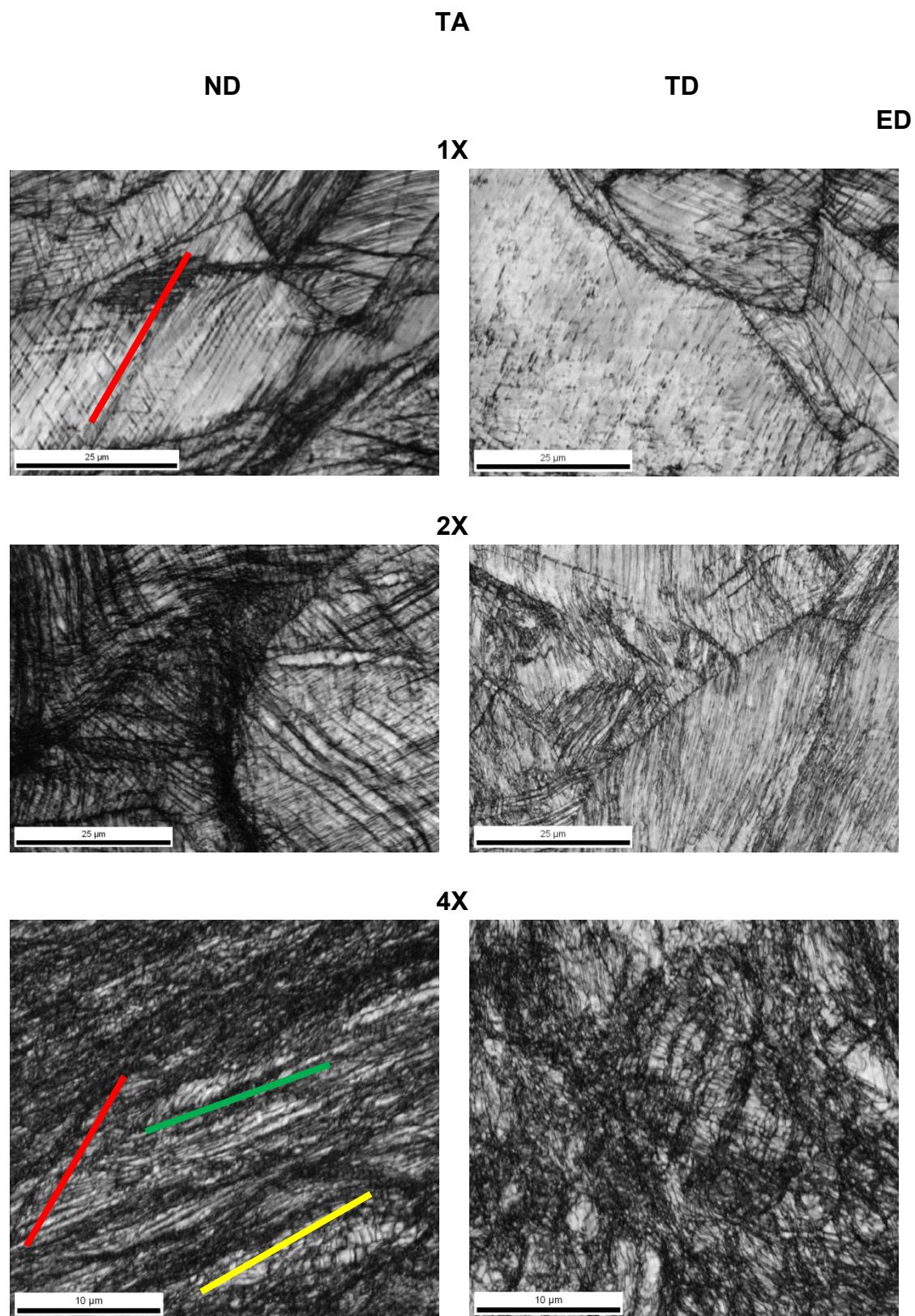


Fig. 6.18: Mapas de  $I/Q$  de detalle obtenidos para las muestras deformadas en 1, 2 y 4 ciclos de ECAE a temperatura ambiente (rojo:  $60^\circ$ , amarillo:  $30^\circ$  y verde:  $15^\circ$  con respecto a dirección de extrusión).

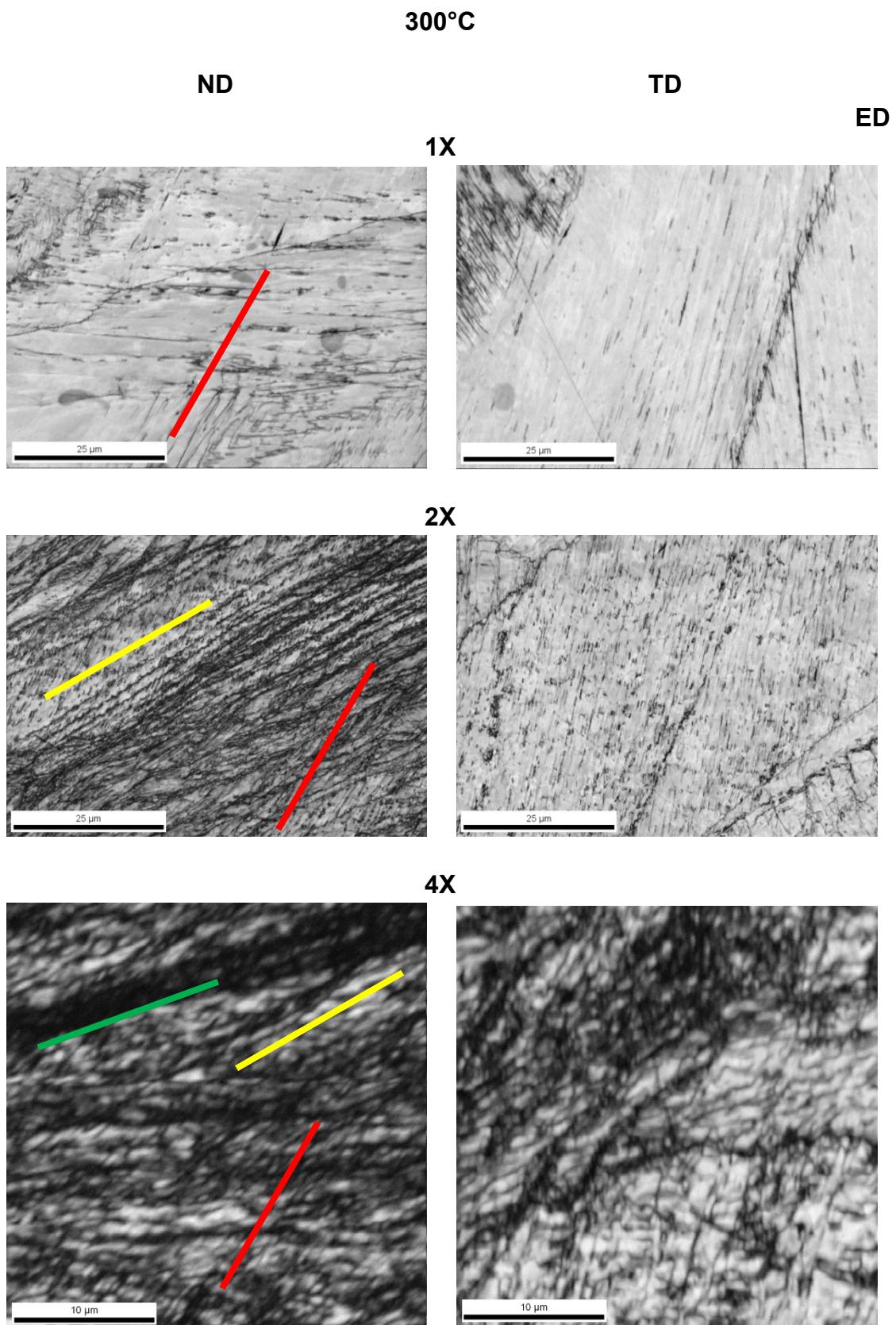


Fig. 6.19: Mapas de  $I/Q$  de detalle obtenidos para las muestras deformadas en 1, 2 y 4 ciclos de ECAE a 300°C (rojo: 60°, amarillo: 30° y verde: 15° con respecto a dirección de extrusión).

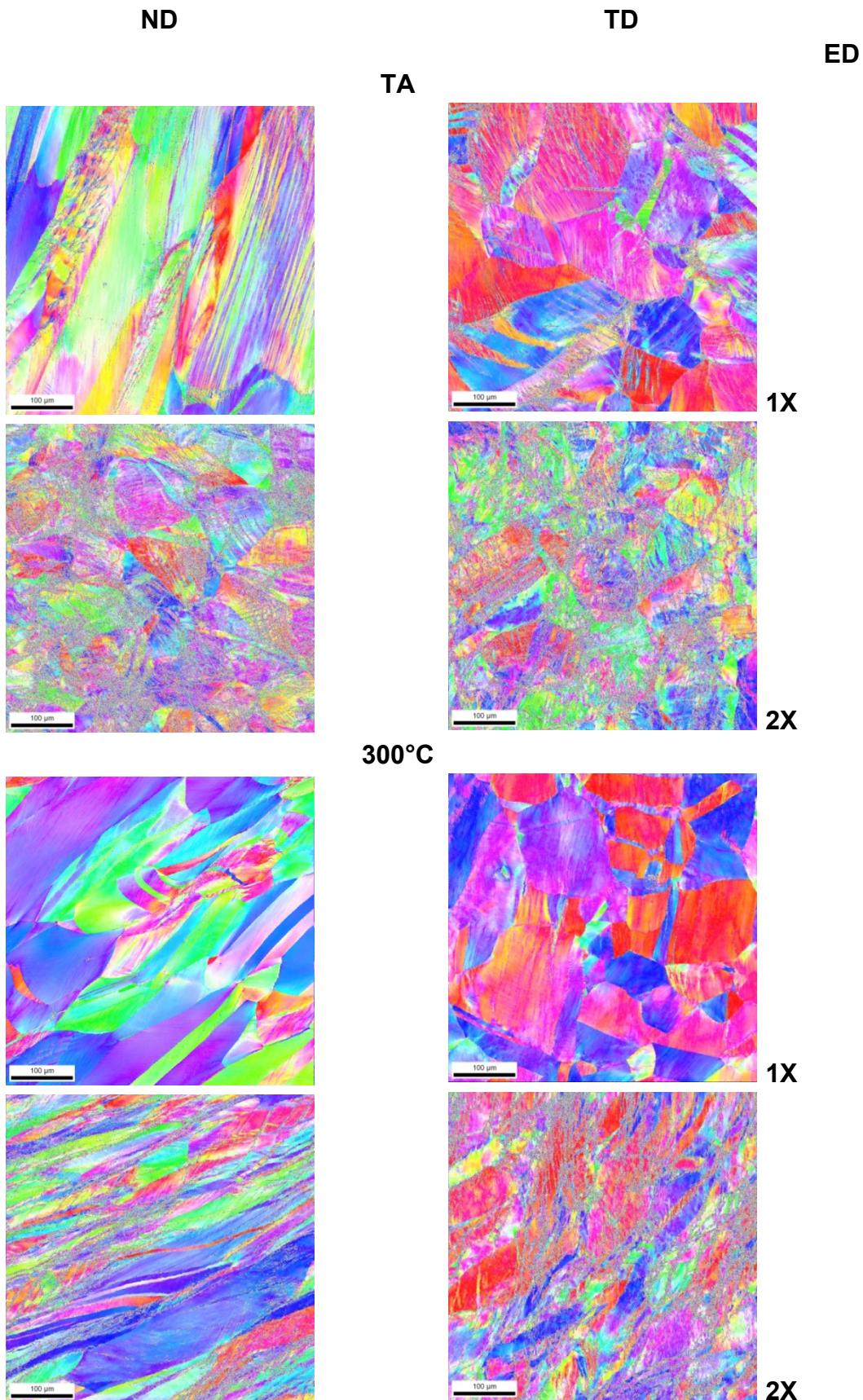


Fig. 6.20: Mapas de *IPF* en bajo aumento obtenidos para las muestras deformadas en 1 y 2 ciclos de ECAE a temperatura ambiente y a 300°C

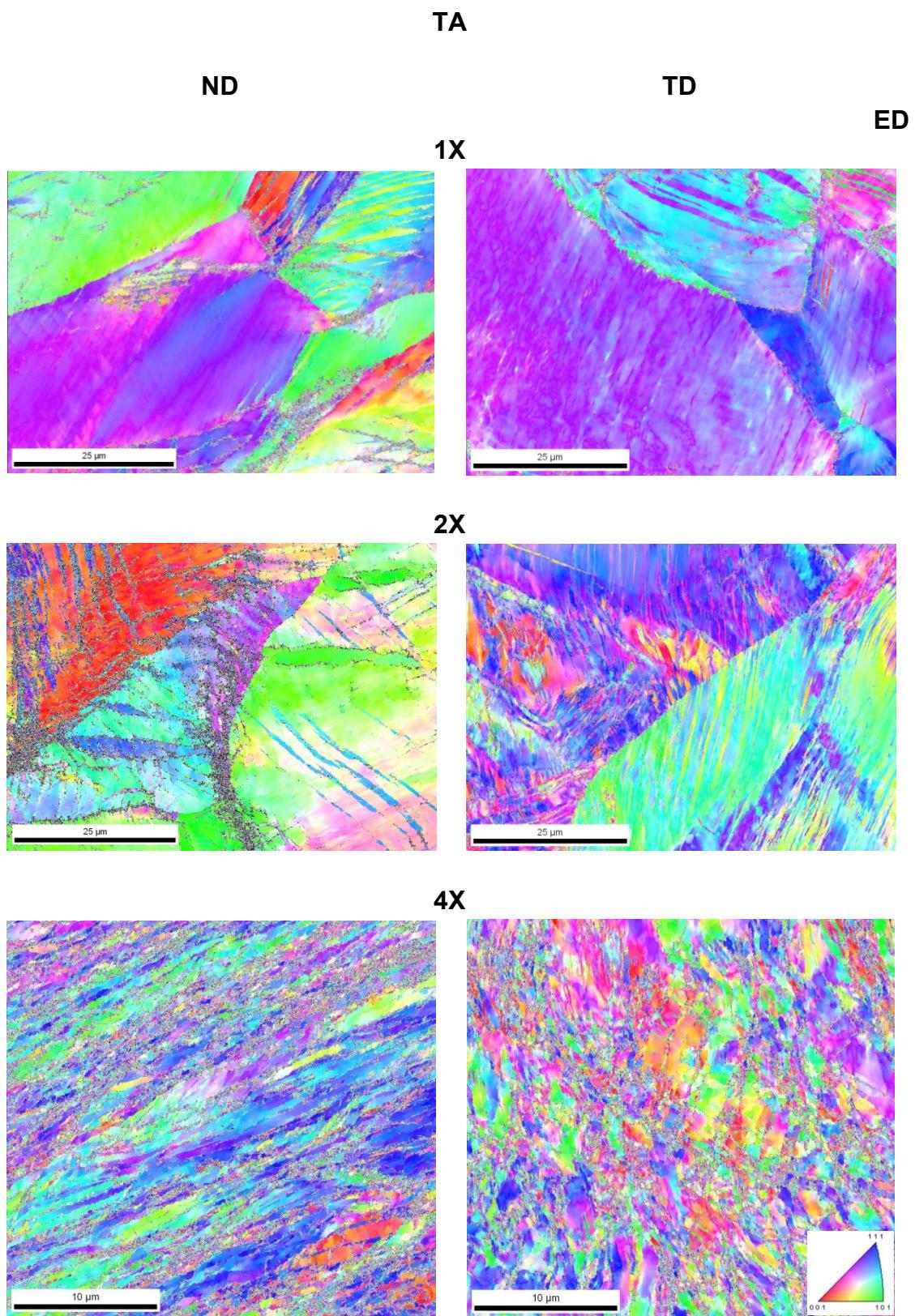


Fig. 6.21: Mapas de IPF de las muestras deformadas por ECAE a temperatura ambiente.

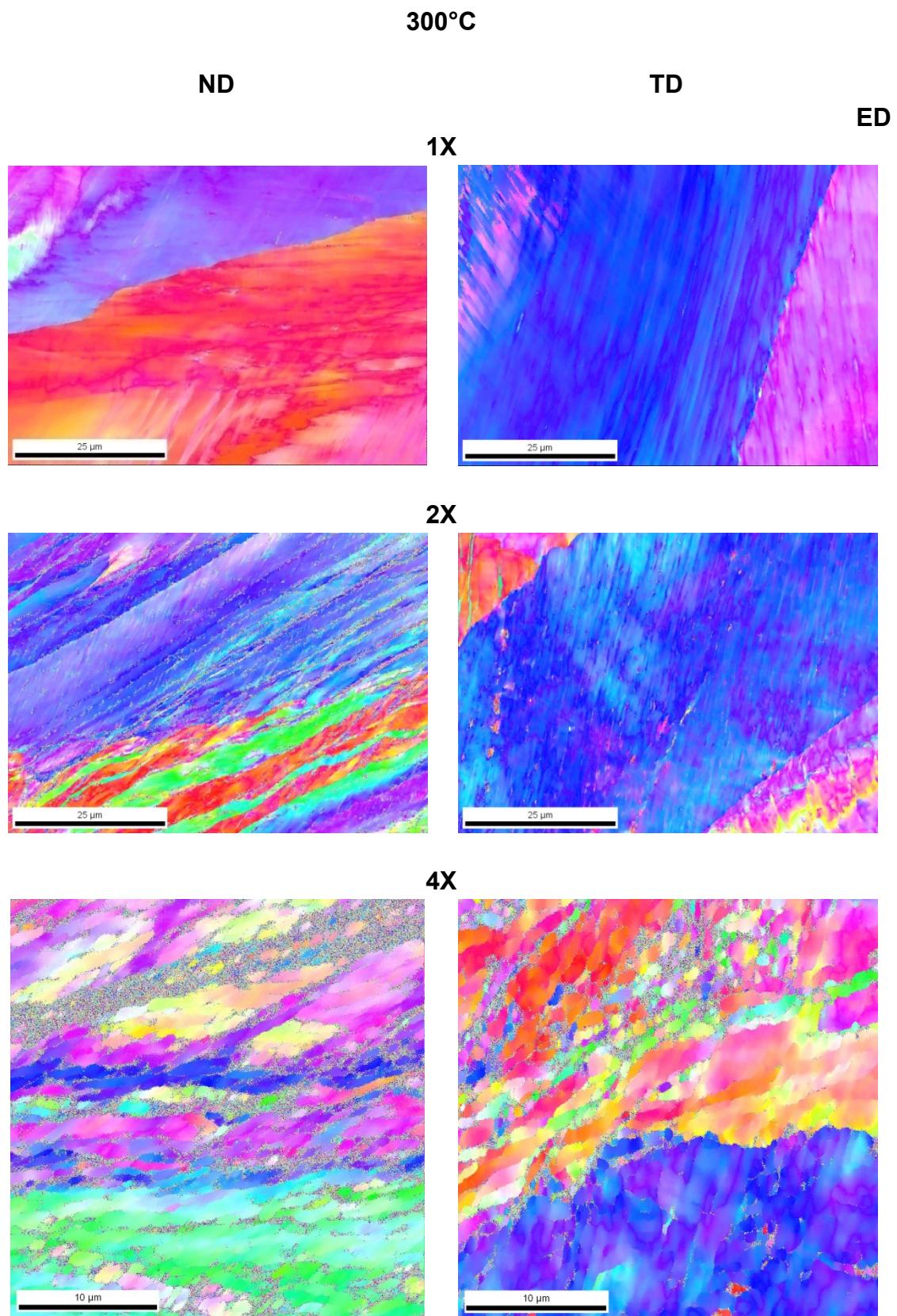


Fig. 6.22: Mapas de *IPF* correspondientes a las muestras deformadas por ECAE a 300°C.

Los mapas de *IPF* aportan información adicional al estudio de deformación. Como se puede ver en la Fig. 6.20 en barridos de bajo aumento, la muestra deformada en 2 ciclos a temperatura ambiente es la que acumuló mayor nivel de deformación; se llega a esta conclusión al evaluar que presenta mucha mayor cantidad de puntos donde la técnica no logró determinar la orientación cristalina que para las muestras restantes, lo que puede indicar que en estos lugares la red cristalina presenta alto nivel de distorsión. Se observa también que se desarrollan distintas orientaciones preferenciales siguiendo rutas de extrusión diferentes, ya que para todas las muestras deformadas por ruta A (todas menos 2X TA), tanto a temperatura ambiente como a 300°C, los mapas de *IPF* correspondientes a los planos ED-TD muestran que los granos están coloreados principalmente en azul o rojo, indicando mayoritariamente orientaciones <100> y <111> perpendiculares a la superficie. Por el contrario, la muestra deformada en 2 ciclos por ruta B<sub>C</sub> no presenta evidencia de orientaciones preferenciales en esta dirección para los barridos analizados.

En los barridos con mayor magnificación (Figs. 6.21 y 6.22) también se observa mayor distorsión para la muestra deformada en 2 ciclos de ECAE a temperatura ambiente, siendo incluso mayor que para la muestra extrudida en 4 ciclos por ruta A, lo cual evidencia nuevamente el modo diferente en que se acumula deformación según la ruta de extrusión. La temperatura de deformación también juega un papel importantísimo en el modo en que se acumulan los defectos, y los mapas de *IPF* lo reflejan mostrando zonas mucho más grandes de baja desorientación relativa.

### 6.5.1. Determinación de Tamaños de Granos

Ya fue mencionado en capítulos anteriores que el tamaño de paso empleado fue mayor que aquel necesario para resolver los granos más pequeños. Sin embargo en esta tesis se trabaja bajo la hipótesis de que es posible una aproximación a la evolución de los mismos a través de las distintas etapas de deformación. Para esto, el primer paso fue determinar las condiciones adecuadas que deben cumplir un grupo de píxeles para considerarse parte de un mismo grano o dominio. Del mismo modo que en el capítulo anterior, se graficaron los tamaños de granos promedios obtenidos para 2, 3, 4 y 5 píxeles como mínimo y con una desorientación mínima de borde de grano de entre 1° y 5°. En este caso, debido a que la temperatura de deformación de las muestras de ECAE y los tamaños de paso de los barridos fueron diferentes, se estableció un criterio diferente para cada situación. Por un lado, para las muestras

deformadas a temperatura ambiente en 1 y 2 ciclos, se conservó el criterio utilizado en el capítulo anterior: 3 píxeles como mínimo y desorientación de 3 grados, pero como los barridos de la muestra deformada en 4 ciclos a esta temperatura fueron realizados con menor tamaño de paso se debió evaluar nuevamente un criterio de trabajo encontrándose que las mismas condiciones también fueron válidas para esta muestra (Fig. 6.23 (a)). Diferente fue la situación para las muestras deformadas a 300°C, donde se encontró que para 1 y 2 ciclos resultaba correcto usar 2 píxeles y desorientación de borde de 3° (Fig. 6.23 (b)), y para 4 ciclos (también se utilizó “stepsize” pequeño) se requirieron 5 píxeles y 3° (Fig. 6.23 (c)). De acuerdo a estos resultados, la desorientación de los bordes de celdas a considerar en este trabajo fue de 3° en todos los casos.

Los mapas de granos correspondientes al criterio empleado se muestran en las Figs. 6.24 y 6.25. Se observa que el barrido en la superficie ED-ND para la muestra deformada en 4 ciclos de ECAE a temperatura ambiente presenta muchas más zonas blancas que el barrido correspondiente a la muestra deformada en 2 ciclos, aunque según se vio en los mapas de *IPF* esta última presentaba bordes de desorientaciones más gruesos. Esta situación puede deberse meramente a la diferencia de tamaño y de paso entre los dos barridos, donde la mayor magnificación utilizada en la muestra de 4 ciclos hace que se tenga la impresión de que las zonas sin indexar son más gruesas cuando en realidad sólo sería un efecto de la mayor magnificación. Además, en un mapa de granos las zonas blancas son zonas que no completan la condición de granos pero no significa que no estén indexadas.

Para las muestras deformadas a 300°C, se observa que los granos que cumplen con el criterio especificado son pocos y grandes, llegando a medir algunas decenas de micrómetros, e incluso se observa esta situación (pero con menores tamaños) para la muestra deformada en 4 ciclos a esta temperatura. Mirando los mapas en conjunto, si bien se observan dominios muy pequeños las zonas correspondientes a granos definidas por ellas son más grandes, e incluso mayores que las zonas de coloración similar en los mapas de *IPF*, lo cual se debe a que la desorientación relativa dentro de estas zonas es muy baja.

Para determinar los tamaños de granos, se graficaron en primer lugar las distribuciones de tamaños según fracción de área (Fig. 6.26), y se observó que 1X TA presenta granos de hasta 35 o 50  $\mu\text{m}$  dependiendo del plano, pero luego de 2 ciclos por ruta B<sub>C</sub> se volvieron más equiaxiados, y para 4 ciclos en ruta A disminuyeron hasta

unos  $6 \mu\text{m}$  como máximo, también resultando equiaxiados pero más pequeños que para 2 ciclos.

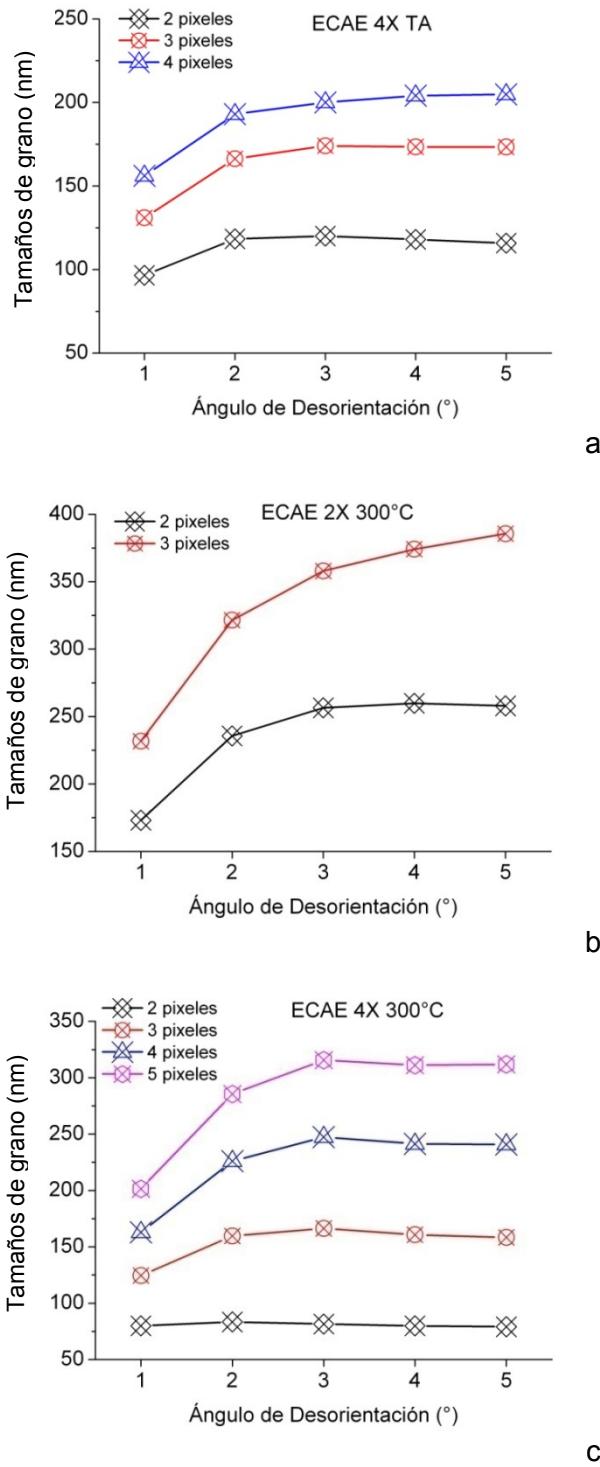


Fig. 6.23: Tamaños de granos estimados utilizando distinta cantidad de píxeles y desorientación de bordes para la determinación de un criterio de definición de grano.

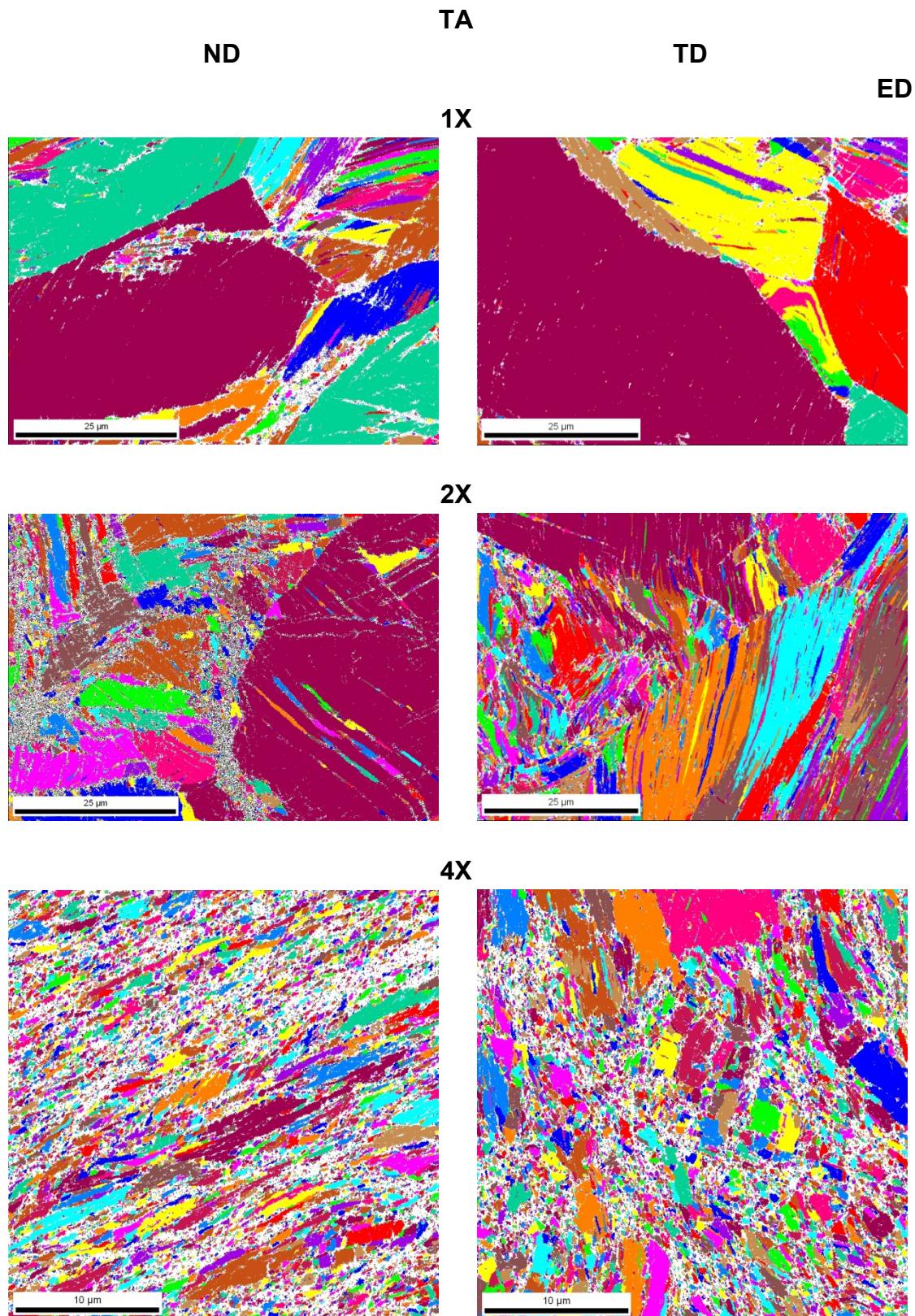


Fig. 6.24: Mapas de granos correspondientes a las muestras deformadas por ECAE a temperatura ambiente.

