UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA Y DE MATERIALES

VALPARAISO, CHILE

Comparación de microestructuras de una aleación Ti-44 at.%Pt en condición as-cast y tratada térmicamente fabricada con materias primas de distinta pureza.

Memoria presentada por:

Soledad Andrea Silva Fernández

Como requisito para optar al título de:

Ingeniero Civil Metalúrgico

Profesora guía:

Dra. Karem Tello Araya

2019

Título de la Memoria:

Comparación de microestructuras de una aleación Ti-44 at.% Pt en condición as-cast y tratada térmicamente fabricada con materias primas de distinta pureza.

Autora:

Soledad Andrea Silva Fernández

Proyecto de trabajo de titulación presentado en conformidad a los requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de Ingeniero Civil Metalúrgico

Dra. Karem Tello Araya _____

2019

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Rosa y Nibaldo, que me brindaron apoyo en todo momento, por todo su amor y comprensión, por su ejemplo de fortaleza, esfuerzo y perseverancia. Agradezco cada día por tenerlos a mi lado, entregarme una palabra de consuelo en los momentos difíciles y hacer de mí una persona de bien.

A mi hermano Jorge por brindarme los mejores consejos y nutrirme con su experiencia.

A mis amigas y amigos que conocí durante mi período en la universidad, mención especial a Naty, Feña, Clau y Romi, sin Uds. no hubiese sido lo mismo, gracias por quererme, celebrar conmigo los buenos momentos y el apoyo incondicional. Sin duda han sido una parte fundamental en este proceso.

A mis amigas del colegio, Isabel y Daniela, por ser las eternas, porque a pesar del tiempo seguimos juntándonos, apoyándonos y riéndonos de lo mismo. Que nada cambie y que se vengan millones de aventuras para nosotras.

A Sonia Nuñez, mi compañera de trabajo en GESTAL, gracias por todos los consejos y por todo lo que me enseño, sin duda las lecciones aprendidas las llevaré conmigo para siempre, su disposición y vocación de servicio la hacen una persona admirable y siempre la recordaré.

A mi profesora guía Karem Tello, por todo lo aprendido junto a ella, por su entrega y pasión por la investigación, gracias por su apoyo y motivación.

A todas las personas que conocí en las distintas actividades que realicé por mi paso en la universidad: Taller de Danza Árabe USM, Salsa 4 fun, Programa Tutores Pares, Centro de Estudiantes MET, entre otras. De todos aprendí algo valioso, cada uno de ellos me aportó confianza y también muchas amistades.

A mis profesores, apoyos académicos y compañeros por ayudarme en mi desarrollo profesional y personal.

RESUMEN

Este trabajo se centró en el estudio del diagrama binario Ti-Pt, en particular en la aleación Ti-44 at.%Pt. Este diagrama fue estudiado en el 2004 por Biggs *et al.* [1] entre los rangos de composición de 30 a 60 at.%Pt y el resultado más importante fue el descubrimiento de una nueva fase que posee estequiometría Ti_4Pt_3 y cuyo rango de composición se encuentra entre 41,7-43,4 at.%Pt. En el año 2012, el diagrama de fases Ti-Pt fue re-estudiado por Tello y colaboradores [2, 3] el cual, reveló que en una aleación Ti-44 at.%Pt, tanto en condición as-cast como con tratamiento térmico, existe una fase con estequiometría Ti_5Pt_3 que no concuerda con el diagrama de fases reportado por Biggs *et al.* [1] y se presume podría ser estabilizada por el oxígeno. Además, en una muestra recocida a 800 °C se observó una estructura de tipo laminar que no se logra ubicar dentro del diagrama binario y se sugiere que el oxígeno también es el factor clave de tal transformación, por lo tanto, se busca determinar si el oxígeno disuelto proveniente de materias primas es un factor que influye en las microestructuras obtenidas.

Se fabricaron muestras de Ti-43,4 at.%Pt y Ti-44 at.%Pt a partir de elementos de alta pureza (6N). Tres muestras de composición Ti-44 at.%Pt fueron tratadas térmicamente a temperaturas de 1260 °C, 1050 °C y 800 °C. Las muestras, tanto en condición as-cast como tratadas térmicamente, fueron analizadas utilizando calorimetría (DSC), espectroscopía de dispersión de rayos x (EDS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos x (DRX).

Finalmente, los resultados obtenidos con DSC indican que para la curva de enfriamiento del experimento realizado a 10 K/min existe un pico adicional a ~998 °C y podría ser asociado a la transformación laminar fina que se observó en la aleación tratada térmicamente a 800 °C. La aparición de Ti_4Pt_3 en la aleación tratada a 1050 °C es el resultado de una transformación directa desde β-TiPt más que de una reacción peritectoide como sugirieron Biggs *et al.* [1]. Luego para la aleación tratada térmicamente a 800 °C se observó que la fase Ti_4Pt_3 se transforma en una estructura laminar fina que contiene α-TiPt+Ti_4Pt_3 muy parecida a la obtenida por Tello [2].

La fase Ti_5Pt_3 fue una fase recurrente en todos los casos tratados térmicamente y ningún resultado se ajustó al diagrama Ti-Pt, en consecuencia la hipótesis presentada se refuta. En cuanto a si el oxígeno es el factor de la transformación laminar en la aleación tratada a 800 °C no se pudo comprobar.

ABSTRACT

This work focused on the study of the Ti-Pt phase binary diagram, in particular of the alloy Ti-44 at.%Pt. This diagram was studied in 2004 by Biggs *et al.* [1] in the composition range 30 to 60 at.% Pt and the most important result was the discovery of a new phase with stoichiometry Ti_4Pt_3 that exists in the composition range 41.7-43.4 at%Pt. In 2012, the Ti-Pt phase diagram was re-studied by Tello and colleagues [2, 3] and, revealed that an alloy Ti-44 at.%Pt, in as-cast and heat treated condition, contains a phase of stoichiometry Ti_5Pt_3 that does not appear in the phase diagram reported by Biggs *et al*.[1] and presumably could be stabilized by oxygen. Furthermore, in a sample annealed at 800 °C, was observed a laminar morphology that can not be located within the binary diagram and it is suggested that oxygen is also the key factor in this transformation, therefore, it is sought to determine whether dissolved oxygen from raw materials is a factor that influences the obtained microstructures.

Samples of Ti-43.4 at.% Pt and Ti-44 at.% Pt were made from high purity elements (6N). Three samples of composition Ti-44 at.% Pt were heat treated at temperatures of 1260 °C, 1050 °C and 800 °C. The samples, in as-cast and heat treated condition, were analyzed using calorimetry (DSC), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD).

Finally, the results obtained with DSC showed that an additional peak at ~998 °C is observed in the cooling curve of the experiment performed at 10 K/min and could be associated with thin laminar structure that was observed in the heat treated alloy at 800 °C. The appearance of Ti_4Pt_3 in the alloy treated at 1050 °C responds rather to a direct transformation from β-TiPt that to a peritectoid reaction. Then, for the alloy heat treated at 800 °C was observed that the Ti_4Pt_3 phase transformed into a thin laminar structure containing α-TiPt + Ti_4Pt_3 very similar to that obtained by Tello [2].

The Ti_5Pt_3 phase was a recurrent phase in the different samples, therefore, the results do not agree with the Ti-Pt diagram, consequently the hypothesis presented is not valid. In addition, the effect of oxygen in the laminar transformation taking place at 800 °C was not confirmed.

INDICE DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS 3

RESUMEN 4

ABSTRACT 5

INDICE DE FIGURAS 8

INDICE DE TABLAS 14

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL 15

1.1 Introducción 15

1.2 Definición del problema 17

1.2.1 Hipótesis 17

1.2.2 Objetivos 18

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS 19

2.1 Diagrama de fases Ti-Pt 19

2.2 Efecto de elementos intersticiales en otros sistemas 27

2.3 Aleaciones con memoria de forma 30

2.3.1 Efecto de memoria de forma 32

2.3.2 Efecto de superelasticidad 33

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 34

3.1 Fabricación de aleaciones 34

3.2 Tratamientos térmicos y caracterización metalográfica 34

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN 38

4.1 Análisis Calorimetría (DSC) 38

4.2 Análisis Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Dispersión de Rayos x (EDS) 40

4.2.1 Aleaciones as-cast 40

4.2.2 Aleaciones con tratamiento térmico 42

4.3 Análisis Difracción de rayos X 47
4.3.1 Difractogramas 47
4.3.2 Análisis de difractogramas en software WinXPOW 49
4.3.3 Análisis de difractograma con software Maud 57
4.4 Discusión 59
4.4.1 Aleaciones as-cast 59
4.4.2 Aleaciones con tratamiento térmico 64
CAPITULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 74
REFERENCIAS 76

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico de temperatura de transformación martensítica respecto a porcentaje de adición de elementos aleantes en una aleación ternaria de Ti-50 at.%Ni [8]..... 16

Figura 2: Microestructura Ti-44 at.%Pt tratada térmicamente a 800 °C. Se observa una estructura laminar compuesta por Ti_4Pt_3 y una estructura laminar formada por Ti_4Pt_3+α–TiPt [2]. 17

Figura 3: (a) Diagrama de fases del sistema Ti-Pt propuesto por Nishimura y Hiramatsu [10]. (b) Diagrama de fases Ti-Pt propuesto por Murray [13]. 20

Figura 4: Diagrama de fases del sistema Ti-Pt propuesto por Biggs *et al*. [1]..... 21

Figura 5: (a) Microestructura as-cast de composición 42,7 at.%Pt. Acá se observan remanentes de α-TiPt (zona blanca) rodeado de dendritas de Ti_4Pt_3 (zona gris medio) y una estructura intergranular de tipo eutéctica conformada por Ti_4Pt_3+Ti_3Pt+óxidos (b) Microestructura de composición 42,7 at.%Pt con tratamiento térmico (1 hora a 800 °C y enfriado dentro del horno). Se observa α-TiPt (zona blanca) en el centro de las dendritas Ti_4Pt_3 (zona gris medio) y una estructura intergranular de tipo eutéctica de óxido + Ti_4Pt_3. [1]..... 21

Figura 6: Microestructura de aleación Ti-44 at.%Pt en estado as-cast. En esta imagen se observan dendritas que consisten en un centro de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar β-TiPt+Ti_4Pt_3, y una periferia que en su mayoría consiste en Ti_4Pt_3. Por otra parte, en la región interdendrítica se observan las fases Ti_3Pt y Ti_5Pt_3, esta última fase podría ser estabilizada por la cantidad de impurezas ubicadas en esa región [2]..... 23

Figura 7: DSC obtenido para aleación Ti-44 at.%Pt en el cual se observan dos peaks durante el calentamiento a 1044,6 °C y 1222,0 °C y cuatro peaks durante el enfriamiento a temperaturas de 1152,7 °C, 1014,5 °C, 963,2 °C y 939,2 °C [2]..... 24

Figura 8: DTA curvas de enfriamiento en aleaciones entre un rango de 31-44 at.%Pt. Peak A corresponde a solidificación de Ti_3Pt y/o eutectico, peak B corresponde a reacción peritectoide y peak C corresponde a transformación martensítica [1]..... 24

Figura 9: Microestructura de aleación Ti- 44 at.%Pt tratada térmicamente a 800 °C. Se observa una estructura tipo laminar formado por Ti_4Pt_3 y una estructura fina laminar formada por α-TiPt+Ti_4Pt_3. [2] 26

Figura 10: Micrografía óptica de muestras templadas desde 1000 °C (a) Ti- 50Ni (b) Ti- 52Ni. En ambas aleaciones si observan pequeños precipitados que mediante EDX se determina son $Ti_4Ni_2O_x$. [16]..... 27

Figura 11: Sección transversal de aleación Ni-Pt30-Ti50 oxidada por 10 horas a 700 °C. De la microestructura se puede observar multicapas, cada una representada por un número: 1) óxidos de tipo NiO 2) óxidos de tipo $NiTiO_3$ 3) remanentes de TiO_2 4) partículas ricas en Pt dispersas 5) matriz de TiO_2 6) zona de depleción de TiO_2 7) y 8) regiones metálicas ricas en Pt (Ti) 9) carburos de Ti (Pt). [18]..... 29

Figura 12: Sección transversal de aleación Ni-Ti49 oxidada por 10 horas a 700 °C. De la microestructura también se puede distinguir multicapas: 1) óxidos de tipo TiO_2 2) óxido acicular rico en Fe, presumiblemente asociado al 3% de impurezas de esta aleación 3) partículas Ni, Ti 4) óxidos de TiO_2 pero con una significativa dispersión de partículas ricas en Ni 5) capa metálica en la interfase 6) zona de depleción de región rica en Ni 7) TiNi substrato. [18] 29

Figura 13: Cristales de TiO_2. (a) Ni-49Ti luego de oxidación a 800 °C por 100 horas. En esta microestructura es posible observar una distribución de granos uniforme (b) Ni-30Pt-50Ti luego de oxidación a 900 °C por 10 horas. Acá se puede observar una distribución bimodal, con granos finos de un orden de magnitud más pequeños respecto a los observados en la otra aleación [19] 30

Figura 14: (a) Esquema de la transformación martensítica con sus respectivas temperaturas de transformación [2] (b) Esquema de las estructuras cristalinas en la transformación martensítica sin carga aplicada [7]..... 31

Figura 15: (a) Esquema de aplicación de carga y proceso de reorientación de variantes en la martensita en SME [7]. (b) Esquema de remoción de carga y calentamiento de material para SME [7] 32

Figura 16: Esquema de efecto superelástico en una SMA con sus respectivas temperaturas y esfuerzos. [7] 33

Figura 17: Esquematización de tratamientos térmicos realizados. (a) TT 1: 1260 °C por 2 horas (b) TT 2: 1050 °C por 2 horas y (c) TT 3: 800 °C por 2 horas..... 35

Figura 18: Experimentos de calorimetría para aleación Ti-44Pt. a) velocidad 10 K/min, encerrado en un círculo rojo se puede observar el pico adicional que no se destaca en el experimento realizado a mayor velocidad b) velocidad 20 K/min 39

Figura 19: Experimento de calorimetría de aleación Ti-43.4Pt a velocidad de 10 K/min, encerrado en un círculo se destaca el pico adicional mencionado en el texto. 39

Figura 20: Microestructura de aleación Ti-43,4Pt en condición as-cast con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. Acá se observan dendritas de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar α-TiPt + Ti_4Pt_3, y una periferia que consiste en Ti_4Pt_3. 40

Figura 21: Microestructura de aleación Ti-44Pt en condición as-cast con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observan dendritas que consisten en un centro de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar α-TiPt+Ti_4Pt_3, y una periferia que en su mayoría consiste en Ti_4Pt_3. La región interdendrítica no fue posible medirla mediante análisis EDS por lo que no se posee certeza de su composición. 41

Figura 22: Scan de línea en aleación Ti-44Pt en estado as cast. La composición química de Pt se mantiene regular (línea celeste), sin embargo, no se pudo determinar mediante análisis EDS que fases estaban presentes en la zona interdendrítica (zona negra). Los resultados de este scan de línea concuerdan con los resultados obtenidos ya normalizados. 42

Figura 23: Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observa una región que consiste en un centro de fase α-TiPt (que en el enfriamiento transforma desde β-TiPt) y una región que consiste en Ti_5Pt_3..... 43

Figura 24: Microestructura de aleación Ti- 44Pt tratada térmicamente a 1050 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observa una estructura en forma de listones que consiste en fase α-TiPt; entre estos listones de α-TiPt se encuentra otra fase de menor contenido de Pt y una región que consiste en Ti_5Pt_3. 44

Figura 25: Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observa a magnificación de 10000x la estructura en forma de listones de fase α-TiPt y entre ellos, otra fase de menor contenido de Pt que se presume es Ti_4Pt_3 y una región que consiste en Ti_5Pt_3. 44

Figura 26: Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta microestructura se observan la fase α-TiPt en forma de listones en combinación con una estructura laminar conformada por α-TiPt+Ti_4Pt_3. En la zona del interdendrítico se identifican dos fases Ti_3Pt y Ti_5Pt_3. 46

Figura 27: Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observa a magnificación de 8000x la estructura en forma de listones de fase α-TiPt y entre ellos, una estructura laminar formada por α-TiPt+Ti_4Pt_3 46

Figura 28: Comparación de difractograma de muestra Ti-44Pt tratada termicamente a 1260 °C analizada en polvo (curva azul) y en bulk (curva morada)..... 48

Figura 29: Difractogramas de aleación Ti-44Pt tratadas térmicamente a 1050 °C y 800 °C. 48

Figura 30: Comparación de aumento y disminución de reflejos entre difractograma de muestra tratada térmicamente a 1260 °C (bulk) con difractograma de muestra tratada térmicamente a 800 °C. Las flechas rojas indican la aparición de un reflejo que se traduce en la aparición de una fase; mientras que las flechas azules indican la desaparición de un reflejo, que análogamente significa la desaparición de una fase. 49

Figura 31: (a) Diagrama de fases Ti-Pt propuesto por Biggs et al. [1], en el rango de composición de 20 a 55 at.%Pt. El punto rojo indica la región de tratamiento térmico y (b) esquema de secuencia teórica de transformación aleación Ti-44Pt enfriada desde 1260 °C. 50

Figura 32: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase α-TiPt. Las flechas negras indican aquellos reflejos experimentales que coinciden con los reflejos de la fase α-TiPt. 51

Figura 33: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase Ti_3Pt. Como se puede observar, no existe ninguna coincidencia entre los reflejos de la fase con los refeljos del análisis. 51

Figura 34: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase Ti_5Pt_3. Las flechas negras indican aquellos reflejos experimentales que coinciden con los reflejos de la fase Ti_5Pt_3. 52

Figura 35: (a) Diagrama de fases Ti-Pt propuesto por Biggs *et al.* [1], en el rango de composición de 20 a 55 at.%Pt [1]. El punto rojo indica región de tratamiento térmico y (b) esquema de secuencia teórica de transformación aleación Ti-44Pt enfriada desde 1050 °C. 53

Figura 36: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase α-TiPt. Las flechas negras indican aquellos reflejos experimentales que coinciden con los reflejos de la fase α-TiPt. 54

Figura 37: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase Ti_5Pt_3 Las flechas negras indican aquellos reflejos experimentales que coinciden con los reflejos de la fase Ti_5Pt_3. 54

Figura 38: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase Ti_3Pt. La flecha negra indica el reflejo experimental que coincide que coincide con un reflejo la fase Ti_3Pt. 55

Figura 39: Difractograma experimenatl de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase α-TiPt. Las flechas negras indican aquellos reflejos experimentales que coinciden con los reflejos de la fase α-TiPt. 56

Figura 40: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase Ti_5Pt_3 Las flechas negras indican aquellos reflejos experimentales que coinciden con los reflejos de la fase Ti_5Pt_3. 56

Figura 41: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos de la fase Ti_3Pt. La flecha negra indica el reflejo experimental que coincide con los reflejos de la fase Ti_3Pt. 57

Figura 42: Difractograma de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C ajustado en Maud con las fases α-TiPt y Ti_5Pt_3. 58

Figura 43: (a) Microestructura de aleación Ti-44Pt en condición as-cast con materias primas de pureza 99,995 wt.%. En esta imagen se observan dendritas que consisten en un centro de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar β-TiPt + Ti_4Pt_3, y una periferia que en su mayoría consiste en Ti_4Pt_3. En la región interdendrítica se observan las fases Ti_3Pt y Ti_5Pt_3, esta última fase podría ser estabilizada por la cantidad de impurezas ubicadas en esa región [2]. (b) Microestructura de aleación Ti-44Pt en condición as-cast con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observan dendritas que consisten en un centro de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar β-TiPt + Ti_4Pt_3, y una periferia que en su mayoría consiste en Ti_4Pt_3. 60

Figura 44: Esquema de curvas de energía libre de la reacción peritectoide. La reacción peritectoide de acuerdo al diagrama Ti-Pt se desarrolla con Ti_3Pt de composición aproximada de 30 at.%Pt más β-TiPt de composición aproximada de 46 at.%Pt para formar Ti_4Pt_3 de composición aproximada de 42 at.%Pt. 61

Figura 45: Microestructura de aleación Ti-43,4Pt en condición as-cast con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observan dendritas que consisten en un centro de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar β-TiPt + Ti_4Pt_3, y una periferia que en su mayoría consiste en Ti_4Pt_3. El eutéctico corresponde a Ti_3Pt y zonas de α-TiPt y Ti_4Pt_3 [22] 62

Figura 46: Microestructura de aleación Ti-43,4Pt tratada térmicamente a 1000 °C por 168 horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen sólo es posible detectar la fase Ti_4Pt_3 [22] 63

Figura 47: (a) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,995 wt.%. En esta imagen se observan dos fases, por una parte encontramos dendritas de α-TiPt (que transforma desde β-TiPt) y una región de Ti_5Pt_3, ambas confirmadas con TEM. (b) Microestuctura de aleación Ti-44Pt tratada termicamente a 1260 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observa una región que consiste en fase α- TiPt (que en el enfriamiento transforma desde β-TiPt) y una región que consiste en Ti_5Pt_3. 66

Figura 48: (a) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,995 wt.%. En esta imagen se observa la presencia de cuatro fases; por una parte encontramos una estructura laminar de α–TiPt+ Ti_4Pt_3 (que transforma en el temple desde β-TiPt) y una región interdendrítica que consiste en Ti_5Pt_3 y Ti_4Pt_3, ambas confirmadas por TEM y esta última fase con un contenido de Ti ligeramente mayor respecto de la fase Ti_4Pt_3 que lo rodea [2] (b) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observa una estructura en forma de listones que consiste en fase α-TiPt (que en el enfriamiento transforma desde β-TiPt); entre estos listones de α-TiPt se encuentra otra fase de menor contenido de Pt y una región de contraste oscuro que consiste en Ti_5Pt_3. 67

Figura 49: (a) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,995 wt.%. En esta imagen la microestructura revela que las dendritas primarias de β-TiPt transforman a una estructura de tipo laminar que consiste en Ti_4Pt_3 y una región de alto Z que deja ver una estructura laminar fina; un análisis en TEM confirma que esta zona comprende α-TiPt y Ti_4Pt_3. [2] (b) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta microestructura se observa una región de fase α-TiPt que se presenta en forma de listones; entre estos listones de α-TiPt se encuentra una combinación de fases que comprende α-TiPt y otra fase de menor contenido de Pt. También se revela la presencia de Ti_5Pt_3 + Ti_3Pt. 68

Figura 50: (a) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C por dos horas. En esta imagen se observa una región de fase α-TiPt (que en el enfriamiento transforma desde β-TiPt) y una región que consiste en Ti_5Pt_3 (b) Diagrama de fases Ti-Pt en el rango de composición de 30-50 at.% Pt según trabajo de Yañez [22] 70

Figura 51: (a) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,999 wt.%. En esta imagen se observa una estructura en forma de listones que consiste en fase α-TiPt (que en el enfriamiento transforma desde β-TiPt); entre estos listones de α-TiPt se encuentra otra fase de menor contenido de Pt, que se sugiere es Ti_4Pt_3 (remarcado en el cuadro azul) y una región interdendrítica que consiste en Ti_5Pt_3. (b) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,999 wt.%. En esta microestructura se observa una región que consiste en un centro de fase α-TiPt que se presenta en forma de listones; entre estos listones de α-TiPt se encuentra una combinación de fases que comprende α-TiPt+Ti_4Pt_3 (remarcado en el cuadro rojo). También se revela la presencia de Ti_5Pt_3. (c) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,999 wt.% con magnificación de 5000x. En esta imagen es posible distinguir la estructura laminar fina compuesta por α-TiPt+Ti_4Pt_3..... 73

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Resumen de resultados de Nishimura y Hiramatsu [10] 19

Tabla 2: Contenido de Pt en las fases observadas para una aleación Ti-44 at.%Pt en estado as-cast determinadas por EDS [2] 22

Tabla 3: Contenido de Pt en las fases observadas para una aleación Ti-44 at.%Pt tratada térmicamente determinadas por EDS [2] 22

Tabla 4: Microestructura y descripción de muestras 44 at.% Pt tratadas térmicamente a 1260 °C, 1050 °C y 800 °C [2] 25

Tabla 5: Descripción de tratamientos térmicos realizados a las muestras Ti-44 at.%Pt en este trabajo y en el estudio de Tello [2] 36

Tabla 6: Resumen comparativo de picos de temperatura durante el calentamiento en experimento de calorimetría aleación Ti-44Pt 38

Tabla 7: Resumen comparativo de picos de temperatura durante el enfriamiento en experimento de calorimetría aleación Ti-44Pt 39

Tabla 8: Resultados de EDS para aleación de composición Ti-43,4Pt y Ti-44Pt 41

Tabla 9: Resultados de EDS para la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C 42

Tabla 10: Resultados de EDS para la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C 43

Tabla 11: Resultados de EDS para la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C 45

Tabla 12: Contenido de Pt en las fases observadas de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C, 1050 °C y 800 °C. 45

Tabla 13: Parámetros de red de las fases α-TiPt y Ti_5Pt_3 obtenidas con el refinamiento Rietveld para difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C 58

Tabla 14: Contenido de Pt en las fases observadas de la aleación Ti-43,4Pt as-cast [22] 62

Tabla 15: Resumen comparativo de resultados EDS de investigación de Tello [2] y este estudio con Diagrama de equilibrio propuesto por Biggs [1] para aleación as-cast Ti-44Pt 63

Tabla 16: Resumen comparativo de resultados EDS de investigación de Tello [8] y este estudio de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C 64

Tabla 17: Resumen comparativo de resultados EDS de investigación de Tello [2] y este estudio de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C 65

Tabla 18: Resumen comparativo de resultados EDS de investigación de Tello [2] y este estudio de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C 69

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Introducción

Las aleaciones con memoria de forma (SMAs) durante el último tiempo han logrado captar la atención de los investigadores que ven en ellas un tipo de material con variadas aplicaciones, cuyos campos se extienden al área automotriz, aeroespacial, energético, biomédico, entre otros. Estas aleaciones tienen asociados dos efectos que hacen deseable su estudio pues entregan un valor agregado a cualquier pieza que sea fabricada con ellas. Por una parte el efecto de memoria de forma (*shape memory effect* SME) permite a un material deformado retomar su forma original luego de ser calentado, y por otra, se tiene el efecto de superelasticidad (*superelasticity effect* SE) que permite la recuperación de la forma original de un material deformado que está sometido a carga mecánica [4]. Ambos efectos están asociados a la transformación martensítica reversible [5] que puede experimentar la aleación en rangos de composición y temperaturas específicos, por lo tanto, son estas condiciones las que determinan el potencial de una aleación para ser denominada como aleación con memoria de forma.

El primer estudio asociado a este tipo de aleaciones se remonta al año 1951 cuando los investigadores Chang y Read analizaron una aleación de Au-Cu [4], desde esa época han sido numerosos los análisis que se han realizado a este tipo de aleaciones cuyo representante más común son aquellas en base a Ti y Ni en composiciones equiatómicas, conocidas como Nitinol. Estas aleaciones han sido desarrolladas para su comercialización, sin embargo, poseen restricción de uso a temperaturas menores a 100 °C y como tal no se ha explotado el total de su capacidad. Bajo esta premisa variados estudios han demostrado que es posible aumentar esta temperatura con la adición de varios elementos aleantes tales como Pd, Pt, Hf y Zr [6, 7] siendo el Pt aquel que genera un mayor efecto en el aumento de ésta temperatura [8], tal como se puede observar en la Figura 1. Investigaciones recientes han dirigido sus esfuerzos en crear aleaciones con memoria de forma a altas temperaturas (HTSMAs) basadas en un ternario de Ti-Ni-Pt que sea capaz de mantener una relación Ti/(Ni+Pt) ~ 1 [9].

Para el desarrollo de este tipo de aleaciones es importante conocer a cabalidad los diagramas binarios asociados. En particular, éste trabajo se enfocará en el estudio del diagrama binario Ti-Pt, el cual fue estudiado en el 2004 por Biggs *et al.* [1] entre los rangos de composición de 30 a 60 at.%Pt. De esta investigación lo más relevante es el descubrimiento de una nueva fase que

se encontró en muestras que estaban en un rango de 30-43 at.%Pt, la cual posee estequiometria Ti_4Pt_3 y cuyo rango de composición se encuentra entre 41,7-43,4 at.%Pt. Adicionalmente, los autores propusieron que esta nueva fase se forma mediante una reacción peritectoide entre Ti_3Pt+β-TiPt.

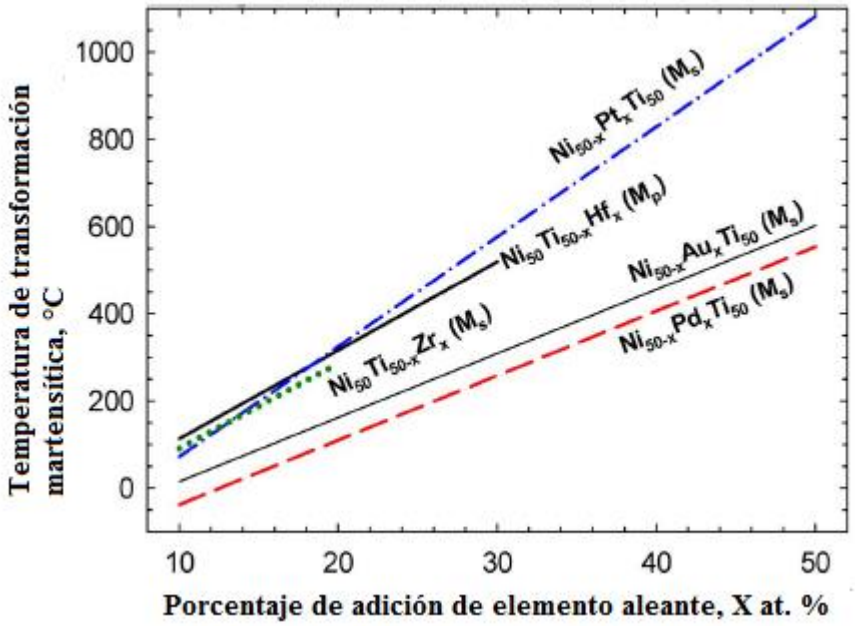


Figura 1: Gráfico de temperatura de transformación martensítica respecto a porcentaje de adición de elementos aleantes en una aleación ternaria de Ti-50 at.%Ni [8]

En el año 2012, el diagrama de fases Ti-Pt fue re-estudiado por Tello y colaboradores [2, 3]. Estos nuevos estudios revelaron que en una aleación Ti-44 at.%Pt, tanto en condición as-cast como con posterior tratamiento térmico, existe una fase que no concuerda con el diagrama de fases reportado por Biggs *et al.* [1]; ésta fase de estequiometría Ti_5Pt_3, se presume que podría ser estabilizada por el oxígeno. La nueva fase observada fue analizada utilizando microscopía de transmisión de electrones (TEM, por su sigla en inglés) y se determinó que posee grupo espacial $P6_3/mcm$ (Mn_5Si_3) y parámetros de red a~0,8 y c~0,5 nm. Se midió la composición química de la fase Ti_5Pt_3 con microsonda (WDS) y el resultado arrojó una composición de aproximadamente 5 at.% de oxígeno mientras que las otras fases en rango de composición de 30-50 at.%Pt poseen contenidos de oxígeno menores, aproximadamente a 1 at.%. Además, en una muestra recocida a 800 °C se observó una estructura de tipo laminar (ver Figura 2) que no se logra ubicar dentro del diagrama binario y se sugiere que el oxígeno también es el factor clave de tal transformación.

