

SOFTWARE CRYSTALLITE: UNA HERRAMIENTA PARA EL ANÁLISIS DE PERFILES DE DIFRACCIÓN DE MATERIALES

C. Aguilar⁽¹⁾, I. Nova⁽²⁾, S. Ordoñez⁽³⁾, V. Martínez⁽⁴⁾, P. A. Rojas⁽⁵⁾, D. Guzmán⁽⁶⁾

(1) Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos, Universidad Austral de Chile, CHILE

(2) Escuela de Ingeniería Civil Informática, Universidad Austral de Chile, CHILE

(3) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, CHILE

(4) TEKMETALL Metallurgical Solutions, S. L., Ibar Kalea 5, pabellón F-1

(5) Escuela de Ingeniería Mecánica, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, CHILE.

(6) Departamento de Metalurgia, Universidad de Atacama y Centro Regional de Investigación y Desarrollo Sustentable de Atacama, CHILE

E-mail (autor de contacto): ceaguilar@uach.cl

RESUMEN

El análisis de perfiles de difracción de rayos X ha sido recientemente desarrollado a niveles tales, que es posible obtener amplia información de la estructura y propiedades de los materiales. Por ello, es una poderosa herramienta para caracterización de microestructural. El análisis de perfiles de difracción involucra una gran cantidad de trabajo. Por ello, se desarrolló un software denominado Crystallite, el cual está disponible en www.crystallite.cl. El programa se realizó en el lenguaje Java para ser utilizado a través de internet con una interface grafica sencilla de utilizar. Utiliza los métodos Williamson-Hall y Warren-Averbach tradicionales y modificados para estudiar la estructura cristalina de materiales fcc. Los datos pueden ser exportados a una planilla Microsoft Excel.

Tópico 2: Materiales metálicos

Palabras clave: Difracción rayos x, Williamson-Hall, Warren-Averbach

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 se puede correlacionar a efectos, tales como: (a) disminución del tamaño de los dominios coherentes de difracción (habitualmente denominado tamaño de cristalita) y (b) presencia de defectos cristalinos como, defectos 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 cristalitas y la deformación (producida por defectos cristalinos) sobre el ensanchamiento de los perfiles de difracción puede ser separada, debido a que el tamaño de cristalitas 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 cristalitas 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 de cristalita (area weighted average grain size) y la microdeformación promedio isotrópica. 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 de cristalita (volume-weighted average grain size) y microdeformación promedio isotrópica. Estos métodos tradicionales presentan el inconveniente de no entregar resultados adecuados, cuando existe en el material deformación anisótropa. Para solucionar el problema señalado, Ungár y Borbély [4], han introducido el concepto de factores de contraste de dislocaciones a los métodos de WA y WH.

Finalmente se señala que el objetivo del presente trabajo es mostrar el funcionamiento software desarrollado por nuestro grupo, para el análisis estructural de materiales fcc.

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].

Fuentes de deformación	Desp. pico	Ens. pico	Asi. pico	Ens. pico anisótropo	Forma pico
Dislocaciones		X	X	X	X
Defectos 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 cristalito		X		X	X

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El software Crystallite fue desarrollado utilizando el lenguaje de programación Java Web Start. Se descarga y ejecuta del sitio www.crystallite.cl. La metodología de desarrollo se basó en las prácticas definidas por el proceso unificado racional (RUP de sus siglas en inglés). Se implementaron las metodologías tradicionales y modificadas de Williamson-Hall y Warren-Avberbach. El software Crystallite está implementado sólo para estructuras fcc y permite determinar la siguiente información: (a) tamaño de dominios coherentes (o tamaño de cristalitos), (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 defectos de apilamiento y (j) parámetro de red.

