



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**APLICACIÓN DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS-X AL ESTUDIO DE
MATERIAES MICRO Y NANOESTRUCTURADOS**

QUE PRESENTA:

RICARDO ESTRADA AYALA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

ASESOR DEL TEMA:

DOCTOR JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ REYES



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.

2024



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Al Instituto de Investigación en Materiales, UNAM-DGAPA-PAPIIT-through project IN102321 por la contribución al Desarrollo del presente proyecto.

A mi casa de estudios, la Facultad de Química, por haberme dado la oportunidad de crecer personal y profesionalmente.

Al Dr. José Gonzalo Gonzales Reyes, tutor principal, por desempeñar una acertada orientación, soporte, y crítica para el mejor aprovechamiento de este trabajo.

A los miembros del sínodo.

A mi familia, mi madre, mi padre, mis hermanos, mi pareja y aquellas personas que me han dado su apoyo para mi desarrollo personal.

Índice

Índice de Figuras	4
Índice de Tablas.....	5
Introducción	6
Objetivos.....	8
Hipótesis	9
Capítulo 1. Antecedentes.....	10
1.1 Método de refinamiento.....	10
1.2 Bases teóricas del método de refinamiento de estructuras cristalinas de Rietveld.....	11
1.3 Los índices R	17
1.4 Análisis cuantitativo de fases.....	18
1.5 Efecto de la microabsorción.....	19
1.6 Coexistencia de diferentes microestructuras de la misma fase.....	21
1.7 Proceso ECAP (Equal Channel Angular Pressing)	22
1.8 Selección del material	24
1.9 Análisis previos de fases minoritarias en Al-6061	27
1.10 Radiación sincrotrón.....	28
1.11 Detector 2D o Detector de área.....	30
1.12 Determinación de esfuerzos residuales mediante rayos-X.....	31
Capítulo 2. Método experimental	33
2.1 Datos experimentales.....	33
2.1.1 Abundancias relativas de una misma fase en dos estados cristalinos diferentes.....	33
2.1.2 Abundancia relativa de fases minoritarias en Al 6061	33
2.2 Refinamiento mediante Rietveld.....	35
2.3 Abundancias relativas en muestra de 1 paso en ECAP	39
2.3.1 Detección e indexación de fases minoritarias.....	39
2.4 Determinación del estado de esfuerzos residuales de la muestra	40
Capítulo 3. Resultados y análisis.....	43
3.1 Refinamiento Rietveld Ceria nanoestructurada	43
3.2 Análisis de la aleación Al-6061	47
3.3 Determinación de los parámetros de red de las fases minoritarias	48
3.4 Estado de deformación en matriz y precipitado β'	53
Conclusiones	58
Referencias.....	59

Índice de Figuras

Figura 1. Difractograma característico de un material policristalino.....	11
Figura 2. Descripción gráfica del FWHM.....	14
Figura 3. Esquematación del efecto de microabsorción	20
Figura 4.a) Efecto de la microabsorción con dos tamaños de cristal diferentes, b) Efecto de la microabsorción con el mismo tamaño de partícula.....	20
Figura 5. Picos de difracción de una fase en dos tamaños de cristal distintos	21
Figura 6. Diagrama de proceso ECAP	23
Figura 7. configuraciones del ángulo ψ	23
Figura 8. Diagrama de sincrotrón con sus principales componentes.....	29
Figura 9. Esquema de obtención de patrón de anillos Debye en detector 2D.	30
Figura 10. Esquema de difracción 2D traducido a 1 D	31
Figura 11. Características geométricas del dado empleado para ECAP.	34
Figura 12. Anillo Debye muestra ECAP traducido a un difractograma con 2 grados de sección angular.....	35
Figura 13. Difractograma experimental inicial en MAUD.	36
Figura 14. Datos de fases a refinar en el programa MAUD.	36
Figura 15. Difractograma experimental con difractograma teórico superpuesto.	37
Figura 16. Consola de resultados del refinamiento Rietveld en MAUD.	37
Figura 17. Integración del área bajo la curva fase nanoestructurada con FULLPROF.	38
Figura 18. Picos de baja energía correspondientes a fases minoritarias.....	40
Figura 19. Morfología y posición de un pico original A sin deformación, en B es sometido a deformación no uniforme, y en C deformación uniforme.	41
Figura 20. Picos de difracción correspondientes a una fase con un módulo de Young superior al de la matriz.....	41
Figura 21. Difractograma del refinamiento de Ceria microestructurada.....	43
Figura 22. Difractograma del Refinamiento de Ceria nanoestructurada.	44
Figura 23. Refinamiento Rietveld de muestra nano-micrométrica	47
Figura 24. Refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra Aluminio 6061	48
Figura 25. Indexación de los picos no identificados en la Figura 18 A)	49
Figura 26. Refinamiento Rietveld en los picos 9-11, de la figura 18.	50
Figura 27. Refinamiento correspondiente a los picos 12 y 13	50
Figura 28. Refinamiento de los picos 14 a 17 de baja energía.....	51

Figura 29. Posiciones del haz analizadas transversalmente con Radiación Sincrotrón.....	54
Figura 30. Elipses de deformación en diferentes planos y posiciones.....	55
Figura 31. Deformaciones durante el paso por el codo del proceso ECAP	56
Figura 32. Deformaciones en la sección de salida del proceso ECAP	57

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición química en % peso de Aluminio 6061	24
Tabla 2. Precipitados y fases encontradas en Al-6061.....	26
Tabla 3. Posiciones atómicas de la Ceria	43
Tabla 4. Resultados del refinamiento Rietveld para la ceria nanométrica.	44
Tabla 5. Abundancias relativas sin microabsorción.....	45
Tabla 6. Abundancias relativas con microabsorción	46
Tabla 7. Abundancias Relativas.....	47
Tabla 8. Comparación de los parámetros Teóricos y los calculados con MAUD	49
Tabla 9. Contribuciones al refinamiento correspondientes a cada fase.....	52
Tabla 10. Abundancia relativa de fases minoritarias	53

Introducción

El ser humano ha tratado de desarrollar materiales con mejores propiedades físicas y/o químicas, con la intención de cubrir distintas necesidades. Para comprender y mejorar las propiedades de los materiales cristalinos, es necesario conocer su microestructura y su arreglo atómico en la celda que lo componen. Las técnicas de difracción, (neutrones, rayos-X, electrones) nos permiten estudiar los materiales en su estructura cristalina. Por ello, los métodos de refinamiento de estructura son ampliamente utilizados, en particular el Refinamiento Rietveld. A pesar del gran éxito de este refinamiento para determinar el tamaño de grano, la presencia y abundancia entre fases, las micro deformaciones, etc. existen limitaciones importantes en algunos casos específicos de gran interés. Nos referimos al problema de lograr tener un refinamiento exitoso en donde coexiste la misma fase con tamaño de grano distinto. Este problema proviene de la dificultad de asociar un perfil único de pico de difracción para la misma fase, comúnmente presente en materiales fuertemente deformados. En este trabajo abordaremos el problema de determinar la abundancia relativa de fases minoritarias en el caso particular de la aleación de aluminio-6061 (Al-6061), así como fases con dos tamaños de grano distintos, pero ambos dentro del umbral de sensibilidad de difracción de rayos-X convencional, es decir, tamaños de grano inferiores a 150 nm.

Por otro lado, en dicha aleación, el comportamiento mecánico depende fundamentalmente de la presencia y tamaño de sus precipitados (fase β , β'). Dichos precipitados son generalmente estudiados a través de la microscopía electrónica de transmisión, donde es posible caracterizar su estructura cristalina. Sin embargo, nunca se tiene información en un solo patrón de difracción de la simetría 3D del precipitado y es necesario entonces tomar múltiples vistas de este. Tampoco se tiene una gran estadística por el carácter local de la microscopía, pues el estudio se concreta a analizar unos cuantos precipitados en un volumen muy pequeño de la muestra. En este trabajo utilizaremos la difracción con radiación sincrotrón para obtener una mucho mayor intensidad en los picos de difracción de los precipitados y dada la gran penetración de dicha radiación, la información es altamente estadística. Lo que nos permitirá mejorar la precisión que hasta ahora se tiene sobre los parámetros de red de los precipitados más comunes de esta aleación.

Por último, en esta aleación Al-6061, se analizarán las diferencias entre la deformación residual de la matriz de aluminio respecto al precipitado β' . Hasta donde tenemos conocimiento, dicho estudio es altamente original, lo que es útil para comprender los mecanismos locales de deformación y conocer la transferencia de carga entre fases de diferente módulo elástico.

Para su presentación, este trabajo se ha dividido en 4 capítulos, a lo largo de los cuales daremos solución a la problemática previamente expuesta.

En el capítulo uno, los antecedentes, llevaremos a cabo una revisión de los métodos de refinamiento, conceptos para entender su funcionamiento, así como un estado de la historia del arte desde el punto de vista de los precipitados presentes en la aleación, y una vista al proceso de deformación plástica severa por extrusión en canal angular constante (equal channel angular pressing, ECAP). Además, un panorama general de la radiación sincrotrón, describiendo brevemente las características de uno de los aceleradores más poderosos del mundo.

En el capítulo dos se detallará la forma en que se obtuvieron los datos experimentales, y cómo se llevó a cabo la caracterización de los precipitados por el método Rietveld. También, se explica cómo son determinadas las micro deformaciones de un material policristalino mediante difracción de rayos-X.

Posteriormente, en el tercer capítulo se presentan los resultados y discusión, en donde se comprueba la veracidad del método propuesto, del mismo modo su eficacia para determinar abundancias relativas y la caracterización de fases minoritarias. Así como la forma en que los esfuerzos residuales afectan a la matriz, y a los precipitados. A su vez se darán recomendaciones para ejecutar el método propuesto, mencionando los principales problemas encontrados durante su realización.

Finalmente, en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones y alcances con base en los resultados y discusiones previas.

Objetivos

Explorar los alcances de la difracción de rayos-X con el uso de radiación sincrotrón en el estudio de la microestructura de materiales cristalinos, en particular en una aleación de aluminio fuertemente deformada:

1. Determinar la abundancia relativa de microestructuras pertenecientes a la misma fase, que coexisten con tamaño de grano distinto a través del Refinamiento de Rietveld.

2. Establecer los parámetros de red de los diferentes precipitados de la aleación Al-6061, que han resultado poco estudiados.

3. Definir el efecto del proceso ECAP en la deformación plástica de los precipitados β' comparándolos con la matriz.

Hipótesis

El refinamiento Rietveld logrará una identificación y cuantificación de las micro y nanoestructuras presentes en una misma fase.

El uso de radiación sincrotrón permitirá la caracterización de los parámetros de red de las fases minoritaria de la aleación Al-6061.

Se espera que los precipitados β' presenten una mínima deformación frente a la matriz tras los efectos del proceso ECAP.

Capítulo 1. Antecedentes

El siguiente capítulo es una compilación de las bases teóricas necesarias para comprender los métodos empleados, siendo subdividido en explicaciones conceptuales para familiarizar al lector con las terminologías empleadas, análisis previos realizados sobre aleaciones que presentan los mismos precipitados con técnicas similares, del mismo modo, descripciones y alcances de los equipos utilizados.

Recordando que la difracción de rayos-X es una técnica ampliamente usada en el estudio de los materiales cristalinos. Se puede distinguir dos grupos de técnicas según sea el caso del material a analizar, monocristalino o policristalino.

La difracción en monocristales utiliza cristales relativamente grandes, 0.2-0.4 mm en dos de sus tres dimensiones, lo que implica limitaciones para el estudio de materiales que no pueden alcanzar dicho tamaño. Mientras que la técnica de difracción en policristales permite identificar fases cristalinas dentro de muestras sólidas, sin embargo, en este método mucha de la información de los difractogramas se encuentra solapada, es decir, dos o más picos se encuentran muy cerca o traslapados, lo que dificulta su interpretación. Razón por la cual un método de análisis es indispensable.

1.1 Método de refinamiento.

El método de refinamiento Rietveld ha sido empleado para la caracterización de materiales cristalinos estudiados por difracción en polvos. Dicha técnica de refinamiento fue inventada en 1969 por Hugo Rietveld [1], un método capaz de extraer la información más relevante de un difractograma de polvos. Lo anterior con el objetivo de realizar análisis cualitativos, cuantitativos, identificación de fases en materiales, así como la información propia de cada cristal, sus parámetros de red y grupo espacial solo por mencionar algunas características.

Al observar un difractograma en polvo por medio de: rayos-X, neutrones, o incluso radiación de sincrotrón; la información experimental está en un diagrama de valores de intensidad en función de la posición angular¹ θ , 2θ , de la distancia interplanar² o del valor q^3 . Los valores del ruido de fondo del espectro pueden ser determinados mediante la interpolación polinómica de modo que se conoce el valor en cada posición. De esta manera

¹ Es el ángulo con el que se indica el giro alrededor de un eje determinado.

² La distancia entre dos planos de átomos paralelos adyacentes, con los mismos índices de Miller.

³ Vector de difracción.

se obtiene la Figura 1. El número de picos es determinado por el grupo espacial, un pico está compuesto por todas sus reflexiones equivalentes (hkl) y la posición es calculada a partir de la Ley de Bragg[1].

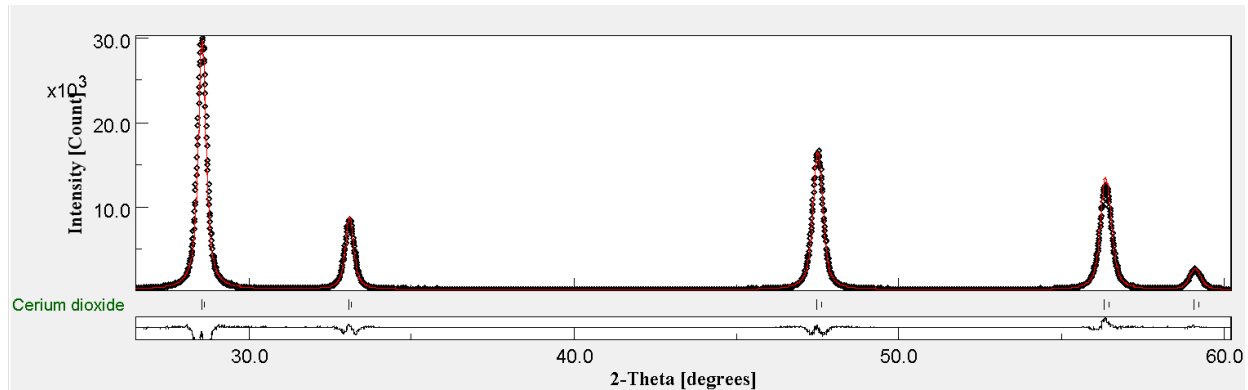


Figura 1. Diffractograma experimental característico de un material policristalino

Para poder analizar toda la información de estos difractogramas existen distintos programas de cómputo especializados que permiten llevar a cabo el método de refinamiento Rietveld de caracterización entre los que destacan: FULLPROF[2], GSAS[3], y MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [4], siendo este último el empleado durante el desarrollo de este trabajo. Creado por Luca Lutterotti en la Universidad de Trento, Italia. Un programa computacional (software) con la capacidad para realizar análisis cuantitativos, microestructurales, de textura y esfuerzos residuales en patrones de difracción, con características que lo hacen particularmente especial, como la capacidad para fijar un porcentaje mínimo de existencia de una fase, dicha capacidad será de vital importancia durante el desarrollo del apartado 2.3. En el siguiente punto abordaremos las bases para entender mejor la forma en que funciona el refinamiento.

1.2 Bases teóricas del método de refinamiento de estructuras cristalinas de Rietveld.

Este método consiste básicamente en un ajuste teórico de los parámetros estructurales o de red, posiciones atómicas, anisotropía, tensiones de red, intensidad de radiación, entre otros, con la intención de comparar dicho ajuste teórico con el experimental hasta encontrar diferencias mínimas[1].