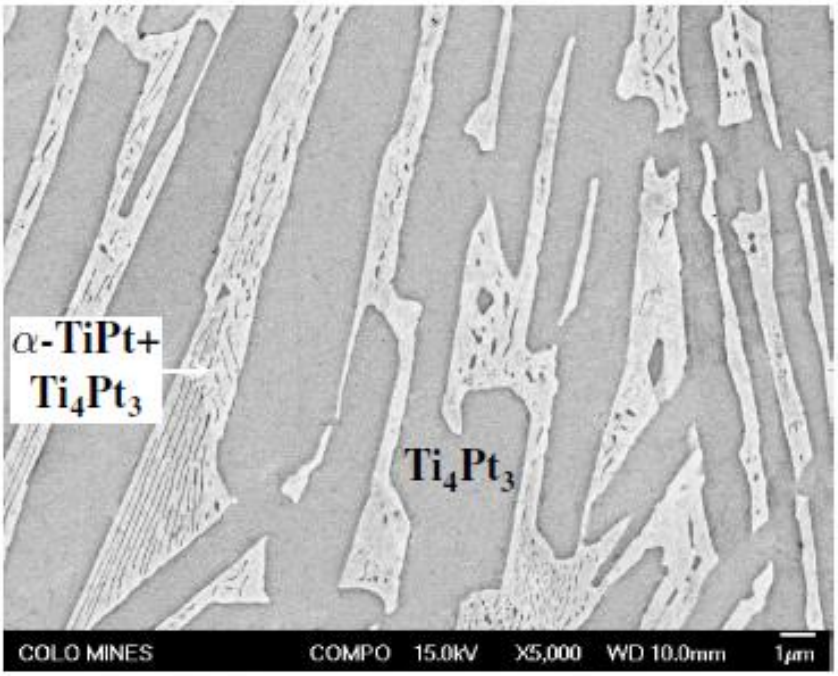


Figura 2: Microestructura Ti-44 at.%Pt tratada térmicamente a 800 °C. Se observa una estructura laminar compuesta por Ti_4Pt_3 y una estructura laminar formada por Ti_4Pt_3+α–TiPt [2].

Se analizarán muestras de esta aleación fabricadas con materias primas de alta pureza (6N) tanto en condición as-cast como recocidas a temperaturas de 1260 °C, 1050 °C y 800 °C, usando microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de rayos x (EDS), calorimetría (DSC) y difracción de rayos x (DRX). Las microestructuras analizadas serán comparadas con las microestructuras obtenidas de una aleación fabricada con materias primas de menor pureza producida en estudios anteriores [2, 3]. Lo anterior permitirá determinar si el oxígeno disuelto afecta las microestructuras de esta aleación a distintas temperaturas.

1.2 Definición del problema

1.2.1 Hipótesis

El diagrama de fases Ti-Pt dada su importancia para el desarrollo de las aleaciones con memoria de forma se alza como un nuevo foco de estudio. Es por esto que el entendimiento del diagrama binario permitirá el reconocimiento de microestructuras que darán lugar a propiedades mecánicas deseables para el uso de estas aleaciones como aleaciones con memoria de forma a altas temperaturas (*Hight Temperature Shape Memory Alloys* HTSMAs, por su sigla en inglés).

En investigaciones anteriores [2, 3] se reportó que las microestructuras de una aleación de Ti-44 at.%Pt, tanto en estado as-cast como tratada térmicamente, no concuerdan con el diagrama de fases reportado por Biggs *et al*. [1]. Los investigadores [Tello, Tello *et al.*] revelaron la existencia de una fase que podría ser estabilizada por oxígeno, por lo tanto, se sugiere que existe algún tipo de contaminación intersticial proveniente de las materias primas. Expuesto lo anterior se busca determinar si el oxígeno disuelto proveniente de materias primas es un factor que influye en las microestructuras obtenidas para una aleación Ti-44 at.%Pt tanto en condición as-cast como con tratamiento térmico.

1.2.2 **Objetivos**

Objetivo general

Comparar las microestructuras obtenidas en una aleación Ti-44 at.%Pt fabricada con materias primas de distinta pureza tanto en condición as-cast y como con tratamiento térmico.

Objetivos específicos

1- Relacionar experimentos de calorimetría con las posibles transformaciones de fase que ocurren o pudiesen ocurrir en el rango de composición de interés.
2- Caracterizar metalográficamente muestras de ésta aleación tanto en condición as-cast como con tratamiento térmico fabricada con materias primas de alta pureza.
3- Analizar las microestructuras obtenidas con microscopía electrónica de barrido (SEM) con difractogramas de rayos x obtenidos a partir de esta aleación tratada térmicamente.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 Diagrama de fases Ti-Pt

Los primeros en llevar a cabo un estudio acabado del diagrama fueron los investigadores Nishimura y Hiramatsu en 1957, quienes reportaron la presencia de nuevas fases intermétalicas (Ti_3Pt, TiPt y $TiPt_3$) y también algunas reacciones eutécticas, eutectoides y peritécticas que se detallan en la Tabla 1 [10]. Estos resultados se obtuvieron mediante análisis de difracción de rayos x (DRX), caracterización metalográfica y análisis de calorimetría (DSC). En la Figura 3(a) se puede observar el diagrama propuesto por estos investigadores.

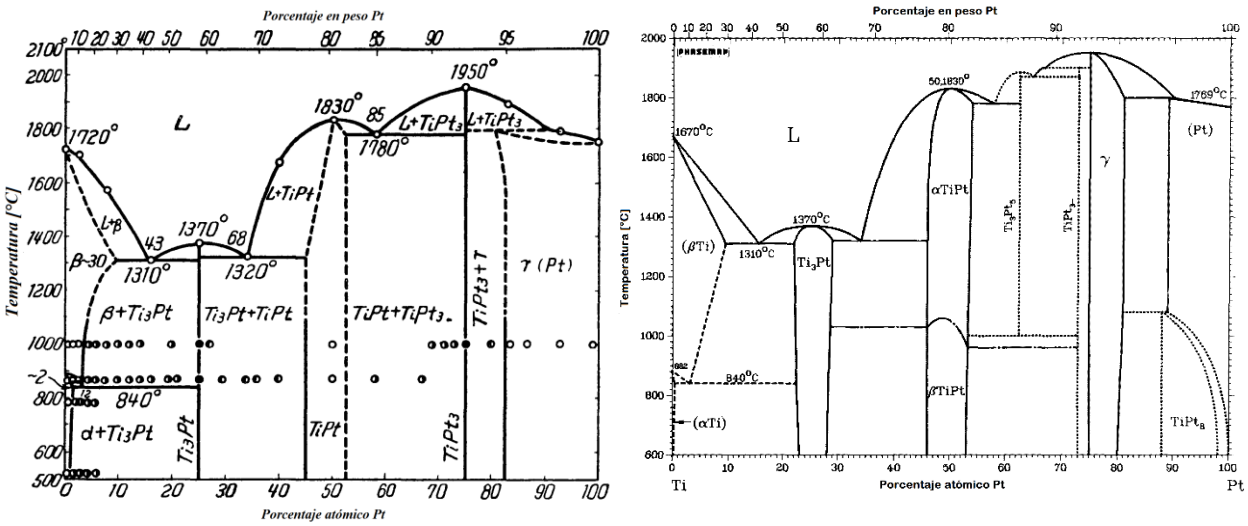
Tabla 1: Resumen de resultados de Nishimura y Hiramatsu [10]

Tipo de reacción	Reacción	T °C (app.)	at.% Pt (app.)
Eutéctica	L→ β-Ti+Ti_3Pt	1310	15
Eutéctica	L→ β-TiPt+Ti_3Pt	1320	34
Eutéctica	L→ β-TiPt+$TiPt_3$	1780	58
Eutectoide	β-Ti → α-Ti+Ti_3Pt	840	3
Peritéctica	L+Ti_3Pt → γ (Pt)	1800	81

Luego en 1982 J. L. Murray utilizó los datos ya existentes hasta ese momento [6, 10, 11, 12] y mediante cálculos termodinámicos reevaluó el diagrama de fases reportado por Nishimura y Hiramatsu; dando como resultado el diagrama de fases observado en la Figura 3(b) [13]. En su estudio Murray, hace referencia a la fase Ti_3Pt como una fase de equilibrio binario y no un compuesto ternario estabilizado por oxígeno como lo habían propuestos otros autores; y, tal como lo había estudiado Junod *et al.* [11] se revalida el rango de la fase entre 22±2 a 29±2 at.%Pt. Adicionalmente, también indica que la formación de esta fase se da mediante una transformación congruente, tal y como lo habían analizado anteriormente Nishimura y Hiramatsu [10] mediante evidencia metalográfica y de calorimetría.

Por otra parte, Murray integró al diagrama propuesto las estructuras cristalinas de los compuestos equiatómicos β-TiPt y α-TiPt determinadas por Donkersloot y Van Vucht [6] quienes analizaron la transformación B2→B19 mediante DRX. Este elemento no había sido evaluado en estudios anteriores ya que sólo se había podido reconocer la forma de baja temperatura α-TiPt. Este suceso se ubica dentro de uno de los más relevantes puesto que ambas estructuras se relacionan

de manera directa con la transformación martensítica reversible y, como se ha señalado antes, gracias a ésta es posible el desarrollo de las aleaciones con memoria de forma (SMAs).



(a) (b)

Figura 3: (a) Diagrama de fases del sistema Ti-Pt propuesto por Nishimura y Hiramatsu [10]. (b) Diagrama de fases Ti-Pt propuesto por Murray [13].

Por último, una de las más recientes actualizaciones del diagrama de fases del sistema Ti-Pt fue entregada por Biggs *et al*. [1]. En éste estudio el resultado más relevante es el descubrimiento de una nueva fase reportada como Ti_4Pt_3, que se sustenta considerando los resultados obtenidos con los análisis de difracción de rayos x, calorimetría, caracterización metalográfica con microscopia electrónica de barrido y análisis químico. El diagrama se presenta en la Figura 4. Los investigadores concluyeron que dicha fase es producto de una reacción peritectoide entre las fases β-TiPt y Ti_3Pt a una temperatura aproximada de 1205 °C. Según sus observaciones la microestructura de aleaciones en condición as-cast en el rango de composición 42,7 a 43,1 at.%Pt presentan dendritas de Ti_4Pt_3 rodeadas por un eutéctico de Ti_4Pt_3+Ti_3Pt con un núcleo central de α-TiPt en forma de listones irregulares (ver Figura 5(a)), a raíz de esto se sugiere que durante el proceso de preparación habría contaminación con oxígeno que se relaciona de manera directa con este cambio en la morfología. Por otra parte, al ser tratada térmicamente a 800 °C (Figura 5(b)) los autores observaron que aumenta tanto la fracción volumétrica de la fase Ti_4Pt_3 como la fracción volumétrica de α-TiPt a medida que el contenido de Pt aumenta.

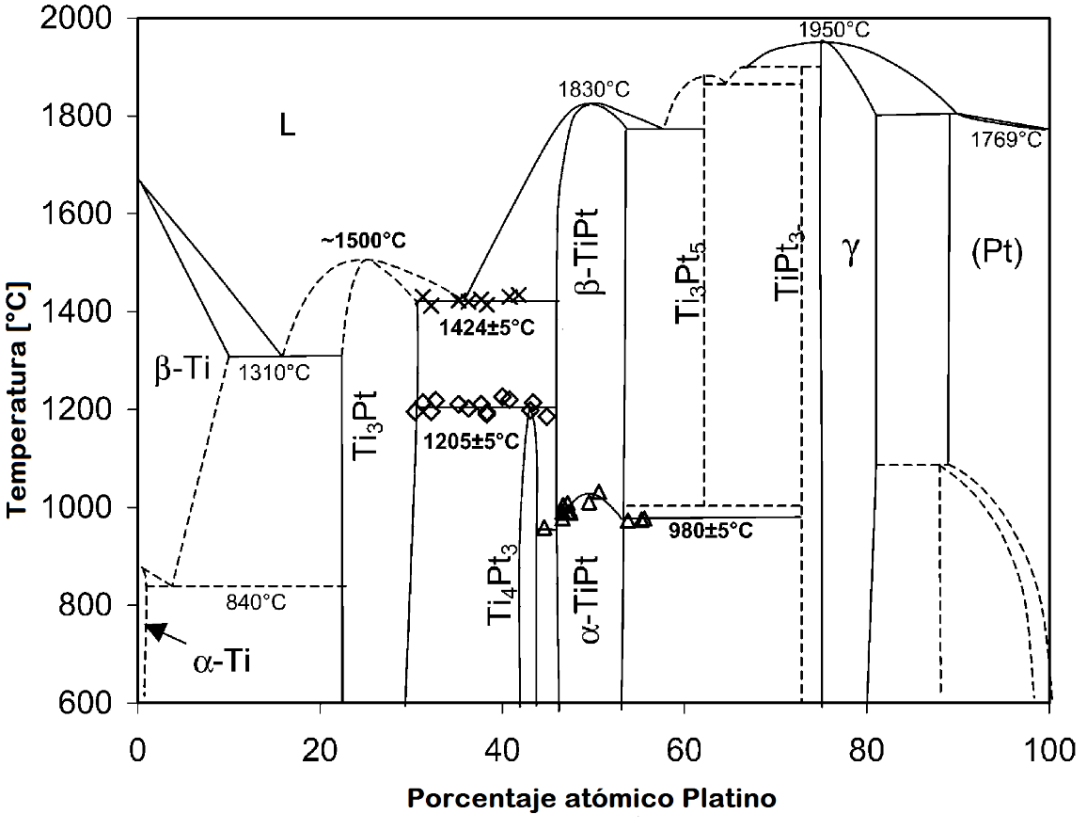
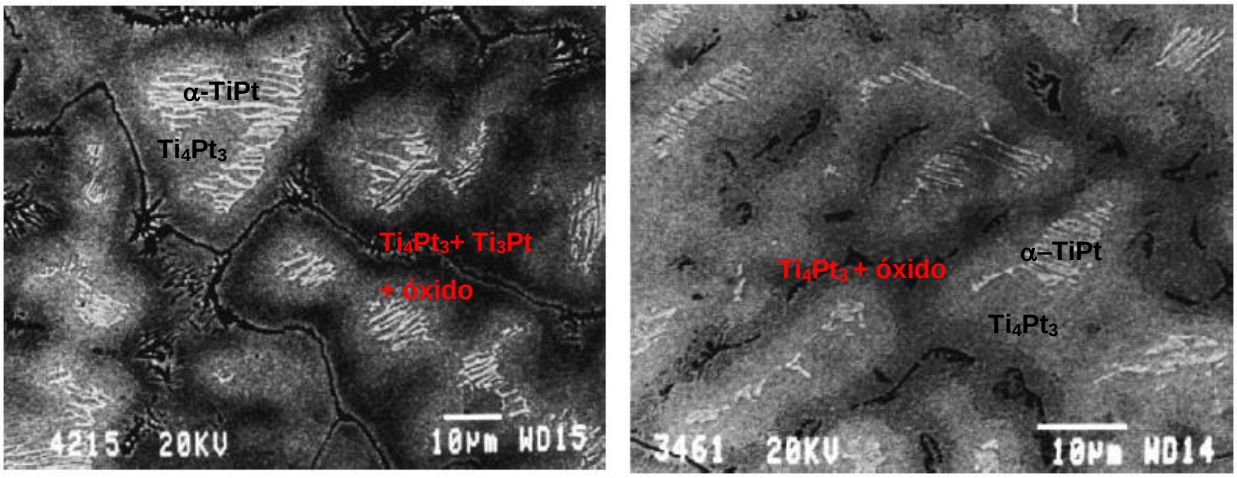


Figura 4: Diagrama de fases del sistema Ti-Pt propuesto por Biggs *et al*. [1]



(a) (b)

Figura 5: (a) Microestructura as-cast de composición 42,7 at.%Pt. Acá se observan remanentes de α-TiPt (zona blanca) rodeado de dendritas de Ti_4Pt_3 (zona gris medio) y una estructura intergranular de tipo eutéctica conformada por Ti_4Pt_3+Ti_3Pt+óxidos (b) Microestructura de composición 42,7 at.%Pt con tratamiento térmico (1 hora a 800 °C y enfriado dentro del horno). Se observa α-TiPt (zona blanca) en el centro de las dendritas Ti_4Pt_3 (zona gris medio) y una estructura intergranular de tipo eutéctica de óxido + Ti_4Pt_3. [1]

Tello y Tello *et. al.* [2, 3] estudiaron las transformaciones de fases en aleaciones Ti-Pt en el rango de composición 30-50 at.%Pt. Este trabajo mostró que la aleación de 44 at.%Pt fabricada vía fusión por arco eléctrico con materias primas de titanio y platino de pureza 99,995 wt.% contiene una fase que parece ser estabilizada por oxígeno.

Esta fase observada fue caracterizada y se determinó que su estequiometria corresponde a Ti_5Pt_3 la cual precipita preferencialmente en la interfase Ti_3Pt/Ti_4Pt_3, además, a partir de ésta caracterización se determinó que el contenido de Pt para esta nueva fase es menor respecto de la fase Ti_4Pt_3. En la Tabla 2 se resume la composición de las fases de la aleación en estado as-cast, mientras que en la Tabla 3 se puede observar el contenido de Pt de las fases observadas en una aleación 44 at.%Pt tratada térmicamente a distintas temperaturas.

Tabla 2: Contenido de Pt en las fases observadas para una aleación Ti-44 at.%Pt en estado as-cast determinadas por EDS [2]

Fase	Ti_3Pt	Ti_5Pt_3	Ti_4Pt_3	α-TiPt.
at.%Pt	28,0	37,1	42,3	46,2

Tabla 3: Contenido de Pt en las fases observadas para una aleación Ti-44 at.%Pt tratada térmicamente determinadas por EDS [2]

Temperatura °C	Ti_3Pt at.%Pt	Ti_5Pt_3 at.%Pt	Ti_4Pt_3 I at.%Pt	Ti_4Pt_3 II at.%Pt	α-TiPt. at.%Pt
1260	-	38,0	-	-	44,0
1050	-	38,0	42,3	41,5	48,1
800	-	37,5	42,6	41,3	50,2

En la Figura 6 se puede observar la microestructura de una aleación Ti-44 at.%Pt en condición as-cast obtenida por los investigadores; en la cual se puede distinguir dendritas primarias de β-TiPt (las cuales se transformaron en α-TiPt a la temperatura de transformación martensítica) mientras tanto la región adyacente al centro de la dendrita se transforma en una estructura tipo laminar de β-TiPt+Ti_4Pt_3. Por otra parte, la periferia de la dendrita se transforma mayoritariamente en Ti_4Pt_3, mientras que las regiones interdendríticas están formadas por un eutéctico divorciado de $Ti_3Pt+Ti_5Pt_3+Ti_4Pt_3$ [2]. Como se señaló anteriormente, la estabilización de Ti_5Pt_3 se puede explicar por la existencia de impurezas que estabilizan dicha fase, por ejemplo el oxígeno. En relación a lo anterior, se puede mencionar que algunos compuestos con esa estequiometria (A_5B_3) tienen cierta afinidad con elementos que se pueden alojar intersticialmente manteniendo la estructura básica o el grupo espacial de la celda. Algunos de estos elementos intersticiales o

impurezas son C, N y O [14]. Asimismo, en la microestructura tanto de muestras as-cast como tratadas térmicamente, se presume que este nuevo intermetálico es producto de la transformación de Ti_4Pt_3 cuando el contenido de oxígeno es el suficiente como para permitir la estabilización de la nueva fase [2].

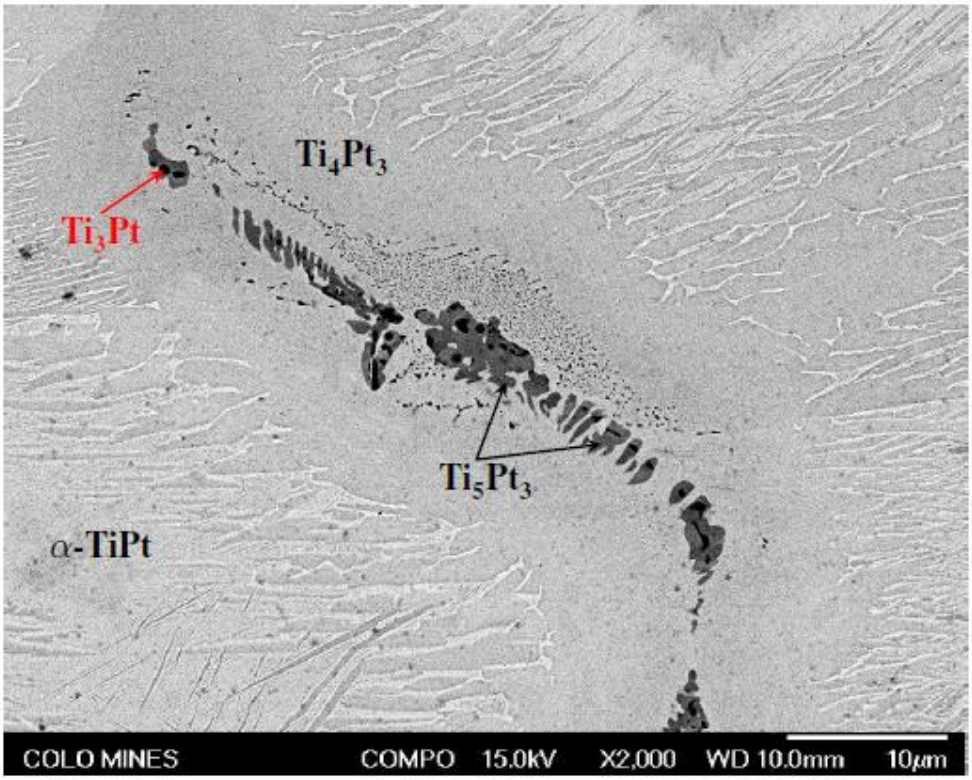


Figura 6: Microestructura de aleación Ti-44 at.%Pt en estado as-cast. En esta imagen se observan dendritas que consisten en un centro de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar β-TiPt+Ti_4Pt_3, y una periferia que en su mayoría consiste en Ti_4Pt_3. Por otra parte, en la región interdendrítica se observan las fases Ti_3Pt y Ti_5Pt_3, esta última fase podría ser estabilizada por la cantidad de impurezas ubicadas en esa región [2]

La Figura 7 muestra un experimento de calorimetría realizado en una aleación de composición 44 at.%Pt en la cual se observan dos picos durante el calentamiento, el de baja temperatura asociado a la transformación martensítica mientras que el de alta temperatura está asociado a la transformación masiva/laminar de β–TiPt. Durante el enfriamiento se puede observar estas mismas transformaciones pero con temperaturas de inicio desplazadas a bajas temperaturas y, además, se pueden observar dos picos adicionales a 963 °C y 1014 °C [2]. Biggs *et al.* [1] también identificaron algunos pequeños picos en aleaciones en el rango de composición de 31-44 at.%Pt que se observan en la Figura 8, los cuales no tienen explicación, pero tal como se describió en el

párrafo anterior, podrían atribuirse al efecto de la contaminación intersticial por la precipitación de las fases que son estabilizadas por el oxígeno.

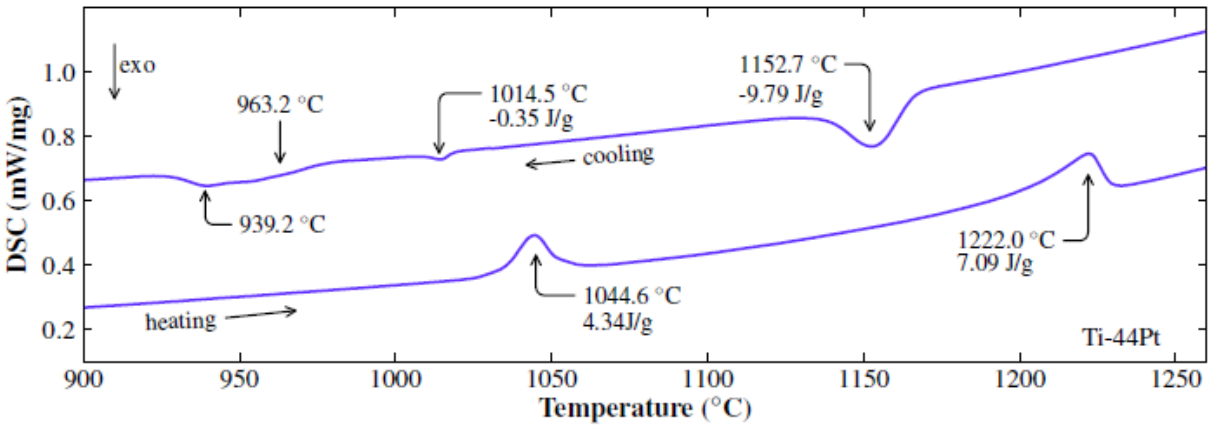


Figura 7: DSC obtenido para aleación Ti-44 at.%Pt en el cual se observan dos peaks durante el calentamiento a 1044,6 °C y 1222,0 °C y cuatro peaks durante el enfriamiento a temperaturas de 1152,7 °C, 1014,5 °C, 963,2 °C y 939,2 °C [2]

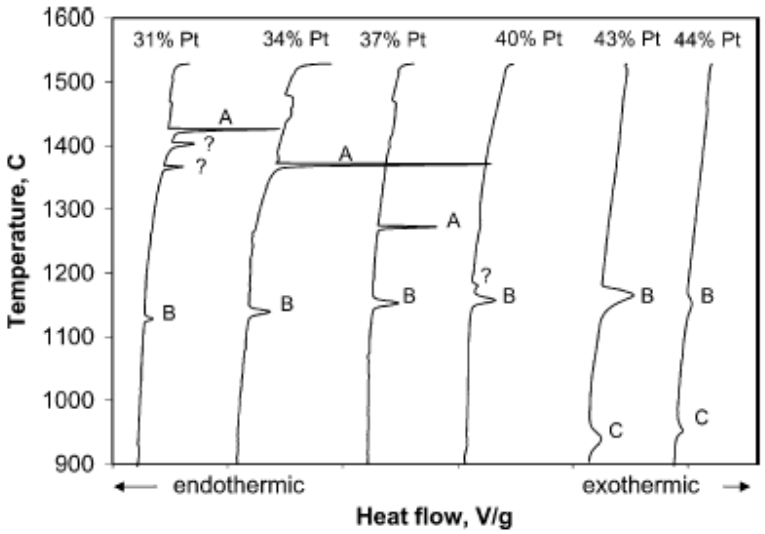


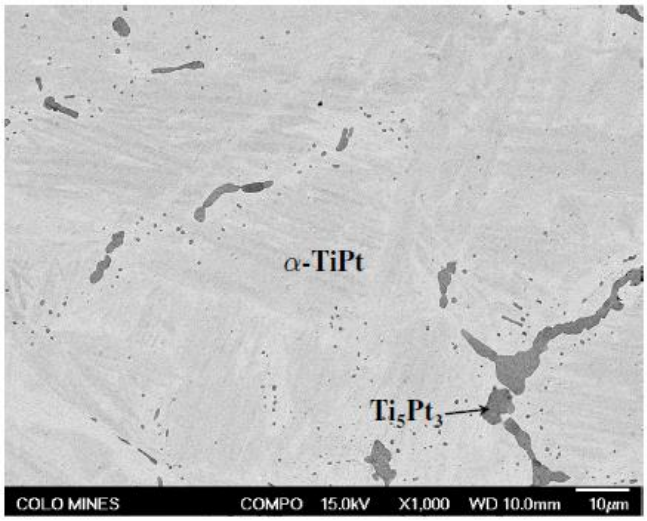
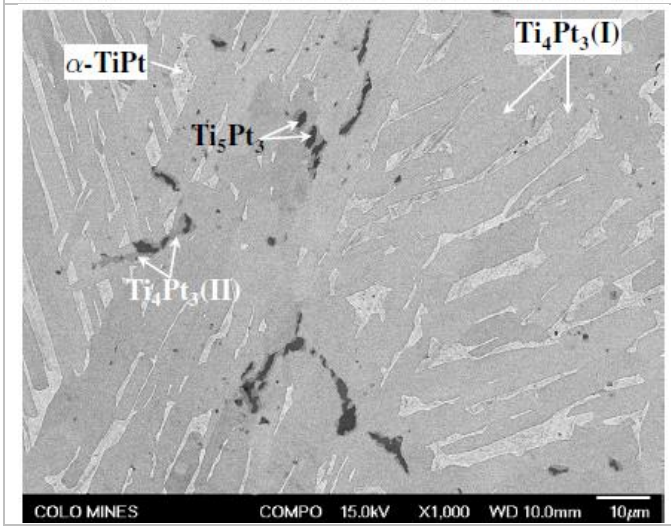
Figura 8: DTA curvas de enfriamiento en aleaciones entre un rango de 31-44 at.%Pt. Peak A corresponde a solidificación de Ti_3Pt y/o eutectico, peak B corresponde a reacción peritectoide y peak C corresponde a transformación martensítica [1]

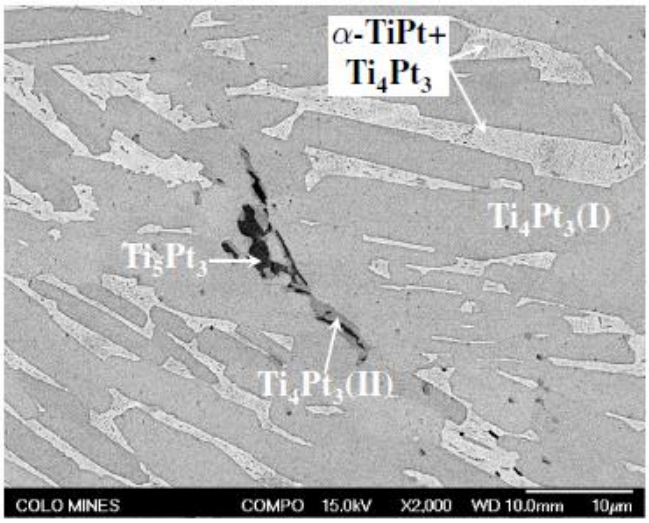
Las microestructuras observadas para las muestras de Ti-44 at.%Pt tratadas térmicamente a 1260 °C, 1050 °C y 800 °C se presentan en la Tabla 4 con su respectiva descripción. De estos resultados se vuelve a confirmar la presencia de Ti_5Pt_3, fase que no está presente en el diagrama de fases binario. P.J Meschter [15] planteó que la solubilidad del oxígeno en aleaciones Ti-Pt era

menor a 0,4 at.%, sin embargo, la zona rica en Pt del diagrama sugiere que tal cantidad de oxígeno es suficiente para que influya de manera significativa en el equilibrio de fases, desplazando su estudio a un ternario de Ti-Pt-O, por lo tanto, un problema de estudio de este diagrama de fases es la alta afinidad del titanio con el oxígeno, por consiguiente algunas fases presentes en la microestructura estudiada son en realidad óxidos y no intermetálicos.

