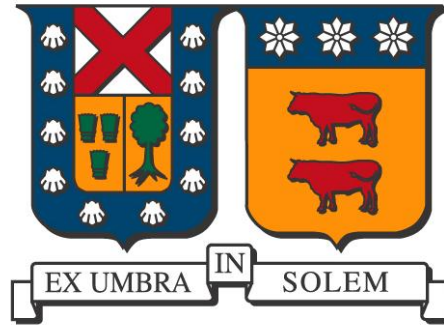


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES
VALPARAISO-CHILE



IDENTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FASE
Ti₄Pt₃ EN EL SISTEMA BINARIO Ti-Pt.

Memoria Presentada por:

Fernanda Paz Arancibia Poblete

Como requisito para optar al título de:
INGENIERO CIVIL METALÚRGICO

Profesor guía:

Karem Tello Araya.

Profesor Co-referente:

Raúl Cardoso Gil.

2018

Título de la Memoria

**IDENTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FASE
 Ti_4Pt_3 EN EL SISTEMA BINARIO Ti-Pt.**

Autor:

Fernanda Paz Arancibia Poblete

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

Karem Tello Araya

2018

Agradecimientos

“La gratitud es la memoria del corazón”

(Lao Tse)

Hoy quiero expresar mi gratitud a la vida, pues me ha dado muchas cosas maravillosas, cada día me da un hermoso amanecer y una oportunidad más para hacer realidad mis sueños al lado de las personas que más quiero, es por eso que agradezco a mis padres, Walter y Patricia, por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, por todo el amor y apoyo brindado en todos estos años, por sus consejos, por la motivación que me ha permitido ser una persona de bien, por siempre confiar en mí y por sus palabras de aliento en los momentos difíciles y agradecer por ser la luz que ilumina mis días. Este trabajo y todo mi esfuerzo va dedicado a ellos.

El camino recorrido no ha sido fácil, pero la experiencia que gané es invaluable, por eso agradezco a mi profesora guía, Karem Tello, por su apoyo y motivación y por todas las reuniones y experiencias compartidas a lo largo de todo este trabajo. Igualmente agradezco al profesor Claudio Aguilar, por su apoyo ofrecido para la etapa final de mi memoria. Además quiero dar mi agradecimiento a los profesores Raúl Cardoso y Nubia Caroca por siempre tener la disposición y la buena voluntad de ayudar y apoyar a pesar de estar a 12.513 km de distancia. De igual manera doy las gracias al Team Ti-Pt, por la amistad, por las horas de trabajo realizadas en conjunto, por apoyarnos mutuamente y por afrontar los momentos difícil de la mejor manera.

Por último, agradezco a Dios por convertir cada problema en una bendición y cada dificultad en una lección.

Resumen

En el año 2004, Biggs *et al.* [1], realizaron una revisión del diagrama de fases Ti-Pt en el rango de composición 30-60 at.% Pt en el cual determinaron una nueva fase. De acuerdo a los investigadores, esta fase evidenció una composición estequiométrica de Ti_4Pt_3 en el rango de composición 41-44 at.% Pt. Desafortunadamente, no lograron caracterizar cristalográficamente dicha fase. Más tarde, Tello [2] re-estudiaron el diagrama de fases Ti-Pt en el rango de composición 30-50 at.% Pt y propusieron que la fase Ti_4Pt_3 posee una estructura cristalina pseudo-hexagonal. Por lo tanto, en este estudio se identificó una estructura cristalina para la fase Ti_4Pt_3 que mejor se ajusta a los datos experimentales de difracción de rayos x obtenidos.

Se fabricaron tres muestras cuya composición fueron 41,7 at.% Pt, 42,8 at.% Pt y 43,4 at.% Pt en el laboratorio Desarrollo de Materiales del Instituto Max-Planck para Química Física de Sólidos (Dresden- Alemania), las cuales fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos x.

La microestructura en estado as-cast reveló principalmente dendritas de la fase Ti_4Pt_3 y eutéctico $Ti_3Pt + \alpha-TiPt$ en las zonas interdendríticas. Por otra parte, en las muestras tratadas térmicamente se observó que a medida que aumenta el porcentaje de platino la matriz consiste casi en su totalidad en Ti_4Pt_3 . Al estudiar los difractogramas obtenidos por difracción de rayos x, se observó que algunos reflejos corresponden a las fases conocidas Ti_3Pt y $\alpha-TiPt$ mientras que otros no pudieron ser indexados. Se propuso que estos reflejos no indexados corresponden a la fase Ti_4Pt_3 .

Para identificar dicha fase, se recopiló en la literatura existente información sobre otras fases con estequiometría A_4B_3 las cuales fueron agrupadas en familias con igual estructura cristalina y, dentro de estos grupos, en subgrupos con igual grupo espacial. Esta información recopilada fue contrastada con el difractograma experimental obtenido para la muestra de composición 41,7 at.% Pt.

Finalmente, se sugiere que la estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial *Cmcm* (Nr. 63) del tipo Er_3Ge_4 corresponde al mejor modelo considerando los patrones de difracción. Los parámetros de red obtenidos después de realizar los ajustes en el programa MAUD corresponden a: $a = 3,2179 \text{ \AA}$, $b = 10,3419 \text{ \AA}$ y $c = 13,8765 \text{ \AA}$ con volumen de celda igual a $461,7988 \text{ \AA}^3$.

Abstract

In 2004, Biggs *et al.* [1] revisited the Ti-Pt phase diagram in the composition range 30-60 at.% Pt and found a new phase with Ti_4Pt_3 stoichiometry in the composition range 41-44 at.% Pt. Unfortunately, the researchers did not determine the crystal structure of that phase. Later, Tello [2] re-visited the Ti-Pt phase in the composition range 30-50 at. %Pt and suggested that the Ti_4Pt_3 phase has a pseudo-hexagonal crystal structure. Therefore, the goal of this work is to identify the crystal structure of the Ti_4Pt_3 phase that fits the experimental x-ray diffraction data.

Three alloys of composition 41.7 at.% Pt, 42.8 at.% Pt and 43.4 at.% Pt were fabricated in the Materials Laboratory of the Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (Dresden- Germany). The alloys were analyzed in the as-cast condition and in the heat treated condition (1000 °C for 168 hours) using scanning electron microscopy and x-ray diffraction.

The microstructure in the as-cast condition revealed dendrites of the Ti_4Pt_3 phase and the eutectic $Ti_3Pt + \alpha$ -TiPt in the interdendritic regions. On the other hand, the heat treated samples revealed a microstructure consisting mostly of Ti_4Pt_3 phase as the platinum content increases. The x-ray diffraction patterns revealed the presence of the Ti_3Pt and α -TiPt phases. The remaining peaks that were not indexed correspond to the reflections of the Ti_4Pt_3 phase. A literature review was carried out to collect crystallographic information of other compounds with A_4B_3 stoichiometry and, later, these compounds were grouped into families of equal crystal structure and, inside this group, into families of equal space group. This theoretical information was compared with the experimental diffraction pattern obtained for the 41.7 at.% Pt alloy. Finally, the crystal structure suggested for the Ti_4Pt_3 phase corresponds to an orthorhombic crystal structure with space group *Cmcm* (Nr. 63) of the type Er_3Ge_4 which corresponds to the best model that fits the experimental diffraction pattern. Additionally, the adjusted structural parameters obtained with the software MAUD are: $a = 3.2179 \text{ \AA}$, $b = 10.3419 \text{ \AA}$ and $c = 13.8765 \text{ \AA}$ with cell volume corresponds to $461,7988 \text{ \AA}^3$.

Contenido

Agradecimientos	3
Resumen	4
Abstract	6
Índice de Figuras	9
CAPÍTULO 1: INTRODUCCION GENERAL	15
1.1 Introducción.....	15
1.2. Definición del Problema	18
1.2.1 Hipótesis	18
1.2.2 Objetivos	18
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	20
2.1 Sistema Binario Ti-Pt	20
2.2 Sistemas binarios que poseen fases del tipo A_4B_3	27
2.2.1 Sistema Binario Zr-Pt.....	27
2.2.2 Sistema Binario Yb-Pt.....	30
2.2.3 Sistema Binario Ni-Ti	32
2.2.4 Sistema Binario Yb-Si.....	33
2.2.5 Sistema Binario Al-Zr	35
2.2.6 Sistemas Binarios Fe-Ga y Cr- Ga	36
2.3 Estructuras Fases A_4B_3	37
2.4 Aleaciones con Memoria de Forma.....	39
2.4.1 Aplicaciones de las Aleaciones con Memoria de Forma.	42
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	44
3.1 Procedimiento Experimental.....	44

3.2 Análisis mediante técnicas instrumentales.....	46
3.2.1 Análisis por difracción de rayos-X (DRX)	46
3.2.2 Caracterización metalográfica vía microscopia electrónica de barrido ...	47
3.2.3 Análisis de difractogramas.....	49
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	51
4.1 Análisis Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).....	51
4.1.1 Aleación 41,7 at.% Pt.....	51
4.1.2 Aleación 42,8 at%Pt.....	54
4.1.3 Aleación 43,4 at%Pt.....	57
4.2 Análisis por Difracción de Rayos X	60
4.2.1 Fases Conocidas	63
4.2.2 Fase no identificada Ti_4Pt_3	68
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	107
CAPÍTULO 6: REFERENCIAS	110

Índice de Figuras

Figura 1: Temperatura de transformación en función del porcentaje de elemento aleante añadido a la aleación Ti-50 at.% Ni [13].	17
Figura 2: Diagrama de fases del sistema Ti-Pt presentado por Nishimura y Hiramatsu [18].	21
Figura 3: Diagrama de fases Ti-Pt propuesto por J.L Murray [27].	23
Figura 4: Diagrama de equilibrio del sistema Ti-Pt propuesto por Biggs et al. [1].	24
Figura 5: Imágenes de SEM a) Aleación Ti-37,6 at.% Pt dendritas de Ti_4t_3 con zonas interdendríticas eutécticas de $Ti_3Pt+Ti_4Pt_3$ b) Aleación Ti-42,7 at.% Pt donde el núcleo de la dendrita corresponde a α -TiPt y el contorno a Ti_4Pt_3 . [1]	25
Figura 6: Comparación de los difractogramas de rayos X para muestras que contienen Ti_4Pt_3 con las líneas calculadas de la base de datos JCPDS para α -TiPt y Ti_3Pt [1].	26
Figura 7: Diagrama de fases para el sistema Zr-Pt propuesto por J.K. Stalick y R.M. Waterstrat [30].	28
Figura 8: Difracción de Neutrón para Zr_3Pt_4 (a) representa fase Triclínica a 3,5 K, (b) representa fase Romboédrica a 200°C [29].	30
Figura 9: Diagrama de fases para el sistema Yb-Pt propuesto por A. landelli y A. Palenzona [33]	31
Figura 10: Diagrama de fases calculado para el sistema Ni-Ti [37]	32
Figura 11: Diagrama de fases para el sistema Yb-Si propuesto por A. Palenzona et al. [40]	34
Figura 12: Diagrama de fases para el sistema Al-Zr [48]	36
Figura 13: Cambio de propiedades en función de la temperatura en una transformación del tipo martensítica [53].	40
Figura 14: Esquema de la transformación austenita a martensita. (a) Austenita, (b) a (d) progresión para lograr completamente martensita [54].	41
Figura 15: Difractómetro de polvo STOE STADI MP, localizado en el laboratorio de Rayos X del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la UTFSM.	47

Figura 16: Equipo SEM, ubicado en el Departamento de Física. UTFSM.....	49
Figura 17: Microestructura aleación 41,7 at.% Pt en estado as-cast.....	52
Figura 18: Microestructura aleación 41,7 at.% Pt tratada térmicamente.	52
Figura 19: Microestructura aleación 41,7 at.% Pt tratada térmicamente resultados análisis puntual.....	53
Figura 20: Microestructura aleación 42,8 at.% Pt en estado as-cast.....	55
Figura 21: Microestructura aleación 42,8 at.% Pt tratada térmicamente.	55
Figura 22: Microestructura para análisis EDS aleación 42,8 at.% Pt tratada térmicamente.....	56
Figura 23: Microestructura aleación 43.4 at.% Pt en estado as-cast.....	57
Figura 24: Microestructura aleación 43,4 at.% Pt tratadas térmicamente.	58
Figura 25: Microestructura para análisis puntual aleación 43,4 at.% Pt tratada térmicamente.....	59
Figura 26: Difractogramas de polvos obtenidos para muestras de aleaciones de composición 41,7Pt (rojo), 42,8Pt (verde) y 43,4Pt (morado). Flechas color naranja indica reflejos que aparecen y las flechas celestes indican reflejos que desaparecen a medida que aumenta el porcentaje de platino.....	60
Figura 27: Imágenes ampliadas de los difractogramas de polvos obtenidos para muestras de aleaciones de composición 41,7Pt (rojo), 42,8Pt (verde) y 43,4Pt (morado). Flechas color naranja indica reflejos que aparecen y las flechas celestes indican reflejos que desaparecen a medida que cambia el porcentaje de platino, (a) ampliación entre 12° a 34°, (b) ampliación entre 34° a 56°, (c) ampliación entre 56° a 80° y (d) ampliación entre 80° a 100°.....	63
Figura 28: Difractogramas para las muestras 41,7Pt (rojo), 42,8Pt (verde), 43,4Pt (morado), con los reflejos para las fase Ti_3Pt (líneas verticales verdes) y \square -TiPt (líneas verticales naranja).	64
Figura 29: Difractograma muestra 41,7Pt ajustado en MAUD para las fases Ti_3Pt y \square -TiPt.....	67
Figura 30: Difractograma muestra 42,8Pt ajustado en MAUD para las fases Ti_3Pt y \square -TiPt.....	67

Figura 31: Difractograma muestra 43,4Pt ajustado en MAUD para las fases Ti_3Pt y $TiPt$	67
Figura 32: Ejemplo de difractograma medido con radiación de cobre. [60].....	69
Figura 33: Ejemplo de difractograma medido con radiación de molibdeno. [60] ...	69
Figura 34: Ejemplo difractograma modificado eje abscisas, medido con radiación de cobre [60].	70
Figura 35: Ejemplo difractograma modificado eje abscisas, medido con radiación de molibdeno [60].....	71
Figura 36: Patrón de difracción muestra de composición 41,7Pt con información cristalográfica de las fases Ti_3Pt (líneas rojas verticales) y Al_3Zr_4 (líneas verticales verde).	73
Figura 37: Ampliación del patrón de difracción muestra de composición 41,7Pt con información cristalográfica de las fases Ti_3Pt (líneas rojas verticales) y Al_3Zr_4 (líneas verticales verde).	73
Figura 38: Ampliación del difractograma para la aleación de composición 41,7Pt con información cristalográfica de la fase Ti_3Pt y fase As_3Nb_4 con estructura cristalina ortorrómbica centrada con grupo espacial $Cmcm$	75
Figura 39: Ampliación en el rango 0,28 a 0,46 [$1/\text{Å}$] del difractograma de la aleación 41,7Pt (azul) con diagrama de líneas calculado de la fase Ti_3Pt (líneas verticales rojas) y de la fase As_4Se_3 (líneas verticales verdes) de estructura cristalina ortorrómbica primitiva con grupo espacial $Pnma$	76
Figura 40: Diagrama con la secuencia del procedimiento utilizado en la selección de la estructura cristalina para la fase Ti_4Pt_3	77
Figura 41: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) entre 0,24 a 0,36 $1/\text{Å}$ y (b) 0,37 a 0,51 $1/\text{Å}$. Superposición de compuestos que poseen estructura cristalina Tetragonal primitiva de grupo espacial $P4/mnc$	80
Figura 42: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) entre 0,25 a 0,35 $1/\text{Å}$ y (b) entre 0,38 a 0,40 $1/\text{Å}$. En este caso se han superpuesto los difractogramas teóricos de algunos compuestos que poseen estructura cristalina Trigonal centrada con grupo espacial $R3m$	82

Figura 43: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7 Pt. En este caso se ha superpuesto el difractograma calculado de As_3Cr_4 que posee una estructura cristalina monoclinica centrada de grupo espacial $C1m1$ 83

Figura 44: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt, (a) en el rango de 0,25 a 0,36 $1/\text{Å}$; (b) entre 0,37 a 0,51 $1/\text{Å}$. Se superponen los difractogramas teóricos de varios compuestos que poseen estructura cristalina Monoclinica centrada con grupo espacial $C12m1$ 85

Figura 45: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) en el rango 0,25 a 0,36 $[1/\text{Å}]$ y (b) entre 0,38 a 0,50 $[1/\text{Å}]$. En este caso se han superpuesto los difractogramas calculados de varios compuestos que poseen estructura cristalina Ortorrómbica con grupo espacial $Fdd2$ 87

Figura 46: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7 Pt (a) en el rango 0,24 a 0,34 $[1/\text{Å}]$ y (b) entre 0,38 a 0,50 $[1/\text{Å}]$. En este caso se han superpuesto los difractogramas calculados de varios compuestos que poseen estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial $Pbam$ 89

Figura 47: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) en el rango 0,25 a 0,35 $[1/\text{Å}]$ y (b) entre 0,38 a 0,51 $[1/\text{Å}]$. En este caso se han superpuesto los difractogramas calculados de compuestos que poseen estructura cristalina Ortorrómbica con grupo espacial $Pnmm$ 90

Figura 48: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) en el rango 0,24 a 0,34 $[1/\text{Å}]$ y (b) entre 0,37 a 0,50 $[1/\text{Å}]$. En este caso se han superpuesto los difractogramas calculados de compuestos que poseen estructura cristalina Ortorrómbica con grupo espacial $Immm$ 92

Figura 49: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) en el rango 0,25 a 0,33 $[1/\text{Å}]$ y (b) entre 0,38 a 0,50 $[1/\text{Å}]$. Se han superpuesto los difractogramas calculados de compuestos que poseen estructura cristalina Ortorrómbica con grupo espacial $Pnma$ 94

Figura 50: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) en el rango 0,27 a 0,35 $[1/\text{Å}]$ y (b) entre 0,37 a 0,49 $[1/\text{Å}]$. Con superposición de los difractogramas calculados de compuestos que poseen estructura cristalina Ortorrómbica con grupo espacial $Cmcm$ 97

Figura 51: Difractograma experimental de la aleación 41,7Pt analizado en MAUD (a) para la posición 2θ entre 20° a 34° , (b) para la posición 2θ entre 35° a 45° para las fases As_3Nb_4 (azul), Er_3Ge_4 (morado), Gd_3Ge_4 (celeste), Ge_4Ho_3 (verde), Ge_4Tm_3 (amarillo). 99

Figura 52: Difractograma experimental de la aleación 41,7Pt analizado en MAUD (a) para la posición 2θ entre 20° a 34° , (b) para la posición 2θ entre 35° a 45° para las fases As_3Nb_4 (azul), Er_3Ge_4 (morado), Gd_3Ge_4 (celeste). 100

Figura 53: Difractograma experimental de la aleación 41,7Pt analizado en MAUD (a) para la posición 2θ entre 25° a 34° , (b) para la posición 2θ entre 35° a 45° para las fases Er_3Ge_4 (azul), Tm_3Ge_4 (morado). 102

Figura 54: Difractograma experimental de la aleación 41,7Pt analizado en MAUD para el compuesto Ge_4Tm_3 103

Figura 55: Representación celda unidad para la fase Ti_4Pt_3 , (a) imagen frontal, (b) imagen lateral y (c) imagen posterior. 105

Índice de Tablas

Tabla 1: Fases del sistema Ti-Pt por J.L Murray	23
Tabla 2: Datos estructuras cristalinas sistema Ti-Pt.....	26
Tabla 3: Datos cristalográficos para la fase Zr_3Pt_4	29
Tabla 4: Información cristalográfica fase Ti_3Ni_4 [36].	33
Tabla 5: Datos cristalográficos para la fase Yb_3Si_4	34
Tabla 6: Información cristalográfica para la fase Zr_4Al_3	35
Tabla 7: Resumen datos cristalográficos antecedentes.	37
Tabla 8: Datos fases A_4B_3 para distintos sistemas binarios	38
Tabla 9: Especificaciones equipo SEM.	49
Tabla 10: Composición atómica de la aleación 41,7 at% Pt en estado as-cast y tratada térmicamente.	53
Tabla 11: Composición atómica del análisis puntual aleación 41,7 at% Pt tratada térmicamente.....	54
Tabla 12: Composición atómica de la aleación 42,8 at% Pt en estado as-cast y tratada térmicamente.	56
Tabla 13: Composición atómica del análisis puntual aleación 42,8 at% Pt tratada térmicamente.....	57
Tabla 14: Composición atómica de la aleación 43,4 at% Pt en estado as-cast y tratada térmicamente	58
Tabla 15: Composición atómica del análisis puntual aleación 43,4 at% Pt tratada térmicamente.....	59
Tabla 16: Indexación de la fase Ti_3Pt	65
Tabla 17: Indexación de la fase α -TiPt.....	65
Tabla 18: Posibles candidatos, coincidencia tres reflejos de alta intensidad	74
Tabla 19: Datos Cristalográficos de Ti_4Pt_3	103
Tabla 20: Posición de los átomos.....	104
Tabla 21: Posiciones de los átomos en celda unidad.....	105

CAPÍTULO 1: INTRODUCCION GENERAL

1.1 Introducción

Desde los inicios de la humanidad, el hombre se ha visto en la constante necesidad de ir evolucionando para adaptarse a las condiciones geográficas, la flora y la fauna. Esta misma analogía se puede considerar en los materiales; durante siglos los materiales han jugado un papel importante, comenzando con la edad de piedra y continuando con la edad de los metales la cual comprende las edades de bronce y hierro, llegando a los tiempos modernos donde junto con los avances de la ciencia y la tecnología han permitido el desarrollo de nuevas aleaciones y compuestos, abriendo nuevas posibilidades tecnológicas al ser humano.

El conocimiento de la estructura interna de la materia y su modificación son la clave para todos estos nuevos materiales; es por ello que el entendimiento de los diagramas de fases de las aleaciones es de vital importancia ya que existe una estrecha relación entre microestructura y propiedades mecánicas. Además, el desarrollo de la microestructura de una aleación está relacionada con las características de su diagrama de fases [3]. La microestructura de una aleación depende del número de elementos aleantes, de la concentración de cada uno de ellos y del tratamiento térmico al cual fue sometida la aleación. El adecuado conocimiento de este tipo de diagramas es de fundamental importancia en metalurgia y, en particular, en la elaboración de piezas que deben ser resistentes a diversos efectos [4], por lo tanto, la utilidad de los diagramas de fase radica en la posibilidad de la predicción de transformaciones de fases y de la microestructura resultante [5].

Cada diagrama binario posee distintas fases características dependiendo de la composición de los elementos aleantes y la temperatura, por lo tanto, existen fases monofásicas, compuestos intermedios y compuestos intermetálicos (estos últimos son tanto estequiométricos como no estequiométricos). Un tipo de compuesto

intermetálico que es posible encontrar posee una composición estequiométrica A_4B_3 .

Algunos de los sistemas binarios en los que se presenta las fases A_4B_3 son: (i) Al-Zr que posee la fase Al_3Zr_4 con estructura cristalina hexagonal primitiva [6], (ii) Ba-Ge con la fase Ba_3Ge_4 con estructura cristalina ortorrómbica centrada [7], (iii) Cu-Ti con la fase Cu_4Ti_3 de estructura cristalina tetragonal centrada [8], (iv) La-Rh que posee la fase La_4Rh_3 de estructura cristalina cúbica centrada [9] y (v) Sb-Te con la fase Sb_4Te_3 de estructura trigonal centrada [10], entre otros. Las principales técnicas que fueron utilizadas para estudiar las aleaciones de los sistemas binarios mencionados anteriormente destacan microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) equipados con espectrómetros de rayos X de energía dispersiva (EDS), análisis térmico diferencial (DTA) y difracción de rayos X.

En el año 2004, Biggs *et al.* [1] estudiaron el diagrama de fases Ti-Pt en el rango de composición 30-60 at.% Pt y determinaron la existencia de una nueva fase la cual posee una estequiometría Ti_4Pt_3 cuya composición está en el rango 41.7-43.4 at.% Pt. Sin embargo, no lograron determinar la estructura cristalina. Tello [2] reestudiaron el diagrama de fases Ti-Pt en el rango de composición 30-50 at.% Pt utilizando microscopía electrónica de barrido y sugirieron que dicho compuesto posee estructura cristalina pseudo-hexagonal con parámetros de red $a=0.8$ nm y $c=2.36$ nm. Por lo tanto, es necesario determinar la estructura cristalina del compuesto Ti_4Pt_3 para complementar y entender el diagrama de fases Ti-Pt, ya que dependiendo de las características de este diagrama se puede predecir la microestructura y, como consecuencia sus propiedades mecánicas.

Las aleaciones con memoria de forma (SMA) corresponden a materiales inteligentes que son capaces de recuperar su forma obtenida después de una deformación a bajas temperaturas, cuando se calienta sobre la temperatura de transformación martensítica. Una de las SMA más utilizada es Ti-Ni donde la temperatura para sus aplicaciones no puede superar los 100 °C. Debido a que estas aleaciones presentan un gran potencial a baja temperatura es que la NASA se encuentra desarrollando aleaciones de memoria de forma de alta temperatura (HTSMA) para aplicaciones a

temperaturas más elevadas a partir de esta aleación binaria. Algunos elementos ternarios que se han agregado al binario Ni-Ti son Au, Pd, Hf, Zr y Pt que logran aumentar la temperatura de transformación martensítica la cual es la responsable de otorgar el potencial de memoria de forma [11], cabe destacar que el Pt es el que presenta los mayores efectos sobre la temperatura de transformación martensítica [12]. Como se observa en la Figura 1.

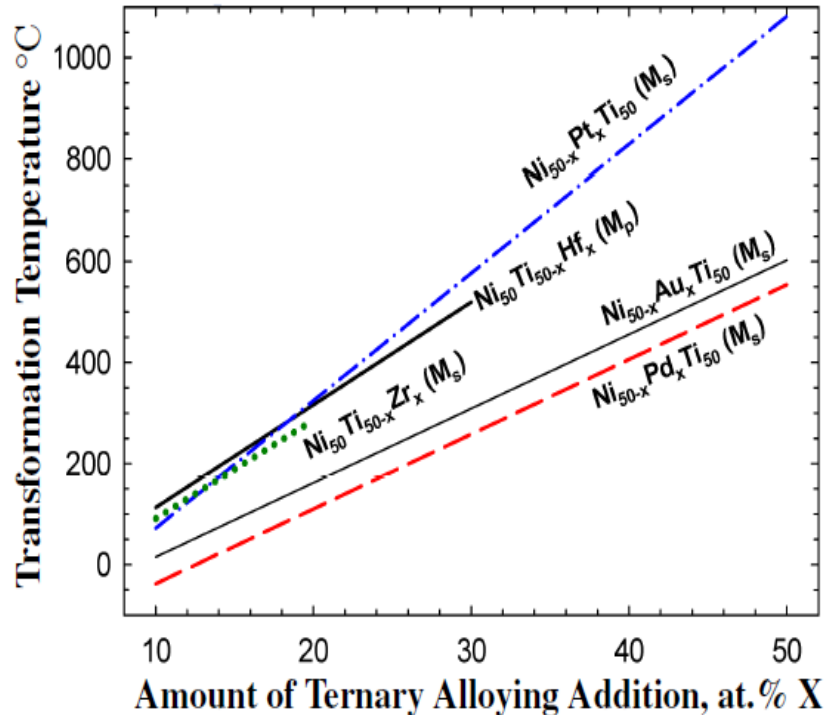


Figura 1: Temperatura de transformación en función del porcentaje de elemento aleante añadido a la aleación Ti-50 at.% Ni [13]

Se descubrió, además, al estudiar el ternario Ni-Ti-Pt que sistemáticamente apareció una fase que no estaba reportada en el ternario y cuya composición era del orden de 41 at.% Pt y cuya morfología contiene una gran cantidad de fallas de apilamiento. Al estudiar los diagramas binarios Ni-Ti y Ti-Pt por separado se logró determinar que esa fase única no identificada corresponde al sistema binario Ti-Pt [2]. Por este motivo que en este trabajo de memoria se re-estudió el sistema binario Ti-Pt en el rango de composición 41.7-43.4 at.% Pt con el objetivo de identificar la estructura cristalina del compuesto Ti_4Pt_3 .

1.2. Definición del Problema

1.2.1 Hipótesis

La investigación más completa sobre el diagrama de fases de Ti-Pt fue realizada por Biggs *et al.* [1] en la cual reportaron la existencia de la fase Ti_4Pt_3 pero no lograron determinar su estructura cristalina. Años más tarde, Tello [2] estudió el diagrama de fases Ti-Pt proponiendo una estructura cristalina pseudo-hexagonal para dicha fase, en base al análisis de muestras que resultaron contener una contaminación con oxígeno.

Por lo tanto, se espera que al utilizar muestras de Ti-Pt con elementos de alta pureza y sin contaminación de oxígeno ni otras impurezas, la estructura cristalina para la fase Ti_4Pt_3 sea hexagonal.

1.2.2 Objetivos

1.2.2.1 Objetivo General

Identificar la estructura cristalina de la fase Ti_4Pt_3 en el sistema binario Ti-Pt existente en el rango de composición 41,7-43,4 at.% Pt.

1.2.2.2 Objetivos Específicos

- Seleccionar y compilar estructuras cristalinas de compuestos con estequiometrias A_4B_3 existentes en otros sistemas binarios reportados en la literatura.
- Analizar y contrastar las microestructuras de aleaciones en el rango de composición 41,7 - 43,4 at.% Pt obtenidas con microscopía electrónica de barrido (SEM).

- Ajustar la estructura cristalina en base a los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X de polvo de las aleaciones 41,7 - 43,4 at.% Pt mediante la utilización de los software WinXPOW [13], MAUD [14] y Match [15].

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

A continuación se revisará el estado del arte relacionado con el estudio del diagrama de fases, posteriormente, se revisará la bibliografía de los principales diagramas de fases que poseen compuestos con estequiometría A_4B_3 . Lo último, permitirá obtener información cristalográfica relacionada con estructuras cristalinas y grupos espaciales de los compuestos A_4B_3 y así construir una base de datos cristalográfica con todos los compuestos de este tipo. Para lo anterior, además, se revisó la base de datos Pearson's Crystal Data.

2.1 Sistema Binario Ti-Pt

Entre las propiedades de los elementos constituyentes de esta aleación, el titanio es resistente a la corrosión y posee una alta resistencia mecánica. Además, el titanio presenta dimorfismo, es decir, a temperatura ambiente posee una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) identificada como α -Ti con parámetros de red de 2,9064 Å, 2,9064 Å y 4,667 Å [17] y sobre los 882 °C posee una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), conocida como β -Ti, con parámetros de red 4,0600 Å [18]. Por otra parte, los metales del grupo del platino son bastante adecuados para ser usados a temperaturas extremadamente altas, tienen alto punto de fusión, excelente estabilidad química y son altamente resistentes a la oxidación [19]. Además, el platino posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con parámetro de red 3,9236 Å [20].

En 1957 se publicó el estudio de Nishimura y Hiramatsu [21], siendo el primer estudio realizado de este sistema en el cual se utilizaron las técnicas de metalografía, análisis de rayos X (DRX) y análisis térmico diferencial (DTA) para obtener el diagrama presentado en la Figura 2. Los investigadores determinaron la existencia de tres compuestos intermetálicos producto de una fusión congruente: Ti_3Pt a 1370 °C, $TiPt$ a 1830 °C y $TiPt_3$ a 1950 °C.

Además, observaron las siguientes reacciones invariantes [2]:

- Reacción eutectoide $\beta - Ti \rightarrow \alpha + Ti_3Pt$ en 3 at.% Pt a 840 °C
- Reacción eutéctica $L \rightarrow \beta - Ti + Ti_3Pt$ en 15 at.% Pt a 1310 °C
- Reacción eutéctica $L \rightarrow \beta - TiPt + Ti_3Pt$ en 34 at.% Pt a 1320 °C
- Reacción eutéctica $L \rightarrow \beta - TiPt + TiPt_3$ en 58 at.% Pt a 1780 °C
- Reacción peritectica $L + TiPt_3 \rightarrow \gamma$ en 81 at.% Pt a 1800 °C

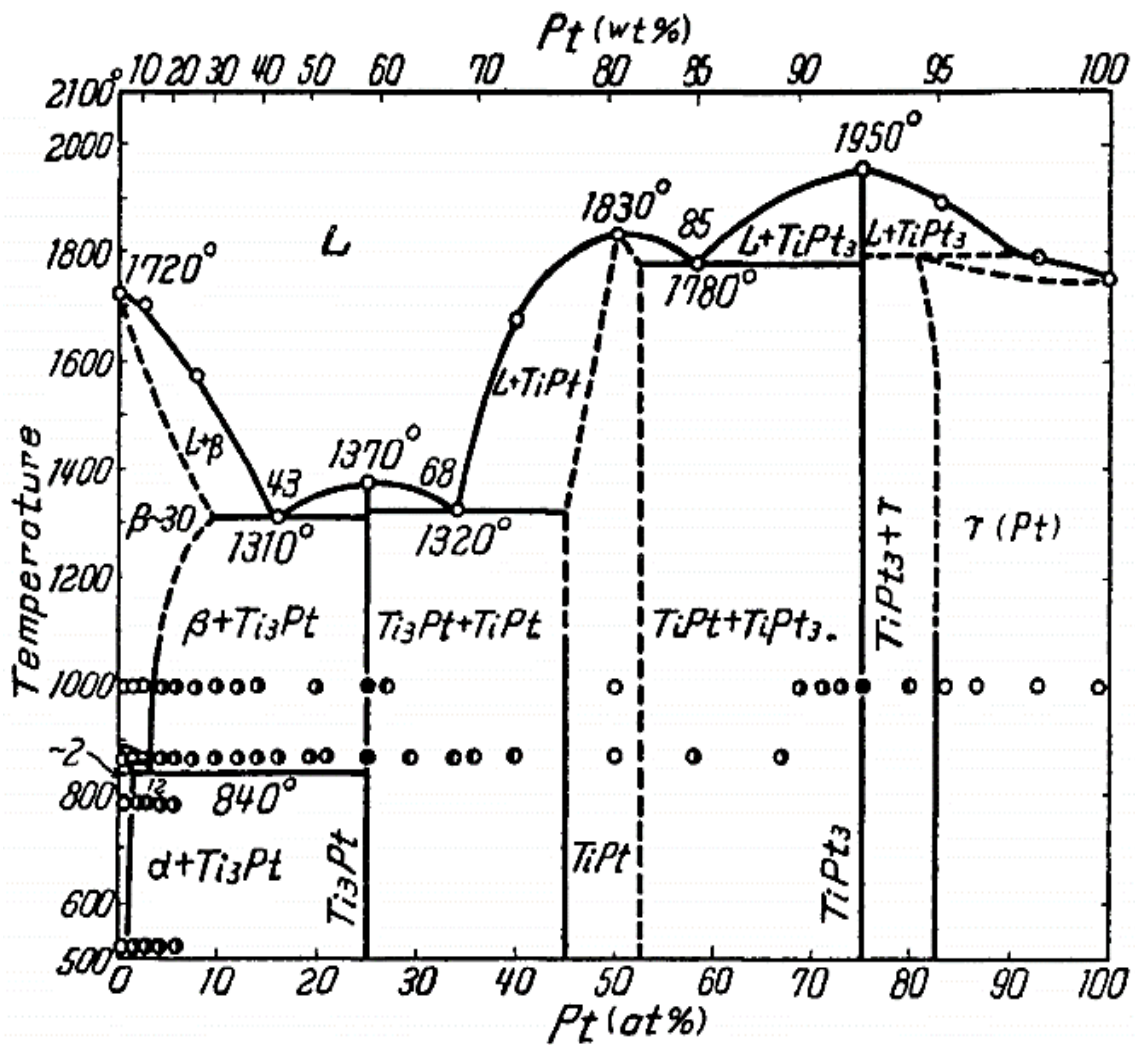


Figura 2: Diagrama de fases del sistema Ti-Pt presentado por Nishimura y Hiramatsu [18].

Posteriormente, en 1965 Pietrokowsky [22] estudió la región rica en platino del sistema Ti-Pt y descubrió una fase intermedia de composición $TiPt_8$ cuya estructura cristalina es tetragonal ($I4/mmm$) con parámetros de red $a = b = 8,312 \text{ \AA}$ y $c = 3,897 \text{ \AA}$ [23]. Además, determinó que al adicionar titanio al platino disminuye el parámetro de red de la fase en cuestión. En el mismo año, Dwight *et al.* [24] determinaron las estructuras cristalinas de las fases α -TiPt (ortorrómbica $Pmma$) y Ti_3Pt (cúbica $Pm\bar{3}n$). En el año 1968 Krautwasser *et al.* [25] estudiaron la estructura de la fase Ti_3Pt_5 proponiendo que posee una estructura cristalina ortorrómbica centrada en el cuerpo.

A continuación, en el año 1969 Donkersloot y Van Vucht [26] realizaron estudios en la aleación con composición próximas a TiPt, y lograron determinar las estructuras cristalinas de la fase α -TiPt que corresponde a una estructura ortorrómbica primitiva (del tipo B19) cuyo grupo espacial es $Pmma$, siendo estable desde temperatura ambiente hasta $1070 \text{ }^\circ\text{C}$, y la fase β -TiPt con estructura cristalina cúbica primitiva (del tipo B2) la cual es estable desde $1070 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta la temperatura de fusión, ambas fases relacionadas a través de una transformación martensítica reversible [12]. Además, observó que en el sistema Ti-Pt a temperaturas superiores de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y a una composición de 55 at.% Ti, hay presencia de precipitados de la fase intermedia Ti_3Pt , cuya estructura cristalina es del tipo A15 ($Pm\bar{3}n$) y pequeñas cantidades de óxido TiO.

Luego, en 1976 Junod *et al.* [27] estudiaron experimentalmente la temperatura de transición superconductor y el calor específico a bajas temperaturas de compuestos binarios y ternarios de titanio, utilizando métodos de rayos X. Además, los investigadores señalaron que la fase Ti_3Pt no era una fase estequiométrica como habían propuesto Nishimura y Hiramatsu, sino que es una fase no estequiométrica cuyo rango de composición varía entre 22 y 29 at.% Pt a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

En 1982, J.L Murray [28] realizó cálculos termodinámicos con la información publicada por Nishimura y Hiramatsu [21], Junod *et al.* [27], Donkersloot y Van Vucht [26] y Pietrokowsky [22], y propuso el diagrama propuesto que se presenta en la

Figura 3. En la Tabla 1 se resumen las fases del sistema Ti-Pt conocidas hasta la fecha.

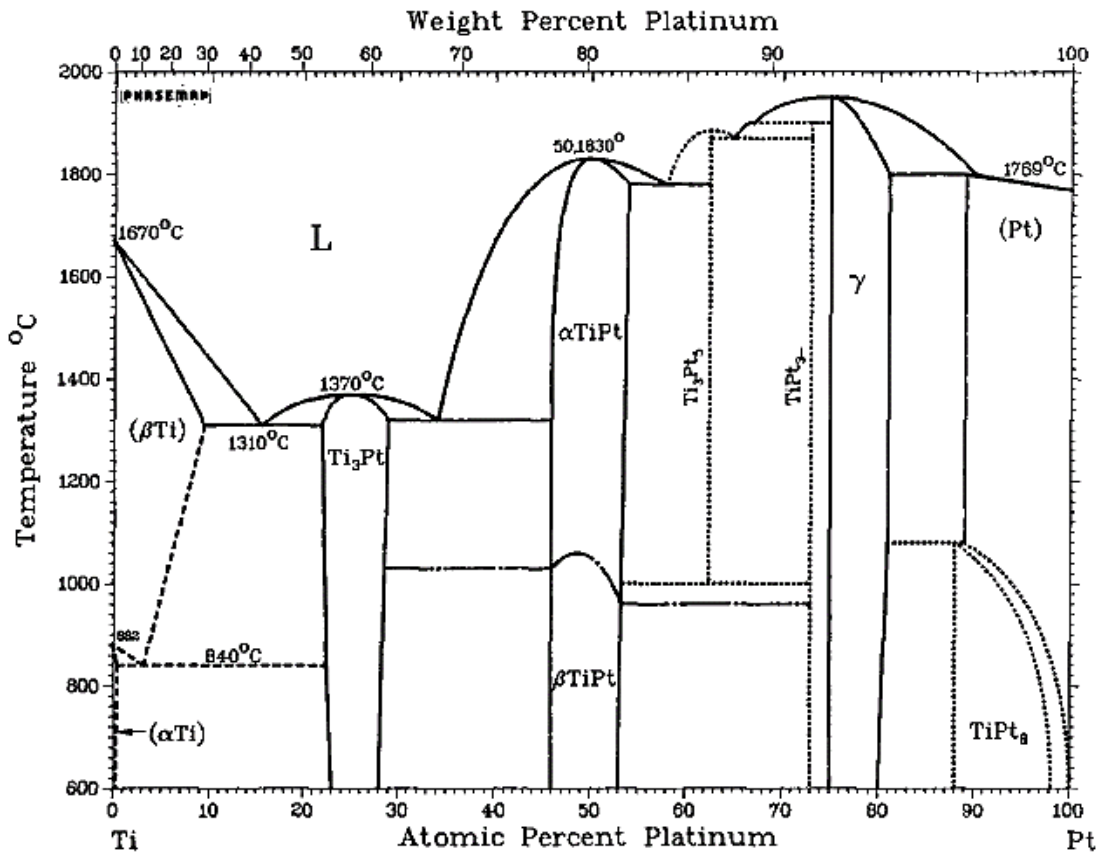


Figura 3: Diagrama de fases Ti-Pt propuesto por J.L Murray [28].

Tabla 1: Fases del sistema Ti-Pt por J.L Murray

Fase	Tipo de Estructura
β -Ti	bcc
Ti	hcp bajo 882 °C bcc sobre 882 °C
α -Ti	hcp
Pt	fcc
Ti_3Pt	A15
α -TiPt	B2
β -TiPt	B19
Ti_4Pt_3	o/32

Por último, Biggs *et al.* [1] en el año 2004 revisaron el sistema Ti-Pt en el rango de composición 30-60 at.% Pt, complementando así de mejor manera el diagrama Ti-Pt propuesto por sus antecesores, debido a que existía incertidumbre en el diagrama publicado con respecto a las transformaciones y fases presentes entre 25-45 at.% Pt. Estos investigadores encontraron una nueva fase de composición nominal Ti_4Pt_3 , en el rango de composición 41,7-43,4 at.% Pt en muestras que contenían entre 30-47 at.% Pt, y sugirieron que esta se transforma vía una reacción peritectoide dada por $\beta\text{-TiPt} + Ti_3Pt \leftrightarrow Ti_4Pt_3$ a una temperatura de 1205 ± 10 °C. El diagrama de fases Ti-Pt propuesto por Biggs *et al.* [1] se presenta en la Figura 4.

