

ANÁLISIS DE PERFILES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE DOS MATERIALES METÁLICOS

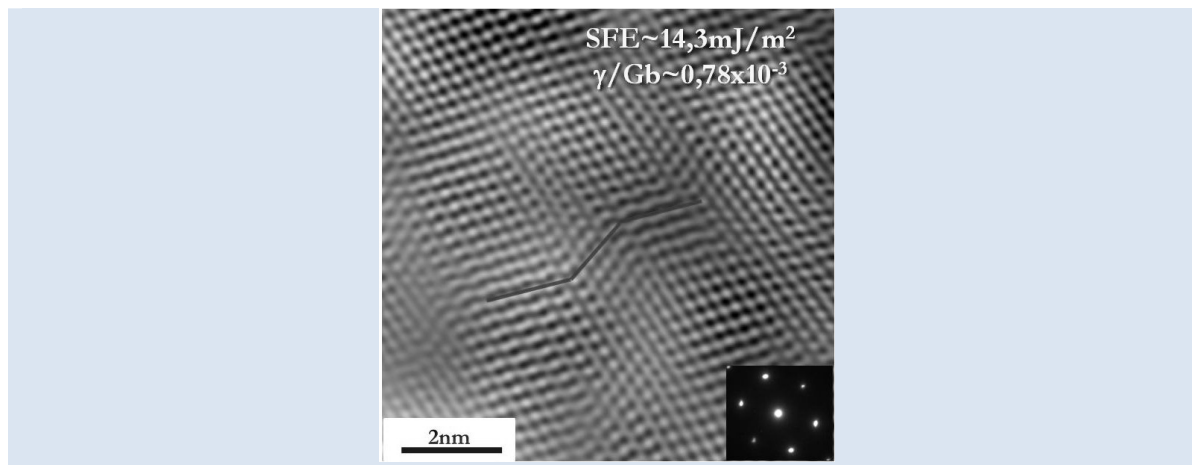
Claudio Aguilar^{1*}, Danny Guzman², Carlos Iglesias³

1: Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. España 1680, Valparaíso, Chile.

2: Departamento de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Atacama, Av. Copayapu 485, Copiapó, Chile.

3: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Av. L. Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile.

* e-mail: claudio.aguilar@usm.cl



RESUMEN

En el presente trabajo se hace una revisión de dos métodos sencillos de análisis de perfiles de difracción de rayos x, debido a que son una poderosa herramienta para la caracterización de la estructura de los materiales. Se analizan y discuten los métodos tradicionales y modificados de Williamson-Hall y Warren Averbach con sus modelos de deformación. También se discuten los métodos para obtener la probabilidad de fallas de apilamiento, energía de falla apilamiento, factores de contraste de dislocaciones promedio y funciones de distribución de tamaños de cristalitas. Finalmente, como ejemplo, los métodos son aplicados a dos materiales, una aleación Cu-5% en masa de Cr procesada por aleado mecánico y a un acero al manganeso obtenido por fusión convencional y sometido a diferentes grados de compresión en frío.

Palabras Claves: DRX, Warren-Averbach modificado, Williamson-Hall modificado, aleado mecánico

X-RAY DIFFRACTION PEAK ANALYSIS OF TWO METALLIC MATERIALS

ABSTRACT

The present work it is make a to review of the simplified methods of the X-ray diffraction peak profile analysis of as a powerful tool for the characterization of the structure of polycrystalline materials and to show an example of use of that methods. The considered methods are those of the traditional and modified Williamson-Hall and Warren-Averbach methods. The use of these methods for obtains stacking fault probability, dislocation contrast factors and crystallite size distribution is shown. The methods are applied to a Cu-5 wt.% Cr processed by means mechanical alloying and to a manganese steel obtained by means conventional melting and cold deformed in compression.

Keywords: XRD, modified Warren-Averbach method, modified Williamson-Hall method, mechanical alloying

1. INTRODUCCIÓN

El análisis de perfiles de difracción de rayos X actualmente es una poderosa herramienta que se puede utilizar para la caracterización de la microestructura de materiales. El ensanchamiento de los perfiles de difracción es debido a efectos, tales como: (a) disminución del tamaño de los dominios coherentes de difracción (habitualmente denominado tamaño de cristalita en materiales nanoestructurados) y (b) presencia de defectos cristalinos como, fallas de apilamiento, microdeformación y dislocaciones [1]. La tabla 1 muestra un resumen de las causas del ensanchamiento, cambio de forma y posición de los perfiles de difracción debido a diferentes orígenes. La contribución del tamaño de los dominios coherentes de difracción y la deformación (producida por defectos cristalinos) sobre el ensanchamiento de los perfiles de difracción puede ser separada, debido a que el tamaño de los dominios coherentes de difracción es independiente del orden de difracción, no así la deformación.

Desde la década de los 50, dos métodos han sido propuestos para separar los efectos del tamaño de dominios coherentes y deformación. El primero, propuesto por Warren-Averbach (WA) [2], consiste en la separación de la contribución de ambos efectos, aplicando series de Fourier a los perfiles de difracción. Los resultados obtenidos por el método de WA son el tamaño promedio aparente de cristalita ponderado en la superficie (area weighted average grain size) y la microdeformación. El otro método, propuesto por Williamson-Hall (WH) [3] se usa en muchos casos para un estudio preliminar de las reflexiones disponibles o cuando no se pueden representar ciertas reflexiones mediante una serie de Fourier. Este método entrega el tamaño aparente promedio ponderado en volumen de dominios coherentes de difracción (volume-weighted average grain size) y microdeformación.

Estos métodos clásicos presentan el inconveniente de no dar resultados adecuados, cuando en el material existe deformación anisótropa. Al respecto, dos modelos teóricos han sido propuestos en los últimos años que consideran la presencia de deformación anisótropa en los materiales: (a) modelo fenomenológico basado en la anisotropía de las propiedades elásticas de los cristales [4] y (b) modelo de dislocaciones basado en la deformación cuadrática media de cristales con dislocaciones

[5,6]. El último modelo considera que la contribución de dislocaciones al ensanchamiento de perfiles de difracción depende de las orientaciones relativas de las líneas (**l**), de los vectores de Burger de las dislocaciones (**b**) y del vector de difracción (**g**). Con este modelo, la deformación anisótropa puede ser fácilmente considerada por medio de los factores de contrastes de dislocaciones, señalados corrientemente como *C*. Los factores de contrastes de dislocaciones pueden ser determinados por medio de métodos numéricos considerando los aspectos cristalográficos de las dislocaciones y las constantes elásticas de los cristales [7,8,9,10]. La aplicación de los factores de contraste de dislocaciones a los métodos de WA y WH ha sido realizada con éxito por Ungár y Borbély [11]. Por ello, se conocen actualmente como los métodos WA y WH modificados (WAM y WHM).

A partir de datos obtenidos de los perfiles de difracción de rayos x se puede obtener una completa caracterización de la estructura de los materiales. La información que se puede obtener es: (a) tamaño de dominios coherentes (o tamaño de cristalita), (b) deformación, (c) densidad de dislocaciones, (d) probabilidad de fallas de apilamiento, (e) probabilidad de maclas, (f) función de distribución de tamaños de dominios coherentes, (g) distancia promedio entre dislocaciones, (h) parámetro de arreglo de dislocaciones, (i) energía de falla de apilamiento y (j) parámetro de red, principalmente. Finalmente se debe mencionar que los métodos actuales de análisis microestructural por difracción de rayos x se recogen en manuales generales de Warren y Cullity [12,13] y en recopilaciones de artículos como las editadas por Synder, Fiala y Bunge [14] y Mittemeijer y Scardi [15].

2. PARTE EXPERIMENTAL

El análisis de perfiles de difracción de rayos x se aplicó a dos materiales diferentes, (a) una aleación Cu-5%Cr obtenida por aleado mecánico y (b) un acero Hadfield deformado en compresión.

2.1 Aleado Mecánico de Cu-Cr

Para la preparación de las mezclas se utilizaron polvos de Cu con una granulometría comprendida entre tamices de 170 y 400 mallas con una pureza del 99,9 % y polvos de Cr con pureza del 99,9 % en granulometría comprendida entre tamices de 170 y 400 mallas. Los ensayos se realizaron en un molino de alta energía SPEX 8000D con una composición

de Cu-5% en masa de Cr. Las mezclas de polvos fueron introducidas en contenedores de acero inoxidable en el interior de una cámara con atmósfera de argón, junto con las bolas de acero inoxidable que se utilizaron como medio de molienda. La razón de carga en peso bola/polvos utilizada fue 10:1. Los tiempos de molienda a que se sometieron los polvos fueron 4, 8 y 50 h. Se utilizó un equipo Siemens D 5000 con radiación de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,5406\text{\AA}$) para realizar las mediciones de difracción de rayos x con monocromador de grafito con 40kV y 30mA. Los difractogramas se midieron

cubriendo un rango de 2θ comprendido entre $38-100^\circ$. Se utilizó una muestra de cobre recocido como patrón instrumental, pues esta muestra estándar está exenta de ensanchamiento de picos debido a tamaño de cristalitas y deformación de la red cristalina. Se usó un microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai F30 de 300kV para observar las muestras, las cuales fueron preparadas por con un equipo FEI 200 TEM FIB (Focused Ion Beam Instrument) usando la técnica denominada In-Situ Lift-Out (INLO).

Tabla 1. Influencia de los diferentes defectos cristalinos en los materiales sobre la forma y posición de los perfiles de difracción. (Pic :Pico, Desp.: Desplazamiento, Ens.: Ensanchamiento, Asi.: Asimetría.) [1].