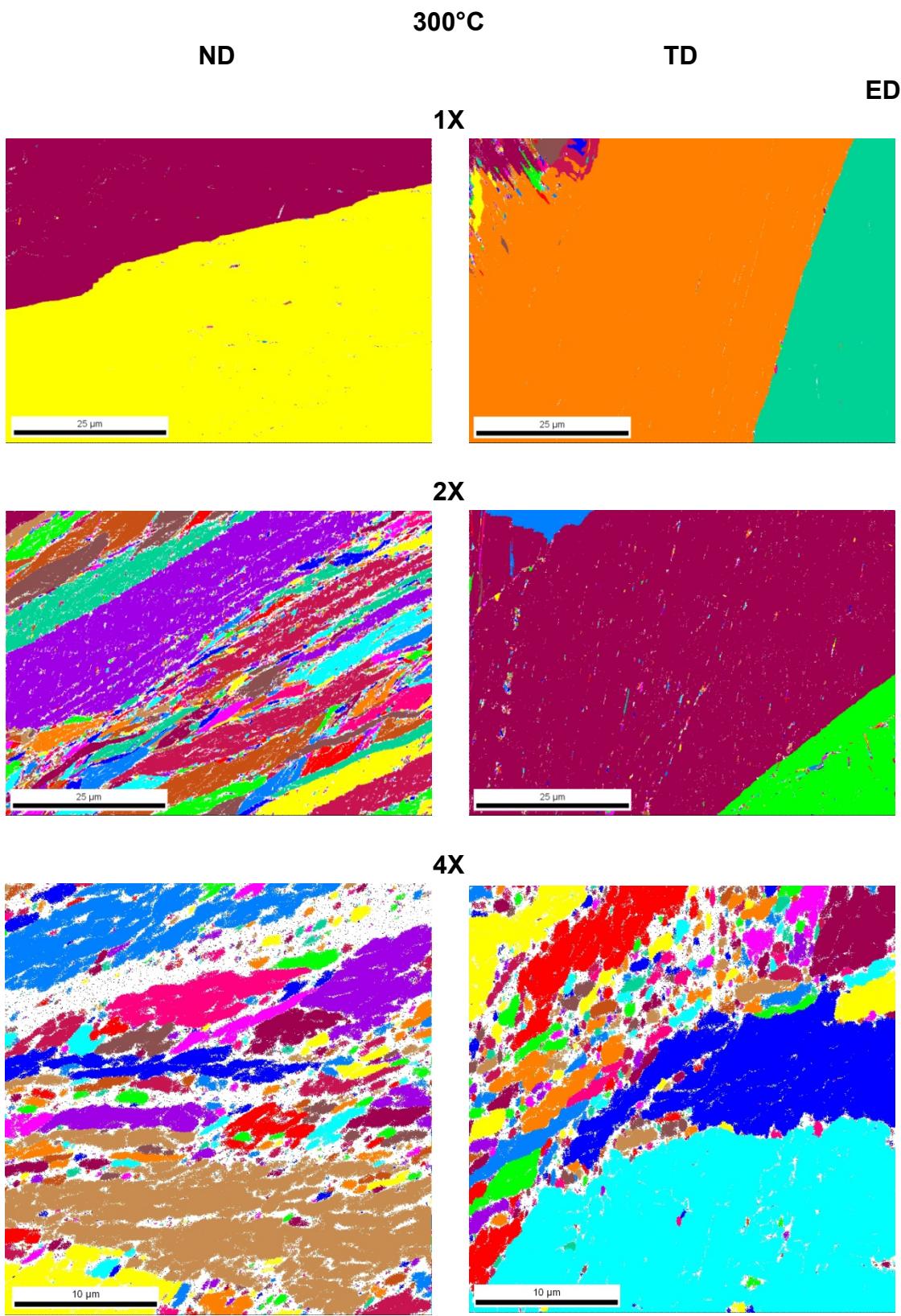


Fig. 6.25: Mapas de granos correspondientes a las muestras deformadas por ECAE a 300°C.

## Capítulo 6: Resultados-Muestras deformadas por ECAE a distintas temperaturas

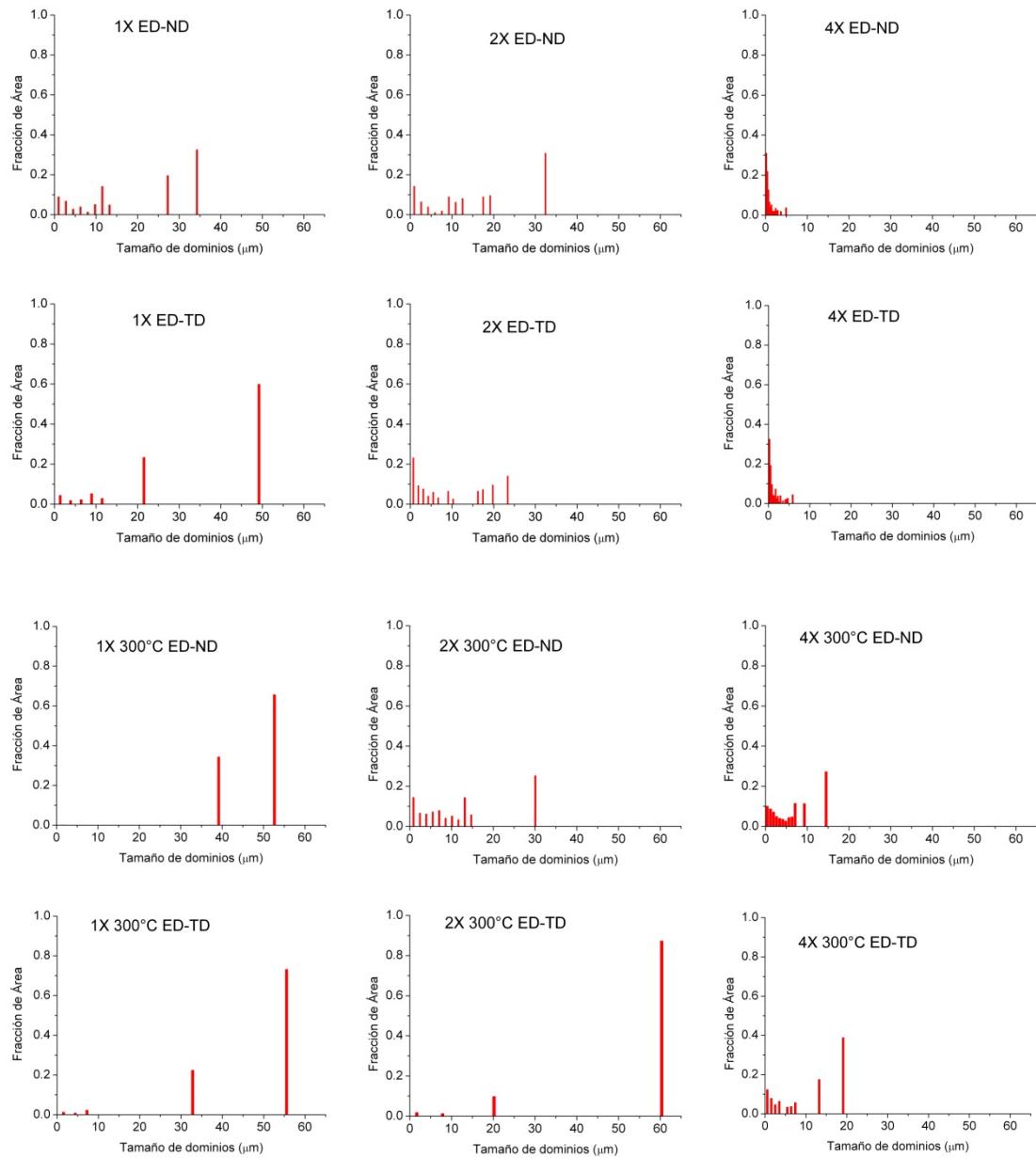


Fig. 6.26: Tamaños de granos

La estimación cuantitativa de los tamaños de granos fue efectuada del mismo modo que en el capítulo anterior. Estos tamaños se presentan en la Fig. 6.27, y se observa en primer lugar que todos los granos encontrados son mayores a 150-200 nm, que se encontrarían al límite del rango de validez de los modelos micromecánicos desarrollados para difracción de rayos X. Estos valores además están condicionados por el tamaño de paso empleado, y si bien el mismo fue diferente para las muestras deformadas en 1 y 2 ciclos (70 nm) y en 4 ciclos (30 nm) se consideró que representarían una buena aproximación a los resultados obtenidos mediante DRX.

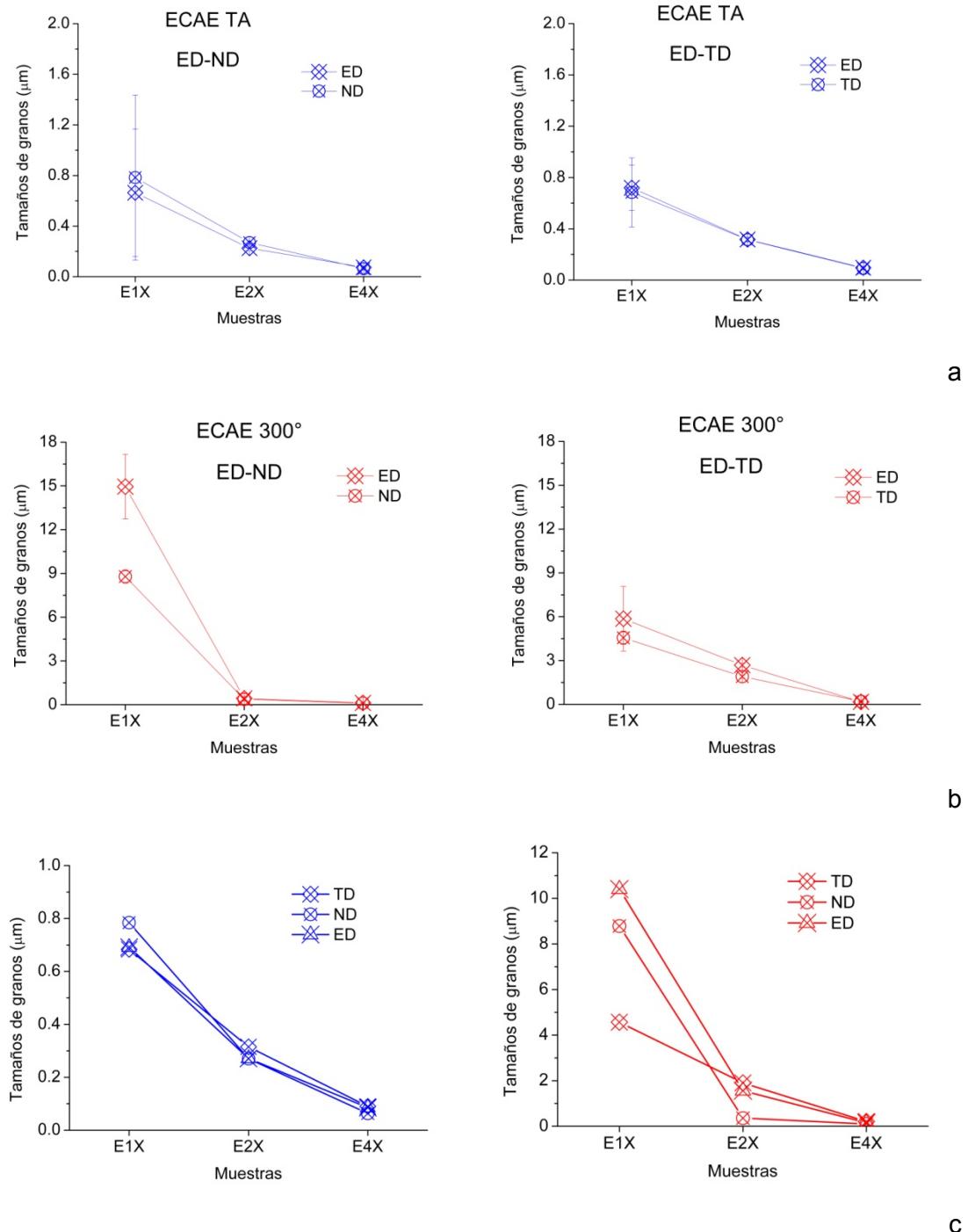


Fig. 6.27: Tamaños de granos estimados en distintas direcciones para las muestras deformadas a (a) temperatura ambiente y a (b) 300°C, y (c) valores obtenidos para cada dirección considerando para ED el promedio de los valores correspondientes a los barridos de las dos superficies analizadas.

En la Fig. 6.27, en la gráfica correspondiente a mediciones a temperatura ambiente se observa que los granos son equiaxiados en los mapas obtenidos de ambos planos pero con gran dispersión para la muestra deformada en 1 ciclo. Las muestras

extruidas a 300°C presentan mayor heterogeneidad en los tamaños de granos, entre las dos superficies (principalmente la muestra deformada en 1 ciclo) pero en ambas se observa que los valores calculados en la dirección horizontal (paralela a ED) son menores que aquellos en la dirección vertical, correspondientes a TD y ND según el caso.

### 6.5.2. Determinación de Indices de Desorientación Relativa

En esta sección se presentan los índices de desorientaciones determinados mediante EBSD para determinar cómo está distribuida la deformación e inferir así la distribución de dislocaciones presentes en las muestras en distintas etapas de deformación y a diferentes temperaturas. El primer índice a calcular se relaciona con la proporción de los distintos tipos de bordes de desorientaciones presentes, de modo de analizar por separado los bordes de grano de alto y bajo ángulo. En la Fig. 6.28 se muestran las gráficas correspondientes y se observa un comportamiento particular no muy diferente entre las muestras deformadas al mismo nivel pero a distintas temperaturas. Para las muestras deformadas en 1 y 2 ciclos a temperatura ambiente, tanto en la superficie ED-ND como en la ED-TD se observa que predominan los bordes de bajo ángulo, pero al deformar en 4 ciclos la proporción prácticamente se equipara (superficie ND) o es superada (en TD) por la cantidad de bordes de alto ángulo. Recordando los resultados obtenidos mediante DRX, donde se indica un aumento en la densidad de dislocaciones con deformación creciente, puede pensarse que las dislocaciones que se generan estarían formando arreglos más compactos, dejando las celdas entre ellas más limpias de defectos. Para el caso de las muestras deformadas a 300°C se observa que predominan los bordes de bajo ángulo para 1 y 2 ciclos de deformación, pero para 4 ciclos la proporción es la misma para ambos tipos de bordes (principalmente en los datos obtenidos de la superficie TD), lo que indicaría un comportamiento similar a aquel registrado para las muestras deformadas a temperatura ambiente. La densidad de dislocaciones estimada mediante DRX muestra una disminución del 15% de dislocaciones aproximadamente entre el primer y el segundo ciclo, pero luego aumentó al doble al deformar en 4 ciclos. De acuerdo a esto, 4 ciclos de deformación por ECAE a distintas temperaturas generan distribuciones similares de bordes, pero en las muestras deformadas a alta temperatura se registra una menor densidad de dislocaciones que para aquellas extruidas a temperatura ambiente debido a la contribución térmica a la movilidad y eliminación o reorganización de las dislocaciones.

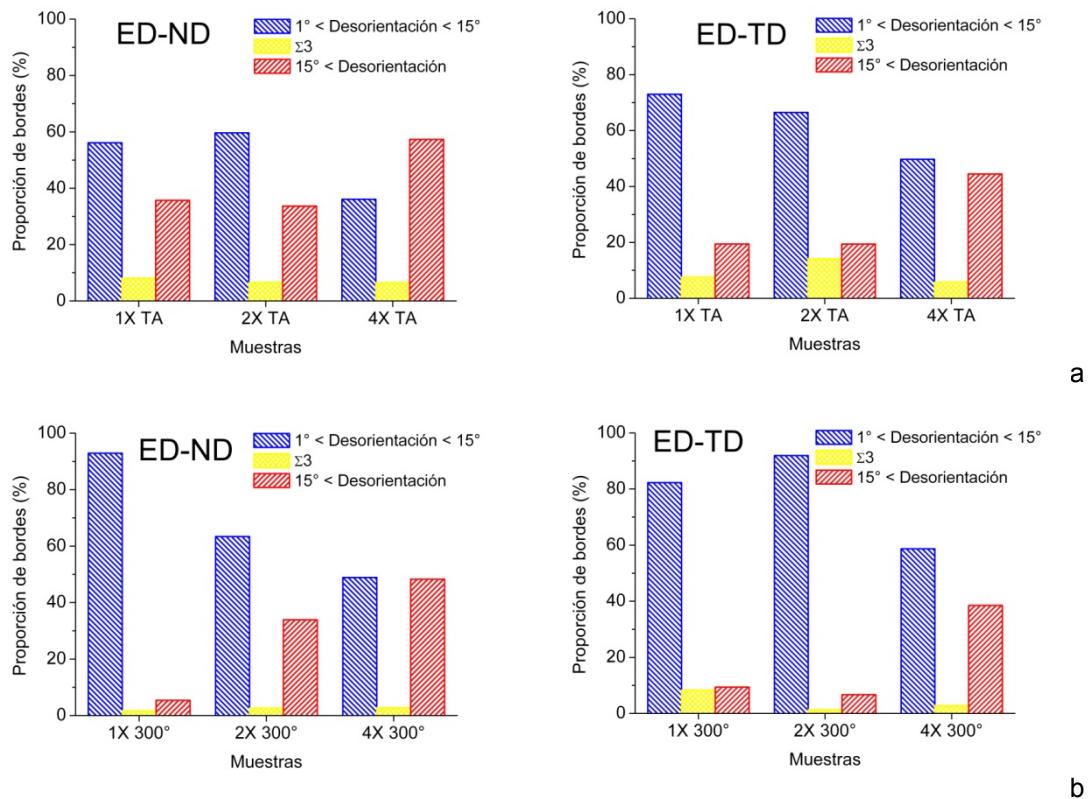


Fig. 6.28: Gráficas de distribución de bordes de desorientaciones (Grain Boundary Character Distribution-GBCD) obtenidas para las muestras deformadas a temperatura ambiente y a 300°C observadas desde los planos a) TD y b) ND.

Los mapas que se muestran en las Figs. 6.29 y 6.30 se obtuvieron a partir de mapas de  $I/Q$  donde se resaltaron los bordes de distintos tipos presentados en la Fig. 6.28, graficados incluso con los mismos colores; allí se observa que las muestras deformadas en 1 y 2 ciclos a alta temperatura presentaron menor cantidad de bordes de alto ángulo que aquellas extrudidas a temperatura ambiente, pero el análisis para las muestras deformadas en 4 ciclos no es tan directo, ya que ambas muestran gran cantidad de bordes de alto ángulo pero con distinta distribución. Al deformar a temperatura ambiente, se obtuvieron de bordes de alto ángulo principalmente a lo largo de la dirección correspondiente a los planos de corte de ciclos anteriores, que fueron mencionados en secciones anteriores, y que se encuentran inclinados aproximadamente en 30° con respecto a la dirección de extrusión, mientras que los bordes de bajo ángulo marcan la fragmentación en subgranos. Para la muestra deformada en 4 ciclos a 300°C, los bordes de alto ángulo presentan la misma disposición de 30° pero son más gruesos, dejando zonas “limpias” de deformación

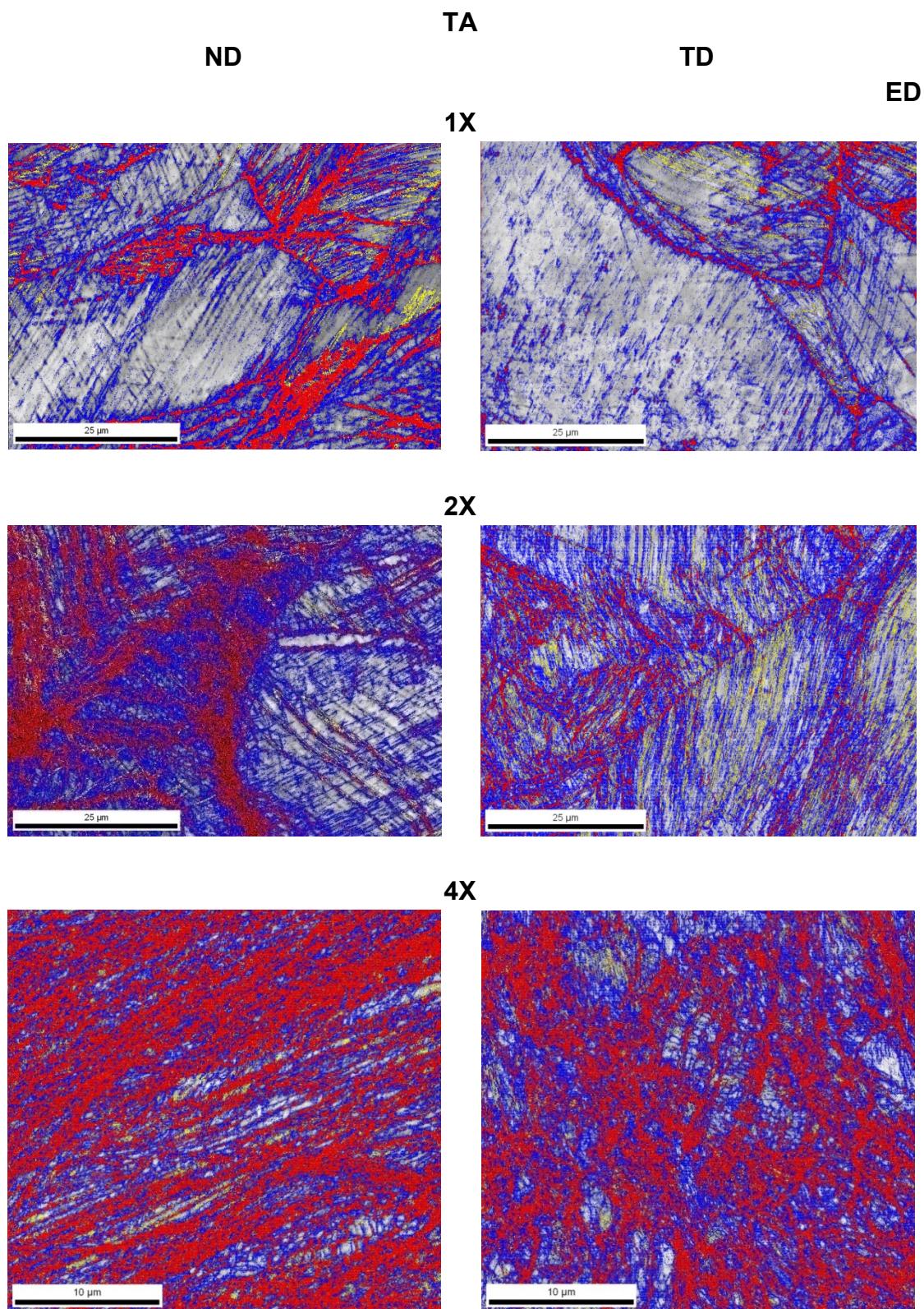


Fig. 6.29: Mapas de distribución de bordes de desorientaciones correspondientes a las muestras deformadas pro ECAE a temperatura ambiente (colores según Fig. 6.28).

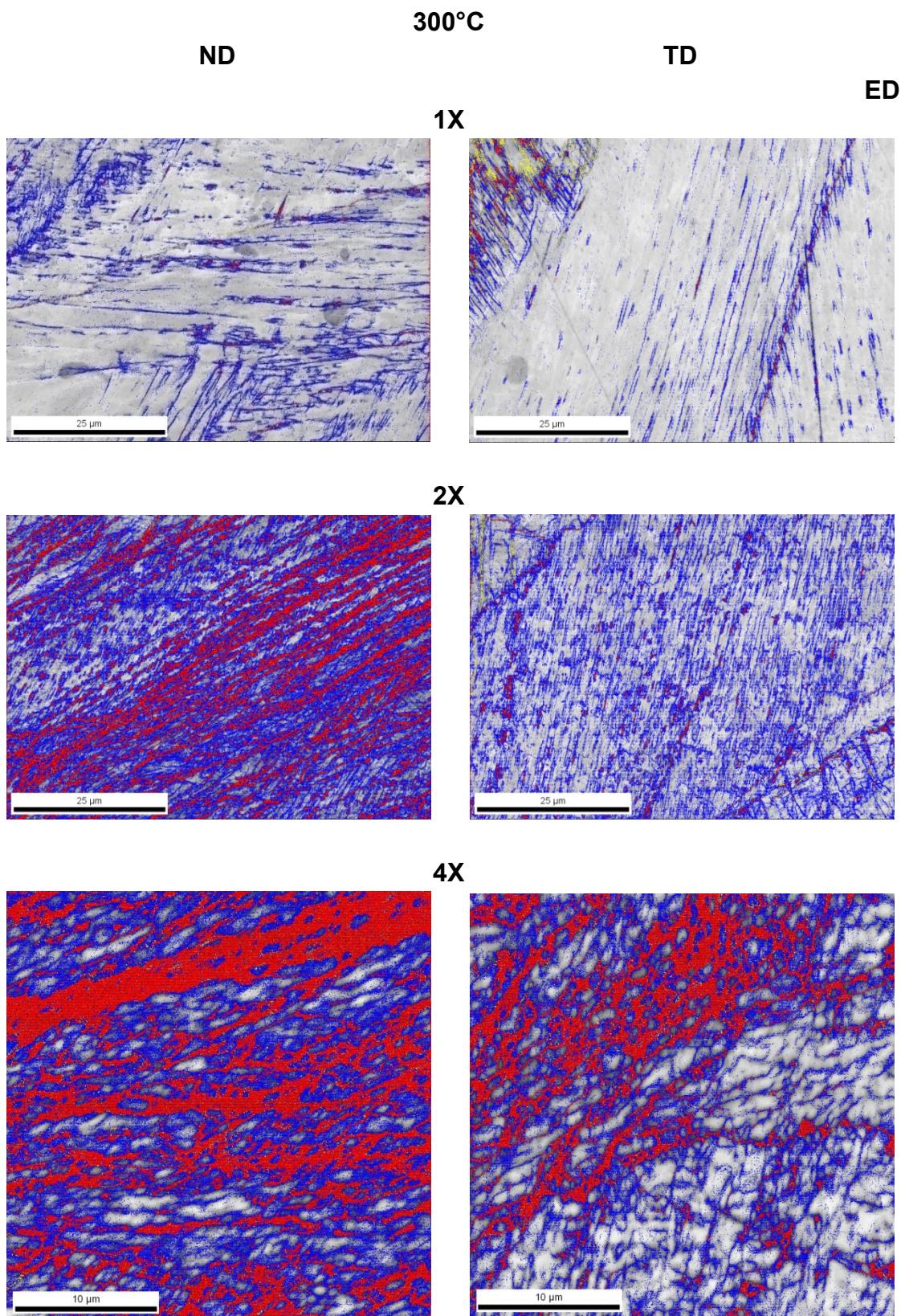


Fig. 6.30: Mapas de distribución de bordes de desorientaciones correspondientes a las muestras deformadas pro ECAE a 300°C (colores según Fig. 6.28).

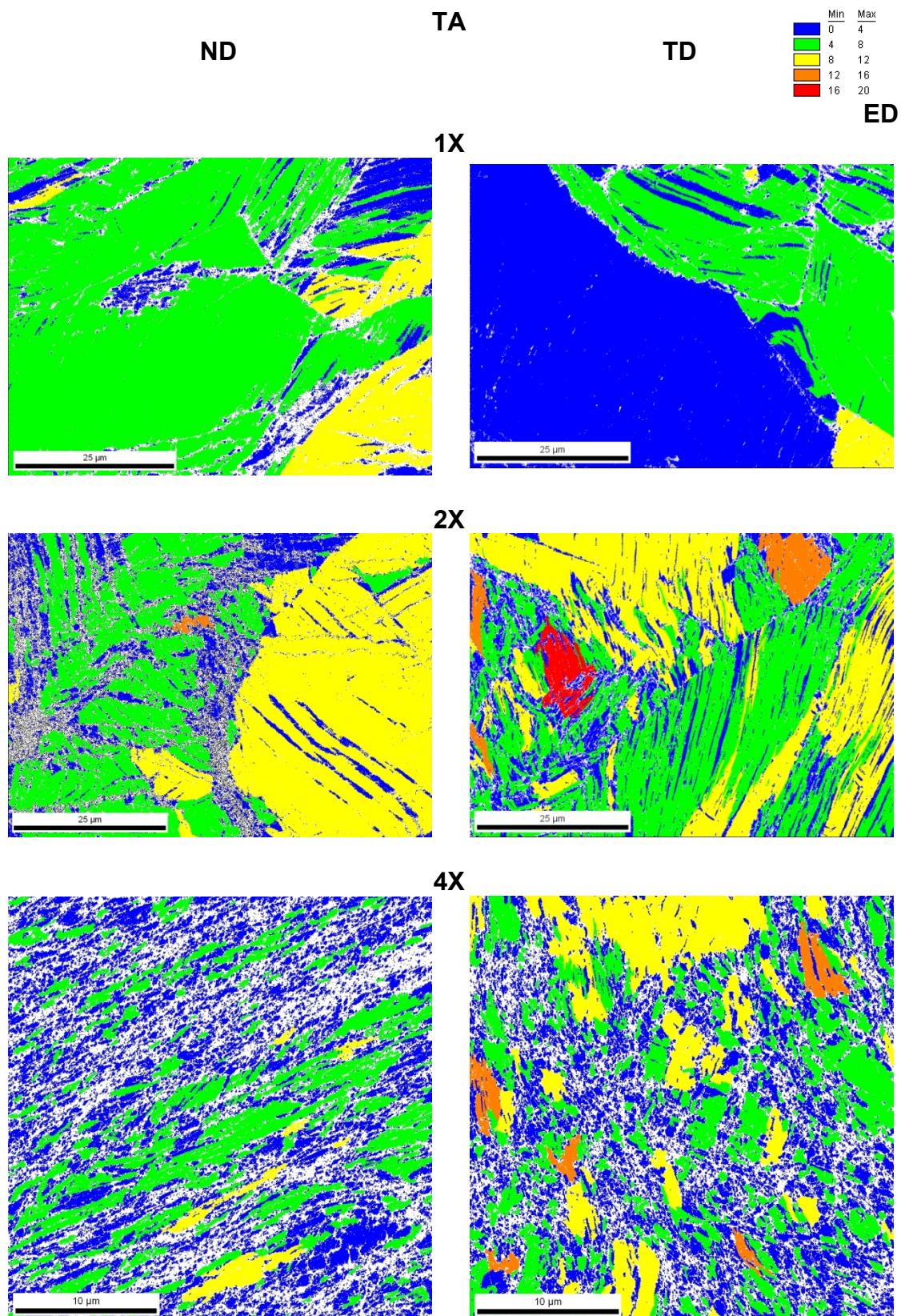


Fig. 6.31: Mapas de GOS obtenidos para las muestras deformadas a temperatura ambiente (°).