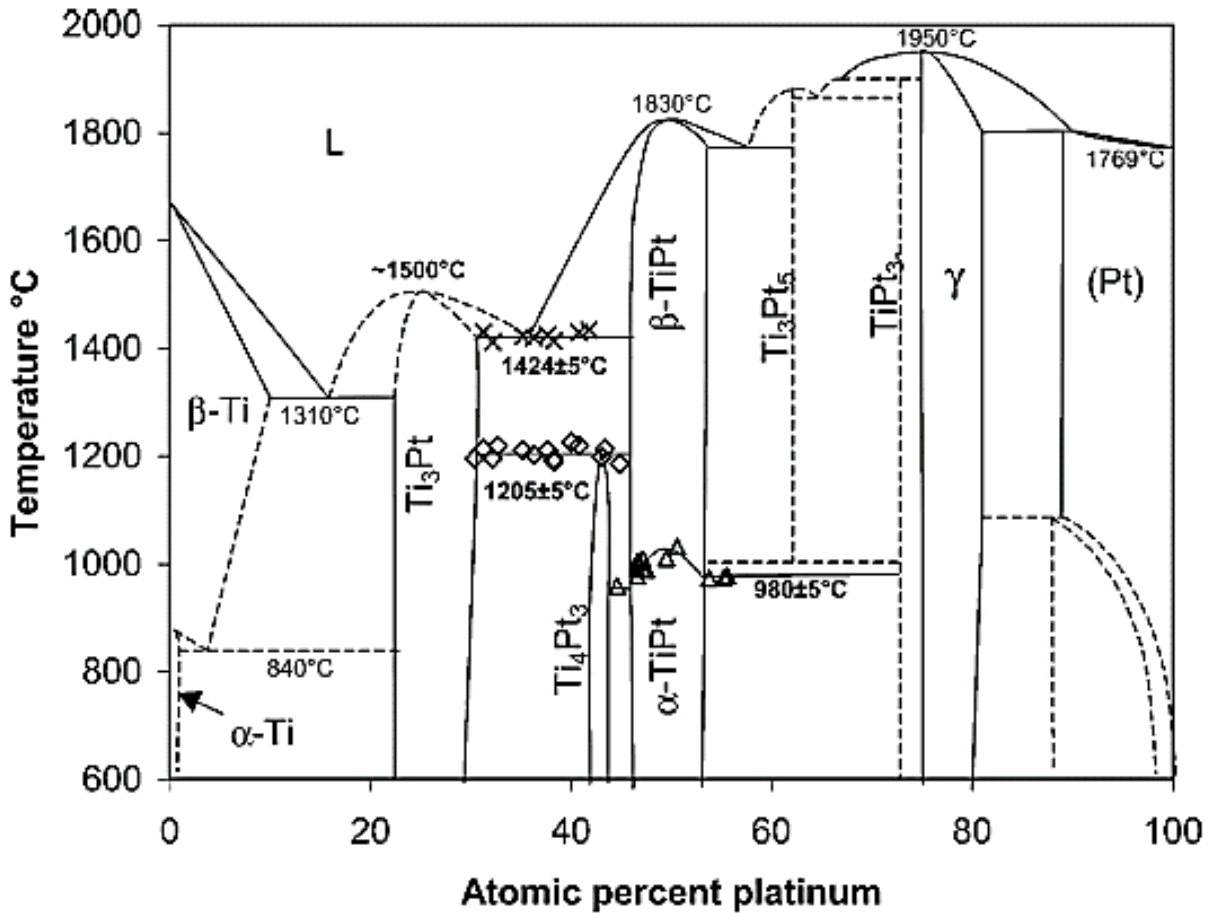


Figura 4: Diagrama de equilibrio del sistema Ti-Pt propuesto por Biggs *et al.* [1].

Entre las observaciones realizadas por Biggs *et al.* [1] destacan: la microestructura en una aleación de composición 30,4 at.% Pt, presentan dendritas de la fase Ti_3Pt y la fase Ti_4Pt_3 se observó en las regiones interdendríticas. Adicionalmente observaron que en aleaciones en el rango de composición 36,3 y 40,9 at.% Pt las microestructuras contenían dendritas de la fase Ti_4Pt_3 y eutéctico $Ti_3Pt+Ti_4Pt_3$ en las regiones interdendríticas, como se ve en la Figura 5a. En la Figura 5b, se presenta una microestructura de una aleación que contienen 42,7 at.% Pt en condición as-cast y en la cual se puede observar que contiene dendritas de Ti_4Pt_3 formadas por núcleos de la fase α -TiPt en forma de listones irregulares y una periferia que consiste en el eutéctico $Ti_4Pt_3+Ti_3Pt$.

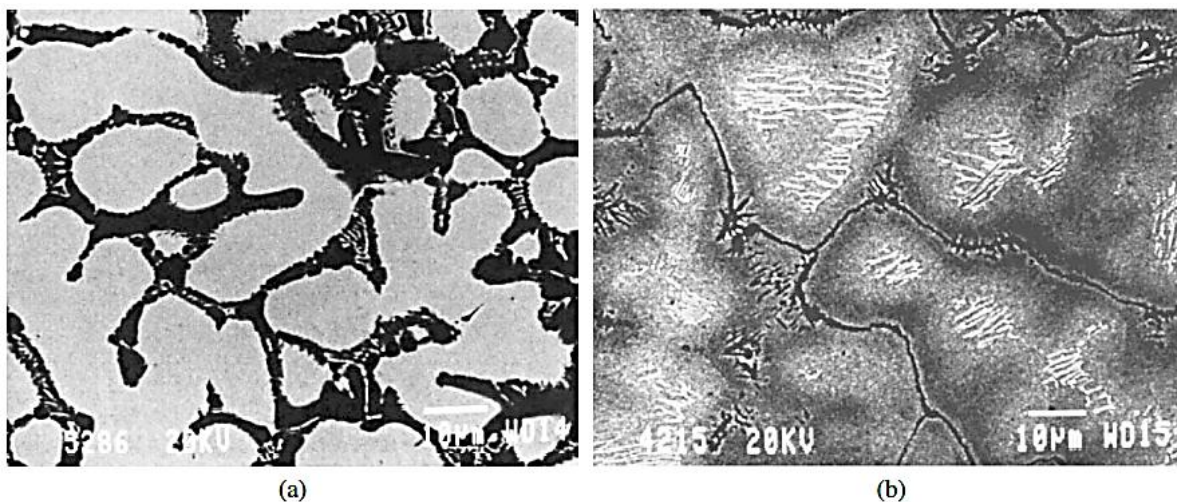


Figura 5: Imágenes de SEM a) Aleación Ti-37,6 at.% Pt dendritas de Ti_4Pt_3 con zonas interdendríticas eutécticas de $Ti_3Pt+Ti_4Pt_3$ b) Aleación Ti-42,7 at.% Pt donde el núcleo de la dendrita corresponde a α -TiPt y el contorno a Ti_4Pt_3 . [1]

Los investigadores [1] realizaron experimentos de difracción de rayos X a una muestra de 43 at.% Pt. El difractograma obtenido se presenta en la Figura 6b. Según los investigadores, este difractograma correspondería al patrón de la fase Ti_4Pt_3 , el cual compararon con los datos teóricos obtenidos de bases de datos cristalográficas. El difractograma fue superpuesto con los reflejos teóricos de las fases Ti_3Pt y α -TiPt, como se muestra en las Figura 6a y 6c respectivamente. Desafortunadamente, no encontraron un ajuste entre el difractograma experimental y los calculados y concluyeron que el difractograma experimental correspondía a

una nueva fase, por lo tanto, esta fase la consideraron única. La Tabla 2 resume la información cristalográfica de las fases conocidas del sistema Ti-Pt.

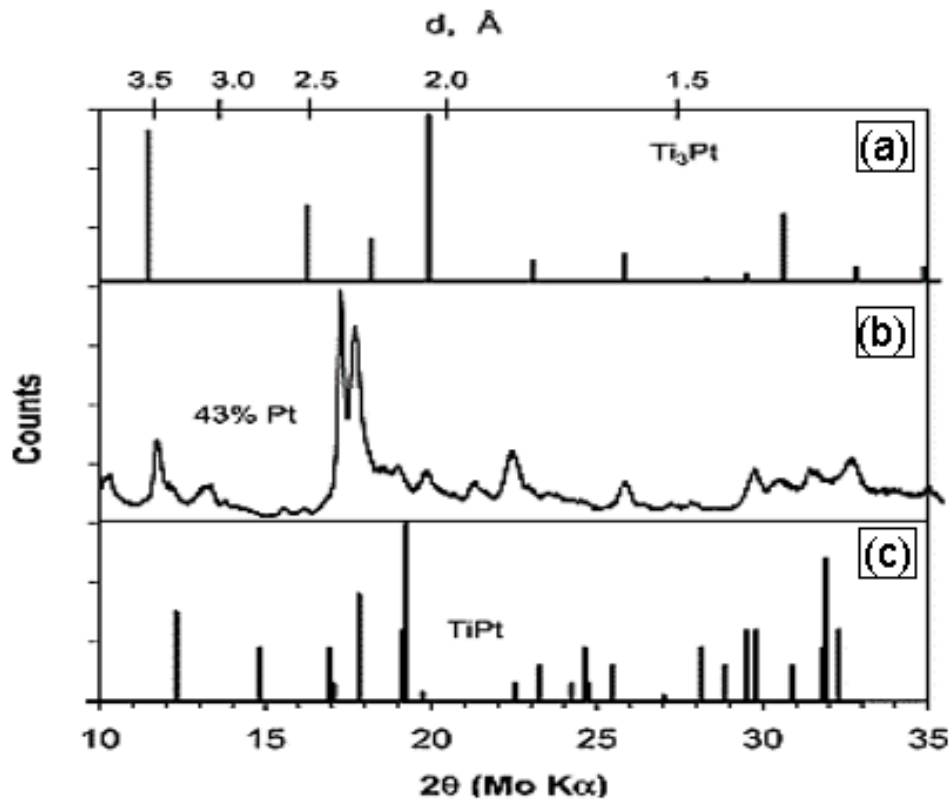


Figura 6: Comparación de los difractogramas de rayos X para muestras que contienen Ti_4Pt_3 con las líneas calculadas de la base de datos JCPDS para α -TiPt y Ti_3Pt [1].

Tabla 2: Datos estructuras cristalinas sistema Ti-Pt

Phase	Composition, at.%Ti	Pearson symbol	Space group	Prototipo	Ref.
Pt	0-11	cF4	$Fm\bar{3}m$	Cu	[29]
Ti Pt ₈	11.1	tI10	$I4/m$	MoNi ₄	[23]
γ	20-25	cP4	$Pm\bar{3}m$	AuCu ₃	[1]
Ti Pt ₃	27	hP16	$P6_3/mmc$	Ni ₃ Ti	[21]
Ti ₃ Pt ₅	37,5	oI32	$Ibam$...	[25]
β -TiPt	44-52	cP2	$Pm\bar{3}m$	CsCl	[1]
α -TiPt	48-50,5	oP4	$Pmma$	AuCd	[1]
Ti ₄ Pt ₃	57,1	[-]
Ti ₃ Pt	73,5-78,5	cP8	$Pm\bar{3}n$	Cr ₃ Si	[21]
β -Ti	92-100	cI2	$Im\bar{3}m$	W	[18]
α -Ti	98-100	hP2	$P6_3/mmc$	Mg	[17]

Tello [2] y Tello *et al.* [30] re-estudiaron el sistema Ti-Pt en el rango de composición 30-50 at.% Pt utilizando microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido, EDS y microsonda. Estos investigadores realizaron una caracterización preliminar de la posible estructura cristalina de la fase Ti_4Pt_3 . La cual fue indexada como una estructura pseudo-hexagonal. Sin embargo, debido a la morfología de esta fase que presenta defectos de apilamiento, no fue posible caracterizarla con certeza.

2.2 Sistemas binarios que poseen fases del tipo A_4B_3

El adecuado conocimiento de los diagramas de fases binarios es de fundamental importancia en metalurgia y en particular en la elaboración de piezas que deben ser resistentes a diversos efectos. Estos diagramas binarios logran describir la constitución de una aleación, entregando información relevante como la composición global de la aleación, el número de fases presentes, la composición de cada fase y el porcentaje en peso de cada fase. Se estudiaron algunos sistemas binarios, tales como, Zr-Pt, Yb-Pt, Ni-Ti, Yb-Si, Al-Zr, Fe-Ga, Cr-Ga con el objetivo de obtener información cristalográfica de las fases de composición A_4B_3 .

2.2.1 Sistema Binario Zr-Pt

J.K. Stalick y R.M. Waterstrat [31] estudiaron el diagrama de fases Zr-Pt con el objetivo de clarificar la relación de fases existentes en la zona rica en Pt de la composición equiatómica, lo anterior debido a la poca consistencia de estudios anteriores realizados a este sistema por Kendall *et al.* [32] quienes publicaron un diagrama de fases para aleaciones en la zona rica de Zr hasta el 50 at.% Pt y Fairbank *et al.* [33] los cuales informaron un diagrama de fases para aleaciones en la zona rica de Pt hasta 25 at.% Zr. Los estudios indicaron que se pueden encontrar compuestos con la composición $ZrPt$, Zr_9Pt_{11} , Zr_3Pt_4 y Zr_7Pt_{10} . En la Figura 7, se presenta el diagrama de fases para el sistema binario Zr-Pt propuesto por los autores.

J.K. Stalick y R.M. Waterstrat [31] determinaron que la fase Zr_3Pt_4 a temperatura ambiente posee una estructura triclinica compleja y a medida que una muestra que contenía dicho compuesto fue calentada a alrededor de los 1500 °C, la fase Zr_3Pt_4 adoptó una estructura cristalina romboédrica del tipo Pu_3Pd_4 . La estructura cristalina se mantuvo sin cambios durante el enfriamiento hasta 1300 °C, temperatura a la cual el compuesto cambia su estructura cristalina a una estructura tetragonal. Al realizar experimentos posteriores de difracción de rayos X, los investigadores encontraron que no existen cantidades detectables de la fase tetragonal en la muestra, por ende, sugirieron que con el tiempo la fase tetragonal se transforma a una fase romboédrica/triclinica después de un recocido.

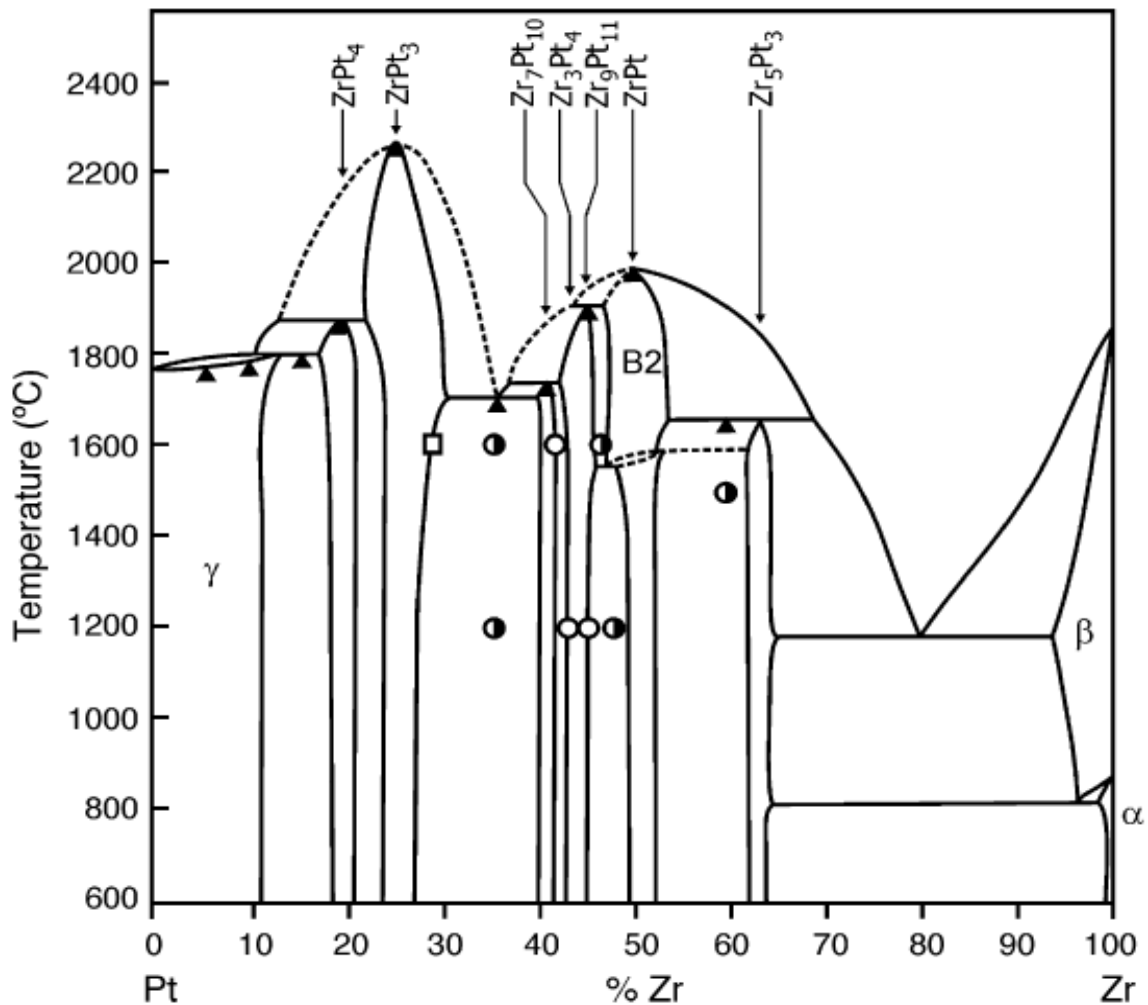


Figura 7: Diagrama de fases para el sistema Zr-Pt propuesto por J.K. Stalick y R.M. Waterstrat [31].

La estructura cristalina romboédrica del compuesto Zr_3Pt_4 que se forma sobre los 1500 °C posee la misma estructura que la reportada para la fase Zr_3Pd_4 , la cual posee grupo espacial $R\bar{3}$. A una temperatura de 100 °C la fase Zr_3Pt_4 tiene parámetros de red $a= 12,526 \text{ \AA}$, $c= 5,528 \text{ \AA}$ y su volumen corresponde a $V= 751,1 \text{ \AA}^3$. Si se disminuye la temperatura a 70 °C, los parámetros de la celda unitaria triclinica son $a= 7,517 \text{ \AA}$, $b= 7,404 \text{ \AA}$, $c= 7,484 \text{ \AA}$, $\alpha= 112^\circ$, $\beta= 114,9^\circ$, $\gamma= 115,6^\circ$ y presenta un volumen de $V= 250,1 \text{ \AA}^3$. En la Tabla 3 se presentan la información cristalográfica para la fase Zr_3Pt_4 .

Tabla 3: Datos cristalográficos para la fase Zr_3Pt_4

Phase	Space group	Structure type	a (Å)	b(Å)	c(Å)	V (Å ³)	T (°C)
Zr_3Pt_4	$P\bar{1}$	Pu_3Pd_4	7,513	7,388	7,485	249,6	27
			7,517	7,404	7,484	250,1	70
12,522			5,528	750,6	70		
12,558			5,545	757,4	300		
12,587			5,559	762,7	600		
Zr_3Pt_4	$R\bar{3}$		12,651	5,601	776,3	1200	
			12,683	5,632	784,5	1500	

Además, los investigadores realizaron experimentos de difracción de neutrones a una temperatura de 3.5 K con el propósito de refinar con mejor ajuste la estructura triclinica del compuesto Zr_3Pt_4 . Encontraron que la red triclinica real fuese probablemente el doble en volumen de acuerdo con la matriz de transformación, lo que da como resultado una red "ideal" con los parámetros de red $a= 7,5 \text{ \AA}$, $b= 7,5 \text{ \AA}$, $c= 10,4 \text{ \AA}$, $\alpha= 99,4^\circ$, $\beta= 99,4^\circ$, $\gamma= 114,1^\circ$. La Figura 8a, muestra una fracción del patrón de difracción de neutrones entre 30° y 70° a una temperatura de 3.5 K en la cual toda la muestra es triclinica, mientras que la Figura 8b presenta una difracción a 200 °C donde la fase es romboédrica. Por último, los investigadores determinaron que la fase romboédrica es estable en un pequeño intervalo de composición dado por 42,9 at.% Zr para Zr_3Pt_4 .

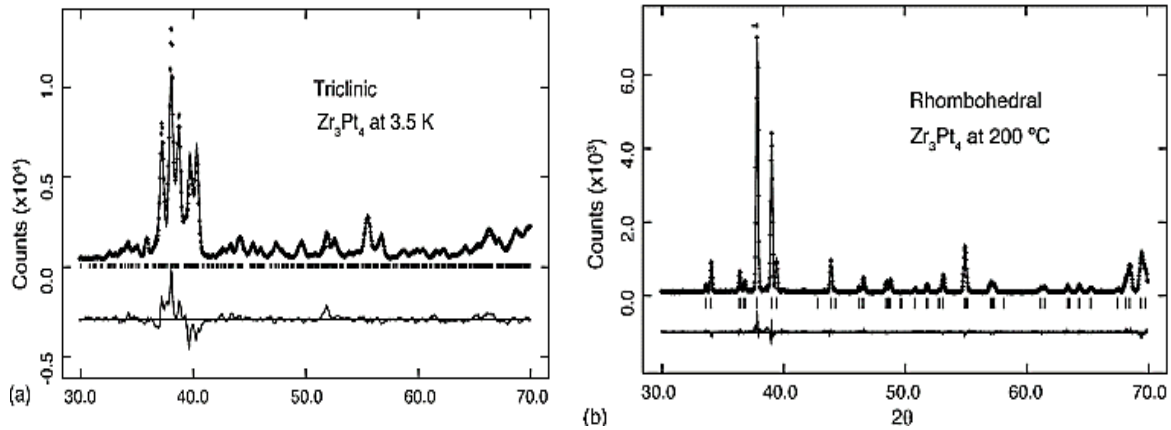


Figura 8: Difracción de Neutrón para Zr_3Pt_4 (a) representa fase Triclinica a 3,5 K, (b) representa fase Romboédrica a 200 °C [31].

2.2.2 Sistema Binario Yb-Pt

A. landelli y A. Palenzona [34], estudiaron el sistema Yb-Pt en el rango de composición 0-45 at.% Pt utilizando métodos de análisis de calorimetría, micrografía y difracción de rayos X. Los investigadores detectaron 5 fases intermedias de composiciones Yb_5Pt_2 , Yb_2Pt , Yb_5Pt_3 , Yb_5Pt_4 y Yb_3Pt_4 . Además, determinaron sus estructuras cristalinas. Previamente se conocía la estructura cristalina de las fases intermetálicas: YbPt (la cual cristaliza con una estructura de tipo FeB, siendo su estructura cristalina ortorrómbica de grupo espacial $Pnam$), la fase $YbPt_2$ (estructura cristalina cúbica de grupo espacial $Fd\bar{3}m$ [34] del tipo $MgCu_2$) y la fase $YbPt_3$ (estructura cristalina cúbica con grupo espacial $Pm\bar{3}m$ [35] del tipo $AuCu_3$). En la Figura 9 se presenta el diagrama de fases para el sistema Yb-Pt propuesto por A. landelli y A. Palenzona.

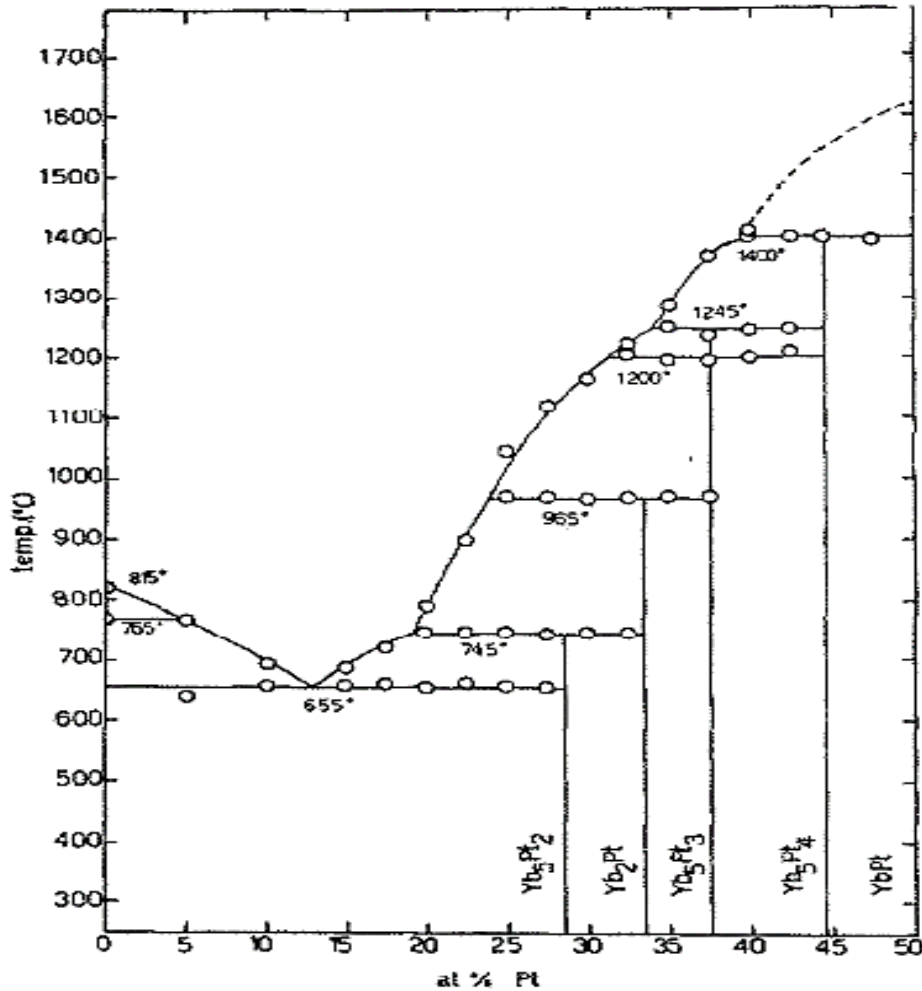


Figura 9: Diagrama de fases para el sistema Yb-Pt propuesto por A. Iandelli y A. Palenzona [34]

Los autores [34] determinaron que la fase Yb_3Pt_4 se forma directamente por fusión, es decir, es un compuesto congruente. En función de un análisis magnético lograron obtener los estados di o tri-valentes para Yb, donde Yb es divalente para el Yb en la zona rica y para Yb_5Pt_2 . Por otro lado Yb se encuentra en estado trivalente para los compuestos $YbPt$, Yb_3Pt_4 , $YbPt_2$ y $YbPt_3$, mientras que para las fases Yb_2Pt , Yb_5Pt_3 y Yb_5Pt_4 presentan una mezcla de Yb(II) y Yb(III). La fase Yb_3Pt_4 posee una estructura cristalina trigonal del tipo Pu_3Pd_4 con grupo espacial $R\bar{3}$ [36].

2.2.3 Sistema Binario Ni-Ti

A principios del año 1960, Buehler *et al.* [37] descubrieron el efecto de memoria de forma en una aleación de composición equiatómica, es decir, 50 at.% Ni y 50 at.% Ti. En aleaciones ricas en Ni y alrededor de los 400 °C se produce la precipitación de la fase Ti_3Ni_4 . La Figura 10 presenta el diagrama de fases para el sistema Ni-Ti [38].

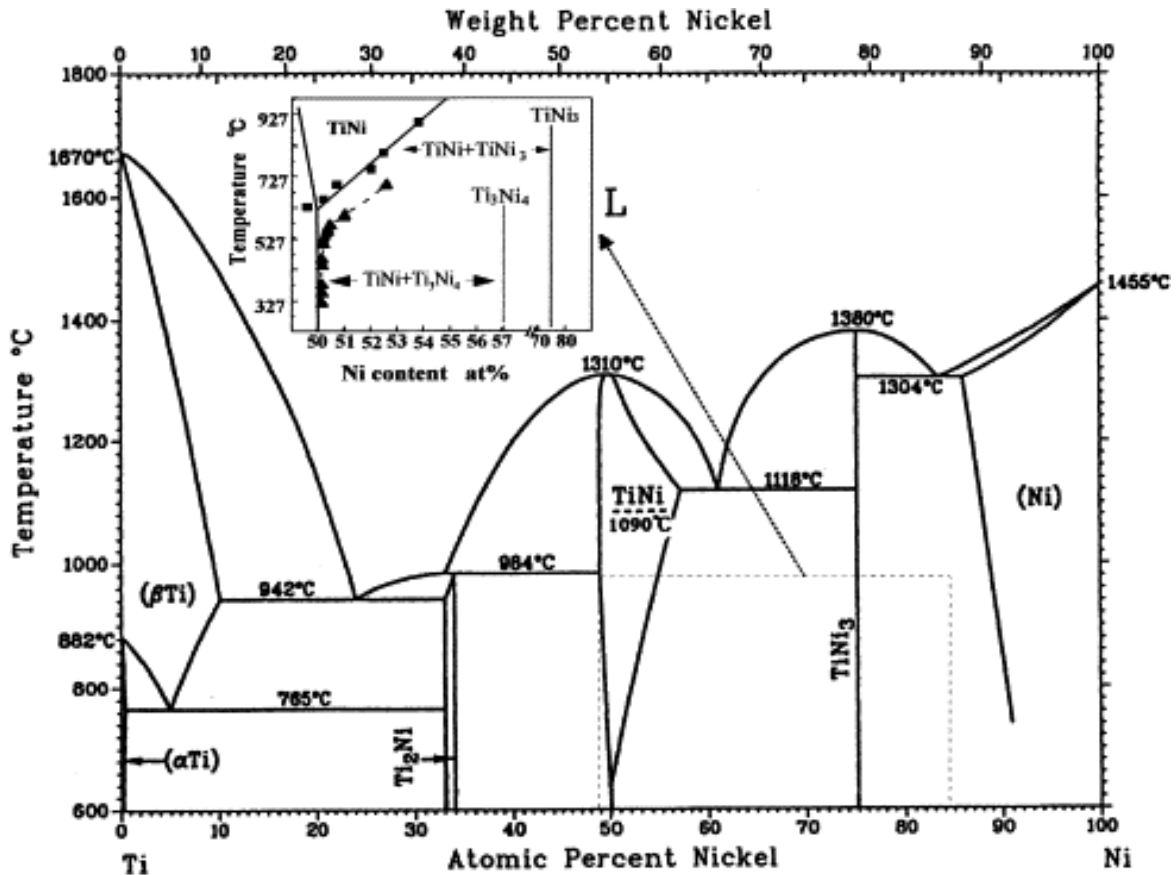


Figura 10: Diagrama de fases calculado para el sistema Ni-Ti [38].

Al realizar la investigación sobre este diagrama, los investigadores detectaron problemas con (i) la presencia o ausencia de una descomposición eutectoide $TiNi \rightarrow Ti_2Ni + TiNi_3$ que se produce a los 630 °C y (ii) sobre la evaluación de la naturaleza de las fases Ti_2Ni_4 y Ti_2Ni_2 , las cuales aparecieron cuando una aleación Ti-Ni rica en Ni se trató térmicamente en condiciones adecuadas. Los compuestos

Ti_3Ni_4 y Ti_2Ni_2 son fases metaestables, las cuales precipitan en el siguiente orden $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ [39] llegando a una fase estable.

El endurecimiento por precipitación que logra la matriz producto de la precipitación de Ti_3Ni_4 logra mejorar las características de memoria de forma de la aleación, ya que aparecen como placas delgadas las cuales se orientan de forma dispersa al precipitar a baja temperatura, a esta estructura cristalina le corresponde el grupo espacial $R\bar{3}$ [40]. La Tabla 4, presenta la información cristalográfica para la fase Ti_3Ni_4 .

Tabla 4: Información cristalográfica fase Ti_3Ni_4 [37].

Phase	At.%Ni	Structure Type	Pearson symbol	Space group	a(Å)	α (°)
Ti_3Ni_4	62,0479	Pu_3Pd_4	$hR42$	$R\bar{3}$	6,704	113.85

2.2.4 Sistema Binario Yb-Si

A. Palenzona *et al.* [41] estudiaron el diagrama de fases Yb-Si en el rango de composición 0- 80 at.% Si por medio de análisis de calorimetría, difracción de rayos X, microscopía óptica y microanálisis de sonda de electrones y propusieron el diagrama de fases presentado en la Figura 11.

Previamente se conocían cuatro fases intermedias Yb_5Si_3 (con estructura cristalina hexagonal del tipo Mn_5Si_3), la fase $YbSi$ (con estructura cristalina ortorrómbica del tipo CrB), la fase Yb_3Si_5 (con estructura hexagonal del tipo Th_3Pd_5) y la fase $YbSi_{2-x}$ (con estructura cristalina hexagonal [42] del tipo AlB_2). Estos investigadores determinaron dos nuevos compuestos, la fase Yb_5Si_4 , que posee una estructura cristalina ortorrómbica [43] del tipo Sm_5Ge_4 y la fase Yb_3Si_4 con estructura cristalina ortorrómbica del tipo Ho_3Si_4 .

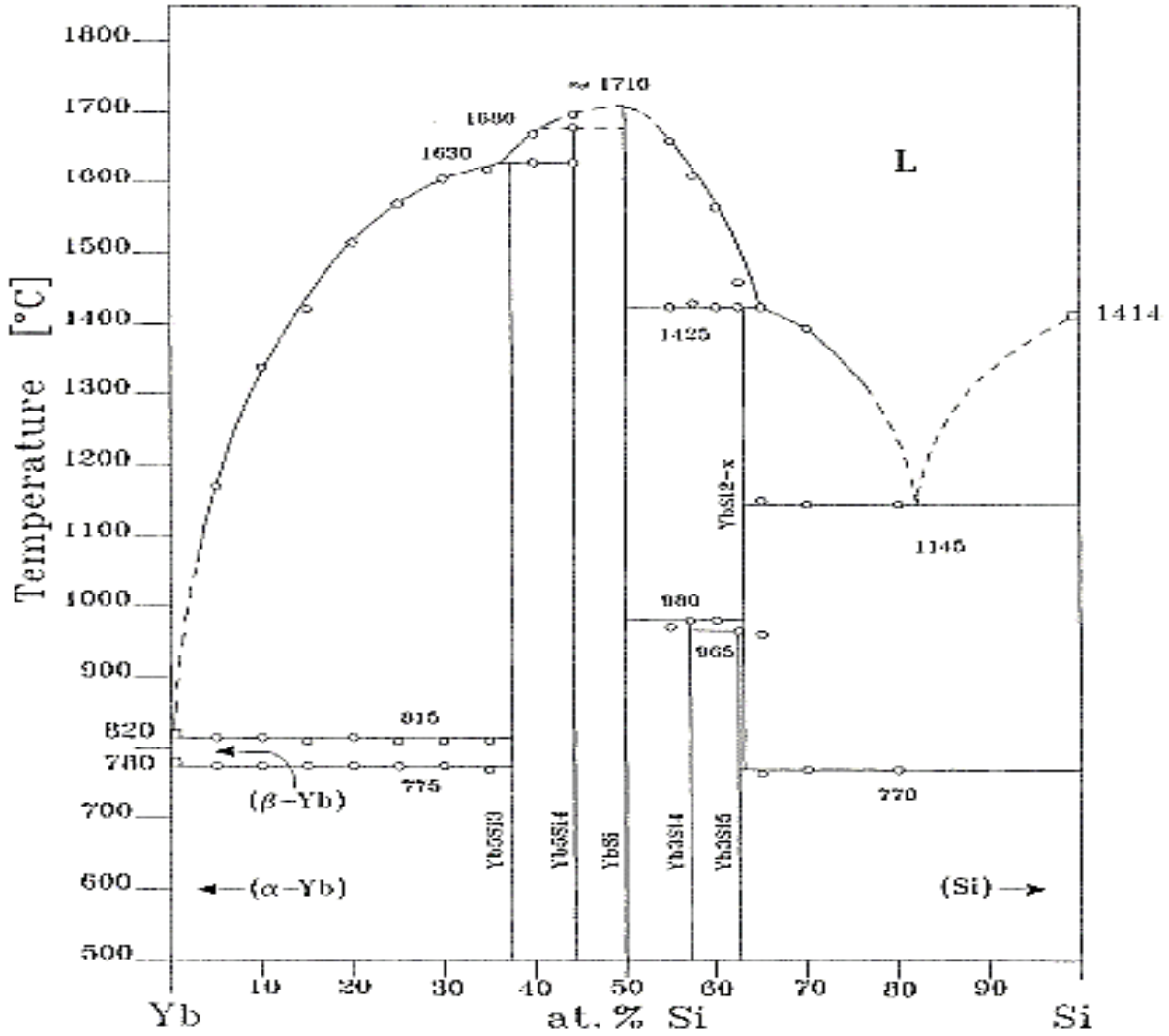


Figura 11: Diagrama de fases para el sistema Yb-Si propuesto por A. Palenzona et al. [41]

La fase Yb_3Si_4 se forma a partir de una reacción peritectoide a una temperatura de 980 °C y cristaliza con el tipo de estructura cristalina ortorrómbica Ho_3Si_4 , la cual se determinó a partir de difracción de rayos X de un monocristal. En la Tabla 5, se detallan los datos cristalográficos para la fase Yb_3Si_4 .

Tabla 5: Datos cristalográficos para la fase Yb_3Si_4 .

Phase	At.%Ni	Structure Type	Pearson symbol	Space group	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Yb_3Si_4	57,1	Ho_3Si_4	<i>oC</i> 18.67	<i>Cmcm</i>	4,158	23,489	3,772

2.2.5 Sistema Binario Al-Zr

El diagrama de fases ha sido estudiado por W.L Fink y L..A. Willey [44], D.J. McPherson y M. Hansen [45], L.E. Edshammar y S. Andersson [46], entre otros autores. Mediante metalografía y análisis de calorimetría [47] se propuso la existencia de un compuesto intermedio cuya composición es cercana a Zr_4Al_3 , el cual funde en forma congruente a 1530 ± 10 °C y es estable hasta la temperatura peritectoide de 1030 °C, se presenta en la Figura 12. Posteriormente se investigó el rango de composición 40 at.% Al - 44,4 at.% Al mediante análisis de difracción de rayos X y caracterización metalográfica. Los investigadores M. Potzschke y K. Schubert [48] concluyeron, a partir de la determinación de la estructura cristalina que la composición correcta para este compuesto es Zr_5Al_4 con una estructura cristalina hexagonal con estructura tipo de Ga_4Ti_5 que es estable desde 1000 °C a 1550 °C.

Sin embargo, C.G Wilson y D.K. Thomas [49] reportaron la existencia a bajas temperaturas de una estructura hexagonal estable con la composición Zr_4Al_3 . En la Figura 12 se presenta el diagrama de fases para Al-Zr, donde la fase Zr_4Al_3 se forma a partir de $Zr_3Al_2 + Zr_5Al_4 \leftrightarrow Zr_4Al_3$ en el rango de composición 40 at.% Pt a 42,9 at.% Pt. Adicionalmente en la Tabla 6, se entrega la información cristalográfica para la fase Zr_4Al_3 .

Tabla 6: Información cristalográfica para la fase Zr_4Al_3

Phase	At.%Ni	Structure Type	Pearson symbol	Space group	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Zr_3Al_4	42,9	Zr_3Al_4	$hP7$	$P\bar{6}$	5,430	---	5,390

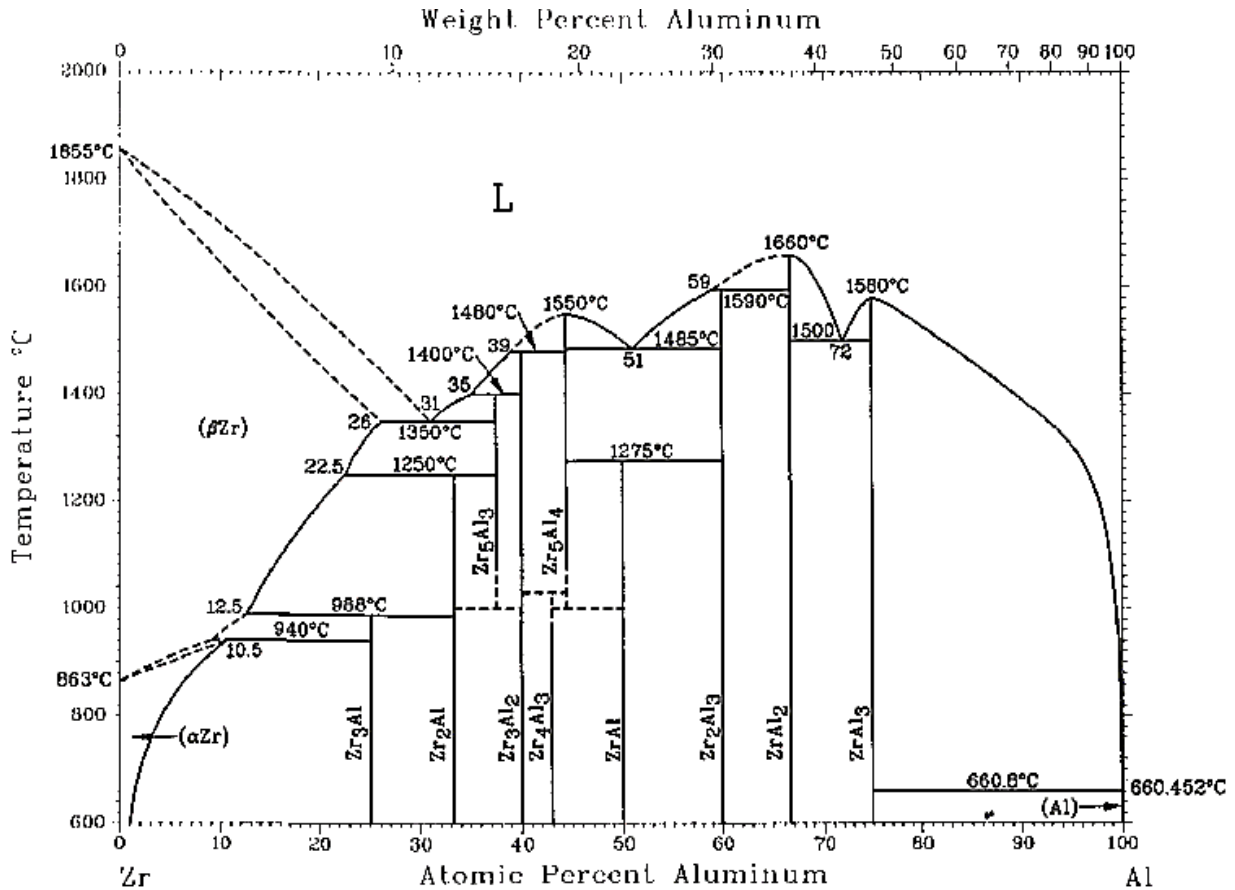


Figura 12: Diagrama de fases para el sistema Al-Zr [49]

2.2.6 Sistemas Binarios Fe-Ga y Cr- Ga

Las fases Fe_3Ga_4 y Cr_3Ga_4 fueron estudiadas por M.J Philippe *et al.* [50], donde propusieron que la fase Fe_3Ga_4 cristaliza en el sistema monoclinico con las siguientes características: $a=10,091 \text{ \AA}$, $b=7,666 \text{ \AA}$, $c=7,866 \text{ \AA}$, $\beta=106^\circ$ y un volumen de 584 \AA^3 con el grupo espacial $C2/m$. Para esta fase Fe_3Ga_4 en el experimento de difracción de rayos X se obtuvo 915 reflexiones pero solo se conservan 661 reflexiones para determinar y refinar la estructura.

