

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato ”

Estudio termodinámico de los sistemas
Cu-In-Sn y Al-Ni *

Silvana D. P. Tumminello

Directores

Dra. Silvana Sommadossi
Dra. Paula R. Alonso

* Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2018

Prefacio

“He who understands nothing but chemistry does not truly understand chemistry either”

- G. C. Lichtenberg, físico y escritor alemán (1742-1799).

La ciencia y tecnología de materiales se desarrolla actualmente en un escenario multidisciplinario para generar materiales avanzados, propulsando el avance tecnológico. El descubrimiento, desarrollo y la manufactura de un material, requieren conocer y combinar eficientemente métodos diversos, tanto experimentales como de cálculo computacional. La variedad de métodos y técnicas da lugar a la investigación de un material desde múltiples escalas y perspectivas, y por lo tanto a una comprensión integral de su comportamiento. Un aspecto favorable para el desarrollo de materiales en la actualidad, es el acceso a la información, es decir, disponer de bases de datos confiables acelera el proceso desde la búsqueda del material adecuado a la aplicación concreta. Numerosos esfuerzos de cooperación internacional se centran en la creación de bancos de datos online, mejora de la accesibilidad e intercambio de información. La termodinámica computacional como campo fundamental en ciencia de materiales se beneficia de la disponibilidad de datos tanto experimentales como teóricos para desarrollar modelos cada vez más exactos y con más significado físico.

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina (CONICET) a través de una beca doctoral, y por el Ministerio de Educación de la Nación y el Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD) mediante una beca doctoral para estadías de investigación. Este trabajo se desarrolló con el respaldo institucional del Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) propiciando el marco académico del Doctorado en Ciencia y Tecnología mención Materiales y el Laboratorio de Caracterización de Materiales, Universidad Nacional del Comahue (UNCo) facilitando el lugar de trabajo para desarrollar las actividades planificadas.

Agradecimientos

El camino del Doctorado está lleno de experiencias que nos permiten crecer científica y personalmente, todas ellas han sido importantes mí. Aprovecho esta oportunidad para agradecer a las personas que formaron parte de este camino.

En primer lugar a las directoras de este proyecto doctoral. A Silvana, por la oportunidad de trabajar en el Laboratorio de Caracterización de Materiales e incentivarme a interactuar con distintos grupos de investigación. A Paula, por el apoyo y confianza en mi trabajo a lo largo de todo el camino.

A las autoridades del Instituto Sabato, Dra. Ana María Monti y Dr. Ricardo Carranza, por apoyar este proyecto y darme la oportunidad de formarme en esta institución.

A los profesionales que siempre confiaron en mi trabajo y me guiaron con valiosos consejos, Dr. Armando Fernández Guillermet y Dr. Diego Lamas.

Al Dr. Ariel Danón, Ing. Pablo Reynoso y Dr. Sergio Aricó por la predisposición para el uso del calorímetro y los valiosos aportes a la discusión de resultados.

A la Dra. Marcia Fantini y Dr. Aldo Craievich por la oportunidad trabajar en el Departamento de Física de la Universidad de San Pablo.

A la Dra. Suzana Fries por abrirme las puertas en el grupo de Termodinámica Computacional en ICAMS y confiar en mi trabajo, brindarme valiosas oportunidades, consejos y ser una fuente constante de motivación.

A los investigadores de ICAMS-RUB, Dr. Jörg Koßmann, Dr. Mauro Palumbo, Dr. Thomas Hammerschmidt y la Dra. Nathalie Dupin por las invaluable contribuciones a mi trabajo.

A Nicolas Del Negro por las largas y valiosas discusiones científicas, su colaboración experimental y sobre todo por su amistad.

A Tessa (Dra. Theresa Davey) por atravesar juntas el árido comienzo en el método CALPHAD y por el apoyo que siempre he recibido.

A mis amigos por cuidarme y creer en mis proyectos, Romina, Lucía, Maité, Luis y Cristian, sin ustedes no hubiera caminado tan lejos.

A Nicolas por compartir su vida conmigo y confiar en mí.

Mabel y Carlos, de quienes he recibido la formación más importante, simplemente gracias por ser incondicionales y enseñarme a volar.

Silvana Deisy Paulina Tumminello

Febrero 2018

Resumen

La innovación en materiales tiene lugar en un contexto interdisciplinario donde la termodinámica tiene un rol principal como base de conocimiento científico de los materiales. Ésta ha demostrado ser fundamental en la comprensión de fenómenos y en la generación de conocimiento permitiendo predecir la respuesta de un material. En particular, la performance en servicio de un material depende de su evolución microestructural y la termodinámica establece la relación entre composición, microestructura y condiciones de proceso. El desafío actual es el diseño y fabricación de materiales “a medida” con las propiedades deseadas para cada aplicación; y el estado del arte en este campo involucra cálculos basados en primeros principios para predecir dichas propiedades en materiales de avanzada. De modo que a la diversidad de técnicas experimentales tradicionales se suma la creciente disponibilidad de herramientas de cómputo que permiten realizar cálculos cuánticos de rutina. La termodinámica computacional, un campo relativamente nuevo en ciencia de materiales, se beneficia del uso de estos cálculos para el desarrollo de modelos termodinámicos con más significado físico. Sin embargo, la incorporación consistente de propiedades calculadas con primeros principios en los modelos tradicionales del método CALPHAD no es trivial; varias estrategias están siendo utilizadas hoy en día, pero no hay un consenso general sobre el modo más adecuado para integrar resultados de cálculos atómicos con modelos de meso escala.

El método CALPHAD propicia el entorno para combinar datos de origen experimental y teórico, y ofrece versatilidad en el desarrollo de modelos termodinámicos para sistemas multicomponentes. Este trabajo de investigación se centra en el estudio termodinámico de aleaciones multicomponentes abordado desde dos enfoques diferentes y complementarios denominados: predictivo y empírico. El primero predice propiedades macroscópicas a partir de la estructura fundamental de la materia, mientras que, el segundo se basa en la evidencia empírica para dar sentido a sus modelos teóricos.

La aplicación en procesos de unión es común a los dos sistemas materiales estudiados en este trabajo. La investigación de procesos de unión por difusión, transición de fase líquida, o soldadura fuerte, se viene desarrollando en el grupo de trabajo de la UNCo desde varios años. Este tipo de unión encuentra aplicaciones a bajas y altas temperaturas, se utiliza para la reparación de grietas en álabes de turbinas típicamente contruidos con superaleaciones de base Ni, y en la industria eléctrica-electrónica para ensamble de componentes. Por lo que el interés en este tipo de aplicaciones nos llevó a desarrollar el enfoque predictivo en el binario Al-Ni y el enfoque empírico en el ternario Cu-In-Sn. Los resultados del primer enfoque predicen el diagrama de equilibrio de Al-Ni considerando la competencia de fases estables y metaestables de manera

razonable. Así mismo, la posibilidad de cuantificar las propiedades termodinámicas de fases estables y metaestables; y más aún, cuantificar las contribuciones físicas individuales a las propiedades macroscópicas representa un aporte significativo de este enfoque al estudio de la estabilidad termodinámica de fases. En el segundo enfoque basado en el análisis empírico se presentó una evaluación crítica de datos experimentales de alta calidad para Cu-In-Sn. Y se realizó una comparación exhaustiva de resultados experimentales, propios y de literatura, con calculados en base a los modelos termodinámicos de Liu et al. Journal of electronic materials. 30 (9) 2001. Finalmente, se destaca el carácter complementario de ambos enfoques al identificar el alcance y las limitaciones de cada uno.

El desarrollo de los materiales no puede prescindir de los experimentos pero hoy existe la posibilidad de diseñar con mayor eficiencia el trabajo experimental de creciente complejidad y costo, mediante la incorporación de técnicas de cálculo al esquema de investigación.

Palabras clave: estabilidad de fases, CALPHAD, primeros principios, DSC, XRPD, microestructura, sistemas multicomponentes.

Abstract

Innovation in materials takes place in contexts of interdisciplinary research where thermodynamics has a fundamental role as the basis of materials knowledge. Thermodynamics has proved to be essential for comprehension of a great variety of phenomena in materials, therefore, in generating knowledge to better predict materials behaviour. Particularly, the in-service performance of materials is determined by microstructural evolution, and thermodynamics establishes the relationship between composition, microstructure and process-service conditions. Today's challenge is to tailor out materials to meet the requirements for specific applications. State-of-the-art development in materials science includes first-principles calculations to better predict advanced materials properties and performance. As a result, besides the diversity of experimental techniques, a wide range of first-principles techniques is nowadays available allowing us to perform routine calculations. Computational thermodynamics, a relatively new field of materials science, benefits from the use of first-principles calculations in the development of more physical-sound thermodynamic models. Nevertheless, integrating first-principles properties in the traditional CALPHAD-type thermodynamic models is not trivial, demanding knowledge and expertise in many fields. To this aim, several strategies exist but there is still no consensus on which is the best way to integrate atomistic-calculated properties with mesoscale models. The CALPHAD method promotes the integration of experimental and calculated data and offers versatility in the development of thermodynamic models for multicomponent systems. This research work is focused on the thermodynamic study of multicomponent alloys with two different but complementary strategies, namely: predictive approach and empirical approach. The first one predicts the macroscopic properties of matter starting from its fundamental structure, whereas, the second is based on the empirical evidence to develop theoretical models. To implement these strategies two systems were studied in this work: Al-Ni and Cu-In-Sn, both of them are attractive candidates for bonding applications. Research on diffusion bonding, transient liquid phase bonding, brazing and soldering has been carried out in the Materials Characterization Laboratory in the National University of Comahue for several years. These type of bonding processes can be applied for low and high temperatures, e.g. in the electric and electronic industry for Cu-based ensembles, and in the aerospace industry for repairing turbine blades usually fabricated with Ni-based superalloys. Therefore, interest in these applications led us to develop a predictive approach for the binary Al-Ni and an empirical approach for the ternary Cu-In-Sn. Results for the first approach reasonably predicts the equilibrium diagram of Al- Ni, taking into account stable and metastable competing phases. Even more, with this approach is possible to quantify the thermodynamic properties of stable and metastable phases

as well as the individual physical contributions to the macroscopic properties. These results represent a significant contribution to the study of the thermodynamic stability of phases in multicomponent systems. In the second approach, based on the empirical analysis, a critical evaluation of high-quality experimental data for Cu-In-Sn was presented. An exhaustive comparison of experimental determinations, from our group and from literature, was done with calculated properties based on the thermodynamic models of Liu et al. Journal of electronic materials. 30 (9) 2001. Finally, I highlight the complementary features of the presented strategies identifying for each of them the strengths and limitations and future perspectives. Experiments are essential for materials development, nonetheless, nowadays is possible to efficiently design the experimental work, of increasing cost and complexity, integrating calculated data in the research scheme, therefore only critical experiments are needed to validate theoretical models and extrapolations.

Keywords: phase stability, CALPHAD, first principles, DSC, XRPD, microstructure, multicomponent systems.

Lista de acrónimos

BCC Body Centered Cubic

BSE Backscattered electrons

BWG Bragg-Williams-Gorski

CAC-CNEA Centro Atómico Constituyentes-Comisión Nacional de Energía Atómica

CALPHAD CALculation of PHase Diagrams

CE Cluster Expansion

CEF Compound Energy Formalism

CONICET Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

DAAD Servicio Alemán de Intercambio Académico

DFT Density Functional Theory

DOS Density of states

EDS Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

FCC Face Centered Cubic

GGA Generalized Gradient Approximation

h vibraciones del sólido en la aproximación armónica

H-R Hume-Rothery

HCP Hexagonal Close Packed

HF-DSC Heat-Flux Differential Scanning Calorimeter

ICAMS Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation en la Universidad del Ruhr

ICSD Inorganic Crystal Structure Database

LCM-FAIN Laboratorio de Caracterización de Materiales-Facultad Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue

LDA Local Density Approximation

LNLS Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón

PP Primeros Principios

QE Quantum Espresso

qh vibraciones del sólido en la aproximación quasiarmónica

SE Secondary electrons

SEM Scanning Electron Microscope

SGTE Scientific Group Thermodata Europe

SR Subred

TC Thermo-Calc

TCNI8 Thermo Calc Nickel version 8 (base de datos termodinámica propiedad de Thermo-Calc)

TCP Topologically Close Packed

TDB Thermodynamic Data Base

TLPB Transient Liquid phase Bonding

UNCo Universidad Nacional del Comahue

UNSAM Universidad Nacional de San Martín

USP Ultrasoft potentials

VASP Vienna Ab-initio Simulation Package

WDS Wavelength dispersive spectroscopy

XRPD X-Ray Powder Diffraction

Lista de símbolos

α Coeficiente de expansión térmica lineal

β Coeficiente de expansión térmica volumétrico

G^ϕ Energía de Gibbs de la fase ϕ

$^{ex}G^\phi$ Energía de Gibbs de exceso

$^{fis}G^\phi$ Energía de Gibbs de una propiedad física particular

$^{id}G^\phi$ Energía de Gibbs de la mezcla ideal

$^{ref}G^\phi$ Energía de Gibbs de la superficie de referencia

$G_{i,j,k,l}^{ASR}$ Energía de Gibbs del compuesto estequiométrico $ijkl$ (*end-member*) en el modelo cuatro subredes

H_i^{SER} Entalpía del elemento i en su estructura estable a 1 bar y 298.15 K

$L_{i,j:k,l:m:n}^{4SR}$ Parámetro de interacción para entre los elementos $ijklmn$ en el modelo de cuatro subredes

$L_{i,j}$ Parámetro de interacción binario para una solución sólida

$L_{i,j,k}$ Parámetro de interacción ternario para una solución sólida

N^s Número total de sitios en la subred

n_i^s Número de átomos de elemento i en una subred s

n_{va}^s Número de vacancias estructurales en la subred s

y_i^s Ocupación o fracción de sitios en una subred s

$^{cnf}S^\phi$ Entropía configuracional

Índice general

Prefacio	I
Agradecimientos	II
Resumen	III
Abstract	V
Índice general	X
Índice de Figuras	XII
Índice de Tablas	XIX
1. Introducción	1
1.1. Motivación y objetivos	3
2. Métodos y Técnicas	4
2.1. Proceso de unión TLPB	5
2.2. Termodinámica computacional: método CALPHAD	8
2.2.1. Modelos termodinámicos	9
2.2.2. Minimizador de energía libre	17
2.3. Primeros principios	21
2.3.1. Cálculos a 0 Kelvin	21
2.3.2. Cálculos a temperatura finita	22
2.4. Técnicas Experimentales	25
2.4.1. Preparación de muestras	25
2.4.2. Microscopía y análisis químicos	26
2.4.3. Calorimetría diferencial de barrido	26
2.4.4. Difracción de rayos X	27
3. Enfoque predictivo	29
3.1. Antecedentes del sistema Al-Ni	29
3.2. Estrategia para el estudio del sistema Al-Ni	31
3.3. Estudio termodinámico sin vibraciones	32

3.3.1. Elementos puros de primeros principios a 0 K	33
3.3.2. Fases binarias de primeros principios a 0 K	34
3.3.3. Estabilidad y propiedades de fases a temperatura finita	38
3.4. Estudio termodinámico con vibraciones	50
3.4.1. Elementos puros de primeros principios a temperatura finita	50
3.4.2. Estabilidad y propiedades de fases a temperatura finita	55
3.5. Conclusiones del enfoque predictivo	60
3.6. Perspectivas futuras del enfoque predictivo	61
4. Enfoque empírico	62
4.1. Antecedentes del sistema Cu-In-Sn	62
4.2. Estrategia para el estudio del sistema Cu-In-Sn	66
4.3. Modelado termodinámico	66
4.3.1. Cu-In	66
4.3.2. Cu-Sn	68
4.3.3. In-Sn	68
4.3.4. Cu-In-Sn	70
4.4. Análisis experimental	78
4.4.1. Isopleta 17 % at. Cu	78
4.4.2. Isopleta 44 % at. Cu	86
4.4.3. Isopletas 77 y 80 % at. Cu	94
4.5. Conclusiones del enfoque empírico	118
4.6. Perspectivas futuras del enfoque empírico	119
5. Combinación de ambos enfoques	121
6. Conclusiones generales	125
6.1. Conclusión	125
6.2. Contribuciones y perspectivas	126
A. Relaciones termodinámicas importantes	I
B. Material suplementario al Capítulo 3	II
B.1. Modelos para vibraciones armónicas	II
C. Material suplementario al Capítulo 4	VII
C.1. Comparación entre TCSLD3 y TDB de literatura	VII
Bibliografía	127
Curriculum Vitae	142
Lista de Publicaciones	143

Índice de figuras

2.1. Técnicas experimentales y de cálculo integradas utilizadas en este trabajo para el estudio termodinámico de aleaciones metálicas. Imagen original de [2].	4
2.2. Energías de Gibbs para las fases del sistema Cu-Sn a 250°C calculadas en TC, TDB [152], se indican los potenciales químicos del Cu y Sn en las fases en equilibrio.	7
2.3. Relación entre CALPHAD, metodologías experimentales y cálculos basados en primeros principios.	9
2.4. Estructuras relacionadas mediante reducción de simetría con la fcc. En (a) se indican los vértices del tetraedro regular pertenecientes a subredes diferentes en el modelo de cuatro subredes. En (b) fcc completamente desordenada y (c), (d) son dos estructuras de menor simetría.	15
2.5. Dominio de composición del sistema (A,B)(C,D) expresado en función de ocupación de sitios, además se esquematiza la superficie de referencia extendida en el espacio de composición cuyos extremos corresponden a la energía de los compuestos terminales. Imagen de [178].	16
2.6. Modelo de cuatro subredes para describir la familia de estructuras relacionadas a fcc. Se indican los vértices del tetraedro regular. Imagen de [198].	18
2.7. Modelo de cuatro subredes para describir la familia de estructuras relacionadas a bcc. Se indican los vértices del tetraedro irregular. Imagen de [198].	19
2.8. Energía de formación como función del volumen para la fase Cu ₂ In calculada en este trabajo a 0 K y 0 Pa con VASP, LDA y 300 eV de energía de corte.	23
2.9. Programas de temperatura utilizados en este trabajo para la determinación de temperaturas de transición de aleaciones metálicas.	27
3.1. Estrategia utilizada para investigar el binario Al-Ni utilizando solamente datos de primeros principios.	31
3.2. Entalpías de formación calculadas [141] para compuestos ordenados de Al-Ni con DFT en la aproximación GGA-PBE con potenciales PAW y sin energía de punto cero.	35
3.3. Volúmenes relajados calculados [141] para compuestos ordenados de Al-Ni con DFT en la aproximación GGA-PBE con potenciales PAW y sin energía de punto cero.	36

3.4. Volúmenes calculados [141] para compuestos ordenados de Al-Ni con DFT en la aproximación GGA-PBE con potenciales PAW. Comparación con datos de literatura (a) fcc ref.[137, 165], (b) bcc ref.[160, 137, 165] , (c) D0 ₁₁ -Al ₃ Ni ref.[66] y (d) D5 ₁₃ -Al ₃ Ni ₂ ref.[196, 66, 165].	37
3.5. Volúmenes calculados para compuestos ordenados metaestables de Al-Ni con DFT en la aproximación GGA-PBE con potenciales PAW.	39
3.6. Estructura cristalina de σ con diferentes colores para cada sitio de Wyckoff, la multiplicidad cada sitio y el número de coordinación se indican en la tabla adjunta.	40
3.7. Diagramas de equilibrio del Al-Ni calculados con TC software, (a) basado en PP, (b) basado en optimización de datos experimentales calculado con TCNI8.	42
3.8. Diagramas metaestables de la familia de fases fcc de Al-Ni calculados con TC software, (a) basado en PP, (b) basado en optimización de datos experimentales calculado con TCNI8. (c-d) Evidencia experimental (C_{4M}) de la fase martensítica L1 ₀ en la región de composición ~64 %at.Ni en uniones mediante TLPB [201, 204].	43
3.9. Diagramas de Al-Ni calculados con TC software y la TDB basada en PP incorporando dos parámetros de interacción: regular $^{L1_2}L_{Al,Ni:*,*}^0 = 6000$ y recíproco $^{L1_2}L_{Al,Ni:Al,Ni:*,*}^0 = -36000$, (a) equilibrio, (b) metaestable fcc.	44
3.10. Energía de Gibbs y entalpía de las fases fcc, bcc y hcp de Al-Ni a 1000 K calculadas con TC software, (a)(c)(e) con TDB-PP y (b)(d)(f) con TCNI8 de propiedad de Thermo-Calc. Se utilizó como estado de referencia Al-fcc y Ni-fcc a 1000 K para comparar resultados de bases de datos con distinto estado de referencia.	45
3.11. Propiedades termodinámicas: energía libre (G), entalpía (H), entropía (S), y capacidad calorífica (Cp), de las fases fcc, bcc, σ y μ de Al-Ni calculadas a 1000 K con TC software y la TDB basada en PP. Las fases σ y μ son metaestables en este binario, sin embargo, de gran interés tecnológico y candidatas a formarse mediante la adición de aleantes. Únicamente, σ fue calculada a 1200 K para obtener mejor convergencia en el cálculo. Los puntos en los gráficos de energía libre y entalpía corresponden a las energías de formación de DFT a 0 K. Para las fases fcc y bcc se muestran las contribuciones de los diferentes compuestos ordenados de esta familia de estructuras.	47
3.12. Propiedades termodinámicas, energía libre (G), entalpía (H), entropía (S), y capacidad calorífica (Cp), de las fases TCP: A15, χ , y de Laves: C14, C15, C36 de Al-Ni calculadas a 1000 K con TC software y la TDB basada en PP. Todas las fases en este grupo son metaestables en este binario. Los puntos en los gráficos de energía libre y entalpía corresponden a las energías de formación de DFT a 0 K.	48
3.13. Propiedades termodinámicas, energía libre (G), entalpía (H), entropía (S), y capacidad calorífica (Cp), de las fases D0 ₁₁ , D5 ₁₃ y hcp de Al-Ni calculadas a 1000 K con TC software y la TDB basada en PP. Los puntos en los gráficos de energía libre y entalpía corresponden a las energías de formación de DFT a 0 K.	49

3.14. Propiedades termofísicas del Aluminio calculadas [154] en Quantum Espresso con distintas aproximaciones: armónica (h), quasiarmónica (qh) y electrónica (el). Las predicciones teóricas son comparadas con datos experimentales: (a) capacidad calorífica, C_p , ref. [194, 10, 174, 42, 99, 139, 140, 9, 95, 63, 109, 24, 64, 78, 69, 25, 57], (b) módulo de compresibilidad, B , ref. [104, 150, 92, 51, 139], (c) expansión térmica lineal, ref. [43, 50, 70, 26, 111, 84, 7], y (d) parámetro del red, a , ref. [104, 12, 175].	51
3.15. Propiedades termofísicas del Niquel calculadas [154] en Quantum Espresso con distintas aproximaciones: armónica (h), quasiarmónica (qh) y electrónica (el). Las predicciones teóricas son comparadas con datos experimentales: (a) capacidad calorífica, C_p , ref. [108, 48, 159, 115, 58, 162, 193, 148, 68, 38, 11, 121, 203, 172, 39, 41, 93], (b) módulo de compresibilidad, B , ref. [35, 151, 127, 13, 76, 44], (c) expansión térmica lineal, ref. [94, 180, 195, 113, 216, 190, 43, 15, 73, 20, 26, 213, 158, 171], y (d) parámetro del red, a , ref. [116, 153, 35].	52
3.16. Propiedades termodinámicas para Al fcc y Ni fcc calculadas con TC utilizando la variación de la energía libre con la temperatura (h+el [154]) con formato de tabla, similar al formato de salida de DFT. Se comparan los resultados de las derivadas numéricas para obtener S y C_p con los resultados originales de DFT para verificar desviaciones significativas.	56
3.17. Propiedades termodinámicas para Al fcc y Ni fcc calculadas con TC utilizando la variación de la energía libre con la temperatura (qh+el [86]) con formato de tabla, similar al formato de salida de DFT. Se comparan los resultados de las derivadas numéricas para obtener S y C_p con los resultados originales de DFT y con las funciones de SGTE.	57
3.18. Diagramas de equilibrio para Al-Ni calculados en TC con tres TDB basadas en datos de PP: TDB1 energías de formación de compuestos ordenados (curva negra 0 K), TDB2 incluyendo TDB1 + energía libre de PP en la aproximación armónica + electrónica para Al y Ni fcc (curva roja HAE) y TDB3 considerando TDB1 + energía libre de PP en la aproximación quasiarmónica + electrónica para Al y Ni fcc (curva azul QHAE).	58
3.19. Capacidades caloríficas (en J/molK) calculadas en TC con TCNI8 (curva negra) y TDB con energías de Helmholtz de PP en la aproximación armónica más contribución electrónica para Al y Ni fcc (curva roja), para los compuestos AlNi (a) y Al_3Ni_2 (b).	59
4.1. Estrategia aplicada al estudio del sistema Cu-In-Sn.	67
4.2. Diagramas de equilibrio aceptados para los binarios (a) Cu-In [188, 189] y (b) Cu-Sn [177]. Las líneas punteadas indican regiones donde existe información controversial y los límites de fases no se encuentran definidos en base a la información experimental.	68

4.3. Diagrama de equilibrio aceptado para el binario In-Sn [8]. Las líneas punteadas indican regiones donde existe información controversial y los límites de fases no se encuentran totalmente definidos en base a la información experimental.	69
4.4. Diagramas de equilibrio de los binarios que conforman el sistema Cu-In-Sn calculados en TC con la TDB armada en base a la literatura [132]. En (a) Cu-In, (b) In-Sn y (c) Sn-Cu.	70
4.5. Isoterma de Cu-In-Sn a 400°C, (a) determinada experimentalmente Köster et al.[114] los símbolos vacíos representan datos experimentales: círculo 1 fase, cuadrado 2 fases y triángulo 3 fases. (b) Evaluación de Velikanova et al. [208].	75
4.6. Isoterma de Cu-In-Sn a 400°C, (a) determinada experimentalmente Köster et al.[114] los símbolos vacíos representan datos experimentales: círculo 1 fase, cuadrado 2 fases y triángulo 3 fases. (b) Modelado termodinámico y optimización de parámetros de Liu et al. [132].	75
4.7. Isoterma de Cu-In-Sn a 600°C, (a) determinada experimentalmente Köster et al.[114], campo bifásico $\beta + \gamma_1$. (b) Liu et al. [132] modela β y γ_1 como una sola fase.	76
4.8. Isoterma calculada de Cu-In-Sn a 400°C, (a) Liu et al. [132] (b) TCSLD3. [5]. Se observan diferentes campos de coexistencia alrededor de τ_1	76
4.9. Entalpías de mezclado calculadas con TC y la TDB armada [152] y experimentales de Li et al. [129] para la isopleta con relación In:Sn=1:1 y 1073 K.	77
4.10. Aleaciones de Cu-In-Sn estudiadas en este trabajo, la composición química se superpone sobre la isoterma a 400°C de [208].	78
4.11. Secciones calculadas con la TDB de Liu et al.[152] (a) proyección de la superficie de líquido y monovariantes (curva roja), (b) Isoterma a 555°C y (c) isoterma a 500°C. Las composiciones de las aleaciones estudiadas se indican con puntos negros.	79
4.12. Isopleta de 17 %at.Cu y tres aumentos en regiones de interés indicando los campos de fases y en líneas rojas los planos invariantes. Los símbolos superpuestos indican: temperaturas determinadas con HF-DSC (<i>on heating/on cooling</i>) y número de fases observadas en la microestructura.	80
4.13. Microestructuras después de HF-DSC obtenidas en SEM/BSE para las aleaciones analizadas indicando resultados de composición. Curvas de HF-DSC medidas a 5 °C/min, primer ciclo (curva naranja) y segundo ciclo (curva azul) para las siguientes aleaciones con 17 %at. Cu: (a) In ₆₈ Sn ₁₅ , (b) In ₄₈ Sn ₃₅ , (c) In ₂₃ Sn ₆₀ y (d) In ₈ Sn ₇₅	82
4.14. (a) Perfil de composición con WDS para Cu ₁₇ In ₄₈ Sn ₃₅ en la región indicada como “linescan” sobre la micrografía BSE. (b) Isoterma calculada con la TDB [152] a 80°C y composiciones de WDS, círculos indican composición de las fases y cuadrado la global.	83

4.15. Termogramas experimental y simulado correlacionados con el diagrama de cantidad de fase para: (a) Cu ₁₇ In ₆₈ Sn ₁₅ y (b) Cu ₁₇ In ₄₈ Sn ₃₅ . Los termogramas en azul corresponden al 2do. ciclo medido y en rojo a la respuesta simulada en base a datos entalpía-temperatura calculados con TC-TDB[152]. El diagrama de cantidad de fase indica las temperaturas de transformación y las fases coexistentes en el equilibrio.	84
4.16. Termogramas experimental y simulado correlacionados con el diagrama de cantidad de fase para: (a) Cu ₁₇ In ₂₃ Sn ₆₀ (b) Cu ₁₇ In ₈ Sn ₇₅ . Los termogramas en azul corresponden al 2do. ciclo medido y en rojo a la respuesta simulada en base a datos entalpía-temperatura calculados con TC-TDB[152]. El diagrama de cantidad de fase indica las temperaturas de transformación y las fases coexistentes en el equilibrio.	86
4.17. Superficie <i>liquidus</i> del sistema Cu-In-Sn calculada con la TDB armada de literatura. Se indican las regiones y fases de precipitación primaria, líneas monovariante (rojo) y la composición de las aleaciones estudiadas con 44 %at. Cu.	87
4.18. Resultados para las aleaciones con 44 % at. de Cu comparados con: (a) sección de composición constante 44 % at. Cu calculada con TC-TDB[152] los símbolos en negro indican la cantidad de fases identificadas en la microestructura y las temperaturas de transformación determinadas con HF-DSC, (b) sección de temperatura constante a 80°C donde se observan las líneas de equilibrio de los campos bifásicos, los símbolos indican la composición medida en SEM-EDS y la cantidad de fases presentes.	88
4.19. Microestructuras antes de HF-DSC obtenidas mediante microscopía óptica y composiciones medidas en SEM-EDS [31]. Termogramas de HF-DSC obtenidos a 5 °C/min, primer ciclo (curva naranja) y segundo ciclo (curva azul) para las siguientes aleaciones con 44 %at. Cu: (a) In ₅₀ Sn ₆ , (b) In ₃₄ Sn ₂₂ , (c) In ₂₀ Sn ₃₆ y (d) In ₂ Sn ₅₄	90
4.20. Diagramas de cantidad de fase en equilibrio calculados en TC con la TDB [152] comparados con los termogramas experimentales de las aleaciones con 44 % at. Cu.	91
4.21. Isoterma a 400°C [208] indicando las fases de Cu-In-Sn (negro), las líneas monovariantes (gris), las fases de cristalización primaria (gris claro) y las composiciones analizadas en las isopletras 77 y 80 %at.	94
4.22. Isopletra de 77 % Cu [208] con resultados experimentales superpuestos, de calorimetría HF-DSC, e identificación de fases mediante XRPD y observaciones de microestructura.	95
4.23. Isopletra de 80 % Cu [208] con resultados experimentales superpuestos, de calorimetría HF-DSC, e identificación de fases mediante XRPD y observaciones de microestructura.	95
4.24. Cu ₇₇ In ₀ Sn ₂₃ difractogramas de la aleación homogeneizada 40 días a 500°C (H) y fundida (F) con la identificación de los picos según los patrones cristalográficos en la Tabla 4.9.	98

4.25. Cu77In0Sn23 microestructura luego del segundo ciclo del ensayo calorimétrico a 5°C/min [56].	98
4.26. Cu80In20Sn0 difractogramas de la aleación homogeneizada 40 días a 500°C (H) y fundida (F), micrografías ópticas de la microestructura fundida y homogeneizada 40 días 50°C.	99
4.27. Resultados calorimétricos para fases binarias de Cu-Sn y Cu-In, de izquierda a derecha se presenta la microestructura registrada con microscopía electrónica y óptica [45, 31], los termogramas y las temperaturas medidas comparadas con el diagrama de equilibrio binario correspondiente calculado con la TDB armada en este trabajo [152] para: (a) Cu77In0Sn23 (b) Cu80In0Sn20 y (c) Cu80In20Sn0. .	100
4.28. Difractogramas T_1 en aleaciones homogeneizadas a 500°C por 40 días con diferente composición, Cu77In17Sn6(H) y Cu77In15Sn8(H).	101
4.29. Cu77In17Sn6 difractogramas de la aleación homogeneizada a 500°C por 40 días (H) y fundida (F).	101
4.30. Difractogramas T_1 en aleaciones fundidas con diferente composición, Cu77In17Sn6(F) y Cu77In15Sn8(F), y microestructura de τ_1 para Cu77In16Sn7 [114] y Cu77In15Sn8(F) obtenida en nuestro grupo [31].	102
4.31. Cu77In17Sn6 difractogramas medidos a distintas temperaturas: 25, 300 y 400°C para la aleación fundida.	103
4.32. Cu77In17Sn6 termogramas a diferentes velocidades de calentamiento/enfriamiento: 1, 5 y 20°C/min para la muestra homogeneizada.	103
4.33. Cu80In18Sn2 y Cu80In16Sn4, difractogramas medidos a temperatura ambiente de muestras homogeneizadas y fundidas, se observa la presencia de las fases de equilibrio α y τ_1	105
4.34. Cu80In18Sn2 y Cu80In16Sn4, difractogramas medidos a temperatura ambiente, 535 y 550°C ambas aleaciones se encuentran en la zona de cristalización primaria de β	105
4.35. Cu80In16Sn4(H) termograma medido en HF-DSC a 20°C/min.	106
4.36. Cu77In9Sn14 y Cu77In6Sn17, difractogramas de muestras homogeneizadas y fundidas medidos a temperatura ambiente.	107
4.37. Cu77In6Sn17 difractogramas de la aleación fundida medidos a diferentes temperaturas: ambiente, 400, 550 y 600°C.	107
4.38. Termograma medido en HF-DSC de Cu77In6Sn17(H) a 20°C/min.	108
4.39. Cu80In6Sn14 y Cu80In4Sn16, difractogramas medidos para las aleaciones homogeneizadas y fundidas.	109
4.40. Cu80In6Sn14 difractogramas de la aleación fundida medidos a distintas temperaturas, ambiente y 575°C.	109
4.41. Cu80In4Sn16(H) comparación de la microestructura obtenida en este trabajo [56] con la publicada por Köster en 1972 [114]. Termograma para esta aleación medido a 5°C/min	110
4.42. Refinamiento de Rietveld de la aleación Cu77In0Sn23 (H) indicando la cantidad de cada fase.	116

4.43. Refinamiento de Rietveld de la aleación Cu ₇₇ In ₆ Sn ₁₇ (H) indicando la cantidad de cada fase.	116
4.44. Refinamiento de Rietveld de la aleación Cu ₇₇ In ₉ Sn ₁₄ (H) monofásica.	117
4.45. Refinamiento de Rietveld de la aleación Cu ₇₇ In ₉ Sn ₁₄ (F) bifásica.	117
 B.1. Diferencias entre propiedades calculadas con DFT en la aproximación armónica y calculadas con los modelos de Einstein y Debye a partir del ajuste de la capacidad calorífica vibracional de DFT para obtener las temperaturas de Einstein y Debye. (a,c,e) Al y (b,d,e) Ni.	 V
 C.1. Diagramas de equilibrio de Cu-In (a) calculado con TC y la TDB TCSLD3 [5], (b) calculado con TC y la TDB [132], y (c) experimental aceptado [188, 189]. . .	 VIII
C.2. Diagramas de equilibrio de Cu-Sn (a) calculado con TC y la TDB TCSLD3 [5], (b) calculado con TC y la TDB [132], y (c) experimental aceptado [177].	VIII
C.3. Diagramas de equilibrio de In-Sn (a) calculado con TC y la TDB TCSLD3 [5], (b) calculado con TC y la TDB [132], y (c) experimental aceptado [177].	VIII
C.4. Isoterma de Cu-In-Sn a 555°C calculada con (a) TCSLD3 y (b) TDB [132]. . .	IX
C.5. Isopleta de Cu-In-Sn a 77 %at.Cu calculada con (a) TCSLD3 y (b) TDB [132]. .	IX
C.6. Isopleta de Cu-In-Sn a 88 %at.Cu calculada con (a) TCSLD3 y (b) TDB [132]. .	IX

Índice de Tablas

3.1. Fases estables del sistema Al-Ni, designación de <i>Strukturbericht</i> , símbolo Pearson PS, grupo espacial SG y compuesto prototipo de cada estructura.	30
3.2. Propiedades termodinámicas para Al y Ni calculadas con DFT a 0 K y 0 Pa y comparación con valores de literatura. Estabilidades estructurales (${}^0E_{A,A}^{\Gamma} - {}^0E_A^{est}$) con referencia a fcc-Al, volumen V_0 y módulo de compresibilidad B_0 para once estructuras cristalinas.	34
3.3. Estructuras cristalográficas utilizadas para modelar las soluciones sólidas fcc, bcc y hcp. Se indica el símbolo de Pearson (PS), grupo espacial (SG) y posiciones de Wyckoff.	40
3.4. Estructuras cristalográficas de fases TCP y Laves estudiadas en este trabajo. Se indica símbolo de Pearson (PS), grupo espacial (SG), posiciones de Wyckoff y número de configuraciones.	41
4.1. Resumen de literatura disponible para el ternario Cu-In-Sn sobre modelado termodinámico y determinaciones de propiedades termoquímicas y de equilibrio de utilidad para optimizaciones tipo CALPHAD.	63
4.2. Resumen de reacciones invariantes del Cu-In-Sn en la región pobre en Cu y que involucran la fase líquida, determinadas experimentalmente, calculadas y sugeridas en la literatura. Las letras E, P y U corresponden a equilibrios de cuatro fases, a saber: E = eutéctico ternario, P = peritéctico ternario, U = reacción de transición.	65
4.3. Fases del sistema Cu-In-Sn, rango máximo de composición, rango de temperatura valido por arriba de 273 K, denominación Strukturbericht, grupo espacial, símbolo Pearson y estructura prototipo.	69
4.4. Modelos termodinámicos para las fases del sistema Cu-In-Sn utilizados en Liu et al [132] y TCSLD3 [5]. Los parámetros ${}^0G_{i,j,k}^{\phi}$, $L_{i,j,k}^{\phi}$ corresponden a los modelos termodinámicos de las Ecs.(2.5, 2.22, 2.18, 2.17). Los parámetros marcados con (*) fueron modificados por los autores originales de [132] y fueron utilizados en la TDB [152] armada en este trabajo.	71
4.5. Composición y peso de las aleaciones con 17 % at. Cu medidas con la técnica HF-DSC aplicando los correspondientes programas de temperaturas.	79
4.6. Composición y peso de las aleaciones con 44 % at. Cu medidas con la técnica HF-DSC aplicando los correspondientes programas de temperaturas.	87

4.7. Resultados experimentales para aleaciones de Cu-In-Sn con composición 17 y 44 %at. Cu. Se resumen las composiciones medidas, las temperaturas de transformación y calores asociados determinados con HF-DSC. También se indican los campos de fases asociados a la transición, o las fases identificadas en la microestructura final. Los valores entre paréntesis se obtuvieron de las curvas calorimétricas simuladas.	92
4.8. Composición y peso de las muestras medidas con la técnica HF-DSC aplicando los correspondientes programas de temperaturas, se corrieron dos ciclos por muestra con el mismo programa.	96
4.9. Estructuras cristalográficas binarias utilizadas para identificar las fases en aleaciones de composición 77 y 80 % at. Cu.	96
4.10. Resultados experimentales para aleaciones de Cu-In-Sn. Las temperaturas medidas en DSC se indican para 5°C/min se señalan los valores medidos a otras velocidades.	110
4.11. Modelos cristalográficos utilizados para la extensión ternaria de fases binarias de composición 77 y 80 % at. Cu.	114
4.12. Resultados del refinamiento estructural de fases binarias y ternarias de composición 77 y 80 % at. Cu en el sistema Cu-In-Sn.	115
5.1. Modelos termodinámicos propuestos para fases del sistema Cu-In-Sn donde se observaron discrepancias con resultados experimentales o diferencias entre distintos autores. Se resume solo la parte ordenada de las fases concerniente al número de SR aplicando el CEF. WP indica posiciones de Wyckoff, PS símbolo Pearson y SG grupo espacial. Los valores de energía de formación, Ef, de la literatura [132, 5] corresponde a 298 K, el resto de los valores incluyendo “este trabajo” corresponden a la energía calculada a 0 K.	123

Capítulo 1

Introducción

En todas las aplicaciones tecnológicas la performance de un material queda determinada por sus propiedades (mecánicas, térmicas, eléctricas, etc.) que dependen de su microestructura en condiciones de servicio. El estudio de los diagramas de equilibrio, y la estabilidad de fases en condiciones de no-equilibrio, es fundamental para comprender la relación entre composición, microestructura y condiciones de procesamiento o servicio. La termodinámica es la base para la construcción de los diagramas de equilibrio y su formalismo permite modelar los sistemas para obtener diagramas calculados con buena precisión y exactitud, disminuyendo costos y tiempo de experimentación. Un poderoso método para modelado termodinámico computacional denominado CALPHAD, permite obtener las propiedades termodinámicas de elementos, fases y compuestos en forma individual, como también calcular el comportamiento de sistemas con múltiples fases y componentes entre 298.15 y 6000 K y en todo el rango de composición. La versatilidad del método permite incorporar propiedades termoquímicas determinadas experimentalmente como calculadas para mejorar los modelos termodinámicos, existiendo actualmente particular interés en extender su campo de validez a bajas temperaturas. Los modelos termodinámicos tienen estrecha relación con la estructura cristalográfica de las fases y describen la energía de Gibbs como función de la temperatura, composición y presión. La información detallada del equilibrio de fases es fundamental para modelar otros aspectos de la microestructura: cinéticos, difusivos, creación y movilidad de defectos, crecimiento de grano, cristalización, etc. Por esta razón es importante la disponibilidad de una base de datos termodinámica confiable y versátil para los sistemas de interés.

La estructura de esta tesis consiste en: el presente capítulo introductorio, seguido por un capítulo de métodos y técnicas en el que se describen los detalles fundamentales enfocados en la interrelación de técnicas y en los aspectos que permiten explicar los resultados obtenidos. Siguen los dos capítulos principales en los que se presenta el estudio termodinámico desde dos enfoques diferentes y complementarios. El carácter complementario se discute en el último capítulo, así como la factibilidad de una combinación consistente de ambos enfoques.

El primero de estos capítulos principales se titula “enfoque predictivo” donde se estudia la incorporación de propiedades calculadas en base a primeros principios, únicamente, en los modelos termodinámicos. Puesto que los cálculos están basados en propiedades fundamentales de

la materia, la obtención final de un diagrama de equilibrio de primeros principios representa un enfoque 100 % predictivo, desde los electrones hasta el comportamiento macroscópico de un sistema binario (*bottom-up approach*). Se eligió el binario Al-Ni para la explorar las potencialidades de las magnitudes calculadas porque su diagrama de equilibrio está bien determinado y puede tomarse como referencia al aplicar un enfoque innovador. El sistema Al-Ni ha sido muy estudiado a lo largo de los años, en particular mi tesis de grado [200] presenta el estudio de la cinética de crecimiento de fases intermetálicas en pares de difusión-reacción Ni/Al/Ni mediante el proceso de unión por transición de fase líquida. Utilizando esta experiencia previa, se continuó la investigación en este sistema desde la perspectiva del modelado termodinámico. El enfoque aquí presentado se desarrolló en colaboración entre el grupo de Termodinámica Computacional de la Universidad del Ruhr [2] y el grupo del Laboratorio de Caracterización de Materiales (LCM-FAIN) en la Universidad Nacional del Comahue [3]. Los resultados de este estudio se presentan en forma estratificada, en cuanto a la incorporación de propiedades para las fases individuales y a su vez con distintas aproximaciones (consideradas en los cálculos de primeros principios) para identificar su contribución y detectar las limitaciones en cada etapa.

En el segundo de los dos capítulos principales titulado “enfoque empírico ” se presenta el estudio realizado sobre el sistema ternario Cu-In-Sn desde una perspectiva más tradicional del modelado termodinámico, es decir, se parte de observaciones empíricas para fundamentar/validar los modelos termodinámicos. De este modo se recorre un camino desde el experimento al modelo, desde la complejidad del comportamiento real a las aproximaciones del modelo (*top-down approach*) que contrasta con el enfoque del capítulo anterior. El interés en este sistema surge de la búsqueda de aleaciones libres de Pb adecuadas para reemplazar las tradicionales aleaciones de base Pb-Sn por materiales ambientalmente amigables. Las fuertes regulaciones ambientales sobre los dispositivos electrónicos comenzaron a implementarse en los Estados Unidos, Japón y la Unión Europea [75, 59], e impulsaron a la industria y la ciencia a buscar alternativas viables y sustentables. El grupo de trabajo del LCM tiene trayectoria en determinaciones experimentales sobre Cu-In-Sn pero aún la existencia de información (de equilibrio, cristalográfica, termoquímica, etc) es escasa y en varios casos contradictoria, esto motivó la combinación del estudio experimental con el modelado termodinámico. Se evaluó en este trabajo la factibilidad de armar bases termodinámicas con datos de literatura como alternativa más versátil a la adquisición de bases termodinámicas de elevado costo y de acceso restringido, y que además permita la re-optimización de parámetros en función de experimentos del grupo de trabajo.

Finalmente, en el último capítulo se identifican los puntos que ambos enfoques tienen en común y cómo pueden aplicarse consistentemente para generar mejores descripciones de los sistemas materiales. Se abordan las perspectivas de trabajo que surgen de la presente investigación y se enuncian las conclusiones finales. En forma general este trabajo plantea un abordaje termodinámico integral de los sistemas aquí presentados que puede extenderse a otros sistemas de interés.

1.1. Motivación y objetivos

Uno de los aspectos más relevantes que motivaron la realización de este trabajo es el estudio termodinámico abordado de manera integral empleando eficazmente las técnicas disponibles. Mediante el estudio termodinámico exhaustivo de diferentes sistemas se busca consolidar dos aspectos esenciales de los materiales: el equilibrio y estabilidad termodinámica de fases. Éstos contribuyen asimismo a la interpretación de fenómenos cinéticos-difusivos que tienen lugar bajo diversos procesos de unión. Nos enfocamos en este trabajo en el estudio termodinámico de dos sistemas multicomponente, Al-Ni y Cu-In-Sn, coordinando actividades experimentales y teóricas de carácter complementario en el desarrollo y/o validación de modelos. Los antecedentes de cada sistema y las limitaciones encontradas en cada enfoque motivaron a desarrollar e intentar dar respuesta a las siguientes cuestiones:

- i Se busca obtener bases de datos termodinámicas abiertas, que admitan modificaciones-optimización de los modelos, y compatibles con determinaciones experimentales realizadas en nuestro grupo.
- ii Se utiliza el sistema Al-Ni, para el cual existe un diagrama de equilibrio bien determinado, para evaluar las potencialidades de propiedades calculadas de primeros principios. ¿Es posible predecir el equilibrio y las propiedades individuales de las fases?, ¿cuán próximo resulta el diagrama de fases de primeros principios al aceptado?.
- iii El método CALPHAD utiliza ajustes polinómicos para representar las funciones termodinámicas, tradicionalmente los coeficientes de ajuste pueden o no tener significado físico, sin embargo lo primero siempre se ha preferido. Actualmente, buscamos incorporar resultados de primeros principios en este entorno, siendo estos resultados datos discretos de alta calidad (con referencia a la robustez de cálculo y complejidad de los modelos), ¿cuál es el efecto de un posterior ajuste polinómico?, ¿se pierde el sentido físico de los datos en el ajuste? y, ¿es posible incorporar datos discretos en el entorno de CALPHAD sin ajustes?.
- iv Siendo una característica de fundamental importancia en termodinámica los estados de referencia, y que los dos enfoques planteados difieren en sus referencias, ¿es posible la combinación consistente de estos enfoques?.
- v ¿Es posible incorporar progresivamente propiedades calculadas de primeros principios en la descripción del ternario Cu-In-Sn?.

Éstas son algunas cuestiones que surgen de la presente investigación y son tratadas a lo largo de esta tesis junto con otros aspectos de igual o mayor relevancia, es decir éstas no se encontrarán marcadas como ejes de la investigación. Un resumen de las respuestas a estas cuestiones se presenta en el capítulo de conclusiones.

Capítulo 2

Métodos y Técnicas

En este capítulo se describen los métodos y técnicas utilizados para el estudio termodinámico de aleaciones metálicas, con énfasis en los detalles que permiten relacionar consistentemente unas con otras para abordar el estudio de manera integral. El esquema de la Fig. 2.1 muestra las características, multiescalar e interdisciplinar, de esta investigación aplicada al estudio de aleaciones multicomponentes. En la parte superior se ordenaron las técnicas experimentales utilizadas de acuerdo, aproximadamente, a la escala de análisis mientras que en el margen derecho se destacan las técnicas de modelado y simulación utilizadas. Fundamentalmente se pretende mostrar que para abordar el modelado y simulación de fenómenos como defectos, difusión, cinética, microestructura, procesos (ej. unión por transición de fase líquida TLPB) entre otros, se requiere, en muchos casos, la descripción termodinámica de las fases o componentes involucrados. Es decir que el modelado termodinámico se encuentra, sino en la base, en estratos fundamentales para el modelado y simulación de procesos.

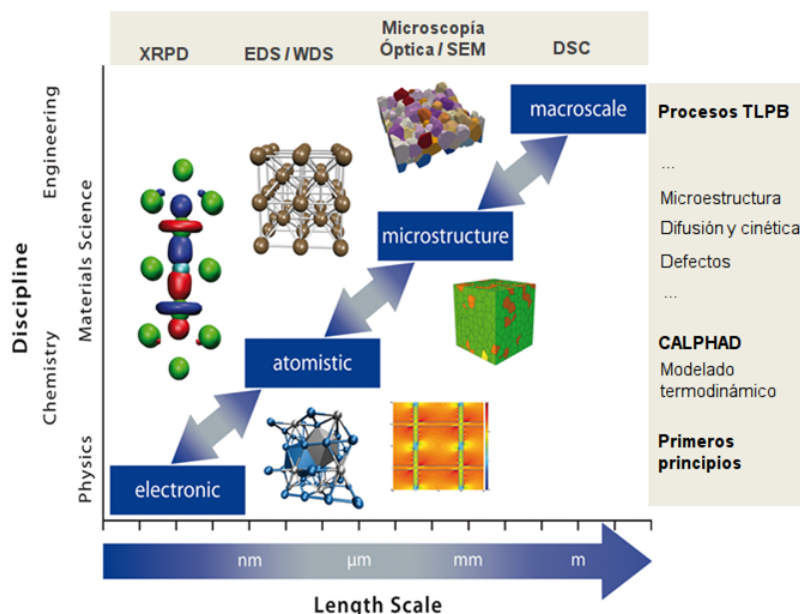


Figura 2.1: Técnicas experimentales y de cálculo integradas utilizadas en este trabajo para el estudio termodinámico de aleaciones metálicas. Imagen original de [2].

La integración de técnicas experimentales y de cálculo es de importancia por varios motivos: económicamente, los cálculos previos a la experimentación ayudan a reducir costos guiando experimentos específicos donde se requiere validación de los modelos. El caso particular de los diagramas de fases, es un ejemplo, pues antiguamente se exploraba todo el rango de composición y temperaturas necesitando un gran número de muestras para obtener el diagrama de fases, como se observa en el trabajo fundamental sobre Al-Ni de Alexander y Vaughan [14]. Actualmente, se utilizan ambos tipos de técnicas no solo para reducir tiempos y costos sino porque las propiedades calculadas aportan fundamento físico a una magnitud, es decir, permiten explicar y relacionar una propiedad macroscópica con propiedades estructurales y electrónicas de la materia mediante modelos físico-matemáticos.

La tendencia actual es a crear bancos de datos (experimentales y calculados) internacionales para mejorar el acceso a la información, de modo de facilitar la investigación y desarrollo de nuevos materiales. Con ello se generan nuevos desafíos relacionados con la estandarización de métodos de medición y cálculo, y cómo estas dos fuentes de datos pueden acoplarse consistentemente. Ejemplos de esfuerzos en esta dirección son los proyectos de: SGTE [179], Materials Project [165] y Materials Genome [102].

2.1. Proceso de unión TLPB

El proceso de unión por transición de fase líquida (*Transient Liquid Phase Bonding*, TLPB) se utiliza para la generación de uniones con punto de fusión más elevado que la temperatura de procesado. Es un proceso que por sus características se lo ubica entre los procesos de unión por difusión (*Diffusion Bonding*, no funde el material de aporte, $400 < T < 1200^{\circ}\text{C}$) y por soldadura fuerte (*Brazing*, funde el material de aporte, $T > 450^{\circ}\text{C}$). De modo que TLPB se utiliza en un rango aproximado de temperatura de $400 < T < 1200^{\circ}\text{C}$, con fusión del material de aporte, pero a diferencia del *Brazing* la fase líquida es transitoria y no hay remanente de ésta [79, 49]. TLPB es un proceso isotérmico que genera transformaciones de fases en la zona de unión, las fases o compuestos se generan por difusión-reacción en las interfaces de los sustratos en contacto y se desarrollan con morfología de capas.

Dado que las uniones generadas TLPB pueden resultar más cercanas a la unión ideal que las obtenidas con otros métodos, se utiliza este proceso para la reparación de grietas en álabes de turbinas, típicamente construidos con superaleaciones de base Ni. Por ello el binario Al-Ni es de interés para aplicaciones de alta temperatura, y su comportamiento cinético en uniones generadas por TLPB, Ni/Al/Ni entre $800\text{-}1200^{\circ}\text{C}$, fue estudiado en el trabajo final de ingeniería de S. Tumminello [200]. Por otra parte, el proceso de TLPB tiene aplicación en uniones de baja temperatura para ensambles electrónicos, donde las aleaciones típicamente son de base Sn y sustratos de Cu o Ni. La cinética de estas uniones también fue estudiada en el grupo por la Dra. Sommadossi [187, 186].

A continuación se describe como la sinergia entre termodinámica y cinética ayuda a la comprensión de los fenómenos observados en este tipo de procesos de unión. La termodinámica de los materiales brinda información sobre la estabilidad relativa de fases, como también sobre las fuerzas impulsoras en reacciones químicas y procesos de difusión, quedando fuera de su campo

la evolución temporal de las estructuras. Un modelo termodinámico-cinético permite determinar energéticamente qué puede suceder en un determinado sistema y en cuanto tiempo. Un ejemplo de dicho modelo es presentado por Laurila et al. [123] el cual combina experimentos con resultados teóricos para racionalizar los efectos observados en procesos de unión como TLPB, *Diffusion Bonding*, etc. Se basa en la principal suposición de que existe equilibrio en las interfaces (capas), para el estudio de las reacciones que allí ocurren. De modo que la información termodinámica se combina con parámetros cinéticos, movilidades y coeficientes de difusión; sin embargo, los datos cinéticos son limitados incluso para binarios y aún mas a bajas temperaturas. Y como se mencionó con referencia a la Fig. 2.1, los modelos termodinámicos y cinéticos dan lugar a modelos microestructurales [16], de defectos, etc.

Las fuerzas impulsoras de la reacciones que producen compuestos en las interfaces, pueden determinarse a partir de un diagrama de energía libre como el que se muestra en la Fig. 2.2. La energía libre total de todo sistema se computa como la suma de las energías de Gibbs de las fases individuales y luego se busca el equilibrio minimizando una función como en la Ec. 2.1:

$$G_{tot} = \sum_{\phi} \sum_i (\mu_i^{\phi} n_i^{\phi}) = \sum_{\phi} y^{\phi} \sum_{i \in n} \left(x_i \mu_i^0 + RT \sum_{i \in n} x_i \ln x_i + G_m^E \right) \quad (2.1)$$

donde, y es la cantidad relativa de fase ϕ , x_i la fracción molar del componente i en el sistema. Los parámetros μ_i^0 representan la energía de Gibbs parcial o potenciales químicos de los componentes puros. El potencial químico es la energía libre por mol de un elemento i en una fase ϕ y como tal debe referirse a un valor de energía, normalmente, la del estado estándar del elemento: 298 K y 1bar en la estructura cristalina estable. El potencial químico se expresa entonces con una referencia y se relaciona con la actividad del componente a_i como:

$$\mu_i^{\phi} \equiv \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.2)$$

La relación $\mu_i^{\phi} - \mu_i^0$ tiene un rol central en los modelos termodinámicos como se desarrolla en la Sec. 2.2.1.2. Luego dos o más fases se encuentran en equilibrio, si el potencial químico de todos los componentes del sistema es el mismo en las fases que integran el equilibrio, y la fuerza impulsora para la difusión es nula. En la Fig. 2.2 se presenta el diagrama de energía libre calculada para las fases del binario Cu-Sn a 250°C con TC y la TDB armada en este trabajo [152]. Las fases modeladas como estequiométricas se indican con símbolos, ya que su energía libre no varía con la composición. Se puede observar el valor del potencial químico, por ej. del Cu en las fases ε y α cuando se encuentran en equilibrio a esta temperatura, $\mu_{Cu}^{\varepsilon} = \mu_{Cu}^{\alpha}$ ($\mu_{Cu}^{\varepsilon/\alpha}$). Aunque los potenciales químicos en las interfases son iguales, en el caso de morfología de capas existen aun gradientes de potencial en las capas adyacentes que junto con las difusividades determinan la difusión de componentes a través de las diferentes capas (fases) en la zona de unión. También puede determinarse del diagrama de energía libre la composición molar en las interfaces (x_{Sn}^{α} , x_{Sn}^{ε}), lo que permite ver que efectivamente el potencial químico es la fuerza impulsora para la difusión y no la composición.

El equilibrio termodinámico completo nunca se alcanza en este tipo de uniones multicapas, se alcanza un equilibrio local en las interfaces donde las funciones termodinámicas son continuas y la composición se puede obtener del diagrama de equilibrio. El equilibrio metaestable se define como un mínimo local de la energía libre del sistema y por lo tanto difiere del equilibrio global (estable) en una cierta cantidad energía (activación) que puede determinarse de un diagrama de energía libre para las fases metaestables. La metaestabilidad también puede ser total, local (ej. en interfaces) o parcial (algunas fases).

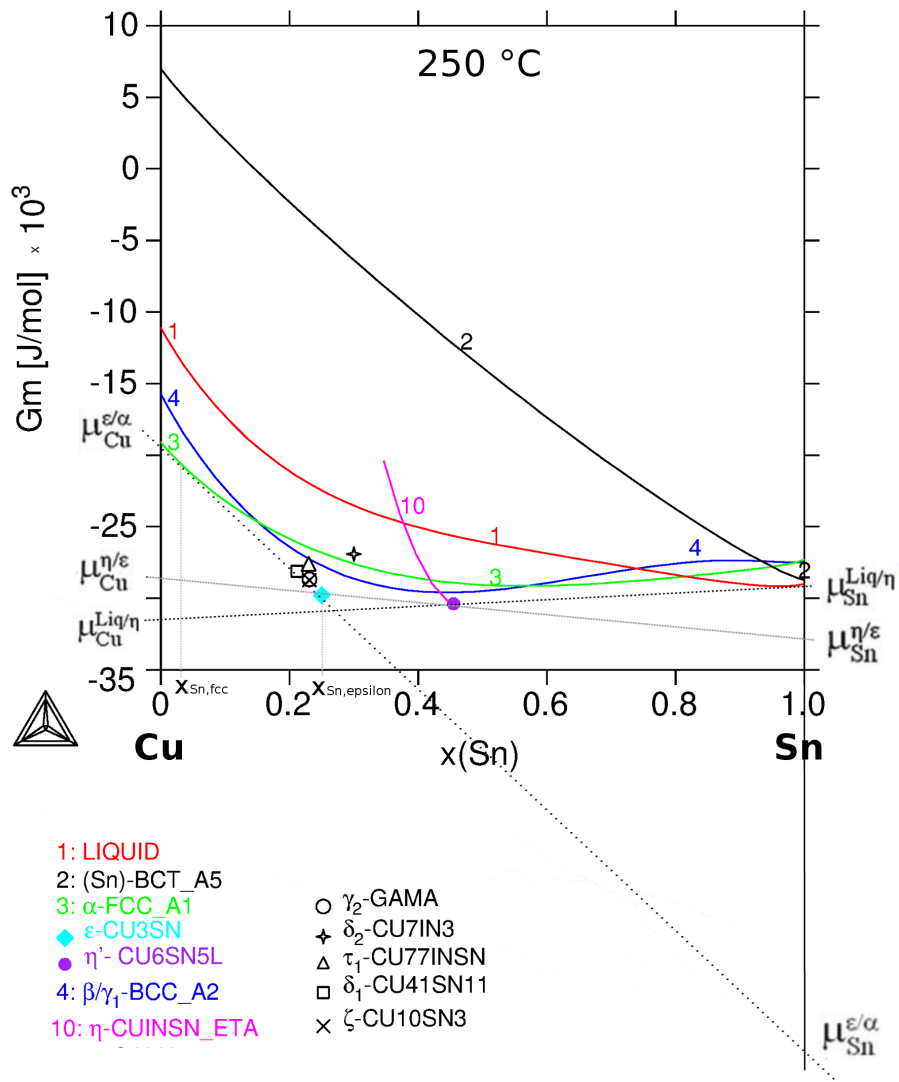


Figura 2.2: Energías de Gibbs para las fases del sistema Cu-Sn a 250°C calculadas en TC, TDB [152], se indican los potenciales químicos del Cu y Sn en las fases en equilibrio.

2.2. Termodinámica computacional: método CALPHAD

La comprensión del equilibrio termodinámico y la estabilidad de fases es crucial para el entender las propiedades y transformaciones que pueden ocurrir en los materiales.

CALPHAD (*CAL*culat*ion of PH*ase *Diagrams* o más recientemente *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*) es un poderoso método utilizado en termodinámica computacional que describe las propiedades termodinámicas de los elementos, fases y compuestos y permite calcular el comportamiento de un sistema con múltiples fases y componentes en el rango de temperaturas entre 298 y 6000 K y en todo el rango de composición [107, 178, 138]. Es el único método disponible actualmente para cálculos eficientes de sistemas multicomponentes que tiene la exactitud necesaria para aplicaciones prácticas.

El método se basa en la utilización de bases de datos que contienen los modelos termodinámicos parametrizados y un poderoso minimizador de energía libre. Dichos parámetros son el resultado de un proceso de optimización basado en la evaluación crítica de datos experimentales. La Fig. 2.3 muestra las distintas etapas del método CALPHAD y la relación con técnicas experimentales y de cálculo. En el esquema se observa el dominio de temperatura en el eje vertical, 0 K es el campo de los cálculos de primeros principios (PP) mientras que 298 K es el límite inferior de temperatura para CALPHAD y se esquematiza el campo experimental por encima de 298 K en forma general, pues es claro que es posible realizar experimentos a bajas temperaturas y por otro lado es posible también realizar cálculos a temperatura finita.

En la misma Fig. 2.3 se indican las etapas de las distintas técnicas. En particular para el método CALPHAD, la primer etapa se denomina Evaluación. En esta etapa se deben coleccionar “todos” los datos experimentales o calculados para cada una de las fases del sistema a estudiar. Esto normalmente implica una revisión bibliográfica de los últimos 40 años aprox. implicando entre otros detalles, cambios en las normalizaciones de temperaturas (IPTS-68, ITS-90), longitudes de radiación, etc. Las propiedades de interés para el método son:

- Termodinámicas: entalpía de formación, potenciales químicos, volumen molar, expansión térmica, capacidad calorífica.
- Diagrama de fases: puntos invariantes, composición en las líneas de equilibrio, límites de solubilidad.
- Otras propiedades: constantes elásticas, módulos de compresibilidad, estructura y ocupación cristalográfica.

Luego se debe realizar una evaluación crítica entre los distintos set de datos, para lo cual se requiere experiencia en las técnicas experimentales y de cálculo para ponderar los set de acuerdo a la precisión, exactitud y métodos más adecuados.

La etapa de Modelado, consiste en seleccionar un modelo y los parámetros a optimizar para cada fase en base a la información Evaluada en la primer etapa, existen diversos modelos la mayoría de los cuales se basa en la utilización de subredes (Sec. 2.2.1.3).

La Validación-Optimización es la utilización de los sets de datos de la primer etapa para ajustar los parámetros del modelo seleccionado y la validación se realiza comparando los resultados del cálculo con los datos medidos experimentalmente.

Una etapa más consiste en realizar extrapolaciones a sistemas de orden superior, y luego se debe volver a la etapa de Validación-Optimización de los sistemas de orden inferior de modo, que no se puede Evaluar un ternario sin re-evaluar los tres binarios.

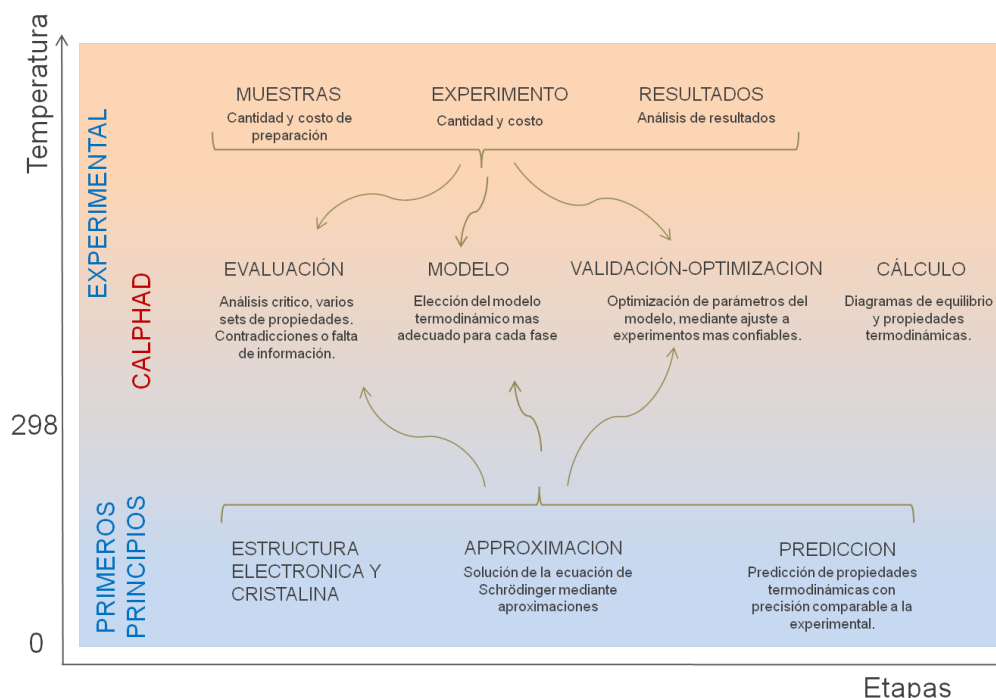


Figura 2.3: Relación entre CALPHAD, metodologías experimentales y cálculos basados en primeros principios.

Los cálculos de PP como se puede ver pueden ayudar a tomar decisiones en la etapa de Evaluación cuando los datos son contradictorios o escasos. Sin embargo, uno de los aportes principales es en la información de compuestos metaestables e incluso hipotéticos que son parte del modelo de subredes (ver Sec. 2.2.1.3).

La estructura jerárquica del método, a veces denominada de pirámide invertida, consiste en fundar la descripción termodinámica sobre los elementos puros (o unarios) luego binarios, ternarios y de orden superior. A continuación se describen los mencionados modelos termodinámicos comenzando por los elementos puros y continuando por fases binarias y ternarias, se hará énfasis en los modelos de interés para este trabajo.

2.2.1. Modelos termodinámicos

La energía de Gibbs es la función elegida para modelar porque sus variables canónicas son la presión y la temperatura y éstas son convenientemente controladas en los experimentos. Este aspecto sin embargo, es crucial al considerar la combinación de este método con aquellos basados en PP (Primeros Principios) donde las variables controlables son el volumen y la temperatura (ver Sec. 2.3). A partir de la energía de Gibbs las demás propiedades termodinámicas pueden obtenerse por derivación.

La expresión general para la energía de Gibbs para una fase ϕ es G^ϕ se escribe en función de las distintas contribuciones a la energía libre total como se indica a continuación:

$$G^\phi = {}^{ref}G^\phi + {}^{id}G^\phi + {}^{ex}G^\phi + {}^{fis}G^\phi \quad (2.3)$$

donde ${}^{ref}G^\phi$ es la energía libre de referencia que representa la energía de los componentes de la fase sin “reaccionar”. ${}^{ex}G^\phi$ es la energía libre de exceso que describe las desviaciones respecto de la mezcla ideal, ${}^{fis}G^\phi$ es la contribución debido a un modelo físico específico como por ejemplo, magnetismo y ${}^{id}G^\phi$ representa la energía de una mezcla ideal como se indica en la Ec. 2.4 con ${}^{cnf}S^\phi$ entropía configuracional y representa el numero de posibles arreglos de los componentes de una fase.

$$\phi G = {}^{ref}G^\phi - T {}^{cnf}S^\phi + {}^{ex}G^\phi + {}^{fis}G^\phi \quad (2.4)$$

En esta partición se puede observar que solo el término ${}^{fis}G^\phi$ es representado por un modelo físico-matemático concreto explicando solo una parte de la energía libre total. Es éste uno de los objetivos que buscamos al combinar CALPHAD con PP, pues estos últimos explican el origen físico de la energía de Gibbs.

2.2.1.1. Fases con composición constante

Fases de composición constante abarca: elementos puros, compuestos estequiométricos, hipotéticos (Sec.2.2.1.3) o una solución sólida que se analiza a composición constante. Dejando de lado variaciones de composición la energía de Gibbs solo puede variar con la temperatura y la presión.