En relación con las imágenes presentes en la Tabla 4, se distingue que en tales microestructuras si existe algún elemento que promueve la aparición de una fase no binaria.

Tabla 4: Microestructura y descripción de muestras 44 at.% Pt tratadas térmicamente a 1260 °C, 1050 °C y 800 °C [2]

Microestructura	Descripción
	A 1260 °C se observan sólo dos fases. Las dendritas primarias de β-TiPt que luego del temple se transforman en α-TiPt y las regiones interdendríticas formadas por Ti_5Pt_3
	A 1050 °C se observan cuatro fases. Dendritas primarias de β-TiPt que se transforma en una estructura laminar de α-TiPt+Ti_4Pt_3 (I) (en el enfriamiento β-TiPt transforma en α-TiPt). En las regiones interdendríticas se observa un eutéctico divorciado formado por Ti_5Pt_3 y Ti_4Pt_3 (II), de menor contenido de Pt comparado con Ti_4Pt_3 (I).

	A 800 °C se observa una estructura tipo laminar formado por Ti_4Pt_3 (I) y una estructura fina laminar formada por α-TiPt+Ti_4Pt_3. En las regiones interdendríticas se observa un eutéctico divorciado formado por Ti_5Pt_3 y Ti_4Pt_3 (II), de menor contenido de Pt comparado con Ti_4Pt_3 (I).

En particular, para la aleación de Ti–44 at.%Pt tratada térmicamente a 800 °C se observó la formación de una estructura laminar fina formada por α-TiPt+Ti_4Pt_3 (ver Figura 9). Dicho esto, una parte importante del desarrollo de esta investigación está asociada a explicar la transformación de fases que ocurre alrededor de 800 °C para lo cual se analizarán muestras fabricadas a partir de materias primas de alta pureza con el objetivo de reducir la presencia de oxígeno en las aleaciones a estudiar.

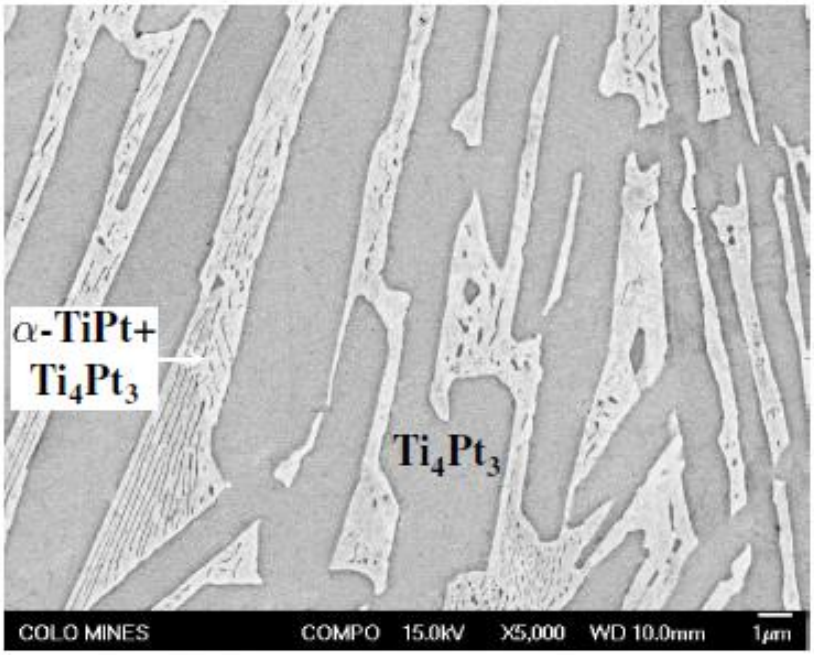
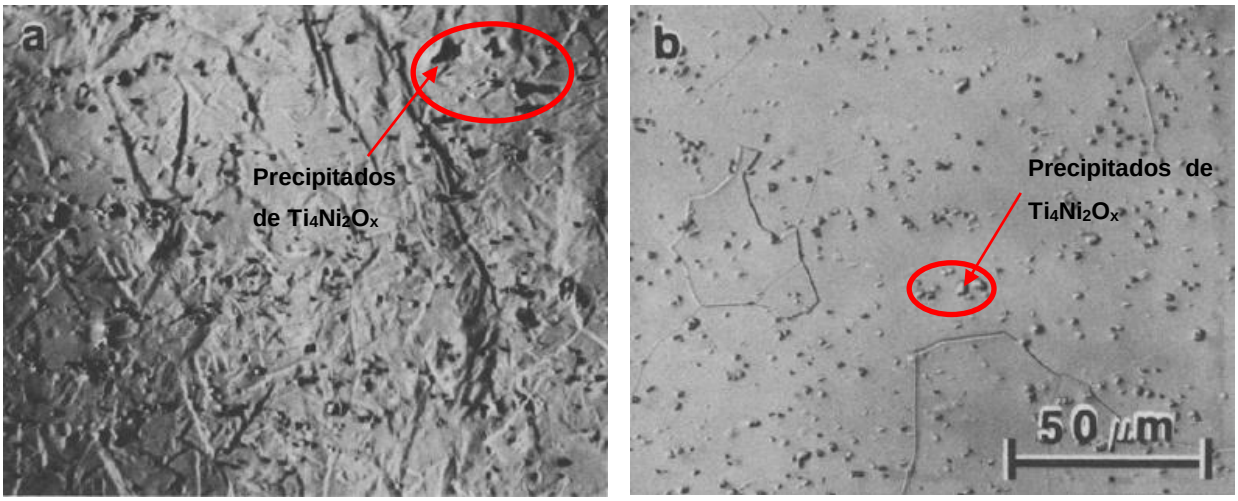


Figura 9: Microestructura de aleación Ti- 44 at.%Pt tratada térmicamente a 800 °C. Se observa una estructura tipo laminar formado por Ti_4Pt_3 y una estructura fina laminar formada por α-TiPt+Ti_4Pt_3. [2]

2.2 Efecto de elementos intersticiales en otros sistemas

Como ya se mencionó, las aleaciones de Ti-Ni son aleaciones con memoria de forma más comercializadas a nivel mundial. Sin embargo, estas aleaciones poseen una temperatura de transformación martensítica baja (aproximadamente 100 °C) lo que limita sus aplicaciones a temperatura ambiente. Para ello el estudio de las aleaciones con memoria de forma se extiende a aleaciones ternarias, tales como Ti-Ni-Pt que ven favorecido el aumento de dicha temperatura al añadir Pt. Por este motivo, se analizarán los diagramas de fases Ti-Pt y Ti-Ni.

En 1986, Nishida *et al*. [16] en su investigación sobre aleaciones de Ti-Ni (composición 1:1 aproximadamente) destacaron que hubo indicios de contaminación por oxígeno. Las muestras fabricadas fueron analizadas químicamente y reportaron contenidos de este elemento en el rango de 280 y 310 ppm. Las microestructuras de las aleaciones Ti-50 at.%Ni y Ti-52 at.%Ni revelaron pequeños precipitados que, mediante análisis de patrones de difracción de electrones, fueron identificados como $Ti_4Ni_2O_x$, tal como se observa en la Figura 10(a) y Figura 10(b). De acuerdo con Nishida *et al.* [16] la formación de estos precipitados tiene directa relación con la contaminación de oxígeno durante su fabricación y posterior manipulación.



(a) (b)

Figura 10: Micrografía óptica de muestras templadas desde 1000 °C (a) Ti- 50Ni (b) Ti- 52Ni. En ambas aleaciones si observan pequeños precipitados que mediante EDX se determina son $Ti_4Ni_2O_x$. [16]

Biggs *et al.* [17] en el año 2003 analizaron varios sistemas binarios y ternarios con el objetivo de describir su potencialidad como aleaciones con memoria de forma, entre ellos el binario Ti-Pt y el ternario Ti-Pt-Ni. En específico para el sistema Ti-Pt, reportaron que algunas muestras Ti-50

at.%Pt laminadas en caliente a 1100 °C para una reducción aproximada del 90%, mostraron un estado de oxidación. Para disminuir este efecto, procedieron a agregar Ni como tercer elemento al sistema y concluyeron que aquellas muestras que contenían aproximadamente 50 at.%Ti y 5 at.%Ni consistían principalmente en α-TiPt, sin embargo, conforme el contenido de Ni aumentaba, se observó una fase que caracterizada vía difracción de rayos x correspondería a la fase Ti_3Pt_5. Además, observaron una tercera fase que probablemente correspondería a un óxido de Ti. De estas dos caracterizaciones en el sistema Ti-Pt y Ti-Pt-Ni se destacó que una de las desventajas de los sistemas en base a Ti-Pt es la tendencia a la contaminación por oxígeno y una oxidación interna asociada.

En 2009, Grant Hudish [9] también en su línea investigativa de las aleaciones con memoria de forma, estudió el ternario Ti-Ni-Pt. El desafío que afrontó fue las múltiples fases que encontró en sus muestras, entre ellas TiC y $Ti_4(Ni, Pt)_2O$, formadas debido a la contaminación intersticial en las materias primas durante el proceso inicial de fabricación.

En 2011, Smialek *et. al*. [18] realizaron una caracterización de aleaciones Ti-Ni y Ti-Ni-Pt en la cual, como parte del procedimiento las muestras fueron oxidadas en seco con un flujo de 100 cm^3/min de aire a temperaturas de 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C por 100 horas y 900 °C por 10 horas. Acá se estableció que el espesor de los óxidos formados en la aleación ternaria eran la mitad respecto de la aleación binaria, por otra parte, en la aleación ternaria se planteó que la formación de algunas partículas metálicas y continuas limitaban la difusión del Ti, que es el elemento con mayor afinidad por el oxígeno. Para ambas aleaciones se realizó un análisis a una sección transversal de donde se pudo observar las distintas capas de acuerdo al nivel de oxidación (ver Figura 11 y Figura 12). De estas imágenes lo más relevante y que confirma lo ya expuesto anteriormente es que, mientras para la aleación de Ni- 30Pt- 50Ti predominan los óxidos de Ni, para la aleación de Ni- 49Ti predominan los óxidos de Ti.

Smialek [19], en el 2012 en un estudio comparativo de aleaciones Ti-Ni-Pt y Ti-Ni, cuyo objetivo era evaluar el comportamiento de la oxidación isotérmica entre los 500 °C y 900 °C; sugirió que la tasa de formación de óxidos en la aleación Ti-Ni-Pt fue menor respecto de la aleación Ti-Ni, y que los óxidos de tipo TiO_2 exceden los de NiO (excepto a bajas temperaturas). De lo anterior concluyeron que existe mayor afinidad por oxígeno por parte del titanio [19]. Esto fue corroborado por los resultados que proporcionaron distintas herramientas de caracterización utilizadas en la investigación tales como análisis termo-gravimétrico, espectroscopía de dispersión de rayos x,

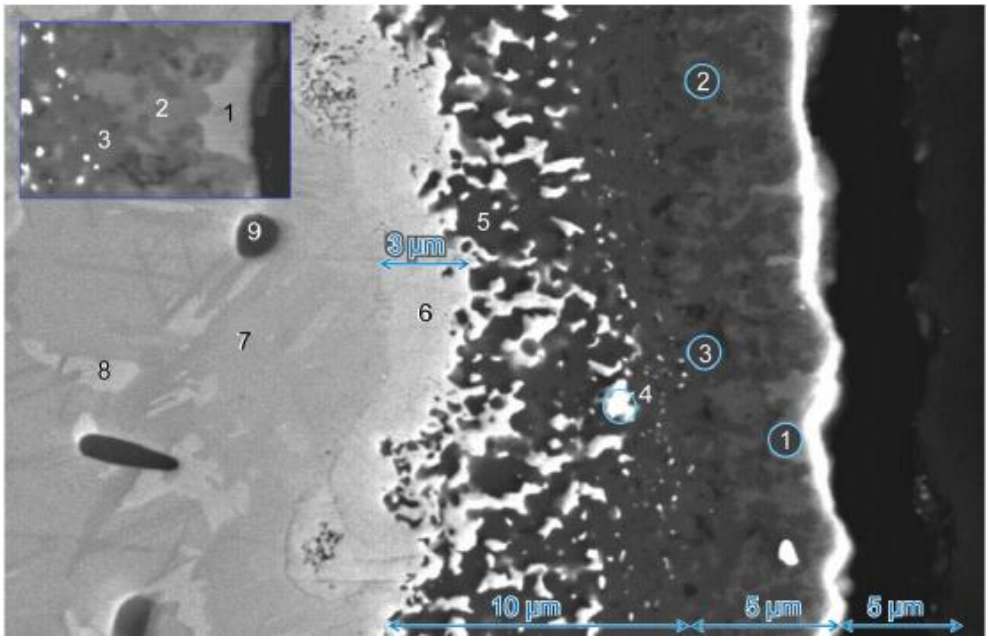


Figura 11: Sección transversal de aleación Ni-Pt30-Ti50 oxidada por 10 horas a 700 °C. De la microestructura se puede observar multicapas, cada una representada por un número: 1) óxidos de tipo NiO 2) óxidos de tipo $NiTiO_3$ 3) remanentes de TiO_2 4) partículas ricas en Pt dispersas 5) matriz de TiO_2 6) zona de depleción de TiO_2 7) y 8) regiones metálicas ricas en Pt (Ti) 9) carburos de Ti (Pt). [18]

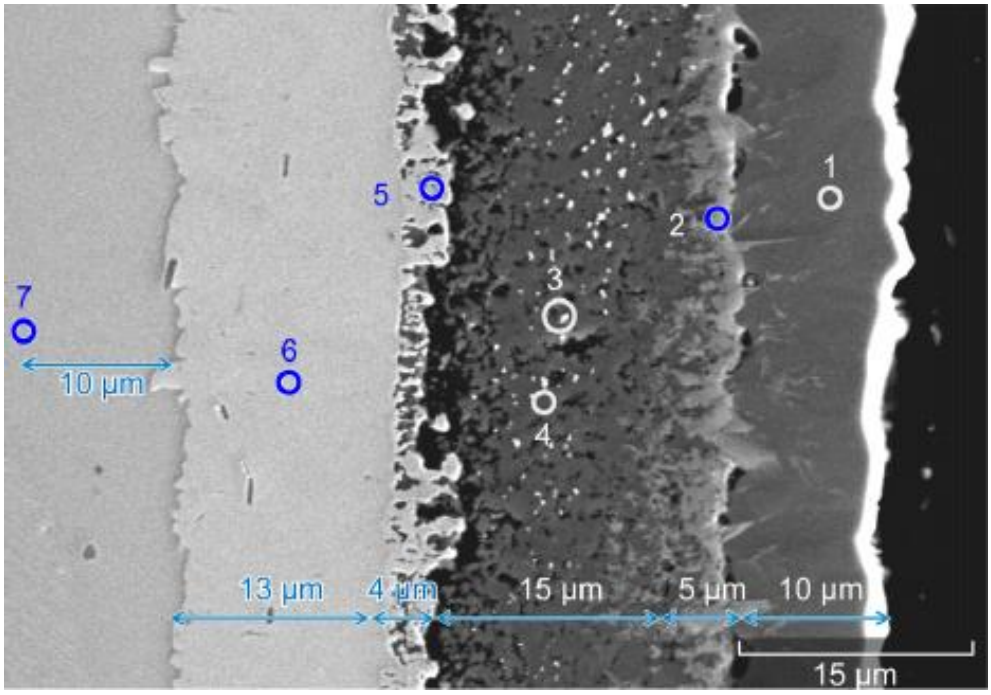
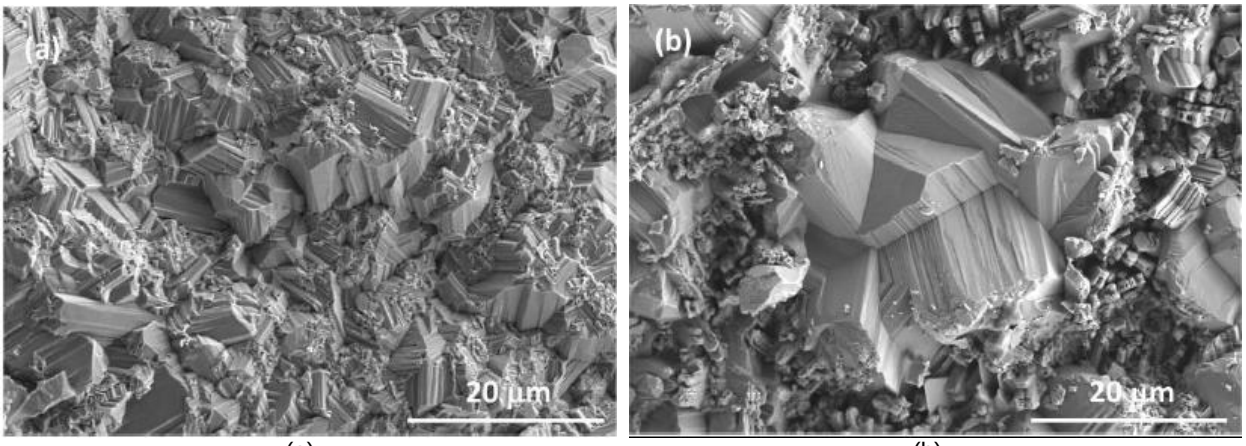


Figura 12: Sección transversal de aleación Ni-Ti49 oxidada por 10 horas a 700 °C. De la microestructura también se puede distinguir multicapas: 1) óxidos de tipo TiO_2 2) óxido acicular rico en Fe, presumiblemente asociado al 3% de impurezas de esta aleación 3) partículas Ni, Ti 4) óxidos de TiO_2 pero con una significativa dispersión de partículas ricas en Ni 5) capa metálica en la interfase 6) zona de depleción de región rica en Ni 7) TiNi substrato. [18]

microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos x. Los óxidos encontrados en ambas aleaciones, si bien se caracterizaron por tener colonias estriadas, su ubicación en la microestructura es distinta. Para las aleaciones Ni-Ti el óxido TiO_2 se presenta de manera uniforme mientras que para la aleación Ni-Ti-Pt se identifica una distribución bimodal con granos del óxido más pequeños [19]. En la Figura 13(a) y Figura 13(b) se observan cristales de TiO_2 para cada aleación en estudio y se demuestra que el oxígeno como impureza, si constituye un elemento que genera cambios en condiciones específicas de tratamiento.



(a) (b)

Figura 13: Cristales de TiO_2. (a) Ni-49Ti luego de oxidación a 800 °C por 100 horas. En esta microestructura es posible observar una distribución de granos uniforme (b) Ni-30Pt-50Ti luego de oxidación a 900 °C por 10 horas. Acá se puede observar una distribución bimodal, con granos finos de un orden de magnitud más pequeños respecto a los observados en la otra aleación [19]

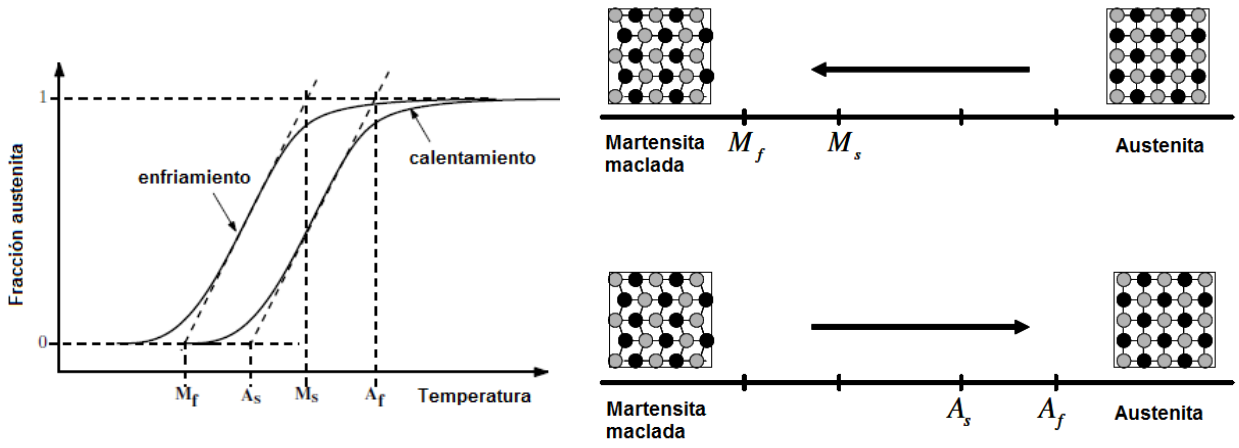
2.3 Aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma (SMAs) poseen la característica de recuperar su forma, previamente adquirida, cuando son calentadas a temperaturas mayores a la temperatura de transformación martensítica. Es posible distinguir dos tipos de efectos asociados a estas aleaciones: el efecto de memoria de forma (SME) y el efecto de superelasticidad (SE). Ambos efectos están asociados a la transformación martensítica y su reversibilidad; que consiste en la transformación de una fase de alta temperatura de tipo austenita (generalmente cúbica) a otra de baja temperatura de tipo martensita (tetragonal, ortorrómbica o monoclínica) [7].

El concepto de transformación martensítica termoelástica reversible fue introducido por Kurdjumov and Khandros en 1949 en base a observaciones experimentales en aleaciones CuZn y CuAl [5], este estudio fue una de las muchas contribuciones que han permitido entender el

comportamiento único de las aleaciones con memoria de forma, pues esta transformación de fase reversible (austenita→martensita y viceversa) es la principal característica que entrega la potencialidad a estos materiales con los efectos ya mencionados. Dicha transformación no ocurre por difusión de átomos sino que por distorsión de la red cristalina, en donde cada cristal de tipo martensita puede tener diferente orientación o variante. Dependiendo de la forma en que estas variantes se agrupen se pueden clasificar en dos formas: martensita maclada, que es formada por una combinación de las distintas variantes y martensita no maclada (o reorientada) en donde una de las variante es la dominante [7]

La transformación de austenita a martensita toma lugar cuando la aleación es enfriada bajo la temperatura de inicio de la transformación de la martensita indicada como M_s (s por start en inglés). La transformación a martensita es completa cuando se alcanza la temperatura denominada como M_f (f por finish en inglés). Esta transformación resulta en la formación de muchas variantes de la martensita y se le denomina transformación directa. Por otra parte, el proceso de transformación inversa toma lugar durante el calentamiento cuando la martensita comienza a transformarse en austenita a una temperatura A_s (indicando el inicio de la formación de austenita) y es completada a una temperatura A_f (término de la formación de austenita) (Figura 14(a) y Figura 14(b)).



(a) (b)

Figura 14: (a) Esquema de la transformación martensítica con sus respectivas temperaturas de transformación [2] (b) Esquema de las estructuras cristalinas en la transformación martensítica sin carga aplicada [7].

2.3.1 **Efecto de memoria de forma**

El efecto de memoria de forma (SME) ocurre cuando una carga mecánica es aplicada en el material en la fase martensita a baja temperatura, denominada martensita maclada. Esta carga mecánica tiene la función de llevar a cabo un proceso de reorientación de las variantes de la martensita, en donde una de ellas será la predominante para la formación de martensita no maclada tal como se esquematiza en la Figura 15(a). Bajo esta condición la deformación del material se mantiene una vez que se remueve la carga.

Luego en el proceso de calentamiento de la aleación por encima de la temperatura A_f, el material que se encontraba en un estado de martensita no maclada pasa a austenita y la SMA retorna a su forma original. Posterior a esto si un enfriamiento es llevado a cabo por debajo de la temperatura Ms, se obtiene nuevamente martensita maclada sin cambios de forma observados en el material, como se muestra en la Figura 15(b).

La carga mínima aplicada para el inicio del proceso de formación de la martensita no maclada es el llamado esfuerzo inicial de desmaclamiento (σ_s). Luego, para que este proceso se complete, se debe alcanzar una carga suficiente llamada esfuerzo final de desmaclamiento (σ_f) [7].

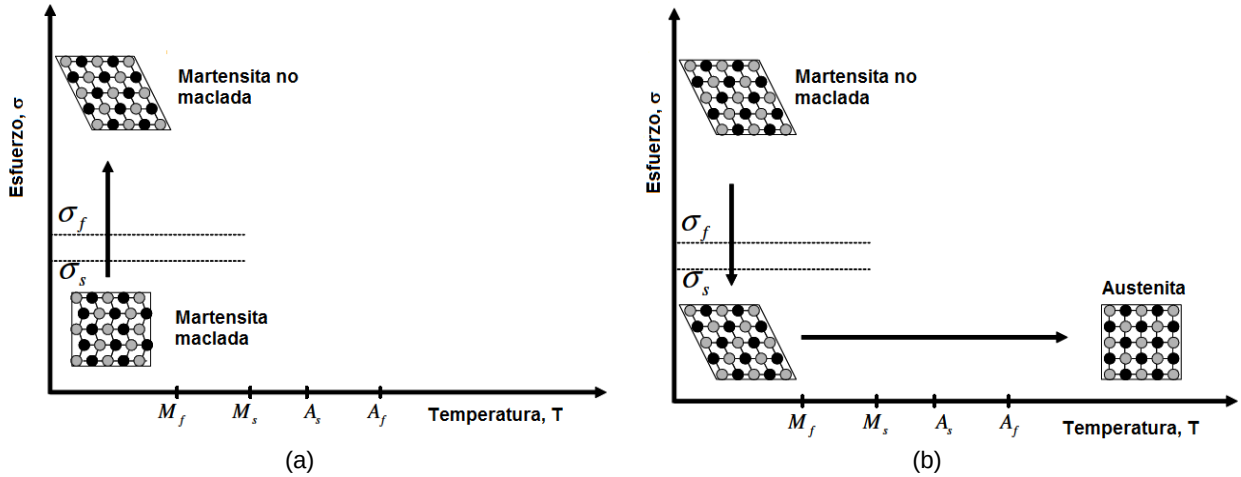


Figura 15: (a) Esquema de aplicación de carga y proceso de reorientación de variantes en la martensita en SME [7]. (b) Esquema de remoción de carga y calentamiento de material para SME [7]

2.3.2 **Efecto de superelasticidad**

El efecto de superelasticidad ocurre cuando el material que se encuentra en la fase austenita, se le aplica una carga mecánica alta con el propósito de reorientar las variantes de la martensita, para la formación directa de martensita no maclada. Si la temperatura del material en fase austenita se encuentra sobre A_f, al remover la carga se observará una recuperación total de la forma; en cambio si el material es sometido a una carga por sobre la temperatura M_s pero bajo la temperatura A_f solo se observará una recuperación parcial de la forma.

El esfuerzo de inicio y termino para la transformación directa de austenita a martensita no maclada, se indican como σ_{MS} y σ_{MF} , respectivamente. De manera análoga, los esfuerzos para transformación reversa de martensita no maclada a austenita cuando es retirada la carga del material, se indican como σ_{AS} y σ_{AF} respectivamente. En la Figura 16 se esquematiza el proceso que toma lugar en las SMA con efecto superelástico.

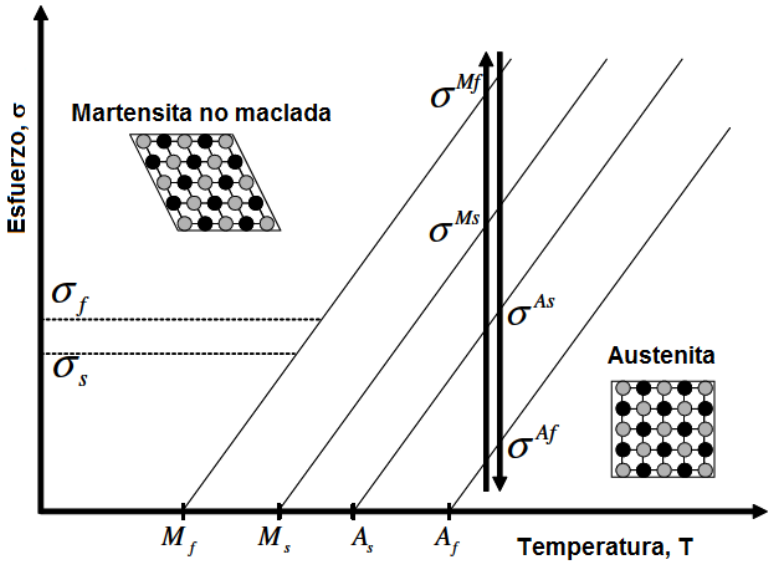


Figura 16: Esquema de efecto superelástico en una SMA con sus respectivas temperaturas y esfuerzos. [7]

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Fabricación de aleaciones

Muestras de Ti-43,4 at.%Pt y Ti-44 at.%Pt (Ti-43,4Pt y Ti-44Pt de ahora en adelante) fueron fabricadas en el Instituto Max-Planck de la ciudad de Dresden en Alemania a partir de elementos de alta pureza, Ti 99,9999 wt.% de la firma Alfa Aesar y Pt 99,9999 wt.% de la firma Heareus. Las muestras se fundieron en un horno de arco eléctrico. Durante la operación de fusión el horno fue purgado varias veces a una presión de vacío de aproximadamente 10^{-6} mbar y luego llenado con gas argón de alta pureza (O_2<0.1 ppm). Este procedimiento asegura el establecimiento de condiciones que favorecen la mitigación o la eliminación de la humedad, el oxígeno, y cualquier otro contaminante.

Adicionalmente, para favorecer la mezcla de los dos elementos y considerando que la densidad del titanio es menor respecto a la densidad del platino (aproximadamente 5 veces menor) es que se usó un portamuestra de cobre en forma cóncava enfriado con agua y los botones de las muestras se voltearon cuatro veces para asegurar una fusión completa y que la muestra mantuviera cierto nivel de homogeneidad.

3.2 Tratamientos térmicos y caracterización metalográfica

Muestras de estas aleaciones fueron tratadas térmicamente en un horno tubular marca Naberthem modelo RT 30-200/15 ubicado en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la UTFSM. Las muestras fueron limpiadas con acetona y etanol en ultrasonido, luego envueltas en una lámina de tantalio y encapsuladas en tubos de cuarzo a una presión de vacío aproximada de 13 Pa y llenadas con gas argón para minimizar cualquier indicio de contaminación. Los tratamientos térmicos realizados se presentan en la Figura 17 y descritos en la Tabla 5. Las muestras, tanto en condición as-cast como tratadas térmicamente, fueron analizadas utilizando calorimetría (DSC), espectroscopía de dispersión de rayos x (EDS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos x (DRX).

Para realizar la microscopia electrónica de barrido, las muestras as-cast y las tratadas térmicamente fueron cortadas con sierra de diamante a una velocidad de corte de 500 rpm y luego, montadas en baquelita. Posteriormente, las muestras fueron desbastadas con lijas de SiC

siguiendo la secuencia en norma europea (FEPA- P) de 800-1000-1200-2400-4000 para luego ser pulidas con suspensión de diamante de 3 y 1 μm en paños imperial cloths simulando un pulido vibratorio. Posteriormente, las muestras fueron analizadas en el microscopio electrónico de barrido de la marca Zeiss modelo EVO M/A 10 localizado en el Departamento de Física de la UTFSM y en el microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM 6010LA localizado en el Departamento de Metalurgia de la Universidad de Santiago de Chile; allí fueron pintadas con grafito coloidal para asegurar una buena conducción, y sólo cuando el equipo se sometió a condiciones de vacío de 10^{-6} mbar, se realizó la lectura de las muestras.