Este análisis ajusta los parámetros empleando el proceso iterativo de mínimos cuadrados, para minimizar la función residual [1] usando el algoritmo expuesto en la ecuación 1, donde w_i se describe en la ecuación 2 :

$$WSS = \sum w_i (I_i^{exp} - I_i^{calc})^2 \quad (1)$$

$$w_i = \frac{1}{I_i^{exp}} \quad (2)$$

El espectro es calculado por la ecuación clásica de la intensidad de reflexión, la cual fue subdividida para su posterior explicación:

$$I_i^{calc} = S_F \sum_{j=1}^{Nfases} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{Npicos} L_k |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad (3)$$

A
B C
D
E F
G

Componente A, en primera instancia, el factor escala para cada fase es descrito por la ecuación 4 [1]:

$$S_F \frac{f_j}{V_j^2} = S_j \quad (4)$$

Donde, S_F es la intensidad del haz, f_j es la fracción volumen de la fase, V_j es volumen de celda de fase "Y", S_j es el factor de escala de fase j .

Componente B, después está el Factor de Polarización de Lorentz, que depende del instrumento (geometría, monocromador también llamado ángulo α , detector, tamaño de haz, volumen de la muestra y la posición angular).

Para una simetría Bragg-Brentano el factor Lorentz es descrito en la ecuación 5 [1]:

$$L_k = \frac{1 + P_h \cos^2(2\theta)}{2(1 + P_h) \sin^2\theta \cos\theta} \quad (5)$$

Donde : $P_h = \cos^2(2\alpha)$

Componente C, En la que encontramos un factor de estructura cristalina representado por la ecuación 6, el cual, es la capacidad de difracción de la celda unitaria:

$$|F_{k,j}|^2 = m_k \left| \sum_{n=1}^N f_n e^{-B_n \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} (e^{2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)}) \right|^2 \quad (6)$$

Donde están m_k que es multiplicidad de reflexión k (con los índices de Miller), B_n es el Factor temperatura, N el numero de de átomos, f_n es el factor de dispersión atómica, y X_n, y_n, z_n son las coordenadas del enésimo átomo.

Componente D, Ya que el perfil obtenido para un pico de difracción depende de la distribución de la energía de la fuente, de la morfología de las partículas, su cristalinidad, y el equipo empleado para realizar el estudio. Cada perfil independiente no tiene una forma gaussiana, sin embargo, experimentalmente la convolución de estos produce una distribución gaussiana, o una función mezcla para los rayos-X llamada Pseudo-Voigt (PV) que es gaussiana-lorentziana [1].

La función de Voigt, es una convolución de una función lorentziana y una gaussiana, mediante el producto de Kronecker:

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{\infty} L(x-u)G(u)du \quad (7)$$

Dónde L(x) y G(x) tienen un distinto ancho a media altura (H), también llamado Full Width at Half Maximum (FWHM). Este es definido como la anchura a media altura que presenta un determinado pico de difracción, en otras palabras, la energía máxima del pico (Fmax) es dividida a la mitad (Fmax/2), X1 y X2 serán el pico interceptado en Fmax/2 y el FWHM será la distancia entre X1 y X2, esto es esquematizado en la Figura 2 . Por lo general, el FWHM es calculado mediante la relación angular de Caglioti, Paoletti y Ricci de la ecuación 10 [1].

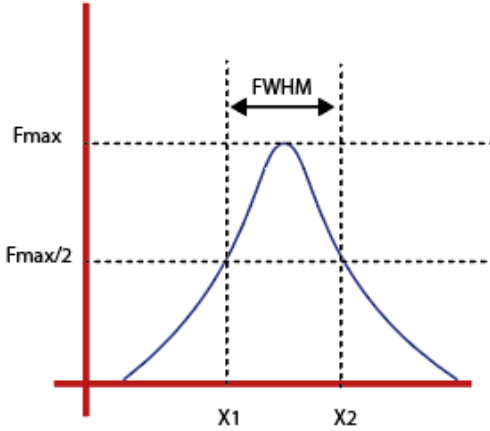


Figura 2. Descripción gráfica del FWHM.

$$FWHM = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad (8)$$

La forma de la función Voigt es determinada en función de la contribución de las dos componentes H, lorentziana (H_L) y Gaussiana (H_G). En consecuencia, puede ser escrita de una forma más simple, en términos de función error y ancho integral lorentziano (β_L) y Gaussiano (β_G), descrito en ecuación 11 [1]:

$$V(x) = V(x, H_L, H_G) = V(x, \beta_L, \beta_G) \quad (9)$$

$$V(x) = \beta_G^{-1} \operatorname{Re} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |x| + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right) \right] \quad (10)$$

Donde:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (11)$$

La función PV, sustituye los parámetros de forma H_G y H_L , por (η , H) dando forma a la ecuación 12 [1]:

$$pV(x) = \eta L'(x) + (1 - \eta) G'(x) ; \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (12)$$

Ambas funciones, G' y L' , deben estar normalizadas [1]. La función G' normalizada es definida como la ecuación 13 y 15 :

$$G'(x) = a_G \exp(-b_G X^2) \quad (13)$$

Donde:
$$a_G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad b_G = \frac{4 \ln 2}{H^2}$$

La amplitud integral de la función Gaussiana es: $\beta_G = \frac{1}{a_G}$

La función L' normalizada es descrita en la ecuación 14:

$$L'(X) = \frac{a_L}{1 + b_L X^2} \quad (14)$$

Donde:
$$a_L = \frac{2}{\pi H} \quad b_L = \frac{4}{H^2}$$

La amplitud integral de la función Lorentziana es $\beta_L = \frac{1}{a_L}$

Ahora se puede definir el ancho integral de una función PV normalizada como el inverso del valor máximo. Si la función es multiplicada por una constante, intensidad integrada (I_i). La amplitud integral no cambia y es mostrada en la ecuación 15 [1]:

$$\beta_{PV} = \frac{\int \Omega(x) dx}{\Omega(0)} = \frac{\int I_i PV(x) dx}{I_i PV(0)} = \frac{1}{PV(0)} \quad (15)$$

$$\beta_{PV} = \frac{\frac{\pi H}{2}}{\eta + (1 - \eta) \sqrt{\pi \ln 2}}$$

Calcular los valores numéricamente, de la aproximación PV Thompson-Cox-Hastings, es más fácil y rápido que empleando la expresión 17. Los valores pueden ser obtenidos mediante la aproximación dada por la relación 18:

$$(H, \eta) = F(H_G, H_L) \quad (16)$$

$$H^5 = (H_G^5 + 2.69269 H_G^4 H_L + 2.428443 H_G^3 H_L^2 + 4.47163 H_G^2 H_L^3 + 0.07842 H_G H_L^4 + H_L^5) \quad (17)$$

$$\eta = 1.36603 \frac{H_L}{H} - .47719 \left(\frac{H_L}{H}\right)^2 + 0.11116 \left(\frac{H_L}{H}\right)^3 \quad (18)$$

El ancho integral de la función de Voigt se calcula empleando la expresión 8, de la aproximación PV, a través del cálculo anterior de 9, usando las expresiones 10 y 11.

Un perfil de reflexión en específico debido al tamaño de partícula tiene una amplitud integral β_s , de acuerdo con la fórmula de Scherrer [1]:

$$\langle D \rangle_V = \frac{\lambda}{\beta_s \cos \theta} = \frac{1}{\beta_s^*} \quad (19)$$

La ecuación 19 da el volumen promedio de tamaño aparente de los cristales en una dirección normal a la dispersión de los planos.

Componente E. Tenemos la orientación preferencial o textura, descrito por la fórmula March-Dollase [1], en la ecuación 20:

$$P_{k,j} = \frac{1}{m_k} \sum_{n=1}^{m_k} \left(P_{MD}^2 \cos^2 \alpha_n + \frac{\sin^2 \alpha_n}{P_{MD}} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (20)$$

En donde P_{MD} es el parámetro March Dollase, m_k es la suma de todas las reflexiones equivalentes de los planos cristalinos, α es el ángulo entre dicho el plano (hkl) del sistema coordinado de celda cristalográfica y el vector de orientación preferida.

Componente F. Tenemos el factor de absorción [1], y en el caso del modo Bragg-Brentano con muestras gruesas se describe en la ecuación 8, para muestras delgadas o películas depende del ángulo 2θ y para la geometría Debye Scherrer la absorción no es constante[1].

$$A_j = \frac{1}{2\mu} \quad (21)$$

Dónde μ es el coeficiente lineal de absorción de la muestra.

Componente G. Por último, tenemos la contribución de la señal de fondo [1] (ruido de fondo o background), comúnmente en el refinamiento Rietveld se emplea un polinomio en función de 2θ , de acuerdo con la ecuación siguiente, no obstante, existen otros modelos para ruido de fondo más complejos como el descrito en la expresión 22:

$$bkg(2\theta_i) = \sum_{n=0}^{N_b} a_n (2\theta_i)^n \quad (22)$$

Donde N_b es el grado del polinomio, a_n son los coeficientes del polinomio.

Una vez asentadas las bases matemáticas se determina la calidad del refinamiento, para esto son empleados los índices R abordados a continuación.

1.3 Los índices R

Los índices R son empleados para saber qué tan confiable es un refinamiento, en primer lugar, tenemos el factor R debido al perfil de peso también llamado Rwp por sus siglas en inglés (weight profile), en la ecuación 23, que es el factor más significativo. Su valor absoluto no depende del valor absoluto de las intensidades, sino que depende del ruido de fondo. Es decir, teniendo un valor de ruido de fondo muy alto es más fácil alcanzar valores bajos, por otra parte, incrementando el número de picos es más complicado obtener un valor aceptable.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (I_i^{exp} - I_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N [w_i I_i^{exp}]^2}} \quad (23)$$

Donde N es el número de picos, w_i se encuentra definido en la ecuación (2).

¿Qué valor de Rwp es considerado bueno? Depende de la fase a ser refinada, entre más compleja el valor de aceptación será más elevado [4]:

$\%R_{wp} < 10$ fase mediana-compleja

$\%R_{wp} < 15$ para fases complejas como las monoclinicas o triclinicas

$\%R_{wp} < 8$ para fases muy simétricas como las cubicas.

Existen variaciones del Rwp dentro del software MAUD, en las cuales se sustrae el ruido de fondo en caso de que éste sea muy alto o poco relevante [4]:

Rwpnb= Rwp no background (Rwp sin ruido de fondo)

Rwpnbr= Rwp no background rescaled (Rwp sin ruido de fondo reescalado)

$R_{wpnbr^2} = R_{wp}$ no background rescaled square (R_{wp} sin ruido de fondo reescalado al cuadrado)

En seguida tenemos al índice R esperado (R_{exp}) en la ecuación 24, el cual es el mejor valor posible de R_{wp} empleando un determinado número de parámetros refinables.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N [w_i I_i^{exp}]^2}} \quad (24)$$

Donde N es el número de picos y P el número de parámetros o grados de libertad y w_i se encuentra definido en la ecuación (2).

El cociente de estos valores nos da la bondad de ajuste, conocida como χ , en específico MAUD lo llama σ , cuyo valor no puede ser inferior a 1, y de ser así implica un error en el esquema de ponderación, o un error en los detectores.

$$\chi = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (25)$$

Dicho parámetro es elevado al cuadrado, y debe estar en valores cercanos a 2, de acuerdo con lo descrito en [4]

Una vez comprendidos los parámetros que permiten conocer la fiabilidad de un refinamiento Rietveld, se describirá cómo influyen determinados parámetros a analizar en el Capítulo 3, en donde el tamaño de cristal juega un papel muy determinante en el cálculo de abundancia relativa.

1.4 Análisis cuantitativo de fases.

El método Rietveld, de acuerdo con lo mencionado en 1.1, hace una suma de los difractogramas individuales de cada componente de la mezcla, de modo que, cada una de ellas proporciona un área determinada bajo la curva, la intensidad de difracción dentro del difractograma de una fase en particular es directamente proporcional a la concentración de dicha fase en la mezcla. Para que este análisis se lleve a cabo, es fundamental conocer la estructura cristalina de las fases y componentes. Para obtener información de las fracciones en peso de fases presentes en la muestra, se ajusta el factor escala de cada una, dicho factor es descrito en la ecuación (4).

La fracción en peso de cada fase se obtiene de la siguiente relación (26):

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i} \quad (26)$$

Donde: W_p es fracción relativa de la fase p en el sistema homogéneo de n fases, S es el factor escala, M es el peso molecular, V es el volumen de cada celda, y Z es número de moléculas por celda.

1.5 Efecto de la microabsorción.

En concreto, la microabsorción es una disminución de la intensidad del haz al momento de ingresar y salir de la muestra. Dicho efecto debe considerarse para tener análisis más certeros, especialmente para el cálculo de abundancias relativas.

La microabsorción de los rayos-X en un material con múltiples fases depende del coeficiente lineal de absorción, la composición volumétrica y distribución particular de la fase [1], [19].

Para explicar el efecto de la microabsorción se tiene la Figura 3. La cual esquematiza una mezcla de cristales. Debido a la naturaleza de la muestra, el haz incidente, en color rojo, atraviesa la mezcla hasta un cristal difractante X , y del mismo modo lo hace el haz difractado, ejemplificado en verde, hasta ser captado por un receptor. La señal recibida es disminuida por la absorción, no obstante, esta merma puede ser calculada partiendo de las siguientes variables:

- La longitud total del trayecto, que es el recorrido total del haz.
- El coeficiente de absorción lineal de la mezcla denominado μ_m que se ilustra en color azul, asimismo una parte de este trayecto está dentro del cristal difractante X , esta parte es denominada coeficiente de absorción aplicable μ_x , ejemplificada en color amarillo.

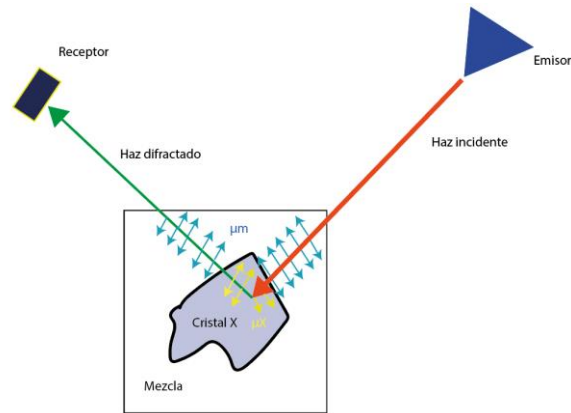


Figura 3. Esquematización del efecto de microabsorción.

Por otra parte, el tamaño de cristal tiene un papel importante en el efecto de la microabsorción, ejemplificando dos posibles casos en una mezcla de dos cristales X y Y:

En el caso 1; el cristal X es de mayor tamaño que el cristal Y, como se observa en la Figura 4 a), la intensidad total del haz difractado por los cristales X será menor que la intensidad calculada; puesto que el efecto de la microabsorción en cada cristal difractante X (μ_x en color amarillo) no está incluido en la ecuación básica de la intensidad.

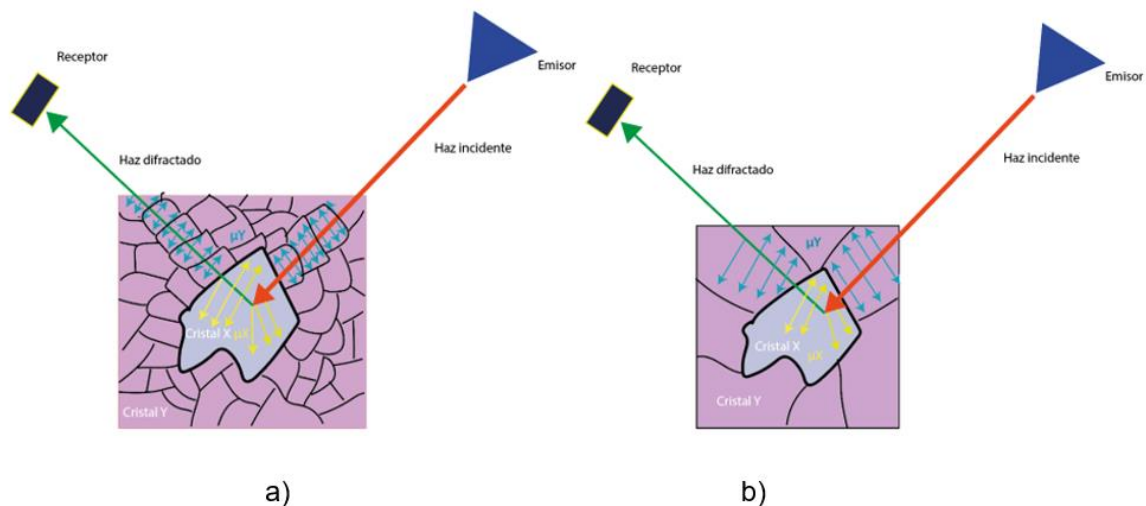


Figura 4.a) Efecto de la microabsorción con dos tamaños de cristal diferentes, b) Efecto de la microabsorción con el mismo tamaño de partícula.