Por otra parte la fase Cr_3Ga_4 cristaliza en el mismo grupo espacial que la fase anterior $C2/m$ con $a=10,135 \text{ \AA}$, $b=7,845 \text{ \AA}$, $c=7,986 \text{ \AA}$, $\beta=105^\circ$ y un volumen de 612 \AA^3 . Al realizar el experimento de difracción de rayos X solo se consideran 699 reflexiones para determinar y refinar la estructura.

Por lo tanto, a partir de los sistemas expuestos anteriormente se obtiene la información cristalográfica para las fases de composición A_4B_3 presentadas en la Tabla 7. Estos datos en conjunto con los datos de la Tabla 8 se utilizaron para determinar la estructura cristalina de la fase Ti_4Pt_3 en los análisis que se exponen en este trabajo.

Tabla 7: Resumen datos cristalográficos antecedentes.

Fase	Grupo Espacial	Estructura Tipo
Zr₃Pt₄	$P\bar{1}$ $R\bar{3}$	Pu ₃ Pd ₄
Yb₃Pt₄	$R\bar{3}$	Pu ₃ Pd ₄
Ti₃Ni₄	$R\bar{3}$	Pu ₃ Pd ₄
Yb₃Si₄	<i>Cmcm</i>	Ho ₃ Si ₄
Zr₃Al₄	$P\bar{6}$	Zr ₃ Al ₄
Fe₃Ga₄	<i>C12/m1</i>	Fe ₃ Ga ₄
Cr₃Ga₄	<i>C12/m1</i>	Fe ₃ Ga ₄

2.3 Estructuras Fases A_4B_3

Muchos son los sistemas binarios que poseen fases de fórmula estequiométrica A_4B_3 . La Tabla 8 resume las diferentes fases A_4B_3 que están contenidas en la base de datos Pearson's Crystal Data - Crystal Impact que fue publicada por la ASM International [51]. La información cristalográfica de estas fases permitirá la identificación de la estructura cristalina para la fase Ti_4Pt_3 .

Tabla 8: Datos fases A_4B_3 para distintos sistemas binarios

Formula	Estructura	Grupo Espacial
$Al_3Hf_4, Al_3Zr_4, Al_4Ni_3$	Hexagonal Primitiva	$P6$
$As_3Ce_4, As_3Eu_4, As_3La_4, As_3Pr_4, As_3Sm_4, As_3Yb_4,$ $As_4Np_3, As_4Pa_3, As_4Th_3, As_4U_3, Ba_4Bi_3, Bi_3Ce_4,$ $Bi_3Eu_4, Bi_3Gd_4, Bi_3La_4, Bi_3Nd_4, Bi_3Pr_4, Bi_3Pu_4,$ $Bi_3Sm_4, Bi_3Tb_4, Bi_3Yb_4, Bi_4Th_3, Bi_4U_3, Bi_4Te_3, C_3Sc_4,$ $Ca_4N_3, Ce_3S_4, Ce_3Se_4, Ce_3Te_4, Ce_4Ge_4, Ce_4Sb_4,$ $Dy_3Se_4, Dy_4Sb_3, Eu_4P_3, Gd_3S_4, Gd_3Se_4, Gd_4Sb_3,$ $Ge_3La_4, Ge_3Pr_4, Ho_4Sb_3, La_3Se_4, La_3Te_4, La_4Rh_3,$ $La_4Sb_3, N_4Zr_3, Nd_3Se_4, Nd_3Te_4, Nd_4Sb_3, Sb_3Sm_4,$ $Sb_3Tb_4, Sb_3Y_4, Sb_3Yb_4, Sb_4Th_3, Sb_4U_3, Se_4Sm_3, Se_4U_3$	Cubica I-centrada	$I-43d$
As_3Cr_4	Monoclínica C-centrada	$C1m_1$
$As_3Mn_4, As_3V_4, B_3Ni_4, Co_3Se_4, Cr_3S_4, Cr_3Se_4, Cr_3Te_4,$ $Fe_3Ga_4, Fe_3O_4, Fe_3Se_4, N_3Sr_4, Ni_3Se_4, Ni_3Sn_4, S_4V_3,$ Se_4Ti_3	Monoclínica C-centrada	$C12/m_1$
$As_3Nb_4, As_3V_4, Dy_3Ge_4, Er_3Ge_4, Gd_3Ge_4, Ge_4Ho_3,$ $Ge_4Tb_3, Ge_4Tm_3, Ge_4Y_3, K_4P_3, La_3Sn_4$	Ortorrómbica C-centrada	$Cmcm$
$As_3Sn_4, Bi_3Se_4, Bi_3Te_4, Bi_4Se_3, In_3Se_4, N_4Th_3, Sb_4Te_3$	Trigonal R-centrada	$R\bar{3}m$
As_3Sr_4, Ba_4P_3	Ortorrómbica primitiva	$Pbam$
As_3Ti_4	Cubica I-centrada	$I-43d$
$As_4Eu_3 - As_4Sr_3 - Ba_3P_4 - Eu_3P_4$	Ortorrómbica F-centrada	$Fdd2$
$As_4S_3 - As_4Se_3 - Eu_3O_4 Mo_4P_3 - S_4Yb_3$	Ortorrómbica primitiva	$Pnma$
$Au_4Gd_3, Au_4Pr_3, Au_4Tb_3, Au_4Th_3, Ce_3Pd_4, Ce_3Pt_4,$ $Dy_3Pd_4, Dy_3Pt_4, Er_3Pt_4, Gd_3Pd_4, Gd_3Pt_4, Ho_3Pd_4,$ $Lu_3Pd_4, Lu_3Pt_4, Mo_3Te_4, Nd_3Pd_4, Nd_3Pt_4, Ho_3Pt_4$	Trigonal R-centrada	$R\bar{3}$
$B_4Cr_3, B_4Mn_3, B_4Nb_3, B_4Ta_3, B_4V_3, Ba_3Ge_4, Eu_3Si_4$	Ortorrómbica I-centrada	$Immm$
Ba_3Si_4	Tetragonal primitiva	$P42/mnm$
C_3S_4	Monoclínica primitiva	$P121/C_1$
$C_4Dy_3, C_4Er_3, C_4Ho_3, C_4Lu_3, C_4Sc_3, C_4Tm_3, C_4Y_3,$ C_4Yb_3	Tetragonal primitiva	P_4/mnc
Cd_4Sb_3	Monoclínica primitiva	$P1c1$
Cu_4Ti_3, N_3Nb_4	Tetragonal I-centrada	I_4/mmm
D_3Ta_4	Ortorrómbica I-centrada	$I222$
D_3V_4	Monoclínica primitiva	$P12/C_1$
Eu_3S_4	Tetragonal I-centrada	$I-42d$
$Fe_3S_4 - Ge_3N_4$	Cubica F-centrada	$Fd3m$
Ga_4Ni_3	Cubica I-centrada	$Ia-3d$
Hf_3In_4	Tetragonal primitiva	P_4/mbm
$In_3S_4, N_4Sn_3, Ni_3S_4$	Cubica F-centrada	$Fd3m$
In_4Se_3, In_4Te_3	Ortorrómbica Primitiva	$Pnmm$
N_4W_3, S_3U_4	Cúbica primitiva	$Pm-3m$
$N_4Si_3, Nb_3Se_4, Nb_3Te_4, Nb_3S_4$	Hexagonal primitiva	$P63/m$

A partir de las fases de composición A_4B_3 mencionadas anteriormente, existen algunos sistemas binarios como el Ni-Ti, Al-Ni, Ti-Pt, entre otros, que presentan una transformación del tipo martensítica para una composición equiatómica, dándole el potencial de ser aleaciones con memoria de forma. A continuación, se explica este fenómeno debido a que el sistema Ti-Pt exhibe en una composición casi equiatómica, una transformación martensítica aproximadamente a los 1000 °C desde B2 → B19.

2.4 Aleaciones con Memoria de Forma.

Las aleaciones con memoria de forma (SMA “Shape Memory Alloys”) son aleaciones metálicas, que después de una deformación plástica a baja temperatura tienen la capacidad de regresar a su forma original producto de un calentamiento, incluso después de severas deformaciones. Esto se origina por una transformación en estado sólido denominada transformación martensítica reversible, que es una transformación de fase de primer orden en el estado sólido que no involucra cambio de composición y se produce por el movimiento de átomos [52], ya que existe una deformación en la red cristalina, donde los átomos se desplazan distancias menores a las interatómicas.

En este tipo de aleaciones se está ante un cambio sólido-sólido en el cual se producen cambios de volumen. Generalmente estos materiales con memoria de forma presentan dos fases sólidas: una del tipo martensítica (a bajas temperaturas) y otra del tipo austenítica (a altas temperaturas). Esta fenomenología se debe a que la transformación martensítica reversible ocurre al calentar el material hasta una temperatura en la que todo el material se encuentra en fase austenita, es entonces, cuando se puede dar la forma que se desee que recuerde; posteriormente se enfría hasta que todo el material se haya transformado a la fase martensita. Este ciclo se ejemplifica en la Figura 13 para el sistema binario TiPt, ocurre una transformación martensítica cercana a la composición equiatómica alrededor de los 1000 °C, desde una estructura cúbica a una estructura cristalina ortorrómbica [53], en el caso de las

aleaciones de nitinol se tiene una temperatura de inicio de la transformación austenítica a $68\text{ }^\circ\text{C}$ y de $105\text{ }^\circ\text{C}$ para el fin de la transformación y para el caso de la transformación martensítica se tiene una temperatura de inicio de $63\text{ }^\circ\text{C}$ y de termino de $29\text{ }^\circ\text{C}$ [54]. La base para el efecto de memoria de forma es que los materiales pueden transformarse desde y hacia la fase martensita fácilmente.

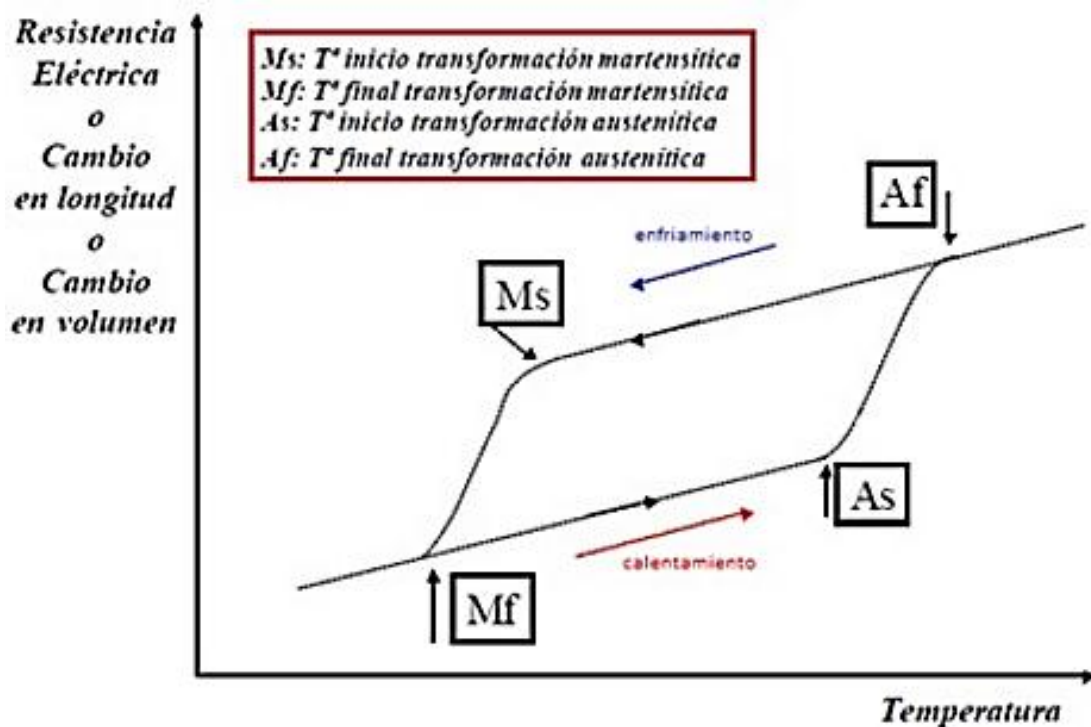


Figura 13: Cambio de propiedades en función de la temperatura en una transformación del tipo martensítica [55].

Esta transformación ocurre sin que se produzca cambios en la forma del material, esta nueva forma se mantiene mientras el material no se vuelva a calentar. Evidentemente, las temperaturas a las que se producen estas transformaciones varían dependiendo del tipo de aleación y este comportamiento puede modificarse mediante tratamientos térmicos y mecánicos que sean adecuado para el material.

Desde un punto de vista cristalográfico, la transformación de austenita a martensita se explica en dos partes: la primera producto de la deformación de la red cristalina que consiste en todos los movimientos atómicos necesarios para producir la nueva estructura a partir de la original [55], la Figura 14 esquematiza la fase

completamente austenita y la progresión hacia una estructura totalmente martensítica, por lo tanto a medida que la interface avanza, cada capa de átomos es desplazada tan solo una pequeña distancia, logrando que el resultado final de esos pequeños movimientos coordinados genere la nueva estructura martensítica. La segunda por la cizalladura invariante de la red, que es un paso de acomodación debido a que las aleaciones con memoria de forma solo tienen cambio en la forma, es decir, toda la nueva fase y la austenita circundante deben ser alteradas para acomodarse a la nueva estructura, el mecanismo por el cual ocurre este acomodo de átomos es por desplazamiento (proceso permanente) o por maclado (proceso reversible); por lo tanto para que ocurra el efecto de memoria de forma de modo significativo, se requiere que la acomodación sea completamente reversible, en otras palabras, el maclado debe ser el proceso de acomodación predominante.

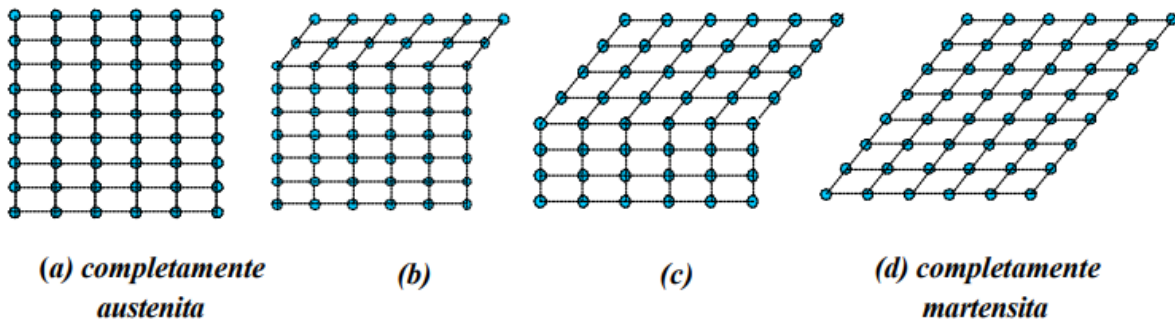


Figura 14: Esquema de la transformación austenita a martensita. (a) Austenita, (b) a (d) progresión para lograr completamente martensita [55].

Existen diversas aleaciones que presentan mecanismos de memoria de forma como las Ni-Ti, Ni-Ti-X (donde X es un elemento ternario), Cu-Al-Ni, Fe-Mn-Si, Ni-Al, Ni-Ti-Zr y Ti-Pt, siendo esta última la analizada en este trabajo. La incorporación del elemento base Pt con los metales hierro, aluminio, galio, titanio, cromo y vanadio generan posibles ventajas en las aleaciones con memoria de forma, como poseer elevada relación fuerza-peso, simplicidad mecánica, fácil miniaturización, alta biocompatibilidad y excelente resistencia a la corrosión [56]. En el último tiempo se han añadido otros elementos al sistema Ti-Ni que elevan la temperatura de transformación martensítica, lo cual las hace atractivas para aplicaciones a elevadas temperaturas, tales como el Pt, Pd, Zr, Au, entre otros [11]. Es por ello que se hace

posible diseñar una aleación de memoria de forma en sistemas (Pt, Ni)Ti entre temperatura ambiente y 1000 °C, las cuales presentaron versatilidades únicas entre todas las SMA conocidas [57], ya que son más dúctiles, se pueden utilizar a elevadas temperaturas y en tecnología bio-compatible.

Dado que las aleaciones con memoria de forma responden de una forma peculiar a los cambios de temperatura y tensión, han sido catalogadas como “materiales inteligentes” y uno de los principales motivos de la búsqueda de nuevas aleaciones o adición de elementos ternarios a las ya conocidas, es debido a las temperaturas de transformación que puedan alcanzar.

2.4.1 Aplicaciones de las Aleaciones con Memoria de Forma.

La primera aplicación exitosa de las aleaciones con memoria de forma ocurrió durante el uso de uniones y cierres desarrollado por Raychen Corporation que fabrican uniones de tubos para aplicaciones aéreas y marinas, en las cuales se mecaniza un acoplamiento con un diámetro 3% menor que el diámetro del tubo al que está. Se enfría el acoplamiento hasta el estado martensítico, luego se expande radialmente un 8% y ya colocado, se calienta hasta que ambos tubos quedan en contacto, desarrollando una enorme fuerza de unión. Se utiliza para esta aleación NiTiNb que puede ser almacenada a temperatura ambiente y calentada a 150 °C para la instalación, estas uniones logran permanecer inalterables incluso en enfriamientos por debajo de los -20 °C [58].

Entre otras aplicaciones destacan el uso de aleaciones con memoria de forma en traumatología, donde se fabrican grapas para unir fracturas, se introducen de forma deformada y al adquirir la temperatura del cuerpo humano recupera la forma previa, que obliga a recolocar los huesos fracturados, manteniéndolos unidos durante su curación. En el área de la estomatología las aplicaciones se centran en los arcos de ortodoncia, en este caso se deforma previamente el material para que, una vez colocado en los dientes del paciente y se calienta a la temperatura del cuerpo, el

metal pasa a la fase rígida y ejerce una fuerza contra los dientes al tratar de recuperar su forma original. Una de las primeras aplicaciones médicas fue en el área de la radiografía intervencionista, usando un filtro para la vena cava con el objeto de retener los posibles coágulos de sangres, este filtro se introduce deformado en el torrente sanguíneo y en la vena recupera su forma de paraguas abierto.

Además se pueden encontrar en conexiones herméticas para conducciones hidráulicas y neumáticas, sistemas de control mecánico, activadores eléctricos y térmicos o en procesos especiales de soldadura. Por sus propiedades de superelasticidad también se emplean en monturas de gafas y antenas móviles [59].

Una de las aleaciones de memoria de forma que tiene el potencial de ser utilizada a temperaturas elevadas corresponde a Ti-Pt. Las aleaciones de Ti-Pt se usan en estructuras de fuselaje, componentes de tren de aterrizaje y en piezas de motores a reacción por el buen comportamiento y rendimiento a altas temperaturas. Además, este tipo de aleaciones presenta un impacto favorable en aviones comerciales o aviones militares [11]. Por otra parte, la implementación de esta tecnología en la industria aeroespacial abarca áreas de aeronaves de ala fija, helicópteros y naves espaciales, en este caso específico, se utiliza para solucionar problemas relacionados con la liberación en un entorno de atmosfera cero, así como en la amortiguación de vibraciones durante el lanzamiento de una nave espacial [37].

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Procedimiento Experimental

Se fabricaron tres muestras cuya composición fueron 41,7 at.% Pt, 42,8 at.% Pt y 43,4 at.% Pt (de ahora en adelante 41,7Pt, 42,8Pt y 43,4Pt) en el Laboratorio de Desarrollo de Materiales del Instituto Max-Planck para Química Física de Sólidos (Dresden, Alemania).

Los elementos Titanio (Heareus, 99.999% pureza) y Platino (Alfa Aesar, 99.999% pureza) se fundieron en un horno de fusión por arco con electrodo de tungsteno a temperaturas sobre 2000 °C. Antes del proceso de fusión el horno fue purgado 4 veces con una pre bomba que genera un vacío de 2×10^{-3} mbar y una turbo bomba que produce un vacío mayor a 3×10^{-6} mbar y posteriormente llenado con gas argón ultra seco y libre de oxígeno ($O_2 < 0,1$ ppm) a una presión de 800 mbar. Todo lo anterior se realizó para minimizar la presencia de contaminantes, en especial el oxígeno. Además, el horno cuenta con un porta muestra de cobre en forma cóncava enfriado con agua, esto permite que el lingote formado por la fusión de los elementos tenga forma de esfera y no sufra contaminación por el elemento del porta muestras u otros. Para maximizar la homogeneidad de los lingotes, estos fueron girados repetidas veces.

Muestras de cada aleación fueron tratadas térmicamente a 1000 °C por siete días. El tratamiento térmico se realizó utilizando dos navetas de tungsteno, una de porta muestra y la segunda de tapa, las cuales se protegieron con láminas de zirconio de pureza 3N+ (99,9%) y de espesor 0,025 mm de la marca GoodFellow. El procedimiento anterior permite atrapar el oxígeno residual que pudiese haber quedado en la cámara del horno. Este tratamiento térmico se realizó en vacío activo de 3×10^{-5} mbar en un horno de marca Heraeus que alcanza una temperatura máxima de 1300 °C.

Para la caracterización metalográfica las muestras fueron cortadas utilizando una máquina de corte de precisión Isomet utilizando discos con diamante. Posteriormente, las muestras fueron montadas en briquetas de PolyFast (conductor) y Multifast (relleno).

Las muestras fueron desbastadas utilizando un equipo LaboPol-21 de la empresa Struers, con superficies giratorias y finalmente fueron pulidas utilizando un equipo LaboPol-25 de la empresa Struers, que posee superficies giratorias regulables con un giro de 250 revoluciones por minuto. Por último, se realizó una última etapa de pulido utilizando diamante en pasta de 0,25 micrones.

Posteriormente, las muestras fueron nuevamente desbastadas y pulidas en el Laboratorio de Metalografía de la Universidad Técnica Federico Santa María (UTFSM). El desbaste se realizó utilizando discos SiC de la marca Presi siguiendo la secuencia P800, P1000, P2400 y P4000, seguido de un pulido cuya secuencia fue $3 \mu\text{m}-1 \mu\text{m}$ utilizando agua y pasta de diamante. Las muestras fueron caracterizadas metalográficamente utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Zeiss ubicado en el Laboratorio de Microscopia Electrónica del Departamento de Física de la UTFSM.

Adicionalmente, se prepararon muestras para realizar experimentos de rayos x. Para lo anterior, las muestras con tratamiento térmico de composición 41,7Pt, 42,8Pt y 43,4Pt fueron molidas en un mortero hasta obtener un polvo aleatorio de granulometría bajo 32 micrones y luego analizadas en el difractor marca STOE STADI MP ubicado en el Laboratorio de Metalografía de la UTFSM, el tiempo de medición de cada muestra fue de 2 hora 40 minutos aproximadamente, usando un paso angular de $0,03^\circ$ y un tiempo de permanencia escalonado de 15 segundos por paso.

3.2 Análisis mediante técnicas instrumentales

3.2.1 Análisis por difracción de rayos-X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica analítica ampliamente utilizada para identificar cualitativamente y cuantitativamente las distintas fases cristalinas y no cristalinas presentes en la estructura interna de una muestra pulverizada, basándose en el hecho de que cada compuesto de una aleación presenta un difractograma único y característico. Es por ello que es posible comparar un difractograma de una muestra conocida con los de otras fases o fases isotópicas.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Este fenómeno de difracción se describe mediante la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que existe interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

Los patrones de polvo de rayos X o difractogramas de las muestras se obtuvieron utilizando un difractómetro de polvo multi propósito STOE STADI MP, el cual se presenta en la Figura 15, equipado con un detector DECTRIS MYTHEN 1K. El difractómetro está equipado con radiación de cobre $K\alpha_1$ pura ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, monocromador curvo de germanio (111) del tipo Johann)

Las muestras que se analizaron de la aleación Ti-Pt se midieron en modo reflexión usando un paso angular de $0,03^\circ$ y un tiempo de permanencia escalonado de 15 segundos por paso, cada medición demoró alrededor de 2 horas 40 minutos. Al concluir el tiempo de análisis en el difractómetro, se obtuvo un conjunto de datos los cuales se representan en un difractograma o patrón de difracción.

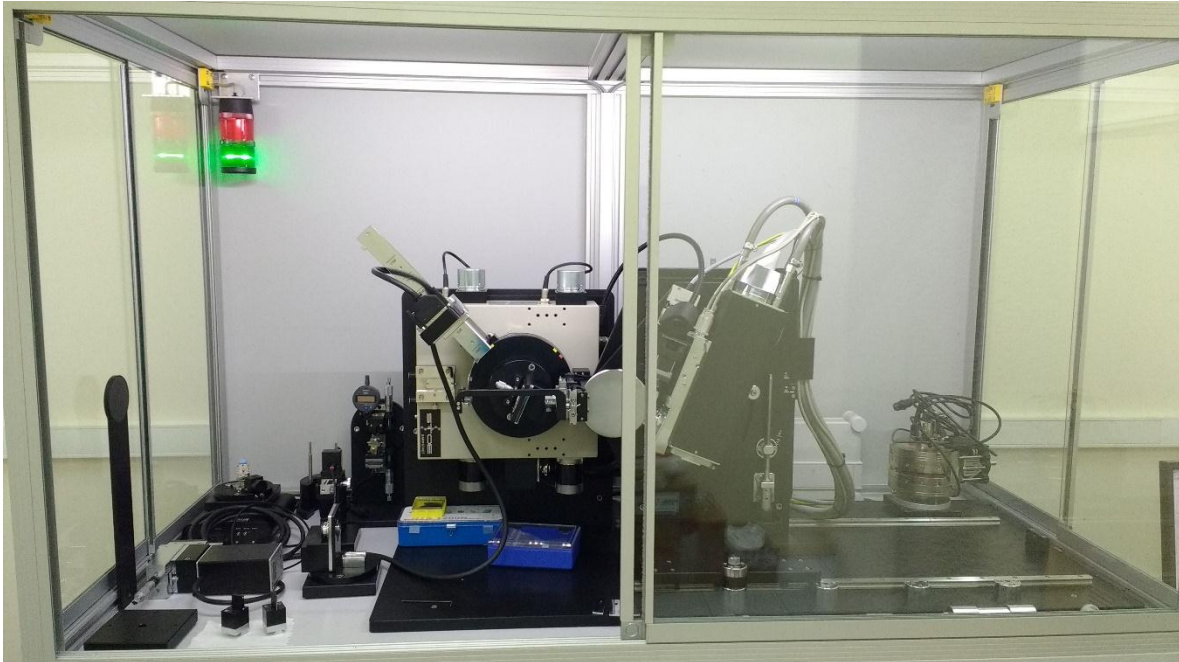


Figura 15: Difractómetro de polvo STOE STADI MP, localizado en el laboratorio de Rayos X del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la UTFSM.

3.2.2 Caracterización metalográfica vía microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope), es un equipo de microscopía electrónica que permite la observación y caracterización superficial de muestras capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia; de esta manera entrega información morfológica y composicional del material analizado. Utiliza un haz de electrones que barre la superficie de la muestra a analizar y en respuesta re-emite algunos electrones que son analizados por los diferentes sensores que hacen posible la reconstrucción de una imagen tridimensional de la superficie.

El microscopio electrónico está formado básicamente por tres partes [60]:

- Fuente de electrones que ilumina la muestra, el haz de electrones que incide sobre la muestra es generado por un filamento de tungsteno.
- Lentes electromagnéticas (convergentes) que dirigen el haz de electrones hacia la muestra, los cuales se componen esencialmente de un conjunto de placas mantenidas a diferentes potenciales eléctricos. Esta diferencia de potencial acelera el haz de electrones hacia la muestra. Estas placas tienen un orificio en el centro por donde pasan los electrones y la curvatura del campo eléctrico que se genera permite el enfoque de la imagen.
- Sistema de detectores que capta e interpreta la imagen depende de la muestra y del tipo de análisis que se quiera realizar.

Para analizar una muestra en el SEM se requiere generalmente de condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio, ya que de lo contrario los electrones pueden ser dispersados por las moléculas de aire. Además los mejores resultados se obtienen con muestras conductoras o convertidas mediante un recubrimiento peculiar con un material conductor (generalmente se utiliza oro o carbón, en el caso de las muestras estudiadas en este trabajo se utilizó carbón).

En el SEM, diferentes detectores amplifican la señal emitida por la superficie de la muestra cuando es barrida por el haz de electrones, en este caso se utiliza un detector de energía dispersiva, el cual captura los rayos X generados por la muestra para luego ser enviados a un amplificador de señal y convertidores de señal que envían la información a un analizador o software que presenta la información como espectros de intensidad (conteos por segundos-cps) contra la energía de emisión (keV) además, de entregar la composición elemental cuantitativa de la muestra.

Las muestras de composición 41,7 Pt, 42,8 Pt y 43,4 Pt tanto en estado as-cast como las tratadas térmicamente se analizaron en un microscopio electrónico de barrido con detector de energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) modelo EVO M/A10 de la marca Zeiss, cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 9. La Figura 16, presenta el equipo utilizado.

Tabla 9: Especificaciones equipo SEM.

Campo de visión	6mm
Magnificación	<7-1000000 x
Voltaje de aceleración	0,2-30 kV
Resolución	2nm-30kV



Figura 16: Equipo SEM, ubicado en el Departamento de Física. UTFSM.

3.2.3 Análisis de difractogramas.

Los difractogramas de polvos obtenidos para las muestras tratadas térmicamente de composición 41,7Pt, 42,8Pt y 43,4Pt son la huella digital de las aleaciones a analizar, los cuales entregan información relacionada tanto con la posición de los reflejos así como de sus intensidades. Dicha información permitirá la identificación de las fases presentes en alguna aleación, siendo fases conocidas y fases por determinar. Adicionalmente se realizó por comparación la identificación de la estructura cristalina de las muestras con aquellas de los compuestos que tienen la misma fórmula estequiométrica A_4B_3 , buscando una similitud con las estructuras

isotipos y así poder identificar el grupo espacial correspondiente. Para ello se utilizaron los programas WinXPOW [14], Maud [15] y Match [16] .

Para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas en los difractogramas se utilizó información de las distintas fases de fórmula estequiométrica A_4B_3 de diferentes sistemas binarios contenida en la base de datos Pearson's Crystal Data-Crystal Impact publicada por la ASM International [51], el cual proporciona información como los ángulos de difracción, intensidades de los reflejos, espacios reticulares, índices de Miller, entre otros.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

De acuerdo al diagrama de fases propuesto por Biggs *et al.* [1], la nueva fase de composición estequiométrica Ti_4Pt_3 comprende la región entre 41,7Pt a 43,4Pt. A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización metalográfica y del análisis de difracción de rayos x.

4.1 Análisis Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

4.1.1 Aleación 41,7 at.% Pt

La Figura 17, muestra una imagen de una aleación as-cast obtenida con el detector de electrones retrodispersados (BSE). La microestructura consiste en dendritas de la fase Ti_4Pt_3 , se detecta al centro de la dendrita la fase α -TiPt y en las zonas interdendríticas se observó el eutéctico (α -TiPt + Ti_3Pt).

La muestra tratada térmicamente se presenta en la Figura 18. Se puede observar que, se logró la homogeneización de la aleación en cuanto a que la fase α -TiPt se disolvió completamente. La microestructura revela que esta composición se ajusta en el campo bifásico $Ti_3Pt + Ti_4Pt_3$ del diagrama de fases.

La composición de la muestra se determinó a través de un análisis de EDS realizándose un scanner de área. En la Tabla 10 se resumen las composiciones de la aleación tanto en estado as-cast como tratada térmicamente a una composición de 41,7 at.% Pt.

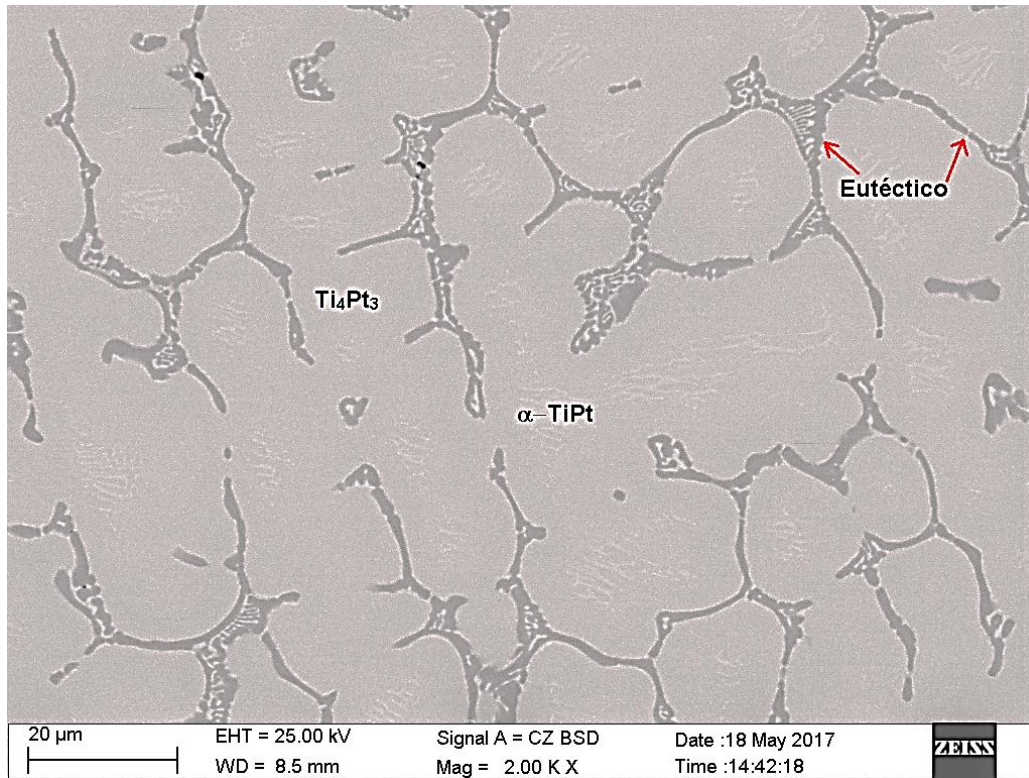


Figura 17: Microestructura aleación 41,7 at.% Pt en estado as-cast.

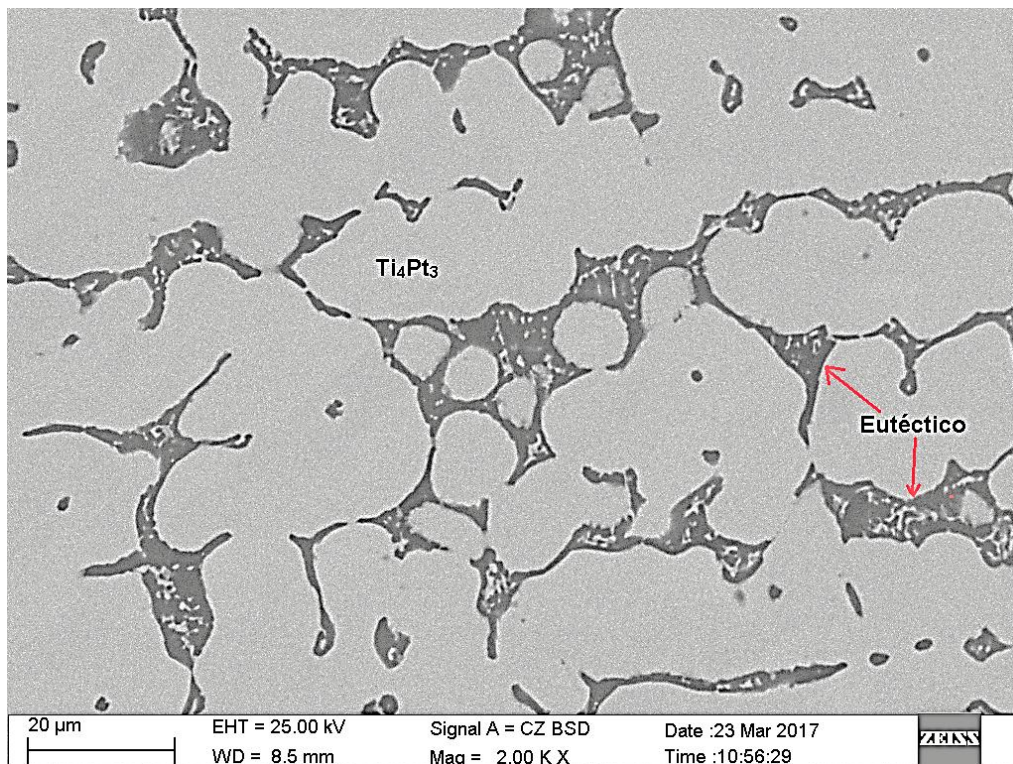


Figura 18: Microestructura aleación 41,7 at.% Pt tratada térmicamente.

Tabla 10: Composición atómica de la aleación 41,7 at% Pt en estado as-cast y tratada térmicamente.

Muestra	Elemento	%At.
Estado as-cast	Ti	58,54 (0,53)
	Pt	41,18 (0,53)
Estado tratadas térmicamente	Ti	58,12 (0,38)
	Pt	41,45 (0,38)

Se realizó, además, un análisis puntual de las distintas fases presentes en esta aleación para muestras en estado as-cast y tratadas térmicamente, para este trabajo solo se consideraron los resultados de EDS para la muestra tratada térmicamente como se muestra en la Figura 19. Se confirma que la fase cuyo contraste es gris corresponde a la fase Ti_4Pt_3 como se resume en la Tabla 11.

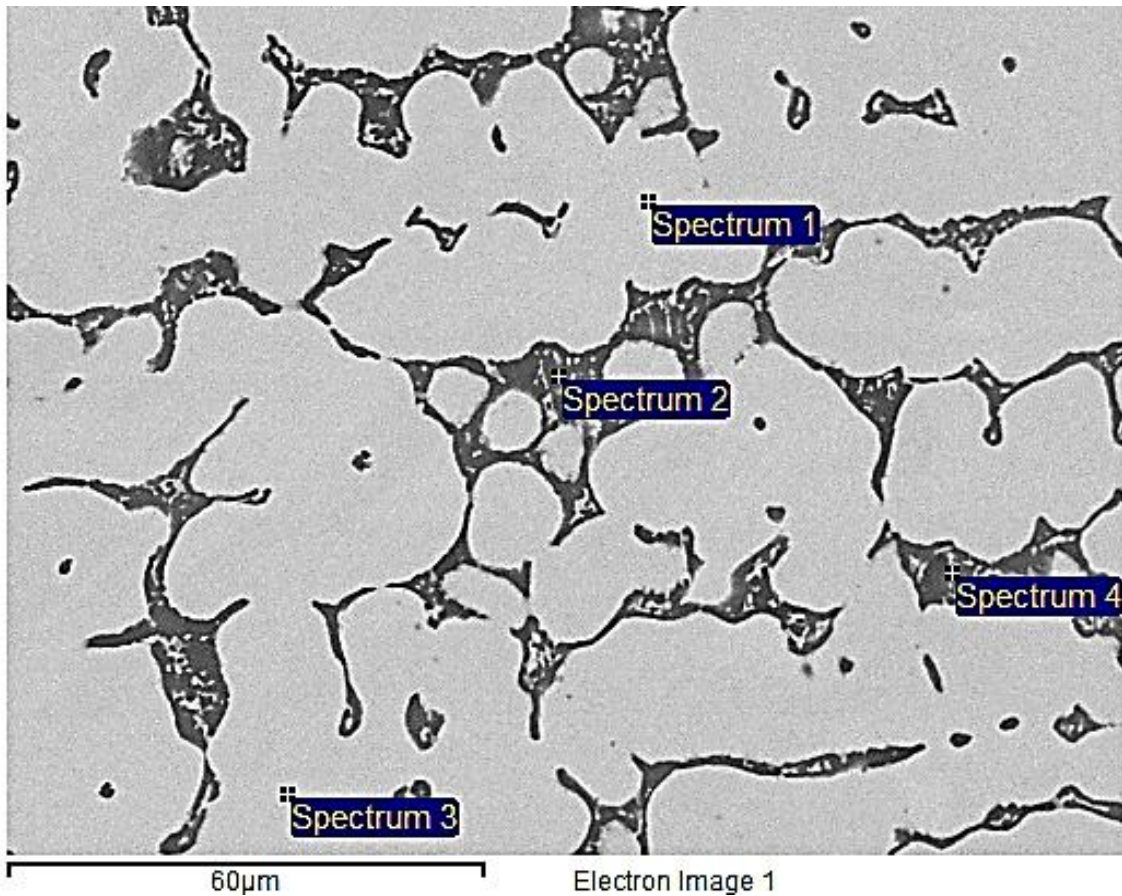


Figura 19: Microestructura aleación 41,7 at.% Pt tratada térmicamente resultados análisis puntual.