<i>Fuentes de deformación</i>	<i>Desp. pico</i>	<i>Ens. pico</i>	<i>Asi. pico</i>	<i>Ens. pico anisótropo</i>	<i>Forma pico</i>
Dislocaciones		X	X	X	X
Fallas de apilamiento	X	X	X	X	X
Maclas	X	X	X	X	X
Micro esfuerzo		X			
Esfuerzo interno de orden mayor	X		X		
Bordes de grano	X	X			
Límites dentro de grano	X	X			
Esfuerzos internos	X				
Deformación coherente	X	X	X		
Heterogeneidades químicas	X	X	X		
Vacantes					X
Precipitados e inclusiones			X		X
Tamaño pequeño de cristalita		X		X	X

2.2 Acero Hadfield

Las muestras de acero Hadfield (AH) fueron obtenidas ajustando la composición química a partir chatarra de acero clasificada y ferroaleaciones estándares de silicio y manganeso además de grafito recarburante. Se realizó un proceso convencional para obtener AH en condiciones metalúrgicas similares a piezas fabricadas para la industria de la minería. Se utilizó un horno de inducción de media frecuencia Inductotherm Power Trak 150 de una capacidad nominal de 170 kg para realizar la primera fusión. El metal fue vaciado en moldes de arena tipo Y de 0.0381 m, obteniendo la aleación base cuya composición química fue de 1.06 pct C,

13.50 pct Mn, 0.59 pct Si, 0.19 pct Cr, 0.042 pct P, 0.005 pct S. Luego el AH base fue refundido en un horno con atmósfera controlada marca Astro en un crisol de alúmina con una capacidad de 1kg a fin de variar el contenido de nitrógeno, utilizando una atmósfera rica en Ar, con presión parcial de N_2 de 0.005 atm, obteniendo un contenido de N en solución de 71 ppm. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico para conseguir una microestructura austenítica sin precipitación de carburos en un horno eléctrico Brasimet a 1150°C ($\pm 12^\circ\text{C}$) por 1.5 h seguido por un enfriamiento en agua agitada. El tamaño de grano del acero fue estimado en 2.0 (mm) por medio de microscopía óptica. Luego se realizó el mecanizado para obtener

muestras cilíndricas para ensayos de compresión de 20 y 10 mm de largo y diámetro, respectivamente, en concordancia con la norma ASTM E9 [16], las que fueron sometidas a diferentes rangos de deformación. Para obtener los perfiles de difracción de rayos x, se utilizó un equipo Shimadzu 6000 con radiación de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,5406\text{\AA}$) con monocromador de grafito con 40kV y 30mA. Los difractogramas se midieron barriendo un rango 2θ comprendido entre $40\text{--}105^\circ$. Se utilizó una muestra de cobre recocido como patrón instrumental, pues esta muestra estándar está exenta de ensanchamiento de picos debido a tamaño de cristalitas y deformación de red. Las muestras para observación en microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron preparadas con un adelgazador mecánico Dimpling Grinder Gatan 200 y con un pulidor Ion Mill Gatan 1010. Se usó un microscopio de transmisión electrónica FEI Tecnai F20 de 200kV. Se midió la energía de falla de apilamiento a través de TEM usando la técnica de 10 nodos.

Para el análisis microestructural por difracción de rayos x se han utilizado los métodos de Williamson-Hall, y Warren-Averbach, así como modificaciones recientes de los mismos, cuyos fundamentos y métodos de aplicación, se describen a continuación con detalle.

2.3 Métodos de análisis de perfiles de difracción

2.3.1 Método Williamson-Hall (WH)

Este método se basa principalmente en el análisis del ancho de los perfiles de difracción a una altura media (en inglés se conoce como; FWHM, Full Weight at Half Maximum). Williamson y Hall [3] consideraron que el ensanchamiento de los perfiles de difracción es debido a la influencia del tamaño de cristalitas y la deformación isótropa en los materiales, proponiendo la siguiente relación:

$$\Delta K = \frac{c}{D} + \Delta K^d \quad (1)$$

donde: $\Delta K = 2\cos\theta(\Delta\theta)/\lambda$, c/D es la contribución del tamaño de cristalitas al ancho de los perfiles de difracción y ΔK^d es la contribución de la deformación ($\Delta K^d = \eta \sin(\theta)/\lambda$), c es una constante geométrica que varía entre 0.89 y 1.39, pero habitualmente es considerada como 1 [17], D el tamaño aparente de cristalitas, θ es el ángulo de Bragg, λ la longitud de radiación y η es la deformación isótropa del material. La ecuación 1 se

resuelve gráficamente, representando K versus ΔK^d para cada reflexión. Los puntos se ajustan a una recta ΔK versus ΔK^d , a partir de la cuya intercepción con la ordenada se obtiene el tamaño de cristalita (D), y la partir de la pendiente la deformación (η). Este método entrega un valor de tamaño de cristalita promedio en volumen (volume averaged crystallite size) y un valor promedio de deformación isótropa. En aquellos casos en que los puntos representados según K versus ΔK^d no sigan un comportamiento lineal, hay deformación anisótropa y este método no es recomendable. Se debe mencionar que este método asume valores de deformación constante en todo el material, situación que presenta inconveniente en la interpretación de los valores calculados.

2.3.2 Método de Warren-Averbach (WA)

Un perfil de difracción puede ser representado según la expresión 2 [12,14], donde; $L = na_3$ (distancia normal a los planos reflectantes hkl), $a_3 = \lambda/2(\sin(\theta_2) - \sin(\theta_1))$, $(\theta_2 - \theta_1)$ es el rango angular del perfil de difracción medido, n el número armónico, $s = 2\sin(\theta)/\lambda$ es el largo del vector de difracción, $s_0 = 2\sin(\theta_0)/\lambda$ es la posición del máximo de intensidad, M es una función que varía lentamente con s , y $A(L)$ y $B(L)$ los coeficientes de Fourier. En otras palabras la ecuación 2 es la transformada de Fourier de los perfiles de difracción respectivos. Antes de realizar la transformada de Fourier a los perfiles de difracción, se tiene que realizar las correcciones de Stokes y Rachinger [12], para eliminar la influencia del error instrumental y de la radiación $K\alpha_2$, respectivamente sobre los perfiles de difracción.

$$f(s) = M \sum_{-\infty}^{+\infty} \left\{ A(L) \cos \left(2\pi L \left(\frac{s-s_0}{\lambda} \right) \right) + B(L) \sin \left(2\pi L \left(\frac{s-s_0}{\lambda} \right) \right) \right\} \quad (2)$$

En caso que la función $f(s)$ sea par o simétrica el valor de $B(L) = 0$ [18]. El coeficiente del coseno cumple la siguiente relación $A(L) = A(L)^S A(L)^D$, donde, $A(L)^S$ está relacionado con el tamaño de cristalitas y $A(L)^D$ con la deformación [12]. Aplicando logaritmo al coeficiente $A(L)$ y realizando las correcciones necesarias se deduce la expresión 3, donde, $h_o^2 = h^2 + k^2 + l^2$ (hkl son los índices de Miller de los planos cristalinos), a el parámetro de red, L representa el tamaño de cristalitas y $\langle \epsilon_L^2 \rangle$ la deformación cuadrática media

del material. Al presentar $\ln A(L)$ en función de h_0^2 , figura 1(a), se obtienen puntos para cada valor de L según n ($L=na_3$). En caso que la deformación sufrida por el material sea isótropa, los puntos pueden ajustarse a una línea recta para cada valor L . De las pendientes de las rectas se obtienen los valores de $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ en función de L y de la extrapolación de las líneas rectas ajustadas a $h_0^2=0$ se obtienen los valores de $A(L)^s$. Para obtener el valor de tamaño de cristalita se debe presentar $A(L)^s$ para cada valor de L . La extrapolación de $(dA(L)^s/dL)_{L=0}$ en el eje L entrega el tamaño de cristalita medio, figura 1(b). En los materiales que tienen deformación anisótropa este método no es recomendable, pues los datos no siguen un comportamiento lineal cuando se presentan como $\ln A(L)$ en función de h_0 .

$$\ln A(L) = \ln A(L)^s - 2\pi^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle L^2 \frac{h_0^2}{a^2} \quad (3)$$

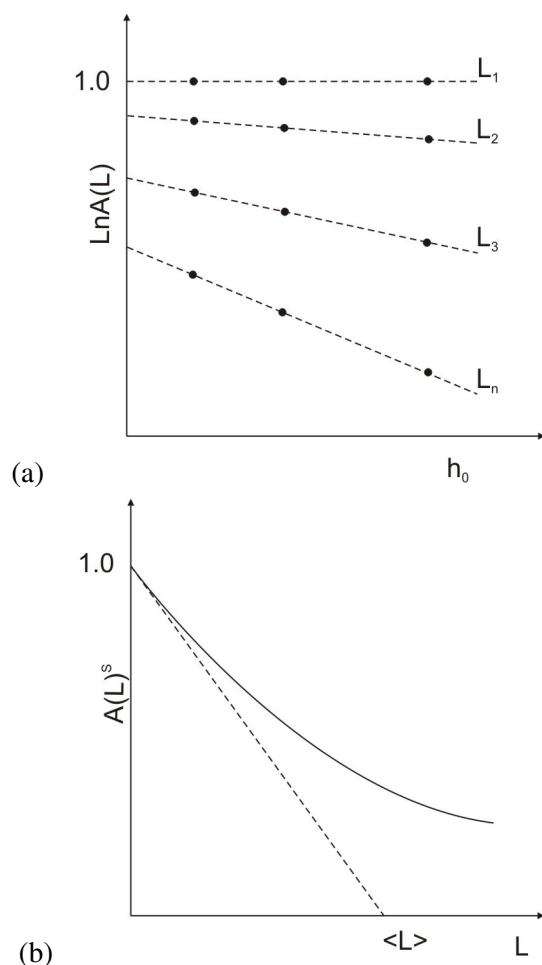


Figura 1. (a) y (b) secuencia esquemática método de Warren-Averbach [14].