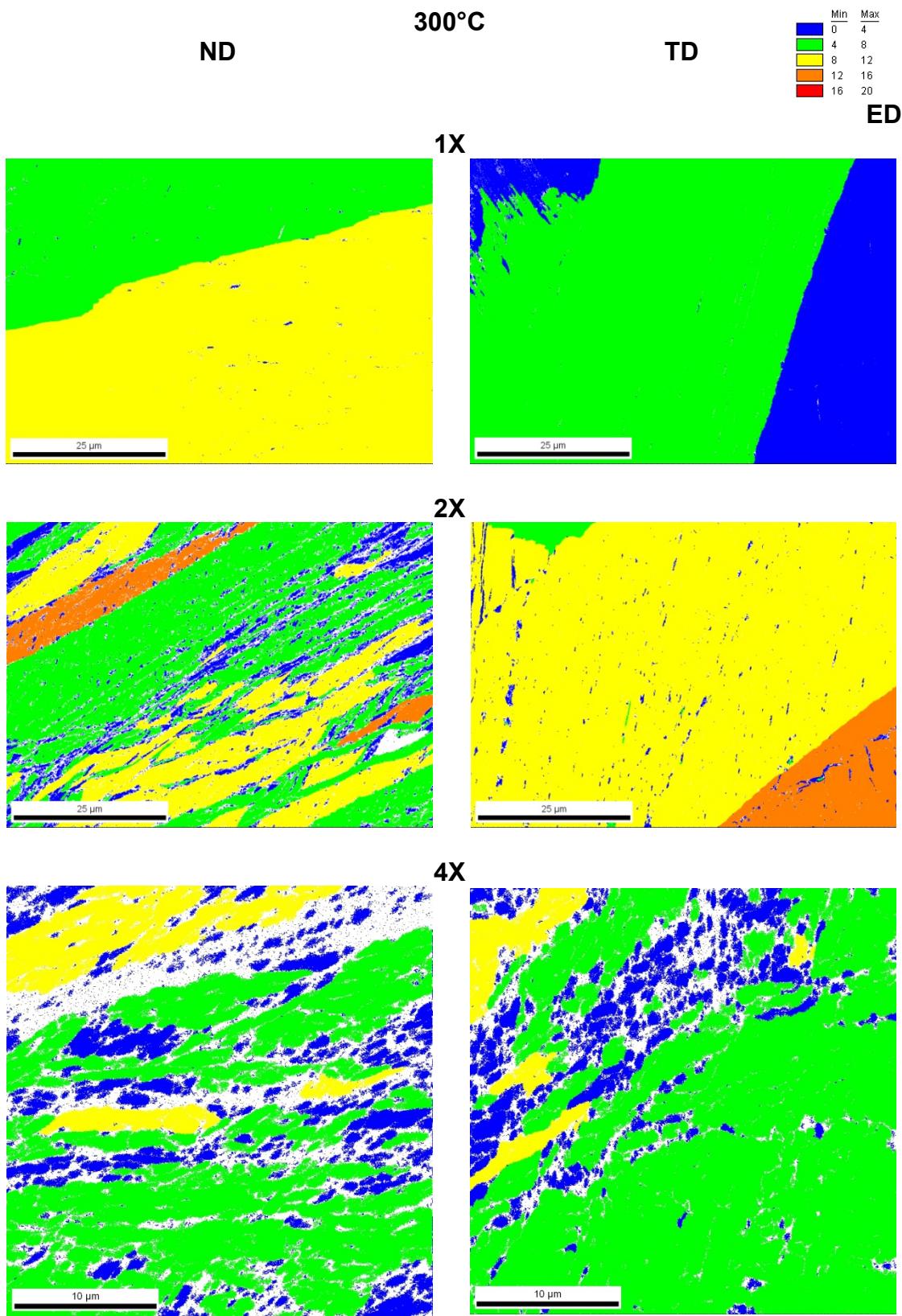


Fig. 6.32: Mapas de GOS obtenidos para las muestras deformadas a 300°C (°).

más grandes, pero sin poderse determinar cuál es la situación en el interior de las bandas de deformación. Si se consideraran válidos los tamaños de dominios determinados por DRX para los datos de DESY utilizando CMWP, se espera que los tamaños de granos obtenidos en 4 ciclos a ambas temperaturas sean similares, pero para la muestra deformada a 300°C los granos observados entre bandas son mayores a aquellos correspondientes a temperatura ambiente. Esta aparente contradicción puede explicarse considerando que en el interior de las bandas hay granos más pequeños cuyo tamaño es menor a la capacidad de resolución de las observaciones por EBSD y que al promediarse con los restantes modificarían el valor promedio de los granos cuyo valor sería entonces similar al de los granos obtenidos a temperatura ambiente.

Con relación a la desorientación en el interior de los granos se presentan los análisis de dispersión de orientaciones dentro de ellos, o GOS, utilizando como condición de borde una desorientación mínima de 3°, que como ya se mostró es la característica común a los granos de todas las muestras analizadas en este capítulo. Los mapas correspondientes se presentan en las Figs. 6.31 y 6.32. Resulta interesante destacar que las muestras deformadas en 1 y 4 ciclos a ambas temperaturas muestran los mismos colores (excepto algunos granos en el plano ED-TD de la muestra extrudida en 4 ciclos a temperatura ambiente), indicando similar desorientación relativa interna en los granos, pero con menores tamaños de estructuras para las muestras de mayor deformación, fortaleciendo la hipótesis de que se estaría desarrollando un proceso de recristalización dinámica.

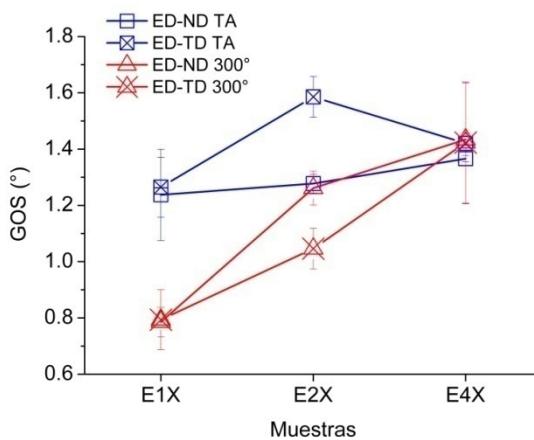


Fig. 6.33: Dispersión de desorientaciones dentro de los granos.

En la Fig. 6.33 se muestran los valores de GOS obtenidos, y resulta muy interesante que el comportamiento registrado en ambos planos para todas las

muestras es similar. Para las muestras deformadas a temperatura ambiente, los valores permanecen casi constantes a deformación creciente excepto en el plano ED-TD que aumenta en un 30%, pero debe recordarse que la ruta de deformación seguida para esta muestra fue diferente. Esta baja variación de 1 a 4 ciclos indicaría que los granos no presentarían muchos bordes de desorientaciones en su interior, y si se toman en cuenta los resultados de DRX las dislocaciones generadas a deformación creciente tenderían a formar arreglos más compactos: este resultado concuerda con la hipótesis mencionada al analizar la proporción de bordes de desorientaciones. El comportamiento registrado en las muestras deformadas a 300°C es diferente, ya que el valor de GOS aumenta con deformación creciente hasta un valor similar al obtenido mediante deformación en 4 ciclos a temperatura ambiente; esto indicaría que los granos acumularían más deformación en su interior, pero si se considera que la gráfica de proporción de bordes obtenida en la superficie TD muestra bordes de alto y bajo ángulo prácticamente en la misma proporción, podría pensarse que las dislocaciones que se generan entre 2 y 4 ciclos de ECAE contribuyen tanto a la determinación de bordes como a definir deformación en su interior.

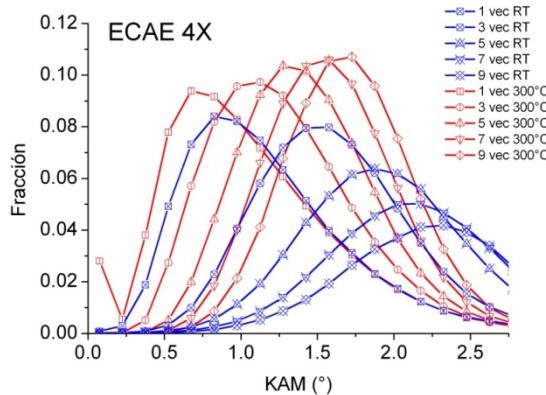


Fig. 6.34: Gráficas de KAM para las muestras deformadas en 4 ciclos de ECAE a temperatura ambiente y a 300°C considerando distinto número de vecinos.

La determinación del KAM puede sumar otra mirada al análisis de la distribución de arreglos de dislocaciones. Al igual que en el capítulo anterior, se debe establecer un criterio de números de vecinos que integrarán el kernel. Para las muestras deformadas en 1 y 2 ciclos a 300°C se trabajó con 5 vecinos, al igual que para aquellas extruidas a temperatura ambiente, debido a que el tamaño de paso empleado en los barridos fue el mismo, además de que los dominios obtenidos mediante DRX fueron mayores, por lo que se consideró que ese número de vecinos sería suficiente. En las muestras deformadas en 4 ciclos se decidió establecer un criterio diferente por haber sido

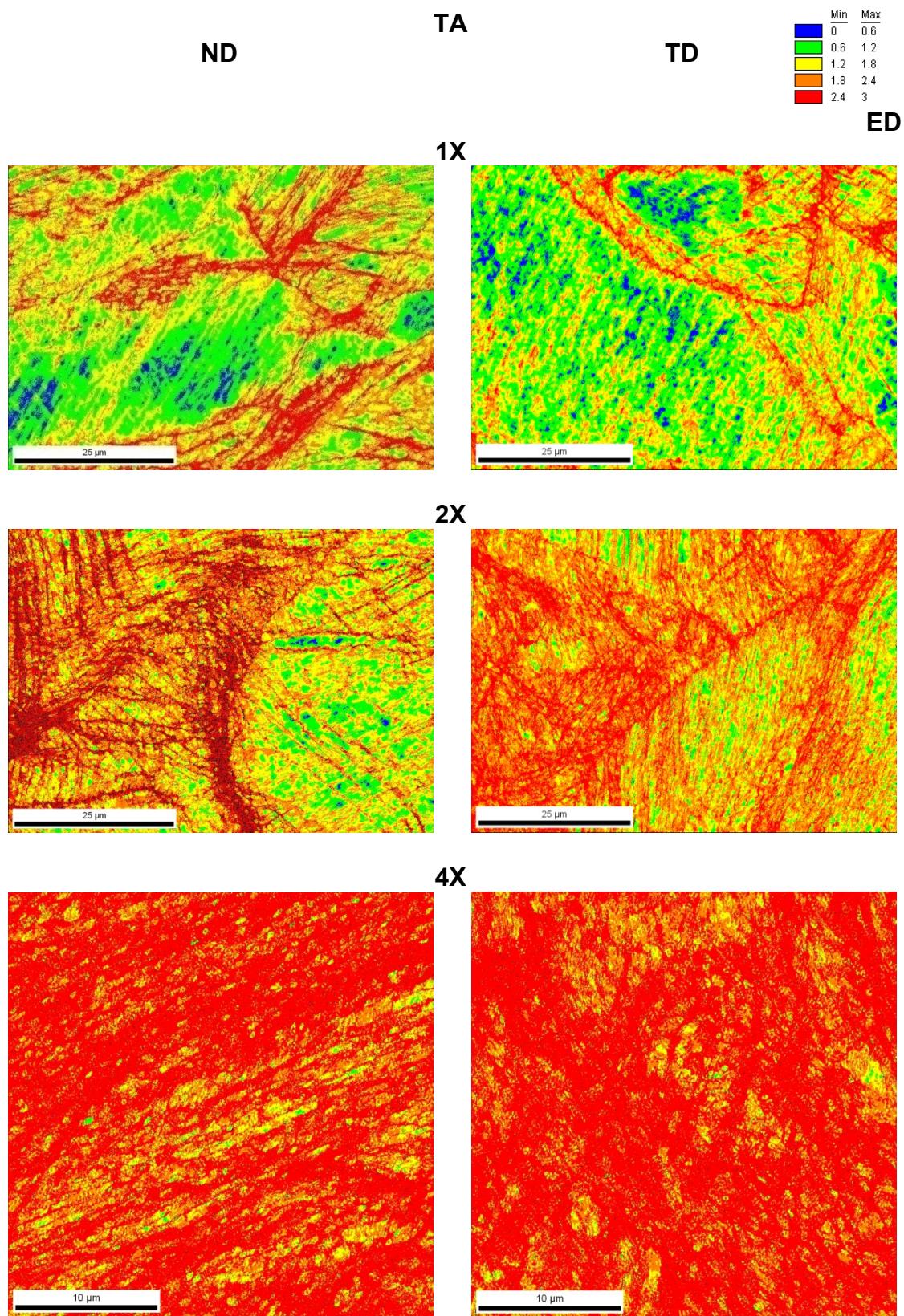


Fig. 6.35: Mapas de KAM obtenidos para las muestras deformadas a temperatura ambiente (°).

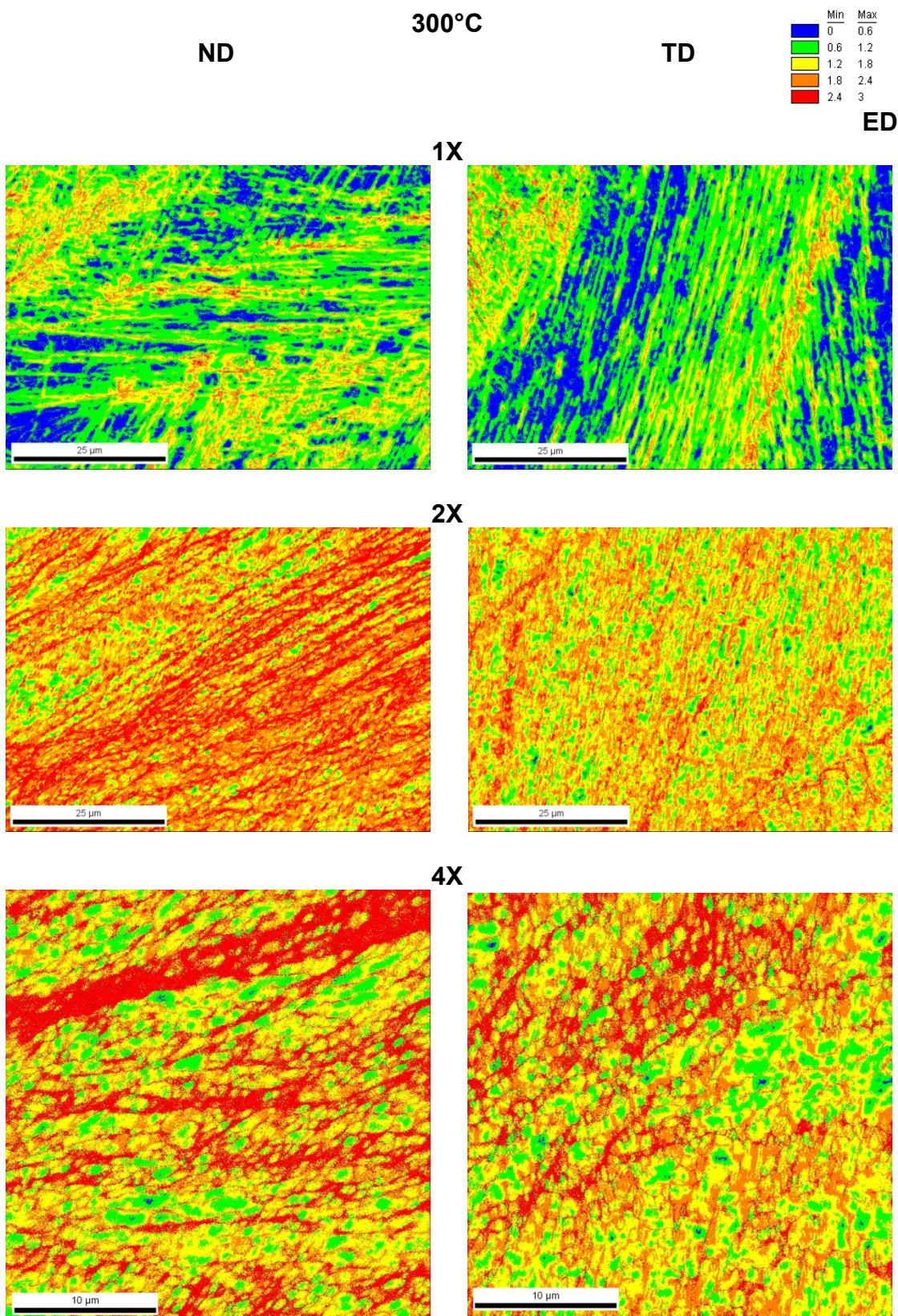


Fig. 6.36: Mapas de *KAM* obtenidos para las muestras deformadas a 300°C (°).

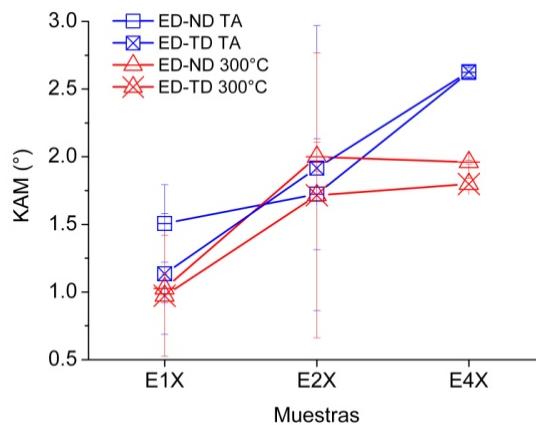


Fig. 6.37: Valores de *KAM* obtenidos para todas las muestras.

analizadas utilizando menor tamaño de paso, aunque debe considerarse que también los granos determinados en ellas fueron más pequeños. En la Fig. 6.34 se presentan las gráficas de *KAM* para ambas muestras considerando 1, 3, 5, 7 y 9 vecinos. Las gráficas se realizaron considerando una desorientación máxima de kernel de 3°. De acuerdo a estas gráficas, los *KAMs* obtenidos para la muestra deformada a temperatura ambiente resultan siempre mayores a los correspondientes a igual deformación a 300°C. Para ambas muestras, las gráficas correspondientes a 1 y 3 vecinos divergen, pero a partir de 5 o 7 vecinos empiezan converger hacia valores comunes, corriéndose el valor medio hacia mayores valores de *KAM*. Se decidió trabajar con 7<sup>mos</sup> vecinos para estas muestras.

Los mapas y gráficas resultantes se presentan en las Figs. 6.35 a 6.37, y se observa un comportamiento casi opuesto al correspondiente a los valores de GOS. De acuerdo a la Fig. 6.37, los valores de *KAM* para las muestras deformadas aumenta con deformación creciente, lo cual indicaría un mayor nivel de deformación acumulada en el interior de los granos definidos, aparentemente contradiciendo las hipótesis enunciadas más arriba.

### 6.5.3. Determinación de Densidad de Fallas de Apilamiento.

Finalmente, se presentan las densidades de fallas de apilamiento obtenidas a través de EBSD. Los resultados correspondientes se presentan en la Fig. 6.38, y puede observarse en primer lugar que los valores correspondientes a las muestras

deformadas a 300°C son menores que aquellos calculados para las muestras extrudidas a temperatura ambiente, lo cual se debe al aumento de la energía de fallas de apilamiento causado por la deformación a alta temperatura. Las densidades de maclas obtenidas a partir de planos TD y ND son similares pero con gran dispersión para el caso de la muestra deformada en 2 ciclos a temperatura ambiente; es posible que la diferencia registrada para la muestra mencionada se deba a que el camino de deformación empleado fue  $B_c$ , como ya fue mencionado, pero al observar los resultados obtenidos mediante CMWP aplicado a los barridos de DESY en distintas direcciones se halla precisamente el resultado opuesto, ya que en las tres direcciones analizadas la densidad de maclas fue similar, a diferencia de lo obtenido para las restantes muestras deformadas a temperatura ambiente.

Los valores obtenidos para estas muestras también resultan cerca de 2 órdenes de magnitud menores a aquellos determinados mediante DRX, lo cual puede deberse a que no resultó posible mediante esta técnica identificar las nanomaclas observadas en las imágenes de MET.

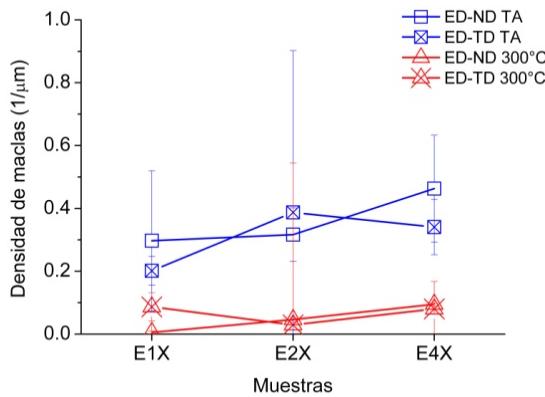


Fig. 6.38: Densidad de fallas de apilamiento determinada por EBSD.

## 6.6. Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente Capítulo refuerzan algunas de las conclusiones elaboradas en el capítulo anterior. Se obtuvo una buena correlación entre los resultados correspondientes a los distintos modelos micromecánicos, principalmente para los patrones de difracción medidos en el laboratorio de luz sincrotrón Petra III, DESY. Para las muestras deformadas a temperatura ambiente se

registró una disminución en los tamaños de dominios luego de 2 ciclos en ruta  $B_C$  pero no cambiaron luego de 4 ciclos por ruta A, lo que indica que dicha ruta fue más efectiva en el refinamiento de granos. En ambos casos se obtuvieron dominios equi-axiales y la densidad de dislocaciones fue en aumento con deformación creciente en las tres direcciones analizadas, pero la distribución de fallas de apilamiento sí fue dependiente de la dirección, donde en las distintas etapas de la deformación dicha densidad se mantuvo casi constante en dirección TD pero fue en aumento en las restantes. Para la muestra deformada en 2 ciclos las densidades determinadas en las distintas direcciones fueron similares, lo que puede estar relacionado con la rotación de  $90^\circ$  impuesta al deformar por ruta  $B_C$ , por el mismo motivo que se observó el refinamiento de granos mencionado. Los resultados obtenidos mediante EBSD indican una disminución en los tamaños de granos con deformación creciente, que no se correlaciona con lo observado para la muestra deformada en 4 ciclos, pero para esta misma muestra se registró un aumento de la proporción de bordes de alto ángulo y un valor de GOS similar al de las muestras de menor deformación, lo que indica que está ocurriendo un proceso de recristalización dinámica.

El comportamiento registrado en las muestras deformadas a  $300^\circ\text{C}$  fue diferente, ya que se observó un tamaño de dominios superiores a los 100 nm para la muestra deformada en 1 ciclo, con lo cual se encuentra al límite del rango de validez de los modelos aplicados. Con deformación creciente, los dominios fueron disminuyendo hasta que luego de 4 ciclos por ruta A se obtuvieron dominios equi-axiales y de tamaño similar al obtenido para la muestra con el mismo nivel de deformación trabajada a temperatura ambiente. Las dislocaciones desarrolladas fueron menores a aquellas correspondientes a la deformación a temperatura ambiente, pero registrándose un aumento para 4 ciclos con respecto a 1 ciclo de ECAE. Los resultados de EBSD también indicaron una disminución en el tamaño de grano y un aumento en la proporción de bordes de alto ángulo, observándose un comportamiento similar a la muestra deformada a temperatura ambiente. La densidad de fallas de apilamiento registrada en estas muestras fue menor a aquellas calculadas para deformación a temperatura ambiente, lo cual se debe al aumento de la energía de fallas de apilamiento con la temperatura.

## Capítulo 7: Otras Aplicaciones

Las técnicas aplicadas en la presente tesis fueron utilizadas con éxito para la determinación de la evolución microestructural del acero F138 en distintas etapas y condiciones de deformación plástica severa. Además, se obtuvieron resultados muy interesantes para este mismo material a través de aplicaciones de las técnicas para determinación de características microestructurales particulares, o incluso se han utilizado para estudiar otros materiales en diferentes condiciones de deformación. Estos resultados serán presentados en el presente capítulo, de modo de mostrar la gran versatilidad de los métodos estudiados y de ratificar que las técnicas de difracción resultan ser herramientas muy poderosas para el análisis microestructural.

### 7.1. Análisis de Deformación Almacenada en Planos con Dirección $\langle 220 \rangle$ Normal a la Chapa Laminada.

Al analizar las muestras presentadas en el Capítulo 5, se observó un comportamiento interesante en los resultados de W-H correspondientes a la muestra laminada al 70%. En la Fig. 7.1 se observa que los datos resultantes de la aplicación del método de W-H original son muy dispersos, y que al incorporar al método los factores de contraste y la corrección por fallas de apilamiento se obtiene una mejora importante en el ajuste. Sin embargo, se observa que algunos puntos permanecen

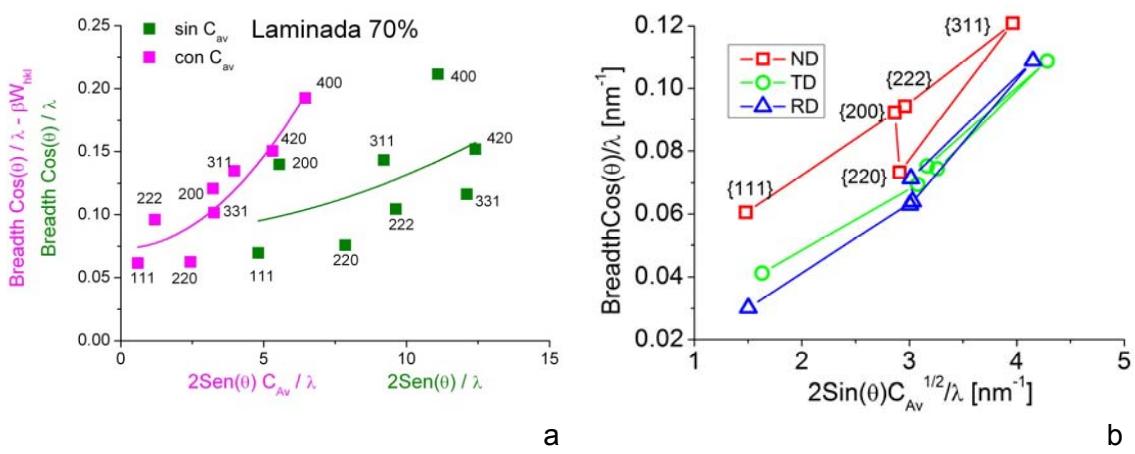


Fig. 7.1: (a) Gráficas del modelo de W-H original y modificado para la muestra laminada al 70% en frío aplicados a las mediciones realizadas en el difractómetro de laboratorio, y (b) resultados de W-H en tres direcciones correspondientes a los datos de DESY. Aquí puede observarse que la mayor diferencia en los planos  $\langle 220 \rangle$  se obtiene en la dirección ND.

## Capítulo 7: Otras aplicaciones

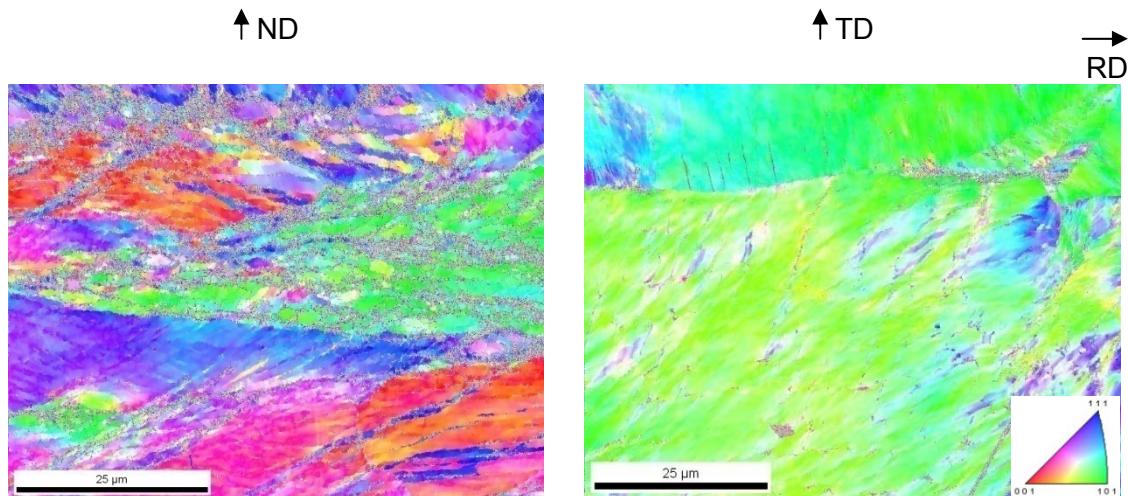


Fig. 7.2: Mapas de *IPF* obtenidos para la muestra laminada al 70% desde los planos perpendiculares a las direcciones TD y ND.