Tabla 11: Composición atómica del análisis puntual aleación 41,7 at% Pt tratada térmicamente.

Muestra	Elemento	%At.
Estado tratadas térmicamente	Ti	57,17 (5,88)
	Pt	42,82 (5,88)

4.1.2 Aleación 42,8 at%Pt

Las microestructuras obtenidas con el detector de electrones retrodispersados (BSE) para la aleación 42,8 at.% Pt tanto en estado as-cast como tratada térmicamente se presentan en la Figura 20 y Figura 21 respectivamente. La Figura 20 muestra una imagen de la aleación en estado as-cast, en la cual se observa que la microestructura consiste en dendritas que en el centro contiene fase α -TiPt y en la periferia está constituida por la fase Ti_4Pt_3 . La morfología de la fase α -TiPt consiste en láminas. Además las zonas interdendríticas contienen eutéctico de α -TiPt + Ti_3Pt .

La Figura 21 presenta la microestructura de la aleación tratada térmicamente la cual muestra que las dendritas han sido homogeneizadas casi en su totalidad y consiste en fase Ti_4Pt_3 . En algunas regiones se puede observar cantidades menores de α -TiPt lo cual indica que el tiempo de recocido no fue el suficiente para disolver dicha fase completamente.

La composición de la muestra se determinó a partir de un análisis EDS. Para lo anterior, se realizó un scanner de área. En la Tabla 12 se resumen las composiciones de la aleación tanto en estado as-cast como tratadas térmicamente.

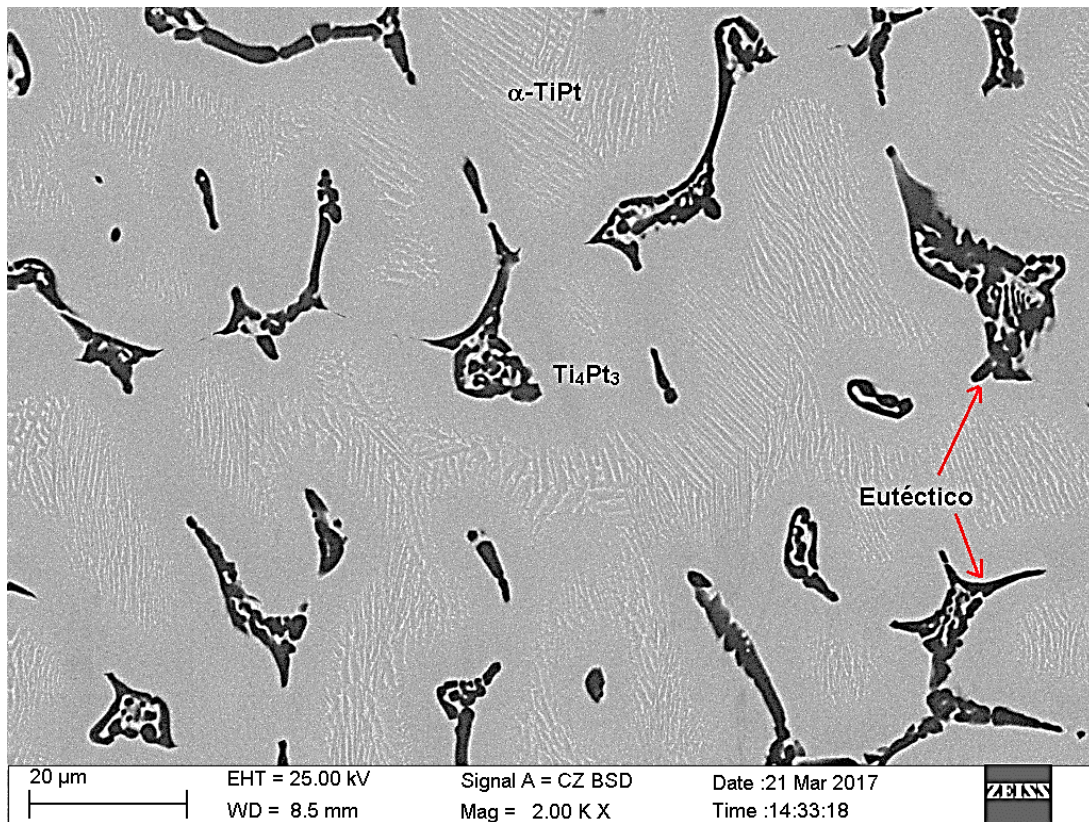


Figura 20: Microestructura aleación 42,8 at.% Pt en estado as-cast.

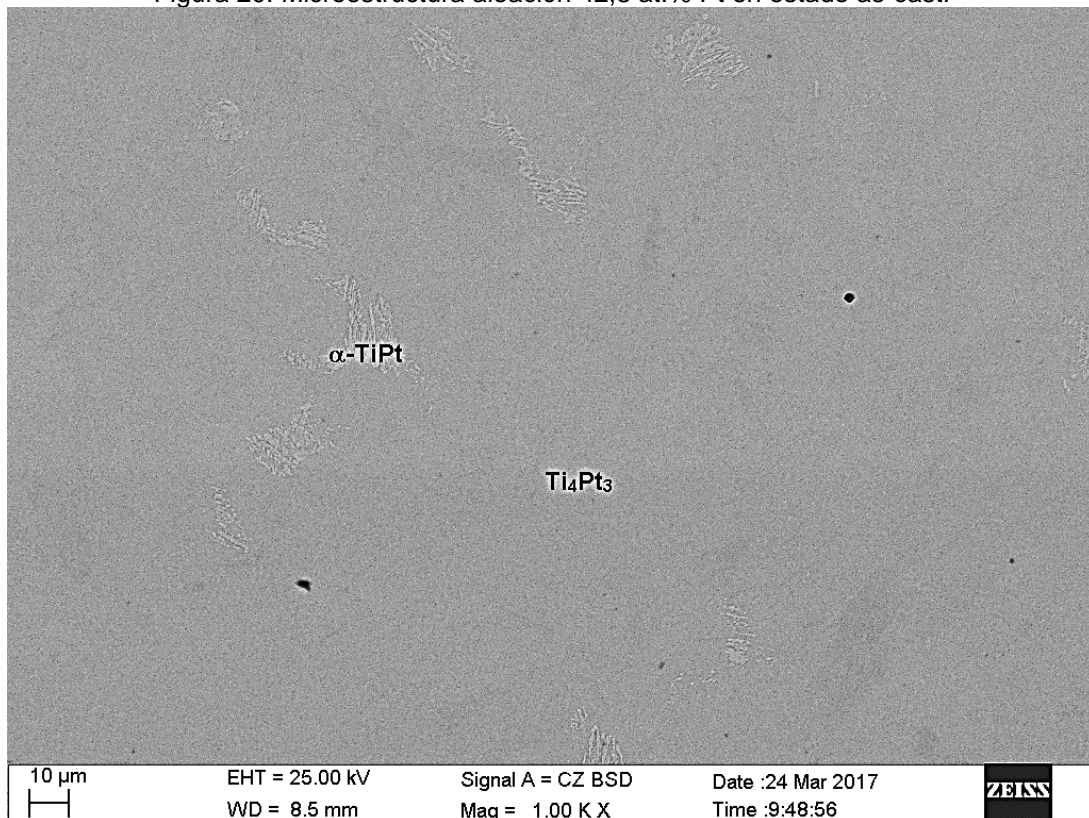


Figura 21: Microestructura aleación 42,8 at.% Pt tratada térmicamente.

Tabla 12: Composición atómica de la aleación 42,8 at% Pt en estado as-cast y tratada térmicamente.

Muestra	Elemento	%Atómico
Estado as-cast	Ti	57,84 (0,22)
	Pt	42,67 (0,22)
Estado recocido	Ti	57,30 (0,14)
	Pt	42,81 (0,14)

Se realizó, además, un análisis puntual de las distintas fases presentes en esta aleación tanto en muestras as-cast y tratadas térmicamente. Para este análisis solo se consideraron los resultados de EDS para la muestra tratada térmicamente como se muestra en la Figura 22. Se confirma que corresponde a la fase Ti_4Pt_3 como se resume en la Tabla 13.

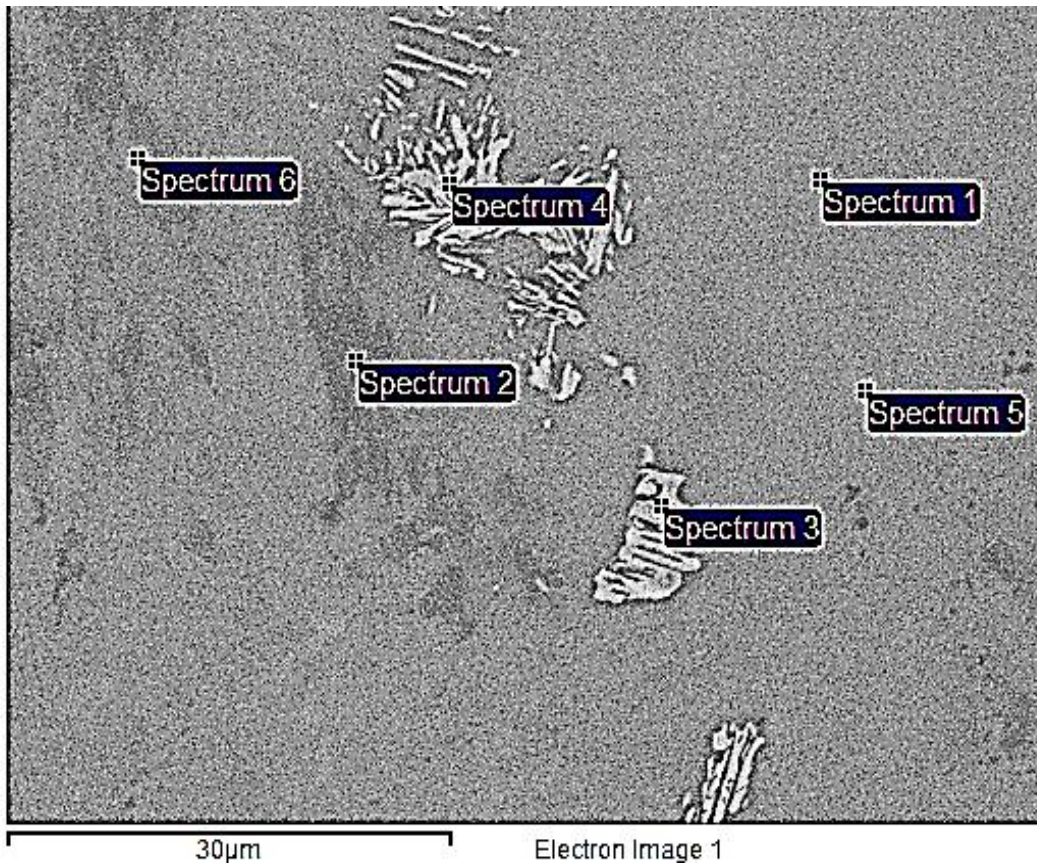


Figura 22: Microestructura para análisis EDS aleación 42,8 at.% Pt tratada térmicamente.

Tabla 13: Composición atómica del análisis puntual aleación 42,8 at% Pt tratada térmicamente.

Muestra	Elemento	%At.
Estado tratadas térmicamente	Ti	57,89 (0,44)
	Pt	42,10 (0,44)

4.1.3 Aleación 43,4 at%Pt

La Figura 23 muestra una imagen de una aleación en estado as-cast obtenida con el detector de electrones retrodispersados. La microestructura consiste en dendritas que en su centro contienen fase α -TiPt en forma laminar y en la periferia contiene fase Ti_4Pt_3 . Las regiones oscuras corresponden a eutectico $Ti_3Pt + \alpha$ -TiPt.

La Figura 24 muestra una imagen de la aleación que ha sido tratada térmicamente. La microestructura consiste en una matriz homogénea de Ti_4Pt_3 en la cual se han disuelto las fases Ti_3Pt y α -TiPt que se formaron durante la solidificación y que precipitan producto de la microsegregación de Pt.

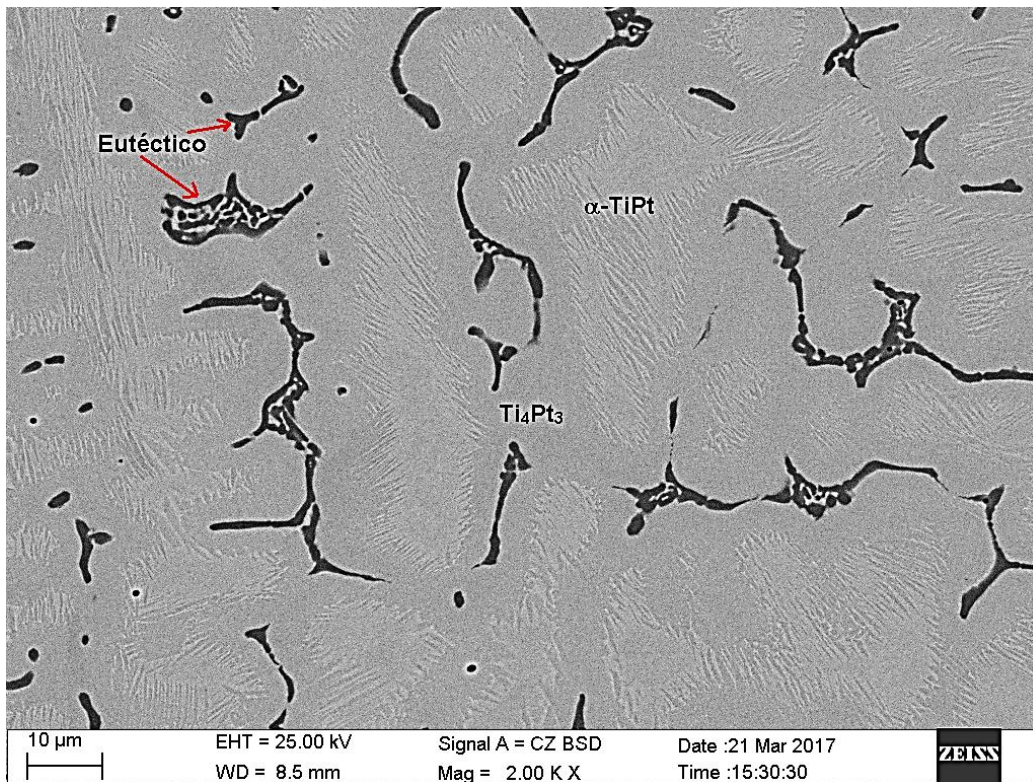


Figura 23: Microestructura aleación 43.4 at.% Pt en estado as-cast.

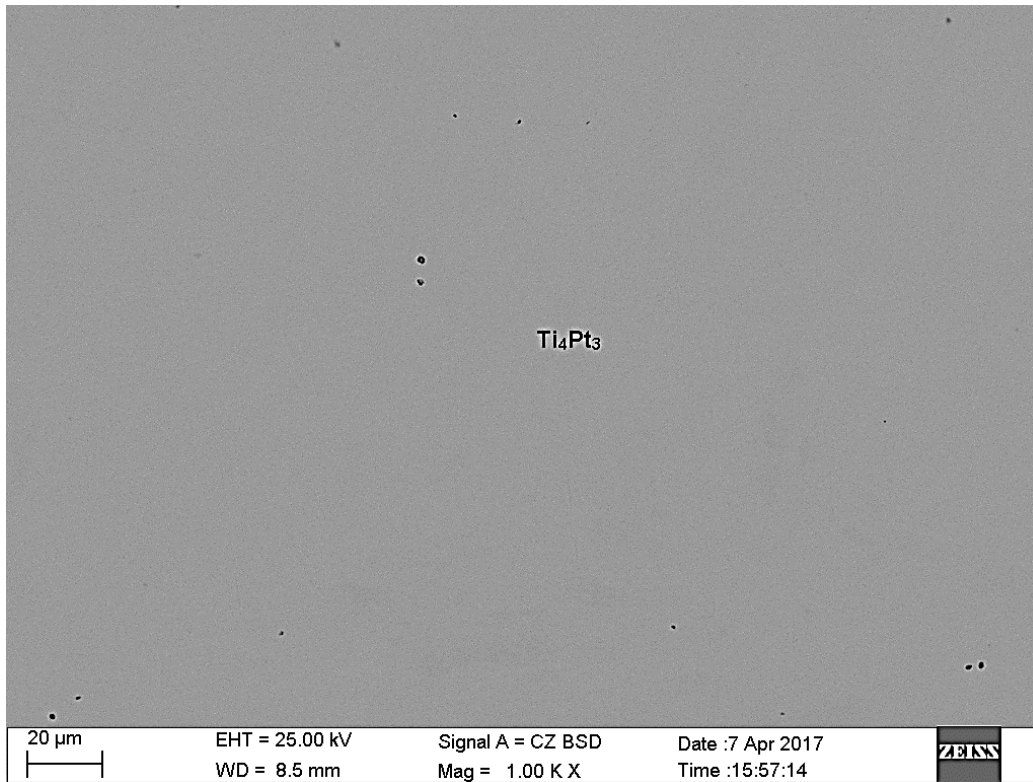


Figura 24: Microestructura aleación 43,4 at.% Pt tratadas térmicamente.

La composición de la muestra se determinó a través de un análisis EDS, realizando un scanner de área. En la Tabla 14 se resumen las composiciones de la aleación tanto en estado as-cast como tratadas térmicamente

Tabla 14: Composición atómica de la aleación 43,4 at% Pt en estado as-cast y tratada térmicamente

Muestra	Elemento	%Atómico
Estado as-cast	Ti	56,90 (0,45)
	Pt	43,09 (0,45)
Estado recocado	Ti	56,82 (0,22)
	Pt	43,18 (0,22)

Se realizó, además, un análisis puntual de las distintas fases presentes en esta aleación para muestras en estado as-cast y tratadas térmicamente, para las muestras de composición 43,4 at.% Pt se verificó que corresponde a fase Ti_4Pt_3 .

Para este trabajo solo se consideraron los resultados EDS para las muestras tratadas térmicamente como se muestra en la Figura 25 y se resume en la Tabla 15.

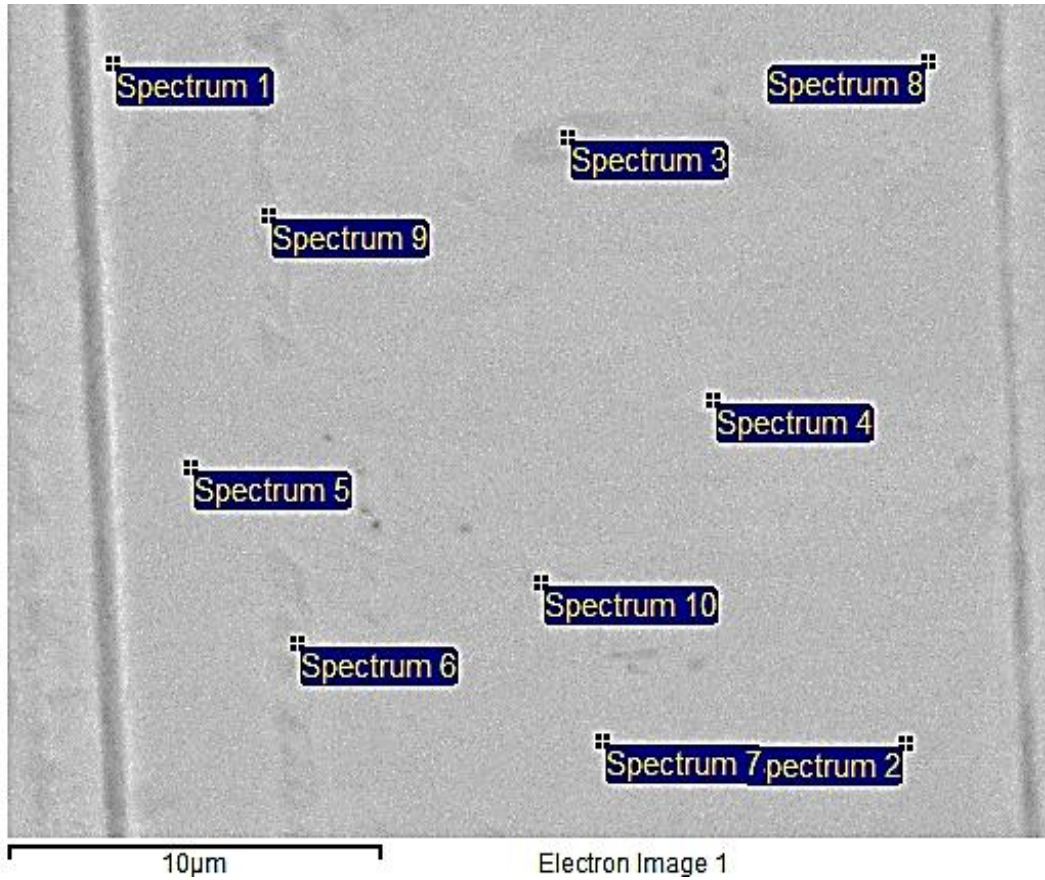


Figura 25: Microestructura para análisis puntual aleación 43,4 at.% Pt tratada térmicamente.

Tabla 15: Composición atómica del análisis puntual aleación 43,4 at% Pt tratada térmicamente.

Muestra	Elemento	%At.
Estado tratadas térmicamente	Ti	56,80 (0,18)
	Pt	43,20 (0,18)

4.2 Análisis por Difracción de Rayos X

Se realizó experimentos de difracción de rayos x para las muestras de composición 41,7 Pt, 42,8 Pt y 43,4 Pt que fueron tratadas térmicamente. La Figura 26 muestra los difractogramas que se obtuvieron con el software de procesamiento de datos WinXPOW [13] después de 8 horas al analizar todas las muestras, en la cual se indica con flechas en color naranja reflejos de una fase que está apareciendo al aumentar el contenido de platino. Por otra parte, las flechas de color celeste indican una fase que está desapareciendo al aumentar el contenido de platino.

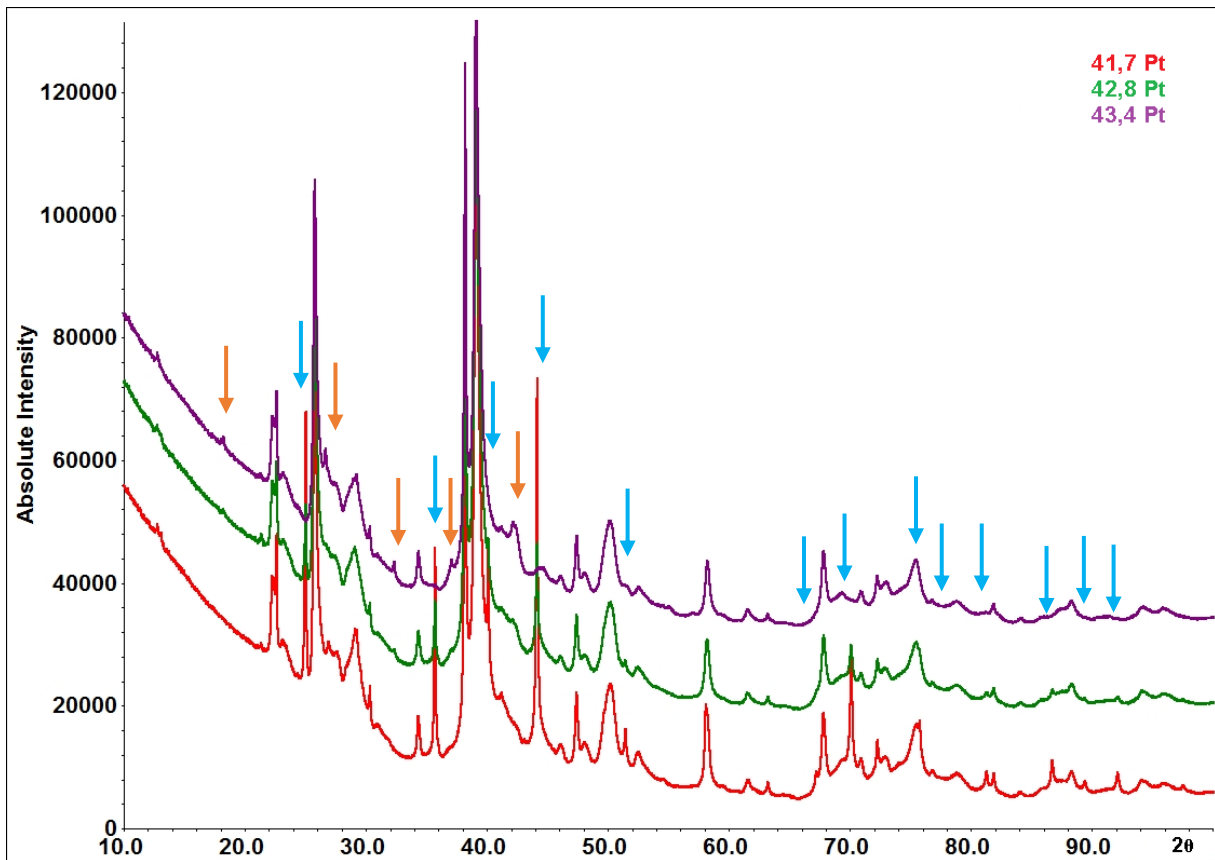
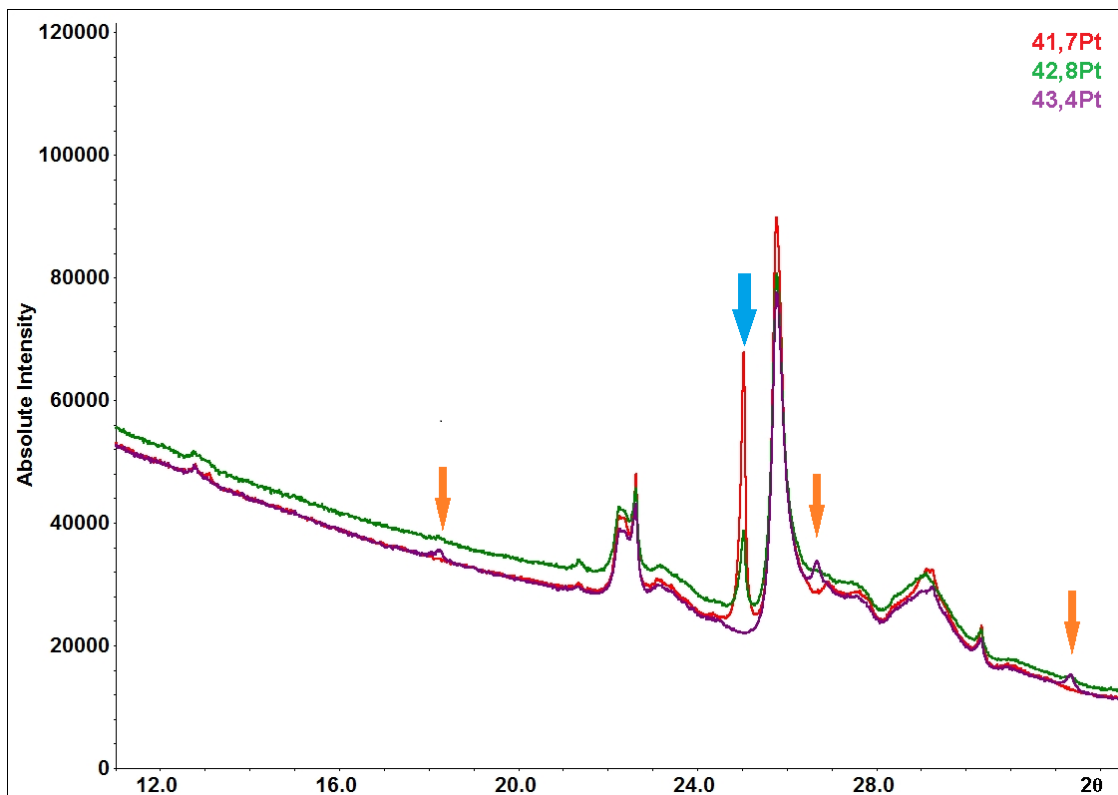


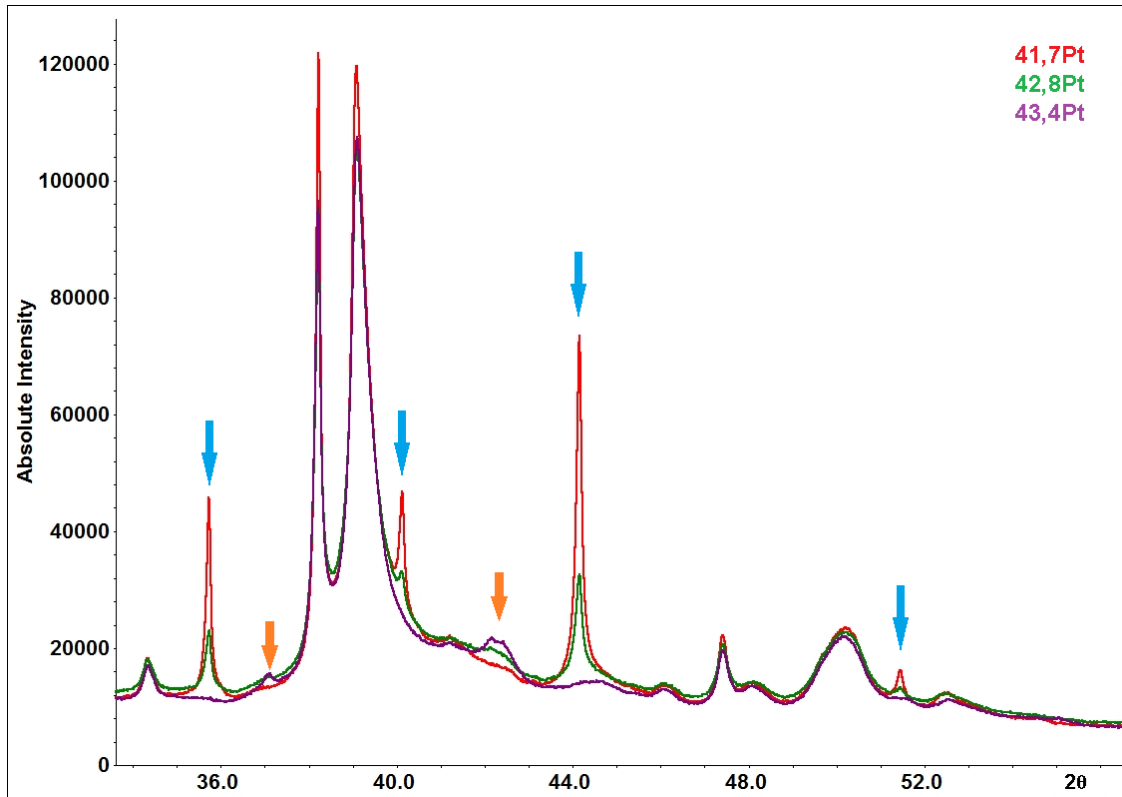
Figura 26: Difractogramas de polvos obtenidos para muestras de aleaciones de composición 41,7Pt (rojo), 42,8Pt (verde) y 43,4Pt (morado). Flechas color naranja indica reflejos que aparecen y las flechas celestes indican reflejos que desaparecen a medida que aumenta el porcentaje de platino.

La Figura 27, presenta imágenes ampliadas de distintos rangos del ángulo de Bragg (2θ), para poder observar con más detalles como varían los reflejos. La Figura 27a, muestra los difractogramas en el rango 12° a 34° en el cual se detectó un reflejo que va desapareciendo (flecha celeste) y tres reflejos que aparecen (flechas naranjas) con intensidades leves a medida que aumenta el porcentaje de platino. La Figura 27b presenta los difractogramas en el rango 34° a 56° en el cual se detectó cuatro reflejos que desaparecen (flechas celestes) y dos reflejos (flechas naranjas) que aparecen a medida que se aumenta el porcentaje de platino. La Figura 27c muestra los difractogramas en el rango 56° a 80° en el cual se detectó tres reflejos que desaparecen (flechas celestes) a medida que aumenta el porcentaje de platino. La Figura 27d muestra los difractogramas en el rango 80° a 100° en el cual se detectó cuatro reflejos que desaparecen (flechas celestes) a medida que aumenta el porcentaje de platino.

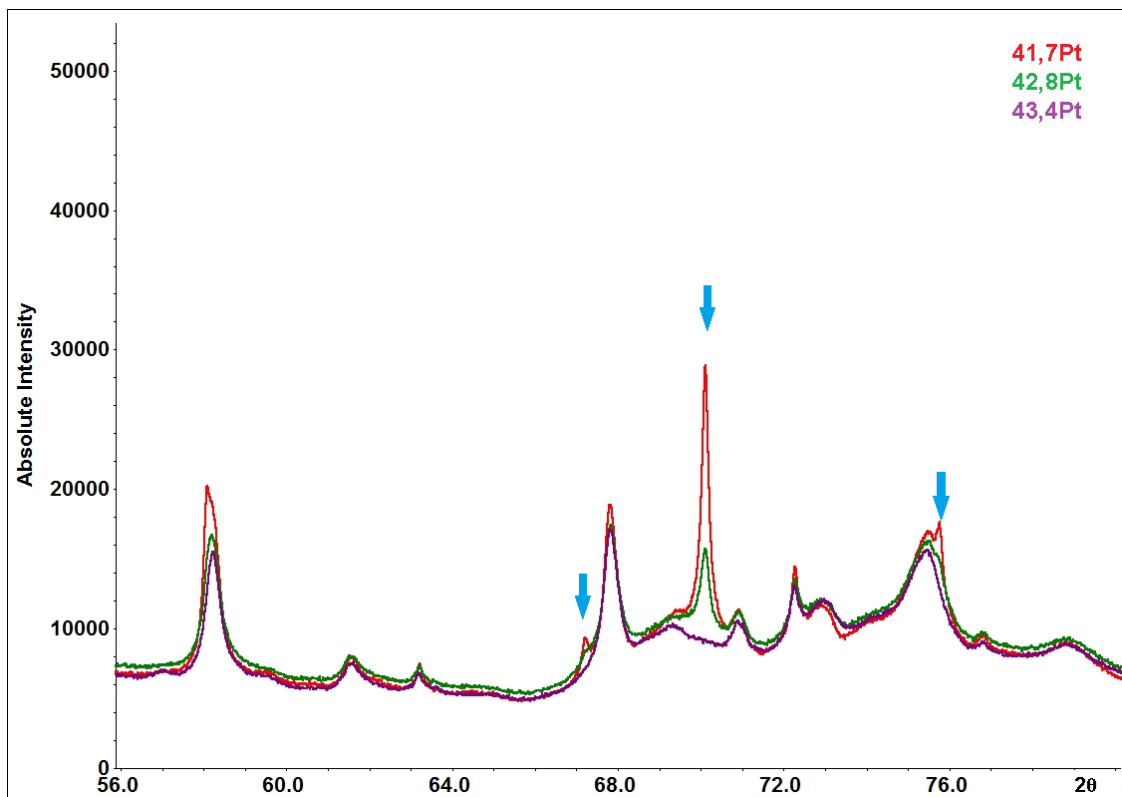


(a)

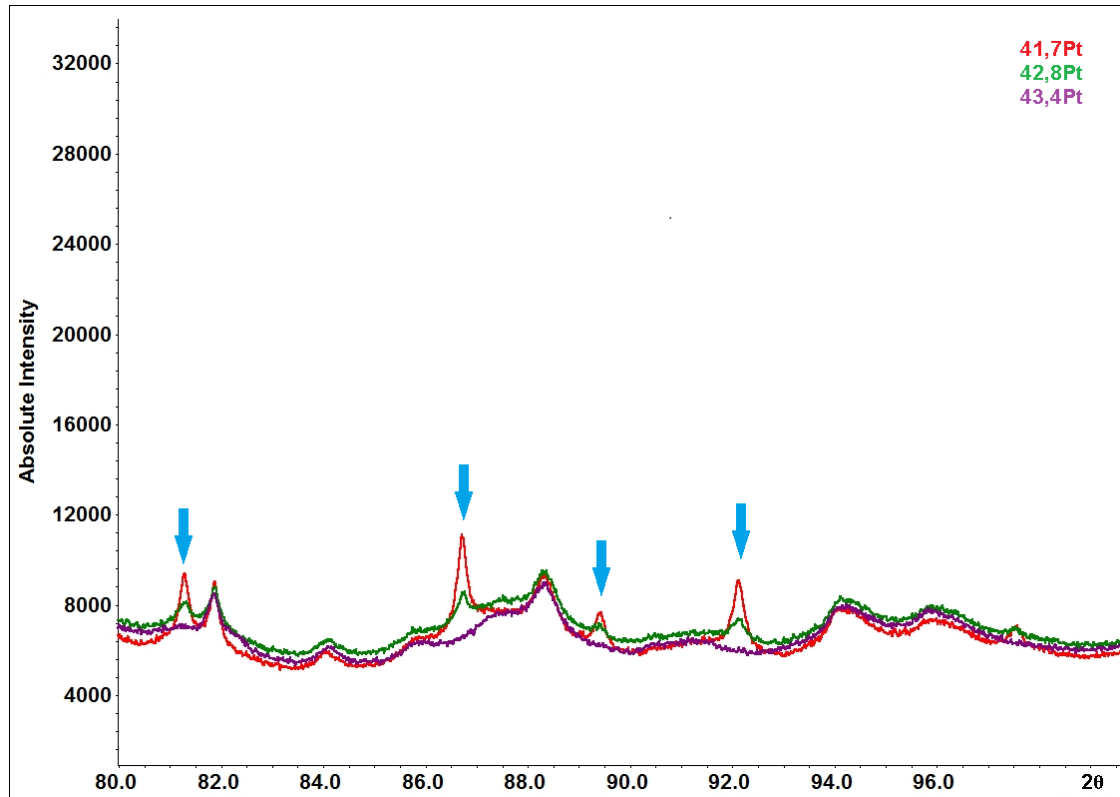
IDENTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FASE Ti_4Pt_3 EN EL SISTEMA BINARIO Ti-Pt



(b)



(c)



(d)

Figura 27: Imágenes ampliadas de los difractogramas de polvos obtenidos para muestras de aleaciones de composición 41,7Pt (rojo), 42,8Pt (verde) y 43,4Pt (morado). Flechas color naranja indica reflejos que aparecen y las flechas celestes indican reflejos que desaparecen a medida que cambia el porcentaje de platino, (a) ampliación entre 12° a 34° , (b) ampliación entre 34° a 56° , (c) ampliación entre 56° a 80° y (d) ampliación entre 80° a 100° .

4.2.1 Fases Conocidas

Considerando el diagrama de fases Ti-Pt propuesto por Biggs *et al.* [1] y las microestructuras obtenidas por el análisis SEM, las fases presentes en las aleaciones son α -TiPt, Ti_3Pt y Ti_4Pt_3 , por lo que, los reflejos que aparecen en los difractogramas corresponderían a estas fases.

Las fases α -TiPt y Ti_3Pt han sido estudiadas y caracterizadas con anterioridad, es por ello que se conoce su información cristalográfica y así se pueden calcular los reflejos correspondientes a esas fases. Lo anterior permite diferenciar y catalogar a que fases corresponde cada reflejo de los difractogramas obtenidos para las muestras de composición 41,7Pt, 42,8Pt y 43,4Pt. En la Figura 28, se presentan los

difractogramas para las tres aleaciones de composición 41,7Pt, 42,8Pt y 43,4Pt, además, se superpuso la información cristalográfica de los reflejos correspondientes a las fases α -TiPt (líneas verticales naranjas) y Ti_3Pt (líneas verticales verdes), utilizando el software de procesamiento de datos WinXPOW [14]. Los reflejos que no han sido identificados ni indexados corresponderían a la fase Ti_4Pt_3 .

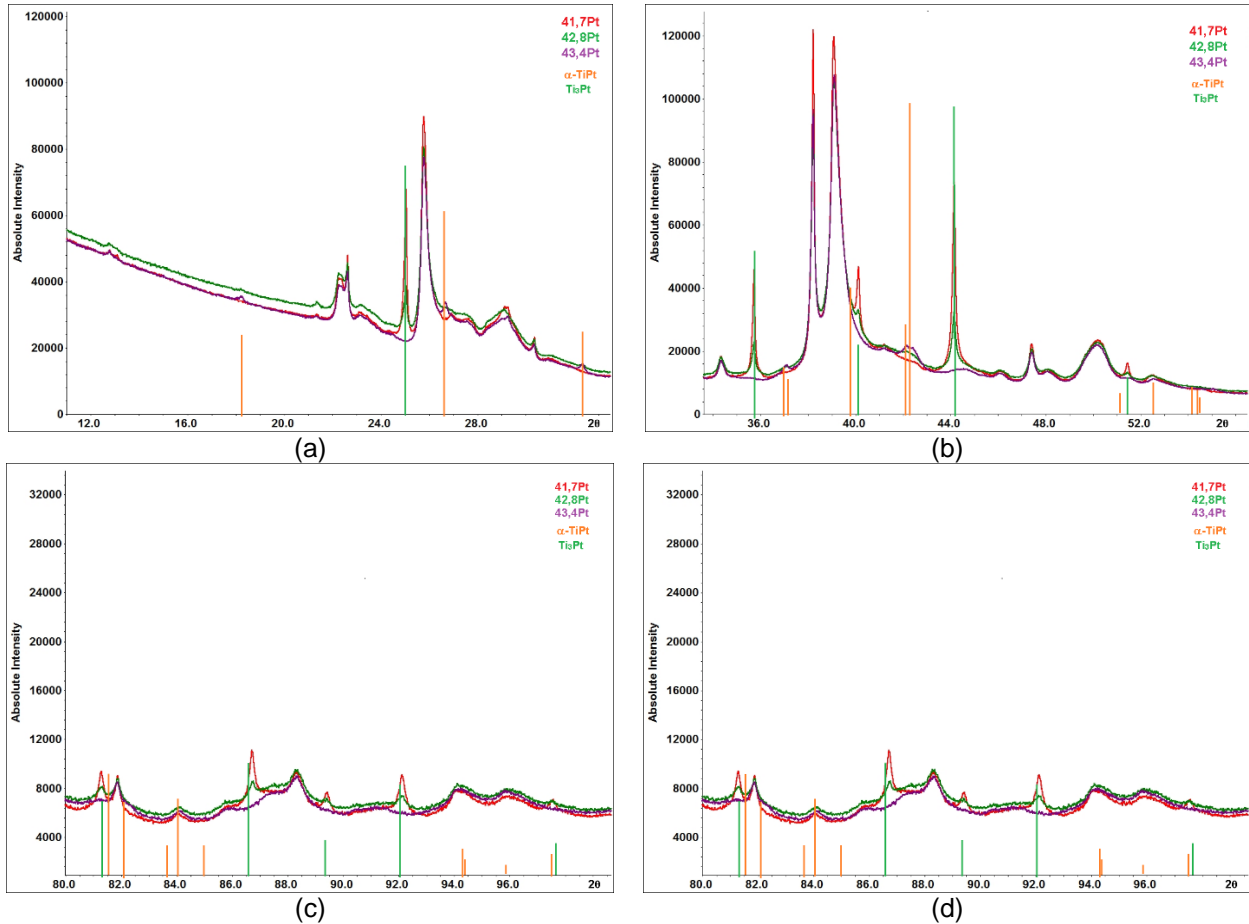


Figura 28: Difractogramas para las muestras 41,7Pt (rojo), 42,8Pt (verde), 43,4Pt (morado), con los reflejos para las fase Ti_3Pt (líneas verticales verdes) y α -TiPt (líneas verticales naranja).

