

# TESIS DOCTORADO EN FÍSICA

## **Desarrollo de Texturas: Integración de la Microestructura mediante Experimentos y Simulaciones**

**Mg. Emanuel Alejandro Benatti**  
**Doctorando**

**Dr. Raúl Eduardo Bolmaro**  
**Director**

8 de Abril de 2017

Física y Micromecánica de materiales heterogéneos  
Instituto de Física Rosario

Facultad de Cs. Exactas, Ingeniería y Agrimensura  
Universidad Nacional de Rosario  
Argentina

A mi familia  
A mis amigos  
y a todos los que se lo merecen  
por merecerlo.

# Índice de contenidos

Índice de contenidos	ii
Índice de figuras	iv
Índice de símbolos	v
Resumen	vi
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación . . . . .	1
1.2. Cristalografía de Rayos X . . . . .	3
1.2.1. Estudios de ancho de pico . . . . .	4
1.3. Difracción de electrones retro difundidos . . . . .	6
1.4. Textura cristalográfica . . . . .	6
1.4.1. FDO y FDO generalizada . . . . .	6
1.5. Revisión bibliográfica y estado del arte . . . . .	6
1.6. Organización de la tesis . . . . .	6
<b>2. Materiales y métodos</b>	<b>7</b>
2.1. Experimentos de difracción de rayos X . . . . .	7
2.2. Postprocesamiento de los datos . . . . .	7
2.3. Método de CMWP y Langford . . . . .	7
2.4. Mediciones de EBSD . . . . .	7
<b>3. Estudio sobre el acero libre de intersticiales</b>	<b>8</b>
3.1. Estudio de la microestructura por el método CMWP . . . . .	8
3.2. Estudio de la microestructura por el método de Langford y figuras de polos generalizadas . . . . .	8
3.3. Estudio de la microestructura por EBSD . . . . .	8
3.4. Discusión de resultados . . . . .	8
3.5. Conclusiones . . . . .	8
<b>4. Estudio sobre el acero F138</b>	<b>9</b>
4.1. Estudio de la microestructura por el método CMWP - Revisión . . . . .	9
4.2. Estudio de la microestructura por el método de Langford y figuras de polos generalizadas . . . . .	9
4.3. Estudio de la microestructura por EBSD - Revisión . . . . .	9
4.4. Discusión de resultados . . . . .	9
4.5. Conclusiones . . . . .	9

---

<b>5. Estudio sobre el Aluminio 1050</b>	<b>10</b>
5.1. Estudio de la microestructura por el método CMWP . . . . .	10
5.2. Estudio de la microestructura por el método de Langford y figuras de polos generalizadas . . . . .	10
5.3. Estudio de la microestructura por EBSD - Revisión . . . . .	10
5.4. Discusión de resultados . . . . .	10
5.5. Conclusiones . . . . .	10
<b>6. Conclusiones</b>	<b>11</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>12</b>

# Índice de figuras

1.1.	Las 14 Redes de Bravais posibles para un material tridimensional. . . .	2
1.2.	Las tres redes de Bravais que se observan en los materiales metálicos. .	2
1.3.	Ejemplo de la influencia de la textura en la respuesta mecánica que se puede observar en un material metálico, aluminio en este caso. La figura (a) muestra un ejemplo típico de "orejeado", producto de una anisotropía producida por la textura. El material de la figura (b) tiene una textura que resulta en una respuesta más isotrópica del material ante el embutido, eliminando así el orejeado. . . . .	3
1.4.	Ley de Bragg . . . . .	3

# Índice de símbolos

Unidades más comunes, símbolos, abreviaturas y siglas utilizadas. Se incluye la página con una descripción más detallada cuando sea pertinente.