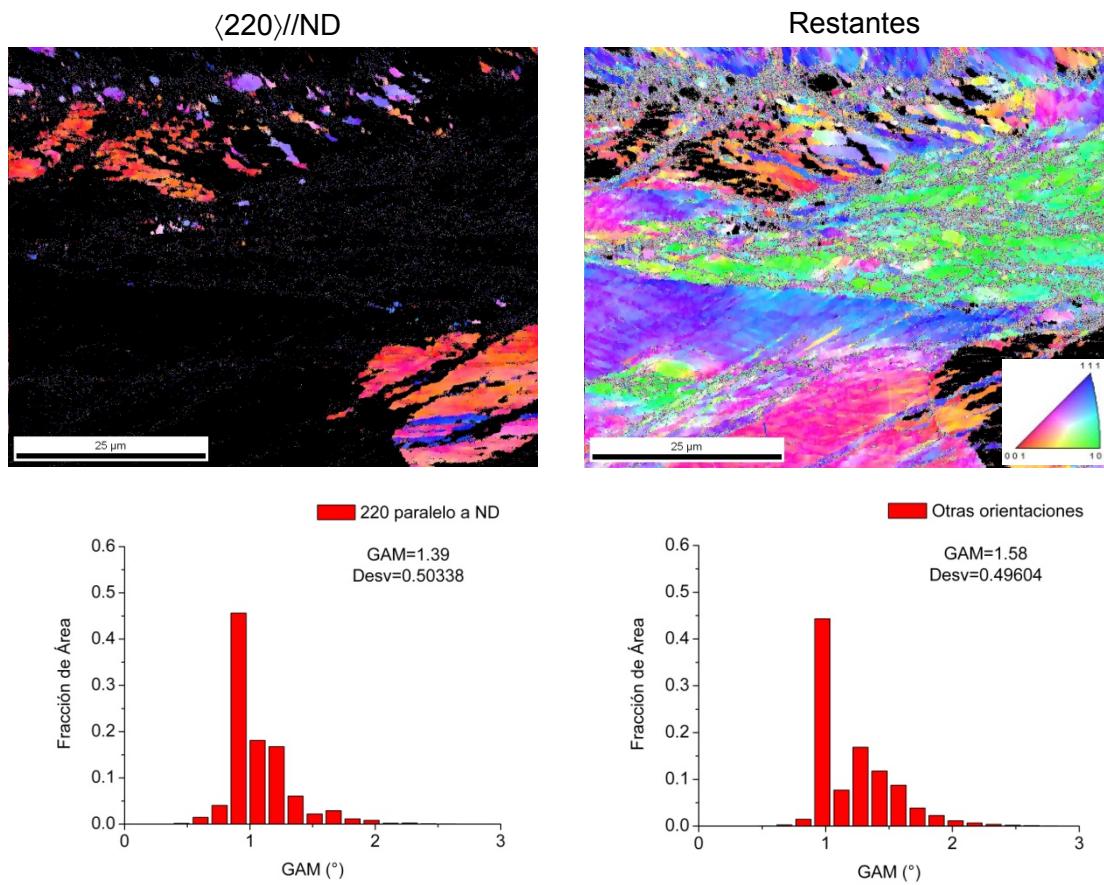


Fig. 7.3: Mapas de *IPF* y gráficas de *GAM* correspondientes a las dos particiones efectuadas.

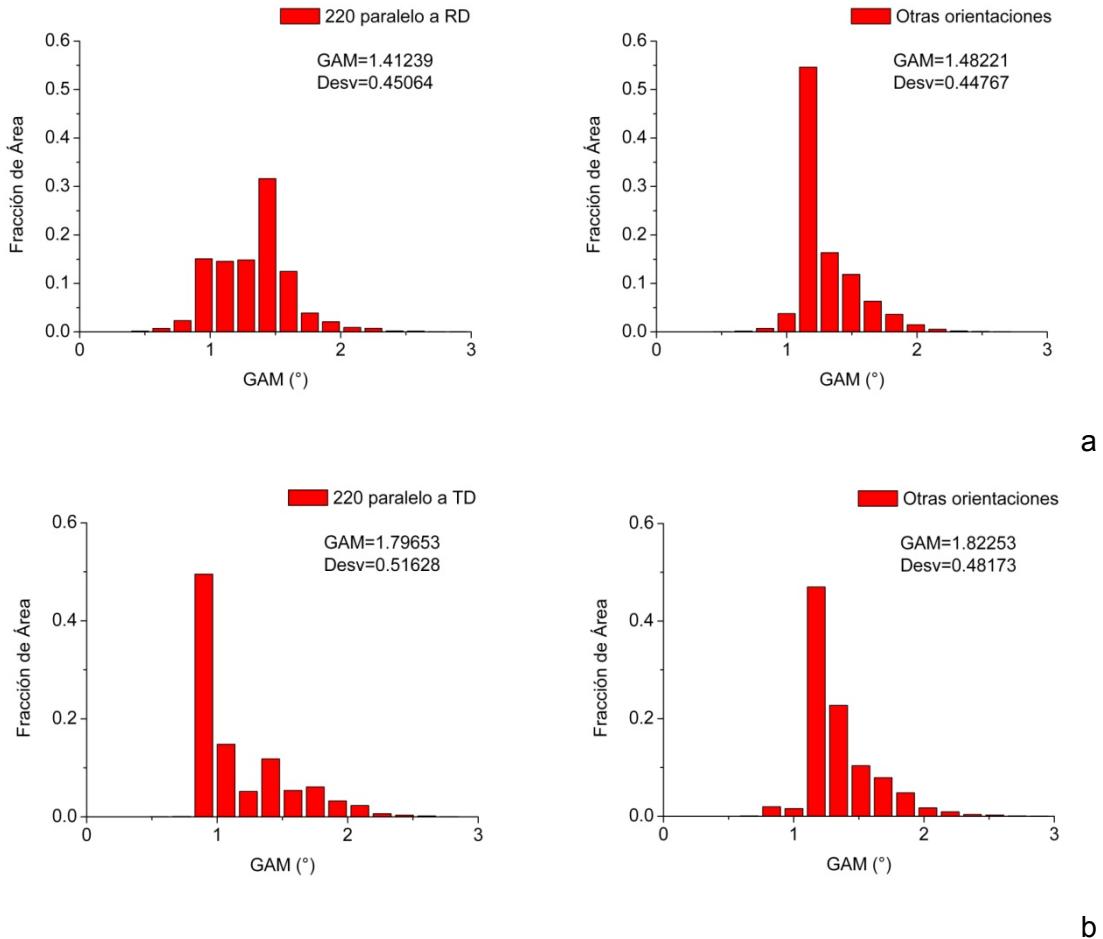


Fig. 7.4: Gráficas de  $GAM$  correspondientes a particiones considerando los cristales con dirección  $<220>$  paralela a (a) RD y (b) TD.

distantes de la curva de ajuste de W-H modificado, por lo que es de suponerse que ocurre alguno de los dos siguientes casos: o bien los factores de contraste empleados para dichos planos no fueron los más adecuados, o los picos de difracción no fueron ajustados correctamente por algún motivo. Para el caso de los planos (220), por ejemplo, se observa que el punto correspondiente queda por debajo de la curva de W-H modificado, por lo cual si se supone que el factor de contraste utilizado fuera correcto, el ancho del pico correspondiente fue bajo, lo cual podría asociarse a una menor presencia de defectos en dichos planos. Para determinar si ése era el caso, se analizaron los barridos de EBSD obtenidos para esta muestra aplicando una herramienta del software OIM que permite realizar particiones de los barridos, separando los datos originales en dos o más barridos donde los puntos presentes cumplen con alguna condición fijada por el usuario. Para este análisis, se pidió que una de las particiones contenga solamente aquellos puntos donde los cristales estén orientados con la dirección  $<110>$  normal a la superficie del barrido, con una diferencia

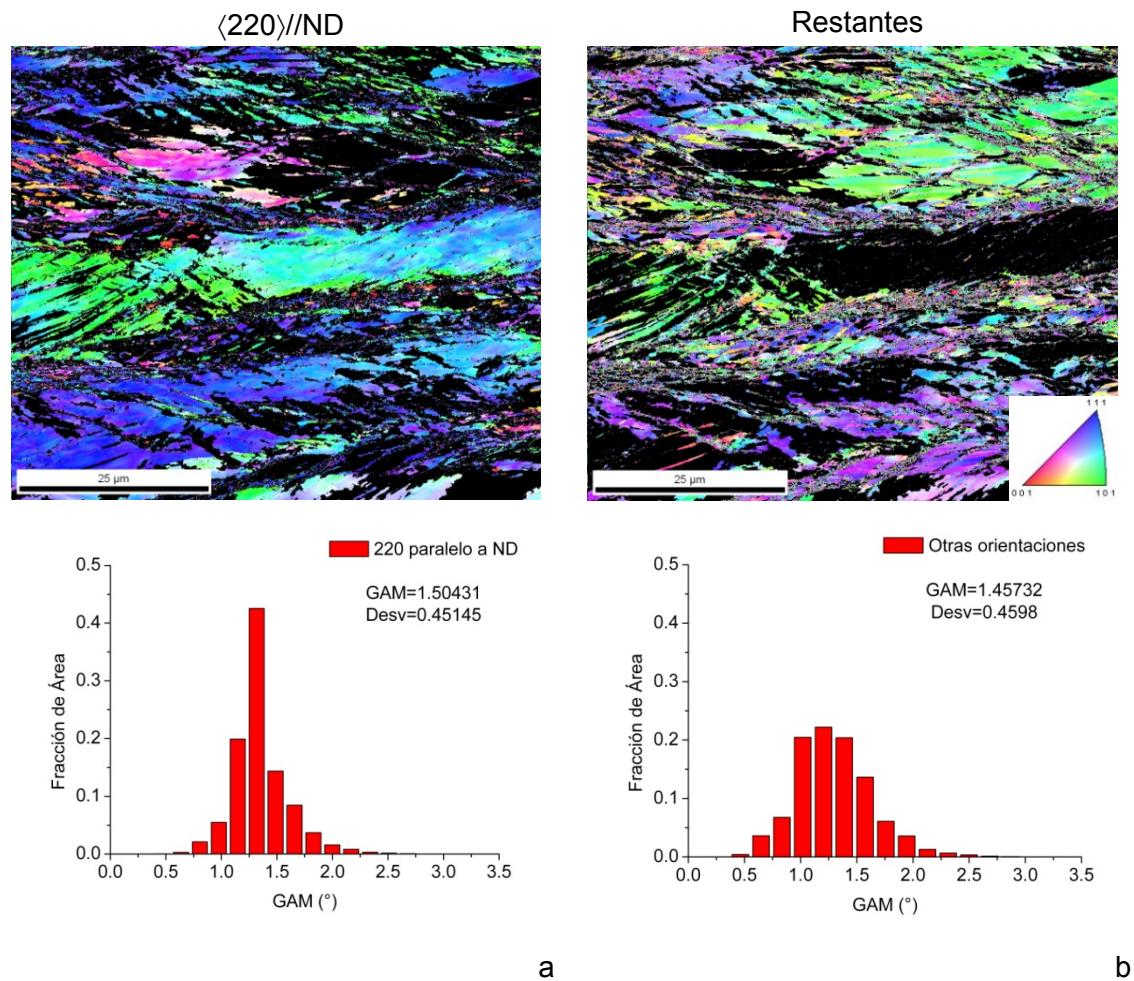


Fig. 7.5: Mapas de *IPF* y gráficas de *GAM* correspondientes a las dos particiones efectuadas en la muestra laminada y recocida a 600°C.

máxima de 10° con respecto a dicha orientación. Debe tenerse en cuenta que los planos observados por EBSD son paralelos a una dada superficie, pero los métodos de análisis de DRX evalúan deformación introducida en profundidad, por lo que si se desea analizar la distorsión en los planos con la orientación <220> paralelos a la dirección ND deben estudiarse las desorientaciones a partir de los barridos en planos perpendiculares a la dirección TD de la muestra, poniendo como condición para la partición que los cristales presenten su orientación <220> paralela a la dirección vertical del barrido (la dirección horizontal en los barridos es la de laminación – RD).

En la Fig. 7.2 se muestran los mapas de *IPF* de los barridos obtenidos para la muestra laminada al 70%. Aquel correspondiente a la dirección ND presenta grandes zonas de color verde, que corresponden a los cristales de orientación <220> perpendicular a la superficie. Ya de por sí parece haber baja desorientación en estos cristales, y además, según los resultados obtenidos en DESY (Fig. 7.1 (b)), la mayor

diferencia en deformación acumulada en la dirección <220> corresponde a los planos perpendiculares a la dirección ND.

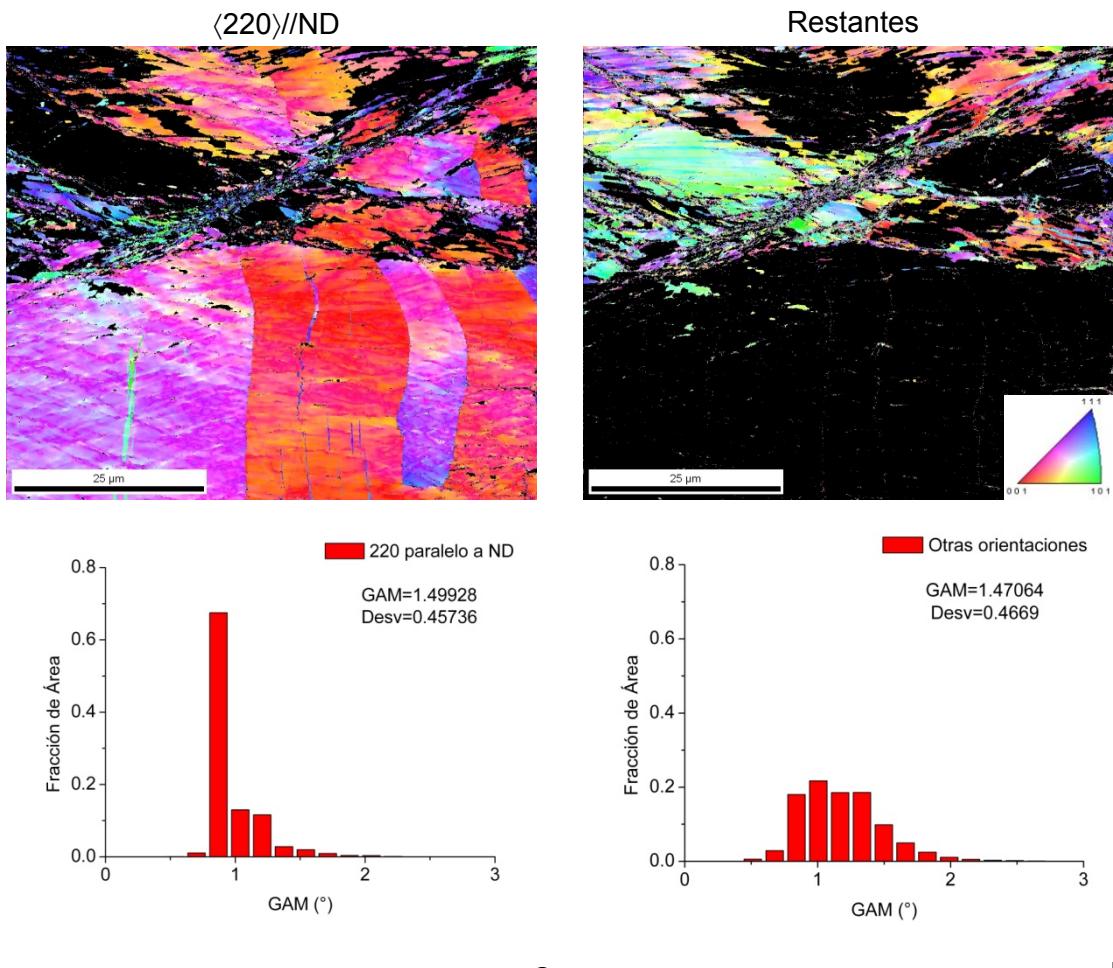


Fig. 7.6: Mapas de *IPF* y gráficas de *GAM* correspondientes a las dos particiones efectuadas en la muestra laminada y recocida a 700°C.

Los mapas de *IPF* y las gráficas de *GAM* obtenidas se muestran en la Fig. 7.3, quedando en evidencia que los cristales con la dirección <220> paralelos a ND presentan menor nivel de deformación que los restantes. Se realizaron también análisis para los cristales con la dirección <220> paralela a las direcciones TD y RD, de modo de ver si para éstos la deformación acumulada no difería mucho de aquel correspondiente a los cristales restantes, y se encontró que en la dirección RD también había barridos con diferente comportamiento entre direcciones mientras que en la dirección TD el valor de *GAM* para ambos grupos de planos fue bastante similar (Fig. 7.4). Al efectuar este análisis sobre las muestras laminadas y recocidas, se encontró que en todos estos casos el valor de *GAM* para los cristales con dirección <220> paralela a ND fue en algunos casos incluso mayor que para los restantes,

indicando que este almacenamiento particular de deformación es característico únicamente en la muestra laminada (Figs. 7.5 y 7.6). La anisotropía en la acumulación de defectos no se manifestaba tampoco en las gráficas de W-H que se prestaban a un ajuste con poca dispersión de acuerdo al modelo tradicional. El proceso de recuperación y recristalización es quizás más rápido en los cristales con mayor acumulación de energía por arreglos de dislocaciones, lo que ocasionaría homogeneización e isotropización de la microestructura.

## 7.2. Determinación de Figuras de Polos Generalizadas

El análisis presentado en esta sección corresponde a una extensión de los métodos de análisis de patrones de DRX estudiados en esta tesis, donde en lugar de estudiar la deformación introducida en ciertos planos paralelos a algunas direcciones específicas, se determina la dependencia de las características microestructurales en todas direcciones a través de Figuras de Polos Generalizadas (FPG) (Perlovich, 2005, 2009) Las FPG presentan la misma estructura que las figuras de polos de texturas convencionales, pero en lugar de representar la orientación de los cristales muestran la variación de otros factores con la orientación, como por ejemplo la densidad de dislocaciones y los tamaños de dominios. Se ha incursionado en este tema de investigación a partir de trabajos de colaboración entre el grupo de investigación al que pertenece la becaria y un grupo del Instituto Politécnico Nacional (IPN) de México, dirigido por el Dr. Francisco Cruz Gendarilla.

Este tipo de análisis puede efectuarse en un difractómetro de laboratorio, y la forma de medición es equivalente a aquella correspondiente a la medición de texturas, pero para cada par de ángulos ( $\theta$ ,  $\Psi$ ) se mide la forma de cada pico en lugar de sólo la intensidad de cuentas (ver esquema en Fig. 7.7). En este sentido, resulta más conveniente realizar la medición en el sincrotrón DESY, ya que los patrones de difracción en todas las direcciones son determinados en un mismo experimento que dura unos minutos. Una vez hechas las mediciones, deben ajustarse los picos utilizando un software adecuado y luego a partir de las posiciones y los anchos de los mismos se debe aplicar W-H para cada orientación y se obtendrán los tamaños de dominios y densidades de dislocaciones y de fallas de apilamiento; también podrían analizarse los patrones usando CMWP, pero el software desarrollado por Ribárik no incluye la opción de ajustar muestras en serie, lo que hace que el ajuste de los picos sea muy tedioso. Esta situación está siendo investigada por el Mgter. Emanuel Benatti,

del Instituto de Física Rosario, quien está desarrollando un código que permita implementar el método CMWP para estas situaciones.

A continuación se mostrarán las FPGs obtenidas para la muestra de F138 laminada al 70% de reducción utilizando el método W-H, en el Anexo 2 se presenta el código de Fortran desarrollado para tal fin. En los trabajos de colaboración entre los dos grupos involucrados se han calculado también FPGs para muestras de acero IF deformado por ARB, pero no se presentan aquí ya que forman parte de la Tesis Doctoral de la M. en Cs. Ana María Salcedo Garrido, perteneciente al IPN.

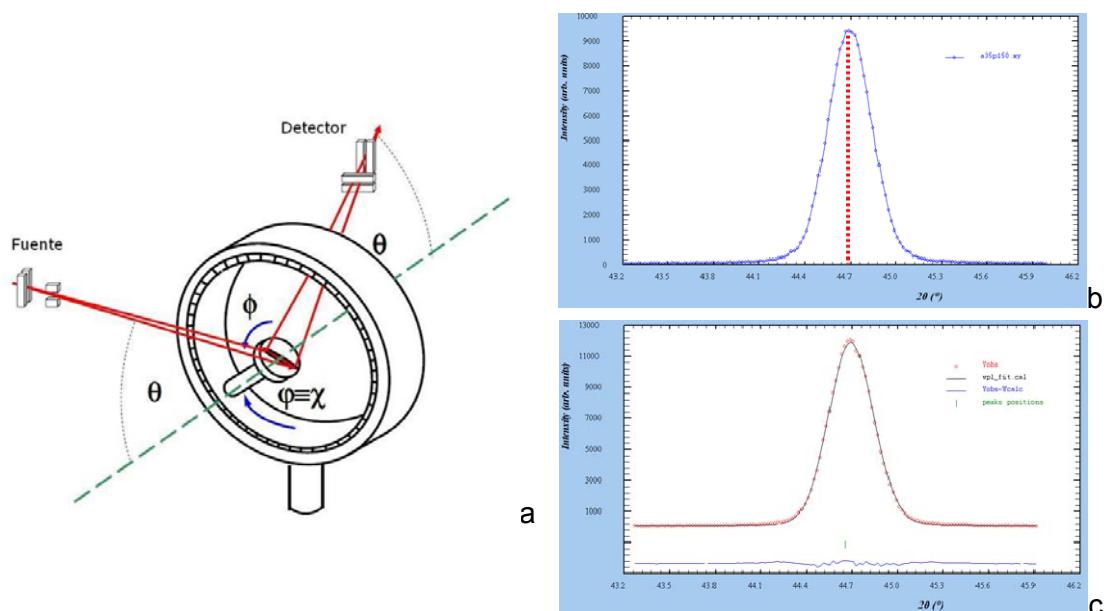


Fig. 7.7: Esquema explicativo del modo de efectuar las mediciones para la determinación de FPGs: (a) goniómetro de texturas, mostrando los ángulos de rotación de la muestra, (b) número de cuentas en una medición de texturas convencional y (c) medición de pico completo de difracción para FPGs.

Las mediciones utilizadas en este trabajo fueron obtenidas en el sincrotrón DESY, y a partir del software desarrollado por C. Randau *et al.* (2011) se obtuvieron las intensidades y los ensanchamientos de los picos en todas las direcciones. Las Figs. 7.8 (a) y (b) muestran las intensidades y los anchos de los planos (111) medidos para los picos de difracción, para lo cual se empleó WinplotR (Roisnel, 2001), y puede observarse que, a grandes rasgos, las orientaciones donde se registran las mayores intensidades corresponden a los menores ensanchamientos, y viceversa. Los tamaños de dominios estimados a partir de la aplicación del método de W-H a estos datos se presentan en las Figs. 7.8 (c) y (d). Se observa efectivamente una dependencia de la microestructura desarrollada con la orientación. Además, se aprecia un

## Capítulo 7: Otras aplicaciones

comportamiento particular: aquellas orientaciones para las que los tamaños de dominios son mayores, presentan mayores densidades de dislocaciones, y viceversa.

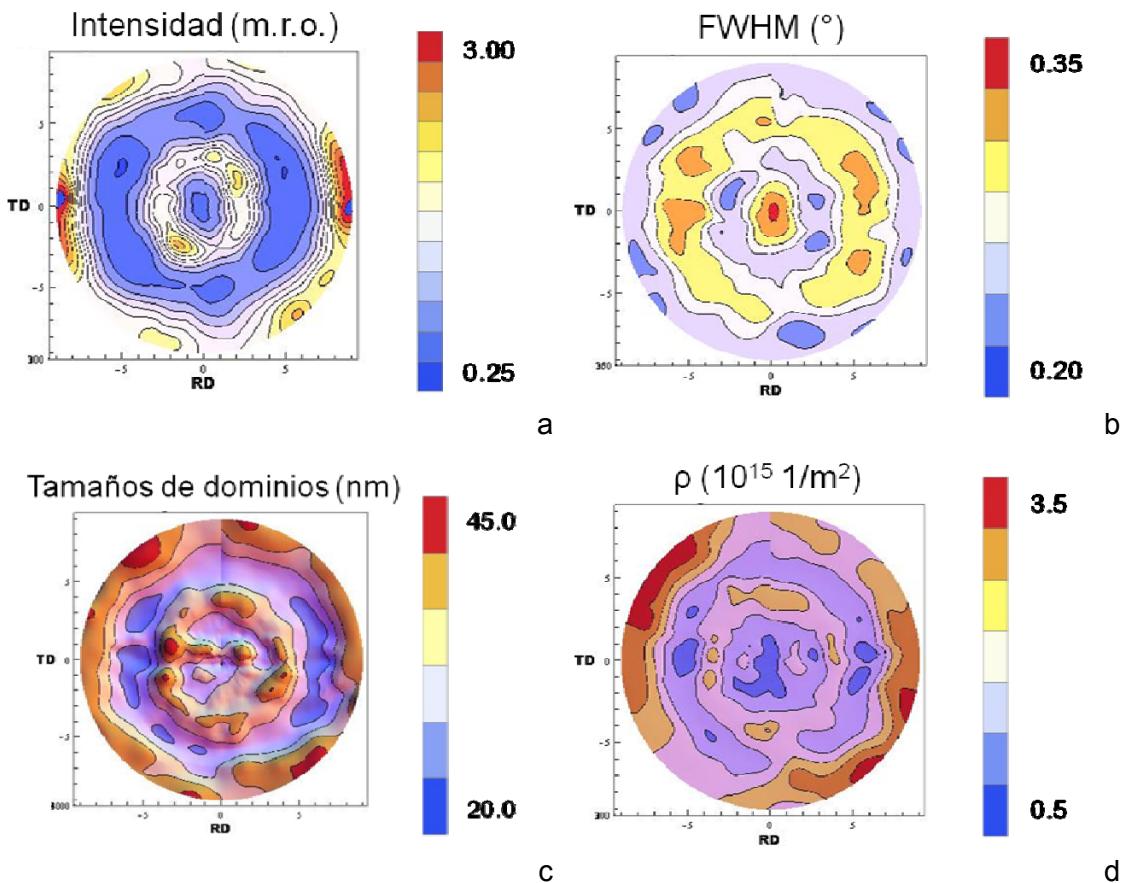


Fig. 7.8: FPGs obtenidas para los planos (111): (a) Intensidades y (b) ancho de picos, (c) tamaños de dominios y (d) densidad de dislocaciones.

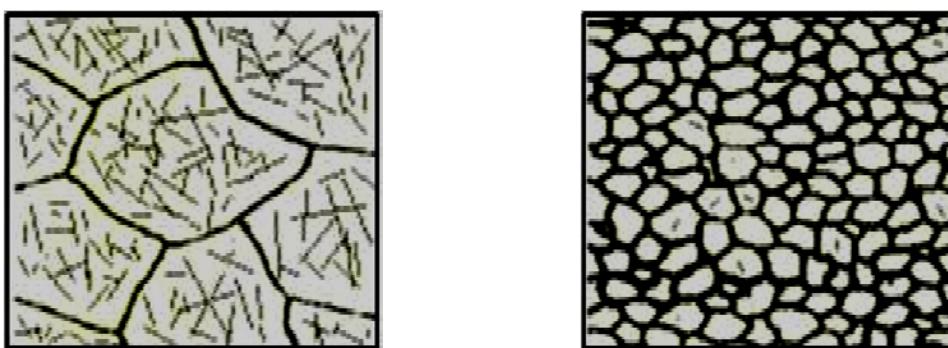


Fig. 7.9: Esquemas de las dos estructuras de granos obtenidas: las orientaciones de dominios grandes presentaron deformación almacenada en su interior, mientras que aquellos dominios de menor tamaño estaban más “limpios” de dislocaciones.

Esta situación implica que el ensanchamiento registrado para cada orientación se debe principalmente a alguno de los dos factores de ensanchamiento: cuando los

dominios son grandes no contribuyen al ensanchamiento, y para estas orientaciones sí lo hace la presencia de dislocaciones. Por el contrario, cuando hay baja densidad de dislocaciones, el ensanchamiento resulta explicado a partir del refinamiento de granos. Esta situación refleja una microestructura similar a aquella esquematizada en la Fig. 7.9, donde en aquellas orientaciones donde los dominios son grandes se presenta una mayor densidad de dislocaciones en su interior, mientras que las orientaciones de dominios pequeños se caracterizan por una menor presencia de dislocaciones. Si bien aquí se muestran solamente las FPGs correspondientes a los planos (111), este mismo comportamiento fue registrado en las otras familias de planos.

### 7.3. Acero Libre de Elementos Intersticiales-(IF) Deformado por Accumulative Roll-Bonding (ARB).

La composición del acero estudiado en este capítulo se presenta en la Tabla 7.1. El grupo de trabajo al cual pertenece la tesista tiene antecedentes de trabajo en este material pero en procesos de deformación convencionales. En esta tesis se estudian procesos de deformación severa aplicados a este material. Los resultados que se presentan en este trabajo han sido obtenidos en el marco del proyecto de cooperación bilateral MX/11/06 entre el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva (Argentina) y el Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (México), en virtud del cual la tesista realizó una estadía en el Instituto Politécnico Nacional bajo la dirección del Dr. Francisco Cruz Gendarilla. En particular, en este proyecto de colaboración, los estudios se concentran en la obtención de propiedades de superplasticidad por medio la técnica de ARB (Capítulo 3). En la Fig. 7.10 (a) se observa que para tamaños de dominios grandes, este material cumple con la relación de Hall-Petch mientras que al disminuir el tamaño de grano por debajo de un dado valor los puntos de la curva se alejan de la recta, disminuyendo la tensión de fluencia. En la Fig. 7.10 (b) se presentan ensayos de tracción realizados sobre muestras de este acero deformadas en 1, 4 y 8 ciclos de ARB, y se observa que para deformaciones crecientes aumenta también el límite elástico y la ductilidad del material.