2.1. Método Williamson-Hall tradicional (WH)

Este método se basa en el análisis del ancho medio de los perfiles de difracción (FWHM, Full Weight at Half Maximum) de los perfiles de difracción. Williamson y Hall [3] consideraron que el ensanchamiento de los perfiles de difracción es debido a la influencia del tamaño de cristallita y la deformación isótropa en los materiales, proponiendo la ecuación 1, donde: $\Delta K = 2c \cos \theta (\Delta \theta) / \lambda$, c/D es la contribución del tamaño de dominios coherentes al ancho medio de los perfiles de difracción, ΔK^d es la contribución de la deformación al ancho del perfil ($\Delta K^d = \eta \sin(\theta) / \lambda$), c es una constante geométrica que varía entre 0.89 y 1.39, pero habitualmente es considerada como 1[5], D el tamaño aparente de dominios coherentes, θ es el ángulo de Bragg, λ la longitud de radiación y η es la deformación isótropa del material.

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

2.2. Método de Warren-Averbach tradicional (WA)

Un perfil de difracción puede ser representado según la expresión 2 [6,7], 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. Se debe realizar las correcciones de Stokes y Rachinger [6], para eliminar la influencia del error instrumental y de la radiación $K\alpha_2$, respectivamente, sobre los perfiles de difracción.

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

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 [6]. Realizando las correcciones necesarias sobre $A(L)$ se deduce la expresión 3, donde, $h_0^2 = h^2 + k^2 + l^2$ (hkl son los índices de Miller de los planos cristalinos), a el parámetro de red y $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ la deformación isotrópica cuadrática media del material. En los materiales que poseen deformación anisótropa este método tampoco es recomendable, pues los datos no siguen un comportamiento lineal cuando se presentan como $\ln A(L)$ en función de h_0 .

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

2.3. Método Williamson-Hall modificado (WHM)

Este método tiene en cuenta los efectos de deformación anisótropa en los materiales. Cuando la deformación se debe a la presencia de dislocaciones, se tiene que: $\Delta K^d = (\pi A^2 b^2 / 2) 1/2 \rho^{1/2} (K \langle C \rangle^{1/2}) + OK^2 C$ [19]. Reemplazando esta expresión en la ecuación 1 y considerando el efecto de la presencia de defectos de apilamiento y maclas, se tiene:

$$\Delta K - \left(\frac{1.5\alpha + \beta}{a} \right) U(g) = \frac{c}{D} + \left(\frac{\pi A^2 b^2}{2} \right)^{1/2} \rho^{1/2} K \langle C \rangle^{1/2} + OK^2 C \quad (4)$$

donde: A es una constante que depende del radio efectivo de dislocaciones (Re), b el vector de Burger, ρ la densidad de dislocaciones y $\langle C \rangle$ factor de contraste promedio de dislocaciones, α es la probabilidad de defecto 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. Para cristales fcc los valores de U(g) se presentan en la tabla 2. El término O permanece sólo cuando hay altos ordenes de difracción.

Tabla 2. Valores U(g) para sistemas fcc [6].

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

2.4. Método Warren-Averbach modificado (WAM)

Este método toma en cuenta la influencia de deformación anisótropa por medio del uso de los factores de contraste promedio de dislocaciones. La ecuación 5 considera el efecto de la presencia de defectos de apilamiento y maclas. Donde: d es el tamaño de los dominios coherentes de difracción, $B = \pi b^2 / 2$ (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 se considera cero.

$$\ln A(L) + L \left(\frac{1.5\alpha + \beta}{a} \right) U(g) \cong -(L/d) - \rho B L^2 \ln \left(\frac{Re}{L} \right) K^2 \langle C \rangle + Q B^2 L^4 \ln(R_1/L) \ln(R_2/L) (K^2 \langle C \rangle)^2 \quad (5)$$

Los métodos WHM y WAM se deben utilizar en forma complementaria, pues así se podrá obtener información disponible en el análisis de perfiles de difracción de rayos X. Estos métodos entregan dos parámetros adicionales relacionados con la caracterización de la estructura de los materiales, (a) parámetro de arreglo de dislocaciones, $M = Re \rho^{1/2}$ [8] y (b) la distancia promedio entre dislocaciones, $\delta = \rho^{-1/2}$ [9].

