

TESIS DOCTORADO EN FÍSICA

**Anisotropía de la Microestructura de Aleaciones
Metálicas por Difracción de Luz Sincrotrón**

**Mg. Emanuel Alejandro Benatti
Doctorando**

**Dr. Raúl Eduardo Bolmaro
Director**

17 de Julio 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	v
Índice de figuras	vii
Índice de símbolos	xiii
Resumen	xv
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Cristalografía de Rayos X	3
1.2.1. Estudios de ancho de pico: Revisión bibliográfica y estado del arte	5
1.2.2. El Método de Langford	12
1.2.3. El método CMWP	15
1.3. Difracción de electrones retro-difundidos	19
1.4. Textura cristalográfica	22
1.4.1. Determinación de la FDO	24
1.4.2. FDO y FDO generalizada	27
1.5. Organización de la tesis	27
2. Materiales y métodos	29
2.1. Experimentos de difracción de rayos X	29
2.1.1. Contribuciones instrumentales al ancho de pico	31
2.1.2. Post-procesamiento de los datos	34
2.2. Mediciones de EBSD	38
3. Estudio sobre el acero libre de intersticiales	41
3.1. Textura	41
3.2. Estudio de la microestructura por el método de Langford y figuras de polos generalizadas	44
3.3. Estudio de la microestructura por el método CMWP	46
3.4. Estudio de la microestructura por EBSD	48

3.5. Discusión de resultados	51
3.6. Conclusiones	53
A. Archivos auxiliares	55
A.1. Datos de entrada de IDEA	55
A.1.1. Archivo <i>data_info_1.ini</i>	55
A.1.2. Archivo <i>fit_ini_2.ini</i>	56
A.1.3. Archivo <i>IRF_3.dat</i>	57
A.2. Datos de entrada de IDEA-CMWP	58
A.2.1. Archivo <i>data_info_1.ini</i>	58
A.2.2. Archivo <i>fit_strategy_2.ini</i>	59
A.2.3. Archivo <i>sample.dat.ini</i> (CMWP)	59
A.2.4. Archivo <i>sample.dat.fit.ini</i> (CMWP)	60
A.2.5. Archivo <i>sample.dat.q.ini</i> (CMWP)	60
Bibliografía	61

Índice de figuras

1.7. (a) Ajuste de los coeficientes de Fourier suponiendo que todos los sistemas de deslizamiento están igualmente poblados, y con igual proporción de dislocaciones de hélice y borde. $\rho = 3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$. (b) Curvas de coeficientes de Fourier. En este análisis se ajustaron diferentes modelos para las curvas de $\omega = 22^\circ$ y se usaron los parámetros obtenidos para simular las curvas con $\omega = 48^\circ$. Puede apreciarse que si se supone que las dislocaciones son sólo de borde no se obtiene un buen acuerdo entre el modelo y el experimento. Por otro lado, tanto el modelo con 100 % de dislocaciones de hélice y con mitad de dislocaciones de dislocaciones de hélice y mitad de borde parecen predecir razonablemente el comportamiento observado. Las dislocaciones obtenidas son 2.2, 2.5 y $2.3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Imágenes obtenidas de [14].	13
1.8. Pantalla de inicio del software CMWP. En la parte superior de la pantalla se le solicita al usuario que ingrese información sobre la estructura cristalina del material se configuran varias opciones relacionadas con el tipo de ajuste que se desea hacer. En la parte media, el usuario puede configurar detalles relacionados al ajuste propiamente dicho, mientras que en la parte inferior se puede ingresar el valor de las variables que van a ser efectivamente ajustadas.	16
1.9. Esquema de una medición de EBSD	20
1.10. Patrón de Kikuchi	20
1.11. Ejemplo de mapa EBSD	21
1.12. Módulo de Young E para un mono-cristal de Hierro como función del ángulo entre la dirección [100] y el eje sobre el que se aplica la tensión. En línea de puntos se muestra el valor promedio de módulo de Young, que se obtiene si todas las orientaciones cristalinas se encuentran presentes en igual cantidad. Imagen obtenida de [24].	23
1.13. Cantidad de coeficientes independientes en un desarrollo de armónicos esféricos como función del grado l . La línea de puntos en la figura indica el máximo orden del desarrollo en armónicos esféricos de la Función de Distribución de Orientaciones que se puede obtener habiendo medido tres Figuras de Polos.	26
2.1. Fotografías del exterior e interior de la facilidad PETRA III, en DESY. Imágenes obtenidas de [27].	29

- 2.2. Esquema básico del proceso de medición y análisis de datos. Las mediciones se realizaron empleando una geometría de transmisión, para diferentes rotaciones ω de la muestra. Por cada posición de la muestra se registraron una serie de anillos de Debye, a partir de los cuales se extrajeron porciones radiales, con las que se construyeron difractogramas que luego fueron procesados siguiendo diferentes modelos de LPA. A partir de estos resultados, y realizando la conversión adecuada de las coordenadas de laboratorio a las coordenadas del sistema de referencia del cristal, se construyeron figuras de polos y figuras de polos generalizadas. 30
- 2.3. Variación del ancho instrumental como función del ángulo γ a lo largo del anillo de Debye para diferentes tamaños del haz incidente. Puede apreciarse que reducir el tamaño del haz reduce el valor promedio del ancho instrumental. También puede verse que el ancho instrumental no es uniforme a lo largo de todo el anillo de Debye, sino que se presentan oscilaciones que también se reducen al reducir el área del haz incidente. 32
- 2.4. Efecto de la contribución de la divergencia del haz al ancho de pico medido. En la parte (a) de la figura pueden observarse las figuras de polos generalizadas de ancho de pico de una muestra de acero libre de intersticiales. Se observa que los datos a la derecha tienen una estructura similar a la de los de la izquierda, sólo que con un valor medio un poco más alto. En la parte (b) de la figura se simetrizó la figura de polos a partir de reflejar los datos de la izquierda a la derecha. 33
- 2.5. Para convertir las imágenes grabadas en cada experimento de difracción se empleó el programa FIT2D, que permitió dividir a cada conjunto de anillos de Debye en 72 porciones de 5° cada una. El programa luego extraía la intensidad de promedio grabada dentro de cada porción y con esa información construía difractogramas que fueron luego empleado para realizar los ajustes. 34
- 2.6. La relación señal ruido mínima que permite distinguir y ajustar apropiadamente un pico del difractograma. El pico que se muestra tiene una intensidad integrada neta de 5 y como puede verse es ajustado razonablemente por una función pseudo-Voigt. Si el pico es más pequeño el error del ajuste se vuelve muy grande e incluso puede no converger. 35
- 2.7. Fotografías del microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200E ubicado en el CCT Rosario - Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido. (a) Vista externa del microscopio y computadoras para adquisición, análisis y soporte. (b) Imagen del interior del microscopio, donde se pueden apreciar el cañón emisor y los detectores. 38

3.1. (a) Figuras de polos medidas para el acero libre de intersticiales. (b) Figuras de polos recalculadas luego de calcular la FDO a partir de las figuras de polos medidas. Puede apreciarse un buen acuerdo entre las figuras de polos medidas y las recalculadas, tanto en las características cualitativas como cuantitativas de las figuras, lo que constituye una prueba indirecta de la buena calidad de los datos. En cuanto a la textura observada, se aprecian claramente los polos producidos por las fibras α y γ que suelen generarse en este tipo de aceros luego de los procesos de laminado.	42
3.2. FDO calculada para el acero IF. Se muestran las secciones $\phi_2 = 0^\circ$ y $\phi_2 = 45^\circ$. En la sección $\phi_2 = 45^\circ$ pueden apreciarse claramente las fibras α y γ	43
3.3. (a) Figuras de polos generalizadas medidas para el acero libre de intersticiales. (b) Figuras de polos generalizadas recalculadas luego de calcular la FDOG a partir de las figuras de polos medidas. Puede apreciarse un acuerdo cualitativo entre las figuras de polos medidas y las recalculadas, lo que constituye una prueba indirecta de lo consistente de la suposición de que el ancho de pico es una buena cantidad para representar la anisotropía de microestructura. Puede observarse cierta complementariedad entre estas figuras y las figuras de polos de la Fig. 3.1, lo que indicaría que las orientaciones favorecidas por la textura habrían acumulado menos defectos.	44
3.4. (a) FDO del acero IF. (b) FDOG de ancho de pico del acero IF. En la sección $\phi_2 = 45^\circ$ puede apreciarse que las orientaciones de la fibra α exiben un ancho de pico menor, mientras que las orientaciones de la fibra γ tienen un ancho claramente mayor. Adicionalmente parece que el mayor ensanchamiento se logra en orientaciones intermedias entre la fibra α y la γ lo que es consistente con lo esperado para este material. .	45
3.5. Figuras de polos de la moda de la distribución lognormal de tamaño de cristalita (a), dispersión de dicha distribución (b) y tamaño medio de cristalita(c).	46
3.6. (a) Figura de polo generalizadas del factor q (según Ec. 1.16). (b) Figura de polos de densidad de dislocaciones.	47
3.7. Figuras de polos de (a) distancia del campo de distorsión producido por las dislocaciones y (b) Factor de Wilkens, indicador de la compacidad de los arreglos de dislocaciones.	48

3.8. Mapa EBSD de figura de polo inversa EBSD del acero IF. La dirección de laminado RD es horizontal y la dirección normal a la chapa ND es hacia arriba. Puede verse como los granos tienen una forma “alargada” paralela con RD.	48
3.9. Figuras de polos calculadas a partir del mapa de EBSD mostrado en la Fig. 3.8. El parecido que guardan estas figuras de polos con las obtenidas a través de los experimentos de rayos X, que se muestran en la Fig. 3.3.	49
3.10. Para estudiar la anisotropía en la microestructura del acero IF se tomaron los mapas de EBSD y se comparó la microestructura de las orientaciones cuyos planos {110} eran perpendiculares a RD (pertenecientes a la fibra α y las que no. Se hizo la misma comparación con las orientaciones del mismo mapa que tenían sus planos {111} perpendiculares a ND (pertenecientes a la fibra γ) y las que no lo tenían.	50
3.11. (a) Comparación del tamaño promedio de granos, medido según el método de longitud de intercepciones para las particiones de la Fig. 3.10. (b) Comparación de las dislocaciones geométricamente necesarias (GND) acumuladas en las particiones creadas.	50
3.12. Figuras de polos recalculadas para distintos datos de entrada. Para verificar la consistencia de las FDOs calculadas se fueron removiendo datos en las FPGs de FWHM, con base a la intensidad de la FP de intensidad. Los porcentajes que figuran en la imagen indican que se removieron los FWHM que correspondían a puntos que están en el 0 %, 10 %, 20 %, 30 % de la distribución de intensidad en las FPs, ya que esos FWHM son lo que tienen mayor error.	53

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
C	Factor de contraste de una dislocación.
H o $FWHM$	Ancho de pico a media altura. También abreviado como FWHM por sus siglas en inglés (Full Witdth at Half Maximum).
H^2	Invariante de cuarto orden que determina el factor de contraste promedio.
L	Orden de reflexión. Mentira. Escribirlo bien.
\bar{C}	Factor de contraste promedio.
\bar{C}_{h00}	Factor de contraste promedio para los planos h00
λ	Longitud de onda
\mathbf{G}	Vector de la red recíproca.
$\mathbf{K_B}$	Vector de dispersión que cumple la ley de Bragg.
\mathbf{K}	Vector diferencia entre los vectores de onda de las radiaciones incidente y saliente. También llamado vector de dispersión.
\mathbf{b}	Vector de Burgers de una dislocación.
$\mathbf{k_e}$	Vector de onda de la radiación saliente.
$\mathbf{k_i}$	Vector de onda de la radiación incidente.
\mathbf{l}	Vector de línea de una dislocación.
θ_B	Ángulo de Bragg
c_{ij}	Constantes elásticas de un material.
d_{hkl}	Distancia interplanar para la familia de planos hkl
q	Carácter hélice-borde de una dislocación
EBSD	Difracción de electrones retro difundidos

FDO	Función de Distribución de Orientaciones
FDOG	Función de Distribución de Orientaciones Generalizadas
FP	Figura de Polos
FPG	Figura de Polos Generalizadas
GND	Dislocaciones geométricamente necesarias
LPA	Análisis de ancho de pico
SEM	Microscopio electrónico de barrido
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.

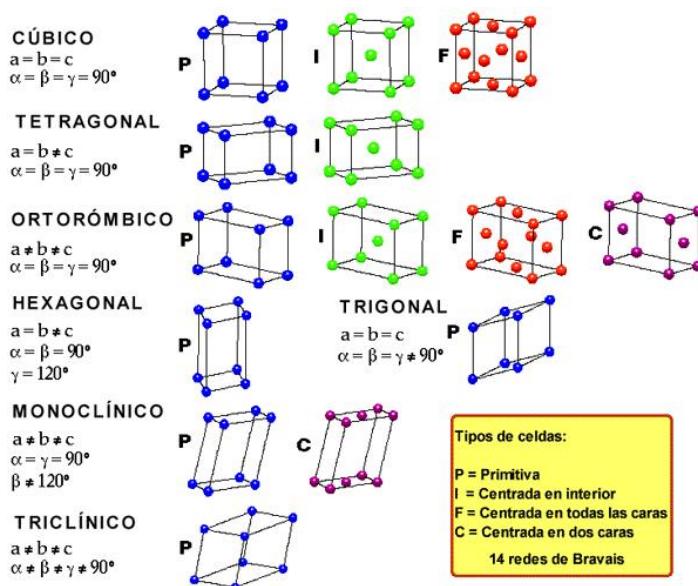


Figura 1.1: Las 14 Redes de Bravais posibles para un material tridimensional.

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, que se muestran 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.

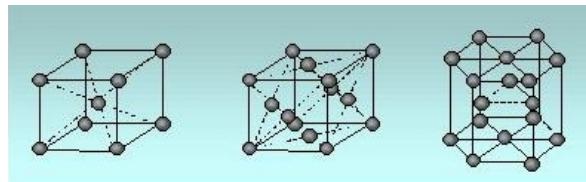


Figura 1.2: Las tres redes de Bravais que se observan en los materiales metálicos.

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 tengan la misma orientación, en cuyo caso se dice que ese material es un mono-cristal. 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 poli-cristal. En este caso, las propiedades macroscópicas del cristal se pueden obtener a partir de promediar las propiedades de la celda unidad en todas las orientaciones posibles. El caso más general consistirá en una situación intermedia entre un mono-cristal y un poli-cristal, 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, puede implicar beneficios económicos importantes. 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.

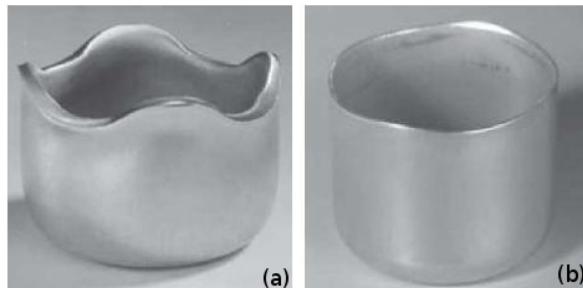


Figura 1.3: Ejemplo de la influencia de la influencia de la textura en la respuesta mecánica que se puede observar en un material metálico, aluminio en este caso. La figura (a) muestra un ejemplo típico de “orejeado”, producto de una anisotropía producida por la textura. El material de la figura (b)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

Adicionalmente la textura no sólo condiciona las propiedades mecánicas de los materiales, sino que también influencia cómo estos materiales acumularán defectos una vez sometidos a diferentes solicitudes. 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 se propone estudiar la anisotropía de distintas aleaciones metálicas, así como buscar relaciones entre las deformaciones mecánicas sufridas por las muestras, su textura y los defectos acumulados en las 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.

Para entender los principios importantes de la cristalografía de rayos X, se parte de un haz monocromático de radiación X de longitud de onda λ y vector de onda \mathbf{k}_i que incide sobre una dada muestra cristalina formando un ángulo θ con la familia de planos cristalinos $\{hkl\}$, como se observa en la Fig. 1.4.

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, habrá

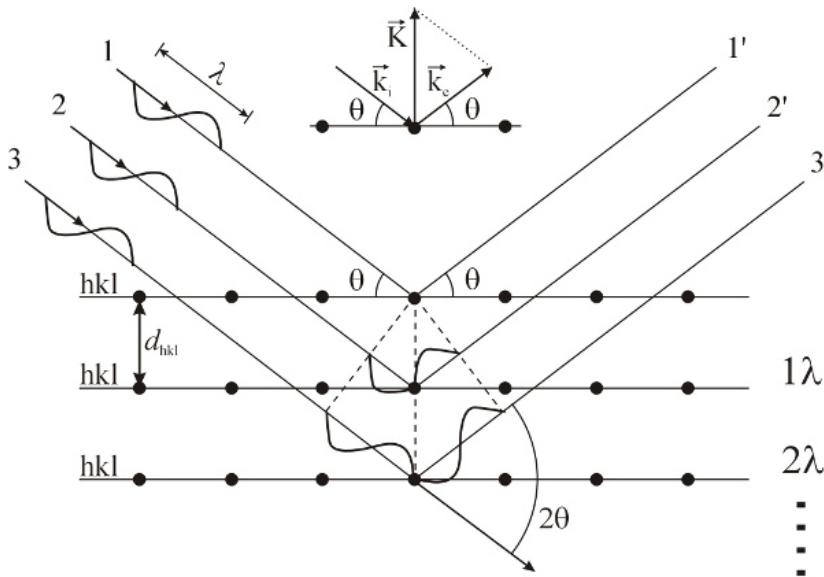


Figura 1.4: Ley de Bragg. Cuando una radiación X con número de onda \mathbf{k}_i interactúa elásticamente con la familia de planos cristalinos $\{hkl\}$ se observa que la radiación saliente con número de onda \mathbf{k}_e tal que la diferencia entre los vectores de onda es un vector de la red recíproca \mathbf{G}_{hkl} , es decir, $\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_i = \mathbf{G}_{hkl}$.

interferencia constructiva del haz dispersado sólo cuando el vector de dispersión \mathbf{K} es igual a un vector de la red recíproca correspondiente a la familia de planos $\{hkl\}$:

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

siendo \mathbf{G}_{hkl} el vector de la red recíproca que corresponde 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 como:

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

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 (XRD).

La Ley de Bragg es válida en la medida que se cumplan las condiciones de dispersión cinemática y la condición de difracción de Fraunhoffer. La primer condición 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 Fraunhoffer 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 $\sim 1 \mu m$. 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 θ_B e intensidad nula para los ángulos θ 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 tendrá 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 XRD 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 θ_B , aumentando el ancho de los picos de difracción. Una parte importante de esta tesis se tratará de obtener información acerca de la micro-estructura 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: Revisión bibliográfica y estado del arte

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 medidos en un experimento de XRD, es posible obtener información micro-estructural del material, como la cantidad y tipo de defectos presentes, o la distribución de tamaño 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 XRD, 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[3]:

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

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 en la dirección perpendicular a la familia de planos $\{hkl\}$ y el factor numérico $2\sqrt{\ln(2)/\pi}$ 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, así como estudiar los perfiles de picos a partir de funciones Lorentzianas y mezclas de funciones Lorentzianas y Gaussianas. En el año 1938 Jones[4] señaló que el perfil de intensidades medido en un experimento de XRD, 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[5] usó la formulación de Stokes y Wilson 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):

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

siendo ϵ una cantidad que es proporcional a la distorsión de la red cristalina y β 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[6]:

$$(\Delta K)^2 = \left[\beta \cos\left(\frac{\theta}{\lambda}\right) \right]^2 = \left(\frac{1}{D} \right)^2 + 4\epsilon^2 K^2 \quad (1.6)$$

Conceptualmente, lo que dicen las Ecs. 1.5 y 1.6 es que el ensanchamiento producido por el tamaño finito de cristalita es independiente del orden de difracción hkl o el vector de difracción K , mientras que la contribución debida a las distorsiones de la red cristalina crecen linealmente o cuadráticamente, respectivamente, con el vector K .

En el año 1949, Warren y Averbach[7] 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, y 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 de tipo log-normal[8] 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:

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

En la Ec. 1.8, l es el orden de una dada reflexión, $\langle e^2 \rangle$ es la deformación cuadrática media de la red cristalina y el resto de los símbolos son los definidos anteriormente.

Una limitación importante de los métodos de Williamson-Hall (WH) y de Warren-Averbach (WA) es que no toman en cuenta la anisotropía en la deformación de la red cristalina. Matemáticamente, eso significa que los términos de deformación en las Ecs. 1.5, 1.6 y 1.8 son funciones monótonas de K y l , respectivamente. En la práctica, si en el material estudiado las dislocaciones son un mecanismo de deformación importante, se observará que el ensanchamiento ΔK no es una función monótona de K sino que existe cierta dispersión, como se ve en la Fig. 1.5-(a).

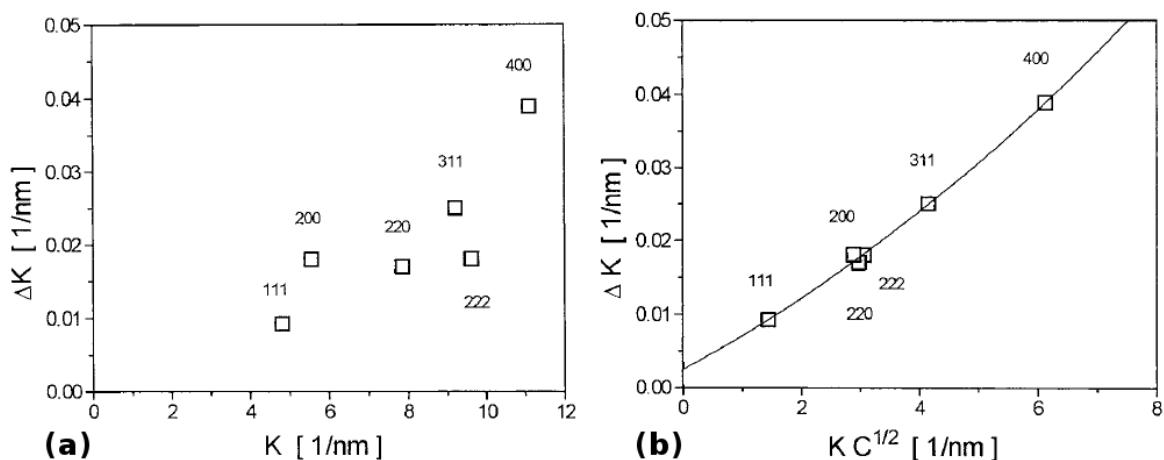


Figura 1.5: Ejemplo del ensanchamiento anisotrópica. En la parte (a) de la figura, el ensanchamiento ΔK de los picos no crece monótonamente con K , contrario a lo que predice la relación de Williamson-Hall. Sin embargo cuando se toman en cuenta los factores de contraste de las dislocaciones, como se muestra en la parte (b) de la figura, ΔK crece suave y monótonamente con K , como era de esperar. Imágenes obtenidas de [9].