Tabla (7.1): Composición del acero IF (ppm)

C	Mn	P	S	Si	Al	Ni	Cr	Cu	Mo	Sn	Nb	V	Ti	B	N
15	1022	131	107	58	600	158	225	138	7	29	2	20	532	1	26

## Capítulo 7: Otras aplicaciones

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos para muestras de este acero deformadas hasta 5 ciclos de ARB. La muestra original medía aproximadamente 70mm x 10mm x 4 mm, luego fue laminada hasta 1 mm de espesor y tratada térmicamente a 750°C en un horno en vacío durante 3 hs seguido de enfriamiento en el horno. Seguidamente se la cortó por la mitad, se desengrasaron y cepillaron las superficies y se soldaron las puntas. Para mejorar la cohesión durante el proceso, previo a cada etapa de laminado se sometió a la muestra a un tratamiento térmico a 550°C en aire durante 10 minutos, y luego se procedió al laminado al 50% en un solo paso. Luego de cada ciclo la muestra fue cortada por la mitad, cepillada y soldada en las puntas para luego someterla al breve tratamiento térmico mencionado.

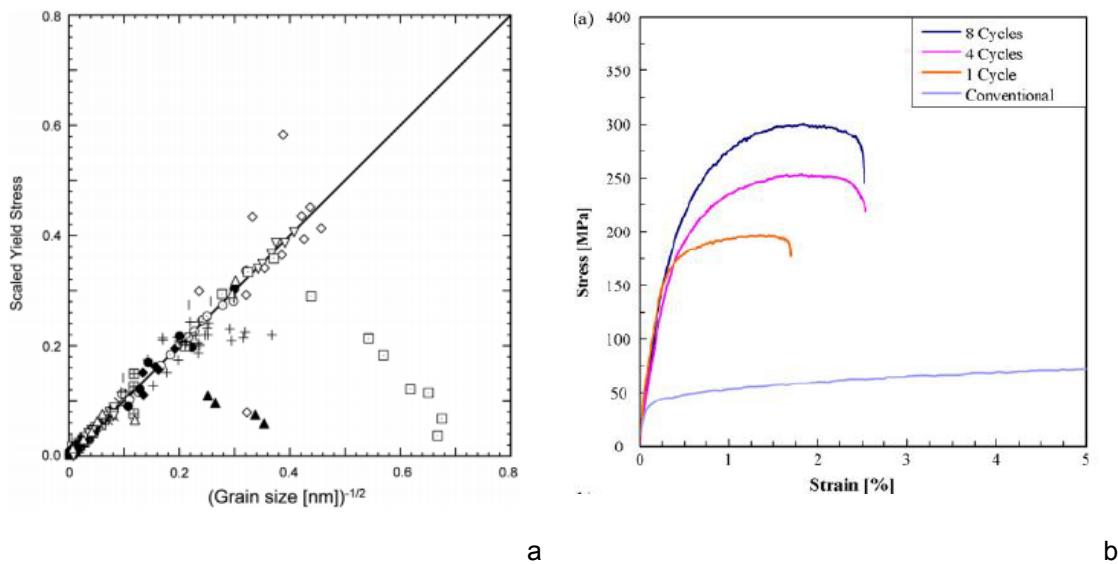


Fig. 7.10: (a) Gráfica de la ecuación de Hall-Petch (Pande, 2009) y (b) ensayos de tracción efectuados sobre muestras deformadas por ARB en 1, 4 y 8 ciclos.

Los mapas de *IQ* e *IPF* obtenidos mediante EBSD son presentados en la Fig. 7.11. En ellas se observa la variación de la microestructura del material con número creciente de ciclos de ARB, decreciendo el tamaño de los granos y cambiando su morfología volviéndose casi equiaxiados en el último ciclo. En la última imagen llega incluso a apreciarse la zona de interfase entre dos capas laminadas.

En la Fig. 7.12 se presentan los resultados obtenidos al graficar los tamaños de granos e índices de *KAM* obtenidos mediante EBSD para cada muestra (cortesía Ana María Salcedo Garrido). En estas figuras se observa una tendencia similar a aquella observada en los resultados de DRX, siendo evidente la disminución en los tamaños de granos con deformación creciente, y aunque los resultados de *KAM* no se pueden extrapolar directamente con la densidad de dislocaciones o las microdeformaciones

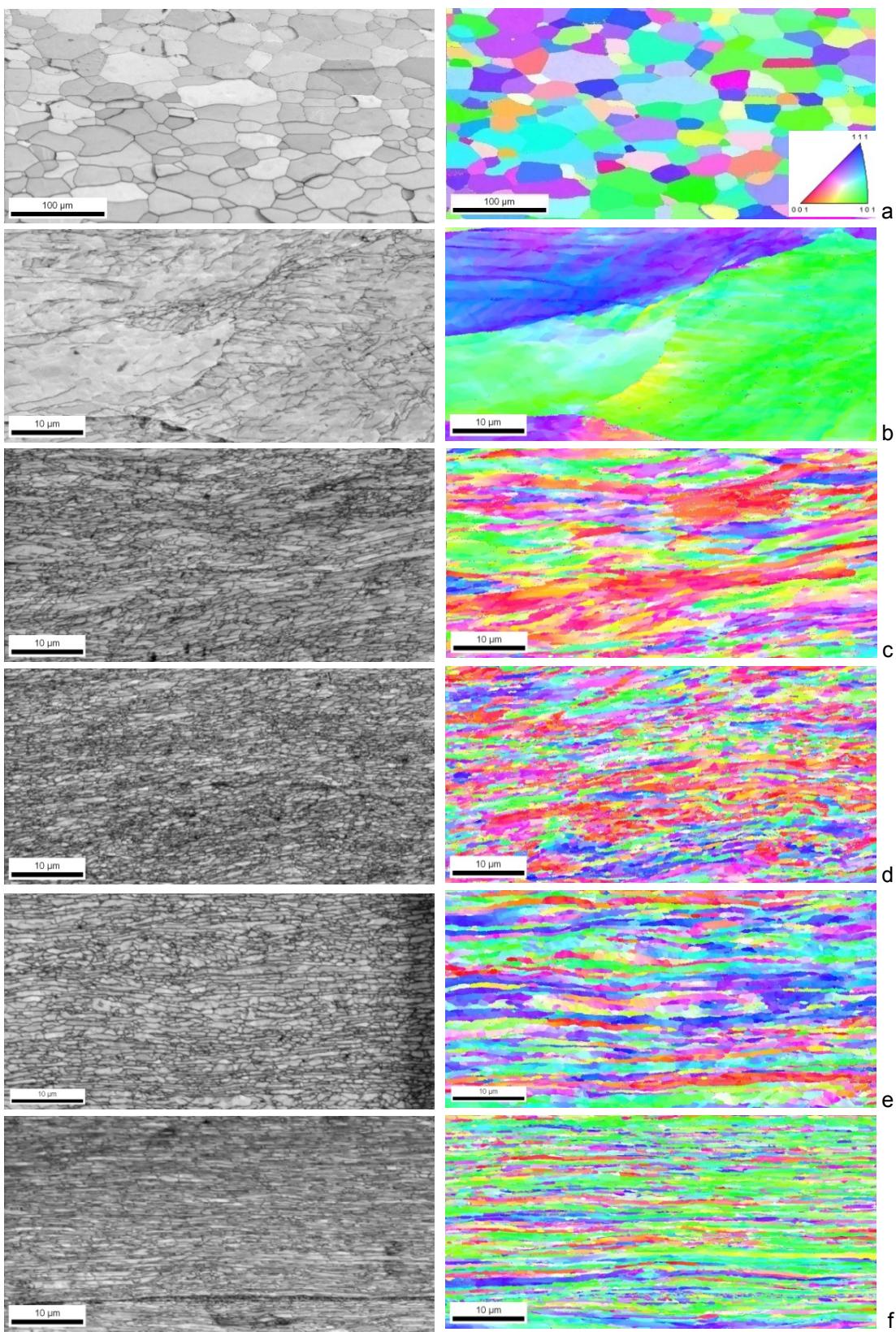


Fig. 7.11: Mapas de figura de polos inversa obtenidos para las muestras deformadas por ARB (a) sin deformar, b) 1 ciclo, c) 2 ciclos, d) 3 ciclos, e) 4 ciclos y f) 5 ciclos).

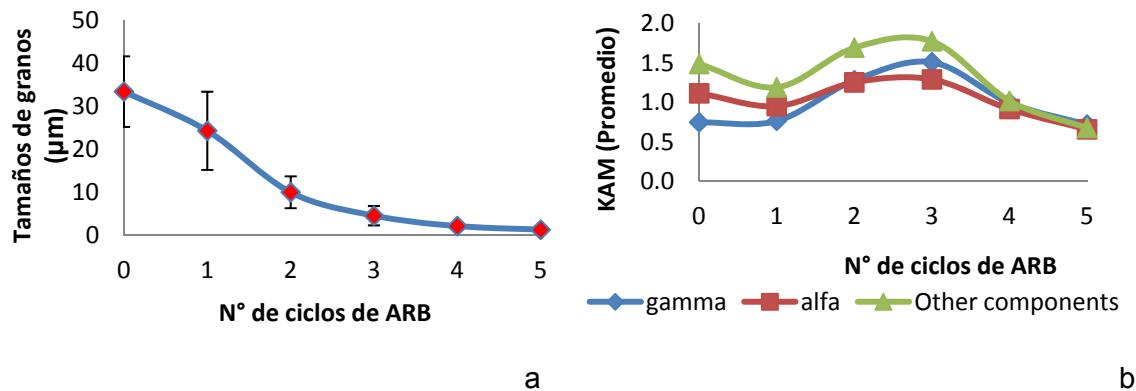


Fig. 7.12: Distribuciones de tamaños de dominios (a) y KAM (b) obtenidas para las muestras deformadas por ARB (“gamma” y “alfa” hacen referencia a distintas componentes de texturas) (cortesía Ana María Salcedo Garrido).

calculadas sí se puede encontrar una tendencia similar, mostrando un crecimiento hasta la muestra deformada en 3 ciclos. Esta situación estaría indicando una saturación de la deformación introducida en el interior de los granos, ya que a partir de 3 ciclos la desorientación interna de los mismos iría desapareciendo con deformación creciente, indicando un proceso de recristalización dinámica. Este proceso puede estar relacionado también con el breve recocido realizado entre ciclos sucesivos, que eliminaría algunas dislocaciones creadas en el ciclo anterior antes de la laminación siguiente.

Tanto la muestra original como aquellas deformadas por ARB fueron estudiadas mediante las técnicas de difracción mencionadas; los resultados se presentan en la Fig. 7.13. Se observan grandes diferencias en los resultados obtenidos para tamaños de dominios para las muestras con bajo número de ciclos por ARB, siendo los resultados de CMWP correspondientes a mayores tamaños, pero a partir de 3 ciclos los dominios decrecen y se asemejan para ambos métodos. Un comportamiento diferente ocurre también para la densidad de dislocaciones, donde los valores obtenidos mediante CMWP son bastante mayores a los de W-H y además no crecen monótonamente. Para entender un poco mejor este comportamiento se realizaron ajustes microestructurales empleando el método FullProf (Rodriguez Carvajal, 1998). Es interesante destacar que el comportamiento de los tamaños de dominios obtenidos mediante este método es similar a aquél calculado mediante CMWP, y lo mismo ocurre entre la densidad de dislocaciones de CMWP y la microdeformación calculada por FullProf. Estos resultados refuerzan la viabilidad del método de CMWP para el

análisis cuantitativo de la variación microestructural, pero plantean interrogantes sobre la conveniencia de utilizar el método de W-H para este caso.

Considerando los observado en esta sección, puede decirse que hay una buena correlación entre los resultados obtenidos mediante DRX y EBSD. La tendencia general de los tamaños de dominios obtenidos con deformación creciente fue similar para ambas técnicas, aunque no lo sean los valores en sí, debido a que la resolución del microscopio utilizado para la técnica de EBSD no permite la detección de granos menores a 100 nm con una cantidad suficiente de puntos en su interior. Sin embargo, sí fue consistente la relación entre los valores, lo cual indica que las técnicas utilizadas pueden efectivamente correlacionarse. Resta indagar en los resultados de W-H y su relación con los correspondientes a CMWP para bajos niveles de deformación, pero como ya se mencionó estos resultados están todavía bajo análisis.

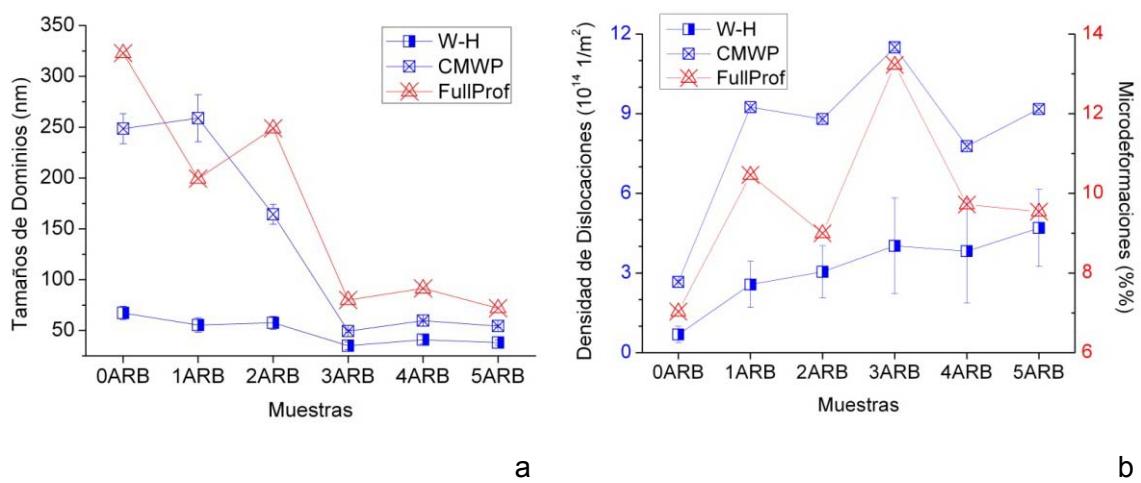


Fig. 7.13: Resultados obtenidos para tamaños de dominios (a) y densidad de dislocaciones y microdeformaciones (b) usando los métodos de Williamson-Hall, CMWP y FullProf.

En cuanto a la microdeformación, como se ha indicado anteriormente la forma en que cada técnica la determina es diferente, ya que en principio la difracción de rayos X permite detectar dislocaciones libres homogéneamente distribuidas o en arreglos de bajo ángulo mientras que EBSD no es sensible a ellas. Sin embargo, al utilizar el KAM como índice de desorientación interna, se pudo observar una evolución similar en la tendencia mostrada por ambas técnicas, poniendo así en evidencia la eficacia del uso

## Capítulo 7: Otras aplicaciones

de diferentes técnicas complementarias para el estudio completo de la evolución microestructural del material.

En el caso del tamaño de dominio, el comportamiento similar a escalas dimensionales diferentes sugiere que la microestructura desarrollada mantiene invariancia entre al menos 4 órdenes de magnitud, desde los cientos de micrones hasta las decenas de nanómetros. En el caso de la densidad de las misorientaciones, medidas a través del parámetro *KAM*, y el contenido de dislocaciones la comparación es más indirecta dado que una oscilación similar de los valores de estas últimas con respecto al *KAM* se superpone con un crecimiento del contenido de las mismas no evidente en los valores de *KAM*.

### 7.4. Conclusiones

Las técnicas de difracción analizadas en este trabajo fueron aplicadas también para analizar características particulares de la microestructura de las muestras estudiadas, así como también para la determinar la deformación introducida en otros materiales que sufrieron deformación plástica severa.

Para la muestra de acero F138 laminada al 70% de reducción, se utilizó la técnica de EBSD para determinar si los cristales con orientación  $<220>$  perpendicular a la superficie ND presentaban menor presencia de defectos que las restantes; para esto se separaron los barridos en dos particiones, una conteniendo los cristales que cumplían con la condición mencionada y otra albergando los restantes, y a partir del análisis de *GAM* se logró determinar que efectivamente los planos mencionados presentaron menor índice de desorientación.

Para esta misma muestra se obtuvieron también figuras de polos de tamaños de dominios y densidad de dislocaciones, calculadas a partir de la aplicación del método de W-H a las mediciones obtenidas en el sincrotrón Petra III-DESY, de modo de determinar la dependencia orientacional de la microestructura desarrollada. Para aquellas orientaciones donde se obtuvieron mayores tamaños de dominios, se registró también una mayor densidad de dislocaciones, y viceversa, indicando que la microestructura resultante presentaba dos estructuras dependientes de la orientación, una de dominios grandes y con mucha deformación en su interior, y otra de dominios pequeños más limpios de desorientaciones.

Finalmente, se aplicaron las técnicas de difracción estudiadas a muestras de un acero IF deformadas por co-laminado o ARB hasta 5 ciclos. Los resultados obtenidos a través de CMWP, FullProf y EBSD mostraron una disminución en los tamaños de dominios con deformación creciente hasta 3 ciclos, y para mayores deformaciones permanecía constante. El comportamiento observado para la densidad de dislocaciones y la microdeformación fue similar al correspondiente a los valores de KAM, donde la microdeformación fue en aumento con mayor deformación hasta 2 o 3 ciclos y luego disminuyó.



## Capítulo 8: Discusión de los Resultados

En este capítulo se procederá a discutir los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas empleadas y diferentes condiciones de deformación, de modo de determinar la utilidad de la información provista por cada técnica y la posibilidad de complementar los resultados obtenidos a través de ellas. En primer lugar, se hablará de las variaciones registradas en la microestructura de los materiales deformados, y posteriormente se profundizará en el conocimiento desarrollado para la correcta aplicación de las técnicas y modelos utilizados, haciendo énfasis en los distintos criterios que se debieron fijar para cada condición de deformación.

Los primeros resultados presentados en este trabajo corresponden a las muestras de acero F138, y se presentan en los Capítulos 5 y 6. Al aplicar los modelos de "scattering" de rayos X por cristales y defectos, conjuntamente con modelos micromecánicos, se observó que los resultados obtenidos dependieron no sólo del modelo empleado sino del instrumento utilizado para la obtención de los datos. Esto último es de esperarse ya que todos los instrumentos empleados en esta tesis tienen diferente resolución, ya sea espacial o angular, motivo por el cual el tipo de información caracterizada por cada uno de ellos fue diferente. Se observaron también diferencias entre los valores de cada parámetro resultante de utilizar W-H y CMWP. W-H es considerado en la actualidad como un modelo más apto para análisis cualitativo que cuantitativo, lo que resulta confirmado por los valores obtenidos, que presentaban la misma variación que aquellos obtenidos en CMWP en las mismas condiciones. Los valores determinados a partir de la aplicación de ambos modelos fueron muy similares para las mediciones realizadas en el sincrotrón DESY, debido probablemente a la alta "brilliancia" (potencia combinada con baja divergencia angular), lo que redunda en un "background" bajo y menos ruidoso que facilita el ajuste por ambos métodos. La distribución de tamaños de dominios no pudo compararse con aquella obtenida mediante EBSD debido a que el tamaño de paso requerido para la determinación cuantitativa de tamaños menores a los 100 nm debería ser cercano o inferior a los 10 nm, por lo que el uso de la aplicación del OIM que determina los tamaños de granos según "Intercepts Length" contribuyó especialmente en la estimación de la evolución de los tamaños en distintas condiciones de deformación y direcciones de las muestras.

## Capítulo 8: Discusión de los resultados

Una situación similar se observó en la determinación de la densidad de fallas de apilamiento, y en este caso además los valores de CMWP fueron relativamente similares en todos los instrumentos; el motivo para este resultado es que las fallas de apilamiento no afectan solamente el ensanchamiento de los picos de difracción sino que también determinan su forma, principalmente en la parte inferior o “cola” de los picos, y de los dos métodos empleados CMWP es el que permite ajustarlas mejor, además de que las mediciones que brindaron información más precisa en dicha zona correspondieron al sincrotrón DESY. Las densidades de maclas obtenidas para las muestras laminadas son mucho menores que para las muestras extrudidas, lo cual puede deberse a que en ECAE los planos de corte cambian con respecto a las coordenadas de la muestra entre ciclos sucesivos, mientras que en laminación se mantienen más o menos constante y es posible que se llegue a una saturación de la densidad de maclas. En el análisis de EBSD también se registraron menor cantidad de maclas para estas muestras que para las extrudidas, aunque en una primera inspección de los mapas de *IQ* se observan bandas paralelas que se asemejan a maclas pero que no cumplen con las relaciones cristalográficas correspondientes. Existe otro inconveniente en la determinación de fallas de apilamiento utilizando EBSD en este caso, debido a que la resolución alcanzada no fue suficiente para detectar las maclas nanométricas observadas en las imágenes de MET, y por lo tanto la densidad de fallas de apilamiento obtenida por EBSD resulta menor que aquella determinada por DRX en 2 órdenes de magnitud.

Los resultados observados para la densidad de dislocaciones, parámetro de arreglo y factores de contraste brindan una colección de datos cuya compatibilización y depuración es ardua y laboriosa y trascenderá los objetivos de esta tesis. El instrumento de difracción utilizado es de vital importancia para la determinación de dislocaciones, ya que la posibilidad de detectarlas depende principalmente de la resolución alcanzada. En el caso de la muestra laminada al 70%, se observó una gran diferencia entre los valores determinados mediante las distintas radiaciones, donde las de mayor “brilliancia” registran una mayor densidad de dislocaciones; esto se debe a que a mayor “brilliancia” mayor es la capacidad de discernir dislocaciones formando arreglos compactos, con regiones de cristal “perfecto” entre ellas en condiciones de difractar más pequeñas, que con equipos de menor “brilliancia” pasan a formar parte del “background” de los difractogramas. La “resolución” de un equipo de rayos X, no la resolución espacial sino la que se refiere a su capacidad de detectar defectos, depende de esa capacidad de discernir regiones muy pequeñas como para que formen parte del comportamiento de los picos y no del “background”, contribuyendo a

su ensanchamiento debido a su pequeño tamaño y a los arreglos de dislocaciones de los que están rodeados o de las dislocaciones que contiene. También se observó una tendencia particular para los valores de  $q$  del factor de contraste, ya que si bien los valores fueron diferentes para distintos instrumentos, en general la tendencia de los resultados obtenidos mediante CMWP correspondieron a una distribución de dislocaciones principalmente de hélice; esta situación podría deberse a que en materiales con baja SFE existe una preponderancia de formación de dislocaciones de hélice antes que de borde (Ungár, 1999). Existe bibliografía que relaciona la presencia de dislocaciones de hélice con la generación de maclas, debido principalmente a la capacidad de las dislocaciones de hélice para atravesar las maclas, fenómeno estudiado en numerosos trabajos previos (Zhu, 2011; Li, 2011; Wei, 2012). En ellos se menciona que uno de los mecanismos más favorables para deformar en presencia de maclas es la disociación de dislocaciones en parciales, donde al menos una de ellas es puramente de hélice. Si la dislocación cumple con esta condición, podrá atravesar la macla durante la deformación; este mecanismo tal vez sea el motivo por el cual se observen muchas dislocaciones de hélice, que podrían ser el resultado de ciclos de deformación anterior, subsistentes durante el proceso previo y posterior a la interacción y traspaso.

Para determinar la correlación entre las distintas variables microestructurales calculadas se presentan las Figs. 8.1 y 8.2, donde se muestran las densidades de dislocaciones y de fallas de apilamiento en función de los tamaños de dominios, parámetro de arreglos de dislocaciones y del valor de  $q$  relacionado a los factores de contraste promedio. Las Fig. 8.1 (a) muestra la dependencia de la densidad de dislocaciones con respecto a los tamaños de dominios de difracción. Resulta interesante el hecho de que para ambos grupos de muestras el comportamiento de las variables es similar: las muestras deformadas por ECAE a temperatura ambiente presentaron dominios menores a los 100 nm y una densidad de dislocaciones de entre  $5-20 \times 10^{15}$  dislocaciones/ $m^2$ , mientras que para las muestras deformadas por ECAE a 300°C y aquellas laminadas se registraron dominios de hasta 250 nm. Para dominios menores a 100 nm en ambos tipos de muestras se registraron densidades de dislocaciones de hasta  $1.5 \times 10^{16}$  dislocaciones/ $m^2$  (mayores para las muestras laminadas) pero los valores registrados para tamaños de dominios creciente fueron mucho menores (hasta  $3 \times 10^{15}$  1/ $m^2$ ). Para compatibilizar estos resultados con los mostrados en el Capítulo 7, que parecen mostrar lo contrario, debe entenderse que se trata de una medida en promedio para muestras deformadas a diferente grado de deformación y no de un cálculo de heterogeneidades en el contenido de dislocaciones y su relación con el tamaño de dominio.

## Capítulo 8: Discusión de los resultados

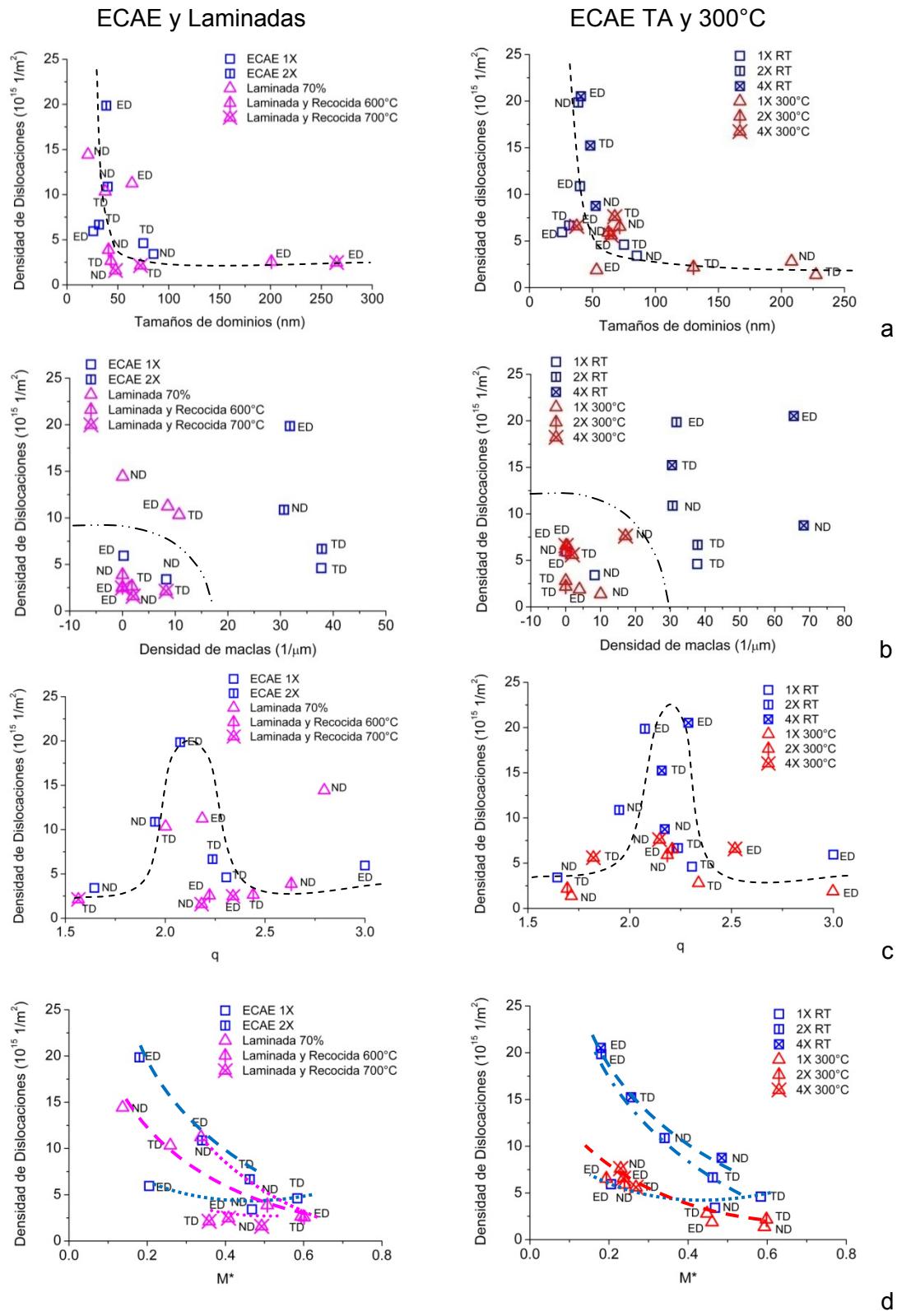


Fig 8.1: Dependencia de la densidad de dislocaciones respecto de otras variables microestructurales para las muestras laminadas y deformadas por ECAE a TA y 300°C (Las líneas son solamente guías para la observación).

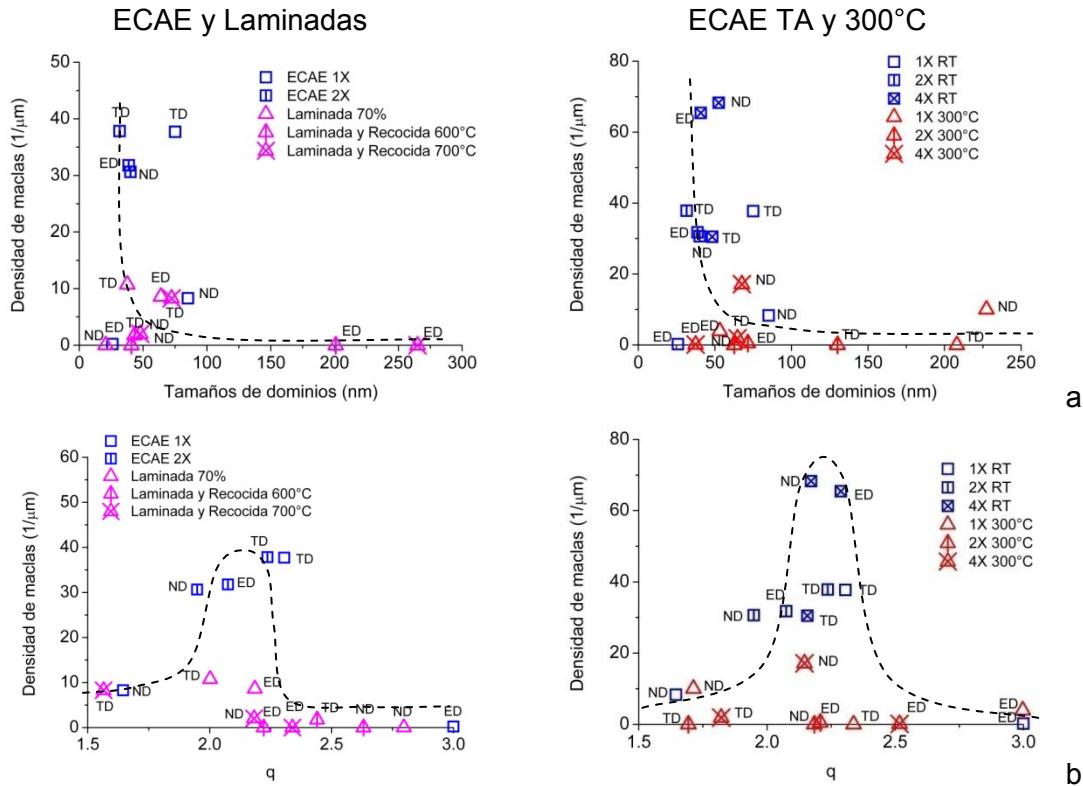


Fig 8.2: Dependencia de la densidad de maclas con respecto a los tamaños de dominios y al factor Q para las muestras laminadas y deformadas por ECAE a temperatura ambiente y a 300°C (Las líneas son solamente guías para la observación).