2.5. Probabilidad de defectos de apilamiento (α)

El valor de α se determina por medio del desplazamiento relativo entre perfiles de difracción cercanos. Para estructuras fcc se usan habitualmente las perfiles, $\{200\}$ - $\{111\}$, $\{220\}$ - $\{200\}$ y $\{311\}$ - $\{220\}$. α se determina usando las expresiones 6 [6], 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.

$$\Delta(2\theta)^\circ = \frac{90\sqrt{3}\alpha}{\pi^2} \tan(\theta_{hkl})G_{hkl} + \tan(\theta_{h'k'l'})G_{h'k'l'} \quad (6a)$$

$$\Delta(2\theta)^\circ = (\Delta\theta^\circ)_{hkl} - (\Delta\theta^\circ)_{h'k'l'} = (2\theta_{hkl}^\circ - 2\theta_{h'k'l'}^\circ)_{cw} - (2\theta_{hkl}^\circ - 2\theta_{h'k'l'}^\circ)_{ann} \quad (6b)$$

Tabla 3. Valores para las constantes de la ecuación 9(a)[6].

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

2.6. Energía de defectos de apilamiento (EFA)

El valor de EFA puede ser calculado usando las ecuaciones 7 [10,11], 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, $\langle \varepsilon_{50}^2 \rangle$ es el cuadrado de la deformación media calculada a una distancia de 50 Å en la dirección $\langle 111 \rangle$. Si se incorpora el modelo de campo de deformación anisótropa producido por dislocaciones, la EFA se determina usando la expresión 7b [11].

$$EFA = \frac{K_{111}\omega_0 G_{111}a_0}{\pi\sqrt{3}} A^{-0.37} \frac{\langle \varepsilon_{50}^2 \rangle_{111}}{\alpha} \quad (7a)$$

$$EFA = \frac{K_{111}\omega_0 G_{111}a_0}{\pi\sqrt{3}} \left\{ \left(\frac{b}{2\pi} \right)^2 \pi \rho \langle C \rangle_{111} \ln \left(\frac{Re}{L} \right) \right\} \frac{1}{\alpha} \quad (7b)$$

2.7. 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 8, donde m y σ son la media y varianza de la distribución. Esta distribución ha sido ampliamente discutida por Krill y Birringuer[12], Ungar et. al. [13,14] y Valiev et. al. [15].

$$\varphi(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} x\sigma} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(x/m)}{\sigma} \right)^2} \quad (8)$$

2.8. Factores de contraste de dislocaciones (C) en cristales cúbicos fcc

Ungár y Tichy [16] 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 $\langle C \rangle = \langle C_{h00} \rangle (1 - qH^2)$, $\langle C_{h00} \rangle$ son los factores de contrastes en la dirección $h00$ y $H^2 = (h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2$. $\langle C_{h00} \rangle$ y q se pueden parametrizar c_{12}/c_{44} y el factor de anisotropía de Zener ($A=2c_{44}/(c_{11}-c_{12})$). Ungár et al. [17] propusieron un método práctico para determinar los factores de contraste de dislocaciones promedio. Si la ecuación 4 se escribe en su forma cuadrática, despreciando el tercer término

y arreglando términos, se tiene la expresión 9. 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 9 en forma lineal versus H^2 , el parámetro q puede ser determinado experimentalmente.

$$\frac{\left[\Delta K - \Omega U(g)^2 - \Gamma \right]}{K^2} \cong \xi \langle C_{h00} \rangle 1 - qH^2 \quad (9)$$

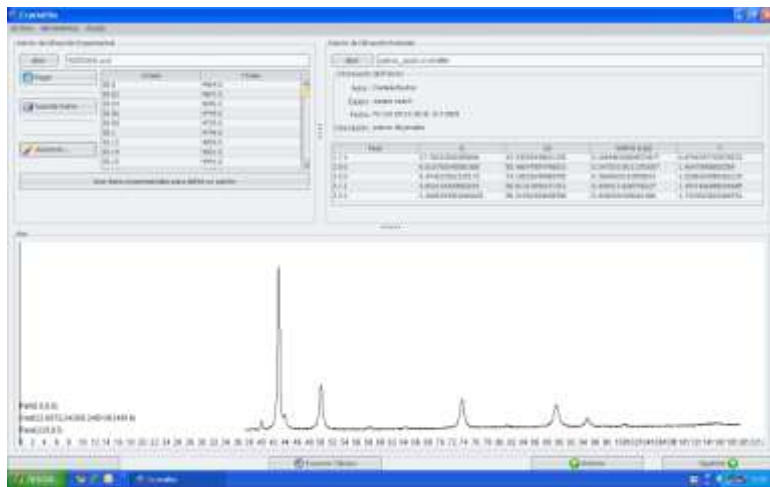
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se señaló anteriormente el software Crystallite se descarga desde el sitio web, www.crystallite.cl. La figura 1(a) muestra la página de inicio del software. A la izquierda hay varios links que entregan información adicional. Para usar el software el usuario se debe registrar y luego ingresar *nombre de usuario* y *contraseña* en la zona de acceso. Una vez que el usuario ha ingresado, puede usar el software (no es necesario instalar en el computador). Para utilizar el software los pasos que se deben seguir son:

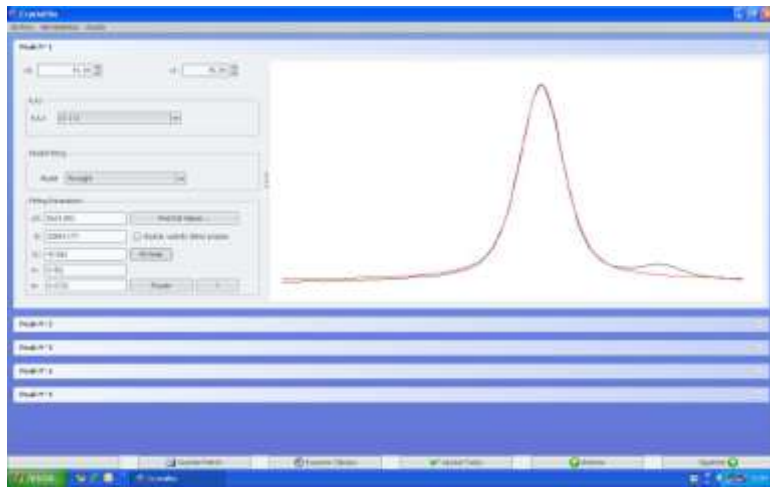
- A) Para comenzar el usuario debe ingresar el difractograma que usará como patrón estándar para corregir el error instrumental y el difractograma experimental que se analizará. La figura 2(a) muestra una pantalla del software donde se han ingresado los datos señalados
- B) Con el botón *siguiente* se avanza a la sección de ajuste de perfiles de difracción. El usuario debe elegir una de las siguientes funciones para ajustar los perfiles, Lorentz, Gauss y PsVoight. El usuario puede ajustar todos los perfiles con el botón *Ajustar Todos* o bien, uno por uno usando el botón *Fit Peak* en cada perfil. La figura 2(b) muestra un ejemplo para el peak (111) de la muestra.
- C) Con el botón *siguiente* se despliega una ventana, figura 2(c) que solicita la siguiente información: longitud de onda de radiación de rayos x utilizada para obtener el difractograma, módulo de elasticidad, modulo de corte y las constantes elásticas c_{11} , c_{12} y c_{44} (por defecto el software trae los datos de Cu, Al y Ni). Los últimos parámetros se deben ingresar en la sección *parámetros del material*. Finalmente abajo en la ventana el usuario debe seleccionar las metodologías que usará, las cuales son; Williamson-Hall tradicional, Warren-Averbach tradicional, Williamson-Hall modificado y Warren-Averbach modificado. A la derecha de cada método hay un botón denominado *Configuración* que se debe usar para dar información extra requerida por cada metodología. El software tiene asignado valores por defecto para cada una de ellas.
- D) Los resultados se muestran con el botón *siguiente*, figura 2 (d). Toda la información que entrega el software se muestra en la figura 3.
- E) Finalmente los datos y gráficos se pueden exportar a una planilla Excel utilizando el botón *Exportar Cálculos*.
- F) La figura 3 muestra un esquema general de los pasos que se debe seguir para obtener resultados