$\langle e^2 \rangle$	Deformación cuadrática media de la red cristalina
$A_n$	n-ésimo coeficiente de Fourier
$H$ o $FWHM$	Ancho de pico a media altura. También abreviado como FWHM por sus siglas en inglés (Full Width at Half Maximum).
$L$	Longitud característica de la cristalita.
$\lambda$	Longitud de onda
$\theta_B$	Ángulo de Bragg
$d_{hkl}$	Distancia interplanar para la familia de planos $hkl$
$l$	Orden de reflexión
XRD	Difracción de Rayos X

# Resumen

**Palabras clave:** palabras, clave, español

# Capítulo 1

## Introducción

*“La destrucción es obra de una tarde. La creación es obra de una vida.”*

— Kamahl, acólito druida

### 1.1. Motivación

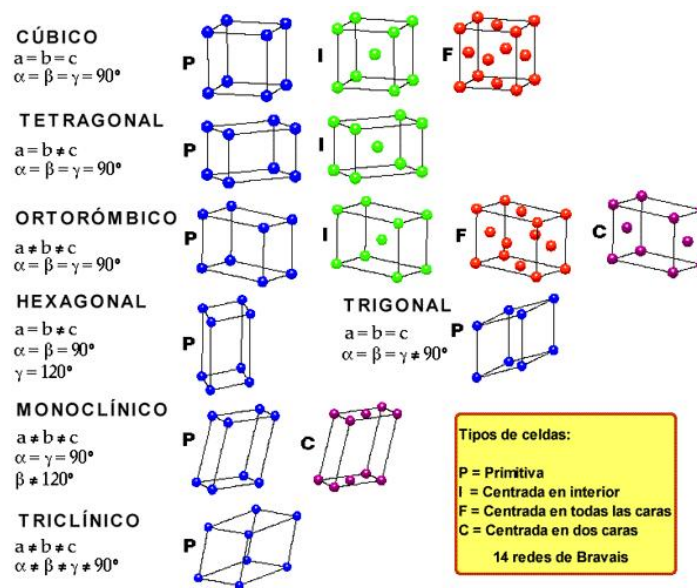
Dentro de la multitud de materiales existentes, los sólidos cristalinos son aquellos que tienen más impacto en el desarrollo de nuestra vida cotidiana. Los sólidos cristalinos son materiales que están constituidos por cristales, que son arreglos periódicos de átomos. Dado que en el transcurso de este trabajo sólo se hablará de sólidos cristalinos, cuando se hable de sólido, material o muestra, siempre se sobreentenderá que se está hablando de un sólido cristalino.

La unidad básica de un cristal es la denominada celda unidad, que se repite en las tres dimensiones del espacio, dándole al cristal una simetría de traslación. Utilizando los métodos de la teoría de grupos, se puede demostrar que existen sólo 14 formas de llenar el espacio con arreglos periódicos de átomos (Fig. 1.1), es decir, existen 14 tipos diferentes de celdas unitarias, que se denominan redes de Bravais[1].

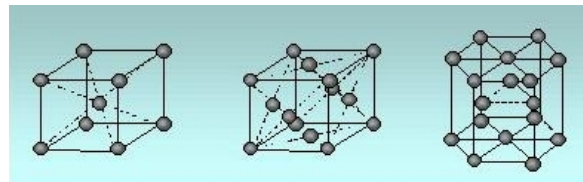
Sin embargo, a pesar de la variedad de posibles arreglos atómicos disponibles, se observa que en la naturaleza los metales tienden a formar sólo tres de esas estructuras, mostradas en la Fig. 1.2 y que se denominan Cúbica Centrada en las Caras (FCC), Cúbica Centrada en el Cuerpo (BCC) y Hexagonal Compacta (HCP). Las siglas que se usarán para caracterizar a cada una de estas celdas están basadas en la nomenclatura inglesa, *Face Centered Cubic*, *Body Centered Cubic* y *Hexagonal Close Packed*. En este trabajo se trabajará con materiales metálicos que tienen alguna de estas tres simetrías, y se pondrá especial foco en los materiales FCC y BCC.