Caso 2; Ambas fases tienen el mismo tamaño de partícula, o cuando el tamaño de cristal es muy pequeño en los dos tipos de cristal. Evidentemente, el efecto de la microabsorción es insignificante cuando $\mu_x \approx \mu_y$. Como se muestra en la Figura 4 b).

Una vez entendida la influencia de la microabsorción y los tamaños de cristal dentro de los análisis de rayos-X, abordaremos un caso particular de estudio donde se habla del comportamiento de materiales que poseen una fase en dos estados cristalinos distintos.

1.6 Coexistencia de diferentes microestructuras de la misma fase

Dentro de la ingeniería de materiales, es conocido que las propiedades físicas se deben a la naturaleza misma del material y al estado cristalino en el que se encuentra, por esto es importante poder analizar un distinto tamaño cristalino en la misma fase, es decir, en nuestro caso tener en simultaneidad granos nanométricos y micrométricos de una misma fase. Sin embargo, analizar este caso en específico es complicado empleando difracción de rayos-X, pues, los picos presentan perfiles poco comunes con una base muy ancha debida a la fase nanométrica, un centro relativamente grueso con respecto a la punta que es muy afilada debido a la fase micrométrica, como se aprecia en la Figura 5 donde la línea azul y la línea verde corresponden a la aportación de cada estado cristalino, micrométrico y nanométrico respectivamente. La línea roja es la suma de ambos aportes. Los puntos negros son datos experimentales.

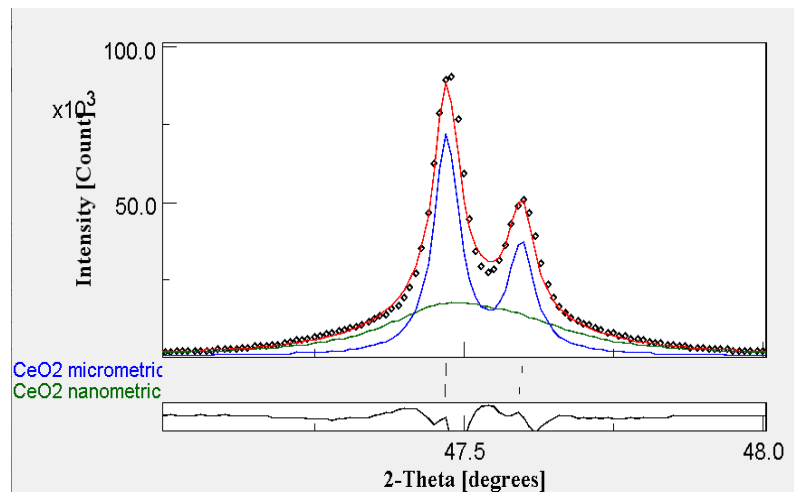


Figura 5. Picos de difracción de una fase en dos tamaños de cristal distintos.

Poseer diferentes orientaciones de cristal al igual que distintos tamaños de grano, produce anisotropía en las propiedades mecánicas del material. Existen procesos cuyo fin es generar un refinamiento en el tamaño de grano de forma mecánica. Para este caso de estudio se expondrá el proceso ECAP.

1.7 Proceso ECAP (Equal Channel Angular Pressing)

El ECAP es un ejemplo claro de proceso de deformación cuyo resultado es una coexistencia de distintos tamaños cristalinos para una misma fase.

ECAP Pertenece a un grupo conocido como procesos de deformación plástica severa (SPD, por sus siglas en inglés), destinados a fabricar materiales con granos ultrafinos (UFG), es decir con tamaños entre 100 y 1000 nm distribuidos a escala volumétrica en una microestructura homogénea con granos equiaxiales y con fronteras de gran desorientación (mayor a 15°). [5]

Se pueden definir a los procesos SPD como aquellos procesos que inducen deformaciones muy altas en el material a temperaturas bajas (menores al 40% de su temperatura de fusión) sin que existan grandes cambios en las dimensiones iniciales del material. [5]

El proceso ECAP, fue realizado por primera vez en 1981 en la actualmente disuelta URSS, sin embargo, cobró importancia hasta una década después. Dicho proceso consiste básicamente en introducir una barra lubricada con ayuda de un punzón, dentro de una matriz, el cual posee un codo que provoca un cambio abrupto de dirección, el ángulo interior es llamado ϕ y cuando se trata del ángulo exterior es llamado ψ . Este proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente [6].

Dicho cambio de dirección a través del canal angular con variaciones desde 90° hasta 120° , produce una deformación cortante simple, no obstante, aún con la alta deformación inducida en el material, éste no presenta cambios significativos en las secciones transversales ni longitudinales. Lo anterior permite que la muestra sea procesada varias veces hasta obtener una deformación muy alta, haciendo variaciones con respecto a la orientación inicial del material al ser introducida en la matriz, es decir rotar la probeta 90° en alguna dirección, o 180° de acuerdo con los requerimientos del proceso, esto presenta una ventaja frente a otros procesos de deformación. El diagrama de la Figura 6 muestra una probeta a medio paso del proceso ECAP justo en el cambio angular en un proceso de esfuerzo cortante simple, donde “q” es el punzón que empuja a la muestra a través de la matriz previamente lubricada[6].

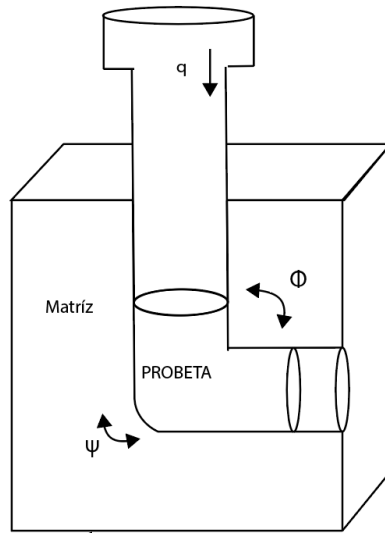


Figura 6. Diagrama de proceso ECAP

Dado que el proceso tiene como finalidad producir una gran deformación en el material, uno de los principales papeles lo tiene la geometría del canal. Éste puede modificar los ángulos como se muestra en las siguientes figuras, en donde el ángulo $\psi = 0$ como se aprecia en la Figura 7 a), seguida de $\psi = \pi - \phi$ en la Figura 7b), y para nuestro caso particular de estudio, una configuración intermedia de ψ en la Figura 7 c).

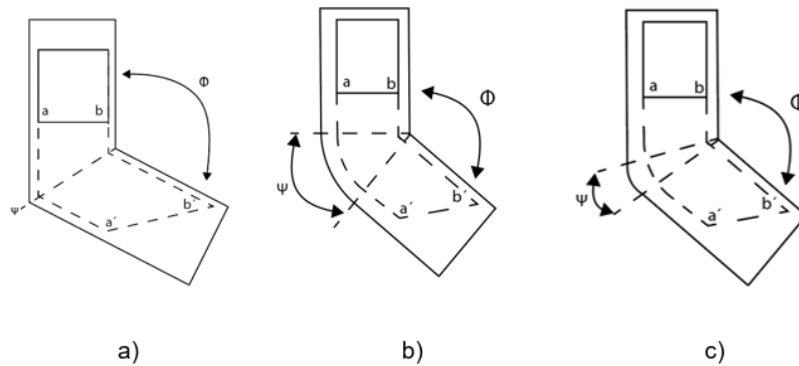


Figura 7. configuraciones del ángulo ψ

La deformación cortante en la figura 7 está dada por la siguiente ecuación 27 [7]

$$\epsilon = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2 \cot \left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) + \psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) \right] \quad (27)$$

Ya que la deformación inducida al material es muy pronunciada, es importante seleccionar un material que posea las propiedades mecánicas capaces de soportar este procedimiento, ya que, un material muy duro podría sufrir una fractura al pasar a través del codo, y un material muy suave puede fluir entre el punzón y la matriz en dirección contraria a la fuerza aplicada.

1.8 Selección del material

Las aleaciones de aluminio han sido uno de los materiales metálicos con más aplicaciones industriales durante las últimas décadas. Empleado como principal componente estructural en la industria aeroespacial como en la automotriz, ya que, por su baja densidad requiere un menor gasto energético para su movilidad [8].

Lo anterior implica que es importante llevar a cabo una caracterización de propiedades mecánicas del material para ser capaces de predecir su comportamiento. La aleación Al-6061 es de carácter comercial, con la posibilidad de ser tratada térmicamente, además es susceptible a la implementación de un SPD para desarrollar un material con UFG, para mejorar su resistencia mecánica [9].

La aleación Al-6061 Presenta buenas propiedades mecánicas, además posee una baja densidad (2.70 g/cm^3) comparada con su competidor Al 7075 (2.80 g/cm^3). Es un aluminio endurecido, aleado principalmente con Mg, Si en su mayoría, sin embargo, contiene otros elementos aleantes, su composición química es mostrada en la Tabla 1 [10].

Tabla 1. Composición química en % peso de aluminio 6061

<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Mg</i>	<i>Cr</i>	<i>Zn</i>	<i>Ti</i>	<i>Al</i>
<i>0.4-0.8</i>	<i>0.7</i>	<i>0.15-0.4</i>	<i>0.15</i>	<i>0.8-1.2</i>	<i>0.04-0.35</i>	<i>0.25</i>	<i>0.15</i>	<i>Matriz</i>

Estos elementos aleantes producen distintos precipitados y fases, los cuales, contribuyen a las propiedades físicas de la aleación. Una recopilación de las fases, composiciones químicas, morfología, grupo espacial, parámetros de red, posiciones atómicas de los precipitados estudiados hasta ahora se encuentra en la siguiente Tabla 2. Sin embargo, posee espacios en blanco que corresponden a parámetros o características no determinadas o inexistentes hasta lo consultado en este trabajo.

Muchas de las propiedades de estos precipitados, así como sus parámetros han sido poco explorados, pues se presentan de forma muy minoritaria lo que dificulta su correcta caracterización. Como es el caso de la fase β' y β'' , que son fases metaestables o en transición, la cuales, se van consolidando con el paso del tiempo o en función de la temperatura hasta llegar a ser β . Dichas fases son objeto de estudio y de especial interés en este trabajo, pues como se verá más adelante, juegan un papel sustancial en el comportamiento mecánico del material. Estas fases han sido vistas en difracción de electrones por microscopía electrónica de transmisión como puntos no correspondientes a fase β y al no poder ser obtenidas de manera significativa sus propiedades o incluso su existencia resulta controversial para algunas personas. Debido a la naturaleza de los datos experimentales descritos más adelante, en 2.1, dichas fases pueden ser analizadas por el método propuesto.

Tabla 2. Precipitados y fases encontradas en Al-6061.

Fase	Composición Química	Morfología	Grupo Espacial	Parámetros de red (nm)	Posiciones atómicas			
					Mg	Al	Si	
GP Zone	AlMg4Si6	Aguja	C2/m	a=1.48, b=0.405, c=0.648, $\beta=105.3^\circ$	x	0.318; 0.409	0	0.045; 0.136; 0.227
					y	0; 0	0.5	0; 0; 0
					z	0.090; 0.545	0	0.727; 0.181; 0.636
GP Zone	Mg/Si=1	Lamina	FCC	a=0.405	x			
					y			
					z			
GP Zone, Pre β''	Al3Mg4Si7		FCC monoclinica	a=1.478, b=0.405, c=0.674, $\beta=106.8^\circ$	x	0.327	0; 0.41;	0.37; 0.166; 0.205
					y	0	0.5; 0	0; 0; 0
					z	0.076	0; 0.550	0.716; 0.255; 0.655
GP Zone, Pre β''	Mg4Si7		FCC monoclinica	a=1.460, b=0.405, c=0.640, $\beta=105.3^\circ$	x	0.334; 0.408		0; 0.041; 0.194; 0.202
					y	0; 0		0.5; 0; 0; 0
					z	0.056; 0.579		0; 0.712; 0.265; 0.659
β'' - Si	Mg5Si6	Aguja	C2/m monoclinica	a=1.516, b=0.405, c=0.674, $\beta=105.3^\circ$	x	0; 0.318; 0.409		0.045; 0.136; 0.227
					y	0.5; 0; 0		0; 0; 0
					z	0; 0.090; 0.545		0.727; 0.181; 0.636
$\beta'(1)$	Mg9Si5		P6-2m Hexagonal	a=0.715, c=1.215	x	0.60; 0.651		0; 0.666
					y	0.6807; 0.725		0; 0.333
					z	0.25; 0.25		0.346; 0.25
β'' - Mg	Mg1.8Si	Aguja-varilla	P6-2m Hexagonal	a=0.715, c=0.405, $\gamma=120^\circ$	x	0.29		0; 0.36; 0.33
					y	0		0; 0.36; 0.666
					z	0.5		0; 0; 0.5
B'	Al3Mg9Si7	listón	P6 Hexagonal	a=1.04, c=0.405, $\gamma=120^\circ$	x	0.631; 0.794; 0.385	0.252	0; 0.582; 0.419; 0.333; 0.666
					y	0.135; 0.988; 0.860	0.007	0; 0.854; 0.133; 0.666; 0.333
					z	0; 0.5; 0.5	0	0; 0; 0.5; 0; 0.5
U1	MgAl2Si2	Aguja	P3-m1	a=0.405, c=0.674, $\gamma=120^\circ$	x	0	0.333	0.333
					y	0	0.666	0.666
					z	0	0.632	0.243
U2	AlMgSi	Aguja	prima	a=0.675, b=0.405**	x	0.034	0.139	0.261
					y	0.25	0.25	0.25
					z	0.673	0.068	0.38
U3	Mg4Si8		Ortorrónico	a=0.640, b=0.405, c=0.746	x	0		0.189
					y	0.25		0.25
					z	0.329		0.899
$\beta(1)$	Mg2Si	Lamina/Cubo	Fm3-m	a=0.635	x	0.25		0
					y	0.25		0
					z	0.25		0
$\beta(2)$	Mg2Al3	Lamina	Fd3m cubica	a=0.543	x			
					y			
					z			
γ	Mg17Al12		I4-3m	a=1.051	x	0; 0.324; 0.356	0.09	
					y	0; 0.324; 0.356	0.09	
					z	0; 0.324; 0.039	0.277	

1.9 Análisis previos de fases minoritarias en Al-6061

Existen solo unos cuantos análisis respecto a las fases muy minoritarias puesto que son de difícil producción sustancial, y existen aún menos empleando radiación sincrotrón[11]:

En caso de β' y β'' -Si, fases analizadas con microscopía electrónica de transmisión (TEM) en 2005 [12], donde se buscó determinar los parámetros de red de una aleación comercial de aluminio Al-6068 (Al, 0.9 Si, 0.6 Mg, 0.5 Mn, 0.2 Fe) y sugieren que el plano común de Mg-Si es un vínculo entre los cúmulos atómicos de todas las fases del precipitado y la matriz. Para 2006 se trató de encontrar las estructuras estables de las mismas fases a través de las transformaciones de fases en las aleaciones Al-Mg-Si [13] donde concluyeron que a pesar de la diferencia de composición química comparten las mismas subestructuras hexagonales de Mg.