En ensanchamiento anisotrópico puede tener multitud de causas, entre ellas:

- (i) Errores sistemáticos y estadísticos en la medición.
- (ii) Anisotropía en el tamaño de cristalita.
- (iii) Las cristalitas que contribuyen al ensanchamiento de cada pico tienen distinta densidad de dislocaciones.
- (iv) El campo de deformaciones en el medio elástico es anisótropo, con lo cual la contribución al ensanchamiento de los picos de difracción será diferente para cada familia de planos $\{hkl\}$.
- (v) Existen defectos de tipo planar que contribuyen al ensanchamiento de los picos de difracción.

La causa (i) sólo se puede minimizar a través de una cuidadosa planificación y ejecución de los experimentos, aunque siempre va a estar presente en alguna medida, y va a tener mayor importancia cuando se esté estudiando el perfil de picos de baja intensidad respecto al ruido de fondo. La causa (ii) es difícil de saber a priori y va a depender fuertemente de la historia de la muestra. La causa (iii) está fuertemente relacionada con la textura del material, sus características cristalográficas y el tipo de procesos a las que fue sometida. La causa (iv) siempre estará presente y también será difícil de determinar a priori, salvo para casos particulares. Finalmente la causa (v) podrá visualizarse en ciertos casos estudiando la asimetría de los picos de difracción, así como estudiando la dependencia de la anisotropía con el orden de difracción $\{hkl\}$ y estudiando el corrimiento de los picos de difracción.

Las formulaciones del método de WH y de WA involucran ciertas suposiciones implícitas para resolver los problemas planteados, a saber, que todas las cristalitas tienen forma esférica y que tienen el mismo tamaño, que no hay defectos planares y que la deformación causada por las dislocaciones es isótropa.

Hacia finales de los '90 y principios de los 2000 Ungar et al modificaron la formulación de WH y WA para tomar en cuenta la anisotropía en el campo de deformaciones de la red cristalina a través del concepto de los factores de contraste.

El modelo del factor de contraste toma en cuenta que las dislocaciones no son igualmente visibles para cualquier plano cristalino, es decir, la contribución de una dada dislocación al ancho de un determinado pico de difracción definido por el vector \mathbf{G}_{hkl} va a depender de la orientación relativa entre \mathbf{G}_{hkl} y el vector de Burgers \mathbf{b} de esa dislocación, tal como se muestra la Fig. 1.6 para los dos casos extremos que pueden ocurrir al estudiar para una dislocación de borde en una red cúbica.

Tanto en la parte (a) de la figura como en la (b) se tiene una dislocación de borde cuyo vector de Burgers tiene una dirección horizontal con sentido hacia la derecha.

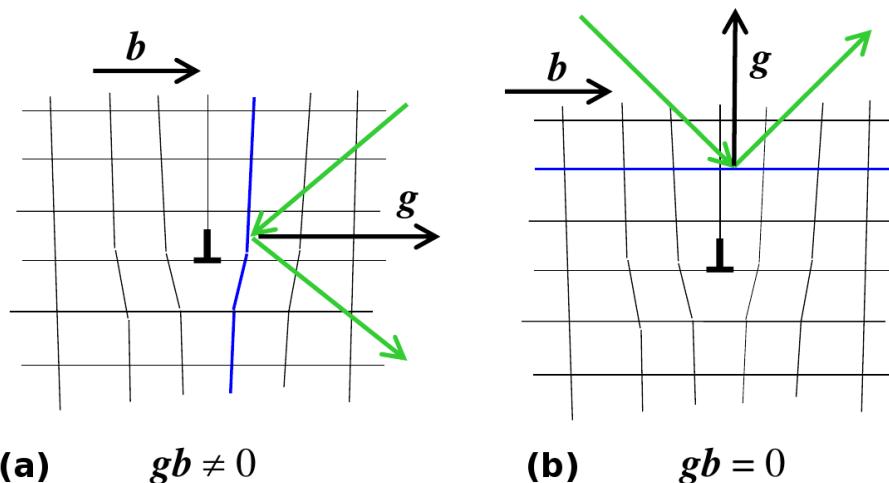


Figura 1.6: Ejemplo de la influencia del factor de contraste para dos casos extremos. En el caso (a) el vector de dispersión \mathbf{g} es paralelo al vector de Burger \mathbf{b} de la dislocación resultando en que el ensanchamiento producido por dicha dislocación será máximo, mientras que en el caso (b) la dislocación no contribuirá al ensanchamiento del pico de difracción, ya que el vector de Burgers es perpendicular a \mathbf{g} .

Ahora bien, si en un experimento de difracción se observan los planos verticales, es decir se tiene $\mathbf{g} \parallel \mathbf{b}$, la contribución de esa dislocación hacia el ensanchamiento de pico será máxima, y esto se relaciona con el hecho que la distorsión que la dislocación ocasiona en la red cristalina es más visible. Por otro lado, al observar los planos horizontales se tiene $\mathbf{g} \perp \mathbf{b}$ y la contribución de esa dislocación al ensanchamiento de ese pico será nula, o muy pequeña. Notar que al ver los planos horizontales la deformación producida en la red cristalina es mucho menos visible.

Este ejemplo muestra que se puede pensar en el factor de contraste C como una cantidad que va a corregir el hecho de que una dada dislocación es más o menos “visible” en un experimento de difracción, dependiendo del plano cristalino analizado. La correcta determinación de estos factores es fundamental si se quiere hacer una cuantificación adecuada de la densidad de dislocaciones de un material. Como regla general, el factor de contraste será una cantidad que depende tanto del vector de difracción \mathbf{G} como del tipo de dislocación presente en el material, así como de las constantes elásticas del material mismo:

$$C = C(\mathbf{G}, \mathbf{b}, \mathbf{l}, c_{ij}) \quad (1.9)$$

Donde \mathbf{G} y \mathbf{b} son las cantidades definidas previamente, \mathbf{l} es el vector de línea de la dislocación y c_{ij} representan las componentes del tensor de elasticidad del material. El cálculo de C a partir de la Ec. 1.9 para un material elásticamente anisotrópico es una tarea que, además de laboriosa, requiere conocer a priori el tipo de dislocaciones presentes en el material y los sistemas de deslizamiento activos, lo que en general

no ocurre. Para sistemas cristalinos cúbicos y hexagonales Ungár et al[10, 11] han encontrado expresiones analíticas para calcular el factor de contraste de cualquier tipo de dislocación, siempre que se sepa el sistema de deslizamiento activo y el tipo de dislocación presente. En particular, para sistemas cúbicos se tiene que la Ec. 1.9 toma una forma sencilla:

$$C = C(hkl) = A + B H^2 \quad (1.10)$$

con

$$H^2 = \frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (1.11)$$

un invariante de cuarto orden de los índices de Miller hkl , y A y B constantes que pueden calcularse a para dislocaciones de hélice y borde a partir de las constantes elásticas del material. Si se observa con detenimiento la Ec. 1.11 se puede notar que $C(h00) = A$, por que la Ec. 1.10 suele escribirse de la forma:

$$C(hkl) = C_{h00} (1 - q H^2) \quad (1.12)$$

donde $A = C_{h00}$ y $q = -B/A$ es un factor que puede relacionarse con el carácter hélice/borde de las dislocaciones presentes. Vale notar que la Ec. 1.12 es válida sólo si $C_{h00} \neq 0$, cosa que no ocurre en todos los casos, aunque sí lo suficiente como para darle a la Ec. 1.12 una generalidad aceptable.

A partir de la implementación del método de los factores de contraste, se puede avanzar en relacionar la deformación cuadrática media de la red cristalina $\langle e^2 \rangle$ con la densidad de dislocaciones. En particular, si la principal causa de deformación de la red cristalina son dislocaciones, la deformación cuadrática media puede escribirse[12]:

$$\langle e^2 \rangle = \frac{\rho C b^2}{4\pi} f\left(\frac{l}{R_e}\right) \xrightarrow{l \rightarrow 0} -\frac{\rho C b^2}{4\pi} \ln\left(\frac{l}{R_e}\right) \quad (1.13)$$

donde b es la longitud del vector de Burgers de las dislocaciones, C es el factor de contraste definido en 1.9 y 1.12, ρ es la densidad de dislocaciones del material y R_e es el radio de corte del campo de deformación producido por las dislocaciones y f es la función de Wilkens. Cuando se busca analizar los detalles de la micro-estructura, R_e suele reemplazarse por el factor de Wilkens $M = R_e \sqrt{\rho}$, que da una idea no sólo de la cantidad de dislocaciones, sino de cómo éstas interactúan entre si para deformar la estructura cristalina. Se pueden distinguir tres casos:

- Si $M = 1$ En este caso $R_e = \frac{1}{\sqrt{\rho}}$ y la longitud del campo de deformación producido por las dislocaciones es igual a la distancia promedio entre las mismas.
- Si $M \ll 1$ el campo de deformaciones producido por las dislocaciones es

menor que la distancia promedio entre ellas y es apantallado por un arreglo de dislocaciones correlacionadas que forman dipolos. En este caso el perfil de ensanchamiento resultante tiende a tener una forma lorentziana.

- Por otro lado si $M \gg 1$ las dislocaciones están distribuidas aleatoriamente, no interactúan entre ellas y el campo de deformaciones es de largo alcance. El perfil resultante de esta micro-estructura tiene un aspecto gaussiano.

Un análisis más detallado de la contribución de las dislocaciones al ensanchamiento de picos de difracción revela que la Ec. 1.13 es el primer orden de un desarrollo más complejo[13]:

$$\begin{aligned} \langle e^2 \rangle = & - \frac{Cb^2}{4\pi} \langle \rho \rangle \ln(l/R_e) \\ & + \frac{1}{4\pi^2 g^2} \left(\frac{\pi g^2 C b^2}{2} \right)^2 |\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2| l^2 \ln(l/R_1) \ln(l/R_2) \\ & - i \frac{Cb^2}{4\pi} \langle S\rho \rangle l \ln(l/R_3) + O(l^3) \end{aligned} \quad (1.14)$$

En la Ec. 1.14, $\langle \rho \rangle$ es la densidad media de dislocaciones, $|\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2|$ es la dispersión alrededor de ese valor, $\langle S\rho \rangle$ es una medida polarización del arreglo de dislocaciones, y los coeficientes R_1 a R_3 son parámetros de longitud que carecen de una interpretación física precisa. El término imaginario en la Ec. 1.14 implica que el ensanchamiento producido por dislocaciones también puede ser asimétrico.

Como se dijo previamente, en general no se tiene un conocimiento a priori acerca de cuáles son los sistemas de deslizamiento activos, ni del carácter de las dislocaciones presentes en el material. Además, en el caso general, estarán presentes en el material distintos tipos de dislocaciones, y los diferentes sistemas de deslizamiento tendrán diferentes poblaciones. En ese contexto, el factor de contraste resultante será un promedio de los factores de contraste de las dislocaciones presentes:

$$\bar{C} = \sum_i \frac{\rho_i}{\rho} C_i \quad (1.15)$$

donde ρ_i/ρ es la fracción de dislocaciones del sistema i respecto del total, y la suma se extiende sobre todos los sistemas de deslizamiento presentes. Si todos los sistemas de deslizamiento están igualmente poblados, lo cual es una suposición razonable para un material poli-cristalino, se recupera la forma funcional de la Ec. 1.12:

$$\bar{C}(hkl) = \bar{C}_{h00} (1 - q H^2) \quad (1.16)$$

En la Ec. 1.16 las barras denotan que se ha realizado un promedio sobre los factores de contraste de los distintos sistemas de deslizamiento, y ahora q está vinculado con la

proporción de dislocaciones de hélice respecto de las de borde.

Finalmente, cuando no sólo se tiene que promediar sobre los diferentes sistemas de deslizamiento, sino que además se tiene que los cristales tienen diferentes tipos y cantidad de dislocaciones, las ecuaciones mencionadas previamente siguen siendo válidas, sólo que deben aplicarse a cada cristal individualmente y promediar entre sí para obtener el coeficiente de Fourier de distorsión de la red. Es decir que el coeficiente de distorsión de la Ec. 1.7 es en realidad un promedio sobre las diferentes cristalitas:

$$A_n^D = \langle A_n^D \rangle = \sum_{\alpha} f_{\alpha} A_n^{D,\alpha} \quad (1.17)$$

y f_{α} es la fracción de volumen de cada cristalita y los coeficientes de Fourier $A_n^{D,\alpha}$ se deben calcular utilizando las Ecs. 1.8, 1.12, 1.13, 1.15 y 1.16, según corresponda a cada caso particular para cada cristalita.

1.2.2. El Método de Langford

Al repasar la historia de las diferentes metodologías aplicadas en los LPA, puede apreciarse que los mismos pueden tener dos enfoques: el enfoque top-down (arriba-abajo) y el de bottom-up (abajo-arriba). Las metodologías top-down proponen ajustar los picos medidos por XRD con funciones analíticas, como Lorentzianas, Gaussianas o diferentes combinaciones de éstas, para luego asociar a los parámetros de libres de estas funciones con cantidades físicas significativas, como puede ser el tamaño de cristalita, distorsión de la red, o los diferentes efectos instrumentales. Ejemplos de este enfoque son las Ecs. 1.3, 1.5 y 1.6 en donde se relaciona el ancho de los picos de difracción a un cierto defecto, y luego se usa el valor de H para hacer estimaciones cuantitativas del tamaño de cristalita, por ejemplo. En este caso, se suele elegir una función de ajuste que simplifique el tratamiento de los datos, así como la sustracción de los efectos instrumentales. Como ya se vio en la sección 1.2.1, a lo largo de la historia de los estudios de ancho de pico se le han asociado a los picos de difracción formas Lorentzianas o Gaussianas, y ese carácter es influido, al menos cualitativamente, por el tipo de defectos presentes, además de por su cantidad.

En la vereda conceptual de enfrente, los métodos bottom-up tratan de modelar precisamente cómo la cantidad y tipo de defectos presentes modificarán la forma de los picos de difracción, calculando los coeficientes de Fourier que se pueden obtener de diferentes modelos micro-estructurales, para luego comparar dichos coeficientes con los obtenidos de los picos experimentales. De esta manera se puede interpretar directa y cuantitativamente la micro-estructura del material a partir de los experimentos de difracción, lo cual resulta muy atractivo en principio. Sin embargo, como ya se vio en los párrafos anteriores, la cantidad de factores que influyen en la forma de una dada

reflexión son numerosos, lo que significa que para poder determinar únicamente todos los parámetros libres que surgen de un dado modelo micro-estructural, se necesitaría medir con gran calidad un número de reflexiones mayor a las que están disponibles en la práctica para muchos materiales, o realizar suposiciones a priori sobre cómo se acumularán defectos en el material analizado para poder ajustar los parámetros de interés con los datos experimentales. La aplicación de los modelos bottom-up también encuentra problemas cuando hay superposición de reflexiones, ya que en ese caso se agrega la incógnita de la fracción de volumen de cada una de las fases presentes en el material.

Un análisis interesante de los alcances y limitaciones de ésta metodología se fue realizado por Kamminga et al[14], donde tratan de determinar la densidad de dislocaciones en láminas delgadas de Al sujetos a tensiones biaxiales. En este caso, debido a las condiciones de crecimiento de las láminas delgadas, los sistemas activos de deslizamiento eran conocidos a priori y fáciles de medir experimentalmente, aunque no era sabido si las dislocaciones eran predominantemente de borde, de hélice o una mezcla de ambas.

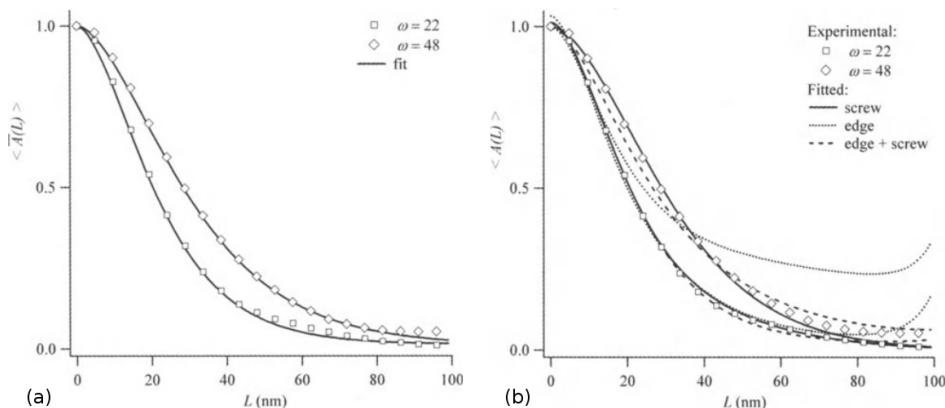


Figura 1.7: (a) Ajuste de los coeficientes de Fourier suponiendo que todos los sistemas de deslizamiento están igualmente poblados, y con igual proporción de dislocaciones de hélice y borde. $\rho = 3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$. (b) Curvas de coeficientes de Fourier. En este análisis se ajustaron diferentes modelos para las curvas de $\omega = 22^\circ$ y se usaron los parámetros obtenidos para simular las curvas con $\omega = 48^\circ$. Puede apreciarse que si se supone que las dislocaciones son sólo de borde no se obtiene un buen acuerdo entre el modelo y el experimento. Por otro lado, tanto el modelo con 100 % de dislocaciones de hélice y con mitad de dislocaciones de hélice y mitad de borde parecen predecir razonablemente el comportamiento observado. Las dislocaciones obtenidas son $2.2, 2.5$ y $2.3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Imágenes obtenidas de [14].

A partir de un análisis cristalográfico minucioso, Kamminga et al utilizaron el modelo de los factores de contraste para calcular cómo serían los coeficientes de Fourier de las reflexiones si la dislocaciones fueran solamente de borde, solamente de hélice o si ambas estaban presentes en igual cantidad, para luego comparar dichos coeficientes con los obtenidos experimentalmente. Haciendo esto pudieron descartar la posibilidad de que todas las dislocaciones presentes fueran de borde, sin embargo, no pudieron distinguir concluyentemente si las dislocaciones eran de hélice o si eran una mezcla con

igual proporción de hélice y borde.

El problema más importante es que la densidad de dislocaciones obtenida por este método no era tan diferente a la obtenida utilizando la suposición menos probable, pero más sencilla matemáticamente, de que todos los sistemas de deslizamiento estaban igualmente poblados, con igual proporción de dislocaciones de hélice y borde. Esto significa que aunque los métodos bottom-up tienen el atractivo de dar valores micro-estructurales con claro sentido físico a partir de los experimentos de XRD, su implementación requiere una cantidad de suposiciones a priori sobre lo que ocurre en el material microscópicamente; y los datos disponibles, aún cuando sean de muy buena calidad, no siempre logran distinguir concluyentemente entre las diferentes posibilidades.

En este sentido es que en este trabajo también se propone trabajar siguiendo un enfoque más sencillo, pero que permitió realizar un tipo de análisis que no fue posible realizar siguiendo el enfoque bottom-up. Este método, propuesto por Langford et al en 1982[15], consiste en ajustar el pico de cada reflexión con una función de Voigt, que es la convolución de una función Gaussiana G y una función Lorentziana L :

$$V(x; H_G, H_L) = G \otimes L = \int G(x'; H_G) L(x - x'; H_L) dx' \quad (1.18)$$

Cada una de las funciones tiene su propio FWHM, y en el modelo de Langford se asocia el FWHM de la función Gaussiana con la deformación media de la red cristalina

$$\langle e \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2 \log(2)}} \frac{H_G}{4 \tan \theta_B} \quad (1.19)$$

y el FWHM de la función Lorentziana se asocia con la longitud promedio de cristalita en la dirección definida por el ángulo de Bragg:

$$L = \frac{2}{\pi} \frac{\lambda}{H_L \cos \theta_B} \quad (1.20)$$

Al ajustar un dado pico con una función Voigtinana dejando como parámetros de ajuste a H_G y H_L , se puede determinar la deformación promedio y la longitud de cristalina en la dirección perpendicular a la familia de planos $\{hkl\}$ que producen interferencia constructiva para el ángulo θ_B .

El problema de utilizar la Ec. 1.18 para ajustar las reflexiones es que realizar un producto de convolución es muy costoso computacionalmente, por lo que unos años después Thompson et al[16] desarrollaron un método para aplicar el mismo análisis, pero utilizando la llamada función pseudo-Voigt, que es una combinación lineal de una

función Gaussiana y una función Lorentziana que poseen el mismo FWHM:

$$pV(x; H, \eta) = \eta L(x; H) + (1 - \eta) G(x; H) \quad (1.21)$$

El parámetro $\eta \in [0, 1]$ se denomina parámetro de mezcla e indica que tan intenso va a ser el carácter Lorentziano del pico estudiado. Al ajustar la expresión 1.21 se dejan como parámetros de ajuste al par $[H, \eta]$ y se emplea las expresiones desarrolladas por Thompson para determinar los valores $[H_G, H_L]$ que se hubieran obtenido de realizar el ajuste utilizando la Ec. 1.18:

$$\begin{aligned} H_G &= H (1 - 0,74417 \eta - 0,24781 \eta^2 - 0,00810 \eta^3)^{1/2} \\ H_L &= H (0,72928 \eta + 0,19289 \eta^2 + 0,07783 \eta^3) \end{aligned} \quad (1.22)$$

Como tanto la función Voigt como la pseudo-Voigt están normalizadas, esto es $\int V dx = \int pV dx = 1$, y para cada pico están centradas en θ_B la función que se ajusta en la práctica tiene dos parámetros libres más:

$$pV(\theta; I_0, \theta_B, H, \eta) = I_0 [\eta L(\theta; \theta_B, H) + (1 - \eta) G(\theta; \theta_B, H)] \quad (1.23)$$

lo que permite incorporar la intensidad integrada del pico I_0 y el centro θ_B del mismo, y el ajuste se realiza sobre la variable angular θ .

Al emplear la Ec. 1.23 para ajustar todas las reflexiones de un dado difractograma se pueden distinguir la micro-estructura de una dada familia de planos de otra. Lo que es más, como para una dada orientación de la muestra, los cristales que tengan, por ejemplo, la familia de planos $\{111\}$ en condición de difracción, no serán los mismos que para esa orientación de muestra tengan a la familia de planos $\{200\}$ en condición de reflexión. Esto significa que de estudiar el perfil de los dos picos podemos inferir diferencias en la micro-estructura de ambas poblaciones. Si además se realiza este análisis para distintas orientaciones de la muestra, se pueden utilizar los métodos obtenidos del estudio de texturas (Sec. 1.4) para correlacionar esta información direccional y general Funciones de Distribución de Orientaciones Generalizadas. Los detalles de este proceso se explicarán en la Sec. 1.4.2.