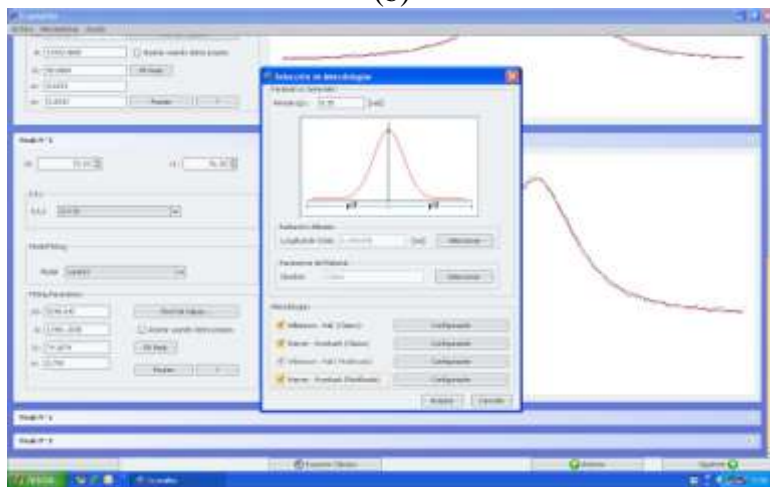
Figura 1. Página de inicio del software crystallite (www.crystallite.cl)



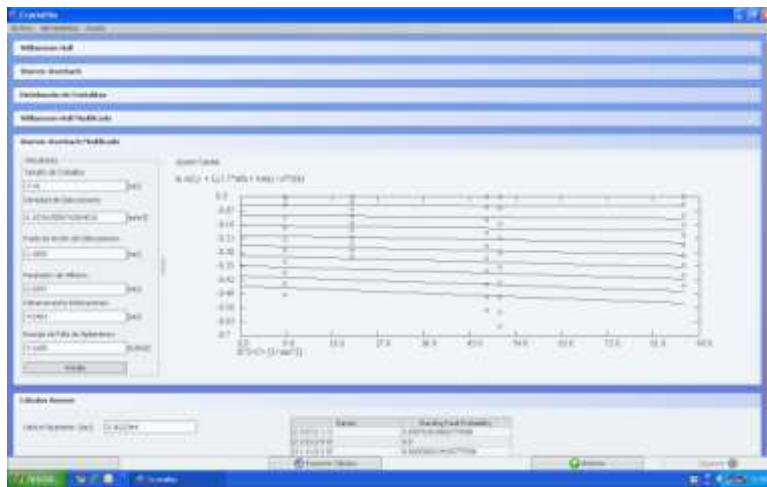
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2. Ventanas que muestran los pasos más importantes del software Crystallite.