Muy similar es la dependencia de la densidad de maclas con los tamaños de dominios, según se muestran en la Fig. 8.2 (a), lo cual puede relacionarse con la situación mencionada más arriba: en materiales de baja SFE la deformación se lleva a cabo a través de dislocaciones parciales puramente de hélice que atraviesan las maclas. En este sentido, una mayor densidad de maclas requeriría un aumento en la densidad de dislocaciones de hélice para que la deformación prosiga. Algo de este comportamiento puede apreciarse en la Fig. 8.1 (b), donde se observa que para las muestras laminadas y aquellas deformadas a 300°C se registró una baja densidad de maclas, mientras que las muestras extruidas a temperatura ambiente muestran un aumento en la densidad de dislocaciones a mayor densidad de maclas. Según la Fig. 8.1 (c), los factores  $q$  de estas muestras se corresponden con una mayor proporción de dislocaciones de hélice que de borde, lo cual concuerda con la situación mencionada, y lo mismo puede observarse en la Fig. 8.2 (b). Sólo queda por mencionar la relación entre densidad de dislocaciones y parámetro de compacidad de arreglo de las mismas, presentada en la Fig. 8.1 (d). Tanto para las muestras laminadas como para aquellas extruidas a temperatura ambiente y a 300°C se observa un comportamiento similar, registrándose una disminución en la densidad de

dislocaciones con el aumento en  $M^*$  y viceversa, lo cual indicaría que si el material presenta alta densidad de dislocaciones éstas se encuentran preferentemente formando arreglos más compactos, mientras que una disminución en la densidad se corresponde con dislocaciones distribuidas de modo más uniforme. Los valores de las muestras sometidas a ECAE y a laminado se distribuyen a lo largo de curvas levemente diferentes evidenciando una densidad de arreglos diferente para similares densidades de dislocaciones. Los procesos de deformación a TA y a 300° C presentan comportamientos claramente diferenciados, con una disminución del parámetro  $M^*$  para contenidos mayores de dislocaciones pero con pendientes diferentes.

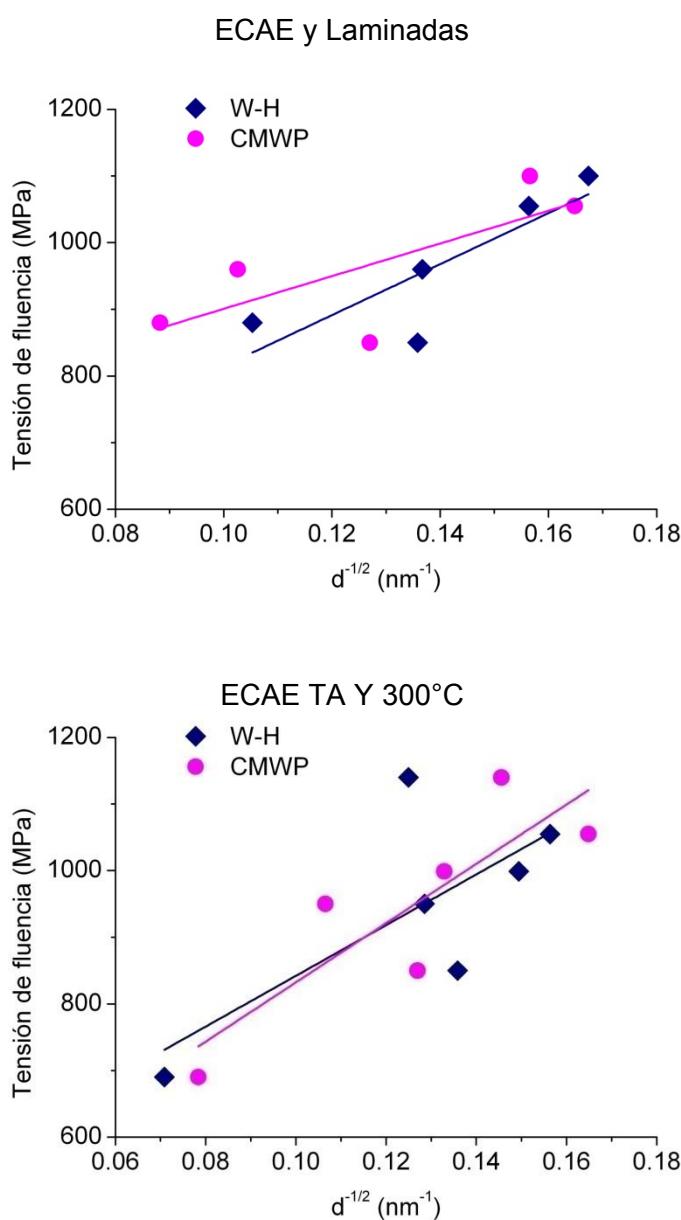


Fig. 8.3: Gráficas correspondientes al modelo de Hall-Petch.

Para completar el análisis microestructural a partir de los resultados obtenidos utilizando DRX, se graficaron los datos para ver el grado de acuerdo con la ecuación de Hall-Petch (Hall, 1951; Petch, 1953) y con la tendencia impuesta por el modelo de Kocks-Mecking (Kocks, 2003), para lo cual se promediaron las densidades de dislocaciones y tamaños de dominios obtenidos de los datos de Petra III-DESY en todas las direcciones tanto para CMWP como para W-H y se graficaron en función de la tensión de fluencia. Los resultados correspondientes a Hall-Petch se presentan en la Fig. 8.3, y se observa efectivamente un crecimiento en la tensión de fluencia con la inversa de la raíz de los tamaños de dominios. En la Fig. 8.4 se presentan los resultados relacionados con la ecuación de Kocks-Mecking, y también se observa una buena correlación con la ecuación del modelo mencionado, ya que para mayores tensiones de fluencia se registró un aumento en la densidad de dislocaciones y una disminución en los tamaños de dominios de difracción. Se mencionó anteriormente que dicho modelo es válido principalmente hasta la Etapa III de endurecimiento, pero se observa que para las muestras y en las condiciones de deformación analizadas sirve a modo de aproximación. Los resultados de ambos modelos también muestran que los promedios calculados con W-H y CMWP son similares entre sí, lo cual refuerza la validez de los modelos de “scattering” de rayos X por cristales y defectos, conjuntamente con modelos micromecánicos, empleados en esta tesis.

En cuanto a las características relacionadas con la aplicabilidad de las técnicas, se presentan a continuación varios comentarios de modo de mostrar las dificultades enfrentadas en la determinación de los criterios adecuados para el análisis.

En primer lugar, debe aclararse que en la presente tesis sólo se presentaron los resultados más relevantes del trabajo realizado durante los 5 años de duración de la beca, ya que la obtención de los mismos se dio luego de un arduo trabajo de estudio de las técnicas involucradas. De todas las mencionadas, la que más tiempo insumió fue el método CMWP; incluyendo la realización de cursos donde se explicaba el funcionamiento de la técnica y donde se pudo interactuar con los autores del software, lo cual fue de gran ayuda para la comprensión de las distintas variables involucradas, los rangos de validez de las mismas y el modo en que se relacionaban para el ajuste del patrón de difracción. Sin embargo, la dificultad aparece al momento de analizar una muestra en particular, para lo cual debe tenerse conocimiento previo de sus propiedades y su respuesta a distintos tipos de deformación. La mayor dificultad de la técnica radica en la gran cantidad de variables involucradas en el ajuste, ya que distintas combinaciones de variables pueden dar errores de ajuste similares, lo que lleva al usuario a dudar de la veracidad de los resultados obtenidos. Para salvar esta

## Capítulo 8: Discusión de los resultados

situación, podrían determinarse ciertos criterios que ayudarían en la determinación de las variables microestructurales correspondientes a la mejor solución. Uno de dichos criterios podría ser la determinación de los valores iniciales de las variables de ajuste a partir de algún otro método; debido a que en este trabajo también se analizaron los datos utilizando el método de W-H, se tomaron los valores resultantes de su aplicación como semilla para el ajuste de CMWP. Esta situación fue crítica principalmente para la determinación de los valores de  $q$  de los factores de contraste para las muestras de F138, ya que al no conocer las constantes elásticas correctas del material solamente se pudo establecer los valores extremos de  $q$  correspondientes a dislocaciones puramente de borde o de hélice, considerando las constantes elásticas de un acero de composición similar. Los valores de  $q$  obtenidos fueron utilizados como valores iniciales en CMWP, pero como se mencionó anteriormente no fueron fijados ya que los valores obtenidos mediante W-H no serían completamente confiables.

La confiabilidad de los resultados obtenidos por CMWP puede ponerse en duda dado que se ha utilizado generalmente para analizar unas pocas muestras a deformación creciente por medio del mismo camino de deformación o muestras deformadas y luego tratadas térmicamente. En el presente trabajo se obtuvieron datos en un amplio rango de caminos de deformación, tratamientos térmicos, temperaturas de deformación y con la mayor variedad posible de defectos acumulados y métodos experimentales accesibles. Esto permitió, por ejemplo al ir ajustando las muestras deformadas en 2 ciclos de ECAE, tomar como valores iniciales de las variables de ajuste aquellos obtenidos en el ajuste final de la muestra deformada en 1 ciclo. Asimismo, una mayor variedad de modos y temperaturas de deformación permite correlacionar los resultados y evaluar su confiabilidad.

El análisis de deformación aplicando el método de W-H no presenta ninguna dificultad técnica insalvable, pero se debe prestar mucha atención a varios factores. En primer lugar, se debe determinar la ecuación de W-H más adecuada según las características del material a estudiar; si se conocen las constantes elásticas y se sabe que la muestra a estudiar no presenta orientaciones preferenciales, es posible utilizar el método de W-H modificado, considerando factores de contraste promedio para todas las direcciones; sin embargo, si el material no cumple con estas condiciones no se debería poder aplicar directamente el método, y un análisis aplicando el modelo de W-H convencional podría ser suficiente para una estimación cualitativa. En este trabajo, si bien las muestras presentaban orientaciones preferenciales, se trabajó igual con el modelo modificado, pero considerando que el valor de  $q$  podía ser diferente para distintas direcciones. Este criterio también fue implementado en los cálculos de

CMWP, donde si bien el software brinda la opción de utilizar factores de contraste diferentes para cada grupo de planos, al hacerlo es necesario fijar la densidad de dislocaciones, pero como en el presente análisis ésta era una de las variables a ser determinada se usaron factores de contraste promedio.

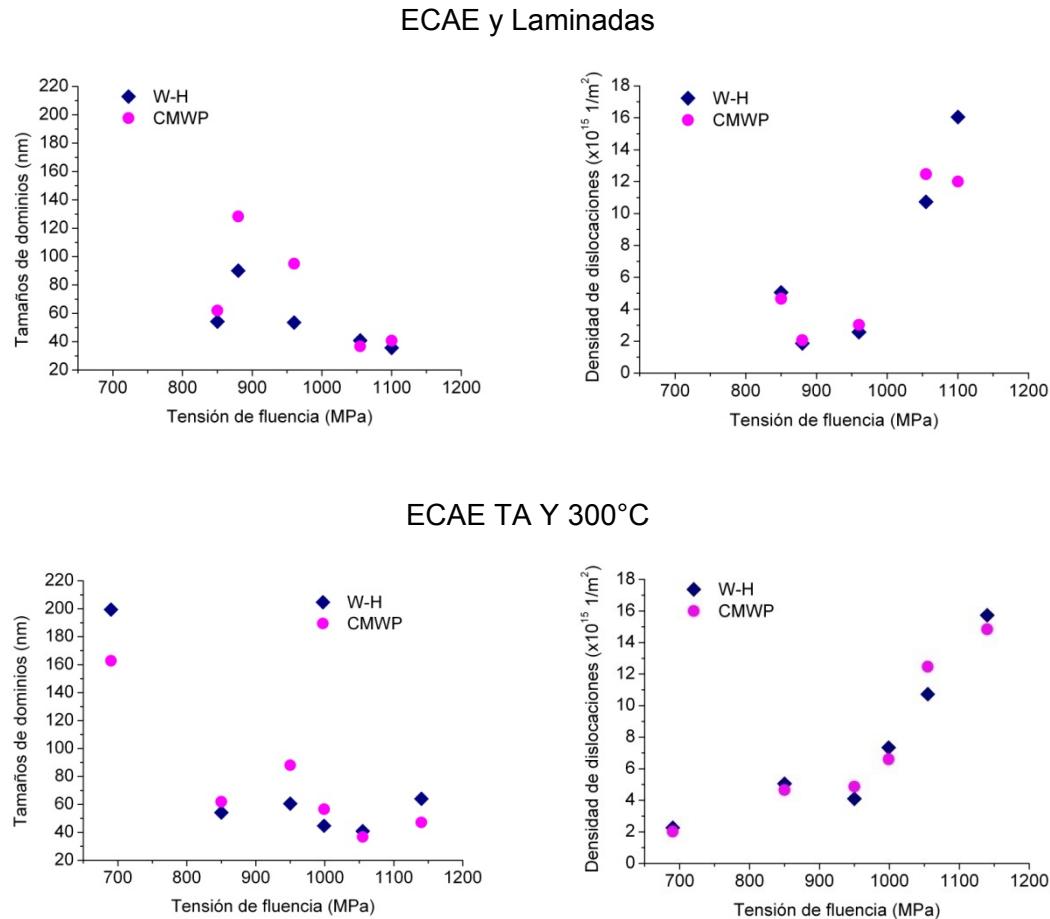


Fig. 8.4: Gráficas correspondientes al modelo de Kocks-Mecking.

El análisis microestructural a través de EBSD también planteó dificultades, principalmente por el hecho de que no hay un modo definido de caracterización de la microestructura. Dependiendo de las características de la microestructura que se desea determinar, se podrán usar distintas aplicaciones de la técnica, y cada una de ellas da la posibilidad al usuario de que defina las condiciones en las cuales se efectuará el análisis. Por este motivo, resulta de gran importancia la determinación de criterios adecuados para asegurarse de que la información que se obtiene es realmente representativa de la microestructura analizada. Un ejemplo de esto es la determinación de las condiciones que debe cumplir un grupo de pixeles para considerarse como un grano, o la desorientación relativa de los bordes que definen alguna característica microestructural que se desea determinar, etc. Por este motivo,

## Capítulo 8: Discusión de los resultados

en el presente trabajo se debió determinar primero qué índices de desorientación sería más conveniente aplicar en cada situación. Para la determinación de las desorientaciones dentro de los granos el software OIM presenta varios índices, y la selección del más adecuado se realizó al determinar cuál de ellos mostraba en forma más fehaciente las diferencias microestructurales generadas por extrusión a distintas temperaturas; el índice que cumplió con esta característica fue el *KAM*, por lo que luego se debió proceder a determinar qué número de vecinos incluir en la estructura de kernel para efectuar el análisis. El uso de los índices de desorientaciones de granos *GOS* y *GAM* también fueron utilizados a partir de este criterio, pero para la determinación de otras características: el *GOS* fue de gran utilidad para la caracterización de la desorientación presente dentro de los granos correspondientes a las muestras deformadas por ECAE y laminadas y recocidas, y el *GAM* fue de gran utilidad para mostrar las diferencias en desorientaciones de planos con orientación <220> paralela a la dirección ND en la muestra laminada.

La determinación de tamaños de granos en un principio fue efectuada a partir de las distribuciones de diámetros de granos en las distintas superficies de barrido, pero este modo de cálculo no permitió determinar si los mismos eran más alargados en la dirección de laminación o de extrusión, por ejemplo. El método permite considerar que los granos son de forma elíptica en la superficie, con lo cual se pueden determinar las distribuciones de tamaños de los ejes mayores y menores de las mismas, e incluso se puede caracterizar la orientación de las elipses a través del índice “Grain Shape Orientation” (GSO). Los resultados obtenidos de la determinación de dicho índice en principio fueron satisfactorios, mostrando que con deformación creciente por ECAE se registró una mayor inclinación del eje mayor de las elipses y una disminución en su tamaño, pero finalmente no se presentaron estos resultados debido a que se encontró que dichos valores también dependían del tamaño del barrido.

Finalizado el análisis y la discusión de los resultados y de las características de los métodos e instrumentos analizados, se considera que la combinación de distintas técnicas de difracción resultó en una caracterización completa de la deformación introducida en los materiales estudiados.

# Capítulo 9: Conclusiones y Desarrollos Futuros

## 9.1. Conclusiones Generales

En el presente trabajo de tesis se aplicaron técnicas de difracción para la determinación de la variación de las características microestructurales de un material luego de atravesar distintas etapas de deformación plástica severa y su heterogeneidad y anisotropía. Para este fin, se obtuvo información a partir de difracción tanto de rayos X como de electrones, de modo de realizar un estudio combinando distintos niveles de análisis, tanto en la determinación de deformación local como en la caracterización global de los defectos introducidos en el material. Considerando que el objeto de estudio fueron las técnicas de difracción en sí junto con la posibilidad de complementar la información obtenida a partir de ellas, se decidió efectuar el análisis sobre materiales que sufrieron grandes variaciones en su microestructura producto de procesos de deformación intensos; por este motivo, se consideraron materiales deformados por varios métodos de deformación plástica severa, y se compararon las características microestructurales determinadas por ellas y el modo en que cada método de análisis permitió caracterizarlas. Por este mismo motivo, se trabajó principalmente con un acero inoxidable de propiedades y aplicaciones conocidas ampliamente informadas en la literatura especializada, de modo de poder determinar si la aplicación de las técnicas y métodos empleados brindaba información correcta sobre la microestructura de deformación desarrollada en dicho material.

En el primer capítulo de resultados de esta tesis se presentaron las características microestructurales desarrolladas en muestras deformadas en 1 y 2 ciclos de ECAE a temperatura ambiente, junto con muestras laminadas al 70% de reducción y recocidas a 600°C y 700°C. Se observó que con deformación creciente de ECAE se registró una disminución en los tamaños de dominios y un aumento en las densidades de dislocaciones y de fallas de apilamiento, y la distribución de las mismas fue dependiente de la dirección, mientras que luego de 2 ciclos de ECAE los dominios fueron equiaxiados. Esta situación fue confirmada mediante EBSD, donde se registró una disminución en los tamaños de granos definidos y un aumento en los valores de KAM y GOS. El hecho de que la proporción de bordes de desorientaciones no cambiara con la deformación indicó que las dislocaciones generadas en la extrusión no formaron arreglos más compactos a mayores deformaciones sino que las mismas quedaron distribuidas en el interior de las celdas de dislocaciones. Se observó que, si

## Capítulo 9: Conclusiones y desarrollos futuros

bien la deformación de Von Mises correspondientes a la muestra de 2 ciclos de ECAE y aquella laminada al 70% fue similar, la microestructura desarrollada en cada una de ellas fue diferente, obteniéndose para la muestra laminada menor tamaño de dominios y densidad de fallas de apilamiento en simultáneo con una mayor densidad de dislocaciones formando arreglos más compactos. Al efectuar el recocido en las muestras laminadas se observó un aumento en los tamaños de dominios, principalmente en la dirección de laminación, lo cual fue observado en los mapas de EBSD correspondientes a proporciones de bordes de desorientaciones. Esto se debería a la presencia de bordes de sub-grano de bajo ángulo en esa dirección, lo que facilitaría el crecimiento de granos. También se registró una disminución en la densidad de dislocaciones, situación que fue caracterizada en EBSD a través de la disminución observada en los índices de desorientación *KAM* y *GOS*, mostrando que está ocurriendo un proceso de recristalización. Para todas las muestras de este capítulo, las densidades de fallas de apilamiento determinadas mediante EBSD fueron menores a aquellas determinadas por DRX en dos órdenes de magnitud, lo cual se debe a que las maclas generadas por ambos procesos fueron nanométricas, tal como se observó en las imágenes de MET presentadas al inicio, por lo que la resolución alcanzada por la técnica OIM no fue suficiente para lograr identificarlas.

Las muestras analizadas a continuación fueron deformadas por ECAE en 1, 2 y 4 ciclos a temperatura ambiente y a 300°C. Todas ellas fueron extruidas siguiendo ruta A, mientras que para aquella deformada en 2 ciclos a temperatura ambiente se siguió la ruta Bc, que involucra una rotación de 90° alrededor del eje de extrusión para ciclos sucesivos de deformación. Al deformar a temperatura ambiente se registró una mayor disminución en los tamaños de dominios al efectuar 2 ciclos por ruta Bc en lugar de 4 ciclos por ruta A, lo que indica que la primera ruta resulta más efectiva para el refinamiento de los granos del material. La densidad de dislocaciones fue en aumento con deformación creciente y también lo fue la densidad de maclas en las direcciones ND y ED, pero en la TD se registraron valores cercanos a 40 maclas/ $\mu\text{m}$ , sin mayores cambios en todas las etapas de deformación. Debe remarcarse el hecho de que tanto la densidad de maclas como los tamaños de dominios obtenidos para la muestra deformada en 2 ciclos B<sub>c</sub> fueron similares en las tres direcciones analizadas, lo que indica que la extrusión por ruta B<sub>c</sub> no solo genera dominios equi-axiales sino que además en las tres direcciones se generó la misma cantidad de maclas. Además se confirma indirectamente que la anisotropía observada en la densidad de maclas en las otras muestras se debe principalmente a la heterogeneidad de la deformación; tan

pronto como se “isotropiza” la deformación en pasos sucesivos la densidad de maclas también deja de depender de la dirección de la muestra.

La información recabada a través de EBSD reportó una disminución en los tamaños de granos pero una mayor proporción de bordes de alto ángulo para la muestra deformada en 4 ciclos, que junto a la escasa variación del índice GOS indica que estaría ocurriendo un proceso de recristalización dinámica, donde las dislocaciones generadas durante la deformación formarían arreglos más compactos, dejando el interior de las celdas más libres de desorientaciones.

La microestructura obtenida al deformar a 300°C fue diferente, ya que registró una disminución en los tamaños de dominios con deformación creciente hasta valores muy cercanos a aquellos determinados para la muestra deformada a temperatura ambiente hasta el mismo nivel de deformación, llegando además en esta etapa a ser equiaxiados. Las densidades de fallas de apilamiento obtenidas fueron menores a las detectadas en las muestras deformadas a temperatura ambiente, lo cual se debe al aumento de la energía de falla de apilamiento con la temperatura. La densidad de dislocaciones registró una disminución luego de 2 ciclos pero aumentó para 4 ciclos, y en todos los casos fueron menores a aquellas obtenidas a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos a través de EBSD mostraron una disminución en los tamaños de granos con deformación creciente y un aumento en la proporción de bordes de alto ángulo, determinando un comportamiento similar al registrado para la deformación a temperatura ambiente, aunque para estas muestras los valores de KAM y GOS aumentaron o se mantuvieron constantes, indicando que también habría dislocaciones distribuidas en el interior de los granos.

Por lo tanto esta es la diferencia más importante entre las deformaciones a TA y a 300° C: La densidad de maclas y la densidad de dislocaciones, que se encuentran íntimamente correlacionadas durante el proceso, aumentan considerablemente cuando la deformación se produce a temperatura ambiente. Sin embargo el tamaño de dominio no cambia demasiado.

Las técnicas de difracción usadas en este trabajo también resultaron de gran utilidad para la determinación de algunas características microestructurales especiales, tal como se presenta en el análisis efectuado en los barridos de EBSD obtenidos para la muestra laminada que permitió determinar la heterogeneidad y anisotropía de la microestructura. En efecto, primeramente el análisis de W-H hizo que llamara la atención el bajo ensanchamiento registrado por los planos cuya dirección <220> se orientaba perpendicular a la superficie ND de la muestra (aquella en

## Capítulo 9: Conclusiones y desarrollos futuros

contacto con los rodillos de laminación). Esta situación podía estar indicando una menor presencia de defectos en los planos involucrados, lo que pudo comprobarse a partir del análisis de EBSD, donde se pudo separar el barrido en dos particiones, una de las cuales contenía los planos que cumplían con la condición mencionada y la otra albergaba los restantes. Al efectuar el análisis se obtuvo que la desorientación dentro de los granos (calculada según el parámetro *GAM*) era menor para los planos de interés, por lo que se confirmó la hipótesis original. Se efectuaron también particiones considerando los cristales con dirección  $<220>$  paralela a las direcciones RD y TD, encontrándose menor diferencia entre los parámetros de *GAM* entre ambas particiones que para el caso anterior. Se observó un comportamiento diferente en las muestras laminadas y recocidas, donde la desorientación relativa para cada partición fue similar, mostrando que el comportamiento observado resulta característico de la muestra laminada.

También se presentó en este trabajo una extensión de los modelos de “scattering” de rayos X por cristales y defectos, conjuntamente con modelos micromecánicos, en este caso para la determinación de figuras de polos generalizadas que caracterizaron la dependencia orientacional de la microestructura obtenida en la muestra laminada. Utilizando los datos obtenidos de las mediciones efectuadas en Petra III-DESY, se realizó el análisis de W-H para todas las orientaciones y se obtuvo para cada una de ellas el tamaño de dominios y densidad de dislocaciones, y ambos resultados fueron presentados en forma de figuras de polos de cada variable. Se observó que en aquellas orientaciones en las que se determinaron dominios de difracción más grandes, las densidades de dislocaciones estimadas fueron mayores, y viceversa; esto indicaría que el ensanchamiento registrado en los picos de difracción para cada orientación se debió principalmente a la contribución de una de las características microestructurales. De acuerdo a esto, se obtendrían dos estructuras de acuerdo a la orientación: aquellas orientaciones de dominios más grandes se caracterizarían por presentar mayor deformación acumulada en su interior, mientras que las que desarrollaron dominios más pequeños estarían más limpias de desorientaciones.

Las técnicas de difracción estudiadas también fueron aplicadas a muestras de un acero IF deformadas por co-laminado, o ARB, hasta 5 ciclos, y los resultados obtenidos a partir de los modelos aplicados para DRX fueron combinados con aquellos determinados mediante FullProf. Tanto este modelo como CMWP y EBSD reportaron una disminución en los tamaños de dominios con deformación creciente hasta 3 ciclos, a partir de donde se mantenía constante. El comportamiento registrado para la densidad de dislocaciones y la microdeformación fue consistente con los cálculos de

KAM, indicando un aumento en la microdeformación con mayor deformación hasta 2 o 3 ciclos y una disminución posterior.

La microestructura generada por deformación plástica severa muestra distintos aspectos dependiendo tanto de los instrumentos de medición como del modelo mismo empleado para el análisis. Puede concluirse que el modelo CMWP efectivamente aporta información utilizable para un análisis cuantitativo de la microestructura generada por la deformación. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que al momento de aplicarlo se debe tener algún conocimiento previo sobre las características del material analizado. La sensibilidad del método de DRX al ensanchamiento producido por pequeños dominios de difracción es mayor que a la determinación de la densidad de dislocaciones, ya que para estas últimas el método está condicionado por la forma en que las mismas están distribuidas (tomando en cuenta el factor  $M^*$ ). El método de CMWP, permitió identificar mejor las dislocaciones presentes y establecer el grado de compacidad de las mismas de forma independiente. También resulta más precisa la detección de fallas de apilamiento usando CMWP, lo cual se debe principalmente a que el método considera la contribución de las mismas a la forma del pico de difracción y no sólo a su ensanchamiento. Hubo diferencias también entre los resultados obtenidos para estas muestras usando radiaciones de distintas longitudes de onda y, principalmente, “brilliancia”. De acuerdo a los resultados obtenidos, la mayor “brilliancia” permitió independizar los factores “densidad de dislocaciones-compacidad”, es decir, se logró identificar las dislocaciones que formaban arreglos como dislocaciones individuales, no sólo como un borde de desorientación, lo que indica que esta radiación resulta más sensible a la modificación del campo elástico generado por dislocaciones, al obtener información de pequeños dominios coherentes que en radiación de RX de laboratorio quedan escondidos en el “background” o en el ancho de pico instrumental. Por este motivo, la mayor concordancia entre modelos en la determinación de tamaños de dominios, densidad de fallas de apilamiento y de dislocaciones ocurrió para las mediciones efectuadas en el laboratorio de radiación sincrotrón Petra III-DESY. Los índices de desorientaciones de EBSD no tienen esta sensibilidad, pero sirven como aproximación para determinar la distorsión generada por las dislocaciones que forman arreglos de bajo ángulo, con lo cual se logra complementar la información obtenida mediante las otras técnicas utilizadas. En este sentido, este trabajo de tesis logra poner en evidencia la eficacia de trabajar con técnicas diferentes y complementarias para obtener información sobre diferentes aspectos microestructurales que permitieron construir un mapa completo de la deformación.

## Capítulo 9: Conclusiones y desarrollos futuros

Finalmente, y a modo de resumen, pueden destacarse los varios aspectos principales a los que se ha contribuido con esta tesis:

- a) Un mejor y acabado entendimiento de las capacidades de distintos instrumentos de RX, con un amplio rango de variación de “brilliancia”, para proveer datos confiables sobre la microestructura de los materiales deformados.
- b) Una correlación de escalas entre las metodologías de DRX y EBSD que permite juzgar las fortalezas y debilidades de ambas técnicas.
- c) Una comparación entre técnicas de análisis por W-H y CMWP que se extiende a varios materiales, caminos de deformación y equipamientos de DRX que permite juzgar las posibilidades y necesidades de cada técnica y equipamiento para cada problema. Esta comparación no se encontraba en la literatura de modo tan extenso sino que se veía limitada o por el número y tipo de procesos termomecánicos, o por las “brilliancias” utilizadas o por el pos-tratamiento y análisis de los resultados.
- d) Una contribución importante a la mejora de las técnicas de tratamiento de datos por radiación sincrotrón que permite extraer datos en función de la anisotropía del proceso.
- e) Como consecuencia de la amplitud del trabajo efectuado, se consiguió un entendimiento más profundo de los procesos de deformación en materiales de baja energía de falla de apilamiento, en particular el acero F138. La compleja interacción entre maclas y dislocaciones, el tipo de dislocaciones generado, la influencia del camino de deformación y la temperatura, se han visto reflejados al poner en evidencia regímenes de deformación para los cuales se encuentran comportamientos generalizables en curvas de correlación entre los parámetros que caracterizan la microestructura. Esta correlación no hubiera sido posible sin la confluencia de las varias técnicas, experimentales y/o de análisis.