Dependencia de la temperatura

La energía libre de un elemento puro, compuesto estequiométrico o compuesto terminal (Sec.2.2.1.3) de la fase ϕ se describe como un polinomio de la temperatura como se indica en la Ec. 2.5 y las restantes propiedades termodinámicas se derivan de la energía de Gibbs, utilizando las relaciones termodinámicas del Apéndice A (Ec. A.1) se obtiene:

$$\phi G_m(T) - \sum_i b_i H_i^{SER} = a + bT + cT \ln(T) + \sum_n d T^n \quad T_1 < T < T_2 \quad (2.5)$$

$$\phi H_m(T) - \sum_i b_i H_i^{SER} = a - cT - \sum_n (n-1)d T^n \quad T_1 < T < T_2 \quad (2.6)$$

$${}^{\phi}S_m(T) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -b - c - c \ln(T) - \sum_n n d T^{(n-1)} \quad T_1 < T < T_2 \quad (2.7)$$

$${}^{\phi}C_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = -c - \sum n(n-1) d T^{(n-1)} \quad T_1 < T < T_2 \quad (2.8)$$

donde b_i es el coeficiente estequiométrico del elemento i en la fase ϕ y $\sum_i b_i H_i^{SER}$ representa la suma de las entalpías de los elementos en su estructura estable a 1 bar y 298.15 K, denominado estado estándar de referencia para los elementos (Entalpía de referencia del elemento, *Standard Element Reference*, H_i^{SER}). Este término es necesario porque tanto la entalpía como la energía libre se definen respecto a un estado de referencia. Los polinomios función de la temperatura tienen validez en el rango indicado entre T_1 y T_2 y los coeficientes (a, b, c, d) no tienen, en principio, significado físico. Normalmente, el rango de temperaturas es entre 298.15 y 6000 K, sin embargo, se ha buscado desde el comienzo del método extender la descripción termodinámica hasta 0 K y hasta hoy no está disponible. El interés práctico radica en las aplicaciones a baja temperatura, por ejemplo cálculos con fases metaestables como temperaturas de transformación martensítica. Es en este rango donde métodos de PP aportan información fundamental.

Con respecto a los elementos puros ha sido uno gran logro para el éxito de este método, la estandarización de la base de datos para los elementos puros en base al trabajo de A. Dinsdale [60] con aplicación entre 298.15 y 6000 K. Mediante PP es posible obtener la dependencia con la temperatura calculando las frecuencias de vibración, pero el estado del arte de PP a temperatura finita está todavía lejos de una estandarización aunque parece ser la tendencia a seguir (Sec. 2.3).

2.2.1.2. Estabilidad estructural

Un concepto fundamental de los modelos termodinámicos es la estabilidad estructural (*lattice stability*), representa la diferencia de energía de un elemento en una dada estructura cristalina respecto de otra tomada como referencia (la estructura estable de del elemento a 298.15 K y 1 bar). La estabilidad estructural es el primer termino del lado derecho en las Ecs. 2.5, 2.6 para el elemento i , dado que los polinomios en función de la temperatura más arriba se aplican también para los elementos puros. Este concepto fue desarrollado por Kaufman en 1970 [107], y desde el comienzo se planteó la posibilidad de obtener este parámetro de PP y de diagramas de fases experimentales. Experimentalmente, se extrapolan líneas de solubilidad o entalpías sobre la región metaestable para obtener la propiedad termodinámica deseada, por ejemplo, la temperatura de fusión o la entalpía del Al bcc (inestable). Esto muestra la importancia de combinar diagramas de fases y termodinámica, las estabilidades estructurales fueron esenciales para lograr el objetivo de desarrollar bases de datos termodinámicas para múltiples componentes. Como se mencionó la compilación de propiedades termodinámicas para los elementos puros en distintas estructuras estables y metaestables es la base de datos creada por el grupo SGTE y que se utiliza como TDB normalizada para los elementos puros, haciendo los resultados de CALPHAD comparables.

Cuando se comparan las estabilidades estructurales de SGTE con las calculadas por PP en muchos casos no hay buen acuerdo. Este hecho ha sido motivo de discusiones científicas [90, 40] a lo largo de los años y se hicieron algunas propuestas para superar las discrepancias [112]. Mas recientemente, Wang et al. [209] realizó cálculos sistemáticos de la energía total de 78 elementos utilizando DFT-PAW-GGA a 0 K, 0 Pa, sin energía de punto cero (ver Sec.2.3). Los autores concluyen que hay un acuerdo general para la mayoría de los elementos cuando se compara con las estabilidades estructurales de SGTE excepto para los elementos de transición 3d, entre los que se encuentra el Níquel (ver Sec. 3.3.1).

Dependencia de la presión

Las propiedades como el volumen molar y la expansión térmica que dependen de la presión no son en general tenidos en cuenta en el modelado termodinámico. Cambios de presión son en particular de interés para el estado gaseoso y para las fases condensadas son importantes en aplicaciones a muy altas presiones; pero los cambios de volumen ocurren en las transformaciones de fases de sólidos y líquidos. Es de interés modelarlos para calcular la fracción molar de fases en una transformación o estables a una dada composición.

Inicialmente se usó la ecuación de estado de Murnaghan para la dependencia de la energía de Gibbs con la presión, pero la dependencia de los parámetros con la composición es compleja. Este modelo fue reemplazado por el de Lu. et al. [136] y la modificación para altas presiones de Jacobs et al.[101]:

$$V(T, p) = V_0(T) - c(T) \ln \left(\frac{\kappa_0(T)}{\kappa(T, p)} \right) \quad (2.9)$$

donde $V_0(T)$ y $\kappa_0(T)$ son el volumen y la compresibilidad a 0 Pa y $c(T)$ es una función ajustable. Integrando esta expresión se obtiene la energía libre como función de la presión:

$$G_m(T, p) = G_m(T, p = 0) + \frac{c(T)}{\kappa_0(T)} \left[\exp \left(\frac{(V(T, p) - V_0(T))}{c(T)} \right) - 1 \right] \quad (2.10)$$

Donde $V(T, p)$ se puede expresar como:

$$V(T, p) = c(T) Ei-1 \left[Ei \left(\frac{V_0(T)}{c(T)} \right) + p \kappa_0(T) \exp \left(\frac{(V_0(T))}{c(T)} \right) \right] \quad (2.11)$$

$$Ei(z) = \int_z^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx$$

donde $Ei-1$ es la inversa de la integral exponencial.

$V_0(T)$ la dependencia con la temperatura del volumen molar a una presión de referencia (0 o 1

atm). La dependencia del volumen molar con la temperatura se ve en la Ec. 2.12.

$$V_0(T) = V(T_0) \exp \left(\int_{T_0}^T 3\alpha dT \right) \quad (2.12)$$

$$3\alpha = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \quad (2.13)$$

Donde, $V(T_0)$ es el volumen molar a la temperatura de referencia T_0 y a la misma presión que $V_0(T)$. β el coeficiente de expansión térmica volumétrico que para fases cúbicas es tres veces el lineal. Y α el coeficiente de expansión térmica lineal, que por definición es: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$. Experimentalmente 3α se ajusta a la función polinómica del tipo indicado en la Ec. 2.13. Y la dependencia del volumen con la temperatura se encuentra implementada en TC como se ve en la Ec. 2.12.

2.2.1.3. Fases con dependencia de la composición

Los modelos termodinámicos utilizan el concepto de *subred* (SR) para definir variables internas. Y éste a su vez está directamente relacionado con la estructura cristalográfica de una fase. En la cristalografía de una fase existen posiciones atómicas equivalentes por simetría del cristal. Estos sitios equivalentes son las posiciones de Wyckoff y los átomos en sitios equivalentes tienen el mismo número de coordinación o átomos vecinos. Luego cada uno de estos sets de sitios equivalentes puede ser definido como subred. Es posible también combinar sitios equivalentes en subredes para reducir el número de SR y de parámetros en el modelo (Sec. 2.2.1.3). Luego la ocupación de cada subred se relaciona con la composición molar de la fase mediante las variables internas denominadas fracción de sitios u ocupación de sitios, y_i^s , que se definen como:

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{N^s} \quad (2.14)$$

donde n_i^s es el número de átomos del componente i en la subred s y N^s es el número total de sitios en la subred. Generalizando para incluir n_{va}^s número de vacancias estructurales en la subred s :

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{n_{va}^s + \sum_i n_i^s} \quad (2.15)$$

Luego la fracción molar se relaciona con estas variables mediante:

$$x_i = \frac{\sum_s N^s y_i^s}{\sum_s N^s (1 - y_{va}^s)} \quad (2.16)$$

Soluciones sólidas

Una solución sólida es una mezcla aleatoria de componentes y para modelar la dependencia con la composición de solución sólida se puede utilizar el modelo de solución sustitucional regular:

$$\begin{aligned} G_m^\phi(x_i) &= \sum_i x_i^{ref} G_i + RT \sum_i x_i \ln(x_i) + \\ &= + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j L_{i,j} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} x_i x_j x_k L_{i,j,k} \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde los dos primeros términos se corresponden con la Ec. 2.3 y representan la mezcla aleatoria de los componentes de la solución sin reaccionar. Y los dos últimos términos representan la energía libre de exceso que tiene en cuenta las interacciones en una mezcla, mediante $L_{i,j}$ parámetros de interacción binarios y $L_{i,j,k}$ parámetros de interacción ternarios. Estos parámetros pueden depender de la temperatura como:

$$L^\phi = a + bT + cT \ln(T) \quad (2.18)$$

donde a , b y c representan la entalpía, entropía y calor específico de exceso, respectivamente; y su dependencia con la composición se expresa mediante una serie de Redlich-Kister (RK), para binarios:

$$L_{i,j} = \sum_\nu (x_i - x_j)^\nu L_{i,j}^\nu \quad (2.19)$$

y para parámetros ternarios:

$$L_{i,j,k} = v_i L_{i,j,k}^0 + v_j L_{i,j,k}^1 + v_k L_{i,j,k}^2 \quad (2.20)$$

donde $v_i = x_i + (1 - \sum_j x_j)/3$

Compuestos ordenados

El formalismo matemático para modelar la energía de los compuestos ordenados se denomina Compound Energy Formalism (CEF)[191]. Una de las principales características de este modelo es que se puede aplicar a transformaciones de orden-desorden de manera eficiente permitiendo ajustar separadamente los parámetros de la fase desordenada. este tipo de transición es de principal interés en un sistema como Al-Ni (ver Cap. 3).

Vamos a tomar como ejemplo una fase binaria fcc, sin embargo la expresión del modelo se puede aplicar a fases ordenadas que no presentan desorden (indicando que la fase no desordena). Este modelo fue aplicado por primera vez al fenómeno de orden-desorden de la fase fcc del sistema Al-Ni por Ansara et al. [19]. Algunos de los compuestos relacionados mediante simetría con la estructura fcc son: $A1, L1_0$ y $L1_2$, en particular en el binario Al-Ni $A1$ y $L1_2$ son estables en

distintos rangos de composición y se modelan con la misma función para la energía libre. Aún con las ventajas que representa este modelo, la optimización de parámetros de fases con orden-desorden es compleja. Estas tres estructuras mencionadas se pueden modelar con el modelo de 4 subredes con mezclado total de los elementos A y B en cada subred:

$$(A, B, \dots)_{0,25}(A, B, \dots)_{0,25}(A, B, \dots)_{0,25}(A, B, \dots)_{0,25} \quad (2.21)$$

Existen más compuestos ordenados relacionados por simetría con la estructura fcc pero se necesitan más subredes para modelarlos. Las cuatro subredes forman un tetraedro regular como se puede ver en la Fig. 2.4 a. Cada subred contiene 0.25 del total de sitios y entonces el modelo da en total un mol de átomos. La ocupación de sitios y la fracción molar del elemento i queda definida en la subred s como:

$$\sum_i y_i^s = 1 \quad (2.22)$$

$$x_i = 0,25 \sum_i y_i^s \quad (2.23)$$

Luego si todas las subredes tienen la misma ocupación $y_i^{(1)} = y_i^{(2)} = y_i^{(3)} = y_i^{(4)}$ la fase está desordenada (A1). Si tres SR tienen igual ocupación y la cuarta difiere $y_i^{(1)} = y_i^{(2)} = y_i^{(3)} \neq y_i^{(4)}$ la fase está ordenada y se tiene L1₂. Cuando dos SR tienen igual ocupación y difieren de las otras dos $y_i^{(1)} = y_i^{(2)} \neq y_i^{(3)} = y_i^{(4)}$ se tiene la estructura L1₀, que se observan en la Fig. 2.4 donde los colores indican diferentes elementos.

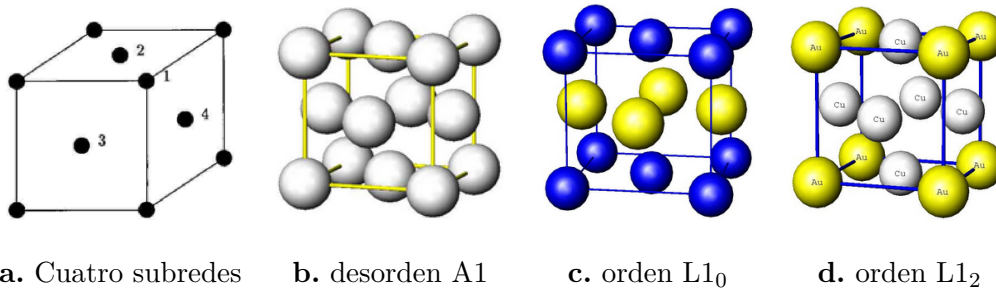


Figura 2.4: Estructuras relacionadas mediante reducción de simetría con la fcc. En (a) se indican los vértices del tetraedro regular pertenecientes a subredes diferentes en el modelo de cuatro subredes. En (b) fcc completamente desordenada y (c), (d) son dos estructuras de menor simetría.

La energía libre para el modelo de la Ec. 2.21 se expresa como:

$$\begin{aligned}
 G_m^{4SR}(y_i^s) = & \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l y_i^{(1)} y_j^{(2)} y_k^{(3)} y_l^{(4)} G_{i,j,k,l}^{4SR} + \\
 & + 0,25RT \sum_s \sum_i y_i^{(s)} \ln y_i^{(s)} + \\
 & + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k \geq j} \sum_{l>k} \sum_m \sum_n y_i^{(s)} y_j^{(s)} y_k^{(r)} y_l^{(r)} y_m^{(t)} y_n^{(u)} L_{i,j:k,l:m:n}^{4SR}
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

El primer término describe la mezcla mecánica de todos los compuestos estequiométricos definidos por el modelo y $G_{i,j,k,l}^{4SR}$ es la energía libre del compuesto estequiométrico $ijkl$ relativo a los elementos puros en la fase fcc. El segundo término es la mezcla aleatoria de los elementos en cada SR. Y el parámetro de interacción $L_{i,j:k,l:m:n}^{4SR}$ representa la interacción simultánea cuando i y j se encuentran en la subred s con k y l en la subred r y con m y n en las subredes t y u , respectivamente. No se tienen en cuenta los parámetros de interacción binarios porque se consideran en la parte desordenada. Estos parámetros, $L_{i,j:k,l:m:n}^{4SR}$, son los que tienen en cuenta el orden de corto alcance.

Es de interés remarcar el significado de los términos $^{ref}G^\phi$, $^{ref}G_i$, $\sum_{ijkl} G_{i,j,k,l}^{4SR}$, todos representan la energía libre de referencia o de la superficie de referencia. Para poder visualizar el concepto detrás de estos términos debemos elegir un modelo relativamente simple de dos SR con elementos A, B, C, D distribuidos como: $(A,B)_1(C,D)_1$. Cuando consideramos ocupación completa de cada uno de los elementos en su respectiva SR quedan determinados, en este caso cuatro, compuestos denominados terminales (*end-members*): $(A)(C)$, $(A)(D)$, $(B)(C)$ y $(B)(D)$, que se pueden visualizar en la Fig. 2.5.

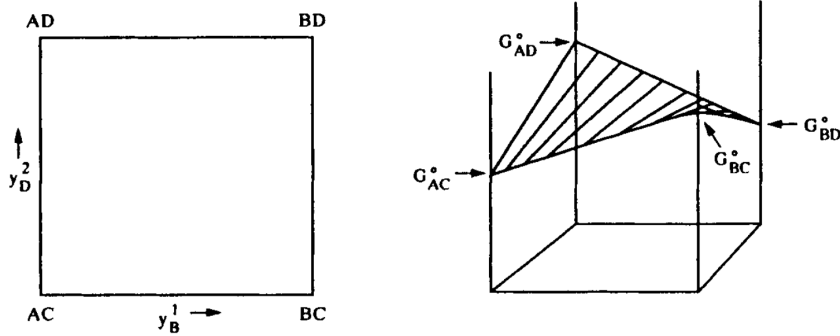


Figura 2.5: Dominio de composición del sistema $(A,B)(C,D)$ expresado en función de ocupación de sitios, además se esquematiza la superficie de referencia extendida en el espacio de composición cuyos extremos corresponden a la energía de los compuestos terminales. Imagen de [178].

Aquí se pueden apreciar dos aspectos importantes, uno es como queda determinado el espacio de composición cuando se utilizan las variables ocupación de sitios, es decir que, aún para un binario donde la composición se visualiza de manera sencilla como fracción molar de un elemento y el otro es complementario, la ocupación de sitios determina un espacio más complejo según la cantidad de subredes. La ocupación de sitios son las variables que efectivamente intervienen en el proceso de minimización (mientras el usuario ingresa la fracción molar o en peso). Y un segundo

aspecto es que los compuestos terminales u ordenados determinan una superficie referencia para la fase sobre la cual se suma la contribución entrópica, de exceso, etc., como se aprecia en la Ec. 2.4.

2.2.2. Minimizador de energía libre

Se utilizó en este trabajo el software Thermo-Calc (TC) [197] para todos los cálculos termodinámicos. El núcleo de este software es el potente código que minimiza las energías libres en sistemas multifases y multicomponentes con variables internas como la fracción de sitios en cada subred.

Otra parte central del software son las bases de datos termodinámicas o TDB (*Thermodynamic Data Base TDB*) que contienen los modelos descritos en la Sec. 2.2.1, parámetros y funciones para todos los elementos y fases del o los sistemas. También existen bases de datos TDC que son propiedad de TC y están encriptadas. TC es un software comercial de estructura modular y algunos de los módulos más importantes se describen a continuación:

- DAT el módulo que permite leer las bases de datos, TDB o TDC.
- GES es el módulo de GIBBS para realizar cambios en los modelos termodinámicos.
- POLY se fijan las condiciones termodinámicas y se ejecuta el minimizador de energía libre para realizar los cálculos.
- PARROT se utiliza para la optimización de los parámetros de los modelos termodinámicos en base a los set de datos experimentales que son compilados en este módulo desde un archivo llamado POP. Los set de datos se cargan inicialmente en forma manual y son el resultado de la evaluación crítica de datos experimentales y calculados (Fig. 2.3).
- ED_EXP es un sub-módulo de PARROT que permite editar los set de experimentos permitiendo ponderarlos de acuerdo al grado de confiabilidad de los datos.
- POST es el módulo para visualización de datos.

Los archivos TDB pueden ser armados por el usuario utilizando los comandos adecuados y para ambos enfoques (Cap. 3, 4) en este trabajo se utilizaron este tipo de base de datos.

2.2.2.1. Orden-desorden implementado en TC

En particular, TC ofrece la posibilidad de trabajar con fases que presentan transiciones de orden-desorden, de especial interés en el sistema Al-Ni. Es posible modelar una fase con estas características separando los parámetros correspondientes a la parte desordenada (independiente de la configuración) de los correspondientes a la ordenada (dependientes de la configuración) según los modelos en las Ecs. 2.17, 2.24. Entonces la contribución a la energía de Gibbs correspondiente a la parte ordenada se suma a la energía de Gibbs de la parte independiente de la configuración. El modelo de 4 subredes presentado en la Ec. 2.24 es adecuado para modelar fases ordenadas como L1₂ (AlNi₃) y L1₀ (martensita AlNi-rica en Ni) basadas en la estructura fcc_A1

(soluciones sólidas (Al) y (Ni)). Sin embargo, al incrementar el número de subredes incrementa rápidamente la cantidad de parámetros, vuelve el cálculo más lento y dificulta la extrapolación a sistemas de orden superior. Por ello la mayoría de las TDB propiedad de TC no utilizan el modelo de 4 subredes, pero el código se encuentra adaptado para el modelos de 4SR, como se explica a continuación.

Para los compuestos ordenados de las fases FCC y HCP estas 4 subredes representan los vértices de un tetraedro regular como se ve en la Fig. 2.6. De modo que todos los sitios (vértices) son primeros vecinos y por lo tanto todos los parámetros $G_{i,j,k,l}^{4SR}$ correspondientes a la energía libre de los compuestos estequiométricos, también llamados compuestos terminales u ordenados, con los mismos elementos pero distribuidos en sitios diferentes, serán idénticos. Luego para describir los compuestos ordenados de fcc y hcp se necesitan solo 3 compuestos terminales como se ve a continuación y los demás se deducen automáticamente por combinación.

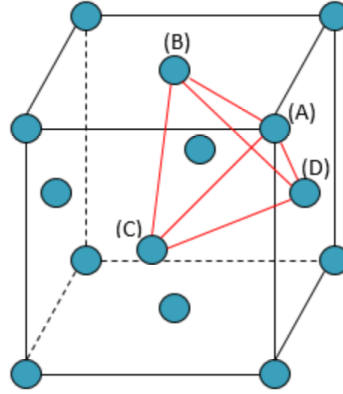


Figura 2.6: Modelo de cuatro subredes para describir la familia de estructuras relacionadas a fcc. Se indican los vértices del tetraedro regular. Imagen de [198].

$$\begin{aligned}
 G_{A:B:B:B}^{4SR} &= G_{B:A:B:B}^{4SR} = G_{B:B:A:B}^{4SR} = G_{B:B:B:A}^{4SR} \\
 G_{A:A:B:B}^{4SR} &= G_{A:B:A:B}^{4SR} = G_{A:B:B:A}^{4SR} = G_{B:A:A:B}^{4SR} = G_{B:A:B:A}^{4SR} = G_{B:B:A:A}^{4SR} \\
 G_{B:A:A:A}^{4SR} &= G_{A:B:A:A}^{4SR} = G_{A:A:B:A}^{4SR} = G_{A:A:A:B}^{4SR} \\
 L_{A,B:***}^{4SR} &= L_{*:A,B:**}^{4SR} = L_{***A,B:*}^{4SR} = L_{***:A,B}^{4SR}
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Las igualdades que explicita la Ec. 2.25 intentan explicar la contribución energética asociada al ordenamiento y no a la energía de formación. Es decir, por ejemplo, los compuestos ordenados: (A:B:B:B), (B:A:B:B), (A:B:B:B) y (B:B:B:A), tienen distintas energías de formación pero la energía de ordenamiento es considerada igual para las cuatro configuraciones en la implementación de TC. Los parámetros de interacción L con un * en una o varias SR representan un valor de interacción independiente de la especie que ocupe la dicha SR.

Para modelar compuestos ordenados de la fase BCC la situación es diferente porque las 4 SR representan un tetraedro irregular (considerando dos celdas bcc típicas, uniendo los sitios centrales y dos de los extremos) con dos pares de sitios que son primeros vecinos, Fig. 2.7. Si A se ubica en los dos sitios centrales y B en los dos extremos el compuesto $G_{A:A:B:B}^{4SR}$ tendrá 4 enlaces A-B de primeros vecinos, mientras que, $G_{A:B:A:B}^{4SR}$ tendrá 2 enlaces A-B de primeros vecinos y 2 enlaces

A-B de segundos vecinos. Luego para describir los compuestos ordenados de bcc se necesitan 4 compuestos terminales como se ve a continuación y los demás se deducen por combinación.

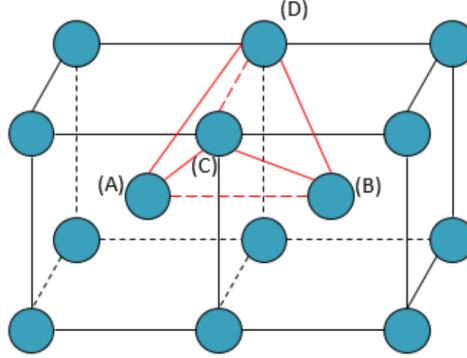


Figura 2.7: Modelo de cuatro subredes para describir la familia de estructuras relacionadas a bcc. Se indican los vértices del tetraedro irregular. Imagen de [198].

$$\begin{aligned}
 G_{A:B:B:B}^{4SR} &= G_{B:A:B:B}^{4SR} = G_{B:B:A:B}^{4SR} = G_{B:B:B:A}^{4SR} \\
 G_{B:A:A:A}^{4SR} &= G_{A:B:A:A}^{4SR} = G_{A:A:B:A}^{4SR} = G_{A:A:A:B}^{4SR} \\
 G_{A:A:B:B}^{4SR} &= G_{B:B:A:A}^{4SR} \\
 G_{A:B:A:B}^{4SR} &= G_{A:B:B:A}^{4SR} = G_{B:A:A:B}^{4SR} = G_{B:A:B:A}^{4SR} \\
 L_{A,B:***}^{4SR} &= L_{*:A,B:**}^{4SR} = L_{**:*A,B:*}^{4SR} = L_{***:*A,B}^{4SR}
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

Estas energías para los tres compuestos ordenados de base fcc y cuatro bcc, pueden obtenerse mediante cálculos de PP como se verá en el Cap. 3. Los parámetros L en las Ecs. 2.25, 2.26 representan una primera aproximación a la contribución energética debido al orden de corto alcance y hacen que el diagrama de equilibrio reproduzca la topología del diagrama aceptado. Sin embargo, no existe un significado físico detrás de los parámetros L .

Como ya fue mencionado, las energías que se tratan en las Ecs. 2.25, 2.26 representan la contribución asociada al ordenamiento, si se quiere, para una composición fija dado que pueden existir muchos estados energéticos para la misma composición, cada uno correspondiente a diferentes configuraciones atómicas en las SR. La contribución energética debido al ordenamientos es calculada en TC en base a la ocupación de sitios y_i por el segundo término en la Ec. 2.24 que representa la aproximación de Bragg-Williams-Gorski (BWG) para la entropía configuracional. Estos modelos según están implementados en TC son una aproximación suficiente en muchos casos [74], sin embargo, con cuatro SR o más en el CEF pueden necesitarse modelos más exactos para la entropía como los basados en la expansión de clusters (CE). Los clusters representan las posibles interacciones atómicas según el numero de coordinación de cada sitio, de modo que estas técnicas reproducen mejor el orden de corto alcance que el CEF implementado en TC. En este aspecto se analiza el caso de la fase fcc L_{12} del Al-Ni en relación a la entropía configuracional en el Cap. 3.

2.2.2.2. Uso de tablas en TC

La posibilidad de utilizar el formato de tabla en TC se creó para los archivos con datos experimentales que se deben compilar para el módulo de optimización PARROT. Sin embargo, en este trabajo se utilizó el formato tabla para introducir la dependencia de la energía libre con la temperatura para el Al y Ni puros. En TC las tablas se denominan símbolos y se pueden cargar en forma interactiva en el módulo GIBBS, pues en este caso la tabla conforma el modelo termodinámico del sistema Al-Ni. En el encabezado de la tabla se define un nombre único, la temperatura inicial, temperatura final y el paso en temperatura, como se muestra a continuación. Inmediatamente a continuación del encabezado se listan los valores de energía en J/molK.

SYMBOL TABLE

TABLE FDFTAL1 1 430 1

```
0.00000000000000E+00
3.10483071953058E-02
5.42438337579370E-02
6.88233543187380E-02
-1.59420350566506E-01
-2.08228318952024E-01
-2.58464879356325E-01
...
-7.95582622872479E+03 !
```

TABLE FDFTAL2 420 850 1

...

TABLE FDFTAL3 840 1000 1

...

Se puede ver la necesidad de datos con aproximadamente 15 dígitos para obtener mejores derivadas numéricas de segundo orden. La cantidad de dígitos solamente, no asegura derivadas segundas suaves, sino que los datos deben ser calculados con alta exactitud y precisión. Luego las tablas son acopladas en una función que resultará aplicable en un rango de temperatura más amplio que cada tabla individual, por ejemplo entre 1 y 2000 K como se muestra a continuación.

SYMBOL FUNCTION

FUNCTION FDFTAL 1 FDFTAL1; 430 Y FDFTAL2; 850 Y FDFTAL3; ...; 2000 N !

Es válido aclarar que el límite de temperatura superior corresponde al límite de los resultados calculados. Debido a que los métodos de PP con los que se obtuvieron los datos utilizados en este trabajo no detectan la temperatura de fusión, se deben hacer decisiones sobre qué descripción utilizar por arriba de la temperatura de fusión, en este caso de los puros Al fcc y Ni fcc. En este punto también debería discutirse la inclusión de la fase líquida que queda fuera del alcance de este trabajo. Finalmente, se definió una función (FDFTAL) que describe la energía libre del elemento en la estructura de la fase, en este caso, fcc Al, definida con una sola subred con mezclado completo de Al y Ni. La función FDFTAL reemplaza los polinomios de SGTE con validez entre 298.15 y 6000 K que se utilizan en una descripción tradicional.

```

SYMBOL PARAMETER

PHASE FCC_A1 % 1 1.0 !
CONST FCC_A1 : AL NI : !

PARAMETER G(FCC_A1,AL;0) 1 FDFTAL; 2000 N !
PARAMETER G(FCC_A1,NI;0) 1 FDFTNI; 2000 N !

```

2.3. Primeros principios

Los cálculos de primeros principios (PP) son métodos predictivos de propiedades macroscópicas de la materia, como energía de formación, constantes elásticas, capacidad calorífica, volumen molar entre otras, partiendo de las propiedades estructurales, atómicas y electrónicas de la materia. Una discusión extensa sobre el potencial y las limitaciones de las técnicas más utilizadas actualmente puede encontrarse en [202].

En el presente estudio se trabajó principalmente con dos set de datos calculados de primeros principios para el sistema Al-Ni. Las energías y volúmenes para compuestos ordenados de Al-Ni a 0 K fueron calculados por el Dr. Jörg Koßmann [141] y las energías libres para Al y Ni utilizando fonones en la aproximación armónica (h) y quasiarmónica (qh) fueron calculadas por el Dr. Mauro Palumbo [154]. Para la utilización e interpretación de resultados es necesario conocer con cierta profundidad los detalles del cálculo.

Fue posible también en este trabajo realizar una exploración inicial de energías calculadas en una fase binaria del sistema Cu-In, Cu₂In, para la cual se calculó la energía de formación según el esquema de la Sec. 2.3.1, los resultados son presentados en el Cap. 4.4.

2.3.1. Cálculos a 0 Kelvin

Las energías y volúmenes para compuestos ordenados de Al-Ni a 0 K se obtuvieron de cálculos de estructura electrónica basados en la teoría del funcional densidad (Density Functional Theory, DFT)[142] como se encuentra implementada en el software Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [83, 117, 118, 119, 120]. Se utilizó una base de ondas planas para representar las funciones de onda de los electrones con una energía de corte de 400 eV. Los electrones de valencia se representaron con potenciales basados en el método de ondas planas aumentadas por proyectores (Projector Augmented-Wave, PAW), y se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation GGA) de Perdew et al. [161] (PBE) para el funcional de correlación e intercambio. Se utilizó una grilla de k - *points* creada con el esquema de Monkhorst-Pack [147] con $k=0.020$ para la integración en la zona de Brillouin. Todos los cálculos se realizaron con polarización de spin y relajación completa de volumen ($P \approx 0$ GPa) para todas las estructuras.

Las energías de formación de compuestos ordenados se obtuvieron a partir de la energía total de una fase binaria de estructura cristalina Γ y composición (A_x, B_y) con respecto a la energía de los elementos en su estructura estable (est), como se indica en la Ec. 2.27.

$$^f E_{A,B}^{\Gamma} = {}^0 E_{A,B}^{\Gamma} - \left(\frac{x}{x+y} \right) {}^0 E_A^{est} - \left(\frac{y}{x+y} \right) {}^0 E_B^{est} \quad (2.27)$$

$^fE_{A,B}^F$ es la energía de formación de la fase binaria, $^0E_{A,B}^F$, $^0E_A^{est}$ y $^0E_B^{est}$ son las energías de cohesión por átomo para la fase binaria, A y B, respectivamente. Los resultados energía-volumen (E-V) fueron ajustados con la ecuación de estado de Murnaghan [149].

Un ejemplo de curva E-V se puede ver en la Fig. 2.8 calculada para la fase Cu₂In siguiendo el esquema de cálculo anteriormente indicado y las condiciones de 300 eV para la energía de corte, la aproximación de la densidad local (Local Density Approximation LDA) para el funcional de correlación e intercambio. En el gráfico se puede ver la región de volúmenes escaneada durante el cálculo para detectar el volumen relajado para el cual la energía de la estructura es mínima. Es posible ajustar estos datos con la ecuación de estado de Murnaghan Ec. 2.28, 2.29 a T=0 K.

$$p(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (2.28)$$

Donde $p(V)$ es la variación de presión en función del volumen, B_0 el módulo de compresibilidad y B'_0 la derivada del módulo de compresibilidad respecto de la presión. Murnaghan considera que el coeficiente de compresibilidad varía linealmente con la presión, $B(p) = B_0 + B'_0 p$ para integrar $B = -V(\partial p / \partial V)_T$. Y mediante la ecuación de trabajo hidrostático $dW = -pdV$ se obtiene la Ec. 2.29.

$$E = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (2.29)$$

Se puede observar entonces que el cálculo del volumen relajado V_0 y el módulo de compresibilidad B_0 es inherente en el esquema para obtener la energía de formación de un compuesto. Ambas propiedades son de gran importancia para mejorar las descripciones individuales de cada fase desde el punto de vista de CALPHAD, en particular aquellas que son metaestables o incluso compuestos terminales, que son inaccesibles experimentalmente.

A 0 K y presión nula, $^fE_{A,B}^F$ coincide con la entalpía de formación del compuesto ordenado y de este modo es posible establecer un vínculo con los modelos termodinámicos. La entalpía constituye la energía libre $G_{i,j,k,l}^{ASR}$ en la Ec. 2.24 (parámetro a) correspondiente a compuestos ordenados o estequiométricos (que dependen de la distribución de los elementos en cada subred de una estructura dada). Un detalle importante es que la temperatura de referencia para las energías de todas las fases debe ser la misma y las calculadas con DFT tienen su referencia en 0 K.

2.3.2. Cálculos a temperatura finita

Se trabajó con varios set de datos de energía libre calculada a temperatura finita en base a vibraciones. Se indicarán los aspectos de la teoría de vibraciones del sólido más relevantes para la interpretación de resultados. Existen diferencias en los esquemas de cálculo y se indicarán oportunamente al comparar datos de distinto origen en la Sec. 3.4. Una evaluación de la confiabilidad de propiedades termofísicas calculadas con diferentes códigos se encuentra publicada en

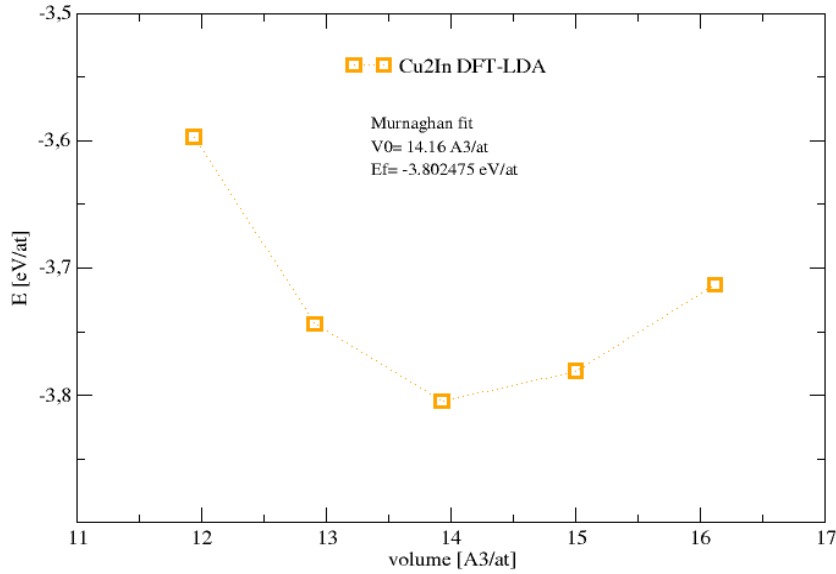


Figura 2.8: Energía de formación como función del volumen para la fase Cu_2In calculada en este trabajo a 0 K y 0 Pa con VASP, LDA y 300 eV de energía de corte.

[156]. Daré los detalles para los datos calculados por el Dr. Palumbo y aportados a este trabajo [154].

En forma general, para realizar cálculos de estados vibracionales se debe calcular inicialmente el estado energético a 0 K. Los cálculos de DFT se realizaron en QUANTUM ESPRESSO [67] (QE), un software de código abierto, utilizando una base de ondas planas y la aproximación PBE-GGA para el funcional de correlación e intercambio [161] con la formulación de polarización de spin por la naturaleza magnética del Ni. Ni fcc se consideró en estado ferromagnético y Al fcc sin magnetismo. Se utilizaron potenciales atómicos ultrasuaves (ultrasoft potentials, USP) disponibles en el sitio web de QE [1] (Al.pbe-rrkj.UPF y Ni.pbe-nd-rrkjus.UPF). Se fijaron criterios de convergencia para asegurar que todas las propiedades convergen hasta la máxima temperatura. El formalismo se basa en la energía de Helmholtz pues sus variables naturales son la temperatura y el volumen, este último más fácil de controlar en los cálculos que la presión en la energía de Gibbs. Se utilizó la expresión de la energía de Helmholtz, $F(T, V)$, en función de la temperatura, T , y el volumen molar, V , de una fase cristalina en la aproximación adiabática, Ec. 2.30, que permite el tratamiento de las distintas contribuciones por separado [155].

$$F(T, V) = U_0(V) + F^{\text{el}}(T, V) + F^{\text{vib}}(T, V) + F^{\text{mag}}(T, V) \quad (2.30)$$

Donde, (0 K) U_0 es la contribución estática, F^{el} la electrónica, F^{vib} vibracional y F^{mag} magnética. Para (0 K) U_0 se utilizó una energía de corte de 100 Ry (1360.5 eV) para ambos, Al y Ni; y para la integración en la zona de Brillouin una grilla de 20x20x20 y 8x8x8 k – points

creada con el esquema de Monkhorst-Pack para Al fcc y Ni fcc, respectivamente. Se realizó un *smearing* con el esquema de Methfessel-Paxton con 0.02 Ry (0.272 eV) de ancho. La energía de Helmholtz electrónica se calculó a partir de la densidad de estados (DOS) electrónicos a 0 K en el volumen de equilibrio, Ec- 2.31:

$$F_V^{\text{el}}(T) = E_V^{\text{el}}(T) - T S_{\text{el}V}(T) \quad (2.31)$$

donde la energía electrónica y la entropía se expresan como,

$$E_V^{\text{el}}(T) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} E N_V(E) f(E, T) dE, \quad (2.32)$$

$$S_{\text{el}}(T) = -2k_B \int_{-\infty}^{+\infty} \{f(E)[\ln(f(E))] + [1 - f(E)][\ln(1 - f(E))]\} N(E) dE \quad (2.33)$$

con, $N_V(E)$ la DOS electrónica y $f(E, T)$ la distribución de Fermi-Dirac. El factor 2 tiene en cuenta los dos posibles estados de spin electrónico. En $f(E, T)$, un término de potencial químico $\mu(T)$ está presente y es en general dependiente de la temperatura, en estos cálculos se asumió $\mu(T) = \mu(0)$.

Normalmente, las vibraciones (fonones) representan la contribución dominante a la capacidad calorífica y propiedades relacionadas de los sólidos. Los datos de PP aquí utilizados fueron calculados en la aproximación armónica y quasiarmónica. En esta última, toda la información termodinámica está contenida en la DOS vibracional, $N(E)$ o $N(\omega)$, que describe los $3N$ grados de libertad vibracionales de un sólido. En una porción macroscópica de un sólido, N es del orden de 10^{23} (constante de Avogadro) resultado un número enorme de posibles estados vibracionales. Por esta razón se trabaja con la densidad de estados vibracional que describe el número de osciladores con una frecuencia entre ω y $\omega + d\omega$. El cálculo computacional implica el cómputo de estas frecuencias y la DOS, para un volumen fijo variando la temperatura (aproximación armónica) y para distintos volúmenes y variando la temperatura (aproximación quasiarmónica [30]). Para cada volumen, las frecuencias fueron calculadas con la teoría de la respuesta lineal (LR) como está implementada en el código de QE, con los mismos criterios de convergencia usados para la energía estática. De estas frecuencias se obtiene la energía vibracional de Helmholtz:

$$F^{\text{vib}}(V, T) = \frac{1}{2m^3} \sum_{\vec{q}, \nu}^{3m^3} \hbar \omega(\vec{q}, \nu, V) + \frac{k_B}{m^3} T \sum_{\vec{q}, \nu}^{3m^3} \ln[1 - \exp(\frac{-\hbar \omega(\vec{q}, \nu, V)}{k_B T})]. \quad (2.34)$$

El primer término es la energía de punto cero (zero point energy ZPE) y el segundo término es la contribución de los fonones a temperaturas finitas. Las sumas en la Eq. 2.34 se realizan sobre todas las frecuencias $\omega(\vec{q}, \nu)$, donde ν denota las tres ramas acústicas, $\vec{q}$ los vectores de

onda y m^3 el numero de puntos considerados en la primera zona de Brillouin.

Finalmente, la energía de Helmholtz en la aproximación quasiarmónica se obtuvo para cada temperatura/volumen mediante la parametrización de la suma $F^{\text{vib}} + U_0$ en función del volumen mediante la ecuación de estado de Murnaghan (Ec. 2.28). De esta manera se determinó el parámetro de red de equilibrio ($P=0$) a , el volumen de equilibrio V , el módulo de compresibilidad isotérmico B_T y su derivada respecto de la presión B'_T a cada temperatura. Por derivación numérica del volumen se obtiene el coeficiente de expansión térmica β por definición:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.35)$$

La capacidad calorífica a volumen constante se obtuvo directamente de las frecuencias de los fonones calculadas para el volumen de equilibrio.

$$C_V = \frac{k_B}{m^3} \sum_{\vec{q}, \nu}^{3m^3} \left(\frac{\hbar \omega(\vec{q}, \nu)}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega(\vec{q}, \nu)/k_B T)}{[\exp(\hbar \omega(\vec{q}, \nu)/k_B T) - 1]^2} \quad (2.36)$$

Y la capacidad calorífica a presión constante se obtuvo con la Ec. 2.37 evitando las derivadas numéricas.

$$C_P = C_V + \frac{TV\beta^2}{B_T} \quad (2.37)$$

2.4. Técnicas Experimentales

2.4.1. Preparación de muestras

Las aleaciones ternarias de Cu-In-Sn fueron generadas en el Laboratorio de Caracterización de Materiales (LCM-FAIN) de la Universidad Nacional del Comahue previo al comienzo de este trabajo. Para su generación se utilizaron sustratos de Cu, In y Sn (5N) pesados y fundidos a 750°C en ampollas de cuarzo bajo atmósfera inerte de Ar. La temperatura de 750°C asegura la fusión de aleaciones ricas en Cu (región de alta temperatura). Luego de la fusión completa y homogeneización de la aleación líquida en la ampolla se enfriaron en aire hasta temperatura ambiente, generando muestras fundidas (F). Una parte de dichas aleaciones recibió un tratamiento de homogeneización durante 40 días a 500°C en atmósfera controlada y posterior templado en agua, muestras homogeneizadas (H). La evolución microestructural de las muestras H y F durante la generación de las aleaciones difiere a causa del procesamiento térmico y las velocidades de enfriamiento, de modo que las aleaciones H se utilizan para evaluar condiciones cercanas al equilibrio termodinámico y las F para explorar condiciones similares a la performance en servicio.

2.4.2. Microscopía y análisis químicos

Para la inspección microestructural de las aleaciones se utilizaron técnicas de microscopía óptica y electrónica (*Scanning Electron Microscope*, SEM). Se utilizó un SEM Philips 515, disponible en el LCM, equipado con módulos para electrones secundarios (SE), retrodispersados (BSE) y un módulo para análisis de composición mediante espectroscopia de dispersión de energía (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS).

Por otro lado, se utilizó para análisis de composición cuantitativos una microsonda Cameca SX Five equipada con un módulo para espectroscopia de dispersión de longitudes de onda (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*, WDS) disponible en el Centro Atómico Constituyentes-Comisión Nacional de Energía Atómica (CAC-CNEA).

La preparación de las muestras para el análisis químico se realizó con pulido metalográfico y sin ataque químico, pues para las muestras de Cu-In-Sn en WDS es preferible un bajo nivel de relieve. Para los análisis con microscopía óptica se utilizó solución de FeCl_3 .

2.4.3. Calorimetría diferencial de barrido

Los ensayos calorimétricos se realizaron en un calorímetro diferencial de flujo de calor (*Heat-Flux Differential Scanning Calorimeter*, HF-DSC) LABSYS evo disponible en CAC-CNEA. El equipo permite obtener para el sistema Cu-In-Sn una precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$. Se utilizaron crisoles de alúmina y se realizaron ensayos con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 1, 5 y $20^\circ\text{C}/\text{min}$ como se puede observar en la Fig. 2.9. Las temperaturas de homogeneización se seleccionaron adicionando 10°C a las temperaturas reportadas en los cortes verticales de los diagramas de equilibrio de Velikanova et al.[208]. Con rampas de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ se escaneó el comportamiento térmico de las aleaciones y luego se utilizaron bajas velocidades, $5^\circ\text{C}/\text{min}$, para las determinaciones de temperaturas de transición en condiciones mas cercanas al equilibrio. Se utilizó una rampa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ en un rango de temperaturas acotado para resolver señales que deberían observarse a temperaturas muy cercanas entre sí. En todos los ensayos se realizaron dos ciclos de calentamiento/enfriamiento, de manera que durante el primer calentamiento se funden las posibles fases metaestables presentes en las aleaciones (H y F) y luego se realiza el primer enfriamiento a velocidad controlada. Durante el segundo calentamiento, es posible comparar la señal obtenida verificando mayor o menor cantidad de picos, y finalmente en el segundo enfriamiento asumimos que hay homogeneización total en fase líquida y se enfría a velocidad controlada.

Los resultados se analizaron en Origin Lab versión Pro 8.5. La corrección de la línea base se hizo por sustracción de la señal del crisol vacío corrido con los mismos programas de temperatura. Se utilizó para la deconvolución de picos ajustes gaussianos y bi-gaussianos, estos últimos más adecuados para señales asimétricas como las observadas en las aleaciones de Cu-In-Sn.

2.4.3.1. Simulaciones de curvas calorimétricas HF-DSC/DTA

La señal obtenida en un calorímetro HF-DSC fue simulada en este trabajo para aleaciones ternarias de composición 17%at.Cu. Las curvas calorimétricas simuladas demostraron ser

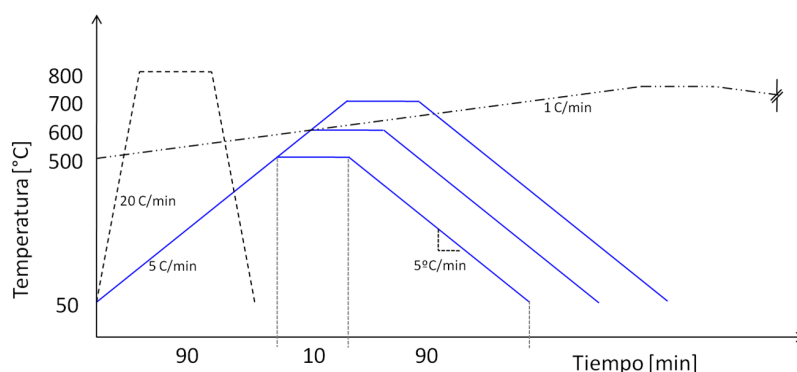


Figura 2.9: Programas de temperatura utilizados en este trabajo para la determinación de temperaturas de transición de aleaciones metálicas.

útiles para el estudio del comportamiento térmico de aleaciones complejas multicomponentes, permitiendo interpretar señales superpuestas (no resueltas) o contradictorias en base a datos de equilibrio [34].

Las simulaciones se realizaron con el código Mathematica notebook de NIST[32] y el software Mathematica v7.0. Los detalles del formalismo físico-matemático, en el que se basan las simulaciones, se encuentran publicados en [33] y es aplicable tanto a HF-DSC (utilizado en este trabajo) como para analizadores térmicos diferenciales (*Differential Thermal Analysis*, DTA). El código requiere como entrada datos de entalpía-temperatura (H-T) para cada composición, correspondiente a la aleación analizada. Estos datos se obtuvieron de cálculos de equilibrio con TC y la TDB armada en base a la literatura [132]. Los parámetros experimentales utilizados fueron: velocidad de calentamiento, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, masa de muestra analizada, crisol Al_2O_3 cuyas propiedades térmicas son estimadas por el código. Para los parámetros instrumentales de tiempos de respuesta al flujo calorífico se utilizaron los valores sugeridos en [34]: metal-crisol 12.5 s, pared de la cámara de calentamiento-crisol 18.2 s, y termocupla-crisol 0.82 s, asumidos independientes de la temperatura.

2.4.4. Difracción de rayos X

Se realizaron análisis de difracción de rayos-X sobre polvos (*X-Ray Powder Diffraction*, XRPD) en un difractómetro Bruker-50 perteneciente al Departamento de Física de la Universidad de San Pablo, durante una estadía de investigación. Se midieron muestras de la isopleta con 77 y 80%at.Cu y los resultados fueron comparados con los medidos previamente con luz sincrotrón permitiendo el ajuste de parámetros instrumentales. Los ensayos de XRPD con luz sincrotrón sobre muestras de 77 y 80%at.Cu fueron realizados por la Dra. Sommadossi y el Dr. Lamas en la línea de difracción de rayos-X (D10A-XRD2) del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón en Campinas (LNLS), Brasil. De las aleaciones de Cu-In-Sn (H) y (F) se prepararon polvos para cada composición en morteros de ágata y luego se tamizaron hasta $5\mu\text{m}$ para obtener un tamaño de cristalita adecuado. Especial cuidado se tuvo realizando mediciones previas a la preparación de los polvos verificando idénticas posiciones de todos los picos. Se utilizaron 8.8

KeV en el haz electrónico de la línea y calentamiento *in situ* que permitió eliminar las tensiones residuales en los polvos y obtener difractogramas a diferentes temperaturas. Todas las mediciones se realizaron en el rango de 2θ de 20 a 100° . La relajación de tensiones se realizó a 300°C verificando con mediciones intermedias la misma posición de todos los picos.

El análisis de los difractogramas se realizó en el software Origin Lab versión Pro 8.5 comparando los difractogramas experimentales con los patrones o fichas cristalográficas para las fases binarias. Las fichas cristalográficas, existentes solo para las fases binarias de Cu-In, Cu-Sn e In-Sn, se obtuvieron de la base de datos de estructuras cristalinas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD)[106] gracias a la colaboración con la Dra. Fantini del Departamento de Física de la Universidad de San Pablo. Luego de la identificación de fases se realizaron refinamientos de las correspondientes estructuras utilizando el método de Rietveld y el software FullProf. Los refinamientos permiten cuantificar varios parámetros, entre ellos, la red cristalina y la cantidad de cada fase presente en la muestra. Ambos parámetros fueron reportados para las aleaciones pertenecientes a las isopletras de 77 y 80 % at. Cu.

Capítulo 3

Enfoque predictivo

Este capítulo se titula ~Enfoque predictivo~ debido a que se utilizan resultados de cálculos de primeros principios en la investigación del comportamiento termodinámico de un sistema binario. Las propiedades macroscópicas se predicen a partir de las propiedades básicas de la materia, estructura cristalográfica y electrónica. Debido a que aún no es posible obtener diagramas de equilibrio únicamente con propiedades calculadas, se exploran las potencialidades de incorporar dichas propiedades en el entorno semiempírico de CALPHAD. No existe aún acuerdo generalizado sobre cómo incorporar en forma consistente datos calculados al entorno de los cálculos termodinámicos, y menos aún normalización para datos de primeros principios para realizar comparaciones directas de resultados, análogo a la base de datos de elementos puros de SGTE utilizada en el enfoque tradicional. De modo que es importante plantear una estrategia para aplicar una metodología innovadora (Sec. 4.2); también es importante seleccionar un sistema adecuado para ensayar este enfoque. Se eligió el sistema Al-Ni por su vasto abordaje experimental y de modelado previo. Este enfoque se desarrolló durante la estadía de investigación en el instituto ICAMS-Universidad del Ruhr [2] utilizando datos calculados disponibles en el instituto, los cuales fueron analizados críticamente en este trabajo para su incorporación en el modelado termodinámico. Se analizaron también las propiedades termodinámicas calculadas en función de la temperatura y composición y el diagrama de equilibrio.

3.1. Antecedentes del sistema Al-Ni

El sistema Al-Ni es la base de las superaleaciones de base Ni. Es un binario experimentalmente bien determinado, explorado inicialmente en forma experimental [14, 36, 98] y posteriormente con modelos termodinámico. Se han aplicado varios modelos para la descripción de su diagrama de fases, equilibrio de fases y metaestabilidades [19, 18, 62]. Un resumen de las fases estables del sistema Al-Ni y sus estructuras cristalográficas se puede ver en la Tabla 3.1.

La cinética de crecimiento de las fases del sistema Al-Ni fue estudiada experimentalmente mediante cuplas de difusión-reacción, Ni/Al/Ni, en nuestro grupo sobre la base de los trabajos iniciales de Sommadossi et al.[134, 135]. Los resultados son parte de mi tesis de ingeniería, Tumminello S. [200] y de publicaciones [201, 204, 205]. En cuplas de difusión-reacción las fases

Tabla 3.1: Fases estables del sistema Al-Ni, designación de *Strukturbericht*, símbolo Pearson PS, grupo espacial SG y compuesto prototipo de cada estructura.

Fase	<i>Strukturbericht</i>	PS	SG	Prototipo
Líquido	-	-	-	-
(Al)	A1	cF4	Fm-3m (225)	Cu
Al ₃ Ni	D0 ₁₁	oP16	Pnma (62)	Fe ₃ C
Al ₃ Ni ₂	D5 ₁₃	hP5	P $\bar{3}$ m1 (164)	Al ₃ Ni ₂
AlNi	B2	cP2	Pm $\bar{3}$ m (221)	CsCl
Al ₃ Ni ₅	Ga ₃ Pt ₅	oC16	Cmmm	-
AlNi ₃ (γ')	L1 ₂	cP4	Pm $\bar{3}$ m (221)	Cu ₃ Au
(Ni) (γ)	A1	cF4	Fm $\bar{3}$ m (225)	Cu

crecen en forma de capas mediante un proceso de solidificación isotérmica de transición de fase líquida (TLPB). La identificación y caracterización de las capas e interfases, se realizó mediante análisis de composición y difracción de rayos-X, mientras que las propiedades mecánicas se determinaron con ensayos de microdureza. Uno de los aspectos principales observados, desde la perspectiva de aleaciones para unión, es el comportamiento de la fase AlNi (B2) que evidencia un desdoblamiento en dos capas con propiedades diferentes. Una de las capas en la región rica en Ni (~62-64 %at.Ni) evidencia microestructura martensítica en cuplas de difusión aparentemente formada durante la etapa de templado. El análisis estructural mediante XRD convencional sobre el volumen de capas es complejo por la relación entre el espesor de las capas y profundidad de penetración de la técnica, sumado al crecimiento simultáneo de capas intermetálicas. La literatura reporta para aleaciones de Al-Ni en el mismo rango de composición una estructura martensítica tetragonal L1₀ (CuAu) con temperaturas de transformación martensítica entre -200 y 100°C [21]. El comportamiento termoelástico de esta fase también es conocido, un estudio reciente predice en base a cálculos de PP con dinámica molecular el comportamiento de la fase martensítica bajo el efecto de tensiones y defectos [166]. Otros métodos de PP han sido aplicados al binario Al-Ni como: expansión de clusters (*Cluster Expansion*, CE) y variación de clusters (*Cluster Variation Method*, CVM)[146, 80, 82, 81], estos métodos son de particular importancia porque se relacionan con el formalismo de compuestos (*Compound Energy Formalism*, CEF), el modelo principal del método CALPHAD, y porque representan una descripción mas exacta de la entropía configuracional que la aproximación de Bragg-Williams-Gorski (BWG), Sec. 2.2.2.1. Diversos métodos de modelado y simulación han demostrado ser complementarios al estudio experimental. Si bien las técnicas de PP son accesibles y eficientes con respecto al tiempo de cálculo y sus predicciones, aún tienen fuertes limitaciones, como por ejemplo, la reproducibilidad y exactitud de los cálculos de DFT, o la cantidad de átomos que se pueden considerar en dinámica molecular. Es decir que para la simulación de aleaciones de ingeniería multicomponente/multifase se necesita un método más versátil como CALPHAD (Sec. 2.2).

El modelado termodinámico tipo CALPHAD para este sistema fue realizado inicialmente por Ansara et al.[19] quien aplicó por primera vez el modelo de orden-desorden en la fase fcc de Al-Ni. Posteriormente, Dupin et al.[18] presentaron la re-evaluación del diagrama de equilibrio y propiedades termodinámicas del sistema Al-Ni, evaluando dos modelos para la fase fcc-L12, de 2

y 4 subredes. Una de las limitaciones del CEF es que la complejidad puede aumentar fácilmente con el número de subredes para ciertas fases, pues se necesitan más compuestos terminales (*end-members*).

Una característica importante del binario Al-Ni es que todas sus fases estables, excepto Al_3Ni (D0_{11}), representan familias de estructuras relacionadas con fcc o bcc por reducción de simetría. Esto significa, en el formalismo de CEF, que cada familia de fases con igual estructura base pueden describirse con una sola función de Gibbs que se estabiliza en distintas regiones de composición según la distribución de Al y Ni en las subredes (sets de composición).

En el presente trabajo se utiliza el sistema Al-Ni para explorar las potencialidades de incorporar los cálculos de PP en la predicción del diagrama y propiedades de las fases. El diagrama de equilibrio se obtiene combinando energías de formación a 0 K con la aproximación de Bragg-Williams-Gorski [74] para la entropía configuracional. Los resultados se comparan con el diagrama de equilibrio aceptado y propiedades termodinámicas calculadas con TCNI8[4], base de datos propiedad de TC creada a partir de la optimización de datos experimentales.

3.2. Estrategia para el estudio del sistema Al-Ni

La Fig. 3.1 esquematiza la estrategia utilizada para abordar el sistema Al-Ni. Se arman bases de datos con el formato TDB para utilizar en TC. Se incorporan en las distintas TDB solamente datos calculados de PP para las fases y elementos en forma modular y jerárquica, en el sentido que si nuevas propiedades o aproximaciones estuvieran disponibles se pueden adicionar sobre los cálculos del estado fundamental. Se conforma una primer TDB solo con energías de formación para compuestos ordenados, luego se incluyen los volúmenes para dichos compuestos, y posteriormente se evalúa la incorporación de la energía libre para los elementos puros, Al y Ni, calculada mediante PP considerando vibraciones.

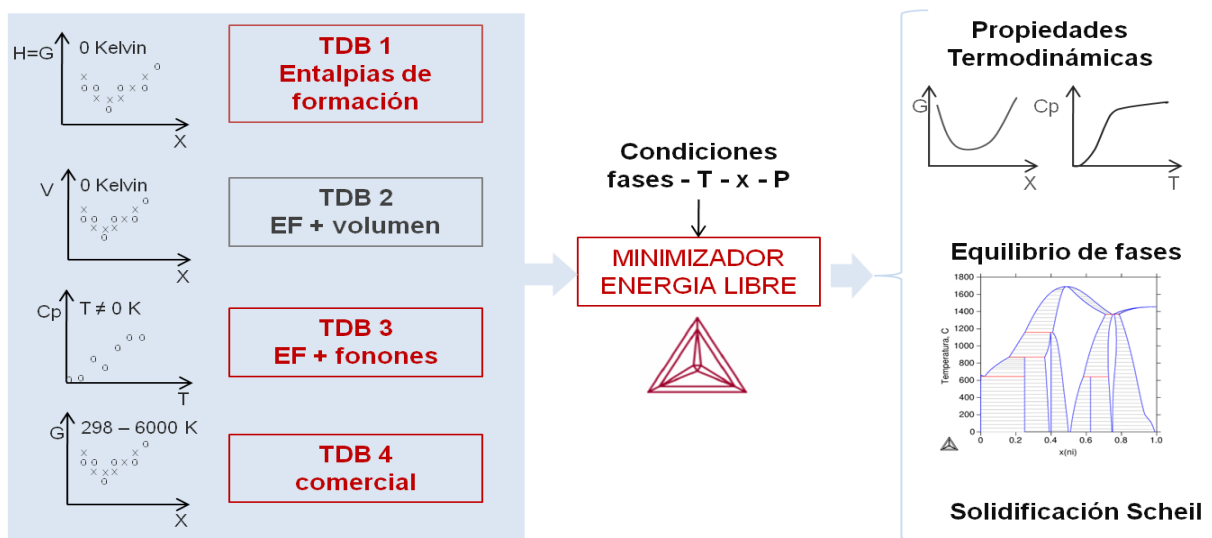


Figura 3.1: Estrategia utilizada para investigar el binario Al-Ni utilizando solamente datos de primeros principios.

Los dos principales set de datos analizados son: las propiedades de compuestos ordenados a 0 K y de los elementos puros a temperaturas finitas. Las energías de formación y volúmenes para compuestos ordenados de Al-Ni a 0 K fueron calculados por el Dr. Jörg Koßmann [141] utilizando el software VASP[83] y puestos a disposición para evaluar su incorporación al entorno de cálculo de CALPHAD. Mientras que, las energías de Helmholtz calculadas con fonones para Al y Ni en la aproximación armónica y quasiarmónica fueron calculados por el Dr. Mauro Palumbo [154] con Quantum Espresso (QE)[1]. Se evaluó la posibilidad de incluir en la TDB los resultados de QE con formato de tablas, sin ajustes polinómicos, para mantener la calidad de las propiedades calculadas con formalismos robustos de PP.

3.3. Estudio termodinámico sin vibraciones

Comenzamos el análisis de las propiedades calculadas para los elementos puros Al y Ni en la Sec.3.3.1, luego se presenta el análisis para los compuestos binarios en la Sec.3.3.2 y el análisis de estabilidad de fases en la Sec.3.3.3.

Todos los cálculos se limitan a fases sólidas y no incluyen energías de defectos estructurales (tampoco fueron consideradas en los modelos termodinámicos). No se incluyen, en esta instancia, parámetros de interacción (L). Las energías de formación fueron calculadas para las fases estables del sistema Al-Ni, excepto para la fase de baja temperatura Al_3Ni_5 . Se incluyen además energías de formación de fases metaestables que pueden competir energéticamente con los compuestos estables, éstas fueron determinadas en base a trabajos previos del grupo de investigación, Palumbo et al.[157]. Dichas fases son: hcp, fases de topología compacta (*Topologically Close Packed*, TCP), y fases Laves. Las fases TCP o de Frank-Kasper son un grupo de compuestos intermetálicos (ej. Al_{15} , σ , μ , χ) con estructura compleja caracterizados por Frank y Kasper [71, 72] considerando el empaquetado atómico de esferas en términos del poliedro de coordinación de caras triangulares. Las fases de Laves [124] son un subgrupo de fases TCP que poseen composición AB_2 y se clasifican en tres clases: cubica MgCu_2 (C15), hexagonal MgZn_2 (C14) y hexagonal MgNi_2 (C36). Para cada una de las tres clases si los dos tipos de átomos tienen una relación de radios de $\sqrt{3}/2 \approx 1,225$, entonces la estructura sería TCP. Tanto en las fases TCP como de Laves la geometría tiene un rol importante y se clasifican según criterios geométricos. Son fases frágiles no deseadas pues normalmente precipitan en forma incoherente con la matriz, en particular en superaleaciones de base Ni pueden precipitar en la matriz coherente γ/γ' causando detrimento en las propiedades mecánicas de la aleación.

Al incorporar fases metaestables se puede ver el carácter predictivo de este enfoque basado en principios físicos de la materia, razón esta última por la cual no se incluyen parámetros de interacción L tal como se definen en el CEF pues carecen de sentido físico estrictamente definido. Se busca mediante la combinación de modelos de PP y el CEF identificar el sentido físico de los parámetros en los modelos termodinámicos.

3.3.1. Elementos puros de primeros principios a 0 K

Las propiedades calculadas a 0 K para los elementos puros Al y Ni (sin energía de punto cero) son: estabilidad estructural, volumen molar V_0 y módulo de compresibilidad B_0 . Éstas se presentan en la Tabla 3.2 donde se comparan con valores de literatura. El esquema de cálculo de PP utilizado se indica en la Sec. 2.3.1, las estabilidades estructurales corresponden al primer termino de la derecha de la ecuación Ec. 2.27 que aplicada a los elementos puros se puede reescribir como en la Ec.3.1.

$$^f E_{A,A}^\Gamma = {}^0 E_{A,A}^\Gamma - {}^0 E_A^{est} \quad (3.1)$$

Cabe resaltar que esta expresión se corresponde con el lado izquierdo de las Ecs. 2.5, 2.6 para un elemento puro ¹. Sin embargo, la estabilidad estructural calculada según Ec.3.1 difiere de la presentada en la Ec. 2.5 en el estado tomado como referencia, estructura estable a 0 K 0 bar y 298.15 K 1 bar, respectivamente. Los cálculos de diagramas de fases utilizando el método CALPHAD se basan en la competencia energética de las distintas fases que se expresan en función de la temperatura y composición. Por ello la estabilidad estructural de los constituyentes del sistema en las diferentes estructuras es un parámetro fundamental en el formalismo del método. La estabilidad estructural se define en la Sec.2.2.1.2 del capítulo 2 donde se resume el estado del arte de este concepto tan importante, y en particular sobre las diferencias entre los valores calculados y extrapolados de datos experimentales. Los resultados presentados en Tabla 3.2 muestran buen acuerdo con los obtenidos por Wang et al. [209] con las siguientes condiciones de cálculo: DFT-PAW-GGA a 0 K, 0 Pa y sin energía de punto cero. Se observa que la estabilidad del Ni en la estructura A2 es un 30-40 % más baja que los valores de literatura. En general las estabilidades estructurales del Al muestran mejor acuerdo con la literatura que las del Ni en concordancia con un análisis generalizado [209] en el cual se observa que los elementos de transición 3d ² presentan acuerdo parcial con determinaciones experimentales.

El volumen relajado V_0 y el módulo de compresibilidad B_0 para Al y Ni puros en diferentes estructuras muestran buen acuerdo con los valores de literatura principalmente para A1, se puede apreciar la escasez de datos disponibles para las estructuras metaestables de este sistema. Se puede ver que para estas dos propiedades se listan dos valores para Al y Ni en la estructura A1 correspondientes a “este trabajo”, el primero corresponde al set de datos calculado por el Dr. Koßmann [141] con el código VASP mientras que el segundo es el valor obtenido por el Dr. Palumbo [154] con el código QE como parte de los cálculos de vibraciones. En ambos casos el estado fundamental no incluye la energía de punto cero. Los resultados para el volumen muestran excelente acuerdo entre sí, mientras que las diferencias en el módulo de compresibilidad son inferiores al 10 % tanto para Al como Ni. Los resultados del cálculo a temperatura finita permiten obtener estas dos propiedades como función de la temperatura como se analiza en la Sec. 3.4.1 .

¹Se debe tener presente que: $G=H-TS$, $F=U-TS$ y $H=U+PV$, luego a 0 K y 0 Pa podemos igualar $G=H$ $F=U$ y U normalmente se denomina E_{total} .

²Elementos con el nivel electrónico 3d incompleto, como el Ni.

Tabla 3.2: Propiedades termodinámicas para Al y Ni calculadas con DFT a 0 K y 0 Pa y comparación con valores de literatura. Estabilidades estructurales (${}^0E_{A,A}^I - {}^0E_A^{est}$) con referencia a fcc-Al, volumen V_0 y módulo de compresibilidad B_0 para once estructuras cristalinas.

Ref	A1	A2	A3	A15	χ	σ	μ	C36	C14	C15	D5 ₁₃	D0 ₁₁
Aluminio												
ΔH (KJ/mol)												
este trabajo [†]	0.0	9.255	3.187	7.740	5.137	6.333	9.969	14.959	14.248	15.623	17.120	1.362
[185]	0.0	9.7	-	7.5	4.9	6.5	9.7	-	13.9	15.1	-	-
[209]	0.0	9.21	2.85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[60] ^a	0.0	10.083	5.481	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V_0 (Å ³ /at)												
este trabajo [†]	16.478	16.906	16.639	16.931	17.125	16.906	17.313	17.452	17.452	17.434	18.781	16.589
este trabajo ^{† †}	16.71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[182]	16.629	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[214] ^a	-	17.13	16.85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[96] ^a	16.3	15.5	15.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B_0 (GPa)												
este trabajo [†]	77.6	69.8	73.3	64.7	69.4	74.0	70.1	65.7	66.3	66.5	67.4	76
este trabajo ^{† †}	72.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[137] ^b	87.0	88.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[182]	74.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[192] ^a	72.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Níquel												
ΔH (KJ/mol)												
este trabajo [†]	0.0	5.338	2.651	11.242	8.247	8.409	14.121	17.541	17.010	18.148	30.534	5.816
[185]	0.0	8.8	-	12.7	9.1	16.5	16.0	-	19.0	21.3	-	-
[209]	0.0	9.15	2.13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[60] ^a	0.0	8.71	2.89	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V_0 (Å ³ /at)												
este trabajo [†]	10.876	10.939	10.922	11.106	11.073	11.076	11.301	11.398	11.388	11.427	12.197	11.081
este trabajo ^{† †}	10.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[156]	10.938	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B_0 (GPa)												
este trabajo [†]	199.3	193.7	189.7	185.3	202.1	189.5	177.2	188.5	198.5	183.5	165.0	145.2
este trabajo ^{† †}	190.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[137] ^b	248.0	224.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[156]	193.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a experimental.

^b Linear Muffin-Tin orbitals (LMTO)- Linearized Augmented Planewave (LAPW).

[†] Dr. Koßmann cálculos en Al-Ni sin publicar [141].

^{† †} Dr. Palumbo cálculos de vibraciones en Al y Ni con QE sin publicar [154].

3.3.2. Fases binarias de primeros principios a 0 K

Las energías de compuestos binarios calculadas en base a PP [141] según el esquema de la Sec. 2.3.1, Ec. 2.27, se presentan en la Fig. 3.2. En (a) se muestra el estado energético de compuestos ordenados calculadas a 0 K con respecto a la fase fcc-Al.