Según el principio de Neumann[2], las propiedades básicas de un sólido cristalino están determinadas en primer lugar por la de la celda unidad, y serán en general anisotrópicas, es decir dependerán de la orientación de dicha celda respecto a un cierto sistema de referencia. En un dado sólido, puede ocurrir que todos sus cristales tienen la misma orientación, en cuyo caso se dice que ese material es un monocristal. Si por el contrario, el sólido está constituido por cristales orientados en cualquier dirección, y todas las orientaciones se encuentran igualmente representadas, se dice entonces que el material es un policristal. En el caso más general se tendrá una situación intermedia





**Figura 1.1:** Las 14 Redes de Bravais posibles para un material tridimensional.



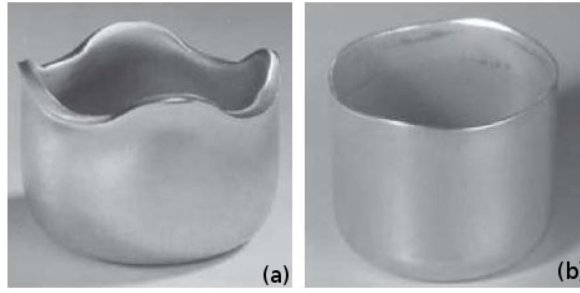
**Figura 1.2:** Las tres redes de Bravais que se observan en los materiales metálicos.

entre un monocristal y un policristal, es decir, los cristales tendrán una o más orientaciones preferenciales y habrá una cierta distribución alrededor de dichas orientaciones, lo que constituirá la textura de dicho material. La textura de un material es el segundo factor que condicionará la anisotropía de las propiedades macroscópicas de un sólido cristalino.

La relación entre textura, propiedades mecánicas y procesos de fabricación es de gran interés puro, pero especialmente aplicado, ya que la capacidad de controlar la textura, y con ello la anisotropía de las propiedades mecánicas de los materiales y en las respuesta de los mismos dentro de los procesos productivos. Uno de los ejemplos más estereotípicos que se suele citar es el "orejeado" que puede producirse durante el embutido de chapas metálicas (Fig. 1.3), donde la anisotropía causada por la textura puede resultar en que la copa no tenga una altura homogénea, lo que produce un exceso importante en la chatarra que produce al cortar la boca de esas copas para eliminar el orejeado.

Adicionalmente la textura no sólo condiciona las propiedades mecánicas de los materiales, sino que también influye cómo estos materiales acumularán defectos una vez sometidos a diferentes sollicitaciones. Por ejemplo, más adelante en esta tesis se verá como al laminar el acero, se favorecen dos tipos de orientaciones, pero los defectos tienden a acumularse en sólo una de ellas, lo cual a su vez afecta otras propiedades del acero como ser su dureza, ductilidad, etc.

A partir de estas motivaciones surge este trabajo, en donde nos se propone estudiar la anisotropía de distintas aleaciones metálicas, buscando relaciones entre las deformaciones mecánicas sufridas por las muestras, su textura y los defectos acumulados en las



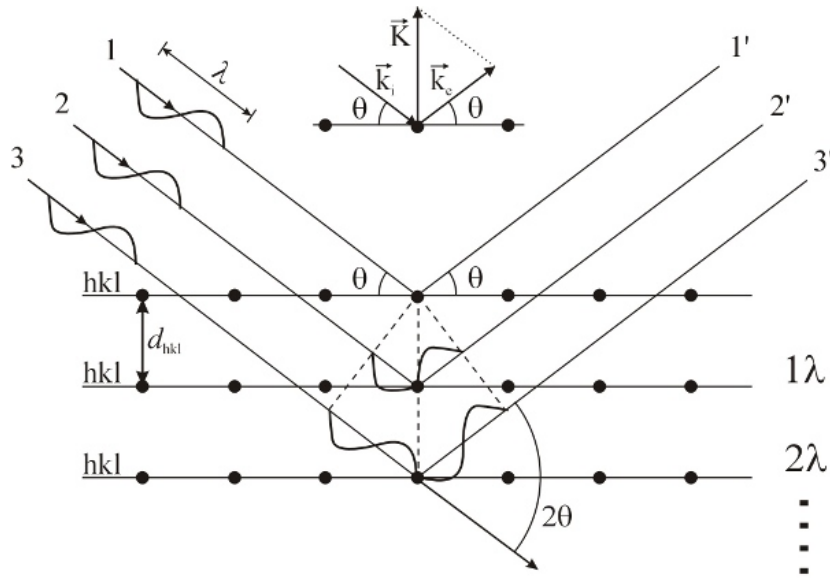
**Figura 1.3:** Ejemplo de la influencia de la textura en la respuesta mecánica que se puede observar en un material metálico, aluminio en este caso. La figura (a) muestra un ejemplo típico de "orejado", producto de una anisotropía producida por la textura. El material de la figura (b) tiene una textura que resulta en una respuesta más isotrópica del material ante el embutido, eliminando así el orejado.

mismas.