1.2.3. El método CMWP

El *Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP)* es un método desarrollado en base al modelo de Warren-Averbach, que fue codificado en un software que lleva el mismo nombre, y que fue desarrollado por Gábor Ribárik[17–19]. En lo que sigue se usarán las siglas CMWP tanto para referirse al método que se usa para calcular aspectos de la micro-estructura a partir de los experimentos de XRD como para el software que

aplica este método a datos experimentales concretos. El software es gratuito y libre y puede descargarse de [20], y sólo corre en sistemas operativos basados en UNIX.

Una vez descargado el CMWP, el usuario puede acceder a una interfaz gráfica como la que se ve en la Fig. 1.8, que permite ingresar todos los datos sobre la muestra cuya micro-estructura se desea conocer.

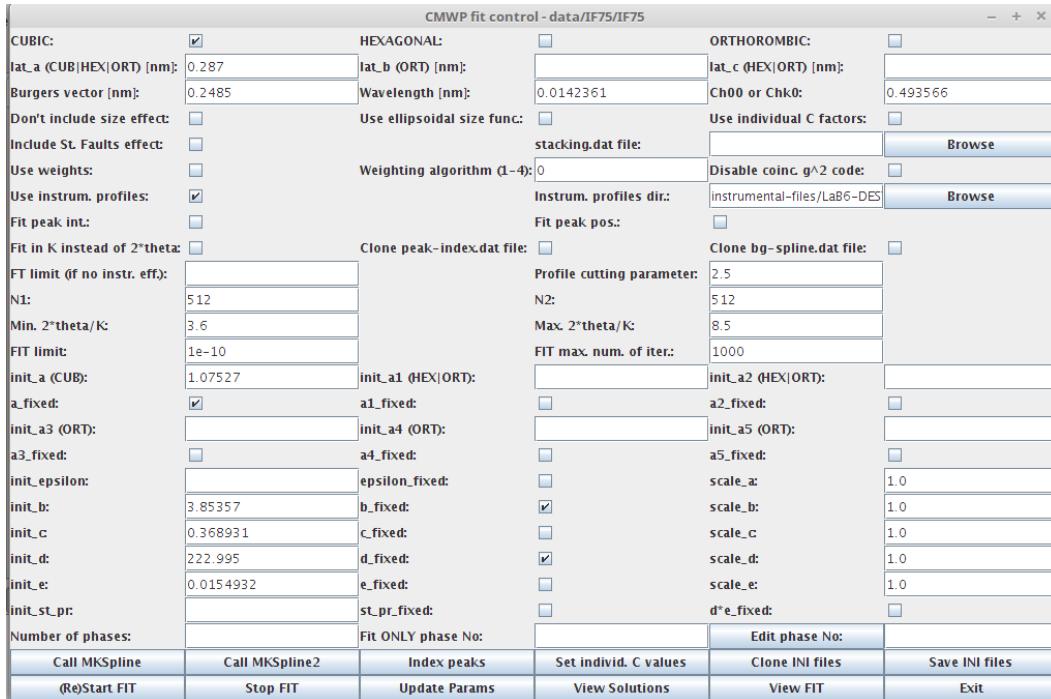


Figura 1.8: Pantalla de inicio del software CMWP. En la parte superior de la pantalla se le solicita al usuario que ingrese información sobre la estructura cristalina del material se configuran varias opciones relacionadas con el tipo de ajuste que se desea hacer. En la parte media, el usuario puede configurar detalles relacionados al ajuste propiamente dicho, mientras que en la parte inferior se puede ingresar el valor de las variables que van a ser efectivamente ajustadas.

Para poder resolver la micro-estructura, el usuario debe ingresar la estructura cristalina del material (sólo se permite trabajar con materiales cúbicos, hexagonales u ortorrómicos), sus parámetro/s de red, además de la longitud de onda de la radiación empleada.

El método CMWP es un método de tipo bottom-up, es decir, calcula la intensidad teórica de los picos a partir de modelar la distribución de tamaños de dominio y de dislocaciones en el material, y luego compara el patrón modelado con las intensidades experimentales para determinar cuál es el valor que deben tener las variables microestructurales, de modo de minimizar la diferencia entre lo medido y lo modelado. Concretamente, en el CMWP se modela a la intensidad de un experimento de difracción como la convolución de los efectos de tamaño (size), los debidos a las dislocaciones, a las fallas de apilamiento y/o maclas (twins) y a los efectos instrumentales:

$$I_{teo} = I_{size} \otimes I_{disl} \otimes I_{twins} \otimes I_{inst} \quad (1.24)$$

El método luego calcula los coeficientes de Fourier de las distintas funciones que aparecen en la Ec. 1.24 y los ajusta a partir de los coeficientes de Fourier que obtienen a partir de los picos del difractograma medido.

La intensidad de tamaño se obtiene suponiendo que las cristalitas son de forma esférica y tienen una distribución log-normal con media m y desviación estándar σ :

$$f(L) = \frac{1}{L\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln(L)-m)^2}{2\sigma^2}} \quad (1.25)$$

lo que da una distribución de intensidades[19]:

$$I_{size}(s) \sim \int_0^\infty L \frac{\sin^2 L\pi s}{(\pi s)^2} errf \left[\frac{\ln \frac{L}{m}}{\sqrt{2}\sigma} \right] dL \quad (1.26)$$

donde $s = \frac{2}{\lambda} (\sin \theta - \sin \theta_B)$, y L es la longitud de las columnas que difractan coherentemente en la dirección del vector de difracción \mathbf{K} . Al emplear el CMWP, el usuario obtiene los parámetros m y σ de la función de distribución de dominios que mejor ajusta a la muestra medida a través de las variables de ajuste *init_b* y *init_c*, cuyos valores iniciales se introducen en la casilla apropiada que se ve en la Fig. 1.8.

Los coeficientes de Fourier para el cálculo de las dislocaciones usan la Ec. 1.13 para relacionar la densidad de dislocaciones con el ensanchamiento producido por la micro-deformación, y el programa emplea la Ec. 1.12 para calcular los factores de contraste, donde el factor C_{h00} debe ser ingresado por el usuario, pero el factor q es un parámetro libre del método, que corresponde a la variable *init_a* en el *front-end* de la Fig. 1.8. El programa además devuelve directamente el valor de la densidad de dislocaciones ρ y de la longitud efectiva del campo de deformación producido por las dislocaciones R_e , ambos parámetros relacionados con las variables de ajuste *init_d* e *init_e*, respectivamente. El software también usa los valores de ρ y R_e para calcular el valor del factor de Wilkens M .

En caso de no querer emplear la relación 1.12 para el cálculo de los factores de contraste, el usuario es libre de ingresar valores individuales de los mismos, e incluso ajustarlos individualmente, aunque esta opción deja muchas variables libres y puede introducir inestabilidades al momento realizar el ajuste, por lo que no se recomienda a menos que se tenga una idea de cuánto valen los factores de contraste o se hayan medido muchos picos en el difractograma.

La función de intensidad para modelar el ensanchamiento por fallas de apilamiento es una función que se puede introducir opcionalmente, y que el método CMWP modela a través de la relación[19]:

$$I_{twins} = p_0^{hkl} \delta(s) + \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^{hkl}}{1 + \left(\frac{s - s_i^{hkl}}{w_i^{hkl}} \right)^2} \quad (1.27)$$

donde $\delta(s)$ es la función delta de Dirac, p_0 da la contribución simétrica de las fallas de

apilamiento al ensanchamiento de los picos, y los p_i^{hkl} , $i = 1, 2, 3$ dan las contribuciones al ensanchamiento asimétrico (coeficientes de Fourier imaginarios).

Las fallas de apilamiento producen un corrimiento de los picos, además de un ensanchamiento de tipo súper-lorentziano, como se puede deducir a partir de la presencia de las funciones Lorentzianas en la Ec. 1.27, que tienen centro s_i^{hkl} y ancho w_i^{hkl} . Estas seis constantes se pueden desarrollar en polinomios de orden 5, cuya variable de desarrollo es la probabilidad α_{twins} de que ocurran fallas de apilamiento o maclas[19]. Los coeficientes de dicho desarrollo, junto con los coeficientes p_i^{hkl} , $i = 0, 1, 2, 3, 4$ pueden ser calculados para cada material utilizando el programa DIFFAX[21], y deben ser dados como datos de entrada si se quiere que el programa calcule la probabilidad de fallas de apilamiento.

La función I_{inst} no se calcula teóricamente sino que se extraña para cada uno de los picos medidos experimentalmente a partir de un patrón instrumental que también debe ser provisto de antemano por el usuario.

Una vez determinadas todas las funciones relevantes, el CMWP emplea el algoritmo de mínimos cuadrados Levenberg-Marquardt para estimar el conjunto de parámetros físicos que reduce la discrepancia entre la función I_{teo} y las intensidades experimentales, y devuelve el conjunto de datos micro-estructurales que resultan de ese proceso de minimización.

1.3. Difracción de electrones retro-difundidos

La difracción de electrones retro difundidos (EBSD por sus siglas en inglés) es una técnica que se utiliza en conjunto con las técnicas de microscopía de barrido, por lo que permite no sólo caracterizar la micro-estructura de un material, sino correlacionar espacialmente información como la textura, tamaño de grano y acumulación de defectos. El uso de esta técnica ha aumentado rápidamente desde principios del 2000 debido al aumento de disponibilidad de los microscopios electrónicos de barrido (SEM). El incremento de la velocidad de adquisición y procesamiento de datos también ha permitido lograr que una técnica extremadamente local (capaz de estudiar pocos cristales) pase a tener una estadística comparable, aunque aún menor, que la de los experimentos de rayos X.

Los patrones que se obtienen en una medición de EBSD se obtienen a partir de las imágenes obtenidas en una pantalla de fósforo. Un haz de electrones de alta energía incide sobre una dada muestra, e interactúa con un volumen del orden de los 20 nm, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 1.9.

Entre la multitud de interacciones que ocurren entre los electrones y el cristal, la interacción quasi-elástica entre los electrones y el arreglo de planos cristalinos del volumen de interacción es la responsable de producir las llamadas bandas de Kikuchi

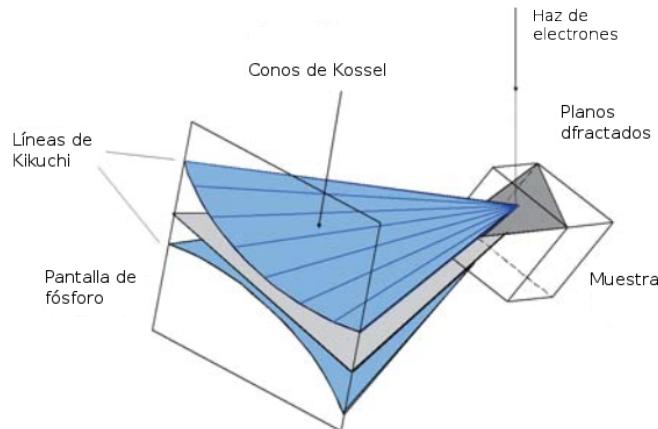


Figura 1.9: Esquema de una medición de EBSD

que pueden verse en la Fig. 1.10. Estas bandas, que pueden pensarse como la proyección de una dada familia de planos cristalinos en la pantalla de fósforo, están limitadas por los conos de difracción que se producen cuando los electrones interactúan con la familia de planos $\{hkl\}$. Se puede demostrar que el espacio angular entre los llamados conos de Kossel es igual a $2\theta_{hkl}$, donde θ_{hkl} cumple con la ley de Bragg[22]:

$$2 d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n \lambda \quad (1.28)$$

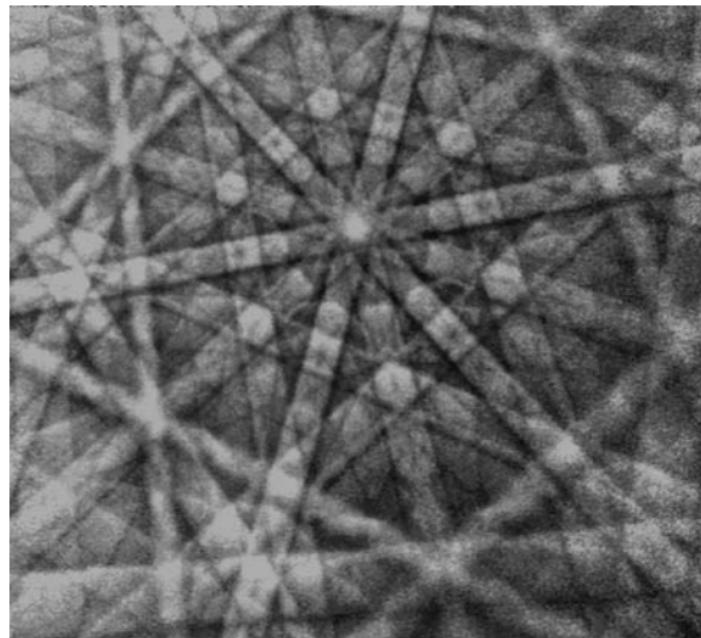


Figura 1.10: Patrón de Kikuchi

La configuración experimental de una medición de EBSD es tal que los conos de difracción son mucho más grandes que la pantalla de fósforo que los registra, por lo que las bandas de Kikuchi que deberían ser curvas se ven prácticamente rectas, lo que facilita

su procesamiento y reconocimiento a través de herramientas matemáticas desarrolladas hace tiempo, en particular la transformada de Hough[23].

Como en la práctica el haz incidente no interactúa solamente con una familia de planos, sino con todas las familias presentes en el volumen de interacción, en la pantalla de fósforo quedan grabadas diferentes bandas de Kikuchi, cada una vinculada a una familia de planos en particular. Como el ángulo entre las bandas de Kikuchi es igual al ángulo que tienen entre sí los diferentes planos cristalinos[22] se puede, si se conoce la estructura cristalina del material estudiado, determinar la orientación promedio de los cristales que interactúan con el haz de electrones.

De esta manera, en una medición de EBSD, el haz de electrones barre la muestra, y en cada ubicación registra una serie de bandas de Kikuchi a partir de las cuales determina, la orientación promedio de los cristales en el volumen estudiado. El resultado final es una imagen en la que se registra la orientación de todos los cristales del área estudiada como la que se puede ver en la Fig. 1.11. En este caso lo que se hace es asignar un color a los cristales que tienen una dada dirección cristalina paralela al eje Z y colorear cada píxel en función de este dato. Debe notarse que esta imagen, llamada mapa de figura de polo inversa, da información acerca de la dirección de los cristales y no de su orientación, aunque combinando la información de distintos mapas, toda la información orientacional de la muestra puede ser analizada.

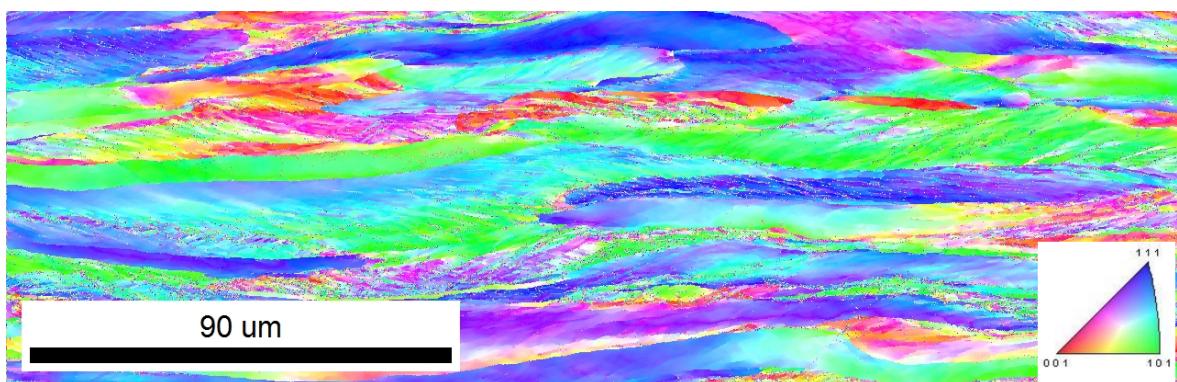


Figura 1.11: Ejemplo de mapa EBSD

Adicionalmente, los mapas de EBSD pueden proveer información acerca de la correlación espacial que existe entre las orientaciones. Por ejemplo, en la imagen de la Fig. 1.11 puede verse que todos los puntos que tienen direcciones similares se agrupan a lo ancho de la imagen, dando una idea de “granos alargados”, consistente con el hecho de que la imagen mostrada proviene de una muestra laminada, con la dirección de laminación paralela a la dirección en que los granos se “alargan”.

A partir de lo descripto anteriormente se puede apreciar que las magnitudes físicas que se pueden obtener a partir de un experimento de EBSD van a estar definidas a partir de comparar la orientación de los cristales medidos. Por ejemplo, en un experimento

de XRD uno puede estimar, a partir de las técnicas de LPA, el tamaño de los dominios coherentes de difracción, también llamados cristalitas, mientras que en EBSD se trabaja con el concepto de granos, definidos como porciones del material que tienen una misorientación mayor que determinado umbral, que suele variar entre los 5° y los 15° . (escribir mejor esta parte) Una comparación similar se puede hacer cuando se discuten las magnitudes asociadas a la deformación de la red cristalina. En los experimentos de XRD se intenta estimar la densidad de dislocaciones del material, observadas por la presencia de un ensanchamiento que crece de una manera particular con los índices de Miller de los picos estudiados, mientras que en EBSD la cantidad básica para estimar la deformación de la red cristalina es la llama *Kernel Average Misorientation* (KAM) que se define como la mis-orientación promedio de un píxel con sus vecinos más cercanos. Debe quedar claro de las definiciones que tanto en las mediciones de de tamaño de grano como de deformación de la red cristalina, las magnitudes medidas a partir de XRD y de EBSD son diferentes y van a arrojar, en general, valores diferentes. Sin embargo, es parte de las suposiciones iniciales de este trabajo que, aunque las magnitudes medidas con ambas técnicas son diferentes, su comportamiento con respecto a los procesos sometidos a los materiales debe ser cualitativamente similar, por lo que se pueden utilizar los resultados obtenidos por EBSD para constatar las conclusiones obtenidas a partir de los estudios de ancho de pico.

1.4. Textura cristalográfica

Como ya se mencionó en la Sec. 1.1, las propiedades macroscópicas de un sólido cristalino estarán dadas por las propiedades de su celda unidad, y éstas serán en general anisotrópicas. Por ejemplo, si se toma un mono-cristal de hierro y se mide su módulo de Young E en la dirección [100] se obtendrá un valor un poco inferior a los 150 GPa, mientras que si la misma medición se realiza en la dirección [111], que forma un ángulo de unos 57° con la dirección [100], se obtendrá un valor de unos 300 GPa, es decir, el módulo de Young se incrementará casi un 100 %. Según el principio de Neumann[2] el módulo de Young de una pieza macroscópica de hierro será el promedio del módulo de Young de los diferentes cristales de Fe que se encuentren en la pieza, ponderado según la cantidad de cristales que tengan una dada orientación respecto al eje en que se aplica la tensión. De esto se deduce que si todos los cristales están en igual proporción, el módulo de Young del hierro será isotrópico. Para este caso particular el valor promedio es de 210 GPa, como se puede ver en la Fig. 1.12.

De lo dicho anteriormente se deduce la importancia de no sólo caracterizar, sino de cuantificar la anisotropía de un material. En particular, se define como *Textura Cristalográfica* a la orientación preferencial que tienen los diferentes cristales en un dado sólido cristalino, y la forma de estudiar cuantitativamente la textura es la denominada

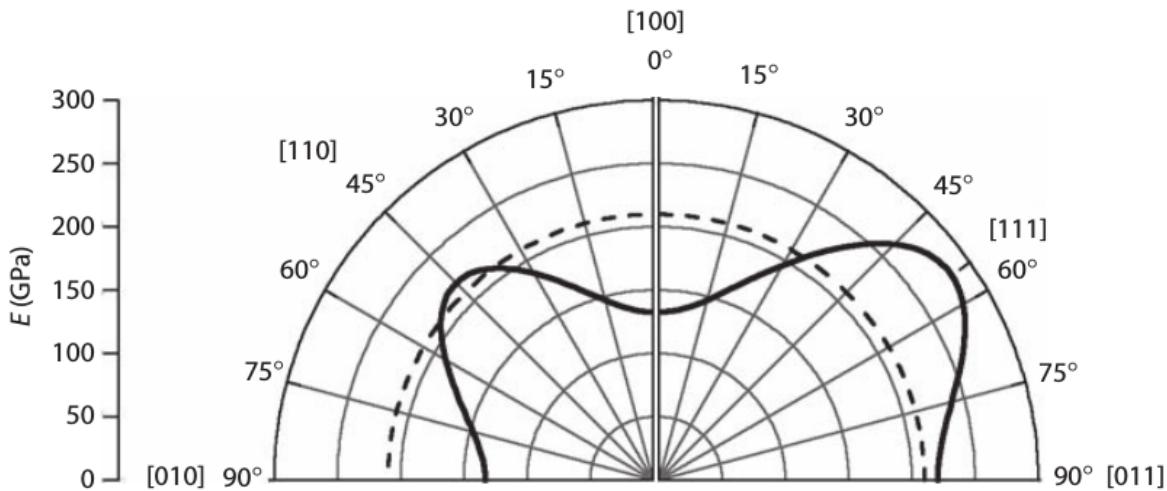


Figura 1.12: Módulo de Young E para un mono-cristal de Hierro como función del ángulo entre la dirección [100] y el eje sobre el que se aplica la tensión. En línea de puntos se muestra el valor promedio de módulo de Young, que se obtiene si todas las orientaciones cristalinas se encuentran presentes en igual cantidad. Imagen obtenida de [24].

Función de Distribución de Orientaciones (FDO). Para poder definir adecuadamente la FDO, primero se define un sistema de referencia K_S fijo a la muestra macroscópica. La elección de K_S es arbitraria, pero en general se elige de modo tal de respetar las direcciones y simetrías del material en estudio. Por ejemplo, para una chapa laminada, los ejes de K_S suelen definirse como el de laminado (RD), el transverso (TD), que es perpendicular a RD, pero está en el plano de la chapa, y el normal (ND), perpendicular al plano RD-TD. El segundo sistema de referencia se elige solidario a un dado cristal y se lo nota K_C , y también se elige de modo tal que respete las simetrías del cristal representado. Se define entonces a la orientación de un cristal como la rotación \mathbf{g} que lleva desde el sistema de coordenadas K_C al sistema K_S :

$$K_S = \mathbf{g} * K_C \quad (1.29)$$

Existen muchas maneras de caracterizar a las rotaciones, pero en este trabajo se empleará fundamentalmente la de los *Ángulos de Euler*, usando la convención de Bunge[25]. Bajo esta convención, se parte del sistema del cristal y se rota el mismo un ángulo ϕ_1 alrededor del eje Z de K_C , generando un sistema de coordenadas intermedio X'Y'Z'. Luego se rota éste sistema un ángulo Φ alrededor de su eje X', lo que produce un segundo sistema de referencia intermedio, denominado X''Y''Z''. Finalmente, se realiza una rotación de magnitud ϕ_2 alrededor del nuevo eje Z'', hasta que el sistema está en coincidencia con el sistema de referencia de la muestra K_S . A los ángulos que constituyen la terna $\phi_1\Phi\phi_2$ se los denomina ángulos de Euler de la orientación \mathbf{g} , y son los que definen a la orientación del cristal alineado con K_C .