A través del análisis realizado con el software WinXPOW [14] se encontraron 14 reflejos de la fase Ti_3Pt que coinciden con los reflejos de las muestras analizadas. La Tabla 16 resume los planos cristalográficos de la fase Ti_3Pt y su respectivo ángulo de Bragg (2θ).

Tabla 16: Indexación de la fase Ti_3Pt

Plano	Angulo 2θ (°)
(1 1 0)	25,059
(2 0 0)	35,734
(2 1 0)	40,122
(2 1 1)	44,143
(2 2 0)	51,429
(3 1 0)	58,039
(3 2 0)	67,161
(3 2 1)	70,057
(4 0 0)	75,703
(4 1 1)	81,209
(4 2 0)	86,636
(4 2 1)	89,334
(3 3 2)	92,031
(4 2 2)	97,445

De la Figura 28 se puede observar que al aumentar el contenido de platino los reflejos asociados a la fase Ti_3Pt disminuyen en intensidad (aleación 42,8Pt) e incluso desaparecen en la aleación de mayor contenido de Pt (aleación 43,4Pt). Esta información se confirmó con las microestructuras analizadas en SEM, en las cuales se observó un pequeño volumen de la fase Ti_3Pt en algunas muestras de composición 42,8Pt, mientras que en la muestra de composición 43,4Pt se disolvió completamente.

Con respecto a los reflejos que corresponden a la fase α -TiPt. Se observó que al aumentar la concentración de platino aparecen estos reflejos, los cuales se presentan en pequeña intensidad en todos los casos, al contrastar con la información cristalográfica para esta fase utilizando el software WinXPOW [14] se logró detectar que hay cinco reflejos que coinciden con esta fase como se muestra en la Tabla 17 y se corrobora en la Figura 26 con las flechas naranjas.

Tabla 17: Indexación de la fase α -TiPt

Plano	Angulo 2θ (°)
(0 0 1)	18, 508
(1 0 1)	26,991
(0 1 0)	32,778
(0 1 1)	37,903
(1 0 2)	42,615

Los difractogramas fueron analizados mediante la herramienta del software MAUD [15], el cual permitió corroborar con mayor exactitud la posición, intensidad y ancho de los reflejos de las fases Ti_3Pt y α -TiPt, por lo tanto, se podrá determinar que tan bien coinciden los reflejos de las fases conocidas con los difractogramas de las aleaciones estudiadas. La Figura 29 presenta el difractograma obtenido para la muestra 41,7Pt tratada térmicamente con el ajuste realizado para las fase Ti_3Pt y α -TiPt, donde los reflejos indicados por la línea verde corresponden a Ti_3Pt y los reflejos indicados por la línea azul corresponden a α -TiPt. Como se puede observar se obtuvo un buen ajuste de la fase Ti_3Pt donde se puede tener certeza que los reflejos encontrados corresponden a dicha fase. Con respecto a la fase α -TiPt, y a esta composición no se detectan reflejos para esta fase, lo cual concuerda con los resultados obtenidos de caracterización metalográfica.

La Figura 30 presenta el difractograma obtenido para la muestra 42,8Pt tratada térmicamente con el ajuste realizado para las fases Ti_3Pt y α -TiPt donde los reflejos indicados por la línea verde corresponden a Ti_3P y los reflejos indicados por la línea azul corresponden a α -TiPt. Se observó que para la fase Ti_3Pt los reflejos de esta fase disminuyen en intensidad, por lo cual se presenta en menor volumen en la muestra. Con respecto a la fase α -TiPt a esta composición aparecen los primeros indicios de esta fase en una cantidad casi imperceptible y de intensidad mínima.

La Figura 31 presenta el difractograma obtenido para la muestra 43,4Pt tratada térmicamente con el ajuste realizado para la fase Ti_3Pt y α -TiPt donde los reflejos indicados por la línea roja corresponden a Ti_3Pt y los reflejos indicados por la línea azul corresponden a α -TiPt. Con respecto a la fase α -TiPt se pudo determinar que a medida que aumenta el porcentaje de platino en las muestras aparece la fase α -TiPt en pequeña fracción volumétrica y con intensidades bajas. La posible aparición de la fase α -TiPt en la aleación a esta composición se atribuye a que el tratamiento térmico no se realizó en el tiempo adecuado, se requiere de un mayor tiempo o realizar un segundo tratamiento térmico para eliminar completamente su presencia. Pero básicamente a esta composición existe completamente la fase Ti_4Pt_3 .

IDENTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FASE Ti_4Pt_3 EN EL SISTEMA BINARIO Ti-Pt

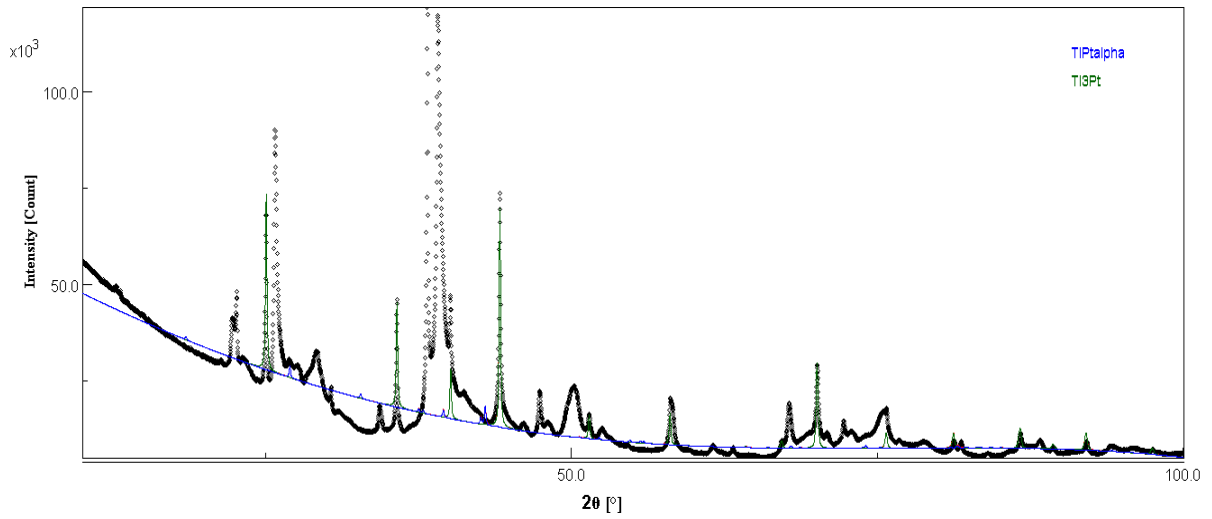


Figura 29: Difractograma muestra 41,7Pt ajustado en MAUD para las fases Ti_3Pt y α -TiPt.

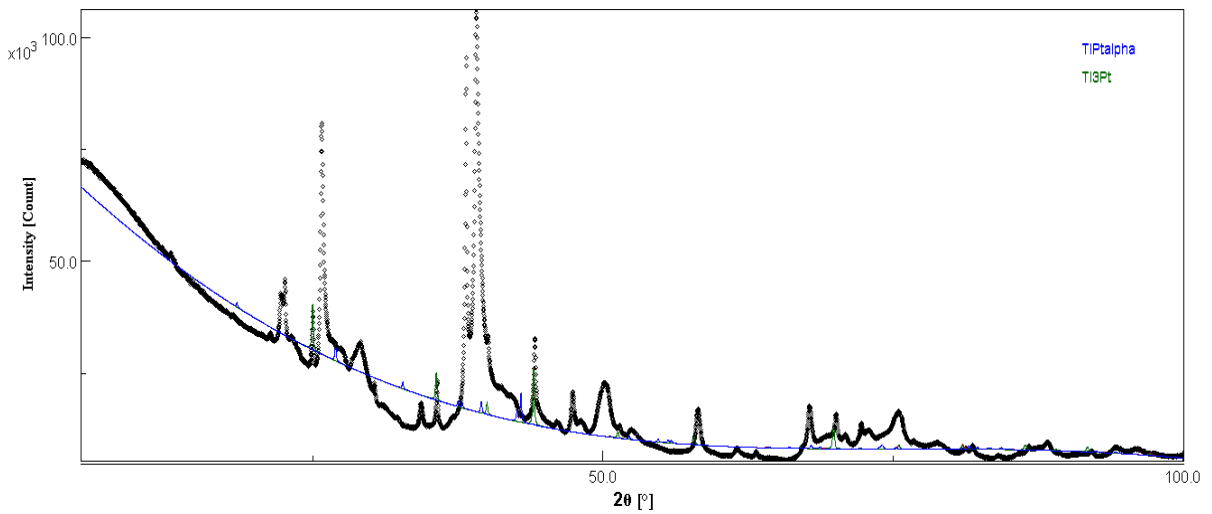


Figura 30: Difractograma muestra 42,8Pt ajustado en MAUD para las fases Ti_3Pt y α -TiPt.

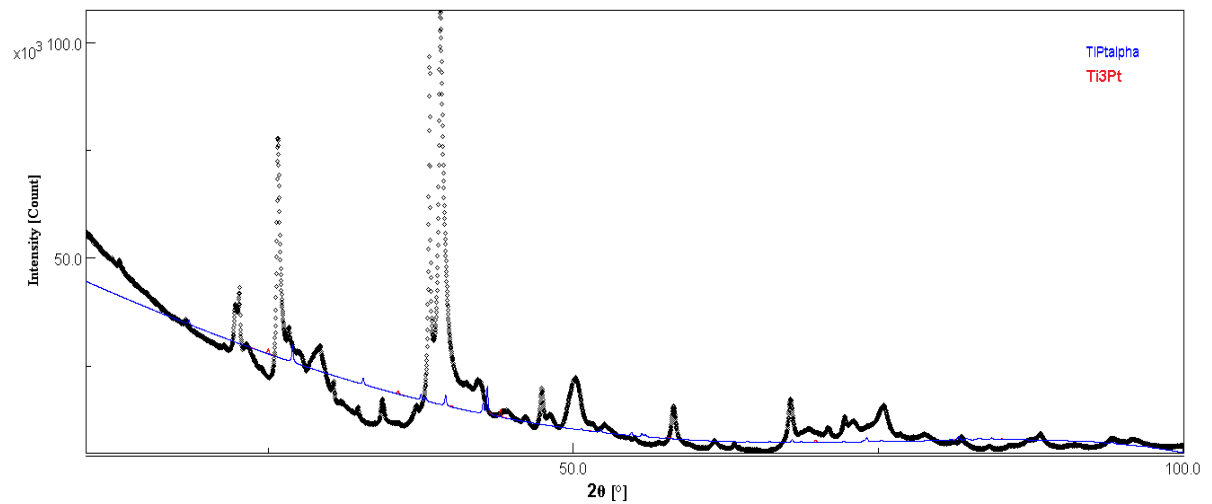


Figura 31: Difractograma muestra 43,4Pt ajustado en MAUD para las fases Ti_3Pt y α -TiPt

4.2.2 Fase no identificada Ti_4Pt_3

Los reflejos que no fueron indexados en la sección anterior corresponderían a la fase Ti_4Pt_3 . Por lo tanto, estos fueron comparados con la información cristalográfica existente de otras fases de composición estequiométrica A_4B_3 encontradas en la literatura. El objetivo es encontrar la estructura tipo que ajuste con menor error los reflejos de la fase Ti_4Pt_3 . Las fases que se consideraron se resumen en la Tabla 8, la cual, presenta 161 fases de composición estequiométrica A_4B_3 para diversos sistemas binarios las cuales se obtuvieron de la base de datos Pearson's Crystal Data - Crystal Impact [51].

Para identificar los reflejos de la fase Ti_4Pt_3 se utilizó el software de análisis de datos Match [16], considerando que las fases de los sistemas binarios con estequiometría A_4B_3 han sido medidas con distintas longitudes de onda. A continuación, se presenta un ejemplo para clarificar como influye el tipo de radiación utilizado en los experimentos de difracción; en este caso se menciona una difracción realizada para un compuesto de composición LaB_6 . La Figura 32, muestra el difractograma para el compuesto LaB_6 que se midió con una radiación de longitud de onda de $Cu K\alpha_1$ donde el primer reflejo aparece alrededor de los 20° ; por otra parte la Figura 33, muestra el patrón de difracción para el mismo compuesto pero esta vez fue medido con una radiación de longitud de onda de $Mo K\alpha_1$, detectándose el primer reflejo de difracción alrededor de los 12° .

Ambas figuras presentan la misma distribución de reflejos con una intensidad equivalente para cada caso, se detectó claramente que al utilizar distintos tipos de radiación se obtiene en el difractograma un desplazamiento de la posición de los reflejos en función del ángulo de Bragg (2θ).

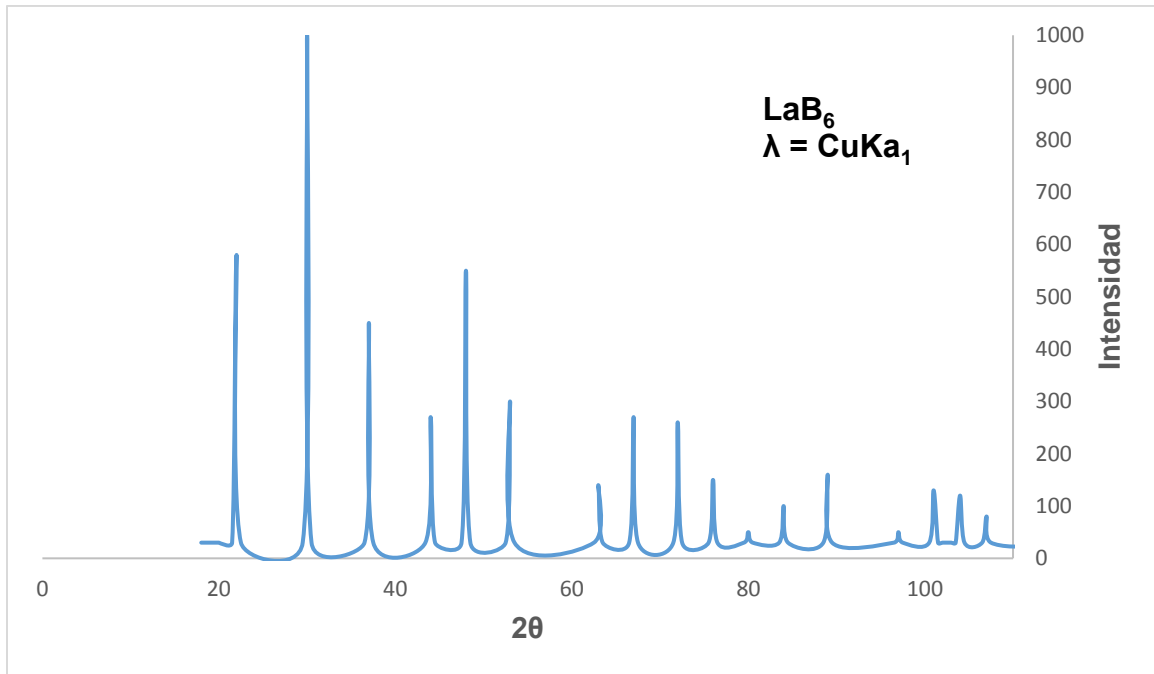


Figura 32: Ejemplo de difractograma medido con radiación de cobre. [61]

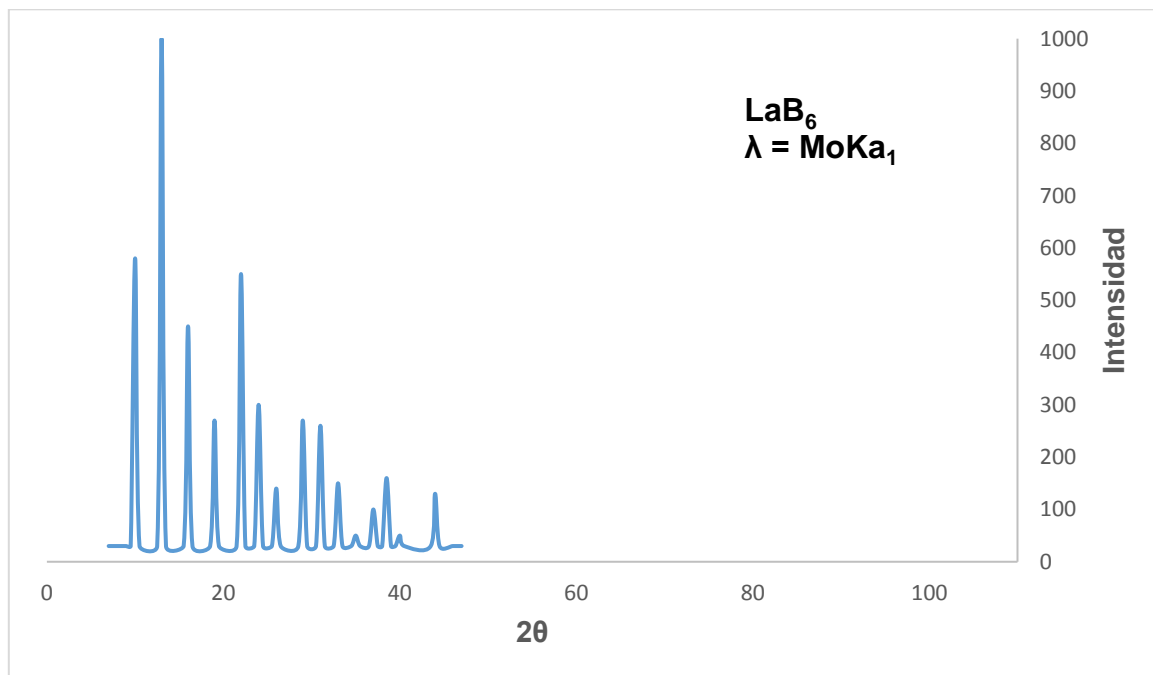


Figura 33: Ejemplo de difractograma medido con radiación de molibdeno. [61]

Por este motivo, se compararán las distintas estructuras cristalinas utilizando como eje de las abscisas el parámetro $1/d$ (con d el espaciado interplanar). Con lo anterior, se corrige el desplazamiento de los reflejos en su posición 2θ y, a su vez, la intensidad de los reflejos se vuelve independiente de la longitud de onda según la Ley de Bragg. La Figura 34, muestra la modificación para el eje de las abscisas utilizando $1/d$ para una radiación de $CuK\alpha_1$ y la Figura 35 muestra la modificación para el caso de radiación de $MoK\alpha_1$. Para estos casos modificados, los reflejos se ubican a un mismo valor de $1/d$.

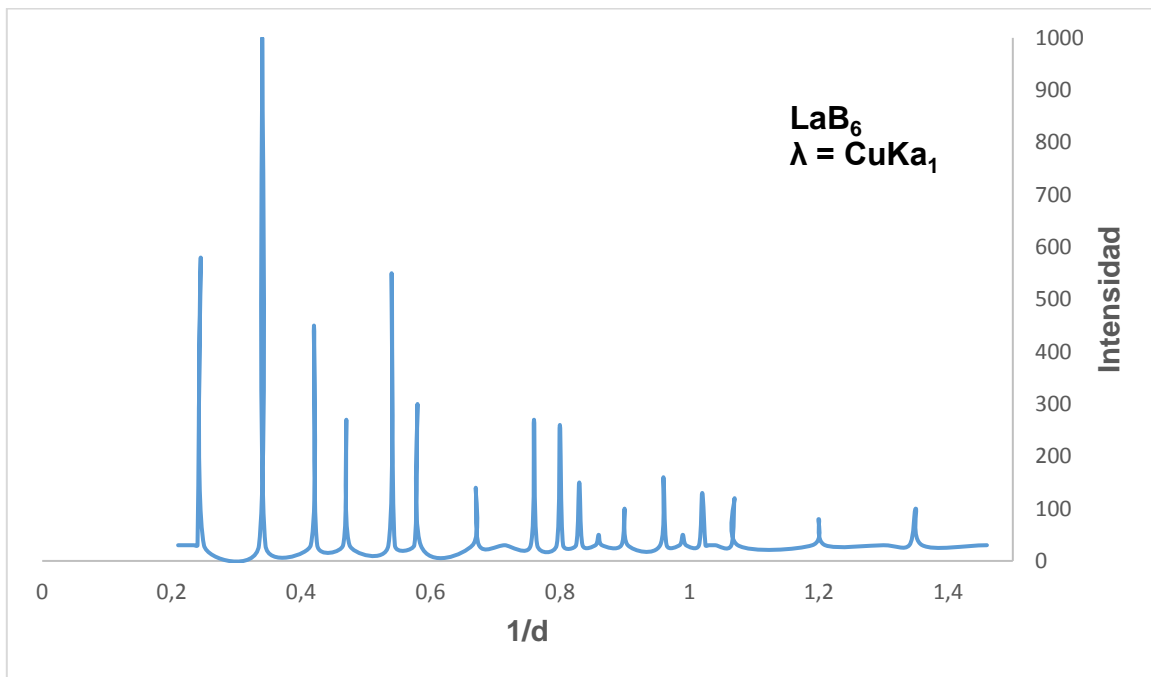


Figura 34: Ejemplo difractograma modificado eje abscisas, medido con radiación de cobre [61].

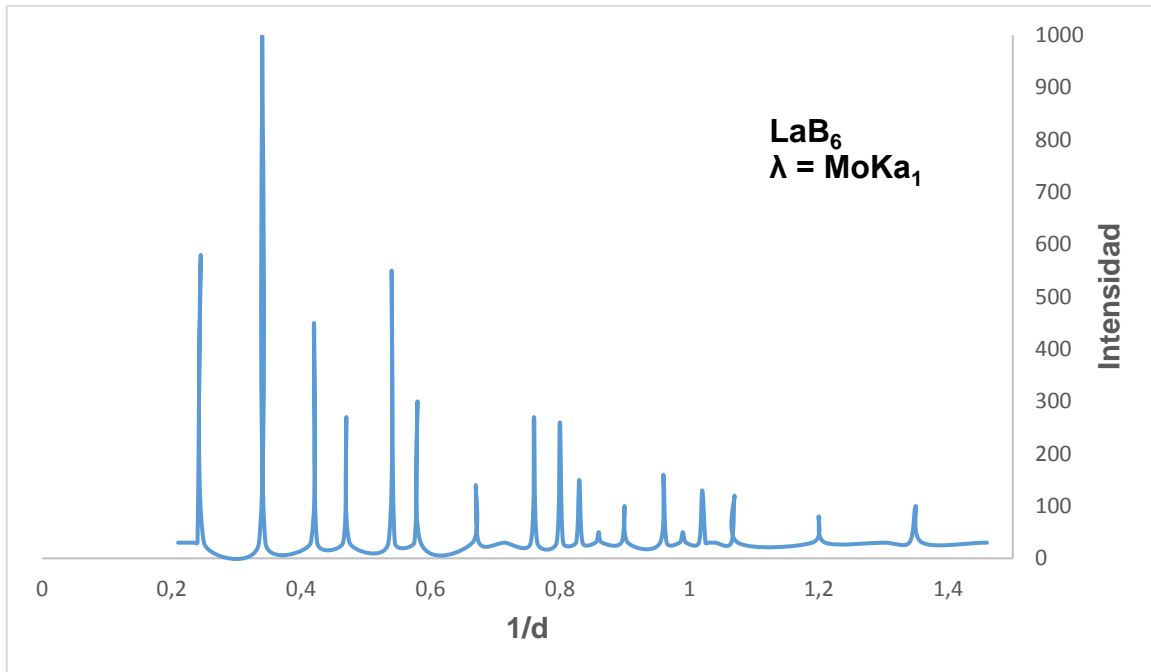


Figura 35: Ejemplo difractograma modificado eje abscisas, medido con radiación de molibdeno [61].

Se comparó la información cristalográfica de cada una de estas 161 fases binarias encontradas en la base de datos de Pearson con los difractogramas obtenidos para las muestras de Ti-Pt (Tabla 8). Para lo anterior, se utilizó el software de procesamiento de datos Match [16]. Idealmente se busca lograr coincidencia, en el ángulo de Bragg, con los reflejos de mayor intensidad que presentan los difractogramas experimentales, esto porque dichos reflejos son los más representativos de la fase. Cabe destacar que para los tres difractogramas analizados, los reflejos de más alta intensidad se ubican en la misma posición 2θ o valores muy cercanos, lo que varía en ellos es la intensidad absoluta para cada reflejo en cuestión.

Se analizó el difractograma obtenido para la aleación 41,7Pt debido a que independientemente del porcentaje de platino que contenga la muestra los reflejos para la fase Ti_4Pt_3 coinciden para las tres muestras analizadas. Lo que varía de una muestra a otra es la intensidad relativa de estos reflejos y la presencia de las fases α -TiPt y Ti_3Pt . En la muestra 41,7 Pt. no existe presencia de la fase α -TiPt y se detectan claramente los reflejos pertenecientes a Ti_3Pt por lo cual existen

claramente dos fases en esta muestra. Por otra parte la muestra 42,8 Pt presenta reflejos para las tres fases α -TiPt, Ti_3Pt y Ti_4Pt_3 , Y la muestra 43,4 Pt presenta reflejos para las fases Ti_4Pt_3 y α -TiPt, siendo esta última fase la que presenta reflejos de intensidad mínima, por lo tanto, la muestra que mejor permite la identificación de los reflejos característicos para cada fase corresponde a la muestra de 41,7 Pt, por ende con este difractograma se realizó el análisis para determinar la estructura cristalina de Ti_4Pt_3 .

En la Figura 36 se presenta el difractograma experimental de la aleación 41,7 Pt en color azul, el patrón burdeo corresponde al difractograma calculado por el software de análisis de datos Match (ajuste de la forma del difractograma). En esta imagen se superponen los reflejos de la fase Ti_3Pt (líneas verticales rojas). Todos los reflejos restantes (líneas verticales azules) corresponderían a la fase Ti_4Pt_3 . Además, se superpuso la información cristalográfica de la fase Al_3Zr_4 (líneas verticales verdes) para saber si existe alguna coincidencia en la cristalografía de las fases Ti_4Pt_3 y Al_3Zr_4 . Sin embargo, se observó que una pequeña cantidad de reflejos para la fase Al_3Zr_4 coinciden con los reflejos asociados a las líneas verticales azules. Más aún, si se centra la atención en los tres reflejos de mayor intensidad (ver Figura 37) existe coincidencia sólo en un reflejo de alta intensidad entre 0,43 y 0,44 [$1/\text{\AA}$]. Por lo tanto, la fase Al_3Zr_4 se descarta como posible estructura isotipo.

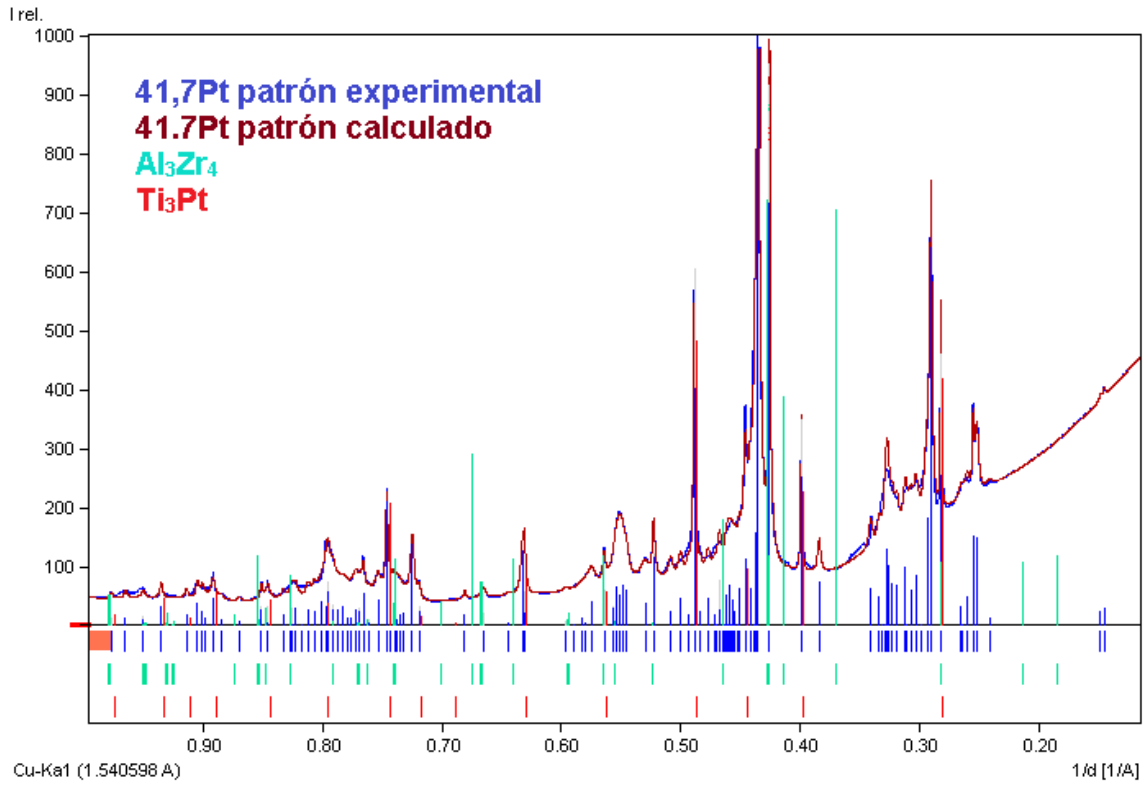


Figura 36: Patrón de difracción muestra de composición 41,7Pt con información cristalográfica de las fases Ti_3Pt (líneas rojas verticales) y Al_3Zr_4 (líneas verticales verde).

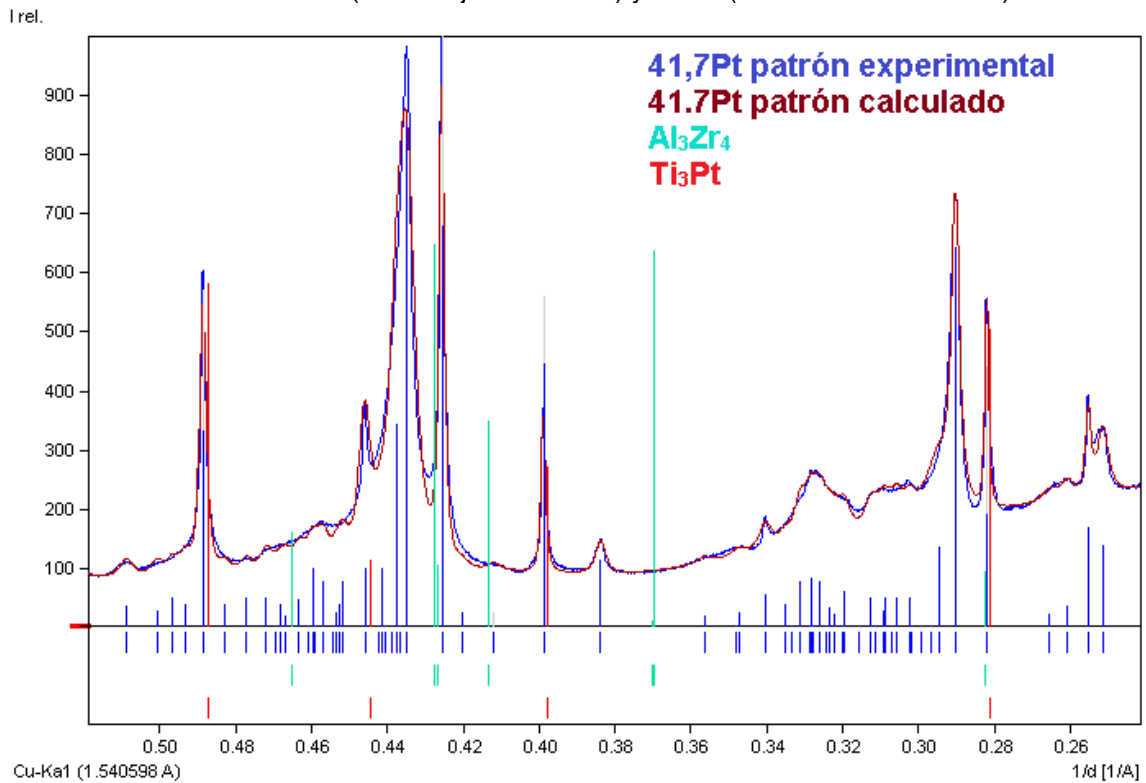


Figura 37: Ampliación del patrón de difracción muestra de composición 41,7Pt con información cristalográfica de las fases Ti_3Pt (líneas rojas verticales) y Al_3Zr_4 (líneas verticales verde).

Este mismo análisis se llevó a cabo con las 160 fases restantes que se citan en la Tabla 8. Como se hizo mención anteriormente, el objetivo es que los reflejos de mayor intensidad observados en los difractogramas experimentales coincidan con los tres reflejos de más alta intensidad existentes en alguna estructura cristalina A_4B_3 analizada. Se encontraron quince compuestos que lograron coincidir con los tres reflejos de mayor intensidad presentes en el difractograma experimental. En la Tabla 18 se resumen los quince compuestos que podrían ser isotipo de la fase Ti_4Pt_3 , siendo las estructuras cristalinas monoclinicas y ortorrómbicas las más mencionadas.

Tabla 18: Posibles candidatos, coincidencia tres reflejos de alta intensidad

Fase	Estructura Cristalina	Grupo Espacial
As₃Cr₄	Monoclínica centrada	<i>C1m₁</i>
As₃Mn₄ – Fe₃Ga₄	Monoclínica centrada	<i>C12/m₁</i>
As₃Nb₄ – Gd₃Ge₄	Ortorrómbica centrada	<i>Cmcm</i>
As₃Sr₄	Ortorrómbica primitiva	<i>Pbam</i>
As₄Eu₃ – As₄Sr₃ – Ba₃P₄	Ortorrómbica centrada	<i>Fdd2</i>
As₄Se₃ – Mo₄P₃	Ortorrómbica primitiva	<i>Pnma</i>
Bi₃Se₄	Trigonal centrada	<i>R-3m</i>
C₄Tm₃	Tetragonal primitiva	<i>P₄/mnc</i>
In₄Se₃	Ortorrómbica primitiva	<i>Pnnm</i>
C₃S₄	Monoclínica primitiva	<i>P121/C₁</i>

A continuación, se detallará el análisis descrito anteriormente para dos de los quince compuestos posibles de ser isotipos de la fase Ti_4Pt_3 los restantes se tratan de igual manera. En la Figura 38 se presenta una ampliación del difractograma experimental (patrón azul) intensidad relativa versus $1/d$ para la aleación 41,7Pt en el rango 0,28 a 0,46 [$1/\text{Å}$] junto con la información cristalográfica para la fase As_3Nb_4 (líneas verticales verdes). En este caso existe coincidencia en posición para los tres reflejos de mayor intensidad para la fase Ti_4Pt_3 .

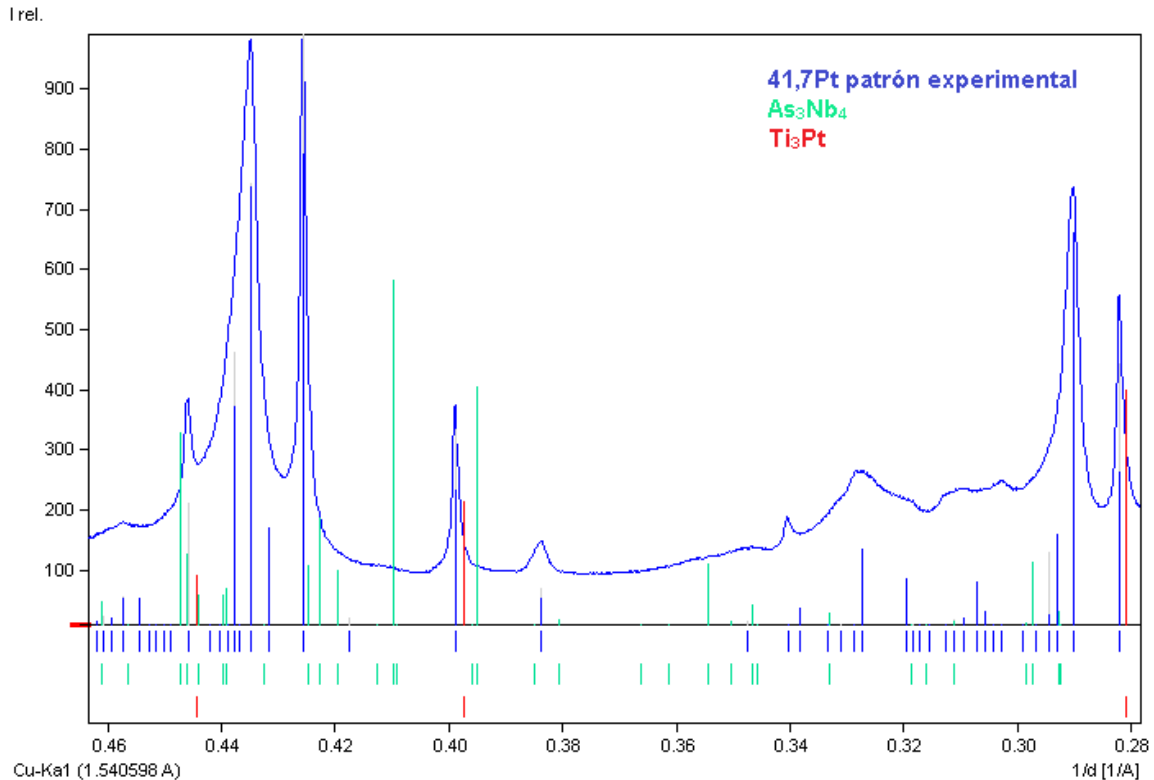


Figura 38: Ampliación del difractograma para la aleación de composición 41,7Pt con información cristalográfica de la fase Ti_3Pt y fase As_3Nb_4 con estructura cristalina ortorrómbica centrada con grupo espacial $Cmcm$.

En la Figura 39 se presenta el difractograma experimental (línea azul) ampliado para $1/d$ entre 0,28 a 0,46 de la aleación 41,7Pt en conjunto con el diagrama de líneas calculado de la fase As_4Se_3 (líneas verticales verdes) y la fase Ti_3Pt (líneas verticales rojas). En este caso se obtuvo que un mayor número de reflejos de la fase As_4Se_3 coinciden con los reflejos experimentales de la fase Ti_4Pt_3 , por lo tanto, la estructura cristalina ortorrómbica primitiva de grupo espacial $Pnma$ es un posible candidato de estructura tipo, además, en este caso existe coincidencia en posición con los tres reflejos de mayor intensidad para la fase Ti_4Pt_3 , entre 0,28 [$1/\text{Å}$] a 0,30 [$1/\text{Å}$] aparece el primer reflejo de alta intensidad que coincide tanto para los reflejos de la fase As_4Se_3 como Ti_4Pt_3 , de igual manera ocurre entre 0,42 [$1/\text{Å}$] a 0,44 [$1/\text{Å}$] donde se encuentran los siguientes dos reflejos de alta intensidad, donde los reflejos para la fase As_4Se_3 coinciden con los reflejos calculados para la fase Ti_4Pt_3 .

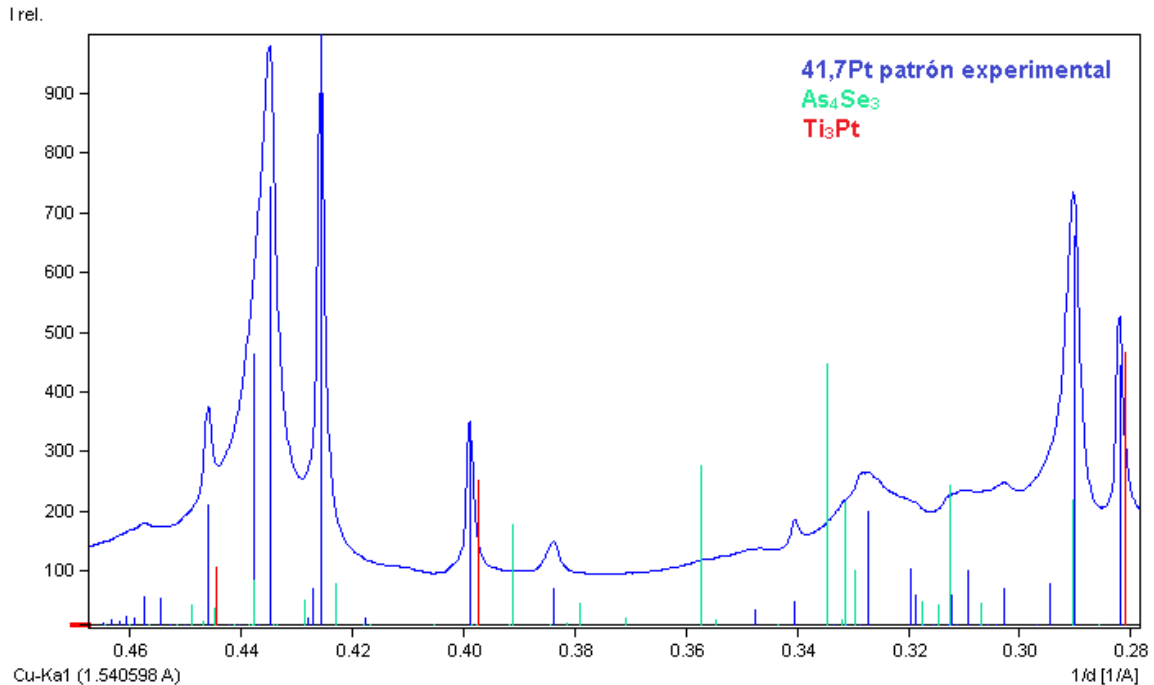


Figura 39: Ampliación en el rango 0,28 a 0,46 [$1/\text{\AA}$] del difractograma de la aleación 41,7Pt (azul) con diagrama de líneas calculado de la fase Ti_3Pt (líneas verticales rojas) y de la fase As_4Se_3 (líneas verticales verdes) de estructura cristalina ortorrómbica primitiva con grupo espacial $Pnma$.