2.3.3 Método Williamson-Hall modificado (WHM)
Ungár y Bórbely [11] propusieron una modificación al método de Williamson-Hall. Esta modificación tiene en cuenta los efectos de deformación anisótropa en los materiales. Cuando la deformación se debe a la presencia de dislocaciones, se tiene que: $\Delta K^d = (\pi A^2 b^2 / 2)^{1/2} \rho^{1/2} (K \langle C \rangle^{1/2}) + O K^2 C$ [19]. Reemplazando esta expresión en la expresión 1, se obtiene:

$$\Delta K = \frac{c}{D} + \left(\frac{\pi A^2 b^2}{2} \right)^{1/2} \rho^{1/2} K \langle C \rangle^{1/2} + O K^2 C \quad (4)$$

donde: A es una constante que depende del radio efectivo de dislocaciones (R_e), b el vector de Burger, ρ la densidad de dislocaciones y $\langle C \rangle$ factor de contraste promedio de dislocaciones. El término O permanece sólo cuando hay altos ordenes de difracción. La ecuación 4 puede ser corregida considerando la presencia de fallas de apilamiento y maclas, como se muestra en la expresión 5.

$$\Delta K - \left(\frac{1.5\alpha + \beta}{a} \right) U(g) = \frac{c}{D} + \left(\frac{\pi A^2 b^2}{2} \right)^{1/2} \rho^{1/2} K \langle C \rangle^{1/2} + O K^2 C \quad (5)$$

donde: α es la probabilidad de fallas de apilamiento, β la probabilidad de macla, a el parámetro de red, $U(g)$ una función dependiente del orden de reflexión y g el vector de difracción. $g=K$ para el ángulo de Bragg considerado. Para cristales fcc los valores de $U(g)$ se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Valores $U(g)$ para sistemas fcc [13].

g	{111}	{200}	{220}	{311}	{222}	{400}
$U(g)$	0.43	1	0.71	0.45	0.43	1

Los valores de $\langle C \rangle$ pueden ser calculados en forma teórica o experimental como se explicará más adelante. La expresión 5 se resuelve graficando $\Delta K - (1.5\alpha + \beta)/a U(g)$ versus $K \langle C \rangle^{1/2}$ y ajustando los datos a una función parabólica. De la intersección con el eje de ordenadas se obtiene el tamaño de cristalita. El valor de A puede sólo ser obtenido a partir de las colas de los perfiles, tomando según el modelo de Wilkens [7]. Con dicha información es posible determinar el valor de la densidad de dislocaciones.

2.3.4 Método Warren-Averbach modificado (WAM)
Ungár y Bórbely [11] también propusieron una

modificación al método tradicional de WA que tiene en cuenta la influencia de deformación anisótropa por medio del uso de $\langle C \rangle$. La modificación de la expresión 3 se da en la expresión 6.

$$\ln A(L) \cong -(L/d) - \rho B L^2 \ln\left(\frac{Re}{L}\right) (K^2 < C) + QB^2 L^4 \ln(R_1/L) \ln(R_2/L) (K^2 < C)^2 \quad (6)$$

donde: d es el tamaño de cristalita, $B = \pi b^2/2$ (b vector de Burger), Re el radio efectivo de dislocaciones. Cuando no se dispone de órdenes superiores de reflexión el tercer término de derecha de la expresión 6 se considera cero. Al igual que en el método WHM, se puede considerar la influencia de fallas de apilamiento y maclas, como se muestra en la expresión 7.

$$\ln A(L) + L \left(\frac{1.5\alpha + \beta}{a} \right) U(g) \cong -(L/d) - \rho B L^2 \ln\left(\frac{Re}{L}\right) (K^2 < C) + QB^2 L^4 \ln(R_1/L) \ln(R_2/L) (K^2 < C)^2 \quad (7)$$

La ecuación 7 se presenta como $\ln A(L) + L(1.5\alpha + \beta)/a U(g)$ versus $K^2 < C \rangle$ y se ajusta cada conjunto de datos a una curva cuadrática en función de $K^2 < C \rangle$. La relación L/d se obtiene de la intersección de las curvas cuadráticas a $K=0$ para diferentes valores de L . Graficando d versus L para esos datos y extrapolando a $L=0$ se obtiene el valor del tamaño de los dominios coherentes de difracción corregido L , como se muestra en la figura 2(a). Denominando el segundo término de la ecuación 7 como $X(L)$, resulta la ecuación 8. Graficando $X(L)/L^2$ versus $\ln(L)$ y ajustando a una línea recta los datos para pequeños valores de $\ln(L)$ como muestra la figura 2(b), se puede calcular el promedio de densidad de dislocaciones (ρ) y el radio efectivo de dislocaciones (Re).

$$\frac{X(L)}{L^2} = -\rho \left(\frac{\pi b^2}{2} \right) \ln(Re) + \rho \left(\frac{\pi b^2}{2} \right) \ln(L) \quad (8)$$

Los métodos WHM y WAM se deben utilizar en forma complementaria, pues así se podrá obtener la gran cantidad de información disponible en el análisis de perfiles de difracción de rayos X (por tanto en adelante se referirá como WAM-WHM). Además estos métodos entregan dos parámetros adicionales relacionados con la caracterización de la estructura de los materiales. El primero de ellos se denomina parámetro de arreglo de dislocaciones, el cual fue definido por Wilkens como; (a) $M = \text{Rep}^{1/2}$

[7]. El valor de M mide el carácter bipolar de las dislocaciones, si M es pequeño o grande, el carácter del dipolo y el empantallamiento del campo de desplazamiento de dislocaciones es fuerte o débil, respectivamente. Valores pequeños o grandes de M significan una fuerte o débil correlación entre la distribución de dislocaciones y largas o cortas colas en los perfiles de difracción, respectivamente [20] y (b) el otro parámetro es la distancia promedio entre dislocaciones, expresada como: $\delta = \rho^{-1/2}$ [21].

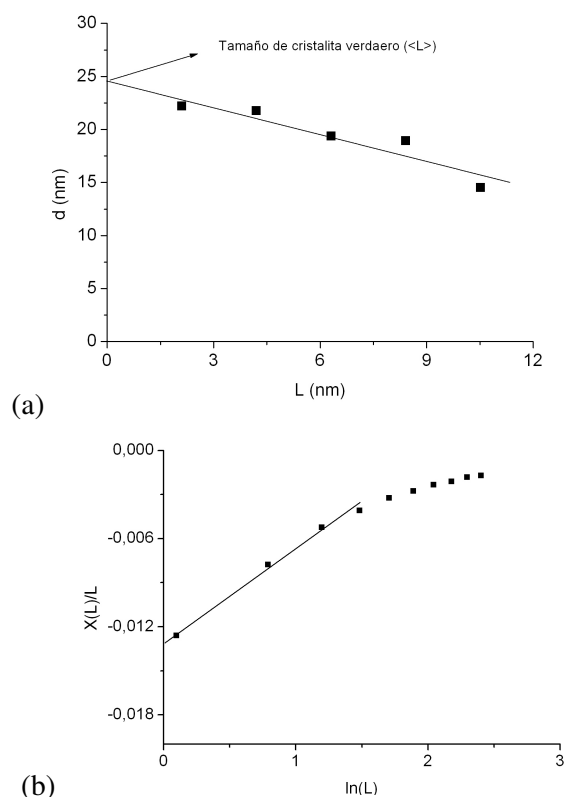


Figura 2. Esquema para la determinación de: (a) tamaño de cristalitas y (b) Re y ρ por medio de la ecuación 8.

2.3.5 Probabilidad de fallas de apilamiento (α)

La presencia de fallas de apilamiento produce pequeños desplazamientos y cambios en la forma de los perfiles de difracción como se mostró en la tabla 1 [12,22,23]. Una forma sencilla de calcular la probabilidad de fallas de apilamiento es por medio del desplazamiento relativo entre perfiles de difracción cercanos. Para eliminar el error en el desplazamiento de los perfiles de difracción introducido por otras fuentes, tales como deformación y cambio de parámetro red, se consideran parejas cercanas de perfiles de difracción

en estructuras fcc que presenten movimientos contrarios, tales como, {200}-{111}, {220}-{200} y

{311}-{220}, ver figura 3.

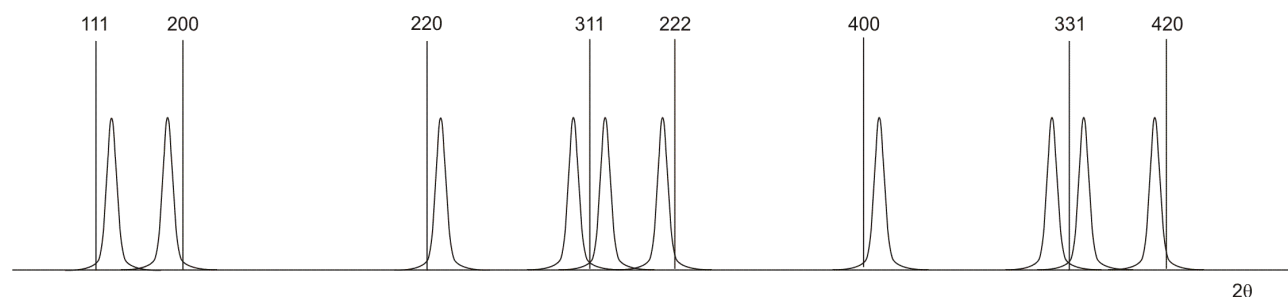


Figura 3. Esquema del desplazamiento de los perfiles de difracción en un material fcc con presencia de fallas de apilamiento en el plano {111}. Las líneas representan un material ideal y las curvas un material con presencia de fallas de apilamiento [20].

Tabla 3: Valores para las constantes de la ecuación 9(a)[13].

	hkl	$\{111\}$	$\{200\}$	$\{220\}$	$\{311\}$	$\{222\}$	$\{400\}$
fcc	$G_{hkl} = \sum_b (\pm) L_0 / ((u+b)h_o^2)$	1/4	-1/2	1/4	-1/11	-1/8	1/4

El valor de α se determina por medio de la expresiones 9 [12], donde θ_{hkl} y $\theta_{h'k'l'}$ son los ángulos de los máximos de intensidad de los planos cercanos $\{hkl\}$ y $\{h'k'l'\}$, respectivamente, cw y ann corresponden a los especímenes deformados en frío y recocido, respectivamente. Los valores de G_{hkl} de cada plano de índices hkl para estructuras fcc se entregan en la tabla 3. Al igualar las expresiones 9(a) y 9(b) se obtiene el valor de α para cada par de parejas de perfiles difracción.

$$\Delta(2\theta)^\circ = \frac{90\sqrt{3}\alpha}{\pi^2} (\tan(\theta_{hkl})G_{hkl} + \tan(\theta_{h'k'l'})G_{h'k'l'}) \quad (9a)$$

$$\Delta(2\theta)^\circ = (\Delta\theta)_{hkl} - (\Delta\theta)_{h'k'l'} = (2\theta_{hkl}^* - 2\theta_{h'k'l'}^*)_{cw} - (2\theta_{hkl}^* - 2\theta_{h'k'l'}^*)_{ann} \quad (9b)$$