Ahora, si se tienen N cristales, cada uno con una orientación \mathbf{g}_i respecto al sistema

de referencia de la muestra, la FDO $f(\mathbf{g})$ será aquella que indique qué proporción de los N cristales tiene una dada orientación \mathbf{g} . En este contexto queda claro que la FDO será una función discreta, sin embargo, si el número de cristales estudiados es grande, como suele ocurrir en los experimentos de XRD, se puede definir a la FDO como una función continua en el espacio de orientaciones. De esta manera, se tiene que la FDO es la función que determina la fracción de volumen que representan los cristales con una orientación que cae en una región $\Delta\Omega$ del espacio de orientaciones[26]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\int_{\Delta\Omega} f(\mathbf{g}) d\mathbf{g}}{\int_{\Omega_0} f(\mathbf{g}) d\mathbf{g}} \quad (1.30)$$

donde Ω_0 es el espacio total considerado, que puede tener un volumen máximo de $8\pi^2$ o un valor menor, dado por el volumen del subespacio irreducible que se obtiene de aplicar al espacio total los grupos de simetría de la red de Bravais considerada, más las simetrías de muestra que pudieran existir. Si las orientaciones se representan usando los ángulos de Euler, el elemento infinitesimal de volumen vale:

$$d\mathbf{g} = \frac{1}{8\pi^2} \sin(\Phi) d\phi_1 d\Phi d\phi_2 \quad (1.31)$$

donde el factor $1/(8\pi^2)$ es un factor de normalización necesario si se conviene que $f(\mathbf{g}) \equiv 1$ para un material con una FDO uniforme.

1.4.1. Determinación de la FDO

La forma más sencilla de determinar la FDO para un dado material sería medir la orientación de cada uno de los cristales que están presentes en un cierto volumen V , para luego computar la FDO exacta (discreta), que luego puede aproximarse por la $f(\mathbf{g})$ continua, que es más fácil de manipular matemáticamente. Esta tarea puede realizarse a partir de los experimentos de EBSD descriptos en la sección 1.3, con el beneficio además de que se puede obtener la orientación de los cristales en función de la posición de la muestra, lo que provee una descripción en principio más completa de la micro-estructura del material. Sin embargo, incluso con los avances en automatización y procesamiento de los microscopios modernos, la medición de un volumen de muestra que sea representativo del todo el material a través de los experimentos de EBSD es una tarea difícil de lograr.

Por otro lado, los volúmenes de interacción de la radiación de rayos X son muchos más grandes que los que se pueden conseguir con electrones, por lo que la medición de volumen representativo del material se vuelve mucho más sencilla. El problema es que empleando rayos X sólo pueden medir proyecciones de $f(\mathbf{g})$ llamadas figuras de polos (FP). Para medir una FP en un experimento de XRD se selecciona una dada familia de

planos $\{hkl\}$ colocando el detector a un ángulo 2θ adecuado y se mide la intensidad de dicha reflexión. En esta situación, los únicos cristales que contribuirán a la intensidad de la reflexión medida son aquellos cuya dirección $[hkl]$ sea perpendicular a la superficie de la muestra, es decir, la intensidad de una figura de polos en una dada dirección \mathbf{y} es proporcional a la cantidad de cristales que cumplen la condición $[hkl] // \mathbf{y}$, lo que matemáticamente se escribe como:

$$p_{\mathbf{h}}(\mathbf{y}) = \int_0^{2\pi} f(\mathbf{g}) d\Gamma \quad (1.32)$$

donde $p_{\mathbf{h}}(\mathbf{y})$ es la intensidad de la FP en la dirección \mathbf{y} de la muestra, para la familia de planos cristalinos definidos por $\mathbf{h} = [hkl]$, y Γ es un cierto camino dentro del espacio de orientaciones que se obtiene al efectuar una rotación completa alrededor del polo $[hkl]$.

Para resolver el problema de inversión de las figuras de polos, es decir, para obtener $f(\mathbf{g})$ a partir de la medición de diferentes $p_{\mathbf{h}}(\mathbf{y})$, Bunge partió del hecho que $f(\mathbf{g})$ puede desarrollarse en armónicos esféricos:

$$f(\mathbf{g}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{M(l)} \sum_{\nu=1}^{N(l)} C_l^{\mu\nu} T_l^{\mu\nu}(\mathbf{g}) \quad (1.33)$$

donde $C_l^{\mu\nu}$ son los coeficientes del desarrollo de $f(\mathbf{g})$ y $T_l^{\mu\nu}(\mathbf{g})$ son los armónicos esféricos generalizados. Por otro lado, al ser una proyección, para cada \mathbf{h}_i , $p_{\mathbf{h}_i}(\mathbf{y})$ se puede desarrollar en armónicos esféricos superficiales:

$$p_{\mathbf{h}_i}(\mathbf{y}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\nu=1}^{N(l)} F_l^{\nu}(\mathbf{h}_i) k_l^{\nu}(\mathbf{y}) \quad (1.34)$$

con

$$F_l^{\nu}(\mathbf{h}_i) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\mu=1}^{M(l)} C_l^{\mu\nu} k_l^{*\mu}(\mathbf{h}_i) \quad (1.35)$$

A partir de combinar las Ecs. 1.32, 1.33 y 1.34, realizar varias integrales e igualar coeficientes, Bunge llegó a la relación que permite determinar los coeficientes $C_l^{\mu\nu}$ a partir de las FP experimentales[25]:

$$F_l^{\nu}(\mathbf{h}_i) = 4\pi \frac{\oint p_{\mathbf{h}_i}(\mathbf{y}) k_l^{*\nu} d\Gamma}{\oint p_{\mathbf{h}_i}(\mathbf{y}) d\Gamma} \quad (1.36)$$

La Ec. 1.36 permite entonces la determinación experimental de los coeficientes $F_l^{\nu}(\mathbf{h}_i)$, que junto con la igualdad 1.35 constituyen un sistema de i ecuaciones (una por cada FP medida) e infinitas incógnitas, de donde se deduce que para determinar completamente una FDO se necesitan medir infinitas FPs, lo cual es imposible en la práctica. No

obstante este problema, Bunge[25] también logró demostrar que dependiendo de la simetrías de cristal y de muestra dadas, el número de coeficientes independientes en 1.35 se puede reducir notablemente, cómo se pude ver en la Fig. 1.13. Esto permite estimar la FDO con una precisión razonable midiendo sólo unas pocas FPs, ya que el empleo de las simetrías permite conocer coeficientes de órdenes más altos a partir de aquellos de órdenes más bajos. Por ejemplo para materiales con simetría cristalina cúbica, se puede reconstruir razonablemente bien la FDO solamente con tres FPs.

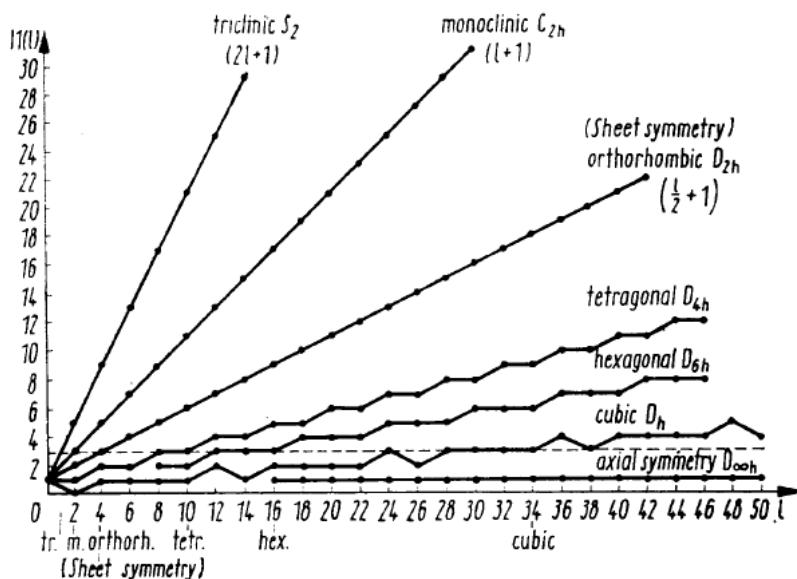


Figura 1.13: Cantidad de coeficientes independientes en un desarrollo de armónicos esféricos como función del grado l . La línea de puntos en la figura indica el máximo orden del desarrollo en armónicos esféricos de la Función de Distribución de Orientaciones que se puede obtener habiendo medido tres Figuras de Polos.

Otra cantidad que se puede derivar a partir de $f(\mathbf{g})$ es la llamada *Figura de Polos Inversa (FPI)* que se obtiene de contar cuántos cristales tienen una cierta familia de planos \mathbf{h} en la dirección \mathbf{y} de la muestra, lo que matemáticamente se expresa como

$$a_{\mathbf{y}}(\mathbf{h}) = \frac{1}{2\pi} \oint f(\mathbf{g}) d\Gamma \quad (1.37)$$

donde ahora el camino Γ es una rotación alrededor de la dirección de la muestra definida por \mathbf{y} . Si bien toda la información sobre la distribución de orientaciones está contenida en la $f(\mathbf{g})$, a menudo resulta más sencillo estudiar la textura de los materiales a partir de las FPs o de las FPI, sobre todo cuando se trabaja con materiales y procesos conocidos.

1.4.2. FDO y FDO generalizada

Según lo explicado en la Sec. 1.2, la determinación de la FDO se puede hacer a partir de la medición de figuras de polos, que a su vez pueden ser determinadas por medio de experimentos de XRD, ya que en dichos experimentos se tiene que la intensidad integrada de la reflexión $\{hkl\}$ es proporcional al número de planos cristalinos paralelos a la superficie del material en la dirección y . Ahora bien, como ya se discutió previamente, a partir del estudio de la forma de picos medidos en la misma dirección y se puede determinar el tamaño de la micro-estructura de los planos $\{hkl\}$ que pertenecen a los cristales que están difractando. Por ejemplo, si me mide completamente el pico de la reflexión hkl se puede determinar la proporción de cristales que tienen sus planos $\{hkl\}$ paralelos a la superficie del material, pero además se puede a partir del ancho H de dicho pico estimar la longitud de la columna que difracta coherentemente en la dirección $[hkl]$ empleando la Ec. 1.3 o la Ec. 1.20 y ver la distorsión perpendicular a esa dirección utilizando la Ec. 1.19. De esta manera se puede asignar a la dirección y no sólo un número asociado al número de cristales con sus planos en esa dirección, sino un par de números que indicarán el estado de la micro-estructura de los planos cristalinos orientados en dicha dirección, lo que permite construir lo que se denominas *Figuras de Polos Generalizadas (FPG)* de tamaño de dominio o de distorsión, respectivamente.

Es más, si se incorpora la suposición *ad-hoc* de que el ensanchamiento de los picos es proporcional a la energía acumulada en dichos cristales se pueden extender heurísticamente los procedimientos explicados en la Sec. 1.4 para estimar las FDO a partir de las FP, y utilizarlos para calcular una *Función de Distribución de Orientaciones Generalizada (FDOG)* a partir de las FPG. De esta manera, a partir de un análisis integral de las FDO y las FDOG se puede, en principio, estudiar no sólo la orientación preferencial de los cristales para un dado proceso de deformación, sino hacer un análisis semi-cuantitativo de cómo es la micro-estructura de los cristales que tienen orientaciones similares, lo cual permite extraer muchas conclusiones acerca de como es la anisotropía en la acumulación de defectos para un determinado material en alguna situación de interés.

1.5. Organización de la tesis

En el Cap. 2 se explicarán los detalles de los experimentos de difracción de rayos X que se realizaron para poder medir la textura de los materiales estudiados en el desarrollo de esta tesis. También se explicarán los algoritmos empleados para poder procesar el gran caudal de datos que se obtiene de un experimento de XRD realizado con luz sincrotrón, así como una descripción del método empleado en las mediciones de EBSD que usaron para corroborar los resultados obtenidos por medio de las técnicas

de LPA aplicada a los resultados de sincrotrón.

Cada uno de los capítulos que siguen de la Sec. 2 está dedicado a uno de los materiales estudiados. En los capítulos 3, ?? y ?? se estudian tres aceros con características diferentes: el del Cap. 3 es un acero denominado libre de intersticiales (IF) que tiene una estructura cristalina de tipo BCC, el del Cap. ?? es un acero inoxidable denominado F138, que tiene un estructura de tipo FCC y también se estudió un acero de dos fases (BCC + FCC) nomenclado G2205, y cuyos principales resultados se encuentran en el Cap. ??.

En el Cap. ?? se muestran los resultados de aplicar los métodos descriptos en un aluminio 1050 obtenido comercialmente. Al final de cada capítulo se encuentra una conclusión particular que considera lo visto con cada material individualmente, y en el Cap. ?? se presenta una conclusión general del trabajo.

Finalmente en el Cap. ?? pueden apreciarse posibles caminos a seguir a partir de los resultados obtenidos en esta tesis.

Capítulo 2

Materiales y métodos

2.1. Experimentos de difracción de rayos X

Buena parte del trabajo de esta tesis se centró alrededor de los experimentos de difracción de rayos X. En particular, la mediciones se hicieron empleando la geometría de transmisión, también llamada de Debye-Scherrer, utilizando radiación sincrotrón. La facilidad en la que se trabajó fue PETRA III, cuya fotografía puede verse en la Fig. 2.1, y está ubicada en el complejo DESY, en la ciudad de Hamburgo, Alemania[27].

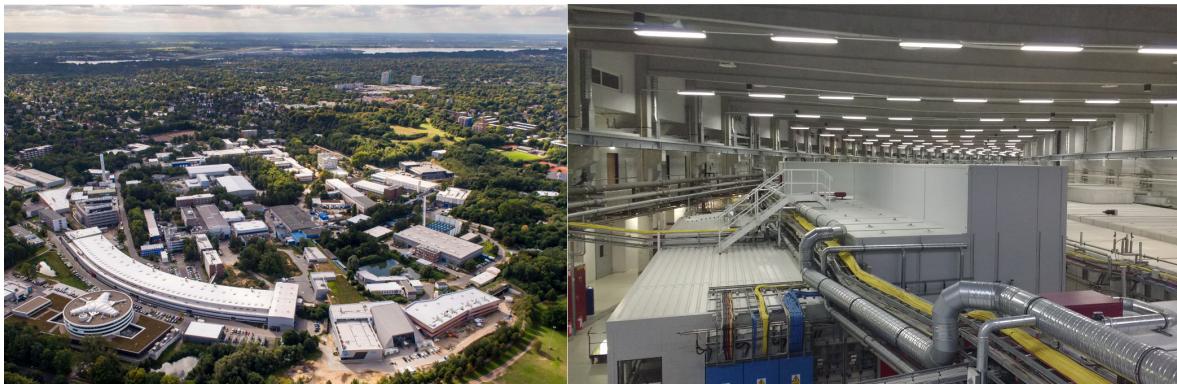


Figura 2.1: Fotografías del exterior e interior de la facilidad PETRA III, en DESY. Imágenes obtenidas de [27].

En los experimentos de transmisión realizados, se hizo incidir un haz de rayos X con $\lambda \approx 0,0142 \text{ nm}$ sobre una muestra, como está esquematizado en la imagen de la Fig. 2.2.

Como resultado de la interacción elástica entre el haz incidente y el material, diferentes haces con la misma energía que el incidente, son dispersados por diferentes familias de planos en ángulos que están dados por la Ley de Bragg 1.2. Para una dada familia de planos $\{hkl\}$ todos los haces difractados están comprendidos en un cono, que al interceptar el detector forman un círculo, denominado anillo de Debye, y la intensidad del haz difractado a lo largo de largo del anillo de Debye está determinada por

la cantidad de planos cristalinos en condición de difracción para esa dada orientación de la muestra.

En la configuración que se muestra en la Fig. 2.2 la muestra se colocó en un porta-muestra que permitía la alineación con el haz y el detector, y le daba a la misma la libertad de girar alrededor de un eje vertical que pasaba por su centro. La muestra giraba gracias a un motor paso a paso y que permitía rotarla con una precisión de 5° por paso. Para obtener una caracterización completa de la textura de la muestra, fue necesario rotar la misma un rango de 180° , lo que sumado al paso de la rotación significó que por cada muestra se obtuvieron 37 anillos de Debye.

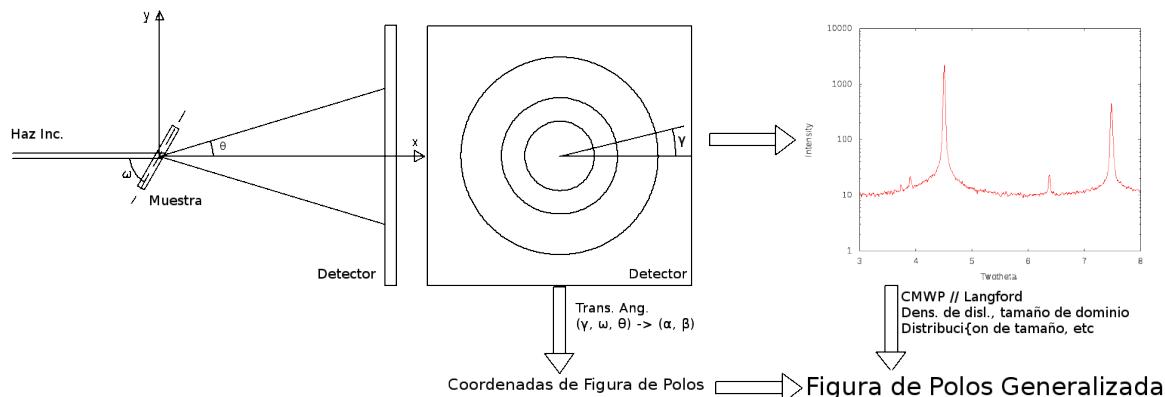


Figura 2.2: Esquema básico del proceso de medición y análisis de datos. Las mediciones se realizaron empleando una geometría de transmisión, para diferentes rotaciones ω de la muestra. Por cada posición de la muestra se registraron una serie de anillos de Debye, a partir de los cuales se extrajeron porciones radiales, con las que se construyeron difractogramas que luego fueron procesados siguiendo diferentes modelos de LPA. A partir de estos resultados, y realizando la conversión adecuada de las coordenadas de laboratorio a las coordenadas del sistema de referencia del cristal, se construyeron figuras de polos y figuras de polos generalizadas.

El haz que incidente tenía un tamaño de $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$, lo que permitía obtener una gran resolución sobre la micro-estructura del material. Las muestras empleadas eran varillas aproximadamente cuadradas, con su eje colocado verticalmente, es decir, paralelo al eje de giro.

El ancho de las varillas era de entre 2 mm y 5 mm, y se tuvo especial cuidado durante la alineación de que el haz esté completamente adentro de la muestra en todo el rango de rotación de la misma.

Las muestras fueron cortadas a partir de las barras originales empleando una sierra de punta de diamante, para luego se pulida con papel de lija hasta que se logró el espesor final.

Se utilizó un detector de estado sólido Mar345 de forma cuadrada, con una grilla de 3450 píxeles x 3450 píxeles, de $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ cada uno. El detector se colocó 1081 mm detrás de la muestra, y los tiempos de detección se modificaron de acuerdo a la intensidad de salida del haz y la absorción de la muestra, de modo de que las intensidades máximas siempre estén cerca del número máximo de cuentas adquiribles

por el detector.

De cada medición se extrajeron 37 imágenes, cada una de las cuales contaba con conjuntos de 5 a 7 anillos de Debye, dependiendo de la muestra. De cada imagen se extrajeron porciones radiales de ancho angular de 5° a partir de las cuales se construyeron 72 difractogramas. El conjunto de $72 \times 37 = 2664$ difractogramas fue analizado utilizando diferentes modelos de LPA, pero hubo dos modelos sobre los que se hizo especial foco: el de Langford (Sec. 1.2.2) y el CMWP (Sec. 1.2.3), y de cada modelo empleado se extrajo diferente información sobre la micro-estructura de la muestra.

Cada pico de cada difractograma quedaba identificado por su ángulo de Bragg θ_B , su coordenada angular γ en el anillo de Debye y la rotación de la muestra ω cuando se realizó la medición, por lo que la información micro-estructural que se extraía del ancho de los picos era susceptible de ser graficada empleando figuras de polos, de la misma manera que se grafican las figuras de polos. Para construir figuras de polos a partir de las mediciones realizadas fue preciso transformar las coordenadas de los picos en el sistema de laboratorio $(\omega, \gamma, \theta_B)$ a la del sistema de referencia del cristal (α, β) , para lo cual se empleó la matriz de rotación ya calculada por Bunge y Klein[28]. La misma expresión fue empleada para generar las figuras de polos generalizadas.

2.1.1. Contribuciones instrumentales al ancho de pico

Para poder realizar un análisis micro-estructural preciso a partir de mediciones de ancho de pico, es necesario dar cuenta del ancho instrumental del equipo empleado. Se define como ancho instrumental al ensanchamiento que se observa alrededor de los picos de Bragg, y que es independiente de la micro-estructura de la muestra estudiada. Para medir el ancho instrumental se emplean muestras patrones, es decir, muestras que poseen una geometría similar a la de las muestras a estudiar y que no poseen ensanchamiento (o poseen un ensanchamiento muy pequeño) debido a factores micro-estructurales, como ser tensiones internas y tamaño de grano. También es necesario que los patrones instrumentales no posean ningún tipo de textura. Para las mediciones de este trabajo se utilizó un polvo de LaB_6 como patrón instrumental.

En la Fig. 2.3 puede verse el ancho de uno de los picos del patrón de LaB_6 a lo largo del anillo de Debye para tamaños de haz de $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ y $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$. Notar que no sólo el ancho instrumental se reduce con el tamaño del haz, sino que además existe una variación del mismo a medida que se recorre el anillo de Debye, con mínimos en 90° y 270° , un máximo local en 180° y un máximo absoluto en $0^\circ/360^\circ$, y que esta variación se reduce también con el tamaño del haz, aunque nunca desaparece del todo.