## 1.2. Cristalografía de Rayos X

Los rayos X son una herramienta de vital importancia para el estudio de los materiales cristalinos, ya que de la interacción entre ambos se pueden observar los detalles acerca del ordenamiento de los átomos en un dado material.

Sea un haz monocromático de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  y vector de onda  $\mathbf{k}_i$  que incide sobre una dada muestra cristalina formando un ángulo  $\theta$  con la familia de planos cristalinos  $hkl$ , como se observa en la Fig. 1.4.



**Figura 1.4:** Ley de Bragg

Si el haz interactúa con la muestra elásticamente, será dispersado con la misma longitud de onda inicial, pero en una dirección marcada por el vector de onda  $\mathbf{k}_e$ , que cumplirá  $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_e| = \frac{2\pi}{\lambda}$ , y que formará el mismo ángulo con la familia de planos  $hkl$ . Si el cristal es infinito y está libre de cualquier tipo de distorsiones, se observará

que el haz dispersado tendrá intensidad máxima sólo cuando:

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_i = \mathbf{K}_B = \mathbf{G}_{hkl} \quad (1.1)$$

siendo  $\mathbf{G}_{hkl}$  un vector de la red recíproca correspondiente a la familia de planos  $hkl$ . Ahora bien, como se puede ver en la Fig 1.4,  $|\mathbf{K}| = \frac{2 \sin \theta_B}{\lambda}$ , y como  $|\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{n}{d_{hkl}}$ , la condición de Bragg 1.1 puede escribirse también:

$$2 d_{hkl} \sin(\theta_B) = n \lambda \quad (1.2)$$

siendo  $d_{hkl}$  la distancia interplanar de la familia de planos  $\{hkl\}$ ,  $2\theta_B$  el ángulo formado entre el haz incidente y el haz reflejado cuando se cumple la condición de Bragg y  $n$  el número de orden de difracción. La Ec. 1.2, se llama Ley de Bragg y es la ecuación fundamental de la difracción de Rayos X (DRX). Adicionalmente, la Ley de Bragg es válida en la medida que se cumplan la condiciones de dispersión cinemática y la condición de difracción de Fraunhofer.

La condición de dispersión cinemática se cumple cuando el fotón de rayos X que es dispersado interactúa solamente con un átomo de la muestra, y no es válida cuando se tiene un cristal verdaderamente perfecto. Por otro lado, la condición de Fraunhofer implica que el detector se encuentra a una distancia mucho mayor que la longitud característica del cristal que está dispersando la radiación. Para las configuraciones de laboratorio típicas, esto implica que no se pueden estudiar cristales con dimensiones mayores a  $1 \mu m$ . Ambas aproximaciones serán válidas para los materiales y las condiciones experimentales mencionadas en este trabajo.

Una consecuencia de la ley expresada en la Ec. 1.2 es que para un cierto haz incidente habrá reflexiones cuyas distribución de intensidades serán funciones deltas de Dirac, con intensidad infinita para el ángulo  $\theta_B$  e intensidad nula para los ángulos  $\theta$  que no cumplan con la condición de Bragg. Como resultado, los "picos" de difracción tendrán un ancho nulo. Si, como ocurre en la práctica, el número de planos que contribuyen a la reflexión es finito, la distribución angular de intensidades tendrán un ancho y altura finitos, y lo mismo ocurrirá si la red de átomos tiene distorsiones, es decir, si los átomos no se encuentran en un arreglo perfectamente periódico. En un experimento de DRX real aparecerán además otras contribuciones que ensancharán los picos de difracción. Por ejemplo, el haz incidente no será puntual ni estará constituido por haces completamente paralelos, sino que tendrá un tamaño finito y estará comprendido entre haces que tendrán cierta divergencia angular. Además, el haz no será completamente monocromático, sino que estará integrado por rayos X con longitudes de onda en un intervalo  $(\lambda \pm \Delta\lambda)$ . Todos estos factores contribuirán a que haya haces difractados en las vecindades de  $\theta_B$ , aumentando el ancho de los picos de difracción. Una parte importante de esta tesis se tratará de obtener información acerca de la microestructura de los materiales a partir del ensanchamiento de los picos de difracción, por lo que la correcta clasificación y cuantificación de los efectos instrumentales será motivo de discusión permanente en los capítulos siguientes.