2.3.6 Energía de falla de apilamiento (EFA)

Una dislocación perfecta puede disociarse en dos dislocaciones parciales con un área intrínseca de defectos entre ellas, en esta región, una estructura compacta cambia su secuencia de apilamiento, en el caso de cobre, desde fcc a hcp en el plano {111}. La energía de fallas de apilamiento es la energía por unidad de área necesaria para producir una falla de apilamiento. Un equilibrio se alcanza cuando la fuerza repulsiva entre dislocaciones parciales es

balanceada con la fuerza atractiva, producto de la energía de fallas de apilamiento. Cuando EFA es baja, la defectos ocurrirá frecuentemente y el área con tal defecto será extensa (como en el caso del cobre), caso contrario ocurre cuando EFA es alta. El valor de EFA puede ser calculado por medio del análisis de perfiles de difracción usando la siguiente ecuación [24]:

$$EFA = \frac{K_{111}\omega_0 G_{111}a_0}{\pi\sqrt{3}} A^{-0.37} \frac{\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}}{\alpha} \quad (10)$$

donde: G_{111} es el módulo de corte en el plano {111}, el producto $(K_{111}\omega_0)$ es aproximadamente 6.6 +/- 0.1, A el factor de anisotropía de Zener ($A=2c_{44}/(c_{11}-c_{12})$, c_{ij} son los módulos de elasticidad, $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle$ es el cuadrado de la deformación media calculada a una distancia de 50 Å en la dirección $\langle 111 \rangle$ calculado mediante el método WA y α la probabilidad de fallas de apilamiento. Si se incorpora el modelo de campo de deformación anisótropa producido por dislocaciones, la EFA se determina usando la expresión 11 [25].

$$EFA = \frac{K_{111}\omega_0 G_{111}a_0}{\pi\sqrt{3}} \left\{ \left(\frac{b}{2\pi} \right)^2 (\pi\rho < C_{111}) \ln \left(\frac{Re}{L} \right) \right\} \frac{1}{\alpha} \quad (11)$$

2.3.7 Función distribución de tamaño de cristalitas (ϕ)

Se ha encontrado que la distribución de tamaño de dominios coherentes de difracción (ϕ) sigue aproximadamente una distribución log-normal en materiales nanoestructurados, según la expresión 12, donde m y σ son la media y varianza de la distribución. Esta distribución ha sido ampliamente discutida por Krill y Birringuer [26], Ungar et. al. [27,28] y Valiev et. al. [29].

$$\phi(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} x \sigma} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(x/m)}{\sigma} \right)^2} \quad (12)$$

Los valores de m y σ pueden ser obtenidos por medio del análisis de perfiles de difracción aplicando los métodos propuestos por Krill y Birringuer [26] o Ungar et al. [20].

2.3.8 Factores de contraste de dislocaciones (C)

Varios autores han determinado que la deformación cuadrática media $\langle \epsilon_g^2 \rangle$ (deformación en la dirección del vector de difracción), puede ser evaluada para diferentes clases de defectos cristalinos, y en especial para dislocaciones como [7,30,31]:

$$\langle \epsilon_g^2 \rangle \cong \left(\frac{\rho C b}{4\pi} \right)^2 \ln \left(\frac{Re}{L} \right) \quad (13)$$

donde: C es el factor de contraste de dislocaciones. Los factores de contraste dependen de la orientación relativa de la línea y el vector de Burger ($\mathbf{b}$) de una dislocación y el vector de difracción ($\mathbf{g}$). La presencia de defectos cristalino como dislocaciones afectan la difracción de rayos X, como se muestra en la figura 4.

Los factores de contraste para dislocaciones de helicoidales y de borde en materiales elásticamente isótropos pueden ser determinados analíticamente y expresados en función de índices de Miller y de la razón de Poisson [32,33]. En el caso de materiales elásticamente anisótropos los factores de contraste deben ser evaluados numéricamente usando las constantes elásticas del cristal. Si en un sistema cartesiano de coordenadas se tiene una dislocación paralela al eje z , el campo de desplazamiento puede ser determinado en coordenadas polares (j, r) en el plano xy , y los factores de contraste pueden ser expresados como [7,31,32]:

$$C = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\phi K^2(\phi) \quad (14a)$$

$$K(\phi) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \gamma_i \gamma_j \beta_{ij}(\phi) \quad (14b)$$

$$\beta_{ij} = \frac{2\pi r}{b} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (14c)$$

donde; $i=1, 2, 3$ y $j=1, 2$, $K(\phi)$ es un polinomio trigonométrico, γ_i y γ_j son los cosenos directores del vector de difracción en el plano xy , $\partial u_i / \partial x_j$ es el tensor de distorsión, u_i es el campo de desplazamiento de la dislocación y r es el largo variable en el sistema de coordenadas polares.

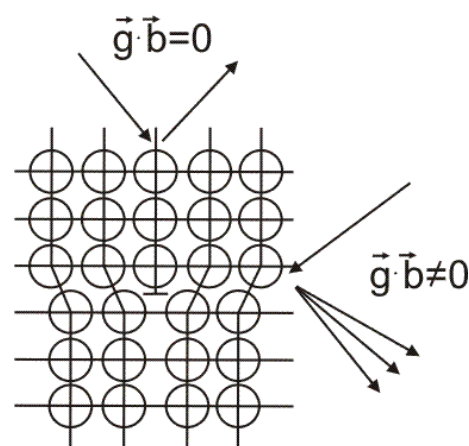


Figura 4. Esquema que muestra el contraste de difracción de rayos X en presencia de una dislocación.

2.3.9 Cristales cúbicos fcc y bcc

Ungar y Tichy [19] demostraron en cristales cúbicos que los factores de contraste promedio de dislocaciones son una función lineal del invariante de cuarto orden de los índices hkl , y pueden ser expresados como se muestra en la expresión 15(a), donde; A y B son constantes que dependen de las constantes elásticas del cristal. El valor de A es el factor de contraste promedio correspondiente a la reflexión de orden $h00$ ($A = \langle C_{h00} \rangle$). Ungar et al. [10] mostraron que es posible parametrizar la expresión 15(a) como muestra la ecuación 5(b), donde: $q = B/A$ y $H^2 = (h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2$. Por tanto, para conocer el valor de $\langle C \rangle$ se deben conocer sólo $\langle C_{h00} \rangle$ y q . La ventaja de la expresión 15(b) es que se puede parametrizar $\langle C \rangle$ en función de q , c_{12}/c_{44} y el factor de anisotropía de Zener ($A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$).

$$\langle C \rangle = A - B \left(\frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \right) \quad (15a)$$

$$\langle C \rangle = \langle C_{h00} \rangle (1 - qH^2) \quad (15b)$$

Ungár et al. [10] propusieron expresiones para $\langle C_{h00} \rangle$ y q para cristales fcc y bcc en función del factor de Zener (A) y la razón c_{12}/c_{44} , ecuaciones 16 y 17. Los valores de las constantes para resolver las ecuaciones señaladas se dan en las tablas A1-A8 del anexo. A partir de las tablas mencionadas se puede decir que $\langle C_{h00} \rangle$ para dislocaciones helicoidales sólo depende de A en ambas estructuras (fcc y bcc).

$$\langle C_{h00} \rangle = a \left[1 - e^{-\frac{A_i}{b}} \right] + cA_i + d \quad (16)$$

$$q = a' \left[1 - e^{-\frac{A_i}{b'}} \right] + c'A_i + d' \quad (17)$$

Borbély et al. [34] desarrollaron un software para determinar los factores de contraste de dislocaciones llamado ANIZC. Por otra parte, Ungár et al. [10] propusieron un método práctico para determinar los factores de contraste de dislocaciones promedio. Si la ecuación 4 se escribe en su forma cuadrática, se tiene:

$$\left(\Delta K - \left(\frac{1.5\alpha + \beta}{a} \right) U(g) \right)^2 \cong \left(\frac{0.9}{D} \right)^2 + \left(\frac{\pi A^2 b^2}{2} \right) \rho K^2 < C > \pm OK^4 C^2 \quad (18)$$

Despreciando el tercer término de la ecuación anterior e introduciendo la ecuación 15(b):

$$\frac{[(\Delta K - \Omega U(g))^2 - \Gamma]}{K^2} \cong \xi \langle C_{h00} \rangle (1 - qH^2) \quad (19)$$

donde: $\Omega = (1.5\alpha + \beta)/a$, $\Gamma = (0.9/D)^2$, $\xi = \pi A^2 b^2 \rho/2$. Ajustando el lado izquierdo de la ecuación 19 en forma lineal versus H^2 , el parámetro q puede ser determinado experimentalmente, como muestra la figura 5. La tabla A9 da valores de q para algunos metales determinado usando las tablas A1-A8. El valor de q puede ser utilizado para saber la cantidad de dislocaciones de helicoidales y borde que existe en un material.

2.3.10 Cristales hexagonales

Dragomir y Ungár [35] formularon los factores de

contraste promedio de dislocaciones para cristales hexagonales como:

$$\langle C \rangle = \langle C_{hkl} \rangle (1 - q_1 x + q_2 x^2) \quad (20)$$

donde, $x = (2/3)(l/ga)^2$, $q_1 = a_1$, $q_2 = -a_1 \lambda^{-2} + a_2$, $\lambda = (2/3)(c/a)^2$, a y c son los parámetros de red de un cristal hexagonal, a_1 y a_2 son parámetros que dependen de las constantes elásticas y del carácter de las dislocaciones (de borde o helicoidal) en el cristal, l es el cuarto índice de reflexión en cristales hexagonales, g es el valor absoluto del vector de difracción y a es el parámetro de red en el plano basal. La figura 6 muestra un ejemplo de los factores de contraste de dislocaciones en cristales hexagonales de Ti para diferentes sub-sistemas de deslizamiento [35]. Ellos también calcularon los factores de contraste de dislocaciones de los siguientes elementos y compuestos: Be, Cd, Co, Hf, TiB₂, Tl, Y, Zn, Mg, Zr, los cuales pueden ser consultados en la referencia señalada.

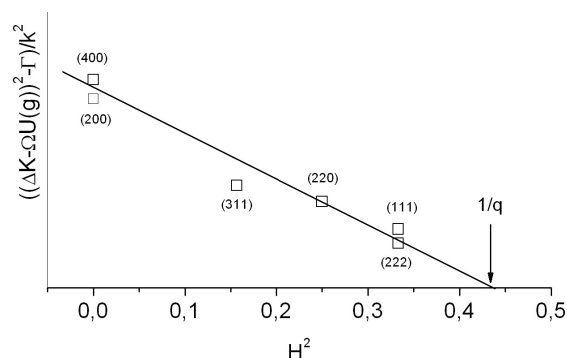


Figura 5. Esquema del ajuste lineal del lado izquierdo de la ecuación 19 en función de H^2 para obtener el valor q en forma experimental.