La razón de esta oscilación en el ancho instrumental se debe a la divergencia del haz de rayos X[29] y esta es una fuente de errores sistemáticos bastante común en

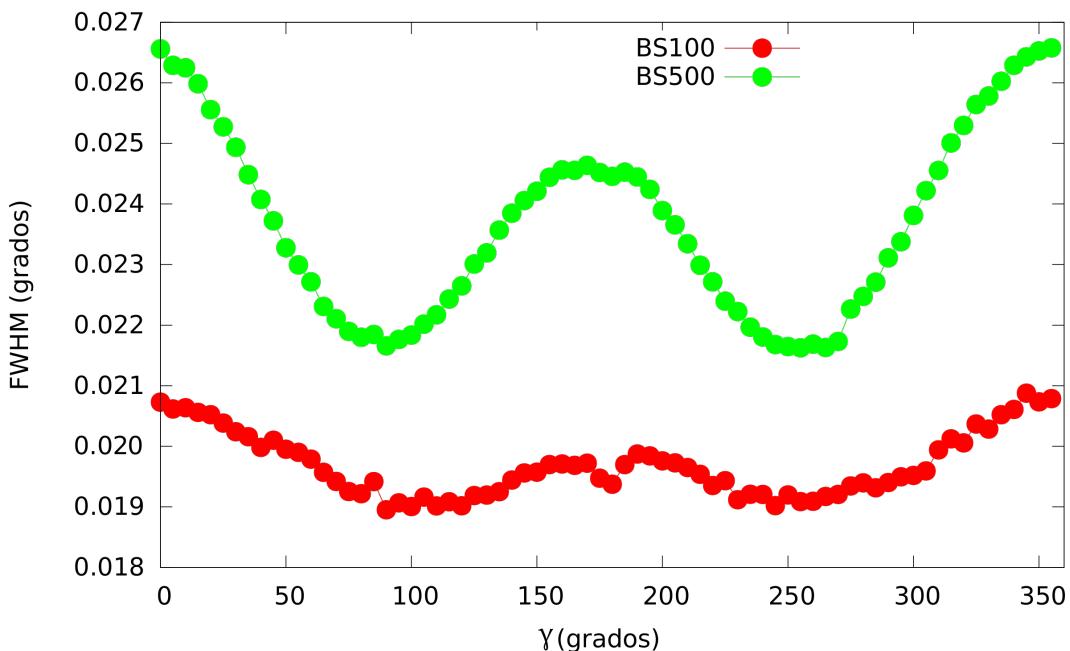


Figura 2.3: Variación del ancho instrumental como función del ángulo γ a lo largo del anillo de Debye para diferentes tamaños del haz incidente. Puede apreciarse que reducir el tamaño del haz reduce el valor promedio del ancho instrumental. También puede verse que el ancho instrumental no es uniforme a lo largo de todo el anillo de Debye, sino que se presentan oscilaciones que también se reducen al reducir el área del haz incidente.

los experimentos realizados con geometrías de transmisión, aunque su presencia suele quedar enmascarada cuando el ensanchamiento de los picos debido a la micro-estructura es mucho más grande que el instrumental.

En casos donde el ensanchamiento de la muestra no es tan grande, la contribución de la divergencia del haz se puede apreciar fundamentalmente como una asimetría izquierda-derecha en las figuras de polos generalizadas de ancho de pico, en el que el lado derecho e izquierdo tienen la misma estructura general, pero el derecho tiene un valor promedio visiblemente más alto, como se ve en la Fig. 2.4-a.

Inicialmente se intentó hacer una sustracción del ancho instrumental a partir de ajustar el patrón de LaB_6 y ajustar la componente Lorentziana y Gaussiana de cada uno de los picos empleando la expresión de Caglioti[30], para luego restar el ancho instrumental al medido en los experimentos:

$$\begin{aligned} H_L^{micr} &= H_L^{exp} - H_L^{inst} \\ (H_G^{micr})^2 &= (H_G^{exp})^2 - (H_G^{inst})^2 \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde H_i^{micr} , H_i^{exp} y H_i^{inst} representan los ensanchamientos micro-estructurales, experimentales e instrumentales respectivamente, y la substracción que se hace es la que corresponde atendiendo al carácter lorentziano o gaussiano de los picos.

Para hacer sustracción se decidió integrar la intensidad a lo largo de todos los an-

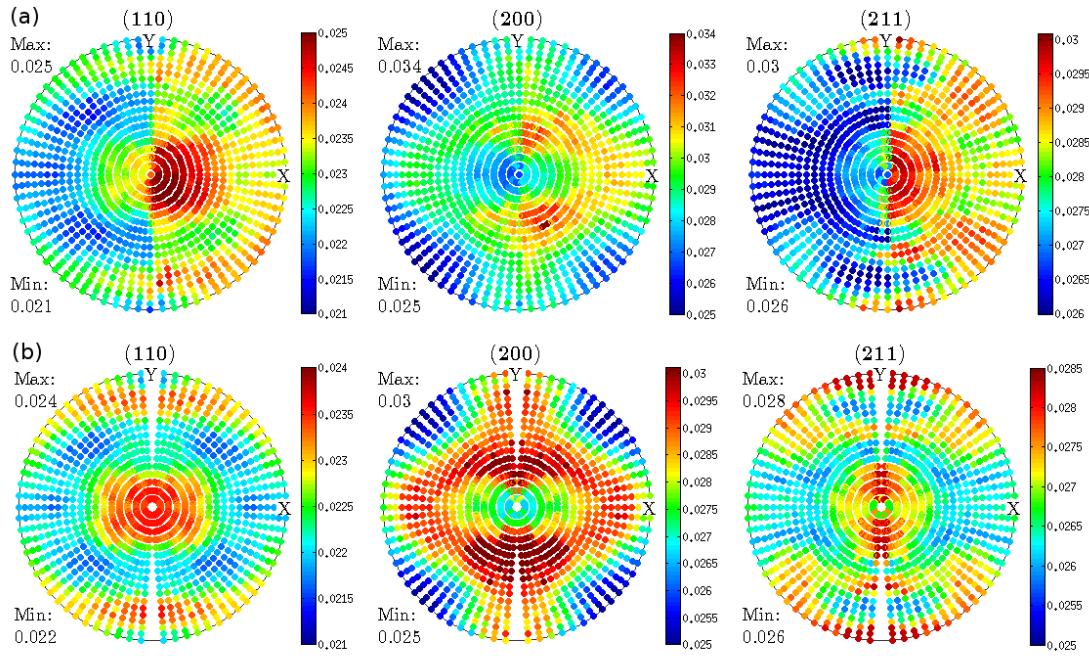


Figura 2.4: Efecto de la contribución de la divergencia del haz al ancho de pico medido. En la parte (a) de la figura pueden observarse las figuras de polos generalizadas de ancho de pico de una muestra de acero libre de intersticiales. Se observa que los datos a la derecha tienen una estructura similar a la de los de la izquierda, sólo que con un valor medio un poco más alto. En la parte (b) de la figura se simetrizó la figura de polos a partir de reflejar los datos de la izquierda a la derecha.

llos, y emplear este difractograma “promedio” para hacer los ajustes de los que se obtendrían los valores H_L^{inst} y H_G^{inst} que se emplearían en las Ecs. 2.1. El problema que se manifestó al tratar el ensanchamiento instrumental de esta manera fue que las oscilaciones observadas en la Fig. 2.3, aunque pequeñas representan una parte no despreciable de los ensanchamientos medidos. El otro problema que se observó es que como los ensanchamientos medidos son muy pequeños, al restar los anchos instrumentales, los valores resultantes de H_L^{micr} y H_G^{micr} resultaban tener un error mucho mayor que el que era razonable esperar a partir de los datos obtenidos.

Fue por estas razones que se decidió no restar el ancho instrumental cuando se realizaran análisis empleando el método de Langford, y teniendo en cuenta que todos los procesos mecánicos producen texturas con simetría ortorrómbica, se procedió a realizar los análisis empleando sólo la mitad izquierda de las figuras de polos generalizadas. Para facilitar el análisis y observación de las FPG se decidió simetrizar las mismas, como se muestra en la Fig. 2.4-b y emplear dichas figuras simetrizadas para el cálculo de las FDOG, y dado que el método de Langford y de las FPOG son métodos semi-quantitativos para empezar, se considera que no se está perdiendo generalidad ni validez en los análisis al no restar la contribución instrumental al ancho de pico.

Por otro lado, teniendo en cuenta la geometría y simetría de los materiales estudiados, y que las oscilaciones tienen su mínima amplitud en el rango de 90° a 270° , la

contribución instrumental se puede considerar como un aporte constante e igual para todas las FPGs analizadas, lo que permitió realizar afirmaciones certeras acerca de los *cambios* en la micro-estructura, por más que no se puedan hacer afirmaciones sobre los valores absolutos que determinan la misma con el mismo nivel de certeza.

2.1.2. Post-procesamiento de los datos

Para poder medir la textura y realizar los estudios de ancho de pico, fue necesario procesar las imágenes obtenidas del detector de estado sólido, para extraer la información de las intensidades en forma de difractogramas. Las intensidades fueron escritas en archivos de texto de modo tal que la información numérica pueda ser procesada por programas de computadora.

Las imágenes obtenidas por el detector Mar345 fueron procesadas con el programa FIT2D[31], que permitió obtener porciones radiales con $\Delta\gamma = 5^\circ$ de ancho para cada conjunto de anillos, permitiendo obtener un difractograma para cada porción radial en la imagen registrada, como se muestra en la Fig. 2.5. Como cada anillo comprende un ángulo de 360° , para cada uno de los 37 ángulos ω que representa el giro de la muestra, se obtuvieron 72 difractogramas, cada uno de los cuales tenía asociado el par de coordenadas (ω, γ) , que marcaba su posición angular en el sistema de laboratorio.

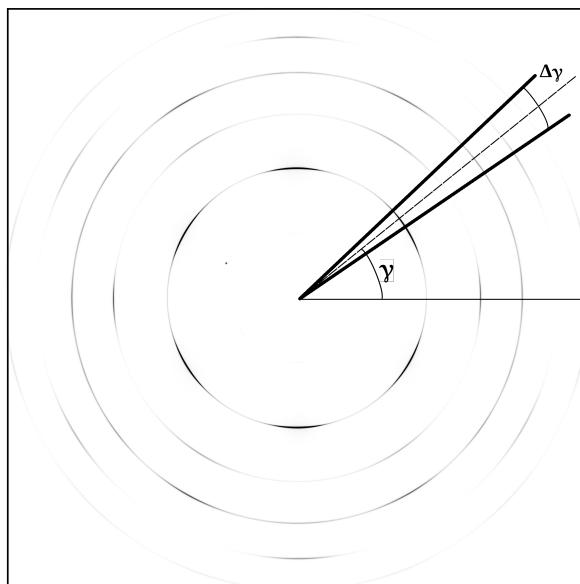


Figura 2.5: Para convertir las imágenes grabadas en cada experimento de difracción se empleó el programa FIT2D, que permitió dividir a cada conjunto de anillos de Debye en 72 porciones de 5° cada una. El programa luego extraía la intensidad de promedio grabada dentro de cada porción y con esa información construía difractogramas que fueron luego empleado para realizar los ajustes.

Una vez obtenidos todos los difractogramas, los mismos fueron tratados con un software de elaboración propia, tanto para aplicar el método de Langford como el CMWP.

Ambos software toman como dato de entrada todos los difractogramas obtenidos con FIT2D, además de otros archivos que deben ser escritos por el usuario, y que se encuentran ejemplificados en el apéndice A.

En el caso del programa que realiza el análisis de Langford se precisan tres archivos además de los datos extraídos de FIT2D. El primero se denomina data.info_1.ini y contiene la información que indica dónde se guardarán los resultados y dónde se encuentran los archivos de entrada, así como su cantidad y los datos necesarios para realizar la conversión angular. También la resolución en píxeles del detector y la distancia entre el detector y la muestra, datos necesarios para convertir las distancias sobre el detector a la variable 2θ . La opción *Threshold* es un dato numérico que se emplea para determinar cuál es la intensidad mínima por encima del ruido de fondo que debe tener un pico para ser ajustado por el método de mínimo cuadrados. Como ajustar picos de baja intensidad puede llevar a alargar el tiempo que lleva procesar los datos, además de dar resultados poco confiables, no se recomienda colocar 0 como valor de umbral, mientras que un valor de 5 ha dado buenos resultados para las mediciones realizadas en esta tesis, como se puede ver en la Fig. 2.6

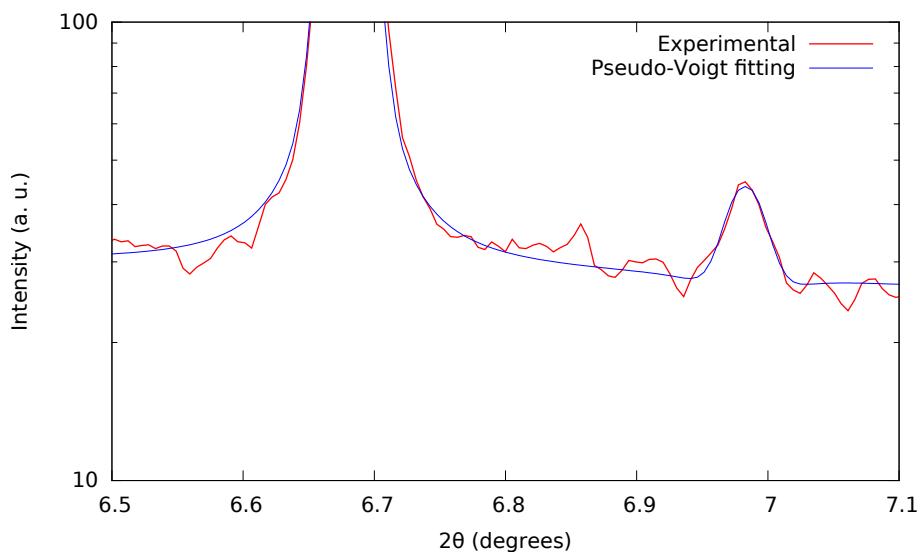


Figura 2.6: La relación señal ruido mínima que permite distinguir y ajustar apropiadamente un pico del difractograma. El pico que se muestra tiene una intensidad integrada neta de 5 y como puede verse es ajustado razonablemente por una función pseudo-Voigt. Si el pico es más pequeño el error del ajuste se vuelve muy grande e incluso puede no converger.

Las banderas *Printpattern* y *Correctwidth* determinan si se van a imprimir los difractogramas extraídos junto con el mejor ajuste de cada uno, y si se van a realizar correcciones sobre el ancho de pico teniendo en cuenta el ancho de la muestra. Esta es una característica experimental al momento de la escritura de la tesis, y debe emplearse con mucho cuidado. Finalmente, también debe indicarse la cantidad de picos que se desean ajustar, junto con una coordenada aproximada de su centro (en 2θ), los píxeles

que definen inicio y final de cada pico, y dos píxeles que se determinarán el valor del ruido debajo de cada pico.

En el archivo *fit_ini_2.ini* debe indicarse nuevamente la cantidad de picos a ajustar, así como la cantidad de puntos de ruido que se ajustarán en la rutina de mínimos cuadrados. La rutina de mínimos cuadrados minimiza la suma total de la diferencia entre las intensidades experimentales I_{exp} y las intensidades teóricas I_{teor} dadas por una suma de funciones pseudo-Voigt (Ec. 1.21), una por cada pico, además de un ruido que se modela como una función lineal por partes, con N_{ruido} partes, cantidad que es definida por el usuario:

$$I_{teor} = \sum_{i=1}^{N_{picos}} pV_i(2\theta; I_{0i}, 2\theta_{B_i}, H_{gl}, \eta_{gl}, H_i^{part}, \eta_i^{part}) + \sum_{j=0}^{N_{ruido}} Bg(2\theta; I_{B_j}, I_{B_{j+1}}) \quad (2.2)$$

donde la función ruido $Bg(2\theta)$ es una función lineal dentro de un intervalo definido por $2\theta_j$ y $2\theta_{j+1}$ definido por el usuario y cero fuera de ese intervalo. La función de ruido tiene intensidad I_j en el punto $2\theta_j$ e intensidad I_{j+1} en el punto $2\theta_{j+1}$, y las intensidades I_j e I_{j+1} son ajustadas dentro de la rutina de mínimos cuadrados. De las funciones $pV(x)$, de las que hay una por pico, se ajusta su intensidad integrada I_{0i} , su centro $2\theta_{B_i}$ y su ancho y factor de mezcla. El FWHM y el factor de mezcla de cada pico se generan a partir de un valor global (el mismo para todos los picos) y uno particular que se ajustan en pasos distintos del algoritmo de ajuste:

$$\begin{aligned} H_i &= H_{gl} + H_i^{part} \\ \eta_i &= \eta_{gl} + \eta_i^{part} \end{aligned} \quad (2.3)$$

El motivo de esta separación es pura y exclusivamente por cuestiones de estabilidad numérica durante el ajuste, y no tiene una razón física detrás.

Todos los valores son ajustados por un rutina de mínimos cuadrados que emplea el algoritmo de Levenberg-Marquardt[32] para minimizar el argumento de mínimos cuadrados:

$$S(\chi) = \sum_{i=1}^N (I_i^{exp} - I_i^{teor}(\chi))^2 \quad (2.4)$$

donde χ es el conjunto de todos los parámetros que se varían para determinar la curva teórica que da el mejor ajuste a los datos experimentales. Como el ajuste se realiza sobre cada difractograma en forma individual, N indica la cantidad de mediciones que hay en un dado difractograma.

Una vez realizado el ajuste sobre todos los difractogramas, se toma la información de cada pico, el conjunto (θ_B, I_0, H, η) que tiene asociadas las coordenadas en el

sistema de laboratorio (ω , γ , θ_B) y se les asigna las coordenadas (α , β) en el sistema de referencia del cristal, y con esos datos se construyen las figuras de polos y las figuras de polos generalizadas. Antes de imprimir la salida de los archivos, el software substrae el ancho instrumental a partir de los valores que están presentes en el archivo *IRF_3.dat*. Las substracción de los datos se hace suponiendo que el ancho instrumental tiene una componente Gaussiana y una componente Lorentziana, y que ambas crecen con el ángulo θ siguiendo la ley de Caglioti[30]:

$$\begin{aligned} [H_{ins}^G]^2 &= U_G \tan^2(\theta) + V_G \tan(\theta) + W_G \\ H_{ins}^L &= U_L \tan^2(\theta) + V_L \tan(\theta) + W_L \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde los parámetros (U_i, V_i, W_i) deben ser especificados por el usuario. En el archivo *IRF_3.dat* también deben especificarse los parámetros geométricos de la muestra para tener en cuenta la contribución del ancho de la muestra al ensanchamiento de los picos.

Los datos así obtenidos fueron procesados y graficados utilizando MTEX[33], un paquete de Matlab para el procesamiento de texturas.

El software que realiza el ajuste utilizando el método CMWP, tiene dos etapas básicamente: en la primera hace un ajuste al difractograma con una función como la mostrada en la Ec. 2.2, y siguiendo la metodología descripta anteriormente usa los resultados del ajuste para generar una serie de archivos auxiliares que se necesitan para la segunda etapa. En la segunda etapa corre en forma automática el programa CMWP siguiendo una estrategia de ajuste determinada por el usuario.

Como la primera parte de este programa funciona con un objetivo similar al del programa anterior, el primer archivo de entrada, denominado *data_info_1.ini* es casi igual al del programa anterior, con la diferencia de que al especificar la posición de los picos a ajustar se pide que se indique un número de fase que empieza en 0, ya que este es un dato necesario para el programa CMWP.

El segundo archivo se llama *fit_strategy_2.ini* el usuario debe indicar los parámetros iniciales para el ajuste con pseudo-Voigts, como con el programa anterior, pero además deber indicar cuántos pasos de ajuste desea realizar con el programa CMWP, y cuáles son los coeficientes que va a ajustar en cada paso. También debe indicar si desea que el CMWP haga un ajuste por fallas de apilamiento y si desea que se ajuste independientemente la intensidad y posición de los picos. En la práctica se ha visto que hacer un ajuste extra de intensidades alarga mucho el tiempo de cálculo del programa y no aporta valores finales muy diferentes a los que se obtienen cuando no se hace este ajuste.

Los siguientes tres archivos que debe generar el usuario son llamados archivos *plantilla*, ya que estos archivos no suelen escribirse a mano, sino que son generados por el programa CMWP automáticamente, como ya se explicó en la Sec 1.2.3.

2.2. Mediciones de EBSD

Los métodos de determinación de micro-estructura empleando difracción de rayos X tienen la ventaja de permitir estudiar propiedades volumétricas del material con una estadística más que razonable. Sin embargo, dado que los estudios de ancho de pico son métodos indirectos que requieren la resolución de un problema matemáticamente mal planteado, en el transcurso de esta tesis fue necesario complementar los resultados obtenidos con mediciones de EBSD, que permite hacer una determinación más directa de ciertas características micro-estructurales, sobre todo aquellas que tienen que ver con la orientación de los cristales en el material. Entre éstas se encuentran la textura cristalográfica, los tamaños de dominio y la deformación acumulada.

Las mediciones de EBSD fueron realizadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) instalado en CCT Rosario - Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido. El mismo es un microscopio FEI Quanta 200E con cañón emisor de efecto de campo, detector de electrones secundarios y retro-dispersados, con capacidad de trabajar en alto y bajo vacío y en condiciones ambientales (ESEM) y detector de EBSD (Ver Fig. 2.7). El software de adquisición empleado es TSL OIM Data Collection 5, para el análisis de los datos se emplearon los programas OIM TSL 7.3 y MTEX.

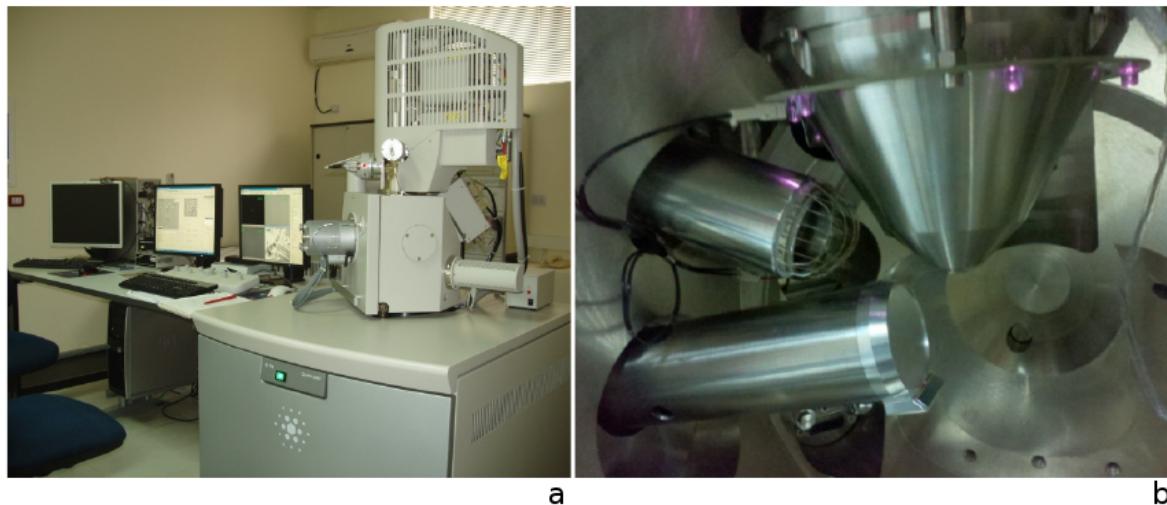


Figura 2.7: Fotografías del microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200E ubicado en el CCT Rosario - Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido. (a) Vista externa del microscopio y computadoras para adquisición, análisis y soporte. (b) Imagen del interior del microscopio, donde se pueden apreciar el cañón emisor y los detectores.