Cabe mencionar que existen compuestos en los cuales se encontró coincidencia en dos reflejos, sin embargo, si se utilizara este criterio de selección para el posible tipo de estructura se obtiene un amplio rango de variabilidad siendo no acotado el problema. Por lo tanto, a partir de este método no es posible determinar con exactitud la estructura cristalina tipo para la fase Ti_4Pt_3 , pero sí se logró determinar los posibles candidatos que pueden representar de mejor manera la fase en estudio.

4.2.3 Análisis por grupos espaciales.

Buscar un isotipo de estructura cristalina mediante la coincidencia de sólo un compuesto de estequiometría A_4B_3 , el problema no está acotado debido a la existencia de varios compuestos que presentan coincidencias en tres o dos reflejos de alta intensidad, los cuales caracterizan a la fase, haciendo que el proceso de selección sea incierto. Por lo tanto y como se detalla en la Figura 40, el diagrama

resume la secuencia del procedimiento utilizado que consiste en tres etapas sucesivas. La primera etapa fue probar los 161 compuestos de estequiometría A_4B_3 que se resumen en la Tabla 8, lo que permite discriminar las fases que logran coincidencia con algunos de los reflejos para la fase Ti_4Pt_3 , pero este método no permite determinar el isotipo solo permite reducir el número de posibles candidatos, de esta etapa se descartan las estructuras cristalinas cúbicas y hexagonales, por lo que pasan 89 compuestos a la siguiente etapa. La segunda etapa fue buscar coincidencia en tres o dos reflejos de alta intensidad para la fase Ti_4Pt_3 lo cual permitió acotar aún más los compuestos A_4B_3 , siendo 15 compuestos los que pueden ser isotipos para la fase estudiada; esta etapa es de gran importancia ya que permite determinar las posibles estructuras cristalinas y sus grupos espaciales para finalmente utilizar la tercera etapa a analizar.

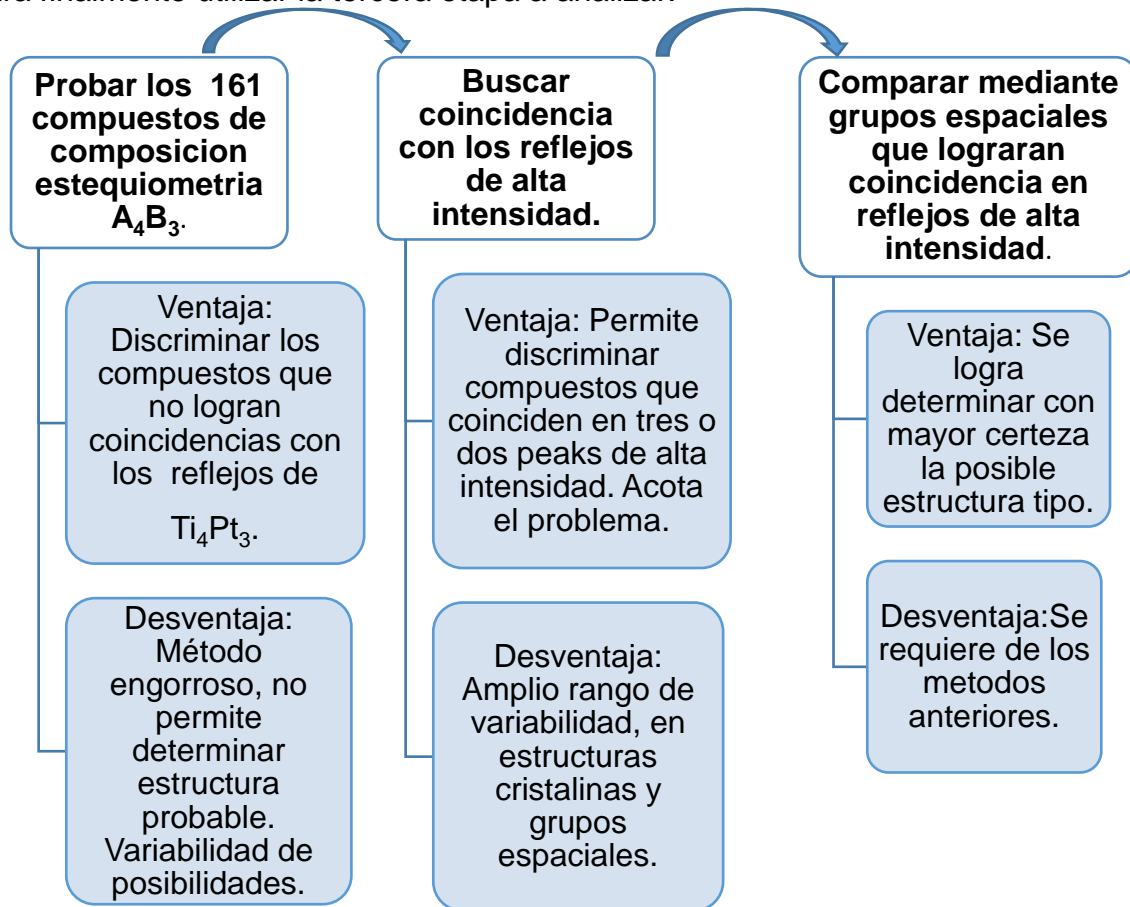


Figura 40: Diagrama con la secuencia del procedimiento utilizado en la selección de la estructura cristalina para la fase Ti_4Pt_3 .

Teniendo en consideración lo anterior es que se utilizó finalmente la tercera etapa considerando las estructuras cristalinas y grupos espaciales que se obtienen en el segundo método y se resumen en la Tabla 18. La información cristalográfica es única para cada fase aunque existan más fases donde se logre detectar reflejos que se repiten en la misma posición 2θ y que posean intensidades similares con otras fases que tengan la misma estructura cristalina y otros reflejos que son propios de cada fase. Por lo tanto, la información cristalográfica de varias fases es complementaria para la determinación de una estructura cristalina, es decir, pueden existir varias fases que poseen la misma estructura cristalina y que dentro de sus reflejos varios coincidan y otros no coincidan entre ellas pero todas las fases corresponden a esa misma estructura cristalina o isotipo. Por lo tanto, todos los reflejos que puedan presentar estas fases en su diagrama de líneas hacen referencia a una estructura cristalina determinada.

Por ende, considerando la explicación anterior es que se agruparon los compuestos con composición estequiométrica A_4B_3 según su estructura cristalina dada por su grupo espacial (ver Tabla 8) y se contrastó con el difractograma obtenido para la aleación 41,7 Pt. Este método permite obtener con mayor certeza el mejor candidato para ser la estructura cristalina tipo para la fase Ti_4Pt_3 ya que se toma en consideración todos los posibles reflejos que dan característica a un tipo determinado de estructura cristalina.

Al igual que en los procedimientos anteriores se centró la atención en la coincidencia de los tres reflejos de mayor intensidad además de los otros reflejos que corresponden para la fase Ti_4Pt_3 . Las fases con estructura cristalina cúbica se descartaron debido a que no se encontraron coincidencias con ninguno de los tres reflejos de alta intensidad, por lo tanto, no son considerados candidatos factibles. Adicionalmente, se descartó la estructura cristalina hexagonal ya que solo en un caso se obtuvo una coincidencia en dos reflejos de alta intensidad, pero desafortunadamente no entrega información suficiente para ser candidato. Es por esta razón, que se analizó las estructuras cristalinas ortorrómbicas (con grupo espaciales $Cmcm$, $Pbam$, $Fdd2$, $Pnma$, $Pnmm$ e $Immm$), monoclinicas (con grupos

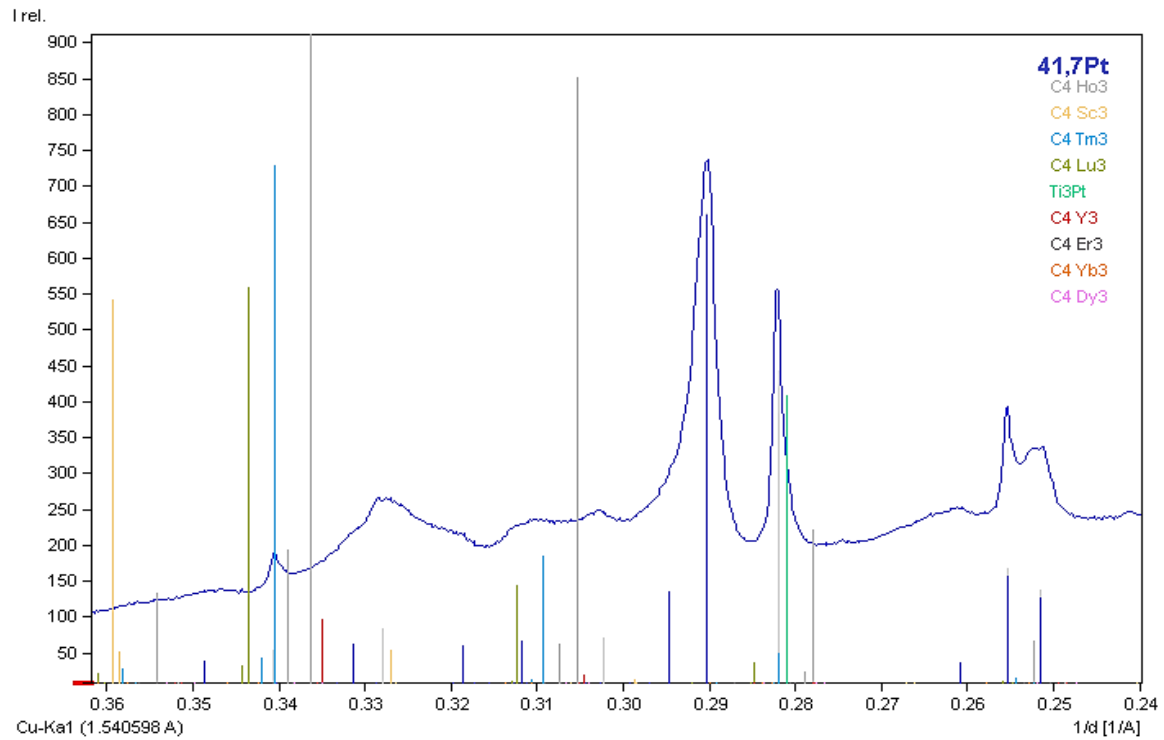
espaciales $C1m1$ y $C12/m1$), trigonales (con grupo espacial $R-3m$) y tetragonales (de grupo espacial $P4/mnc$).

Se analizaron difractogramas calculados que relacionan la intensidad relativa y la razón $1/d$, dado que la razón $1/d$ es independiente de la longitud de onda con la cual realizaron los experimentos de difracción, como se ejemplificó anteriormente. En cada uno de los casos que se presentarán a continuación el procedimiento seguido consistió en verificar la coincidencia en el valor $1/d$ entre el difractograma experimental y el teórico y verificar que la intensidad de los reflejos teóricos posea la tendencia de los reflejos experimentales correspondiente a la fase Ti_4Pt_3 .

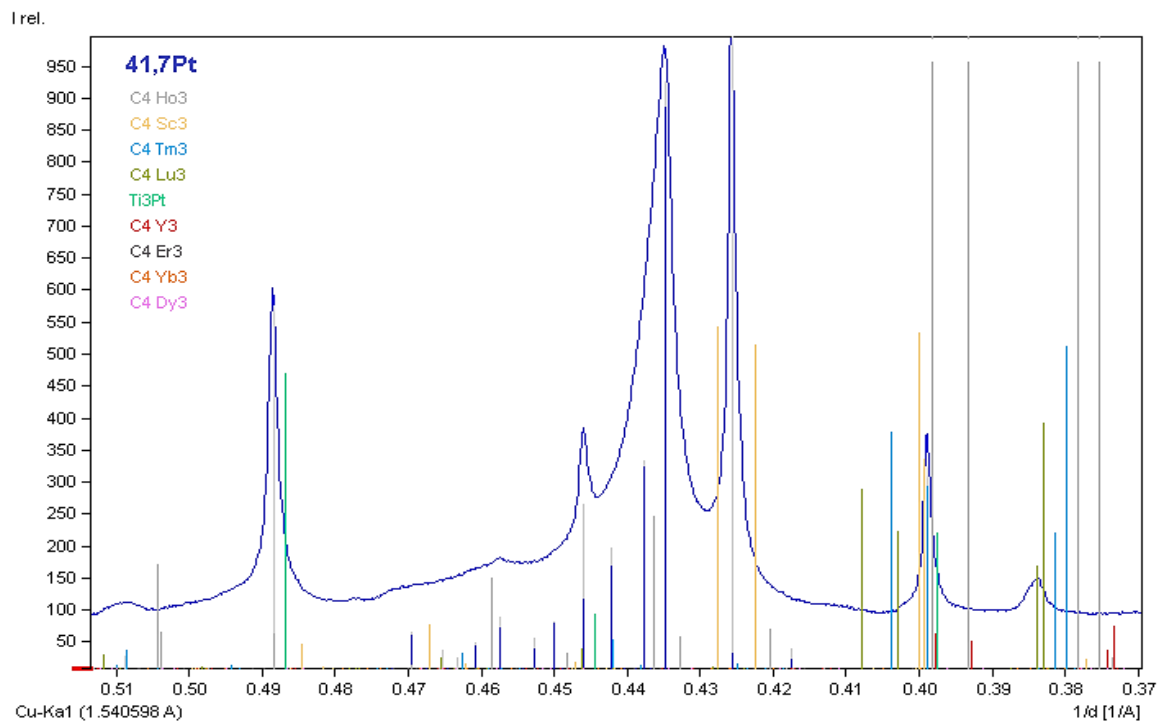
Caso 1: Estructura cristalina TetragonalPrimitiva con grupo espacial $P4/mnc$.

La Figura 41 presenta el difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt donde se han superpuesto los difractogramas teóricos de los compuestos C_4Y_3 , C_4Yb_3 , C_4Tm_3 , C_4Er_3 , C_4Lu_3 , C_4Dy_3 , C_4Sc_3 , C_4Ho_3 y Ti_3Pt . La Figura 41a presenta el rango $1/d$ entre 0,24 [$1/\text{\AA}$] a 0,36 [$1/\text{\AA}$] donde se presenta el primer reflejo de alta intensidad para Ti_4Pt_3 , los reflejos teóricos presentan intensidades mínimas por lo tanto no logran ajustarse para la fase Ti_4Pt_3 , por otra parte la Figura 41b presenta el rango $1/d$ entre 0,37 [$1/\text{\AA}$] a 0,51 [$1/\text{\AA}$] donde se presenta el segundo y tercer reflejo de alta intensidad para Ti_4Pt_3 existiendo reflejos calculados que logran ajustarse tanto en posición e intensidad relativa en el caso del segundo reflejo y en posición para el tercer reflejo. Por lo tanto, se descarta esta estructura cristalina y grupo espacial como estructura tipo para la fase Ti_4Pt_3 debido al poco ajuste obtenido.

IDENTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FASE Ti_4Pt_3 EN EL SISTEMA BINARIO Ti-Pt



(a)



(b)

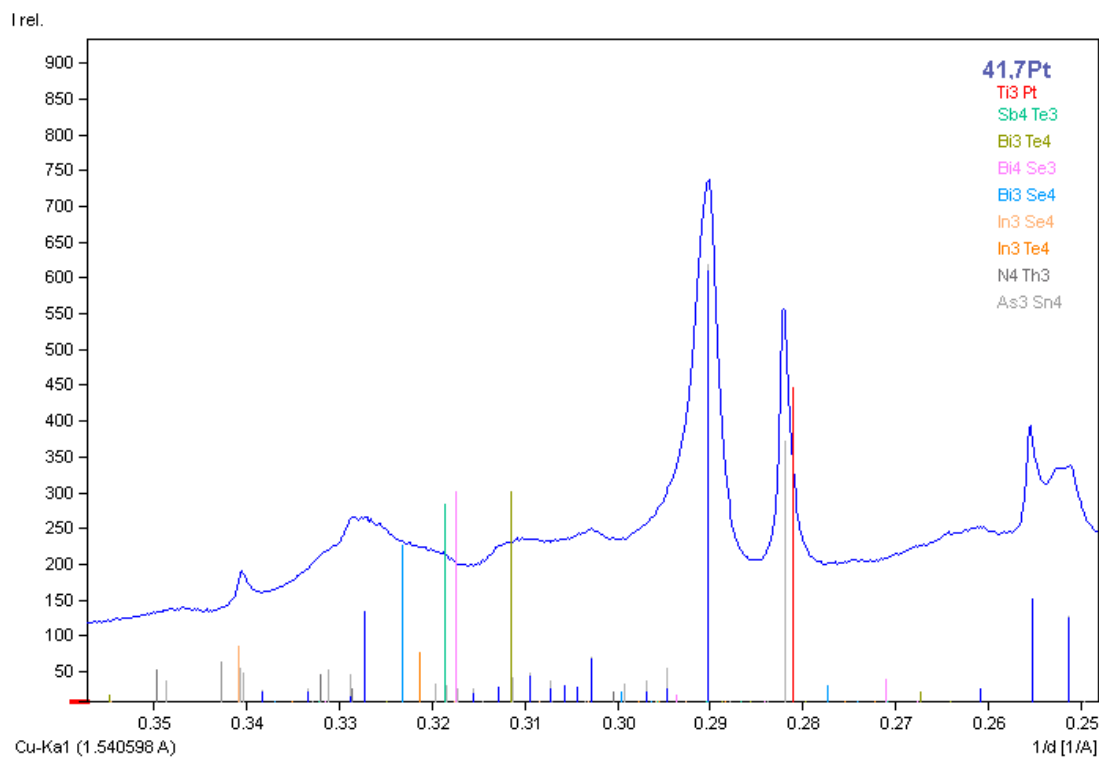
Figura 41: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) entre 0,24 a 0,36 $1/\text{\AA}$ y (b) 0,37 a 0,51 $1/\text{\AA}$: Superposición de compuestos que poseen estructura cristalina Tetragonal primitiva de grupo espacial $P4/mnc$.

Caso 2: Estructura cristalina Trigonal Centrada con grupo espacial $R-3m$.

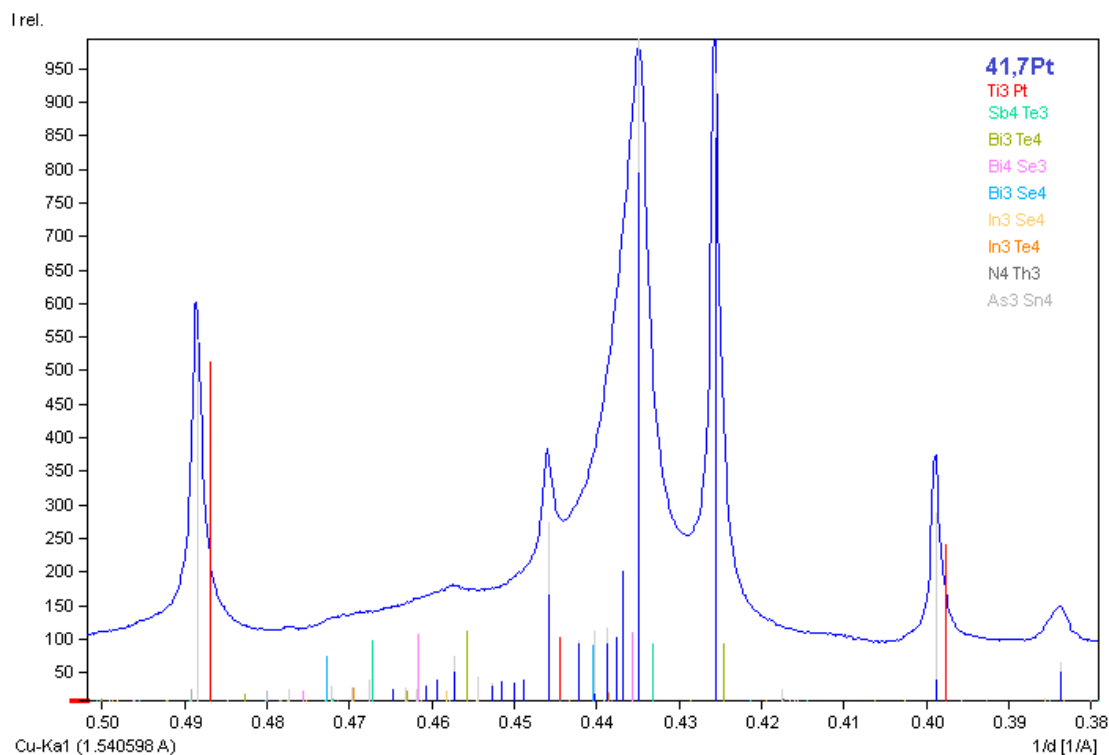
La Figura 42 presenta el difractograma experimental para los reflejos de mayor intensidad de la aleación 41,7Pt junto con los reflejos teóricos para las fases Sb_4Te_3 , In_3Te_4 , Bi_3Se_4 , N_4Th_3 , Bi_3Te_4 , Bi_4Se_3 , In_3Se_4 , As_3Sn_4 y la fase Ti_3Pt .

La Figura 42a presenta una imagen ampliada del difractograma experimental entre $0,25 [1/\text{Å}]$ a $0,35 [1/\text{Å}]$, donde se puede observar el primer reflejo de alta intensidad en $0,29 [1/\text{Å}]$ correspondiente a la fase Ti_4Pt_3 donde se logra coincidencia para este reflejo solo en posición con los reflejos calculados los que presentan intensidades mínimas. Por otra parte la Figura 42b presenta el difractograma experimental en el rango entre $0,38 [1/\text{Å}]$ a $0,50 [1/\text{Å}]$, se observa el segundo y tercer reflejo de alta intensidad para la fase Ti_4Pt_3 el reflejo experimental entre $0,42 [1/\text{Å}]$ y $0,43 [1/\text{Å}]$ logra coincidir con la posición del reflejo teórico del compuesto Bi_3Te_4 pero la intensidad relativa es considerablemente menor, naturalmente que las intensidades serán diferentes porque los elementos tienen diferentes números de electrones, a su vez el reflejo experimental entre $0,43 [1/\text{Å}]$ a $0,44 [1/\text{Å}]$ logra coincidir con reflejos teóricos de los compuestos Sb_4Te_3 , Bi_4Se_3 e In_3Te_4 en posición, sin embargo las intensidades relativas de estos reflejos son menores que la intensidad relativa para el reflejo de Ti_4Pt_3 , además las intensidades de los reflejos teóricos no muestran una tendencia que logre similitud con el patrón de reflejos para la fase Ti_4Pt_3 , a pesar de tener una alta coincidencia de reflejos experimentales con reflejos calculados. Por lo tanto, no logra calificar como candidato factible de ser la estructura tipo para la fase Ti_4Pt_3 .

IDENTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FASE Ti_4Pt_3 EN EL SISTEMA BINARIO Ti-Pt



(a)



(b)

Figura 42: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) entre 0,25 a 0,35 $1/\text{Å}$ y (b) entre 0,38 a 0,40 $1/\text{Å}$. En este caso se han superpuesto los difractogramas teóricos de algunos compuestos que poseen estructura cristalina Trigonal centrada con grupo espacial $R\bar{3}m$.

Caso 3: Estructuras cristalinas Monoclínicas Centradas de grupos espaciales $C1m1$ y $C12m1$.

La Figura 43 presenta el difractograma en el rango 0,26 a 0,52 [$1/\text{Å}$] para la aleación 41,7Pt en este caso se han superpuesto los difractogramas calculados de la fase As_3Cr_4 y la fase Ti_3Pt . Se observa para este rango que varios de los reflejos teóricos de la fase As_3Cr_4 coinciden con los reflejos experimentales, con respecto a los reflejos de alta intensidad para Ti_4Pt_3 se puede observar que los reflejos teóricos de As_3Cr_4 coinciden aproximadamente en posición, lo cual logra modelar y ajustar en posición, sin embargo, no logran coincidir estos reflejos teóricos con respecto a la intensidad relativa de los reflejos para la fase Ti_4Pt_3 debido a que los reflejos teóricos presentan una baja intensidad producto a que los elementos tienen diferentes números de electrones, además los reflejos teóricos no muestran una tendencia en la forma y distribución similar a los reflejos experimentales. Por lo tanto se descarta esta estructura cristalina y grupo espacial como posible candidato.

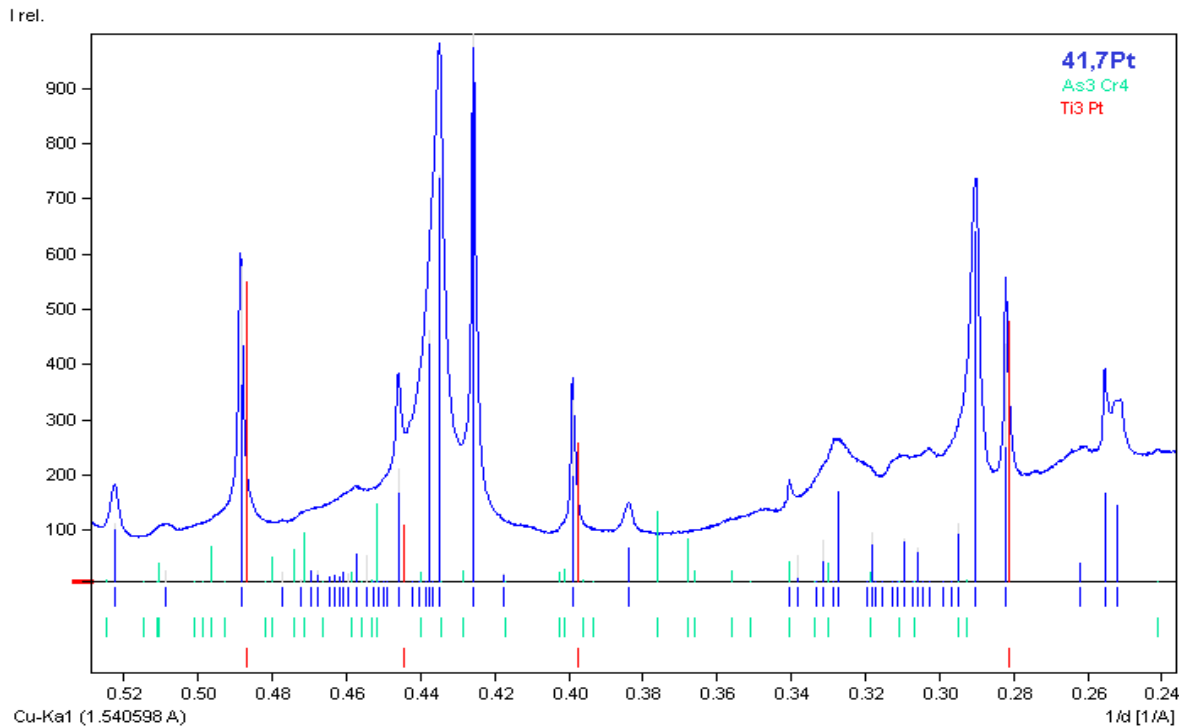
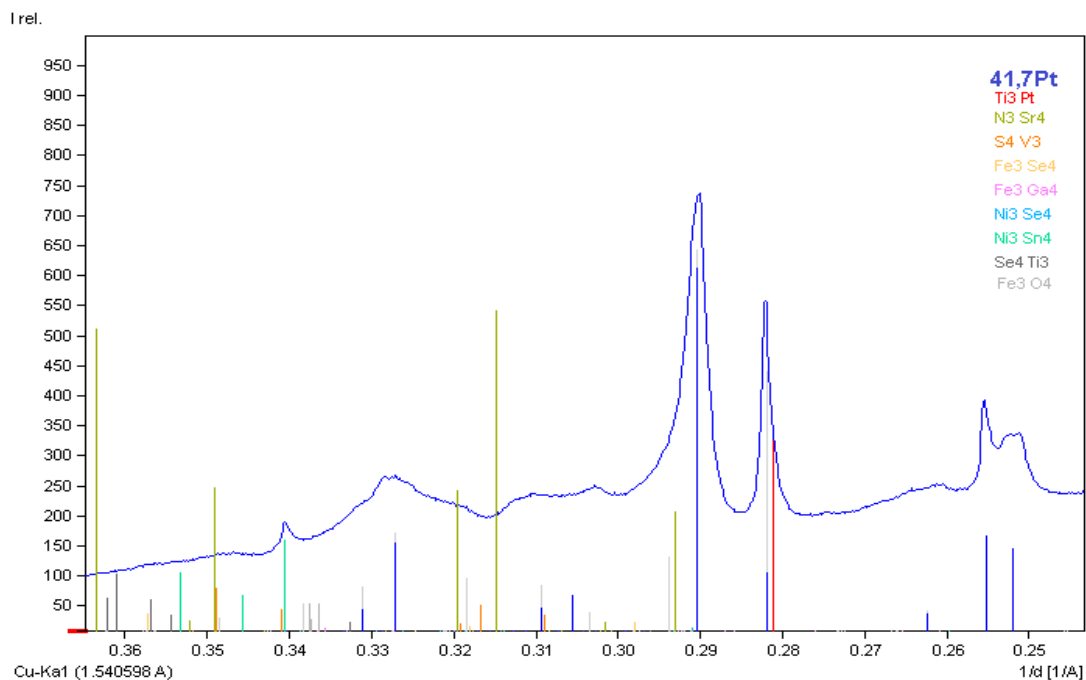


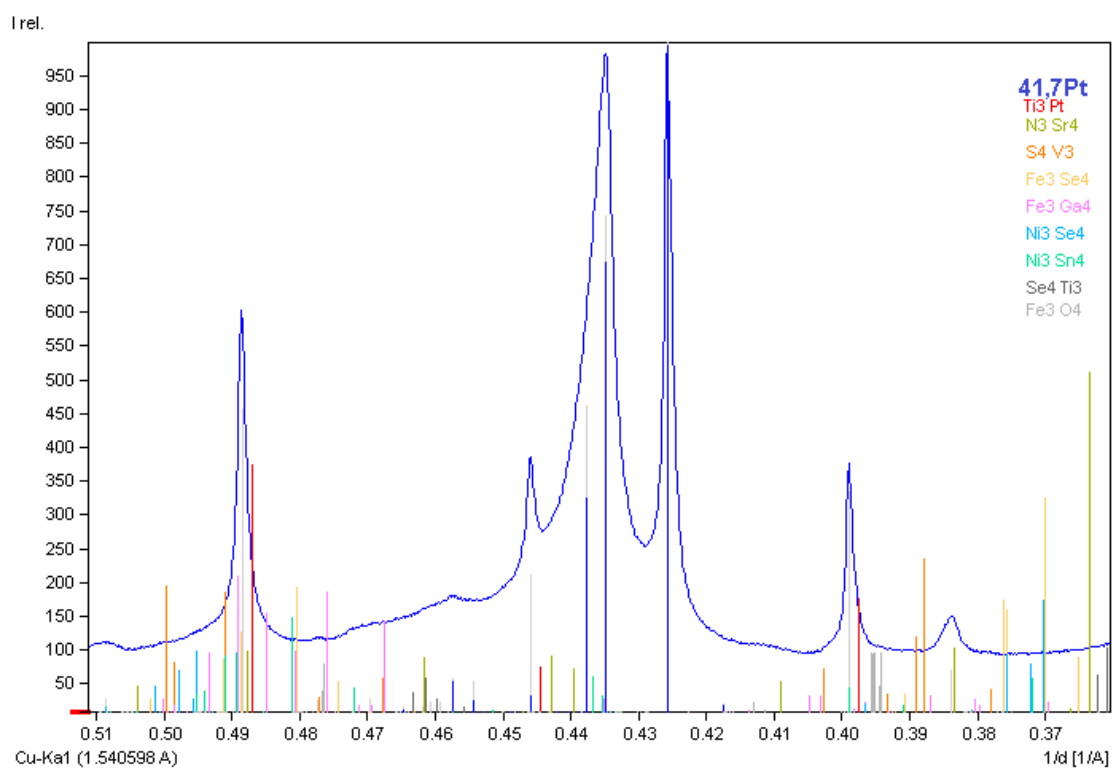
Figura 43: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7 Pt. En este caso se ha superpuesto el difractograma calculado de As_3Cr_4 que posee una estructura cristalina monoclínica centrada de grupo espacial $C1m1$

La Figura 44 muestra el difractograma experimental para la aleación 41,7 Pt se han superpuesto los reflejos de los difractogramas teóricos de los compuestos Ni_3Sn_4 , S_4V_3 , Ni_3Se_4 , Se_4Ti_3 , N_3Sr_4 , Fe_3Ga_4 , Fe_3Se_4 y Fe_3O_4 con grupos espacial $C12m1$ más la fase Ti_3Pt . La Figura 44a presenta el difractograma experimental en el rango entre $0,25 [1/\text{Å}]$ a $0,36 [1/\text{Å}]$ en el cual se encuentra el primer reflejo de alta intensidad para la fase Ti_4Pt_3 que logra coincidencia en posición para los reflejos teóricos de los compuestos Ni_3Se_4 , N_3Sr_4 y Fe_3O_4 , sin embargo, solo el reflejo teórico de N_3Sr_3 presenta una intensidad media para ajustar a este reflejo experimental. La Figura 44b presenta el difractograma experimental en el rango $0,37 [1/\text{Å}]$ a $0,51 [1/\text{Å}]$ en el cual se encuentran el segundo y tercer reflejo de alta intensidad para Ti_4Pt_3 , el segundo reflejo experimental no muestra coincidencia con los reflejos teóricos, mientras que el tercer reflejo de alta intensidad presenta coincidencia con los reflejos teóricos de los compuestos Ni_3Se_4 , Ni_3Sn_4 y N_3Sr_4 , sin embargo, estos reflejos presentan bajas intensidades lo cual no logra caracterizar estos reflejos experimentales, las intensidades serán diferentes porque tienen diferentes números de electrones. Por consiguiente la estructura cristalina monoclinica centrada con grupo espacial $C12m1$ no podría ser la estructura tipo para Ti_4Pt_3 .

IDENTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FASE Ti_4Pt_3 EN EL SISTEMA BINARIO Ti-Pt



(a)



(b)

Figura 44: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt, (a) en el rango de 0,25 a 0,36 $1/\text{\AA}$; (b) entre 0,37 a 0,51 $1/\text{\AA}$. Se superponen los difractogramas teóricos de varios compuestos que poseen estructura cristalina Monoclónica centrada con grupo espacial $C12m1$.

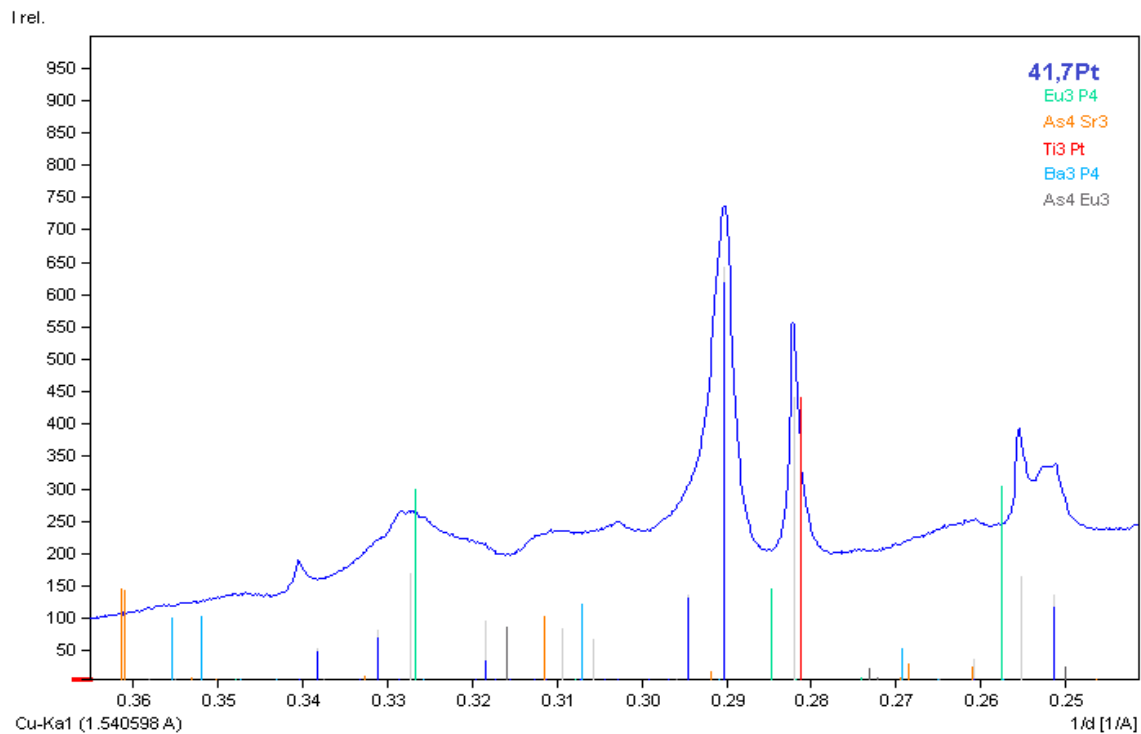
Por lo tanto, hasta aquí, se descartaron las estructuras cristalinas cúbicas, hexagonales, trigonales, tetragonales y monoclinicas. Finalmente, el último caso a analizar corresponde a las estructuras cristalinas ortorrómbicas.

Caso 4: Estructuras cristalinas Ortorrómbicas con grupo espacial *Cmcm*, *Fdd2*, *Immm*, *Pbam*, *Pnma* y *Pnnm*.

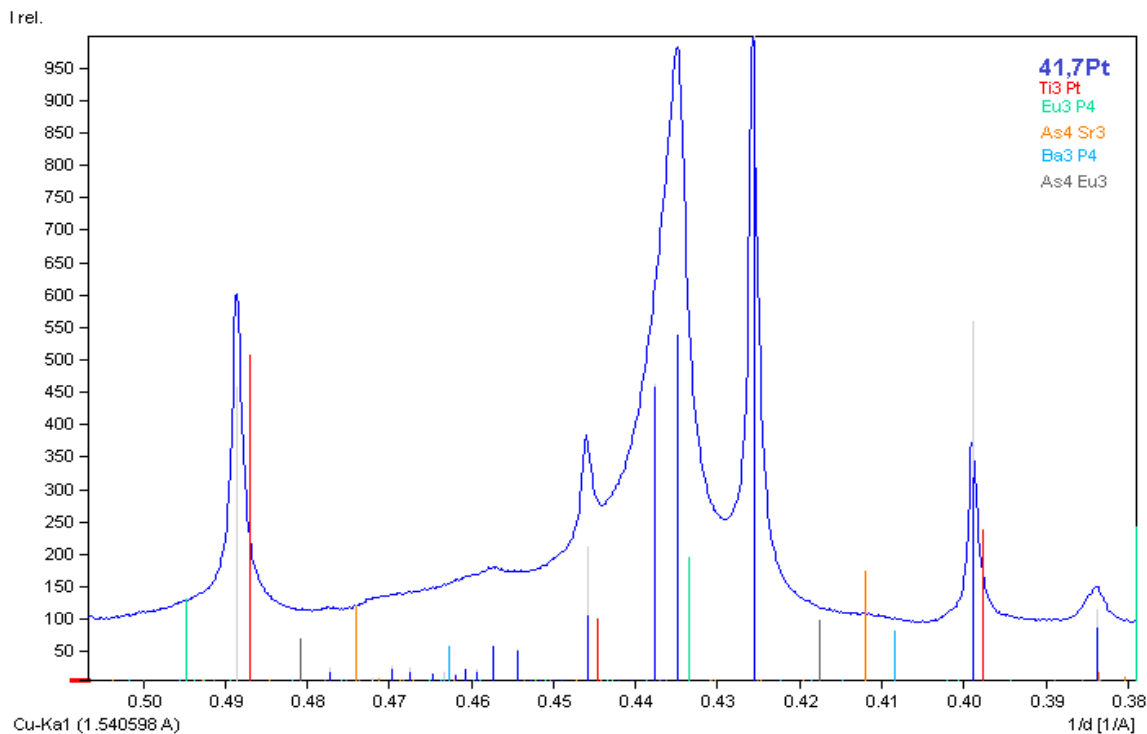
Para este caso, se hizo una revisión en primera instancia de la estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial *Fdd2*, ver Figura 45, muestra el difractograma experimental para la aleación 41,7 Pt además se han superpuesto los reflejos de los difractogramas teóricos de los compuestos Eu_3P_4 , As_4Sr_3 , Ba_3P_4 , As_4Eu_3 y la fase Ti_3Pt .

La Figura 45a presenta el difractograma experimental para la aleación 41,7 Pt en el rango $1/d$ entre 0,25 [$1/\text{\AA}$] a 0,36 [$1/\text{\AA}$] donde se puede ver el primer reflejo de alta intensidad para la fase Ti_4Pt_3 para este caso existen dos reflejos teóricos de los compuestos Eu_3P_4 y As_4Sr_3 que logran coincidencia en la posición del reflejo experimental, no obstante estos reflejos teóricos presentan intensidad mínima lo cual no permite caracterizar a este reflejo experimental de la fase Ti_4Pt_3 . Por otra parte, la Figura 45b presenta el difractograma experimental para la aleación 41,7 Pt en el rango entre 0,38 [$1/\text{\AA}$] a 0,50 [$1/\text{\AA}$] se puede ver que se presenta el segundo y tercer reflejo de alta intensidad para la fase Ti_4Pt_3 , el segundo reflejo muestra coincidencia solo en posición con los compuestos As_4Sr_3 y As_4Eu_3 debido a que estos reflejos teóricos no presentan intensidad estos no logran identificar este reflejo experimental para Ti_4Pt_3 , por otra parte, al considerar el tercer reflejo de alta intensidad este logra coincidencia con la posición para los reflejos teóricos para los compuestos Eu_3P_4 , As_4Eu_3 y Ba_3P_4 , siendo el reflejo de Ba_3P_4 que entrega una intensidad relativa alrededor de 200. Debido a que solo se presenta un buen ajuste a uno de los tres reflejos experimentales de alta intensidad este candidato se rechaza. Cabe destacar que al comparar los patrones de difracción calculados (teóricos) de una fase con elementos diferentes a los de las muestras analizadas, naturalmente las intensidades relativas serán diferentes.

IDENTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FASE Ti_4Pt_3 EN EL SISTEMA BINARIO Ti-Pt



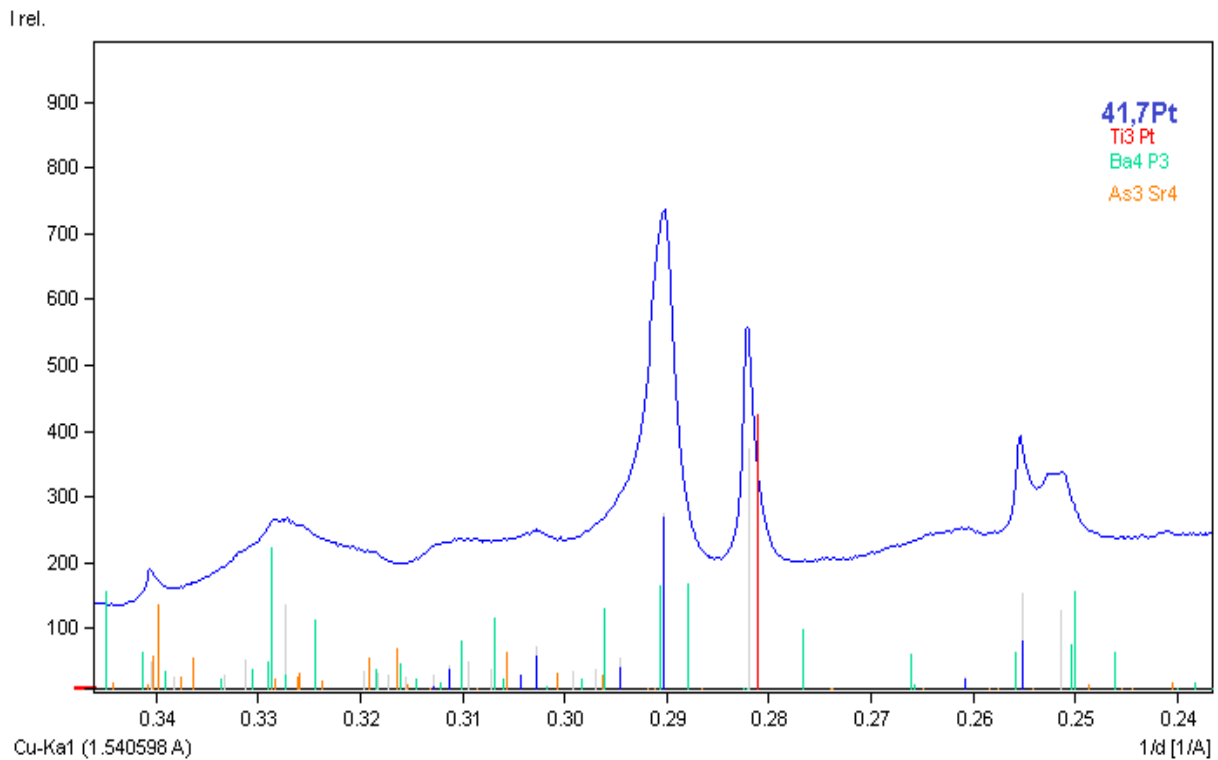
(a)



(b)

Figura 45: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) en el rango 0,25 a 0,36 $[1/\text{Å}]$ y (b) entre 0,38 a 0,50 $[1/\text{Å}]$. En este caso se han superpuesto los difractogramas calculados de varios compuestos que poseen estructura cristalina Ortorrónica con grupo espacial $Fdd2$.

El siguiente caso analizado fue la estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial $Pbam$, la Figura 46 muestra el difractograma experimental de la aleación 41,7 Pt en conjunto con los reflejos teóricos para los compuestos Ba_4P_3 , As_3Sr_4 y la fase Ti_3Pt . La intensidad relativa para los reflejos teóricos de estos compuestos es mínima en comparación con la intensidad relativa para los reflejos de la fase Ti_4Pt_3 , lo cual manifiesta que este candidato a estructura tipo no corresponde. La Figura 46a presenta el difractograma experimental en el rango $1/d$ entre 0,24 [$1/\text{\AA}$] a 0,34 [$1/\text{\AA}$] presentando el primer reflejo de alta intensidad para la fase Ti_4Pt_3 se puede ver que un reflejo teórico del compuesto Ba_4P_3 ajusta en posición el cual presenta una intensidad de 150. La Figura 46b presenta el difractograma experimental en el rango 0,38 [$1/\text{\AA}$] a 0,50 [$1/\text{\AA}$], se puede ver el segundo y tercer reflejo de alta intensidad para la fase Ti_4Pt_3 , para estos dos reflejos experimentales los reflejos teóricos solo coinciden en posición y no ajustan en intensidad, por lo tanto, no representa la forma para los reflejos experimentales y se descarta como posible candidato.



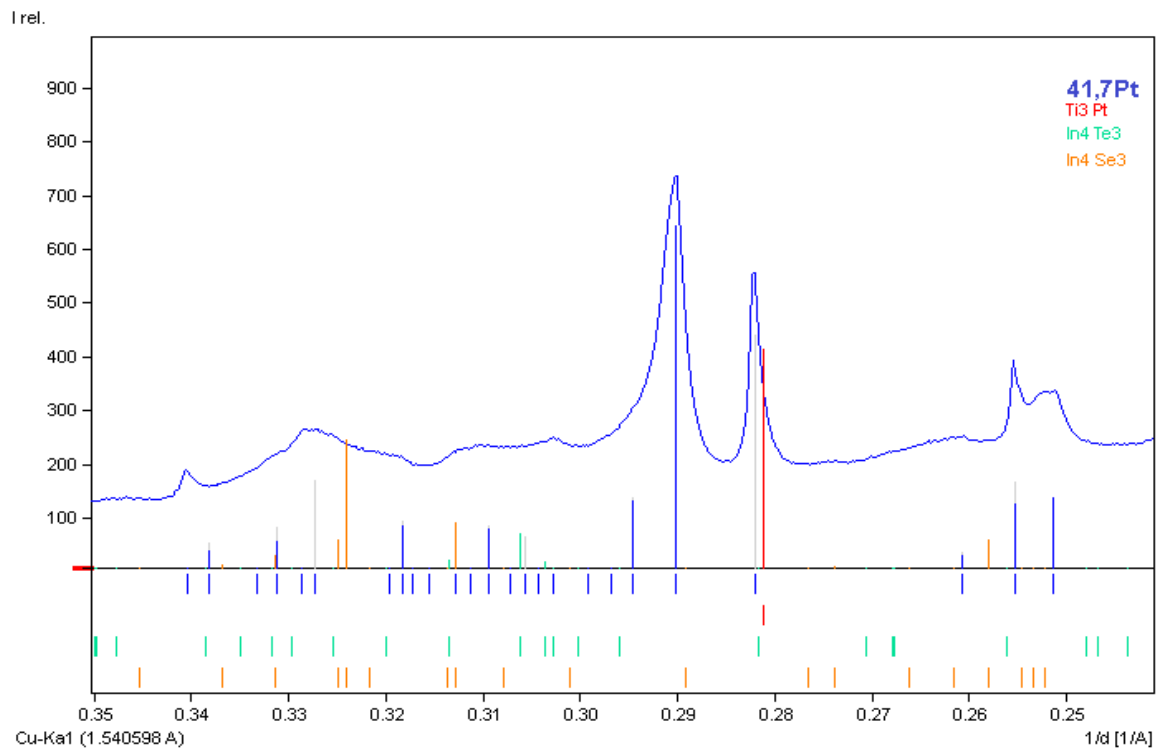
(a)



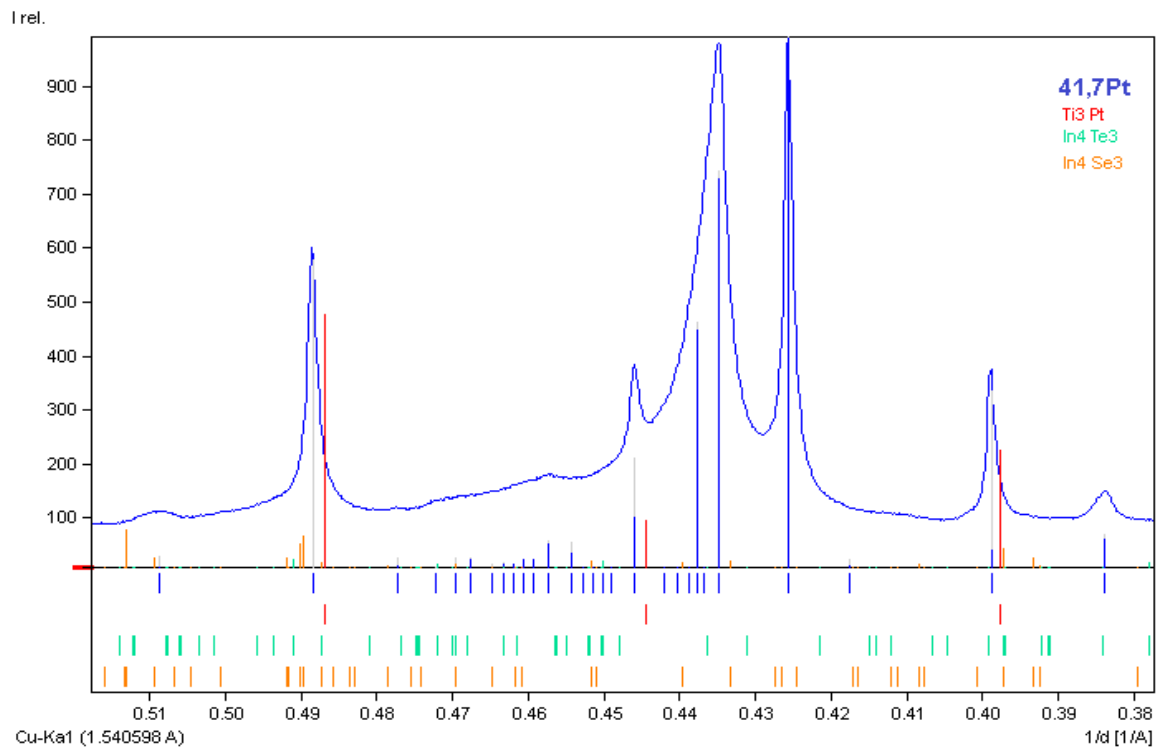
(b)

Figura 46: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7 Pt (a) en el rango 0,24 a 0,34 $[1/\text{Å}]$ y (b) entre 0,38 a 0,50 $[1/\text{Å}]$. En este caso se han superpuesto los difractogramas calculados de varios compuestos que poseen estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial $Pbam$.

Para el caso de la estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial $Pnmm$, la Figura 47 muestra el difractograma experimental de la aleación 41,7Pt y se han superpuesto los reflejos de los difractogramas teóricos de los compuestos In_4Te_3 , In_4Se_3 y Ti_3Pt . La Figura 47a presenta el rango $1/d$ entre 0,25 $[1/\text{Å}]$ a 0,34 $[1/\text{Å}]$, mientras que la Figura 47b indica el rango 0,38 $[1/\text{Å}]$ a 0,51 $[1/\text{Å}]$, se puede ver que para los tres reflejos de alta intensidad de la fase Ti_4Pt_3 los reflejos teóricos solo coinciden en posición y no ajustan en intensidad, por lo tanto, la intensidad relativa para estos reflejos teóricos no se condice con la intensidad necesaria para caracterizar los reflejos de la fase Ti_4Pt_3 . Por lo cual se descarta como posible candidato para ser la estructura tipo de la fase Ti_4Pt_3 .



(a)



(b)

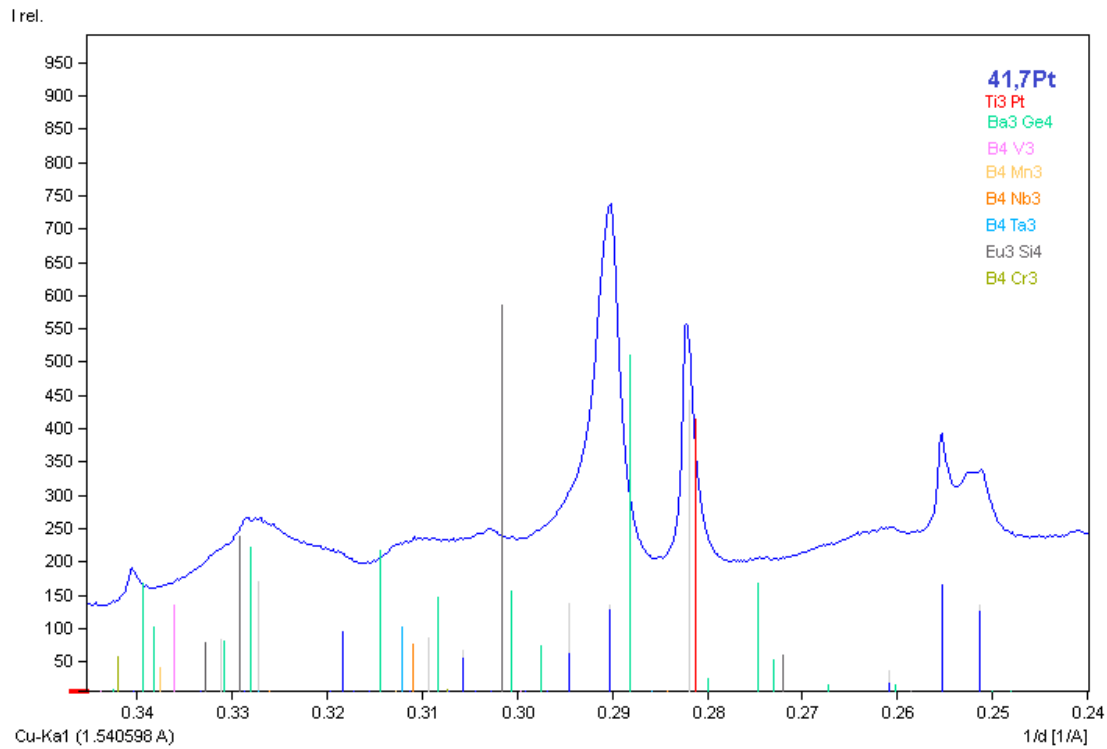
Figura 47: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) en el rango 0,25 a 0,35 $[1/\text{\AA}]$ y (b) entre 0,38 a 0,51 $[1/\text{\AA}]$. En este caso se han superpuesto los difractogramas calculados de compuestos que poseen estructura cristalina Ortorr\u00f3mbica con grupo espacial $Pnmm$.

Para el caso de la estructura cristalina ortorrómbica de grupo espacial *Immm*, la Figura 48 muestra el difractograma experimental para la aleación 41,7Pt y se superponen los reflejos de los difractogramas teóricos para los compuestos Ba_3Ge_4 , B_4Nb_3 , B_4Ta_3 , Eu_3Si_4 , B_4Cr_3 , B_4V_3 , B_4Mn_3 y la fase Ti_3Pt .

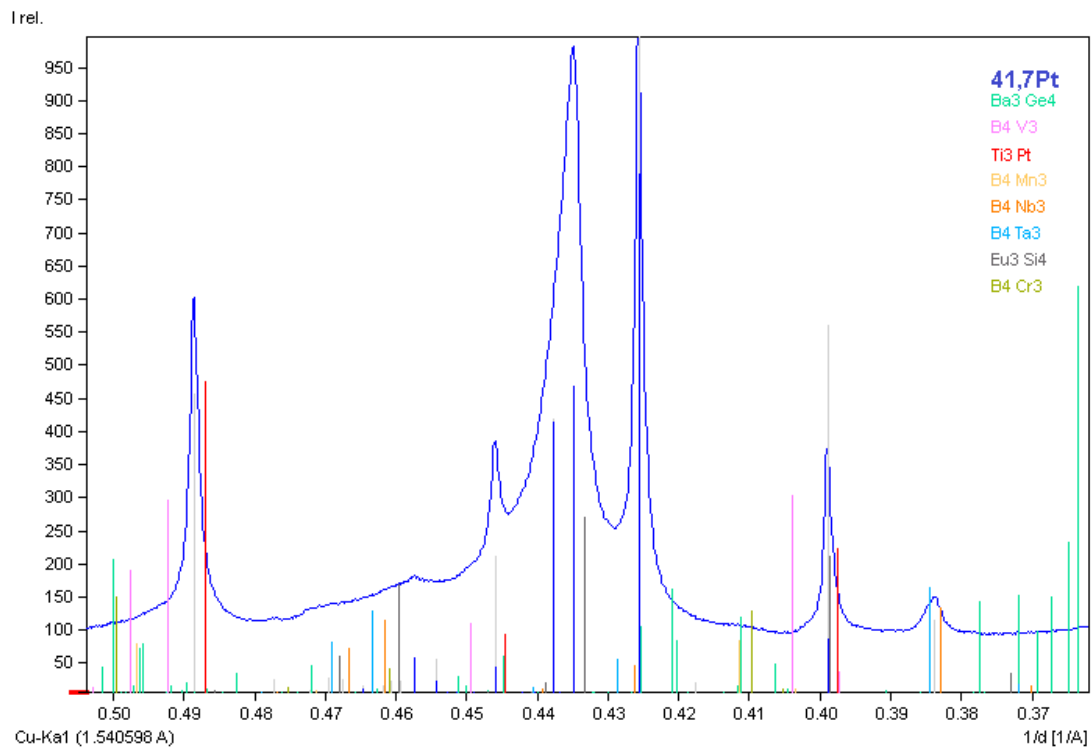
La Figura 48a muestra el difractograma experimental en el rango $1/d$ entre 0,24 [$1/\text{Å}$] a 0,34 [$1/\text{Å}$], se puede ver el primer reflejo de alta intensidad para la fase Ti_4Pt_3 , para este reflejo existe un reflejo teórico del compuesto Ba_3Ge_4 que logra ajustar para la posición y la intensidad relativa del reflejo experimental. La Figura 48b presenta el difractograma experimental en el rango 0,38 [$1/\text{Å}$] a 0,50 [$1/\text{Å}$], se puede ver el segundo y tercer reflejo de alta intensidad para la fase Ti_4Pt_3 , en el caso del segundo reflejo experimental los reflejos teóricos que coinciden en posición corresponden a los compuestos B_4Ta_3 y B_4Nb_3 aunque sus intensidades son mínimas comparadas a la intensidad relativa del reflejo experimental, por otra parte, para el caso del tercer reflejo de alta intensidad, éste logra coincidencia en posición con los reflejos teóricos de los compuestos Eu_3Si_4 y B_4Nb_3 , sin embargo, solo el reflejo del compuesto Eu_3Si_4 presenta una intensidad alrededor de los 250 mientras que la intensidad es mínima para B_4Nb_3 al ser comparadas con la intensidad relativa para los reflejos experimentales de la fase Ti_4Pt_3 .

Por lo tanto, para este caso se logra un buen ajuste en el primer reflejo de alta intensidad pero no se logra en el segundo ni tercer reflejo por ese motivo este candidato se descarta como estructura tipo para la fase Ti_4Pt_3 .

IDENTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FASE Ti_4Pt_3 EN EL SISTEMA BINARIO Ti-Pt



(a)



(b)

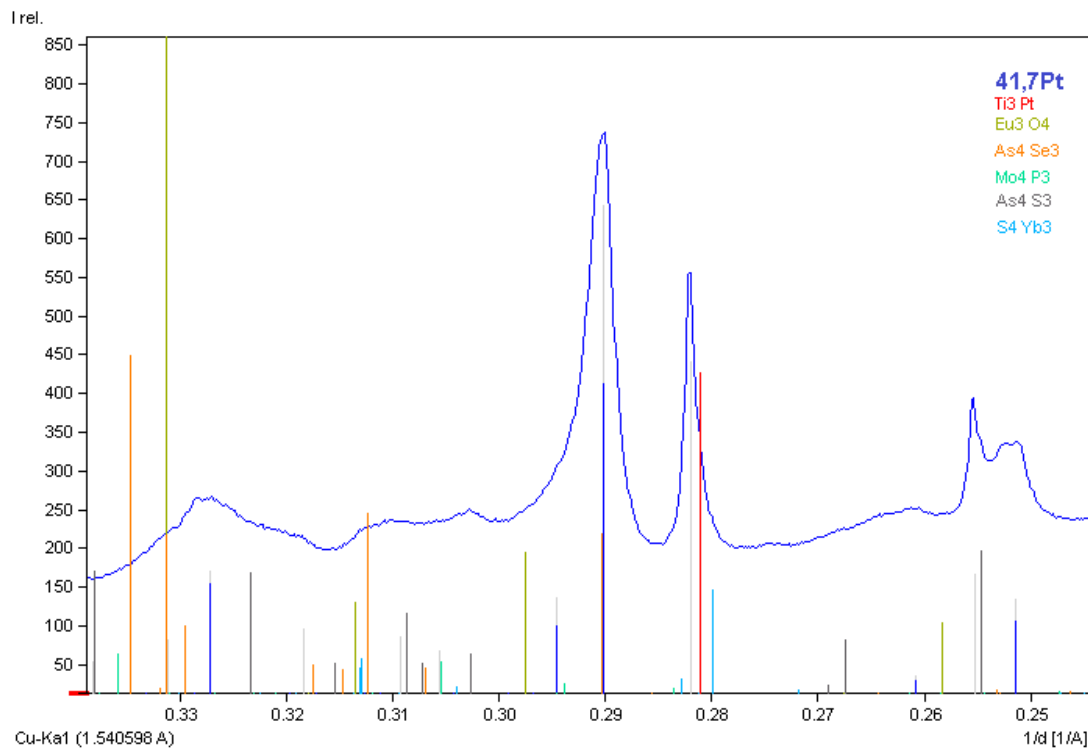
Figura 48: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) en el rango 0,24 a 0,34 $[1/\text{\AA}]$ y (b) entre 0,37 a 0,50 $[1/\text{\AA}]$. En este caso se han superpuesto los difractogramas calculados de compuestos que poseen estructura cristalina Ortorrómbica con grupo espacial $Immm$.

A continuación se presenta el caso de la estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial $Pnma$, la Figura 49 muestra el difractograma experimental para la aleación 41,7 Pt y se superponen los reflejos de los difractogramas teóricos para los compuestos Mo_4P_3 , As_4Se_3 , S_4Yb_3 , As_4S_3 y Eu_3O_4 y la fase Ti_3Pt .

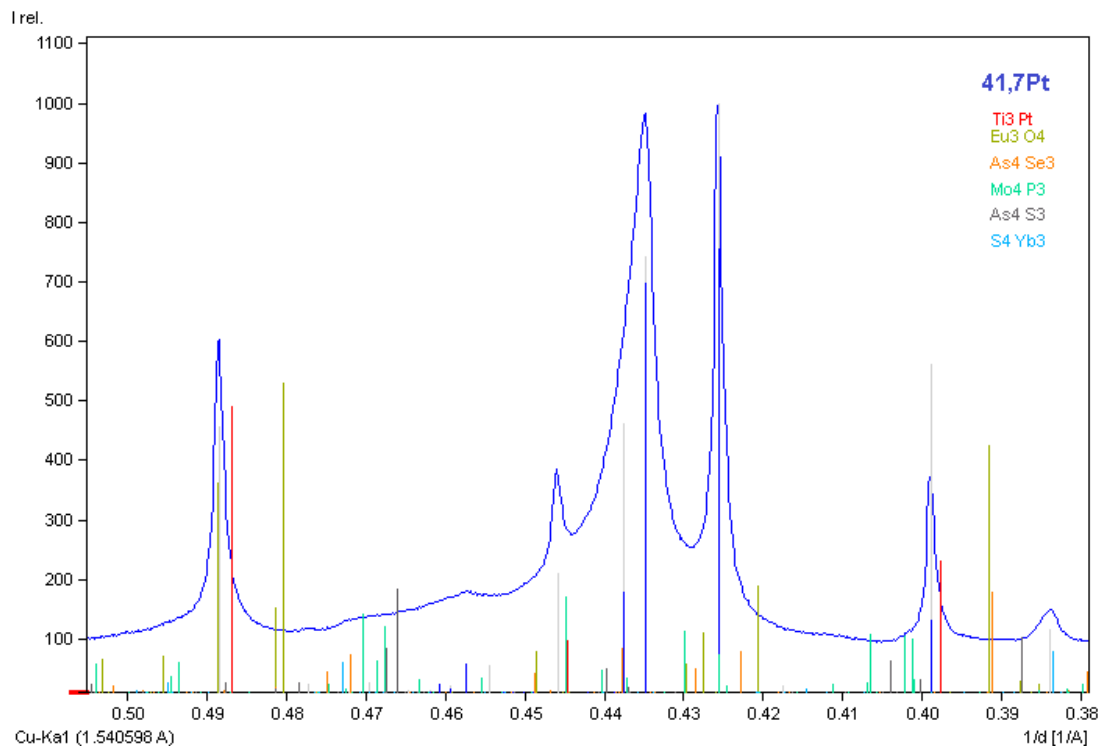
La Figura 49a muestra el difractograma experimental en el rango $1/d$ entre 0,25 [$1/\text{\AA}$] a 0,33 [$1/\text{\AA}$], se puede ver el primer reflejo de alta intensidad para la fase Ti_4Pt_3 , para este reflejo existe un reflejo teórico del compuesto As_4Se_3 que logra ajustar para la posición y la intensidad relativa del reflejo experimental, debido a que la intensidad que presenta el reflejo teórico esta entorno de los 200. La Figura 49b presenta el difractograma experimental en el rango 0,38 [$1/\text{\AA}$] a 0,50 [$1/\text{\AA}$], se puede ver el segundo y tercer reflejo de alta intensidad para la fase Ti_4Pt_3 , en el caso del segundo reflejo experimental existe un reflejo teórico que coincide en posición que corresponde al compuesto Mo_4P_3 aunque su intensidad es mínima comparada a la intensidad relativa del reflejo experimental debido a que los elementos de los difractogramas calculados son diferentes a los de la muestra analizada, por otra parte, para el caso del tercer reflejo de alta intensidad, éste logra coincidencia en posición con los reflejos teóricos de los compuestos As_4Se_3 , Mo_4P_3 y As_4S_3 , sin embargo, las intensidades de estos reflejos son mínimas al ser comparadas con la intensidad relativa para los reflejos experimentales de la fase Ti_4Pt_3 , naturalmente las intensidades relativas serán diferentes ya que son elementos diferentes a la muestra analizada.

Por lo tanto, para este caso se logra un posible ajuste en el primer reflejo de alta intensidad pero no se logra en el segundo ni tercer reflejo por ese motivo este candidato se descarta como estructura tipo para la fase Ti_4Pt_3 .

IDENTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FASE Ti_4Pt_3 EN EL SISTEMA BINARIO Ti-Pt



(a)



(b)

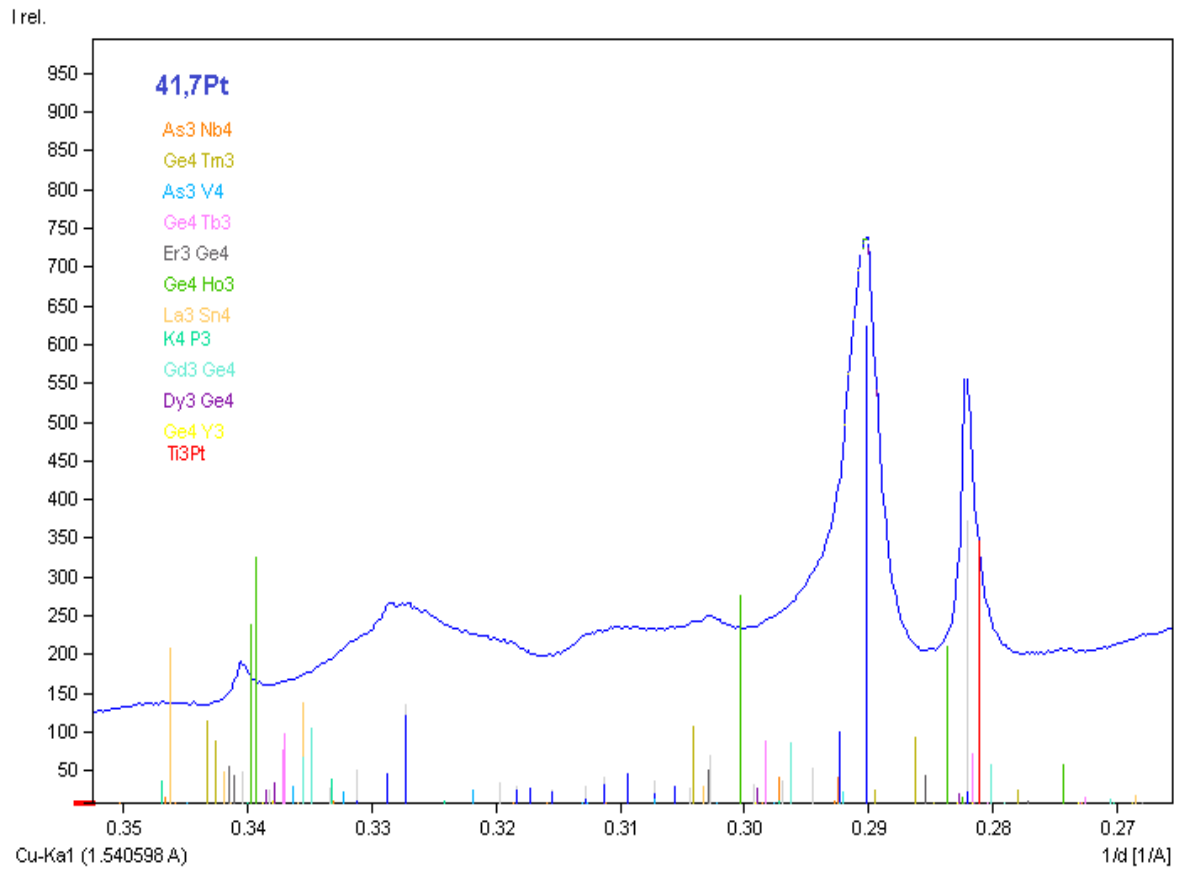
Figura 49: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) en el rango 0,25 a 0,33 $[1/\text{\AA}]$ y (b) entre 0,38 a 0,50 $[1/\text{\AA}]$. Se han superpuesto los difractogramas calculados de compuestos que poseen estructura cristalina Ortorr\u00f3mbica con grupo espacial $Pnma$.

Por último se revisó el caso de la estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial $Cmcm$. La Figura 50 muestra el difractograma experimental para la aleación 41,7 Pt y se superponen los reflejos de los difractogramas teóricos para los compuestos As_3Nb_4 , Ge_4Tm_3 , As_3V_4 , Er_3Ge_4 , Ge_4Ho_3 , Ge_4Tb_3 , La_3Sn_4 , K_4P_3 , Ge_4Y_3 , Gd_3Ge_4 , Dy_3Ge_4 y la fase Ti_3Pt donde se logró determinar que existen reflejos experimentales para la fase Ti_4Pt_3 que coinciden con la posición de los reflejos teóricos de las fases mencionadas anteriormente, adicionalmente existen reflejos teóricos que presentan la tendencia en forma y distribución de los reflejos experimentales, siendo estos reflejos candidatos posibles a ser la estructura isotipo ya que al modificar los parámetros de red para estos compuestos es posible encontrar coincidencias con los reflejos experimentales.

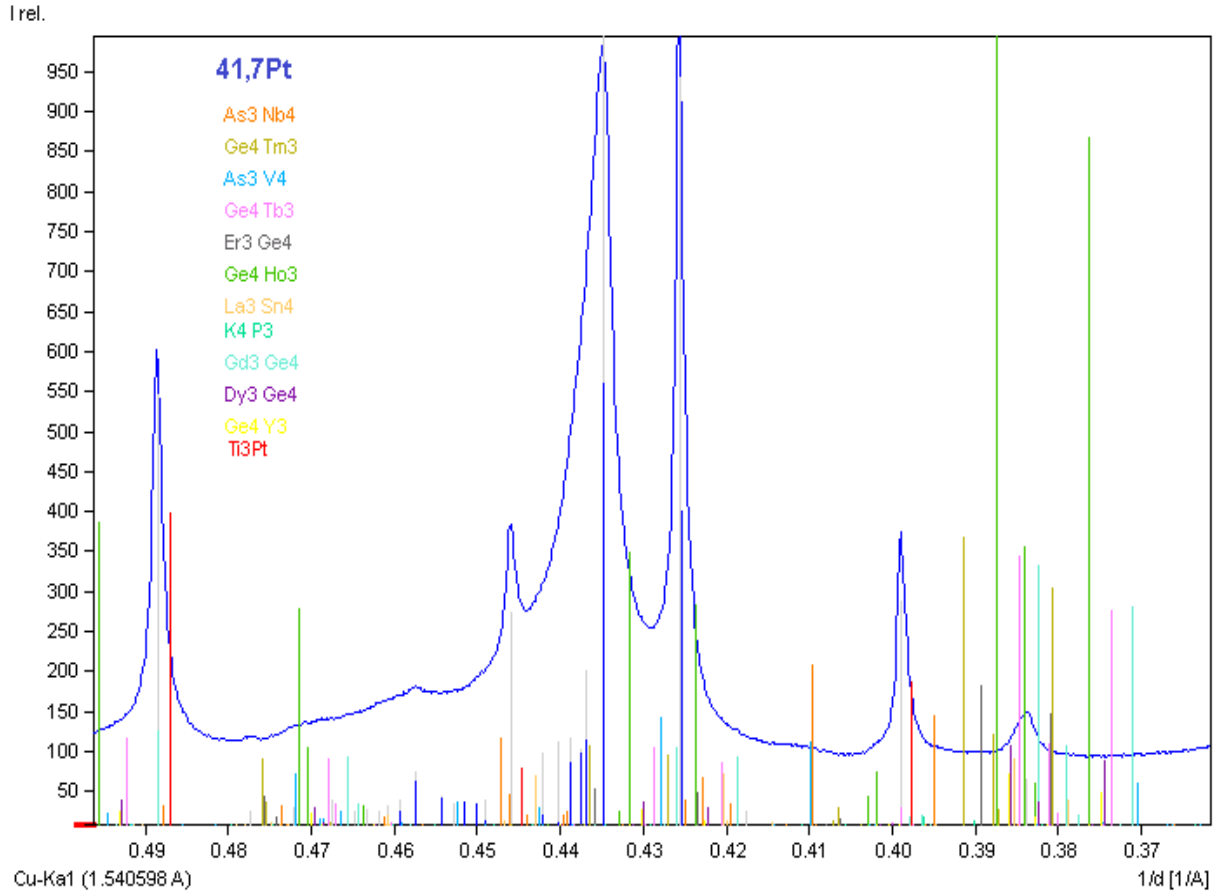
La Figura 50a muestra el difractograma experimental en el rango $1/d$ entre 0,27 [$1/\text{Å}$] a 0,35 [$1/\text{Å}$], se puede ver el primer reflejo de alta intensidad con una intensidad relativa de 750, para este reflejo experimental existen reflejos teóricos de los compuestos Gd_3Ge_4 y As_3Nb_4 que coinciden en posición pero no logran ajustar para la intensidad del reflejo de la fase Ti_4Pt_3 , ya que los difractogramas calculados poseen distintos elementos que la muestra analizada. La Figura 50b presenta el difractograma experimental en el rango 0,37 [$1/\text{Å}$], a 0,40 [$1/\text{Å}$] se puede ver el segundo y tercer reflejo de alta intensidad para la fase Ti_4Pt_3 que presentan una intensidad relativa alrededor de los 1000, en el caso del segundo reflejo experimental existen reflejos teóricos que coinciden en posición que corresponde a los compuestos Ge_4Ho_3 , Gd_3Ge_4 , As_3Nb_4 y Ge_4Tm_3 , siendo el compuesto Ge_4Ho_3 el que presenta las intensidades más altas, por otra parte, para el caso del tercer reflejo de alta intensidad este logra coincidencia en posición con los reflejos teóricos de los compuestos Ge_4Ho_3 , Ge_4Tm_3 , Er_3Ge_4 y As_3Nb_4 , donde nuevamente el compuesto Ge_4Ho_3 presenta la intensidad más alta de los reflejos teóricos.

Un factor importante de considerar es lo que sucede con los reflejos calculados del compuesto Ge_4Ho_3 (líneas verticales verdes) , como se aprecia en la Figura 50, claramente estos reflejos teóricos presentan la misma tendencia en forma y distribución que los reflejos experimentales de alta intensidad para la fase Ti_4Pt_3

siendo estos reflejos teóricos de alta intensidad muy similar a los reflejos de la fase Ti_4Pt_3 , la diferencia en la posición se puede deber a los parámetros de red para el compuesto de Ti-Pt. Por lo tanto, al presentar este comportamiento lo convierte en el candidato apropiado para ser la estructura tipo de la fase Ti_4Pt_3 que no logró ser caracterizada por Biggs [1].



(a)



(b)

Figura 50: Difractograma experimental obtenido para la aleación 41,7Pt (a) en el rango 0,27 a 0,35 $[1/\text{\AA}]$ y (b) entre 0,37 a 0,49 $[1/\text{\AA}]$. Con superposición de los difractogramas calculados de compuestos que poseen estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial $Cmcm$.

Finalmente la estructura propuesta para la fase Ti_4Pt_3 es la estructura cristalina ortorrómbica centrada con grupo espacial $Cmcm$. Para verificar y comprobar esta hipótesis se utilizó el software de análisis de datos MAUD [14] con el propósito de obtener los parámetros de red para la fase Ti_4Pt_3 . Se realizó una revisión de las fases A_4B_3 con estructura cristalina ortorrómbica centrada con grupo espacial $Cmcm$ y se determinó que los compuestos que logran mejor representación con el difractograma experimental para la aleación 41,7Pt son As_3Nb_4 , Er_3Ge_4 , Gd_3Ge_4 , Ge_4Ho_3 , Ge_4Tm_3 . Por lo tanto estos compuestos son los analizados en MAUD [14] con el objetivo de determinar los parámetros de red para la fase Ti_4Pt_3 , centrandose la atención en los tres reflejos de mayor intensidad.

La Figura 51 presenta el primer ajuste realizado en el programa MAUD, se consideran los difractogramas teóricos de los compuestos As_3Nb_4 (difractograma azul), Er_3Ge_4 (difractograma morado), Gd_3Ge_4 (difractograma celeste), Ge_4Ho_3 (difractograma verde), Ge_4Tm_3 (difractograma amarillo).

La Figura 51a muestra el primer reflejo experimental, se observa para éste reflejo que los reflejos teóricos de las fases Ge_4Tm_3 , Er_3Ge_4 , As_3Nb_4 y Gd_3Ge_4 ajustan en posición siendo los dos primeros que pueden llegar a ajustar en intensidad, el reflejo teórico de la fase Ge_4Ho_3 se encuentra desplazado con respecto al reflejo experimental y el reflejo teórico de la fase Gd_3Ge_4 presenta intensidad mínima, ya que al comparar los difractogramas calculados de una fase con elementos diferentes a los de la muestra analizada es natural que las intensidades relativa sean diferentes. La Figura 51b muestra el segundo y tercer reflejo experimental de alta intensidad, el segundo reflejo podría ajustar a los reflejos teóricos de las fases Ge_4Tm_3 y Er_3Ge_4 y para el tercer reflejo experimental los reflejos teóricos que lo pueden modelar corresponde a las fases Ge_4Tm_3 , Er_3Ge_4 , As_3Nb_4 , el reflejo teórico de la fase Gd_3Ge_4 se encuentra desplazado con respecto al reflejo experimental además de presentar una intensidad baja al comparar con los otros reflejos teóricos. Por lo tanto, los reflejos teóricos del compuesto Ge_4Ho_3 (difractograma teórico verde) se encuentran en posiciones desplazadas para los tres reflejos experimentales de la fase Ti_4Pt_3 y los reflejos de la fase Gd_3Ge_4 (difractograma celeste) ajusta en posición para el primer y tercer reflejo experimental pero con intensidades muy bajas, es por ellos que estas fases se eliminan del análisis ya que no lograron indexar los reflejos de alta intensidad correspondientes para la fase Ti_4Pt_3 y se continua revisando las fases As_3Nb_4 , Er_3Ge_4 y Ge_4Tm_3 para encontrar los parámetros de red de la fase Ti_4Pt_3 .