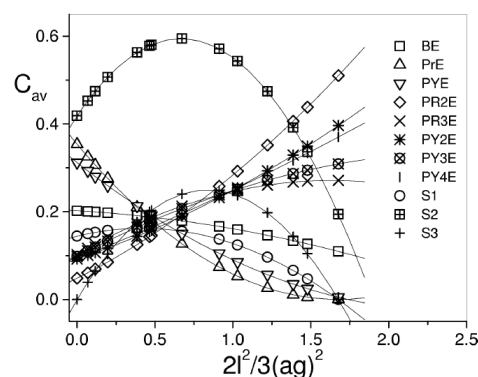


Figura 6. Factores de contraste promedio de dislocaciones para once sistemas de deslizamiento de Ti en función de x [32].

Los métodos señalados anteriormente serán aplicados y discutidos a una aleación Cu-Cr procesada por aleado mecánico y un acero Hadfield.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Aleaciones Cu-Cr

Los difractogramas correspondientes a las aleaciones estudiadas Cu-Cr se muestran en la figura 7. Se ha puesto como referencia el patrón de difracción de cobre sin moler. Los difractogramas de la aleación de Cu-Cr presentan un comportamiento típico de metales procesados mediante aleado mecánico (AM); aumento del ancho medio y desplazamiento de los perfiles de difracción, además de la desaparición de principales líneas de difracción del elemento soluto [36,37,38]. El pico más fuerte de cromo corresponde al plano {110}, el cual difracta a $2\theta = 44.39^\circ$ [39]. En la figura 7(b) se aprecia que el pico mencionado aparece claramente a 0.5 y 4 horas, levemente a 8 horas, y desaparece a 50 h de molienda.

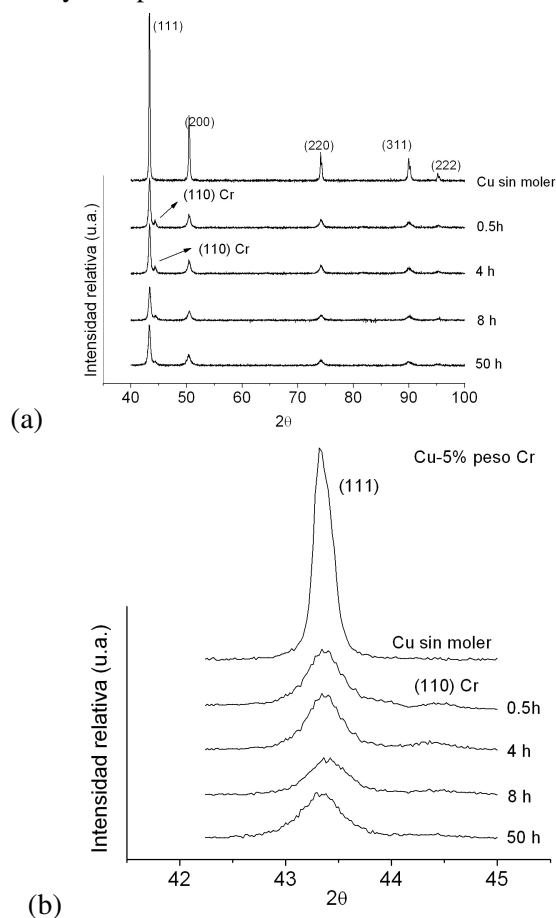


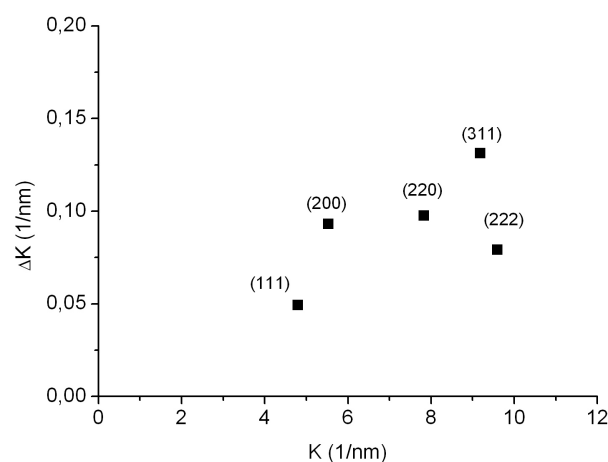
Figura 7. Difractogramas de la aleación Cu-5 %Cr, (a) completo y (b) reducido.

La figura 8 muestra un ejemplo de la diferencia entre las metodologías WH-WHM y WA-WAM. Se puede ver claramente en la figura 8(a) que hay una dispersión de puntos cuando son presentados como ΔK versus K , y que los valores de ΔK para los planos {111} y {222} son menores en comparación con los otros planos cristalográficos. Los datos representados, no se ajustan a una línea recta en función de K . Este hecho se debe a que los polvos han sufrido deformación anisótropa [9,15], la cual no es considerada por el método de WH. En la figura 8(b) se muestra que los datos presentados en la forma ΔK versus $K^{1/2}$ presentan una baja dispersión, demostrando claramente que ΔK no es una función monótona del orden de difracción, sino que depende del producto de la raíz cuadrada de los factores de contraste de dislocaciones. Los datos presentados en la figura 8(c) se obtuvieron por el método de WA. En la figura se observa que los datos no pueden ser ajustados a una línea recta para un mismo valor de L , debido a la significativa dispersión que presentan. Los datos procesados por el método de WAM presentan una menor dispersión -figura 8(d) - cuando se considera la influencia de fallas de apilamiento y los factores de contraste de dislocaciones. Comparando las figuras (c) y (d) se observa que $\ln A(L)$ tampoco es una función monótona de K , sino que es mejor interpretada por el producto K^2C , el cual considera la influencia de deformación anisótropa presente en los materiales. Por tanto, se puede decir que los polvos de Cu-Cr han sufrido deformación anisotrópica durante la molienda.

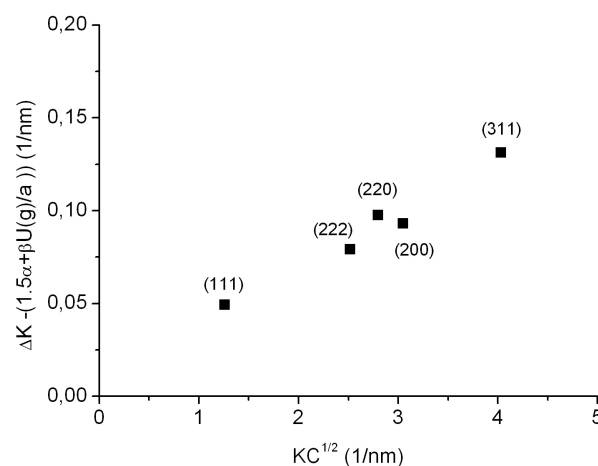
Los valores obtenidos de la probabilidad de falla de apilamiento (α) y energía de falla de apilamiento (EFA) se muestran en la figura 9 en función del tiempo de molienda. Desde la figura se observa que el valor de EFA calculado por medio de las expresiones 10 y 11 disminuye cuando se incrementa el tiempo de molienda. El hecho de que los valores EFA obtenidos por medio de la expresión 11 sean menores con respecto a los obtenidos con la expresión 10, es debido que, la expresión 10 asume un valor constante de deformación y la expresión 11, considera una distribución de deformación. Este hecho no sobreestima la deformación presente en el material. Con respecto a los valores de EFA, similares resultados han sido obtenidos para aleaciones binarias de Cu-x % en masa de Cr ($x=1$ y 3) [40] y

en aleaciones ternarias de Cu con 2% en masa de Cr y 6 % en masa de Mo [39], procesadas por AM. La disminución de la EFA en función del tiempo de molienda apoya el hecho que átomos de cromo han entrado en solución sólida con cobre, pues en estructuras cristalinas tipo fcc la EFA disminuye cuando los átomos de soluto entran en solución [42]. La figura 9 muestra además un aumento de α cuando se incrementa el tiempo de molienda. Los valores calculados de α son cercanos a los recogidos en la literatura. Por ejemplo, Gayle y Biancaniello [22] reportaron valores del orden de $\alpha \approx 7.5 \times 10^{-3}$ para una aleación de cobre con 5 % en masa de cobalto, procesada por AM con un tiempo de molienda de 32 h. Ellos además observaron el

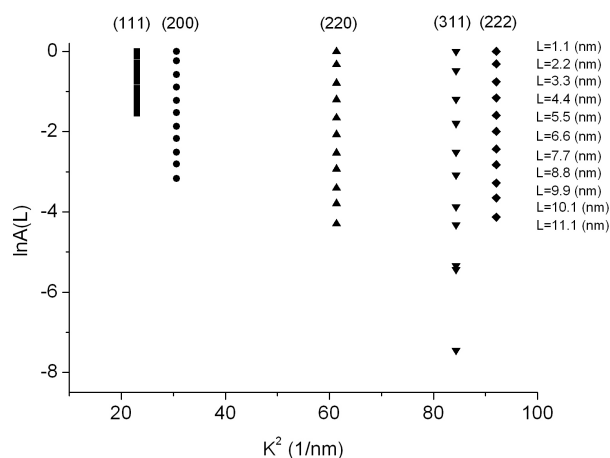
incremento de los valores de α en la medida del aumento del porcentaje de cobalto en la aleación. Kapoor et al. [43] verificaron el aumento de α para aleaciones de Cu-1 % en masa de Cr-0.1 % en masa Zr, reportando un valor de $\alpha \approx 5.6 \times 10^{-3}$, y de modo análogo Sahu et al. [44] reportaron valores para α de 7.05×10^{-3} para aleaciones de Cu-15 % en masa Ni-5 % en masa Sn. Finalmente se puede mencionar que en los primeros estudios de mediciones de probabilidad de fallas de apilamiento por medio del análisis de perfiles de difracción, se obtuvieron valores del orden de 10^{-2} - 10^{-3} en aleaciones de cobre [45].