La preparación de las muestras para este instrumento fue bastante diferente a la utilizada para difracción de rayos X, ya que dado que la técnica de EBSD es esencialmente superficial es preciso reducir la rugosidad de la superficie estudiada para obtener patrones de Kikuchi lo más nítidos que sea posible. Además, como el haz de electrones no incide perpendicularmente sobre la muestra sino que lo hace con un ángulo de 70°,

cualquier rugosidad en la muestra producirá “sombras” en el haz de electrones, lo que producirá una distorsión artificial en la microestructura observada. El pulido sobre las muestras cortadas inicia con papel de lija, como en la preparación para los experimentos de XRD, pero continúa con un pulido con pasta de diamante de 9, 6, 3 y $1\text{ }\mu\text{m}$, en ese orden, finalizando con un pulido con sílica coloidal de $0.05\text{ }\mu\text{m}$. Finalmente, la muestra se incluye en resina conductora, lo que permite conectar la muestra a tierra, evitando que se acumulen cargas eléctricas que puedan impedir obtener una imagen nítida.

Para determinar la textura del material con EBSD y poder compararla con la medida a través de XRD, es preciso hacer barridos de gran área para aumentar la estadística, lo que obliga a reducir la resolución del barrido para reducir el tiempo de barrido y de post-procesamiento. Para los materiales estudiados, los barridos realizados para la determinación de textura se realizaron sobre áreas del orden de $600\text{ }\mu\text{m}$ (RD) x $500\text{ }\mu\text{m}$ (ND/TD) con una resolución de $0.4\text{ }\mu\text{m}$. Se eligió que la dirección más larga del barrido sea siempre RD, ya que como la mayoría de los materiales estudiados fueron laminados, se esperaba que los granos fueran más largos en la dirección que laminado que en cualquiera de las direcciones perpendiculares.

El análisis de la anisotropía en la deformación acumulada y en el tamaño de grano se realizó sobre mapas con menor área y mayor resolución, ya que los detalles de la microestructura de los materiales deformados se pierden a resoluciones bajas. Por ejemplo, si en un material deformado se espera tener granos de tamaño del orden de pocos micrones, o incluso de algunos nanómetros, si la resolución es de $0.4\text{ }\mu\text{m}$ se cometer el error de asignar múltiples granos a un solo píxel. Por lo tanto, los barridos realizados para obtener detalles de la micro-estructura se realizaron sobre áreas de $250\text{ }\mu\text{m}$ (RD) x $80\text{ }\mu\text{m}$ (ND/TD) con una resolución de $0.1\text{ }\mu\text{m}$. Como se explicó en el párrafo anterior, fue preciso aumentar la longitud estudiada en la dirección de laminado de las muestras por la morfología que se esperaba observar en los granos de los materiales estudiados.

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.

La determinación de la textura en las mediciones de EBSD es un proceso directo, ya que se mide la orientación de los cristales. En el caso de MTEX, el cálculo de la ODF se hace a partir del desarrollo en serie de las llamadas funciones radialmente simétricas ψ_L :

$$f(g) \sim \sum_{l=0}^L \sum_{k,k'=-l}^l \hat{f}(l, k, k') \psi_L(\omega(gg_i)) \quad (2.6)$$

donde los coeficientes \hat{f} del desarrollo 2.6 se calculan directamente a partir de las N orientaciones g_i medidas en el experimento de EBSD:

$$\hat{f}(l, k, k') = \frac{1}{N} \frac{(l + 1/2)^{1/2}}{2\pi} \sum_{i=1}^N \overline{T_l^{kk'}(g_i)}; \quad l \leq L, k, k' = -l, \dots, l \quad (2.7)$$

donde $T_l^{kk'}$ son los armónicos esféricos generalizados, y la barra denota conjugación compleja. Las funciones ψ_L representan orientaciones ideales en el espacio de orientaciones $SO(3)$ y son funciones de distribución que tienen su máximo cuando $g = g_i$ y decrecen monótonamente a medida que aumenta el ángulo ω entre g y g_i . Las funciones radialmente simétricas tienen asociado un ancho de banda que se denota κ , que determina que tan intensa va a ser la textura alrededor de la orientación g_i . A mayor κ , la distribución se vuelve más ancha y la textura menos intensa.

En teoría, el desarrollo 2.6 tiene infinitos términos, sin embargo por cuestiones de cómputo la serie se trunca en el L -ésimo término, que debe incrementarse para texturas muy intensas, es decir, en la medida que se quiera determinar una ODF muy intensa, el desarrollo en serie debe truncarse para L 's cada vez mayores, lo cual se logra reduciendo el parámetro κ que condiciona el ancho de las funciones ψ_L .

La determinación de tamaño de grano en EBSD es conceptualmente distinta a los métodos análogos que se emplean en XRD o incluso en la metalografía tradicional. Mientras que en XRD se obtiene una longitud promedio de las columnas cristalinas que difractan coherentemente en una dada dirección, en los análisis de EBSD el concepto de grano se define a partir de regiones cerradas que poseen una mis-orientación menor que cierto valor umbral definido por el usuario. En general, y salvo que se especifique lo contrario, dos píxeles se considerarán en diferentes granos si su mis-orientación es mayor a 5° , que es el criterio que se emplea normalmente en los análisis de EBSD.

La determinación de la deformación de la deformación acumulada en el material se hizo a partir del cálculo de las dislocaciones geométricamente necesarias (GND, por sus siglas en inglés). El cálculo de las GND se hace a partir de calcular el tensor de Nye[34], que se calcula a partir de la curvatura de la red cristalina, que a su vez puede obtenerse a partir de medir la mis-orientación entre celdas vecinas[35]. La curvatura de la red cristalina se calcula midiendo la mis-orientación entre un dado píxel y sus vecinos en un dado mapa de EBSD, dejando afuera aquellos píxeles que pertenezcan a granos diferentes. Debe notarse además que píxeles con una mis-orientación menor a los 0.5° tendrán una mis-orientación nula, ya que esa es la incertezza que se comete al medir mis-orientaciones con un microscopio como el empleado en este trabajo.

Capítulo 3

Estudio sobre el acero libre de intersticiales

“The void is without substance but cuts like steel.”

— Mark Rosewater

En este capítulo se estudia la microestructura de un acero libre de intersticiales (IF) que fue laminado hasta lograr una reducción de la sección transversal del 70 %. Este acero fue obtenido comercialmente, y posee la textura propia de un material BCC laminado, con dos componentes predominantes: la fibra α y la fibra γ .

Se eligió este acero por su importancia en la industria automotriz y porque existe cierto consenso acerca de cómo se desarrolla la microestructura de este material en condiciones de laminado, donde se espera que los defectos se acumulan predominantemente en la fibra γ .

El material fue estudiado por dos técnicas independientes, EBSD y XRD, y los datos de XRD fueron analizados dos modelos diferentes, el CMWP y empleando figuras de polos generalizadas a partir de los anchos de los picos de difracción, y se encontró que este modelo es el que mejor representa lo que ocurre con la microestructura del material, ya que no sólo responde a lo que se esperaba según la experiencia previa, sino que además va de acuerdo con lo que se pudo concluir a partir de los experimentos de EBSD.

3.1. Textura

Mediciones de textura fueron realizadas según lo descrito en la Sec. 2.1 y las figuras de polos experimentales que se muestran en la Fig. 3.1-a fueron analizadas por una rutina de inversión FP-FDO del software MTEX. Una vez obtenida la FDO, que se puede ver en la Fig. 3.2, se empleó la misma para calcular independientemente las

mismas FP medidas y se compararon los datos experimentales con los recalculados que se muestran en la Fig 3.1-b.

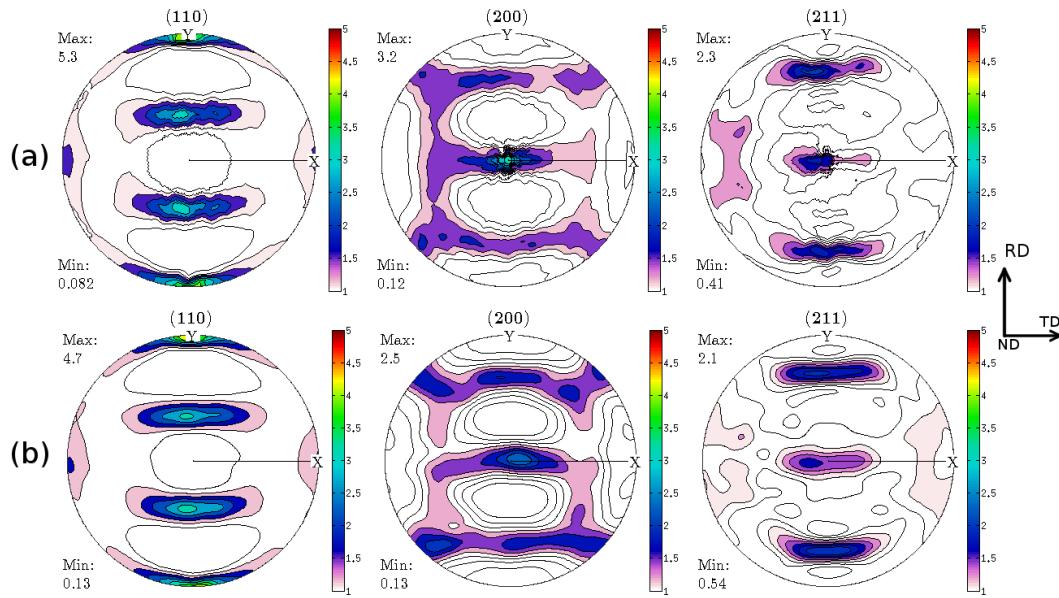


Figura 3.1: (a) Figuras de polos medidas para el acero libre de intersticiales. (b) Figuras de polos recalculadas luego de calcular la FDO a partir de las figuras de polos medidas. Puede apreciarse un buen acuerdo entre las figuras de polos medidas y las recalculadas, tanto en las características cualitativas como cuantitativas de las figuras, lo que constituye una prueba indirecta de la buena calidad de los datos. En cuanto a la textura observada, se aprecian claramente los polos producidos por las fibras α y γ que suelen generarse en este tipo de aceros luego de los procesos de laminado.

Puede apreciarse que la FP recalculada tiene prácticamente la misma forma que la experimental, lo que habla de la consistencia que guardan entre sí las diferentes FPs. Adicionalmente puede verse que las intensidades de las FPs recalculadas son similares a la de las experimentales, aunque las intensidades máximas son siempre un poco menores en las FP recalculadas, lo que constituye una discrepancia esperable teniendo en cuenta que las FDO son reconstruidas a partir de calcular los coeficientes de un desarrollo en serie, lo que suele “achatar” los máximos de la FDO, lo que resulta a su vez en una reducción de los máximos observados en la FP.

En la FP (110) puede verse una de las componentes característica de este muchos aceros, la denominada *fibra α* que consta de todos los cristales que tienen su dirección [110] en la dirección de laminado sin importar su giro alrededor de ese eje. Esto se manifiesta como un máximo en la intensidad en la FP (110) en la dirección RD.

Por otro lado en la misma FP se pueden ver dos máximos locales simétricos que forman un ángulo de unos 45° con el plano ND-TD, y que tienen forma de lóbulos alargados en la dirección TD. Estos máximos corresponden a otra componente importante en los aceros que se denomina *fibra γ* y se construye de una manera similar a la α , sólo que en este caso se trata de los cristales con su dirección [111] paralela a ND.

En la Fig. 3.2 se representa la FDO del acero IF, calculada a partir de los datos de

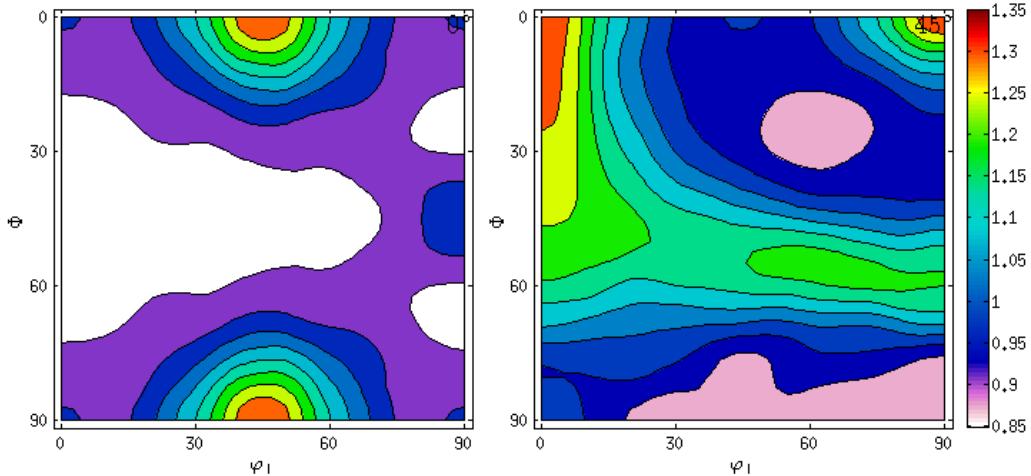


Figura 3.2: FDO calculada para el acero IF. Se muestran las secciones $\phi_2 = 0^\circ$ y $\phi_2 = 45^\circ$. En la sección $\phi_2 = 45^\circ$ pueden apreciarse claramente las fibras α y γ .

la Fig. 3.1. Como se explicó en la Sec. 1.4, las orientaciones se representan mediante los Ángulos de Euler, y como la FDO depende de tres ángulos, se conviene generalmente en representar la misma en secciones que cumplen $\phi_2 = cte.$, mientras que las coordenadas ϕ_1 y Φ se representan en el eje de las abscisas y de las ordenadas, respectivamente. En este caso se muestran las dos secciones más importantes para este tipo de materiales, las secciones $\phi_2 = 0^\circ$ y $\phi_2 = 45^\circ$. Adicionalmente, se restringe representar la coordenada ϕ_1 en el rango 0° a 90° teniendo en cuenta que la red BCC tiene una simetría cúbica y que los procesos de laminado tienen una simetría de tipo ortotrópica, haciendo redundante la información que se encuentra fuera del intervalo mostrado.

En la sección $\phi_2 = 45^\circ$ pueden apreciarse las fibras α y γ con claridad. La primera consiste de las orientaciones que van desde $\Phi = 0^\circ$ hasta aproximadamente 57° , manteniendo $\phi_1 = 0^\circ$. La segunda, en cambio, mantiene el ángulo $\Phi = 57^\circ$ y barre ϕ_1 en todo su rango. El valor de 57° no es casual, sino que proviene del ángulo que forma la dirección [111] con la [100]. Los máximos que se observan en la sección $\phi_2 = 0^\circ$ corresponden a las orientaciones de la fibra α .

A partir de analizar la Fig. 3.2 puede apreciarse que la gran mayoría de los cristales de este material se encuentran distribuidos entre las fibras α y γ , habiendo una proporción un poco mayor al comienzo de la fibra α , tal como es de esperarse en este tipo de materiales cuando son sometidos a deformaciones como el laminado.

En este contexto, queda claro que no todas las orientaciones están igualmente representadas en este material, por lo que se espera que la microestructura también exhiba algún tipo de anisotropía. En las dos secciones que siguen se analizará la anisotropía de la microestructura a partir de dos modelos, el de Langford y el CMWP, y se observará que ambos dan lugar a interpretaciones diferentes, que se tratarán de compatibilizar con los resultados de las mediciones de EBSD (Sec 3.4).

3.2. Estudio de la microestructura por el método de Langford y figuras de polos generalizadas

Como se explicó en la Sec. 2.1.2, de los experimentos de difracción no sólo se extrajo la intensidad de los picos que se empleó para medir la textura de los materiales, sino que también se extrajo información sobre la forma del pico, en particular el FWHM. Los FWHM obtenidos para cada pico en la orientación de la muestra fueron graficados en figuras de polos generalizadas, como las que se muestran en la Fig. 3.3. La contribución instrumental al FWHM fue tratada según lo explicado en la Sec. 2.1.1 y se emplearon dichas FPG para construir una FDOG, tal como se explicó en la Sec. 1.4.2.

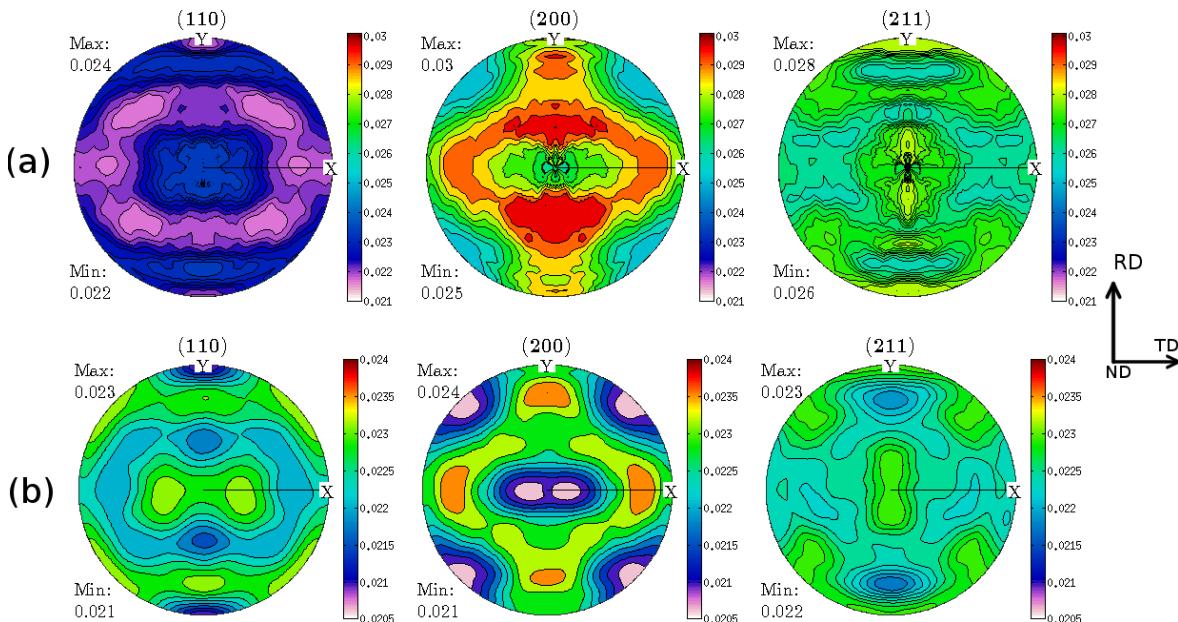


Figura 3.3: (a) Figuras de polos generalizadas medidas para el acero libre de intersticiales. (b) Figuras de polos generalizadas recalculadas luego de calcular la FDOG a partir de las figuras de polos medidas. Puede apreciarse un acuerdo cualitativo entre las figuras de polos medidas y las recalculadas, lo que constituye una prueba indirecta de lo consistente de la suposición de que el ancho de pico es una buena cantidad para representar la anisotropía de microestructura. Puede observarse cierta complementariedad entre estas figuras y las figuras de polos de la Fig. 3.1, lo que indicaría que las orientaciones favorecidas por la textura habrían acumulado menos defectos.

Para determinar si los FWHM medidos responden de alguna manera a la textura cristalográfica se compararon las FPs con las FPGs, para ver si entre las mismas hay algún tipo de correlación. Al comparar la Fig. 3.1-a con la Fig. 3.3-a puede apreciarse cierta complementariedad entre ambas, lo que se podría interpretar como que las orientaciones favorecidas por la textura son aquellas que acumularon menos defectos. Sin embargo, como en las FP y las FPG se observan mezclas de diferentes orientaciones, no se puede afirmar si la fibra α y la γ acumulan igual cantidad de defectos o no.

La otra manera que se empleó para ver qué tan bien los FWHM son representables por una FDOG fue pasar los datos de la Fig. 3.3-a por la misma rutina de reconstrucción

de ODF que se aplicó a las texturas y luego, a partir de dicha FDOG recalcular las FPGs, y comparar ese resultado con los datos experimentales.

Al comparar los datos experimentales que aparecen en la Fig. 3.3-a con los recalculados de la Fig. 3.3-b puede apreciarse que existe un acuerdo cualitativo muy bueno entre ambas figuras, aunque las intensidades máximas y mínimas se modifican al pasar de los datos experimentales a los recalculados. Teniendo en cuenta lo observado, se decidió emplear la FDOG obtenida para tratar de dilucidar diferencias cualitativas que pudieran aparecer en la microestructura de diferentes componentes de textura, dejando de lado la interpretación cuantitativa de los resultados.

El siguiente paso del estudio fue comparar la FDO con la FDOG de FWHM que se puede observar en la Fig. 3.4-b. La Fig. 3.4-a es la misma FDO que se ve en la Fig. 3.2, que se decidió mostrar junto a la FDOG para facilitar al lector la comparación de las mismas.

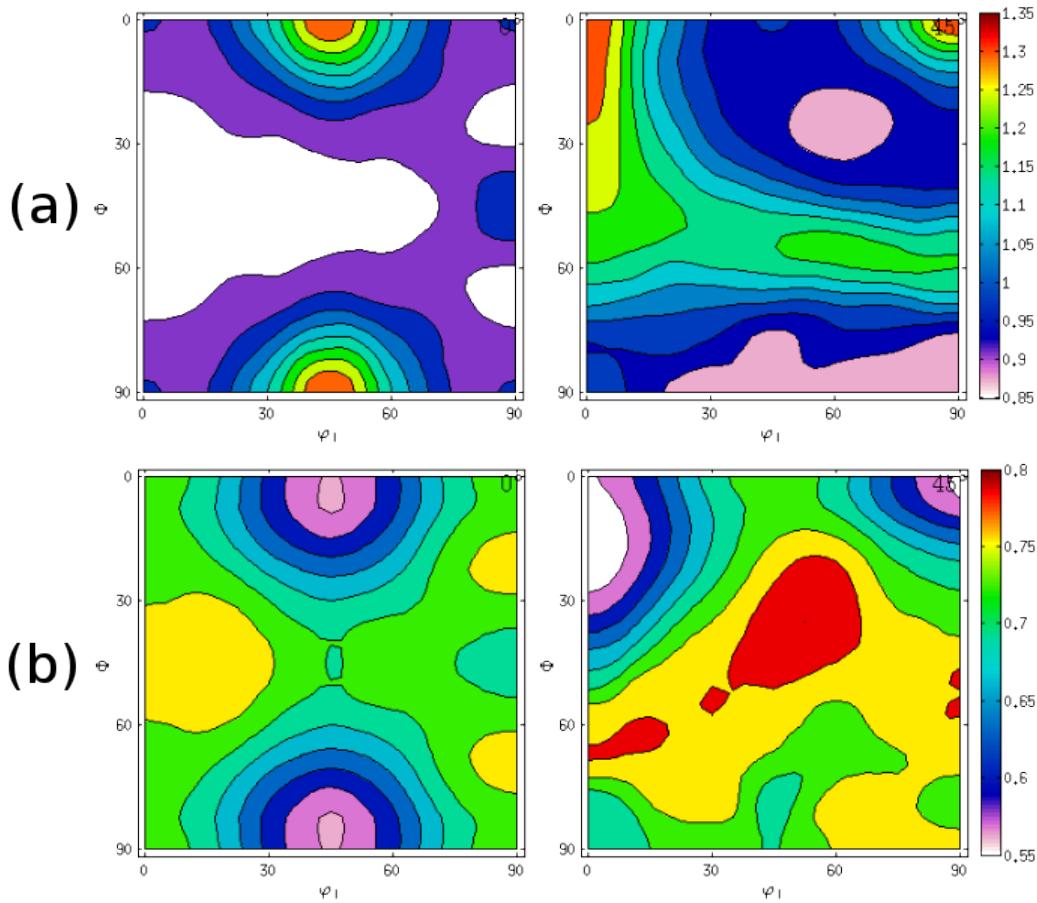


Figura 3.4: (a) FDO del acero IF. (b) FDOG de ancho de pico del acero IF. En la sección $\phi_2 = 45^\circ$ puede apreciarse que las orientaciones de la fibra α exhiben un ancho de pico menor, mientras que las orientaciones de la fibra γ tienen un ancho claramente mayor. Adicionalmente parece que el mayor ensanchamiento se logra en orientaciones intermedias entre la fibra α y la γ lo que es consistente con lo esperado para este material.