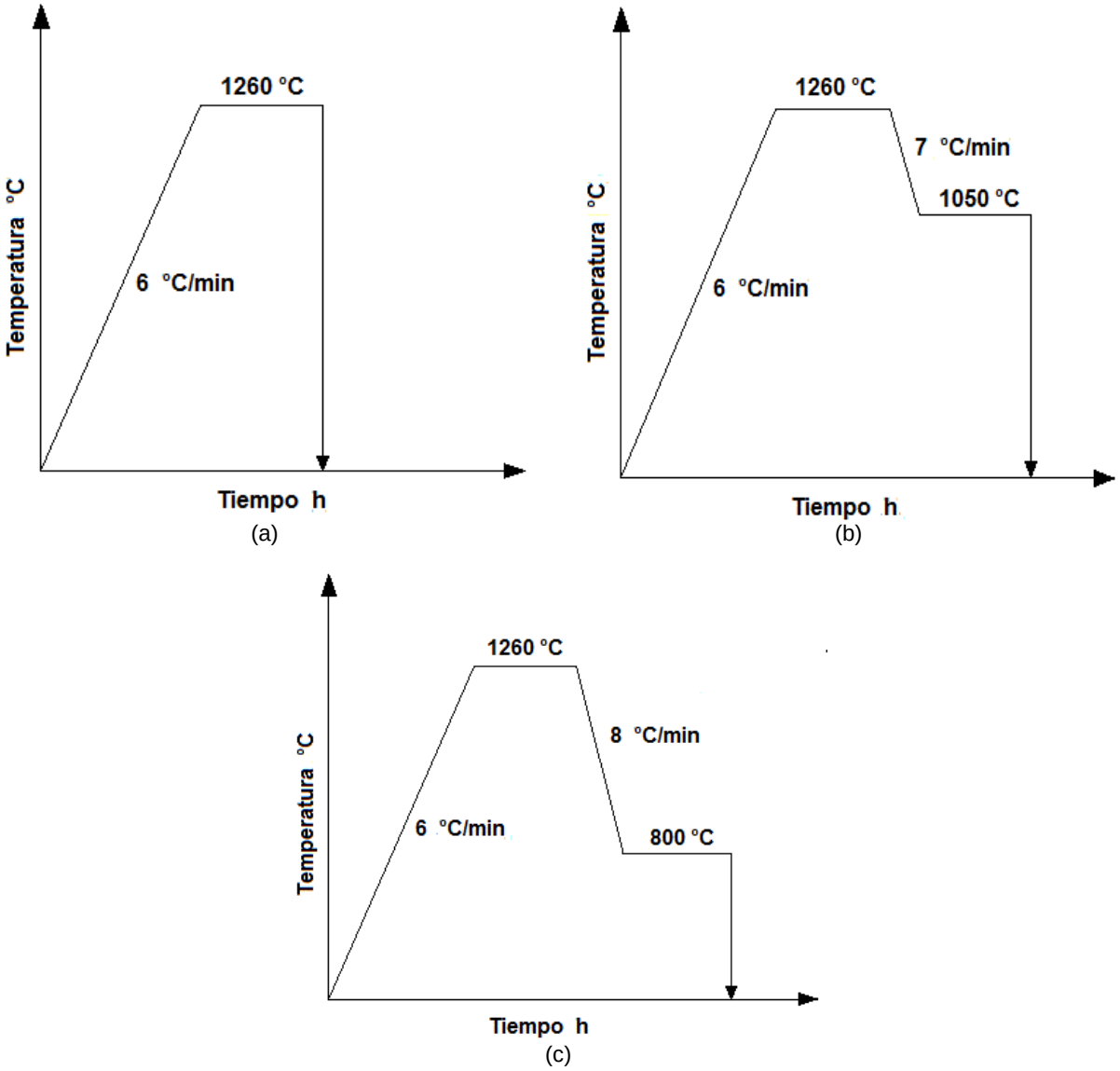


Figura 17: Esquematización de tratamientos térmicos realizados. (a) TT 1: 1260 °C por 2 horas (b) TT 2: 1050 °C por 2 horas y (c) TT 3: 800 °C por 2 horas.

Tabla 5: Descripción de tratamientos térmicos realizados a las muestras Ti-44 at.%Pt en este trabajo y en el estudio de Tello [2]

Trat. térmico aleaciones de materias primas 99,995 wt.% [2]	Trat. térmico aleaciones de materias primas 99,9999 wt.%	Descripción
HT 1	TT 1	Muestra as-cast se calentó a 1260°C y se mantuvo por dos horas a esa temperatura. Luego la muestra se templó en agua.
HT 2	TT 2	Muestra as-cast se calentó a 1260°C y se mantuvo por dos horas a esa temperatura. Luego la muestra fue enfriada hasta 1050 °C, se mantuvo por dos horas y posterior a esto, se templó en agua.
HT 3	TT 3	Muestra as-cast se calentó a 1260°C y se mantuvo por dos horas a esa temperatura. Luego la muestra fue enfriada hasta 800 °C, se mantuvo por dos horas y posterior a esto, se templó en agua.

Adicionalmente, se realizó un análisis cualitativo de composición en las muestras as-cast y en las muestras tratadas térmicamente utilizando un espectrómetro de rayos x marca Noran. Éste análisis entrega una composición química cualitativa de los elementos principales de las aleaciones, en este caso Ti y Pt. Para la normalización se tomó como referencia una muestra patrón medida por microsonda (*Waveleth dispersive x-ray spectrometry*, WDS) tomando como índice la diferencia de platino (ΔPt) entre el valor obtenido por WDS y el obtenido por EDS. En relación a lo anterior, se realizó un análisis puntual para cada fase observada en cada una de las aleaciones as-cast y tratadas térmicamente, registrando por cada fase diez puntos, y posteriormente, se obtuvo el promedio de la composición de cada una de ellas. Luego, a los porcentajes atómicos de cada una de las fases por espectroscopía de dispersión de rayos x (EDS) se le adicionó el valor de ΔPt de la muestra patrón para obtener el valor real de composición para completar el normalizado.

Por otra parte, el análisis de calorimetría fue realizado en un equipo Netzsch DSC 404 C localizado en el Departamento de Física del Instituo Max-Planck en Alemania. Este equipo está conformado por un horno y dos crisoles, en uno de ellos se evaluó la muestra en estudio y el otro contiene una muestra de referencia que para este caso corresponde a un crisol vacío de Al_2O_3. Las muestras fueron calentadas y enfriadas dos veces desde temperatura ambiente hasta los 1500 °C aproximadamente a una tasa de10 K/min y 20 K/min; mientras que el horno por su parte fue purgado con gas argón a una tasa de 120 mL/min.

Finalmente, para el análisis de difracción de rayos x, las muestras tratadas térmicamente se desprendieron de la briqueta, se limpiaron con acetona y etanol en ultrasonido y se molieron en un mortero de ágata hasta obtener polvos de 38 µm. El tiempo de medición de cada muestra fue de 3 horas 52 minutos, usando un paso angular de 0,045° y un tiempo de permanencia de 6 segundos por paso. Como la muestra tratada térmicamente es la que entrega mayor información con respecto a las fases presente, también se realizó un análisis de difracción a la muestra en bulk. Posteriormente, los difractogramas obtenidos por el equipo STOE STADI MP ubicado en el Departamento de Metalurgia y Materiales de la UTFSM fueron analizados con dos software para corroborar las distintas fases de las muestras, estos fueron WinXPOW [20] y Maud [21].

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis Calorimetría (DSC)

Los resultados del análisis de calorimetría realizado a la aleación Ti-44Pt se presentan en la Figura 18(a) y Figura 18(b). En calentamiento se observan dos picos con variación en la intensidad. Un pico se registra entre las temperaturas de 1034 °C y 1037 °C, que podría asociarse a la transformación martensítica y el segundo pico se observa a mayor temperatura, en el rango de 1201 °C y 1205 °C que podría asociarse a la transformación peritectoide que postula Biggs *et al* [1]. En la Tabla 6 se presenta un resumen comparativo de resultados de la curva de calentamiento obtenidos por Tello [2], Biggs *et al* [1] y este estudio.

En las curvas correspondientes al enfriamiento se pueden apreciar las mismas transformaciones que en las curvas de calentamiento pero desplazadas a temperaturas más bajas. La reacción peritectoide y la transformación martensítica se registran en un rango de temperatura de 1092 °C a 1115 °C y 933 °C a 946 °C, respectivamente. Además, se registra un pico adicional alrededor de 998 °C. Cabe destacar que fue en el experimento llevado a cabo con una velocidad de 10 K/min en donde el pico adicional es observado con mayor claridad tal como se puede ver en la Figura 18(a). En la Tabla 7 se registra un resumen comparativo de la curva de enfriamiento entre los resultados obtenidos por Tello [2], Biggs *et al* [1] y este estudio.

Los resultados de calorimetría de la aleación Ti-43,4Pt se presentan en la Figura 19. Aproximadamente en el mismo rango de temperatura de la curva de enfriamiento realizada a una velocidad de 10 K/min, se presenta un pico adicional alrededor de los 993 °C que podría ser asociado a alguna otra transformación, diferente de la transformación martensítica y la reacción peritectoide ya mencionadas.

Tabla 6: Resumen comparativo de picos de temperatura durante el calentamiento en experimento de calorimetría aleación Ti-44Pt

Investigadores	Rango de temperatura calentamiento °C	
	Pico 1	Pico 2
Tello [2]	~1044	~1222
Biggs et. al [1]	~ 1030	~1215
Silva	1034-1037	1201-1205

Tabla 7: Resumen comparativo de picos de temperatura durante el enfriamiento en experimento de calorimetría aleación Ti-44Pt

Investigadores	Rango de temperatura enfriamiento °C			
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Tello [2]	~1152	~1014	~963	~939
Biggs *et. al* [1]	~1150	-	-	~950
Silva	1092-1115	-	~998	933-946

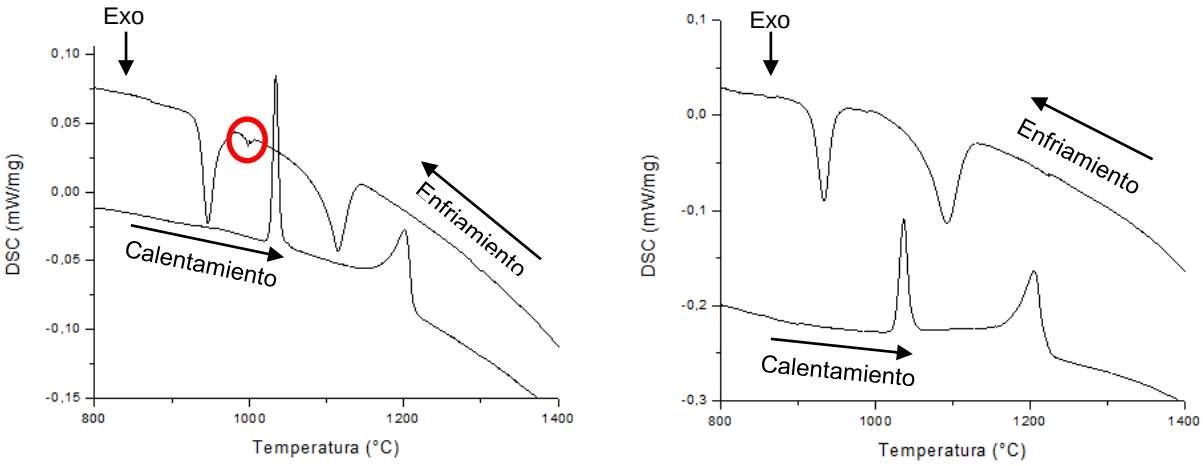


Figura 18: Experimentos de calorimetría para aleación Ti-44Pt. a) velocidad 10 K/min, encerrado en un círculo rojo se puede observar el pico adicional que no se destaca en el experimento realizado a mayor velocidad b) velocidad 20 K/min

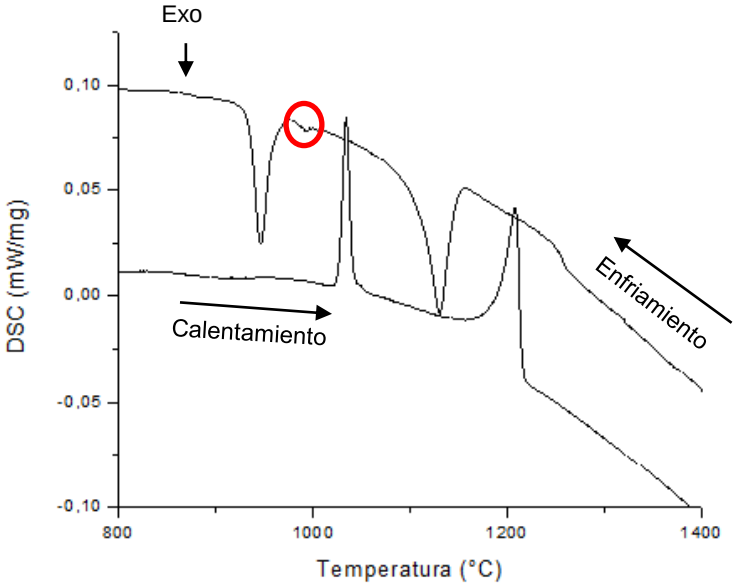


Figura 19: Experimento de calorimetría de aleación Ti-43.4Pt a velocidad de 10 K/min, encerrado en un círculo se destaca el pico adicional mencionado en el texto.

4.2 Análisis Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Dispersión de Rayos x (EDS)

4.2.1 Aleaciones as-cast

La Figura 20 presenta la microestructura de la aleación Ti-43,4Pt en condición as-cast, en la cual se observan dendritas cuyo núcleo es rico en fase α-TiPt (la cual transformó desde β-TiPt a la temperatura de transformación martensítica) de contraste gris claro, seguido de una región que contiene α-TiPt+Ti_4Pt_3 con morfología laminar y una periferia que consiste en fase Ti_4Pt_3 de contraste gris medio. Las regiones interdendríticas están constituidas por una fase de color negro que no pudo ser caracterizada con los métodos utilizados. La composición de las fases medido con EDS se resumen en la Tabla 8.

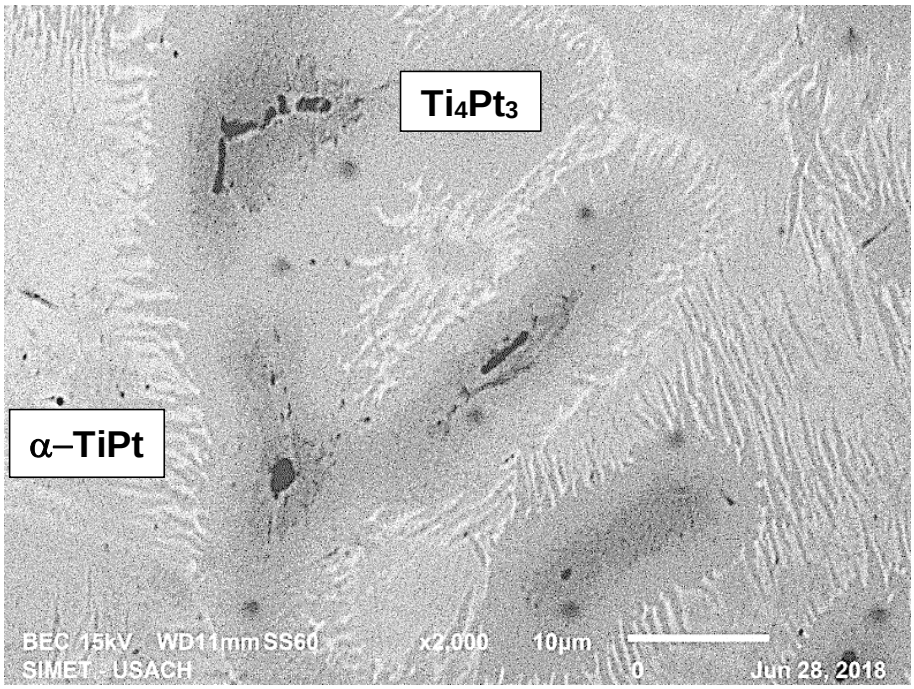


Figura 20: Microestructura de aleación Ti-43,4Pt en condición as-cast con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. Acá se observan dendritas de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar α-TiPt + Ti_4Pt_3, y una periferia que consiste en Ti_4Pt_3.

La Figura 21 presenta la microestructura de la aleación Ti-44Pt en condición as-cast, en la cual se observan dendritas que consisten en un centro de fase α-TiPt (la cual transformó desde β-TiPt a la temperatura de transformación martensítica) de contraste gris claro, seguido de una región intermedia que posee una estructura laminar de α-TiPt+Ti_4Pt_3 y una periferia que consiste en fase

Ti_4Pt_3 de contraste gris medio. Al igual que en la aleación Ti-43,4Pt, las regiones interdendríticas están constituidas por una fase de color negro que no pudo ser medida mediante análisis EDS por lo que no se posee certeza de su composición. La composición de las fases medido con EDS se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8: Resultados de EDS para aleación de composición Ti-43,4Pt y Ti-44Pt

Aleación	Fase	Ti at. %	Pt at. %
Ti-43,4Pt	Gris claro (α-TiPt)	54,5	45,5
	Gris medio (Ti_4Pt_3)	57,7	42,4
Ti-44Pt	Gris claro (α-TiPt)	55,0	45,0
	Gris medio (Ti_4Pt_3)	57,2	42,8

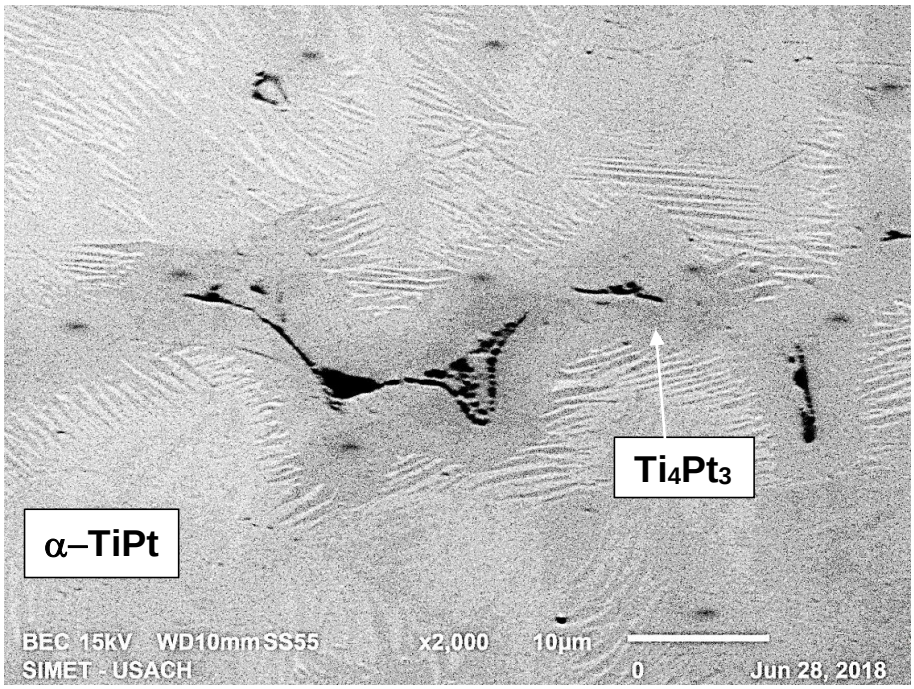


Figura 21: Microestructura de aleación Ti-44Pt en condición as-cast con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observan dendritas que consisten en un centro de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar α-TiPt+Ti_4Pt_3, y una periferia que en su mayoría consiste en Ti_4Pt_3. La región interdendrítica no fue posible medirla mediante análisis EDS por lo que no se posee certeza de su composición.

Se midió la composición a lo largo de tres dendritas por medio de un scan de línea a una aleación as-cast Ti-44Pt (Figura 22). De los resultados se puede observar que la composición química de Pt se mantiene relativamente regular y disminuye un poco en las zonas interdendríticas. Sin embargo, no se pudo determinar mediante análisis EDS la composición de las fases individuales contenidas en el eutéctico, esto porque el tamaño del spot size del equipo era mayor en

comparación al tamaño de la fase, por lo tanto, cualquier medición en esta región corresponde a un promedio de las fases presentes y no a cada una en particular.

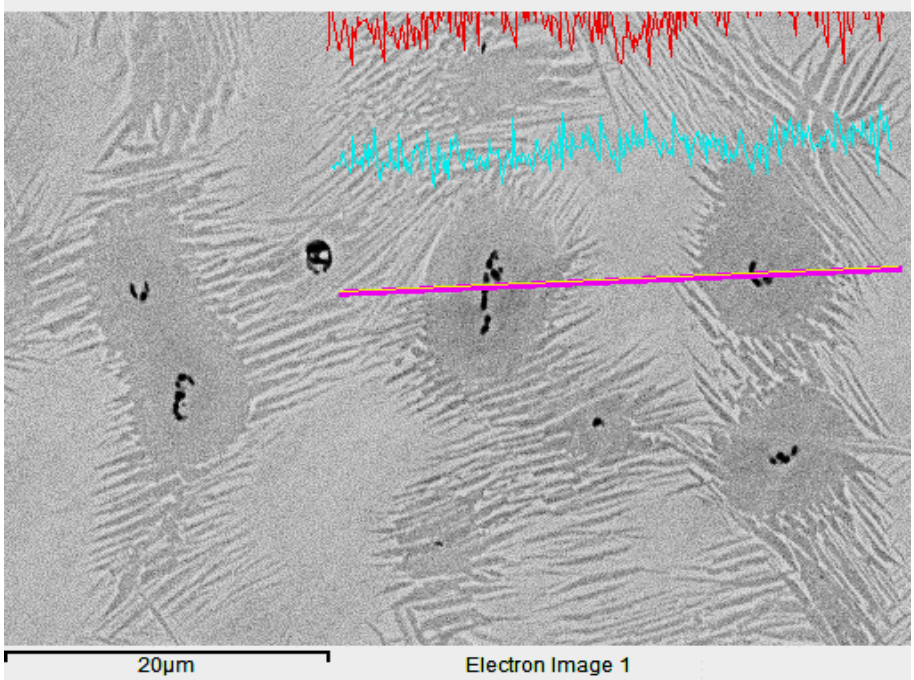


Figura 22: Scan de línea en aleación Ti-44Pt en estado as cast. La composición química de Pt se mantiene regular (línea celeste), sin embargo, no se pudo determinar mediante análisis EDS que fases estaban presentes en la zona interdendrítica (zona negra). Los resultados de este scan de línea concuerdan con los resultados obtenidos ya normalizados.

4.2.2 **Aleaciones con tratamiento térmico**

Tratamiento térmico a 1260 °C

En la Figura 23 se presenta la microestructura de la aleación Ti- 44Pt tratada térmicamente a 1260 °C. En esta aleación sólo se pueden observar dos fases, primero se observa en la zona de contraste gris claro dendritas de fase α-TiPt (que a la temperatura martensítica transforman desde β-TiPt); mientras que la zona de contraste gris oscuro contiene la fase Ti_5Pt_3. La composición de las ambas fases fue caracterizada mediante análisis EDS y cuyos resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9: Resultados de EDS para la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C

Aleación	Fase	Ti at. %	Pt at. %
Ti-44Pt	Gris claro (α-TiPt)	51,8	48,2
	Gris oscuro (Ti_5Pt_3)	62,8	37,2

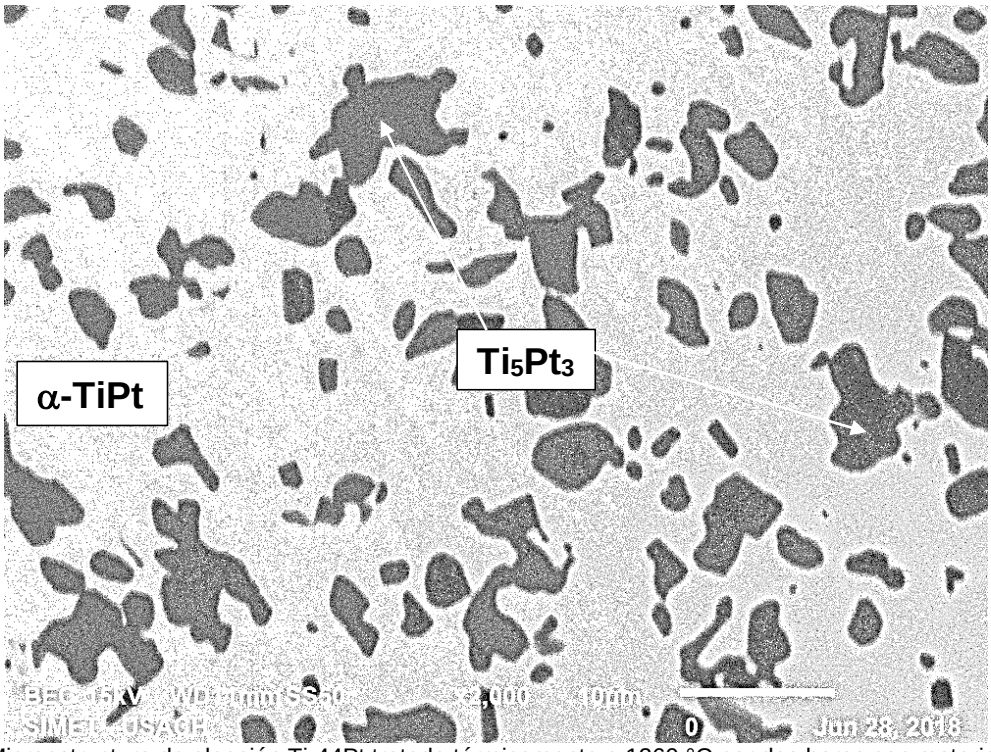


Figura 23: Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observa una región que consiste en un centro de fase α-TiPt (que en el enfriamiento transforma desde β-TiPt) y una región que consiste en Ti_5Pt_3.

Tratamiento térmico a 1050 °C

En la Figura 24 y Figura 25 se presenta la microestructura de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C. En las imágenes se puede observar una fase de contraste gris claro que contiene una estructura en forma de listones y entre ellos otra fase de contraste ligeramente más oscuro. Al realizar el análisis EDS se midió la composición como un promedio de estas fases encontradas en esa región y no una fase en particular. Luego, según análisis EDS realizado a la muestra tratada térmicamente a 800 °C indica que los listones de esa región corresponden a la fase α-TiPt y se presume que la fase entre ellos correspondería a Ti_4Pt_3. La fase gris oscuro corresponde a la fase Ti_5Pt_3 (revisar Tabla 10)

Tabla 10: Resultados de EDS para la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C

Aleación	Fase	Ti at. %	Pt at. %
Ti- 44 Pt	Gris claro (α-TiPt+Ti_4Pt_3)	50,9	49,1
	Gris oscuro (Ti_5Pt_3)	63,5	36,5

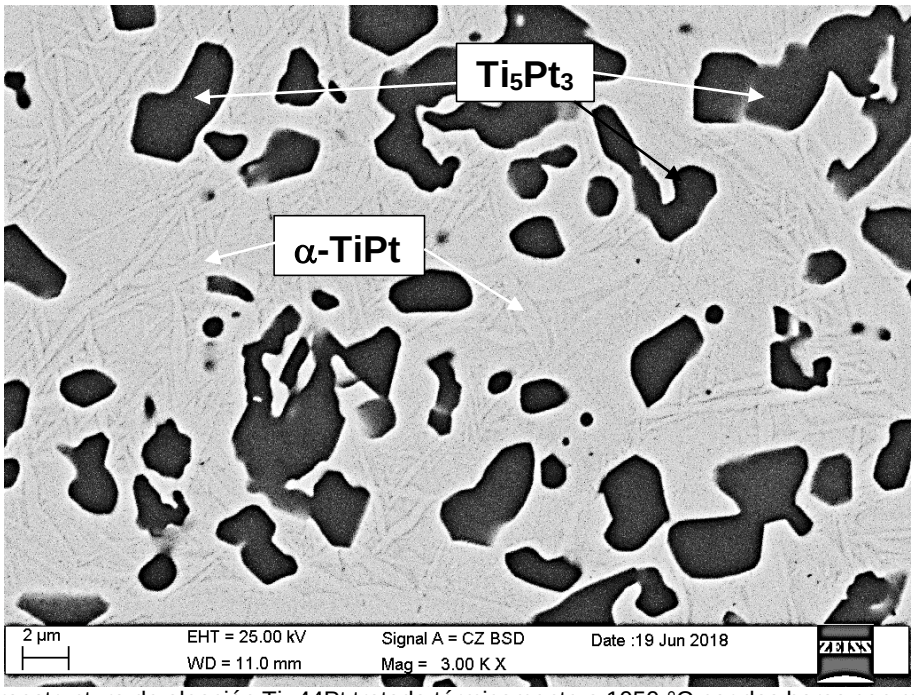


Figura 24: Microestructura de aleación Ti- 44Pt tratada térmicamente a 1050 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observa una estructura en forma de listones que consiste en fase α-TiPt; entre estos listones de α-TiPt se encuentra otra fase de menor contenido de Pt y una región que consiste en Ti_5Pt_3.

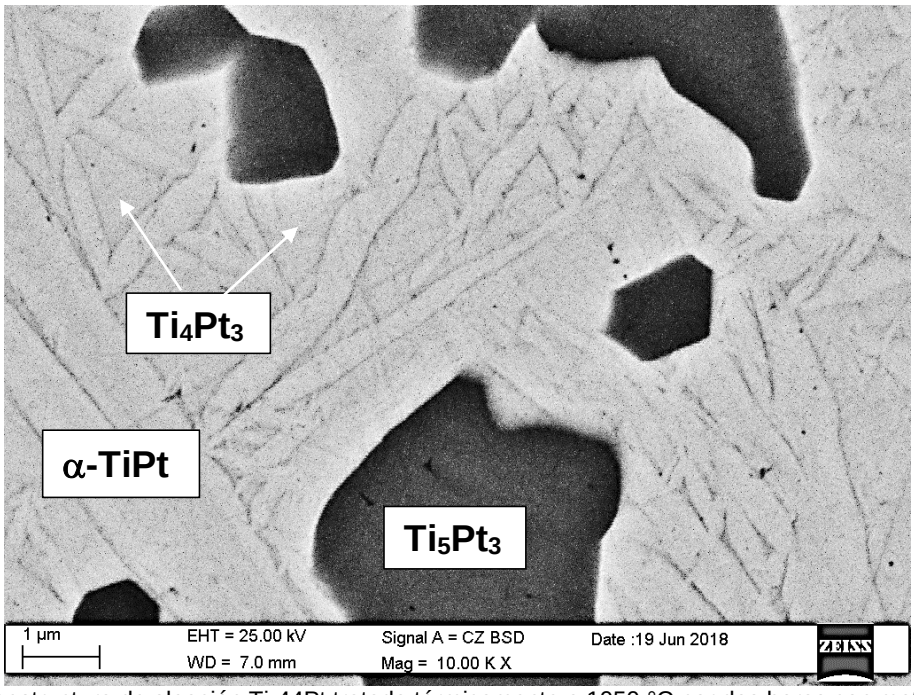


Figura 25: Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observa a magnificación de 10000x la estructura en forma de listones de fase α-TiPt y entre ellos, otra fase de menor contenido de Pt que se presume es Ti_4Pt_3 y una región que consiste en Ti_5Pt_3.