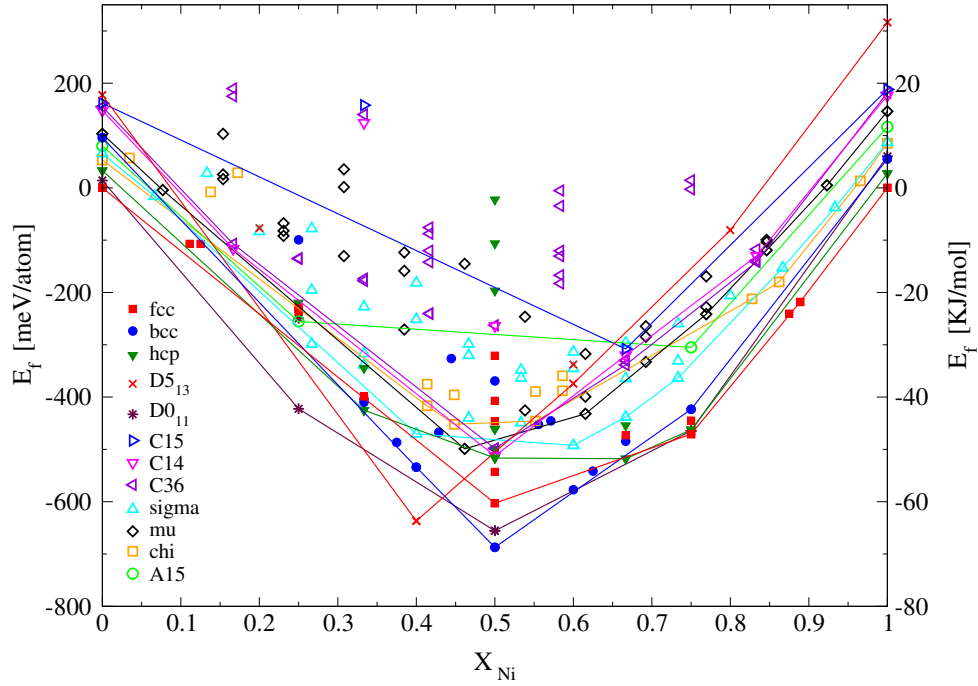


Figura 3.2: Entalpías de formación calculadas [141] para compuestos ordenados de Al-Ni con DFT en la aproximación GGA-PBE con potenciales PAW y sin energía de punto cero.

Las fases de menor energía son las estables a 0 K, Al_3Ni (D0_{11}), Al_3Ni_2 (D5_{13}), AlNi (B2) y AlNi_3 (L1_2), que coinciden con las estables a 298.15 K para este sistema. La mayoría de los compuestos presentan energías de formación negativas respecto al estado fundamental de los elementos, excepto algunas configuraciones de las fases TCP y Laves. En general, las fases metaestables se encuentran relativamente cerca de las estables aumentando la competencia y la probabilidad de precipitar ante una transformación, por ejemplo por aumento de temperatura, de tensiones, cambio de volumen, defectos, etc. La región 62.5-75 %at.Ni es crítica dado que un compuesto hcp se encuentra a solo $\sim 8.21 \text{ meV/at}$ por encima de la superficie fundamental. Recientemente, Goiri et al.[87] en un estudio similar al presente trabajo pero utilizando CE y Monte Carlo además de DFT, detectaron una familia de ordenamientos con base fcc y bcc que son o están a pocos meV del estado fundamental en el rango 62.5-75 %at.Ni. Los autores [87] afirman que el efecto de vibraciones anarmónicas es considerable en la estabilidad de fases a temperaturas finitas.

Volviendo a la Fig. 3.2 en particular al resultado obtenido para la fase Al_3Ni (D0_{11}), energéticamente es la estructura estable con 25 %at.Ni en concordancia con lo experimental, pero los cálculos predicen dos compuestos ordenados más de D0_{11} estables con 50 y 75 %at.Ni. Este hecho hace que sea muy estable en un amplio rango de composición y se estabiliza más aún con la temperatura. Cabe mencionar que la estructura D0_{11} tiene ocupación parcial en sus sitios equivalentes, es una estructura primitiva ortorrómbica con 16 átomos en su celda (oP16, Pnma, SG.62) y tres sitios de Wickoff: Ni 4c, Al 4c, Al 8d con posiciones equivalentes no determinadas por simetría, es decir, que hay posiciones que deben definirse en el esquema de cálculo de DFT. Otra característica de la fase Al_3Ni es su compleja estructura de defectos para mantener la estequiometría. Por estas razones, Al_3Ni necesita un esquema de cálculos diferente al utilizado

aquí, generalmente con superceldas, una propuesta puede encontrarse en [169, 176]. Por lo mencionado los resultados para $D0_{11}$ pueden considerarse sin perder de vista el esquema de cálculo utilizado. La energía de formación de $D0_{11}$ con 25 at. % Ni es -422.4 meV/at, en buen acuerdo con -460 meV/at de Rasamny et al.[169] con otro funcional de correlación e intercambio. Hay acuerdo también con -410 meV/at de Saniz et al.[176] usando GGA. Y con la determinación experimental de la energía de formación, -426.5 meV/at a 298.15 K de Chrifi-Alaoui et al.[47]. Por otra parte, los volúmenes correspondientes a las estructuras binarias analizadas se extraen del mismo esquema de cálculo y se presentan en la Fig. 3.3. La dependencia volumen-composición a 0 K para compuestos ordenados del sistema Al-Ni presenta una clara desviación negativa respecto de la ley de Zen (combinación lineal de los volúmenes de los elementos, mientras que la ley de Vegard [207] se expresa en términos del parámetro de red). En el entorno CALPHAD se busca la incorporación del volumen para calcular por ejemplo, cambios de volumen asociados a transformaciones de fases o fracción en volumen de fases presentes o para aplicaciones a altas presiones. Existen muy pocas publicaciones dedicadas al modelado de la dependencia volumen-composición. La mayoría de las evaluaciones críticas se hicieron para elementos [136] usando la integral de la expansión térmica. Para la dependencia del volumen con la composición la ley de Vegard [207] es la primera aproximación. Sin embargo, se ha observado que la relación volumen-composición no es lineal para binarios de Al, Li, Mg y Si [96].

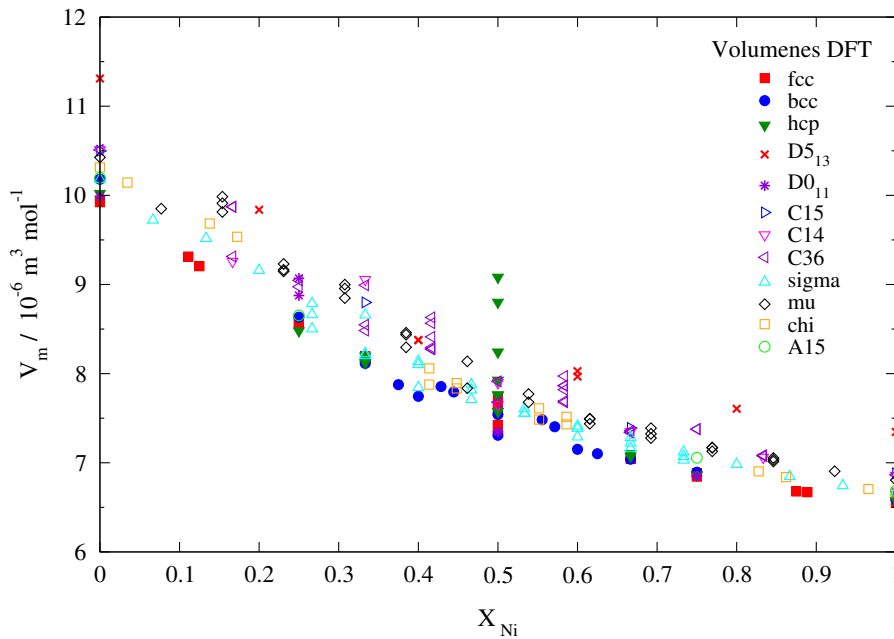


Figura 3.3: Volúmenes relajados calculados [141] para compuestos ordenados de Al-Ni con DFT en la aproximación GGA-PBE con potenciales PAW y sin energía de punto cero.

Los resultados de volumen por mol-at para las fases estables de Al-Ni se pueden ver en la Fig. 3.4. Se realizó un ajuste con el modelo de solución regular, Ec. 3.2, con el fin de estimar la magnitud de las desviaciones por medio de un volumen de exceso, $\Omega_{(Al,Ni)}$. No se aplicó este ajuste a las dos fases estables, Al_3Ni y Al_3Ni_2 , sino que se compararon valores experimentales y

calculados en la región de estabilidad.

$$V_m^\phi = (1-x)V_{Al}^\phi + xV_{Ni}^\phi + (1-x)x\Omega_{(Al,Ni)} \quad (3.2)$$

En TC la dependencia del volumen con la presión y la temperatura se encuentra implementado como se detalla en la Sec. 2.2.1.2, pero no está clara la implementación de volumen-composición. Los volúmenes a 0 K se pueden definir para cada compuesto como también la expansión térmica integrada (función de la temperatura).

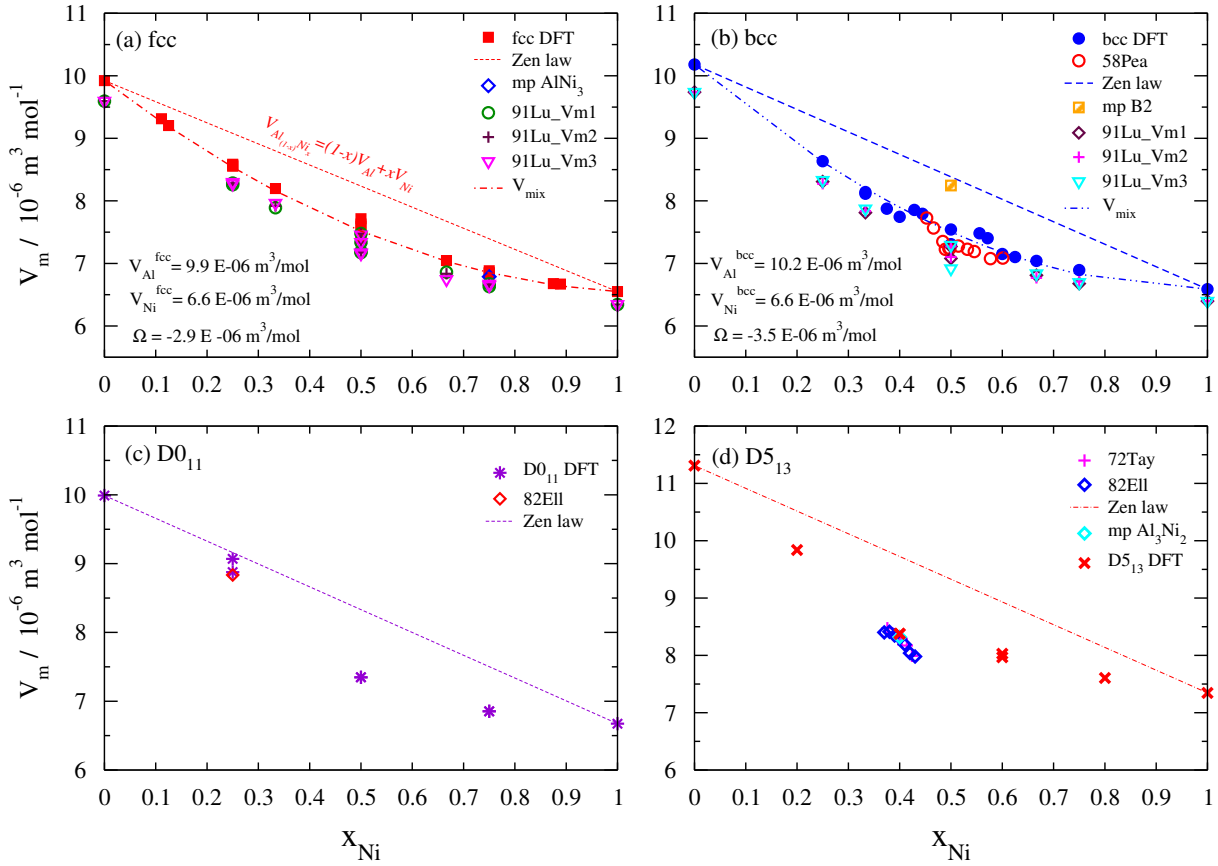


Figura 3.4: Volúmenes calculados [141] para compuestos ordenados de Al-Ni con DFT en la aproximación GGA-PBE con potenciales PAW. Comparación con datos de literatura (a) fcc ref.[137, 165], (b) bcc ref.[160, 137, 165], (c) D0₁₁-Al₃Ni ref.[66] y (d) D5₁₃-Al₃Ni₂ ref.[196, 66, 165].

La Fig. 3.4(a) muestran los volúmenes de compuestos ordenados de estructura fcc y el ajuste al modelo de solución regular, se puede ver el volumen de exceso con desviación negativa de 2.9 cm^3/mol . Este resultado podría compararse con los volúmenes de exceso estimados por Hallstedt [96] mediante extrapolación de datos experimentales, para Al-Li solución fcc, 3.5 cm^3/mol , Ni-Si solución fcc, 3.35 cm^3/mol . Además se observa buen acuerdo con otros datos de volumen calculados. En (b) se presenta el análisis comparativo para los compuestos ordenados que forman la fase bcc. El acuerdo con los datos calculados es aceptable considerando diferentes métodos de cálculo, mientras hay buen acuerdo con determinaciones experimentales tomadas del manual de

estructuras cristalográficas Pearson [160]. El volumen de exceso resulta de $3.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ después del ajuste mientras que en la literatura [96] se estima en $1.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para la solución bcc de Fe-Al. La comparación entre volúmenes calculados y experimentales para Al_3Ni (D0_{11}) se presenta en (c), el valor calculado para la composición estable está en excelente acuerdo con el medido por Ellner et al. [66]. Finalmente, los resultados para la fase Al_3Ni_2 (D5_{13}) en (d) muestran muy buen acuerdo con los datos medidos [66, 196] a temperatura ambiente en la región estable. Para fases metaestables TCP la comparación se dificulta por la escasez de datos calculados, y la obtención por extrapolación se dificulta pues Al y Ni forman la matriz γ/γ' en superaleaciones de base Ni y no son típicamente constituyentes de fases como μ y σ . De igual modo los cálculos predicen volúmenes de exceso negativos, como se ve en la Fig. 3.5.

3.3.3. Estabilidad y propiedades de fases a temperatura finita

Los datos calculados de primeros principios se incorporan en los modelos termodinámicos utilizando el formalismo de compuestos, CEF. La expresión general para la energía de una fase se indicó en la Ec. 2.4 y se escribe nuevamente aquí:

$$\phi G = {}^{ref} G^\phi - T {}^{cnf} S^\phi + {}^{ex} G^\phi + {}^{fis} G^\phi \quad (3.3)$$

En este enfoque para Al-Ni, no se incluyen los términos ${}^{fis} G^\phi$ y ${}^{ex} G^\phi$, por lo que la energía de Gibbs se compone de dos términos, uno energético y otro entrópico. Cuando se incorporan energías de PP, las cuales fueron calculadas a presión y temperatura cero, conviene expresar la energía libre como energía de Helmholtz, $F(T, V) = E(V) - TS$, pues sus variables naturales son la temperatura y el volumen (y no la presión). Mas aún, a 0 Pa y 0 K la energía de Helmholtz es igual a la energía interna (expresada como E). Luego, la sumatoria de las energías de los compuestos ordenados, presentadas en la sección anterior, constituyen la energía de la superficie de referencia y el modelo queda finalmente expresado como:

$$\begin{aligned} G_m^{ASR}(y_i^s) = & \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l y_i^{(1)} y_j^{(2)} y_k^{(3)} y_l^{(4)} E_{i,j,k,l}^{ASR} + \\ & + 0,25RT \sum_s \sum_i y_i^{(s)} \ln y_i^{(s)} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Para modelar las fases fcc, bcc y hcp, se aplica la Ec. 3.4 utilizando los compuestos indicados en la Tabla 3.3. Allí se indican, cuatro compuestos ordenados para la fase bcc (B2, B32 y D0_3 , esta última genera dos compuestos según se la distribución de elementos: $\text{D0}_3\text{-Al3Ni}$ y $\text{D0}_3\text{-AlNi3}$), y tres configuraciones ordenadas para fcc (L1_0 , L1_2 , esta última genera dos compuestos según se la distribución de elementos: $\text{L1}_2\text{-Al3Ni}$ y $\text{L1}_2\text{-AlNi3}$) y hcp (hcp, D0_{19} , esta última genera dos compuestos según se la distribución de elementos: $\text{D0}_{19}\text{-Al3Ni}$ y $\text{D0}_{19}\text{-AlNi3}$). De modo que, de todas las energías calculadas y presentadas en la Fig. 3.2, se utilizan solo algunas para modelar fases. La razón es que tanto fcc, bcc como hcp se modelan con 4 SR y la implementación de este modelo en el minimizador de energía TC, Sec. 2.2.2.1, requiere la descripción energética de 3 o 4

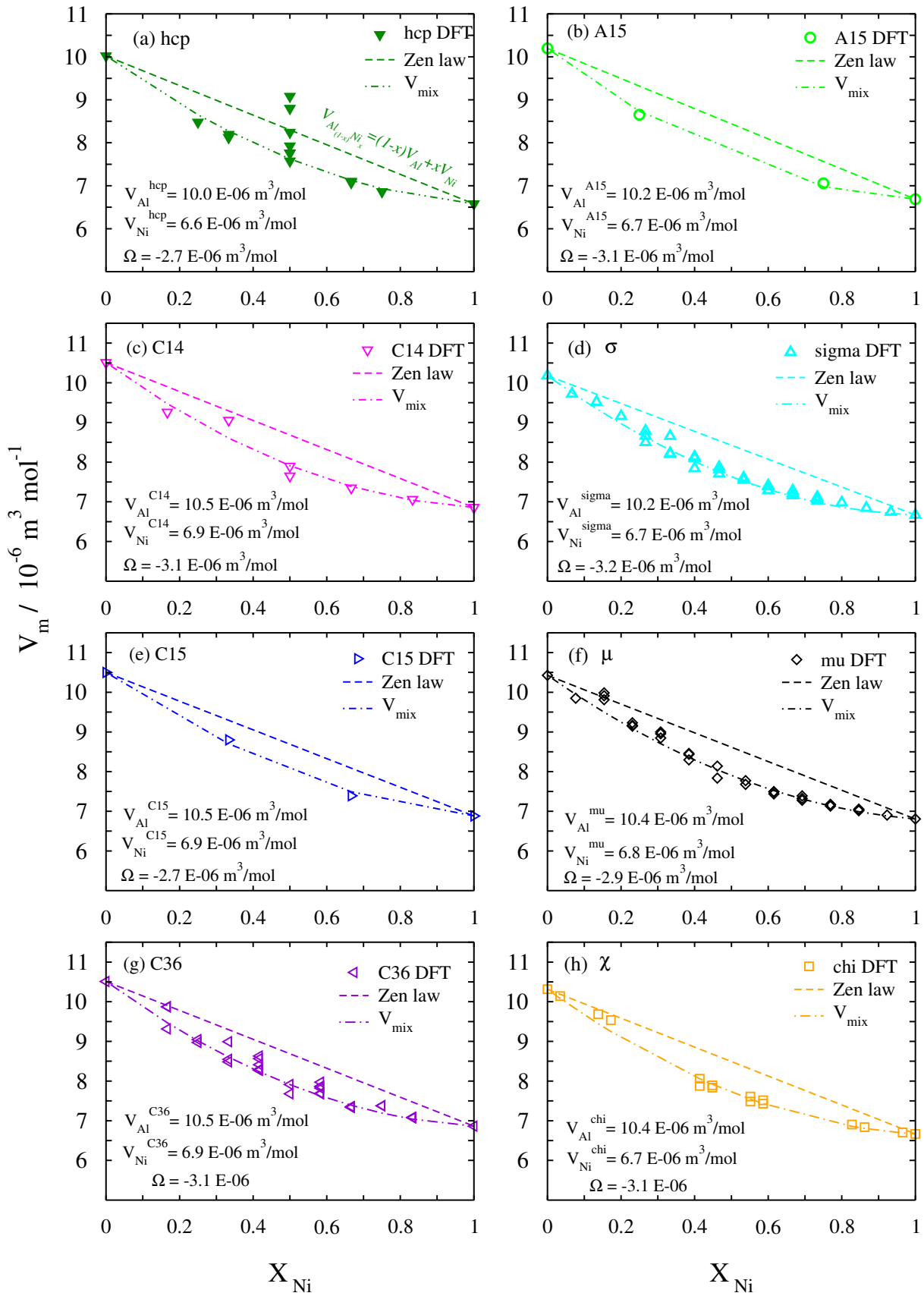


Figura 3.5: Volúmenes calculados para compuestos ordenados metaestables de Al-Ni con DFT en la aproximación GGA-PBE con potenciales PAW.

(fcc-hcp, bcc, respectivamente) configuraciones calculando automáticamente las permutaciones de elementos en esa fase. El modelo para estas fases debe predecir tanto las regiones de existencia de solución sólida (desorden) como las regiones con mayor ordenamiento, luego se utilizan cuatro subredes con mezclado completo de Al y Ni en cada SR (ver Ec.2.21).

Tabla 3.3: Estructuras cristalográficas utilizadas para modelar las soluciones sólidas fcc, bcc y hcp. Se indica el símbolo de Pearson (PS), grupo espacial (SG) y posiciones de Wyckoff.

Fase	PS	SG	WP	x(Ni)	Ef(J/mol)
<i>base bcc</i>					
A2	cI2 (W)	Im $\bar{3}$ m (229)	2a	0 y 1	Tabla 3.2
B2	cP2 (CsCl)	Pm $\bar{3}$ m (221)	1a, 1b	0.5	-66315.4
B32	cF16 (NaTl)	Fd $\bar{3}$ m (227)	8a, 8b	0.5	-35621.3
D0 ₃	cF16 (AlFe ₃)	Fm $\bar{3}$ m (225)	4a, 4b, 8c	0.25 0.75	-9580.9 -40847.8
<i>base fcc</i>					
A1	cF4 (Cu)	Fm $\bar{3}$ m (225)	4a, 4b, 8c	0 y 1	Tabla 3.2
L1 ₀	tP2 (CuAu)	P4/mmm (123)	1a, 1d	0.5	-52395.5
L1 ₂	cP4 (Cu ₃ Au)	Pm $\bar{3}$ m (227)	1a, 3c	0.25 0.75	-22287.3 -45426.6
<i>base hcp</i>					
A3	hP2 (Mg)	P6 $\bar{3}$ mmc (194)	2c	0 y 1	Tabla 3.2
hcp	hP2	P $\bar{6}$ m2 (187)	1a, 1f	0.5	-48182.1
D0 ₁₉	hP8 (Ni ₃ Sn)	P6 $\bar{3}$ mmc (194)	2c, 6h	0.25 0.75	-21200.7 -44634.6

A diferencia de las soluciones sólidas, para modelar las fases de Laves y TCP se utiliza una subred por cada sitio equivalente o posición Wyckoff con mezclado completo de Al y Ni en cada subred. Luego, la energía de Gibbs para estas fases queda formalizada en la Ec. 3.5 donde se toma el ejemplo de la fase σ con cinco subredes $ABCDE$ y no se consideran parámetros de interacción L . Las posiciones de Wyckoff y el número de coordinación de cada sitio para σ se puede observar en la Fig. 3.6, la posibilidad de ubicar Al ó Ni en cada sitio (cada sitio pertenece a una SR diferente) genera un número de configuraciones posibles de 2^n y la energía de éstas es G_{ABCDE}^σ en el primer término de la derecha en la Ec. 3.5.

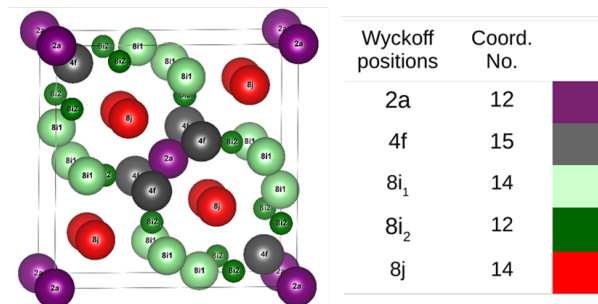


Figura 3.6: Estructura cristalina de σ con diferentes colores para cada sitio de Wyckoff, la multiplicidad cada sitio y el número de coordinación se indican en la tabla adjunta.

$$G_m^\sigma = \sum_{ABCDE} y_A^{2a} y_B^{4f} y_C^{8i_1} y_D^{8i_2} y_E^{8j} G_{ABCDE}^\sigma + RT \left(\sum_s a^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s \right) \quad (3.5)$$

En la Tabla. 3.4 se muestran las fases TCP y de Laves consideradas, el número de configuraciones (Conf.) indica la cantidad de compuestos ordenados que se utilizaron y para los cuales fueron calculadas las energías de formación (Fig. 3.6). Con estos datos en el formato TDB es posible calcular el diagrama de equilibrio que se muestra en la Fig. 3.7a entre y 0-6000 K.

Tabla 3.4: Estructuras cristalográficas de fases TCP y Laves estudiadas en este trabajo. Se indica símbolo de Pearson (PS), grupo espacial (SG), posiciones de Wyckoff y número de configuraciones.

Fase	PS	SG	WP	Conf.
<i>TCP</i>				
μ	hR39 (Fe ₇ W ₆)	R $\bar{3}$ m (166)	3a, 18h, 6c ₁ , 6c ₂ , 6c ₃	32
σ	tP30 (FeCr)	P4 ₂ /mm (136)	2a, 4f, 8i ₁ , 8i ₂ , 8j	32
χ	cI58 (α Mg)	I $\bar{4}$ 3m (217)	2a, 8c, 24g ₁ , 24g ₂	16
A15	cP8 (Cr ₃ Si)	Pm $\bar{3}$ m (223)	6c, 2a	4
<i>Laves</i>				
C14	hP12 (MgZn ₂)	P6 ₃ /mmc (194)	2a, 4f, 6h	8
C15	cF24 (MgCu ₂)	Fd $\bar{3}$ m (227)	16d, 8a	4
C36	hP24 (MgNi ₂)	P6 ₃ /mmc (194)	4e, 4f ₁ , 4f ₂ , 6g, 6h	32

Al comparar el diagrama de PP con el aceptado (Fig. 3.7b), se observa que la predicción de las fases estables es correcta y también la topología general del diagrama. Sin embargo, la diferencia en la escala de temperatura es notable, con PP las temperaturas resultan sobrestimadas por varias razones, entre ellas, por no considerar la fase líquida ni parámetros de interacción. Se observa además, en la región bifásica de interés tecnológico A1 (γ) / L1₂ (γ'), que la predicción de PP es considerablemente mas angosta que en el diagrama optimizado con datos experimentales.

En esta misma región, se evidencia para la fase L1₂, un rango no-estequiométrico a 0 K ³, resultado que se relaciona con el modelo de subredes utilizado. Para predecir correctamente la tendencia de esta fase a la composición estequiométrica a 0 K (75 % at. Ni) parece ser necesario un modelo que considere no solo la interacción entre primeros vecinos sino también la interacción con segundos y quizás terceros vecinos. Esto se consigue, en el CEF, con un mayor número de subredes, o en el formalismo de CE, con una unidad de cluster más grande. Así mismo, el término entrópico escanea la ocupación de mayor cantidad de subredes modificando la curva de energía libre. Por otra parte, el modelo de 4 SR implementado en TC, Sec. 2.2.2.1, evidencia ser suficientemente preciso para la fase bcc, la cual tiende correctamente a la estequiometría a 0 K. Como se mencionó previamente, es posible también trabajar con el formalismo de CE para calcular diagramas de equilibrio de PP, sin embargo, el esfuerzo computacional es considerablemente mayor al formalismo utilizado en este trabajo y los resultados de CE no presentan mayor aproximación al diagrama de equilibrio aceptado. Un trabajo reciente sobre este binario fue publicado por Goiri et al.[87], mediante CE y Monte Carlo calculan las energías de formación

³Observar como B2 tiende correctamente a una composición estequiométrica a 0 K, no así L1₂.

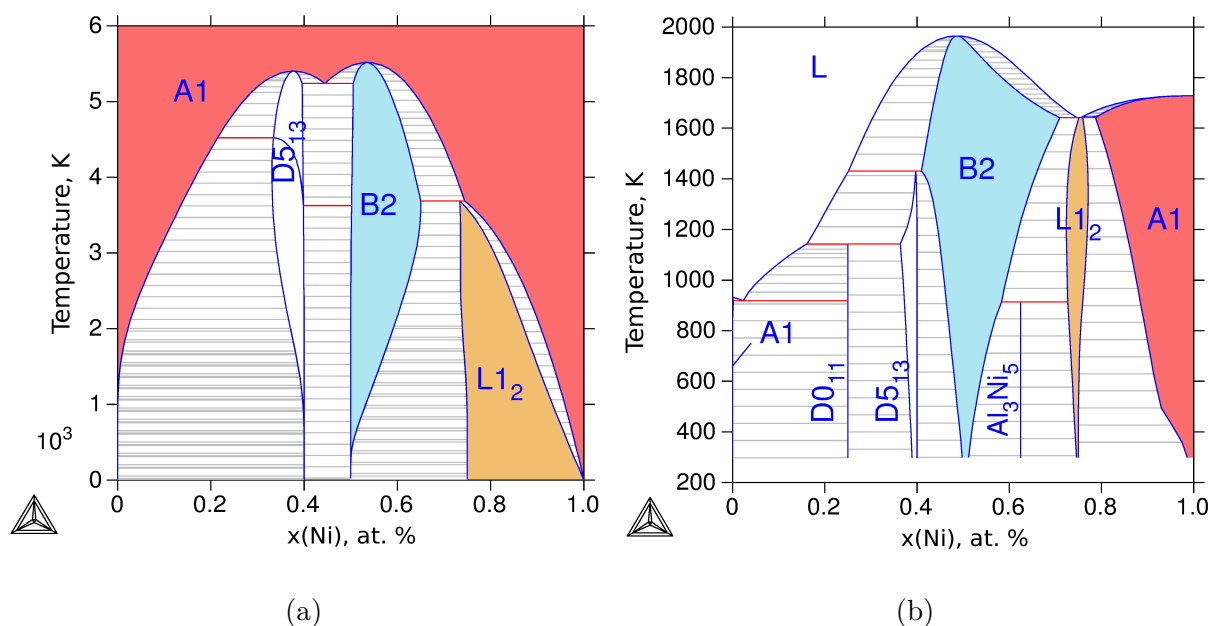


Figura 3.7: Diagramas de equilibrio del Al-Ni calculados con TC software, (a) basado en PP, (b) basado en optimización de datos experimentales calculado con TCNI8.

de una gran cantidad de compuestos ordenados de Al-Ni y el diagrama de equilibrio de PP. Con referencia a la tendencia de L_{12} a 0 K, se puede observar en el diagrama de equilibrio (Fig.17 en su publicación) que a 600°C el rango de composición de L_{12} es ~75-80 %at.Ni, menor que nuestros resultados a la misma temperatura, ~75-95 %at.Ni. Sin embargo, los autores presentan el diagrama en el rango de temperatura de 600 a 1200°C y no discuten la extensión del diagrama hasta 0 K o por arriba de 1200°C.

Además del diagrama de equilibrio son de interés tecnológico los diagramas metaestables, en este sistema existe gran interés en las fases de estructura fcc, el diagrama metaestable calculado con la TDB-PP se presenta en la Fig. 3.8 a y se lo compara con el diagrama metaestable aceptado Fig. 3.8 b. Se puede observar que la topología de las regiones predice de manera aceptable la estabilidad de L_{12} y A1, y la región donde podría estabilizarse L_{10} que, en el equilibrio, compite energéticamente con B2. El diagrama metaestable aceptado muestra diferencias con relación al campo de L_{12} , mientras que no predice la región de L_{10} porque el modelo utilizado tiene 2 SR y no es posible obtener la configuración L_{10} . Se sabe que esta estructura cristalográfica corresponde a la fase martensítica ampliamente estudiada del sistema Al-Ni de características termoelásticas [21, 166]. Esta fase se evidenció también en cuplas de difusión-reacción [201] con crecimiento en forma de capa (C_{4M}). La caracterización química de la capa martensítica se corresponde con la región de composición predicha por el diagrama de PP para la fase L_{10} . Los resultados respecto a los diagramas metaestables son favorables para el modelo de 4 SR, sin embargo, con más SR el número de compuestos terminales aumenta y, en un enfoque tradicional, se hace necesario el cálculo de al menos alguno de ellos, pues rara vez existe información experimental para estos compuestos.

Se investigó una posible mejora en el modelo de la fase fcc para predecir correctamente la tendencia a 0 K. Incorporamos arbitrariamente dos parámetros de interacción en el modelo de la fase

$L1_2$. Un parámetro regular, $L_{Al,Ni:***}^0 = 6000$, que explica la interacción de los elementos en la misma SR y uno recíproco, $L_{Al,Ni:Al,Ni:***}^0 = -36000$, que tiene en cuenta la interacción entre elementos en distintas SR.

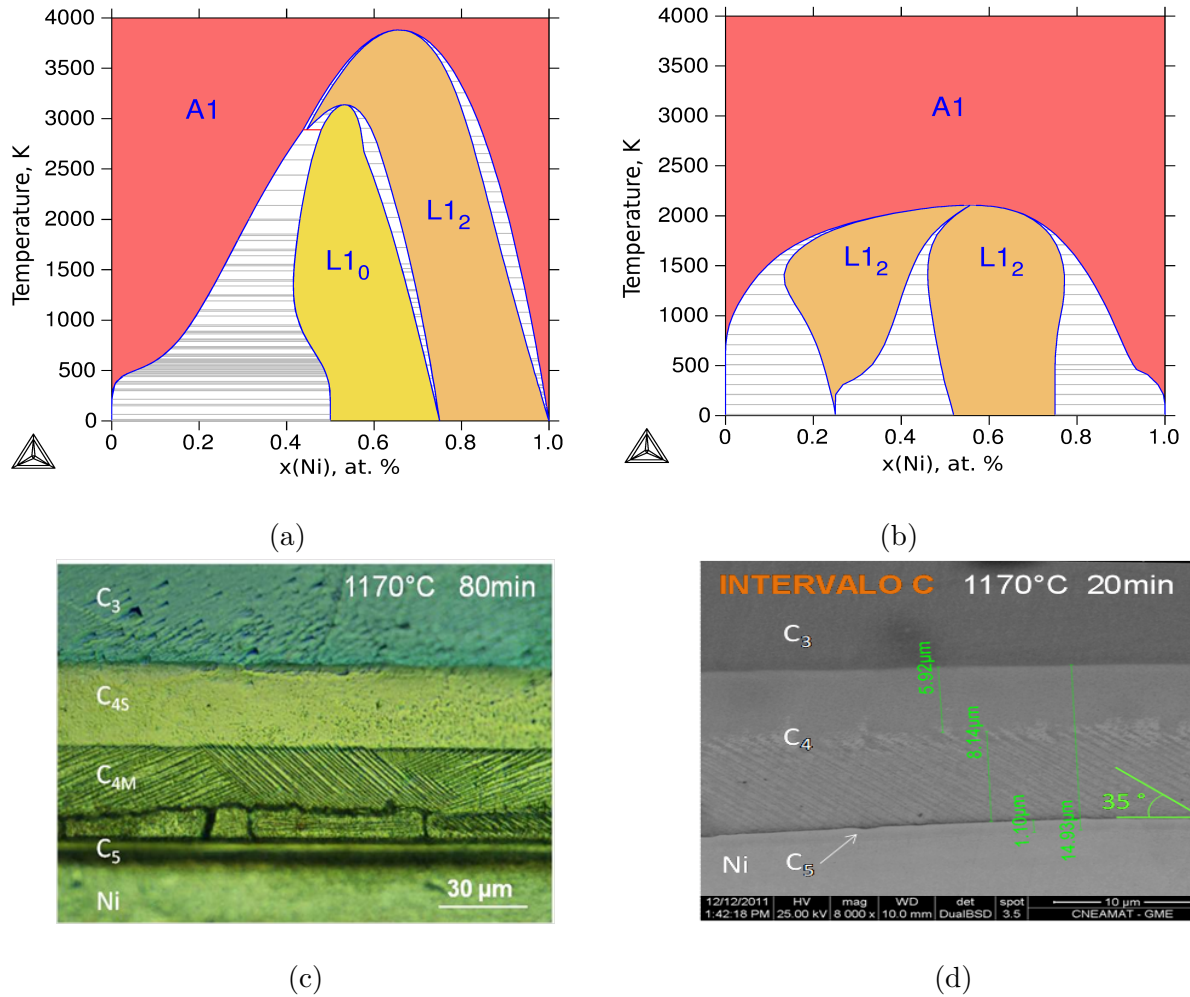


Figura 3.8: Diagramas metaestables de la familia de fases fcc de Al-Ni calculados con TC software, (a) basado en PP, (b) basado en optimización de datos experimentales calculado con TCNI8. (c-d) Evidencia experimental (C_{4M}) de la fase martensítica L1₀ en la región de composición ~64 %at.Ni en uniones mediante TLPB [201, 204].

Con la incorporación de estos dos parámetros que corrigen las interacciones con los siguientes vecinos, se obtiene la tendencia deseada a 0 K como se puede ver en los diagramas calculados de la Fig. 3.9. Este resultado justifica la necesidad de utilizar un modelo con mayor número de SR, tal modelo permitiría además incorporar todas las energías calculadas en la Fig. 3.2, y se continúa investigando en esta dirección. Sin embargo, una de las dificultades de utilizar un gran número de subredes surge al intentar extrapolar la descripción del binario a sistemas de orden superior, ya que una fase debe modelarse con el mismo número de SR en todos los subsistemas. El diagrama de interés tecnológico, metaestable fcc, se calcula considerando la fase fcc únicamente y se presenta en la Fig. 3.9b, se ve como la tendencia a la estequiometría a 0 K es adecuada para las estructuras de base fcc. Cabe aclarar que los parámetros de interacción utilizados son solo indicativos para demostrar el efecto de la corrección por interacción de corto

y largo alcance. Estos parámetros de verán modificados al considerar más fases y modelos con más SR.

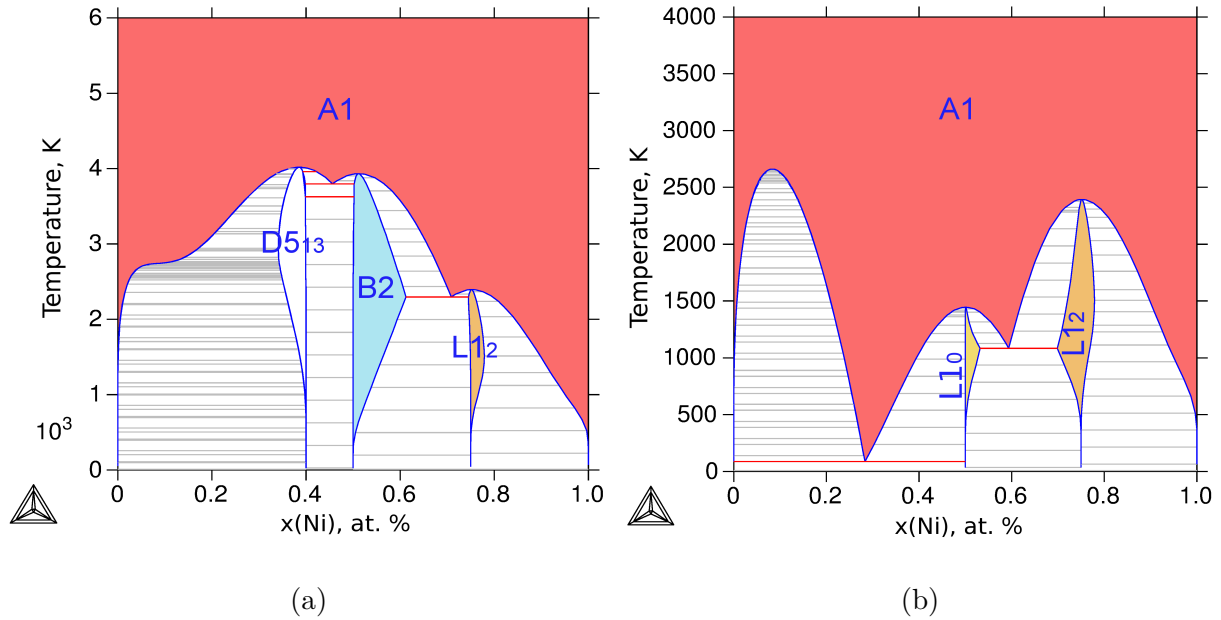


Figura 3.9: Diagramas de Al-Ni calculados con TC software y la TDB basada en PP incorporando dos parámetros de interacción: regular $L_{Al,Ni:***}^{L12} = 6000$ y recíproco $L_{Al,Ni:Al,Ni:***}^{L12} = -36000$, (a) equilibrio, (b) metaestable fcc.

La fortaleza de este enfoque radica en que además de predecir, aún con algunas limitaciones, el diagrama de equilibrio predice aceptablemente las propiedades termodinámicas de las fases individuales. La Fig. 3.10 muestra la energía libre de las fases fcc y bcc calculada con la TDB-PP, (a) y (c), comparada con la calculada usando TCNI8, (b) y (d), tomando como referencia la temperatura de cálculo, 1000 K, para poder comparar resultados de bases de datos con distinto estado de referencia⁴. Se puede observar nuevamente que con el modelo de 4 SR, (a) y (c), es posible identificar la contribución a la energía de Gibbs de las fases ordenadas, como la diferencia entre la curva del compuesto ordenado y la curva de la solución sólida, completamente desordenada. Los puntos superpuestos sobre las curvas indican las energías calculadas con DFT a 0 K. Para el caso de 2 SR, (b) y (d), también es posible identificar la contribución de fases ordenadas, sin embargo, se puede calcular para dos compuestos de fcc (A1 y L12) y dos de bcc (A2 y B2). La fase hcp es modelada con una sola SR en TCNI8, por lo que no es posible identificar la contribución del ordenamiento, y solo se obtiene la curva de la solución sólida hcp (A3). Estos cálculos se realizan definiendo el elemento mayoritario en cada SR generando “sets de composición”. De manera similar se comparan las entalpías calculadas a 1000 K para las tres fases: fcc, bcc, hcp (solución sólida y compuestos ordenados) en (e) con TDB-PP y en (f) con TCNI8 de propiedad de Thermo-Calc.

Finalmente se presentan en las Figs. 3.11 a 3.13, las propiedades termodinámicas: G, H, S, y Cp, en función de la composición calculadas a 1000 K para todas las fases incluidas en la

⁴TDB basada en PP referencia de los elementos a 0 K 0 bar y TCNI8 referencia a 298.15 K 1 bar.

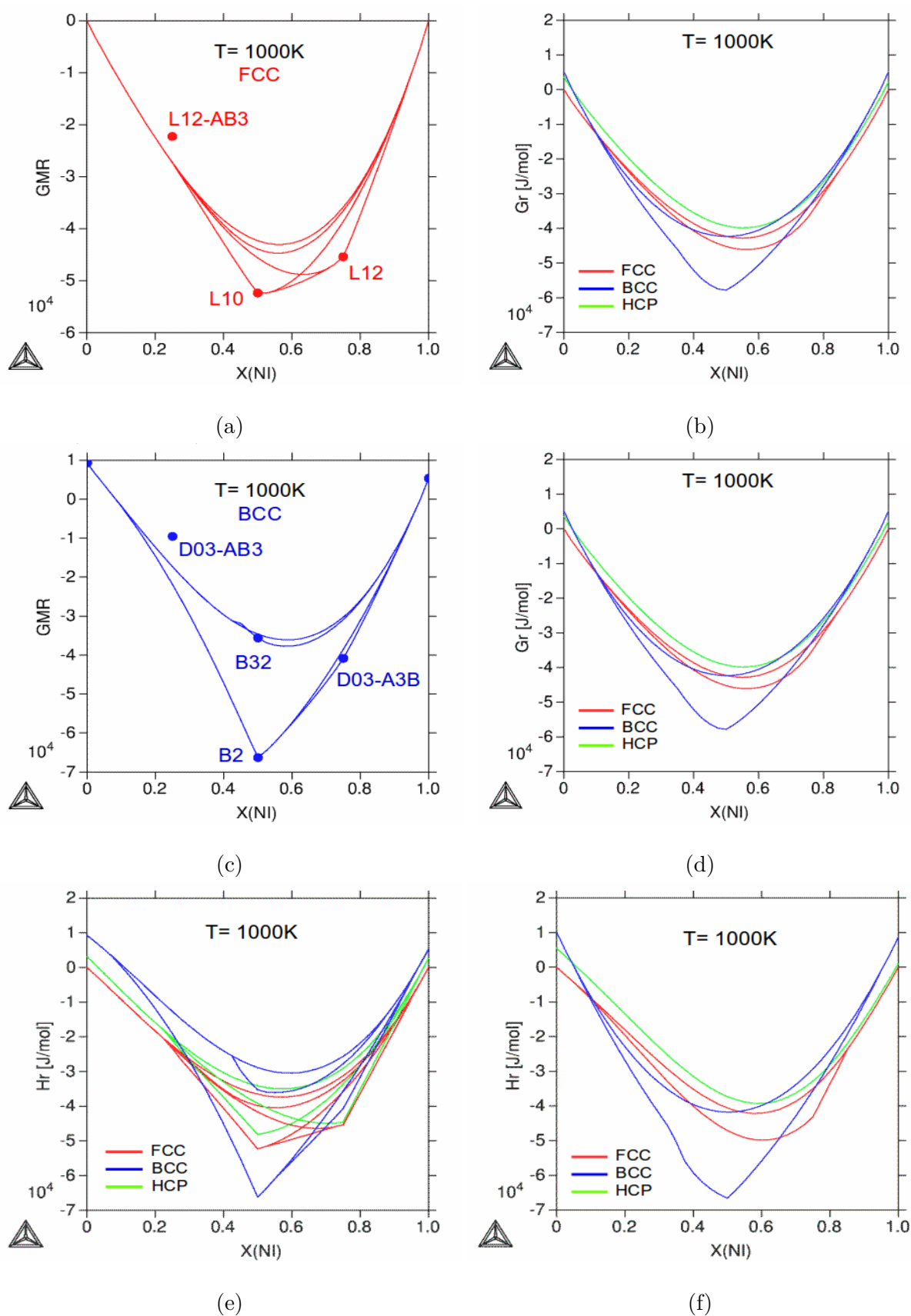


Figura 3.10: Energía de Gibbs y entalpía de las fases fcc, bcc y hcp de Al-Ni a 1000 K calculadas con TC software, (a)(c)(e) con TDB-PP y (b)(d)(f) con TCNI8 de propiedad de Thermo-Calc. Se utilizó como estado de referencia Al-fcc y Ni-fcc a 1000 K para comparar resultados de bases de datos con distinto estado de referencia.

TDB-PP ⁵. En la Fig. 3.11 se agruparon las fases: fcc, bcc, σ y μ , las dos últimas metaestables en este binario pero de gran importancia en superaleaciones de base Ni donde el binario Al-Ni tiene un rol central. Un estudio experimental reciente [145] revela cómo bajo ciertas condiciones precipita primeramente σ favoreciendo luego la formación de μ . Es importante remarcar que tanto σ como μ compiten energéticamente por el estado fundamental, la Fig. 3.2 evidencia que los cálculos de PP permiten cuantificar, entre otras cosas, la energía necesaria para la precipitación de fases metaestables como σ -AlNi según la composición con el fin de prevenirlo. Los puntos superpuestos en los gráficos de G y H son, nuevamente, los valores de DFT a 0 K. La entropía molar calculada para cada fase con el modelo de las Ecs. 3.4, 3.5 es netamente configuracional, pues en esta etapa no se incluyeron contribuciones vibracionales. Lo mismo es válido para la capacidad calorífica configuracional. Se puede distinguir claramente en los gráficos de entropía la contribución de la fase desordenada o solución sólida de fcc y bcc, A1 y A2, presentando el máximo a $x(\text{Ni})=0.5$. Además, cada una de las contribuciones ordenadas presentan un mínimo en las composiciones correspondientes a su estequiometría, ej. L1₂ en 75 % at. Ni. Las curvas de Cp en función de la composición muestran la forma característica de “W” explicada en detalle por Sluiter y Kawazoe [184]. Geng et al. [82] exploraron la dependencia con la composición de varias propiedades relacionadas entre sí: expansión térmica, capacidad calorífica, y parámetros de Grüneisen, mediante CVM en el sistema Al-Ni obteniendo la característica forma de “W” para las propiedades mencionadas. Las escalas, principalmente de S y Cp, fueron adaptadas para cada fase para poder apreciar las tendencias individuales.

Por su parte la Fig. 3.12 agrupa el resto de las fases TCP y Laves incluidas en la TDB-PP, se presentan también G, H, S y Cp, en función de la composición calculadas a 1000 K. Para este grupo el Cp configuracional no muestra tan claramente la forma de “W”. Las fases de este grupo son todas metaestables en el binario Al-Ni y se pueden observar en todos los casos dificultades de convergencia en la minimización energética, con cambios abruptos en las funciones termodinámicas. Sin embargo, estas fases son de gran importancia cuando intervienen elementos aleantes como: Nb, Ta, Re, W, Fe, Cr, etc., ya que podrían formar con Al y Ni compuestos no deseados [183].

En la Fig. 3.13 se presentan las propiedades para el resto de las fases incluidas en la TDB: los dos compuestos estables, D0₁₁ y D5₁₃, y la fase metaestable hcp. Las consideraciones sobre D0₁₁ fueron explicadas en la Sec. 3.3.2 con relación a su elevada estabilidad afectando considerablemente la competencia de fases en el equilibrio, por lo que sus propiedades más allá de la composición estequiométrica deben considerarse con precaución. En las propiedades de la fase hcp se pueden identificar las contribuciones de dos ordenamientos y la contribución de la solución sólida A3, completamente desordenada, como lo indica la curva de mayor entropía para esta fase. Es importante notar también la baja magnitud tanto de la entropía como de la capacidad calorífica pues representan solo la contribución configuracional. En la siguiente sección incorporamos la contribución vibracional de los elementos puros y analizamos como se modifica el diagrama de equilibrio y las propiedades individuales de las fases.

⁵Para σ se consideró T=1200 K para obtener mejor convergencia en el cálculo.

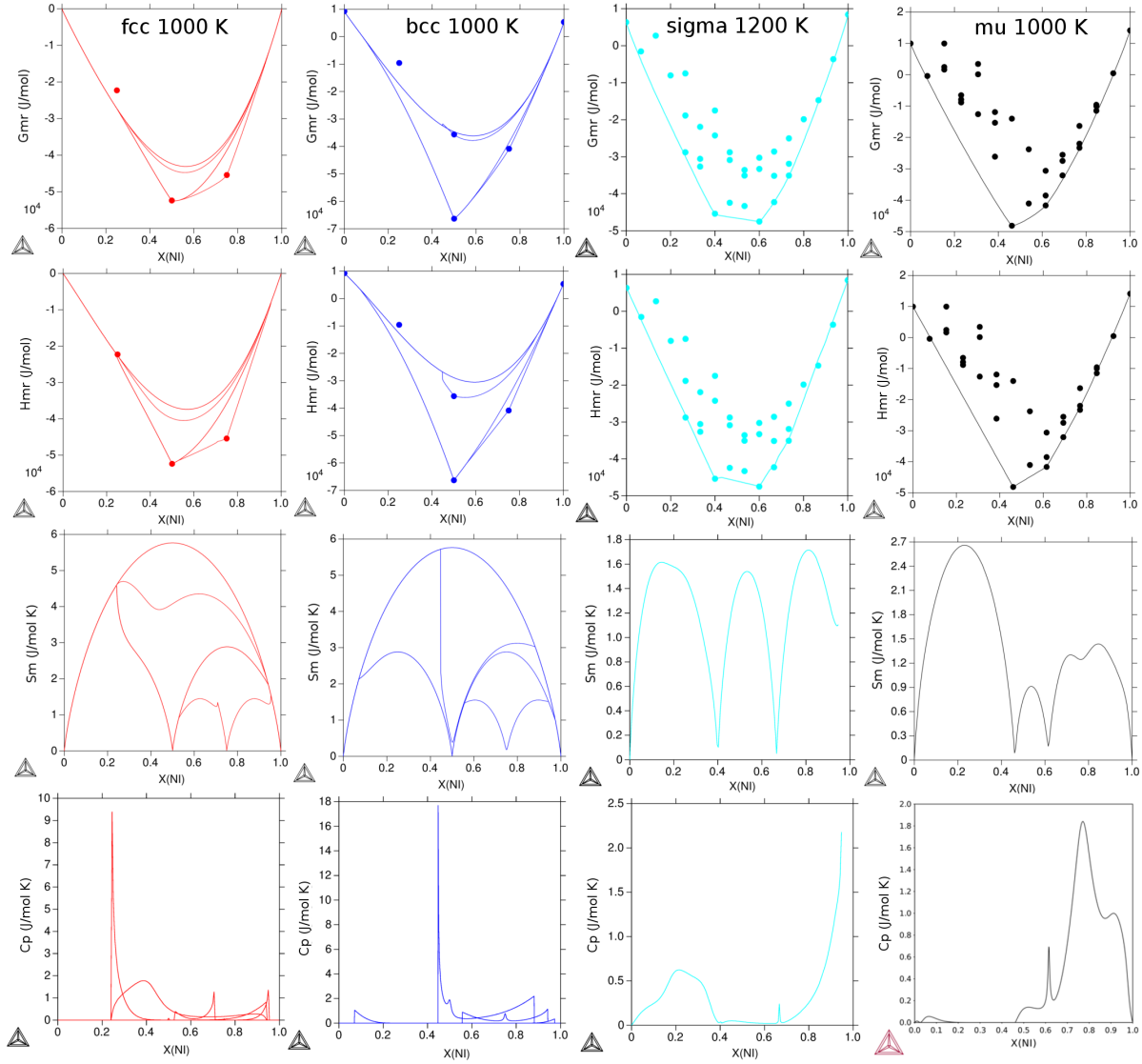


Figura 3.11: Propiedades termodinámicas: energía libre (G), entalpía (H), entropía (S), y capacidad calorífica (Cp), de las fases fcc, bcc, σ y μ de Al-Ni calculadas a 1000 K con TC software y la TDB basada en PP. Las fases σ y μ son metaestables en este binario, sin embargo, de gran interés tecnológico y candidatas a formarse mediante la adición de aleantes. Únicamente, σ fue calculada a 1200 K para obtener mejor convergencia en el cálculo. Los puntos en los gráficos de energía libre y entalpía corresponden a las energías de formación de DFT a 0 K. Para las fases fcc y bcc se muestran las contribuciones de los diferentes compuestos ordenados de esta familia de estructuras.

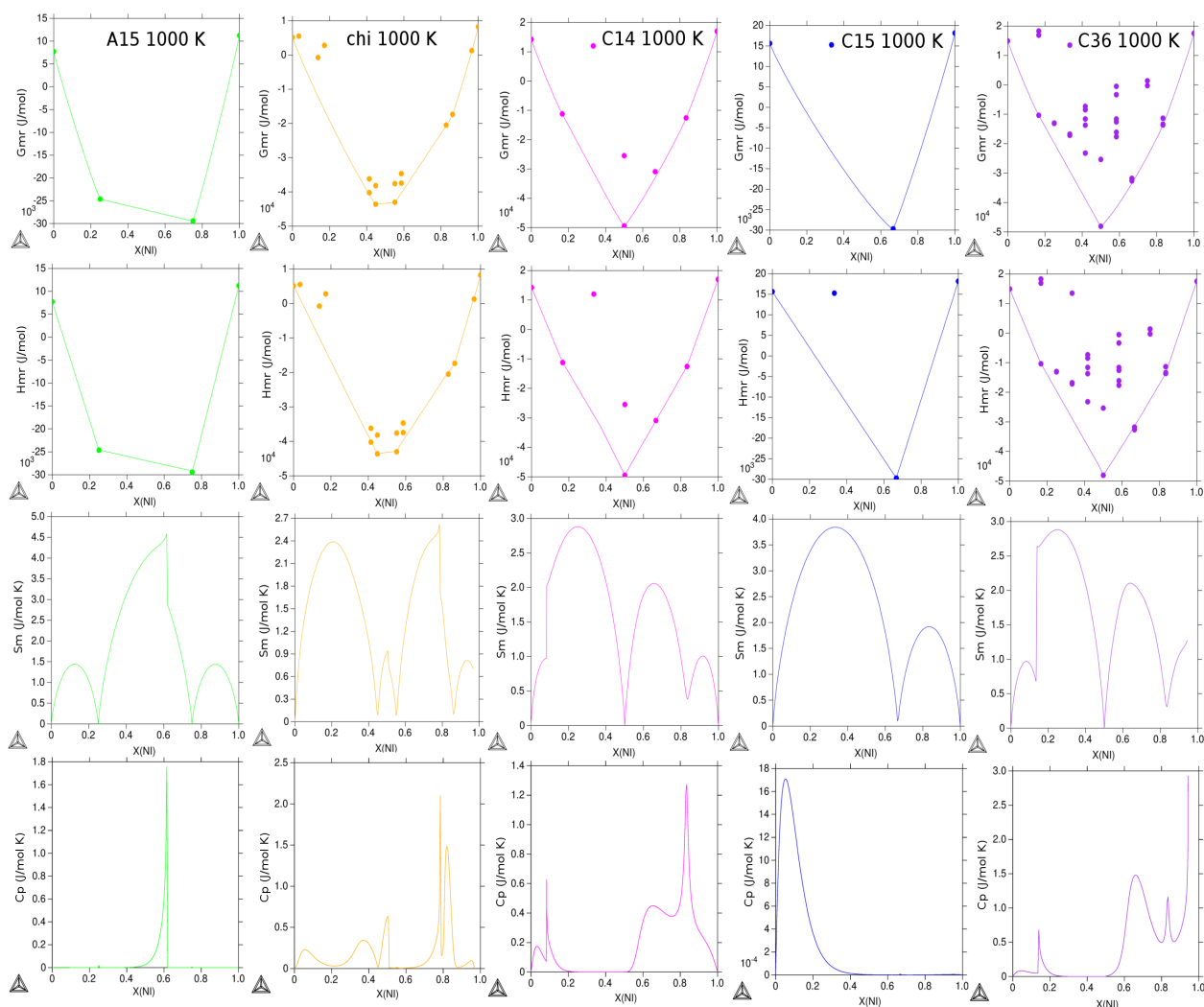


Figura 3.12: Propiedades termodinámicas, energía libre (G), entalpía (H), entropía (S), y capacidad calorífica (Cp), de las fases TCP: A15, χ , y de Laves: C14, C15, C36 de Al-Ni calculadas a 1000 K con TC software y la TDB basada en PP. Todas las fases en este grupo son metaestables en este binario. Los puntos en los gráficos de energía libre y entalpía corresponden a las energías de formación de DFT a 0 K.

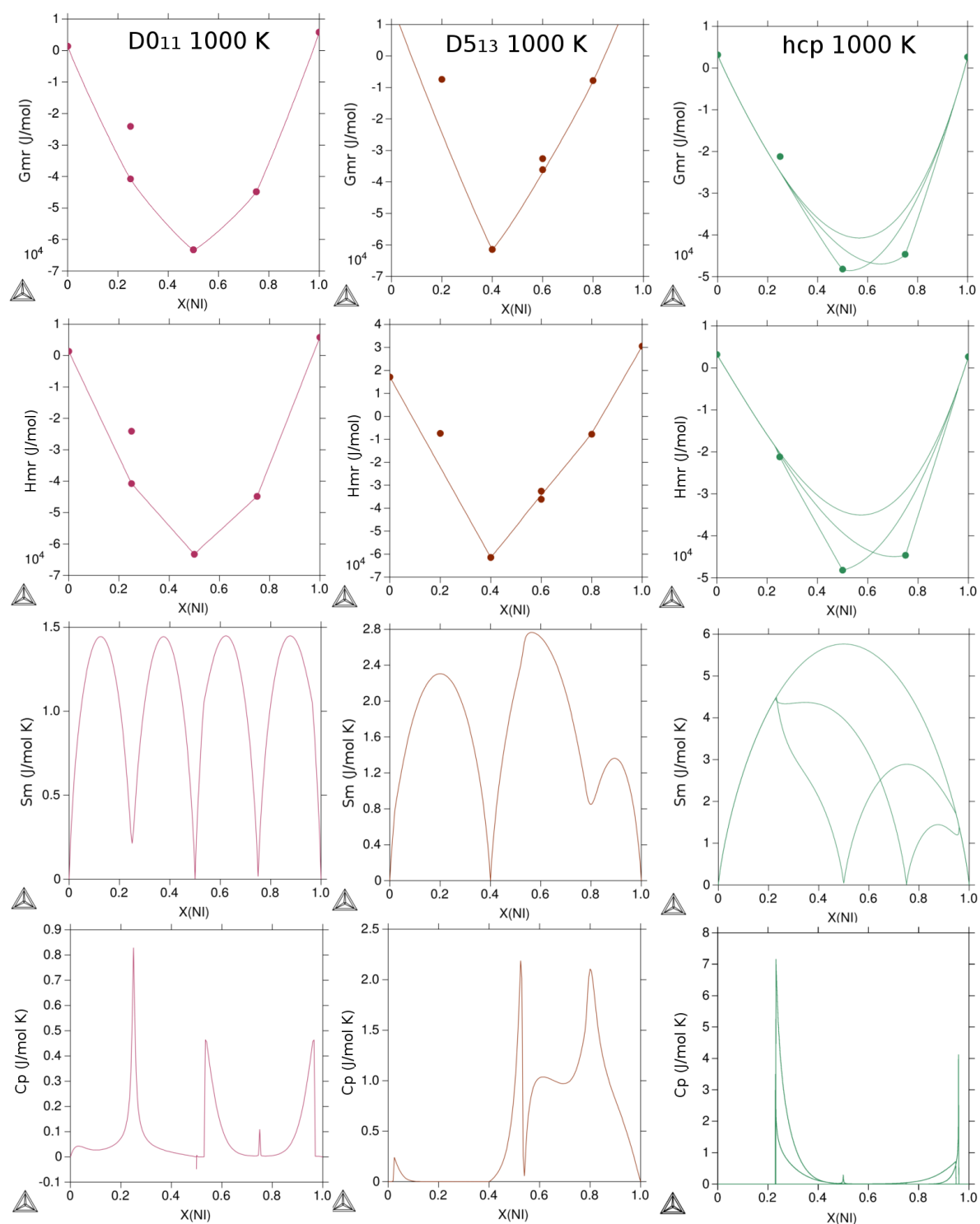


Figura 3.13: Propiedades termodinámicas, energía libre (G), entalpía (H), entropía (S), y capacidad calorífica (C_p), de las fases D0₁₁, D5₁₃ y hcp de Al-Ni calculadas a 1000 K con TC software y la TDB basada en PP. Los puntos en los gráficos de energía libre y entalpía corresponden a las energías de formación de DFT a 0 K.

3.4. Estudio termodinámico con vibraciones

Incorporamos al estudio de estabilidad termodinámica de fases del sistema Al-Ni la contribución vibracional únicamente para los elementos puros Al-fcc y Ni-fcc. Es decir, agregamos una descripción para la energía libre del Al y el Ni calculada a temperatura finita en base a la densidad de estados vibracionales. En esta sección se analiza en primer lugar un set de datos de propiedades calculadas con fonones, y luego se evalúa el efecto que tiene la contribución vibracional de los elementos puros sobre la estabilidad de fases y las propiedades a temperatura finita. Para lo cual se incorporan las energías libres a la base de datos que utilizamos en las secciones anteriores. La diferencia entre el estudio de la Sec. 3.3.3 y la Sec. 3.4.2 es que en la primera se utiliza la aproximación de BWG para obtener la descripción a temperatura finita, mientras que en la segunda se tienen las dos contribuciones BWG y vibracional. Este efecto es fundamental sobre la entropía y la capacidad calorífica ya que tendremos ambas contribuciones, configuracional y la vibracional de los puros en fcc, cabe aclarar que un paso siguiente sería realizar cálculos con vibraciones para los puros en otras estructuras metaestables y posteriormente para las fases binarias. Los primeros intentos de cálculo de Al-bcc con fonones dieron como resultado frecuencias imaginarias para algunos modos vibracionales indicando inestabilidad dinámica y por lo tanto las funciones termodinámicas S , F , G y C_p no tienen significado alguno [155].

3.4.1. Elementos puros de primeros principios a temperatura finita

Normalmente las propiedades que se pueden obtener a partir del cálculo de la DOS vibracionales de elementos puros (en función de la temperatura) son: capacidad calorífica, parámetro de red, expansión térmica, módulo de compresibilidad, entropía, energía libre, entre otras. La primer evaluación de propiedades calculadas es compararlas con determinaciones experimentales. Si bien se analizaron varios set de datos para Al y Ni con diferentes esquemas de cálculo, no es el objetivo aquí el análisis exhaustivo de los cálculos de PP, sino la incorporación consistente de estos resultados en los cálculos de estabilidad termodinámica de fases. En la Fig. 3.14 se muestran cuatro propiedades obtenidas a partir del cálculo de la DOS vibracional y electrónica del Al fcc, según el esquema de cálculo detallado en la Sec. 2.3.2[154]. En (a) se puede observar con líneas llenas la capacidad calorífica del Al calculada para la aproximación armónica (verde), armónica más la contribución electrónica (azul) y quasiarmónica más electrónica (rojo). Se ve como la curva verde tiende al valor $3R$ (Dulong-Petit) y la diferencia con las otras curvas llenas representa la contribución adicional sobre la armónica, siendo las vibraciones armónicas el principal aporte al calor específico del sólido. En particular se observa el excelente acuerdo entre la curva roja y la curva de SGTE para Al fcc (negra) que representa datos experimentales (fue obtenida por optimización de propiedades experimentales). Se puede observar también que no es posible predecir la temperatura de fusión mediante DFT por eso la curva roja continúa más allá de 933 K. En (b) se puede ver la variación del módulo de compresibilidad B con la temperatura, los valores calculados siguen la tendencia aunque subestiman el valor de B en un factor constante. En (c) se observa excelente acuerdo experimental y teórico para la expansión térmica lineal tomando como referencia el parámetro de red calculado a 298 K para comparar

con los valores experimentales. Y en (d) se compara el parámetro de red calculado con el medido, se observa un corrimiento constante para todo el rango de temperatura, similar a lo observado para B . Las diferencias observadas entre valores teóricos y experimentales están relacionadas con varias cuestiones, entre ellas: diferentes aproximaciones/contribuciones, armónica, cuasiarmónica, electrónica, anarmónica, vacancias, magnetismo, etc., distinta parametrización interna como las ecuaciones de estado utilizadas (en el ajuste EvsV Sec. 2.3.1), diferencias en los esquemas de cálculo (dependencia del volumen en la contribución electrónica, energía de punto cero, etc.) y diferentes criterios de convergencia. Si bien el Al es un elemento prototipo, algunas de sus propiedades presentan dificultades: experimentales como el calor específico a elevada temperatura, y en cálculos basados en la estructura electrónica pues se sabe que presenta una compleja superficie de Fermi [89, 88].

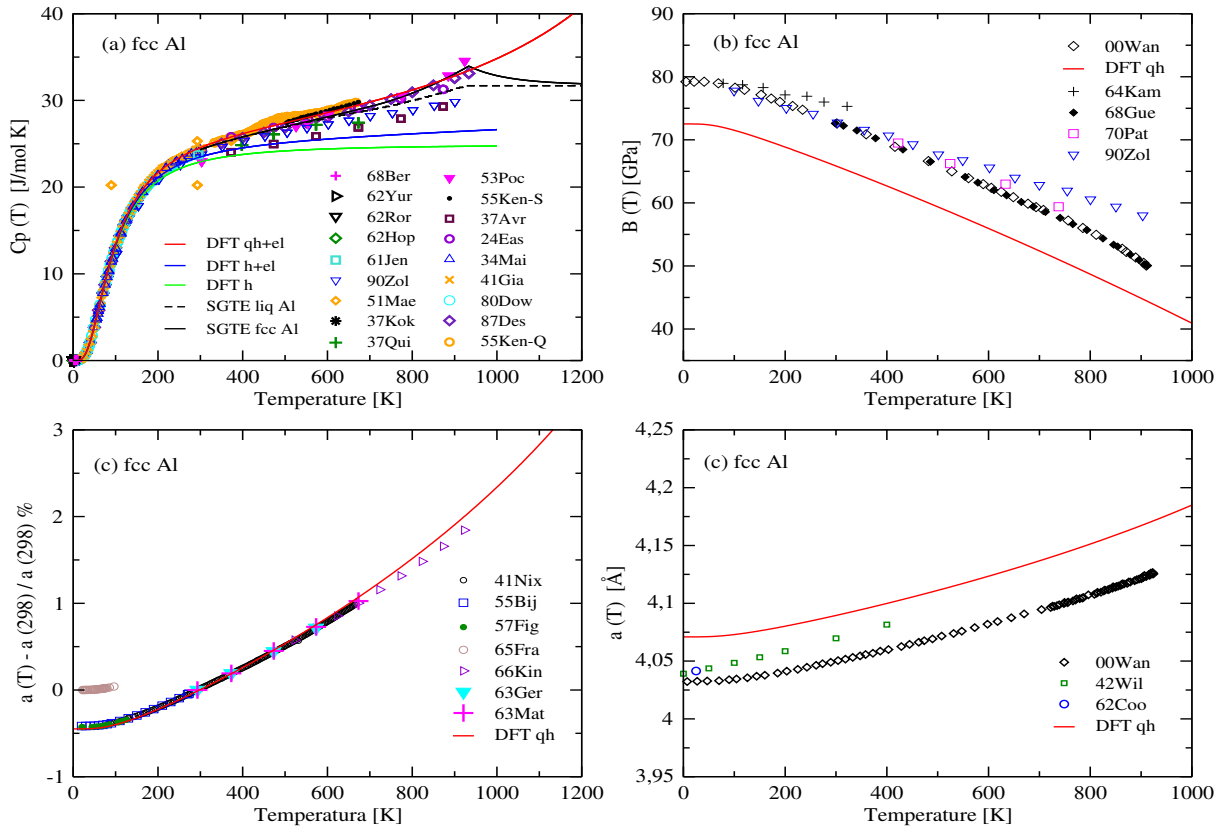


Figura 3.14: Propiedades termofísicas del Aluminio calculadas [154] en Quantum Espresso con distintas aproximaciones: armónica (h), cuasiarmónica (qh) y electrónica (el). Las predicciones teóricas son comparadas con datos experimentales: (a) capacidad calorífica, C_p , ref. [194, 10, 174, 42, 99, 139, 140, 9, 95, 63, 109, 24, 64, 78, 69, 25, 57], (b) módulo de compresibilidad, B , ref. [104, 150, 92, 51, 139], (c) expansión térmica lineal, ref. [43, 50, 70, 26, 111, 84, 7], y (d) parámetro del red, a , ref. [104, 12, 175].