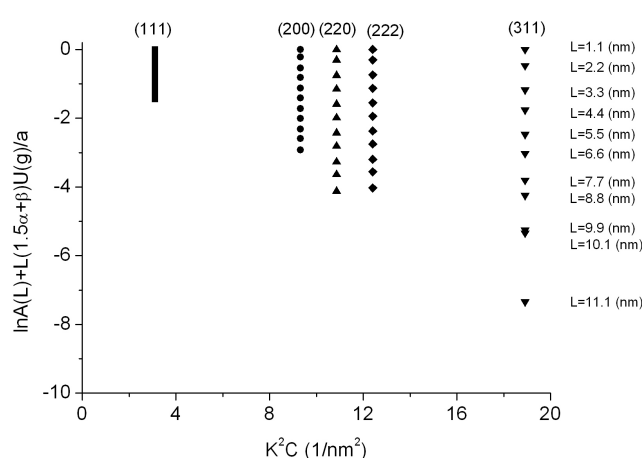
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 8. Comparación entre los métodos tradicionales y modificados aplicados a una aleación Cu-5% en masa de Cr con 4 horas de molienda. (a) WH ecuación 1, (b) WHM ecuación 5, (c) WA ecuación 3 y (d) WAM ecuación 7.

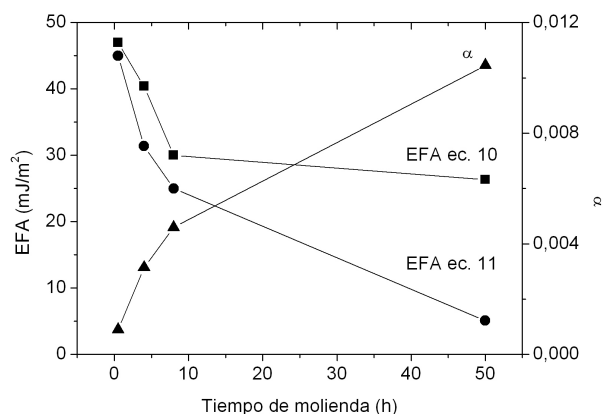


Figura 9. Energía (EFA) y probabilidad (α) de fallas de apilamiento en función del tiempo de molienda para la aleación Cu-5 %Cr.

La distribución de tamaño de cristalita se determinó a través de la expresión 12, usando el método propuesto por Krill y Birringer [26], asumiendo que la distribución de tamaño de cristalita sigue una curva log-normal [26, 27]. Se utiliza el término

cristalita en vez de dominios coherente de difracción debido a su tamaño nanométrico. La tendencia general observada en la distribución de tamaño de cristalita es desplazamiento de las curvas hacia menores valores de tamaño de cristalita cuando aumenta el tiempo de molienda, mostrando que la aleación Cu-5 % en masa de Cr tiene una estructura nanométrica, (figura 10). La tabla 4 muestra una comparación entre los valores de tamaño de cristalita obtenidos por los métodos WH, WA y WAM-WHM. En términos generales se aprecia que el tamaño de cristalita calculado por todos los métodos disminuye en función del tiempo de molienda, señalando con ello la refinación estructural de la aleación. Los valores obtenidos son cercanos a los medidos por medio de microscopía electrónica de transmisión, figura 11. La imagen muestra que para una aleación con 0.5 h de molienda, el tamaño de cristalita está alrededor de 100 nm.

Tabla 4. Comparación de datos obtenidos con los diferentes métodos.

Tiempo de molienda (h)	WA $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	WH $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	WA L (nm)	WH D (nm)	WAM-WHM d(nm)
0.5	2,43	1,60	16	335	162
4	3,04	1,66	15	70	11
8	3,16	2,09	10	65	9
50	4,47	2,20	15	37	6

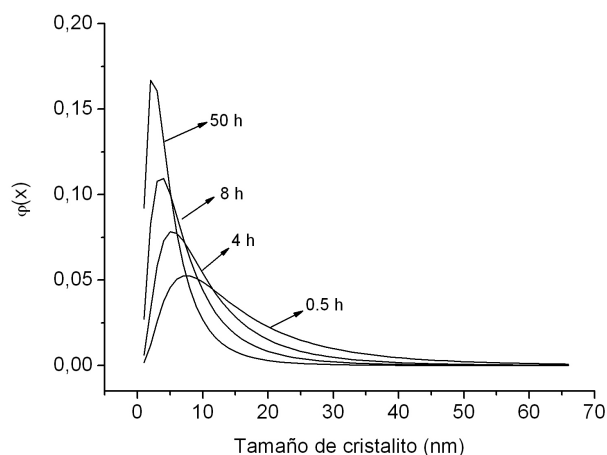


Figura 10. Distribución de tamaño de cristalita para la aleación Cu-5 %Cr.

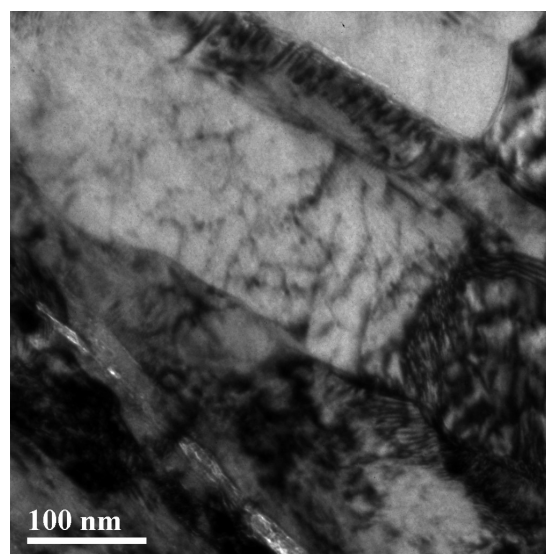


Figura 11. Micrografía de microscopía electrónica de transmisión aleación Cu-5Cr con 0.5 h de molienda.

La diferencia entre los métodos WA, WH con WAM-WHM está en relación con el hecho que la aleación Cu-5 % Cr ha sufrido deformación anisótropa, la cual es considerada sólo por los métodos WAM-WHM (figura 8). Con respecto los valores de la raíz cuadrada de la deformación cuadrática media $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ calculada por los métodos de WA y WH, se puede observar que, aumentan en función del tiempo de molienda, y que la diferencia es debida al modelo de deformación usado. El método de WH asume que las partes de la muestra con espaciado interplanares $d-\Delta d$ y $d+\Delta d$, difractan incoherentemente y que las deformaciones presentes en la red cristalina son iguales. En cambio, en el método de WA se asume que las deformaciones siguen una distribución gaussiana. En el caso del método WH, la pendiente de la recta ajustada al resolver la ecuación 1, viene dada como: $\eta=4e$. Por tanto, para obtener los valores de $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ se debe usar la siguiente relación: $\eta \approx 5 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ [14].

Los valores experimentales de q para cada tiempo de molienda se obtuvieron ajustando a una línea recta los datos de la ecuación 19, como se muestra en la figura 12. Se debe mencionar que los valores de q y $\langle C_{h00} \rangle$ también pueden ser calculados teóricamente usando las ecuaciones 16 y 17 con los datos de las tablas A1-A8. Los valores calculados para q fueron de 1.86, 2.13, 1.74 y 1.90 para 0.5, 4, 8 y 50 horas de molienda, respectivamente. El valor de $\langle C_{h00} \rangle$ fue estimado como 0.3040. Con esos datos es posible determinar el porcentaje de dislocaciones de borde y helicoidal, presente en cada aleación. Ungar et al. [10] determinaron que los valores de q para un sistema de deslizamiento $\langle 110 \rangle \{111\}$ en cobre con 100% de dislocaciones de borde y 100 % helicoidales son 1.63 y 2.37, respectivamente. Los porcentajes de dislocaciones de borde no muestran una tendencia clara en función del tiempo de molienda, como se deprede al observar los siguientes valores; 86% (0.5 h), 33% (4

h), 86% (8 h) y 64% (50 h). Esta situación se explica por el hecho que las colisiones entre los medios de molienda y las partículas de polvos son un fenómeno altamente aleatorio. El hecho que se encuentre algún valor de q fuera del rango $1.63 < q < 2.37$ determinado para dislocaciones de bordes y helicoidales en estructuras fcc puede ser considerado una inconsecuencia en principio. En tales casos, se debe buscar un tipo de dislocación que sea compatible con la estructura fcc y que entregue un rango mayor en los valores de q . Por ejemplo, las dislocaciones que se producen el sistema $\langle 111 \rangle \{110\}$ en estructuras fcc, que son loops prismáticos, comprobados y observados por medio de microscopía electrónica de transmisión [46]. Este tipo de dislocación presenta un rango más amplio; $1.37 < q < 2.63$. Los factores de contraste usados en el presente trabajo se dan en la tabla 5. En la tabla además dan los valores de M , Re , ρ y δ . Los valores de M cambian en función del tiempo de molienda, indicando así cambios en la disposición de dislocaciones, disminución de las colas de los perfiles de difracción y carácter dipolar de las dislocaciones.

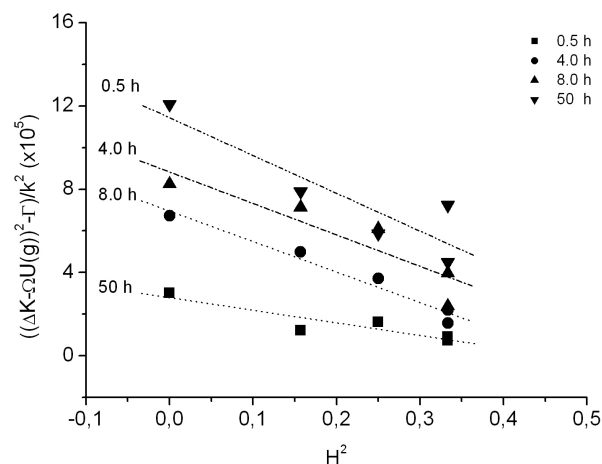


Figura 12. Gráficos de la aleación Cu-5 %Cr para los valores de q obtenidos de la ecuación 19.

Tabla 5: Datos obtenidos por los métodos de WH y WA modificados.