Tratamiento térmico a 800 °C

La Figura 26 muestra la microestructura de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C. Se puede observar que la región gris claro, que corresponde a la mezcla de fases α-TiPt+Ti_4Pt_3 observada a 1050 °C, se transformó en una mezcla de dos fases, una de éstas de contraste gris medio y otra de contraste blanco. La Figura 27 muestra una imagen de la microestructura con mayor magnificación en la cual se puede observar que las regiones de gris medio observadas a baja magnificación en realidad corresponden a dos fases y que poseen una morfología laminar. Se analizó la composición de las distintas fases con EDS observadas en la Figura 26 y los resultados se resumen en la Tabla 11. Se encontró que la región de contraste negro corresponde a la fase Ti_3Pt, la región de contraste gris oscuro corresponde a la fase Ti_5Pt_3, la región gris medio corresponde a la mezcla de fases α-TiPt+Ti_4Pt_3 (esto porque sólo fue posible medir la composición media dado el tamaño de las fases) y los listones que se observan en la Figura 27 de contraste blanco corresponde a la fase α-TiPt.

Tabla 11: Resultados de EDS para la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C

Aleación	Fase	Ti at. %	Pt at. %
Ti-44Pt	Blanca (α-TiPt)	53,3	46,7
	Gris medio (α-TiPt+Ti_4Pt_3)	52,1	47,9
	Gris oscuro (Ti_5Pt_3)	64,8	35,2
	Negra (Ti_3Pt)	67,2	32,8

El contenido de Pt de las fases observadas en la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C, 1050 °C y 800 °C se encuentran resumidas en la Tabla 12.

Tabla 12: Contenido de Pt en las fases observadas de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C, 1050 °C y 800 °C.

Temperatura °C	Contenido at. % Pt de las fases			
	Ti_3Pt	Ti_5Pt_3	α-TiPt+Ti_4Pt_3	α-TiPt
1260	-	37,2	-	48,2
1050	-	36,5	49,1	-
800	32,8	35,2	47,9	46,7

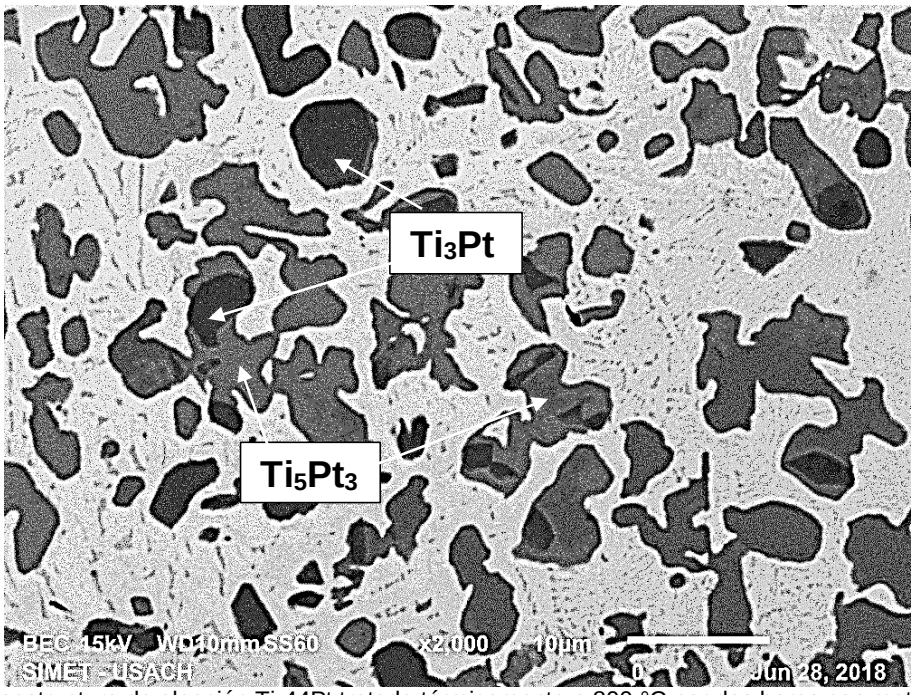


Figura 26: Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta microestructura se observan la fase α-TiPt en forma de listones en combinación con una estructura laminar conformada por α-TiPt+Ti_4Pt_3. En la zona del interdendrítico se identifican dos fases Ti_3Pt y Ti_5Pt_3.

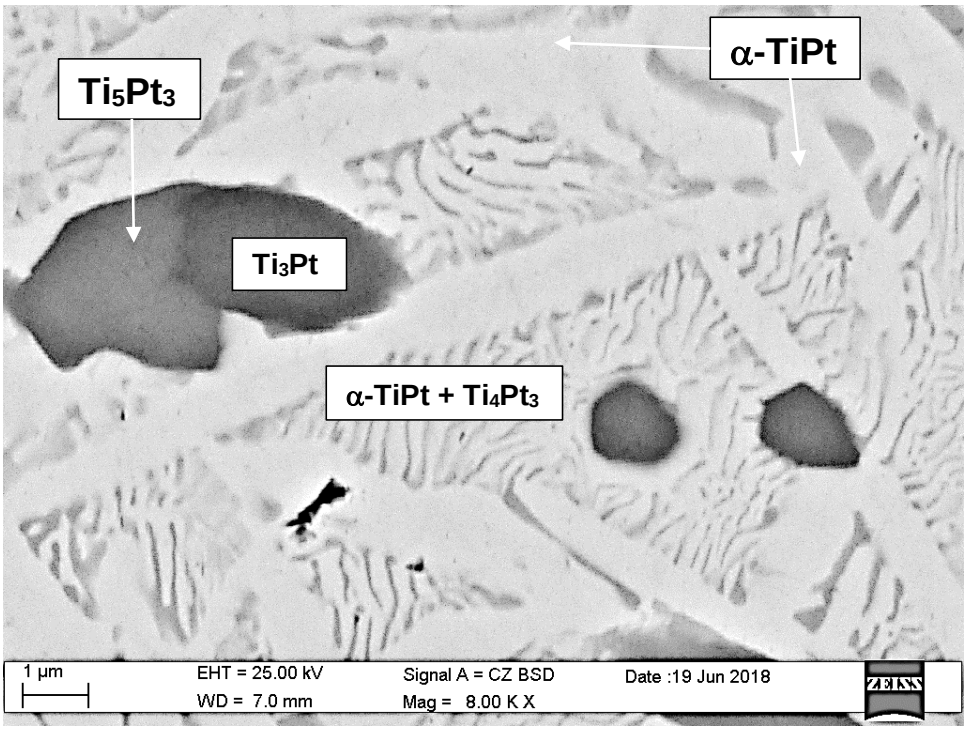


Figura 27: Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observa a magnificación de 8000x la estructura en forma de listones de fase α-TiPt y entre ellos, una estructura laminar formada por α-TiPt+Ti_4Pt_3

4.3 **Análisis Difracción de rayos X**

Para una confirmación de las fases presentes en la aleación Ti-44Pt para cada uno de los tratamientos térmicos realizados, los difractogramas obtenidos son analizados con el software WinXPOW [20] y Maud [21]. Este análisis se llevó a cabo mediante la comparación de los difractogramas con cada uno de los archivos con información cristalográfica de las fases (Chrystallographic Information File CIF, por su sigla en inglés).

4.3.1 **Difractogramas**

Se realizaron experimentos de difracción de rayos x a las muestras molidas de la aleación Ti-44Pt tratadas térmicamente según los tratamientos TT1, TT2 y TT3 y, además, se incluyó en el análisis una muestra densa (bulk) de la aleación tratada térmicamente según HT1 (revisar Tabla 5). En la Figura 28 se presentan los difractogramas de la muestra tratada térmicamente según TT1 en polvo y la tratada térmicamente según HT1 en bulk. Se puede observar la pérdida de algunos reflejos en aquella muestra que fue sometida a la molienda de preparación para los experimentos de difracción de rayos x. Este fenómeno se puede explicar por la deformación que experimentó la muestra y que pudo derivar en la reorientación de las variantes de la martensita en una variante dominante (efecto de demaclado o *detwinning* en inglés).

La Figura 29 presenta los difractogramas de las muestras tratadas térmicamente a 1050 °C (TT2) y 800 °C (TT3), los cuales no presentan diferencias significativas respecto a la posición de los reflejos sino que sólo presentan leves diferencias respecto a su intensidad. Lo anterior, indica que estas muestras contienen en su microestructura las mismas fases.

Por lo tanto, se comparan los difractogramas de las muestras HT1 bulk y la TT3 en polvo. En la Figura 30 se presentan los difractogramas de las muestras anteriormente nombradas. Se puede observar que las flechas rojas indican la aparición de un reflejo a medida que se baja en la temperatura del tratamiento térmico y revela la aparición de una fase; por el contrario, las flechas azules indican la desaparición de un reflejo que significa la desaparición de una fase.

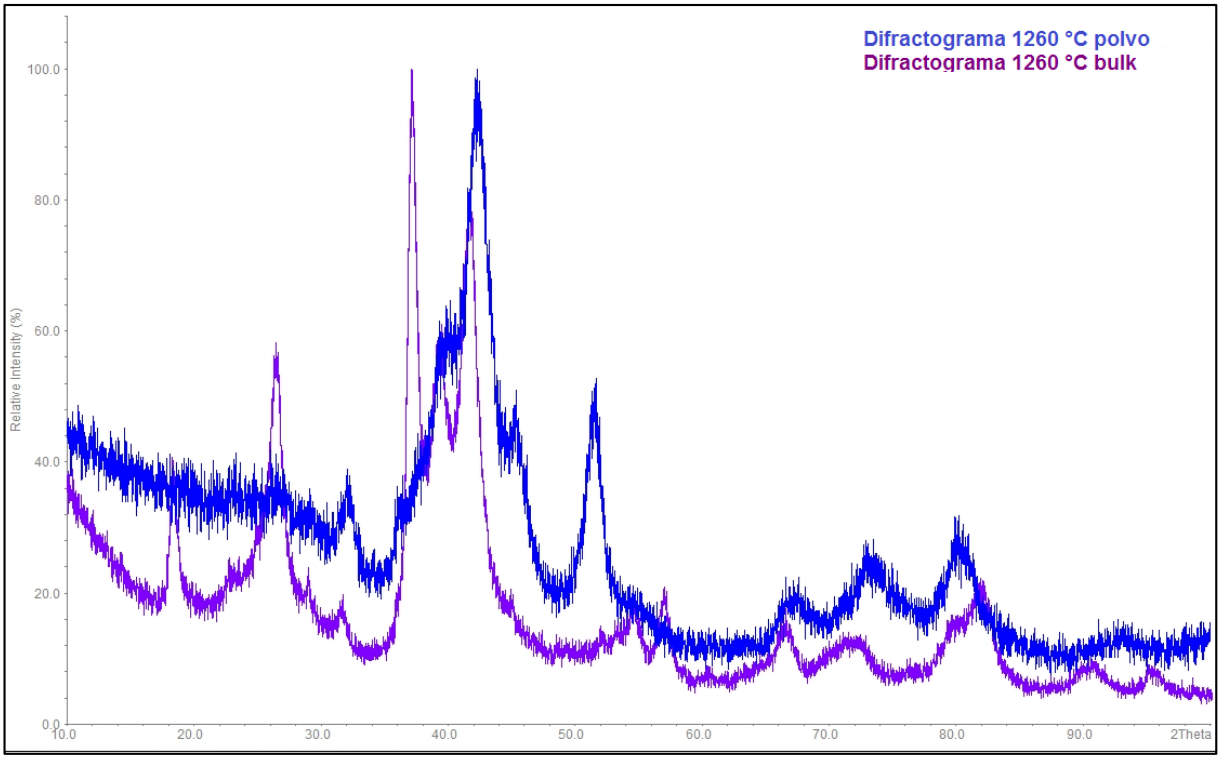


Figura 28: Comparación de difractograma de muestra Ti-44Pt tratada termicamente a 1260 °C analizada en polvo (curva azul) y en bulk (curva morada).

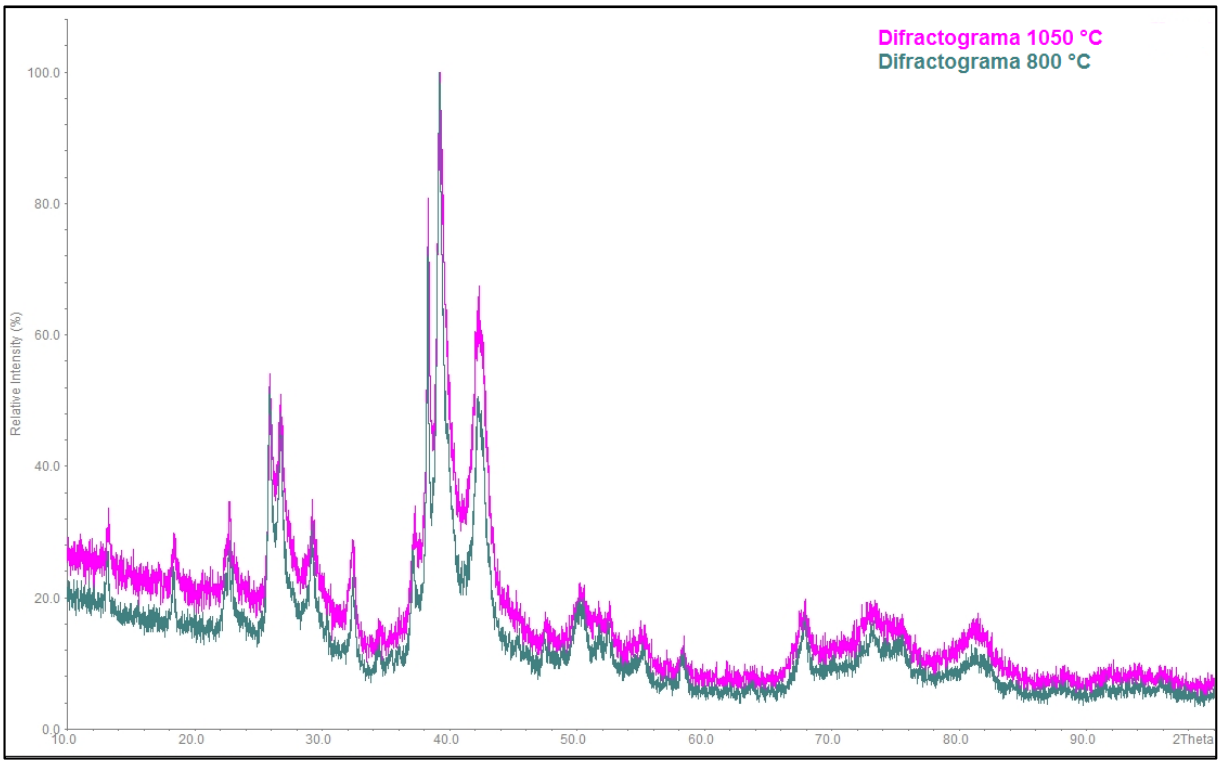


Figura 29: Difractogramas de aleación Ti-44Pt tratadas térmicamente a 1050 °C y 800 °C.

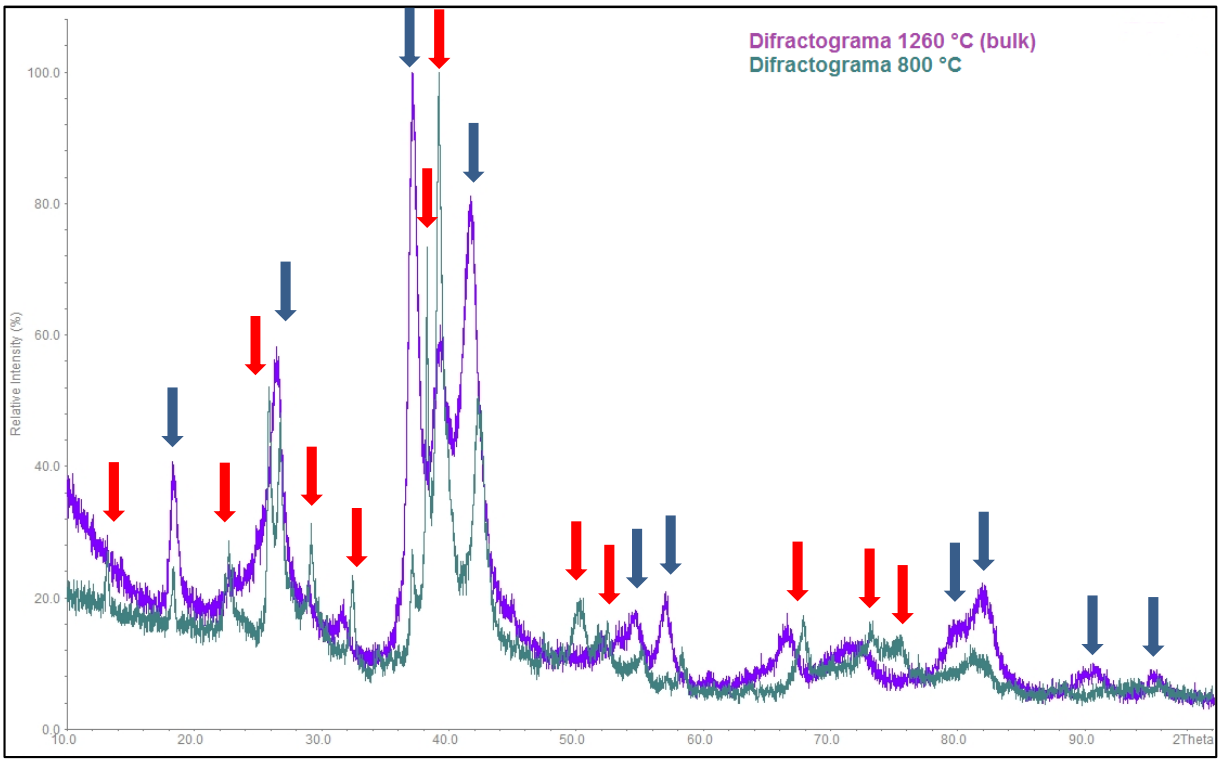


Figura 30: Comparación de aumento y disminución de reflejos entre difractograma de muestra tratada térmicamente a 1260 °C (bulk) con difractograma de muestra tratada térmicamente a 800 °C. Las flechas rojas indican la aparición de un reflejo que se traduce en la aparición de una fase; mientras que las flechas azules indican la desaparición de un reflejo, que análogamente significa la desaparición de una fase.

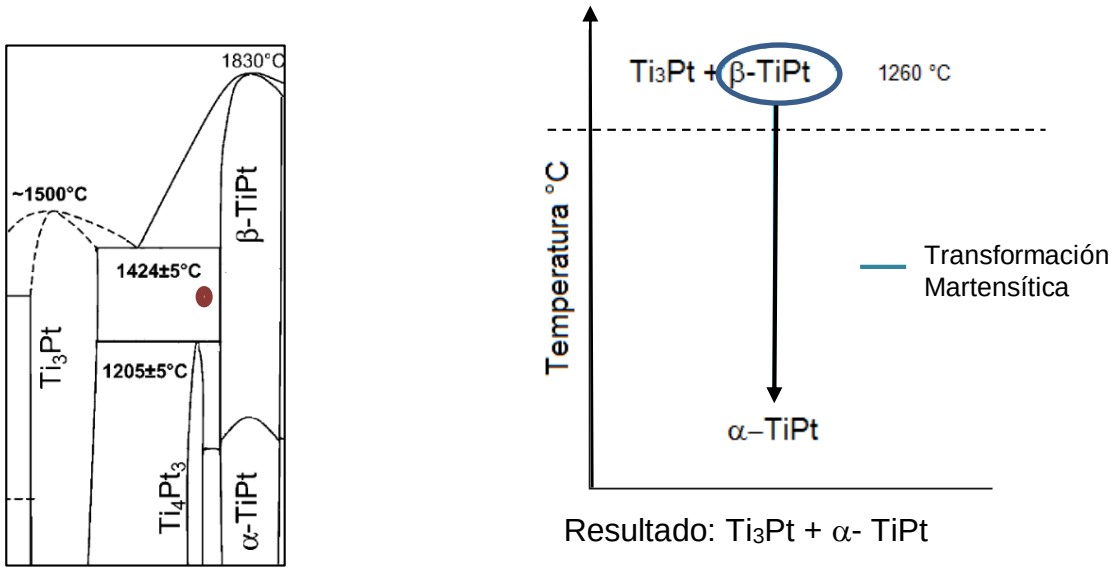
4.3.2 **Análisis de difractogramas en software WinXPOW**

Cada difractograma fue comparado con los difractogramas de las fases teóricas que deberían estar presentes según el diagrama de fases propuesto por Biggs *et al.* [1] y, además, con las fases observadas en la microestructuras de la aleación tratada a 1260 °C, 1050 °C y 800 °C. Por lo tanto, las fases a estudiar son α-TiPt, Ti_5Pt_3, Ti_4Pt_3 y Ti_3Pt. Desafortunadamente, la fase Ti_4Pt_3 no ha sido caracterizada estructuralmente, por lo tanto, no existe información cristalográfica. Dado lo anterior, aquellos reflejos que no pudieron ser asociados a un reflejo teórico son considerados como propios de esta fase.

4.3.2.1 **Aleación tratada térmicamente a 1260 °C**

Para esta aleación, según el diagrama propuesto de la Figura 31(a), las fases presentes teóricas son Ti_3Pt y β-TiPt, ésta última fase al templar se transforma en α-TiPt por la

transformación martensítica. La Figura 31(b) esquematiza la transformación martensítica del diagrama Ti-Pt. De acuerdo con lo anterior, se procedió a comparar los reflejos teóricos de las fases que ya han sido caracterizadas (Ti_3Pt y α-TiPt) con el difractograma experimental. En la Figura 32 se compara el difractograma experimental con la fase α-TiPt mientras que en la Figura 33 se compara el difractograma experimental con la fase Ti_3Pt. En la Figura 32 se puede observar que algunos reflejos experimentales se pueden asociar a la fase α-TiPt ya que estos reflejos coinciden en posición y algunos en intensidad. Sin embargo, en la Figura 33 no se observa coincidencia entre los reflejos teóricos de la fase Ti_3Pt con el difractograma experimental, lo que hace suponer que dicha fase no se encuentra presente en la muestra analizada.



(a) (b)

Figura 31: (a) Diagrama de fases Ti-Pt propuesto por Biggs et al. [1], en el rango de composición de 20 a 55 at.%Pt. El punto rojo indica la región de tratamiento térmico y (b) esquema de secuencia teórica de transformación aleación Ti-44Pt enfriada desde 1260 °C.

Por otra parte, considerando los resultados obtenidos en la caracterización metalográfica con SEM y EDS que indican que las fases presentes son α-TiPt y Ti_5Pt_3, el difractograma experimental fue comparado con la información cristalográfica de la fase Ti_5Pt_3 y los resultados se presentan en la Figura 34. Como se puede observar en la Figura 34 algunos reflejos teóricos coinciden con los reflejos experimentales, por lo tanto, se sugiere que la fase Ti_5Pt_3 está presente a 1260 °C en esta aleación.

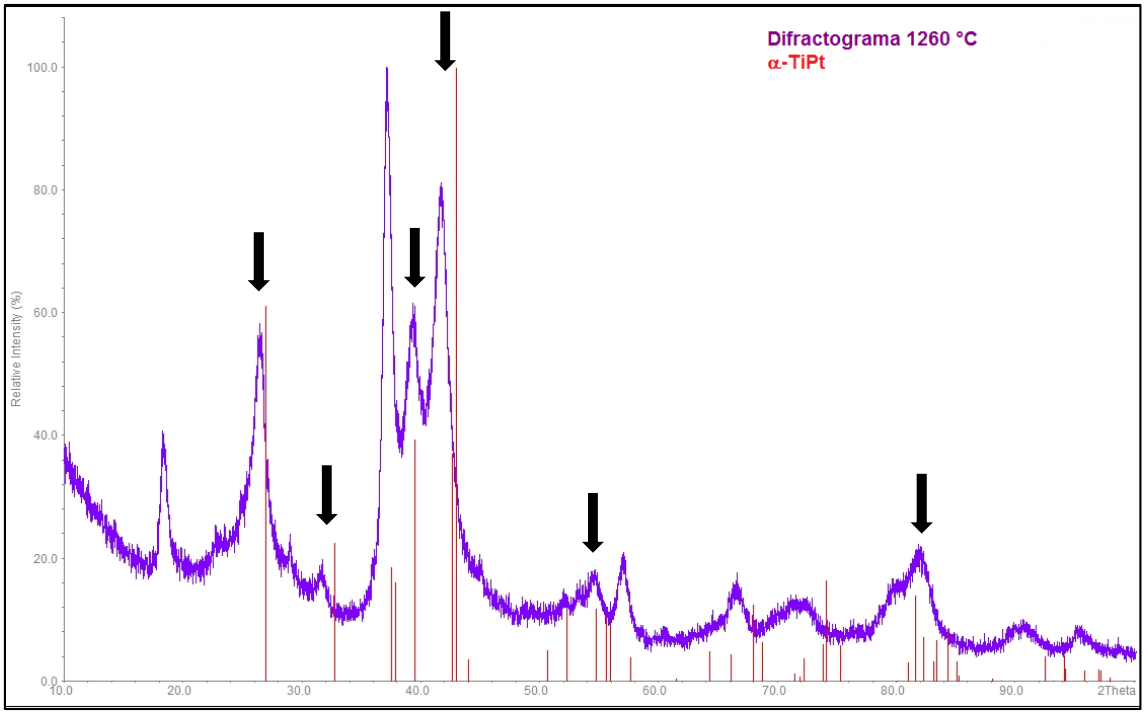


Figura 32: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase α-TiPt. Las flechas negras indican aquellos reflejos experimentales que coinciden con los reflejos de la fase α-TiPt.

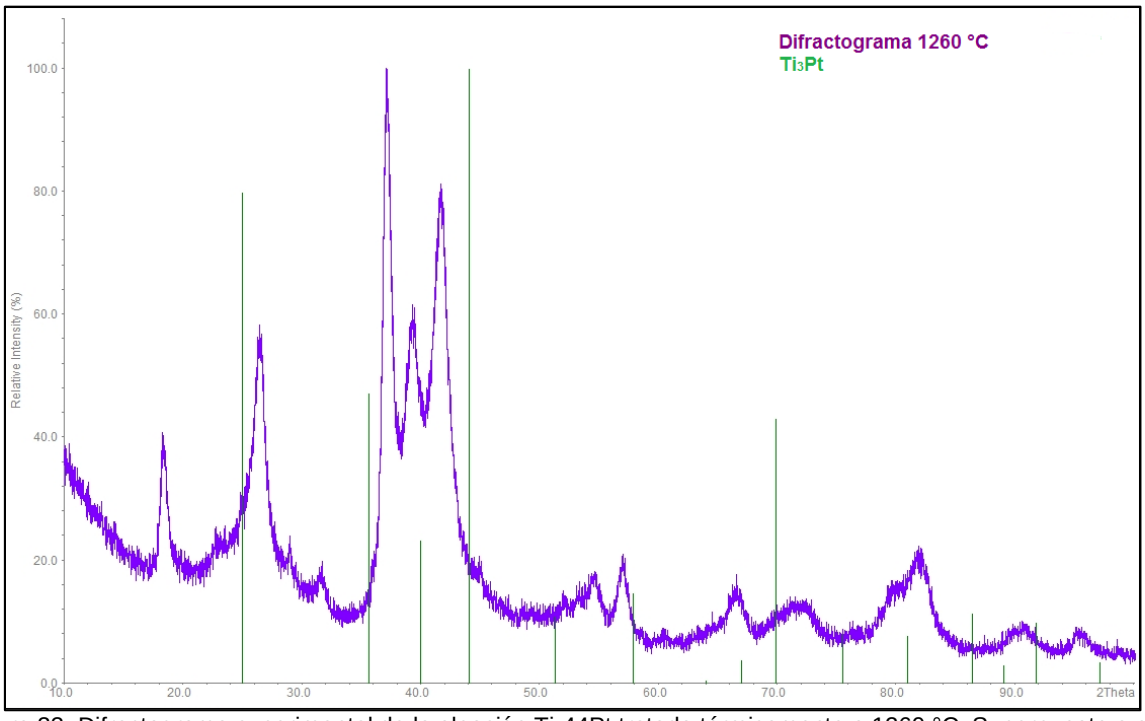


Figura 33: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase Ti_3Pt. Como se puede observar, no existe ninguna coincidencia entre los reflejos de la fase con los refeljos del análisis.

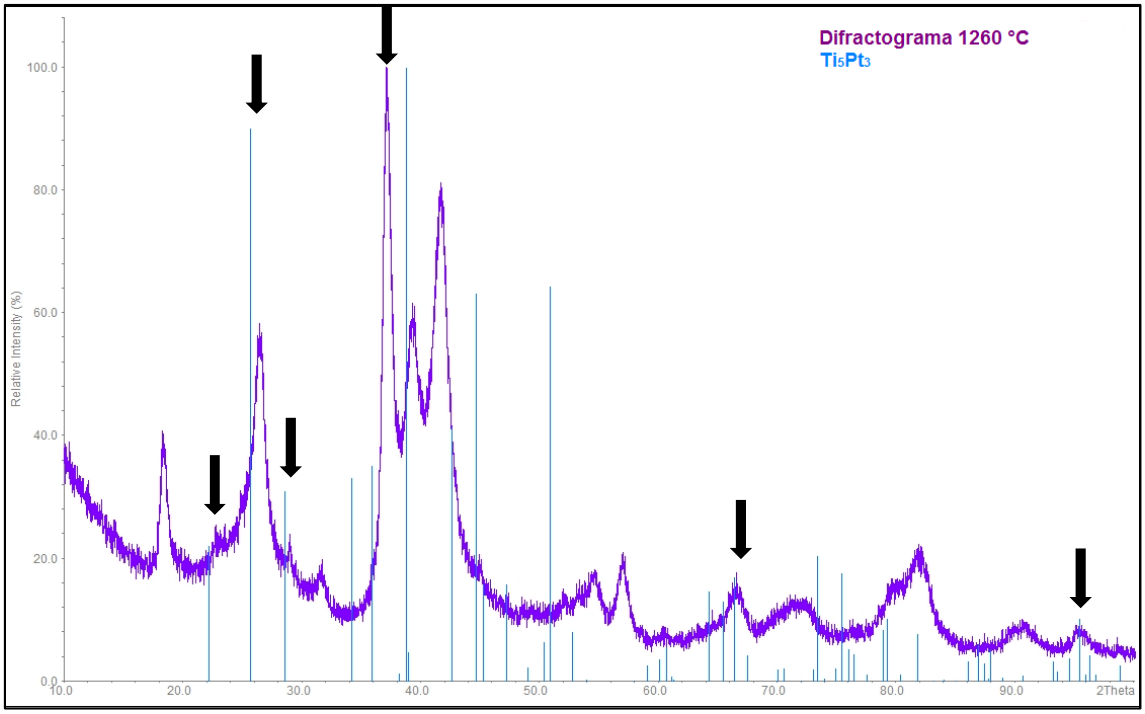


Figura 34: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase Ti_5Pt_3. Las flechas negras indican aquellos reflejos experimentales que coinciden con los reflejos de la fase Ti_5Pt_3.