En la Fig. 3.15 se presentan de manera análoga las mismas propiedades calculadas para el Ni fcc, una de las principales diferencias con el Al fcc es la contribución magnética del primero, y que no fue considerada en los cálculos aquí presentados, sin embargo, la transición magnética del Ni puede ser calculada con PP mejorando significativamente la predicción con respecto a

valores experimentales [156]. Para el Ni se encontraron determinaciones de expansión térmica volumétrica (c) cuya dependencia con la temperatura es similar al calor específico y los cálculos predicen esta tendencia. En (b) y (d) se observa que tanto B como a calculados tienen menor desviación que en el caso del Al respecto a los datos medidos. Cabe mencionar que la contribución electrónica en Al y Ni fue calculada para un volumen constante, el volumen estático V_0 (en Tabla 3.2).

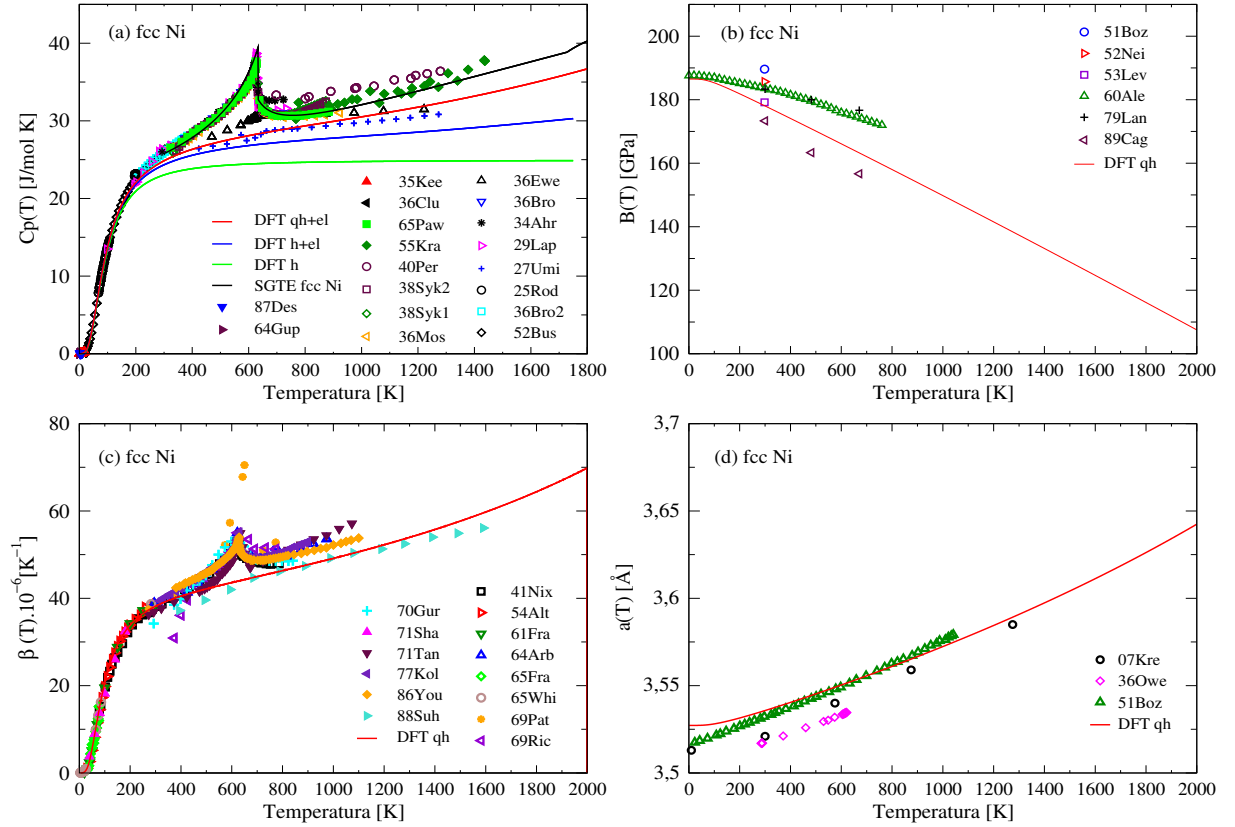


Figura 3.15: Propiedades termofísicas del Niquel calculadas [154] en Quantum Espresso con distintas aproximaciones: armónica (h), quasiarmónica (qh) y electrónica (el). Las predicciones teóricas son comparadas con datos experimentales: (a) capacidad calorífica, C_p , ref. [108, 48, 159, 115, 58, 162, 193, 148, 68, 38, 11, 121, 203, 172, 39, 41, 93], (b) módulo de compresibilidad, B , ref. [35, 151, 127, 13, 76, 44], (c) expansión térmica lineal, ref. [94, 180, 195, 113, 216, 190, 43, 15, 73, 20, 26, 213, 158, 171], y (d) parámetro del red, a , ref. [116, 153, 35].

Además de estas propiedades se obtiene de los cálculos la energía libre para Al fcc y Ni fcc, más estrictamente C_v , C_p , β , S , H , se obtienen por derivación numérica de F y/o de su relación con otras propiedades (ej. Ec. 2.37 para calcular C_p), con excepción de la aproximación armónica que tiene ecuaciones exactas para cada propiedad, ver Ec.B.5.

Luego la energía libre como función de la temperatura $F = F(T)$ (o G dependiendo del esquema de cálculo de PP) es la propiedad que se necesita como entrada en el método CALPHAD para el cálculo de diagramas de fases. La energía de Helmholtz calculada para Al fcc y Ni fcc con el set de datos de [86] comparada con la energía de Gibbs de SGTE se puede ver mas adelante en la Fig. 3.17, tomando para ambas la referencia a 298 K. El acuerdo es satisfactorio, sin embargo

en lo que sigue se utilizará para los puros F calculada en lugar de la descripción de SGTE y se tomará como referencia el estado fcc a 0 K. Las razones que justifican la elección de 0 K como referencia se presentan en la sección a continuación.

3.4.1.1. Propiedades termofísicas de primeros principios: incorporación al método CALPHAD

Como se mencionó al final de la sección anterior la energía libre es la propiedad que utiliza el método CALPHAD para derivar las demás propiedades de elementos, compuestos y fases. La forma de los polinomios que describen la energía libre en función de la temperatura para un elemento puro tienen la forma de la Ec. 2.5 de la cual se obtiene S , H y C_p (Ecs. 2.6- 2.8). La capacidad calorífica siempre tuvo su papel central por poder determinarse experimentalmente, y se encuentra tabulada para los elementos puros desde antes del desarrollo de CALPHAD. Así, la base de datos para puros SGTE se basa en el ajuste de los datos experimentales a la Ec. 2.8 para obtener el C_p y finalmente F . Sin embargo, la complejidad de SGTE se ve en las subsiguientes extrapolaciones para determinar F de elementos en estructuras metaestables (ej. Al bcc). En 1995 en el *Ringberg workshop*, una reunión anual de investigadores para resolver cuestiones del modelado termodinámico [46], se formalizó la siguiente propuesta para identificar el significado físico de los coeficientes de los polinomios de la temperatura, la expresión para la capacidad calorífica se ve en las Ecs. 3.6 ,3.7:

$$C_P = \underbrace{3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}}_{\substack{\text{modelos} \\ \text{Einstein o Debye} \\ \text{ajuste?}}} + \underbrace{aT}_{\substack{\text{anarmonicidad} \\ \text{de orden inferior} \\ + \text{contribución} \\ \text{electrónica}}} + \underbrace{bT^2 + cT^3}_{\substack{\text{anarmonicidad de} \\ \text{orden superior} \\ \dots}} + \underbrace{C_P^{mag}}_{\substack{\text{contribución} \\ \text{magnética}}} \quad (3.6)$$

$$C_P = \overbrace{9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx} + aT + bT^2 + cT^3 + C_P^{mag} \quad (3.7)$$

donde θ_E y θ_D son las temperaturas de Einstein y Debye, respectivamente. El primer término de la derecha en ambas expresiones indica dos opciones para la variación de la capacidad calorífica con la temperatura por debajo de 298 K, los modelos de Einstein y Debye. El segundo término relacionado con las excitaciones electrónicas indica que la contribución electrónica a la capacidad calorífica, $C_{p_{el}}$, varía linealmente con la temperatura. Siguen las potencias cuadráticas y cúbicas de la temperatura relacionadas con efectos anarmónicos pero a altas temperaturas. Y finalmente se incluye la contribución magnética a la capacidad calorífica. Con el desarrollo de los cálculos de PP fue posible analizar cada contribución por separado, y en particular la contribución electrónica presenta fuertes desviaciones del comportamiento lineal en algunos elementos [155]. Siendo ésta solo una de las dificultades encontradas en el proceso de tener mayor significado físico en los modelos termodinámicos. Por otro lado, los modelos de Einstein

y Debye si bien tienen su fundamento físico-matemático, representan modelos aproximados de las vibraciones en un sólido real ⁶. Luego se pueden visualizar dos cuestiones: la primera es la diferencia entre el modelo (Einstein o Debye) y las determinaciones experimentales, y la segunda es la diferencia entre estos dos modelos y los cálculos de DFT. Pero en ambos casos, sean los datos experimentales o calculados por DFT, podemos considerarlos como datos “medidos”, dado que provienen de la evaluación directa de propiedades físicas y no de aproximaciones o modelos. Es decir, que en cualquiera de los dos casos existe un factor de “corrección”, como se definió en Ringberg 1995 y el presente análisis de incerteza de los modelos puede hacerse en base a los cálculos DFT así como en base a los datos experimentales.

En particular, utilizando los cálculos para Al y Ni presentados en este trabajo se cuantifica la diferencia entre los modelos de Einstein y Debye y los resultados de DFT en la aproximación armónica. Estos resultados se encuentran en el Apéndice B.1. La conclusión extraída de esta evaluación es que el efecto de ajustar datos (experimentales o calculados con alta precisión) es la pérdida de calidad o de información. Por lo que no sería razonable ajustar datos obtenidos del cómputo de la densidad de estados vibracional completa (considerando todos los modos posibles de vibración) con modelos más simples como Einstein y Debye. Es importante saber que estas diferencias existen y pueden ser aún mayores para otros elementos, distintos de Al y Ni, y para ajustes de datos en aproximaciones cuasiarmónica o anarmónica. Estas cuestiones motivaron a trabajar en la incorporación de la energía libre de PP en la TDB con el formato de tabla evitando ajustes, Einstein o Debye a baja temperatura y polinómico a altas temperaturas, y manteniendo la calidad de los datos de PP.

Funciones de la temperatura sin ajustes polinómicos

Se evitaron los ajustes de los datos calculados con alta precisión y robustos métodos de PP mediante la incorporación a la base de datos termodinámica en el formato de tabla, similar al obtenido como salida de DFT. Las propiedades se tabulan para cada temperatura y el paso en temperatura se puede seleccionar tanto en DFT (postprocesado de datos) como en TC. Los detalles de esta herramienta implementada en TC se dan en la Sec. 2.2.2.2. Se incorpora la energía de Helmholtz calculada (h , $h+el$, $qh+el$) [154] para Al fcc y Ni fcc como una tabla con un paso en temperatura de 1 K. Luego TC obtiene por derivación numérica las demás propiedades termodinámicas. Las funciones termodinámicas para Al fcc y Ni fcc calculadas con TC a partir de las tablas se presentan en la Fig. 3.16, se compara cada función con los datos originales de DFT. Para estos resultados se utilizó la energía libre en la aproximación armónica incluyendo la contribución electrónica. Tanto (a) como (b) indican simplemente la lectura correcta de las tablas, es decir la energía libre en función de la temperatura, tomando como estado de referencia Al fcc y Ni fcc a 0 K. En (c) y (d) se verifica buen acuerdo entre la entropía calculada con TC (derivada numérica de primer orden a partir de la tabla) y la entropía calculada de PP. Y en

⁶En forma resumida, el modelo de Einstein asume un sólido con sus átomos y enlaces como osciladores armónicos no acoplados (vibran en forma independiente) vibrando con una frecuencia única, w_E , llamada frecuencia de Einstein. Por su parte Debye, asume el sólido como osciladores armónicos acoplados que oscilan en un rango de frecuencias entre 0 y un valor máximo, w_D , llamada frecuencia de Debye.

(e) y (f) se observa muy buen acuerdo entre la capacidad calorífica obtenida en TC (derivada numérica de segundo orden a partir de la tabla) y la calculada de PP.

Normalmente las derivadas segundas numéricas son las que presentan mayor dificultad, y si la calidad de la información es baja la capacidad calorífica puede exhibir mucho ruido.

Otro set de datos calculados de PP para Al fcc y Ni fcc en la aproximación quasiarmónica con contribución electrónica [86], se incluyó en la base de datos y de igual manera se evaluó la calidad de los cálculos en TC. En este caso se tomó como estado de referencia Al fcc y Ni fcc a 298 K para comparar con las funciones obtenidas de la base de datos de elementos puros SGTE versión 5. Los resultados se muestran en la Fig. 3.17, en (a) se observa excelente acuerdo para la energía libre del Al de PP con SGTE, mientras que en (b) se observan desviaciones respecto de SGTE a altas temperaturas para el Ni, muy probablemente por efectos magnéticos, no considerados en las propiedades de DFT. En (c) es posible apreciar el excelente acuerdo entre SGTE y la entalpía calculada de PP (posible para la aproximación quasiarmónica porque se varía el volumen) para el Al, mientras que en (d) la perturbación observada en SGTE a partir de ~ 600 K se relaciona con la transición ferro-paramagnética del Ni contemplada en SGTE por ser funciones obtenidas de ajustar datos experimentales. En (e) y (f) se manifiesta nuevamente el efecto del magnetismo en el Ni, con esa excepción el acuerdo con SGTE es satisfactorio y la primera derivada de la energía libre a partir de la tabla (TC) muestra muy buen acuerdo con la entropía de PP. Finalmente en (g) y (h) se observan derivadas numéricas muy satisfactorias y para el Ni se aprecia claramente que la diferencia con SGTE es en la contribución magnética.

Estos resultados muestran que es posible incorporar los datos con un formato diferente a las funciones polinómicas tradicionales originadas en el ajuste de datos. Es posible evitar el ajuste de datos calculados considerando todos los modos vibracionales a modelos más simples (Einstein o Debye) con la consecuente pérdida de valiosa información. Los datos de PP de alta precisión requieren un esfuerzo computacional importante y es recomendable evitar otra etapa de postprocesado. Las tablas aquí utilizadas son una alternativa viable, aunque no se evita completamente la pérdida de información, pues computacionalmente TC efectúa interpolación lineal entre datos de la tabla cuando necesita un valor intermedio. Sin embargo, un paso menor de temperatura en la tabla mejoraría esta fuente de “error”. Esta opción es posible en TC pues se pueden crear tablas con distinto paso en temperatura para distintos intervalos de T siendo útil en regiones críticas como en las cercanías de una temperatura de transformación.

3.4.2. Estabilidad y propiedades de fases a temperatura finita

El efecto de incorporar la descripción energética, energía libre de PP, para los elementos puros, Al y Ni, sobre el diagrama de equilibrio se puede ver en la Fig. 3.18. Estos resultados se calcularon en TC con la base de datos utilizada en la Sec. 3.3.3 con la única diferencia de incluir las funciones de energía libre para los elementos puros. Se puede ver que no hay cambios en el diagrama de equilibrio porque la energía libre fue definida, para todas las fases, con referencia a los elementos puros en fcc, y el equilibrio termodinámico de fases es el resultado de minimizar estas energías para todas las fases. De igual modo, como la energía libre en función de la composición no se modifica por un cambio en los puros, las demás propiedades relacionadas

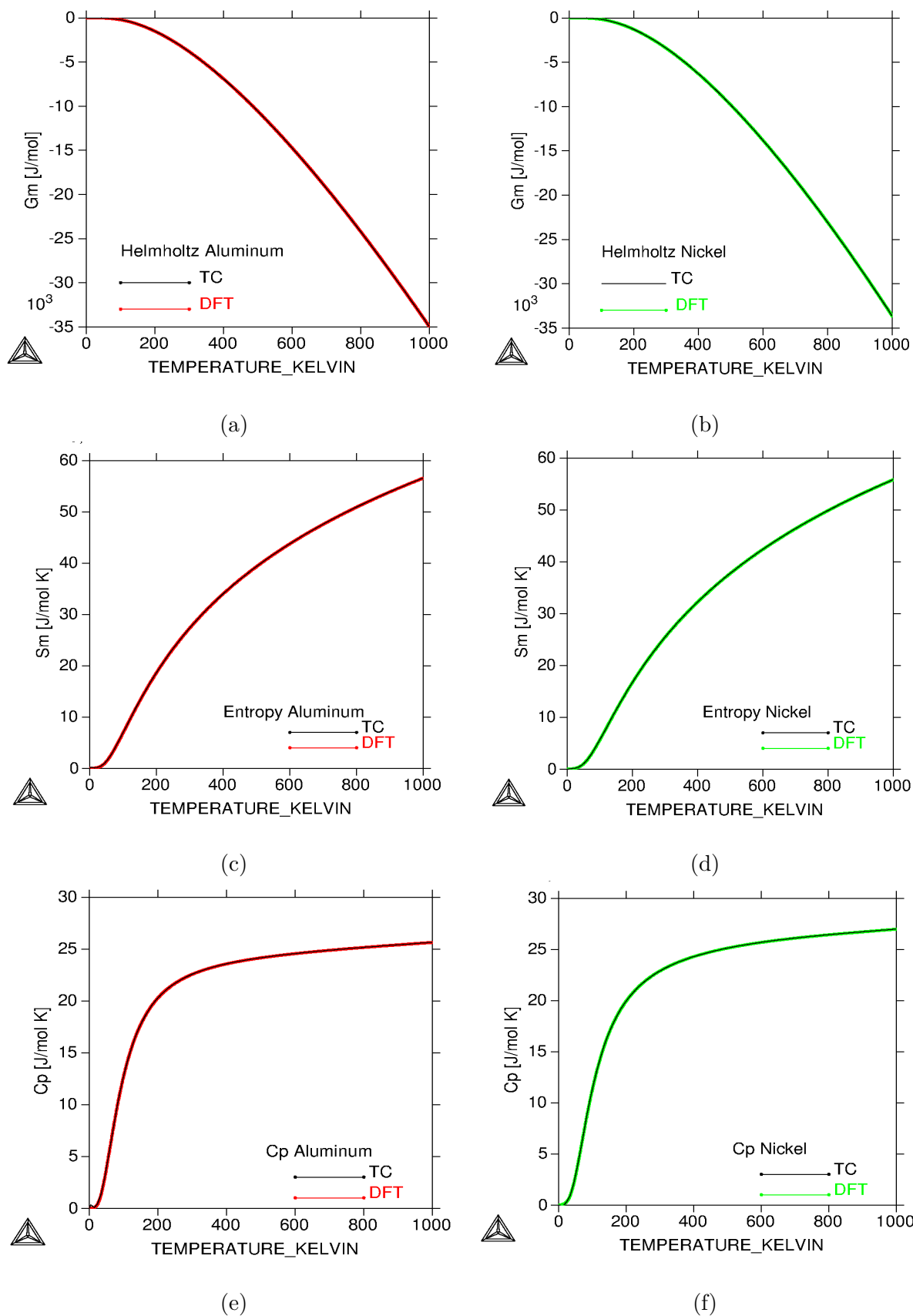


Figura 3.16: Propiedades termodinámicas para Al fcc y Ni fcc calculadas con TC utilizando la variación de la energía libre con la temperatura (h+el [154]) con formato de tabla, similar al formato de salida de DFT. Se comparan los resultados de las derivadas numéricas para obtener S y C_p con los resultados originales de DFT para verificar desviaciones significativas.

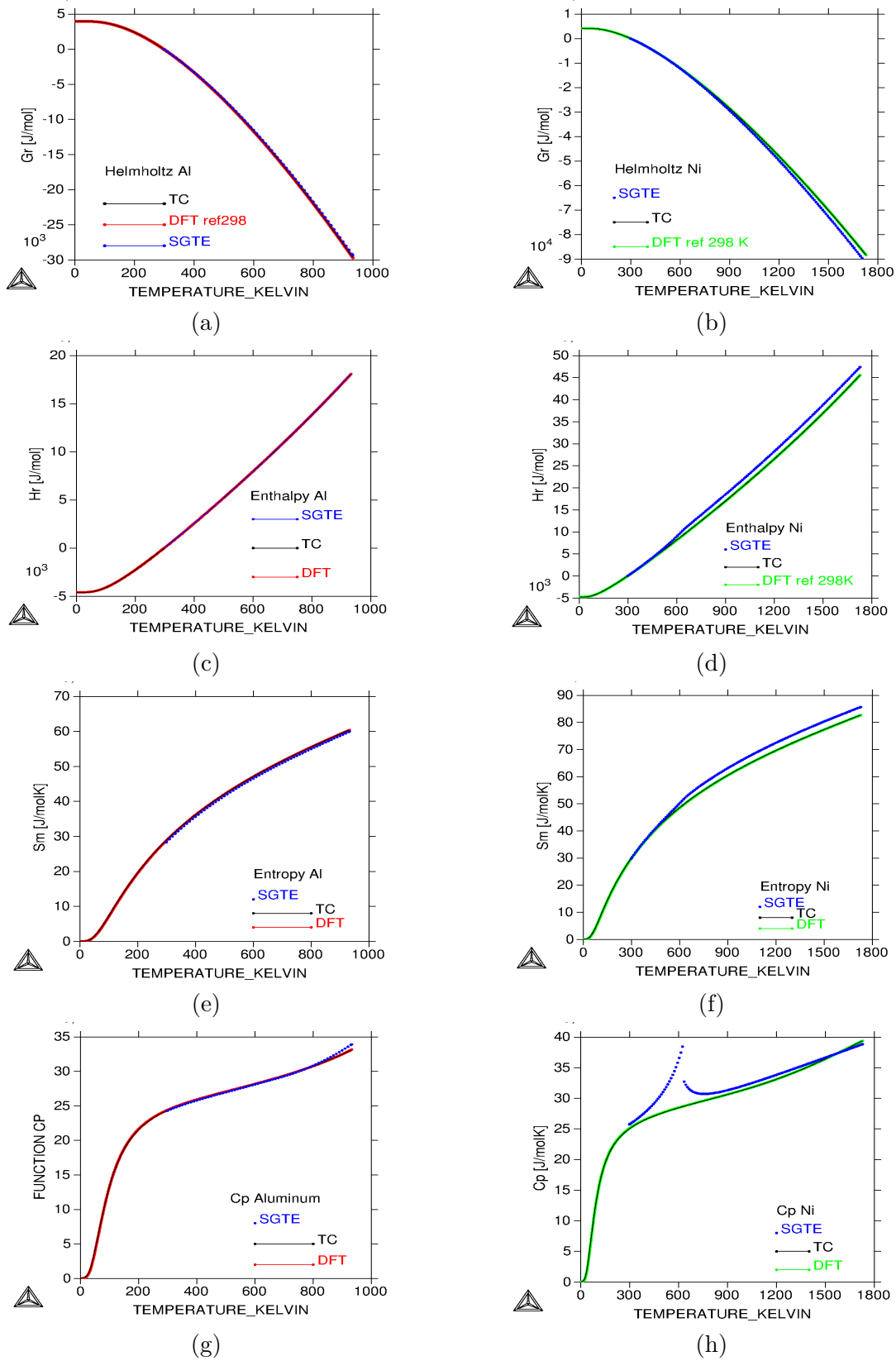


Figura 3.17: Propiedades termodinámicas para Al fcc y Ni fcc calculadas con TC utilizando la variación de la energía libre con la temperatura (qh+el [86]) con formato de tabla, similar al formato de salida de DFT. Se comparan los resultados de las derivadas numéricas para obtener S y C_p con los resultados originales de DFT y con las funciones de SGTE.

tampoco cambian. Este aspecto puede verse también de observar la Fig. 3.10 donde se comparan resultados de dos TDB, una con datos de PP sin descripción energética para los puros y TCNI8 que utiliza las funciones de SGTE para Al y Ni puros. Se puede ver que es válida la comparación independientemente de los elementos puros.

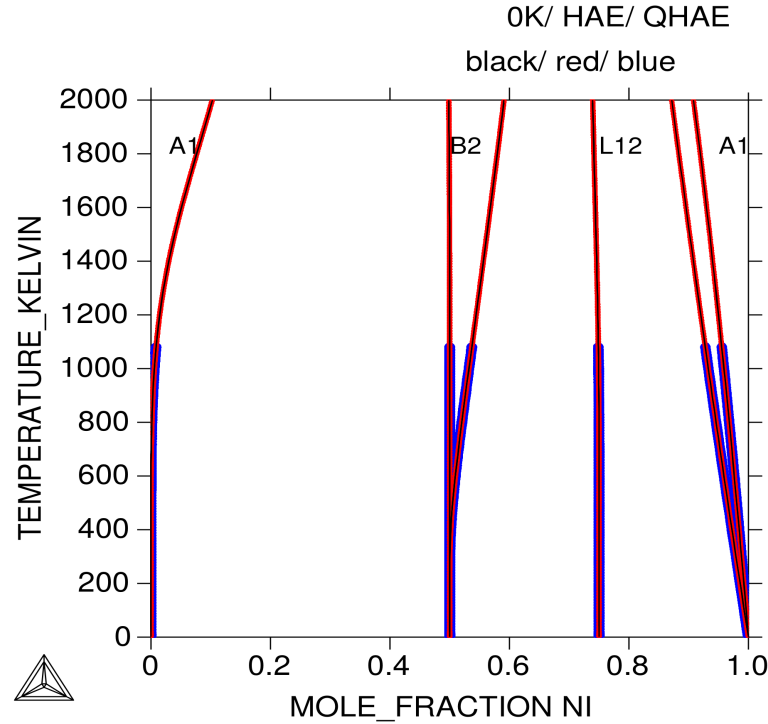


Figura 3.18: Diagramas de equilibrio para Al-Ni calculados en TC con tres TDB basadas en datos de PP: TDB1 energías de formación de compuestos ordenados (curva negra 0 K), TDB2 incluyendo TDB1 + energía libre de PP en la aproximación armónica + electrónica para Al y Ni fcc (curva roja HAE) y TDB3 considerando TDB1 + energía libre de PP en la aproximación quasiarmónica + electrónica para Al y Ni fcc (curva azul QHAE).

Sin embargo, la dependencia con la temperatura de las propiedades termodinámicas sí se ve afectada por la descripción que se eligió para los elementos puros. Tomamos como ejemplo dos aleaciones estables en este sistema, Al₅₀Ni₅₀ y Al₆₀Ni₄₀, con estructura D₀₁₁ y D₅₁₃, respectivamente. Sabemos que la TDB contiene energías de formación de compuestos ordenados a 0 K y la energía libre de PP en la aproximación armónica más la contribución electrónica para Al y Ni fcc, con esta información es posible calcular las propiedades de estas aleaciones con exactitud aceptable como se ve en la Fig. 3.19 para la capacidad calorífica. Se evalúa la exactitud con respecto los resultados usando la base de datos de propiedad de TC, TCNI8, que se muestran en la figura con la curva negra. Se observa el efecto de la contribución magnética en TCNI8 y diferencias mayores a altas temperaturas donde las contribuciones quasiarmónica, anarmónica y de vacancias son significativas. También se observa las ventajas de este enfoque al obtener una descripción por debajo de 298 K, que no es posible con TCNI8.

La Fig. 3.19 muestra el resultado de la regla de Kopp-Neumann (KN) para la capacidad calorífica molar de un compuesto, A_xB_y, que expresa el $C_p(A_xB_y)$ del compuesto como la suma de los C_p de los elementos ponderada por las composiciones que forman A_xB_y [91]. Para las aleaciones

de la figura la regla de Kopp-Neumann estima la capacidad calorífica de la aleación como en la Ec. 3.8.

$$\begin{aligned} C_{pAlNi}(T) &= 0,5C_{pAl}(T) + 0,5C_{pNi}(T) \\ C_{pAl_3Ni_2}(T) &= 0,6C_{pAl}(T) + 0,4C_{pNi}(T) \end{aligned} \quad (3.8)$$

En estas expresiones el C_p de los elementos es función de la temperatura, por definición la segunda derivada de la energía libre de PP incluida con formato tabla en la TDB. Por lo que estrictamente, para una dada composición las propiedades del compuesto incluyen la contribución configuracional (todas las posibles configuraciones para la misma composición molar) y la contribución vibracional y electrónica que aportan los elementos puros.

La regla de KN, normalmente, es la primera aproximación que se realiza para estimar las propiedades de los compuestos y está implementada en TC, de manera que el cálculo aplica la regla automáticamente si no hay otros datos disponibles. Con esto último se quiere decir, que es posible incluir una función $C_{pAl_3Ni_2}(T)$ medida o calculada de PP con una aproximación mejor que la regla de KN para obtener una mejor descripción termodinámica de los compuestos. Las funciones, $C_p(T)$, $S(T)$, $F(T)$, pueden obtenerse del cálculo con fonones para compuestos binarios, estables y metaestables, aunque en muchos casos los compuestos pueden ser dinámicamente inestables al igual que los elementos puros en estructuras inestables como Al bcc, razón por la cual no es posible obtener $F_{Albcc}(T)$ del cálculo de estados vibracionales, aunque existen algunas propuestas de cálculo para salvar estas dificultades.

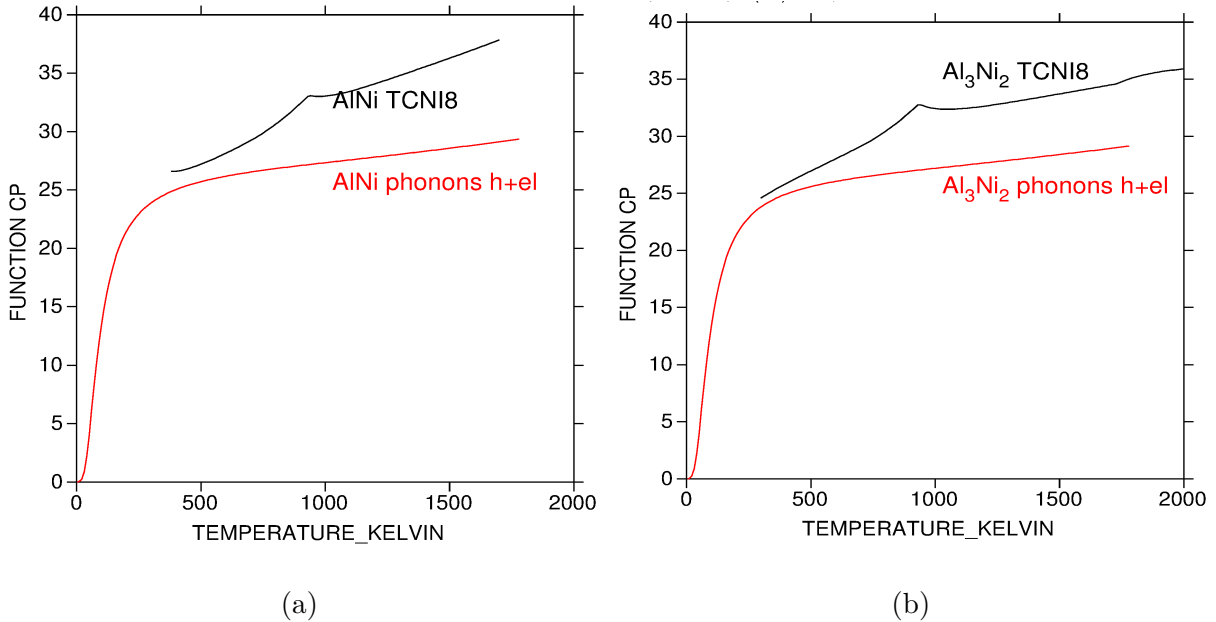


Figura 3.19: Capacidades caloríficas (en J/molK) calculadas en TC con TCNI8 (curva negra) y TDB con energías de Helmholtz de PP en la aproximación armónica más contribución electrónica para Al y Ni fcc (curva roja), para los compuestos AlNi (a) y Al₃Ni₂ (b).

3.5. Conclusiones del enfoque predictivo

Los resultados presentados se basan totalmente en datos calculados a partir de la estructura electrónica y cristalina de la materia (primeros principios), y como tal, predicen el diagrama de equilibrio del binario Al-Ni considerando la competencia de fases estables y metaestables (de interés práctico) de manera formidable. Así mismo, la posibilidad de cuantificar las propiedades termodinámicas de fases estables y metaestables; y más aún, cuantificar las contribuciones físicas individuales a las propiedades termodinámicas macroscópicas representa un aporte significativo de estos métodos al estudio de estabilidad termodinámica de fases. Otras ventajas y limitaciones encontradas en este enfoque se listan a continuación.

- El análisis del estado fundamental es la principal contribución a la descripción de un material y sus propiedades. Y se observa como la estructura jerárquica de los cálculos de primeros principios se refleja en los cálculos termodinámicos brindando la posibilidad de incorporar nuevas contribuciones sobre el estado fundamental.
- El modelado termodinámico se beneficia del uso de información calculada con buena exactitud para tomar decisiones sobre datos experimentales controversiales, para utilizar modelos termodinámicos más complejos-representativos y para identificar el carácter físico en los modelos termodinámicos.
- La buena exactitud de los datos de primeros principios se debe a modelos físicos complejos y a la vez compatibles con la capacidad computacional actual, esto permite obtener resultados con alta precisión en tiempos y con esfuerzo computacional razonable.
- Fue posible la incorporación de los datos de primeros principios evitando ajustes, sea a modelos físicos más sencillos (Einstein o Debye) a baja temperatura, o a funciones polinómicas a alta temperatura. La alternativa del formato tabla mostró ser adecuada para este tipo de datos manteniendo la calidad obtenida con robustos métodos electrónicos.
- La incorporación de energías calculadas a temperatura finita para los elementos puros permite extender el rango de validez de los modelos termodinámicos hacia la región de bajas temperaturas, hasta 0 K. Un aspecto que se desea ya que existen transformaciones que suceden a baja temperatura (transformación martensítica del Al-Ni entre -200 y 100 °C). Fue posible calcular tanto el diagrama de equilibrio como las propiedades termodinámicas de las fases a partir de 0 K.
- Los experimentos mostraron ser igualmente necesarios porque validan los modelos teóricos, se utilizan para validar densidades de estados calculadas, modelos para potenciales atómicos y propiedades macroscópicas. Sin embargo, una de las ventajas de combinar técnicas teóricas y experimentales es disminuir el tiempo y costo de la experimentación, pues ésta se puede guiar estratégicamente a los puntos de validación o mayor interés.

3.6. Perspectivas futuras del enfoque predictivo

El enfoque planteado en esta tesis para abordar el estudio termodinámico del Al-Ni se basa en la incorporación de datos calculados de primeros principios en cálculos del diagrama de equilibrio y propiedades termodinámicas. La estructura modular permite incorporar a futuro nuevas aproximaciones, para mejorar la exactitud de los modelos termodinámicos. En base a los resultados de este trabajo se detallan puntos sobre los cuales se proyecta la continuidad de este enfoque.

- Se observó para la fase fcc $L1_2$ que el modelo de 4SR y la aproximación de Bragg-Williams-Gorski para la entropía configuracional, tal como están implementados en TC, es insuficiente para predecir el campo de estabilidad de esta fase. Y la utilización de modelos con mayor numero de subredes o basados en expansión de clusters es deseable. Las primeras pruebas incluyendo parámetros de interacción $L_{*:*:*A,B}^{(4SR)}$ en CALPHAD indican la necesidad de un mejor modelo para las interacciones de corto alcance.
- Se debe definir una estrategia a seguir para temperaturas por arriba del punto de fusión y para la fase líquida.
- La inclusión de defectos puntuales y sus interacciones es deseable en un sistema como Al-Ni cuya estructura de defectos es compleja. La estructura de este enfoque permite adicionar esta contribución sobre la base analizada para mejorar las descripciones a altas temperaturas [173, 52].

Capítulo 4

Enfoque empírico

Se eligió la denominación ~Enfoque empírico~ o también podrá ser referido como enfoque tradicional para resaltar la diferencia con el enfoque predictivo basado en cálculos de primeros principios. No obstante, se combinan experimentos con cálculos semi-empíricos y simulaciones para investigar el sistema Cu-In-Sn.

4.1. Antecedentes del sistema Cu-In-Sn

El sistema Cu-In-Sn surge como un potencial candidato para reemplazar las tradicionales aleaciones Pb-Sn. Existe particular interés en la región rica en In-Sn para aplicaciones de baja temperatura como aleaciones para unión y ensamble de partes electrónicas. Debido a que muchas de estas partes fueron diseñadas para las temperaturas eutécticas del binario Pb-Sn (183°C), In-Sn presenta la ventaja que el eutéctico 52In/48Sn funde a 120°C y esta aleación en contacto con Cu forma un eutéctico ternario (con $\sim 1.2\% \text{ at. Cu}$) que funde a 111.2°C . Por otro lado, es de interés tecnológico la región rica en Cu debido a que éste es uno de los materiales de contacto más utilizados en la industria electrónica.

Una extensa determinación experimental del ternario Cu-In-Sn en la región rica en Cu (desde 100 a 50 % at. Cu) fue realizada por Köster et al. [114] publicada en 1972. Los autores reportan el esquema de invariantes desde 798°C hasta 400°C y evidencia experimental del compuesto ternario $\tau_1\text{-Cu}_{11}\text{In}_2\text{Sn}$ que se forma mediante una reacción peritectoide a 585°C . Además, determinaron la proyección de la superficie de líquido, cortes isotérmicos (a 650, 600, 555 y 400°C) y nueve isopletras (a 83.5, 80, 77, 75, 70, 65, 60 %at. Cu, 4 %at. In y 2 %at. Sn).

Liu et al. [132] continuaron la investigación de este ternario combinando técnicas experimentales, a saber, cuplas de difusión, DSC, metalografía y EDS, con modelos basados en el método CALPHAD. Los resultados incluyen cálculos de la proyección de la superficie de líquido, ocho isotermas en todo el rango de composición (a 900, 650, 600, 500, 400, 250, 180 y 110°C) y tres isopletras (a 10, 20 y 30 %wt. Cu), más los parámetros termodinámicos optimizados, con los cuales se armó la base de datos en esta tesis.

El modelado termodinámico de este sistema se desarrolló desde entonces, y surgieron varias descripciones simultáneamente con la obtención de nuevos datos experimentales. Por ejemplo,

la base de datos COST 531 [59] basada en las determinaciones experimentales de Drápala et al.[61, 100]. La descripción termodinámica mas reciente para Cu-In-Sn es TCSLD3 v3.2 [6], propiedad de TC, basada en la descripción de Liu et al. [132]. TC ha lanzado sucesivas versiones de esta base de datos específica para aleaciones de unión que contiene la descripción de 21 elementos, 139 binarios y 72 ternarios, sin embargo, no hay nuevas modificaciones en el ternario Cu-In-Sn desde las primeras versiones. En este trabajo se compararon los modelos de TCSLD3 v3.1.1 [5] (de libre acceso, no así los parámetros de dichos modelos optimizados por TC) con los de [132] en la Tabla 4.4 y se calcularon isotermas e isopletras para identificar diferencias (Sec.4.3 y Ap. B). La conclusión es que no hay enfoques sustancialmente diferentes al utilizado en [132].

Una re-evaluación del sistema Cu-In-Sn se publicó en 2007 por Velikanova et al.[208] en la cual los autores aceptan sin modificación alguna el diagrama propuesto por Köster et al. [114] por arriba de 400°C y en el rango de composición entre 100 y 50 %at. Cu. Y aquí surge la primer inconsistencia entre determinaciones experimentales y modelos termodinámicos pues la descripción de Liu et al. [132] presenta diferencias sustanciales respecto a [114], como se detalla en Sec. 4.3. Mientras que entre 400-108°C y 0-50 %at. Cu, Velikanova et al. [208] proponen una serie de invariantes que complementan el trabajo de Liu et al.[132] respecto a la formación del compuesto ternario de baja temperatura τ_2 -Cu₂In₃Sn.

De aquí en adelante se utilizará la nomenclatura indicada en por Velikanova et al.[208] (Tabla 2 en su trabajo) excepto para la extensión ternaria de la fase η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In).

Un resumen de las principales fuentes de datos experimentales y de equilibrio se presenta en la Tabla 4.1 incluyendo también literatura de modelado termodinámico. Serían las fuentes de datos a tener en cuenta en vista de una re-optimización del sistema ternario, junto con consideraciones adicionales (ver Sec.4.5) que resultan del presente análisis. Detalles de las técnicas de experimentales se pueden ver en Cap. 2.

Tabla 4.1: Resumen de literatura disponible para el ternario Cu-In-Sn sobre modelado termodinámico y determinaciones de propiedades termoquímicas y de equilibrio de utilidad para optimizaciones tipo CALPHAD.

Ref	tipo de inv.	determinación	método
72Koe [114]	exp	diagrama de equilibrio T>400°C 100-50 % at.Cu	DTA,XRD, mtas. homogéneas y fundidas.
01Liu [132]	modelado	diagrama ternario completo. No incluye ζ tricomponente.	cuplas difusión-reacción, DSC, EDS.
02Som [187]	exp	cinética de crecimiento de ζ tricomponente	cuplas difusión-reacción, EMPA.
06Pop [164] ^b	exp	actividades y entalpías parciales líquido a 1273 y 1473 K	Espectroscopía de masa Knudsen. Ajuste Redlich-Kister L^{liq} .
06Li [129] ^b	exp	Entalpías de mezcla a 1073 K	Calorimetría de gota. Ajuste Redlich-Kister-Muggiano L^{liq} .

Continúa

Tabla 4.1 – *Continuación*

Ref	tipo de inv.	determinación	método
07Dra [61] ^a	exp	datos de equilibrio. No logran diferenciar ζ de δ_1 tricomponente porque no emplean técnicas para determinación estructural.	cuplas difusión-reacción, SEM, WDX.
07Dra[100] ^a	exp	datos de equilibrio.No logran diferenciar ζ de δ_1 tricomponente porque no emplean técnicas para determinación estructural.	cuplas difusión-reacción, SEM, WDX.
07Som [186]	exp	identificación estructural de ζ y δ_1 .	cuplas difusión-reacción, TEM, EMPA.
07Vel [208]	evaluación	diagrama de equilibrio y actividades, todo el rango de T y composición	Resumen de modelos, estructuras cristalográficas, datos termoquímicos en literatura.
08Lin [130]	exp	proyección de la superficie de líquido. Solidificación. 0-50 % at.Cu	DTA, XRD, SEM, EMPA.
09Jen [103] ^b	exp	actividad In. líquido a 973-1223 K	fuerza electromotriz con celda galvánica (e.m.f). Ajuste Redlich–Kister–Muggianu L^{liq}
12Som [23]	exp	posiciones atómicas en η ternaria	difracción de neutrones

^a No se recomienda usar estos datos para una nueva optimización.

^b Los parámetros L^{liq} pueden tomarse como valores de referencia pero deben ser re-optimizados incluyendo toda la información disponible, es decir que dependen de los set de datos y la ponderación con los que fueron optimizados por los autores originales.

La región de bajas temperaturas del sistema Cu-In-Sn es el campo de solidificación primaria de la fase η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In), para la cual se adoptó la nomenclatura que explicita las dos fases binarias. Éstas solubilizan el tercer elemento para formar una solución sólida que se extiende, en el diagrama triangular, entre los binarios Cu-In y Cu-Sn en forma casi paralela al binario In-Sn. Tanto Cu₆Sn₅ como Cu₂In presentan rangos de estabilidad en composición y ambas sufren transformaciones estructurales complejas (Sec. 4.3).

Existen dudas respecto al mecanismo de formación del compuesto ternario de baja temperatura τ_2 -Cu₂In₃Sn y la literatura se muestra contradictoria al respecto. La investigación de Lin et al. [130] determina experimentalmente la proyección de la superficie de líquido y tres reacciones ternarias con la fase líquida mediante el estudio de solidificación de aleaciones ricas en In-Sn. Confirma que τ_2 -Cu₂In₃Sn no se forma por cristalización primaria y las reacciones invariantes están de acuerdo con Liu et al.[132]. Por otro lado, la investigación de Riani et al.[170] sobre las isopletras ricas en In-Sn (a 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 %at. Cu) presenta evidencia experimental de la formación de τ_2 -Cu₂In₃Sn en equilibrio con el líquido. Trabajos basados en solidificación isotérmica y cinética de crecimiento en uniones Cu/52In48Sn de Sommadossi et al. [187] revelan

el crecimiento solamente de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) por debajo de 200°C, mientras que entre 70-100°C Kim et al.[110] evidencian la formación de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) y τ_2 -Cu₂In₃Sn en la región de unión.

Con este escenario a bajas temperaturas, un esquema de reacción consistente fue propuesto por Velikanova et al.[208] donde sugiere tres reacciones invariantes que involucran a τ_2 -Cu₂In₃Sn y la fase líquida. Un resumen de las reacciones invariantes, calculadas, medidas y propuestas en literatura se presentan en la Tabla 4.2.

Es clara la necesidad de más información en esta región, por lo que se investigó la solidificación de aleaciones con 17 %at.Cu y los resultados se presentan en la Sec. 4.4.1.

Tabla 4.2: Resumen de reacciones invariantes del Cu-In-Sn en la región pobre en Cu y que involucran la fase líquida, determinadas experimentalmente, calculadas y sugeridas en la literatura. Las letras E, P y U corresponden a equilibrios de cuatro fases, a saber: E = eutéctico ternario, P = peritético ternario, U = reacción de transición.

No.	Reacción Invariante	TDB usada en esta tesis [152]	Liu et al.[132]	Velikanova et al.[208]	Lin et al.[130]	Riani et al.[170] (TCSLD)
1	$L + (\beta\text{Sn}) \leftrightarrow \eta + \theta$	218.62 °C U2	218.5 °C P5	218.5 °C U11	210.0 °C	225.0 °C (218.0 °C) U1
2	$L + \Phi \leftrightarrow \eta + (\text{In})$	-	154.1 °C P4	154.1 °C U12	-	-
3	$L \leftrightarrow \Phi + \eta + (\text{In})$	153.92 °C P1	-	-	-	-
4	$L + \eta + (\text{In}) \leftrightarrow \tau_2$	-	-	~ 150 °C P2	-	-
5	$L + \eta \leftrightarrow (\text{In}) + \tau_2$	143.49 °C U3	-	-	-	-
6	$L + (\text{In}) \leftrightarrow \chi + \tau_2$	136.78 °C U4	-	~ 140 °C U13	-	-
7	$L + (\text{In}) \leftrightarrow \chi + \eta$	-	136.8 °C P3	-	138.0 °C	-
8	$L + \eta \leftrightarrow \chi + \tau_2$	-	-	-	-	128.0 °C
9	$L + \tau_2 \leftrightarrow \chi + \eta$	112.86 °C U5	-	~ 112 °C U14	-	(~ 115 °C) U2
10	$L \leftrightarrow \eta + \chi + \theta$	111.09 °C P2	111.2 °C E1	111.2 °C E6	119.0 °C	(111 °C) E1
11 ^a	$\eta + \chi \leftrightarrow \theta + \tau_2$	~ 109 °C	~ 109 °C	~ 109 °C U15	-	(~ 110 °C) U3

^a Reacción sólido-sólido, no hay fase líquida involucrada.

La región de altas temperaturas del sistema Cu-In-Sn es la zona rica en Cu y de precipitación primaria de las fases α , β , γ_1 , γ_2 y ε . De forma similar a la fase η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) en la región pobre en composición de Cu, la fase bcc β está presente en ambos binarios y es capaz de disolver In y Sn formando una solución solida continua entre Cu-In y Cu-Sn (ver Tabla 4.3). Esta fase presenta una transformación orden-desorden en la fase β (bcc), A2-B2-D03, que la relaciona con γ_1 (D03) siendo el campo $\beta + \gamma_1$ en realidad el resultado de una familia de estructuras bcc [126, 133, 208].

Por otro lado, varias fases de este ternario, particularmente las de alta temperatura, son binarias que disuelven el tercer elemento extendiéndose al ternario, pero en cierto rango de temperaturas y composición existen como fases ternarias separadas de los binarios, las mismas se describen a continuación. Las fases γ_1 -Cu₄Sn y γ_2 -Cu₉In₄ disuelven In y Sn, respectivamente, extendiéndose hacia el interior del triangulo ternario formando un equilibrio bifásico (alrededor de 650°C). Luego ambas existen como solución solida ternaria en los rangos de temperatura: 517-520°C para γ_1 y 509-618°C para γ_2 [114, 208]. De manera similar, la fase ζ -Cu₁₀Sn₃ disuelve In extendiéndose al ternario entre 640-582°C. Por debajo de 582°C hasta los 400°C existe como fase ternaria con composición casi constante de 77 %at.Cu [114]. Si bien hay evidencia experimental de ζ ternaria, los datos son contradictorios como se muestra en la Tabla 4.1, en la cual remarcamos el trabajo

de Sommadossi et al.[186] donde se realizó la identificación estructural de ζ ternaria con TEM cuyas conclusiones muestran acuerdo con Köster et al. [114].

La fase ternaria de alta temperatura τ_1 -Cu₁₁In₂Sn existe únicamente como tal, fue descubierta por Köster et al. [114] quien identificó su formación a 585°C mediante un peritectoide ternario. Se extiende hasta los 400°C con 78 %at. Cu prácticamente constante y rango de homogeneidad de 3-10 %at.Sn a dicha temperatura. Cabe mencionar que las estructuras de ambas fases ternarias, τ_1 -Cu₁₁In₂Sn y τ_2 -Cu₂In₃Sn no han sido resueltas aún.

Las demás fases de alta temperatura, $\delta_1, \delta_1, \varepsilon$ y α , son binarias y se extienden al ternario por disolución del tercer elemento y no se han observado como fases ternarias.

La región rica en Cu se analizó en este trabajo mediante determinaciones experimentales sobre aleaciones con 77 y 80 %at.Cu y se presentan en la Sec.4.4.3.

4.2. Estrategia para el estudio del sistema Cu-In-Sn

En base a los antecedentes de este sistema el estudio se aborda como se indica en la Fig. 4.1. El modelado termodinámico consiste en armar una base de datos termodinámica comenzando con una descripción tomada de literatura [132]. Luego se comparan los diagramas de equilibrio y propiedades termodinámicas calculadas con esta TDB, con experimentos propios (en la figura LCM-FAIN-FAIN)y otras descripciones termodinámicas disponibles en literatura. Sobre la base de estos resultados se indican luego posibles mejoras sobre los modelos.

Se realizaron cálculos comparativos con la TDB armada de literatura y con TCSLD3 [5] propiedad de TC para identificar diferencias (Sec.4.3 y Apéndice C.1); el acceso a TCSLD3 es restringido, y aún si se adquiere la base de datos no es posible tener acceso a los parámetros de los modelos. Por lo que la utilización de esta base de datos fue posible gracias a la colaboración con la Dra. Davey del Imperial College Londres para el acceso a TCSLD3. Por lo mencionado, buscamos evaluar la factibilidad de armar una base de datos con modelos termodinámicos que incluya sistemas de interés para el grupo a partir de literatura, y lograr así mayor independencia en combinar y ajustar los modelos con experimentos propios.

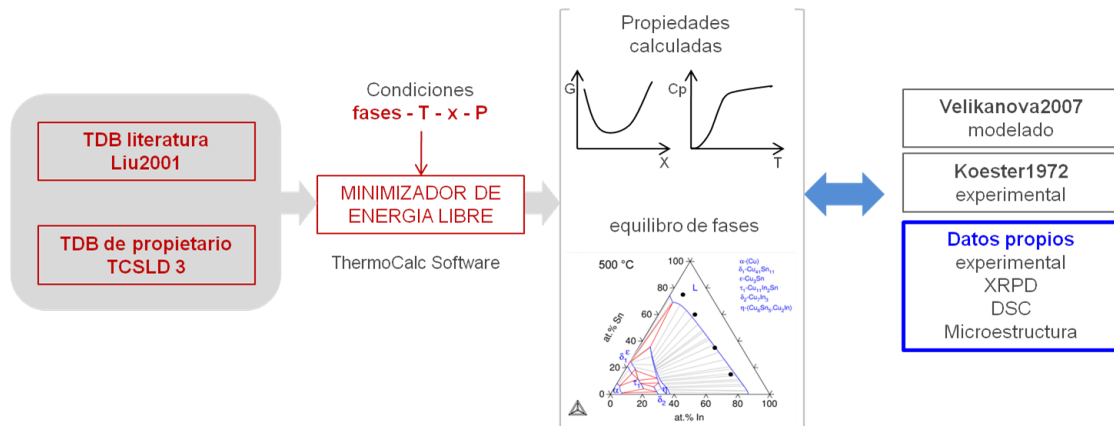


Figura 4.1: Estrategia aplicada al estudio del sistema Cu-In-Sn.

4.3. Modelado termodinámico

El modelado termodinámico de acuerdo al método CALPHAD tiene una estructura jerárquica en la cual la descripción de sistemas de orden superior debe ser compatible con aquella de los sistemas de orden inferior (ver Cap. 2). El ternario Cu-In-Sn tiene tres sistemas de orden inferior, los binarios: Cu-In, Cu-Sn e In-Sn, cuyas principales características se describen a continuación.

4.3.1. Cu-In

El diagrama de equilibrio del sistema Cu-In [188, 189] se muestra en la Fig. 4.2 a, este es el diagrama aceptado y se evaluó en base a información experimental críticamente analizada. Se puede observar el carácter experimental en la temperatura inferior (0°). Se puede apreciar una solubilidad considerable de In en Cu formando una solución sólida, α -(Cu,In), mientras que la solubilidad de Cu en In es prácticamente despreciable. Presenta seis fases intermedias, tres de alta temperatura β -(Cu,In), γ_2 -Cu₉In₄ y η , y tres de baja temperatura δ_2 -Cu₇In₃, η'' y ϕ -Cu₁₁In₉. La nomenclatura utilizada difiere de la presentada en el diagrama en la denominación con un subíndice 2 porque mantendré la nomenclatura de que se definió en la Sec. 4.1, con excepción de la fase, h , A , A' , B y C que denominamos η y η'' . Las fases binarias se ordenan en la Tabla 4.3 en fases estables, rango de composición (máxima), rango de temperatura, y características estructurales.

La información controversial para ciertas regiones de este binario (ver Fig. 4.2 a líneas de puntos y región sombreada) motivó la investigación experimental en nuestro grupo. En la región entre 30-37 %at.In Baqué et al.[29] analizaron el campo de estabilidad de la fase η en todo el rango de temperatura, los resultados de XRD de están de acuerdo con el diagrama de fases propuesto por Subramanian y Laughlin[188, 189] y con Elding-Pontén et al.[65], basada esta última en XRD. El campo de estabilidad de la fase η comprende varias superestructuras de la familia NiAs-Ni₂In muy relacionadas entre sí. Las fases identificadas en [29] son: η (PDF 03-065-0704) y η' que se divide en tres, A y B superestructuras (hP600) de η (PDF 03-065-0704) y C ortorrómbica de acuerdo con [65]. Por otro lado, en el rango entre 40-45 %at.In también surgen controversias respecto a la fase ϕ -Cu₁₁In₉. Según investigaciones de nuestro grupo, Baqué et al.[28] indican que ϕ se extiende hasta temperatura ambiente, en concordancia con [105], y no encontraron evidencia de la fase Cu₁₀In₇ (monoclínica $C2/m$) reportada por [163] probablemente debido al tiempo de homogeneización de las muestras.

El modelado termodinámico de este binario fue publicado por Liu et al.[131] basado en el trabajo de Kao et al. [105], el primero mejora el modelo de β y γ_2 como no-estequiométricas pero no incluye defectos. El segundo aplica el modelo de defectos, Wagner-Schottky, para η . La evaluación experimental completa y reciente de Bahari et al. [27] reporta solo dos fases η/η' concordando con [105]. Los modelos termodinámicos utilizados y las referencias aquí mencionadas se listan en la Tabla 4.4 y el diagrama de Cu-In calculado en este trabajo se puede ver en la Fig. 4.4.

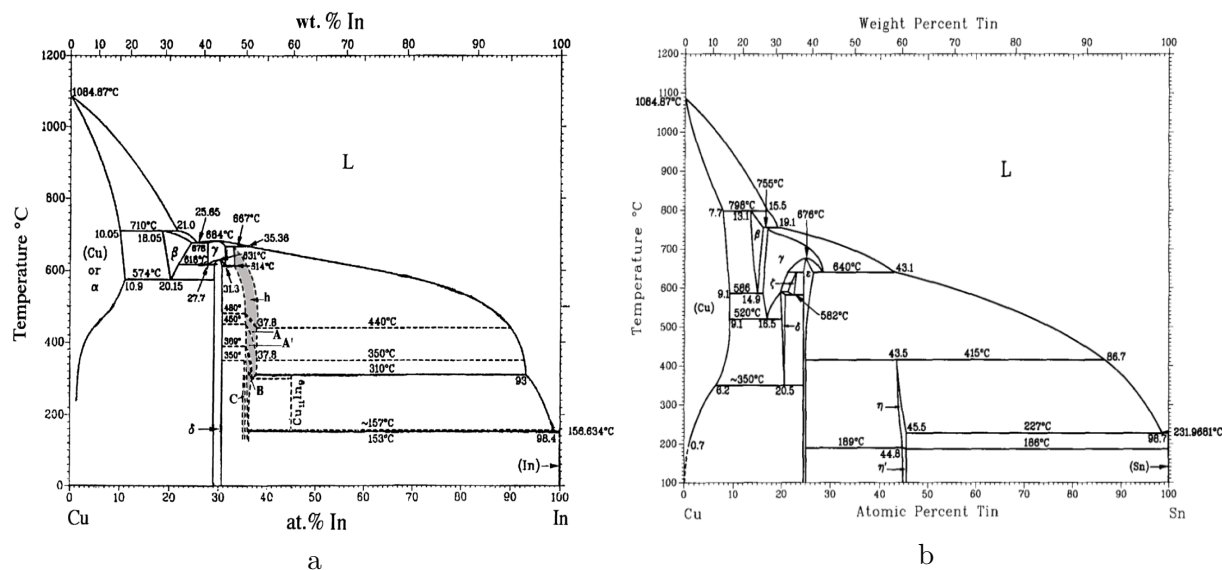


Figura 4.2: Diagramas de equilibrio aceptados para los binarios (a) Cu-In [188, 189] y (b) Cu-Sn [177]. Las líneas punteadas indican regiones donde existe información controversial y los límites de fases no se encuentran definidos en base a la información experimental.

4.3.2. Cu-Sn

El diagrama de equilibrio aceptado del sistema Cu-Sn [177] se muestra en la Fig. 4.2 b junto con el de Cu-In para resaltar las similitudes entre ambos. El binario Cu-Sn presenta siete fases intermedias, β , γ_1 -Cu₄Sn, ζ -Cu₁₀Sn₃, δ_1 -Cu₄₁Sn₁₁, ε -Cu₃Sn, η y η' . Las fases estables se presentan en la Tabla 4.3 donde se observan asimetrías de solubilidad, Sn en Cu es considerable y Cu en Sn es despreciable por arriba de los 300°C. Se puede observar que la fase η -Cu₆Sn₅ hexagonal transforma a η' -Cu₆Sn₅ monoclinica, de baja temperatura a $\approx 186^\circ\text{C}$. Ambas estructuras incorporan In [23, 167] extendiendo su rango de estabilidad en composición, sin embargo no existe un estudio sistemático en todo el rango de estabilidad de esta fase en el sistema ternario. El modelado termodinámico del binario presenta complejidad en la región de estabilidad β / γ_1 debido a transiciones de segundo orden en la familia de estructuras bcc, A2/ B2/ D03. Shim et al.[181] considera β y γ_1 como fases independientes. Posteriormente, Liu et al.[133] re-evaluó este binario modelando la transición orden-desorden A2/B2 con dos subredes y mostrando evidencia experimental de la transición A2/B2/D03; sin embargo, con dos subredes no es posible modelar la estructura D03. Y más recientemente, Li et al.[128] modelaron la fase bcc con cuatro subredes para describir correctamente las estructuras A2/ B2/ D03 y por lo tanto las transiciones orden-desorden. Los modelos termodinámicos utilizados y las referencias aquí mencionadas se listan en la Tabla 4.4 y el diagrama de Cu-Sn calculado en este trabajo se puede ver en la Fig. 4.4.

4.3.3. In-Sn

El diagrama aceptado para el binario In-Sn [8] se presenta en la Fig. 4.3 separado de Cu-In y Cu-Sn porque en cierta manera representa la asimetría en el triángulo ternario que forman

los binarios. Este sistema es el más sencillo de los tres binarios en cuanto a cantidad de fases intermedias y domina la región de baja temperatura de Cu-In-Sn. Las fases estables, estructura y composición, se pueden ver en la Tabla 4.3, In y Sn forman soluciones sólidas terminales y dos fases intermedias de amplio rango de estabilidad en composición, χ y θ . El modelado termodinámico de este sistema fue realizado por Lee et al.[126]; sin embargo existe también una evaluación no-publicada por Ansara [17] que parece describir mejor las propiedades de este binario [164]. Los modelos termodinámicos utilizados y las referencias aquí mencionadas se listan en la Tabla 4.4 y el diagrama de In-Sn calculado en este trabajo se puede ver en la Fig. 4.4.

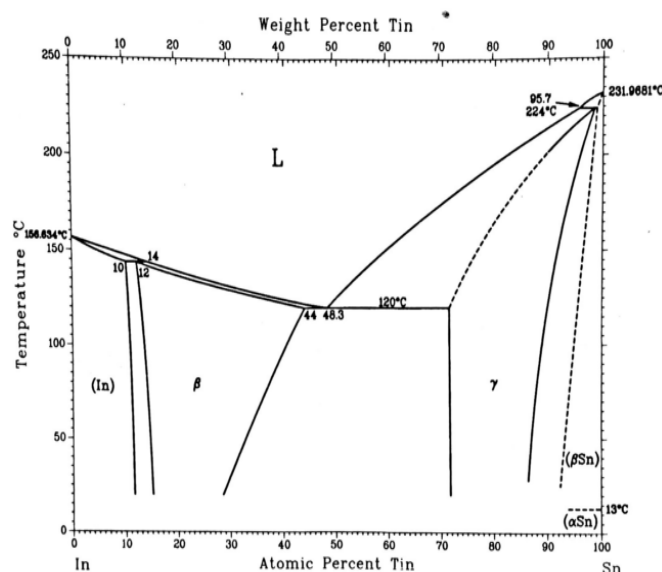


Figura 4.3: Diagrama de equilibrio aceptado para el binario In-Sn [8]. Las líneas punteadas indican regiones donde existe información controversial y los límites de fases no se encuentran totalmente definidos en base a la información experimental.

Tabla 4.3: Fases del sistema Cu-In-Sn, rango máximo de composición, rango de temperatura valido por arriba de 273 K, denominación Strukturbericht, grupo espacial, símbolo Pearson y estructura prototipo.

Fase	Composición	Temperatura, °C	Strukturbericht	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Compuesto Prototipo
Cu-In						
α -(Cu,In)	0 - 10.9 %at.In	<1084	A1	Fm $\bar{3}$ m	cF4	Cu
β -(Cu,In)	18.05 - 24.5 %at.In	711.3 - 576.5	A2	Im $\bar{3}$ m	cI2	W
γ_2 -Cu ₉ In ₄	27.7 - 31.3 %at.In	684.1 - 617.8	-	P $\bar{4}$ 3m	cP52	InMn ₃
δ_2 -Cu ₇ In ₃	29.05 - 30.6 %at.In	<632.2	-	P $\bar{1}$	aP40	Cu ₇ In ₃
η -(Cu,In)	32.9 - 37.8 %at.In	670.2 - 276.6	B8 ₁	P6 ₃ /mmc	hP4	NiAs
η'' -Cu ₂ In	33.3 - 36.6 %at.In	<388.3	B8 ₂	P6 ₃ /mmc	hP6	InNi ₂
ϕ -Cu ₁₁ In ₉	44 at. %In	<305.8	-	C2/m	mC20	AlCu
(In)	100 at. %In	<156.634	A6	I4/mmm	tI2	In
Cu-Sn						
α -(Cu,Sn)	0 - 9.1 %at.Sn	<1084	A1	Fm $\bar{3}$ m	cF4	Cu
β -(Cu,Sn)	13.1 - 16.5 %at.Sn	798 - 586	A2, B2	Im $\bar{3}$ m	cI2	W
γ_1 -Cu ₄ Sn	13.1 - 16.5 %at.Sn	755 - 520	D0 ₃	F $\bar{4}$ 3m	cF16	CuHg ₂ Ti
δ_1 -Cu ₄₁ Sn ₁₁	20 - 21 %at.Sn	590 - 350	-	F $\bar{4}$ 3m	cF416	Cu ₄₁ Sn ₁₁
ζ -Cu ₁₀ Sn ₃	20.3 - 22.5 %at.Sn	640 - 582	-	P6 ₃	hP26	Cu ₁₀ Sn ₃
ϵ -Cu ₃ Sn	24.5 - 25.9 %at.Sn	<676	-	Cmcm	oC80	Cu ₃ Sn

Continúa

Tabla 4.3 – Continuación

Fase	Composición	Temperatura, °C	Struktur bericht	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Compuesto Prototipo
η -Cu ₆ Sn ₅	43.5 - 44.5 %at.Sn	415 - 186	B8 ₁	P6 ₃ /mmc	<i>hP4</i>	NiAs
η' -Cu ₆ Sn ₅	44.8 - 45.5 %at.Sn	<189	-	<i>C2/c</i> [122]	<i>mC44</i>	-
(β Sn)	100 %at.Sn	<231.968	A5	I4 ₁ /amd	<i>tI4</i>	β Sn
(α Sn)	100 %at.Sn	-	A4	Fd $\bar{3}$ m	<i>cF8</i>	C (diamante)
In-Sn						
χ	12 - 44 %at.Sn	<140	A6	I4/mmm	<i>tI2</i>	In
θ	72 - 98 %at.Sn	<224	-	P6/mmm	<i>hP5</i>	-
Cu-In-Sn						
τ_1 -Cu ₁₁ In ₂ Sn	Cu78.57In14.29Sn7.14	585 - (325±75)	?	?	?	?
τ_2 -Cu ₂ In ₃ Sn	Cu33.33In50Sn16.67	<156	?	?	?	?

^a Reacción sólido-sólido, no hay fase líquida involucrada.

4.3.4. Cu-In-Sn

La descripción termodinámica se obtuvo de la publicación de Liu et al.[132] disponible en la literatura. A partir de los parámetros y modelos publicados se armó el archivo TDB y se calcularon en TC las isotermas e isopletras publicadas en el trabajo original para reproducir los resultados. Los parámetros y los modelos utilizados (descripción detallada de los modelos en la Sec. 2.2.1) se listan en la Tabla 4.4 para cada fase del sistema ternario. Se indican también las evaluaciones críticas de las fases binarias sobre las que se realiza la extrapolación al sistema ternario. Se marcan además los parámetros que fueron modificados respecto de la publicación [132] por los autores originales [152], dichas modificaciones no se encuentran publicadas. Con esta TDB se calculan los diagramas de equilibrio binarios que se muestran en la Fig. 4.4 y reproducen correctamente los publicados [132]. Se puede observar la simetría de los dos binarios de alta temperatura y la asimetría generada por el sistema de baja temperatura.

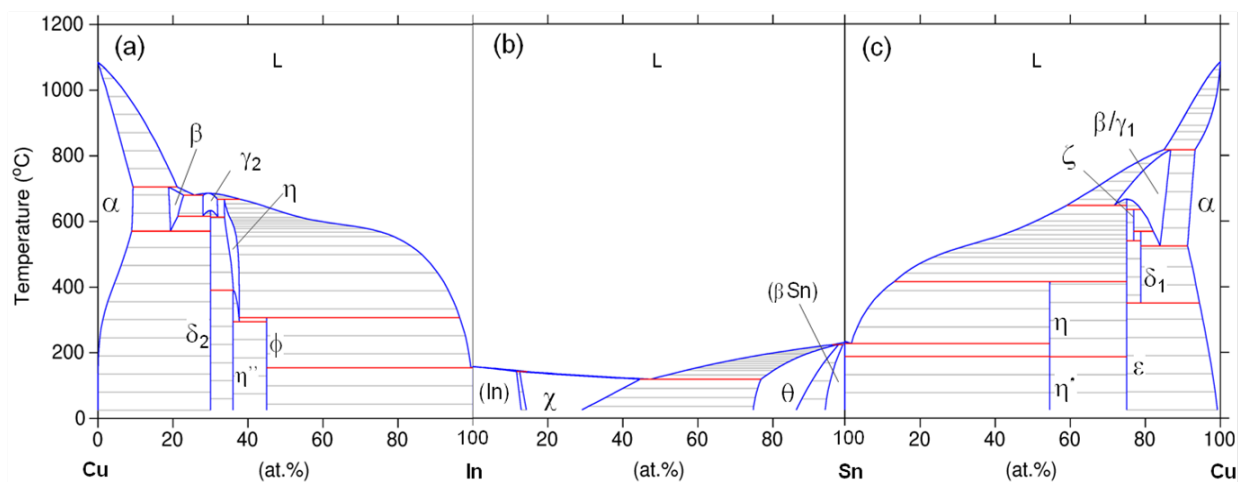


Figura 4.4: Diagramas de equilibrio de los binarios que conforman el sistema Cu-In-Sn calculados en TC con la TDB armada en base a la literatura [132]. En (a) Cu-In, (b) In-Sn y (c) Sn-Cu.