La fase β' fue estudiada en el 2000 empleando microscopía electrónica de Transmisión (TEM), con el objetivo de mostrar su similitud con los precipitados QC (Al-Cu-Mg) determinando que la similitud de sus estructuras corresponde a un ligero desplazamiento de los átomos de sus posiciones en las estructuras QC, proveniente de un efecto de tamaño atómico. Por su parte β'' fue estudiada en 1998 en las técnicas de high-resolution episcopic microscopy (HREM) y difracción de electrones (ED) para determinar la estructura cristalina de esta fase.

Posteriormente, la fase β'' -Si fue estudiada de manera individual en 2002 buscando su estructura y simetría[14] . Mientras la fase θ ha sido analizada en 2011 empleando un TEM de alta resolución y el sincrotrón australiano para la obtención del patrón de difracción de rayos-X [15] para una aleación no comercial de aluminio (Al-2.1Cu-0.55 Mg-0.1Ag), cuyo objetivo fue determinar la estructura y endurecimiento de la fase en cuestión agregando plata determinando que la fase Ω es la fase θ fuertemente distorsionada por la plata agregada.

Sin embargo, existe la posibilidad de emplear técnicas con la resolución y energía necesaria para captar sus señales, como es el caso de la difracción con radiación sincrotrón. El presente trabajo se limitó a β y β'' , ya que, de acuerdo con lo mencionado, son fases muy controversiales.

1.10 Radiación sincrotrón.

Obtuvo su nombre a partir de su descubrimiento en 1946, en un acelerador sincrotrón de General Electric. Sin embargo, las fuentes de radiación Sincrotrón fueron desarrolladas de manera efectiva hasta el año 1960, y en la actualidad son la fuente más poderosa de rayos-X empleada por el humano. Un sincrotrón es una fuente de rayos-X con una del orden de GeV, dicha energía es producida por electrones confinados que giran alrededor del anillo de almacenamiento. Su funcionamiento será descrito brevemente a continuación:

Los electrones son obtenidos por calentamiento de un metal, por encima de los 1000°C hasta obtener energía suficiente para salir. Tras abandonar el metal, los electrones son acelerados hasta alcanzar una velocidad cercana a la de la luz, esto se logra a partir de campos eléctricos que impulsan las partículas a través de un acelerador lineal denominado “linac”, en un segundo acelerador circular denominado “booster synchrotron” o sincrotrón de refuerzo, donde son acelerados hasta alcanzar energías del 6GeV. Una vez que poseen la velocidad adecuada, son introducidos a un anillo de almacenamiento donde desarrollan una trayectoria circular gracias a las bobinas de dirección. Mientras los electrones giran a través del anillo, emiten luz que es recogida y empleada para realizar experimentos. En esta trayectoria circular, los electrones emiten muchos tipos de luz, desde la visible hasta los rayos X, dicha luz se mueve en la dirección y sentido tangencial a la trayectoria de los electrones. Esta luz es emitida y recogida en las líneas de luz o *beamlines*. Dichos beamlines son laboratorios que dirigen la luz hacia la muestra de acuerdo con el experimento que se desea realizar, después un detector capta la luz resultante y almacena los datos para su posterior análisis.

En seguida serán expuestos los principales componentes de esta estructura, mostrados en la Figura 8 y descritos a continuación:

- Linac. Un dispositivo similar a los tubos de rayos catódicos, encargado de producir electrones. Los electrones son empaquetados y acelerados hasta a 200 millones eV, para después ser inyectados al sincrotrón de refuerzo.
- Sincrotrón de refuerzo. Precalentador en el que los electrones se aceleran antes de ser enviados al anillo de almacenamiento.

- Anillo de almacenamiento. Es un tubo circular donde los electrones giran a velocidades cercanas a las de la luz, dicho tubo se mantiene a presiones muy bajas (del orden de $10E-9$ mbar).
- Bobinas de dirección. Son las encargadas de redirigir las partículas dentro del anillo, para generar su órbita circular a través de éste.
- Beamlines. Cada rayo emitido por los electrones es dirigido a las beamlines que rodean al anillo de almacenamiento, en concreto son estaciones de experimentación. Cada beamline está destinada a usarse en una técnica específica de investigación.

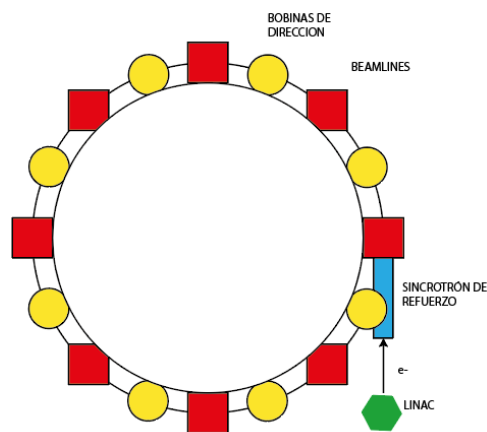


Figura 8. Diagrama de sincrotrón con sus principales componentes

Un sincrotrón proporciona una técnica única para aprender sobre la estructura y comportamiento de la materia a nivel molecular e incluso atómico. Uno de los sincrotrones más poderosos alrededor del mundo es el ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), puesto que, logra producir rayos-X con energías de 6 GeV.

A su vez, el ESRF posee detectores de última generación, como el detector de área descrito a continuación.

1.11 Detector 2D o Detector de área.

Los detectores 2D (bidimensionales) o área de rayos-X son dispositivos con la capacidad de recolectar un patrón de difracción en dos dimensiones de forma simultánea. Generando patrones de anillos (anillo de Debye), como el mostrado en la Figura 9, en lugar de patrones de líneas.

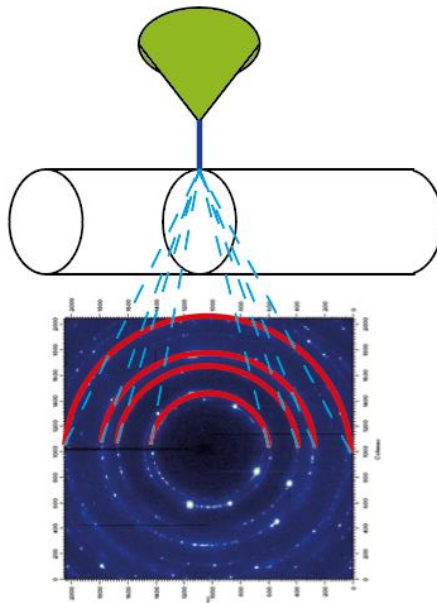


Figura 9. Esquema de obtención de patrón de anillos Debye en detector 2D.

Los detectores bidimensionales son tecnología empleada principalmente en el uso de caracterización de materiales policristalinos, y de polvos. A su vez, requieren menor tiempo para la obtención de patrones de difracción bidimensionales con un contenido mayor de información que uno lineal. El anillo obtenido, contiene información sobre el tamaño de cristal, textura, mosaicidad. Dicha información se encuentra en las variaciones de intensidad, y en la aparición de anillos discontinuos. Estos anillos pueden ser convertidos en patrones lineales, mediante el uso de softwares especializados tales como FIT2D y MULTIFIT, para ser empleados en análisis más finos como el método Rietveld, logrando datos de mayor sensibilidad que permiten analizar variaciones mínimas en la posición del pico.

Dicho de una forma muy simplificada, cada anillo representa un pico de difracción en un patrón lineal donde su brillantez es proporcional a la altura del pico, como se esquematiza en la siguiente figura 10. Una vez que el patrón de anillos ha sido traducido a un patrón lineal, es más sencillo calcular la posición del pico, como se explica a continuación, la posición del pico está íntimamente relacionada con los esfuerzos residuales en el material.

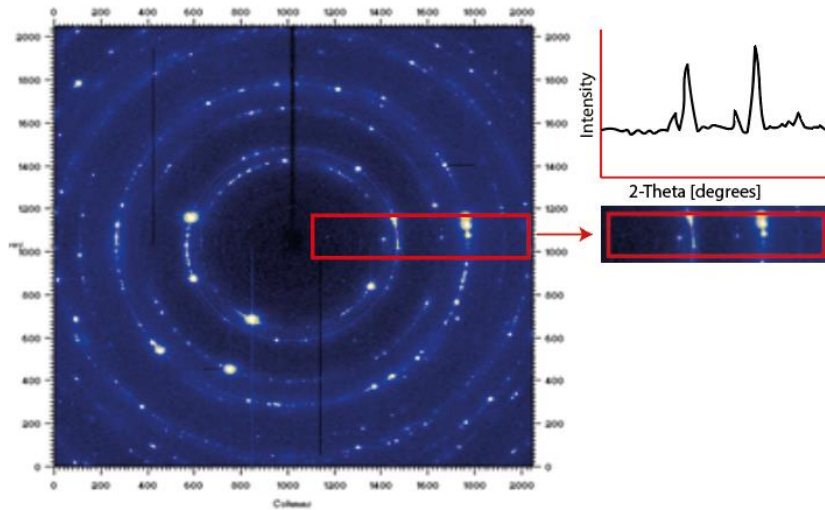


Figura 10. Esquema de difracción 2D traducido a 1 D.

1.12 Determinación de esfuerzos residuales mediante rayos-X.

Los esfuerzos son fuerzas internas de un cuerpo experimental como consecuencia de acciones como tracción, compresión, torsión, flexión, cizalla, pandeo, a las que es sometido. Los esfuerzos residuales son aquellos esfuerzos que se mantienen una vez que la causa ha sido removida. Los cuales pueden ser de tres tipos de acuerdo con la escala sobre la que se analizan:

Tipo I, macroesfuerzos, son aquellos que promedian todo el volumen a analizar, y pueden reflejar un cambio de forma[16].

Tipo II y tipo III son microesfuerzos, sin embargo, el tipo II está ligado al promedio de esfuerzos residuales de varios cristales, mientras que el tipo III está sujeto a un solo cristal [16].

Conocer el estado de esfuerzos de un material empleando técnicas de difracción de rayos-X es posible, determinando los desplazamientos de los picos con respecto al ángulo 2θ para distintas direcciones de incidencia del haz. Sin embargo, al contar con un detector 2D, se puede calcular la distancia interplanar como un valor entre puntos opuestos en los

anillos de difracción, y compararlos con un estado inicial sin deformación, ya que, permite dividir el difractograma en los ángulos de incidencia deseados a lo largo del anillo de Debye, captando de esta forma una mayor o menor información en función de los ángulos de división[17].

Capítulo 2. Método experimental

A continuación, se describe el desarrollo experimental llevado a cabo para el tratamiento y obtención de los resultados. Al igual que una explicación de la procedencia y calidad de los datos experimentales.

2.1 Datos experimentales

Para poder realizar la validación de un análisis cuantitativo y cristalográfico de esta naturaleza, por un método no explorado, es indispensable contar con datos de buena calidad y de los cuales se conozcan sus características, por tanto, se han empleado como muestra patrón los datos de óxido de cerio (CeO_2 , ceria) nanocristalino y microcristalino.

2.1.1 Abundancias relativas de una misma fase en dos estados cristalinos diferentes

Los datos empleados para la primera parte del caso 1 corresponden a dos muestras del mismo compuesto en dos estados cristalinos distintos, analizados en un análisis comparativo de varios laboratorios sobre una misma muestra [18]. La primera muestra pertenece a un polvo nanoestructurado, y la segunda a un polvo microestructurado ambos de óxido de cerio. La ceria nanocristalina fue sintetizada a partir de un tratamiento térmico de ceria tetrahidratada, la cual, fue precipitada a temperatura controlada, adicionando $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a una solución 1M de amonio. Resultando en cristales esféricos de 20 Å de diámetro de óxido de cerio hidratado con una coloración amarilla, para posteriormente pasar a un ciclo de secado en un crisol de sílice a 120 K/h hasta llegar a 923 K y permaneciendo durante 45 horas, obteniendo 50 gramos de CeO_2 . Por su parte, la Ceria microcristalina fue obtenida de manera comercial, siendo recocida a 573 K por 3 horas en aire y enfriado lentamente para garantizar su deshidratación. Dichos datos son analizados mediante el método Rietveld en el software MAUD, con el objetivo de obtener sus parámetros de red y ser comparados con los reportados en [18].

2.1.2 Abundancia relativa de fases minoritarias en Al 6061

En la segunda parte del primer caso de estudio, los datos empleados corresponden a una muestra de aluminio-6061 procesada por ECAP a un solo paso. El dado ha sido elaborado en acero Bohler MICROCLEAR S390, con los ángulos en las dimensiones geométricas del canal que se muestran en la Figura 11. La sección transversal posee un

diámetro de 10 mm, y permite ensayar muestras de hasta 60 mm de largo. Los ángulos ϕ y ψ son de 90° y 37° respectivamente. Dicha configuración geométrica arroja una deformación ~ 1 , de acuerdo con la ecuación 27.

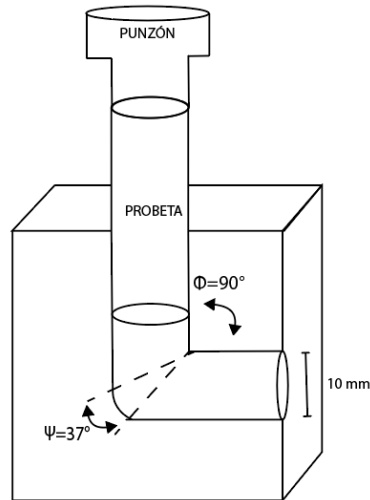


Figura 11. Características geométricas del dado empleado para ECAP.

La rapidez de deformación fue a razón de $0.5s^{-1}$, a temperatura ambiente, con un solo paso. Se aplicó disulfuro de molibdeno (MoS_2) en aerosol al canal como lubricante para disminuir la fricción.

Posteriormente las muestras fueron analizadas en el ESRF, obteniendo anillos de Debye, dichos datos son tratados con Fit2d y con Multifit, como será descrito a continuación.

Los datos de llegada para Fit2D corresponden a los anillos de Debye como se observa en la Figura 12. Dichos anillos son convertidos a patrones lineales, como se ejemplifica en la Figura 9, con ayuda de Fit2D, se transforman intensidades y anillos en valores numéricos, permitiendo fragmentar los anillos de Debye en secciones angulares para, de esta forma, obtener datos a cada espaciamiento deseado como se muestra en la siguiente Figura 12, de modo que entre menor sea el ángulo en que se divida el anillo, mayor será la cantidad de difractogramas que se tengan y en consecuencia una mayor estadística.

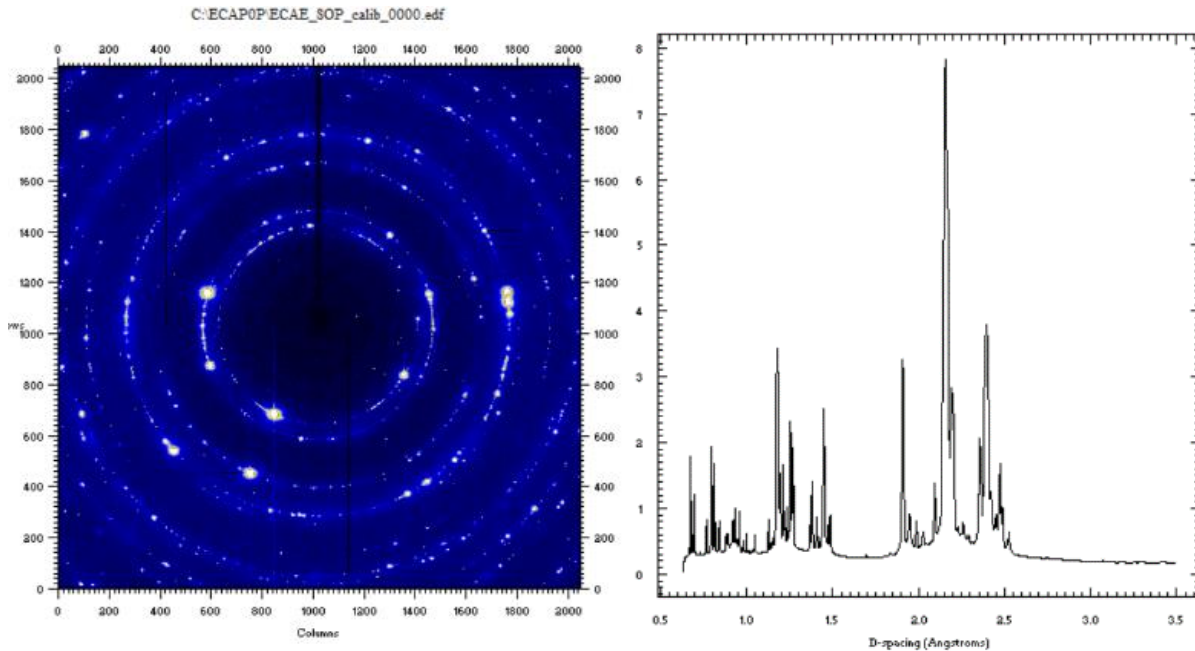


Figura 12. Anillo Debye muestra ECAP traducido a un difractograma con 2 grados de sección angular.