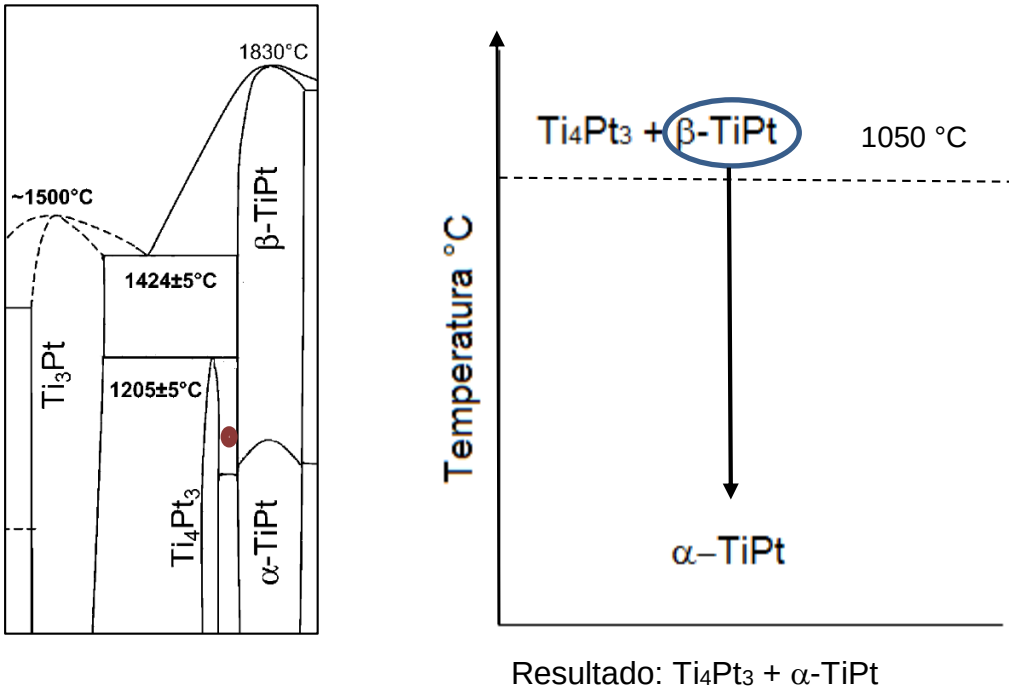
4.3.2.2 **Aleación tratada térmicamente a 1050 °C**

Para esta aleación, según el diagrama propuesto por Biggs *et al.* [1] (ver Figura 35(a)), las fases teóricas presentes son Ti_4Pt_3 y β-TiPt, que transforma en α-TiPt vía la transformación martensítica al momento de templar. La caracterización metalográfica realizada con SEM y EDS reveló la presencia de las fases α-TiPt y Ti_5Pt_3, La Figura 35(b) presenta un esquema de la transformación que esta aleación experimenta durante el temple desde 1050 °C.

Se superpuso la información cristalográfica teórica de las fases Ti_3Pt, α-TiPt y Ti_5Pt_3 en el difractograma experimental, sin embargo, para esta aleación en particular sólo se prescinde del estudio la fase Ti_4Pt_3, ya que, tal como se planteó unos párrafos más arriba, ésta no está caracterizada cristalográficamente. En la Figura 36 se comparó el difractograma de la aleación con los reflejos de la fase α-TiPt; de aquí se obtuvo que hay reflejos que pueden ser atribuidos a esta fase, ya que estos coinciden en posición y la mayoría de ellos también lo hacen en intensidad. Luego, el difractograma de esta aleación también es comparado con los reflejos de la fase Ti_5Pt_3, tal como se muestra en la Figura 37, acá se pueden identificar algunos reflejos teóricos que coinciden con los reflejos experimentales de la muestra analizada, lo que representa

la presencia de esta fase en esta aleación. Considerando que no se cuenta con información cristalográfica de la fase Ti_4Pt_3, es importante mencionar que algunos reflejos experimentales del difractograma presentado no están indexados en ninguno de los reflejos teóricos de las fases analizadas (α-TiPt y Ti_5Pt_3), por tanto, podrían ser atribuidos a esta fase.

Por último, se realizó una comparación de este difractograma con la fase Ti_3Pt, puesto que se debe tomar en cuenta que, al realizar el tratamiento térmico la muestra en estado as-cast fue llevada a 1260 °C en donde debería descomponerse en Ti_3Pt y β-TiPt, las dos horas en las que se mantuvo a esa temperatura no es suficiente para difundir y homogeneizar todo, por lo tanto, al disminuir la temperatura a 1050 °C, cabe la posibilidad de que una parte de Ti_3Pt no haya sido consumida en su totalidad para la formación, en teoría, de Ti_4Pt_3. De esta comparación sólo un reflejo de la fase pudo ser asignado a un reflejo experimental del difractograma a esta temperatura, sin tener la certeza de que en realidad sea una fase presente o no, ya que los resultados de la caracterización metalográfica no respaldan esta premisa (ver Figura 38)



(a) (b)

Figura 35: (a) Diagrama de fases Ti-Pt propuesto por Biggs *et al.* [1], en el rango de composición de 20 a 55 at.%Pt [1]. El punto rojo indica región de tratamiento térmico y (b) esquema de secuencia teórica de transformación aleación Ti-44Pt enfriada desde 1050 °C.

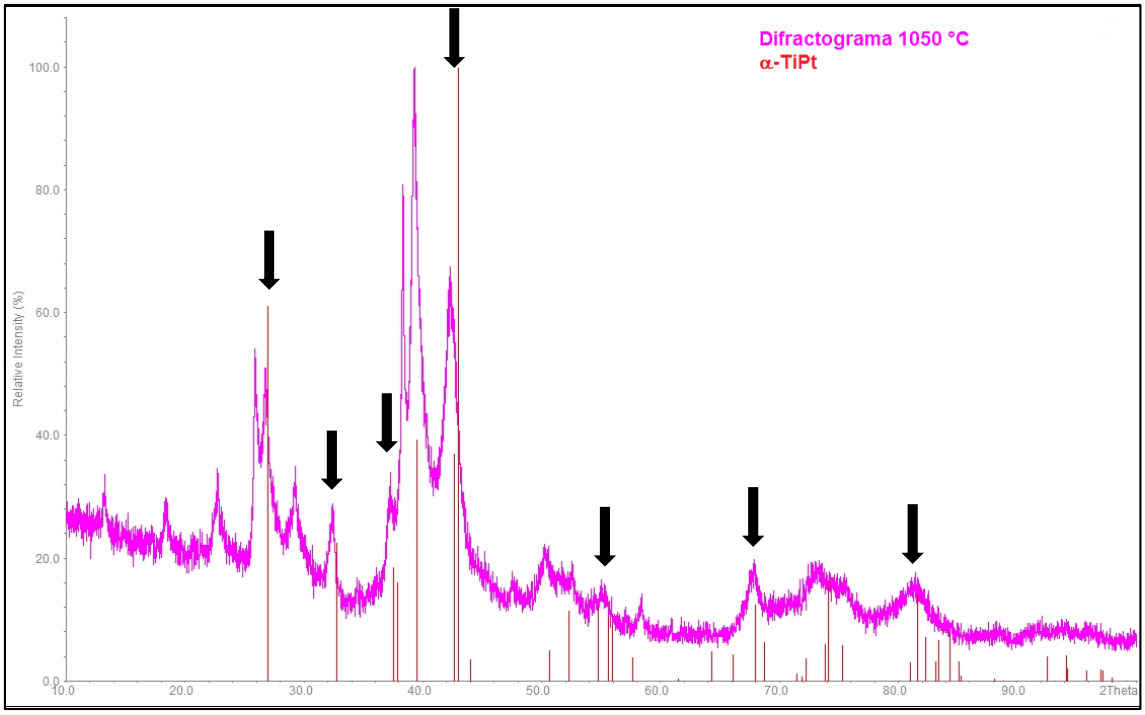


Figura 36: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase α-TiPt. Las flechas negras indican aquellos reflejos experimentales que coinciden con los reflejos de la fase α-TiPt.

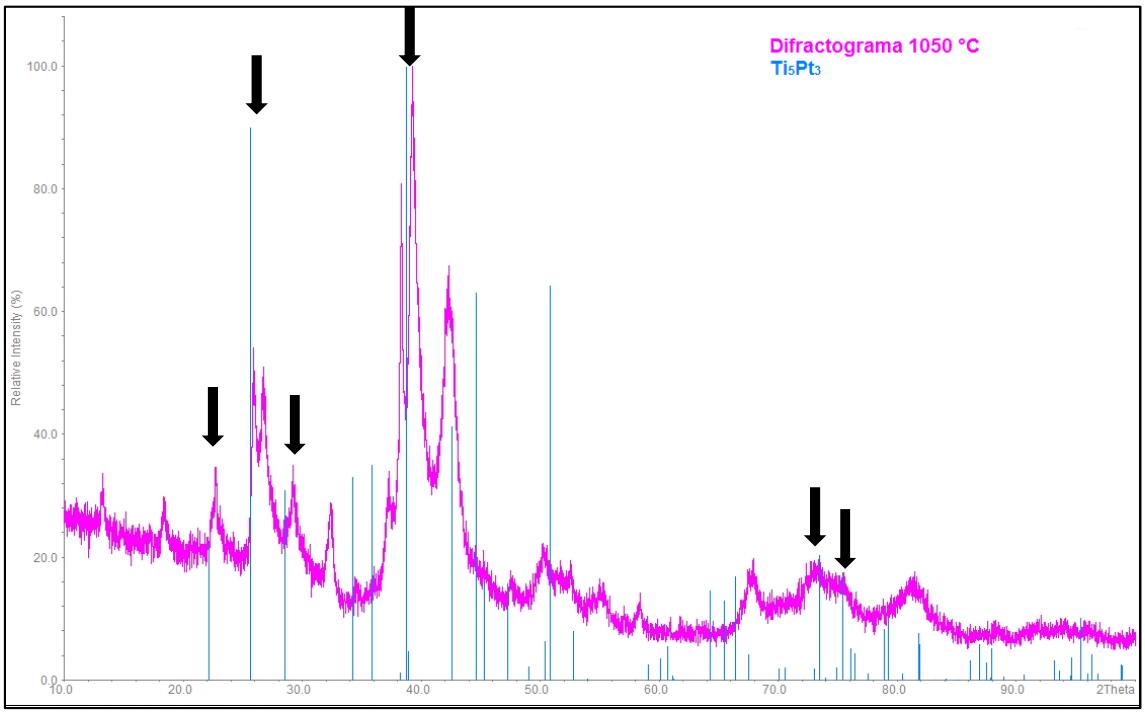


Figura 37: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase Ti_5Pt_3 Las flechas negras indican aquellos reflejos experimentales que coinciden con los reflejos de la fase Ti_5Pt_3.

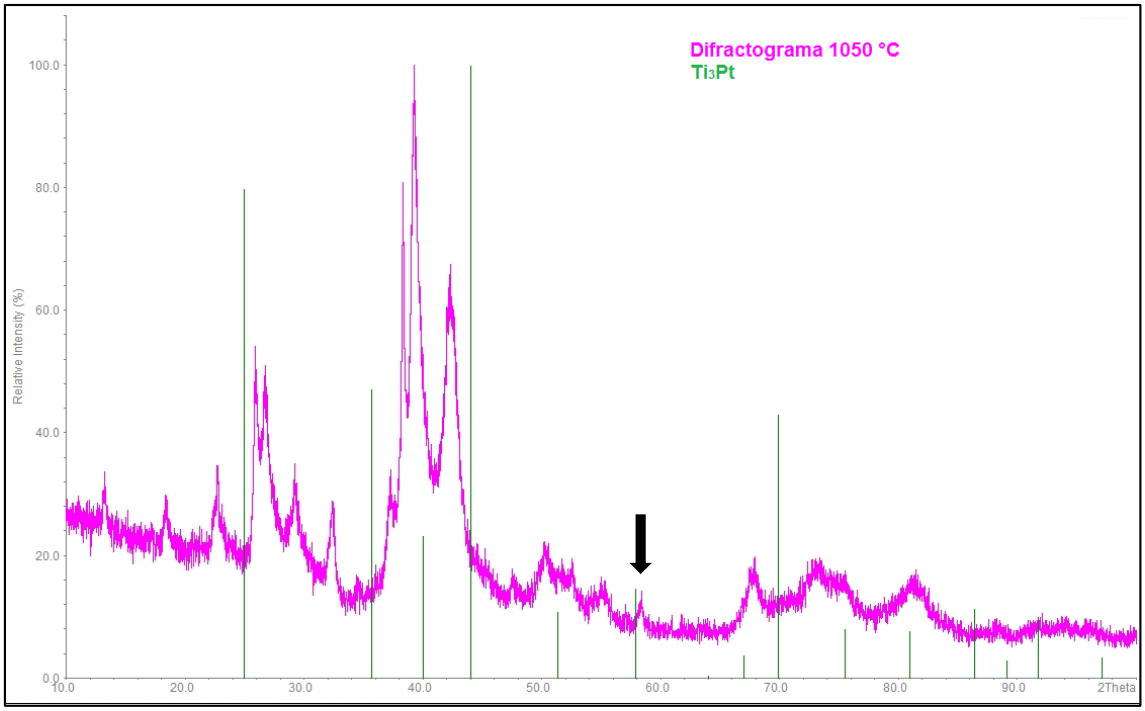


Figura 38: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase Ti_3Pt. La flecha negra indica el reflejo experimental que coincide que coincide con un reflejo la fase Ti_3Pt.

4.3.2.3 **Aleación tratada térmicamente a 800 °C**

La caracterización metalográfica realizada con SEM y EDS en la aleación tratada a 800 °C reveló la presencia de las fases α-TiPt, Ti_5Pt_3 y Ti_3Pt. Según el diagrama propuesto por Biggs *et al.* [1] las fases teóricas presentes son Ti_4Pt_3 y α-TiPt. Respecto a lo anterior, para esta aleación no se pudo analizar la fase Ti_4Pt_3, ya que, tal como se ha planteado no cuenta con información cristalográfica.

En la Figura 39 los reflejos teóricos de la fase α-TiPt se superponen al difractograma experimental obtenido. De este análisis hay reflejos experimentales que pueden ser atribuidos a la fase α-TiPt ya que los reflejos coinciden en posición y la mayoría de ellos también lo hacen en intensidad. En la Figura 40 el difractograma de esta aleación es comparado con los reflejos de la fase Ti_5Pt_3; acá se puede identificar que algunos reflejos experimentales coinciden con los reflejos teóricos de la fase, lo que representa su presencia en esta aleación.

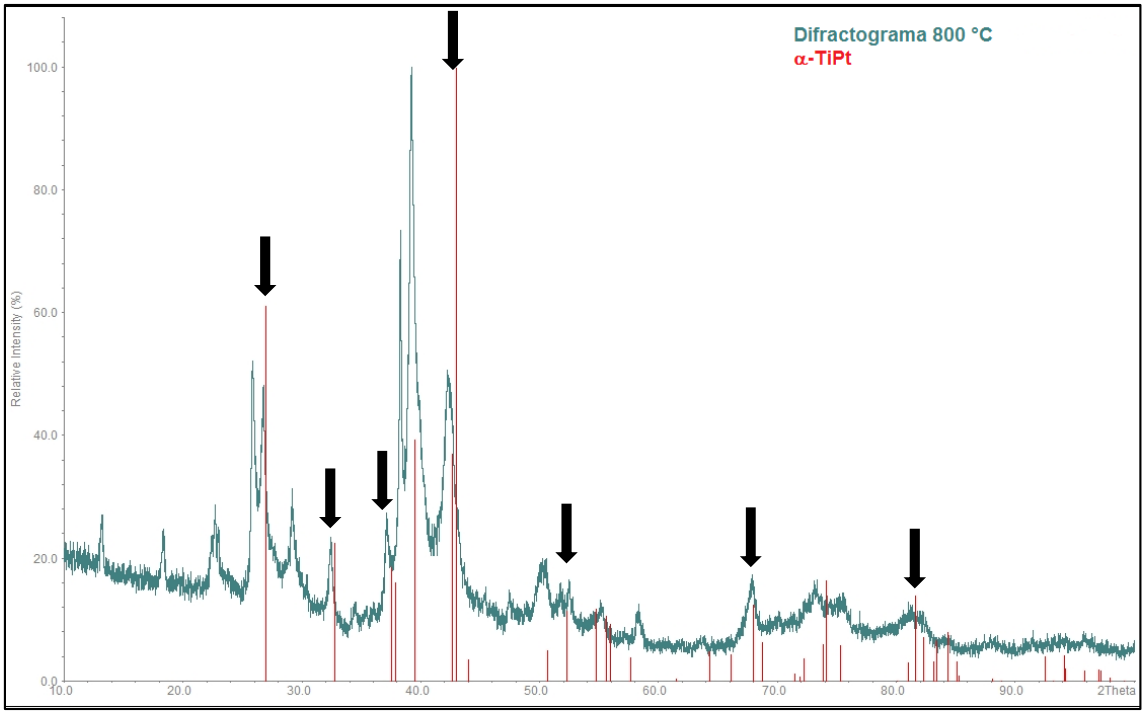


Figura 39: Difractograma experimenatl de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase α-TiPt. Las flechas negras indican aquellos reflejos experimentales que coinciden con los reflejos de la fase α-TiPt.

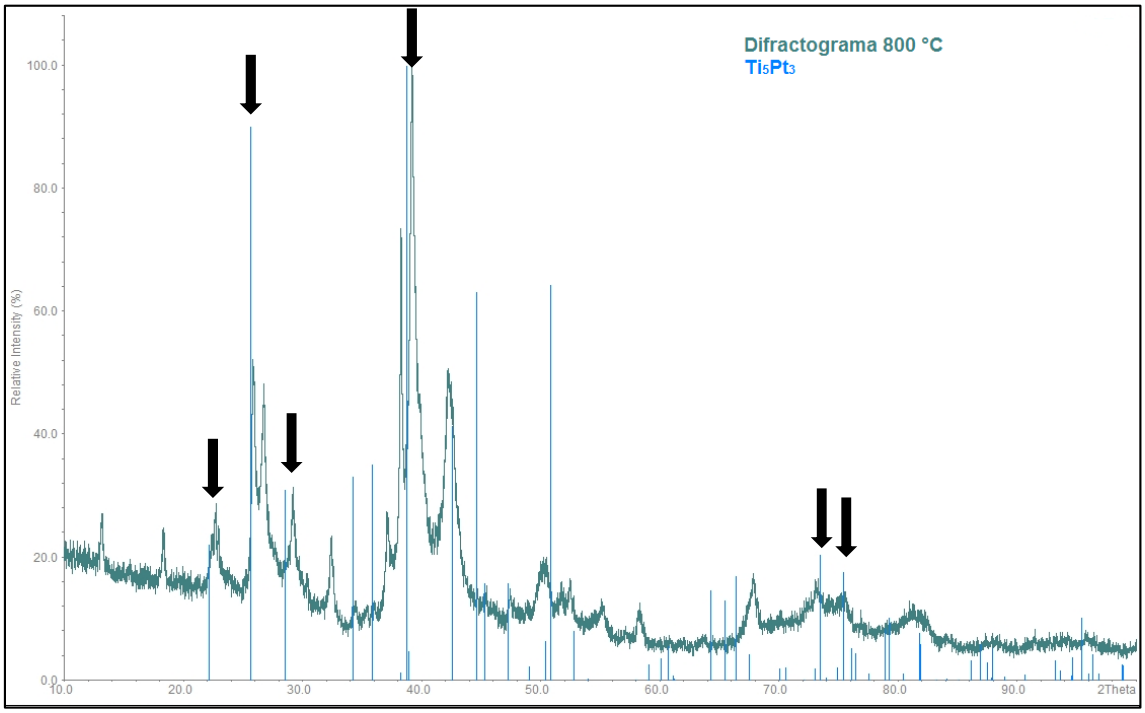


Figura 40: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos teóricos de la fase Ti_5Pt_3 Las flechas negras indican aquellos reflejos experimentales que coinciden con los reflejos de la fase Ti_5Pt_3.

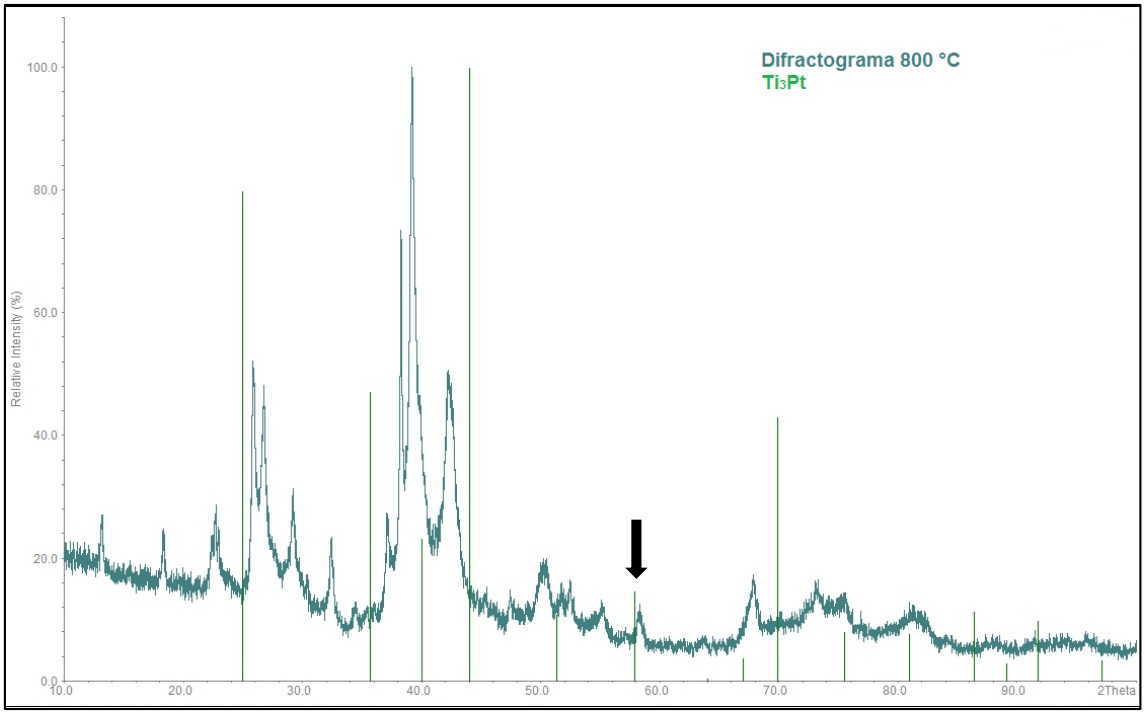


Figura 41: Difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C. Superpuesto a este difractograma se presentan los reflejos de la fase Ti_3Pt. La flecha negra indica el reflejo experimental que coincide con los reflejos de la fase Ti_3Pt.

Es importante mencionar que los reflejos experimentales en la aleación tratada térmicamente a 1050 °C que no están indexados, tampoco se encuentran indexados en ésta, por lo tanto, podrían ser atribuidos como parte de los reflejos que conforman la fase Ti_4Pt_3. Por último, se realizó una comparación de este difractograma con la fase Ti_3Pt como se ilustra en la Figura 41, de esta comparación sólo un reflejo teórico de la fase puso ser asignado a un reflejo del difractograma experimental a esta temperatura.

4.3.3 **Análisis de difractograma con software Maud**

Se utilizó el software Maud [21] para realizar el refinamiento Rietveld para verificar la presencia de las fases α-TiPt y Ti_5Pt_3 en la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C. Lo anterior porque esta aleación en la caracterización metalográfica con SEM y EDS contiene dichas fases presentes. Para las muestras de la aleación Ti-44Pt tratadas térmicamente a 1050 °C y 800 °C no se refinaron en Maud [21] ya que no existe información cristalográfica del compuesto Ti_4Pt_3, por lo tanto, el análisis en este software para dichas aleaciones se ejecutó pero no proporcionó información relevante y confiable.

Con este software se confirmó posición, intensidad y ancho de los reflejos de la aleación tratada a 1260 °C. En la Figura 42 se observa el ajuste resultante con las fases α-TiPt y Ti_5Pt_3 que fueron las indicadas en el análisis de SEM y EDS, de este ajuste cada reflejo puede ser atribuido a una de estas fases, lo que respalda los resultados obtenidos con las herramientas de caracterización metalográfica utilizadas. En la Tabla 13 se presentan los parámetros de red obtenidos para las fases α-TiPt y Ti_5Pt_3 con el refinamiento Rietveld.

Tabla 13: Parámetros de red de las fases α-TiPt y Ti_5Pt_3 obtenidas con el refinamiento Rietveld para difractograma experimental de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C

Fases	Parámetros de red Å		
	a	b	c
α-TiPt	4,502	2,769	4,725
Ti_5Pt_3	8,017	-	5,041

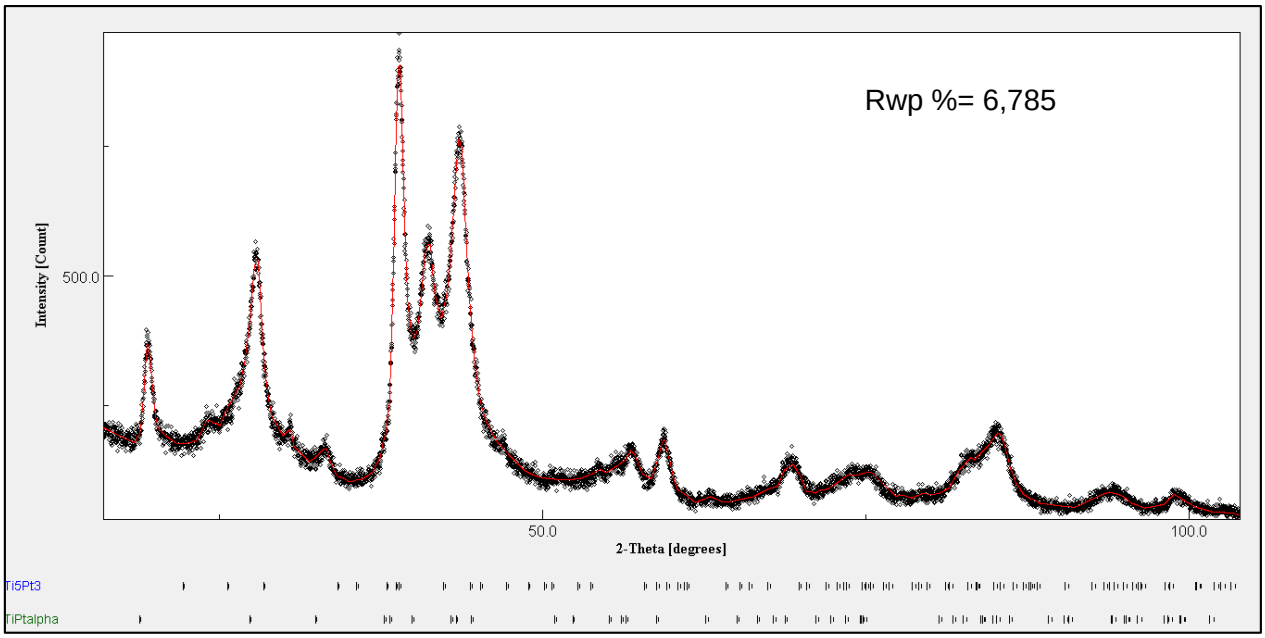


Figura 42: Difractograma de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C ajustado en Maud con las fases α-TiPt y Ti_5Pt_3.

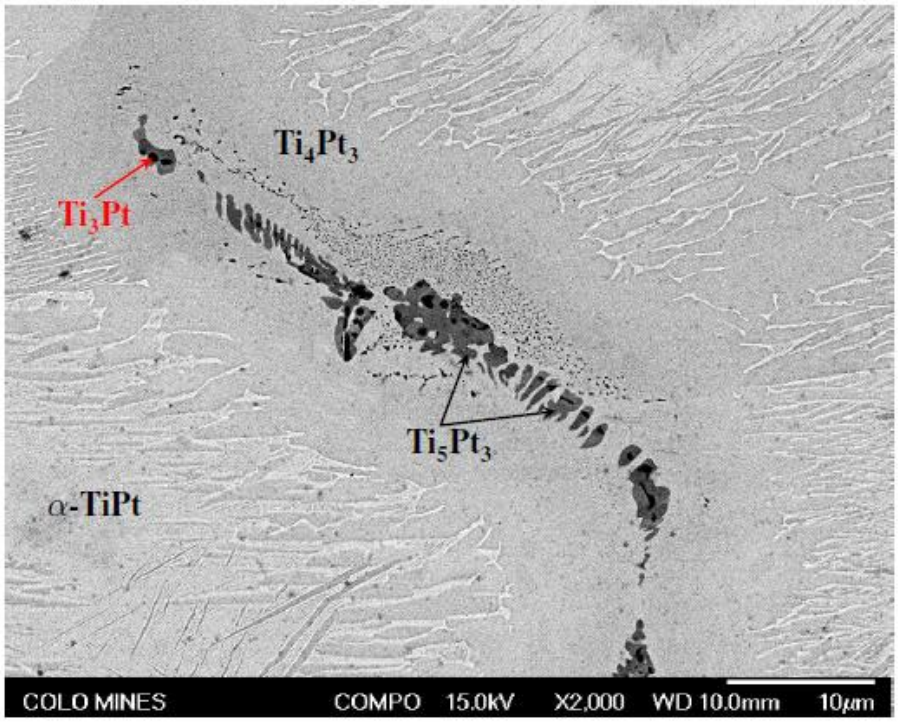
4.4 **Discusión**

4.4.1 **Aleaciones as-cast**

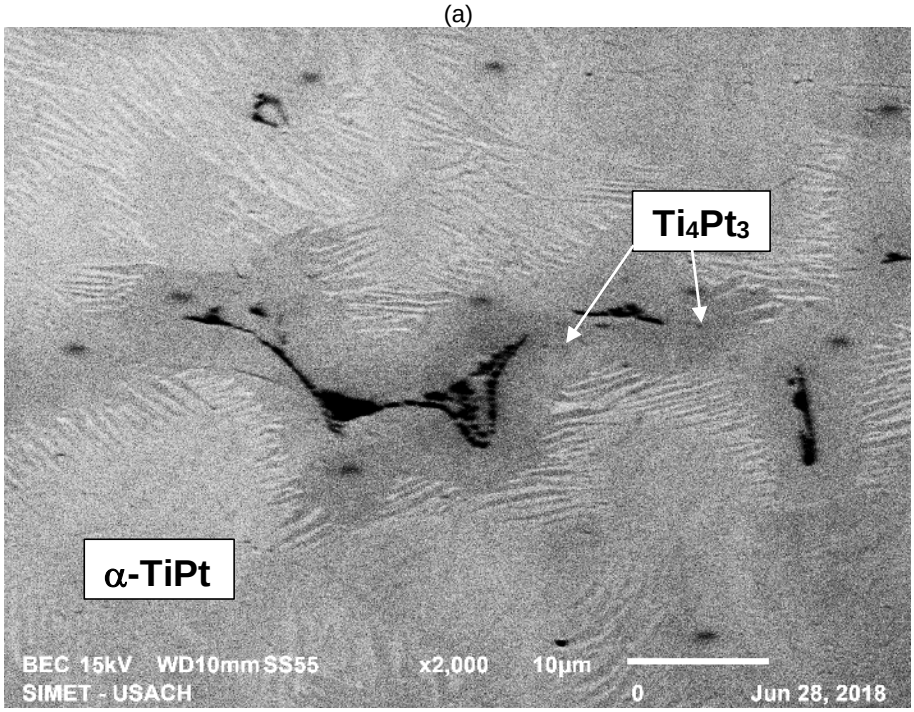
Para la aleación Ti-43,4Pt y Ti-44Pt as-cast no existe una diferencia significativa entre las microestructuras obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y las composiciones obtenidas por espectroscopía de dispersión de rayos x (EDS).