Al comprar estos resultados con los diagramas experimentales de las Figs. 4.2 y 4.3, se ve un acuerdo general satisfactorio. Sin embargo, existen diferencias en los campos de estabilidad de

fases como δ_1 , δ_2 , ε , ζ , η en ambos binarios y η' η'' , todas son consideradas como estequiométricas en el cálculo. Teniendo en cuenta que una re-evaluación del sistema ternario implica necesariamente la mejora (re-optimización) de los sistemas binarios, varios aspectos pueden ponerse en consideración: modelado de defectos, orden-desorden para Cu-Sn bcc, como se mencionó en la Sec. 4.3.2, modelos asociados a las superestructuras de η (Sec. 4.3.1), entre otros. Debido a la jerarquía del método se recomienda el esfuerzo en la mejora en los modelos binarios, esta decisión puede hacerse en base al análisis de propiedades y comportamiento del ternario aquí presentadas.

Tabla 4.4: Modelos termodinámicos para las fases del sistema Cu-In-Sn utilizados en Liu et al [132] y TCSD3 [5]. Los parámetros ${}^0G_{i,j,k}^\phi$, $L_{i,j,k}^\phi$ corresponden a los modelos termodinámicos de las Ecs.(2.5, 2.22, 2.18, 2.17). Los parámetros marcados con (*) fueron modificados por los autores originales de [132] y fueron utilizados en la TDB [152] armada en este trabajo.

Fase Ref.	Modelo ${}^0G_{i,j,k}^\phi, L_{i,j,k}^\phi$	a	b T	c T ln T
<i>Líquido</i>				
[132],[5]	(Cu,In,Sn)₁			
[132],[131],[164]	${}^0L_{Cu,In}^L$	-41564.79	+238.616	-29.827
[132],[131],[164]	${}^1L_{Cu,In}^L$	-76057.785	+371.306	-44.994
[132],[131],[164]	${}^2L_{Cu,In}^L$	-42076.516	+192.395	-23.281
[132],[181],[164]	${}^0L_{Cu,Sn}^L$	-9002.8	-5.8381	
[128]	${}^0L_{Cu,Sn}^L$	-9935.17052	-5.1572292	
[132],[181],[164]	${}^1L_{Cu,Sn}^L$	-20100.4	+3.6366	
[128]	${}^1L_{Cu,Sn}^L$	-21571.2079	+4.8428506	
[132],[181],[164]	${}^2L_{Cu,Sn}^L$	-10528.4		
[128]	${}^2L_{Cu,Sn}^L$	-11005.7526	-2.6059799	
[132],[126]	${}^0L_{In,Sn}^L$	-711	-1.6934	
[17],[164]	${}^0L_{In,Sn}^L$	-828.54	+0.76018	-0.1211767
[132],[126]	${}^1L_{In,Sn}^L$	-64	-1.3592	
[17], [164]	${}^1L_{In,Sn}^L$	-115.59	-1.39997	
	${}^0L_{Cu,In,Sn}^L$	+308713.7	-283.755	
[164] ^a	${}^0L_{Cu,In,Sn}^L$	-59473±7057	726.8±42.3	-89.0±5.1
	${}^1L_{Cu,In,Sn}^L$	-138024.654	+150.6387	
[164] ^a	${}^1L_{Cu,In,Sn}^L$	156840	-80	-5.57E-11±4E-12
	${}^2L_{Cu,In,Sn}^L$	+22783.4854	-69.65	
[164] ^a	${}^2L_{Cu,In,Sn}^L$	-137168±8819	592.4±52.9	-70.6±6.4
<i>(Cu) FCC_A1</i>				
[132]	(Cu,In,Sn)₁			
[5]	L12: (Cu,In,Sn)_{0,75}(Cu,In,Sn)_{0,25}(Va)₁ / A1: (Cu,In,Sn)₁(Va)₁			
[132],[131]	${}^0L_{Cu,In}^{(Cu)}$	-6475.911	+21.83	
[132],[131]	${}^1L_{Cu,In}^{(Cu)}$	-29935.183	-5.672	
[132],[131]	${}^2L_{Cu,In}^{(Cu)}$	+47350.167	-40.21	
[132],[181]	${}^0L_{Cu,Sn}^{(Cu)}$	-10672	-1.4837	
[128]	${}^0L_{Cu,Sn}^{(Cu)}$	-1000	+0.2	

Continúa

Tabla 4.4 – Continuación

Fase Ref.	Modelo ${}^0G_{i,j,k}^\phi, L_{i,j,k}^\phi$	a	b T	c T ln T
[132],[181]	${}^1L_{Cu,Sn}^{(Cu)}$	-15331.3	+6.9539	
[128]	${}^1L_{Cu,Sn}^{(Cu)}$	-18500	+6.8	
	${}^0L_{In,Sn}^{(Cu)}$	25000		
	${}^0L_{Cu,In,Sn}^{(Cu)}$	-55000		
	${}^1L_{Cu,In,Sn}^{(Cu)}$	-55000		
	${}^2L_{Cu,In,Sn}^{(Cu)}$	-55000		
(In) TETRAGONAL_A6				
[132],[5]	(In,Sn) ₁			
[132],[126]	${}^0L_{In,Sn}^{(In)}$	+743	-3.3139	
[132],[126]	${}^1L_{In,Sn}^{(In)}$	-1487		
(Sn) BCT_A5				
[132],[5]	(Cu,In,Sn) ₁			
[132],[126]	${}^0L_{In,Sn}^{(Sn)}$	-239	+2.8509	
β BCC_A2				
[132]	(Cu,In,Sn) ₁			
[5]	B2: (Cu,In,Sn,Va) _{0,5} (Cu,In,Sn,Va) _{0,5} (Va) ₃ / A2: (Cu,In,Sn,Va) ₁ (Va) ₃			
[132],[131]	${}^0L_{Cu,In}^\beta$	-20532.763	+12.724	
[132],[131]	${}^1L_{Cu,In}^\beta$	-13379.27	-12.358	
	${}^0L_{Cu,Sn}^\beta$	-32656.8	+25.015776	
	${}^1L_{Cu,Sn}^\beta$	-13862.5	-32.0218	
	${}^2L_{Cu,Sn}^\beta$	-4175.47	+5.0083	
	${}^0L_{In,Sn}^\beta$	+25000		
	${}^0L_{Cu,In,Sn}^\beta$	+18052.7		
	${}^1L_{Cu,In,Sn}^\beta$	-9000		
	${}^2L_{Cu,In,Sn}^\beta$	+25000		
$\gamma_2 - Cu_9In_4$				
[132],[5]	(Cu) _{0,654} (Cu,In) _{0,115} (In,Sn) _{0,231}			
[132],[131]	${}^0G_{Cu:Cu:In}^{\gamma_2}$	-2204.82	-3.443	
[132],[131]	${}^0G_{Cu:In:In}^{\gamma_2}$	-7131.647	+0.11183	
	${}^0G_{Cu:Cu:Sn}^{\gamma_2}$	-7900	5.43113*	
	${}^0G_{Cu:In:Sn}^{\gamma_2}$	3144.8*	-2.4	
	${}^0L_{Cu:Cu:In,Sn}^{\gamma_2}$	-2000		
	${}^0L_{Cu:In:In,Sn}^{\gamma_2}$	-5200		
	${}^0L_{Cu:Cu,In:Sn}^{\gamma_2}$	-2000		
$\delta_2 - Cu_7In_3$				
[132],[5]	(Cu) _{0,7} (In,Sn) _{0,3}			
[132],[131]	${}^0G_{Cu:In}^{\delta_2}$	-7991.308	+1.1703	
	${}^0G_{Cu:Sn}^{\delta_2}$	-5200	+0.5	
	${}^0L_{Cu:In,Sn}^{\delta_2}$	-13800	+10.5	
$\eta - (Cu_6Sn_5, Cu_2In)$				

Continúa

Tabla 4.4 – Continuación

Fase Ref.	Modelo ${}^0G_{i,j,k}^{\phi}, L_{i,j,k}^{\phi}$	a	b T	c $T \ln T$
[132]	(Cu) _{0,545} (Cu,In,Sn) _{0,122} (In,Sn) _{0,333}			
[5]	(Cu,Va) ₁ (Cu,In,Sn) ₁ (Cu,Va) ₁			
[132],[131]	${}^0G_{Cu:Cu:In}^{\eta}$	-6301.497	-0.9396	
[132],[131]	${}^0G_{Cu:In:In}^{\eta}$	-156.679	-7.0297	
	${}^0G_{Cu:Sn:In}^{\eta}$	+16000		
	${}^0G_{Cu:Cu:Sn}^{\eta}$	+3200	+2	
	${}^0G_{Cu:In:Sn}^{\eta}$	-2492	+4	
[132],[181]	${}^0G_{Cu:Sn:Sn}^{\eta}$	-6869.5	-0.1589	
[132],[131]	${}^0L_{Cu:Cu,In:In}^{\eta}$	-14526.546	+18.02	
	${}^0L_{Cu:Cu,Sn:In}^{\eta}$	-37093.16	+18.52	
	${}^0L_{Cu:Cu:In,Sn}^{\eta}$	-19650.8	-0.4	
	${}^0L_{Cu:In,Sn:In}^{\eta}$	-8300		
	${}^0L_{Cu:In:In,Sn}^{\eta}$	-44570.8	+39.6	
	${}^0L_{Cu:Sn:In,Sn}^{\eta}$	-30000	+1.0	
	${}^0L_{Cu:Cu,Sn:Sn}^{\eta}$	-8300		
	${}^0L_{Cu:Cu,In:Sn}^{\eta}$	-14526.546	+18.02	
	${}^0L_{Cu:In,Sn:Sn}^{\eta}$	-8300		
$\eta'' - Cu_2In$				
[132],[5]	(Cu) _{0,64} (In) _{0,36}			
[132],[131]	${}^0G_{Cu:In}^{\eta''}$	-8173.823	+1.38	
$\phi - Cu_{11}In_9$				
[132],[5]	(Cu) _{0,55} (In) _{0,45}			
[132],[131]	${}^0G_{Cu:In}^{\phi}$	-7525.6	+1.703	
$\delta_1 - Cu_{44}Sn_{11}$				
[132],[5]	(Cu) _{0,788} (In,Sn) _{0,212}			
	${}^0G_{Cu:In}^{\delta_1}$	-5350	+1.5	
[132],[181]	${}^0G_{Cu:Sn}^{\delta_1}$	-6323.5	-1.2808	
	${}^0L_{Cu:In,Sn}^{\delta_1}$	-13000	+14.77	
$\zeta - Cu_{10}Sn_3$				
[132],[5]	(Cu) _{0,769} (Sn) _{0,231}			
	${}^0G_{Cu:Sn}^{\zeta}$	-6655.1	-1.485	
[181]	${}^0G_{Cu:Sn}^{\zeta}$	-6655.0	-1.4483	
[128]	${}^0G_{Cu:Sn}^{\zeta}$	-6382.0	-2.048	
$\varepsilon - Cu_3Sn$				
[132]	(Cu) _{0,75} (In,Sn) _{0,25}			
[5]	(Cu) _{0,75} (Cu,In,Sn) _{0,25}			
	${}^0G_{Cu:In}^{\varepsilon}$	-7206.2	4.0*	
[132],[181]	${}^0G_{Cu:Sn}^{\varepsilon}$	-8194.2	-0.2043	
[128]	${}^0G_{Cu:Sn}^{\varepsilon}$	-8113.0	-0.566	
	${}^0L_{Cu:In,Sn}^{\varepsilon}$	-5800	+3	
$\eta' - Cu_6Sn_5_{LT}$				
[132],[5]	(Cu) _{0,545} (Sn) _{0,455}			

Continúa

Tabla 4.4 – Continuación

Fase	Modelo	a	b T	c $T \ln T$
Ref.	${}^0G_{i,j,k}^\phi, L_{i,j,k}^\phi$			
	${}^0G_{Cu:Sn}^{\eta'}$	-7129.7	+4059	
$\chi - InSn_A6$				
[132],[5]	(In,Sn)₁			
[132],[126]	${}^0L_{In,Sn}^\chi$	-235	-3.6954	
$\vartheta - InSn_gamma$				
[132],[5]	(In,Sn)₁			
[132],[126]	${}^0L_{In,Sn}^\vartheta$	-15715.5	+19.3402	
$\tau_1 - Cu_{11}In_2Sn$				
[132],[5]	(Cu)_{0,77}(In,Sn)_{0,23}			
	${}^0G_{Cu:In}^{\tau_1}$	-6250*		
	${}^0G_{Cu:Sn}^{\tau_1}$	-7000	1.0	
	${}^0L_{Cu:In,Sn}^{\tau_1}$	-4600		
$\tau_2 - Cu_2In_3Sn$				
[132],[5]	(Cu)_{0,33333}(In)_{0,5}(Sn)_{0,16667}			
	${}^0G_{Cu:In:Sn}^{\tau_2}$	-9315	+5	

^a Válidos entre 1273-1473 K.

Existe, sin embargo, menor acuerdo entre cálculos y experimentos en el ternario, esta descripción [152] no reproduce correctamente algunas propiedades de las fases individuales y por lo tanto tampoco reproduce ciertas regiones del diagrama de equilibrio como se analiza a continuación.

Se mencionó en la Sec. 4.1 que la evaluación crítica más reciente del sistema ternario [208] acepta sin modificaciones la descripción [114], esto se puede observar en la Fig. 4.5 donde se compara la isoterma de 400°C de ambos trabajos notando que no hay diferencias. En particular en esta isoterma se ve claramente la región de estabilidad de la fase ζ ternaria aceptada por ambos autores. Los símbolos vacíos en (a) representan puntos experimentales, círculos regiones monfásicas, cuadrados bifásicas y triángulos trifásicas.

A continuación en la Fig. 4.6 se compara la isoterma de 400°C de [114] con la calculada usando [152], la diferencia fundamental radica en la la fase ζ cuya extensión a ternaria no se considera en Liu et al. [132] y tampoco en [5] (ver Apéndice C.1).

Otra diferencia, surge de considerar la fase β y γ_1 de Cu-Sn como una sola fase bcc en el modelo termodinámico, mientras que Köster et al.[114] indican claramente dos fases en base a resultados experimentales. En la Fig. 4.7 se compara la isoterma a 600°C donde se puede observar claramente el campo de estas fases de alta temperatura. Debido a la relación entre sus estructuras cristalográficas (Sec. 4.3.2) el modelo termodinámico adecuado sería de cuatro subredes para calcular apropiadamente la transición A2/ B2/ D03.

Por ultimo, se compara la isoterma de 400°C calculada con la TDB de literatura [152] y la calculada con TCSLD3, Fig. 4.8, las regiones de coexistencia presentan diferencias de composición y en fases coexistentes. Según [152] predice la región $\tau_1 + \varepsilon + \delta_2$ y $\varepsilon + \delta_1 + \tau_1$ mientras que esos equilibrios no aparecen en la minimización realizada con [5], pero con esta última existen los equilibrios $\delta_1 + \delta_2 + \varepsilon$ y $\tau_1 + \delta_1 + \delta_2$. Estas diferencias se deben a que ambas descripciones

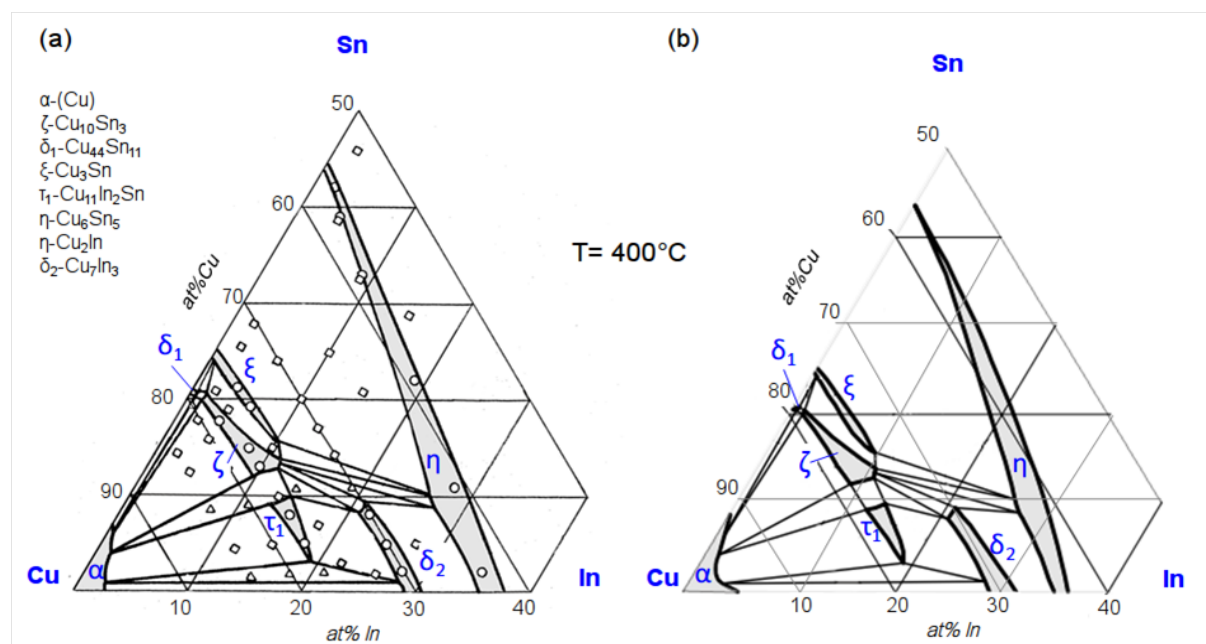


Figura 4.5: Isoterma de Cu-In-Sn a 400°C , (a) determinada experimentalmente Köster et al. [114] los símbolos vacíos representan datos experimentales: círculo 1 fase, cuadrado 2 fases y triángulo 3 fases. (b) Evaluación de Velikanova et al. [208].

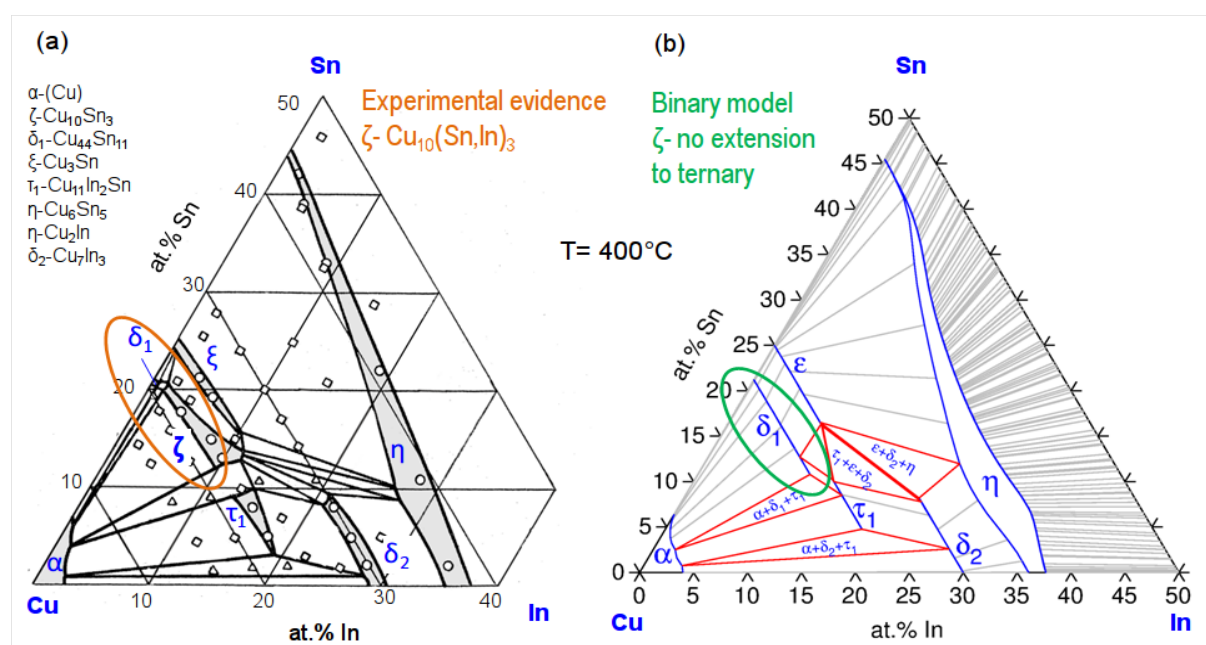


Figura 4.6: Isoterma de Cu-In-Sn a 400°C , (a) determinada experimentalmente Köster et al. [114] los símbolos vacíos representan datos experimentales: círculo 1 fase, cuadrado 2 fases y triángulo 3 fases. (b) Modelado termodinámico y optimización de parámetros de Liu et al. [132].

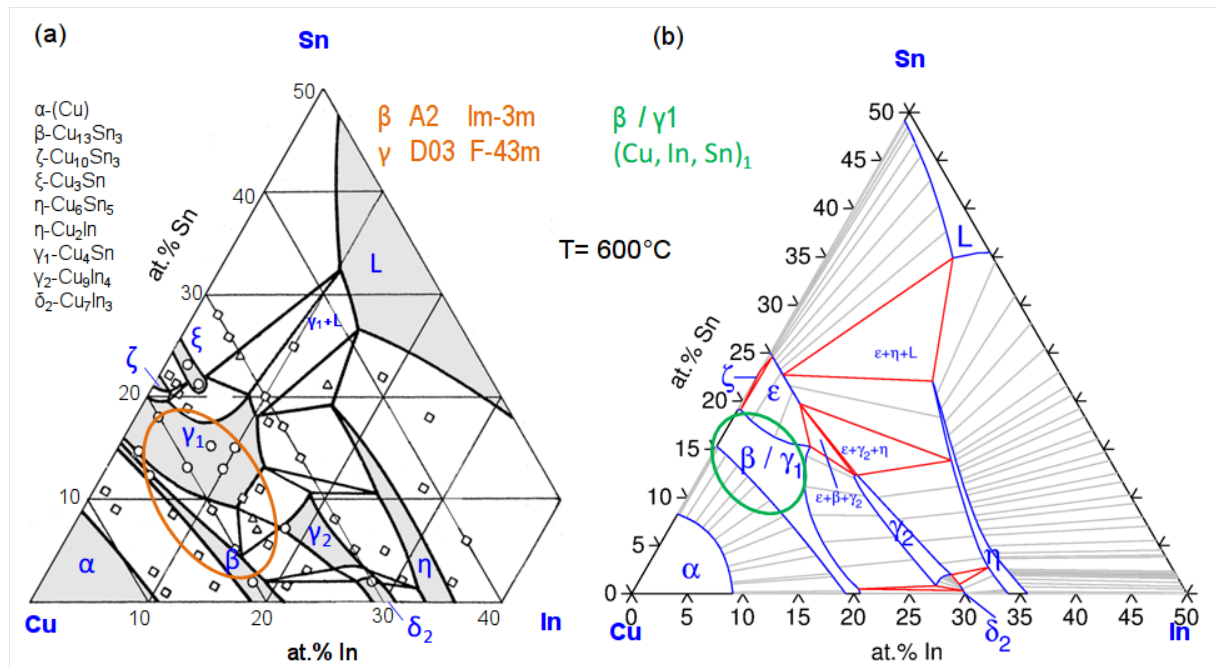


Figura 4.7: Isoterma de Cu-In-Sn a 600°C, (a) determinada experimentalmente Köster et al.[114], campo bifásico $\beta + \gamma_1$. (b) Liu et al. [132] modela β y γ_1 como una sola fase.

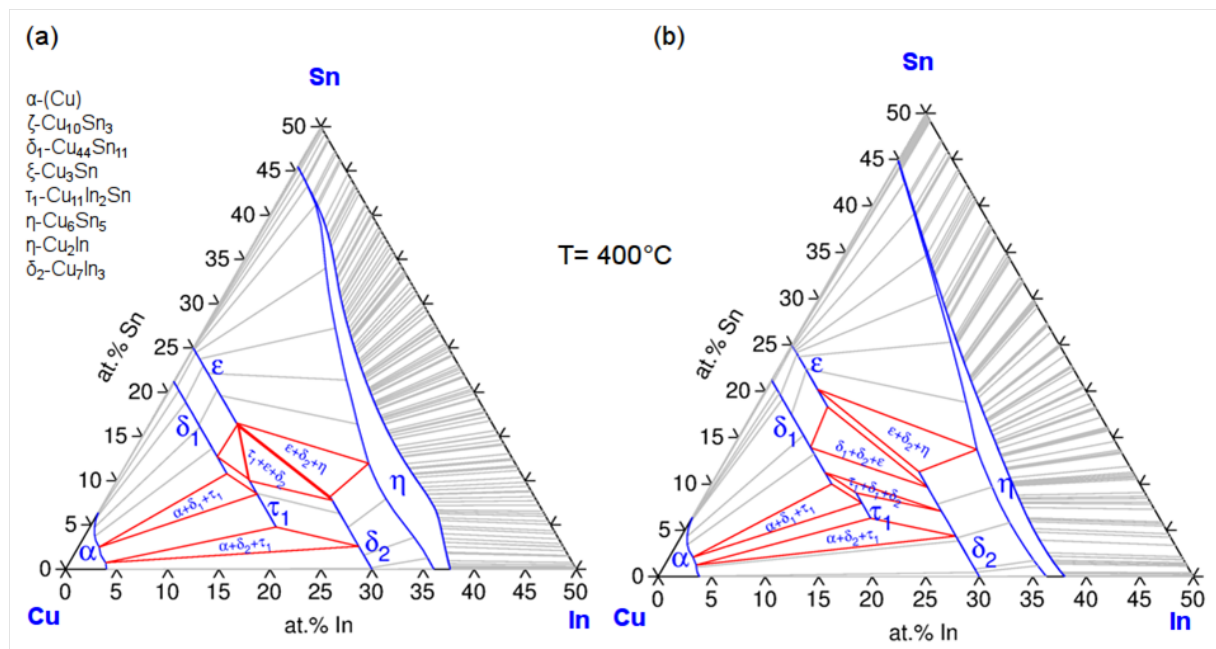


Figura 4.8: Isoterma calculada de Cu-In-Sn a 400°C, (a) Liu et al. [132] (b) TCSLD3. [5]. Se observan diferentes campos de coexistencia alrededor de τ_1 .

utilizan modelos diferentes para algunas fases como se indica en la Tabla 4.4.

Un modelo termodinámico adecuado debe predecir correctamente las propiedades individuales de cada fase y no solo el diagrama de equilibrio. De hecho es posible reproducir un diagrama de equilibrio utilizando pocos o ningún dato termoquímico, debido a que los límites de fases representan diferencias en la energía de Gibbs mientras que las entalpías pueden estar muy lejos de las experimentales [138]. Es decir que la sustracción $G = H - TS$ podría generar compensaciones resultando G adecuado con H y S no representativos. Con la descripción actual del ternario no es posible reproducir adecuadamente las entalpías de mezcla ternaria, pues aparentemente Liu et al. [132] no utilizaron datos de entalpías de mezcla en su evaluación. Éstas fueron medidas experimentalmente a 1073 K por Li et al. [129] y publicadas en el año 2006 posteriormente al trabajo de Liu 2001. Los autores realizaron un gran número de determinaciones barriendo una región importante en composición, comparan (Fig.9 en su trabajo) las entalpías de mezcla medidas a 1073 K para la isopleta con relación de composición In:Sn=1:1 con las calculadas utilizando la descripción de Liu et al. [132], verificando desviaciones significativas en los valores calculados. En la Fig. 4.9 se reproducen estos resultados tomando los datos experimentales publicados y comparándolos con el cálculo de las entalpías de mezclado para dicha la isopleta, In:Sn=1:1, con la TDB armada en este trabajo [152]. En el trabajo de Li et al. [129] se evalúan tres extrapolaciones para los coeficientes de exceso, a saber, Muggianu, Kohler y Toop, siendo la extrapolación de Toop la que reproduce mejor las mediciones. Esta extrapolación es adecuada en sistemas como este, en el cual uno de los tres binarios tiene un comportamiento distinto generando asimetría, ya que Cu-In y Cu-Sn muestran similar comportamiento respecto de las entalpías de mezclado y no así In-Sn. Estas mediciones son información fundamental para una re-evaluación del sistema Cu-In-Sn.

Las diferencias mencionadas motivaron los análisis experimentales presentados en la Sec. 4.4 con el objetivo de tomar decisiones respecto a las modificaciones que podrían realizarse en los modelos termodinámicos presentados para mejorar dichas descripciones.

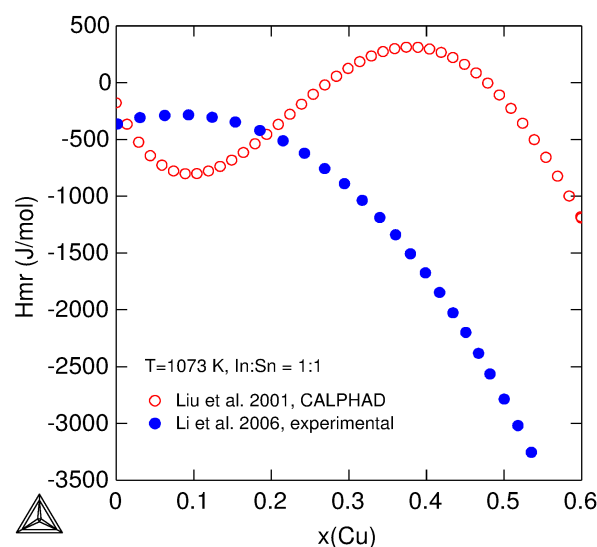


Figura 4.9: Entalpías de mezclado calculadas con TC y la TDB armada [152] y experimentales de Li et al. [129] para la isopleta con relación In:Sn=1:1 y 1073 K.

4.4. Análisis experimental

Los experimentos llevados a cabo en el grupo de investigación del Laboratorio de Caracterización de Materiales (LCM) sobre este sistema fueron diseñados en base a las regiones del diagrama donde falta o existe información contradictoria, algunas mencionadas en Sec. 4.3. Las aleaciones generadas se muestran en la Fig. 4.10 y fueron seleccionadas estratégicamente con el objetivo de validar los modelos o caracterizar regiones poco exploradas del sistema. Se realizó la caracterización de las aleaciones y se compararon los resultados experimentales con los calculados usando la TDB [152] y con la propuesta de Velikanova et al.[208] cuya evaluación contempla modelos y experimentos.

Para cada composición se prepararon muestras fundidas y homogeneizadas. La microestructura de la muestras fue analizada utilizando técnicas metalográficas y microscopia óptica/electrónica. La composición química se determinó mediante análisis de EDS/WDS. Y se realizaron mediciones calorimétricas de temperaturas y calor de transición con HF-DSC y determinaciones cristalográficas mediante XRPD. Para detalles de las técnicas experimentales ver Sec. 2.4.

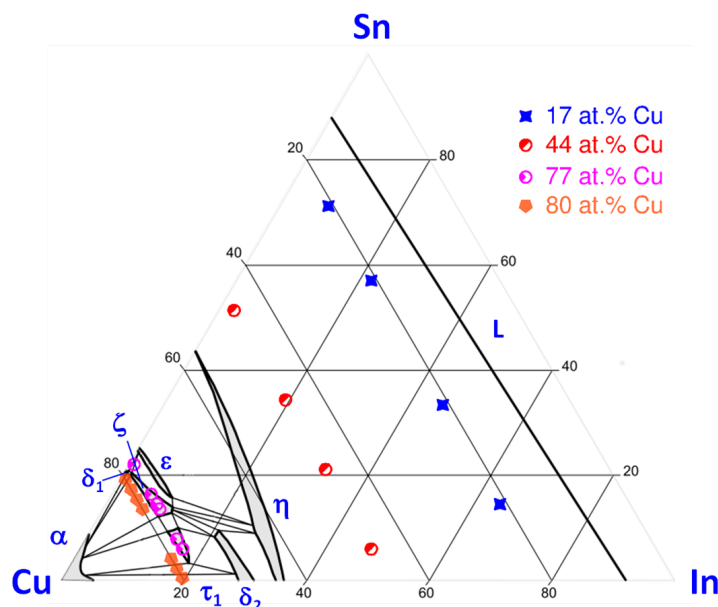


Figura 4.10: Aleaciones de Cu-In-Sn estudiadas en este trabajo, la composición química se superpone sobre la isoterma a 400°C de [208].

4.4.1. Isopleta 17% at. Cu

Se analizaron muestras fundidas con composición 17%at. Cu, las cuales fueron preparadas como se indica en la Sec. 2.4.1. Los ensayos calorimétricos se detallan en la Tabla 4.5. Se utilizó la técnica HF-DSC (Sec. 2.4.3) para determinar las temperaturas de transición y el calor involucrado.

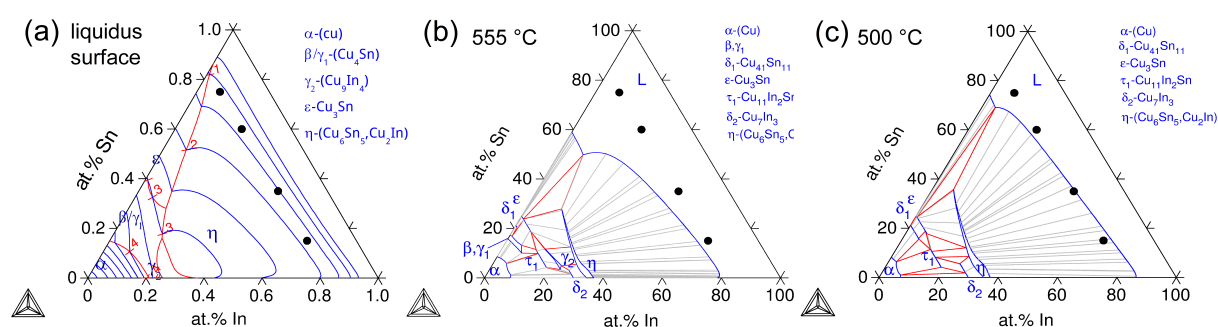
Los resultados obtenidos para esta isopleta se resumen en la Tabla 4.7 donde la primer columna indica la composición global de la muestra, luego se indican las fases identificadas (nomenclatura aceptada de [208]) y su composición antes y después de las mediciones calo-

Tabla 4.5: Composición y peso de las aleaciones con 17 % at. Cu medidas con la técnica HF-DSC aplicando los correspondientes programas de temperaturas.

Muestra	Peso, mg	Programa de temperatura, °C		
		Calentamiento	Isotérmico	Enfriamiento
Cu17 In68 Sn15	179.16	50-600, 5°C/min	600, 10 min	600-50, 5°C/min
Cu17 In48 Sn35	159.79			
Cu17 In23 Sn60	50.63	50-500, 5°C/min	500, 10 min	500-50, 5°C/min
Cu17 In8 Sn75	62.57			

rimétricas. La columna siguiente indica las temperaturas de transición obtenidas de la señal de HF-DSC en calentamiento y en enfriamiento y a continuación el calor asociado a dicha transición determinado en el segundo ciclo de enfriamiento. En la última columna se muestran los campos de fases asociados a la transición (cuando fue posible) o el campo final observado en la inspección microestructural luego de la corrida de HF-DSC. Se indica en esta última también el porcentaje en masa involucrado en la transformación estimado a partir de los cálculos de equilibrio.

Tres cortes isotérmicos y las composiciones estudiadas se muestran en la Fig. 4.11 para ilustrar las etapas iniciales de la solidificación en condiciones de equilibrio. En (a) se observa la topología de la proyección de la superficie de líquido y las líneas monovariantes (rojo). En (b) la isoterma de 555°C muestra el campo de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) extendiéndose desde el binario Cu-In hasta el binario Cu-Sn de acuerdo a las temperaturas de solidificación: η -Cu₂In a 670°C y η -Cu₆Sn₅ a 415°C. Por lo tanto el campo de estabilidad de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) se estrecha en la región rica en Sn. A temperaturas más bajas (c) se puede apreciar como la solidificación de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) ocurre primero en la región rica en In.

**Figura 4.11:** Secciones calculadas con la TDB de Liu et al.[152] (a) proyección de la superficie de líquido y monovariantes (curva roja), (b) Isoterma a 555°C y (c) isoterma a 500°C. Las composiciones de las aleaciones estudiadas se indican con puntos negros.

En la Fig. 4.12 se muestra un panorama general de los resultados obtenidos, se muestran las temperaturas de transición medidas superpuestas a la sección de 17%at. Cu calculada. Las líneas rojas horizontales indican las temperaturas invariantes del ternario. Los símbolos que

apuntan hacia arriba (color naranja) corresponden a la temperatura de transición obtenida de la curva de calentamiento y los que apuntan hacia abajo (color azul) de la curva de enfriamiento. Se pueden observar corrimientos en temperatura de $\sim 20^\circ\text{C}$ con respecto a las calculadas. Aún en el trabajo de Liu et al.[132] se pueden observar corrimientos en temperatura (aunque en menor magnitud) para esta isopleta y observaciones similares realizaron Riani et al.[170] respecto a las temperaturas de *liquidus* en $\pm 10^\circ\text{C}$. En la misma Fig. 4.12 se indican el número de fases detectadas con símbolos a 50°C , por inspección microestructural luego de los ensayos de HF-DSC. El acuerdo con las regiones calculadas es parcial, razón por la cual se re-consideraron las técnicas metalográficas, luego de experimentar dificultades al pulir estas aleaciones extremadamente blandas [56], las muestras nuevamente pulidas parecen revelar las fases esperadas a partir del cálculo, se volverá sobre esta cuestión más adelante.

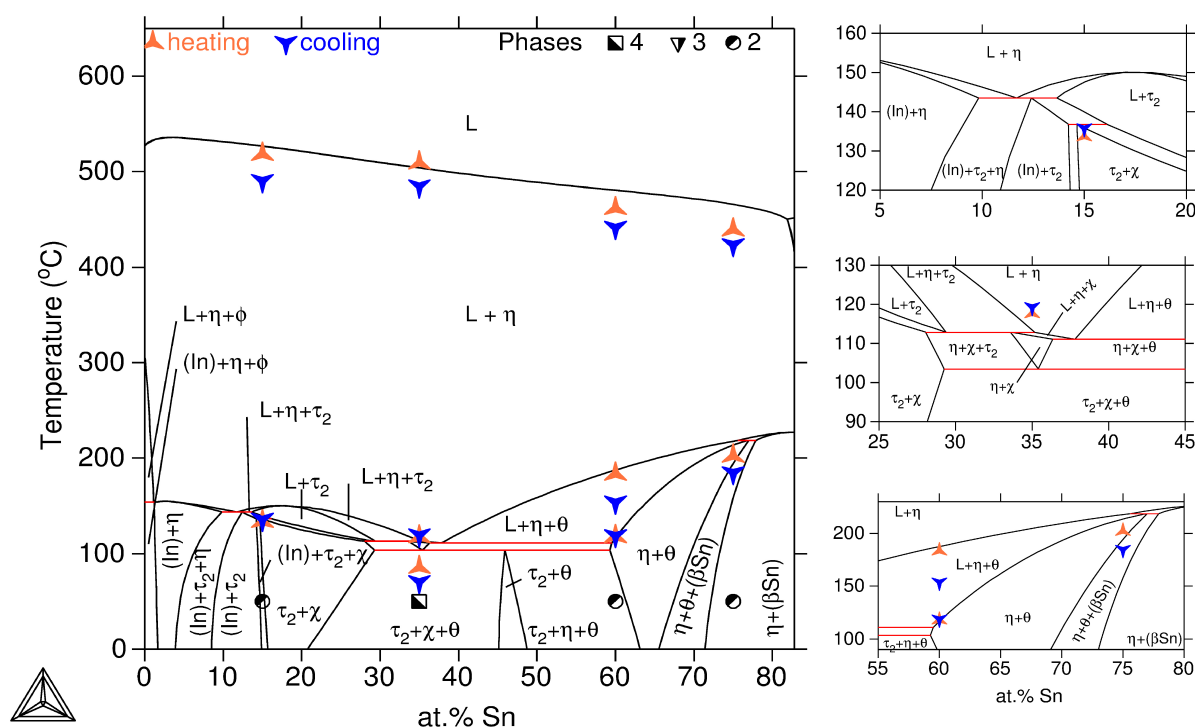


Figura 4.12: Isopleta de 17%at.Cu y tres aumentos en regiones de interés indicando los campos de fases y en líneas rojas los planos invariantes. Los símbolos superpuestos indican: temperaturas determinadas con HF-DSC (*on heating/on cooling*) y número de fases observadas en la microestructura.

4.4.1.1. Relación entre respuestas de HF-DSC y microestructuras

La microestructura observada luego de los ciclos calorimétricos y las respuestas obtenidas en ambos ciclos se muestran en la Fig. 4.13. El análisis de las curvas de HF-DSC se basa en las curvas de enfriamiento del segundo ciclo (azul) asumiendo como estado inicial la homogeneización completa a $\sim 20^\circ\text{C}$ por encima de la temperatura de liquidus reportada en [132]. El primer ciclo (color naranja) corresponde a la muestra fundida y por lo tanto a otro estado inicial. El criterio

adoptado cuando los picos presentan forma de hombro fue tomar la temperatura a la cual el pico regresa a la línea base.

Para todas las muestras analizadas se registra un pico a alta temperatura mas alejado de los demás que corresponde a la cristalización de la fase η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In), de baja intensidad, forma de hombro en calentamiento y pico definido en enfriamiento. Se observa que la intensidad de este pico decrece con el aumento en composición de Sn como se aprecia en la Fig. 4.13. Este comportamiento está relacionado con proximidad de las aleaciones ricas en Sn a la línea mono-variante (ver Fig. 4.11(a)). La discusión a continuación, se refiere solo a las señales observadas luego de la precipitación primaria de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In).

En la Fig. 4.13(a) se muestra la microestructura junto con los análisis de composición de la muestra Cu₁₇In₆₈Sn₁₅, que confirma la cristalización primaria de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) y la formación de la fase binaria χ -(In,Sn) en la matriz. Estos resultados concuerdan con Lin et al.[130](Fig. 3j en la publicación) donde reportan una microestructura y composición de η similares en una aleación Cu₂₀In₆₀Sn₂₀ luego del enfriamiento hasta 100°C en DTA a 1°C/min. Sin embargo, la muestra pulida nuevamente en este trabajo revela una fase peritética rodeando precipitados de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) que muy posiblemente sea τ_2 -Cu₂In₃Sn. Respecto al pico a 135.8°C se puede decir que corresponde a un conjunto de transiciones muy cercanas en temperatura entre ~150-135°C (ver Fig. 4.12) e incompletas pues el análisis químico a temperatura ambiente revela la presencia de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) retenida. La señal que se detecta solamente en calentamiento está relacionada con la fusión de fases metaestables formadas en la aleación fundida inicial.

Para la aleación Cu₁₇In₄₈Sn₃₅ la microestructura resultante se muestra en la Fig. 4.13(b), se observa en gris oscuro la fase primaria η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) y una segunda fase peritética crece rodeando la fase primaria y en contacto con la matriz. La señal de HF-DSC en enfriamiento revela un segundo pico intenso probablemente relacionado con la fase líquida y un tercer pico de baja intensidad sugiriendo una transición sólido-sólido. De la comparación con la Fig. 4.12 el segundo pico parece estar relacionado con los invariantes muy cercanos entre sí en el rango ~120-110°C, mientras que el tercer pico está muy alejado en temperatura(>20°C) de los invariantes. En la Fig. 4.13 se muestra el perfil de composición medido con WDS en la región indicada con la línea punteada (linescan) para esta aleación. El análisis de WDS confirma la presencia de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) rica en Cu y τ_2 -Cu₂In₃Sn pobre en Cu. Además el análisis químico revela que χ rica en In y θ rica en Sn conforman la matriz, con θ en menor proporción. Las composiciones medidas se superponen con la isoterma calculada a 80°C en la Fig. 4.14, y se ve claramente la presencia de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) retenida y a causa de ello las composiciones de χ y θ están corridas respecto a las de equilibrio (vértices del triángulo donde coexisten $\chi + \theta + \tau_2$). Estos resultados son evidencia concreta que τ_2 -Cu₂In₃Sn cristaliza en forma secundaria mediante una reacción quasi-peritética (Clase II) en equilibrio con el líquido. Además es evidencia de que hay reacciones incompletas por la presencia de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) debajo de ~100°C. Este tipo de microestructura, concuerda con las reacciones peritéticas donde el equilibrio se alcanza en la interfase pero la velocidad de difusión no es suficiente para asumir homogeneidad en las fases sólidas en el tiempo que dura el proceso de solidificación. Como consecuencia se observan cuatro fases en lugar de las tres que predice el cálculo (Fig. 4.12).

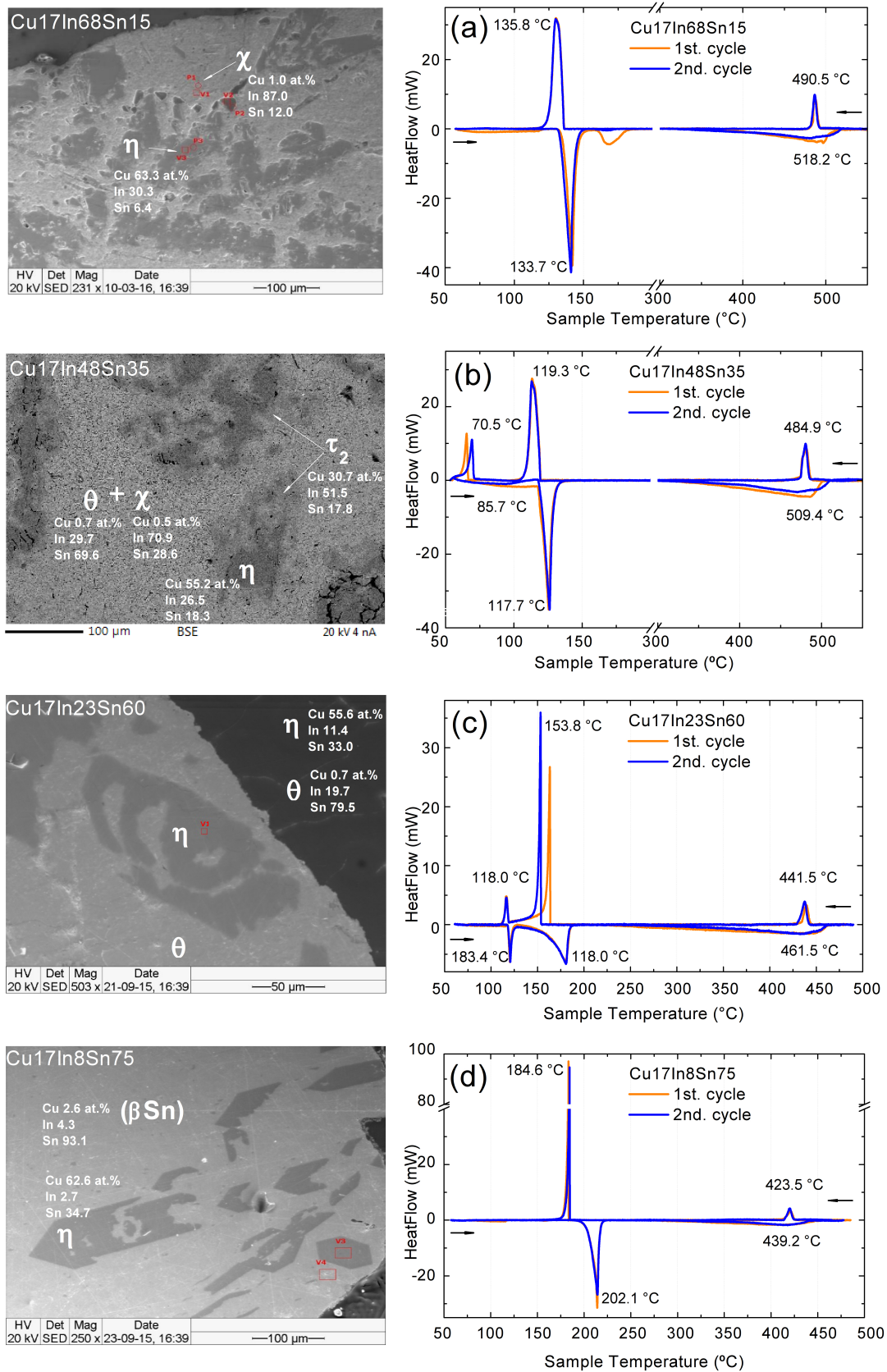


Figura 4.13: Microestructuras después de HF-DSC obtenidas en SEM/BSE para las aleaciones analizadas indicando resultados de composición. Curvas de HF-DSC medidas a 5 °C/min, primer ciclo (curva naranja) y segundo ciclo (curva azul) para las siguientes aleaciones con 17 %at. Cu: (a) In68Sn15, (b) In48Sn35, (c) In23Sn60 y (d) In8Sn75

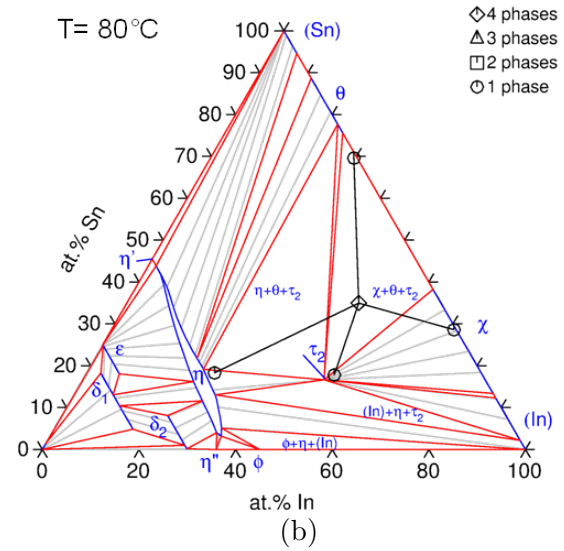
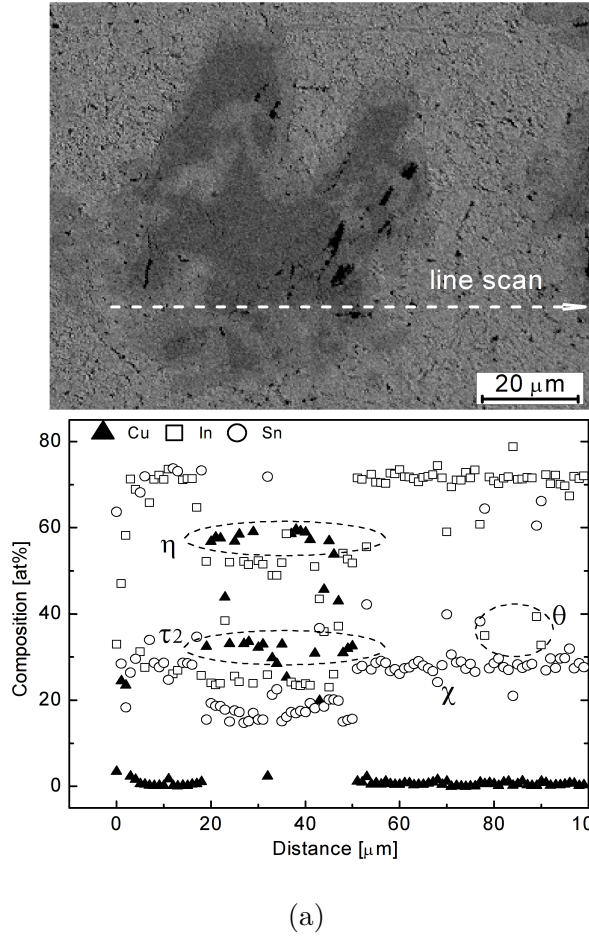


Figura 4.14: (a) Perfil de composición con WDS para Cu17In48Sn35 en la región indicada como “linescan” sobre la micrografía BSE. (b) Isoterma calculada con la TDB [152] a 80 °C y composiciones de WDS, círculos indican composición de las fases y cuadrado la global.

La aleación Cu17In23Sn60 se analiza en la Fig. 4.13(c) donde la microestructura y análisis químicos revelan dos fases, η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) y θ -(In,Sn) y no se observa evidencia de la fase ternaria como se esperaba en la Fig. 4.12. La segunda señal registrada con HF-DSC parece estar relacionada con la transición $L + \eta / L + \eta + \theta$ y la formación de la matriz debido a la gran intensidad, mientras que la tercera señal indicaría la transición $L + \eta + \theta / \eta + \theta$ donde solidifica el líquido remanente. Finalmente, la aleación Cu17In8Sn75 se analiza en la Fig. 4.13(d), la microestructura revela una matriz de (β Sn) en equilibrio con η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) como se esperaba de la isopleta calculada, Fig. 4.12. En la respuesta de HF-DSC el segundo pico agudo e intenso sugiere una transición que involucra la fase líquida, sin embargo, un solo pico debería explicar la transición a través de tres campos de coexistencia.

Una mejor interpretación de las señales de HF-DSC surge de simular la respuesta calorimétrica utilizando datos de equilibrio. Esto ayuda a comprender como se reflejan las transiciones de equilibrio en la respuesta de un HF-DSC. Los detalles de las simulaciones se indican en la Sec. 2.4.3.1.

4.4.1.2. Relación entre respuestas de HF-DSC experimentales y simuladas

Se comparan las respuestas experimentales de HF-DSC, solo el segundo ciclo, con la respuesta simulada en base a datos de equilibrio de entalpía-temperatura calculados. El resultado general observado en las Figs.4.15-4.16 es el acuerdo parcial entre picos experimentales y cal-

culados. Debemos marcar dos razones posibles, la primera es que las simulaciones se basa en datos de equilibrio sin considerar la cinética y la segunda es que aún en el equilibrio invariantes tan cercanos en temperatura se reflejan en la respuesta de HF-DSC como picos superpuestos y no resueltos.

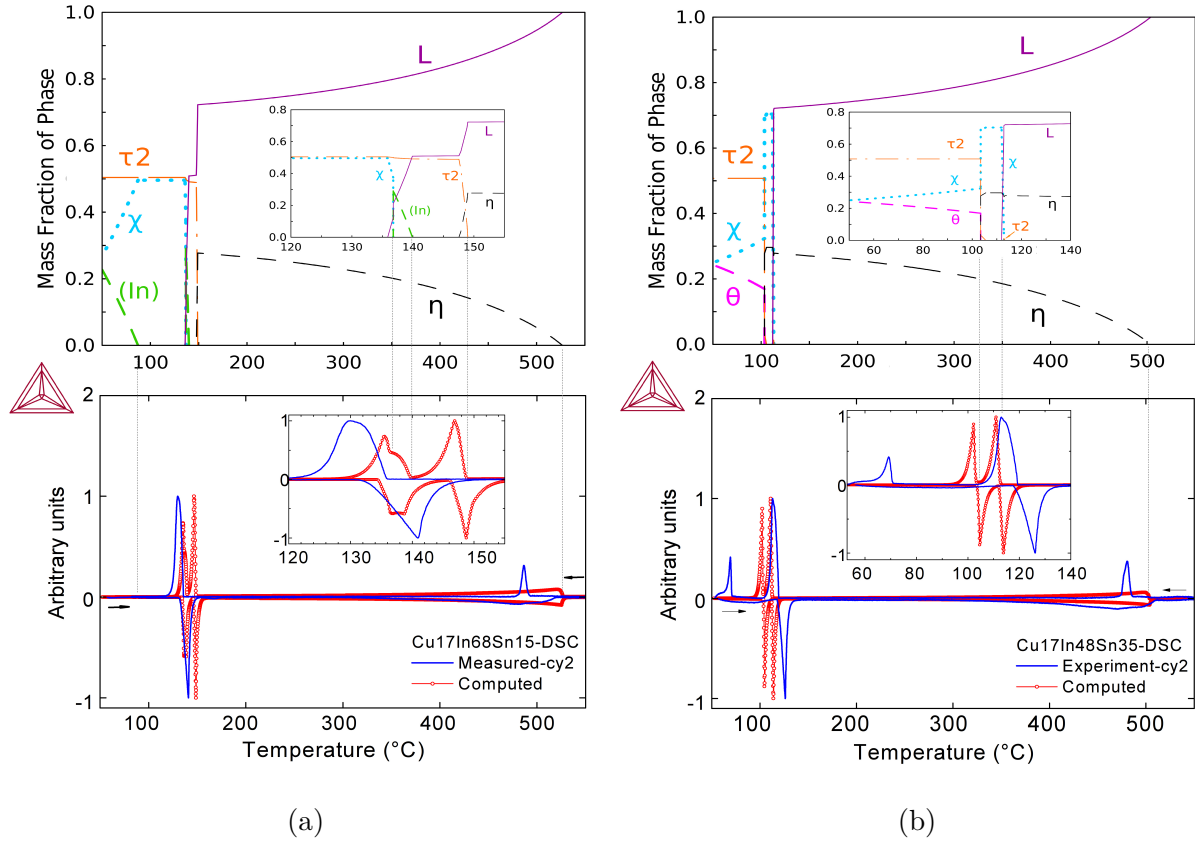


Figura 4.15: Termogramas experimental y simulado correlacionados con el diagrama de cantidad de fase para: (a) Cu17In68Sn15 y (b) Cu17In48Sn35. Los termogramas en azul corresponden al 2do. ciclo medido y en rojo a la respuesta simulada en base a datos entalpía-temperatura calculados con TC-TDB[152]. El diagrama de cantidad de fase indica las temperaturas de transformación y las fases coexistentes en el equilibrio.

Para este grupo de aleaciones el primer pico en la curva de enfriamiento (experimental y simulado) corresponde al efecto térmico asociado a la cristalización de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) primaria.

En la Fig. 4.15(a) se presenta un diagrama de equilibrio de cantidad de fase en función de la temperatura (diagrama NP) que se correlaciona con el eje de temperatura de la respuesta experimental de HF-DSC para la muestra Cu17In68Sn15. Por arriba de 550°C existe solo líquido, con el enfriamiento ocurre la cristalización de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) que se refleja en el primer pico experimental. La cantidad de fase η aumenta mientras la cantidad de líquido disminuye entre el primer y segundo pico. En la temperatura inicial del segundo pico simulado el diagrama NP indica tres fases en equilibrio $L + \eta + \tau_2$, y por lo tanto la transición de $L + \eta / L + \eta + \tau_2$ y luego $L + \eta + \tau_2 / L + \tau_2$. Mientras, que el tercer pico simulado refleja la superposición de dos transicio-

nes: $L + \tau_2 / L + \tau_2 + (In)$ y el invariante ternario (cuatro fases en equilibrio) $L + (In) \leftrightarrow \chi + \tau_2$, reacción No. 6 en la Tabla 4.2. Experimentalmente, las dos señales simuladas se detectan como un solo pico asimétrico irresoluble, lo que no sorprende pues aún la simulación en equilibrio presenta superposición sumado al hecho experimental de reacción incompleta. El área bajo el pico experimental es similar a la suma de los picos simulados pero con un corrimiento hacia temperaturas más bajas. Esto se relaciona con cierto sobrenfriamiento pues se observaron dendritas en la microestructura, pero no se observan picos con formas típicas de sobrenfriamiento.

Para la aleación Cu17In48Sn35 (Fig. 4.15(b)) los picos simulados por debajo de 140°C representan dos reacciones invariantes (No. 9 y 11 en la Tabla 4.2) de acuerdo al diagrama NP. La respuesta experimental sin embargo, es un solo pico asimétrico e irresoluble confirmado por la microestructura y fases observadas, $\tau_2 + \chi + \theta$ y η retenida. Sin embargo, el hecho que las temperaturas experimentales sean mayores que las calculadas sugiere que el modelo termodinámico necesita mejoras. Para esta aleación la tercer señal en enfriamiento podría estar relacionada con una transición que no predice el modelo termodinámico y por lo tanto no se observa en la simulación: $\tau_2 + \chi / \tau_2 + \chi + \theta$. Esta señal también se observó con velocidades mayores de enfriamiento de 20°C/min durante escaneos preliminares realizados en este trabajo (Tabla 4.7). Y además fue reportada por Riani et al.[170] para la aleación Cu2.5In62Sn35.5 a una velocidad de enfriamiento de 1°C/min. Esto representa evidencia de un posible desplazamiento del límite entre los campos de coexistencia de $\tau_2 + \chi / \tau_2 + \chi + \theta$.

Los resultados para la aleación rica en Sn Cu17In23Sn60 se presentan en la Fig. 4.16(a), se observa que el segundo pico simulado en enfriamiento corresponde a la precipitación de θ -(In,Sn), el ancho del pico refleja la extensión del campo de tres fases: $L + \eta + \theta$. Un pico incipiente se observa en la simulación a ~80°C correspondiente a la formación de τ_2 . Grandes diferencias en temperaturas de inicio se observan para esta composición muy probablemente como consecuencia de la formación de dendritas observadas en la microestructura final. Para esta muestra, el nuevo pulido metalográfico no revela τ_2 , por lo que en enfriamiento no se cruza el límite $\eta + \theta / \eta + \theta + \tau_2$ como se esperaría de la Fig. 4.12.

Finalmente, en la Fig. 4.16(b) se observa la respuesta para la aleación Cu17In8Sn75, el segundo pico simulado en el enfriamiento corresponde a la precipitación de θ -(In,Sn) y la tercera señal, de muy baja intensidad, se explica por la cristalización de la solución sólida (β Sn). Experimentalmente, se detecta un solo pico corrido a temperaturas menores que las simuladas, y su forma e intensidad sugieren una transición que involucra la fase líquida. En base a la microestructura observada, no se encontró evidencia de la fase θ -(In,Sn) en la matriz y por lo tanto, la reacción $L + (\beta Sn) \leftrightarrow \eta + \theta$ probablemente no ocurrió.

En resumen, los resultados para la isopleta con 17%at. Cu arrojan evidencia experimental de reacciones incompletas, con características peritéticas, quasi-peritéticas en sistemas ternarios. El análisis microestructural revela formación de dendritas con un enfriamiento de 5°C/min, por lo que la comparación con el equilibrio debe considerarse como una referencia y no buscar perfecto acuerdo. Un paso siguiente podría ser la comparación con simulaciones en base al modelo de solidificación Scheil-Gulliver, que representa el caso límite de solidificación considerando que no hay difusión en el sólido y existe difusión infinita en el líquido. Sin embargo, para los cálculos de solidificación Scheil se necesita la descripción termodinámica, TDB, y parece conveniente

primero realizar las mejoras en los modelos termodinámicos. Por otro lado con la TDB utilizada en este trabajo [152] fue posible simular curvas que ayudaron a distinguir eventos térmicos en el equilibrio “encubiertos” en picos irresolubles. Pero también se observó que existe superposición en picos simulados cuando las transiciones se encuentran muy cercanas en temperatura. Con respecto al trabajo experimental futuro, es posible realizar corridas de HF-DSC a menor velocidad de enfriamiento como por ejemplo $1^\circ\text{C}/\text{min}$ para resolver los picos superpuestos.

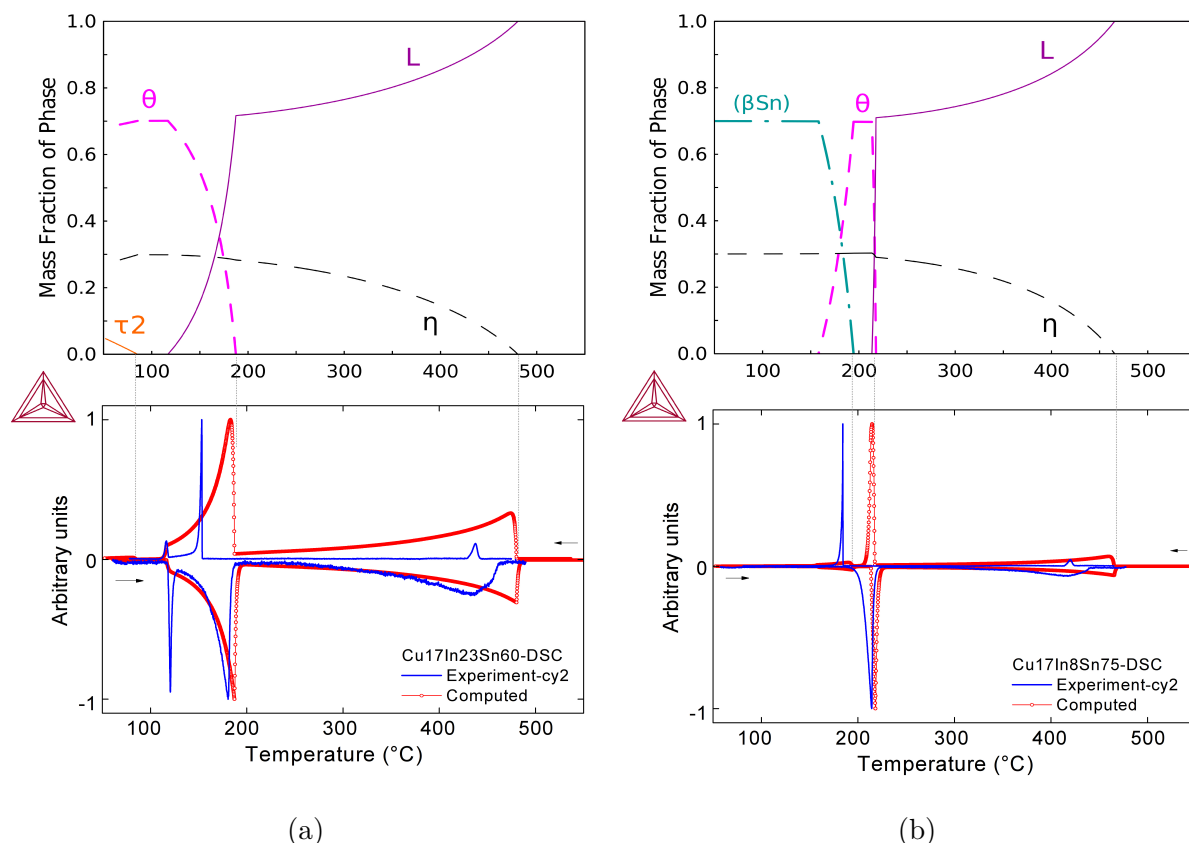


Figura 4.16: Termogramas experimental y simulado correlacionados con el diagrama de cantidad de fase para: (a) Cu17In23Sn60 (b) Cu17In8Sn75. Los termogramas en azul corresponden al 2do. ciclo medido y en rojo a la respuesta simulada en base a datos entalpía-temperatura calculados con TC-TDB[152]. El diagrama de cantidad de fase indica las temperaturas de transformación y las fases coexistentes en el equilibrio.

4.4.2. Isopleta 44 % at. Cu

La isopleta de 44 % at. Cu corresponde en su mayor parte, al igual que la de 17 % at. Cu, a la región de cristalización primaria de la fase η -($\text{Cu}_6\text{Sn}_5, \text{Cu}_2\text{In}$), sin embargo, las aleaciones con 44 % at. Cu y con menos de 10 % at. In entran en el campo de precipitación primaria de la fase de alta temperatura ε . Esto se ve claramente en la Fig. 4.17 donde se muestra la superficie *liquidus* calculada con la TDB armada de literatura, las líneas monovariantes (rojo) y superpuestas la composición nominal de las aleaciones estudiadas con 44 % at. Cu. Todas las aleaciones de esta composición son muestras fundidas (Sec. 2.4.1), se realizaron ensayos de calorimetría con HF-DSC (Sec. 2.4.3) para determinar las temperaturas de transición y el calor involucrado.

Los programas de temperatura utilizados y la cantidad de muestra analizada se indican en la Tabla 4.6. El resumen de los resultados para esta isopleta se presenta en la Tabla 4.7 junto con los resultados para la isopleta de 17 %at. Cu. La primer columna indica la composición global de la muestra, luego las fases identificadas (nomenclatura aceptada de [208]) y su composición antes de las mediciones calorimétricas. La columna siguiente indica las temperaturas de transición obtenidas de la señal de HF-DSC en calentamiento y en enfriamiento y a continuación el calor asociado a dicha transición determinado en el segundo ciclo de enfriamiento. En la última columna se muestran los campos de fases asociados a la transición (cuando fue posible) o el campo final observado por inspección microestructural y el porcentaje de fase transformada estimada de los cálculos de equilibrio.

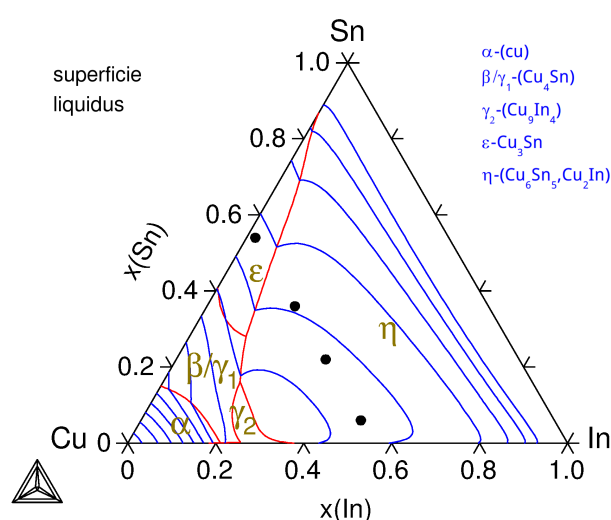


Figura 4.17: Superficie *liquidus* del sistema Cu-In-Sn calculada con la TDB armada de literatura. Se indican las regiones y fases de precipitación primaria, líneas monovariante (rojo) y la composición de las aleaciones estudiadas con 44 %at. Cu.

Tabla 4.6: Composición y peso de las aleaciones con 44 % at. Cu medidas con la técnica HF-DSC aplicando los correspondientes programas de temperaturas.

Muestra	Peso, mg	Programa de temperatura, °C		
		Calentamiento	Isotérmico	Enfriamiento
Cu44 In50 Sn6	28.07	50-700, 5°C/min	700, 10 min	700-50, 5°C/min
Cu44 In34 Sn22	73.34			
Cu44 In20 Sn36	81.45			
Cu44 In2 Sn54	64.50			

Los resultados de calorimetría e identificación de fases se comparan con la isopleta de 44 % at. Cu calculada con TC-TDB[152] en la Fig. 4.18(a), se indican con símbolos triangulares las temperaturas de transición (rojo determinadas en calentamiento y azul en enfriamiento) y la cantidad de fases observadas mediante inspección de la microestructura a 80°C. Con respecto a las temperaturas de *liquidus* se observa, al igual que en las aleaciones de 17 % at. Cu, una diferencia respecto al cálculo de ~10°C por debajo en las determinaciones experimentales. Con excepción de la aleación rica en In para la cual no se detectó la señal a mayor temperatura.