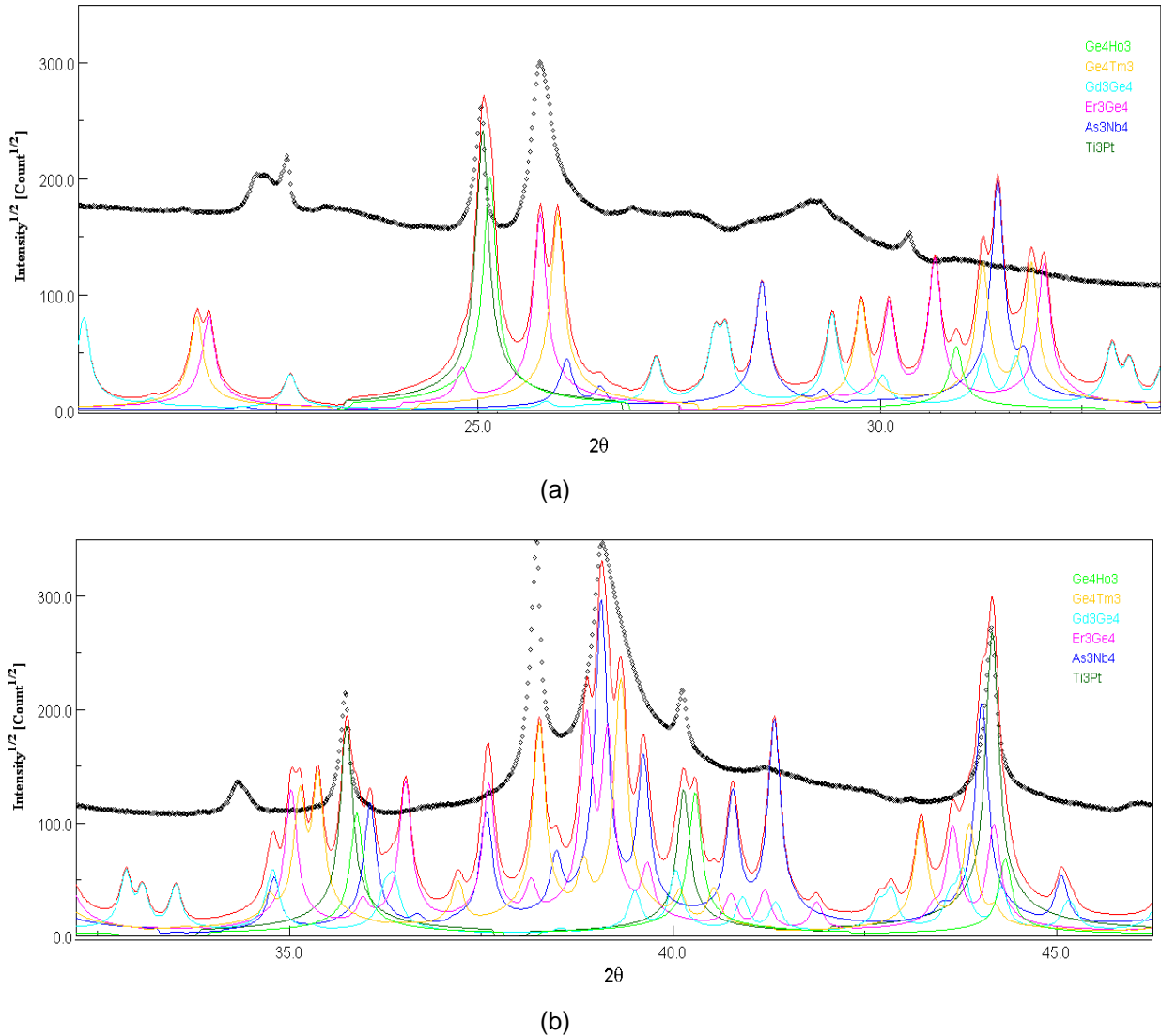


Figura 51: Difractograma experimental de la aleación 41,7Pt analizado en MAUD (a) para la posición 2θ entre 20° a 34° , (b) para la posición 2θ entre 35° a 45° para las fases As_3Nb_4 (azul), Er_3Ge_4 (morado), Gd_3Ge_4 (celeste), Ge_4Ho_3 (verde), Ge_4Tm_3 (amarillo).

La Figura 52 presenta el ajuste realizado en el programa MAUD para el difractograma experimental de la aleación 41,7Pt y se consideran los difractogramas teóricos de los compuestos As_3Nb_4 (difractograma azul), Er_3Ge_4 (difractograma morado) y Ge_4Tm_3 (difractograma celeste).

La Figura 52a muestra el primer reflejo experimental de alta intensidad los reflejos teóricos de los compuestos As_3Nb_4 , Er_3Ge_4 y Ge_4Tm_3 coinciden con la posición 2θ sin embargo la fase As_3Nb_4 falla en el ajuste de la intensidad. La Figura 52b muestra

el segundo y tercer reflejo experimental de alta intensidad, el segundo reflejo ajustar a al reflejo teórico de Ge_4Tm_3 , mientras que para las fases As_3Nb_4 y Er_3Ge_4 las intensidades de estos reflejos teóricos son mínimas y para el tercer reflejo experimental logró coincidir con el reflejo teórico de As_3Nb_4 , Er_3Ge_4 y Ge_4Tm_3 . Por lo tanto, como la fase As_3Nb_4 no logra ajustar el primer y segundo reflejo para la fase Ti_4Pt_3 se descarta el compuesto As_3Nb_4 para continuar y obtener un mejor ajuste y se continúan revisando las fases Er_3Ge_4 y Tm_3Ge_4 para encontrar el tipo de estructura cristalina de la fase Ti_4Pt_3 .

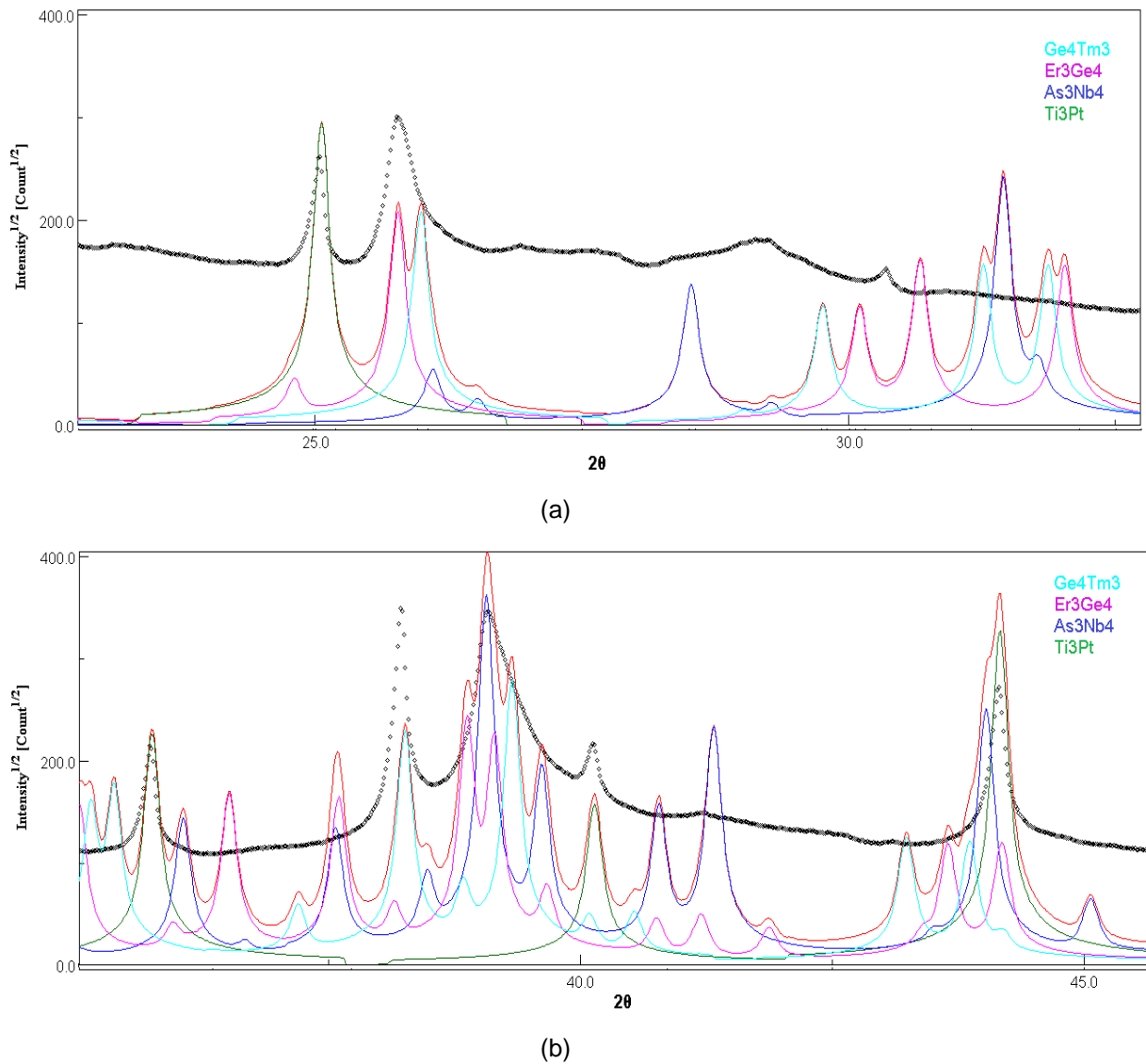
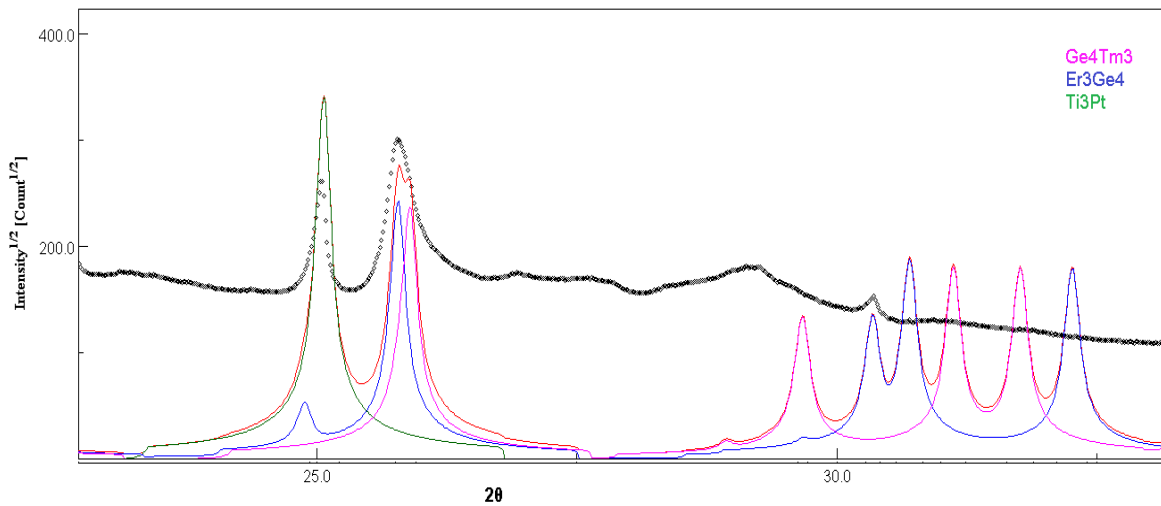


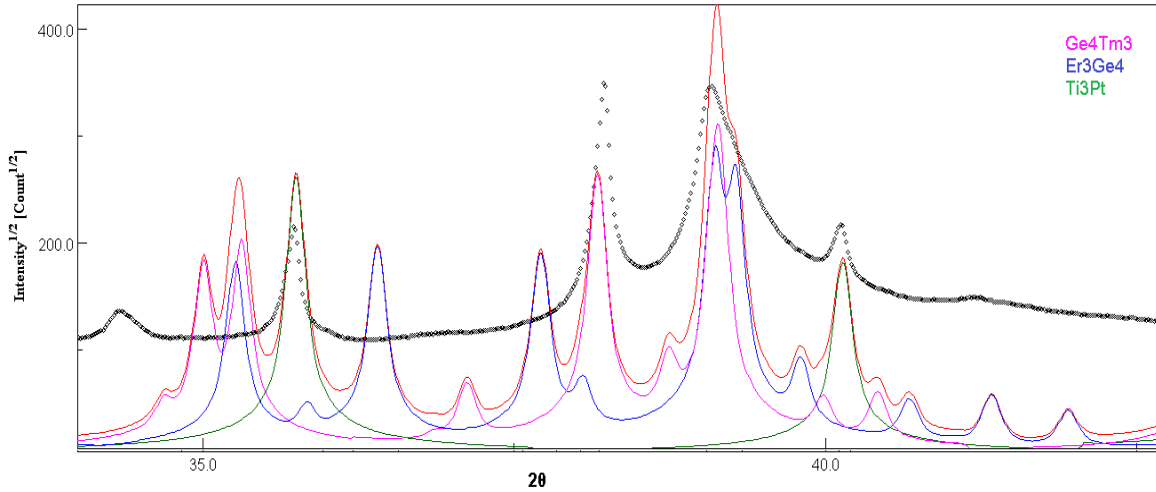
Figura 52: Difractograma experimental de la aleación 41,7Pt analizado en MAUD (a) para la posición 2θ entre 20° a 34° , (b) para la posición 2θ entre 35° a 45° para las fases As_3Nb_4 (azul), Er_3Ge_4 (morado), Gd_3Ge_4 (celeste).

Por otra parte, la Figura 53 muestra el ajuste realizado en el programa MAUD para el difractograma experimental de la aleación 41,7Pt y se superponen los difractogramas teóricos de los compuestos Er_3Ge_4 (difractograma azul) y Tm_3Ge_4 (difractograma morado).

La Figura 53a muestra el primer reflejo experimental de alta intensidad donde se logra coincidencia tanto en posición 2θ como la intensidad para los compuestos teóricos de Er_3Ge_4 y Tm_3Ge_4 de esta manera se obtiene una buena indexación para este reflejo experimental. La Figura 53b muestra el segundo y tercer reflejo experimental de alta intensidad, el segundo reflejo ajusta al reflejo teórico de Tm_3Ge_4 mientras que para la fase Er_3Ge_4 el ajuste falla debido a la baja intensidad de este reflejo, en el caso de tercer reflejo experimental se logra coincidencia tanto en la posición 2θ como en la intensidad para las fases Er_3Ge_4 y Tm_3Ge_4 de esta forma se obtiene una buena indexación para este reflejo. Por lo tanto, la fase Er_3Ge_4 no se consideró en el refinamiento y solo se utiliza la fase Tm_3Ge_4 para refinar los parámetros de red de la fase Ti_4Pt_3 .



(a)



(b)

Figura 53: Difractograma experimental de la aleación 41,7Pt analizado en MAUD (a) para la posición 2θ entre 25° a 34° , (b) para la posición 2θ entre 35° a 45° para las fases Er_3Ge_4 (azul), Tm_3Ge_4 (morado).

Finalmente, la Figura 54 muestra el difractograma experimental para la aleación 41,7Pt en la región de los tres reflejos de alta intensidad y se superpone el difractograma teórico para el compuesto Tm_3Ge_4 (difractograma azul), al ser el compuesto que mejor logra ajustar los reflejos de la fase Ti_4Pt_3 se deben cambiar los átomos del compuesto binario Ge y Tm por Ti y Pt respectivamente y se logra indexar los tres reflejos de mayor intensidad, los cuales son los característicos de la fase Ti_4Pt_3 y permiten su identificación.

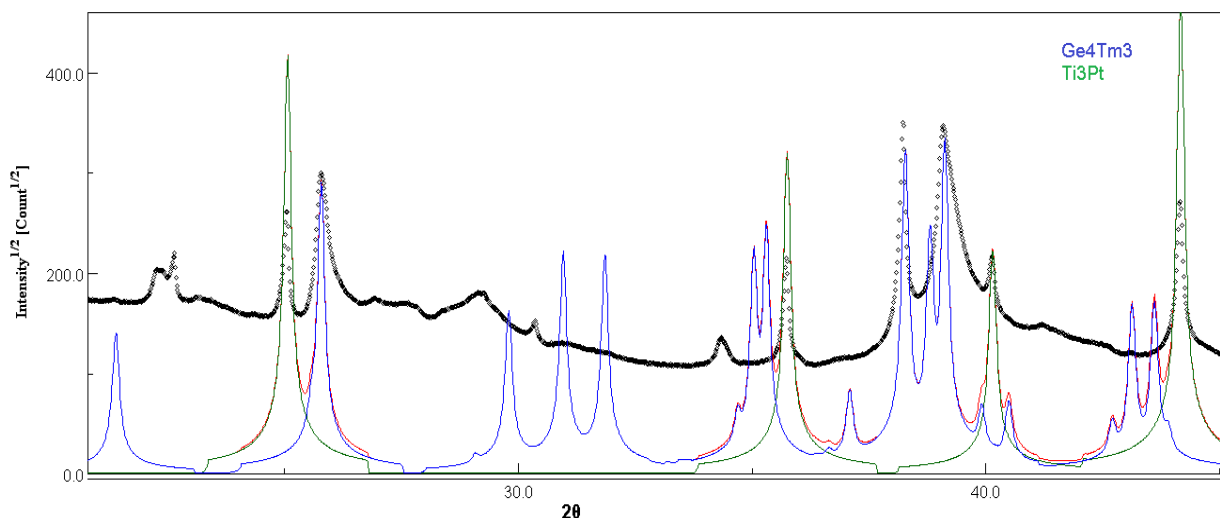


Figura 54: Difractograma experimental de la aleación 41,7Pt analizado en MAUD para el compuesto Ge_4Tm_3 .

Por lo tanto, una vez ajustados los parámetros de red de la fase Ti_4Pt_3 utilizando el modelo de la fase Tm_3Ge_4 reemplazando las respectivas posiciones por los átomos Ti y Pt, se obtiene que la fase Ti_4Pt_3 corresponde a una estructura cristalina ortorrómbica centrada con grupo espacial $Cmcm$ con parámetros de red $a= 3,2179$ (0,0007) Å, $b= 10,3419$ (0,0022) Å y $c= 13,8765$ (0,0036) Å y su volumen de celda corresponde a $461,834 \text{Å}^3$, además el aristotipo corresponde a la estructura cristalina de la fase Er_3Ge_4 , la Tabla 19 resume los datos cristalográficos para la fase Ti_4Pt_3 .

Tabla 19: Datos Cristalográficos de Ti_4Pt_3 .

Fórmula	Ti_4Pt_3
Grupo Espacial	$Cmcm$ (Nr.63)
Parámetros de Red [Å]	$a=3,218(0,0007)$ $b=10,342(0,0022)$ $c=13,877(0,0036)$
Símbolo de Pearson	$oC28$
Equipo Difracción	STOE STADI MP Longitud de onda $CuK\alpha_1$ Monocromador curvo de germanio tipo Johann
Método de Difracción	Polvo, reflexión Bragg-Brentano
Tipo de Refinamiento	Rietveld, programa Maud
Parámetros de Ajuste	$R_{wp}=27,158$, $R_b=19,594$

Mediante el ajuste de la estructura cristalina se obtiene la información cristalográfica concerniente a las posiciones atómicas en la celda unidad de la fase Ti_4Pt_3 a partir del software de análisis de datos MAUD, como se resume en la Tabla 20.

Tabla 20: Posición de los átomos

Átomo	Multiplicidad	Posiciones de Wyckoff	x	y	Z
Ti1	8	8f	0	0,6221(0,0084)	0,1088(0,0076)
Ti2	4	4c	0	0,7762(0,0125)	0,25
Ti3	4	4a	0	0	0
Pt1	8	8f	0	0,3323(0,0022)	0,0966(0,0019)
Pt2	4	4c	0	0,0475(0,0035)	0,25

Ti1, Ti2, Ti3 y Pt1, Pt2 son átomos que ocupan tres y dos posiciones cristalográficamente independientes respectivamente para Ti y Pt. Por esta razón y de acuerdo a la simetría se repite en la celda unidad varias veces lo que se denomina multiplicidad y ese es el valor que aparece como multiplicidad en la Tabla 20. Este factor está ligado con la ocupancia, en este caso cada posición está ocupada completamente (100%), por lo tanto corresponde uno (site occupation factor) s.o.f = "1".

Al sumar la multiplicidad de cada tipo de átomo ($Ti_1+Ti_2+Ti_3$) (Pt_1+Pt_2) = $(8+4+4)$ $(8+4)$ = $Ti(16)Pt(12)$, al dividir esto por un número entero como por ejemplo por 4, se obtuvo la fórmula estequiométrica de la fase Ti_4Pt_3 . El valor de 4 corresponde a la cantidad de "unidades fórmulas" en la celda unidad la cual se designa con la letra Z. Por lo tanto Ti_4Pt_3 tiene $Z=4$. El símbolo de Pearson para Ti_4Pt_3 es $oC28$: sistema ortorrómbico C centrado con 28 átomos en la celda unidad.

A continuación, en la Figura 55, se muestran las representaciones de la distribución de átomos en la celda unidad, para el caso frontal, lateral y posterior. Y por último en la Tabla 21, se enlistan todas las posiciones que pueden adquirir los átomos en la celda unidad.

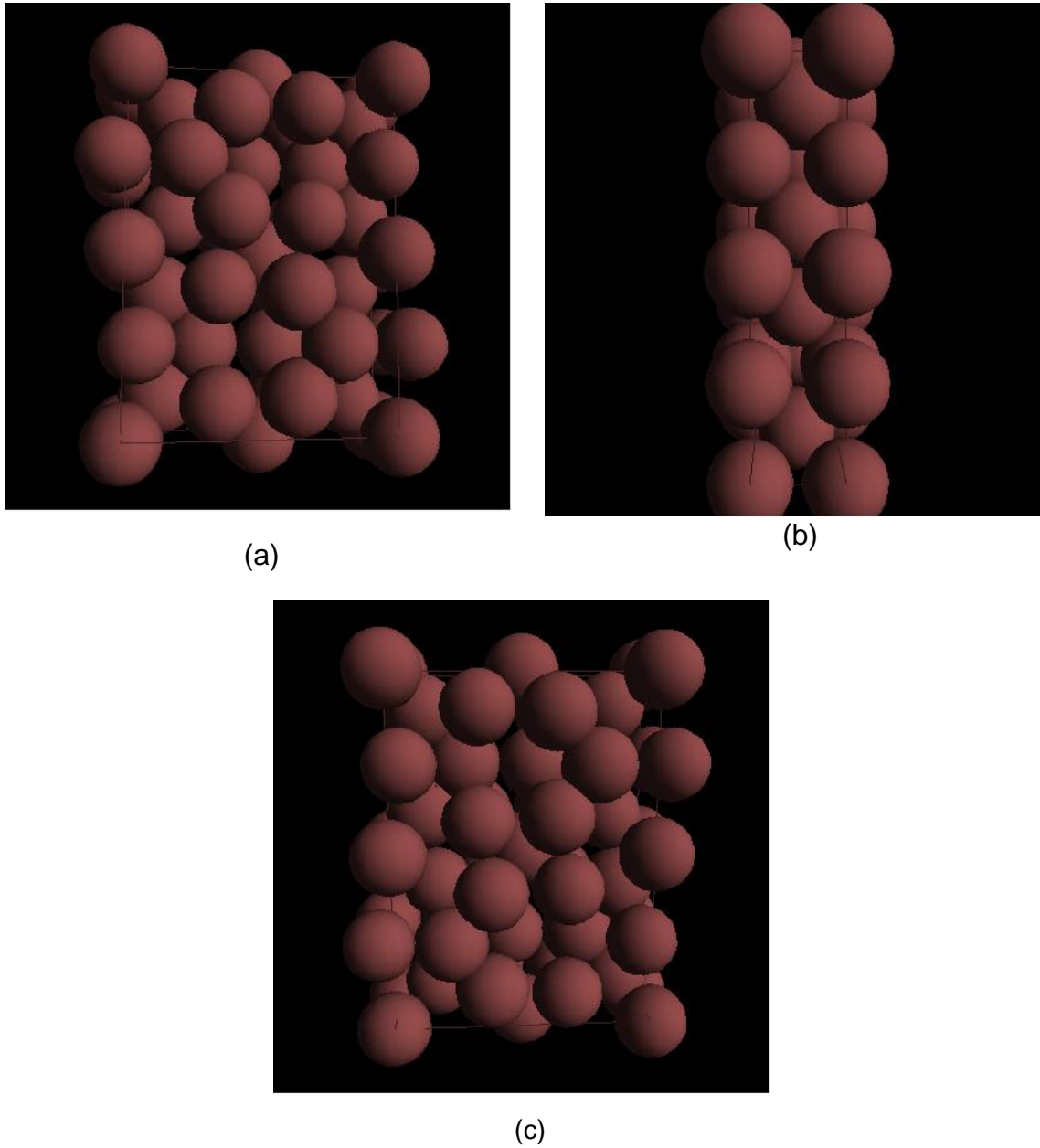


Figura 55: Representación celda unidad para la fase Ti_4Pt_3 , (a) imagen frontal, (b) imagen lateral y (c) imagen posterior.

Tabla 21: Posiciones de los átomos en celda unidad

Átomo	Número	x	y	z
Ti1	1	0	0,6221	0,1088
	2	0	0,3779	0,6088
	3	0	0,3779	0,8912
	4	0	0,6221	0,3912
	5	0,5	0,1221	0,1088
	6	0,5	0,8779	0,6088
	7	0,5	0,8779	0,8912

IDENTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FASE Ti_4Pt_3 EN EL SISTEMA BINARIO Ti-Pt

	8	0,5	0,1221	0,3912
Ti2	1	0	0,7762	0,25
	2	0	0,2238	0,75
	3	0,5	0,2762	0,25
	4	0,5	0,7238	0,75
Ti3	1	0	0	0
	2	0	0	0,5
	3	0,5	0,5	0
	4	0,5	0,5	0,5
Pt1	1	0	0,3323	0,0966
	2	0	0,6677	0,5966
	3	0	0,6677	0,9034
	4	0	0,3323	0,4034
	5	0,5	0,8323	0,0966
	6	0,5	0,1677	0,5966
	7	0,5	0,1677	0,9034
	8	0,5	0,8323	0,4034
Pt2	1	0	0,0475	0,25
	2	0	0,9525	0,75
	3	0,5	0,5475	0,25
	4	0,5	0,4525	0,75

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En esta investigación se estudiaron tres aleaciones de composición 41,7 at.% Pt, 42,8 at.% Pt y 43,4 at.% Pt con el objetivo de identificar la estructura cristalina de la fase Ti_4Pt_3 presente en el diagrama de fases binario Ti-Pt. Para lo anterior, se analizaron microestructuras de estas aleaciones, tanto en estado as-cast como tratadas térmicamente (1000 °C por 168 horas), mediante microscopía electrónica de barrido, se midió la composición (cuantitativa) de las distintas fases presentes con espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y, además, se analizaron muestras en polvos de las aleaciones tratadas térmicamente vía difracción de rayos x.

Las microestructuras de las aleaciones en condición as-cast revelaron dendritas de Ti_4Pt_3 que en su centro contienen la fase α -TiPt con morfología laminar y eutéctico de α -TiPt + Ti_3Pt en las regiones interdendríticas. La microestructura de la aleación 41,7 Pt tratada térmicamente a 1000 °C por 168 horas consiste en dendritas de la fase Ti_4Pt_3 y la mezcla de Ti_4Pt_3 + Ti_3Pt en las regiones interdendríticas, es decir, durante el recocido se disolvió la fase α -TiPt. Por otra parte, en las aleaciones de 42,8 y 43,4 Pt se disolvió el eutéctico por lo que la microestructura consiste en Ti_4Pt_3 con trazas de la fase α -TiPt (se sugiere que esta cantidad es remanente ya que el tiempo del tratamiento térmico no fue suficiente para homogeneizar la aleaciones), es decir, estas aleaciones son monofásicas.

Los difractogramas experimentales fueron analizados con el software de análisis de datos WinXPOW con el cual se indexaron los reflejos correspondientes a las fases conocidas α -TiPt y Ti_3Pt y se sugirió que los reflejos no indexados corresponden a la fase Ti_4Pt_3 .

Al contrastar los difractogramas experimentales de las tres aleaciones 41,7Pt, 42,8Pt y 43,4Pt se observó que a medida que aumenta el contenido de platino algunos reflejos desaparecen y otros aparecen. Se concluyó que los reflejos que desaparecen al aumentar el contenido de platino corresponden a los de la fase Ti_3Pt , lo cual concuerda con las microestructuras tratadas térmicamente. Por otra

parte, se indexaron cinco reflejos para la fase α -TiPt los cuales poseen baja intensidad en la aleación de composición 43,4 at.% Pt. Dado que la intensidad de estos reflejos es muy baja y que el número de ellos es bajo, es posible que esta fase no esté presente en la aleación de bajo contenido de Pt, por lo tanto, el difractograma experimental correspondiente a la aleación 41,7 Pt se utilizó para identificar el prototipo de la fase Ti_4Pt_3 .

Para indexar los restantes reflejos que corresponderían a la fase Ti_4Pt_3 , se utilizó el software de análisis de datos Match!, para lo cual se analizó el difractograma en función de la intensidad y de la razón $1/d$, razón que lo vuelve independiente de la longitud de onda según la Ley de Bragg. De la literatura se obtuvieron 161 compuestos que poseen estequiometría A_4B_3 . Para facilitar la identificación de la estructura cristalina prototipo, estos 161 compuestos fueron ajustadas comparando los reflejos teóricos de cada compuesto por separado con los reflejos experimentales, sin embargo, no se logró determinar con precisión un candidato factible para identificar la estructura cristalina de la fase Ti_4Pt_3 debido a la variabilidad en la información cristalográfica que aportó cada compuesto, por lo tanto se consideraron aquellas fases que tuviesen coincidencia con los tres reflejos de alta intensidad respecto al difractograma experimental para la muestra de composición 41,7 at.% Pt. agrupados según su estructura cristalina (grupo) y su grupo espacial (subgrupo). Finalmente, los grupos y subgrupos analizados fueron: estructura cristalina ortorrómbica (grupos espaciales: $Cmcm$, $Pbam$, $Fdd2$, $Pnma$, $Pnnm$ e $Immm$), monoclinica (grupos espaciales: $C1m1$ y $C12/m1$), trigonal (grupo espacial $R-3m$) y tetragonal (grupo espacial $P4/mnc$). Lo que permitió obtener mayor información, mayor número de reflejos para lograr caracterizar la fase Ti_4Pt_3 . Se determinó que los compuestos que poseen la mayor cantidad de coincidencias entre los reflejos experimentales con los reflejos teóricos de las fases A_4B_3 correspondieron a la familia de compuestos con estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial $Cmcm$, entre las cuales, los compuestos que lograron mejor caracterización fueron As_3Nb_4 , Er_3Ge_4 , Gd_3Ge_4 , Ge_4Ho_3 y, por último, Ge_4Tm_3 .

Por último, se utilizó el software de análisis de datos MAUD para ajustar a las fases As_3Nb_4 , Er_3Ge_4 , Gd_3Ge_4 , Ge_4Ho_3 y Ge_4Tm_3 y así determinar los parámetros de red que mejor ajusten a la fase Ti_4Pt_3 , con lo cual se logró determinar que la fase que mejor representa a Ti_4Pt_3 con respecto a los tres reflejos de mayor intensidad corresponde a la fase Ge_4Tm_3 , al cambiar los átomos de Ge y Tm por Ti y Pt respectivamente y realizado el ajuste se obtuvo los parámetros de red para la fase Ti_4Pt_3 , los cuales son $a=3,2179$ (0,0007) Å, $b=10,3419$ (0,0022) Å y $c=13,8765$ (0,0036) Å y su volumen de celda corresponde a $461,7988$ Å³, teniendo como estructura tipo a Er_3Ge_4 . Considerando todo lo anterior la fase Ti_4Pt_3 corresponde a una estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial *Cmcm*, con lo cual se refuta la hipótesis original. Una proyección para este trabajo es realizar un refinamiento de Rietveld utilizando el modelo propuesto para determinar la estructura cristalina de Ti_4Pt_3 .

CAPÍTULO 6: 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*, 2004.
- [2] K. Tello, «Phase Transformation and Equilibria of Titanium Platinum Alloys in the Composition Range 30-50 Atomic Percent Platinum,» University of mines, Colorado.
- [3] W. D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Barcelona: Reverté S.A, 2001.
- [4] «Diagrama de fase para sistemas binarios,» [En línea]. Available: www.famaf.unc.edu.ar. [Último acceso: 6 Diciembre 2017].
- [5] F. Martin-Serrano, «Interpretación de los diagramas de fase: sistemas isomórficos binarios,» 22 Enero 2014. [En línea]. [Último acceso: 6 Diciembre 2017].
- [6] Mingjun Pang; Yongzhong Zhan; Wenchao Yang; Chunliu Li; Yong Du, «The phase relationships in the Al-Zr-Ho ternary system at 773 K,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 508, nº 1, pp. 79-84, 2010.
- [7] A. Palenzona y M. Pani, «The phase diagram of the Ba-Ge system,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 462, nº 1-2, pp. L9-L11, 2008.
- [8] V.N.Eremenko, Y.I.Buyanov y N.M.Panchenko, «Polythermal and isothermal sections of the system titanium-copper-silver,» *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 9, nº 5, pp. 410-414, 1970.

- [9] K. Jacob y Y. Waseda, «Phase relations in the system La-Rh-O and thermodynamic properties of $LaRhO_3$,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, nº 2, 1995.
- [10] R. Imamov y S. Semiletov, «The crystal structure of the phases in the system Bi-Se, Bi-Te, and Sb-Te,» *Sov. Phys. Crystallogr.*, Russia, 1971.
- [11] R.D.Noebe; J.Ma; I.Karaman, «High temperature shape memory alloys,» *International Materials Reviews*, vol. 55, pp. 257-315, 2010.
- [12] G. Kurdjumov, «Martensite with abnormal crystal lattice,» *Journal of the less common metals*, vol. 28, pp. 153-155, 1972.
- [13] R. Noebe, T. Biles y S. P. II, «NiTi- Base -High Temperature Shape Memory Alloys Properties , Prospects, and Potential Application,» de *Advanced Structural Materials: Properties, Desing Optimization and Application*, First Edition, 206, pp. 146-181.
- [14] Stoe & Cie GmbH, «STOE WINXPOW,» Darmstadt, Germany, 1997.
- [15] L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia y I. L. a. H. Wenk, «Rietveld texture analysis from diffraction images,» *Z. Kristallographi*, 2007.
- [16] Holger Putz, *Crystal Impact, Match! Phase identification from powder diffraction*, 1983.
- [17] T. Novoselova, S. Malinov, W. Sha y A. Zhecheva, «High temperature synchrotron x ray diffraction study of phases in a gama Ti Al alloy,» *Materials Science and Engineering*, vol. 371, pp. 103-112, 2004.
- [18] J.Haglund, F.Guillermet, F.Fernandez, G.Grimvall y M.Korling, «Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides,» *Physical Review, Serie 3.B - Condensed Matter*, vol. 48, pp. 11685-11691, 1993.

- [19] Jürgen Merker; David Lupton; Michael Töpfer; Harald Knake, «High Temperature Mechanical Properties of the Platinum Group Metals,» *Platinum Metals Review*, vol. 45, nº 2, pp. 74-82, 2001.
- [20] J.W.Arblaster, «The Thermodynamic Properties of Platinum. Revised data for the liquid state an vapour pressure,» *Platinum Metals Review*, vol. 49, nº 3, p. 141, 2005.
- [21] H. Nishimura y T. Hiramatsu, «On the Corrosion Resistance of Titanium Alloys: The Equilibrium Diagram of the Titanium-Platinum System,» *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, vol. 21, nº 7, pp. 469-473, 1957.
- [22] P. Pietrokowsky, «Novel Ordered Phase,» *Nature*, Blindern, Oslo, Noruega, 1965.
- [23] P. Pietrokowsky, «Novel ordered phase $TiPt_8$,» *Nature*, vol. 206, p. 291, 1965.
- [24] A.E.Dwight, R.A.Conner y J.W.Downey, «Equiatomic compounds of the transition and lanthanide elements with Rh, Ir, Ni and Pt,» *Acta Crystallographica*, vol. 18, pp. 835-839, 1965.
- [25] P.Krautwasser; S.Bhan; K.Schubert;, «Physical Metallurgy of Platinum Metals,» *International Journal of Materials Research*, vol. 59, nº 9, pp. 724-729, 1968.
- [26] H.C.Donkersloot y J. v. Vucht, «Martensitic Transformations in Gold-Titanium, Palladium-Titanium and Platinum-Titanium Alloys Near the Equiatomic Composition,» *Journal of the Less-Common Metals*, The Netherlands, 1969.
- [27] A. Junod, R. Flukiger y J. Muller, «Supraconductivite et Chaleur Specificque Dans Les Alliages A15 a Base de Titane,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 37, nº 1, pp. 27-31, 1975.

- [28] J. Murray, «The Platinum-Titanium System,» *Bulletin of Alloy Phase Diagram*, vol. 3, nº 3, pp. 329-335, 1982.
- [29] R. Wyckoff, «Platinum,» *Crystal Structures*, vol. 1, pp. 7-83, 1963.
- [30] Karem Tello; Ronald D. Noebe; Anita Garg; Julien Allaz; Michael J. Kaufman, «Revisiting the Ti-Pt system relevant to high temperature shape memory alloys,» *Materials Characterization*, vol. 130, pp. 97-104, 2017.
- [31] J. Stalick y R.M. Waterstrat, «The Zirconium-Platinum Phase Diagram,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 430, pp. 123-131, 2007.
- [32] E. Kendall, C. Hays y R.E. Swift, «The Zirconium-Platinum Alloy System,» *Metallurgical Society of Aime*, p. 445, 1961.
- [33] G.B. Fairbank, C.J. Humphreys, A. Kelly y C.N. Jones, «Intermetalicos de temperatura ultra alta para el tercer milenio,» *Intermetalicos*, pp. 1091-1100, 2000.
- [34] A. Landelli y A. Palenzona, «The Ytterbium-Platinum System,» *Journal of the Less Common Metals*, vol. 43, nº 1-2, pp. 205-209, 1975.
- [35] F. Oster, E. Braun, B. Politt, J. L. H. Schmidt y N. Lossau, «Magnetic ordering of some mixed valent Yb- compounds,» *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 63, pp. 629-631, 1987.
- [36] A. Palenzona, «The crystal structure and lattice constants of R_3Pt_4 compounds,» *Journal of the less common metals*, vol. 53, pp. 133-136, 1977.
- [37] P.K. Kumar y D.C. Lagoudas, «Introduction to Shape Memory Alloys,» de *Shape Memory Alloys*, USA, Springer, 2008, pp. 1-51.

- [38] P.Franke y D.Neuschütz, «Binary System Ni-Ti,» *Propiedades termodinamicas de los materiales inorganicos de Landolt-Börnstein- Grupo IV Quimica Fisica*, vol. grupo científico thermodata Europa, pp. 1-3, 1984.
- [39] X.Otsuka y R.Kazuhiro, «Recent Developments in the Reseach of Shape Memory Alloys,» *Intermetallics*, vol. 7, nº 5, pp. 511-528, 1999.
- [40] W.Tirry, D.Schryvers, K.Jorissen y D.Lamoen, «Quantitative determination of the crystal structure of Ni_4Ti_3 precipitates,» *Materials, Science & Engineering*, Vols. %1 de %2438-440, pp. 517-520, 2006.
- [41] A. Palenzona, P.Manfrinetti, S.Brutti y G.Balducci, «The Phase Diagram of the Yb-Si System,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 348, nº 1-2, pp. 100-104, 2003.
- [42] V. Koleshko, V. Belitsky y A. Khodin, «ilicidesThin folms of rare earth metal so,» *Thin Solid Films*, vol. 141, pp. 277-285, 1986.
- [43] Y.Cerny, A. Radovan y K.Yadri, «Orthorhombic Yb_5Si_4 from synchrotron powder data,» *Acta Crystallographica section E*, vol. 59, pp. i1-i3, 2009.
- [44] W.L.Willey y L.A.Fink, «Equilibrium Relations in Aluminium-Zirconium Alloys of High Purity,» *Met. Technol*, pp. 69-80, 1939.
- [45] M.Hansen y D.J.McPherson, «The System Zr-Al,» *Trans. ASM*, vol. 46, pp. 354-374, 1954.
- [46] L.E.Andersson y S.Edshammar, «Studies on the Zirconium-Aluminium and Hafnium-Aluminium System,» *Acta Chem. Scand*, 1960.
- [47] D.J.McPherson y M.Hansen, «The System Zr-Al,» *Trans. ASM*, vol. 46, pp. 354-374, 1954.

- [48] K.Schubert y M.Potzsckhe, «On the Construction of some T4B3 Homologous and Quasihomologous Systems. The Ti-Al, Zr-Al, Hf-Al, Mo-Al and Some Ternary Systems,» 1962.
- [49] C.G.Wilson y D.K.Thomas, «The Crystal Structure of Zr_4Al_3 ,» *Acta Crystallographica*, vol. 13, nº 1, pp. 56-57, 1960.
- [50] M. Philippe, B. Malaman, G. L. Caër y B. Roques, «Etude structurale et magnetique de la phase ternaire FeGaGe,» *Material Research Bulletin*, vol. 11, nº 7, pp. 787-792, July 1976.
- [51] P.Villars y K.Cenzual, «Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD),» ASM International, Materials Park., Ohio, USA, Release 2017/18.
- [52] Carlos Espinoza Torres, «Transformacion Martensitica y Efecto Memoria en Materiales Micro y Nanoestructurados,» Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, 2007.
- [53] G. Rotaru y D. Schryvers, «New (33) long-period microtwin variant in the martensitic phase of the PtTi alloy,» *Materials Science and Engineering*, Vols. 1 de 2481-482, pp. 437-441, 2008.
- [54] Niraj Nayan; V.Buravalla; U.Ramanurty, «Effect of mechanical cycling on the stress-strain response of a martensitic Nitinol shape memory alloy,» *Materials Science and Engineering A*, vol. A 525, pp. 60-67, 2009.
- [55] Silvia de la Flor, «Aleaciones con Memoria de Forma,» de *Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma.*, Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Resistència de Materials i Estructures a l'Enginyeria, 2005, pp. 13-49.

- [56] Adquisicion de datos, «Aleaciones con memoria de forma,» 12 Diciembre 2013. [En línea]. Available:
<https://adquisiciondedatos.wordpress.com/2013/11/12/introsma/>.
- [57] T.Biggs, M.B.Cortie, M.J.Witcomb y L.A.Cornish, «Platinum Alloys for Shape Memory Applications,» *Platinum Metals Review* , vol. 47, nº 4, pp. 142-156, 2003.
- [58] J.V.Hummbeeck, «Transformacion Martensitica y Efecto Memoria de Forma,» 1999.
- [59] Jorge Yáñez Gonzalez, «Aleaciones con Memoria de Forma,» IES Sulayr, Granada.
- [60] Departamento de Fisica, «Microscopia Electronica de Barrido,» Pontificia Universidad Catolica de Chile, Laboratorio de Microscopia Electronica de Barrido SEM.
- [61] Raúl Cardoso Gil, «Cristalografia y Difraccion VI,» Valparaiso, 2016.
- [62] K.Otsuka y C.M.Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, 2002.
- [63] « Instituto de Ciencia de Materiales De Aragon,» de *Materiales con Memoria de Forma*, España.
- [64] H. Okamoto, «Platinum-Titanium,» *Journal of phase equilibria and diffusion* , vol. 30, nº 2, pp. 217-218, 2009.
- [65] J. Murray y A.Peruzzi, «The Al-Zr (Aluminum-Zirconium) System,» *Journal of Phase Equilibria*, vol. 13, nº 3, pp. 277-291, 1992.