En la Figura 43 se observa las microestructuras de una aleación Ti-44Pt as-cast, en la Figura 43(a) se muestra la obtenida en el trabajo de Tello [2] y en la Figura 43(b) la obtenida en este estudio, cabe destacar que la primera fue fabricada con materias primas de pureza 99,995 wt.% y la segunda con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En ambas figuras se pueden observar dendritas que consisten en un centro de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar β-TiPt+Ti_4Pt_3, y una periferia que en su mayoría consiste en Ti_4Pt_3. Por otra parte, en la microestructura obtenida por Tello en la región interdendrítica se observan las fases Ti_3Pt y Ti_5Pt_3, mientras que en este estudio la región interdendrítica no fue medida mediante análisis EDS por lo que no se conoce su composición y, en consecuencia, las fases que lo componen.

La solidificación de una aleación de composición Ti-44Pt según el diagrama Ti-Pt (Figura 4), consiste en la formación de dendritas de β-TiPt con una composición de ~46 at.%Pt, luego a 1424 °C se produce la reacción eutéctica y comienza a nuclear y crecer Ti_3Pt con una composición de ~30 at.%Pt y β-TiPt con una composición de ~46 at.%Pt. Posteriormente, entre 1424 °C y 1205 °C las composiciones de las fases β-TiPt y Ti_3Pt se mantienen constantes y de acuerdo a la regla de la palanca se tiene un volumen de fases aproximado de 9:1 respectivamente. Luego, a la temperatura de 1205 °C en la interfase de β-TiPt/Ti_3Pt la reacción peritectoide se desencadena y comienza a nuclear Ti_4Pt_3 de composición ~42 at.%. Por último la fase β-TiPt transforma a la fase α-TiPt una vez que se ha alcanzado la temperatura de transformación martensítica. En la Figura 44 se presenta un esquema de las curvas de energía libre de Gibbs de la reacción peritectoide que se desarrolla a 1205 °C.



(a)



(b)

Figura 43: (a) Microestructura de aleación Ti-44Pt en condición as-cast con materias primas de pureza 99,995 wt.%. En esta imagen se observan dendritas que consisten en un centro de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar β-TiPt + Ti_4Pt_3, y una periferia que en su mayoría consiste en Ti_4Pt_3. En la región interdendrítica se observan las fases Ti_3Pt y Ti_5Pt_3, esta última fase podría ser estabilizada por la cantidad de impurezas ubicadas en esa región [2]. (b) Microestructura de aleación Ti-44Pt en condición as-cast con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observan dendritas que consisten en un centro de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar β-TiPt + Ti_4Pt_3, y una periferia que en su mayoría consiste en Ti_4Pt_3.

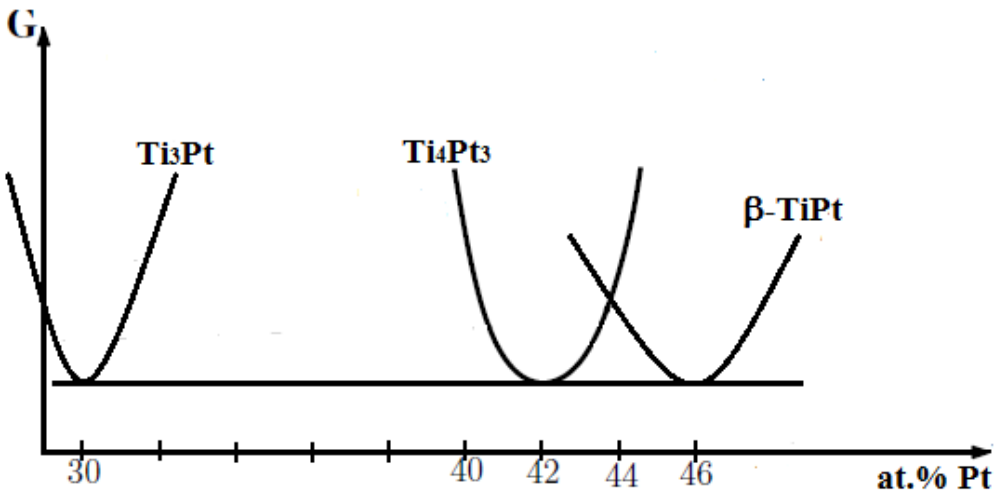


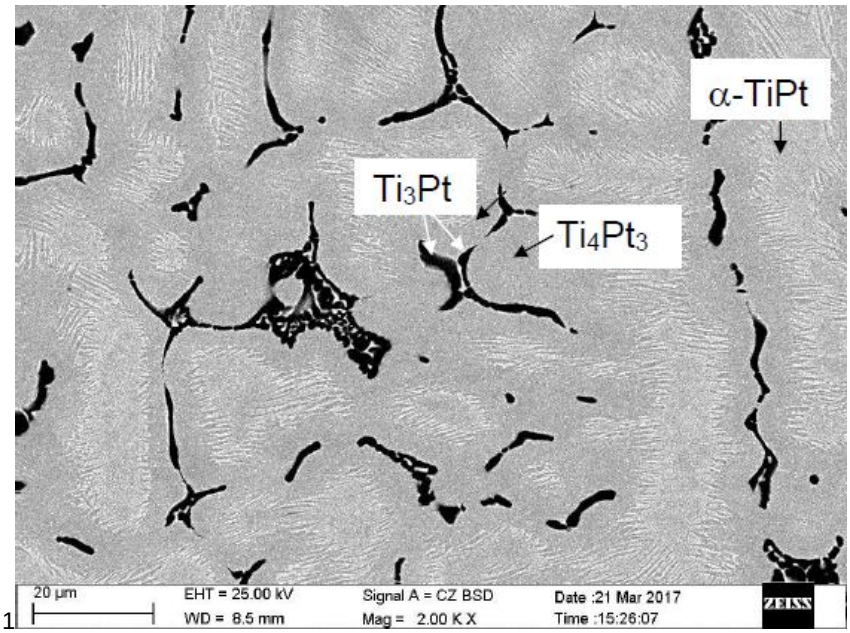
Figura 44: Esquema de curvas de energía libre de la reacción peritectoide. La reacción peritectoide de acuerdo al diagrama Ti-Pt se desarrolla con Ti_3Pt de composición aproximada de 30 at.%Pt más β-TiPt de composición aproximada de 46 at.%Pt para formar Ti_4Pt_3 de composición aproximada de 42 at.%Pt.

Si bien la fase Ti_4Pt_3 debería ser producto de la reacción peritectoide (Ti_3Pt+β-TiPt→Ti_4Pt_3), en los resultados derivados de este trabajo no se confirma la presencia de Ti_3Pt; esto considerando que según el diagrama propuesto por Biggs [1] y aplicando la regla de la palanca, la cantidad de fase Ti_3Pt es aproximadamente el 10% del total.

Tal como ya se ha mencionado no existe una diferencia significativa entre las microestructuras obtenidas en este trabajo de la aleación as-cast Ti-43,4Pt y la aleación as-cast Ti-44Pt; por lo tanto, respecto a la premisa de la formación de la fase Ti_4Pt_3 sin la presencia de Ti_3Pt se utiliza el estudio realizado por Yañez [22], el cual revela que para una aleación Ti-43,4Pt as-cast con materias primas de pureza 99,9999 wt% se observaron dendritas de fase α-TiPt, luego una estructura laminar de α-TiPt+Ti_4Pt_3, mientras que la periferia está compuesta por Ti_4Pt_3. La microestructura antes mencionada no difiere de lo derivado en este trabajo, además, el eutéctico medido en el estudio de Yañez [22] confirma la presencia de Ti_3Pt (ver Figura 45). Acorde a estos resultados, se podría estimar que el eutéctico obtenido en este estudio podría corresponder a la fase Ti_3Pt (ver Figura 43(b)), esto considerando que ambas muestras registran igual pureza en las materias primas con las que fueron fabricadas, y además, las composiciones de las fases obtenidas en ambos estudios son similares. Las composiciones de cada fase del estudio de Yañez [22] se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14: Contenido de Pt en las fases observadas de la aleación Ti-43,4Pt as-cast [22]

Fases	Ti_3Pt	Ti_4Pt_3	α-TiPt
Ti-43,4Pt	33,06	43,35	45,95



1

Figura 45: Microestructura de aleación Ti-43,4Pt en condición as-cast con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observan dendritas que consisten en un centro de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar β-TiPt + Ti_4Pt_3, y una periferia que en su mayoría consiste en Ti_4Pt_3. El eutéctico corresponde a Ti_3Pt y zonas de α-TiPt y Ti_4Pt_3 [22]

Dicho lo anterior, de existir una diferencia con los resultados reportados por Tello [2], estos serían las fases encontradas en el eutéctico, las cuales se diferencian principalmente en la presencia de la fase Ti_5Pt_3, que la investigadora propone se debe a la contaminación por oxígeno.

Por otra parte, complementando lo ya descrito, el trabajo de Yañez [22] también indica que la aleación Ti-43,4Pt tratada térmicamente a 1000 °C por 168 horas revela un sistema monofásico de Ti_4Pt_3 (ver Figura 46), es decir, la aleación fue tratada bajo condiciones que le permitieron llegar al equilibrio, además, de haber contaminación intersticial no podría observarse dicha aleación monofásica. En consecuencia, ésta aleación en particular es coherente con lo reportado por Biggs *et al* [1] respecto a la formación de Ti_4Pt_3 como producto de la reacción peritectoide Ti_3Pt+β-TiPt.

De acuerdo a los resultados obtenidos de los análisis de EDS y las microestructuras obtenidas por SEM proporcionados por el trabajo de Tello [2] y este estudio, se estimaron composiciones de Pt similares a lo indicado en el diagrama de fases, tanto para la fase α-TiPt como para la fase Ti_4Pt_3 (ver resumen en Tabla 15). La fase α-TiPt posee una composición similar en ambos estudios y que es del orden de 46 at.%Pt; mientras que para la fase Ti_4Pt_3 se estimó una composición alrededor de 43 at.%Pt. Considerando lo anterior, se sugiere que la pureza de las materias primas de las aleaciones no resulta en cambios significativos observados en las microestructuras o en las composiciones reportadas de las fases entre este trabajo y el realizado por Tello [2].

Tabla 15: Resumen comparativo de resultados EDS de investigación de Tello [2] y este estudio con Diagrama de equilibrio propuesto por Biggs [1] para aleación as-cast Ti-44Pt

Investigadores	Comparación at.%Pt	
	α–TiPt	Ti_4Pt_3
Tello	46,2	42,3
Silva	45,0	42,8
Biggs	46,0	43,4

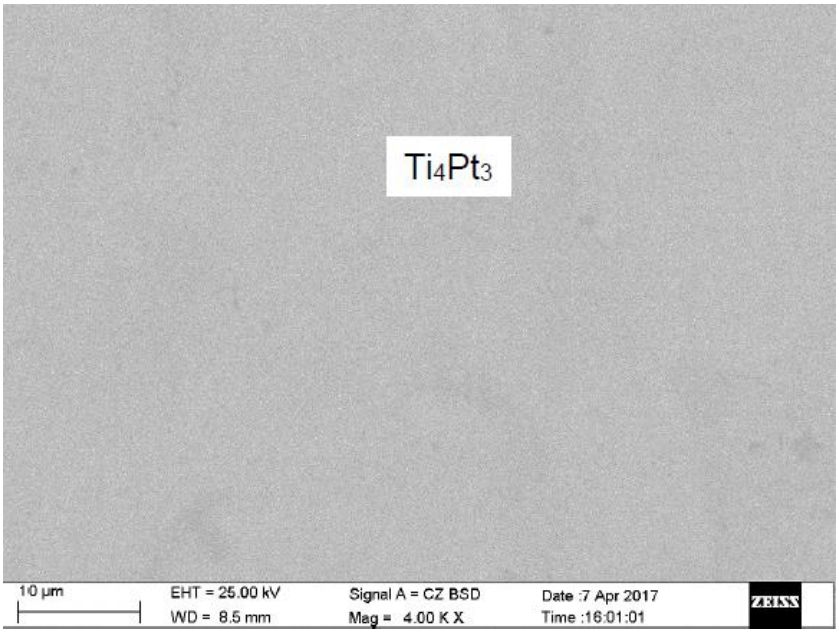


Figura 46: Microestructura de aleación Ti-43,4Pt tratada térmicamente a 1000 °C por 168 horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen sólo es posible detectar la fase Ti_4Pt_3 [22]

4.4.2 **Aleaciones con tratamiento térmico**

4.4.2.1 **Comparación de microestructuras con materias primas de distinta pureza**

En la Figura 47(a) se puede observar la microestructura de la aleación Ti-44Pt obtenida por Tello [2] según HT1 y en la Figura 47(b) la obtenida en este trabajo según TT1 (ver Tabla 5). Considerando que las muestras fueron fabricadas con materias primas de distinta pureza, ambas microestructuras presentan las mismas fases pero con distinta morfología. Una región consiste en fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt) y una región que consiste en Ti_5Pt_3. Las microestructuras obtenidas no concuerdan con el diagrama propuesto por Biggs *et al.* [1], el cual indica que las fases a obtener son α-TiPt y Ti_3Pt y, más aún, la utilización de materias primas de alta pureza (99,9999 wt%) no resulta en la obtención de microestructuras diferentes a las obtenidas por Tello [2]. En la Tabla 16 se presenta un resumen comparativo entre los resultados obtenidos en este trabajo y los obtenidos por Tello [2].

Tabla 16: Resumen comparativo de resultados EDS de investigación de Tello [8] y este estudio de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C

Investigadores	Comparación at.%Pt	
	α–TiPt	Ti_5Pt_3
Tello	44,0	38,0
Silva	48,2	37,2

Cabe destacar que, si bien los resultados EDS coinciden con las fases indicadas, las morfologías en ambas microestructuras no son similares (ver Figura 47), esto último puede guardar relación con el tamaño de los lingotes de los cuales fueron sacadas las muestras, ya que para este estudio el tamaño promedio de los lingotes fue de aproximadamente 0,8 cm, mientras que los lingotes del estudio de Tello [2] eran de aproximadamente 5 cm. Lo anterior se relaciona de manera directa con las distancias de difusión en el líquido y en el sólido, lo que también puede explicar la diferencia en el tamaño de las zonas interdendríticas.

En la Figura 48(a) se puede observar la microestructura de la aleación Ti-44Pt obtenida por Tello [2] de acuerdo a HT2 y en la Figura 48(b) la obtenida en este estudio según TT2 (ver Tabla 5). En la Figura 48(a) se observa la presencia de cuatro fases; una estructura laminar de α-TiPt+Ti_4Pt_3 (mezcla de fases que transforma desde las dendritas de β-TiPt) y una región interdendrítica que consiste en Ti_5Pt_3 y Ti_4Pt_3, esta última fase con un contenido de Pt ligeramente

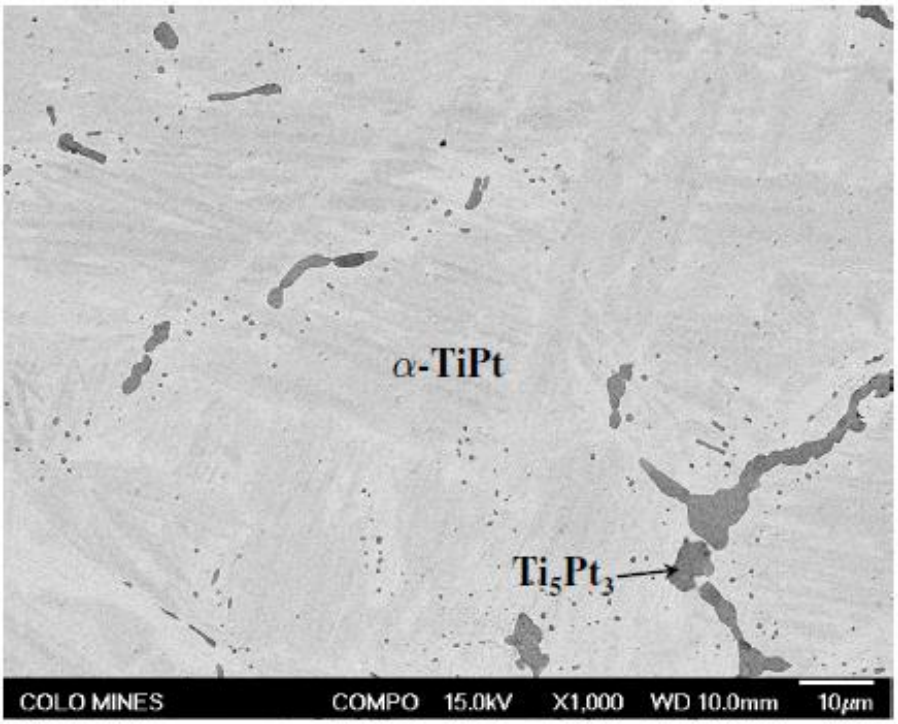
menor respecto de la fase Ti_4Pt_3 que lo rodea. En la Figura 48(b) se observa una estructura en forma de listones que consiste en fase α-TiPt (que en el enfriamiento transforma desde β-TiPt); y entre estos listones de α-TiPt se encuentra otra fase de menor contenido de Pt (posiblemente Ti_4Pt_3) y la fase Ti_5Pt_3 de contraste gris oscuro.

Aun cuando las condiciones de tratamiento térmico fueron las mismas que utilizó Tello en su estudio, la diferencia en la morfología entre la microestructura resultante de este estudio y la obtenida por la investigadora resulta evidente (ver Figura 48) y podría responder a la diferencia en el tamaño de los lingotes de los cuales fueron extraídas las muestras para análisis. A pesar de esta diferencia, se pueden registrar algunas similitudes con los resultados obtenidos por Tello [2], tales como la región interdentritica que comprende Ti_5Pt_3 y la estructura laminar o de listones conformada por α-TiPt y Ti_4Pt_3. Nuevamente los resultados obtenidos con una aleación fabricada con materias primas más puras no concuerdan con el diagrama propuesto por Biggs *et al.* [1]. La comparación del análisis EDS de ambos trabajos se observan en la Tabla 17.

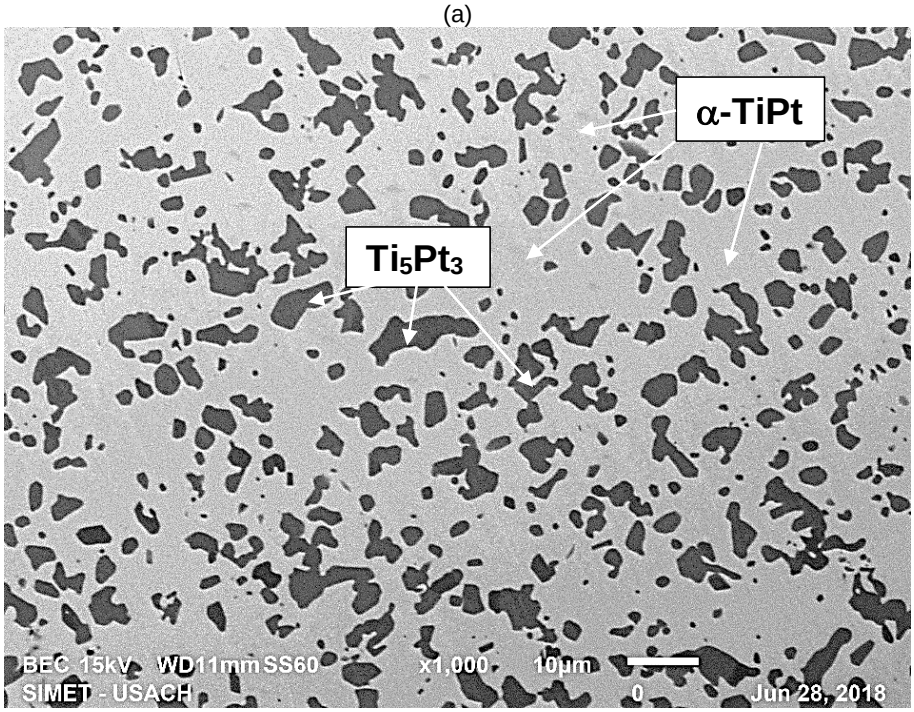
Tabla 17: Resumen comparativo de resultados EDS de investigación de Tello [2] y este estudio de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C

Investigadores	Comparación at.% Pt				
	α–TiPt	α–TiPt+ Ti_4Pt_3	Ti_4Pt_3 I	Ti_4Pt_3 II	Ti_5Pt_3
Tello	48,1	-	42,3	41,5	38,0
Silva	-	49,1	-	-	36,5

En la Figura 49(a) se observa la microestructura de la aleación Ti-44Pt obtenida por Tello [2] de acuerdo al tratamiento HT3 y en la Figura 49(b) se observa el resultado según el tratamiento TT3 (ver Tabla 5). En la microestructura del trabajo de Tello [2] se revela que las dendritas primarias de β-TiPt transformaron a una estructura de tipo laminar que consiste en Ti_4Pt_3 y una región de alto Z que deja ver una estructura laminar fina; un análisis en TEM confirma que esta zona comprende α-TiPt y Ti_4Pt_3. Por otra parte, la microestructura de este trabajo revela una región que consiste en fase α-TiPt que se presenta en forma de listones; y, entre estos listones de α-TiPt se encuentra una combinación de fases con una estructura laminar fina que comprende α-TiPt+Ti_4Pt_3, también se registra la presencia de Ti_5Pt_3 y Ti_3Pt en las regiones oscuras. De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, estos no concuerdan con el diagrama propuesto por Biggs [1] ni tampoco con los resultados obtenidos por Tello [2]. Las composiciones medidas mediante EDS están resumidas en la Tabla 18.

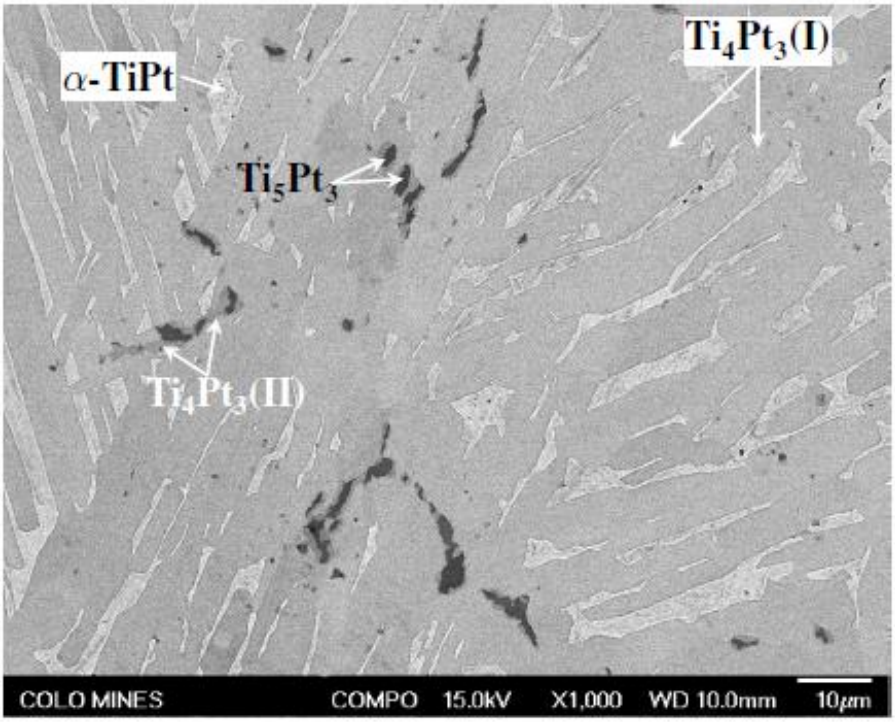


(a)

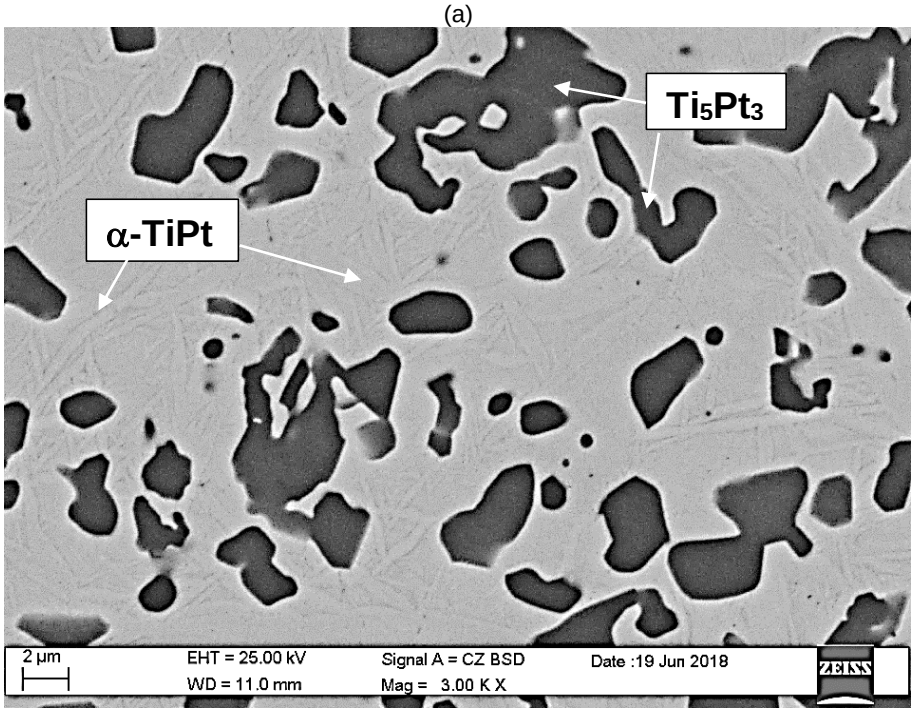


(b)

Figura 47: (a) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,995 wt.%. En esta imagen se observan dos fases, por una parte encontramos dendritas de α-TiPt (que transforma desde β-TiPt) y una región de Ti_5Pt_3, ambas confirmadas con TEM. (b) Microestuctura de aleación Ti-44Pt tratada termicamente a 1260 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observa una región que consiste en fase α- TiPt (que en el enfriamiento transforma desde β-TiPt) y una región que consiste en Ti_5Pt_3.

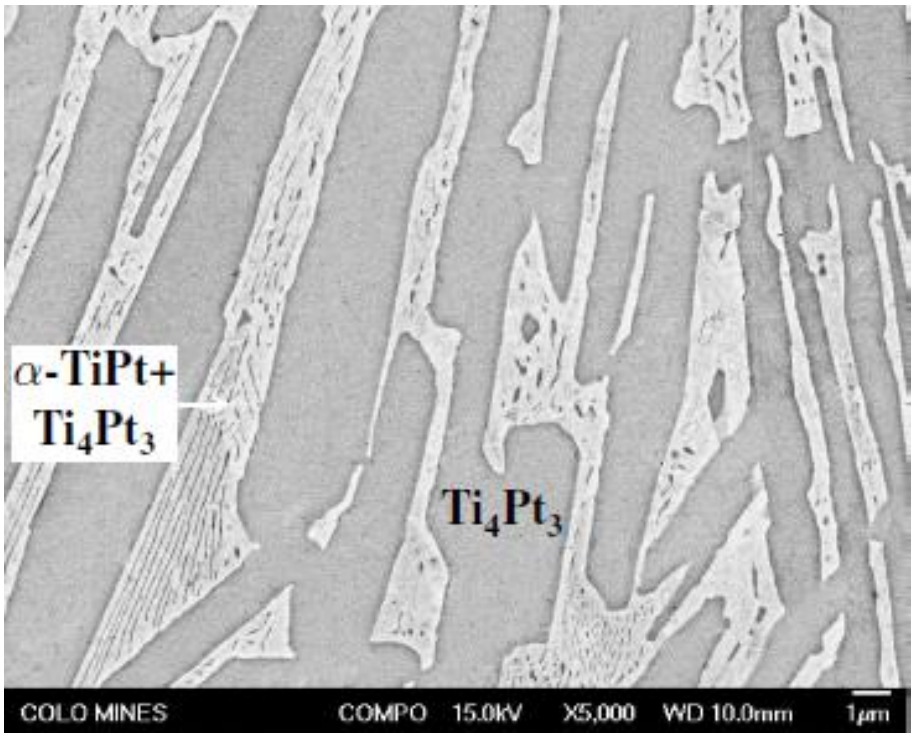


(a)

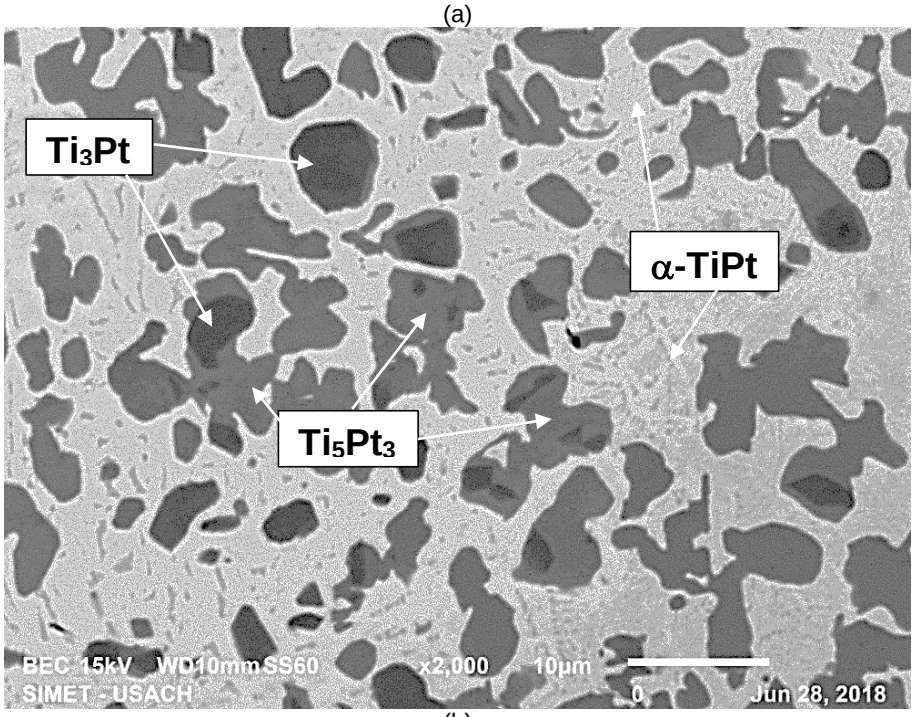


(b)

Figura 48: (a) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,995 wt.%. En esta imagen se observa la presencia de cuatro fases; por una parte encontramos una estructura laminar de α–TiPt+ Ti_4Pt_3 (que transforma en el temple desde β-TiPt) y una región interdendrítica que consiste en Ti_5Pt_3 y Ti_4Pt_3, ambas confirmadas por TEM y esta última fase con un contenido de Ti ligeramente mayor respecto de la fase Ti_4Pt_3 que lo rodea [2] (b) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta imagen se observa una estructura en forma de listones que consiste en fase α-TiPt (que en el enfriamiento transforma desde β-TiPt); entre estos listones de α-TiPt se encuentra otra fase de menor contenido de Pt y una región de contraste oscuro que consiste en Ti_5Pt_3.