Los difractogramas anteriores son analizados con ayuda del Software Multifit. Este software tiene la capacidad para analizar de manera puntual las morfologías y posiciones de un pico establecido, introduciendo únicamente la localización aproximada en la distancia interplanar y el HWHM.

2.2 Refinamiento mediante Rietveld.

El Cálculo de parámetros de red, tamaño de cristal, y abundancias relativas en la ceria son parte de este primer análisis. Dichos parámetros, son calculados con el difractograma correspondiente a la Ceria nanoestructurada introduciendo únicamente el grupo espacial, composición química y posiciones atómicas en el software MAUD, posteriormente se realizan ajustes a parámetros como ruido de fondo, parámetros microestructurales, parámetros de estructura cristalina, textura, esfuerzos residuales, al igual que las características instrumentales bajo las que fue ensayada la muestra.

Los datos experimentales son introducidos a MAUD solo como valores numéricos, un formato .XY de dos columnas, una de intensidad (Cuentas) y otra de grados de reflexión. MAUD se encarga de generar un difractograma, colocando las intensidades en función de $2-\Theta$, como el mostrado en la Figura 13.

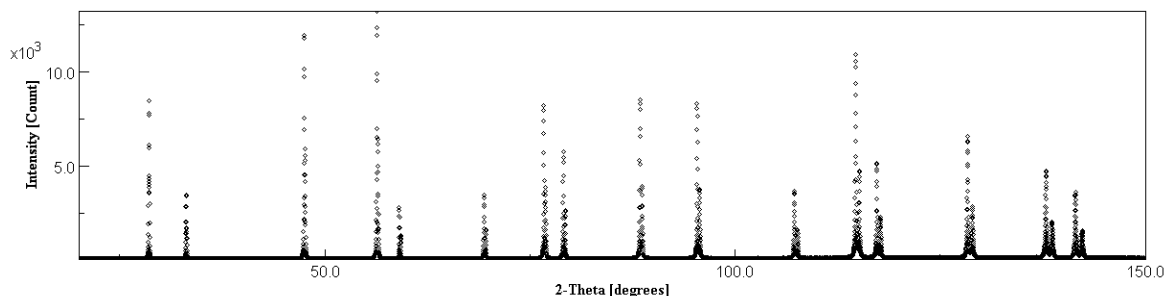


Figura 13. Difractograma experimental inicial en MAUD.

Posteriormente se proponen las fases presentes para realizar el refinamiento. MAUD puede recibir dichas fases de dos formas:

- a) Un formato .CIF, dichos datos pueden ser descargados directamente desde la web de una base de datos, como <http://www.crystallography.net/cod/> que es una base de datos pública de fases; orgánicas, inorgánicas, metal-orgánicas, y minerales. Es propia de los desarrolladores de MAUD y permite cargar y descargar fases estudiadas por investigadores de todo el mundo.
- b) Directamente en la consola del software, donde se ingresa la formula química, simetría, grupo espacial, parámetros de celda, el modelo estructural, así como la ocupación atómica, además permite agregar parámetros microestructurales, el tipo de deformación, microabsorción, textura, magnetismo De acuerdo con la simetría seleccionada serán los parámetros que se permitan introducir. En la siguiente Figura 14 se muestra la sección inicial de la interfase del programa.

Figura 14. Datos de fases a refinar en el programa MAUD.

Una vez que los datos han sido introducidos, se realiza el primer cálculo de espectros de difracción, el paso siguiente es ajustar los parámetros previamente mencionados hasta

alcanzar valores de Rwp aceptables para tener un buen refinamiento. En la Figura 15, se observa un difractograma experimental (puntos negros) con un espectro calculado superpuesto (línea roja), correspondiente a la fase Dióxido de Cerio.

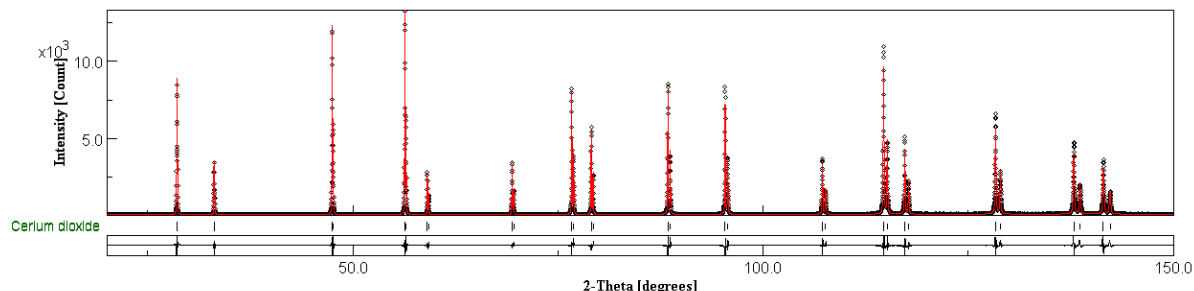


Figura 15. Difractograma experimental con difractograma teórico superpuesto.

Posteriormente los resultados del refinamiento son presentados en una consola, con la siguiente forma, tal como se observa en la siguiente Figura 16; un número que comienza en cero que se refiere al número de parámetros refinados, seguido del nombre de archivo experimental por ahora llamado “instrumental 3.0”, posteriormente “sample_x” que se refiere al nombre de la muestra, el programa permite analizar más de una muestra a la vez (aunque no siempre es recomendable), posteriormente el nombre de la fase propuesta teóricamente en este análisis es “Cerium dioxide”, luego encontramos el nombre del parámetro refinado que en este caso es la longitud de celda “cell length a”, seguido por su valor nominal 5.41 y un error relativo de 4.39E-6. Después de los parámetros refinados se encuentran los índices R, que indican la calidad del refinamiento.

```
Refined parameters:

0 instrumental 3.0:Sample_x:Cerium dioxide:_cell_length_a value:5.412638 error:4.391463E-6

Refinement final output indices:
Global Rwp: 0.16661377
Global Rp: 0.12063912
Global Rwpnb (no background): 0.18422332
Global Rwpnb1 (no bkg rescaled): 0.16229872
Global Rwpnb2 (no bkg rescaled^2): 0.15154682
Global Rpnb (no background): 0.14075185
Global Rpnb1 (no bkg rescaled): 0.12486784
Global Rpnb2 (no bkg rescaled^2): 0.116462015
Total energy: 0.0
```

Figura 16. Consola de resultados del refinamiento Rietveld en MAUD.

Una vez obtenido el parámetro de red, la siguiente parte del análisis corresponde al cálculo de tamaño de cristal. Para ello se introduce el parámetro de red previamente calculado en la muestra, el ajuste correspondiente al ensanchamiento instrumental, así como los parámetros U, V, W de la función de Caglioti descrita en la ecuación 2. Considerar el ensanchamiento instrumental es fundamental para un correcto análisis en microdeformación y tamaño de partícula, dicha contribución en concreto es debida a la geometría óptica del difractómetro, los parámetros instrumentales tales como el goniómetro, la longitud de onda de la fuente de rayos-X, las rendijas de divergencia y recepción, el diámetro de haz incidente, entre otras. La determinación del ensanchamiento instrumental fue acorde a los datos del instrumento que se publicaron en la página del [18].

Para la siguiente parte de este caso experimental, el cálculo de abundancias relativas con y sin efecto de microabsorción considerando los parámetros previamente calculados en ambas muestras de ceria, es decir, tamaño de cristal y características de los refinamientos. Se llevó a cabo la construcción de una muestra ideal. Tomando los datos de los polvos nano y micro estructurados. Dado que, el área bajo la curva del difractograma está ligada a la abundancia de cada fase, se calculó el área bajo la curva de las muestras de ceria nanométrica y micrométrica con ayuda del programa FULLPROF, tomando en cuenta desde el primero hasta el último punto de cada difractograma. Dicha integral se realizó por triplicado, empleando como resultado final el promedio de las partes positivas.

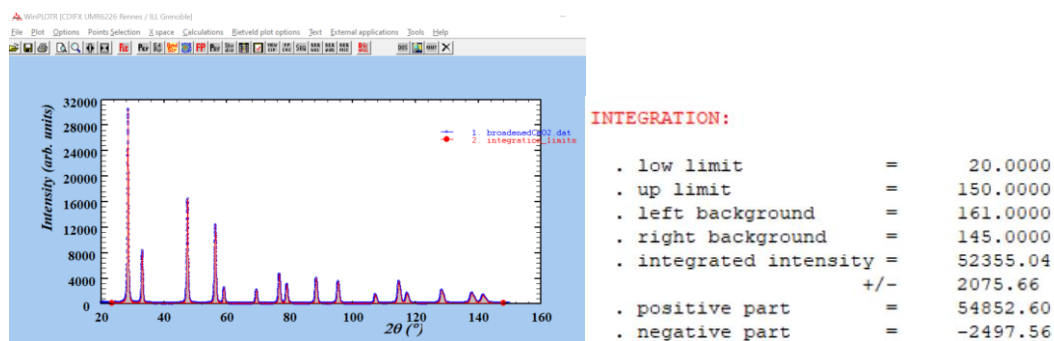


Figura 17. Integración del área bajo la curva fase nanoestructurada con FULLPROF.

Ya que, la suma de las áreas de cada uno de los polvos mencionados es muy semejante, 54,882 para la muestra nanoestructurada y 59,833 para las muestras microestructurada, se puede intuir que ambos polvos fueron sometidos a pruebas de difracción bajo los mismos parámetros, en la Figura 17 se aprecia el difractograma de la muestra nanométrica junto a los resultados de la integral del área bajo la curva. Dicho lo anterior, se creó un nuevo archivo mediante la suma aritmética de los datos, que generan

por definición una relación de abundancia del 47% y 53% respectivamente. Esta nueva muestra ideal se analizó para obtener su abundancia relativa.

2.3 Abundancias relativas en muestra de 1 paso en ECAP

Para esta parte, los datos de la aleación Al-6061, fueron tratados empleando el mismo procedimiento de las partes anteriores de este caso de estudio, considerando que los datos son provenientes del sincrotrón ESRF descrito en el apartado de los antecedentes, es decir, considerando sus características y parámetros experimentales para llevar a cabo su refinamiento.

Ya que el método descrito está validado por la similitud con los resultados de [18], se efectuó un análisis de abundancia relativa de fases, tomando en cuenta la existencia de precipitados minoritarios, así como el aluminio microestructurado y nanoestructurado en una barra procesada por ECAP después de un paso.

2.3.1 Detección e indexación de fases minoritarias

Los datos empleados para el segundo caso de estudio poseen una alta resolución de acuerdo con lo descrito en los antecedentes sección sincrotrón y detector 2D. El difractograma de dichos datos posee picos con suficiente intensidad para verse como una fase existente de poca abundancia y no ser considerados parte del ruido de fondo. Estos picos serían apenas visibles en caso de ser obtenidos por técnicas convencionales como microscopía electrónica. Como se aprecia en la Figura 18, existen 18 picos de difracción correspondientes a fases no indexadas en la muestra. Estos picos poseen la información suficiente para determinar la abundancia relativa, así como los parámetros de red de dichos precipitados, mediante el uso de la técnica de Refinamiento Rietveld descrita en antecedentes. Una vez identificados las posiciones de los picos, solo queda realizar el refinamiento Rietveld con el software MAUD para conocer las fases y abundancias relativas de qué representa cada pico de baja energía.

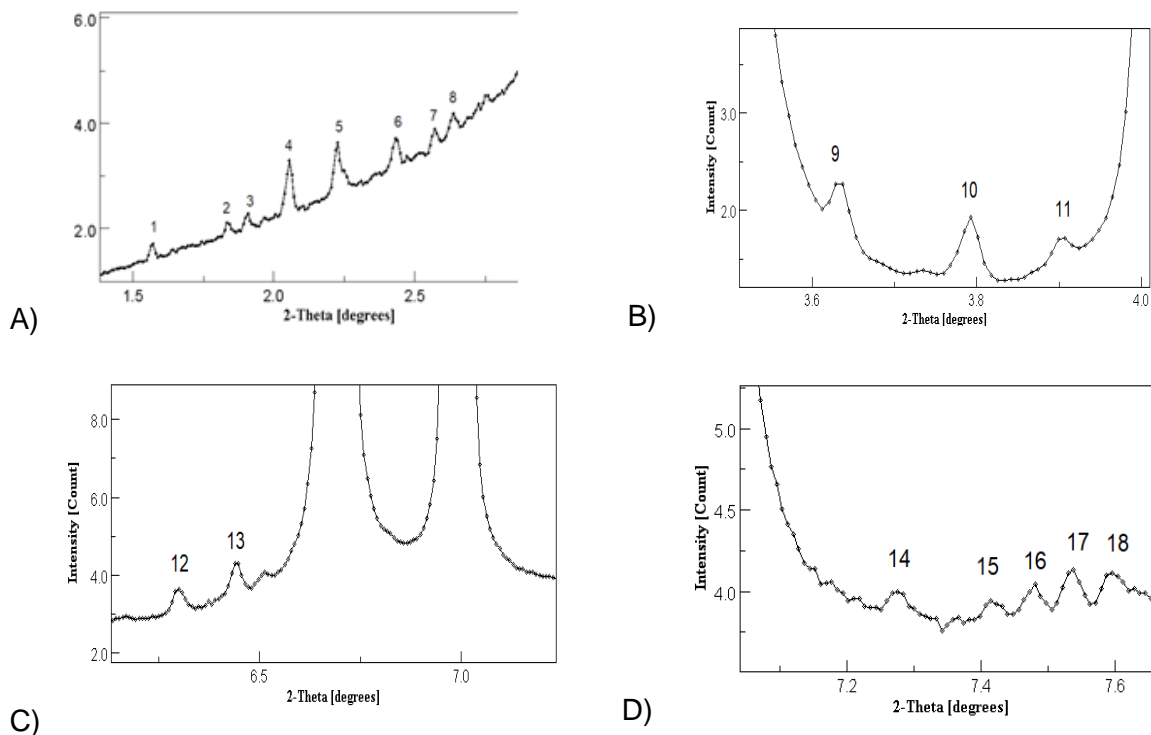


Figura 18. Picos de baja energía correspondientes a fases minoritarias.

2.4 Determinación del estado de esfuerzos residuales de la muestra

El perfil de un pico de difracción de rayos-X está ligada al tamaño y abundancia de los cristales analizados, dicho perfil o forma permite obtener distintas propiedades. El ancho y morfología del pico permite obtener el tamaño cristalino y la deformación en la red. Ambos afectan la difracción de Bragg modificando la intensidad, la posición y el ancho del pico de acuerdo con la ecuación 3, descrita en los antecedentes. La deformación uniforme de un material bajo la perspectiva de un patrón de difracción de rayos-X es vista como un cambio en la posición del pico sin alterar su perfil, mientras que en una deformación no uniforme el pico no cambiará de posición, pero sí alterará su forma.

Como se ejemplifica en la Figura 19, el pico A es la muestra inicial, el pico B es una muestra deformada no uniformemente pues presenta un cambio en la forma del pico, y el

pico C es la muestra sometida a una deformación uniforme pues solo hay un corrimiento de éste. La línea punteada vertical es un valor de referencia equivalente en los tres casos.