### 1.2.1. Estudios de ancho de pico

Si no se tienen en cuenta los diferentes efectos instrumentales se puede afirmar que, a partir del estudio del ensanchamiento y la forma de los perfiles de intensidad

de los picos de medidos en un experimento de DRX, es posible obtener información acerca de la cantidad y tipo de defectos presentes en un material, así como información microestructural como el tamaño promedio de los dominios coherentes de difracción (cristalitas). Al conjunto de técnicas y métodos del campo de la cristalografía que utilizados para obtener este tipo de información se los conoce como Estudios de Ancho de Pico, o LPA, por sus siglas en inglés (Line Profile Analysis). Aunque el término LPA fue acuñado muchos años después, la técnica, aunque rudimentaria, es tan antigua como los primeros experimentos de DRX, y fue implementada independientemente por Hull en Estados Unidos y Debye y Scherrer en Alemania. Mientras investigaba el tamaño de partículas de oro y plata en sistemas coloidales, Scherrer incluyó la ecuación que luego llevaría su nombre[ref]:

$$H = 2\sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \frac{\lambda}{L \cos(\theta_B)} \quad (1.3)$$

Donde  $H$  denota el ancho del pico a la mitad de su intensidad máxima (también abreviado FWHM),  $L$  es la longitud característica de la cristalita y el factor numérico se usa para convertir  $H$  al ancho integral del pico, suponiendo que el mismo tiene forma de gaussiana. Los trabajos que siguieron se dedicaron a mejorar las estimaciones de tamaño y forma de las cristalitas. En el año 1938 [ref] Jones señaló que el perfil de intensidades medido en un experimento de DRX,  $I_{exp}$ , es la convolución del perfil  $I_{muestra}$  que se obtendría de la muestra y el debido a todos los efectos instrumentales,  $I_{inst}$ , es decir:

$$I_{exp} = I_{muestra} \otimes I_{inst} \quad (1.4)$$

De esta manera, Jones logró remover las contribuciones de las líneas  $K\alpha_2$  de la radiación del cobre en las mediciones de tamaño de cristalita. En el año 1949 Hall[ref] usó la formulación de Stokes y Wilson [ref] para proponer un método para separar las contribuciones de los efectos de tamaño de cristalita y de deformación de la red cristalina, basándose en el hecho de que cada contribución tiene una variación característica con el orden de difracción  $hkl$ . Al graficar el ancho integral de cada pico de difracción en función de  $K$ , los puntos se acomodan en una recta cuya pendiente está relacionada con el nivel de deformación de la red, y cuya ordenada al origen es el recíproco del tamaño de cristalita promedio ( $D$ ):

$$\beta \cos\left(\frac{\theta}{\lambda}\right) = \frac{1}{D} + \left(\frac{\epsilon}{2}\right) K \quad (1.5)$$

siendo  $\epsilon$  una cantidad que es proporcional a la distorsión de la red cristalina y  $\beta$  es el ancho integral de cada reflexión. La primera versión del método de Williamson-Hall, que es como se llamó a la aplicación de la Ec. 1.5, se basa en la suposición de que los picos de difracción tienen un perfil lorentziano. Si los perfiles tienen un carácter gaussiano, muchos pasos en la deducción son iguales, pero el resultado final es lo que se denomina la forma cuadrática de la ecuación de Williamson-Hall[ref]:

$$\left(\beta \cos\left(\frac{\theta}{\lambda}\right)\right)^2 = \left(\frac{1}{D}\right)^2 + \left(\left(\frac{\epsilon}{2}\right) K\right)^2 \quad (1.6)$$