(a)



(b)

Figura 49: (a) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,995 wt.%. En esta imagen la microestructura revela que las dendritas primarias de β-TiPt transforman a una estructura de tipo laminar que consiste en Ti_4Pt_3 y una región de alto Z que deja ver una estructura laminar fina; un análisis en TEM confirma que esta zona comprende α-TiPt y Ti_4Pt_3. [2] (b) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,9999 wt.%. En esta microestructura se observa una región de fase α-TiPt que se presenta en forma de listones; entre estos listones de α-TiPt se encuentra una combinación de fases que comprende α-TiPt y otra fase de menor contenido de Pt. También se revela la presencia de Ti_5Pt_3 + Ti_3Pt.

Tabla 18: Resumen comparativo de resultados EDS de investigación de Tello [2] y este estudio de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C

Investigadores	Comparación at.% Pt					
	α–TiPt	α–TiPt+ Ti_4Pt_3	Ti_4Pt_3 I	Ti_4Pt_3 II	Ti_5Pt_3	Ti_3Pt
Tello	50,2	-	42,6	41,3	37,5	-
Silva	46,7	47,9	-	-	35,2	32,8

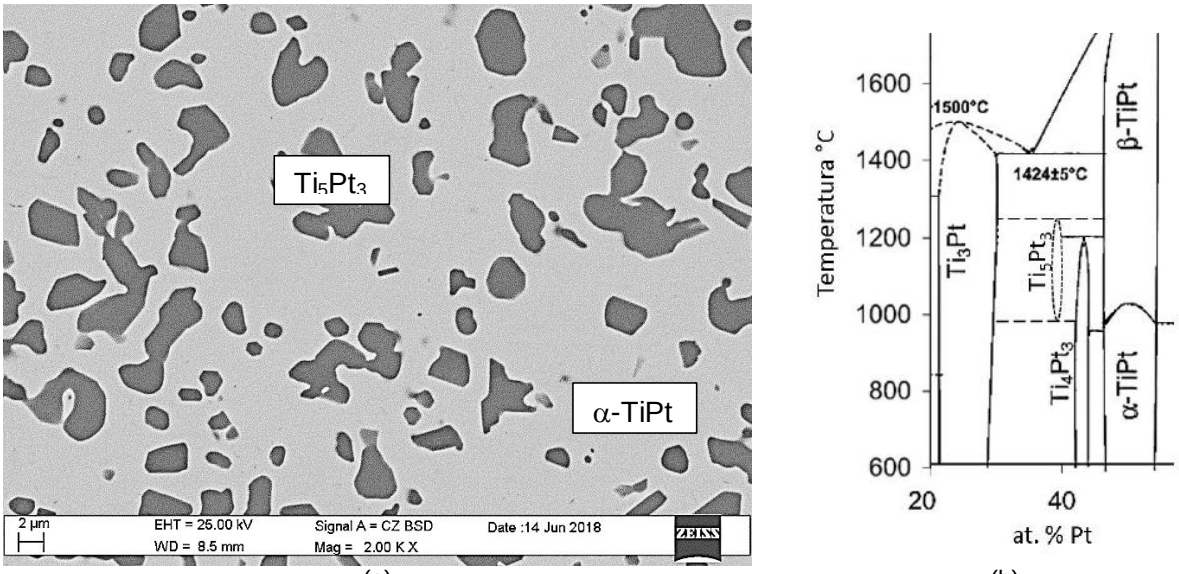
4.4.2.2 **Fases obtenidas**

Según el diagrama Ti-Pt (ver Figura 4) a la temperatura de 1260 °C teóricamente las fases que debieron resultar son β-TiPt, que luego del temple transforma a la fase α-TiPt, y Ti_3Pt; sin embargo, las fases resultantes son α-TiPt+Ti_5Pt_3 (ver Figura 50(a)). De acuerdo a las conclusiones de Yañez [22] la fase Ti_5Pt_3 correspondería a una fase propia del binario Ti-Pt y no una fase estabilizada por algún elemento intersticial como el oxígeno, esto dado que, el radio atómico de este elemento al ser tan pequeño no lograría estabilizar la estructura cristalina de la fase. El diagrama binario Ti-Pt en el rango de composición de 30-50 at.% Pt proporcionado por el trabajo de Yañez [22] se muestra en la Figura 50(b). De acuerdo al diagrama binario Ti-Pt propuesto por Yañez [22], las fases reportadas en este trabajo de la aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C coincidirían con las fases teóricas de dicha modificación.

Por otra parte, el refinamiento Rietveld realizado a la aleación Ti-44Pt tratada a 1260 °C confirma la presencia de las fases α-TiPt y Ti_5Pt_3 lo cual está en concordancia con la propuesta de Yañez [22]. No obstante, en los experimentos de calorimetría llevados a cabo en este estudio, no se registran picos con los cuales asociar las reacciones peritectoides Ti_3Pt+β-TiPt$\rightarrow Ti_5Pt_3$ y β-TiPt+ $Ti_5Pt_3 \rightarrow Ti_4Pt_3$ que propone Yañez [22]. Dicho lo anterior, puede existir la posibilidad que el primer pico registrado en el enfriamiento pueda contener ambas reacciones peritectoides, que desarrolladas en orden secuencial dan origen a Ti_4Pt_3.

Por otra parte, los resultados de la aleación tratada térmicamente a 1050 °C y 800 °C bajo las condiciones de TT2 y TT3, respectivamente (ver Tabla 5), revelan que la aleación tratada a 1050 °C posee una estructura en forma de listones que consiste en fase α-TiPt (que en el enfriamiento transforma desde β-TiPt); entre estos listones de α-TiPt se encuentra otra fase de menor contenido de Pt y una región interdendrítica que consiste en Ti_5Pt_3. La aleación tratada térmicamente a 800 °C también posee una estructura de fase α-TiPt en forma de listones; sin

embargo, entre ellos existe otra fase de menor contenido de Pt que se encuentra en combinación con la fase α-TiPt en una estructura laminar fina y una región interdendrítica que consiste principalmente en Ti_5Pt_3 con presencia en algunas zonas de Ti_3Pt. En la Figura 51(a) y Figura 51(b) se puede observar la microestructura tanto de la aleación Ti-44Pt tratada a 1050 °C como la tratada a 800 °C, respectivamente.



(a) (b)

Figura 50: (a) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1260 °C por dos horas. En esta imagen se observa una región de fase α-TiPt (que en el enfriamiento transforma desde β-TiPt) y una región que consiste en Ti_5Pt_3 (b) Diagrama de fases Ti-Pt en el rango de composición de 30-50 at.% Pt según trabajo de Yañez [22]

Para las microestructuras obtenidas de las muestras tratadas a 1050 °C y 800 °C, temperaturas que se encuentran en el mismo campo bifásico del diagrama que propone Biggs *et al* [1], es evidente mencionar algunas similitudes y también destacar algunas diferencias, pues son estos elementos los claves que podrían ayudar a proporcionar las respuestas a las interrogantes planteadas al inicio de este proyecto. Por una parte, los listones de fase α-TiPt se encuentran en ambas microestructuras distribuidas de forma similar tal como se puede observar en el recuadro azul y rojo de la Figura 51(a) y Figura 51(b), respectivamente, así como también, en la zona del interdendrítico nos encontramos con la presencia de la fase Ti_5Pt_3.

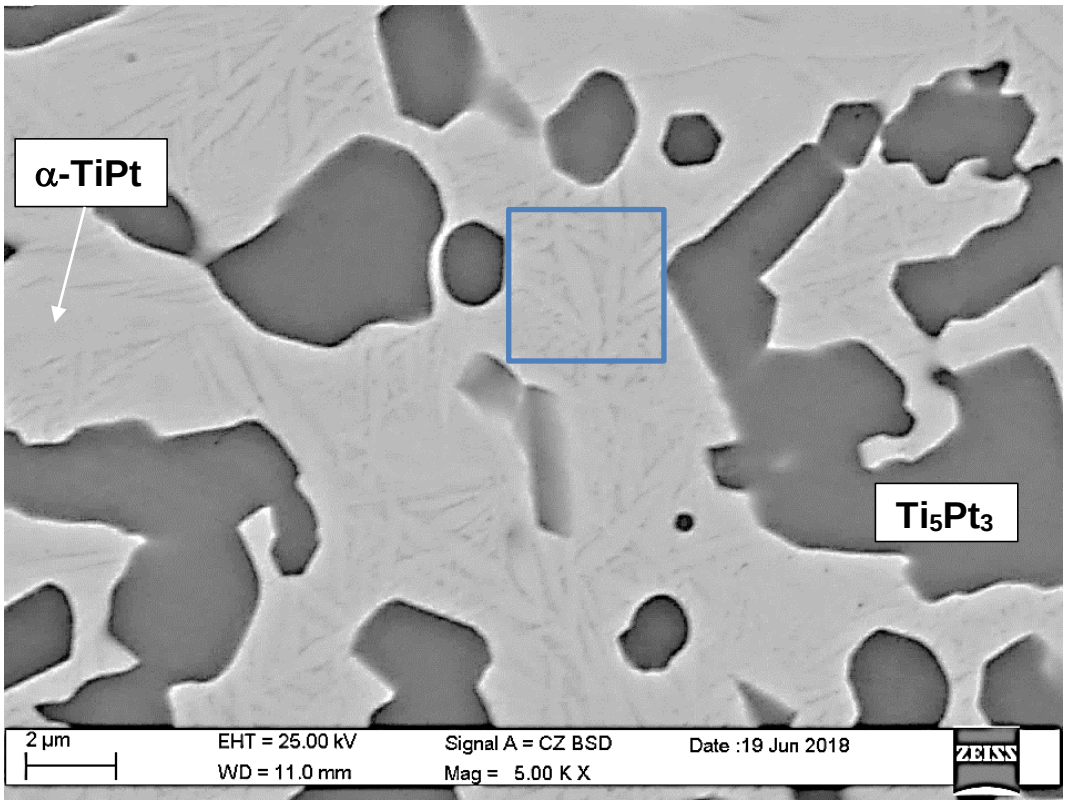
Las diferencias que presentan estas dos aleaciones tratadas según TT2 y TT3 (ver Tabla 5), es que existe una zona en la microestructura de la aleación tratada térmicamente a 1050 °C, que se ve como una fase limitada por los listones de la fase α-TiPt (cuadro azul en Figura 51(a)) y, que

por su contraste posee un menor contenido de Pt respecto a la fase α-TiPt y mayor contenido de Pt en cuanto a la fase Ti_5Pt_3, lo que indicaría que estamos en presencia de la fase Ti_4Pt_3. De igual manera, en la aleación tratada a 800 °C existe una estructura laminar fina que se encuentra también limitada por los listones de la fase α-TiPt, y al medir su composición mediante EDS nos entrega un valor que se ajusta a una composición media de α-TiPt+Ti_4Pt_3, esta estructura laminar se puede observar en la Figura 51(c).

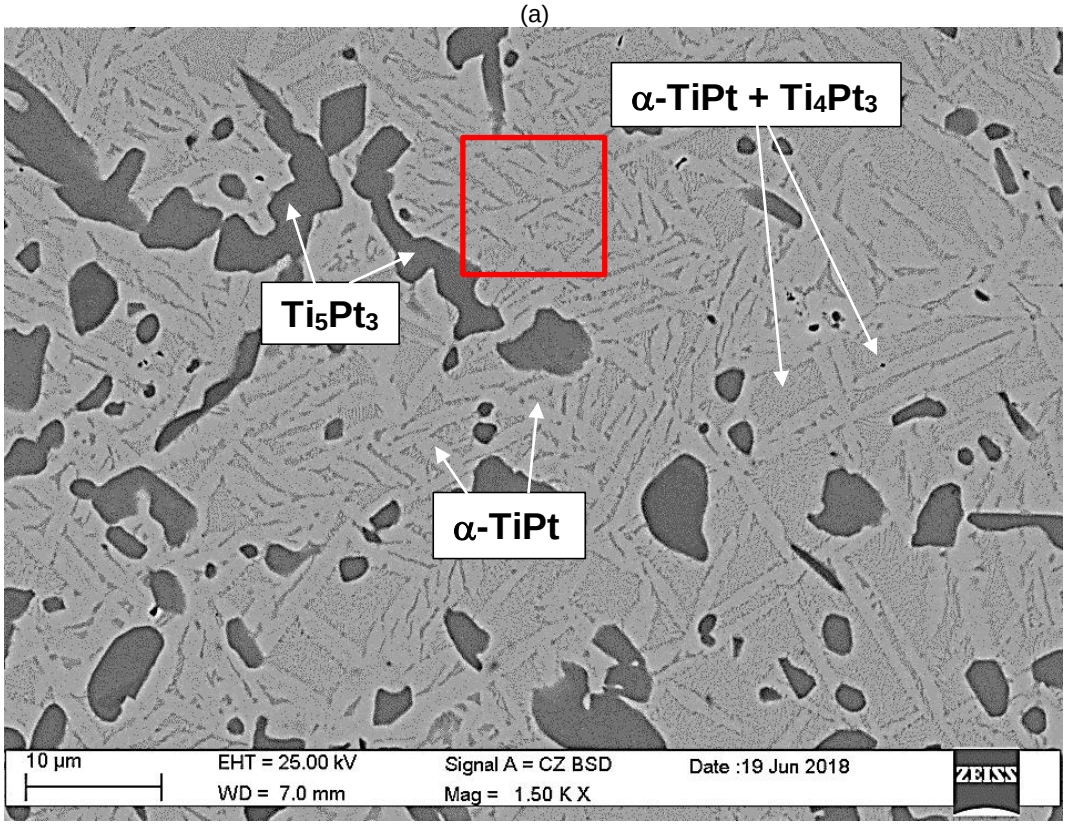
Los análisis de difracción de rayos x con el software WinXPOW [20], tanto para la aleación tratada a 1050 °C y 800 °C, indica que los reflejos de más alta intensidad pueden ser atribuidos a las fases α-TiPt y Ti_5Pt_3, agregar que existen algunos que no fueron indexados y podrían corresponder a la fase Ti_4Pt_3 mencionada en el párrafo anterior. La fase Ti_3Pt no coincide con ningún reflejo de alta intensidad, esto sugeriría que ésta no se encuentra presente en la muestra analizada, sin embargo, la caracterización metalográfica de la aleación tratada térmicamente a 800 °C demuestra lo contrario (ver Figura 49(b)), esto indica que la masa de esta fase no es suficiente como para interactuar con la radicación aplicada y en consecuencia no se reportaron reflejos experimentales que puedan ser asociados a ella.

En resumen, de las microestructuras obtenidas de las aleaciones tratadas térmicamente ninguna coincidió con el diagrama propuesto por Biggs, pero al ser revisadas de acuerdo a la propuesta de Yañez [22] (ver Figura 50(b)) sólo aquella muestra tratada térmicamente a 1260 °C logró ajustarse a él. Asimismo las muestras tratadas térmicamente a 1050 °C y 800 °C fueron comparadas con esta nueva propuesta y a pesar de que en la muestra de 800 °C si se encontraron indicios de que la fase Ti_5Pt_3 podría ser una fase producto de Ti_3Pt+α-TiPt, puesto que se observó en la interfase de estas dos fases (ver Figura 49(b)), no se pudo comprobar lo mismo en la muestra tratada a 1050 °C.

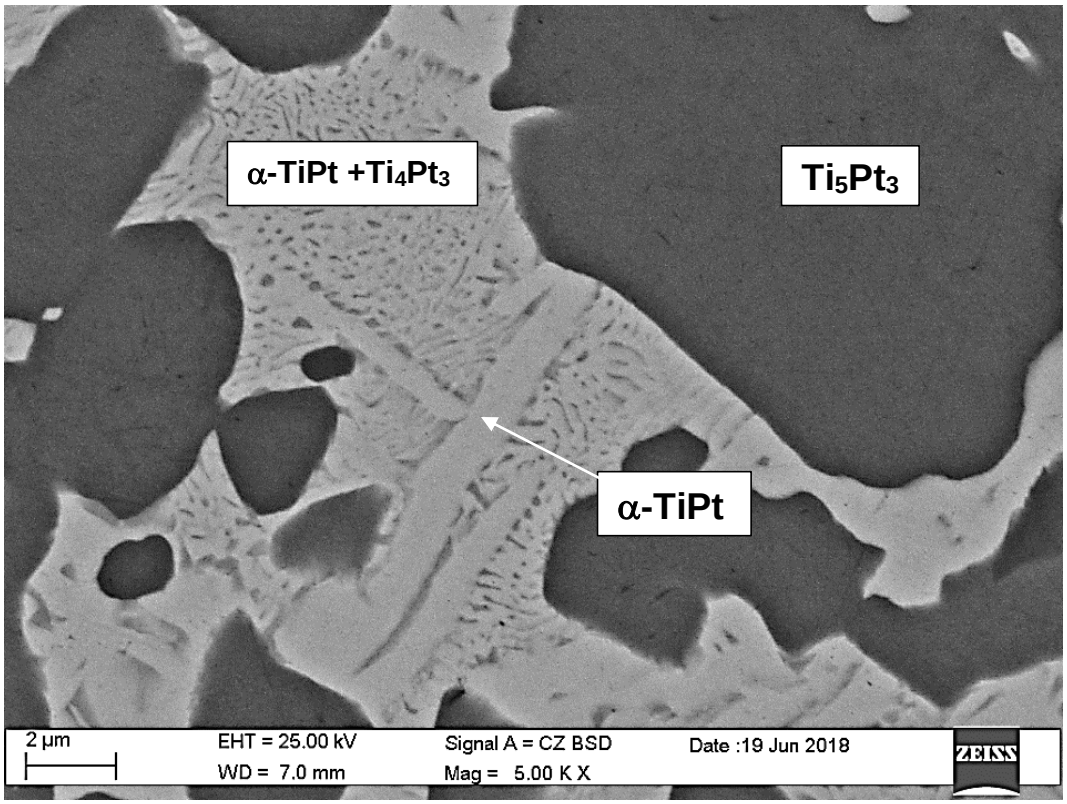
Por último, existe la fase Ti_4Pt_3 que no pudo ser caracterizada individualmente por ninguna de las herramientas utilizadas en este trabajo, sólo fue posible obtener una composición media en la muestra tratada a 800 °C en la medición que se realizó a la estructura laminar fina que contenía la microestructura, sin embargo, el tipo de transformación que se observa tanto para la aleación tratada a 1050 °C y la tratada a 800 °C, no concuerda con los resultados descritos en la literatura como producto de una reacción peritectoide Ti_3Pt+β-TiPt que propone Biggs *et al* [1] o como la


α-TiPt
Ti5Pt3
2 µm
EHT = 25.00 kV
WD = 11.0 mm
Signal A = CZ BSD
Mag = 5.00 K X
Date :19 Jun 2018
ZEISS

(a)


α-TiPt + Ti4Pt3
Ti5Pt3
α-TiPt
10 µm
EHT = 25.00 kV
WD = 7.0 mm
Signal A = CZ BSD
Mag = 1.50 K X
Date :19 Jun 2018
ZEISS

(b)



(c)

Figura 51: (a) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 1050 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,999 wt.%. En esta imagen se observa una estructura en forma de listones que consiste en fase α-TiPt (que en el enfriamiento transforma desde β-TiPt); entre estos listones de α-TiPt se encuentra otra fase de menor contenido de Pt, que se sugiere es Ti_4Pt_3 (remarcado en el cuadro azul) y una región interdendrítica que consiste en Ti_5Pt_3. (b) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,999 wt.%. En esta microestructura se observa una región que consiste en un centro de fase α-TiPt que se presenta en forma de listones; entre estos listones de α-TiPt se encuentra una combinación de fases que comprende α-TiPt+Ti_4Pt_3 (remarcado en el cuadro rojo). También se revela la presencia de Ti_5Pt_3. (c) Microestructura de aleación Ti-44Pt tratada térmicamente a 800 °C por dos horas con materias primas de pureza 99,999 wt.% con magnificación de 5000x. En esta imagen es posible distinguir la estructura laminar fina compuesta por α-TiPt+Ti_4Pt_3.

reacción peritectoide Ti_5Pt_3+ β-TiPt que postula Yañez [22], pues bien, la fase Ti_4Pt_3 no fue posible ubicarla en la interfase Ti_3Pt/α-TiPt o Ti_5Pt_3/α-TiPt. Ambas microestructuras revelan dos fenómenos, por una parte la muestra tratada a 1050 °C nos indica que la fase Ti_4Pt_3 responde más bien como producto de una transformación directa desde β-TiPt→α-TiPt+Ti_4Pt_3, en donde la fase α-TiPt se encuentra contenida en esta especie de listones y la fase Ti_4Pt_3 se encuentra limitada por ellos, mientras que la microestructura de la muestra tratada a 800 °C nos deja ver que la fase Ti_4Pt_3 que se encontraba en la microestructura de la aleación tratada a 1050 °C como una fase limitada por los listones de fase α-TiPt, se transforma en una estructura laminar que contiene α-TiPt+Ti_4Pt_3; y esta transformación parece ser la relacionada con el pico adicional en los experimentos de calorimetría a ~998 °C.

CAPITULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En esta investigación se estudió la aleación Ti-44Pt con materias primas de alta pureza (99,9999 wt.%) en condición as-cast y tratada térmicamente a 1260 °C, 1050 °C y 800 °C, con el fin de determinar si el oxígeno disuelto en las materias primas es un factor determinante que afecte las microestructuras obtenidas. Las microestructuras analizadas fueron comparadas con las microestructuras obtenidas de una aleación fabricada con materias primas de menor pureza producida en estudios anteriores por Tello y Tello *et al* [2, 3]. Los análisis llevados a cabo que sustentaron esta investigación fueron microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de rayos x (EDS), calorimetría (DSC) y difracción de rayos x (DRX).

Para las aleaciones en estado as-cast de ambos estudios, se obtuvieron microestructuras que consisten en un centro de fase β-TiPt (que en el enfriamiento transforma a α-TiPt), una región intermedia que posee una estructura laminar β-TiPt+Ti_4Pt_3, y una periferia que en su mayoría consiste en Ti_4Pt_3. En este estudio la región interdendrítica no fue medida mediante análisis EDS, sin embargo, el estudio realizado por Yañez [22] con muestras fabricadas con materias primas de igual pureza y bajo las mismas condiciones que en este trabajo, revelaron que el eutéctico medido consiste principalmente en Ti_3Pt. Dicho lo anterior, de existir una diferencia en la aleación as-cast con los resultados reportados por Tello, estos serían las fases encontradas en el eutéctico, principalmente por la presencia de Ti_5Pt_3, la fase que se presumía era estabilizada por el oxígeno. Para las fases α-TiPt y Ti_4Pt_3 la pureza de las materias primas de las aleaciones no resulta en cambios significativos ya que se estimaron composiciones de Pt similares a lo indicado en el diagrama de fases Ti-Pt y lo indicado por Tello [2].

Para la aleación tratada térmicamente a 1260 °C, las microestructuras obtenidas por Tello [2] y en este estudio, revelan una región de fase α-TiPt y una región de Ti_5Pt_3. Estos resultados si bien coinciden entre sí, distan de los resultados a priori que indica el diagrama Ti-Pt, que indica que las fases a obtener son α-TiPt y Ti_3Pt, por lo que se concluye que la pureza de las materias primas en este caso no es determinante en las microestructuras obtenidas. Ante esto, se analiza la propuesta de Yañez [22] quien indica que la fase Ti_5Pt_3 sería producto de la reacción peritectoide Ti_3Pt+β-TiPt y es en la aleación tratada a 800 °C que existen indicios de que esta propuesta pudiera tener validez, ya que en la microestructura obtenida se observa un consumo casi

completo de la fase Ti_3Pt para transformar a la fase Ti_5Pt_3, sin embargo, ninguna de las otras herramientas de caracterización metalográfica pudo confirmar lo que acá se plantea.

Por último, en la aleación tratada a 1050 °C la fase Ti_4Pt_3 se presenta como una fase entre los listones de fase α-TiPt mientras que en la aleación tratada a 800 °C se presenta en una estructura laminar fina compuesta por α-TiPt +Ti_4Pt_3, por lo tanto, a 1050 °C la fase Ti_4Pt_3 se revela como producto de una transformación directa desde β-TiPt$\rightarrow\alpha$-TiPt+Ti_4Pt_3, mientras que la microestructura de la muestra tratada a 800 °C revela que la fase Ti_4Pt_3 que se encontraba en la microestructura de la aleación tratada a 1050 °C como una fase limitada por los listones de fase α-TiPt, se transforma en una estructura laminar que contiene α-TiPt+Ti_4Pt_3. Esta última transformación podría estar ligadas al pico adicional ~998 °C del experimento de calorimetría realizado.

En resumen el oxígeno proveniente de las materias primas no es un elemento preponderante respecto a las fases observadas, sobre todo en aquellas que fueron sometidas a tratamiento térmico ya que en todas se obtuvo de igual manera la fase Ti_5Pt_3 que se sugería era la fase estabilizada por oxígeno, por lo tanto, la hipótesis original de esta investigación se refuta. Sin embargo, no se pudo comprobar si el oxígeno tenía un efecto en la formación de la estructura laminar fina en la aleación tratada térmicamente a 800 °C.

Luego, en vista de los resultados obtenidos se sugieren las siguientes recomendaciones para estudios posteriores:

1. Realizar experimentos de calorimetría a bajas velocidades (menor a 10 K/min) para registrar y corroborar las transformaciones que se llevarían a cabo durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento.
2. Los experimentos de difracción de rayos x realizarlos con las muestras en bulk y no en polvo, para evitar cualquier tipo de deformación que pueda afectar la aparición o desaparición de reflejos.
3. Como el campo estudiado es tan pequeño, se sugiere analizar muestras de composición menor y mayor a 44Pt y agregar a los tratamientos térmicos ya realizados, un tratamiento más a 1200 °C para poder comprobar los resultados antes señalados.
4. Realizar experimentos de TEM (Microscopía electrónica de transmisión) para corroborar las fases reportadas.

REFERENCIAS

[1] T. Biggs, L. A. Cornish, M. J. Witcomb y M. B. Cortie, «Revised phase diagram for the Pt–Ti system from 30 to 60 at.% platinum,» *Journal of alloys and compounds- Elsevier,* vol. 375, nº 1-2, pp. 120-127, 2004.

[2] K. Tello, «Phase transformations and equilibria of titanium platinum alloys in the composition range 30-50 atomic percent platinum,» Master´s thesis, 2012.

[3] K. Tello, R. Noebe, A. Garg, J. Allaz y M. Kaufman, «Revisiting the Ti-Pt system relevant to high temperature shape memory alloys,» *Materials Characterization,* vol. 130, pp. 97-104, 2017.

[4] C. M. Wayman, «Shape memory and related phenomena,» *Progress in materials science,* vol. 36, nº 1, pp. 203-224, 1992.

[5] G. V. Kurjumov y L. G. Khandros, «First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys,» *Doklady Akademii Nauk SSSR,* vol. 66, pp. 211-213, 1949.

[6] J. Van Vucht y H. Donkersloot, «Martensitic transformations in gold-titanium, palladium-titanium and platinum-titanium alloys near the equiatomic composition,» *Journal of the less-common metals,* vol. 20, nº 2, pp. 83-91, 1970.

[7] D. C. Lagoudas y P. Kumar, «Introduction to shape memory alloys,» vol. 1, pp. 1-50, 2008.

[8] R. Noebe, T. Biles y A. Padula II, «NiTi- Base High Temperature Shape Memory Alloys: Properties, Prospects and Potential Applications,» de *Advanced Estructural Materials: Properties, Design, Optimization and Applications*, CRC, 1° Edición , 2006, pp. 146-181.

[9] G. A. Hudish, «Characterization of high temperature shape memory alloy in the Ni-Ti-Pt ternary system,» Master's thesis, Illinois EE.UU, 2009.

[10] H. Hiramatsu y T. Nishimura, «The equilibrium diagram of the titanium- platinum system,» *The journal of the Japan Institute of Metals,* vol. 21, nº 7, pp. 469-473, 1957.

[11] A. Junod, R. Flukiger y J. Muller, «Supraconductivite et chaleur specifique dans les alliages A15 a base de titane,» *Journal of phisics ad chemistry of solids,* vol. 37, nº 1, pp. 27-31, 1976.

[12] P. Pietrokowsky, «Novel ordered phase, Pt8Ti,» *Nature,* vol. 206, nº 4981, pp. 291-295, 1965.

[13] J. L. Murray, «The Pt-Ti (platinum titanium) system,» *Bulletin of alloy phase diagrams,* vol. 3 , nº 3, pp. 329-335, 1982.

[14] J. D. Corbett, E. Garcia, A. M. Guloy y W. M. Hurng, «Widespread Interstitial Chemistry of Mn5Si3-Type and related phases. Hidden impurities and opportunities,» *Chemistry of materials,* vol. 10, nº 10, pp. 2824-2836, 1998.

[15] P. Meschter y W. L. Worrell, «An investigation of high temperature thermodynamic properties in the Pt-Ti system,» *Metallurgical and materials transactions,* vol. 7, nº 2, pp. 299-305, 1976.

[16] M. Nishida, C. Wayman y T. Honna, «Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloy,» *Metallurgical transactions,* vol. 17A, pp. 1505-1515, 1986.

[17] T. Biggs, B. Cortie, M. J. Witcomb y L. A. Cornish, «Platinum alloys for shape memory applications,» *Platinum Metals Rev,* vol. 47, nº 4, pp. 142-156, 2003.

[18] J. L. Smialek, A. Garg, R. B. Rogers y R. D. Noebe, «Oxide scales formed on NiTi and NiPtTi shape memory alloys,» *Glenn Research Center,* pp. 1-30, 2011.

[19] J. L. Smialek, «Issues Concerning the Oxidation of Ni(Pt)Ti Shape Memory Alloys,» *NASA Glenn Research Center,* pp. 1-9, 2012.

[20] S. &. C. GmbH, ««STOE WINXPOW»,» Darmstadt, Germany, 1997.

[21] L. Lutterotti, M. Bortolotti y G. I. y. I. L. a. H. Wenk, ««Rietveld texture analysis from diffraction images»,» Z. Kristallographi, 2007.

[22] A. Yañez, *Estudio de la transformación peritectoide del sistema Ti-Pt en el rango de composición 30-50 at.% Pt,* Valparaíso, Chile, 2018.