Estas observaciones también se aprecian en el trabajo de Liu et al.[132] en particular para la sección de 30 % peso Cu (44 %at.) (fig. 7c en su trabajo). La inspección microestructural se realizó sobre las muestras fundidas antes del ensayo calorimétrico, y se puede observar que la cantidad de fases esperada no coincide totalmente con el cálculo de equilibrio posiblemente por las velocidades de enfriamiento de las muestras fundidas (Sec. 2.4.1). Si bien es deseable el análisis de microestructura posterior a las medidas en HF-DSC, del análisis en la sección anterior Sec. 4.4.2 SEM-EDS no es suficiente para detectar ciertas fases como por ejemplo, τ_2 -Cu₂In₃Sn, y se requieren análisis en microsonda, WDS. Esta dificultad también se observó en las aleaciones de esta isopleta, en la Fig. 4.18(b) se muestra la isoterma a 80°C calculada y los resultados de composición medidos en SEM-EDS que evidencian un corrimiento significativo. El símbolo de la composición nominal indica la cantidad de fases observadas y con líneas de puntos se indica la composición de las fases individuales. Los corrimientos se deben a que una de las fases no es detectada, ej. Cu₄₄In₃₄Sn₂₂, o se detecta una fase de alta temperatura retenida.

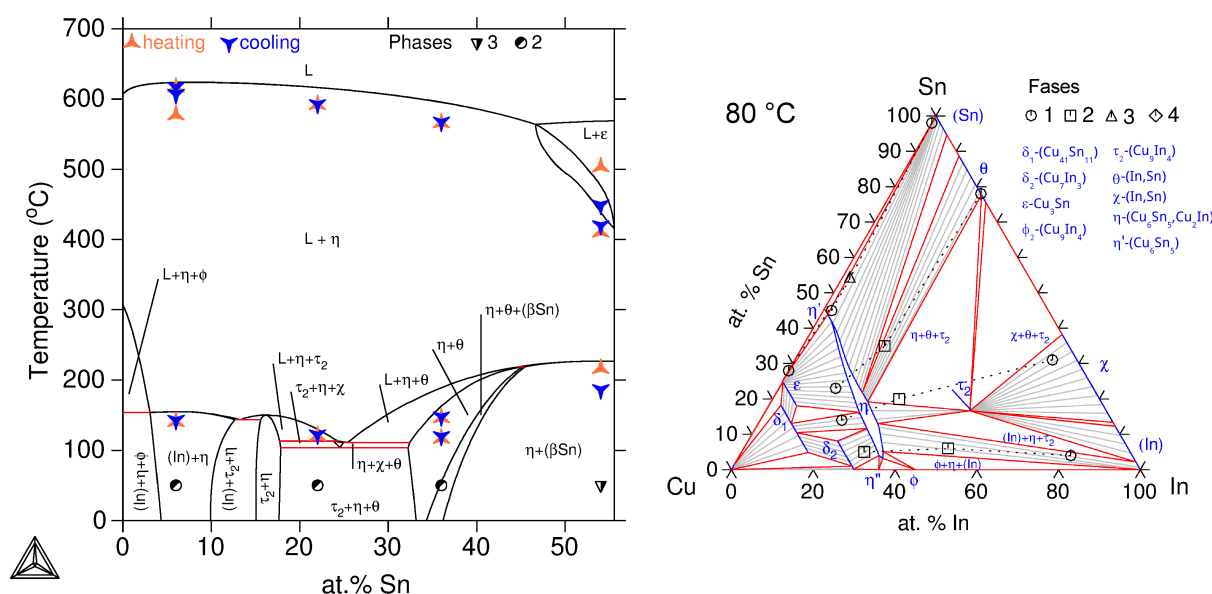


Figura 4.18: Resultados para las aleaciones con 44 % at. de Cu comparados con: (a) sección de composición constante 44 % at. Cu calculada con TC-TDB[152] los símbolos en negro indican la cantidad de fases identificadas en la microestructura y las temperaturas de transformación determinadas con HF-DSC, (b) sección de temperatura constante a 80°C donde se observan las líneas de equilibrio de los campos bifásicos, los símbolos indican la composición medida en SEM-EDS y la cantidad de fases presentes.

En la Fig. 4.19 se muestran los resultados para cada aleación comparando la microestructura observada antes de la corrida calorimétrica y la señal de HF-DSC obtenida. Las microfotografías ópticas y el análisis químico en SEM-EDS [31] representan el estado microestructural inicial cuya evolución en calentamiento corresponde a la curva del primer ciclo (naranja). Las curvas de calentamiento del primer y segundo ciclo coinciden en la cantidad de picos observados para las aleaciones con 44 % at. Cu, esto indica que la microestructura antes de la corrida calorimétrica no difiere significativamente de la que se obtiene luego del primer ciclo, validando el análisis desarrollado a continuación.

En (a) se observa la microestructura de aleación de $\text{Cu}_{44}\text{In}_{50}\text{Sn}_6(\text{F})$ que evidencia en el óptico dos fases bien definidas y según la composición medida se relacionan con η y la solución sólida de (In) en concordancia con el diagrama calculado. La respuesta de HF-DSC indica tres señales en enfriamiento, las dos de alta temperatura representan la precipitación de η probablemente en presencia de alguna heterogeneidad en el estado líquido, porque por otro lado se ven como un solo pico en el calentamiento. La señal a 142.7°C indica la desaparición del líquido y la formación de (In). Una señal adicional en las curvas de calentamiento de ambos ciclos parece estar relacionada con el cruce del invariante (quasi-peritectoide) que propone Velikanova et al.[208] (fig. 21 en su publicación). Resultados similares se observan en la publicación de Liu et al.[132] en la fig. 7b de su publicación para una aleación con $\text{Cu}_{32}\text{In}_{60}\text{Sn}_8$ y en la fig. 7c para una aleación con $\text{Cu}_{44}\text{In}_{40}\text{Sn}_{16}$ ($\text{Cu}_{30}\text{In}_{50}\text{Sn}_{20}$ % en peso).

En (b) la microestructura para la aleación $\text{Cu}_{44}\text{In}_{34}\text{Sn}_{22}(\text{F})$ evidencia dos fases asociadas por su composición con η y χ (matriz). La señal de HF-DSC registra dos picos en calentamiento y en enfriamiento y para ambos ciclos, el de alta temperatura asociado a la cristalización de η y el de baja temperatura relacionado con la desaparición del líquido remanente en cercanías del eutectoide. Dos observaciones se desprenden de estos resultados: 1) que posiblemente τ_2 se encuentre presente tanto antes como después de la corrida calorimétrica y debería analizarse la muestra con WDS. 2) La forma del pico de baja temperatura es similar a la transformación en la composición eutéctica, aspecto que también se observó en las aleaciones de 17 % at. Cu cercanas a la composición del eutéctico ternario. De la segunda observación se concluye que el líquido transforma a $\eta+\chi+\theta$ o $\eta+\tau_2+\theta$, con τ_2 o θ en la matriz, de modo que el límite de fases calculado, $\text{L}+\eta/\text{L}+\eta+\tau_2$, podría estar desplazado.

En (c) se puede observar la microestructura de la aleación $\text{Cu}_{44}\text{In}_{20}\text{Sn}_{36}(\text{F})$ donde se detectan dos fases que según el análisis de composición serían η y θ . La señal de HF-DSC evidencia tres picos tanto en calentamiento como en enfriamiento y en ambos ciclos. El pico a alta temperatura corresponde a la precipitación de η , mientras que los dos picos a baja temperatura corresponden a la formación de θ y desaparición del líquido, respectivamente. No se observó señal que indique el cruce al campo $\eta+\theta+(\beta\text{Sn})$.

Por último, en (d) se presenta la microestructura para la aleación más rica en Sn, $\text{Cu}_{44}\text{In}_2\text{Sn}_{54}(\text{F})$, se pueden apreciar tres fases que, según su composición se las asocia a, ε retenida, η y solución sólida de (βSn). La señal de HF-DSC evidencia tres picos en el enfriamiento, los dos de alta temperatura corresponden al cruce de la región $\text{L}+\eta+\varepsilon$, mientras que la señal de la precipitación primaria de ε no se observa y posiblemente suceda a una temperatura superior a 700°C por la forma del termograma en esa región. Este resultado concuerda con las mediciones en [132] donde se registra para $\text{Cu}_{44}\text{In}_8\text{Sn}_{48}$ ($\text{Cu}_{30}\text{In}_{10}\text{Sn}_{60}$ % en peso) una temperatura de líquidus mayor que la calculada. El pico de baja temperatura en el enfriamiento corresponde a la desaparición del líquido. En la microestructura final muy probablemente exista ε retenida, aún con enfriamiento lento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, pues las curvas en calentamiento evidencian igual cantidad de picos, es decir que, no hay cambios en la cantidad de fases precipitadas.

Para una mejor interpretación de los termogramas se los compara con el correspondiente diagrama de equilibrio calculado expresado como cantidad de fases en equilibrio a cada temperatura en la Fig. 4.20.

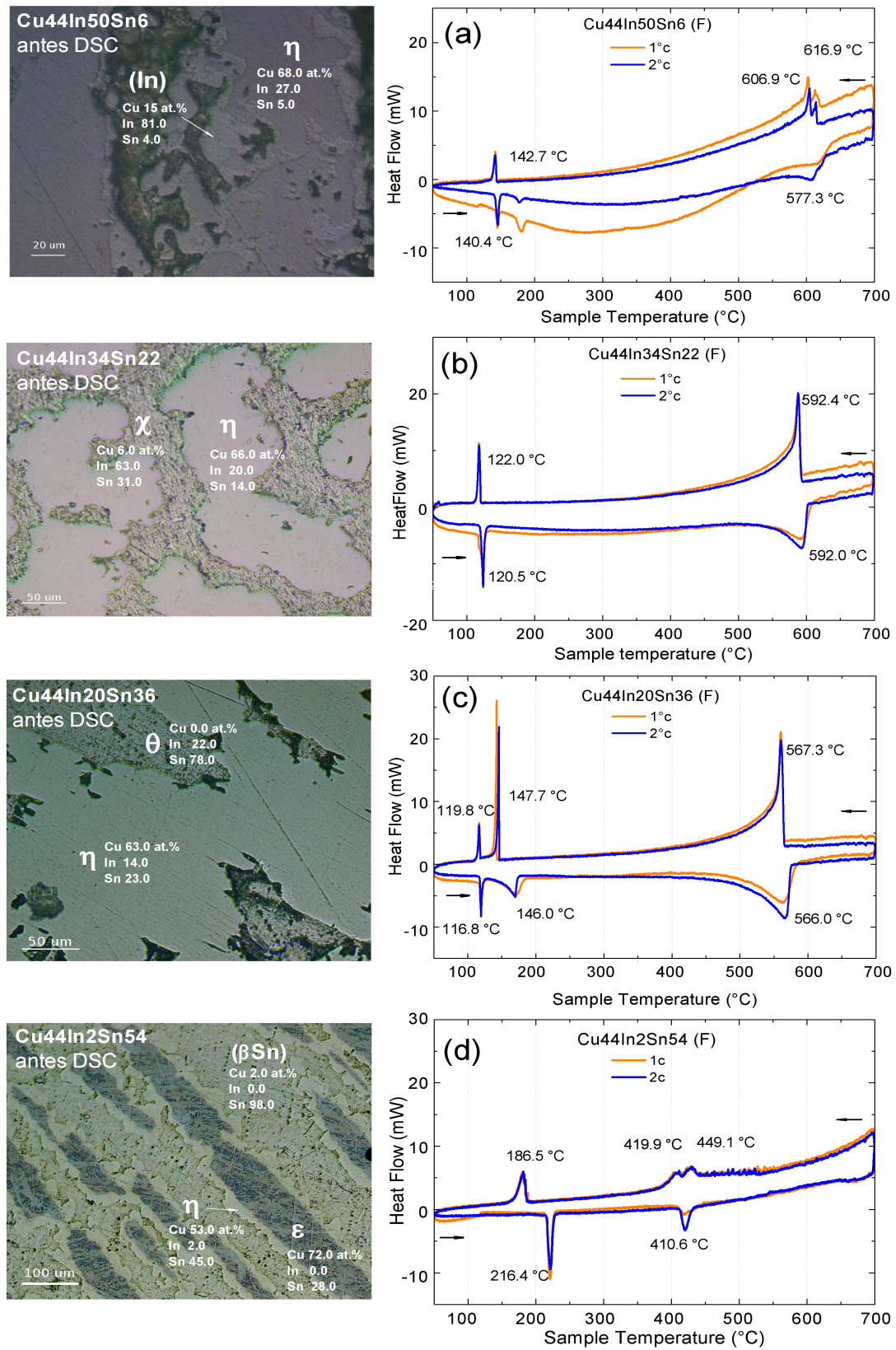


Figura 4.19: Microestructuras antes de HF-DSC obtenidas mediante microscopía óptica y composiciones medidas en SEM-EDS [31]. Termogramas de HF-DSC obtenidos a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, primer ciclo (curva naranja) y segundo ciclo (curva azul) para las siguientes aleaciones con 44 %at. Cu: (a) In50Sn6, (b) In34Sn22, (c) In20Sn36 y (d) In2Sn54.

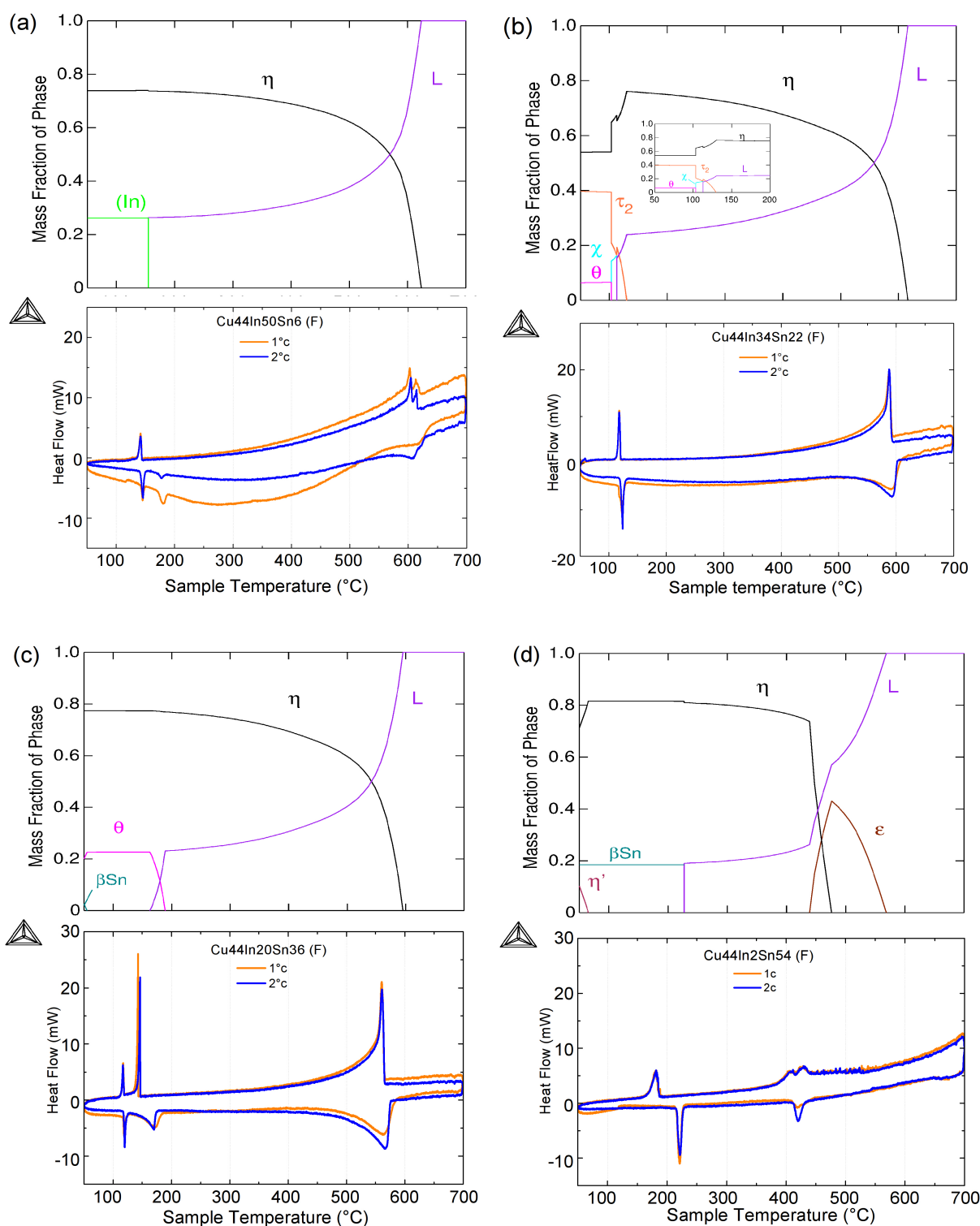


Figura 4.20: Diagramas de cantidad de fase en equilibrio calculados en TC con la TDB [152] comparados con los termogramas experimentales de las aleaciones con 44 % at. Cu.

Los diagramas de la Fig. 4.20 permiten visualizar con mas claridad la cantidad de fase que efectivamente transforma en cada transición; de modo que es posible tener una primera estimación del calor por unidad de masa efectivamente transformada. Una determinación experimental de la masa transformada requiere una importante cantidad de muestra y tiempo para realizar una buena estadística de volumen examinando diferentes cortes de la muestra. El calor asociado a cada transición se presenta para las aleaciones con 44 %at. Cu en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7: Resultados experimentales para aleaciones de Cu-In-Sn con composición 17 y 44 %at. Cu. Se resumen las composiciones medidas, las temperaturas de transformación y calores asociados determinados con HF-DSC. También se indican los campos de fases asociados a la transición, o las fases identificadas en la microestructura final. Los valores entre paréntesis se obtuvieron de las curvas calorimétricas simuladas.

muestra EDS composición global, %at.			fases	EDS/WDS composición de fase, %at.			HF-DSC en calentamiento 2° ciclo T $\pm$ 1 °C	HF-DSC en enfriamiento 2° ciclo T $\pm$ 1 °C	calor de trans. en enf. 2°c., J/g [†]	campos de fases asociados a la transición (m _{tr}) [†]
Cu	In	Sn		Cu	In	Sn				
17	68	15					518.2	490.5	171.0	L/L+ η (m _{tr} 30 %)
<i>antes de DSC</i>							— ^a	489.2 ^a		
21.0	66.0	13.0	η	66.0	29.0	5.0	(527.8)	(526.8)		
<i>despues de DSC</i>			χ	0.0	84.0	16.0	133.7	135.8	339.3	χ + η (m _{tr} 70 %)
							134.1 ^a	132.5 ^a		η retenida,
			η	63.2	30.3	6.4	(135.3)	(149.5)		presumible-
			χ	1.0	87.0	12.0	(138.3)	(140.1)		mente τ_2
							(146.8)	(137.3)		detectada
17	48	35					509.4	484.9	214.3	L/L+ η (m _{tr} 30 %)
<i>antes de DSC</i>							430.5 ^a	467.6 ^a		
23.0	49.0	28.0	η	65.0	18.0	17.0	(505.4)	(504.5)		
<i>despues de DSC</i>			χ	1.0	51.0	48.0	117.7	119.3	250.4	L+ η / τ_2 + χ + η
							119.5 ^a	115.0 ^a		(m _{tr} 70 %)
			η	55.2	26.5	18.3	(111.5)	(113.8)		
			τ_2	30.7	51.5	17.8	(103.0)	(103.9)		
			χ	0.5	70.9	28.6	85.7	70.5	61.7	τ_2 + χ / τ_2 + χ + θ
			θ	0.7	29.7	69.6	— ^a	68.1 ^a		η retenida
17	23	60					461.5	441.5	77.0	L/L+ η (m _{tr} 30 %)
<i>antes de DSC</i>							306.0 ^a	438.3 ^a		
18.0	23.0	58.0	η	60.0	10.0	30.0	(480.6)	(480.6)		
<i>despues de DSC</i>			θ	0.0	23.0	77.0	183.4	153.8	209.4	L+ η /L+ η + θ
			(β Sn)				160.4 ^a	168.5 ^a		(m _{tr} 35 %)
							(190.0)	(187.6)		
9.4	21.0	69.6	η	55.6	11.4	33.0	118.0	118.7	41.7	L+ η + θ / η + θ
			θ	0.7	19.7	79.5	117.4 ^a	115.5 ^a		(m _{tr} 35 %)
			(β Sn)				(86.5)	(85.7)		
17	8	75					439.2	423.5	70.3	L/L+ η (m _{tr} 30 %)
<i>before DSC</i>							369.9 ^a	430.5 ^a		
18.0	7.0	75.0	η	68.0	2.0	30.0	(467.2)	(465.8)		
<i>after DSC</i>			(β Sn)	1.0	1.0	98.0	202.1	184.6	154.1	L+ η / η +(β Sn)
							204.8 ^a	203.5 ^a		(m _{tr} 70 %)
17.3	1.2	81.5	η	62.6	2.7	34.7	(213.2)	(208.0)		
			(β Sn)	2.6	4.3	93.1	(196.1)	(194.7)		
44	50	6					616.7	616.9	29.8	L/L+ η (m _{tr} 50 %)
<i>antes DSC</i>							577.3	606.9	282.0	L/L+ η (m _{tr} 25 %)
49	46	5	η	68	27	5	140.4	142.7	58.0	L+ η /(In)+ η
			(In)	15	81	4	143.5 ^a	142.6 ^a	8.9	(m _{tr} 25 %)
44	34	22					592.0	592.4	111.2	L/L+ η (m _{tr} 77 %)

Continúa

Tabla 4.7 – *Continuación*

muestra EDS composición global, %at.			fases	EDS/WDS composición de fase, %at.			HF-DSC en calentamiento 2° ciclo T ± 1 °C	HF-DSC en enfriamiento 2° ciclo T ± 1 °C	calor de trans. en enf. 2°c., J/g [†]	campos de fases asociados a la transición
Cu	In	Sn		Cu	In	Sn				
<i>antes</i> DSC							120.5	122.0	62.6	$\eta + \chi$ (m_{tr} 23 %)
49	31	20	η	66	20	14	120.1 ^a	119.1 ^a	7.6	
			χ	6	63	31				
44	20	36					566.0	567.3	108.3	$L/L + \eta$ (m_{tr} 78 %)
<i>antes</i> DSC							146.0	147.7	98.2	$L + \eta/L + \eta + \theta$
45	20	35	η	63	14	23	122.0 ^a	156.4 ^a	6.3	(m_{tr} 11 %)
			θ	0	22	78	116.8	119.8	41.8	$L + \eta + \theta/\eta + \theta$
							117.3 ^a	114.7 ^a	2.6	(m_{tr} 11 %)
44	2	54					503.3	449.1	69.5	$L + \varepsilon/L + \varepsilon + \eta$
<i>antes</i> DSC							- ^a	489.1 ^a	2.2	(m_{tr} 55 %)
40	1	59	ε	72	0	28	410.6	419.9	65.5	$L + \varepsilon + \eta/L + \eta$
			η	53	2	47	418.0 ^a	410.2 ^a	2.3	(m_{tr} 40 %)
			(β Sn)	2	0	98	216.4	186.5	178.0	$L + \eta/\eta + (\beta$ Sn)
							216.7 ^a	212.5 ^a	25.6	(m_{tr} 20 %)

^a HF-DSC de 20°C/min.[†] energía por gramos de fase transformada (m_{tr}) calculada con TC expresada en porcentaje de la masa total de la muestra.

4.4.3. Isopletras 77 y 80 % at.Cu

Se analizaron aleaciones con alto contenido de Cu, 77 y 80 %at., con diferentes composiciones de In y Sn y con dos procesos térmicos, homogeneizadas (H) y fundidas (F), como se detalla en la Sec. 2.4.1. En la Fig. 4.21 se puede observar la región del ternario investigada con estas aleaciones. El estudio de aleaciones con 77 %at.Cu y bajo contenido de Sn se centra en la estabilidad de la fase τ_1 mientras que en aleaciones de alto contenido de Sn se analiza la estabilidad de ζ como fase ternaria, sobre la cual existen estudios experimentales que arrojaron resultados contradictorios, como se mencionó en la Sec. 4.1. El estudio de aleaciones con 80 %at.Cu sigue el mismo objetivo de análisis con la diferencia que las fases antes mencionadas están en contacto con la fase α -(Cu,In,Sn) en el extremo más rico en Cu, de interés tecnológico en ensamblajes electrónicos donde se utilizan comúnmente contactos de Cu.

Para explorar esta región del diagrama ternario se utilizaron cuatro técnicas experimentales, a saber, difracción de rayos X sobre las muestras en polvo (XRPD), calorimetría diferencial de barrido (HF-DSC), análisis de microestructura y determinaciones de composición con EDS/WDS. Los ensayos de XRPD se realizaron con calentamiento *in situ* como se indica en la sección Sec. 2.4.4. Tanto en el proceso de fabricación como en la preparación de los polvos para medir se produce acumulación de tensiones en la muestra y en los cristales de polvo que afectan el espectro de difracción, para evitar este efecto se realizaron mediciones a 300°C. Los ensayos calorimétricos se realizaron sobre muestras en polvo (Sec. 2.4.3), los programas de temperatura utilizados y el peso de las muestras se indican en la Tabla 4.8. Los resultados de la identificación de fases se resumen en las Figs. 4.22 y 4.23 superpuestos a los diagramas pseudobinarios de Velikanova et al.[208]. El acuerdo entre nuestros resultados y esta evaluación es muy satisfactorio, confirmando la evaluación realizada por Velikanova sobre toda la información, experimental y calculada, disponible en el momento de la publicación. Cabe aclarar que las secciones verticales de Liu et al.[132] resultan considerablemente diferentes, pues no considera en los modelos termodinámicos la extensión ternaria de la fase ζ -Cu₁₀Sn₃. Todos los resultados para las aleaciones analizadas en estas isopletras se presentan resumidos en la Tabla 4.10.

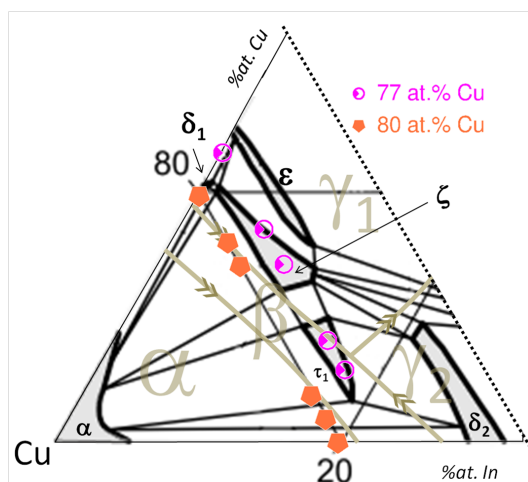


Figura 4.21: Isoterma a 400°C [208] indicando las fases de Cu-In-Sn (negro), las líneas mono-variantes (gris), las fases de cristalización primaria (gris claro) y las composiciones analizadas en las isopletras 77 y 80 %at.

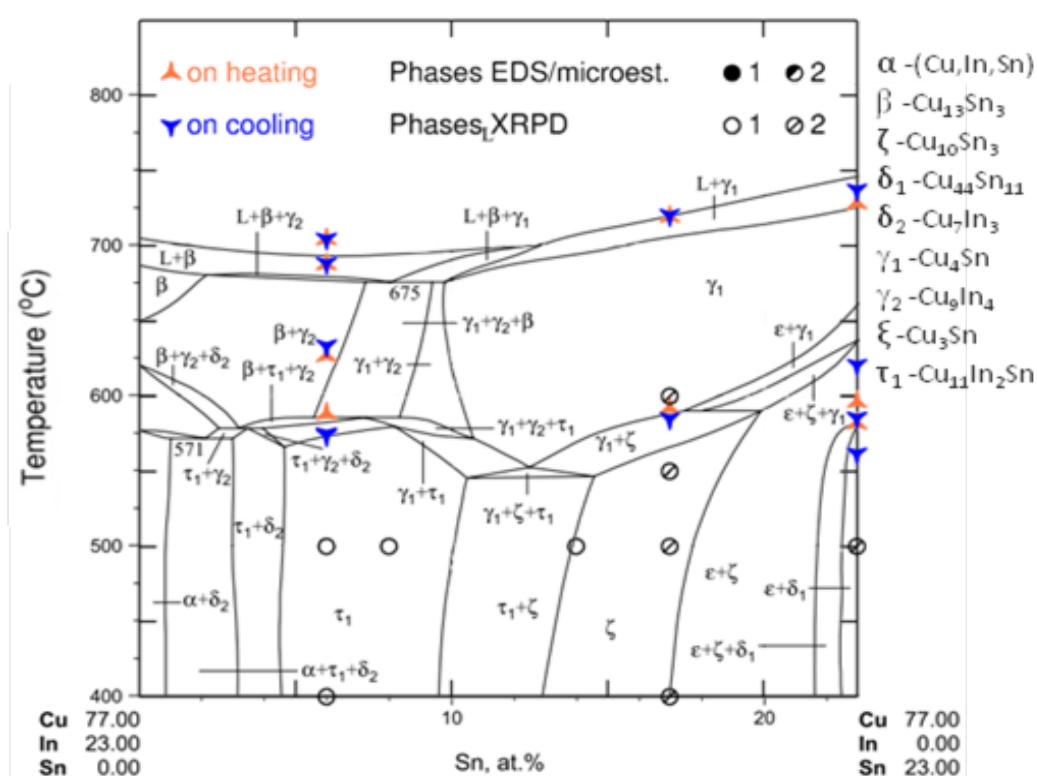


Figura 4.22: Isopleta de 77 % Cu [208] con resultados experimentales superpuestos, de calorimetría HF-DSC, e identificación de fases mediante XRPD y observaciones de microestructura.

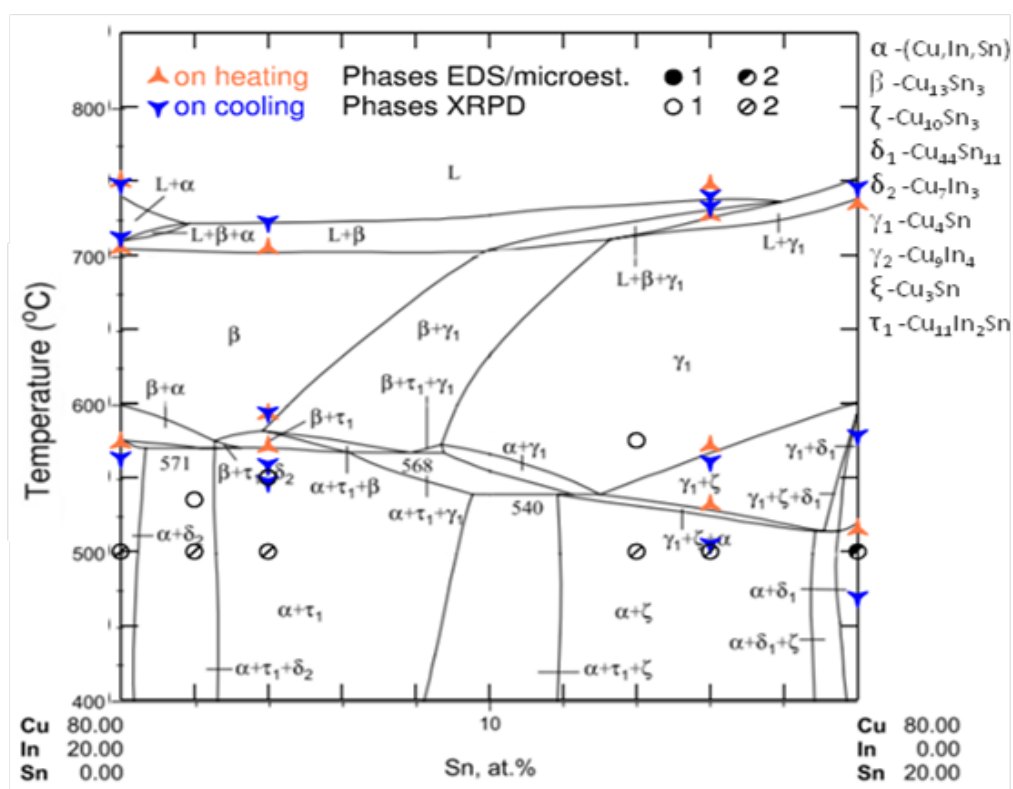


Figura 4.23: Isopleta de 80 % Cu [208] con resultados experimentales superpuestos, de calorimetría HF-DSC, e identificación de fases mediante XRPD y observaciones de microestructura.

Tabla 4.8: Composición y peso de las muestras medidas con la técnica HF-DSC aplicando los correspondientes programas de temperaturas, se corrieron dos ciclos por muestra con el mismo programa.

Muestra	Peso, mg	Programa de temperatura, °C		
		Calentamiento	Isotérmico	Enfriamiento
Cu77In17Sn6(H)	215.44	50-800, 20°C/min	800, 10 min	800-50, 20°C/min
Cu77In17Sn6(H)	82.61	50-750, 5°C/min	750, 10 min	750-50, 5°C/min
Cu77In17Sn6(H)	205.63	500-750, 1°C/min	750, 10 min	750-500, 1°C/min
Cu77In6Sn17(H)	189.94	50-800, 20°C/min	800, 10 min	800-50, 20°C/min
Cu77In0Sn23(H)	135.08	50-800, 20°C/min	800, 10 min	800-50, 20°C/min
Cu77In0Sn23(H)	67.57	50-800, 5°C/min	800, 10 min	800-50, 5°C/min
Cu80In20Sn0(H)	59.14	50-800, 5°C/min	800, 10 min	800-50, 5°C/min
Cu80In16Sn4(H)	133.68	50-800, 20°C/min	800, 10 min	800-50, 20°C/min
Cu80In4Sn16(H)	157.29	50-800, 5°C/min	800, 10 min	800-50, 5°C/min
Cu80In0Sn20(H)	116.50	50-800, 20°C/min	800, 10 min	800-50, 20°C/min

Por otra parte los patrones cristalográficos utilizados para la identificación de las fases se resumen en la Tabla 4.9, se puede observar que solo hay disponibles fichas para estructuras binarias.

Tabla 4.9: Estructuras cristalográficas binarias utilizadas para identificar las fases en aleaciones de composición 77 y 80 % at. Cu.

Fase	Estequiometría G. E.	Pearson	Parámetros de red [Å]			PDF/ICSD	Ref.	
Cu-In								
α	Cu _{0,9} In _{0,1} Cu	Fm $\bar{3}$ m	$cF4$	a=3.7075 a=3.615			PDF-657274 ICSD-52256	[208]
β	Cu ₄ In	Im $\bar{3}$ m	$cI2$	a=2.9902			PDF-421477	
γ_2	Cu ₉ In ₄ Cu ₉ In ₄ Cu ₉ In ₄	P $\bar{4}$ 3m	$cP52$	a=9.097 a=9.2503 a=9.2503			PDF-421476 ICSD-627995 ICSD-106556	
δ_2	Cu ₇ In ₃	P $\bar{1}$	$aP40$	a=10.071 b=9.126 c=6.724 $\alpha=90.22^\circ$ $\beta=82.84^\circ$ $\gamma=106.81^\circ$			ICSD-102983	
Cu-Sn								
α	Cu _{3,84} Sn _{0,12}	Fm $\bar{3}$ m	$cF4$	a=3.6390			ICSD-629282	
β	Cu _{0,85} Sn _{0,15}	Im $\bar{3}$ m	$cI2$	a=3.0261			ICSD-103107	
γ_1	Cu ₃ Sn	F $\bar{4}$ 3m	$cF16$	a=6.1176			ICSD-103101	
δ_1	Cu _{40,5} Sn ₁₁	F $\bar{4}$ 3m	$cF416$	a=17.980			ICSD-800	
ζ	Cu ₁₀ Sn ₃	P6 ₃	$hP26$	a= 7.330 c= 7.864			ICSD-1847	[37]
ε	Cu _{3,02} Sn _{0,98}	Cmcm	$oC80$	a=5.529 b=47.75 c=4.323			ICSD-103102	

4.4.3.1. Estabilidad de fases binarias con 77 y 80 %at.Cu

En ambos binarios existen fases intermetálicas que además son fases de Hume-Rothery [143] o fases electrónicas, las cuales se caracterizan por formar estructuras cristalinas definidas a ciertas concentraciones electrónicas. Esta propiedad presentan los metales nobles como el Cu,

Ag y Au y las fases derivadas de ellos, las estructuras claves son fcc, bcc, hcp que se encuentran presentes en ambos binarios. Las reglas de Hume-Rothery para aleaciones complejas relacionan la estructura cristalina con la concentración electrónica y su objetivo era definir los factores influyentes en el proceso de aleación. En particular el Sn es tetravalente, esto indica que una pequeña variación en la composición local puede generar la aparición de diferentes fases y como resultado los procesos de precipitación y descomposición tienen una complejidad considerable en estos binarios. Estudios experimentales pioneros del sistema Cu-Sn no habían identificado todavía la fase ζ -Cu₁₀Sn₃ [212]; luego se encontró evidencia de ζ -Cu₁₀Sn₃ en aleaciones con 13.7 y 16.5%at Sn [53, 206] en una microestructura tipo lamelar en contacto con las fases martensíticas α' y β' . Los autores concluyeron que $\zeta + \alpha'$ tienen características comunes con la bainita inferior de los aceros, siendo α' de estructura fcc con fallas de apilamiento al igual que β' , esta última con menor densidad de fallas que la primera. Cuatro fases del sistema Cu-Sn son fases martensíticas y se forman bajo diferentes condiciones de enfriamiento y composición: γ'_1 (14.5-16.3%at. Sn) y ε' (25%at. Sn) tienen estructura hcp con *twinning*, las otras son β' (13.1-14.8%at. Sn) y α' de estructura fcc con fallas de apilamiento. Estas fases metaestables, han sido estudiadas recientemente mediante microscopia de transmisión (TEM), han identificado dos mecanismos de precipitación en aleaciones con 8.6%Sn: continua (dentro de los granos) y discontinua (en bordes de grano) [210, 211]. Los resultados indican que la relación de orientación entre el precipitado y la matriz es un factor influyente en el estudio de estabilidad de fases. La fase ζ observada bajo diferentes condiciones de procesamiento evidencia ser la estructura de equilibrio (P6₃) y muestra una relación de orientación más favorable con α y α' que con ε .

Con estos antecedentes comenzamos el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo para aleaciones binarias de Cu-Sn y luego de Cu-In. Para la aleación Cu₇₇In₀Sn₂₃, tanto (H) como (F) evidencian un difractograma con señales de $\delta_1 + \varepsilon$ y algo de ζ retenida pero existen diferencias en la intensidad de las señales entre ambas muestras, Fig. 4.24. Se observa que la fase ζ se encuentra en menor proporción en la aleación homogeneizada que la muestra fundida, lo que indica que luego de 40 días de homogeneización a 500°C aún quedan rastros de ζ retenida en el enfriamiento. En la Fig. 4.25(a) y (b) es posible ver la microestructura eutectoide de $\delta_1 + \varepsilon$ y los precipitados de la fase ε primaria. Los ensayos de HF-DSC se agrupan en la Fig. 4.27 al final de esta sección, junto con el diagrama de equilibrio calculado y la microestructura de la aleación después del segundo ciclo de HF-DSC a 5°C/min. Para esta composición (a) se registraron curvas de HF-DSC a dos velocidades de enfriamiento, la primer señal en enfriamiento corresponde a la cristalización de γ_1 , sin atravesar el invariante peritético, Fig. 4.2 b, $L + \beta \rightarrow \gamma_1$ con líquido de composición $\sim 19\%$ at.Sn [177], $\sim 15\%$ at.Sn [132]. No se observaron señales alrededor de 640°C en enfriamiento en relación al peritectoide de ζ . El pico a 622°C pareciera ser un pico espurio. La señal a 616°C estaría relacionada con la transición al campo $\gamma_1 + \varepsilon$, aunque se encuentra a 24°C por debajo de las mediciones de otros autores [77]. La señal a 587°C se observó solo en calentamiento con 5°C/min e insinuada con 20°C/min y finalmente la señal a 585°C debería estar asociada a la temperatura eutectoide de descomposición de ζ .

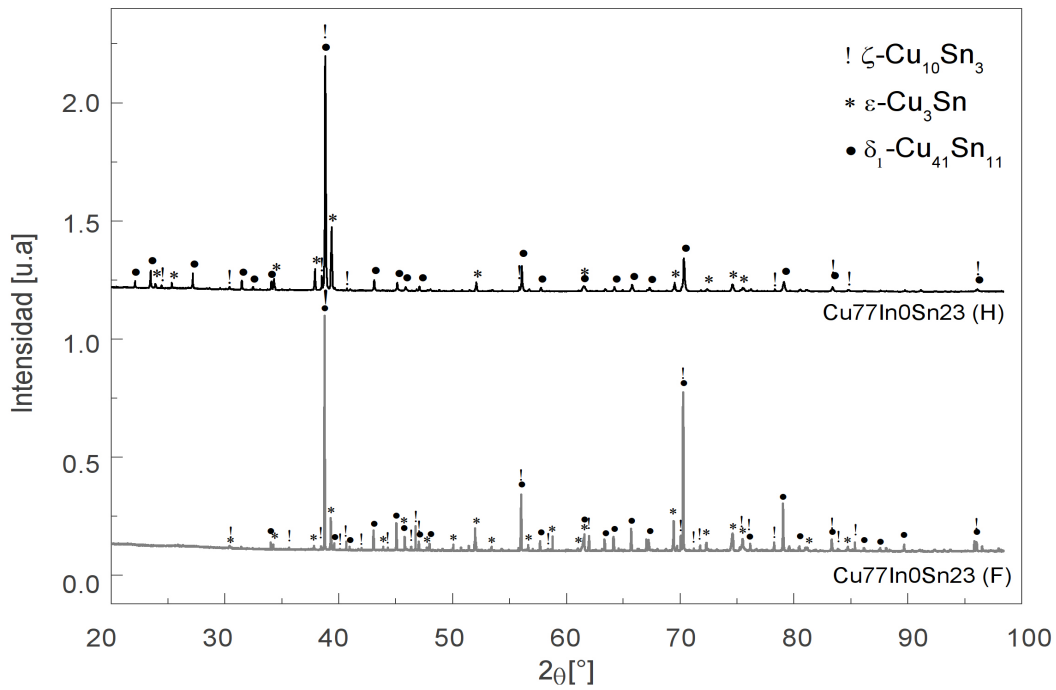


Figura 4.24: Cu77In0Sn23 difractogramas de la aleación homogeneizada 40 días a 500°C (H) y fundida (F) con la identificación de los picos según los patrones cristalográficos en la Tabla 4.9.

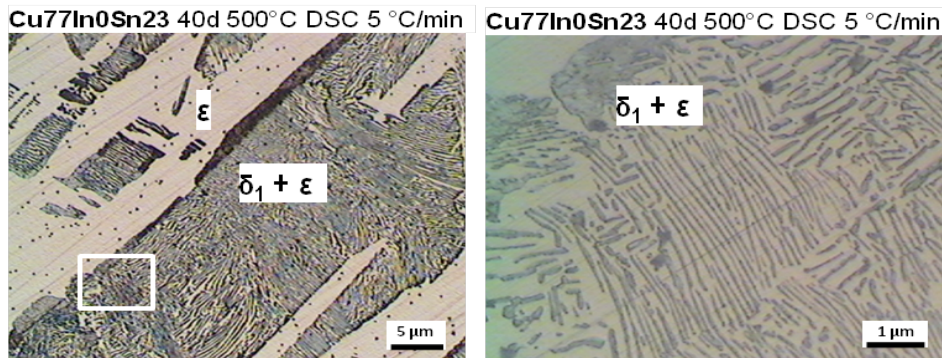


Figura 4.25: Cu77In0Sn23 microestructura luego del segundo ciclo del ensayo calorimétrico a 5°C/min [56].

La composición Cu80In0Sn20 fue analizada mediante HF-DSC, Fig. 4.27(b), se observaron tres transiciones, la primera en enfriamiento correspondiente a la cristalización de γ_1 , la segunda señal se relaciona con la temperatura peritectoide de formación de δ_1 y la tercer señal sería la correspondiente al eutectoide de descomposición de γ_1 . La curva de calentamiento obtenida está en excelente acuerdo con las mediciones de Fürtauer et al.[77] (Fig.5 en su publicación).

Con relación al binario Cu-In se analizan los resultados de XRPD para la aleación Cu80In20Sn0, Fig. 4.26, éstos muestran interferencia correspondiente a β en baja proporción y en ambas aleaciones, (H) y (F), se observan las fases de equilibrio α y δ_2 (triclínica, $aP40$). Las microestructuras resultantes de ambos procesos se muestran en la misma figura, con una morfología más fina en la aleación homogeneizada y mas gruesa en la fundida (enfriamiento en aire). El termograma de HF-DSC para esta aleación (Fig. 4.27(c)) evidencia tres transformaciones en buen acuerdo con el diagrama de equilibrio binario. El primer pico en enfriamiento corresponde a la cristalización de α , el segundo corresponde al peritéctico y la formación de β . Cabe mencionan que estrictamente debería verse otro pico pues luego del invariante existe una región muy pequeña de líquido y β antes de la desaparición total del líquido, sin embargo, esta región es tan estrecha en rango de temperatura que no se detecta con un enfriamiento de 5°C/min. Por ultimo el tercer pico indica el cruce del eutectoide para la formación de la microestructura final de $\alpha+\delta_2$. La presencia de trazas de β se detectan con XRPD por ser una técnica de mayor sensibilidad.

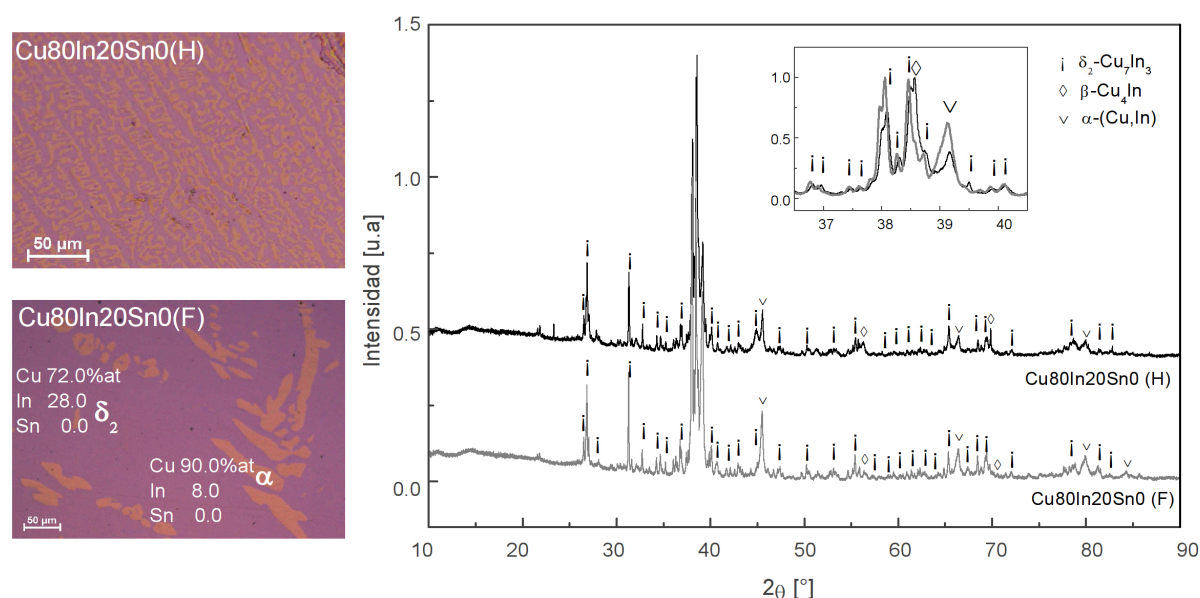


Figura 4.26: Cu80In20Sn0 difractogramas de la aleación homogeneizada 40 días a 500°C (H) y fundida (F), micrografías ópticas de la microestructura fundida y homogeneizada 40 días 50°C.

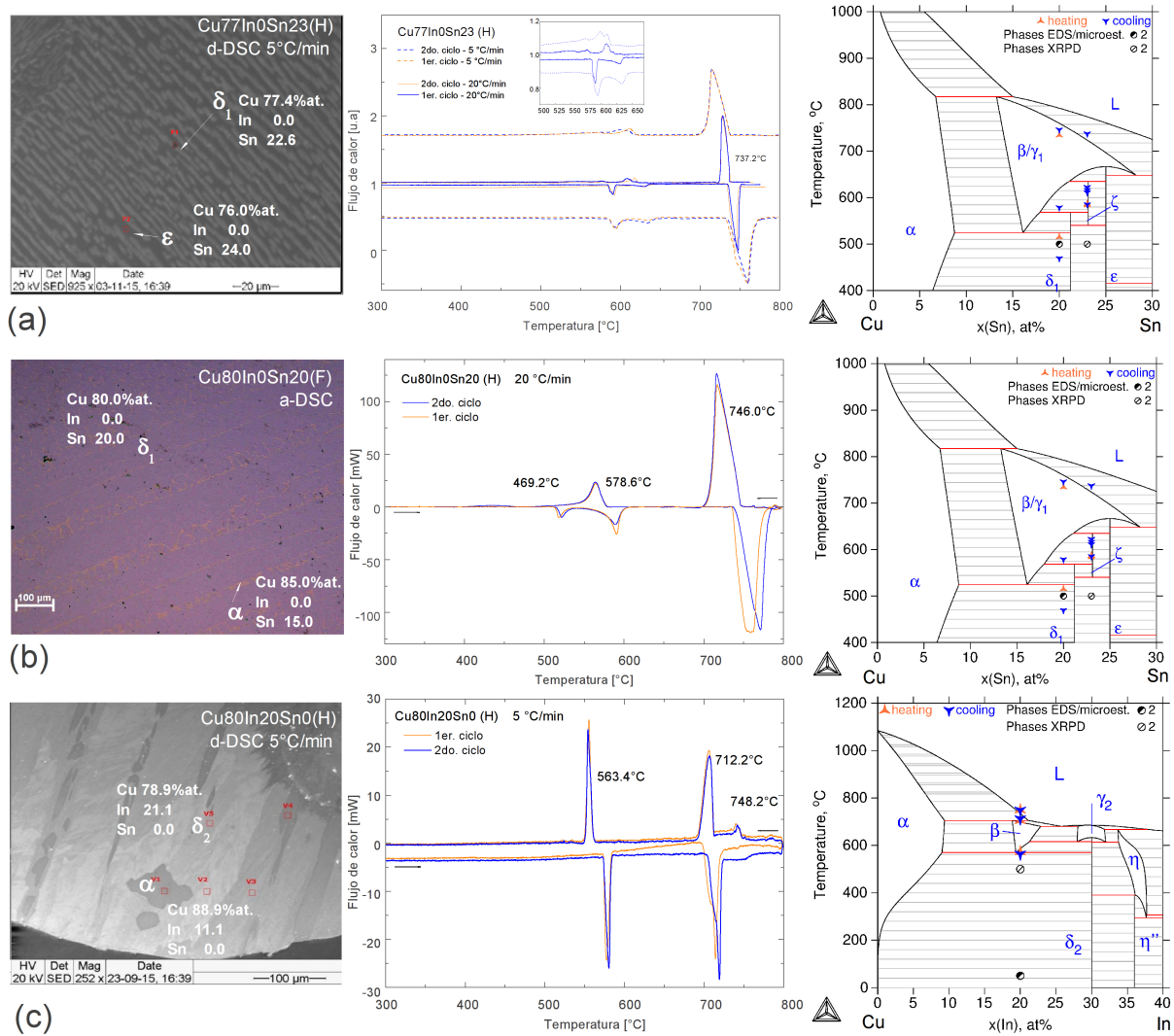


Figura 4.27: Resultados calorimétricos para fases binarias de Cu-Sn y Cu-In, de izquierda a derecha se presenta la microestructura registrada con microscopía electrónica y óptica [45, 31], los termogramas y las temperaturas medidas comparadas con el diagrama de equilibrio binario correspondiente calculado con la TDB armada en este trabajo [152] para: (a) Cu77In0Sn23 (b) Cu80In0Sn20 y (c) Cu80In20Sn0.

4.4.3.2. Estabilidad de la fase ternaria τ_1 -Cu₁₁In₂Sn

Se analiza la estabilidad de la fase ternaria de alta temperatura τ_1 -Cu₁₁In₂Sn, en composición y temperatura como también el efecto del proceso de fabricación de la muestra. Debido a que no hay un patrón cristalográfico para esta fase por no estar resuelta su estructura, se analizan primero dos muestras homogeneizadas a 500°C por 40 días, Cu77In17Sn6(H) y Cu77In15Sn8(H), donde es mayor la probabilidad de tener únicamente τ_1 (ver Fig. 4.21). Los difractogramas de estas dos aleaciones se presentan en la Fig. 4.28, el acuerdo entre ambos es considerable particularmente en las posiciones de los picos, no así en intensidad, registrándose picos de mayor intensidad en Cu77In15Sn8(H) con mayor composición de Sn.

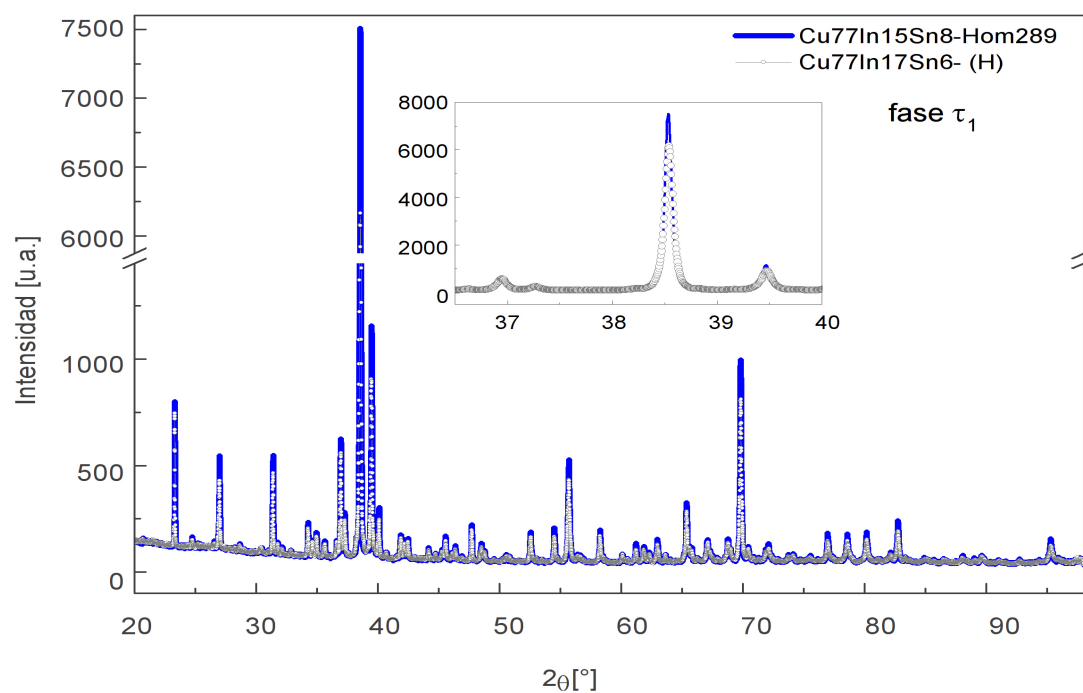


Figura 4.28: Difractogramas T_1 en aleaciones homogeneizadas a 500°C por 40 días con diferente composición, Cu77In17Sn6(H) y Cu77In15Sn8(H).

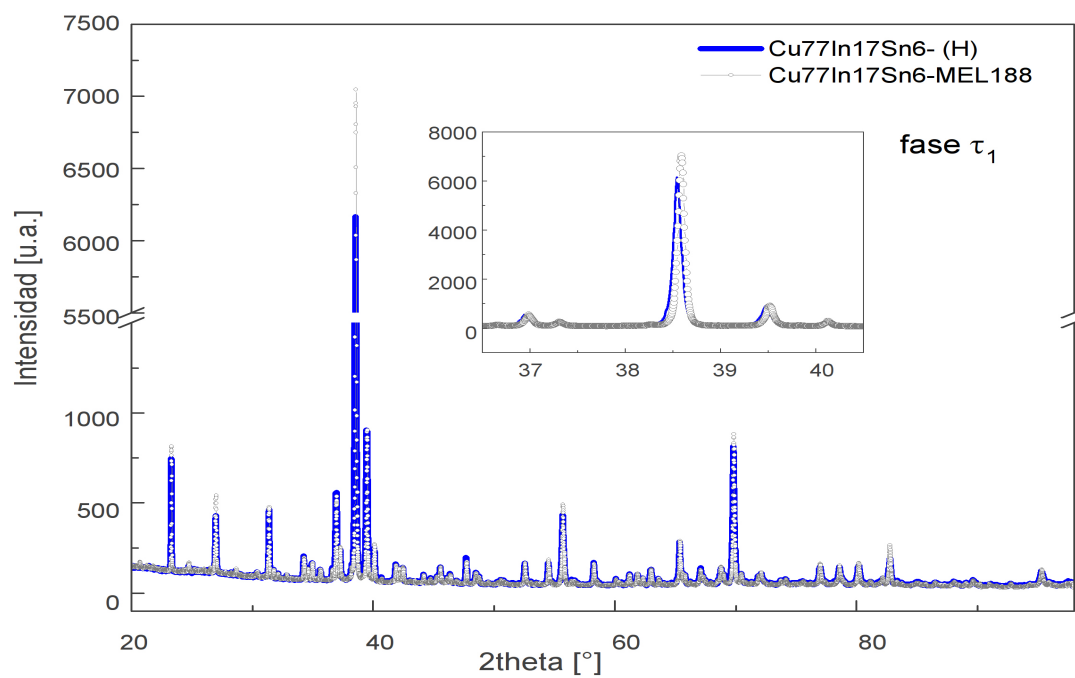


Figura 4.29: Cu77In17Sn6 difractogramas de la aleación homogeneizada a 500°C por 40 días (H) y fundida (F).

Posteriormente, se verificó que ningún patrón cristalográfico (Tabla 4.9) logra explicar la totalidad de los picos de estas aleaciones. Se consideró entonces el difractograma de la aleación Cu77In17Sn6(H) como patrón cristalográfico interno de la fase τ_1 para continuar el análisis de las aleaciones en las isopleetas 77 y 80 %at.Cu.

La estabilidad de τ_1 respecto al proceso de fabricación de la aleación se puede observar en la Fig. 4.29 donde se comparan los difractogramas de la aleación Cu77In17Sn6(H) y (F), se observa excelente acuerdo en las posiciones de los picos y mayor intensidad en la muestra homogeneizada. Este resultado revela alta estabilidad de τ_1 en condiciones similares al proceso de generación de uniones (muestra fundida), la cual luego de la fusión a 750°C se enfrió en aire a velocidades relativamente altas y sin periodo de homogeneización.

Continuamos el análisis de τ_1 sobre las aleaciones Cu77In17Sn6(F) y Cu77In15Sn8(F) fundidas, se puede observar en la Fig. 4.30 que hay coincidencia en la posición de los picos y mayor intensidad a mayor composición de Sn. Además se muestra concordancia en la microestructura obtenida por Köster et al. [114] para una aleación Cu77In16Sn7 y la microestructura de la muestra Cu77In15Sn8(F).

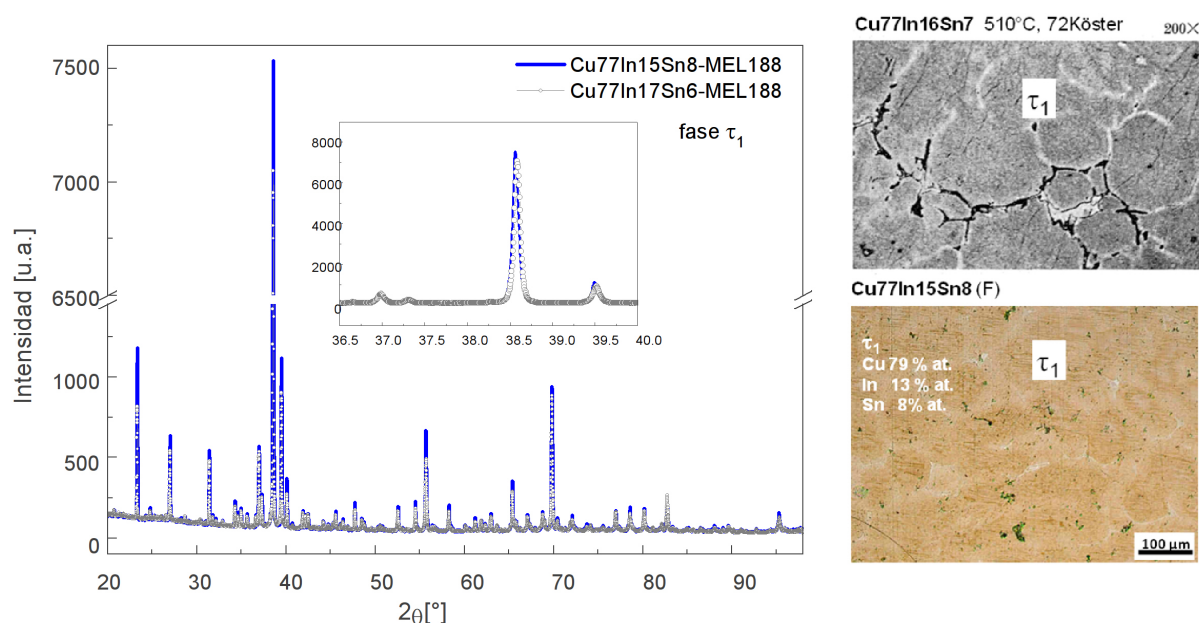


Figura 4.30: Difractogramas T_1 en aleaciones fundidas con diferente composición, Cu77In17Sn6(F) y Cu77In15Sn8(F), y microestructura de τ_1 para Cu77In16Sn7 [114] y Cu77In15Sn8(F) obtenida en nuestro grupo [31].

La aleación Cu77In17Sn6(F) fue medida a diferentes temperaturas, Fig. 4.31, el difractograma a temperatura ambiente corresponde a la aleación fundida, a 300°C la muestra relaja las tensiones acumuladas en el proceso de enfriamiento y a 400°C se observa mayor dilatación en la red, desplazamiento de los picos hacia menores ángulos. Se puede ver claramente que no aparecen ni desaparecen picos por lo que es posible afirmar que no hay transformaciones de fase entre temperatura ambiente y 400°C.

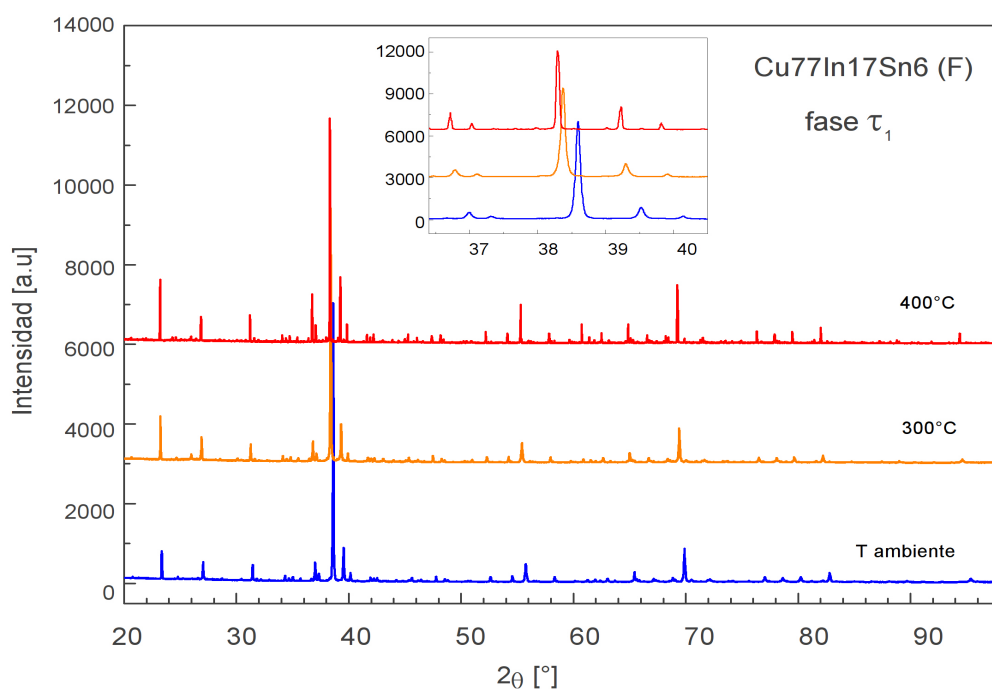


Figura 4.31: Cu₇₇In₁₇Sn₆ difractogramas medidos a distintas temperaturas: 25, 300 y 400°C para la aleación fundida.

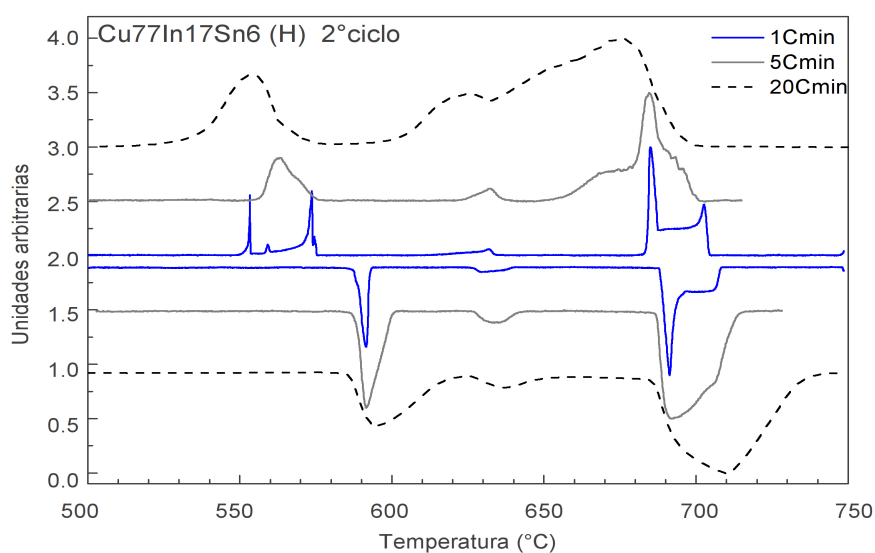


Figura 4.32: Cu₇₇In₁₇Sn₆ termogramas a diferentes velocidades de calentamiento/enfriamiento: 1, 5 y 20°C/min para la muestra homogeneizada.

Se realizaron también corridas calorimétricas (HF-DSC) sobre la aleación Cu₇₇In₁₇Sn₆(F) para determinar las temperaturas de transformación que se reportan en la Tabla 4.10 junto con los calores y los campos de fases asociados a las transformaciones. El efecto de la velocidad de enfriamiento/calentamiento sobre la determinación de temperaturas de transformación se

observa en la Fig. 4.32. Las temperaturas de transformación se determinaron principalmente a partir de la curva de enfriamiento del segundo ciclo, donde se asume que el estado inicial de la aleación es completamente líquido homogéneo. Se ve claramente como altas velocidades de enfriamiento pueden generar picos no resueltos y encubrir transiciones muy cercanas en temperatura o con poco calor involucrado. Los campos de fases involucrados en las transiciones se indican en la Tabla 4.10 y se pueden comparar con la Fig. 4.21.

τ_1 -Cu₁₁In₂Sn coexistencia con solución sólida α -(Cu,In,Sn)

La aleación ternaria Cu₈₀In₁₈Sn₂ con bajo contenido de Sn, pero suficiente para formar la fase ternaria τ_1 , se analizó con XRPD sobre las aleaciones, homogeneizada y fundida (Fig. 4.33). Ambas evidencian la presencia de $\alpha + \tau_1$, si bien no se encuentra presente la fase δ_2 que se espera según la isopleta de Velikanova et al.[208], este resultado está de acuerdo con las observaciones de Köster et al. [114] a 500°C (Fig.9b en su publicación) donde indica la presencia de un campo bifásico. Además se midió el difractograma de esta muestra a 535°C (Fig. 4.34) y se observa claramente la presencia de la fase β únicamente, esta temperatura se encuentra 36°C por debajo de la publicada en [208, 114](Fig. 4.21).

Por otra parte, la aleación Cu₈₀In₁₆Sn₄ también evidenció la fase ternaria τ_1 como se ve en los difractogramas de la Fig. 4.33, tanto H como F, junto con la fase α y podría haber una contribución de la fase β retenida. Con excepción de ésta última las demás fases presentes están de acuerdo con la literatura [208, 114]. La señal de esta aleación a 550°C (Fig. 4.34) evidencia la fase β únicamente, esto indica que la transición al campo monofásico de β podría estar por debajo del esperado según los trabajo de Velikanova y Köster. Por otro lado la señal de HF-DSC, que se muestra en la Fig. 4.35, el primer pico en enfriamiento corresponde a la cristalización de β primaria, la forma del pico parece indicar que hay en realidad dos picos no resueltos a esta velocidad de enfriamiento que podrían verse probablemente a menores velocidades y corresponderían a las transiciones $L/L+\beta$ y $L+\beta/\beta$. Los tres últimos picos vistos en conjunto presentan forma de hombro-pico similar al comportamiento en las cercanías de un eutéctico, en este caso, un eutectoide ternario mediante el cual se descompone β ($\beta \rightarrow \alpha + \tau_1 + \gamma_1$ y $\sim 83\% \text{at Cu}$) según lo publicado a 568°C. La primer señal de la terna corresponde a la formación de γ_1 (ver Fig. 4.21), el segundo a la cristalización de τ_1 y el tercer pico es el cruce de la temperatura invariante del eutectoide donde desaparece la fase β . Nuestros resultados de HF-DSC indican que la temperatura del eutectoide es 547.1°C en concordancia con las mediciones de XRPD a 550°C donde observamos la fase β únicamente.