### 9.2. Trabajos y Perspectivas Futuras

Las líneas de trabajo futuro previstas se focalizan principalmente en tres aspectos:

- a) La generalización de los resultados a otros materiales con baja energía de falla de apilamiento, lo que permitirá la universalización de los modelos de almacenamiento de defectos microestructurales y regímenes de deformación.

Se propone trabajar con bronces en varios regímenes de temperatura y deformación dada la gran información acumulada en la literatura sobre estas aleaciones. Existe un proyecto de colaboración con la Universidade de São Paulo, Facultade de Engenharia de Lorena con este objetivo.

- b) La interpretación de datos de EBSD mediante técnicas de cálculo por modelos micromecánicos computacionales en términos de densidades de dislocaciones y fragmentación de granos. El trabajo posdoctoral tendrá como uno de los temas de estudio la interacción con técnicas de cálculo desarrolladas previamente en el grupo de investigación.
- c) Una mejora del posprocesamiento de datos que permita interpretar los mismos teniendo en cuenta anisotropía macroscópica y cristalográfica así como la heterogeneidad. A tal fin se prevé una gran interacción con las tareas de análisis de datos de experimentos ya planeados en la línea de Sincrotrón DESY.



# Apéndice I: Código Utilizado para la Aplicación del Método de Williamson-Hall Modificado

La aplicación del método de Williamson-Hall modificado requiere del conocimiento de cierta información sobre el material en estudio, ya que los factores de contraste promedio dependen de las constantes elásticas del material y de la proporción de dislocaciones de borde y de hélice. A partir de las constantes elásticas, pueden determinarse los valores extremos de los factores de contraste, correspondientes a distribuciones de dislocaciones puramente de hélice o de borde. Debido a que no se conoce exactamente la proporción de los distintos tipos de dislocaciones, la búsqueda de los distintos parámetros puede hacerse solamente en forma recursiva a partir de suposiciones iniciales fundadas en el conocimiento previo del material o de materiales similares. En el código (Fortran95) se proponen distintos valores a los factores q y Ch00 y se busca el mejor ajuste de la curva. Del mismo modo, se proponen también distintos valores para la densidad de fallas de apilamiento.

A continuación se presenta el código empleado. Los archivos de entrada de datos contienen la siguiente información:

$$AZX: \frac{2\sin(\theta)}{\lambda}$$

$$Breadth: \frac{\sqrt{\beta_{exper}^2 - \beta_{inst}^2} \cos(\theta)}{\lambda}$$

$$H2: H^2 = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}$$

WarrenConstants: Constantes de Warren para el ensanchamiento de picos debido a fallas de apilamiento.

Código:

```

PROGRAM CFCubicas
IMPLICIT NONE
REAL RAND,BA,RX,DA,RM,DMAX,R2,S1,S2,S3,R,BETA,BETAMIN,BUR,DS,Mrho
REAL(4) A0,A1,P,CH00,T,U,V,W,G,H,Q
REAL,DIMENSION(4):: X
REAL,DIMENSION(10):: F,E
REAL,DIMENSION(10):: Y,ZX,C,B,Wg
REAL,DIMENSION(10000,20):: RESU
REAL,DIMENSION(10,10):: A

```

## Apéndice I

```
REAL,DIMENSION(10,20):: MAS
INTEGER I,J,N,L,K,IN
OPEN(UNIT=1,STATUS='UNKNOWN',FILE='AZX.DAT')
OPEN(UNIT=2,STATUS='UNKNOWN',FILE='Breadth.DAT')
OPEN(UNIT=4,STATUS='UNKNOWN',FILE='H2.DAT')
OPEN(UNIT=5,STATUS='UNKNOWN',FILE='WarrenConstants.DAT')
OPEN(UNIT=6,STATUS='UNKNOWN',FILE='Resultados.DAT')
OPEN(UNIT=7,STATUS='UNKNOWN',FILE='R.DAT')
N=5
DO I=1,N
READ(1,*) ZX(I)
READ(2,*) Y(I)
READ(4,*) B(I)
READ(5,*) Wg(I)
ENDDO
CLOSE(UNIT=1)
CLOSE(UNIT=2)
CLOSE(UNIT=4)
CLOSE(UNIT=5)
DA=0
DMAX=100
BETAMIN=0.001
BETA=0.09
BUR=0.254403
P=0
DA=0
DO K=1,8
A(K,2)=0
C(I)=1
ENDDO
DO WHILE (BETA.GE.BETAMIN)
DA=0
DO WHILE (DA.LE.DMAX)
R=0
R2=0
DO I=1,N
C(I)=0
ENDDO
CALL CAMBIOC(N,B,C,CH00,Q)
DO WHILE
(C(1).LT.0.OR.C(2).LT.0.OR.C(3).LT.0.OR.C(4).LT.0.OR.C(5).LT.0.OR.C(6).LT.0.OR.C(7).LT.0.
OR.C(8).LT.0)
CALL CAMBIOC(N,B,C,CH00,Q)
ENDDO
DO K=1,N
A(K,1)=(ZX(K)*SQRT(C(K)))**2
A(K,2)=Y(K)-BETA*Wg(K)
ENDDO
IF
(A(1,2).GE.0.AND.A(2,2).GE.0.AND.A(3,2).GE.0.AND.A(4,2).GE.0.AND.A(5,2).GE.0.AND.A(6,2
).GE.0.AND.A(7,2).GE.0.AND.A(8,2).GE.0) THEN
CALL MINCUA(A,C,N,R,A0,A1)
IF (A0.GT.0.AND.A1.GT.0) THEN
P=P+1
RESU(P,1)=R
RESU(P,2)=A0
RESU(P,3)=A1
RESU(P,4)=CH00
RESU(P,5)=Q
RESU(P,6)=BETA
```

```

DO I=1,N
RESU(P,6+I)=C(I)
ENDDO
ENDIF
ENDIF
DA=DA+1
ENDDO
WRITE(*,*) BETA
BETA=BETA-0.001
ENDDO
CALL ORDEN(RESU,F,E,P)
DO I=1,10
IN=E(I)
DO J=1,6+N
MAS(I,J)=RESU(IN,J)
ENDDO
WRITE(7,*) MAS(I,1)
DS=1.0/MAS(I,2)
Mrho=1E18*(2*MAS(I,3)/(3.14*BUR**2))**2
WRITE(6,*) MAS(I,5),MAS(I,4),DS,Mrho,"",MAS(I,6)
IN=0
ENDDO
WRITE(*,*) 'Listo!'
DO J=1,6+N
DO I=1,10
MAS(I,J)=0
ENDDO
DO K=1,P
RESU(P,J)=0
ENDDO
ENDDO
CLOSE(UNIT=6)
CLOSE(UNIT=7)
END
*****
SUBROUTINE MINCUA(A,C,N,R,A0,A1)
REAL SX,SY,SXY,SX2,SY2,BA,CA,R,A0,A1
COMMON SX,SY,SX2,SX3,SX4,SX5,SX6,SXY,SX2Y,SX3Y
DIMENSION A(10,2),X(4),F(10)
SX=0
SY=0
SXY=0
SX2=0
SY2=0
SX3=0
SX4=0
SX5=0
SX6=0
SX2Y=0
SX3Y=0
R=0
BA=0
CA=0
A0=0
A1=0
DO I=1,N
SX=SX+A(I,1)
SY=SY+A(I,2)
SXY=SXY+(A(I,1)*A(I,2))
SX2=SX2+(A(I,1)**2)

```

## Apéndice I

```
SY2=SY2+(A(I,2)**2)
SX3=SX3+(A(I,1)**3)
SX4=SX4+(A(I,1)**4)
SX5=SX5+(A(I,1)**5)
SX6=SX6+(A(I,1)**6)
SX2Y=SX2Y+((A(I,1)**2)*A(I,2))
SX3Y=SX3Y+((A(I,1)**3)*A(I,2))
ENDDO
A1=(N*SXY-SX*SY)/((N*SX2)-SX**2)
A0=(SY-(A1*SX))/N
BA=SQRT((N*SX2)-(SX**2))
CA=SQRT((N*SY2)-(SY**2))
R=((N*SXY-SX*SY)/(BA*CA))**2
END
!*****
SUBROUTINE CAMBIOC(N,B,C,CH00,Q)
REAL CH00,Q,QCH00
REAL, DIMENSION(10):: C,B
Q=1.5+1.5*RAND(0.0)
CH00=0.2+0.3*RAND(0.0)
QCH00=CH00*Q
DO K=1,N
C(K)=CH00-QCH00*B(K)
ENDDO
END
!*****
SUBROUTINE ORDEN(RESU,F,E,P)
REAL,DIMENSION(10000,20):: RESU
REAL,DIMENSION(10):: F,E
DO J=1,10
F(J)=0
E(J)=0
ENDDO
DO I=1,P
IF (RESU(I,1).GT.F(1)) THEN
F(1)=RESU(I,1)
E(1)=I
ENDIF
ENDDO
DO I=1,P
IF (RESU(I,1).GT.F(2).AND.RESU(I,1).LT.F(1)) THEN
F(2)=RESU(I,1)
E(2)=I
ENDIF
ENDDO
DO I=1,P
IF (RESU(I,1).GT.F(3).AND.RESU(I,1).LT.F(2)) THEN
F(3)=RESU(I,1)
E(3)=I
ENDIF
ENDDO
DO I=1,P
IF (RESU(I,1).GT.F(4).AND.RESU(I,1).LT.F(3)) THEN
F(4)=RESU(I,1)
E(4)=I
ENDIF
ENDDO
DO I=1,P
IF (RESU(I,1).GT.F(5).AND.RESU(I,1).LT.F(4)) THEN
F(5)=RESU(I,1)
```

```
E(5)=I
ENDIF
ENDDO
DO I=1,P
IF (RESU(I,1).GT.F(6).AND.RESU(I,1).LT.F(5)) THEN
F(6)=RESU(I,1)
E(6)=I
ENDIF
ENDDO
DO I=1,P
IF (RESU(I,1).GT.F(7).AND.RESU(I,1).LT.F(6)) THEN
F(7)=RESU(I,1)
E(7)=I
ENDIF
ENDDO
DO I=1,P
IF (RESU(I,1).GT.F(8).AND.RESU(I,1).LT.F(7)) THEN
F(8)=RESU(I,1)
E(8)=I
ENDIF
ENDDO
DO I=1,P
IF (RESU(I,1).GT.F(9).AND.RESU(I,1).LT.F(8)) THEN
F(9)=RESU(I,1)
E(9)=I
ENDIF
ENDDO
DO I=1,P
IF (RESU(I,1).GT.F(10).AND.RESU(I,1).LT.F(9)) THEN
F(10)=RESU(I,1)
E(10)=I
ENDIF
ENDDO
END
```



## Apéndice II: Código Utilizado para la Determinación de Figuras de Polos Generalizadas

En este Apéndice se presenta el código utilizado para la determinación de tamaños de dominios, densidad de dislocaciones y factores de contraste para distintas orientaciones, de modo de generar mediante dichos datos figuras de polos generalizadas (FPG, Capítulo 7). El código (Fortran90) es similar al que se presentó en el Apéndice I en cuanto al modo de determinar las características microestructurales, pero la diferencia radica en que el presente código permite calcularlas para todas las orientaciones. El archivo de entrada contiene información sobre los anchos de los picos determinados a partir de los datos de difracción en DESY utilizando el software escrito por C. Randau *et al.* (2011)

Código:

```

program ajuste
integer :: coefRmaxI, coefRmaxJ
real(8), dimension(19,72,5) :: Val
real(8), dimension(19,72) :: 211i,d,Ch00opt,Chkopt,qopt,BETAopt
real(8), dimension(19,72) :: coefR,coefRmax
real(8) :: lambda
real(8) :: theta111,theta200,theta220,theta311,theta222
real(8) :: h111,h200,h220,h311
real(8) :: N,Sx,Sy,Sxx,Syy,Sxy
real(8) :: m,h,R
real(8) :: maxmin
real(8) :: romin,dmin,coefRmin,qoptmin,Ch00optmin,Chkoptmin
real(8) :: f111,f200,f220,f311,b111,b200,b220,b311
real(8) :: Ch00,Chkl,q,BETA,W111,W200,W220,W311
211imensió(LEN=78), 211imensión(2,5) :: prosa
lambda = 0.014267d0
theta111 = 3.9204d0*3.141592/360.0
theta200 = 4.5273d0*3.141592/360.0
theta220 = 6.4004d0*3.141592/360.0
theta311 = 7.5069d0*3.141592/360.0
theta222 = 7.8481d0*3.141592/360.0
h111 = 0.33333d0
h200 = 0.00000d0
h220 = 0.25000d0
h311 = 0.15702d0
h222 = 0.33333d0
open(unit=1,file='A70Pbnati.tpf',status='old')
read(1,'(a)') prosa(1,1)
read(1,'(a)') prosa(2,1)

```

## Apéndice II

```
do i=1,19
read(1,*) Val(i,1 :18,1)
read(1,*) Val(i,19:36,1)
read(1,*) Val(i,37:54,1)
read(1,*) Val(i,55:72,1)
enddo
read(1,*)
read(1,'(a)') prosa(1,2)
read(1,'(a)') prosa(2,2)
do i=1,19
read(1,*) Val(i,1 :18,2)
read(1,*) Val(i,19:36,2)
read(1,*) Val(i,37:54,2)
read(1,*) Val(i,55:72,2)
enddo
read(1,*)
read(1,'(a)') prosa(1,3)
read(1,'(a)') prosa(2,3)
do i=1,19
read(1,*) Val(i,1 :18,3)
read(1,*) Val(i,19:36,3)
read(1,*) Val(i,37:54,3)
read(1,*) Val(i,55:72,3)
enddo
read(1,*)
read(1,'(a)') prosa(1,4)
read(1,'(a)') prosa(2,4)
do i=1,19
read(1,*) Val(i,1 :18,4)
read(1,*) Val(i,19:36,4)
read(1,*) Val(i,37:54,4)
read(1,*) Val(i,55:72,4)
enddo
read(1,*)

read(1,'(a)') prosa(1,5)
read(1,'(a)') prosa(2,5)
do i=1,19
read(1,*) Val(i,1 :18,5)
read(1,*) Val(i,19:36,5)
read(1,*) Val(i,37:54,5)
read(1,*) Val(i,55:72,5)
enddo
close(1)
val = val*0.0001d0*3.141592/180.0
coefRmax = -1.d0
N = 5.d0
Ch00 = 0.2d0
W111 = 0.433d0
W200 = 1.d0
W220 = 0.7071d0
W311 = 0.4523d0
W222 = 0.433d0
```

```

q = 1.5d0
IQ: do
  f111 = 1.0**2 * 0.06472 * Ch00*(1.d0-q*H111) * 3.141592 * 2 * (dsin(theta111)**2) /
lambda**2
  f200 = 1.0**2 * 0.06472 * Ch00*(1.d0-q*H200) * 3.141592 * 2 * (dsin(theta200)**2) /
lambda**2
  f220 = 1.0**2 * 0.06472 * Ch00*(1.d0-q*H220) * 3.141592 * 2 * (dsin(theta220)**2) /
lambda**2
  f311 = 1.0**2 * 0.06472 * Ch00*(1.d0-q*H311) * 3.141592 * 2 * (dsin(theta311)**2) /
lambda**2
  f222 = 1.0**2 * 0.06472 * Ch00*(1.d0-q*H222) * 3.141592 * 2 * (dsin(theta222)**2) /
lambda**2
  do i=1,19
    do j=1,72
      b111 = (val(i,j,1)*dcos(theta111)/lambda)
      b200 = (val(i,j,2)*dcos(theta200)/lambda)
      b220 = (val(i,j,3)*dcos(theta220)/lambda)
      b311 = (val(i,j,4)*dcos(theta311)/lambda)
      b222 = (val(i,j,5)*dcos(theta222)/lambda)
      Sx = f111 + f200 + f220 + f311 + f222
      Sy = b111 + b200 + b220 + b311 + b222
      Sxx = f111**2 + f200**2 + f220**2 + f311**2 + f222**2
      Syy = b111**2 + b200**2 + b220**2 + b311**2 + b222**2
      Sxy = f111*b111 + f200*b200 + f220*b220 + f311*b311 + f222*b222
      m = (N*Sxy - Sx*Sy)/(N*Sxx - Sx*Sx) ! m / coef1
      h = (Sxx*Sy - Sx*Sxy)/(N*Sxx - Sx*Sx) ! h / coef2
      R = (N*Sxy - Sx*Sy)/dsqrt(N*Sxx - Sx*Sx)/dsqrt(N*Syy - Sy*Sy) ! coefR
      if(R > coefRmax(i,j)) then
        if (h > 0) then
          coefRmax(i,j) = R
          ro(i,j) = m
          d(i,j) = h
          qopt(i,j) = q
          Ch00opt(i,j) = 0.3*(q - 1.5)/1.5 + 0.2
        endif
      endif
      R=0
    enddo
  enddo
  q = q + 0.01d0
  if(q > 3.d0) exit
enddo IQ
open(unit=11,file='A70PB_ro.rpf',status='unknown')
open(unit=12,file='A70PB_d.rpf',status='unknown')
open(unit=13,file='A70PB_R.rpf',status='unknown')
open(unit=14,file='A70PB_Ch00.rpf',status='unknown')
open(unit=15,file='A70PB_q.rpf',status='unknown')
! Ro -----
ro = ro*ro
maxmin = maxval(ro)
maxmin = 10**float(int(dlog(maxmin)/dlog(10.d0)+1.d0))
write(11,'(a50," 9999=",e12.4)') prosa(1,1),maxmin
write(11,'(a)') prosa(2,1)

```

## Apéndice II

```
do i=1,19
  write(11,'(3(1x,18(i4)/),1x,18(i4))') int(ro(i,⊖/maxmin*9999)
enddo
! d -----
d = 0.9d0/d
maxmin = maxval(d)
write(*,*) maxmin
maxmin = 10**float(int(dlog(maxmin)/dlog(10.d0)+1.d0))
write(*,*) d(1,1),maxmin
write(12,'(a50," 9999=",e12.4)') prosa(1,1),maxmin
write(12,'(a)') prosa(2,1)
do i=1,19
  write(12,'(3(1x,18(i4)/),1x,18(i4))') int(d(i,⊖/maxmin*9999)
enddo
! R -----
write(13,'(a50," 9999=",e12.4)') prosa(1,1),1.0
write(13,'(a)') prosa(2,1)
do i=1,19
  write(13,'(3(1x,18(i4)/),1x,18(i4))') int(coefRmax(i,⊖*9999)
enddo
! Ch00 -----
!qoptmin = minval(Ch00opt)
maxmin = maxval(Ch00opt)
maxmin = 10**float(int(dlog(maxmin)/dlog(10.d0)+1.d0))
write(14,'(a50," 9999=",e12.4)') prosa(1,1),maxmin
write(14,'(a)') prosa(2,1)
do i=1,19
  write(14,'(3(1x,18(i4)/),1x,18(i4))') int(Ch00opt(i,⊖/maxmin*9999)
enddo
! q -----
where (qopt < 0.d0)
  qopt =0.d0
endwhere
maxmin = maxval(qopt)
maxmin = 10**float(int(dlog(maxmin)/dlog(10.d0)+1.d0))
write(15,'(a50," 9999=",e12.4)') prosa(1,1),maxmin
write(15,'(a)') prosa(2,1)
do i=1,19
  write(15,'(3(1x,18(i4)/),1x,18(i4))') int(qopt(i,⊖/maxmin*9999)
enddo
close(11)
close(12)
close(13)
close(15)
end
```

## Referencias Bibliográficas

- ADAMS, B., WRIGHT, S., KUNZE, K. (1993) Orientation imaging: the emergence of a new microscopy, *Metall. Trans.* **24A**, 819–831.
- AGARWAL B. (1991) *X-ray Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> ed, Springer-Verlag, Berlin.
- AITCHISON, J., BROWN, J. (1969) *The lognormal distribution*, Cambridge University Press.
- ALAM, M., BLACKMAN, M., PASHLEY, D. (1954) High angle Kikuchi patterns, *Proceedings of the Royal Society London A* **221**, 224-242.
- ALLAIN-BONASSO, N., WAGNER, F., BERBENNI, S., FIELD, D. (2012) A study of the heterogeneity of plastic deformation in IF steel by EBSD, *Materials Science and Engineering A* **548**, 56-63.
- ASGARI, S., EL DANAF, E., KALIDINDI, S., DOHERTY, R. (1997) Strain hardening regimes and microstructural evolution during large strain compression of low stacking fault energy FCC alloys that form deformation twins, *Metall. Trans. A* **28**, 1781-1795.
- AZUSHIMA, A., KOPP (2008) A. et.al, Severe plastic deformation (SPD) processes for metals, *CIRP Annals – Manufacturing Technology* **57**, 716-735.
- BALOGH, L., RIBÁRIK, G., UNGÁR, T. (2006) Stacking faults and twin boundaries in fcc crystals determined by x-ray diffraction profile analysis, *J. Appl. Phys.* **100**, 023512.
- BALOGH, L., FIGUEREIDO, R. B., UNGÁR, T., LANGDON, T. (2010) The contributions of grain size, dislocation density and twinning to the strength of a magnesium alloy processed by ECAP, *Mat. Sci. and Eng. A* **528**, 533-538.
- BALZAR, D., AUDEBRAND, N., DAYMOND, M., FITCH, A., HEWAT, A., LANGFORD, J., LE BAIL, A., LOUËR, D., MASSON, O., MCCOWAN, C., POPA, N., STEPHENS, P., TOBY, B. (2004) Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample, *Journal of Applied Crystallography* **37**, 911-924.
- BALZAR, D., POPA, N. (2005) Analyzing microstructure by Rietveld refinement, *The Rigaku Journal* **22** n° 1, 16-25.
- BERTAUT, F. (1949) *C. R. Acad. Sci. Paris* **228**, 492.

## Referencias Bibliográficas

- BEYERLEIN, I. J., TÓTH, L. S. (2009) Texture evolution in equal channel angular extrusion, *Progress in Materials Science* **54**, 427-510.
- BUCHANAN, P., RANDLE, V., FLEWITT, P. (1997) A simple procedure for the assessment of plastic strain in electron back-scatter diffraction patterns, *Scripta Materialia* **37**, n° 10, 1511-1518.
- CABIBBO, M., EVANGELISTA, E., SCALABRONI, C. (2005) EBSD FEG-SEM, TEM and XRD techniques applied to grain study of a commercially pure 1200 aluminum subjected to equal-channel angular-pressing, *Micron* **36**, 401-414.
- CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A., RICCI, F. (1958) Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nuclear Instrument Methods* **3**, 223-228.
- CHAKKINGAL, U., THOMSON, R. (2001) Development of microstructure and texture during high temperature equal channel angular extrusion on aluminum, *J. Mater. Process. Technol.* **117**, 169-177.
- CHEN, Y-J., HJELEN, J., ROVEN, H. (2012) Application of EBSD technique to ultrafine grained and nanostructured materials processed by severe plastic deformation: Sample preparation, parameters optimization and analysis, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **22**, 1801-1809.
- CHINH, N., GUBICZA, J., CZEPPPE, T., LENDVAI, J., XU, C., VALIEV, R., LANGDON, T. (2009) Developing a strategy for the processing of age-hardenable alloys by ECAP at room temperature, *Materials Science and Engineering A* **516**, 248-252.
- CHOWDHURY, S., DAS, S., DE, P. (2005) Cold rolling behavior and textural evolution in AISI 316L austenitic stainless steel, *Acta Materialia* **53**, 3951-3959.
- CULLITY, B. (1956) *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachussets.
- DAVIES, R., RANDLE, V., MARSHALL, G. (1998) Continuous recrystallization-related phenomena in a commercial Al-Fe-Si alloy, *Acta Mater.* **46** n° 17, 6021-6032
- DEHLINGER, U., KOCHENDORFER, A. (1939) Linienvbreiterung von verformten Metallen, *Z. Kristallogr.* **101** 134–148.
- DE KEIJSER, T., LANGFORD, J., MITTEMEIJER, E., VOGELS, A. (1982) Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line

- broadening, *J. Appl. Cryst.* **15**, 308-314.
- DEY, S., CHATTERJEE, P., SEN GUPTA, S. (2003) Dislocation induced line-broadening in cold-worked Pb-Bi binary alloy system in the  $\alpha$ -phase using x-ray powder profile analysis, *Acta Materialia* **51**, 4669-4677.
- DIETER, G. (1988) *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill, Singapur.
- DINGLEY, D., HARPER, C., LONG, S. (1982) Line profiling of Kossel X-ray diffraction lines in a SEM using an energy-dispersive X-ray detector, *Instituto of Physics Conference Series* **61**, 63-66.
- DINGLEY, D., RANDLE, V. (1992) Microtexture determination by electron backscatter diffraction, *Journal of Materials Science* **27**, 4545–4566.
- DINGLEY, D., NOWELL, M. (2004) The use of electron backscatter diffraction for the investigation of nanocrystalline materials and the move towards orientation imaging in the TEM, *Microchim. Acta* **147**, 157.
- DRAGOMIR, I., UNGÁR, T. (2002) Contrast factors of dislocations in the hexagonal crystal system, *J. App. Cryst.* **35**, 556-564.
- EL-DANAF, E., KALDINDI, S., DOHERTY, R. (1999) Influence of grain size and stacking-fault energy on deformation twinning in fcc metals, *Met. Mat. Trans. A* **30**, 1223-1233.
- EL-DANAF, E., KALIDINDI, S., DOHERTY, R. (2001) Influence of deformation path on the strain hardening behavior and microstructure evolution in low SFE FCC metals, *International Journal of Plasticity* **17**, 1245-1265.
- ESTRIN, Y., VINOGRADOV, A. (2013) Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science, *Acta Materialia* **61**, 872-817.
- FERRASSE, S., SEGAL, V., ALFORD, F., KARDOKUS, J., STROTHERS, S. (2008) Scale up and application of equal-channel angular extrusion for the electronics and aerospace industries, *Mat. Sci. and Eng. A* **493**, 130-140.
- FINGER, L. (1989) Modern powder diffraction, in Bish, D.L., Post, J.E. (eds.), *Reviews in Mineralogy* **20**, Mineralogical Society of America, Washington.
- FINGER, L., COX, D., JEPHCOAT, A. (1994) A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence, *J. Appl. Cryst.* **27**, 892-900.

## Referencias Bibliográficas

- FURUKAWA, M., IWAHASHI, Y., HORITA, Z., NEMOTO, M., LANGDON, T. (1998) The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing, *Materials Science and Engineering A257*, 328-332.
- FURUKAWA M, HORITA Z, NEMOTO M, LANGDON T. (2001) Review: Processing of Metals by Equal-channel Angular Pressing, *Journal of Material Science* **36** n° 10, 2835–2843.
- GAZDER, A., CAO, W., DAVIES, C., PERELOMA, E. (2008) An EBSD investigation of interstitial-free steel subjected to equal channel angular pressing, *Materials Science and Engineering A497*, 341-352.
- GIANNUZZI, L., STEVIE, F. (2005) *Introduction to Focused Ion Beams – Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*, Springer, New York.
- GOLDSTEIN, J. (2003) *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- GUBICZA, J., DRAGOMIR, I., RIBÁRIK, G., ZHU, Y., VALIEV, R., UNGÁR, T. (2003) Characterization of microstructure of severely deformed titanium by x-ray diffraction profile analysis, *Materials Science Forum* **414-415**, 229-234.
- GUBICZA, J., NAM, N. H., BALOGH, L., HELLMIG, R. J., STOLYAROV, V. V., ESTRIN, Y., UNGÁR, T. (2004) Microstructure of severely deformed metals determined by X-ray peak profile analysis, *Journal of Alloys and Compounds* **378**, 248-252.
- GUBICZA, J., BALOGH, L., HELLMIG, R. J., ESTRIN, Y., UNGÁR, T. (2005) Dislocation structure and crystallite size in severely deformed copper by X-ray peak profile analysis, *Mat. Sci. and Eng. A* **400-401**, 334-338.
- GUBICZA, J., CHINH, N. Q., KRÁLLICS, GY., SCHILLER, I., UNGÁR, T. (2006) Microstructure of ultrafine-grained fcc metals produced by severe plastic deformation, *Current Applied Physics* **6**, 194-199.
- GUINEBRETIÈRE, R. (2007) *X-Ray Diffraction of Polycrystalline Materials*, ISTE.
- GUINIER, A. (1963) *X-Ray diffraction*, Freeman, San Francisco CA.
- GUTIERREZ-URRUTIA, I., ZAEFFERER, S., RAABE, D. (2010) The effect of grain size and grain orientation on deformation twinning in a Fe–22 wt.% Mn–0.6 wt.% C

- TWIP steel, *Mat. Sci. and Eng. A* **527**, 3552–3560.
- HALL, E. (1951) *Proc. Phys. Soc. London* **643**, 747-753.
- HASTING, J., THOMLINSON, W., COX, D. (1984) “Synchrotron x-ray powder diffraction”, *J. Appl. Cryst.* **17**, 85-95.
- HAZRA, S., GAZDER, A., PERELOMA, E. (2009) Stored energy of a severely deformed interstitial free steel, *Materials Science and Engineering* **A524**, 158-167.
- HE, W., MA, W., PANTLEON, W. (2008) Microstructure of individual grains in cold-rolled aluminum from orientation inhomogeneities resolved by electron backscattering diffraction, *Materials Science and Engineering* **A494**, 21-27.
- HINDS, W. (1982) *Aerosol Technology: Properties, Behaviour and Measurement of Airbone Particles*, Wiley, New York.
- HOUGH, P. (1960) *Method and means for recognizing complex patterns*, Patente N° US 3069465 A.
- HUGHES, D., HANSEN, N., BAMMANN, D. (2003) Geometrically necessary boundaries, incidental dislocation boundaries and geometrically necessary dislocations, *Scripta Materialia* **48**, 147-153.
- HULL, D., BACON, D. (2001) *Introduction to Dislocations*, 4° Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford.
- HUMPHREYS, F., BROUH, I. (1999) High resolution electron backscatter diffraction with a field emission gun scanning electron microscope, *Journal of Microscopy* **195**, 6-9.
- HUMPHREYS, F. (2004) Characterization of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD), *Scripta Materialia* **51**, 771-776.
- IWAHASHI, Y., WANG, J., HORITA, Z., NEMOTO, M., LANGDON, T. (1996) Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials, *Scripta Materialia* **35**, 143.
- IWAHASHI, Y., HORITA, Z., NEMOTO, M., LANGDON, T. (1997) An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing, *Acta Materialia* **45** n° 11, 4733-4741.
- IWAHASHI, Y., HORITA, Z., NEMOTO, M., LANGDON, T.G. (1998) The process of

## Referencias Bibliográficas

grain refinement in equal-channel angular pressing, *Acta Materialia* **46** n° 9, 3317-3331.