En el año 1949, Warren y Averbach [ref] también utilizaron la formulación de Stokes y Wilson para derivar otro método para separar las contribuciones de distorsión y

tamaño al ensanchamiento de los picos de rayos X. El método de Warren-Averbach se basa en el hecho de que la transformada de Fourier de la convolución de dos funciones es simplemente el producto de las transformadas de Fourier de dichas funciones[ref]. Por lo tanto, como el perfil de intensidades  $I_{muestra}$  es la convolución del perfil obtenido por las contribuciones de tamaño  $I_T$  y distorsión  $I_D$ , los coeficientes de Fourier del perfil de línea de la muestra  $A_n$  son el producto de los coeficientes de tamaño  $A_n^T$  y distorsión  $A_n^D$ :

$$A_n = A_n^T A_n^D \quad (1.7)$$

En este caso, si se supone que las cristalitas son de forma esférica y que su distribución de tamaño es de tipo lognormal[ref] y se supone un perfil de deformación de tipo gaussiano, se puede llegar a la ecuación que se emplea cuando se aplica el método de Warren-Averbach[chequear]:

$$\ln(A_n(l)) = \ln(A_n^T) - 2\pi^2 n^2 l^2 \langle e^2 \rangle \quad (1.8)$$

En la Ec. 1.8,  $l$  es el orden de una dada reflexión,  $\langle e^2 \rangle$  es la deformación media de la red cristalina y el resto de los símbolos son acordes a las definiciones anteriores.

Frase de Warren? Definición de macro, micro, meso, nano estructura? Diferencia entre cristalita y tamaño de grano Definición de defectos, dislocaciones, maclas, fallas de apilamiento, bordes de grano Separación, al menos en la nomenclatura de familia de planos, planos, direcciones familia de direcciones

Hay que hablar de los principios de medición, rayos X de laboratorio y de sincrotrón Estudio de ancho de pico, Langford, Williamson Hall, Warren Averbach y CMWP

## 1.3. Difracción de electrones retro difundidos

Cómo se mide y cómo se pueden relacionar las magnitudes de EBSD con las de RX  
Que permite y que no permite ver en comparación con RX  
¿Hablo de TEM?

## 1.4. Textura cristalográfica

Definición de textura, relación con los procesos de deformación y la microestructura.  
ODF: definición y obtención a partir de RX y EBSD. Diferencias de los dos métodos.

### 1.4.1. FDO y FDO generalizada

Relación entre la ODF y la ODF generalizada. Relación de FWHM y energía de deformación.

## 1.5. Revisión bibliográfica y estado del arte

## 1.6. Organización de la tesis

# Capítulo 2

## Materiales y métodos

- 2.1. Experimentos de difracción de rayos X
- 2.2. Postprocesamiento de los datos
- 2.3. Método de CMWP y Langford
- 2.4. Mediciones de EBSD

## Capítulo 3

### Estudio sobre el acero libre de intersticiales

- 3.1. Estudio de la microestructura por el método CMWP
- 3.2. Estudio de la microestructura por el método de Langford y figuras de polos generalizadas
- 3.3. Estudio de la microestructura por EBSD
- 3.4. Discusión de resultados
- 3.5. Conclusiones

# Capítulo 4

## Estudio sobre el acero F138

- 4.1. Estudio de la microestructura por el método CMWP - Revisión
- 4.2. Estudio de la microestructura por el método de Langford y figuras de polos generalizadas
- 4.3. Estudio de la microestructura por EBSD - Revisión
- 4.4. Discusión de resultados
- 4.5. Conclusiones



# Capítulo 5

## Estudio sobre el Aluminio 1050

- 5.1. Estudio de la microestructura por el método CMWP
- 5.2. Estudio de la microestructura por el método de Langford y figuras de polos generalizadas
- 5.3. Estudio de la microestructura por EBSD - Revisión
- 5.4. Discusión de resultados
- 5.5. Conclusiones

## Capítulo 6

## Conclusiones

# Bibliografía

- [1] HAHN, T. International Tables for Crystallography, Space-Group Symmetry. International Tables for Crystallography. Wiley, 2005. URL <https://books.google.com.ar/books?id=5sdoAQAACAAJ>.
- [2] NYE, J. Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices. Oxford science publications. Clarendon Press, 1985. URL <https://books.google.com.ar/books?id=ugwql-uVB44C>.