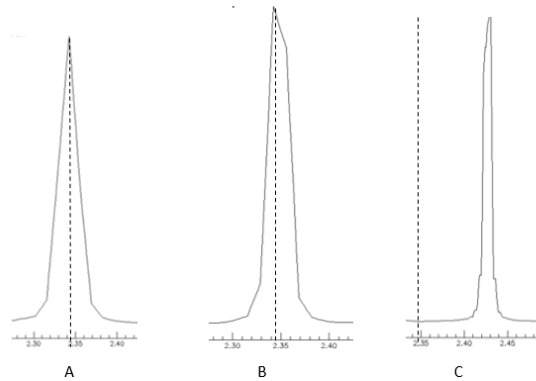


Figura 19. Morfología y posición de un pico original A sin deformación, en B es sometido a deformación no uniforme, y en C deformación uniforme.

En la Figura 20, tenemos un caso particular donde un pico original A; tiene variaciones mínimas de su posición que es el pico C; y en su morfología en el pico B, con respecto al estado inicial, aun cuando son correspondientes al mismo material que la Figura 19, esto se debe a que el pico correspondiente a una fase apenas sufrió deformaciones.

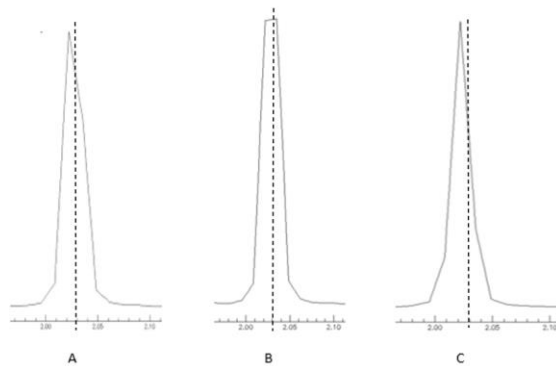


Figura 20. Picos de difracción correspondientes a una fase con un módulo de Young superior al de la matriz.

Conocer el estado de esfuerzos residuales, que pueden ser traducidos a deformaciones en un material empleando técnicas de difracción de rayos-X, es posible simplemente determinando los desplazamientos de los picos con respecto al ángulo 2θ , para distintas direcciones de incidencia del haz. Sin embargo, al contar con un detector 2D, es

posible calcular la distancia interplanar como un valor entre puntos opuestos en los anillos Debye, y compararlos con un estado inicial sin deformación.

El proceso ECAP es un proceso de deformación uniforme, por tanto, los picos de difracción presentaron variaciones en su posición. Los datos obtenidos del sincrotrón son tratados mediante el software FIT2D, el cual permite obtener de manera numérica los datos de intensidades de los anillos de Debye, y posteriormente MULTIFIT que permite, entre otras cosas, medir la posición en distancia interplanar de un pico específico de difracción. Los desplazamientos son graficados de manera polar en función de su ángulo de sección correspondiente, resultando en una elipse de deformaciones. Asimismo, son tratados los datos de la muestra en estado inicial, es decir, sin ser procesada por ECAP, con la intención de tener una elipse comparativa del estado inicial.

Capítulo 3. Resultados y análisis.

El siguiente capítulo abarca la presentación de los resultados de los tres casos de estudio con un análisis de cada uno, con imágenes anexas de la misma interfase de los programas empleados.

3.1 Refinamiento Rietveld Ceria nanoestructurada

El primer resultado obtenido corresponde al refinamiento Rietveld empleando las posiciones atómicas mostradas en la Tabla 3, dichas posiciones han sido obtenidas de [18]:

Tabla 3. Posiciones atómicas de la Ceria

Átomo	X	Y	Z
Ce+4	0	0	0
O-2	0.25	0.25	0.25

El difractograma mostrado en la Figura 21 es correspondiente al refinamiento Rietveld del dióxido de cerio microestructurado. Con el uso del software MAUD.

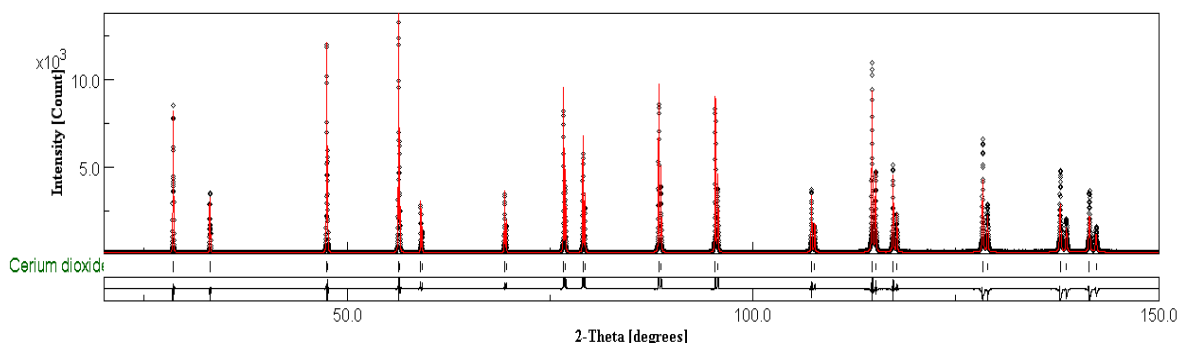


Figura 21. Difractograma del refinamiento de Ceria microestructurada.

En segunda instancia tenemos el difractograma correspondiente a la ceria nanoestructurada, donde se obtuvo un parámetro R_{wp} del 7%, es un valor aceptable. Dando un parámetro de red, $a = 5.41$, comparado con el teórico de 5.49, lo que es un error relativo del 1.45%.

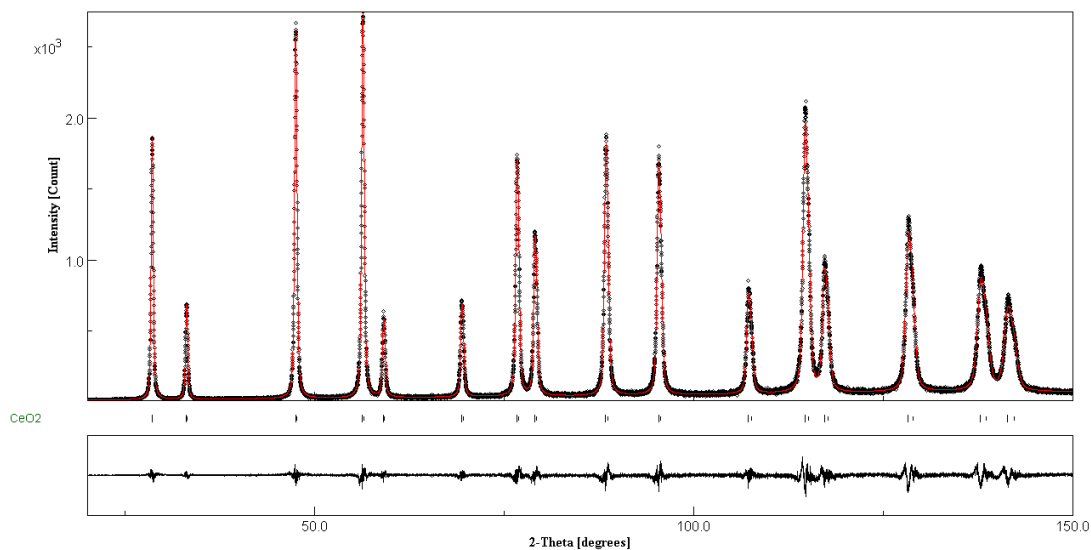


Figura 22. Difractograma del Refinamiento de Ceria nanoestructurada.

Los datos y características estructurales de la ceria micrométrica, los parámetros de celda, y los factores R, obtenidos mediante refinamiento Rietveld con el uso de MAUD, son mostrados en la Tabla 4 siguiente.

Tabla 4. Resultados del refinamiento Rietveld para la ceria nanométrica.

Parámetro de celda: a (Å)	5.412
Tamaño de cristal (Å)	470.932
Formula Química	CeO2
Simetría	cubica
Grupo Espacial	Fm-3m
σ	1.711
Rexp(%)	4.228
Rwp (%)	7.234
Rwpnb(%)	8.423
Rwpnbr (%)	5.934
Rwpnbr ² (%)	4.885
χ^2	2.927
χ^2 nb	3.969
χ^2 nbr	1.97
χ^2 nbr ²	1.335

Los distintos valores de χ^2 corresponden a los distintos valores de Rwp, en los cuales se desprecia la aportación del ruido de fondo de acuerdo con lo descrito en antecedentes.

Poseer valores muy elevados de ruido de fondo, afectan el valor de I^{calc} en la ecuación (3), situada en la sección de 1.1 y en consecuencia modificando el Rwp. Puesto que, los datos empleados en la muestra nanométrica son de alta pureza, el ruido de fondo no es relevante. Dado que la muestra micrométrica fue obtenida de manera comercial, esta no posee alta pureza, lo que dificulta la indexación para obtener valores de χ^2 más bajos.

El valor del parámetro de celda calculado se encuentra dentro del rango de valores encontrados para los parámetros de red reportados en [18] y en [19]. Por otra parte, el tamaño de cristal valorado por el método Rietveld fue de 470.9 Å.

La abundancia relativa calculada por el software para el caso ideal de 47% fase nanoestructurada (tamaño de cristal 470.9 Å) y 53% fase microestructurada (2282.8 Å), obtuvo una composición de 41.7% y 58.3% respectivamente, cuando la microabsorción no es considerada. Los datos del refinamiento y el difractograma son presentados en las tablas 5 y 6, y la Figura 23:

Tabla 5. Abundancias relativas sin microabsorción

Ceria Nanoestructurada	41.7
Ceria Microestructurada	58.3
σ	2.7
Rexp(%)	3.01
Rwp (%)	8.1
Rwpnb(%)	9.2
Rwpnbr (%)	7.8
Rwpnbr ² (%)	7.3
χ^2	7.2
χ^2_{nb}	9.4
χ^2_{nbr}	6.7
$\chi^2_{nbr^2}$	5.8

En cambio, al considerar la microabsorción, la composición relativa de cada fase es corregida a 47.4 % y 52.6%, siendo los últimos muy cercanos a los esperados teóricamente, de acuerdo con lo descrito en 2.2 para la creación de la muestra teórica nano-micro estructurada.

Tabla 6. Abundancias relativas con microabsorción

Ceria Nanoestructurada	47.4
Ceria Microestructurada	52.6
σ	2.7
R _{exp} (%)	3.01
R _{wp} (%)	8.1
R _{wpnb} (%)	9.2
R _{wpnbr} (%)	7.8
R _{wpnbr²} (%)	7.3
χ^2	7.3
χ^2_{nb}	9.4
χ^2_{nbr}	6.7
$\chi^2_{nbr^2}$	5.8

Al considerar la microabsorción los resultados obtenidos son muy similares a los esperados teóricamente, dando así un método capaz de calcular abundancias relativas de una misma fase en dos estados cristalinos distintos. Los valores de χ^2 en ambos casos son muy parecidos puesto que todos los parámetros y valores dispuestos en el refinamiento son iguales, excepto por la consideración del fenómeno de microabsorción. No se cercó a 2 debido a que la muestra teórica posee picos con los perfiles de poco convencionales no asimilables a una función pseudovoigt, apreciables en la Figura 5, en el capítulo de antecedentes en la sección coexistencia de estados cristalinos, este tipo de forma con una base muy ancha y una punta muy afilada no permite que el ajuste PV sea favorable, resultando en valores de R_{wp} elevados y en consecuencia χ^2 muy altos.

La figura 23 muestra el difractograma de la muestra nano-micrométrica de ceria, donde se puede apreciar la base ancha de la muestra nanométrica y las puntas afiladas de la muestra micrométrica.

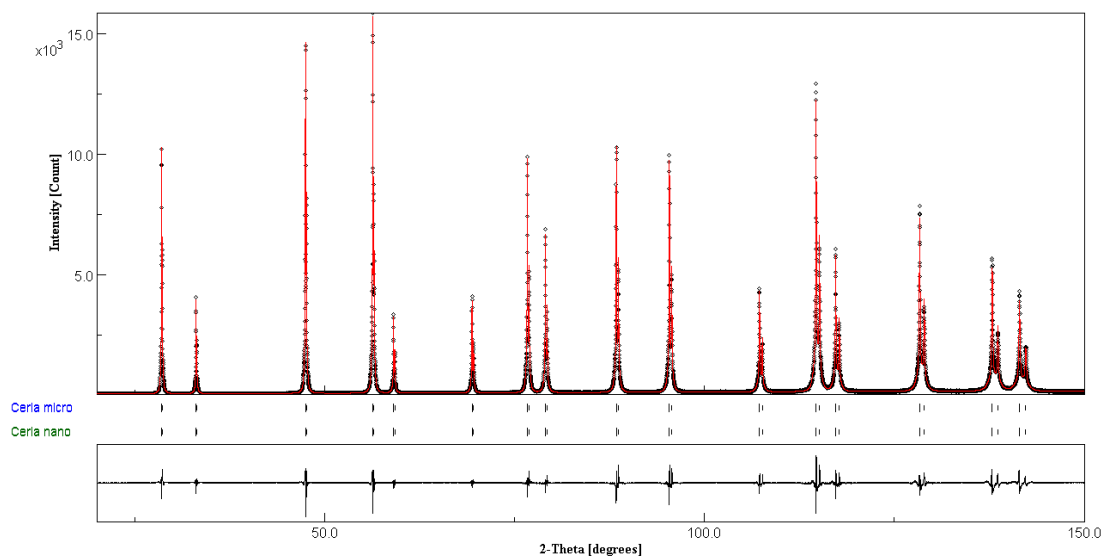


Figura 23. Refinamiento Rietveld de muestra nano-micrométrica

3.2 Análisis de la aleación Al-6061

Una vez validada la fiabilidad del método para determinar la abundancia relativa de las fases, se procedió al análisis de la muestra Al-6061 como siguiente parte del caso estudio.

La abundancia relativa calculada por refinamiento Rietveld, Figura 24, considerando microabsorción correspondiente a la coexistencia de fases aluminio nanoestructurado y microestructurado de la aleación, es presentada en la Tabla 7.

Tabla 7. Abundancias relativas.

Fase	Abundancia %
Aluminio (1026.87 Å)	91.2
Aluminio nanoestructurado (45.72 Å)	2.3
Otras fases	6.5

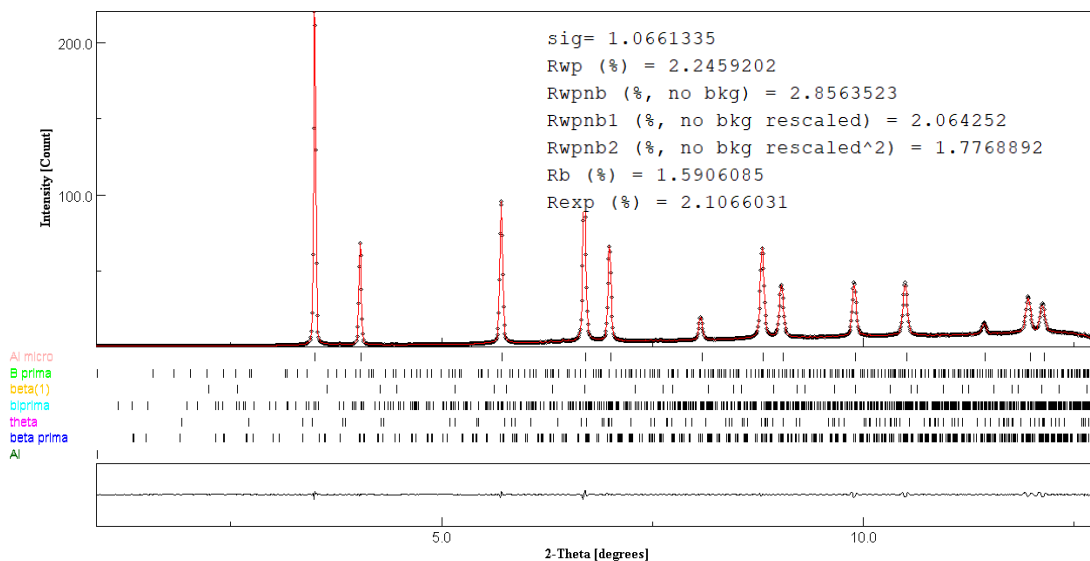


Figura 24. Refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra aluminio 6061

El contenido de fase nanoestructurada está relacionado con el número de pasos de ECAP, cada proceso de SPD genera nuevos granos de menor tamaño, dado que, la muestra fue sometida a un único paso, no posee gran abundancia relativa de UFG. Sin embargo, la capacidad de análisis de la radiación sincrotrón es muy alta, por ello, la cantidad de cristales alcanzados y la penetración al material analizado aunado con el detector bidimensional proporcionan una estadística muy buena para la cuantificación y caracterización de fases.