JIANG, J., BRITTON, T., WILKINSON, A. (2013) Evolution of dislocation density distributions in copper during tensile deformation, *Acta Materialia* **61**, 7227-7239.

JONES, F. W., SYKES, C. (1938) Atomic rearrangement process in the copper-gold alloy Cu<sub>3</sub>Au II, *Proc. Roy. Soc. A* **166**, 376-390.

JÓNI, B., SCHAFLER, E., ZEHETBAUER, M., TICHY, G., UNGÁR, T. (2013) Correlation between the microstructure studied by X-ray line profile analysis and the strength of high-pressure-torsion processed Nb and Ta, *Acta Materialia* **61**, 632-642.

JORGE-BADIOLA, D., IZA-MENDIA, A., GUTIÉRREZ, I. (2005) Study by EBSD of the development of the substructure in a hot deformed 304 stainless steel, *Mat. Sci. and Eng. A* **394**, 445-454.

KAMAYA, M. (2012) Assessment of local deformation using EBSD: Quantification of local damage at grain boundaries, *Materials Characterization* **66**, 56-67.

KAMIKAWA, N., SAKAI, T., TSUJI, N. (2007) Effect of redundant shear strain on microstructure and texture evolution during accumulative roll bonding of ultralow carbon IF steel, *Acta Materialia* **55**, 5873-5888.

KAMMINGA, J-D., DELHEZ, R. (2000) Calculations of diffraction line profiles from specimens with dislocations. A comparison of analytical models with computer simulations, *J. Appl. Cryst.* **33**, 1122-1127.

KASHYAP, B., TANGRI, K. (1995) On the Hall-Petch relationship and substructural evolution in type 316L stainless steel, *Acta Metall. Mater.* **43** n° 11, 3971-3981.

KOBLISCHKA-VENEVA, A., KOBLISCHKA, M. (2008) Analysis of twin boundaries using the electron backscatter diffraction technique, *Materials Science and Engineering* **B151**, 60-64.

KOCKS, U. F., MECKING, H. (2003) Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case, *Progress in Materials Science* **48**, 171-273.

KOLAH, A., AKBARZADEH, A., BARNETT, M. (2009) Electron back scattered diffraction (EBSD) characterization of warm rolled and accumulative roll bonding (ARB) processed ferrite, *Journal of Materials Processing Technology* **209**, 1436-1444.

- KRIEGER-LASSEN, N. (1998) Automatic high-precision measurements of the location and width of Kikuchi bands in electron backscatter diffraction patterns, *J. Microsc.* **190**, 375–391.
- KRIEGER-LASSEN, N., CONRADSEN, K., JUUL-JENSEN, D. (1992) Image processing procedures for analysis of electron diffraction patterns, *Scanning Microsc.* **6**, 115–121.
- KRIVOGLAZ, M., RYABOSHAPKA, K. (1963) Theory of scattering of X-rays and thermal neutrons by real crystals, *Fizika Metall.* **15** n° 1, 18-31.
- KRIVOGLAZ, M. (1969) *Theory of x-ray and thermal neutron scattering by real crystals*, Plenum Press, New York.
- LANGFORD, J., WILSON, A. (1978) Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *J. Appl. Cryst.* **11**, 102-113.
- LANGFORD, J., LOUËR, D., SCARDI, P. (2000) Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder pattern fitting, *J. Appl. Cryst.* **33**, 964-974.
- LAUE, M. (1913) Eine quantitative Prüfung der theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, *Annalen der Physik* **41**, 989-1002.
- LI, J. (1960) Some elastic properties of an edge dislocation wall, *Acta Metallurgica* **8** n° 8, 563-574.
- LI, J. (1963) *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, Interscience Publishers – John Wiley & Sons, New York.
- LI, S., BEYERLEIN, I., ALEXANDER, D., VOGEL, S. (2005) Texture evolution during equal channel angular extrusion: Effect of initial texture from experiment and simulation, *Scripta Materialia* **52**, 1099-1104.
- LI, L., UNGÁR, T., WANG, Y., MORRIS, J., TICHY, G., LENDVAI, J., YANG, Y., REN, Y., CHOO, H., LIAW, P. (2009) Microstructure evolution during cold rolling in a nanocrystalline Ni-Fe alloy determined by synchrotron x-ray diffraction, *Acta Materialia* **57**, 4988-5000.
- LI, N., WANG, J., MISRA, A., ZHANG, X., HUANG, J., HIRTH, J. (2011) Twinning dislocation multiplication at a coherent twin boundary, *Acta Materialia* **59**, 5989–5996.

## Referencias Bibliográficas

- LIN, L. (2010) *Fundaments on Synchrotron Radiation*, 2º Escuela de Materiales Nanostructurados, Caracterización mediante Técnicas de Luz Sincrotrón, La Plata, Argentina.
- LIU, G., TAO, N., LU, K. (2010) 316L austenite stainless steels strengthened by means of nano-scale twins, *J. of Mat. Sci. and Tech.* **26** n°4, 289-292.
- MASUMURA, R., HAZZLEDINE, P., PANDE, C. (1998) Yield stress of fine grained materials, *Acta Mater.* **46**, 4527-4534.
- MCCABE, R., CARPENTER, J., MARA, N., BEYERLEIN, I. (2013) Statistics of Deformation Twinning in Cu/Nb Nanolamellar Composites Measured Using Electron Backscatter Difraction (EBSD), *Microscopy and Microanalysis* **19**, S2 Proceedings of Microscopy and Microanalysis 2013, 748-749.
- MITTEMEIJER, E., WELZEL, U. (2008) The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain, *Z. Kristallogr.* **223**, 552-560.
- MORIKAWA, T., HIGASHIDA, K. (2010) Deformation microstructure and texture in a cold rolled austenitic stainless steel with low stacking-fault energy, *Materials Transactions* **51** n° 4, 620-624.
- MUGHRABI, H., UNGÁR, T., KIENLE, W., WILKENS, M. (1986) Long-range internal stresses and asymmetric X-ray line-broadening in tensile-deformed [001]-orientated copper single crystals, *Philosophical Magazine A* **53** n° 6, 793-813.
- NISHIKAWA, S., KIKUCHI, S. (1928) The diffraction of cathode rays by calcite, *Proc. Imperial Acad. (Japón)* **4**, 475–477.
- PANDE, C., COOPER, K. (2009) Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials, *Proc. Mater. Science* **54**, 689-706.
- PERLOVICH, YU., ISAENKOVA, M., FESENKO, V., BUNGE, H. (2005) Development of nonuniform substructure and microstrain distribution by texture formation in metal materials, *Materials Science Forum* **495-497**, 77-86.
- PERLOVICH, YU., ISAENKOVA, M., FESENKO, V. (2009) Three laws of substructure anisotropy of textured metal materials, revealed by x-ray method of generalized pole figures, *Materials Processing and Textures, Ceramic Transactions* **201**, 189-196.
- PETCH, N. (1953) The cleavage strength of polycrystals, *Iron Steel Inst. London* **174**,

25-28.

PRIOR, D. J., BOYE, A. P., BRENKER, F. *et al.* (1999) The application of electron backscatter diffraction and orientation contrast imaging in the SEM to textural problems in rocks, *American Mineralogist* **84**, 1741-1759.

RANDAU, C., GARBE, U., BROKMEIER, H-G. (2011) *StressTextureCalculator*: a software tool to extract texture, strain and microstructure information from area-detector measurements, *J. Appl. Cryst.* **44**, 641-646.

RANDLE, V. (1995) Crystallographic characterization of planes in the scanning electron microscope, *Materials Characterization* **34**, 29-34.

RANDLE, V. (1999) Mechanism of twinning-induced grain boundary engineering in low stacking-fault energy materials, *Acta Mater.* **47** n°15, 4187-4196.

RANDLE, V., DAVIES, H., CROSS, I. (2001) Grain boundary misorientation distributions, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5**, 3-8.

RANDLE, V. (2009) Electron backscatter diffraction: Strategies for reliable data acquisition and processing, *Materials Characterization* **60**, 913-922.

RAVI KUMAR, B., GHOSH, M. (2007) Surface and mid-plane texture evolution in austenite phase of cold rolled austenitic stainless steels, *Materials Science and Engineering* **A457**, 236-245.

REBHI, A., MAKHLOUF, T., NJAH, N. (2009) X-ray diffraction analysis of 99.1% recycled aluminum subjected to equal channel angular extrusion, *Physics Procedia* **2**, 1263-1270.

RIBÁRIK, G., UNGÁR, T., GUBICZA, J. (2001) MWP-fit: a program for multiple whole-profile fitting of diffraction peak profiles by *ab initio* theoretical functions, *J. Appl. Cryst.* **34**, 669-676.

RIBÁRIK, G. (2008) *Modeling of diffraction patterns based on microstructural properties*, PhD Thesis.

RIETVELD, H. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65-71.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. (1998) FULLPROF, Saclay (Francia), Laboratoire Leon Brillouin.

## Referencias Bibliográficas

- ROISNEL, T., RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (2001) WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, *Materials Science Forum, Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7)* **378-381**, 118-123.
- ROLLET, A. (1988) *Strain hardening at large strains in aluminum alloys*, PhD Thesis.
- ROSIWAL, A. (1898) Über geometrische Gesteinsanalysen, *Verh. der K. K. Geol. Reichanstalt*, Viena, 143-175.
- RUSS, J. (1984) *Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis*, Butterworths, London,.
- SAEED-AKbari, A., MOSECKER, L., SCHWEDT, A., BLECK, W. (2012) Characterization and prediction of flow behavior in high-manganese twin induced plasticity steels: part I Mechanism and work-hardening behavior, *Metal. Mat. Trans. A* **43A**, 1688-1704.
- SÁEZ-MADERUELO, A., CASTRO, L., DE DIEGO, G. (2011) Plastic strain characterization in austenitic stainless steels and nickel alloys by electron backscatter diffraction, *Journal of Nuclear Materials* **416**, 75-79.
- SAITO, Y., UTSONOMIYA, H., TSUJI, N., SAKAI, T. (1999) Novel ultra high straining process for bulk materials – development of the accumulative roll-bonding (ARB) process, *Acta Mater.* **47** n° 2, 579-583.
- SALIMYANFARD, F., TOROGHINEJAD, M. R., ASHRAFIZADEH, F., JAFARI, M. (2011) EBSD analysis of nano-structured copper processed by ECAP, *Mat. Sci. and Eng. A* **528**, 5348-5355.
- SAN, X-Y., LIANG, X-G., CHENG, L-P., SHEN, L., ZHU, X-K. (2012) Effect of stacking fault energy on mechanical properties of ultrafine-grain Cu and Cu-Al alloy processed by cold rolling, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **22**, 819-824.
- SCHERIAU, S., ZHANG, Z., KLEBER, S., PIPPAN, R. (2011) Deformation mechanisms of a modified 316L austenitic steel subjected to high pressure torsion, *Materials Science and Engineering A* **528**, 2776–2786.
- SCHERRER, P. (1918) *Göttinger Nachrichten Gesell.* **2**, 98.
- SCHWARTZ, A. J., KUMAR, M., ADAMS, B. L. (2000) *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science (2º Edition)*, Klawer Academic-Plenum Publishers.

- SCHWARZER, R. (1997) Automated crystal lattice orientation mapping using computer controlled SEM, *Micron* **28**, 249-265.
- SCHWINGER, J. (1949) "On the classical radiation of accelerated electrons", *Phys. Rev.* **75** n° 12, 1912-1925.
- SEGAL, V. (1977) Patente de la USRR N° 575892.
- SEGAL, V. (1995) Materials processing by simple shear, *Materials Science and Engineering* **A197**, 157-164.
- SNYDER, R., BUNGE, H., FIALA, J. (1999) *Microstructure Analysis from Diffraction*, International Union of Crystallography.
- STEINMETZ, D.R., JÄPEL, T., WIETBROCK, W., EINSENLOHR, P., GUTIERREZ-URRUTIA, I., SAEED-AKBARI, A., HICKEL, T., ROTERS, R., RAABE, D. (2013) Revealing the strain-hardening behavior or twinning-induced plasticity: Theory, simulations, experiments, *Acta Materialia* **61**, 494-510.
- STOKES, A., WILSON, J. (1942) A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines, *Math. Proc. Of Cambridge Phil. Soc.* **38**, 313-322.
- TARASIU, J., GERBER, PH., BACROIX, B. (2002) Estimation of recrystallized volume fraction from EBSD data, *Acta Materialia* **50**, 1467-1477.
- THOMPSON, P., COX, D., HASTINGS, J. (1987) Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron x-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *J. Appl. Cryst.* **20**, 79-83.
- TSUJI, N., ITO, Y., SAITO, Y., MINAMINO, Y. (2002) Strength and ductility of ultrafine grained aluminum and iron produced by ARB and annealing, *Scripta Materialia* **47**, 893–899.
- UEJI, R., TSUCHIDA, N., TERADA, D., TSUJI, N., TANAKA, Y., TAKEMURA, A., KUNISHIGE, K. (2008) Tensile properties and twinning behavior of high manganese austenitic steel with fine-grained structure, *Scripta Materialia* **59**, 963–966.
- UENO, H., KAKIHATA, K., KANEKO, Y., HASHIMOTO, S., VINOGRADOV, A. (2011) Nanostructurization assisted by twinning during equal channel angular pressing of metastable 316L stainless steel, *J. Mat. Sci.* **46**, 4276-4283.
- UNGÁR, T., MUGHRABI, H., ROENNPAGEL, D., WILKENS, M. (1984) X-ray line-broadening study of the dislocation cell structure in deformed [001]-orientated copper

## Referencias Bibliográficas

- single crystals, *Acta Metallurgica* **32**, 333-342.
- UNGÁR, T., BORBÉLY, A. (1996) The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis, *Appl. Phys. Lett.* **69** n° 21, 3173-3175.
- UNGÁR, T., DRAGOMIR, I., RÉVÉSZ, Á., BORBÉLY, A. (1999) The contrast factor of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice, *J. Appl. Cryst.* **32**, 992-1002.
- UNGÁR, T., TICHY, G. (1999) The effect of dislocation contrast on X-ray line profiles in untextured polycrystals, *Phys. Stat. Sol. A* **171**, 425-434.
- UNGÁR, T., ALEXANDROV, I., ZEHETBAUER, M. (2000) Ultrafine-grained microstructures evolving during severe plastic deformation, *JOM* **52** n° 4, 34-36.
- UNGÁR, T., GUBICZA, J., HÁNÁK, P., ALEXANDROV, I. (2001) Densities and character of dislocations and size-distribution of subgrains in deformed metals by X-ray diffraction profile analysis, *Mat. Sci. and Eng. A* **319-321**, 274-278.
- UNGÁR, T., GUBICZA, J., RIBÁRIK, G., BORBÉLY, A. (2001a) Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals, *J. Appl. Cryst.* **34**, 298-310.
- UNGÁR, T., BALOGH, L., ZHU, Y., HORITA, Z., XU, C., LANGDON, T. (2007) Using x-ray microdiffraction to determine grain sizes at selected positions in disks processed by high-pressure torsion, *Materials Science and Engineering A* **444**, 153-156.
- VAN BERKUM, J., DELHEZ, R., DE KEIJSER, TH., MITTEMEIJER, E. (1996) Diffraction-line broadening due to strain fields in materials; fundamental aspects and methods of analysis, *Acta Crystallographica* **A52**, 730-747.
- VENABLES, J., HARLAND, C. (1973) Electron backscattering patterns – a new technique for obtaining crystallographic information in the scanning electron microscope, *Philosophical Magazine* **27** n° 5, 1193-1200.
- WARREN, B., AVERBACH, B. (1950) The effect of cold work distortion on x-ray patterns, *J. Appl. Phys.* **21**, 595-599.
- WARREN, B., AVERBACH, B. (1952) The separation of cold work distortion and

- particle size broadening in x-ray patterns, *J. Appl. Phys.* **23**, 497.
- WARREN, B. E. (1959) X-ray studies of deformed metals, *Progress in Metal Physics* **8**, 147-202.
- WARREN, B. E. (1969) *X-Ray diffraction*, Addison Wesley.
- WEI, H., WEI, Y. (2012) Interaction between a screw dislocation and stacking faults in FCC metals. *Materials Science and Engineering A* **541**, 38– 44.
- WILKENS, M. (1969) *Conference Proceedings Fundamental Aspects of Dislocation Theory*, National Bureau of Standards, 1191-1221, Washington.
- WILKENS, M. (1970) The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened x-ray diffraction profiles, *Phys. Stat. Sol. A* **2**, 359-370.
- WILKENS, M. (1976) Broadening of x-ray diffraction lines of crystals containing dislocation distributions, *Kristall und Technik* **11**, 1159-1169.
- WILKINSON, A., HIRSCH, P. (1997) Electron diffraction based techniques in scanning electron microscopy of bulk materials, *Micron* **28**, n°4, 279-308.
- WILKINSON, A. (2001) A new method for determining small misorientations from electron backscatter diffraction patterns, *Scripta Mater.* **44**, 2379-2385.
- WILLIAMS, D., CARTER, C. (2009) *Transmission electron microscopy. A textbook for materials science*, Springer.
- WILLIAMSON, G. K., HALL, W. H. (1953) X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram, *Acta Metallurgica* **1**, 22-31.
- WILSON, A. (1962) *X-Ray optics*, Methuen, Londres.
- WOLFRAM, S., *Mathematica*, <http://www.wolfram.com/>
- WRIGHT, S. (1993) Review of automated orientation imaging microscopy (OIM), *J. Comput. Ass. Microsc.* **5**, 207–221.
- WRIGHT, S., NOWELL, M., FIELD, D. (2011) A review of strain analysis using electron backscatter diffraction, *Microscopy and Microanalysis* **17**, 316-329.
- YAN, F., LIU, G. Z., TAO, N. R., LU, K. (2012) Strength and ductility of 316L austenite

## Referencias Bibliográficas

stainless steel strengthened by nano-scale twin bundles, *Acta Materialia* **60**, 1059-1071.

YODA, R., YOKOMAKU, T., TSUJI, N. (2010) Plastic deformation and creep damage evaluations of type 316 austenitic stainless steels by EBSD, *Materials Characterization* **61**, 913-922.

YODA, R., SHIBATA, K., MORIMITSU, T., TERADA, D., TSUJI, N. (2011) Formability of ultrafine-grained interstitial-free steel fabricated by accumulative roll-bonding and subsequent annealing, *Scripta Materialia* **65**, 175-178.

ZHAN, M-Y., ZHANG, W-W., ZHANG, D-T. (2011) Production of Mg-Al-Zn magnesium alloy sheets with ultrafine-grain microstructure by accumulative roll bonding, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **21**, 991-997.

ZHANG, Y., TAO, N. R., LU, K. (2011) Effects of stacking fault energy, strain rate and temperature on microstructure and strength of nanostructured Cu-Al alloys subjected to plastic deformation, *Acta Materialia* **59**, 6048-6058.

ZHU, Y., WU, X., LIAO, X., NARAYAN, J., KECSKE'S, L., MATHAUDHU, S. (2011) Dislocation-twin interactions in nanocrystalline fcc metals. *Acta Materialia* **59**, 812-821.

## Publicaciones

### Artículos Publicados

“Assessing the power of electron back scattering diffraction characterization of deformed F138 steel from the view point of crystal diffraction”, R. E. Bolmaro, M. C. Avalos, N. S. De Vincentis, A. M. Kliauga, H-G. Brokmeier, *Pract. Metallogr. (Former Zeitschrift fur metallography.)* **51** (2014) 9 629. (doi: 10.3139/147.110305). ISSN: 0032-678X.

“Anisotropic and heterogeneous development of microstructures. Combining laboratory/synchrotron X-rays and EBSD on a few SPD metallic systems”, R. E. Bolmaro, N. S. De Vincentis, E. Benatti, A. M. Kliauga, M. C. Avalos, N. Schell, H-G. Brokmeier, *IOP Mat. Sci. Eng.* **63** (2014) 012148. (doi:10.1088/1757-899X/63/1/012148). ISSN: 1757-899X.

“Deformation analysis on F138 austenitic stainless steel: ECAE and rolling”, N. S. De Vincentis, M. C. Avalos, A. M. Kliauga, V. L. Sordi, N. Schell, H-G. Brokmeier, R. E. Bolmaro, *IOP Mat. Sci. Eng.* **63** (2014) 012057 (doi:10.1088/1757-899X/63/1/012057). ISSN: 1757-899X.

“Relationship between dislocation density and hydrogen trapping in a cold worked Api 5l X60 steel”, P. Castaño Rivera, N. S. De Vincentis, R. E. Bolmaro, P. Bruzzoni, *Procedia Materials Science (Aceptado)* ISSN: 2211-8128.

“Cryptic diagenetic changes in quaternary aragonitic shells: a textural, crystallographic, and trace-element study on Amiantis Purpurata (Bivalvia) From Patagonia, Argentina”, M. S. Bayer, F. Colombo, N. S. De Vincentis, G. A. Duarte, R. E. Bolmaro, S. Gordillo, *Palaios* **28** (2013) 438-452. DOI: 10.2110/palo.2012.p12-111r.

### Artículo en Preparación

“Evaluation of microstructure anisotropy on room and medium temperature ECAP deformed F138 steel”, N. S. De Vincentis, A. Kliauga, M. Ferrante, M. Avalos, H-G. Brokmeier, R. Bolmaro. Enviado a *Materials Characterization*.

## Presentaciones a Congresos

### Internacionales

“Análisis microestructural de materiales procesados por deformación plástica severa”, N. S. De Vincentis, M. C. Avalos, A. M. Kliauga, M. Ferrante, H-G. Brokmeier, R. E. Bolmaro, *14º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET-IBEROMAT*, Santa Fe, Argentina, 21 al 24 de octubre de 2014. (Resumen Extendido) (Poster)

“Estudio por luz sincrotrón de la nanoestructura de materiales obtenidos por deformación plástica severa”, R. E. Bolmaro, V. Sordi, A. M. Kliauga, N. S. De Vincentis, E. Benatti, M. C. Avalos, F. Cruz Gandarilla, H-G. Brokmeier, *II Congreso Interdisciplinario de Nanotecnología y Biomateriales*, Montevideo, Uruguay, 16 y 17 de octubre de 2013. (Resumen)

## Publicaciones y Presentaciones a Congresos

"Materiales nanoestructurados obtenidos por procesamiento mecánico a deformaciones severas", R. E. Bolmaro, N. S. De Vincentis, A. M. Kliauga, A. M. Salcedo-Garrido, H. Mendoza León, F. Cruz Gendarilla, M. C. Avalos, V. Sordi, H-G. Brokmeier, *II Congreso Interdisciplinario de Nanotecnología y Biomateriales*, Montevideo, Uruguay, 16 y 17 de octubre de 2013. (Resumen)

"Estudio de materiales deformados por Accumulative Roll- Bonding (ARB) a través de Figuras de Polos Generalizadas", N.S. De Vincentis, E. Benatti, A.M. Salcedo Garrido, H. Mendoza León, F. Cruz Gendarilla, H-G. Brokmeier, M.C. Avalos, R.E. Bolmaro, *I Reunión Latinoamericana de Cristalografía - IX Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía*, Córdoba, Argentina, 29 de octubre al 01 de noviembre de 2013 (Resumen) (Presentación Oral)

"Estudio de la nanoestructura desarrollada en aluminio por deformación plástica severa", R. E. Bolmaro, V. Sordi, A. M. Kliauga, N. S. De Vincentis, E. Benatti, M. C. Avalos, F. Cruz Gendarilla, H-G. Brokmeier, *I Reunión Latinoamericana de Cristalografía - IX Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía*, Córdoba, Argentina, 29 de octubre al 01 de noviembre de 2013 (Resumen).

"Determinación de figuras de polos generalizadas en materiales deformados por accumulative roll-bonding (ARB)", N. S. De Vincentis, A. M. Salcedo Garrido, H. Mendoza León, F. Cruz Gendarilla, H-G. Brokmeier, M. C. Avalos, R. Bolmaro, *13º Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET*, Puerto Iguazú, Argentina, 20 al 23 de agosto de 2013. (Resumen) (Presentación Oral)

"IF-steel processed by accumulative roll bonding characterized by generalized pole figures", A. M. Salcedo Garrido, F. Cruz Gendarilla, R. Bolmaro, N. S. De Vincentis, H. F. Mendoza León, H. J. Dorantes Rosales, M. C. Avalos, *XXII International Materials Research Congress*, Cancún, México, 11 al 15 de agosto de 2013. (Resumen)

"Deformation analysis on F138 austenitic stainless steel using diffraction peak broadening analysis and EBSD", N. S. De Vincentis, M. C. Avalos, A. Kliauga, M. Ferrante, R. Bolmaro, *20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat*, Joinville, Brasil, 04 al 08 de noviembre de 2012. (Trabajo Completo) (Poster). Trabajo 317-155, p. 9141.

"Evaluation of microstructural features on heavily deformed metals by X-ray peak broadening on different brilliance apparatuses", R. E. Bolmaro, N. De Vincentis, P. Suzuki, H.-G. Brokmeier, *20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat*, Joinville, Brasil, 04 al 08 de noviembre de 2012. (Resumen). Trabajo 302-323, p. 6655.

"Estudio de la microestructura de deformación de acero F138 por medio de EBSD", N. S. De Vincentis, M. C. Avalos, A. Kliauga, M. Ferrante, R. E. Bolmaro, *11º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET*, Rosario, Argentina, 18 al 21 de octubre de 2011. (Resumen Extendido) (Poster)

"Determinación experimental del tensor de densidad de dislocaciones a partir de la inhomogeneidad orientacional", A. Roatta, A. Fourty, N. De Vincentis, M. Avalos, R.E. Bolmaro, J.W. Signorelli, *11º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET*, Rosario, Argentina, 18 al 21 de octubre de 2011. (Resumen Extendido)

"A crystallographic and textural perspective of aging and diagenetic degradation of mechanical properties on hard malacological paleo-tissues", R. E. Bolmaro, S. Gordillo, M.

S. Bayer, N. S. De Vincentis, G. A. Duarte, *140<sup>th</sup> TMS Annual Meeting & Exhibition*, San Diego, California, USA, 27 de febrero al 03 de marzo de 2011. (Resumen)

"Microestructura de materiales deformados por medio de técnicas de difracción de rayos X", N. S. De Vincentis, *XVIII Jornadas de Jóvenes Investigadores AUGM*, Santa Fe, Santa Fe, Argentina, 19 al 21 de octubre de 2010 (Trabajo Completo) (Presentación Oral) Trabajo 02.CIM.09, CD, ISBN 978-987-657-504-1.

"X ray peak broadening and EBSD local misorientation characterization of deformed martensitic steels", N. S. De Vincentis, M. C. Avalos, A.D. Rollett and R. E. Bolmaro, *17<sup>th</sup> International Microscopy Congress IMC17*, Rio de Janeiro, Brasil, 19 al 24 de septiembre de 2010. (Resumen Extendido) (Poster)

"Mechanical properties of hard tissue malacological materials. Measuring failure energy by microindentation and milling", G. A. Duarte, N. S. De Vincentis, G. Charca Ramos, R. E. Bolmaro, *8º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM–CONAMET*, Santiago de Chile, Chile, 28 al 31 de octubre de 2008 (Resumen).

"Mechanical properties of hard tissue malacological materials. Measuring failure energy by microindentation and milling", G. A. Duarte, N. S. De Vincentis, G. Charca Ramos, R. E. Bolmaro, *18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat*, Porto de Galinhas, Brasil, 24 al 28 de noviembre de 2008 (Artículo completo) Trabajo 302-057, p. 93.

## Nacionales

"Estudio de la microestructura desarrollada en un acero IF por deformación plástica severa", N. S. De Vincentis, M. C. Avalos, A. M. Salcedo Garrido, F. Cruz Gendarilla, R. E. Bolmaro, *X Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía*, 28 al 31 de octubre de 2014. (Resumen) (Poster)

"Microestructura generada por deformación plástica severa a distintas temperaturas", N. S. De Vincentis, M. C. Avalos, A. M. Kliauga, M. Ferrante, H-G. Brokmeier, R. E. Bolmaro, *III Taller de la Asociación Argentina de Cristalografía*, Mar del Plata, Argentina, 27 de octubre de 2014. (Resumen) (Presentación Oral)

"Estudio de microestructura generada por deformación plástica severa en acero F138 a través de EBSD", N. S. De Vincentis, M. C. Avalos, A. Kliauga, M. Ferrante, R. Bolmaro, *3º Congreso Argentino de Microscopía SAMIC*, Mendoza, Argentina, 26 al 28 de marzo de 2014. (Resumen Extendido) (Poster)

"Estudio de la microestructura de materiales deformados mediante difractometría de rayos X de alta energía", N. S. De Vincentis, H-G. Brokmeier, R. Bolmaro, *VIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía AACr*, Santa Fe, Argentina, 31 de octubre al 02 de noviembre de 2012 (Resumen) (Poster)

"Evaluación de densidad de dislocaciones en metales FCC laminados a partir de rayos X y EBSD", A. Roatta, A. L. Fourty, N. S. De Vincentis, R. E. Bolmaro, *VIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía AACr*, Santa Fe, Argentina, 31 de octubre al 02 de noviembre de 2012 (Resumen).

"Análisis de imágenes de microscopía orientacional (EBSD)", N. S. De Vincentis, M. C. Avalos, R. E. Bolmaro, *2º Congreso Argentino de Microscopía SAMIC*, Buenos

## Publicaciones y Presentaciones a Congresos

Aires, Argentina, 18 al 20 de abril de 2012. (Resumen Extendido).

"Microscopía de orientación de martensitas en aceros de bajo carbono", M. C. Avalos, N. S. De Vincentis, R. E. Bolmaro, *2º Congreso Argentino de Microscopía SAMIC*, Buenos Aires, Argentina, 18 al 20 de abril de 2012. (Resumen Extendido).

"Estudio de la microestructura de aceros inoxidables ciclados a través del análisis del espectro de difracción de rayos X", N. S. De Vincentis, M. C. Avalos, R. E. Bolmaro, *VI Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía AACr*, Buenos Aires, Argentina, 13 al 15 de octubre de 2010. (Resumen) (Poster).