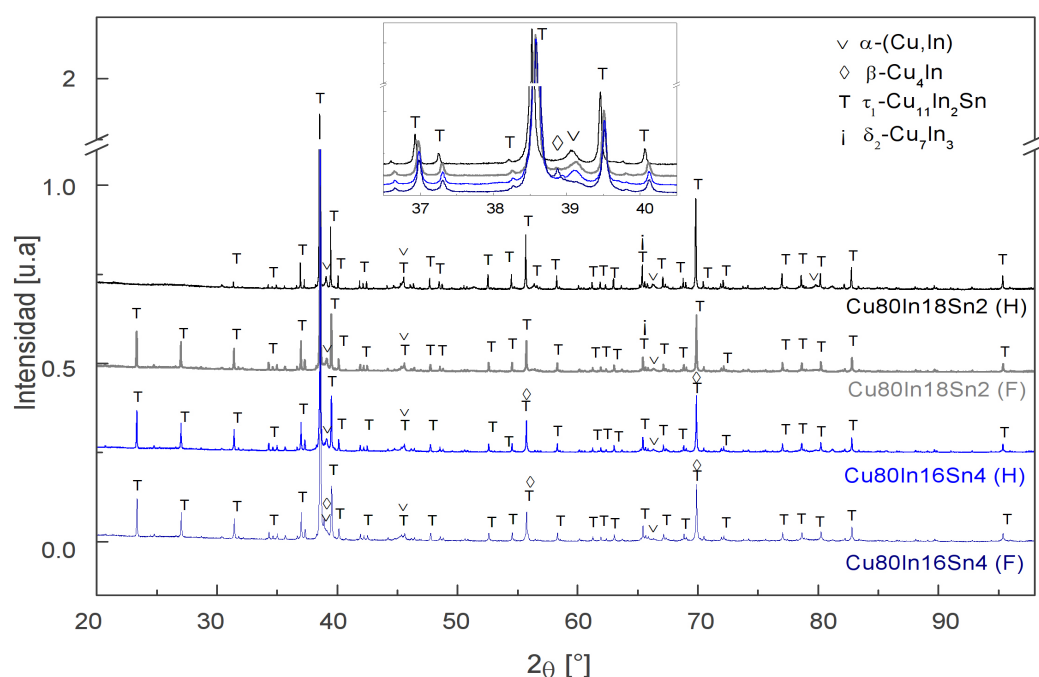


Figura 4.33: Cu₈₀In₁₈Sn₂ y Cu₈₀In₁₆Sn₄, difractogramas medidos a temperatura ambiente de muestras homogeneizadas y fundidas, se observa la presencia de las fases de equilibrio α y τ_1 .

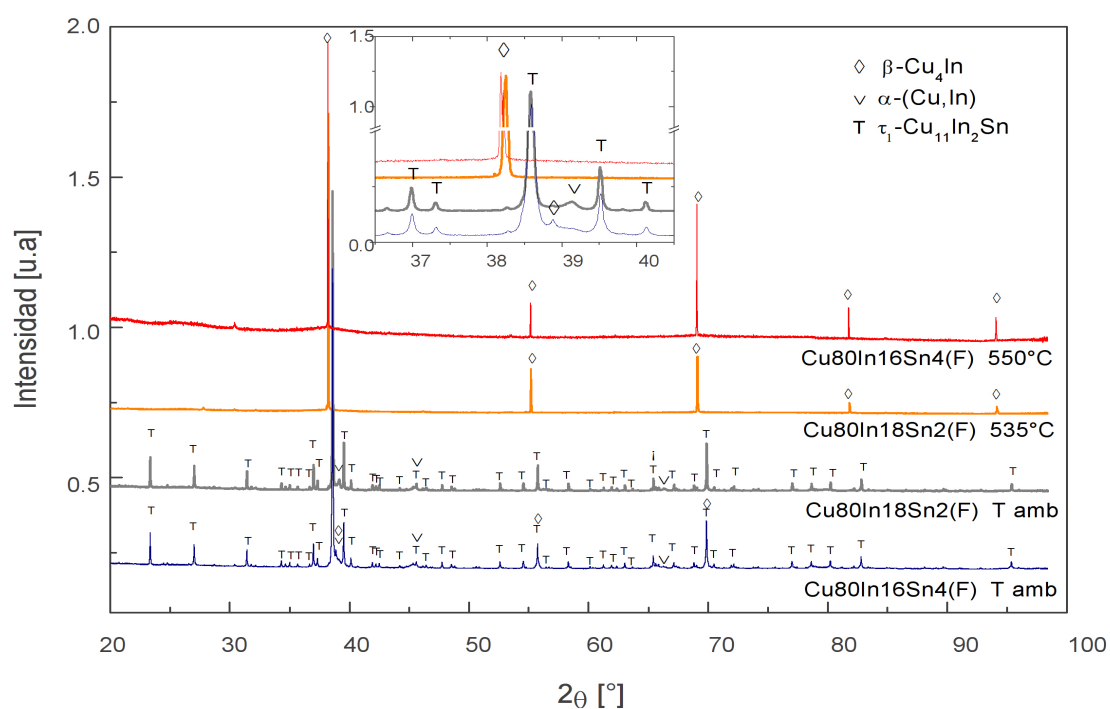


Figura 4.34: Cu₈₀In₁₈Sn₂ y Cu₈₀In₁₆Sn₄, difractogramas medidos a temperatura ambiente, 535 y 550°C ambas aleaciones se encuentran en la zona de cristalización primaria de β .

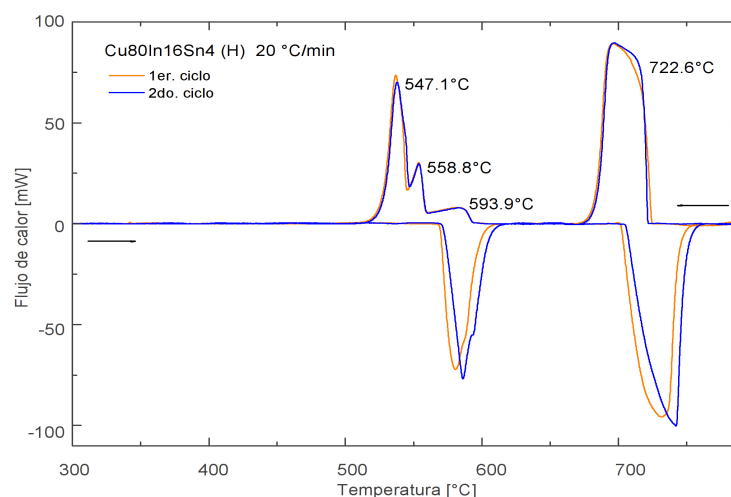


Figura 4.35: Cu₈₀In₁₆Sn₄(H) termograma medido en HF-DSC a 20°C/min.

4.4.3.3. Evidencia experimental de la fase ζ -Cu₁₀Sn₃ como extensión ternaria

Las aleaciones de 77%at.Cu y alto contenido de Sn evidenciaron la extensión ternaria de la fase ζ -Cu₁₀Sn₃. La aleación Cu₇₇In₉Sn₁₄(H) muestra interferencia correspondiente a ζ -Cu₁₀Sn₃ con 9%at.In disuelto sin mezcla de fases, a partir del análisis de su difractograma mostrado en la Fig. 4.36. En la misma figura se compara la aleación Cu₇₇In₉Sn₁₄(F) que evidencia la mezcla de ζ y ε , esta última en menor proporción que ζ . La presencia de ε indica un posible camino de solidificación desplazado hacia la región de precipitación primaria de ε con menor contenido de Cu (~75%at.Cu) siguiendo la tendencia de las curvas monovariantes (ver Fig. 4.21(a)). Sin embargo la presencia de ζ tanto en la aleación homogénea como fundida indica alto grado de estabilidad.

Las aleaciones Cu₇₇In₆Sn₁₇(H) y (F) también indican la presencia de ζ con 6%at.In disuelto mediante el análisis de los difractogramas, Fig. 4.36. Se pudo identificar además la presencia de la fase ε en baja proporción en ambas aleaciones y en la muestra fundida se identificaron rastros de γ_1 . Se midieron para la muestra fundida difractogramas a altas temperaturas, Fig. 4.37, para analizar las transformaciones de esta aleación. Al igual que a temperatura ambiente, se identificaron las fases ζ , ε y γ_1 con las dos últimas en menor proporción. Se puede observar que a 550°C la fase ζ desaparece completamente, pudiendo identificar ε y γ_1 . Mientras que a 600°C solo se registran picos correspondientes a γ_1 desplazados hacia ángulos menores, es decir con un parámetro de red mayor que el correspondiente a la fase binaria. Por último analizamos el difractograma a 400°C que se midió luego de llevar la muestra a 600°C, se puede ver que cristaliza ζ y ε en menor proporción con rastros de γ_1 retenida.

Por otro lado, los resultados calorimétricos para esta aleación medidos a 20°C/min en la Fig. 4.38 muestran buen acuerdo con las isopletras de Velikanova et al.[208] (Fig. 4.21) en la temperatura de *liquidus* 720.4°C donde se produce la precipitación de γ_1 . También hay coincidencia en la temperatura 585.1°C donde pasa del campo monofásico γ_1 a $\gamma_1 + \zeta$; sin embargo, se requieren velocidades de enfriamiento menores para detectar la transición de $\gamma_1 + \zeta$ al campo

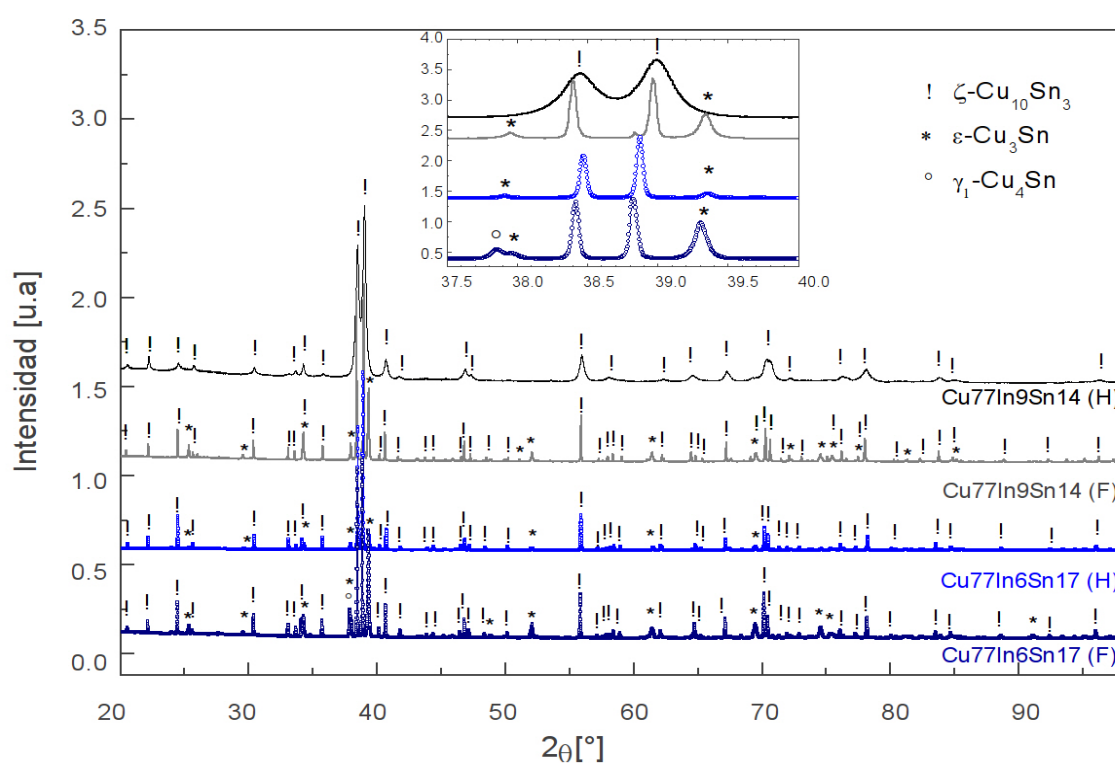


Figura 4.36: Cu77In9Sn14 y Cu77In6Sn17, difractogramas de muestras homogeneizadas y fundidas medidos a temperatura ambiente.

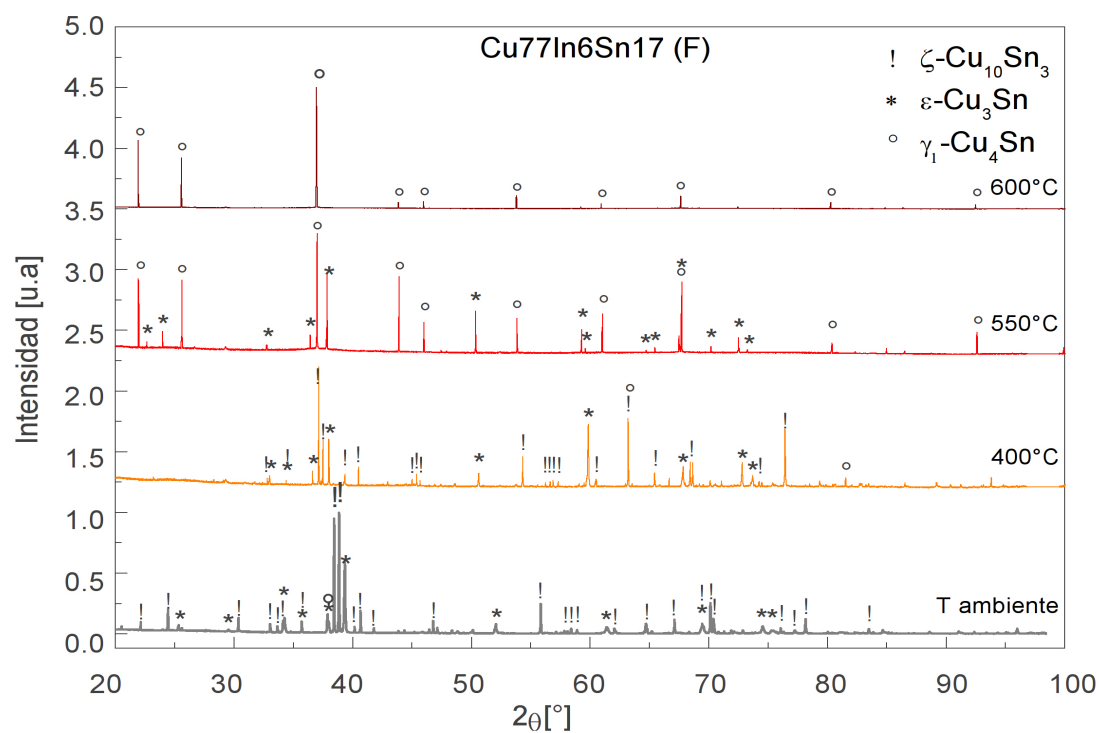


Figura 4.37: Cu77In6Sn17 difractogramas de la aleación fundida medidos a diferentes temperaturas: ambiente, 400, 550 y 600°C.

de ζ monofásico. Por su parte los resultados de difracción a 550°C muestran la presencia de γ_1 y ε , no ζ .

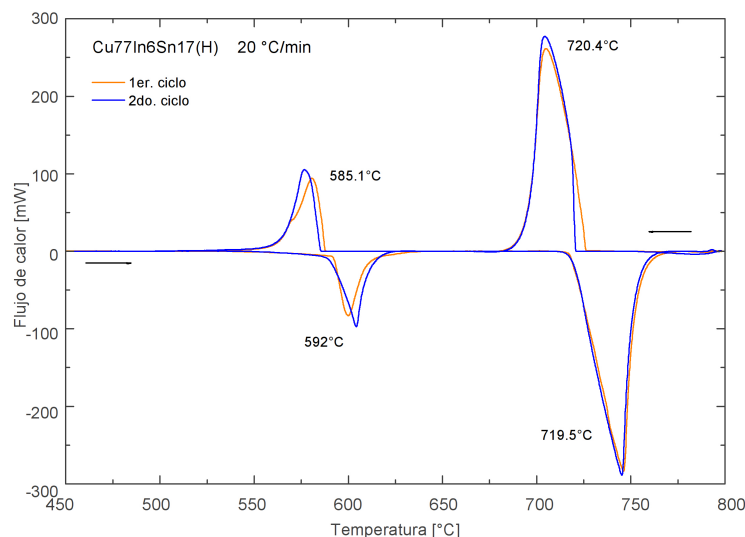


Figura 4.38: Termograma medido en HF-DSC de Cu77In6Sn17(H) a 20°C/min.

ζ -Cu₁₀Sn₃ como extensión ternaria coexistencia con solución sólida α -(Cu,In,Sn)

La aleación Cu80In6Sn14 con mayor contenido de Cu respecto de Cu77In6Sn17 evidencia la presencia de la fase ζ con un 6 %at de In como se observa en los difractogramas de la Fig. 4.39 tanto para la aleación homogeneizada como la fundida. Además se investigó la estructura a 575°C (Fig. 4.40) y se observó la fase γ_1 como única fase en concordancia con lo esperado según la isopleta 80 %at.Cu (Fig. 4.21).

Se analizó también la aleación Cu80In4Sn16 mediante XRPD (Fig. 4.39) los resultados indican la presencia de α y ζ en una muestra fundida. Se puede observar también concordancia con la microestructura en la Fig. 4.41, donde el sólido alargado y facetado corresponde a ζ rodeados por una microestructura tipo eutéctica, más precisamente eutectoide, formado por α + ζ . La micrografía obtenida [56] en este trabajo se compara con la obtenida en 1972 por Köster et al. [114]. En la misma imagen se presenta el termograma medido 5°C/min, en el mismo se puede observar en enfriamiento la temperatura de *liquidus* donde precipita β primaria. El segundo pico es el comienzo de la cristalización de γ_1 y los dos picos de baja temperatura corresponden a la aparición de ζ y la formación de la microestructura eutectoide final.

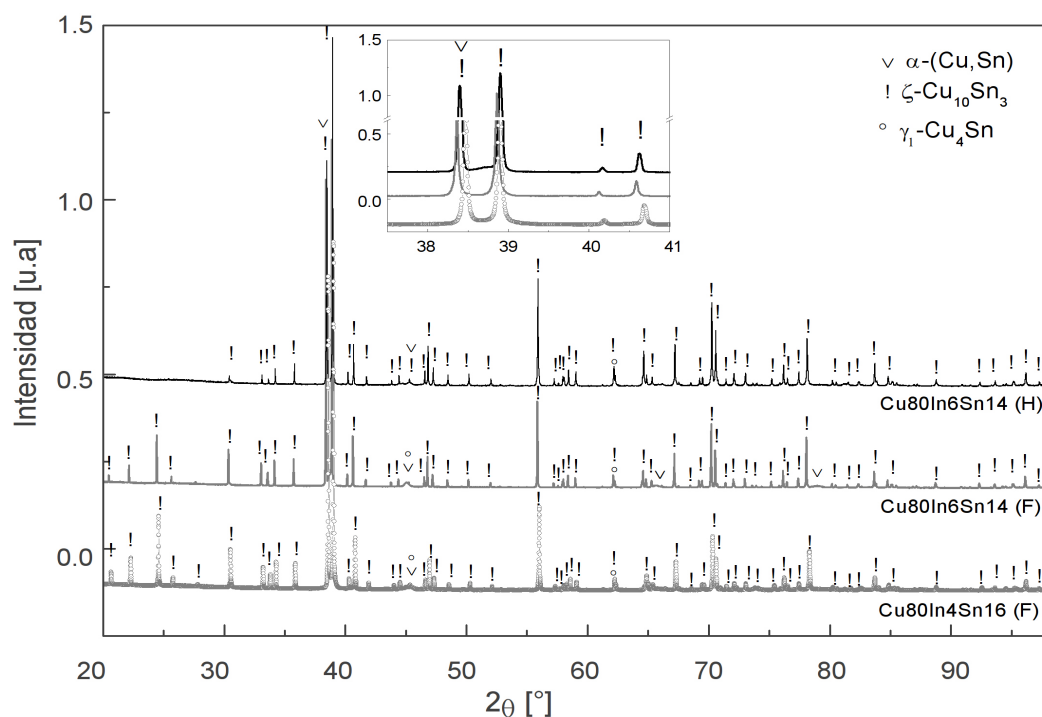


Figura 4.39: Cu₈₀In₆Sn₁₄ y Cu₈₀In₄Sn₁₆, difractogramas medidos para las aleaciones homogeneizadas y fundidas.

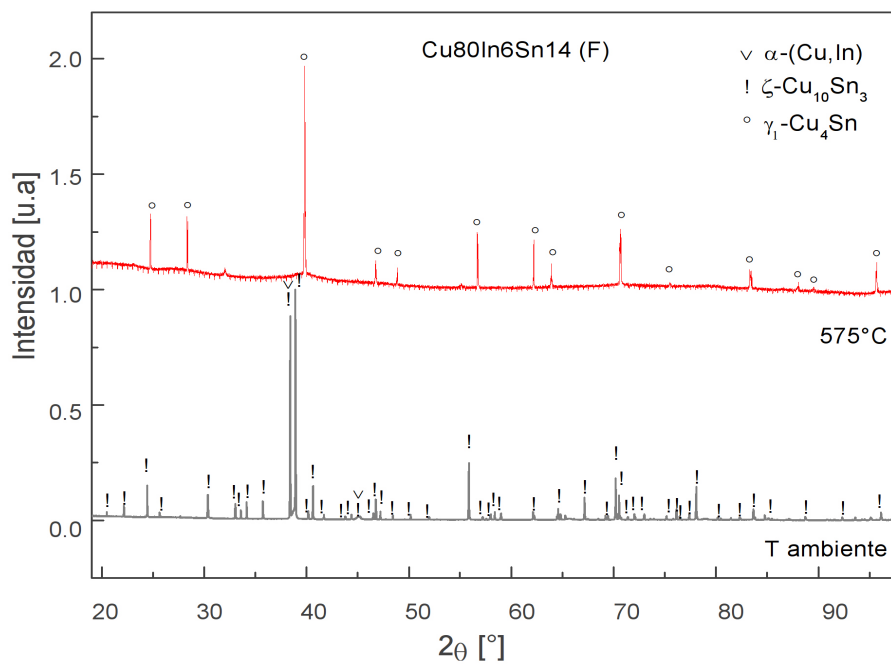


Figura 4.40: Cu₈₀In₆Sn₁₄ difractogramas de la aleación fundida medidos a distintas temperaturas, ambiente y 575°C.

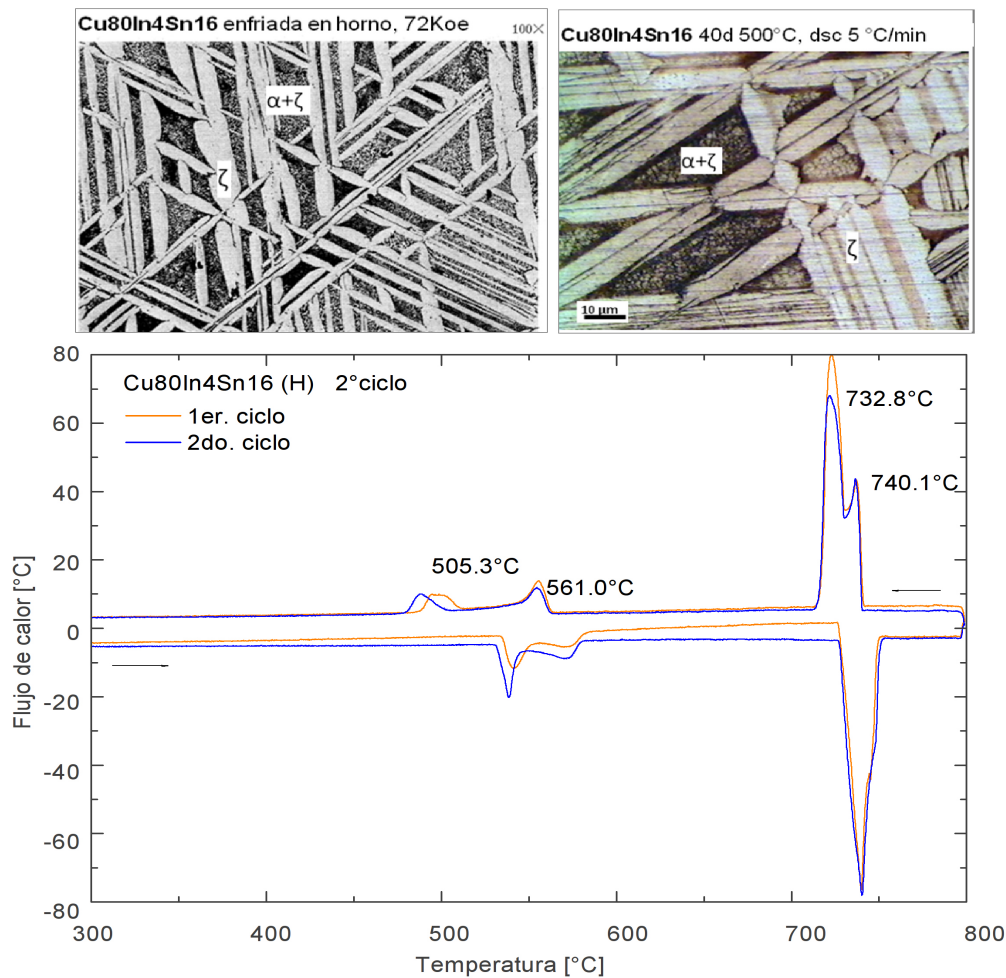


Figura 4.41: Cu₈₀In₄Sn₁₆(H) comparación de la microestructura obtenida en este trabajo [56] con la publicada por Köster en 1972 [114]. Termograma para esta aleación medido a 5°C/min .

Tabla 4.10: Resultados experimentales para aleaciones de Cu-In-Sn. Las temperaturas medidas en DSC se indican para 5°C/min se señalan los valores medidos a otras velocidades.

muestra EDS composición global, %at.			fases	EDS/WDS composición de fase, %at.			HF-DSC en calentamiento 2° ciclo T ± 1 °C	HF-DSC en enfriamiento 2° ciclo T ± 1 °C	calor de transición en enfriamiento 2° ciclo, J/g	campos de fases asociados a la transición
Cu	In	Sn		Cu	In	Sn				
77	17	6(H)					704.5 ^a	704.6 ^a	50.5	L/L+β
<i>antes DSC</i>							705.0	701.3	44.5	
79.5	16.0	4.5	τ ₁	79.0	15.0	5.0	- ^b	694.1 ^b	53.0	
<i>después DSC</i>										
			τ ₁	XRPD 25°C			687.7 ^a	688.4 ^a	23.4	L+β/β+γ ₂
							686.7	689.5	31.1	
75.2	18.6	6.2	τ ₁	76.8	17.4	5.8	685.6 ^b	- ^b		
							626.9 ^a	633.5 ^a	4.7	β+γ ₂ /β+γ ₂ +γ ₁
							626.8	636.4	3.9	
							626.4 ^b	631.7 ^b	13.1	
							588.4 ^{a†}	575.0 ^{a†}	-	
							587.9	574.9	20.4	
							585.8 ^b	576.2 ^b	15.4	

Continúa

Tabla 4.10 – Continuación

Tabla 4.10 – <i>Continuación</i>										
muestra			fases	EDS/WDS			HF-DSC en	HF-DSC en	calor de	campos de
EDS	composición			composición de			calentamiento	enfriamiento	transición en	fases asociados
global, %at.			fase, %at.			2° ciclo T ±	2° ciclo T ±	enfriamiento	a la transición	
Cu	In	Sn		Cu	In	Sn	1 °C	1 °C	2° ciclo, J/g	
							- ^a	573.9 ^a	7.3	$\beta+\gamma_2+\gamma_1/\beta+\gamma_2+\tau_1$
							- ^a	559.9 ^a	12.1	$\beta+\gamma_2+\tau_1/\gamma_2+\tau_1$
							- ^a	553.4 ^a	2.1	$\gamma_2+\tau_1/\tau_1$
77	17	6(F)								
<i>antes DSC</i>										
80	15	5	τ_1	79.0	15.0	6.0				τ_1 monofásica
			τ_1	XRPD 25°C						
			τ_1	XRPD 300°C						
			τ_1	XRPD 400°C						
77	15	8(H)								
<i>antes DSC</i>										
			τ_1	82.0	11.0	7.0				τ_1 monofásica
			τ_1	XRPD 25°C						
77	15	8(F)								
<i>antes DSC</i>										
			τ_1	79.0	13.0	8.0				τ_1 monofásica
			τ_1	XRPD 25°C						
77	9	14(H)								
<i>antes DSC</i>										
			ζ	86.0	5.0	9.0				granos
			ζ	XRPD 25°C						coalescentes
77	9	14(F)								ζ monofásica
<i>antes DSC</i>										
			ζ	76.0	9.0	15.0				
			ε	74.0	9.0	17.0				
			$\zeta+\varepsilon^*$	XRPD 25°C						
77	6	17(H)					719.5 ^b	720.4 ^b	92.1	L/L+ γ_1
<i>antes DSC</i>										
			ζ	81.0	3.0	16.0	592.0 ^b	585.1 ^b	24.5	$\gamma_1/\gamma_1+\zeta$
			$\zeta+\varepsilon^*$	XRPD 25°C						
77	6	17(F)								
<i>antes DSC</i>										
			ζ	75.0	4.0	21.0				
			$\zeta+\varepsilon+\gamma_1^*$	XRPD 25°C						
			$\zeta+\varepsilon$	XRPD 400°C						
			$\varepsilon+\gamma_1$	XRPD 550°C						
			γ_1	XRPD 600°C						
77	0	23(H)					728.4	737.2	66.5	L/ γ_1
<i>antes DSC</i>										
							732.6 ^b	738.0 ^b	82.7	
77.5	0.0	22.5	δ_1	82.0	0.0	18.0	-	622 [†]		
			ε	77.0	0.0	23.0	- ^b	- ^b		
			$\varepsilon+\delta_1+\zeta^*$	XRPD 25°C			-	616	-	$\gamma_1/\gamma_1+\varepsilon$
			$\varepsilon+\delta_1+\zeta$	XRPD 25°C(F)			-	615 ^b	-	
<i>después DSC</i>										
							-	611		$\gamma_1+\varepsilon/\zeta+\varepsilon$
76.0	0.0	24.0	δ_1	77.4	0.0	22.6	- ^b	610 ^b		
			ε	76.0	0.0	24.0	587	-		
							589 ^b	589 ^b		
							584	585		$\zeta+\varepsilon/\delta_1+\varepsilon$

Continúa

Tabla 4.10 – Continuación

muestra EDS composición global, %at.			fases	EDS/WDS composición de fase, %at.			HF-DSC en calentamiento 2° ciclo T ± 1 °C	HF-DSC en enfriamiento 2° ciclo T ± 1 °C	calor de transición en enfriamiento 2° ciclo, J/g	campos de fases asociados a la transición
Cu	In	Sn		Cu	In	Sn				
80	20	0(H)					584 ^b	587 ^b		
<i>antes</i> DSC							749.7	748.2	15.0	L/L+α
80.0	20.0	0.0	α	90.0	8.0	0.0	704.7	712.2	53.0	L+α/β
			δ ₂	72.0	28.0	0.0	573.3	563.4	31.9	β/α+δ ₂
<i>después</i> DSC			α+δ ₂ +β*	XRPD 25°C						
77.2	22.8	0.0	α	88.9	11.1	0.0				
			δ ₂	78.9	21.1	0.0				
80	18	2(H)								
<i>antes</i> DSC										
80.5	19.0	0.5	α	90.0	2.0	8.0				
			τ ₁	78.0	16.0	6.0				
			α+τ ₁	XRPD 25°C						
			β	XRPD 535°C (F)						
80	16	4(H)					704.6 ^b	722.6 ^b	66.7	L/β
<i>antes</i> DSC							592.8 ^b	593.9 ^b	5.5	β/β+γ ₁
80.5	16.0	3.5	α	90.0	9.0	1.0	570.7 ^b	558.8 ^b	5.1	β+γ ₁ /β+τ ₁
			τ ₁	77.0	19.0	4.0	- ^a	547.1 ^b	22.7	β+τ ₁ /τ ₁ +α
			α+τ ₁ +β*	XRPD 25°C						
			β	XRPD 550°C (F)						
80	6	14(H)								
<i>antes</i> DSC										
79.5	5.5	3.5	α	92.0	8.0	0.0				
			ζ	78.0	21.0	1.0				
			α+ζ	XRPD 25°C						
			γ ₁	XRPD 575°C (F)						
80	4	16(H)					747.2	740.1	20.2	L/L+β
<i>antes</i> DSC							726.8	732.8	60.2	L+β/L+β+γ ₁
79.5	17.0	3.5	α	92.0	6.0	2.0	571.2	561.0	11.7	γ ₁ /γ ₁ +ζ
			ζ	81.0	4.0	15.0	531.4	505.3	7.7	γ ₁ +ζ/α+ζ
			α+ζ	XRPD 25°C (F)						
80	0	20(H)					734.5 ^b	746.0 ^b	85.0	L/γ ₁
<i>antes</i> DSC							- ^b	578.6 ^b	12.9	γ ₁ + ζ → δ ₁
79.5	0.0	20.5	α	85.0	0.0	15.0	515.0 ^b	469.2 ^b	2.0	γ ₁ → α+δ ₁
			δ ₁	80.0	0.0	20.0				

^a HF-DSC de 1 °C/min.^b HF-DSC de 20 °C/min.

* baja proporción.

† posible pico espurio.

4.4.3.4. Refinamiento estructural de fases con composición 77 y 80 % at.Cu

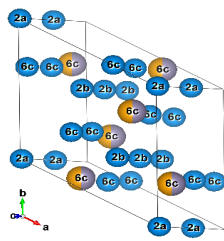
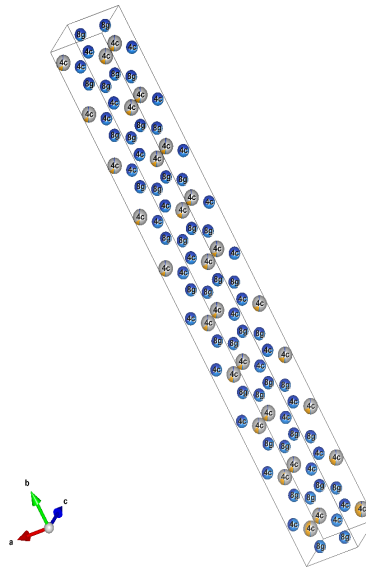
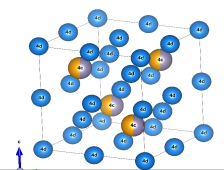
A continuación se presentan los resultados de los refinamientos estructurales realizados sobre los difractogramas experimentales analizados en la Sección 4.4.3. Se utilizó el método de refinamiento de Rietveld tal como se explica en el capítulo Métodos (Sección 2.4.4).

El presente análisis sigue la organización de la Sección 4.4.3, en la cual se identificaron las fases mediante comparación con patrones cristalográficos. La organización consiste en dos temas centrales, primeramente se discute la estructura cristalográfica de la fase ternaria de alta temperatura, τ_1 -Cu₁₁In₂Sn, y, posteriormente se investiga la estructura la fase ζ -Cu₁₀Sn₃ como extensión ternaria al incorporar In. Las demás fases presentes se analizaron según sean estables en coexistencia con τ_1 , ζ , o sean de precipitación primaria y se determinaron los porcentajes de fases presentes en las aleaciones analizadas.

El refinamiento de estructuras de composición 77 y 80 % at. Cu aún se encuentra en proceso. El sistema Cu-In-Sn presenta varias complejidades desde el punto de vista cristalográfico; en primer lugar existen dos fases ternarias de estructura cristalina no resuelta. En el rango de composición analizado es estable la fase τ_1 -Cu₁₁In₂Sn cuya señal se analizó en la sección anterior y resultó perfectamente consistente entre muestras monofásicas de dicha fase, evidenciando así estabilidad tanto en temperatura como en composición. A su vez, ninguna ficha binaria permite explicar completamente el difractograma de esta fase, y por esta razón se adoptó el difractograma experimental como patrón interno para el análisis de estas isopletras. Köster et al. [114] reportaron la estructura de la fase τ_1 del tipo de γ -Cu₅Zn₈ (ICSD-2092). La resolución de estructuras utilizando datos de difracción de polvos podría ser posible, por ejemplo, mediante el método de Le Bail [125]. De cualquier modo, el mismo requiere una celda aproximada, grupo espacial y parámetros de perfil de pico. Se han realizado varios cálculos de Le Bail, sin embargo, no se arribó a una solución consistente. Dado que para la resolución de estructuras cristalinas es recomendable disponer de datos de monocristal, se ha intentado también identificar y aislar monocristales en las aleaciones generadas, pero mediciones de difracción indicaron policristalinidad. De modo que los esfuerzos por resolver la estructura de esta fase continúan.

Existen para el sistema Cu-In-Sn patrones cristalográficos únicamente para fases binarias, los utilizados para el análisis de las isopletras 77 y 80 % at. Cu se indican en la Tabla 4.9. Esto implica que para investigar la extensión ternaria de las fases binarias es necesario ubicar el tercer elemento en la estructura cristalina mediante un modelo cristalográfico. El modelo considerado para todas las fases analizadas es: In y Sn comparten los mismos sitios de Wickoff como se indica en la Tabla 4.11. Este modelo es inicialmente válido debido a la similitud electrónica de estos elementos.

Tabla 4.11: Modelos cristalográficos utilizados para la extensión ternaria de fases binarias de composición 77 y 80 % at. Cu.

Átomo	Wickoff	x	y	z	modelo
ζ-Cu₁₀(In,Sn)₃ ICSD-1847					
Cu1	2a	0	0	-0.022314	
Cu2	2b	0.6667	0.3333	-0.090023	
Cu3	6c	0.647215	-0.017911	-0.084512	
Cu4	2b	0.3333	0.6667	0.073717	
Cu5	6c	0.357413	0.0351	0.083112	
Cu6	2b	0.6667	0.3333	0.245026	
Sn1	6c	0.68003	-0.02004	0.25	
In1	6c	0.68003	-0.02004	0.25	
ε-Cu_{3,02}(In,Sn)_{0,98} ICSD-103102					
Cu1	4c	0	0.06821(16)	0.25	
Cu2	4c	0	0.16903(18)	0.25	
Cu3	4c	0	0.26900(16)	0.25	
Cu4	4c	0	0.36930(17)	0.25	
Cu5	4c	0	0.46879(17)	0.25	
Cu6	8g	0.2607(11)	0.01577(13)	0.25	
Cu7	8g	0.2514(10)	0.11574(13)	0.25	
Cu8	8g	0.2508(11)	0.21594(12)	0.25	
Cu9	8g	0.2525(11)	0.31594(12)	0.25	
Cu10	8g	0.2528(10)	0.41585(12)	0.25	
Sn1	4c	0	0.96627(8)	0.25	
In1	4c	0	0.96627(8)	0.25	
Cu11	4c	0	0.96627(8)	0.25	
Sn2	4c	0	0.86612(8)	0.25	
In2	4c	0	0.86612(8)	0.25	
Cu12	4c	0	0.86612(8)	0.25	
Sn3	4c	0	0.76617(8)	0.25	
In3	4c	0	0.76617(8)	0.25	
Cu13	4c	0	0.76617(8)	0.25	
Sn4	4c	0	0.66630(8)	0.25	
In4	4c	0	0.66630(8)	0.25	
Cu14	4c	0	0.66630(8)	0.25	
Sn5	4c	0	0.56660(8)	0.25	
In5	4c	0	0.56660(8)	0.25	
Cu15	4c	0	0.56660(8)	0.25	
γ₁-Cu₃(In,Sn) ICSD-103101					
Cu1	4a	0	0	0	
Cu2	4b	0.5	0.5	0.5	
Cu3	4d	0.75	0.75	0.75	
Sn1	4c	0.25	0.25	0.25	
In1	4c	0.25	0.25	0.25	

Extensión de fases binarias al ternario Cu-In-Sn.

En las aleaciones con 77 % at. Cu ricas en Sn se analizaron las estructuras ternarias de las fases ζ , ϵ y γ_1 , mediante el refinamientos de Rietveld utilizando los modelos de la Tabla 4.11. Los resultados se agrupan por fase, Tabla 4.12, para visualizar el efecto de la composición en los parámetros de red. Se observa para la fase hexagonal ζ una leve disminución (con respecto al patrón) de los parámetros a y b con la concentración de In, y un aumento en el parámetro c , y por lo tanto en la relación c/a . La tendencia de los parámetros de red con la composición de In para

ε no es tan evidente y también parecen disminuir. Para el caso de la fase de alta temperatura γ_1 se observa una disminución de los parámetros de red con la variación de composición de Cu y Sn.

Tabla 4.12: Resultados del refinamiento estructural de fases binarias y ternarias de composición 77 y 80 % at. Cu en el sistema Cu-In-Sn.

Composición	a(Å)	b(Å)	c(Å)	c/a	% fase	esquema
ζ-Cu₁₀(In,Sn)₃						
Cu ₂₀ Sn ₆ ICSD-1847	7.3304	7.3304	7.8645	1.07	100	
Cu ₇₇ In ₀ Sn ₂₃ (H)	7.3379	7.3379	7.8744	1.07	4.8	
Cu ₇₇ In ₆ Sn ₁₇ (H)	7.3306	7.3306	7.89337	1.08	92.1	
Cu ₇₇ In ₉ Sn ₁₄ (H)	7.30948	7.30948	7.91138	1.08	100	
ε-Cu_{3,02}Sn_{0,98}						
Cu _{3.02} Sn _{0.98} ICSD-103102	5.5298	47.756	4.3235	-	100	
Cu ₇₇ In ₀ Sn ₂₃ (H)	5.51640	47.6727	4.3346	-	29.9	
Cu ₇₇ In ₆ Sn ₁₇ (F)	5.52210	47.8138	4.3353	-	45.3	
Cu ₇₇ In ₉ Sn ₁₄ (F)	5.51557	47.8073	4.33104	-	26.4	
γ₁-Cu₃Sn						
Cu ₃ Sn ICSD-103101	6.1176	6.1176	6.1176	-	100	
Cu ₇₇ In ₆ Sn ₁₇ (F) 600°C	6.11115	6.11115	6.11115	-	100	
Cu ₈₀ In ₆ Sn ₁₄ (F) 575°C	6.08823	6.08823	6.08823	-	100	

Cuantificación de fases.

El método de Rietveld permite cuantificar las fases presentes en una muestra. Como se mencionó anteriormente los datos de refinamiento estructural para estas isopletras continúan siendo procesados y se presentan aquí los resultados preliminares. En la Fig. 4.42 se puede observar el refinamiento obtenido para la aleación binaria Cu₇₇In₀Sn₂₃ (H) junto con los porcentajes de cada fase. Este resultado concuerda con el análisis cualitativo presentado en las Figs. 4.24 y 4.25, evidenciando además la sensibilidad de la técnica al cuantificar un 5 % de ζ retenida.

El resultado del refinamiento para la aleación Cu₇₇In₆Sn₁₇ (H) se muestra en la Fig. 4.43, los porcentajes de fases obtenidos indican: 92 % ζ y 8 % ε , en concordancia con el análisis de las Figs. 4.36 y 4.37.

Por otro lado, se presenta en la Fig. 4.44 el resultado del refinamiento de la estructura ternaria de ζ en una aleación monofásica Cu₇₇In₉Sn₁₄ (H). Y en la Fig. 4.45 se puede observar el efecto del procesamiento térmico sobre la estabilidad de fases, en la aleación Cu₇₇In₉Sn₁₄ (F) están presentes ζ y ε en 73.6 y 26.3 %, respectivamente.

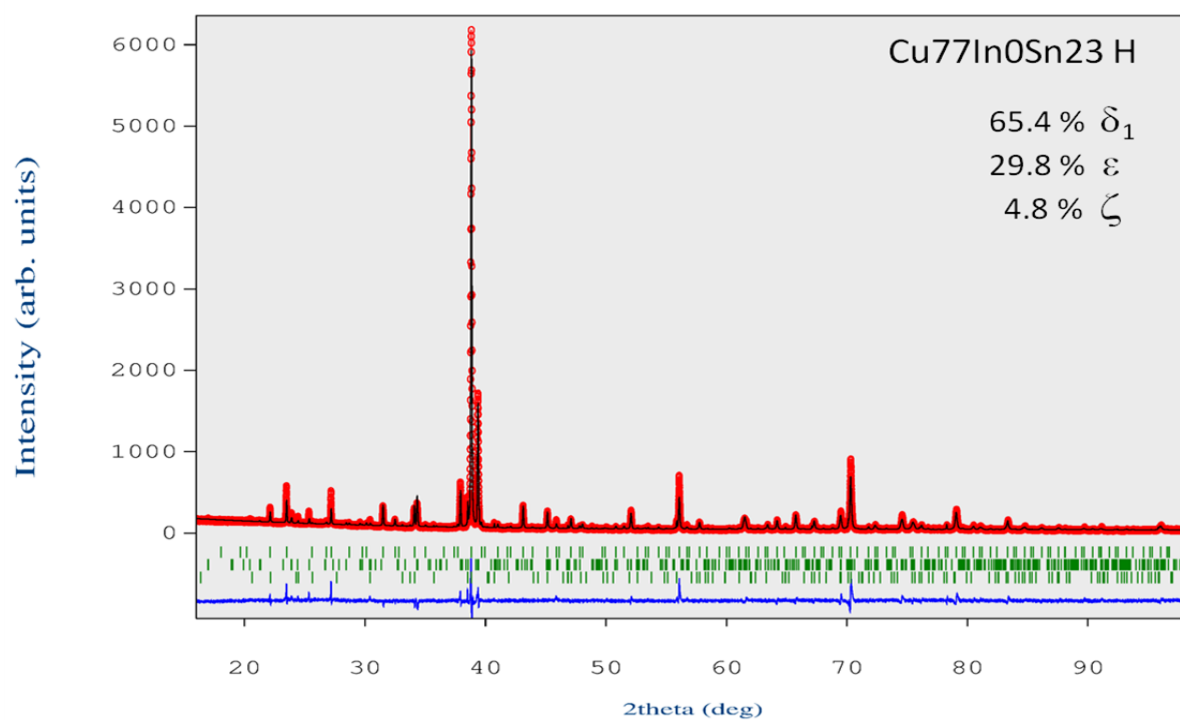


Figura 4.42: Refinamiento de Rietveld de la aleación Cu₇₇In₀Sn₂₃ (H) indicando la cantidad de cada fase.

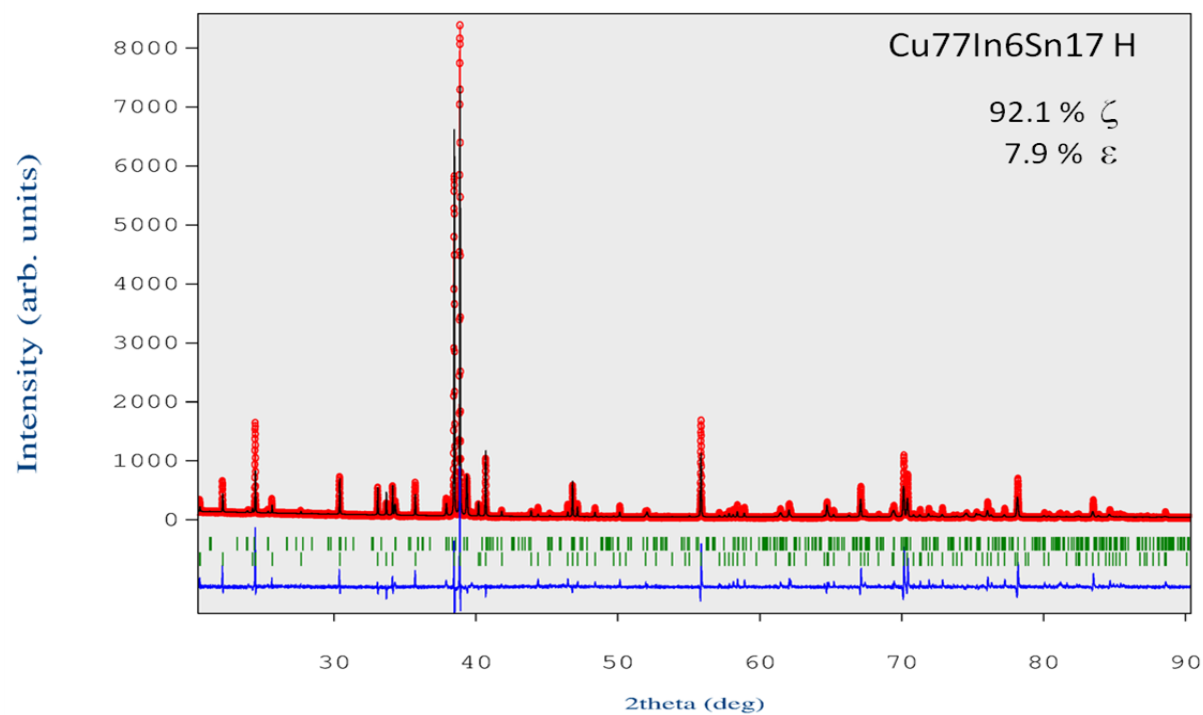


Figura 4.43: Refinamiento de Rietveld de la aleación Cu₇₇In₆Sn₁₇ (H) indicando la cantidad de cada fase.

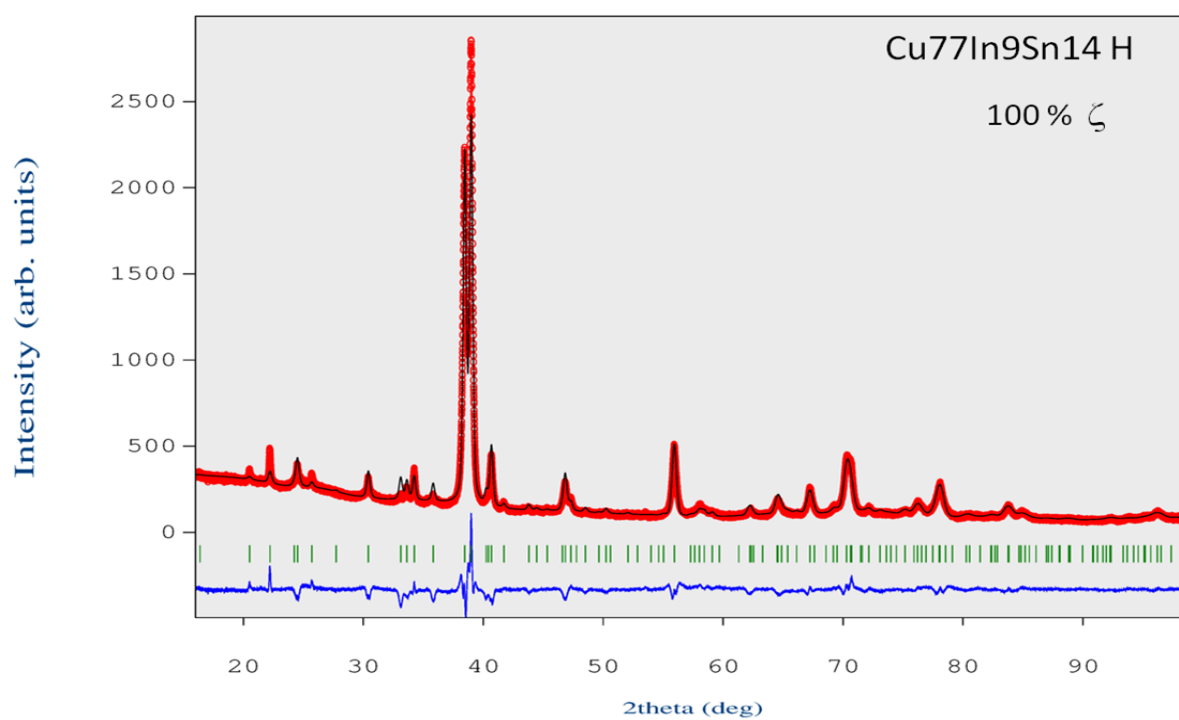


Figura 4.44: Refinamiento de Rietveld de la aleación Cu₇₇In₉Sn₁₄ (H) monofásica.

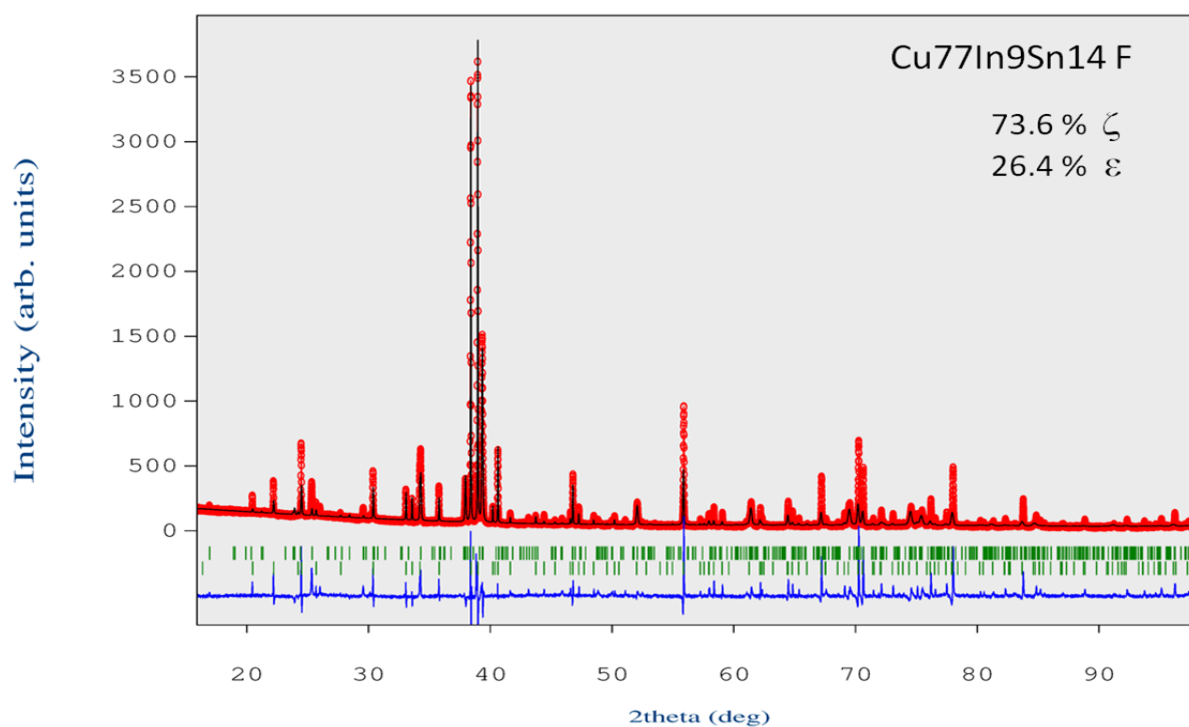


Figura 4.45: Refinamiento de Rietveld de la aleación Cu₇₇In₉Sn₁₄ (F) bifásica.

4.5. Conclusiones del enfoque empírico

Los resultados presentados en este capítulo se basan principalmente en el análisis empírico, observación y determinaciones experimentales. Utilizamos en este trabajo los modelos termodinámicos publicados por Liu et al.[132] para calcular diagramas de equilibrio y como fuente de información para extraer las propiedades termodinámicas, como entalpía-temperatura de las aleaciones aquí analizadas. Aún así, la descripción termodinámica publicada en [132] es de tipo CALPHAD y fue obtenida de manera tradicional en base a datos experimentales disponibles (método semi-empírico). De modo que, en el capítulo siguiente se plantean mejoras a la descripción termodinámica aquí utilizada, teniendo en cuenta la combinación con datos calculados. Si bien los modelos termodinámicos de Liu et al.[132] no reproducen correctamente todas las regiones del diagrama de equilibrio, es un punto de partida más que satisfactorio para implementar mejoras en base a experimentos propios del grupo. También demostró ser de gran utilidad como fuente de información para alimentar simulaciones de curvas calorimétricas. A su vez, éstas resultaron de gran ayuda para la interpretación de termogramas en aleaciones ternarias con complejidades térmicas como las de Cu-In-Sn. Las conclusiones que se listan a continuación se desprenden de la investigación individual de secciones con composición constante de Cu y se destacan cuestiones específicas observadas.

Del análisis de la isopleta 17 % at. Cu:

- Se encontró evidencia experimental de la solidificación secundaria de fase τ_2 -Cu₂In₃Sn en contacto con la fase líquida ambas involucradas en una reacción invariante de tipo quasi-peritética.
- Se encontró evidencia experimental de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) retenida por debajo de 111°C y por lo tanto de reacciones incompletas.
- Se observó para la aleación Cu₁₇In₄₈Sn₃₅, un pico a baja temperatura $\sim 70^\circ\text{C}$ que no predicen las simulaciones. Este pico fue registrado a diferentes velocidades de enfriamiento: 1, 5 y $20^\circ\text{C}/\text{min}$ probando ser una transición efectiva, y no relacionado con fases metaestables.
- Se observó la formación de dendritas con enfriamientos de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, que se reflejó en corrimientos de $\sim 20^\circ\text{C}$ por debajo de las temperaturas de equilibrio.

Del análisis de la isopleta 44 % at. Cu:

- Se encontró evidencia experimental de la precipitación primaria de ε -Cu₃Sn en la zona rica en Sn como fase retenida a baja temperatura.
- Se evidenció la precipitación primaria de η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) en aleaciones con mas de 20 %at. In.
- Se observaron corrimientos en composición respecto a las líneas de equilibrio calculadas, por la presencia de fases retenidas (metaestables) o por la presencia de fases que requieren alta resolución en composición para su detección, como τ_2 -Cu₂In₃Sn.

- Se observaron igual cantidad de señales en ciclos consecutivos de HF-DSC, lo que indicaría similitud entre la microestructura obtenida antes y después de las corridas calorimétricas.
- La aleación Cu₄₄In₃₄Sn₂₂ evidenció una señal de HF-DSC con características similares a la de un eutéctico, lo que sugiere un posible corrimiento del límite de fases calculado.

Del análisis de las isopletras 77 y 80 %at. Cu:

- Se encontró evidencia experimental de la fase ζ -Cu₁₀Sn₃ ternaria, estable por debajo de su temperatura de descomposición en el binario Cu-Sn (582°C). Se observó que con un 9 % at. de In la fase ζ -Cu₁₀Sn₃ ternaria tiene estructura cristalina hexagonal pero con parámetros de red distorsionados por la incorporación de átomos de In de mayor tamaño que Cu y Sn.
- Se encontró evidencia experimental de la gran estabilidad de la fase ternaria de alta temperatura, τ_1 -Cu₁₁In₂Sn, tanto en composición como en temperatura. La presencia de esta fase se observó incluso en muestras fundidas. La identificación de τ_1 -Cu₁₁In₂Sn se realizó mediante XRPD utilizando un patrón interno (pues no existen fichas cristalográficas para fases ternarias de Cu-In-Sn) obtenido para una muestra homogeneizada con alta probabilidad de formar esta fase.
- Las aleaciones con 80 %at. Cu mostraron estabilidad termodinámica de las fases τ_1 y ζ en presencia de la solución sólida α -(Cu,In,Sn) rica en Cu.
- Se encontró evidencia experimental mediante XRPD de la descomposición de β a temperaturas menores que las publicadas [114, 208].
- Para todas las fases binarias que admiten un tercer elemento en su estructura cristalina se observaron distorsiones en los parámetros de red respecto de los patrones binarios disponibles. Esto indica la necesidad de un refinamiento de estructura para determinar dichas distorsiones.
- Para estas isopletras no fue posible la comparación experimental con el diagrama de equilibrio calculado utilizando la presente descripción termodinámica, porque los modelos presentan discrepancias significativas con las observaciones experimentales. Las discrepancias fundamentales fueron detalladas en la Sec. 4.4.3.

4.6. Perspectivas futuras del enfoque empírico

Las perspectivas futuras que surgen del presente análisis se centran en la determinación de estructural de fases ternarias del sistema Cu-In-Sn y en la mejora de los modelos termodinámicos en base a un estudio integrado.

- Una de las líneas de investigación que surge del análisis estructural policristalino de la fase τ_1 -Cu₁₁In₂Sn es la resolución de estructura mediante técnicas de difracción sobre monocristales. Se realizó una primera exploración sobre un monocristal de esta fase obtenido de la aleación homogeneizada en condiciones adecuadas para estabilizar a τ_1 y los resultados indicaron un patrón con posibles estructuras gemelas (*twinning*) y/o la posibilidad

de que el cristal seleccionado no sea monocristal. Si bien fue posible realizar las primeras mediciones con esta técnica, no fue posible resolver la estructura cristalina, y los primeros resultados indicaron que hay varios puntos a considerar para continuar en esta dirección como la obtención de monocristales por métodos no convencionales.

- Es deseable para investigar el comportamiento térmico de las fases y para la mejora de los modelos termodinámicos, realizar determinaciones de calor específico de las fases individuales, que pueden llevarse a cabo en un HF-DSC.
- Las determinaciones experimentales con difracción de neutrones son deseables en el estudio estructural de las fases de Cu-In-Sn por las características electrónicas del In y el Sn que dificultan la identificación de las posiciones atómicas mediante técnicas electrónicas.
- Los cálculos basados en la estructura electrónica de la materia, como DFT, son deseables en sistemas como Cu-In y Cu-Sn por ser sistemas prototipo de Hume-Rothery, el estudio de la estructura electrónica de sus fases permite predecir las propiedades macroscópicas y vincularlas a los cálculos termodinámicos. Este vínculo es explicado en detalle en el Cap. 5.

Capítulo 5

Combinación de ambos enfoques

La complementariedad de ambos enfoques, predictivo y semiempírico, se puede apreciar más claramente al analizar en detalle las posibles contribuciones sobre los modelos del sistema Cu-In-Sn. A partir de las conclusiones parciales obtenidas para cada enfoque se deduce la posibilidad de incorporar propiedades, experimentales y calculadas, de las fases de Cu-In-Sn en vistas de futuras optimizaciones de los modelos termodinámicos.

Un primer aspecto del ternario Cu-In-Sn es que dos de sus binarios, Cu-In y Cu-Sn, son sistemas prototipo de Hume-Rothery (H-R). Esto significa que el factor electrónico es dominante en las propiedades de sus fases, que se clasifican como estructuras de H-R. Si bien las propiedades de todas las fases tienen origen en la estructura electrónica de la materia, las fases o compuestos se clasifican según el factor dominante, otro ejemplo son las fases TCP y de Laves en las cuales domina el factor geométrico y se clasifican según los poliedros de Frank-Kasper [183]. Son entonces, los métodos de cálculo basados en la estructura electrónica adecuados para este sistema, y ya están siendo desarrollados por colaboradores de la Universidad Nacional del Comahue en este sistema [199].

Las posibles mejoras en los modelos termodinámicos utilizados en este trabajo, en base a la publicación de Liu et al. [132], se resumen en la Tabla 5.1.

Una de las principales conclusiones del estudio experimental de la isopleta con 77 % at.Cu (ver Sec. 4.5) es la evidencia de la fase ζ -Cu₁₀Sn₃ ternaria, y por ello se propone un modelo para su extensión ternaria. En la Tabla 5.1 se indican debajo del nombre de la fase los sitios equivalentes correspondientes a la ficha cristalográfica de la fase. En la columna de modelo se indica primero el modelo utilizado en este trabajo y luego una propuesta en base a datos disponibles. La primer suposición, para esta fase, es asumir que el In se ubica en la misma subred que el Sn y se propone un modelo con 2 SR que genera dos compuestos terminales de los cuales uno es hipotético, Cu₁₀In₃. Las energías de formación para ambos compuestos fueron calculadas mediante DFT-GGA [168] e indican que ambos son inestables a 0 K, la inestabilidad de Cu₁₀Sn₃ a 0 K está en concordancia con los cálculos De Jong et al. [54] disponibles en la base de datos de *Materials Project*[165]. Es decir que esta fase se estabiliza a mayor temperatura por efectos vibracionales y entrópicos. Por cierto, la adición de In hace que se estabilice a temperaturas cercanas a 400°C por debajo de la temperatura de descomposición en el binario Cu-Sn, como

se observó experimentalmente (ver Sec. 4.5). No se han encontrado cálculos para esta fase con los tres elementos. Desde el punto de vista del CEF utilizado en CALPHAD la elección de un compuesto terminal cuya energía no sea la mínima (estado fundamental) no representa una limitación para el modelo, ya que éste es capaz de predecir estructuras con menor energía que las utilizadas como input de PP [215]. Otro modelo de SR podría plantearse en base a los sitios equivalentes, idealmente se desearía una SR por cada posición de Wyckoff, pero el incremento de SR implica mayor esfuerzo computacional y cantidad de compuestos terminales que deben calcularse.

Por otro lado, se analiza la fase η -(Cu₆Sn₅,Cu₂In) de comportamiento particular, pues se extiende a través del ternario casi paralelo al binario In-Sn, ver Sec.4.4.1. La extensión de esta fase se ha modelado sobre la estructura hexagonal de alta temperatura. En la Tabla 5.1 se observa el modelo utilizado y se puede ver que los compuestos terminales binarios son los que representan las fases Cu₆Sn₅ y Cu₂In. Para estas dos fases existen valores de energías de formación calculadas de PP, en particular, el cálculo para Cu₂In se realizó en este trabajo (la curva de energía de formación a 0 K como función del volumen se puede ver en la Fig. 2.8). La energía calculada resulta positiva, en concordancia con [168, 165] indicando nuevamente inestabilidad a 0 K, de la comparación con la energía de formación de CALPHAD se observa que la fase se estabiliza a 298 K. Con respecto a la fase de baja temperatura η' monoclinica ternaria se propone el modelo de SR utilizado por Ramos et al.[167] para el estudio de las propiedades termofísicas de esta fase en función de la composición y el agregado de In partiendo de la binaria η' -Cu₆Sn₅ monoclinica. El CEF requiere la energía de los ocho compuestos terminales indicados en la Tabla 5.1, estables a 0 K. Luego la fase η tanto en su estructura hexagonal como monoclinica se extiende al ternario y se requiere un modelo que pueda predecir esta transición para cada composición. La fase η hexagonal fue investigada mediante difracción de neutrones [23] determinando las posiciones: Cu en 2a, Sn en 2c y Cu, In en 2d, para la fase ternaria. Por otro lado la fase η' monoclinica se observó en muestras con 5 %at. In y fue determinada la transición $\eta' \leftrightarrow \eta$ para esa composición ~160°C [22]. La variación de volumen con la composición de In en la fase ternaria fue determinada también mediante difracción de neutrones para la estructura hexagonal [23], existe una significativa variación de volumen con el incremento de In en esta estructura. Mediante cálculos de PP la dependencia del volumen con la composición de In fue analizada para la estructura monoclinica en [167] evidenciando desviaciones negativas respecto de la ley de Vegard. Estos resultados indican la necesidad de incluir propiedades termofísicas integrales en los modelos de CALPHAD, como fue evaluado para el Al-Ni en el Cap. 3. Un análisis basado en cálculos *Ab initio* sobre la transición $\eta' \leftrightarrow \eta$ y propiedades termofísicas se puede ver en [85].

Por último, se discute la implementación de un modelo de 4 SR para modelar la transición orden desorden de la fase β -(Cu,Sn). Este modelo fue optimizado por Li et al. [128] para el binario Cu-Sn para calcular la transición $A2 \leftrightarrow B2 \leftrightarrow D03$ observada experimentalmente por Liu et al. [133]. El modelo es igual que utilizado para la fase bcc del Al-Ni (ver Ec. 2.21, Tabla 3.3) con 4 SR y mezclado completo, ahora de, Cu y Sn en cada SR y sin incluir parámetros de interacción. La complejidad de este modelo fue explicada en la Sec. 2.2.2.1 donde se ve en detalle la diferencia con el modelo de 4 SR para fcc. En una fase bcc las cuatro SR forman un tetraedro irregular en el cual hay interacciones no solo entre primeros vecinos sino también con segundos vecinos.

Éstas se observan en la parte ordenada de la fase como parámetros W , Tabla 5.1. La extensión de este modelo a tres elementos es posible e incluso la utilización de parámetros de interacción recíprocos, por ej. $L_{A,B:A,B:*,*}$, para modelar el orden de corto alcance, según se indica en [97] e implementado en TC.

Para todas las propuestas mencionadas es aconsejable la combinación de cálculo y experimentación. En primer lugar debe determinarse cuál será el modelo más adecuado, siendo posible la reducción del número de SR combinando posiciones de Wyckoff. Esto puede hacerse analizando la coordinación de cada sitio con la ayuda de determinaciones experimentales (como difracción de neutrones para resolver In y Sn) de las posiciones atómicas preferenciales, resultando adecuado para simplificar el CEF. Una vez seleccionados los modelos se procede al armado del archivo POP, Sec 2.2.2, con todos los datos, experimentales o calculados, para cada equilibrio de todas las fases de Cu-In-Sn. Finalmente, con referencia a la cantidad, calidad y tipo de equilibrio se seleccionan los parámetros a optimizar. Un detalle importante es la optimización del ajuste entre energías a 0 K y la utilización de los elementos puros de SGTE cuya descripción está referida a la entalpía en el estado estándar de referencia (HSER). Este ajuste se relaciona con el término entrópico entre los compuestos terminales y los elementos puros, este aspecto es de gran importancia en el acople de información calculada de PP al método CALPHAD como se desarrolla en [144].

Tabla 5.1: Modelos termodinámicos propuestos para fases del sistema Cu-In-Sn donde se observaron discrepancias con resultados experimentales o diferencias entre distintos autores. Se resume solo la parte ordenada de las fases concerniente al número de SR aplicando el CEF. WP indica posiciones de Wyckoff, PS símbolo Pearson y SG grupo espacial. Los valores de energía de formación, Ef, de la literatura [132, 5] corresponde a 298 K, el resto de los valores incluyendo “este trabajo” corresponden a la energía calculada a 0 K.