De acuerdo con lo descrito en la sección 2.2, el difractograma experimental inicial es analizado minuciosamente con el fin de encontrar pequeñas fluctuaciones con tamaños y las morfologías representativas como prueba de existencia de una fase minoritaria de interés, para posteriormente ser analizada. La indexación de dichos picos diminutos es apreciada en las figuras pertenecientes al siguiente apartado.

3.3 Determinación de los parámetros de red de las fases minoritarias

Los parámetros de red calculados para las fases analizadas con MAUD, así como los reportados en la literatura se presentan en la siguiente tabla, acompañados de la diferencia entre estas expresada como error porcentual relativo, posteriormente una columna de referencia indica en qué figura se encuentran los picos correspondientes al ajuste Rietveld, respectivo a la identificación de la fase. La figura se encuentra acompañada del índice de Miller del sistema de planos difractados propio de la fase.

Tabla 8. Comparación de los parámetros Teóricos y los calculados con MAUD

FASE	FORMULA	SIMETRIA	GRUPO ESPACIAL	PARAMETROS						DIFERENCIA %		
				REPORTADOS EN PROYECTO			REPORTADOS EN LITERATURA					
				a	b	c	a	b	c	a	b	c
B prima	Al ₃ Mg ₉ Si ₇	hexagonal	P6	10.388		4.056	10.40		4.05	0.113		0.148
β (1)	Mg ₂ Si	cubica	Fm-3m	6.349			6.35			0.024		
β''-Si	Mg ₅ Si ₆	monoclínica	C2/m	14.594	4.042	6.398	15.16	4.05	6.74	3.733	0.205	5.076
β'	Mg ₉ Si ₅	hexagonal	P63/m	7.051		12.171	7.15		12.15	1.386		0.17
Al	Al	cubica	Fm-3m	4.057			4.049			0.188		

Las diferencias porcentuales indican una corrección a los parámetros reportados previamente en la Tabla 2, pues la mayoría de estas fases han sido reportadas con técnicas de menor capacidad con respecto a Radiación Sincrotrón. La corrección más sustancial está en la fase β''-Si, pues los datos teóricos son procedentes de un análisis con TEM.

La Figura 25 muestra el refinamiento llevado a cabo en los picos de baja energía no identificados de la Figura 18 A), como exponentes de cada fase minoritaria. En un dominio de 1.47 a 3 en 2θ. En las Figuras subsecuentes se muestra cada pico ligado a cada fase minoritaria con su respectivo plano (hkl), además del número de identificación se usa un código de colores coincidente a su nombre en sección inferior para facilitar su exposición.

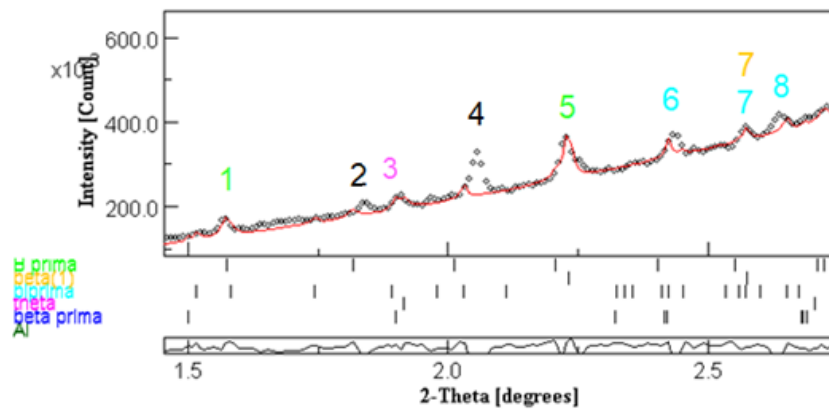


Figura 25. Indexación de los picos no identificados en la Figura 18 A)

El pico 1 y el pico 5 corresponden a la fase B prima (Al₃Mg₉Si₇), con planos (110) y (101) respectivamente. El pico 3 corresponde a la fase θ (Al₂Cu), en el plano (110). Mientras que el pico 7 corresponde a la fase β (1) en el plano (200) y a la fase β'' en dirección (111).

Los picos 6 y 8 corresponden parcialmente a la fase $\beta''(\text{Mg}_9\text{Si}_5)$ en (011) y (318) respectivamente, es decir, una convolución de picos de β'' y otra fase no identificada.

Los picos 2, y 4 no lograron ser identificados. Mientras que los picos 6 y 8 se identificaron de forma parcial.

La Figura 26 muestra el dominio 3.55 – 4.02 grados en 2θ . Donde se manifiesta la identificación de los picos de la Figura 18 B).

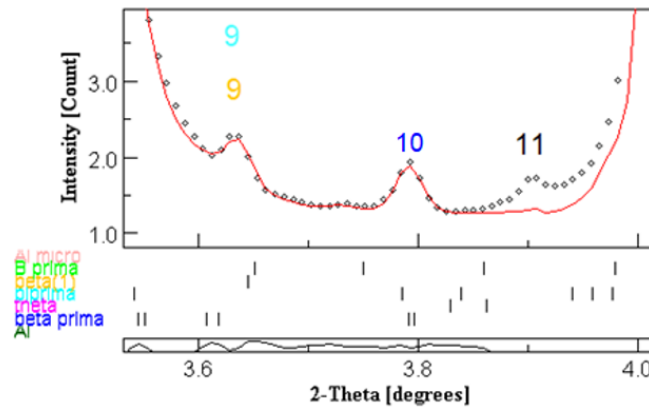


Figura 26. Refinamiento Rietveld en los picos 9-11, de la figura 18.

El pico 9 es una convolución de 2 fases, $\beta(1)$ y β'' . Con los planos, (200), (221) respectivamente, no obstante, el mayor aporte corresponde a la fase $\beta(1)$. El pico 10 corresponde a la fase $\beta'(\text{Mg}_9\text{Si}_5)$ con dirección (212). El pico 11 no logró ser identificado con las fases propuestas.

En la Figura 27, se aprecia el refinamiento correspondiente a los picos 12 y 13 presentados en la Figura 18 C) de la sección de detección de fases minoritarias.

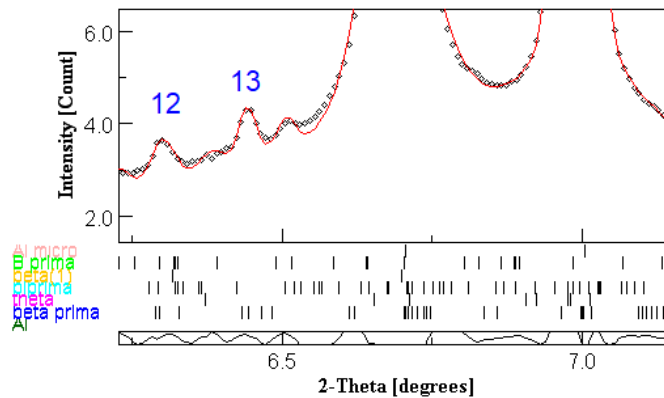


Figura 27. Refinamiento correspondiente a los picos 12 y 13

El pico 12 corresponde a la fase β' (316), al igual que el pico 13 en (324). La pequeña sección subsecuente al pico 13 no fue considerada como un pico durante la detección de fases minoritarias, no obstante, puede ser identificada como una convolución de picos correspondientes a B prima (213), y β'' (423).

La Figura 28 corresponde al dominio 7.05-7.7 grados en 2θ , donde se observa el refinamiento correspondiente a los picos 14 a 18 de la Figura 18 D).

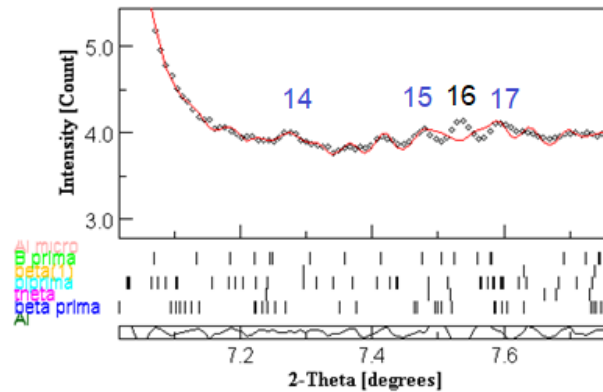
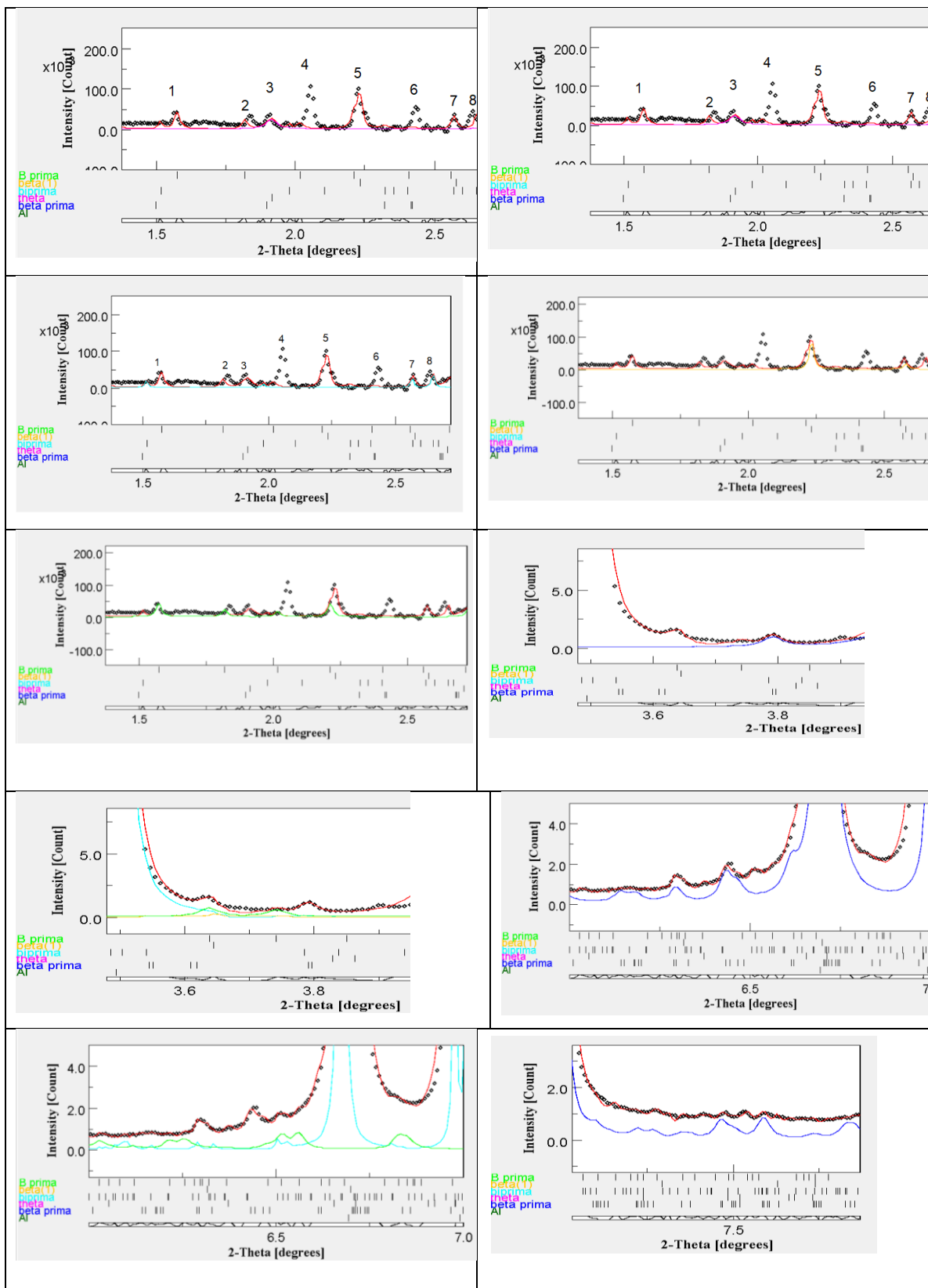


Figura 28. Refinamiento de los picos 14 a 17 de baja energía.

Los picos 14, 15, y 17 corresponde a la fase β' con direcciones (309), (541), (631) y (408). El pico 16 no corresponde a las fases indexadas.

Una compilación de las contribuciones de cada fase con cada pico es mostrada en la Tabla 9, donde una línea del color correspondiente a cada fase que refiere a su contribución al refinamiento.

Tabla 9. Contribuciones al refinamiento correspondientes a cada fase



Las fases minoritarias constituyen menos del 7% de abundancia relativa en la muestra. Sin embargo, la procedencia de los datos posee la resolución necesaria para determinar sus proporciones, ya que, al ser obtenidas por radiación sincrotrón se tiene una mejor estadística respecto a las técnicas de rayos-X convencionales, del mismo modo, la capacidad del software MAUD para fijar un porcentaje mínimo de la fase, permite que no desprecie los picos de menor tamaño evitando así considerarlos parte del ruido de fondo. El porcentaje presente de cada fase se muestra en la Tabla 10:

Tabla 10. Abundancia relativa de fases minoritarias

Fase	%
Al (micro+nano)	93.5
β'	0.8
β (1)	0.3
β''	0.05
B prima	0.7

3.4 Estado de deformación en matriz y precipitado β' .

Los análisis en el sincrotrón se llevaron a cabo realizando un barrido transversal de 21 puntos en la probeta deformada, en específico se analizan tres puntos, la pared sujeta al cambio angular interno φ (-5mm) posición 1, el centro (0mm) posición 11 y la pared que experimenta en el cambio angular externo ψ (+5 mm) posición 21, con el objetivo de observar la deformación producida después de un paso de ECAP en un precipitado β' y de la matriz de aluminio de acuerdo con los planos cristalográficos (hkl) en las tres distintas posiciones, comparando el estado inicial sin deformación, expuesto con línea negra punteada, con el estado deformado posterior al proceso SPD, mostrado con línea roja continua en la Figura 30. Las tres posiciones analizadas en la muestra se encuentran en la Figura 29, los trazos rojos indican la trayectoria del haz.

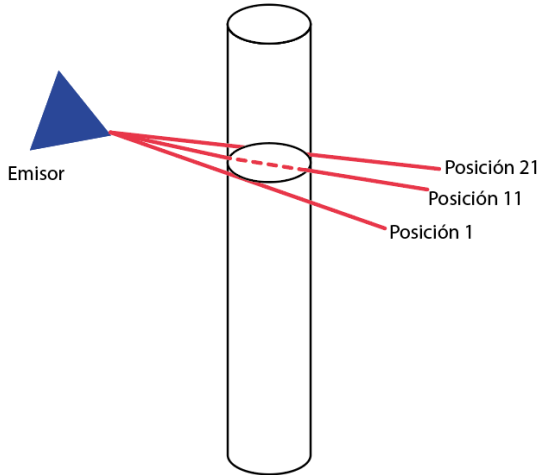


Figura 29. Posiciones del haz analizadas transversalmente con Radiación Sincrotrón

Las elipses ordenadas en la Figura 30 muestran los planos cristalográficos en el aluminio (111), (222) (200), y el precipitado β' (212). Para la posición 1, es decir, la sección sometida al cambio angular interno se encuentra en un estado prolongado de compresión en una dirección y dilatación en otra, con respecto a la muestra inicial.