Al comparar las secciones $\phi_2 = 45^\circ$ de la FDO y la FDOG puede apreciarse que a pesar de que la textura está definida por dos componentes principales, la fibra

α y la γ , los defectos no se acumularon equitativamente en ambas fibras, sino que los mismos fueron a parar a la fibra γ , mientras que la α acumuló una cantidad de defectos considerablemente menor. El máximo en la FDOG se encuentra, sin embargo, en las orientaciones intermedias entre ambas fibras.

3.3. Estudio de la microestructura por el método CMWP

El análisis siguiendo el método CMWP tiene dos diferencias fundamentales con el método de Langford, ya que al tratarse de un método bottom-up los resultados que se obtienen son inherentemente cuantitativos, además, como el método supone que el ensanchamiento anisotrópico se debe solamente al cambio de los factores de contraste de las dislocaciones, produce resultados que permiten caracterizar la microestructura sólo como función de la orientación de la muestra, promediando la información que se obtiene de cada uno de los picos de un difractograma. Este enfoque parece intuitivamente acertado cuando se quiere estudiar la forma de los granos, ya que se sabe que los mismos tienden a adquirir una morfología dada por el proceso de deformación, más que por su orientación cristalográfica. Qué tan acertado es este modelo cuando se estudia la acumulación de dislocaciones es un tema abierto hoy en día.

En las Figs. 3.5-a y 3.5-b puede observarse cómo varía la distribución de tamaño de las cristalitas con la orientación de la muestra a través de los parámetros fundamentales de la distribución: su moda y su dispersión. A partir de estos parámetros se puede calcular trivialmente el tamaño promedio de cristalita de la muestra para cada orientación, que se exhibe en la Fig. 3.5-c.

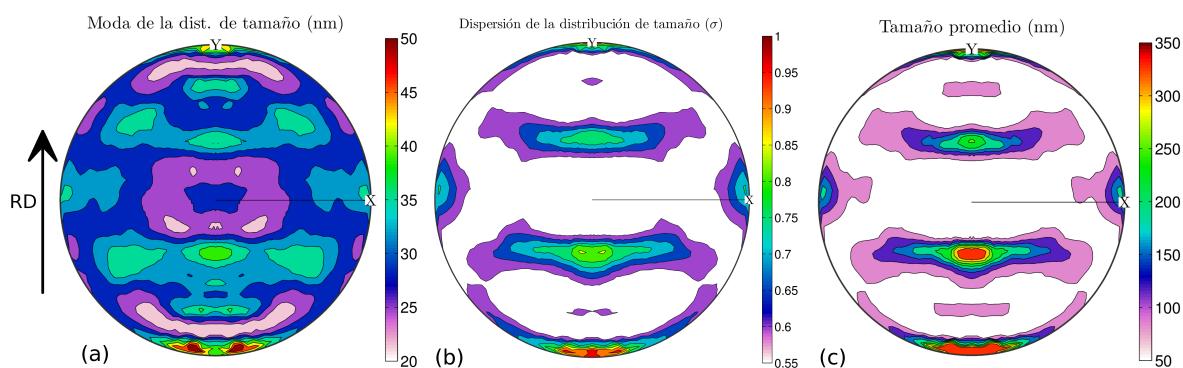


Figura 3.5: Figuras de polos de la moda de la distribución lognormal de tamaño de cristalita (a), dispersión de dicha distribución (b) y tamaño medio de cristalita(c).

Al observar la FPG de tamaño de dominio puede observarse cierto parecido con la FP (110) de la Fig. 3.1, lo que podría interpretarse que son los planos {110} los que comandan el tamaño de las cristalitas, y que las mismas tienen una variación

importante en su tamaño promedio, estando el mismo en el rango de los 50 nm a los 350 nm, estando los máximos en los mismos lugares que los máximos de la FP (110) del acero IF.

Para estudiar la acumulación de dislocaciones en el acero IF el método CMWP provee más información que en el caso de la distribución de tamaño, ya que no sólo se puede obtener la densidad de dislocaciones como función de la orientación de la muestra (Fig. 3.6-b), sino que también se puede calcular cómo varía el carácter de dichas dislocaciones a través del factor q de la Ec. 1.16 (Fig. 3.6-a). Una vez determinado el carácter y cantidad de dislocaciones, se puede determinar hasta donde se extiende el campo de deformación producido por las mismas (Fig. 3.7-a) y si éstas se encuentran dispersas aleatoria y uniformemente en la cristalita o si interactúan entre ellas formando arreglos compactos. Esta última característica es determinada por el factor de Wilkens que fue definido al final de la Sec. 1.2.1, y que se encuentra graficado en la Fig. 3.7-b.

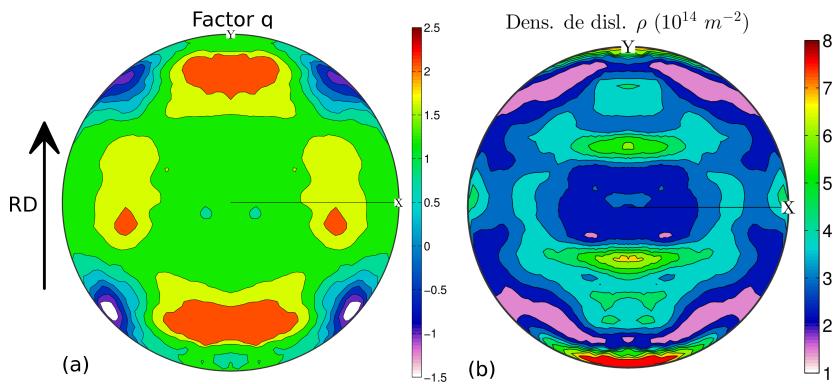
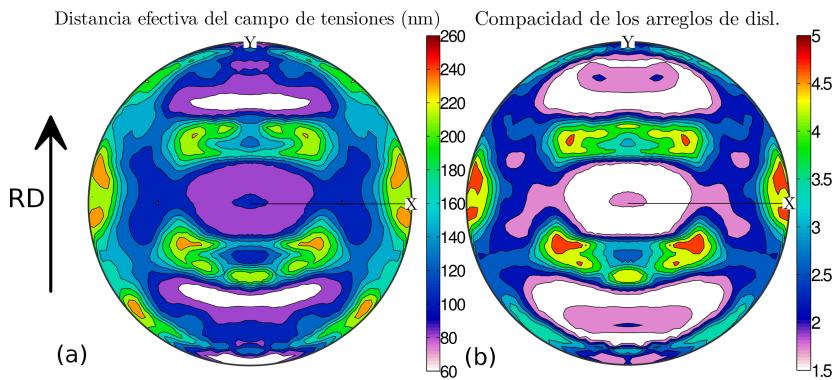


Figura 3.6: (a) Figura de polo generalizadas del factor q (según Ec. 1.16). (b) Figura de polos de densidad de dislocaciones.

Si se compara la forma de la FP de densidad de dislocaciones con la de tamaño de cristalita puede notarse que ambas son cualitativamente similares, lo que implicaría que los dominios más grandes son los que han acumulado más dislocaciones. La forma de la FP de q es bien diferente a las FP anteriores, teniendo un valor de aproximadamente 1 en todo el rango, incrementándose a 2.5 en las direcciones RD y TD, lo que indicaría que las dislocaciones tienden a tener un carácter de hélice (?) en esas direcciones de la muestra.

Por otro lado, tanto la FP de longitud del campo de dislocaciones como la de compacidad de los arreglos son muy similares entre sí, a la vez que a las FP de ρ y tamaño, lo que significa que las orientaciones de muestra paralelas a la familia de planos (110) tienen dominios más grandes, con el máximo de densidad de dislocaciones, y que las mismas interactúan débilmente entre sí, generando un campo de distorsión con un alcance de uno 200 nm en promedio. Nótese que el alcance del campo de tensiones de las dislocaciones es similar a la del tamaño de dominio, lo que constituiría el máximo valor esperable para dicha distancia.



3.4. Estudio de la microestructura por EBSD

Si se compara los resultados obtenidos en las secciones anteriores, puede verse que el método de Langford y el CMWP tienen una diferencia conceptual importante: mientras que el primero da la información microestructural relacionado con la orientación de los cristales, el segundo da esa información como función de la orientación de la muestra. Si bien hay bases conceptuales para aceptar cualquiera de las dos suposiciones, las conclusiones que se obtienen de ambos modelos pueden llegar a ser contradictorias. En ese sentido, las mediciones de EBSD, al permitir observar la microestructura más directamente, permitieron dar una base independiente para tratar de resoler cuál de los dos modelos representa más adecuadamente la microestructura del acero IF.

Las mediciones de EBSD se realizaron según lo especificado en la Sec. 2.2, y permitieron obtener mapas como el que se observa en la Fig. 3.8. En el mapa de figura de polo inversa pueden observarse que los granos (no confundir con el concepto de cristalita empleado en XRD) se encuentran alargados en la dirección de RD, como es de esperar para un material laminado.

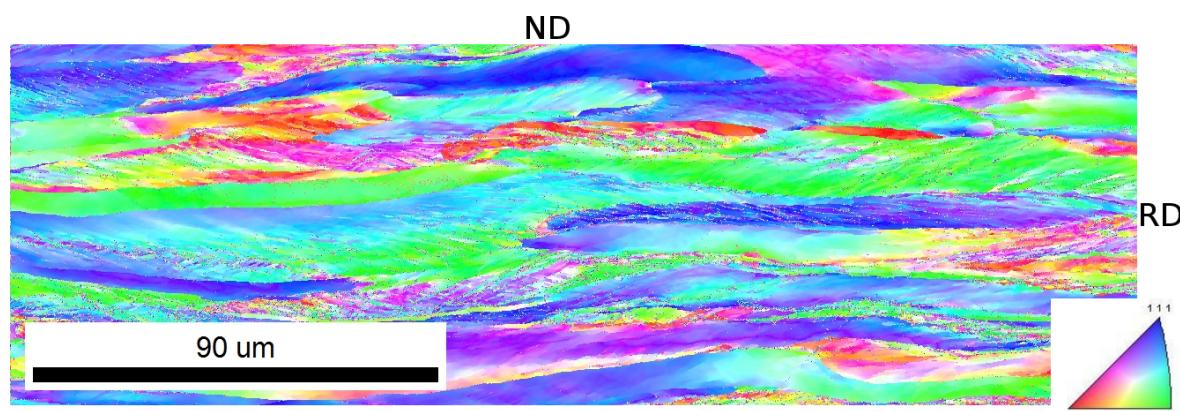


Figura 3.8: Mapa EBSD de figura de polo inversa EBSD del acero IF. La dirección de laminado RD es horizontal y la dirección normal a la chapa ND es hacia arriba. Puede verse como los granos tienen una forma “alargada” paralela con RD.

Como se explicó en la Sec. 2.2, a partir de un dado mapa de EBSD se puede calcular la FDO directamente, sin necesidad de realizar una inversión, como en el caso de XRD. El problema que puede aparecer en las FDO obtenidas desde las mediciones de EBSD es que la estadística provista por un mapa suele ser insuficiente, y se puede cuestionar la representatividad de los datos microestructurales obtenidos a partir de cierto mapa. En la Fig. 3.9 se muestran las FPs obtenidas a partir del mapa de EBSD que se muestra en la Fig. 3.8, que muestran un gran parecido cualitativo con las FPs obtenidas de las mediciones de XRD que se muestran en la Fig. 3.1. El hecho de que las FP obtenidas de los mapas de EBSD sean más intensas y dispersas que las obtenidas por XRD se debe precisamente a la falta de estadística en las primeras, sin embargo el parecido entre ambas es suficiente como para asegurar que la comparación entre los resultados obtenidos de ambos experimentos es válida.

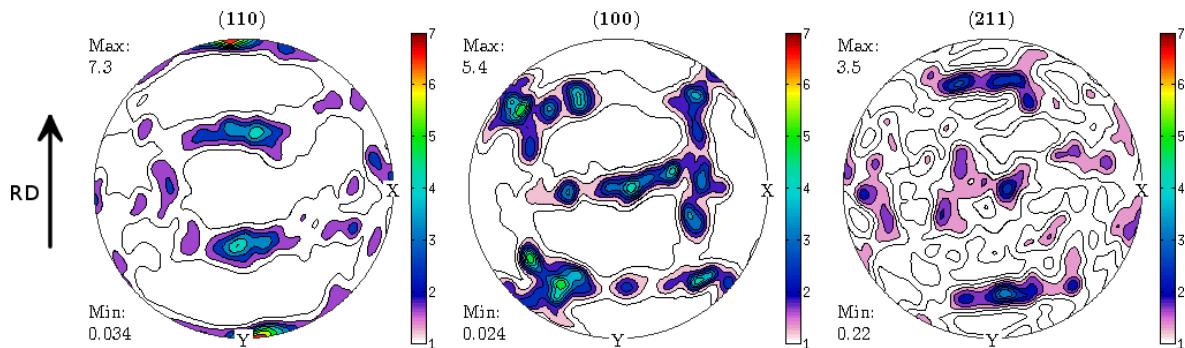


Figura 3.9: Figuras de polos calculadas a partir del mapa de EBSD mostrado en la Fig. 3.8. El parecido que guardan estas figuras de polos con las obtenidas a través de los experimentos de rayos X, que se muestran en la Fig. 3.3.

Para estudiar las características de la anisotropía de la microestructura del acero IF, se sacó provecho del hecho de que la mayoría de los cristales se encuentran en la fibra α o en la fibra γ . Como primer paso se tomó cada mapa de EBSD y se crearon dos particiones, una con todos los cristales con su dirección [110] paralela a RD (fibra α) y otra con el resto de los cristales. Luego se realizaron dos particiones más, sólo que separando los cristales pertenecientes a la fibra γ , es decir, con su dirección [111] paralela a ND, y los que no pertenecían a dicha fibra, también partiendo del mapa original. Una vez creados los cuatro mapas, que pueden verse en las imágenes de la Fig. 3.10, se procedió a determinar la microestructura de cada uno de ellos.

Para poder analizar la microestructura en un mapa de EBSD es fundamental realizar una reconstrucción de granos previo a cualquier estudio. La reconstrucción de granos consiste en colocar un borde de grano entre dos píxeles que tienen una misorientación mayor a cierto ángulo, definido por el usuario, y que en este trabajo se consideró 5° . Las propiedades de la microestructura que se decidieron estudiar fueron el tamaño de grano y la densidad de dislocaciones.

El tamaño de grano se estimó a partir de la determinación de la longitud de in-

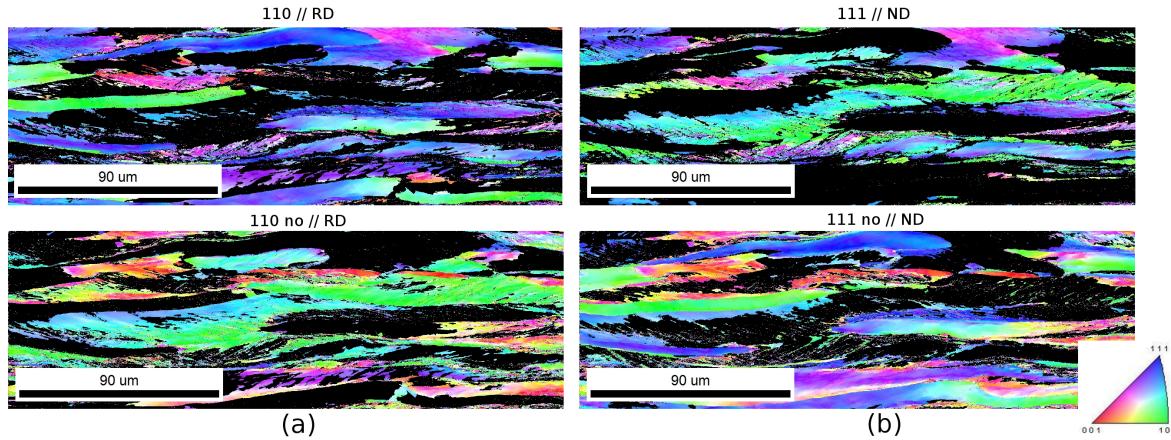


Figura 3.10: Para estudiar la anisotropía en la microestructura del acero IF se tomaron los mapas de EBSD y se comparó la microestructura de las orientaciones cuyos planos $\{110\}$ eran perpendiculares a RD (pertenecientes a la fibra α) y las que no. Se hizo la misma comparación con las orientaciones del mismo mapa que tenían sus planos $\{111\}$ perpendiculares a ND (pertenecientes a la fibra γ) y las que no lo tenían.

tercepción media. Dicho método consiste en trazar líneas y determinar la longitud promedio de los segmentos que surgen entre las intersecciones entre las líneas y los bordes de grano. La densidad de dislocaciones se mide en función del modelo de *Dislocaciones Geométricamente Necesarias (GND, por sus siglas en inglés)*[35], que estima la densidad de dislocaciones en el material de acuerdo a las misorientaciones de los cristales vecinos. Si bien ninguno de estos dos conceptos es estrictamente igual a los que se miden cuando realiza LPA, es una suposición razonable que el comportamiento cualitativo debería respetarse, es decir, si los granos que pertenecen a la fibra γ tienen menor cantidad de dislocaciones, medidas a través de LPA, deberían tener menor cantidad de GNDs, medidas a partir de un mapa de EBSD.

En la Fig. 3.11 se muestran gráficas de las cuatro particiones mencionadas, comparando el tamaño de grano (a) y densidad de dislocaciones (b).

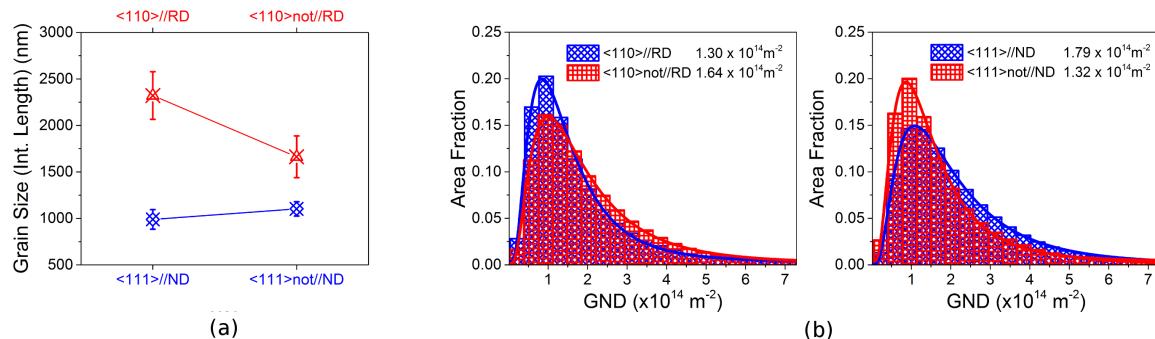


Figura 3.11: (a) Comparación del tamaño promedio de granos, medido según el método de longitud de intercepciones para las particiones de la Fig. 3.10. (b) Comparación de las dislocaciones geométricamente necesarias (GND) acumuladas en las particiones creadas.

Observando la Fig. 3.11-a puede verse que los granos que pertenecen a la fibra α son más grandes que los que pertenecen a la fibra γ , más allá de la dispersión calculada a

partir del mapa, y por un factor de aproximadamente 2.5. Dado que un mayor tamaño de grano se vincula con un menor ensanchamiento de pico, este resultado es consistente con el observado en la FDOG de FWHM mostrada en la Fig. 3.4. Adicionalmente, el tamaño de grano que se obtiene para los granos que no pertenecen a la fibra α , se acerca al que resulta a partir de considerar los granos que no pertenecen a la fibra γ , como es razonable esperar.

A partir de la analizar los dos histogramas que aparecen en la Fig. 3.11-b se obtienen conclusiones parecidas, ya que el valor promedio de la distribución de GND para las orientaciones pertenecientes a la fibra α de $1.30 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$, es claramente menor al obtenido tomando sólo las orientaciones pertenecientes a la fibra γ , que es igual a $1.79 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Es más, la propia distribución de GND de las orientaciones pertenecientes a la fibra γ es más ancha, con muchos más valores altos que la distribución de las orientaciones que pertenecen a fibra α , explicando por qué el promedio de una es mayor que el de la otra, más allá de que la moda de ambas distribuciones es parecida. Finalmente, puede verse que las distribuciones complementarias son parecidas, es decir que la distribución de GND de las orientaciones que no pertenecen a la fibra α es parecida a la distribución de orientaciones que pertenecen a fibra γ , y viceversa.

3.5. Discusión de resultados

Como se dijo al principio de la Sec. 3.3, el método de Langford y el CMWP no sólo difieren en la forma en que presentan los datos, sino que ambos modelan de forma conceptualmente distinta la anisotropía en la microestructura de los materiales. Mientras el primer método considera que la anisotropía está vinculada fundamentalmente con la orientación de los cristales caracterizada por la textura, el segundo considera que las cristalitas tienen forma esférica y que la anisotropía en los ensanchamientos no tiene relación con la textura, sino que es consecuencia de variaciones en el factor de contraste, es decir, la anisotropía de ensanchamiento es una consecuencia geométrica, definida por la relación entre el vector de Burgers de una dislocación y el vector de difracción. Como consecuencia de esto, la acumulación de defectos no depende de la textura, sino de la orientación de la muestra. De alguna manera, esta conclusión es inevitable si se tiene en cuenta que expresiones como la Ec. 1.16, que son las empleadas en el software CMWP, se obtienen a partir de la suposición de que el material no tiene textura y de que todos los sistemas de deslizamiento están igualmente poblados.