Tiempo de molienda (h)	$\langle C \rangle$	M	δ (nm)	Re (nm)	$\rho \times 10^{16}$ (m/m ³)
0.5	$0.304(1-1.86H^2)$	2,78	4,66	12,96	4,60
4	$0.304(1-2.13H^2)$	3,46	3,86	13,36	6,70
8	$0.304(1-1.74H^2)$	3,34	4,03	13,44	6,71
50	$0.304(1-1.90H^2)$	3,30	4,09	13,49	5,98

Los valores de δ son menores que el tamaño de cristalita. A 50 h de molienda los valores de tamaño de cristalita son alrededor de 1.5 veces superior a los valores de δ . Este hecho es importante por cuanto, está indicando que el tamaño de cristalita es definitivamente diferente a la distancia entre dislocaciones, una o dos dislocaciones no destruyen la coherencia del dominio, situación que fue reportada también por otros autores [17]. Con respecto a los valores de R_e se puede decir que presenta un aumento menor en función del tiempo de molienda. En el modelo de Wilkens [7,8] son interpretados como la distancia promedio más corta sobre la cual los promedios del vector esfuerzo y la energía de interacción de la distribución de dislocaciones son despreciables Zinder y Fiala [14]. El aumento de R_e está en acuerdo con el incremento de la energía almacenada en los polvos de la aleación Cu-5% en masa de Cr producto de la elevada deformación sufrida durante las colisiones de los medios de molienda.

La densidad de dislocaciones presenta valores de materiales fuertemente deformados; como se aprecia en la tabla 5, aumenta hasta 8 horas de molienda y posteriormente disminuye, hecho reportado por otros autores Lucks et al. [47]. Cuando se alcanza un valor mínimo de tamaño de cristalita, no se generan más dislocaciones durante la molienda, debido a la dificultad de generar dislocaciones en tamaño de cristalita muy pequeños, para los cuales, las dislocaciones existentes son arregladas y aniquiladas, disminuyendo así, la densidad de dislocaciones.

El parámetro de red del cobre fue calculado por medio del método propuesto por Cohen [13]. Los valores de parámetro de red se muestran en la figura 13, en la cual se aprecia una disminución del parámetro de red en función del tiempo de molienda. Se ha puesto el eje del tiempo de molienda en escala logarítmica, y a objeto de lograr una mejor comparación, se ha incluido el parámetro de red de cobre puro sin moler, señalado con un asterisco a un tiempo de 10^{-4} horas. En la escala mencionada se observa que la disminución del parámetro de red del cobre es aproximadamente lineal con el logaritmo del tiempo de molienda, ello generalmente se interpreta como el hecho que átomos de cromo han entrado en solución sólida de cobre. Lo anterior es coherente debido a que el radio atómico del cromo es menor ($1.2492 \text{ \AA}$) en

comparación al radio atómico del cobre ($1.2780 \text{ \AA}$) [48].

El AM produce una elevada densidad de defectos cristalinos, tales como, vacancias, dislocaciones, fallas de apilamiento, etc. El aumento de defectos cristalinos y la disminución del tamaño de cristalita aumentan el ancho medio de los picos de difracción. Ambos efectos sobre los picos de difracción pueden ser separados debido a que la deformación es dependiente del orden de difracción y el tamaño de cristalita es independiente. La disminución del tamaño de cristalita y el aumento de defectos cristalinos incrementan la energía libre Gibbs del sistema. Así, las curvas de energía libre de Gibbs son desplazadas y el límite de solubilidad de Cr en Cu aumenta [38].

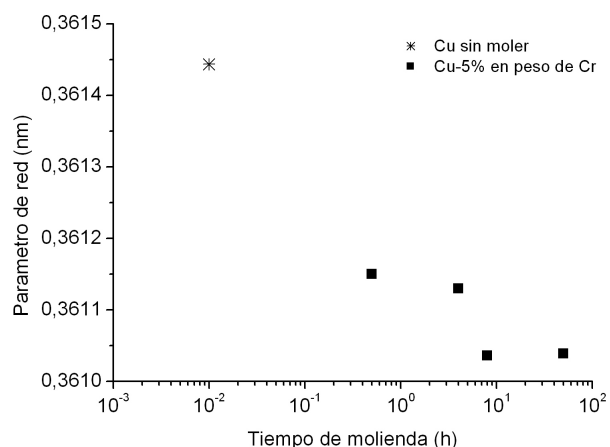


Figura 13. Variación de parámetro de red de la aleación Cu-5 %Cr en función del tiempo de molienda.

3.2 Acero Hadfield

Para las muestras de AH también se encontró la presencia de deformación anisótropa al comparar las figuras de las metodologías Williamson-Hall y Warren-Averbach clásicas y modificadas, de igual forma que lo mostrado para la aleación Cu-5 %Cr, figura 8, y por motivos de espacio no se muestran las figuras comentadas. La figura 14 muestra la evolución de los difractogramas en función de la deformación para el AH, donde se observa que existe una evolución de la textura. Los parámetros R_1 (razón intensidad integrada reflexiones $\{220\}/\{111\}$, normalizado por un factor de 3.1) y R_2 (razón intensidad integrada reflexiones $\{200\}/\{111\}$, normalizado por un factor 1.9). Los valores calculados para R_1 y R_2 son similares a los

entregados por Asgari [49]. Con una deformación de 0% se encontró que R1 es cercano a la unidad, señalando que no hay una textura definida y aumenta con el porcentaje de deformación hasta un cierto valor y luego disminuye, comportamiento típico para metales con bajos EFA, figura 15, como el caso de las muestras de AH. Lo anterior es debido a que en metales con baja EFA cuando son sometidos a deformaciones superiores a 30% se observa una disminución importante de la intensidad {220} y un incremento de la intensidad {111}. Con respecto a los valores R2 se encontró una disminución para bajas deformaciones, indicando que hay una disminución de la intensidad {200} con la deformación. Lo anterior también es un comportamiento típico de materiales con baja EFA [50]. El comportamiento señalado, es debido a la influencia del maclado en las propiedades mecánicas de los metales fcc, debido a que el maclado actúa como una fuerte barrera que impide el libre desplazamiento de las dislocaciones produciendo un endurecimiento secundario a altas deformaciones [50,51]. Se encontró además que α aumenta en función de la deformación, lo que es normal en este tipo de materiales. Los valores de EFA fueron medidos por medio de microscopía electrónica de transmisión aplicando el método de 10 nodos, como muestra la figura 16. Se encontraron valores similares a los obtenidos por medio análisis de perfiles de difracción de rayos x.

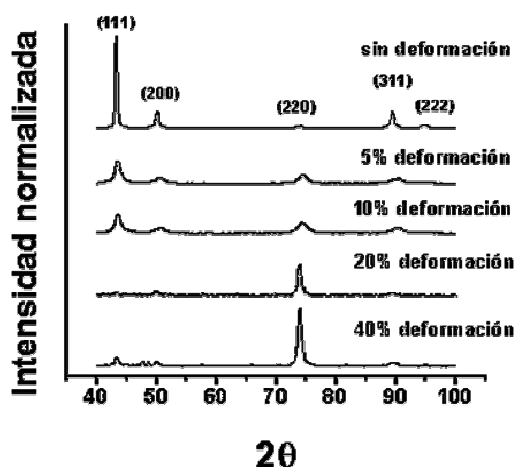


Figura 14. Difractogramas de AH en función de la deformación.

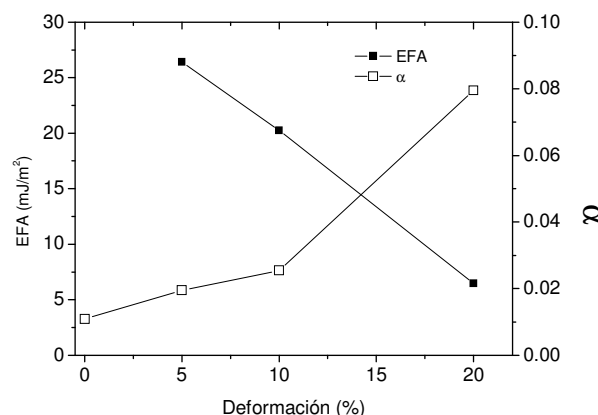


Figura 15. Energía y probabilidad de fallas de apilamiento en función de la deformación para un AH.

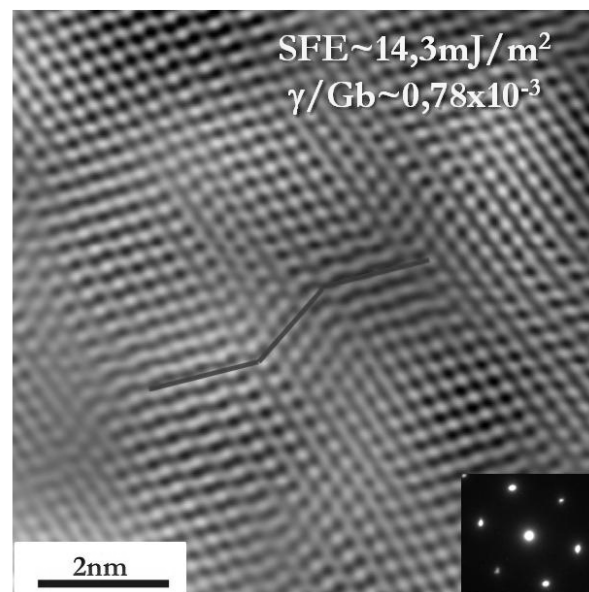


Figura 16. Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para una muestra de AH con alta deformación en compresión.

4. CONCLUSIONES

El análisis de perfiles de difracción de rayos X es una poderosa herramienta para estudiar la estructura de los materiales. Las metodologías WA y WH pueden ser usadas solamente cuando los materiales han sufrido deformación isotrópica. En el caso que los materiales posean deformación anisotrópica el análisis debe ser realizado por medio de las metodologías WAM y WHM, las cuales deben ser usadas en forma complementaria para obtener toda la información contenida en los difractogramas.

Aleaciones Cu-Cr

Los polvos procesados de la aleación Cu-5% en masa de Cr han sufrido deformación anisótropa durante la molienda. Cuando se incrementa el tiempo de molienda en caso de Cu-5% en masa de Cr el tamaño de cristalita, la energía de falla de apilamiento, la distancia promedio entre dislocaciones y el parámetro de red disminuyen, mientras que la microdeformación, densidad de dislocaciones y la probabilidad de fallas de apilamiento aumentan.

Los átomos de cromo entran en solución sólida en cobre debido a la desaparición del máximo de intensidad de difracción {110} del cromo, disminución del parámetro de red de la aleación y de la energía de falla de apilamiento.

La distancia promedio entre dislocaciones es menor que el tamaño de grano para todos los tiempos de molienda, indicando con ello que el tamaño de los dominios coherentes de difracción es diferente a la distancia entre dislocaciones.