Para el centro, posición 11, se puede notar que hay una deformación anisotrópica pues presenta variaciones positivas y negativas con respecto al estado inicial en todos los planos analizados.

Para la posición 21, es decir, la sección sometida al cambio angular externo ψ , es observable un estado isotrópico de dilatación en todos los planos de aluminio. El precipitado β' (212), presenta contracciones en la posición 1 y 11, mientras que para la posición 21 el material presenta dicho comportamiento, no obstante, dicho comportamiento puede ser descartado debido a los saltos abruptos de FWHM entre picos de la misma posición, analizados a diferentes grados en el anillo de Debye.

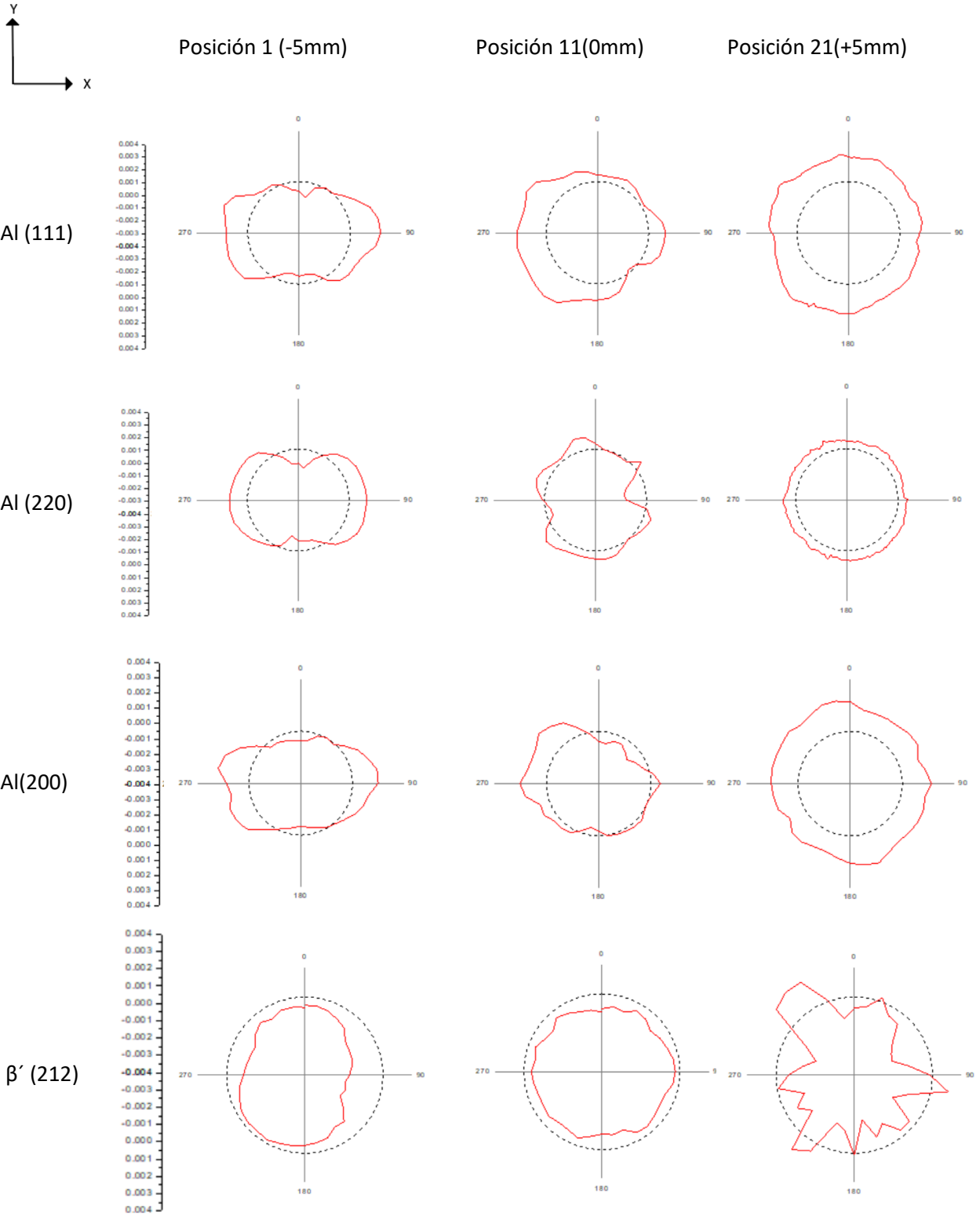


Figura 30 Elipses de deformación en diferentes planos y posiciones.

A continuación, se hará un análisis del comportamiento de la deformación en cada punto estudiado de la probeta:

El módulo elástico del precipitado β' presenta contracciones en la sección 1 y central, mientras que para la sección 21 el material presenta un comportamiento peculiar, no obstante, dicho comportamiento puede ser descartado debido a los saltos abruptos de FWHM entre picos de la misma posición, analizados a diferentes grados en el anillo de Debye, o por la misma naturaleza de los datos, puesto que un haz atraviesa la muestra de lado a lado.

Las variaciones en los estados de deformación se deben en gran medida a la posición en que son analizados, y no dependen sustancialmente del plano cristalográfico, pues en la parte inicial, central o final, la matriz se comporta de manera similar en los 4 planos. Esto pudiera ser debido a la naturaleza misma del proceso ECAP, en la que la deformación producida durante el proceso ocurre en dos etapas que producen deformaciones de diferente naturaleza: al pasar por el codo y al salir del canal angular.

Durante el paso por el codo, el material del borde de la sección interna sufre un proceso de compresión en el eje Y, y de dilatación en el eje X ejemplificado en la Figura 31 A). Mientras que el borde de la sección final es sometido a un proceso de dilatación en ambos ejes, mostrado en la parte B).

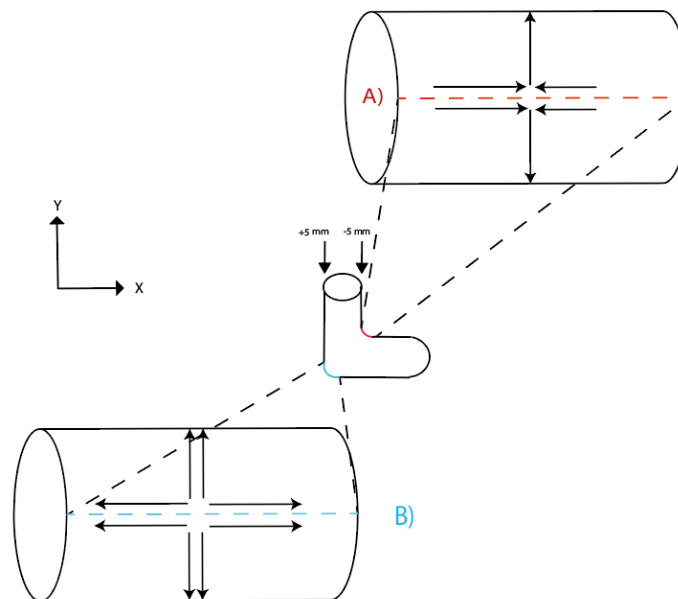


Figura 31. Deformaciones durante el paso por el codo del proceso ECAP

Inmediatamente que la muestra sale del codo, un proceso de deformación diferente comienza a ocurrir, pues el material que previamente se había dilatado en X y contraído en Y durante el paso a través del codo, ahora se dilata en Y y mantiene su estado en X, como se observa en la Figura 32 A). Mientras que la sección de material del borde exterior que se encontraba dilatado en X y en Y, ahora presenta una contracción en X debido al flujo plástico sujeto a la última sección del canal del proceso ECAP.

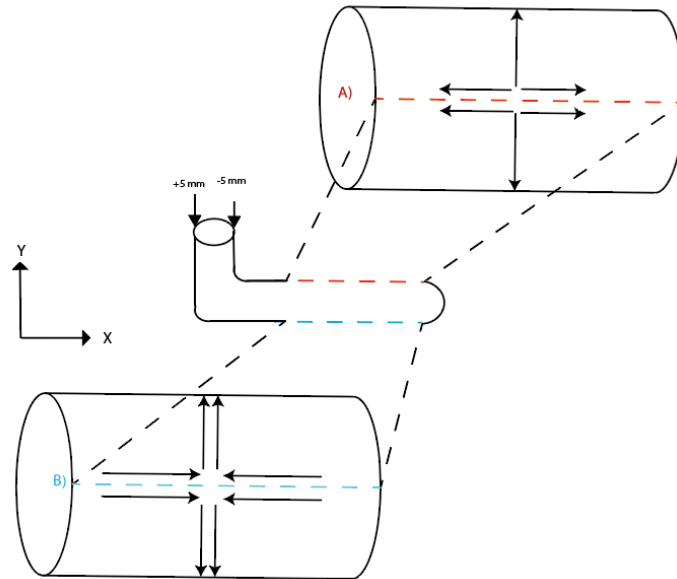


Figura 32. Deformaciones en la sección de salida del proceso ECAP

La poca o nula tendencia en el comportamiento en la posición 11 de la probeta, puede deberse a que el centro de la muestra está sujeta a cambios muy peculiares, pues es la sección de material que percibe fricción de una manera muy diferente a como ocurre con los bordes 1 y 21 que están en contacto directo con la matriz, mientras que el análisis de la posición 11 posee datos de material que estuvo en contacto directo con la matriz y también material que no lo estuvo, ya que el haz atraviesa completamente la muestra de extremo a extremo. Además, es la parte de la muestra que más material volumétrico contiene, sin embargo, al ser una muestra de mucha estadística, promedia cristales sujetos a diferentes procesos, pues el haz de difracción atraviesa 1 mm, de espesor, mientras que en ambos bordes es menos de 1 mm de acuerdo con lo descrito en la Figura 29.

Conclusiones

1. Como consecuencia de lo expuesto previamente, la metodología empleada demostró resultados eficaces encontrando una abundancia relativa de los distintos estados cristalinos de una misma fase con un error de 0.8% con respecto a un resultado conocido. Puesto que los datos poseen una excelente estadística debido a su procedencia de radiación sincrotrón en comparación con EBSD o difracción por rayos-X, es posible observar la coexistencia de fases micro y nanoestructuradas, así como determinar una abundancia relativa del 91.2 y 2.3% respectivamente posterior a un paso de proceso ECAP.

2. Del mismo modo, los datos proveen información suficiente para poder confirmar la existencia de fases poco conocidas en la Aleación 6061. Debido a la intensidad de la fuente de rayos-X y sensibilidad de Detector (2D), así como la fiabilidad de los datos, fue posible identificar picos de fases pertenecientes a elementos minoritarios de la aleación que aún son muy poco conocidos. Se encontraron presentes las fases b' , $b(1)$, b'' , θ , B' ; las cuales; existen en proporciones inferiores al 1%, dicha abundancia está por debajo de lo detectable por métodos convencionales de RX; con la información obtenida se encontró que las diferencias de los parámetros de red de dichas fases respecto a los reportados en la literatura fueron de hasta 5%.

3. Conjuntamente, la información obtenida permite analizar el estado de deformación de la matriz y el precipitado b' en tres posiciones transversales de la muestra procesada por ECAP, mostrando la anisotropía producida por el proceso. Se encontró que los precipitados b' presentan una contracción posterior al proceso de deformación severa, sin importar la posición analizada, mientras que la matriz de aluminio se encuentra en estado de dilatación en la cara externa, en relación con el eje de extrusión y en estados neutros o de dilatación en el centro y la cara interna.

Referencias

- [1] R.A.Young, "The Rietveld Method". 1993.
- [2] J. Rodriguez-Carvajal, "Study of Micro-Structural Effects by Powder Diffraction Using the Program FULLPROF", *Inst. Laue - Langevin, 6 rue Jules Horowitz, BP 156, 38042 Grenoble Cedex 9 , Fr.*, vol. 2, núm. 1, pp. 11–21, 2003.
- [3] B. H. Toby y R. B. Von Dreele, "GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package", *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 46, núm. 2, pp. 544–549, 2013, doi: 10.1107/S0021889813003531.
- [4] D. Chateigner, "Full-profile search – match by the Rietveld method research papers", pp. 587–598, 2019.
- [5] A. Azushima *et al.*, "Severe plastic deformation (SPD) processes for metals", *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 57, núm. 2, pp. 716–735, 2008, doi: 10.1016/j.cirp.2008.09.005.
- [6] M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, y T. G. Langdon, "Processing of metals by equal-channel angular pressing", *J. Mater. Sci.*, vol. 36, núm. 12, pp. 2835–2843, 2001, doi: 10.1023/A:1017932417043.
- [7] M. Conejo-Herrera, J. M. Cubero-Sesin, Z. Horita, y H. S. Kim, "Simulación del procesamiento de una aleación de Ti-6Al-7Nb por la técnica de presión en canal angular constante usando el método de elementos finitos", *Rev. Tecnol. en Marcha*, vol. 30, núm. 2, p. 25, 2017, doi: 10.18845/tm.v30i2.3193.
- [8] M. Rodriguez, C. Garay, y R. Martínez, "El aluminio, material trascendente en

la historia humana”, *Temas Cienc. y Tecnol.*, vol. 21, núm. 61, p. 3,4, 2017.

- [9] Y. W. Tham, M. W. Fu, H. H. Hng, Q. X. Pei, y K. B. Lim, “Microstructure and properties of Al-6061 alloy by equal channel angular extrusion for 16 passes”, *Mater. Manuf. Process.*, vol. 22, núm. 7, pp. 819–824, 2007, doi: 10.1080/10426910701446754.
- [10] C. Química, “Alacermas composición aluminio-6061- (aluminio – magnesio – silicio)”, pp. 5–6, 2005, [En línea]. Disponible en: <http://www.alacermas.com/>.
- [11] R. Vissers, M. A. van Huis, J. Jansen, H. W. Zandbergen, C. D. Marioara, y S. J. Andersen, “The crystal structure of the β' phase in Al-Mg-Si alloys”, *Acta Mater.*, vol. 55, núm. 11, pp. 3815–3823, 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2007.02.032.
- [12] S. J. Andersen, C. D. Marioara, A. Frøseth, R. Vissers, y H. W. Zandbergen, “Crystal structure of the orthorhombic $U_2-Al_4Mg_4Si_4$ precipitate in the Al-Mg-Si alloy system and its relation to the β' and β'' phases”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 390, núm. 1–2, pp. 127–138, 2005, doi: 10.1016/j.msea.2004.09.019.
- [13] M. A. van Huis, J. H. Chen, H. W. Zandbergen, y M. H. F. Sluiter, “Phase stability and structural relations of nanometer-sized, matrix-embedded precipitate phases in Al-Mg-Si alloys in the late stages of evolution”, *Acta Mater.*, vol. 54, núm. 11, pp. 2945–2955, 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2006.02.034.
- [14] O. Genser y J. Hafner, “Related content A first-principles study of the β' - phase in Al-Mg-Si alloys A first-principles study of the β -phase in Al – Mg – Si

alloys”, vol. 4011, 2002.

- [15] T. J. Bastow, C. R. Hutchinson, y A. J. Hill, “Strong interaction of an Al₂Cu intermetallic precipitate with its boundary”, *Philos. Mag.*, vol. 92, núm. 16, pp. 2022–2031, 2012, doi: 10.1080/14786435.2012.661556.
- [16] Vitalij k. Perscharsky and Peter Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2005.
- [17] I. Lee *et al.*, “ScienceDirect Using X-ray microbeam diffraction to study the long-range internal stresses in aluminum processed by ECAP”, *Acta Mater.*, vol. 61, núm. 20, pp. 7741–7748, 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2013.09.013.
- [18]
- [19] D. Prieur *et al.*, “Size Dependence of Lattice Parameter and Electronic Structure in CeO₂ Nanoparticles”, *Inorg. Chem.*, vol. 59, núm. 8, pp. 5760–5767, 2020, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c00506.