Desde luego la suposición de que el material no tiene textura claramente no se puede aplicar a este material, sin embargo puede considerarse que todos los sistemas de deslizamiento están igualmente poblados en materiales cúbicos, ya que éstos poseen pocos sistemas de deslizamiento activos. El problema que tiene este modelo para estudiar la densidad de dislocaciones del material, es que debido a las suposiciones en

que se basa, predice que la densidad de dislocaciones debe ser uniforme para todo el material, lo que no parece corresponder con la FPG que se observa en la Fig. 3.6-b, a menos que se considere que la precisión del método CMWP para estimar densidad de dislocaciones sólo permite estimar el orden de magnitud de dicha cantidad. Notar que este es un problema parecido al que se le presentó a Kamminga et al en [14], y que fue abordado en la Sec. 1.2.2.

Por otro lado, suponer que el tamaño de cristalita depende solamente de la orientación de la muestra resulta verosímil al ver los mapa de EBSD, donde se ve que la forma de los granos está claramente condicionada por la forma en que el material fue deformado, aunque siempre debe recordarse que el concepto de grano definido por la metalografía o EBSD es diferente al concepto de cristalita derivado de los experimentos de XRD, ya que ambos surgen de interacciones físicas completamente diferentes.

Sin embargo, es claro que el factor de contraste contribuye al menos parcialmente al efecto de ensanchamiento anisotrópico, aunque no queda claro en qué medida, y el no tomar en cuenta este factor es una de las críticas que se le puede hacer al método de Langford.

La otra crítica que se puede hacer es que la en la reconstrucción de la FDOG de FWHM se tienen que emplear datos con elevado error, ya que el ancho de pico es una cantidad difícil de estimar apropiadamente cuando el pico tiene poca intensidad. Si bien esto también ocurre en alguna medida cuando se miden FPs, en el caso de la textura los datos menos confiables son los valores más pequeños de la FP, por lo que su contribución a la FDO es menor. En el caso de la FPG de FWHM ocurre que los picos de menor intensidad tienden a ser de los que poseen mayor FWHM, por lo que en la FPG, los valores más elevados pueden ser los menos confiables, lo que a su vez reduciría la confiabilidad de la FDOG obtenida a partir de las FPG.

Para poner a prueba la importancia que tienen estos valores poco confiables en la construcción de la FDOG, se decidió analizar cómo varía la reconstrucción de las FPGs de FWHM cuando se remueven de la FPG experimental los valores de FWHM que provienen de los picos de menor intensidad. El proceso se repitió removiendo el 10 %, 20 %, y 30 % de los valores menos intensos, y como se puede ver en la progresión de la Fig. 3.12, si bien se puede observar pequeñas variaciones en las FPGs recalcadas, las relaciones cualitativas se mantienen intactas, aún cuando se remueve tanto como el 30 % de los datos, lo que resulta en un apoyo importante al método de Langford.

Finalmente, cuando se tienen en cuenta los resultados obtenidos por EBSD, puede verse que cuando se analiza la microestructura a partir de la misorientación de los cristales, la conclusión es que los granos que pertenecen a la fibra α son en promedio más grandes y con menor cantidad de dislocaciones que los que pertenecen a la fibra γ , lo que implica que los experimentos de EBSD predicen que los picos que se obtendrían de realizar experimentos de XRD sobre los granos que pertenecen a la fibra α deberían

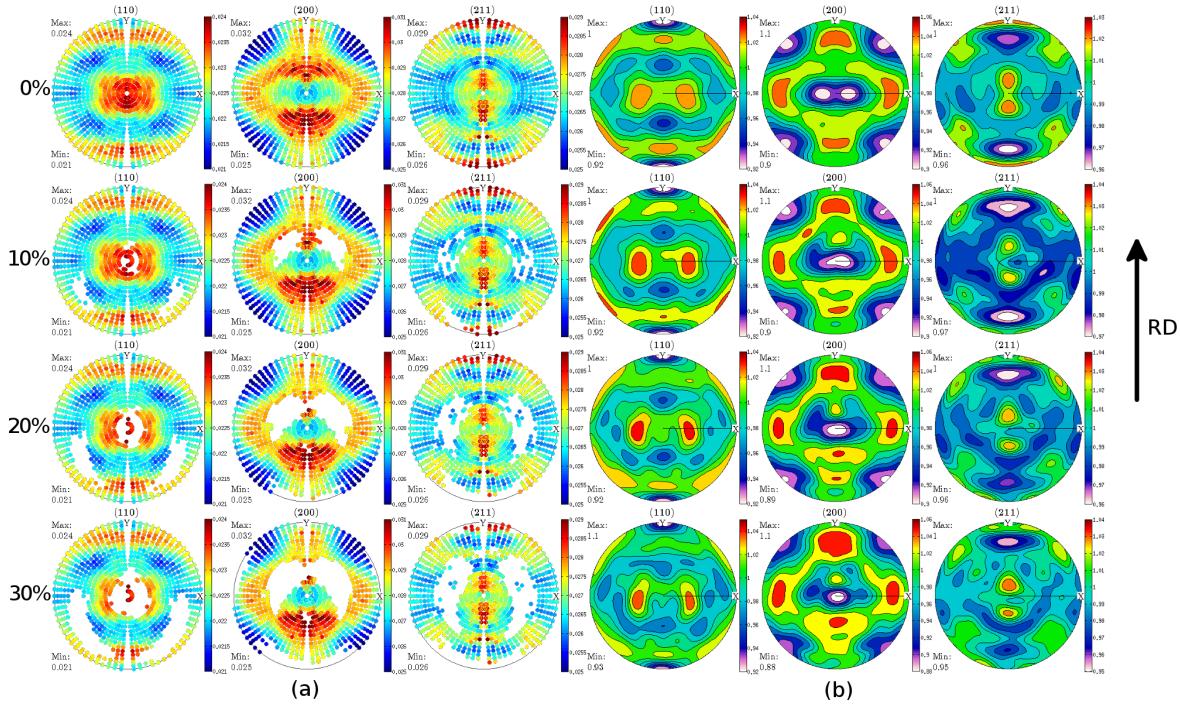


Figura 3.12: Figuras de polos recalculadas para distintos datos de entrada. Para verificar la consistencia de las FDOs calculadas se fueron removiendo datos en las FPGs de FWHM, con base a la intensidad de la FP de intensidad. Los porcentajes que figuran en la imagen indican que se removieron los FWHM que correspondían a puntos que están en el 0 %, 10 %, 20 %, 30 % de la distribución de intensidad en las FPs, ya que esos FWHM son lo que tienen mayor error.

ser más angostos que los que se medirían si se hiciera un experimento de difracción sólo con los cristales que pertenecen a la fibra γ , en acuerdo con lo que se observó en la FDOG de FWHM en la Fig. 3.4, en apoyo al método de Langford. Este apoyo se vuelve más sólido si se tiene en cuenta que los datos de microestructura obtenidos por EBSD son completamente independientes de los obtenidos por XRD, y que, a pesar de que la estadística provista por los experimentos de EBSD es menor que la de XRD, las FDO que se obtienen son lo suficientemente similares como para sostener que ambas mediciones son igualmente representativas de los que ocurre con la microestructura de la muestra.

3.6. Conclusiones

Se deformó un acero libre de intersticiales por laminado hasta lograr una reducción de la sección transversal del 75 %, y se estudió su microestructura por medio de mediciones de EBSD y de difracción de rayos X. Los datos obtenidos por difracción de rayos X fueron analizados siguiendo el modelo de Langford y el de CMWP. Mientras el primer método atribuye el ensanchamiento anisotrópico a diferencias en la acumulación de defectos dadas por la textura, el segundo considera que dicha anisotropía se debe únicamente a razones geométricas, por lo que considera que la microestructura

depende únicamente de la orientación de la muestra y no de la textura de la misma.

La textura de este acero era la esperada para un material BCC deformado, con las orientaciones acumuladas principalmente en dos componentes, las llamadas fibra α y fibra γ .

El método de Langford de figuras de polos generalizadas indicó que los defectos tienden a acumularse en la fibra γ , ya que es en esta región del espacio de orientaciones en que la FDOG de FWHM tiene sus valores máximos, mientras que las orientaciones correspondientes a la fibra α este función tiende a anularse, lo que debe interpretarse como que la fibra α posee cristalitas de mayor tamaño y con menos dislocaciones.

El método CMWP también indica que los dominios más grandes son lo que han acumulado más dislocaciones, pero en vez de atribuir dichos dominios a una componente de textura, los coloca en las orientaciones de la muestra que son paralelas a la dirección (110).

Se realizaron mediciones de EBSD para tener una caracterización independiente de la microestructura que permitiera dilucidar cuál de los dos modelos representa mejor la microestructura del material, encontrándose un mejor acuerdo con el modelo de Langford que con el CMWP, lo que parecería indicar que aunque el método de Lanford no toma en cuenta la contribución de los factores de contraste al ensanchamiento de los picos, resulta más adecuado para describir la anisotropía de la microestructura en materiales con textura que el método CMWP, que emplea un modelo cuantitativo para calcular los factores de contraste a costa de despreciar las contribuciones de la textura al ensanchamiento de los picos.

Apéndice A

Archivos auxiliares

En las secciones siguientes se muestran archivo de ejemplo de los archivos de entrada necesarios para la ejecución de los programas empleados en el transcurso de esta tesis. El detalle acerca del flujo de trabajo puede encontrarse en el capítulo 2, y al final del nombre de cada archivo figura un número que indica el orden en que debe ingresarse cuando se corre el programa.

A.1. Datos de entrada de IDEA

A.1.1. Archivo *data_info_1.ini*

```
1. PathForOutput      : /path/to/output/
2. NrOfSamples(1)     : 1
```

```
Input Data - 1
3. InputFilePath      : /path/to/spr/files/
4. InputFileName       : New_A170R-tex-
5. FileExtension       : spr
6. IndexNr Start      : 1
7. Start Angle         : 1
8. IndexNr End         : 1
9. End Angle           : 1
10. DeltaIndexNr       : 1
11. Delta Angle         : 5
12. Start Gamma        : 0
13. End Gamma          : 359
14. Delta Gamma         : 5
15. Distance (mm)       : 1081
```

16. Pixel value (mm) : 0.1
 17. Treshold : 5
 18. Printpattern(y/n): y
 19. Correctwidth(y/n): y

Peak Positions

I. NrOfPeaks : 7

II. Peak Positions

(2Theta Peak-L Peak-R BG-L BG-R):

1.742	583	713	400	935
2.013	713	854	500	965
2.850	1025	1130	965	1178
3.342	1215	1298	1190	1450
3.489	1298	1375	1190	1450
4.025	1505	1559	1450	1600
4.391	1650	1685	1620	1700

A.1.2. Archivo *fit_ini_2.ini*

```
#FIT_INI: archivo con las estimaciones de los valores iniciales para el ajuste
#Peaks      Bg
7           19
#Global_H :
0.04500
#Global_eta :
0.4400
#2theta0    I0      shift_H      shift_eta
3.4840      2.0     0.0000      0.00000
4.0240      64.0    0.0000      0.00000
5.6959      25.0    0.0000      0.00000
6.6794      17.0    0.0000      0.00000
6.9757      1.0     0.0000      0.00000
8.0569      6.0     0.0000      0.20000
8.7843      1.0     0.0000      0.50000
#Bg_pos(2theta) Bg_int
0.000      28.0050
0.360      28.0050
0.560      28.0050
0.880      28.0050
```

1.250	28.0050
2.050	44.8004
2.119	28.0050
2.648	28.0050
3.060	29.1600
4.369	34.2893
4.943	28.0050
5.048	25.1649
5.101	28.0050
6.219	28.0050
6.282	28.0050
7.640	28.0050
8.419	28.0050
8.523	28.0050
8.937	28.0050

A.1.3. Archivo *IRF_3.dat*

```
# Instrumental broadening
UG: 0.0108706
VG: 0.0010735
WG: 0.0002242
UL: 0.0499984
VL: 0.0104957
WL: 0.0037801
```

```
# Sample information
Cilinder(c)/Rect.(r): r
Length@omega=0 (mm): 1.0
Length@omega=90 (mm): 2.0
Absorption (1/cm): 3.0
```

A.2. Datos de entrada de IDEA-CMWP

A.2.1. Archivo *data_info_1.ini*

File Input Data

```

1.PathForSPR      : /home/ebenatti.ifir/CMWP/CMWP-140518/data/G2205/00/spr
2.PathForOutput   : data/G2205/
3.InputFileName   : G2205-0-tex_
4.PathForBaseFiles: /home/ebenatti.ifir/CMWP/CMWP-140518/data/G2205/
5.NameOfBaseFiles: G220500
6.PathResultsFolder: /home/ebenatti.ifir/CMWP/CMWP-140518/results/evaluate
7.FileExtension   : spr
8.IndexNr Start  : 1
9.DeltaIndexNr   : 1
10.IndexNr End   : 37
11.Start Angle   : 0
12.Delta Angle   : 5
13.End Angle     : 180
14.Start Gamma   : 0
15.Average Gamma: 5
16.Delta Gamma   : 5
17.End Gamma     : 359

```

IDEA Input Data

```

17.Distance       : 1081e-3
18.Pixel value    : 100e-6
19.Treshold       : 4

```

Peak Positions

I. NrOfPeaks : 9

II. NrOfPhases : 2

III. Peak Positions

ph	hkl	2Theta	Peak-L	Peak-R	BG-L	BG-R:
0	111	3.963	745	754	700	820
1	110	4.052	758	774	700	820
0	200	4.575	856	874	820	900
1	200	5.711	1073	1089	1040	1110
0	220	6.445	1213	1231	1180	1250
1	211	6.983	1318	1332	1280	1350

```
0 311 7.547 1424 1442 1390 1460
0 222 7.877 1490 1501 1470 1510
1 220 8.052 1521 1539 1510 1560
```

A.2.2. Archivo *fit_strategy_2.ini*

```
#FIT_INI: seeds of the fitting and fitting strategy
#Global_H:
0.03000
#Global_eta:
0.4600
#2theta0      I0      shift_H      shift_eta
4.0520      22.07    0.0000      0.00000
5.7210      122.46   0.0000      0.00000
6.9970      90.69    0.0000      0.00000
8.0700      1.70     0.0000      0.00000
# Fitting strategy
# Ajustar intensidades (y/n)?
n
# Ajustar por fallas de apilamiento (y/n)?
n
# Numero de pasos de ajuste
1
# fix.a fix.b fix.c fix.d fix.e fix.stpr fix.de
1  y      n      y      n      y      y      y
2  y      y      n      y      n      y      n
3  n      n      y      y      y      y      y
4  y      n      y      n      y      y      y
5  y      y      n      y      n      y      n
6  n      n      y      y      y      y      y
```

Los siguientes archivos son creados automáticamente por el programa CMWP y no sería necesario crearlos, pero se muestran en esta sección por completitud.

A.2.3. Archivo *sample.dat.ini* (CMWP)

```
la=0.405
bb=0.286378
C0=0.15
wavelength=0.014267
```

A.2.4. Archivo *sample.dat.fit.ini* (CMWP)

```
init_a=4.64921
init_b=3.42161
init_c=0.272639
init_d=1.8779
init_e=4.2515
init_epsilon=1.0
d_fixed="y"
e_fixed="y"
scale_a=1.0
scale_b=1.0
scale_c=1.0
scale_d=1.0
scale_e=1.0
```

A.2.5. Archivo *sample.dat.q.ini* (CMWP)

```
USE_SPLINE=y
NO_SIZE_EFFECT=n
SF_ELLIPSOIDAL=n
INDC=n
USE_STACKING=n
USE_WEIGHTS=y
WEIGHTING_ALGORITHM=1
peak_int_fit=n
peak_pos_fit=n
fit_in_K=n
DISABLE_COINC_G2=n
ENABLE_CONVOLUTION=n
IF_TH_FT_limit=1e-12
PROF_CUT=10
N1=1024
N2=1024
minx=3.0
maxx=8.95
FIT_LIMIT=1e-12
FIT_MAXITER=1000
NUMBER_OF_PHASES=1
FIT_ONLY_PHASE=0
```

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=5sdoAQAAQAAJ>.
- [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>.
- [3] SCHERRER, P. Bestimmung der größe und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, **1918**, 98–100, 1918. URL <http://eudml.org/doc/59018>.
- [4] JONES, F. W. The measurement of particle size by the x-ray method. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **166** (924), 16–43, 1938. URL <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/166/924/16>.
- [5] HALL, W. H. X-ray line broadening in metals. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, **62** (11), 741, 1949. URL <http://stacks.iop.org/0370-1298/62/i=11/a=110>.
- [6] SCARDI, P., LEONI, M., DELHEZ, R. Line broadening analysis using integral breadth methods: A critical review. *J. Appl. Crystallogr.*, **37** (3), 381–390, 2004.
- [7] AVERBACH, B. L., WARREN, B. E. Interpretation of X-Ray Patterns of Cold-Worked Metal. *Journal of Applied Physics*, **20**, 885–886, sep. 1949.
- [8] WIKIPEDIA. Log-normal distribution — wikipedia, the free encyclopedia, 2017. URL https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Log-normal_distribution&oldid=779851885, [Online; accessed 16-May-2017].
- [9] UNGÁR, T., TICHY, G. The Effect of Dislocation Contrast on X-Ray Line Profiles in Untextured Polycrystals. *Phys. Status Solidi*, **171** (2), 425–434,

1999. URL [http://doi.wiley.com/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199902\)171:2{3C425::AID-PSSA425}{3E3.0.CO;2-W](http://doi.wiley.com/10.1002/(SICI)1521-396X(199902)171:2{3C425::AID-PSSA425}{3E3.0.CO;2-W).
- [10] DRAGOMIR, I., UNGAR, T. The contrast factors of dislocations in cubic crystals : the dislocation model of strain anisotropy in practice. *J. Appl. Crystallography*, **32**, 992–1002, 1999.
- [11] DRAGOMIR, I. C., UNGÁR, T. Contrast factors of dislocations in the hexagonal crystal system. *J. Appl. Crystallogr.*, **35** (5), 556–564, 2002.
- [12] WILKENS, M. The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles. *Phys. status solidi*, **2** (2), 359–370, 1970. URL papers2://publication/uuid/0C56477A-7338-449E-8DC9-DD0041A79EE1.
- [13] GROMA, I., UNGÁR, T., WILKENS, M. Asymmetric X-ray line broadening of plastically deformed crystals. *J. Appl. Crystallogr.*, **21** (1), 47–54, 1988.
- [14] MITTEMEIJER, E., SCARDI, P. Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials. Springer Series in Materials Science. Springer Berlin Heidelberg, 2003. URL https://books.google.com.ar/books?id=s_RLRee1KMYC.
- [15] DE KEIJSER, T. H., LANGFORD, J. I., MITTEMEIJER, E. J., VOGELS, A. B. P. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. *J. Appl. Crystallogr.*, **15** (3), 308–314, jun 1982.
- [16] THOMPSON, P., COX, D. E., HASTINGS, J. B. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from A1203. *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 79–83, 1987.
- [17] UNGÁR, T., GUBICZA, J., RIBÁRIK, G., BORBÉLY, A. Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: Principles and practical application to cubic and hexagonal crystals. *Journal of Applied Crystallography*, **34** (3), 298–310, 2001.
- [18] RIBÁRIK, G., UNGÁR, T., GUBICZA, J. Mwp-fit: A program for multiple whole-profile fitting of diffraction peak profiles by ab initio theoretical functions. *Journal of Applied Crystallography*, **34** (5), 669–676, 10 2001.
- [19] RIBÁRIK, G. Modeling of diffraction patterns based on microstructural properties. Tesis Doctoral, 2008.
- [20] GÁBOR, R. Cmwp software, 2008. URL <http://csendes.elte.hu/cmwp/>, [Online; accessed 19-June-2017].

- [21] TREACY, M. M. J., NEWSAM, J. M., DEEM, M. W. A general recursion method for calculating diffracted intensities from crystals containing planar faults. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **433** (1889), 499–520, 1991. URL <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/433/1889/499>.
- [22] SCHWARTZ, A., KUMAR, M., ADAMS, B., FIELD, D. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science. Springer US, 2010. URL <https://books.google.com.ar/books?id=wcTMT9e3yBYC>.
- [23] WIKIPEDIA. Hough transform — wikipedia, the free encyclopedia, 2017. URL https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Hough_transform&oldid=782985344, [Online; accessed 2-June-2017].
- [24] RANDLE, V., ENGLER, O. Introduction to Texture Analysis: Macrotexture, Microtexture and Orientation Mapping. Taylor & Francis, 2000. URL <https://books.google.com.ar/books?id=WQas7BbWP-sC>.
- [25] BUNGE, H. Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods. Elsevier Science, 2013. URL <https://books.google.com.ar/books?id=wAQcBQAAQBAJ>.
- [26] KOCKS, U., TOMÉ, C., WENK, H. Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties. Cambridge University Press, 2000. URL <https://books.google.com.ar/books?id=vkyU9KZBTioC>.
- [27] DESY. Petra iii – x-ray radiation source, 2017. URL http://www.desy.de/research/facilities_projects/petra_iii/index_eng.html, [Online; accessed 15-June-2017].
- [28] BUNGE, H. J., KLEIN, H. Area-Detector Bunge Klein.pdf. *Z. Met.*, 1996.
- [29] WCISLAK, L., KLEIN, H., BUNGE, H. J., GARBE, U., TSCHENTTSCHER, T. Texture analysis with high-energy synchrotron radiation research papers. *J. Appl. Crystallogr.*, **35**, 82–95, 2002.
- [30] CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A., RICCI, F. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, **3** (4), 223 – 228, 1958. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0369643X5890029X>.
- [31] HAMMERSLEY, A. P., SVENSSON, S. O., HANFLAND, M., FITCH, A. N., HÄUSERMANN, D. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*, **14**, 1996.

- [32] WIKIPEDIA. Levenberg–marquardt algorithm — wikipedia, the free encyclopedia, 2017. URL https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Levenberg%E2%80%93Marquardt_algorithm&oldid=771936514, [Online; accessed 19-June-2017].
- [33] HIELSCHER, R., SCHAEBEN, H. A novel pole figure inversion method: specification of the MTEX algorithm. *J. Appl. Crystallogr.*, **41** (6), 1024–1037, nov 2008. URL <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889808030112>.
- [34] NYE, J. Some geometrical relations in dislocated crystals. *Acta Metallurgica*, **1** (2), 153 – 162, 1953. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616053900546>.
- [35] PANTLEON, W. Resolving the geometrically necessary dislocation content by conventional electron backscattering diffraction. *Scripta Materialia*, **58** (11), 994 – 997, 2008. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646208000912>.