Acero Hadfield

Las muestras de AH han sufrido deformación anisótropa durante la deformación en compresión. Cuando se incrementa el porcentaje de deformación, la probabilidad y energía de falla de apilamiento, aumenta y disminuye, respectivamente. La EFA determinada a través del análisis de perfiles de difracción de rayos x es similar a la obtenida por medio de microscopía electrónica de transmisión. El comportamiento de R1 y R2 son típicos de metales con baja EFA.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo económico a CONICYT, Fondo de Desarrollo Científico y tecnológico de Chile, FONDECYT, proyecto N° 11070052.

6. REFERENCIAS

- [1]. Ungár, T. *Scrip. Mater.* 2004; 51:777-781.
- [2]. Warren, B.E., Averbach, B.L. *J. Appl. Phys.* 1950; 21 (6): 595-599.
- [3]. Williamson G. K., Hall W.H. 1953; 1: 22-31.
- [4]. Stephens P. W. *J. Appl. Cryst.* 1999;32(2): 281-289.
- [5]. Ungár, T., Borbély, A. *Appl. Phys. Lett.* 1996; 69(21):3173-3175.
- [6]. Krivoglaз M. A, "X-ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals", Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [7]. Wilkens M. *Phys. Stat. Sol- A* 1970; 2 (2): 359-370.
- [8]. Wilkens M. *Phys. Stat. Sol. A* 1987;104 (1): K1-K6.
- [9]. Ungár T., Leoni M., Scardi P. *J. Appl. Cryst.* 1999;32 (2): 290-295.
- [10]. Ungár T., Dragomir I., Révész A., Borbély A. *J. Appl. Cryst.* 1999;32 (5): 992-1002.
- [11]. Ungár T., Borbély A. *Appl. Phys. Lett.* 1996; 69(21); 3173-3175.
- [12]. Warren, B.E, "X-Ray Diffraction", 1 ed, New York, USA, Dover Publications Inc, 1990
- [13]. B. D. Cullity, S. R, "Stock, Elements of X-ray diffraction", Third edition. Addison-Wesley, USA, 2001, p. 363.
- [14]. Snyder R., FIALA J., "Defect and Microstructure Analysis by Diffraction", IUCr. Oxford Science Publications, USA, 1999, pp. 70, 71, 83, 84, 171.
- [15]. Mittemeijer, E.J., Scardi, P., "Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials", 1 ed, Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [16]. Standard ASTM E9-87, ASTM Standards, Volume 03.01, EE.UU., 1988.
- [17]. Suryanarayana C., Grant Norton M. "X-Ray Diffraction: A Practical Approach". Springer-Verlag New York Inc., USA, 1998, p. 86.
- [18]. Tolstov G. P., Fourier Series, Prentice-Hall, INC, USA, 1962, p. 23.
- [19]. Ungár T., Tichy G. *Phys. Stat. Sol. A* 1999; 171 (2): 424-434.
- [20]. Ungár T., Gubicza J., Ribárik G., Borbély A. *J. Appl. Cryst.* 2001; 34 (3): 298-310.
- [21]. Ungár T. *Mat. Sci. Eng. A* 2001; 309(15): 14-22.
- [22]. Gayle, F.W., Biancanello, F.S. *Nanostruct. Mater.* 1995; 6 (1-4); 429-432.
- [23]. Guinier A., "X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies", Dover Publications, Inc., New York, USA, 1994, p. 236.
- [24]. Reed, R.P., Schramm, R.E. *J. Appl. Phys.* 1974;45(11);4705-4711.
- [25]. Dey S.N., Chatterjee P., Sen Gupta S.P. *Acta Mater.* 2005; 53(17): 4635-4642.
- [26]. Krill, C.E., Birringer, R., *Philos. Mag. A* 1998;77(3); 621-640.
- [27]. Ungár, T., Gubicza, J., Hanák, P., Alexandrov, I. *Mater. Sci. Eng. A* 2001; 319-321(12):274-278.
- [28]. Gubicza, J., Kassem, M., Ribárik, G., Ungár, T.

- Mater. Sci. Eng. A 2004;372(1-2):115-122.
- [29]. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Prog. Mater. Sci. 2000;45(2):103-189.
- [30]. Ungár T., Groma I., Wilkens M. J. Appl. Cryst. 1989; 22(1):26-34.
- [31]. Groma I., Ungár T., Wilkens M. J. Appl. Cryst. 1988;21(1): 47-53.
- [32]. Klimanek P., Kužel R. J. Appl. Cryst. 1988;21(1): 59-66.
- [33]. Wu E., Gray E. MacA., Kisi E. H. J. Appl. Cryst. 1998;31(3): 356-362.
- [34]. Borbély A., Dragomir-Cernatescu J., Ribárik G., Ungár T. J. Appl. Cryst. 2003;36(1):160-162.
- [35]. Dragomir I. C., Ungár T. J. Appl. Cryst. 2002; 35(4):556-564.
- [36]. Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling", 1 ed., USA, CRC, 2004.
- [37]. Soni P.S., "Mechanical Alloying", Cambridge International Science Publishing, UK, 2000, p. 38.
- [38]. Aguilar C., Martínez V.de P., Palacios J.M., Ordoñez S., Pavez O. Scrip. Mater. 2007;53(3):213-216 2007.
- [39]. Archivos PCPDFWIN, Versión 2.4. JCPDS-ICDD. Junio 2003.
- [40]. C. Aguilar, V. Martínez, J. Marín, S. Ordoñez, F. Castro. Rev. Met. 2006;42(5):334-344.
- [41]. Aguilar, C., Martínez, V., Ordoñez, S., Pávez, O., Valderrama, L. Rev. Met. 2008;44(3):243-250.
- [42]. Cahn R., Haasen P. editors, Physical Metallurgy, North-holland, Amsterdam, 1996.
- [43]. Kapoor, K. Mater. Charact. 2005;54(2):131-140.
- [44]. Sahu, P., Pradhan, S.K., De, M. J. Alloys Compd. 2004;377(1-2):103-116.
- [45]. Wagner C. N. J., Helion J. C. J. Appl. Phys. 1965;36:2830-2837.
- [46]. E. Tóth-Kádar, I. Bakonyi, Pogány L., Czirák A. 1997;88(1-3):57-65.
- [47]. Lucks I., Lamaparter P., Mittemeijer E.J. Acta Mater. 2001;49(13):2419-2428.
- [48]. Lubarda, V.A. Mech. Mater. 2003;35(1-2):53-68.
- [49]. Asgari S., El-Danaf E., Kalidindi S. R., Doherty R. D. Metall. Mater. Trans. A 1997;28(9):1781-1795.
- [50]. Iglesias C., Solórzano G., Schulz B. Mater. Charact. 2009;60(9):971-979.
- [51]. Hamdi F., Asgari S. Metall. Mater. Trans A 2008;39(2): 294-303.

7. ANEXOS

7.1 Tablas para determinar los parámetros $\langle C_{h00} \rangle$ y q para cristales fcc y bcc

Tabla A1. Parámetros a, b, c y d para $\langle C_{h00} \rangle$ en el caso de dislocaciones de helicoidal en cristales fcc [10].

Independiente de c_{12}/c_{44}	
	c_{12}/c_{44}
a	0.1740
b	1.9522
c	0.0293
d	0.0662

Tabla A2. Parámetros a, b, c y d para $\langle C_{h00} \rangle$ en el caso de dislocaciones de borde en cristales fcc [10].

	$c_{12}/c_{44}=0.5$	$c_{12}/c_{44}=1$	$c_{12}/c_{44}=2$	$c_{12}/c_{44}=3$
A	0.1312	0.1687	0.2438	0.2635
B	1.4284	2.0400	2.4243	2.1880
c	0.0201	0.0194	0.0172	0.0186
d	0.0954	0.0926	0.0816	0.0731

Tabla A3. Parámetros a, b, c y d para $\langle C_{h00} \rangle$ en el caso de dislocaciones de helicoidal en cristales bcc. Para el caso de $c_{12}/c_{44} = 0.5$ y 2, los valores de las constantes son sólo levemente diferentes [10].

$c_{12}/c_{44}=1$	
	$c_{12}/c_{44}=1$
a	0.1740
b	1.9522
c	0.0293
d	0.0662

Tabla A4. Parámetros a, b, c y d para $\langle C_{h00} \rangle$ en el caso de dislocaciones de borde en cristales bcc [10].

	$c_{12}/c_{44}=0.5$	$c_{12}/c_{44}=1$	$c_{12}/c_{44}=2$
a	1.4948	1.6690	1.4023
b	25.671	21.124	12.739
c	0.0	0.0	0.0
d	0.0966	0.0757	0.0563

Tabla A5. Parámetros a, b, c y d para q en el caso de dislocaciones de helicoidal en cristales fcc [10].

<i>Independiente del valor de c_{12}/c_{44}</i>	
a'	5.4252
b'	0.7196
c'	0.0690
d'	-3.1970

Tabla A6. Parámetros a, b, c y d para q en el caso dislocaciones de borde en cristales fcc [10].

	$c_{12}/c_{44}=0.5$	$c_{12}/c_{44}=1$	$c_{12}/c_{44}=2$	$c_{12}/c_{44}=3$
a'	4.0327	4.8608	5.8282	6.3398
b'	0.8846	0.8687	0.8098	0.7751
c'	0.0986	0.0896	0.0828	0.0813
d'	-2.8225	-3.4280	-4.297	-4.8129

Tabla A7. Parámetros a, b, c y d para q en el caso dislocaciones de helicoidal en cristales bcc [10].

	$c_{12}/c_{44}=0.5$	$c_{12}/c_{44}=1$	$c_{12}/c_{44}=2$
a'	7.5149	8.6590	6.0725
b'	0.3818	0.3730	0.4338
c'	0.0478	0.0424	0.0415
d'	-4.9826	-6.074	-3.5021

Tabla A8. Parámetros a, b, c y d para q en el caso dislocaciones de borde en cristales bcc [10].

	$c_{12}/c_{44}=0.5$	$c_{12}/c_{44}=1$	$c_{12}/c_{44}=2$
a'	5.3020	7.2361	8.8331
b'	1.0945	0.9285	0.8241
c'	0.1540	0.1359	0.1078
d'	-4.1841	-5.7484	-7.0570

Tabla A9. Valores teóricos de q para dislocaciones puras de borde y helicoidal [10].

	q (borde)	q (helicoidal)
Al	0.36	1.33
Cu	1.68	2.37
Ni	1.42	2.24
Fe	1.28	2.67