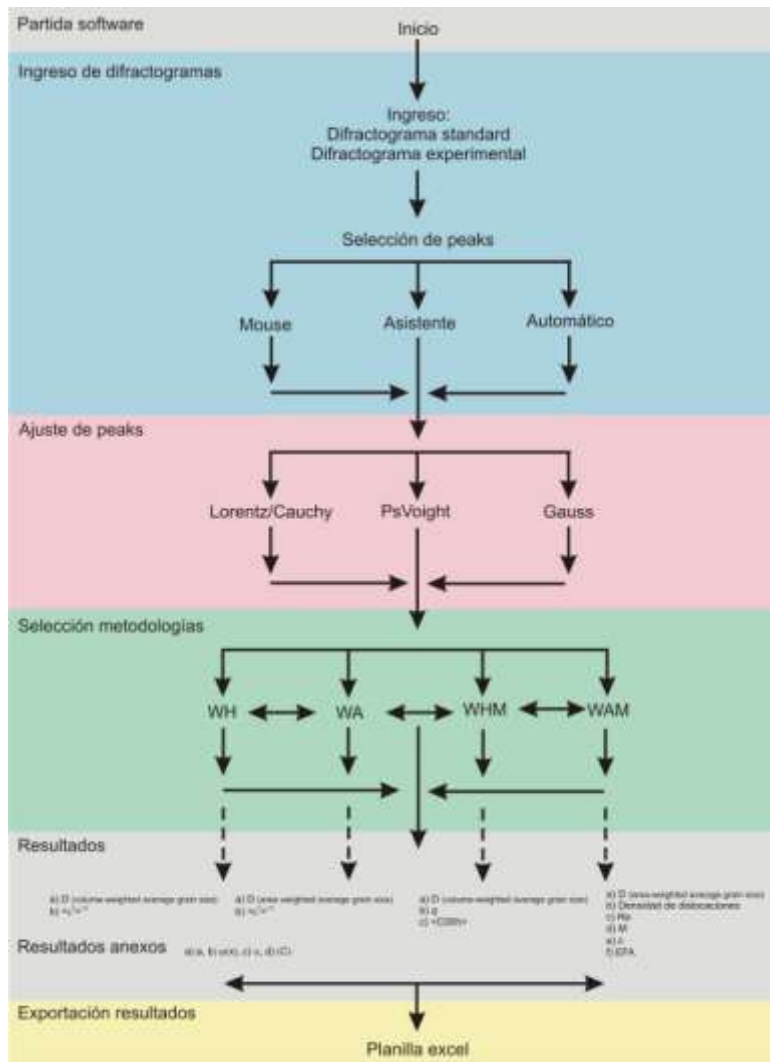


Figura 3. Diagrama de secuencia de pasos del software Crystallite.

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 isotropa. En el caso que los materiales posean deformación anisótropa el análisis debe ser realizado por medio de las metodologías WAM y WHM, las cuales deben ser usadas en forma complementaria. Finalmente el software Crystallite ahorra considerable tiempo de trabajo, pues utiliza una interface grafica de fácil uso.

REFERENCIAS

1. T. Ungár, "Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening", *Scripta Mater.*, 51 (2004) 777-781.
2. B. E. Warren y B. L. Averbach, "The effect of cold-work distortion on X-ray patterns", *J. App. Phys.* 21 (1950) 595-599.
3. G. K. Williamson y W.H. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", *Acta Metal.* 1 (1953) 22-31.
4. T. Ungár, A. Borbély, "The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: a new approach to line profile analysis", *App. Phys. Lett.* 69 (1996) 3173-3175.
5. C. Suryanarayana, M. Grant Norton. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Springer-Verlag New York Inc., USA, 1998, p. 86.
6. B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, Inc., USA, 1990, pp. 251-312.
7. R. Snyder, J. Fiala, *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*, IUCr. Oxford Science Publications, USA, (1999), pp. 70, 71, 83, 84, 171.
8. M. Wilkens, "The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles", *Phys. Status Solidi A* 2 (1970) 359-370.
9. T. Ungár, "Dislocation densities, arrangements and character from X-ray diffraction experiments", *Mater. Sci. Eng. A* 309 (2001) 14-22.
10. R. P. Reed, R. E. Schramm, "Relationship between stacking-fault energy and x-ray measurements of stacking-fault probability and microstrain", *J. App. Phys.* 45 (1974) 4705-4711.
11. S.N. Dey, P. Chatterjee, S.P. Sen Gupta, "Study of deformation stacking faults and dislocation microstructures in Cu-1Sn-Zn alloys", *Acta Mater.* 53 (2005) 4635-4642.
12. C. E. Krill y R. Birringer, "Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis", *Philos. Mag. A* 77 (1998) 621-640.
13. T. Ungár, J. Gubicza, P. Hanák, I. Alexandrov, "Densities and character of dislocations and size-distribution of subgrains in deformed metals by X-ray diffraction profile analysis", *Mater. Sci. Eng. A* 319/321 (2001) 274-278.
14. J. Gubicza, M. Kassem, G. Ribárik, T. Ungár, "The microstructure of mechanically alloyed Al-Mg determined by X-ray diffraction peak profile analysis", *Mater. Sci. Eng. A* 372 (2004) 115-122.
15. R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov, "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation", *Prog. Mater. Sci.* 45 (2000) 103-189.
16. T. Ungár, G. Tichy, "The Effect of Dislocation Contrast on X-Ray Line Profiles in Untextured Polycrystals", *Phys. Stat. Sol. A* 171 (1999) 424-434.
17. T. Ungár, I. Dragomir, A. Révész y A. Borbély, "The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice", *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 992-1002.