Fase WP PS/SG	Modelo	Ef (J/mol)	Ref.
ζ -Cu ₁₀ Sn ₃	(Cu) _{0,769} (Sn) _{0,231}		[132, 5]
2a 2b ₁ 2b ₂ 2b ₃ 6c ₁ 6c ₂ 6c ₂ ^a	Cu ₁₀ Sn ₃	-6655.1	[132]
$hP26$	(Cu) _{0,769} (In,Sn) _{0,231}		[168]
	Cu ₁₀ Sn ₃ [†]	664.0	[168]
	Cu ₁₀ In ₃	353.0	[168]
η -(Cu ₆ Sn ₅ ,Cu ₂ In)	(Cu) _{0,545} (Cu,In,Sn) _{0,122} (In,Sn) _{0,333}		[132]
2a 2c ₁ 2c ₂ (Cu ₆ Sn ₅) ^b	Cu:Cu:In = (Cu) _{0,667} (In) _{0,333}	-6301.497	[132]
2a 2c 2d (Cu ₂ In) ^c	Cu:In:In = (Cu) _{0,545} (In) _{0,455}	-156.679	[132]
$P6_3/mmc$	Cu:Sn:In = (Cu) _{0,545} (Sn) _{0,122} (In) _{0,333}	+16000	[132]
	Cu:Cu:Sn = (Cu) _{0,667} (Sn) _{0,333}	+3200	[132]
	Cu:In:Sn = (Cu) _{0,545} (In) _{0,122} (Sn) _{0,333}	-2492	[132]
	Cu:Sn:Sn = (Cu) _{0,545} (In) _{0,455}	-6869.5	[132]
	Cu ₂ In = (Cu) _{0,667} (In) _{0,333}	3855.23	este trabajo
	Cu ₂ In = (Cu) _{0,667} (In) _{0,333}	7631.0	[55]
	Cu ₂ In = (Cu) _{0,667} (In) _{0,333}	8105.9	[165]
	Cu ₂ Sn = (Cu) _{0,667} (Sn) _{0,333}	13960.0	[168]
4a 4e 8f 8f 4e 8f ₁ 8f ₂ (Cu ₆ Sn ₅) ^d	(Cu) ₂₄ (In,Sn) ₄ (In,Sn) ₈ (In,Sn) ₈		[167]

Continúa

Tabla 5.1 – *Continuación*

Fase WP PS/SG	Modelo	Ef (J/mol)	Ref.
<i>mC44</i>	Cu ₂₄ Sn ₄ Sn ₈ Sn ₈	-3350	[167]
	Cu ₂₄ In ₄ Sn ₈ Sn ₈	-3445	[167]
	Cu ₂₄ Sn ₄ In ₈ Sn ₈	-2369	[167]
	Cu ₂₄ Sn ₄ Sn ₈ In ₈	-3868	[167]
	Cu ₂₄ In ₄ In ₈ Sn ₈	-2266	[167]
	Cu ₂₄ In ₄ Sn ₈ In ₈	-3826	[167]
	Cu ₂₄ Sn ₄ In ₈ In ₈	-1568	[167]
	Cu ₂₄ In ₄ In ₈ In ₈	-0778	[167]
β -(Cu,In,Sn) ₁	(Cu,In,Sn) ₁		[132]
	(Cu,Sn) _{0,25} (Cu,Sn) _{0,25} (Cu,Sn) _{0,25} (Cu,Sn) _{0,25}		[128]
	(Cu) _{0,25} (Cu) _{0,25} (Cu) _{0,25} (Cu) _{0,25}	0.0	[128]
	(Cu) _{0,25} (Cu) _{0,25} (Sn) _{0,25} (Sn) _{0,25}	-4W1 ^{††}	[128]
	(Cu) _{0,25} (Sn) _{0,25} (Cu) _{0,25} (Sn) _{0,25}	-2W1-3W2 ^{††}	[128]
	(Cu) _{0,25} (Cu) _{0,25} (Cu) _{0,25} (Sn) _{0,25}	-2W1-1.5W2 ^{††}	[128]
	(Sn) _{0,25} (Sn) _{0,25} (Sn) _{0,25} (Cu) _{0,25}	-2W1-1.5W2 ^{††}	[128]
	(Sn) _{0,25} (Sn) _{0,25} (Sn) _{0,25} (Sn) _{0,25}	0.0	[128]

^a ICSD-1847^b ICSD-56282^c ICSD-657611^d ICSD-106530[†] También inestable a 0 K [165].^{††} W son energías de enlace, W1 entre primeros vecinos, W2 ente segundos vecinos [97].

Capítulo 6

Conclusiones generales

Este trabajo tenía como objetivo el estudio termodinámico de sistemas multicomponente de manera integral mediante la coordinación de actividades experimentales y teóricas. Se realizó dicho estudio termodinámico de manera integral sobre los sistemas, Al-Ni y Cu-In-Sn, mediante la combinación de técnicas experimentales, de cálculo y simulación. Se investigó el equilibrio y la estabilidad de fases desde dos enfoques diferentes de carácter complementario.

6.1. Conclusión

Inicialmente se presentó el enfoque denominado “predictivo” que sigue un esquema tipo *bottom-up*, conectando directamente la estructura electrónica de la materia con el equilibrio macroscópico de fases. Se aplicó este esquema al sistema Al-Ni por ser un binario adecuado para implementar una estrategia nueva y 100 % basada en cálculos. De esta investigación se logró conformar una base de datos con modelos termodinámicos tipo CALPHAD alimentados con datos de primeros principios, que admite la continua incorporación de datos de mayor jerarquía. Combinando entalpías de formación de primeros principios y la aproximación de Bragg-Williams-Gorski para la entropía configuracional, fue posible predecir la topología del diagrama de equilibrio y propiedades termodinámicas de fases estables y metaestables. La proximidad al diagrama de equilibrio aceptado puede cuantificarse mediante el ajuste de parámetros de interacción. Fue factible evaluar una alternativa al ajuste polinómico cuando se utilizan datos calculados con alta calidad, compatibilizando los formatos de entrada y salida de los métodos de cálculo.

A continuación se presentó el enfoque denominado “empírico” que sigue una dirección tipo *top-down*, desde el comportamiento experimental al equilibrio y propiedades individuales de las fases. Se investigó el ternario Cu-In-Sn para el cual también fue posible conformar una base de datos termodinámica abierta, en este caso a partir de parámetros publicados en la literatura, de modo que es posible efectuar modificaciones futuras en los modelos utilizados. Se realizó una comparación exhaustiva de resultados experimentales, propios y de literatura, con la base de datos de modelos termodinámicos tipo CALPHAD de Liu et al.[132]. Luego de la comparación con experimentos propios, los resultados confirman las evaluaciones experimentales de Velikanova et al.[208] y Köster et al. [114]. Finalmente, la complementariedad de ambos enfoques se acentuó

al proponer mejoras en los modelos termodinámicos de este sistema, que se basan en asistir al formalismo termodinámico con datos de primeros principios calculados por colaboradores en la Universidad Nacional del Comahue.

6.2. Contribuciones y perspectivas

Las principales contribuciones de esta investigación doctoral se listan a continuación.

- Se desarrollaron dos bases de datos de modelos termodinámicos según el método CALPHAD, abiertas, que pueden tomarse como punto de partida para implementar mejoras y pueden utilizarse en investigaciones futuras. Y así mismo extender las estrategias de investigación aplicadas en este trabajo a otros sistemas de interés.
- Se presentó una evaluación crítica de datos experimentales de alta calidad para Cu-In-Sn y datos calculados de alta calidad para Al-Ni.
- Se presentó un análisis exhaustivo para ambos enfoques, se identificaron las limitaciones, y se plantearon posibles mejoras.
- Este trabajo abre nuevas líneas de investigación enfocadas en la combinación de trabajo experimental con modelos termodinámicos y cálculos de primeros principios. Un campo que se encuentra en sus inicios en nuestra institución.

Apéndice A

Relaciones termodinámicas importantes

Dado que la mayor parte de la información experimental está disponible a temperatura, presión y composición conocida es conveniente utilizar la energía de Gibbs como función básica para el modelado termodinámico y a partir de ella derivar las demás propiedades, como se indica a continuación [138]:

Energía de Gibbs	$G = G(T, p, N_i)$	
Entropía	$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_i}$	
Entalpía	$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_i}$	
Volumen	$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N_i}$	
Potencial químico	$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}}$	(A.1)
Capacidad calorífica	$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p, N_i}$	
Expansión térmica	$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)_{N_i}$	
Compresibilidad isotérmica	$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{T, N_i}$	
Módulo de Compresibilidad	$B = \frac{1}{\kappa}$	

Apéndice B

Material suplementario al Capítulo 3

B.1. Modelos para vibraciones armónicas

Se presenta en esta sección una evaluación de los resultados de DFT considerando vibraciones para Al y Ni realizada con el objetivo de cuantificar las diferencias que existen entre los resultados originales de DFT y el ajuste de estos datos con un modelo como el de Einstein o Debye. Se presenta en las Ecs. B.1,B.2 el formalismo matemático de los modelos físicos de Einstein y Debye, respectivamente, que predicen la dependencia de la capacidad calorífica de un sólido con la temperatura. El concepto físico de cada modelo es: Einstein supone un sólido con sus átomos y enlaces como osciladores armónicos no acoplados (independientes) vibrando con una frecuencia única, w_E , llamada frecuencia de Einstein. Por su parte Debye, asume un sólido como osciladores armónicos acoplados que oscilan en un rango de frecuencias entre 0 y un valor máximo, w_D , llamada frecuencia de Debye. Se puede apreciar la simplicidad de ambos modelos al tener presente que los $3N$ grados de libertad vibracionales de un sólido (con N típicamente del orden de 10^{23}) son reducidos a uno en el modelo de Einstein y un número limitado por w_D en el modelo de Debye. Los parámetros característicos en cada modelo son la temperatura de Einstein, θ_E , y Debye, θ_D , constantes que dependen del material y por tanto son características de cada elemento. En el modelo de Debye, θ_D , es una constante asociada al modo vibracional más alto permitido. Si bien las simplificaciones que asume cada modelo parecen excesivas, ambos predicen satisfactoriamente la dependencia con la temperatura como T^3 para materiales aislantes (metales se observa una dependencia adicional con T) y tienden en el límite correctamente al valor de $3R$ (R la constante universal de los gases) de Dulong-Petit. Sumado a que existe gran cantidad de información expresada en función de las temperaturas de Debye y la relativa simplicidad matemática, ambos modelos son tradicionalmente utilizados aún conociendo sus limitaciones. Las temperaturas θ_E y θ_D pueden obtenerse de ajustar una de las tres funciones termodinámicas en las Ecs. B.1,B.2, sin embargo, no se obtiene la misma temperatura, θ_E y θ_D , del ajuste de la capacidad calorífica y de la entropía o de la energía libre. Este es otro punto débil de ambos modelos.

$$\begin{aligned}
F_E &= U_0 + \frac{3}{2}R\theta_E + 3RT \ln(1 - e^{-\theta_E/T}) & \hbar\omega_E &= k_B\theta_E \\
S_E &= 3R \left[\left(\frac{\theta_E}{T} \right) \frac{1}{e^{\theta_E/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_E/T}) \right] \\
C_E &= 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}
\end{aligned} \tag{B.1}$$

$$\begin{aligned}
F_D &= U_0 + 9R\theta_D + RT \left\{ 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right\} & \hbar\omega_D &= k_B\theta_D \\
S_D &= R \left\{ -3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) + 4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right\} \\
C_D &= 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx
\end{aligned} \tag{B.2}$$

Donde:

R la constante de los gases, $R = N_A k_B$, la constante de Boltzman.

$\hbar$ la constante de Planck.

$\hbar\omega_E = k_B\theta_E$ la definición de la temperatura de Einstein.

$\hbar\omega_D = k_B\theta_D$ la definición de la temperatura de Debye.

El ajuste de datos experimentales a estos modelos fue sugerido formalmente [46] para la región de baja temperatura con el objetivo de identificar el significado físico detrás de las funciones polinómicas utilizadas en CALPHAD. Se marcó también la necesidad de factores de corrección entre estos dos modelos y datos experimentales como se indica en la Ec.B.3.

$$\begin{aligned}
C_{cor,Einstein} &= C_{exp} - C_{fit,Einstein} \\
C_{cor,Debye} &= C_{exp} - C_{fit,Debye}
\end{aligned} \tag{B.3}$$

En el lugar de datos experimentales tenemos ahora datos calculados con alta precisión de PP, los cuales se pueden obtener actualmente en tiempo y con precisión razonables, y se evaluarán las diferencias explicitadas en la Ec. B.4.

$$\begin{aligned}
C_{cor,Einstein} &= C_{DFT} - C_{fit,Einstein} \\
C_{cor,Debye} &= C_{DFT} - C_{fit,Debye} \\
S_{cor,Einstein} &= S_{DFT} - S_{fit,Einstein} \\
S_{cor,Debye} &= S_{DFT} - S_{fit,Debye} \\
F_{cor,Einstein} &= F_{DFT} - F_{fit,Einstein} \\
F_{cor,Debye} &= F_{DFT} - F_{fit,Debye}
\end{aligned} \tag{B.4}$$

Se utilizan los datos de DFT calculados en Quantum Espresso por el Dr. Palumbo [154] para las vibraciones del Al fcc y Ni fcc en la aproximación armónica, que permite obtener la energía de Helmholtz vibracional, F_{vib} , la entropía vibracional, S_{vib} , y la capacidad calorífica vibracional, C_{vib} , en forma exacta, Ec. B.5 [91]. Las aproximaciones de orden superior requieren derivadas numéricas introduciendo una incerteza asociada al cálculo numérico que no buscamos cuantificar aquí.

$$\begin{aligned}
F_{ph} &= \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln \left[1 - e^{-\hbar\omega/k_B T} \right] \\
F_{harm(T)} &= N_{at} \int_0^{\omega_{max}} F(\omega)_{ph} N(\omega) d\omega \\
S_{ph} &= k_B \left\{ \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \left[\frac{1}{e^{(\hbar\omega/k_B T)} - 1} + 1 \right] - \ln \left[e^{\hbar\omega/k_B T} - 1 \right] \right\} \\
S_{harm(T)} &= N_{at} \int_0^{\omega_{max}} S(\omega)_{ph} N(\omega) d\omega \\
C_{ph} &= k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{(\hbar\omega/k_B T)}}{[e^{(\hbar\omega/k_B T)} - 1]^2} \\
C_{harm(T)} &= N_{at} \int_0^{\omega_{max}} C(\omega)_{ph} N(\omega) d\omega
\end{aligned} \tag{B.5}$$

Donde:

ph significa *phonon*.

F_{ph} energía libre de un modo de vibración con frecuencia ω .

S_{ph} entropía de un modo de vibración con frecuencia ω .

C_{ph} capacidad calorífica de un modo de vibración con frecuencia ω .

$F_{harm(T)}$ energía libre armónica en un sólido con N átomos y densidad de estados $N(\omega)$

$S_{harm(T)}$ entropía armónica en un sólido con N átomos y densidad de estados $N(\omega)$

$C_{harm(T)}$ capacidad calorífica armónica en un sólido con N átomos y densidad de estados $N(\omega)$

Teniendo disponibles los datos de PP el procedimiento que se llevó a cabo fue, ajustar los datos de $C_{vib}(T)$ calculados con DFT al modelo de Einstein y Debye, para obtener θ_E y θ_D y con ellas calcular S_D , S_E , y F_E , F_D . Luego se registraron las diferencias de la Ec. B.4 para cada temperatura y se graficaron en función de la temperatura.

Las temperaturas de Einstein y Debye para Al y Ni calculadas son:

Al: $\theta_E = 286.23$ K Ni: $\theta_E = 281.41$ K

Al: $\theta_D = 386.87$ K Ni: $\theta_D = 380.13$ K

Los resultados se presentan en la Fig. B.1, en la columna izquierda para Al fcc y en la derecha para Ni fcc, en rojo (+) las diferencias con el modelo de Einstein y en verde (x) las diferencias con el modelo de Debye.

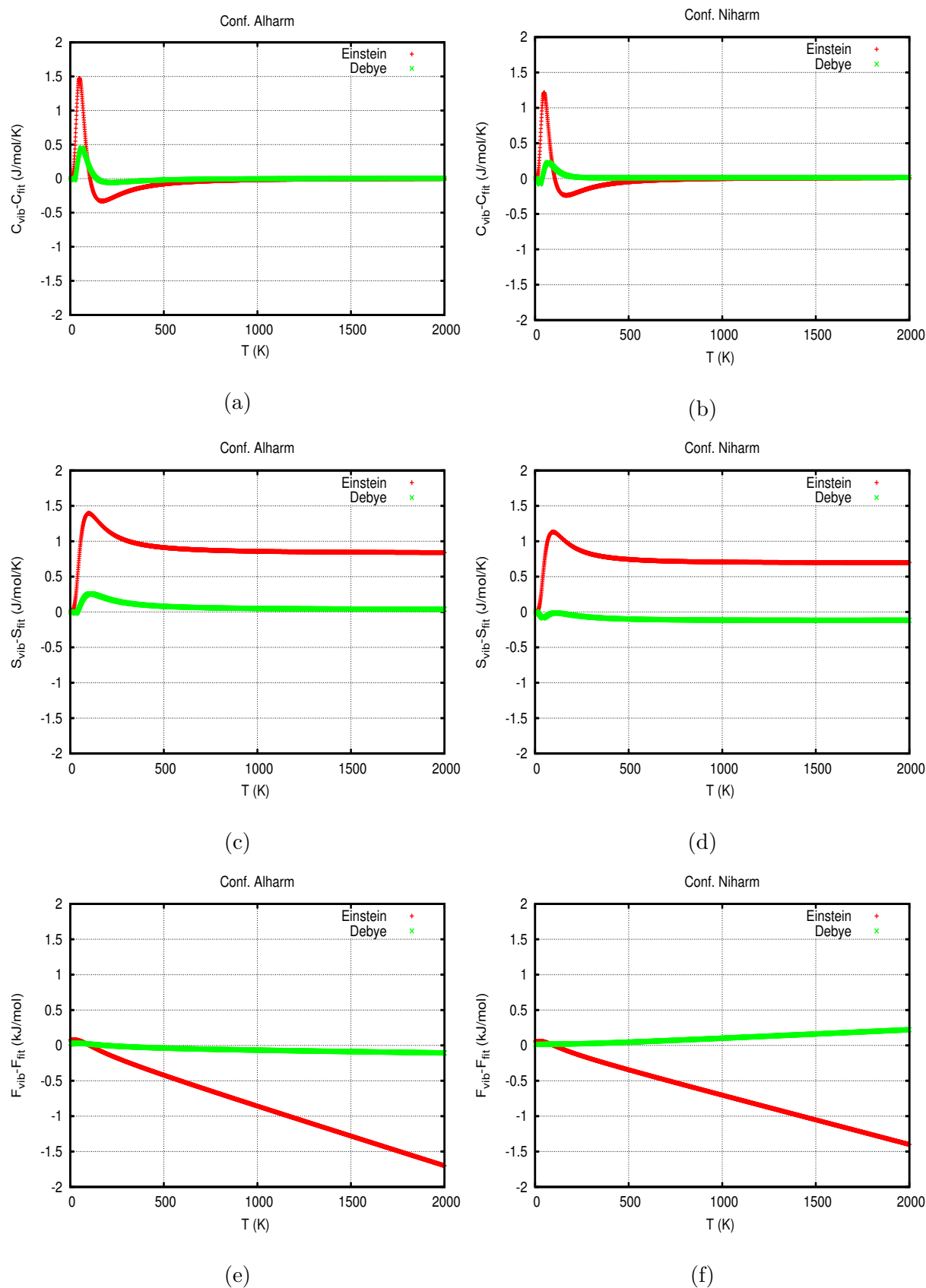


Figura B.1: Diferencias entre propiedades calculadas con DFT en la aproximación armónica y calculadas con los modelos de Einstein y Debye a partir del ajuste de la capacidad calorífica vibracional de DFT para obtener las temperaturas de Einstein y Debye. (a,c,e) Al y (b,d,e) Ni.

Se puede apreciar en todos los casos que la curva roja se aleja del cero en el eje vertical más que la verde, indicando que las predicciones del modelo de Debye se acercan más a las del modelo armónico, C_{vib} , S_{vib} , F_{vib} , que las de Einstein. Esto cuando se obtienen las temperaturas de Einstein y Debye del ajuste de la capacidad calorífica. En (a) y (b) se observan diferencias por debajo de 500 K para Al y Ni, justamente en la región donde se sugiere la utilización de estos modelos. La curva roja marca desviaciones positivas (máx. 1.5 J/molK para Al y 1.3 J/molK para Ni subestimados respecto al modelo armónico) y negativas (sobrestimado respecto al armónico), mientras que la verde se mantiene positiva por debajo de 0.5 J/molK. Estas diferencias pueden ser o no significativas respecto al valor de C_p (pequeño a bajas temperaturas) y al rango de temperatura de interés. En (c) y (d) se observan las diferencias para la entropía vibracional, éstas se mantienen casi constantes con la temperatura aprox. 1 J/molK Einstein y menor a 0.5 J/molK Debye para Al. Para el Ni, el modelo de Einstein también subestima la entropía mientras que Debye presenta una pequeña desviación negativa para temperaturas mayores a 500 K. Por último en (e) y (f) se observan desviaciones negativas con variación lineal en T para la energía libre del orden de los 1.5 KJ/mol con Einstein para altas temperaturas. El modelo Debye presenta diferencias inferiores a 0.5 KJ/mol, sobrestima para Al y subestima para el Ni. Este análisis indica que teniendo tres modelos, Einstein, Debye y armónico, de complejidad creciente, no es adecuado ajustar los datos calculados con alta precisión a modelos más simples. Siendo una alternativa la utilización de los datos de DFT con el mismo formato de salida de PP.

Apéndice C

Material suplementario al Capítulo 4

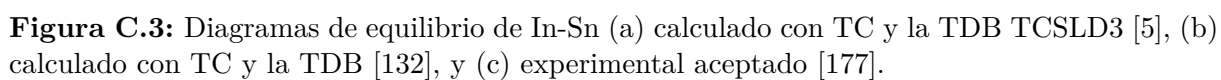
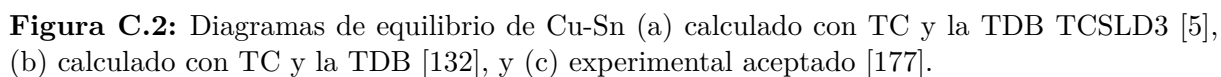
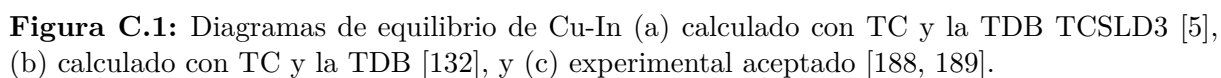
C.1. Comparación entre TCSLD3 y TDB de literatura

Se realizaron cálculos de equilibrio para los binarios, isopleetas e isotermas de Cu-In-Sn utilizando la base de datos armada en este trabajo, a partir de la descripción Liu et al.[132], y la base de datos propiedad de TC, TCSLD3 - *TCS Solder Alloy Solutions Database* versión 3 [5]. Los resultados se comparan a continuación para evaluar el efecto que tienen los diferentes modelos en el equilibrio de fases. Dado que TCSLD3 es una base de datos que comercializa TC no es posible comparar directamente los parámetros de los modelos termodinámicos, pero sí la cantidad de subredes y distribución de especies. Esta información se resume en la Tabla 4.4 del Cap. 4 y se mencionaron también algunas diferencias respecto al equilibrio de la isoterma a 400°C, Fig. 4.8 .

A continuación se presentan los binarios calculados comparados con el diagrama de equilibrio aceptado construido a partir de la evaluación de datos experimentales. Se observa para Cu-In calculado que no hay diferencias entre ambas bases de datos, Fig. C.1. Ambas difieren del diagrama experimental, en rango de composición de δ_1 y η' , también en la fase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ modelada por debajo de los 100°C. Para el Cu-Sn (Fig. C.2), la fase η es modelada incluyendo vacancias en TCSLD3 lo que permite reproducir su extensión en composición. Luego en ambos diagramas calculados la fase β y γ_1 se modela como una única fase, a diferencia de los campos observado experimentalmente. Finalmente, se puede ver en la Fig. C.3 que gran similitud en los diagramas de In-Sn, con la única diferencia en TCSLD3 se modela la fase A4 del (αSn).

En la Fig. C.4 se comparan las isotermas a 555°C calculadas hasta 50%at de In y Sn. Existen diferencias en el equilibrio de la fase γ_1 (no. 4 y 5), en el campo de la fase η (no. 7 y 9) y el campo de β (no. 5 y 1). Ninguno de los dos diagramas predice la región de estabilidad de ζ ternaria como lo indican otros autores a partir de evaluaciones experimentales [114, 208].

Se presentan solamente las dos secciones verticales de la región rica en Cu, las isopleetas de 77 y 80%at. Cu calculadas con estas dos bases de datos, Fig. C.5 y Fig. C.6. Entre ellas se puede apreciar nuevamente, gran similitud pero difieren considerablemente de las determinadas experimentalmente [114, 208]. Más aún, de la comparación con nuestros experimentos encontramos buen acuerdo con las evaluaciones experimentales.



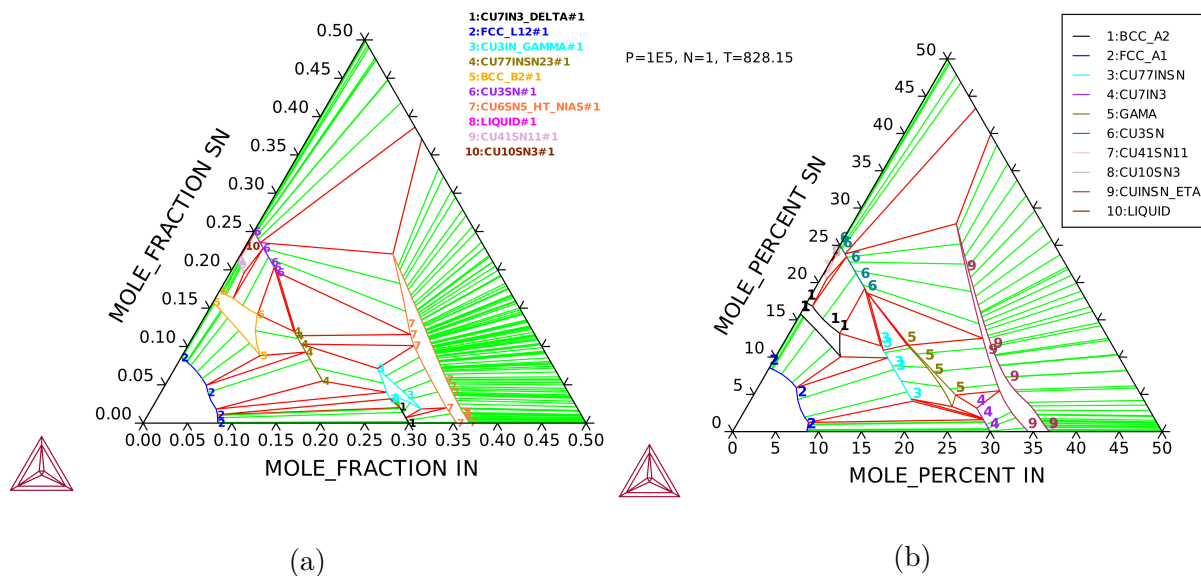


Figura C.4: Isoterma de Cu-In-Sn a 555°C calculada con (a) TCSLD3 y (b) TDB [132].

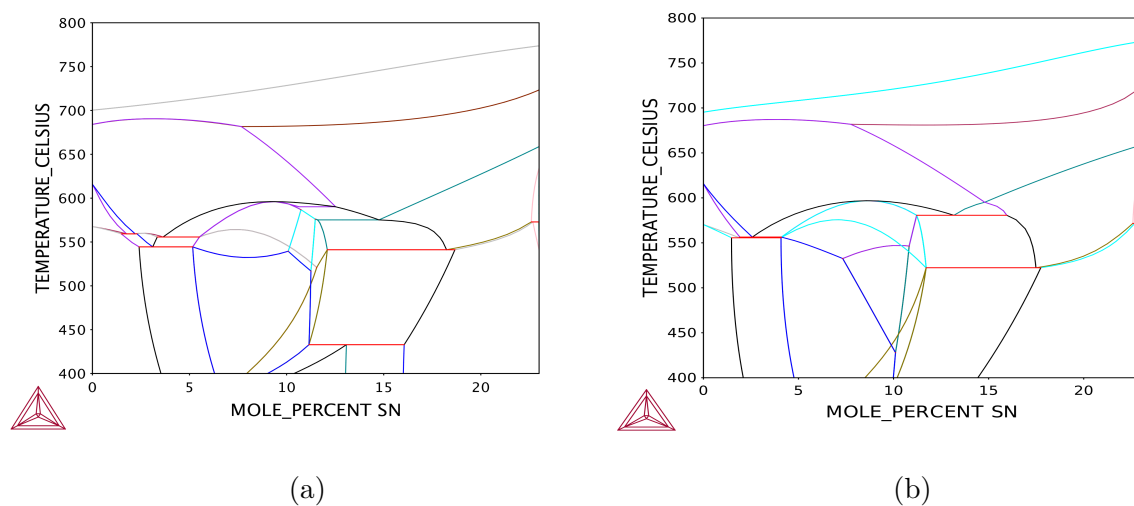


Figura C.5: Isopleta de Cu-In-Sn a 77%at.Cu calculada con (a) TCSLD3 y (b) TDB [132].

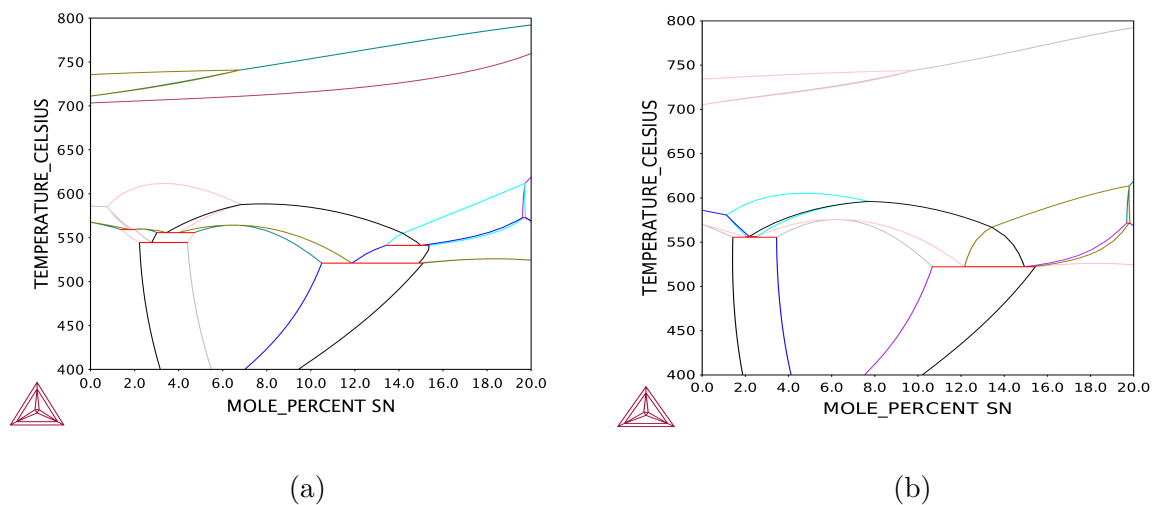


Figura C.6: Isopleta de Cu-In-Sn a 88%at.Cu calculada con (a) TCSLD3 y (b) TDB [132].

Bibliografía

- [1] Iniciativa abierta coordinada por la Fundación Quantum ESPRESSO (Quantum ESPRESSO Foundation). <http://www.quantum-espresso.org>. [Online; accessed 12-08-2017].
- [2] Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation (ICAMS).
- [3] Laboratorio de Caracterización de Materiales (LCM).
- [4] TCNI8 TCS Ni based Superalloys Database, Version 8.1. http://www.thermocalc.com/media/23650/tcni8_extended_info.pdf. [Online; accessed 04-May-2017].
- [5] TCSLD3 - TCS Solder Alloy Solutions Database, Version 3.1.1. http://www.thermocalc.com/media/19852/tcsld311_extended_info.pdf. [Online; accessed 02-July-2016].
- [6] TCSLD3 - TCS Solder Alloy Solutions Database, Version 3.2. http://www.thermocalc.com/media/19852/tcsld3-2_extended_info.pdf. [Online; accessed 21-April-2017].
- [7] 1963. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [8] In-Sn (Indium-Tin). In T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, editors, *Bin. Alloy Phase Diagrams*, chapter Vol 3, pages 2295–96. ASM International, 2nd edition, 1990.
- [9] Kok J. A. and W. H. Keesom. *Physika*, 4:835–842, 1937. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [10] Yurkov V. A. and Ivoninskaya L. A. *Iav. Vysshikh Uchebn. Zavedenii*, 1:138–143, 1962. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [11] Erhard Ahrens. Über die Temperaturabhängigkeit der wahren spezifischen Wärme des Nickels. *Ann. Phys.*, 21(5), 1934.
- [12] Wilson A.J.C. *Phys. Soc.*, 54:487–493, 1942. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [13] G. A. Alers, J. R. Neighbours, and H. Sato. Temperature dependent magnetic contributions to the high field elastic constants of nickel and an Fe-Ni alloy. *J. Phys. Chem. Solids*, 13:40–55, 1960.
- [14] W O Alexander and N B Vaughan. The constitution of the Ni-Al system. *J. Inst. Met.*, 61:247–260, 1937.

- [15] HW Altman, T Rubin, and HL Johnston. Cryogenic laboratory report osu-tr-264-27. *Ohio State University, Columbus, USA*, 1954.
- [16] Durga Ananthanarayanan. *Development of an elastoplastic phase-field model for multi-phase systems*. PhD thesis, Faculty of Engineering Science - KU Leuven, 2015.
- [17] H Ansara. Unpublished assessment of the In-Sn system.
- [18] I Ansara, N Dupin, Hans Leo Lukas, and Bo Sundman. Thermodynamic assessment of the Al-Ni system. *J. Alloys Compd.*, 247(96):20–30, 1997.
- [19] I Ansara and B Sundman. Thermodynamic modeling of ordered phases in the Ni-Al system. 36(4):977–982, 1988.
- [20] MP Arbuzov and IA Zelenkov. Thermal expansion of certain transition metals and alloys on their base. *Fiz Met Metalloved*, 18(2):311–312, 1964.
- [21] Y K Au and C M Wayman. Thermoelastic behavior of the martensitic transformation in B' NIAI alloys. *Scr. Metall.*, 6:1209–1214, 1972.
- [22] G Aurelio, S A Sommadossi, and G J Cuello. Neutron diffraction study of stability and phase transitions in Cu-Sn-In alloys as alternative Pb-free. *J. Appl. Phys.*, 112(053520):1–7, 2012.
- [23] G Aurelio, S.A. Sommadossi, and G.J. Cuello. Crystal Structure of Cu-Sn-In Alloys Around the η -Phase Field Studied by Neutron Diffraction. *J. Electron. Mater.*, 41(11):3223–3231, nov 2012.
- [24] Z. Avraaescu, A. *Tech. Physik*, 20(7):213–217, 1937. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [25] Downie D. B. and Martin J. F. *I. Chem Thermodynamics*, 12:779–786, 1980. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [26] Fraser D. B. and Hotlfs H. A. C. *Can. J. Phys.*, 43:193–219, 1965. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [27] Zahra Bahari, Emma Dichi, and Bernard Legendre. The equilibrium phase diagram of the copper – indium system : a new investigation. 401:131–138, 2003.
- [28] L Baqué, D Torrado, G Aurelio, D G Lamas, S F Aricó, A F Craievich, and S Sommadossi. Phase Identification of Cu-In Alloys with 45 and 41.25 at. % In Compositions. *J. Phase Equilibria Diffus.*, 35(1):2–10, feb 2014.
- [29] L. Baqué, D. Torrado, D.G. Lamas, S.F. Aricó, A.F. Craievich, and S. Sommadossi. Crystallographic characterization of Cu–In alloys in the 30–37at % In region. *Calphad*, 43:1–6, 2013.

- [30] S. Baroni, P. Giannozzi, and E. Isaev. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 71:39–57, 2010.
- [31] D. Bastidas. Tesis de grado. Cu-In-Sn. *Laboratorio de Caracterización de Materiales - FAIN - UNCOMA*, 2014.
- [32] B. Boettinger, U. Kattner, and K.-W. Moon. Phase Diagrams & Computational Thermodynamics DTA Simulation Files., 2003.
- [33] W. J. Boettinger and U. R. Kattner. On differential thermal analyzer curves for the melting and freezing of alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, 33(6):1779–1794, 2002.
- [34] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon, and J. H. Perepezko. *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*. NIST National Institute of Standards and Technology, Technology Administration, U.S. Department of Commerce, special pu edition, 2006.
- [35] R M Bozort. Nickel. In D Van Nostrand, editor, *Ferromagnetism*. New York, 1951.
- [36] A J Bradley and A Taylor. An X-Ray Analysis of the Nickel-Aluminium System. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 159(March):56–72, 1937.
- [37] J K Brandon, W B Pearson, and D J N Tozer. A Single-Crystal X-ray Diffraction Study of the ζ Bronze Structure, Cu₂₀Sn₆. *Acta Crystallogr. Sect. B*, 31:774–779, 1975.
- [38] H Bronson and J Wilson. The heat capacities of A, Ni, Zn, Cd, y Pb from -80° to 120°C. *Can. J. Res.*, 14(10):181–193, 1936.
- [39] H. L. Bronson, E. W. Hewson, and A. J. C. Wilson. The Heat Capacity of Silver and Nickel between 100° and 500 °C. *Can. J. Res.*, 14a(10):194–199, 1936.
- [40] B P Burton, N Dupin, S G Fries, G Grimvall, A Fernandez-Guillermet, P Miodownik, W A Oates, and V Vinograd. Using Abinitio calculations in the Calphad enviroment. *Zeitschrift fur Met.*, 92, 2001.
- [41] R H Busey and W Giauque. The Heat Capacity of Ni from 15 to 300 K. Entropy and Free Energy Functions. *J. Am. Chem. Soc.*, 78(1):3263–3266, 1952.
- [42] Hopkins D. C. *Ph.D. Thesis. Uni. Illinois*, pages 1–82, 1962. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [43] Nix F. C. and MacNair D. *Phys. Rev.*, 60:597, 1941. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [44] Tahir Cagin and B Montgomery Pettitt. Elastic constants of nickel: Variations with respect to temperature and pressure. *Phys. Rev. B*, 39(17):484–491, 1989.
- [45] C. Carrascal. Tesis de grado. Cu-In-Sn. *Laboratorio de Caracterización de Materiales - FAIN - UNCOMA*, 2016.

- [46] M. W. Chase, I. Ansara, A. Dinsdale, G. Eriksson, G. Grimvall, L. Hoglund, and H. Yokokawa. THERMODYNAMIC MODELS AND DATA FOR PURE ELEMENTS AND OTHER ENDMEMBERS OF SOLUTIONS - Group 1: Heat capacity models for crystalline phases from 0 K to 6000 K. *Calphad*, 19(4):437–447, 1995.
- [47] F.Z Chrifi-Alaoui, M Nassik, K Mahdouk, and J.C Gachon. Enthalpies of formation of the Al–Ni intermetallic compounds. *J. Alloys Compd.*, 364(1-2):121–126, feb 2004.
- [48] K Clusius and J Goldman. Zur Atomwärme des Ni bei tiefen Temperaturen. pages 256–262, 1936.
- [49] Grant O. Cook and Carl D. Sorensen. Overview of transient liquid phase and partial transient liquid phase bonding. *J. Mater. Sci.*, 46(16):5305–5323, 2011.
- [50] Bijl D. and Pullan H. 1955. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [51] Pathak P. D. and Vasavada N. G. PhD thesis, J. Phys. C., 1970. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [52] Theresa Davey. *Thermodynamic assessments of the (Zr,Hf) carbides and borides revisited and informed by the calculation of defect formation energies in ZrC*. PhD thesis, Imperial College London, 2017.
- [53] M De Bondt and A Deruyttere. Pearlite and Bainite Formation in a Cu-16.5 At.(Sn Alloy. *Acta Metall.*, 15(6):993–1005, 1967.
- [54] Maarten de Jong, Wei Chen, Thomas Angsten, Anubhav Jain, Randy Notestine, Anthony Gamst, Marcel Sluiter, Chaitanya Krishna Ande, Sybrand van der Zwaag, Jose J Plata, Cormac Toher, Stefano Curtarolo, Gerbrand Ceder, Kristin a. Persson, and Mark Asta. Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds. *Sci. Data*, 2:150009, mar 2015.
- [55] S Ramos De Debiaggi, G F Cabeza, C Deluque Toro, A M Monti, S Sommadossi, and A Fernández Guillermet. Ab initio study of the structural , thermodynamic and electronic properties of the Cu 10 In 7 intermetallic phase. *J. Alloys Compd.*, 509(7):3238–3245, 2011.
- [56] N. Del Negro. Colaboración experimental en Cu-In-Sn. *Instituto Sabato - UNSAM*, 2015-16.
- [57] P D Desai. Thermodynamic Properties of Aluminum. *Int. J. Thermophys.*, 8(5), 1987.
- [58] P D Desai. Thermodynamic Properties of Nickel. *Int. J. Thermophys.*, 8(6), 1987.
- [59] A. T. Dinsdale, A Watson, A. Kroupa, Jan Vrestal, A. Zemanova, and J. Vizdal. *COST Action 531 - Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering*. COST office, 2008.
- [60] A.T. Dinsdale. SGTE Data for Pure Elements. *Calphad*, 15(4):317–425, 1991.

- [61] Jaromir Drápala, P. Kubiček, J. Vřešťál, and M. Losertová. Study of Reaction Diffusivity in the Copper–Indium–Tin Ternary System. *Defect Diffus. Forum*, 263:231–236, 2007.
- [62] N Dupin, I Ansara, and Bo Sundman. Thermodynamic Re-assessment of Al-Cr-Ni. *Calphad*, 25(2):279–298, 2001.
- [63] Pochapsky T. E. *Acta Met.*, 1:747–751, 1953. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [64] Willianis A. M. Eastman E. D. and Young T. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 46:1178–1183, 1924. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [65] M Elding-Pontén, L Stenberg, and S Lidin. The eta-phase field of the Cu-In system. *J. Alloys Compd.*, 261:162–171, 1997.
- [66] M. Ellner, U. Kattner, and B. Predel. Konstitutionelle und strukturelle untersuchungen im aluminiumreichen teil der systeme Ni-Al und Pt-Al. *J. Less-Common Met.*, 87(2):305–325, 1982.
- [67] P. Giannozzi *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21:395502, 2009.
- [68] M Ewert. The Specific Heats and the Allotropism of Nickel between 0 and 1000° C. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 39:833–838, 1936.
- [69] Giaume W. F. and Meads P. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 63:1897–1901, 1941. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [70] Jones O. Figgins B. F. and Riley D. P. *Phil. Mag.*, 2:748, 1957. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [71] F. C. Frank and J. S. Kasper. Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and Basic Principles. *Acta Crystallogr.*, 11(3):184–190, 1958.
- [72] F. C. Frank and J. S. Kasper. Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures. *Acta Crystallogr.*, 12(7):483–499, 1959.
- [73] D B Fraser and A C Hollis-Hallett. *Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys.*, 7:689, 1961.
- [74] Suzana G. Fries and Bo Sundman. Using Re-W σ -phase first-principles results in the Bragg-Williams approximation to calculate finite-temperature thermodynamic properties. *Phys. Rev. B*, 66(1):012203, 2002.
- [75] Shinichi Fujiuchi, Carol Handwerker, Masao Hirano, Ursula Kattner, Kilwon Moon, Hide-mi Nawafune, and Suganuma Katsuaki. Lead-free soldering in electronics. In Suganuma Katsuaki, editor, *Lead-free Solder. Electron.*, chapter 1, page 376. Marcel Dekker, Inc, 2004.
- [76] Lehrstuhl für Theoretische Hüttenkunde. *Landolt-Börnstein New Series, Group IV*, 1979.

- [77] S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, and H. Flandorfer. The Cu-Sn phase diagram , Part I : New experimental results. *Intermetallics*, 34:142–147, 2013.
- [78] Maier C. G. and Anderson C. T. *J. Chem. Phys.*, 2:513–527, 1934. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [79] W F Gale and D A Butts. Transient liquid phase bonding. *Sci. Technol. Weld. Join.*, 9(4):283–300, 2004.
- [80] H. Y. Geng, N. X. Chen, and M. H. F. Sluiter. First-principles equation of state and phase stability for the Ni-Al system under high pressures. *Phys. Rev. B*, 70(9):094203, 2004.
- [81] H. Y. Geng, M. H. F. Sluiter, and N. X. Chen. Cluster expansion of electronic excitations: Application to fcc Ni-Al alloys. *J. Chem. Phys.*, 122(21):214706, 2005.
- [82] H. Y. Geng, M. H. F. Sluiter, and N. X. Chen. Order-disorder effects on the equation of state for fcc Ni-Al alloys. *Phys. Rev. B*, 72(1):014204, 2005.
- [83] Georg Kresse, Martijn Marsman and Jürgen Furthmüller. Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>. [Online; accessed 12-08-2017].
- [84] Stepanova M. G. Gerchlkova N. S. et al., Kolobnev N. I. and Fridlyander I. N. 1963. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [85] G. Ghosh and M. Asta. Phase Stability, Phase Transformations, and Elastic Properties of Cu₆Sn₅: Ab initio Calculations and Experimental Results. *J. Mater. Res.*, 20(11):3102–3117, 2005.
- [86] a. Glensk, B. Grabowski, T. Hickel, and J. Neugebauer. Understanding Anharmonicity in fcc Materials: From its Origin to ab initio Strategies beyond the Quasiharmonic Approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 114(19):195901, 2015.
- [87] Jon Gabriel Goiri and Anton Van Der Ven. Phase and structural stability in Ni-Al systems from first principles. *Phys. Rev. B*, 94(9):16–19, 2016.
- [88] B Grabowski, T Hickel, and F Kormann. Advancing DFT to finite temperatures: Methods and applications in steel design. *Lawrence Livermore Natl. Lab.*, 2011.
- [89] B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel, and J. Neugebauer. Ab initio up to the melting point: Anharmonicity and vacancies in aluminum. *Phys. Rev. B*, 79(13):134106, apr 2009.
- [90] Göran Grimvall. Reconciling ab initio and semiempirical approaches to lattice stabilities. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chem. Chem. Phys.*, 102(9):1083–1087, 1998.
- [91] Göran Grimvall. *Thermophysical properties of materials*. Elsevier, 1999.
- [92] Peisl Guerard B., Von and Waidelich W. *Phys. Stat. sol.*, 29:59, 1968. Thermodynamics Properties of Aluminum.

- [93] K.P. Gupta, C.H. Cheng, and P.a. Beck. Low-temperature specific heat of F.C.C alloys of 3d-transition elements. *J. Phys. Chem. Solids*, 25(1):73–83, 1964.
- [94] M. E. Gurevich and L. N. Larikov. Neutron scattering measurements of phonons in nickel at elevated temperatures. *Faz. Prevrashchen. Metal. Splavakh Akad. Nauk Ukr. SSR. Engl. transl: US Air Force Report FTD-MT-24-893-71 p 12*, 27:230, 1970.
- [95] Quintiey H. and Taylor G. I. *Proc. Roy. Soc.(London)*, 163A(913):157–181, 1937. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [96] Bengt Hallstedt. Molar volumes of Al, Li, Mg and Si. *Calphad*, 31(2):292–302, jun 2007.
- [97] Bengt Hallstedt, Nathalie Dupin, Mats Hillert, Lars Höglund, Hans Leo Lukas, Julius C. Schuster, and Nuri Solak. Thermodynamic models for crystalline phases. Composition dependent models for volume, bulk modulus and thermal expansion. *Calphad*, 31(1):28–37, mar 2007.
- [98] E T Hening and Hans Leo Lukas. Kalorimetrische Bestimmung der Bildungsenthalpie und die Beschreibung der Fehlordnung der geordneten beta-Phase (Ni,Cu)_{1-x} Alx. *Zeitschrift fur Met.*, 66:98–106, 1975.
- [99] Jenkins R. J. and Parker W. J. *WADD TR, 61-95*, pages 1–27, 1961. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [100] Kroupa A J., Drápala, Kozelková R., Vodárek V., Kubíček P. , Vřešťál J. STUDY OF THE COPPER – INDIUM – TIN TERNARY SYSTEM BY MEANS OF REACTIVE DIFFUSION. *Acta Metall. Slovaca*, 13(4):642–653, 2007.
- [101] M.H.G. Jacobs and H.A.J. Oonk. A realistic equation of state for solids. *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 24(March 2000):133–147, 2001.
- [102] Anubhav Jain, Kristin A. Persson, and Gerbrand Ceder. Research Update: The materials genome initiative: Data sharing and the impact of collaborative ab initio databases. *APL Mater.*, 4(5), 2016.
- [103] Dominika Jendrzeczyk-Handzlik, Wojciech Gierlotka, and Krzysztof Fitzner. Thermodynamic properties of liquid copper-indium-tin alloys determined from e.m.f. measurements. *J. Chem. Thermodyn.*, 41(2):250–256, 2009.
- [104] Wang K. and Robert R. R. *Philosophical Magazine*, 80:1629–1643, 2000. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [105] C R Kao, A Bolcavage, S. L Chen, S W Chen, and Y A Chang. Phase Equilibria of the Cu-In System II : Thermodynamic Assessment and Calculation of Phase Diagram. *J. Phase Equilibria*, 14(1):22–30, 1993.
- [106] FIZ Karlsruhe. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, 2017.

- [107] Larry Kaufman and Harold Bernstein. Computer calculation of phase diagrams. with special reference to refractory metals. 1970.
- [108] W Keesom and W Clark. The atomic heat of Ni from 1.1 to 19.0 K. *Phys. II*, 235:513–520, 1935.
- [109] Hideyo M. Ken I. H. and Yutaka T. *J. Physic Society Japan*, 10:909–910, 1955. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [110] Dae-Gon Kim and Seung-Boo Jung. Interfacial reactions and growth kinetics for intermetallic compound layer between In–48Sn solder and bare Cu substrate. *J. Alloys Compd.*, 386(1-2):151–156, jan 2005.
- [111] Comish A. J. King D. and Burke J. *Journal of Applied Physics*, 37:4717–4722, 1966. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [112] A.E. Kissavos, S. Shallcross, V. Meded, L. Kaufman, and I.a. Abrikosov. A critical test of ab initio and CALPHAD methods: The structural energy difference between bcc and hcp molybdenum. *Calphad*, 29(1):17–23, 2005.
- [113] T. G. Kollie. Measurements of the thermal-expansion of Ni from 300 to 1000 K and determination of the power-law constants near the Curie temperature. *Phys. Rev. B*, 16(1):4872–4881, 1977.
- [114] W Köster, T Goedecke, and D Heine. Der Aufbau des Systems Kupfer-Indium-Zinn im Bereich von 100 bis 50 at. % Cu. *Zeitschrift fur Met.*, 63:802–807, 1972.
- [115] von F. Krauf and H. Warncke. Die spezifische Wärme von Nickel zwischen 180 und 1160°. *Zeitschrift fur Met.*, 46(1):61–70, 1955.
- [116] M. Kresch, O. Delaire, R. Stevens, J. Y.Y. Lin, and B. Fultz. Neutron scattering measurements of phonons in nickel at elevated temperatures. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 75(10):1–7, 2007.
- [117] G Kresse and J Furhmüller. Software vasp, vienna (1999); g. kresse, j. hafner. *Phys. Rev. B*, 47:R558, 1993.
- [118] G Kresse and J Furthmüller. *Vienna Ab-initio Simulation Package*. PhD thesis, Technische Universität Wien, 1993.
- [119] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, 6(1):15–50, 1996.
- [120] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16):11169, 1996.
- [121] E. Lapp. Étude de la chaleur spécifique vraie du Ni. *Ann. Phys.*, 12:486–489, 1929.

- [122] A.K. Larsson, L. Stenberg, and S. Lidin. The superstructure of domain-twinned η -Cu₆Sn₅. *Acta Crystallogr. Sect. B*, 50(6):636–643, 1994.
- [123] Tomi Laurila and Alope Paul. Understanding the Growth of Interfacial Reaction Product Layers between Dissimilar Materials. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 8436(July):1–33, 2015.
- [124] H Laves, F and Witte. Crystal structure of MgNi₂ and its relation to the types MgCu₂ and MgZn₂. *Metallwirtschaft*, 14:645–649, 1935.
- [125] Armel Le Bail. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffr.*, 20(04):316–326, 2005.
- [126] Byeong-joo Lee, Chang-seok Oh, and Jae-hyeok Shim. Thermodynamic Assessments of the Sn-In and Sn-Bi Binary Systems. *J. Electron. Mater.*, (6), 1996.
- [127] Sheldon Levy and Rohn Truell. Ultrasonic attenuation in magnetic single crystals. *Rev. Mod. Phys.*, 25(1):140–145, 1953.
- [128] D. Li, P. Franke, S. Fürtauer, D. Cupid, and H. Flandorfer. The Cu-Sn phase diagram part II: New thermodynamic assessment. *Intermetallics*, 34:148–158, 2013.
- [129] Zuoan Li, Sabine Knott, Zhiyu Qiao, and Adolf Mikula. Calorimetric Investigations of Liquid Cu-In-Sn Alloys. *Mater. Trans.*, 47(8):2025–2032, 2006.
- [130] Shih-Kang Lin, Ching-Feng Yang, Shyr-Harn Wu, and Sinn-Wen Chen. Liquidus Projection and Solidification of the Sn-In-Cu Ternary Alloys. *J. Electron. Mater.*, 37(4):498–506, 2008.
- [131] H S Liu, X J Liu, Y Cui, C P Wang, I Ohnuma, R Kainuma, Z P Jin, and K Ishida. Thermodynamic Assessment of the Cu-In Binary System. *J. Phase Equilibria*, 23(5):409–415, 2002.
- [132] X. J. Liu, H. S. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, S. Itabashi, K. Kameda, and K. Yamaguchi. Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria in the Cu-In-Sn System. *J. Electron. Mater.*, 30(9):1093–1103, 2001.
- [133] X J Liu, C P Wang, I Ohnuma, R Kainuma, and K Ishida. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria in the Cu-Sn and Cu-Sn-Mn Systems. *Metall. Mater. Trans. A*, 35(June):1641–1654, 2004.
- [134] G A Lopez, S Sommadossi, W Gust, E J Mittemeijer, and P Zieba. Phase Characterization of Diffusion Soldered Ni / Al / Ni Interconnections. *INTERFACE Sci.*, 10:13–19, 2002.
- [135] G A López, S Sommadossi, P Zieba, W Gust, and E J Mittemeijer. Kinetic behaviour of diffusion-soldered Ni / Al / Ni interconnections. *Mater. Chem. Phys.*, 78:459–463, 2002.
- [136] X Lu, M Selleby, and B Sundman. Theoretical modeling of molar volume and thermal expansion. *Acta Mater.*, 53(8):2259–2272, 2005.

- [137] Z. W. Lu, S.-H. H. Wei, Alex Zunger, S. Frota-Pessoa, and L. G. Ferreira. First-principles statistical mechanics of structural stability of intermetallic compounds. *Phys. Rev. B*, 44(2):512–544, jul 1991.
- [138] H. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman. “*Computational Thermodynamics. The Calphad Method*”.
- [139] Zoli M. and Bortolani V. *J. Phys.*, pages 525–539, 1990. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [140] Maeder. *Metall*, 5(1):1–5, 1951. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [141] Dr. Jörg Koßmann. Colaboración en Al-Ni, cálculos en VASP de energías de formación, volumen y constantes elásticas de compuestos de Al-Ni. *ICAMS, Ruhr Universität Bochum, Bochum, Alemania*, 2015-16.
- [142] R.M. Martin. *Electronic Structure. Basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, Urbana–Champaign, 2004.
- [143] T. B. Massalski and U. Mizutani. Electronic structure of Hume-Rothery phases. *Prog. Mater. Sci.*, 22(3-4):151–262, 1978.
- [144] R. Mathieu, N. Dupin, J. C. Crivello, K. Yaqoob, A. Breidi, J. M. Fiorani, N. David, and J. M. Joubert. CALPHAD description of the Mo-Re system focused on the sigma phase modeling. *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 43:18–31, 2013.
- [145] K. Matuszewski, R. Rettig, H. Matysiak, Z. Peng, I. Povstugar, P. Choi, J. Müller, D. Raabe, E. Spiecker, K.J. Kurzydłowski, and R.F. Singer. Effect of ruthenium on the precipitation of topologically close packed phases in Ni-based superalloys of 3rd and 4th generation. *Acta Mater.*, 95:274–283, 2015.
- [146] Tetsuo Mohri, J. M. Sanchez, and Didier de Fontaine. Overview no. 43: Binary ordering prototype phase diagrams in the cluster variation approximation. *Acta Metall.*, 33(7):1171–1185, 1985.
- [147] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12):5188–5192, 1976.
- [148] H Moser. Messung der wahren spezifischen Waerme von Ag, Ni, beta-Messing, Quarzkristall und Quartzglas zwischen 50 und 700°C nach einer verfeinerten Methode. *Phys. Zeitschrift*, 23(2):737–753, 1936.
- [149] F D Murnaghan. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 30(9):244–247, 1944.
- [150] Kamm G. N. and Alers G. A. *J. appl. Phys.*, 35:327, 1964. Thermodynamics Properties of Aluminum.

- [151] J. R. Neighbours, F W Bratten, and C Smith. The elastic constants of Ni. *J. Appl. Phys.*, 23(4):389–393, 1952.
- [152] Ikuo Ohnuma. *Private communication. Cu-In-Sn TDB file.* 2016.
- [153] E A Owen and E L Yates. X-ray measurement of the thermal expansion of pure Ni. *Philos. Mag.*, 142(21):809–819, 1936.
- [154] Dr. Mauro Palumbo. Colaboración en Al-Ni, cálculos en Quantum Espresso de energía libre a temperatura finita para Al y Ni. *ICAMS, Ruhr Universität Bochum, Bochum, Alemania*, 2015-16.
- [155] M. Palumbo, B. Burton, A. Costa e Silva, B. Fultz, B. Grabowski, G. Grimvall, B. Hallstedt, O. Hellman, B. Lindahl, A. Schneider, P. E. a. Turchi, and W. Xiong. Thermodynamic modelling of crystalline unary phases. *Phys. Status Solidi*, 251(1):14–32, jan 2014.
- [156] Mauro Palumbo, Suzana G Fries, Andrea Dal Corso, Fritz Kürmann, Tilmann Hickel, Jürg Neugebauer, Andrea Dal Corso, Fritz Kürmann, Tilmann Hickel, Jürg Neugebauer, Andrea Dal Corso, Fritz Kürmann, Tilmann Hickel, and Jürg Neugebauer. Reliability evaluation of thermophysical properties from first-principles calculations. *J. Phys. Condens. Matter*, 26(33):335401, aug 2014.
- [157] Mauro Palumbo, Suzana G. Fries, Thomas Hammerschmidt, Taichi Abe, Jean-Claude Crivello, Abed Al Hasan Breidi, Jean-Marc Joubert, and Ralf Drautz. First-principles-based phase diagrams and thermodynamic properties of TCP phases in Re–X systems (X=Ta, V, W). *Comput. Mater. Sci.*, 81:433–445, jan 2014.
- [158] PD Pathak, MC Gupta, and JM Trivedi. Recording instrument for measurement of thermal expansion. *INDIAN J PHYSICS*, 43(2):104–107, 1969.
- [159] R.E. Pawel and E.E. Stansbury. The specific heat of copper, nickel, and copper-nickel alloys. *J. Phys. Chem. Solids*, 26:607–613, 1965.
- [160] William Burton Pearson. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, international series of monographs on metal physics and physical metallurgy vol. 4, 1958.
- [161] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [162] Bernard Persoz. Méthodes de mesure de chaleur spécifique vraie. *Am. Phys*, 14:295–301, 1940.
- [163] Shuying Piao and Sven Lidin. A New Compound in the Cu-In System - the Synthesis and Structure of Cu₁₀In₇. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 634(14):2589–2593, 2008.
- [164] a. Popovic and L. Bencze. Mass spectrometric determination of ternary interaction parameters of liquid Cu-In-Sn alloy. *Int. J. Mass Spectrom.*, 257(1-3):41–49, 2006.

- [165] Materials Project. Materials Project.
- [166] G P Purja Pun and Y Mishin. Molecular dynamics simulation of the martensitic phase transformation in NiAl alloys. *J. Phys. Condens. Matter*, 22(39):395403, 2010.
- [167] S. B. Ramos, N. V. González Lemus, C. E. Deluque Toro, G. F. Cabeza, and A. Fernández Guillermet. Systematics of Structural, Phase Stability, and Cohesive Properties of η' -Cu₆(Sn,In)₅ Compounds Occurring in In-Sn/Cu Solder Joints. *J. Electron. Mater.*, 6, 2017.
- [168] S. Ramos De Debiaggi, C. Deluque Toro, G. F. Cabeza, and A. Fernández Guillermet. Ab initio comparative study of the Cu-In and Cu-Sn intermetallic phases in Cu-In-Sn alloys. *J. Alloys Compd.*, 542(November):280–292, 2012.
- [169] M Rasamny, M Weinert, G W Fernando, and R E Watson. Electronic structure of a neutral oxygen vacancy in Al₃Ni. *Phys. Rev. B*, 64:144107, 2001.
- [170] Paola Riani, Gabriele Cacciamani, Nadia Parodi, Gabriella Borzone, Rinaldo Marazza, Francesca Nanni, and Gualtiero Gusmano. Phase equilibria in the In–Sn-rich part of the Cu–In–Sn ternary system. *J. Alloys Compd.*, 487(1-2):90–97, nov 2009.
- [171] F Richter and U Lotter. On the volume magnetostriction of nickel, iron, and cobalt. *physica status solidi (b)*, 34(2), 1969.
- [172] W. Rodebush and C. Michalek. The atomic heat capacities of Fe and Ni at low temperatures. *Contrib. from Chem. Lab. Univ. Illinois*, 47:2117–2121, 1925.
- [173] Jutta Rogal, Sergiy V. Divinski, Mike W. Finnis, Albert Glensk, Jörg Neugebauer, John H. Perepezko, Sergej Schwalow, Marcel H. F. Sluiter, and Bo Sundman. Perspectives on point defect thermodynamics. *Phys. status solidi*, 251(1):97–129, jan 2014.
- [174] Meyer H. Rorer D. C. and Richardson R. C. pages 1–29, 1962. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [175] Cooper A. S. *Acta Cryst.*, 15:578–583, 1962. Thermodynamics Properties of Aluminum.
- [176] R. Saniz, Lin-Hui Ye, T. Shishidou, and A. J. Freeman. Structural, electronic, and optical properties of Al₃Ni: First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 74(1):014209, 2006.
- [177] N. Saunders and A. P. Miodownik. Cu-Sn (Copper-Tin). In T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, editors, *Bin. Alloy Phase Diagrams*, chapter Vol 2, pages 1481–1483. ASM International, 2nd edition, 1990.
- [178] Nigel Saunders and A Peter Miodownik. *CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide*, volume 1. Elsevier, 1998.
- [179] SGTE. SGTE - Scientific Group Thermodata Europe.

- [180] WM Shaw and LD Muhlestein. Investigation of the phonon dispersion relations of chromium by inelastic neutron scattering. *Physical Review B*, 4(3):969, 1971.
- [181] J.-H. SHIM, C.-S. OH, B.-J. LEE, and D. N. LEE. Thermodynamic assessment of the Cu-Sn system. *Zeitschrift für Met.*, 87(3):205–212, 1996.
- [182] G V Sin’ko and N A Smirnov. Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp Al crystals under pressure. *J. Phys. Condens. MATTER*, 14:6989–7005, 2002.
- [183] M H F Sluiter, A Pasturel, and Y Kawazoe. Prediction of site preference and phase stability of transition metal based frank-kasper phases. *EPD Congr. 2005*, pages 409–435, 2005.
- [184] Marcel Sluiter and Yoshiyuki Kawazoe. Explanation for the configurational heat capacity of ordered phases. *Phys. Rev. B*, 59(5):3280–3282, 1999.
- [185] M.H.F. Sluiter. Ab initio lattice stabilities of some elemental complex structures. *Calphad*, 30(4):357–366, 2006.
- [186] S Sommadossi and A Fernandez-Guillermet. Interface reaction systematics in the Cu / In-48Sn / Cu system bonded by diffusion soldering. *Intermetallics*, 15:912–917, 2007.
- [187] S Sommadossi, W Gust, and E J Mittemeijer. Characterization of the reaction process in diffusion-soldered Cu/In-48 at . % Sn/Cu joints. *Mater. Chem. Phys.*, 77:924–929, 2002.
- [188] P. R. Subramanian and D. E. Laughlin. The Cu-In (Copper-Indium) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 10(5):554–568, 1989.
- [189] P. R. Subramanian and D. E. Laughlin. Cu-In (Copper-Indium). In T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, editors, *Bin. Alloy Phase Diagrams*, chapter Vol.2, pages 1424–1426. ASM International, 2nd edition, 1990.
- [190] In Kook Suh, H. Ohta, and Y. Waseda. High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction. *J. Mater. Sci.*, 23(2):757–760, 1988.
- [191] Bo Sundman and John Ågren. A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications. *J. Phys. Chem. Solids*, 42(2):297–301, 1981.
- [192] K. Syassen and W. B. Holzapfel. Isothermal compression of Al and Ag to 120 kbar. *J. Appl. Phys.*, 49(8):4427–4430, 1978.
- [193] C Sykes and H Wilkinson. The specific heat of nickel from 100C to 600 C. *Proc. Phys. Soc.*, 50(5):834–851, 1938.
- [194] Berg W. T. *Physical Review*, 167:583–586, 1968. Thermodynamics Properties of Aluminum.

- [195] Yasunori Tanji. Thermal expansion coefficient and spontaneous volume magnetostriction of Fe-Ni (fcc) alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, 31(5):1366–1373, 1971.
- [196] A. Taylor and N. J. Doyle. Further Studies on the Ni-Al System. I. The beta-NiAl and delta Ni₂Al₃ phase fields. *J. Appl. Cryst.*, 5:201, 1972.
- [197] Thermo-Calc. Thermo-Calc, 2016.
- [198] Thermo-Calc. Thermo-Calc Documentation Set, 2017.
- [199] Crispulo Enrique Deluque Toro. *Modelado computacional de intermetálicos binarios de los sistemas Cu-In-Sn y Ni-In-Sn para aplicaciones en tecnologías de unión libres de Pb*. PhD thesis, Universidad Nacional de San Martín, 2014.
- [200] S. Tumminello. *Cinética de crecimiento de fases intermetálicas en el proceso de unión por transición de fase líquida (TLPB) en el sistema Al-Ni*. PhD thesis, 2012.
- [201] S. Tumminello and S. Sommadossi. Growth Kinetics of Intermetallic Phases in Transient Liquid Phase Bonding Process (TLPB) in Al /Ni System. *Defect Diffus. Forum*, 323-325:465–470, apr 2012.
- [202] Patrice E.a. Turchi, Igor a. Abrikosov, Benjamin Burton, Suzana G. Fries, Göran Grimvall, Larry Kaufman, Pavel Korzhavyi, V. Rao Manga, Munekazu Ohno, Alexander Pisch, Andrew Scott, and Wenqing Zhang. Interface between quantum-mechanical-based approaches, experiments, and CALPHAD methodology. *Calphad*, 31(1):4–27, 2007.
- [203] S Umino. On the Heat of Transformation of Ni and Co. *Res. Lab. Yawata Imp. Steel Work.*, pages 593–, 1927.
- [204] A. Urrutia, S. Tumminello, S. F. Aricó, and S. Sommadossi. Characterization of Al-Ni intermetallics around 30-60 at % Al for TLPB application. *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 44:108–113, 2014.
- [205] Andrea Urrutia, Silvana Tumminello, Diego Germán Lamas, and Silvana Sommadossi. X-Ray Characterization of Intermetallic Phases in Al/Ni Multilayer System. *Procedia Mater. Sci.*, 8:1150–1159, 2015.
- [206] W Vandermeulen and A Deruyttere. On the decomposition of the Cu-Sn gamma phase at lower temperatures. *Scr. Metall.*, 6:579–586, 1972.
- [207] Yon Lo Vegard. Yon Lo Vegard. *Zeitschrift für Phys.*, 5(1):17–26, 1921.
- [208] Tamara Velikanova, Michail Turchanin, and Olga Fabrichnaya. Copper – Indium – Tin. *Landolt-Börnstein New Ser. IV/11C3 MSIT®*, pages 249–273, 2007.
- [209] Y. Wang, S. Curtarolo, C. Jiang, R. Arroyave, T. Wang, G. Ceder, L.-Q. Chen, and Z.-K. Liu. Ab initio lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability. *Calphad*, 28(1):79–90, mar 2004.

- [210] Zeng-Jie Wang and Toyohiko J. Konno. Concurrent emergence of Hume-Rothery phases in Cu-8.6 % Sn alloy annealed at 573 K. *Philos. Mag.*, pages 1–22, 2012.
- [211] Zeng-jie Wang and Toyohiko J Konno. Discontinuous precipitation with metastable ζ phase in a Cu–8.6 % Sn alloy. *Philos. Mag.*, 93(8):949–974, 2013.
- [212] Von Arne Westgren and Gösta Phragmén. Röntgenanalyse der Kupfer-Zinnlegierungen. 202:80–89, 1928.
- [213] GK White. Thermal expansion of magnetic metals at low temperatures. *Proceedings of the Physical Society*, 86(1):159, 1965.
- [214] Jia Yi Yan and G. B. Olson. Molar volumes of bcc, hcp, and orthorhombic Ti-base solid solutions at room temperature. *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 52:152–158, 2016.
- [215] Ying Yang, Chuan Zhang, Shuanglin Chen, Dane Morgan, and Y. Austin Chang. First-principles calculation aided thermodynamic modeling of the Mo-Re system. *Intermetallics*, 18(4):574–581, 2010.
- [216] M Yousuf, P C Sahu, H K Jajoo, S Rajagopalan, and K Govinda Rajan. Effect of magnetic transition on the lattice expansion of nickel. *J. Phys. F Met. Phys.*, 16(3):373–380, 1986.

Curriculum Vitae

Silvana Deisy Paulina Tumminello

22 Febrero, 1985

Cutral-Có, Neuquén, Argentina

dytumminello@gmail.com

Educación

- desde 2012 Estudiante de doctorado en el Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, Argentina.
- 2004 - 2012 Ingeniera Química, Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina.
- 1998 - 2003 Técnica química, E.P.E.T N°1 Margarita Salinas de Paez, Neuquén, Argentina.

Distinciones

- 2012 **Beca de grado** “Estímulo a las vocaciones científicas”, CIN, Argentina.
- 2012 **Premio Nacional** Instituto Sabato en el campo de la ciencia y tecnología de materiales. Primera Mención por el trabajo final de carrera de grado “Cinética de crecimiento de fases intermetálicas en el proceso de unión por transición de fase líquida (TLPB) en el sistema Al-Ni”
- 2012 **Beca doctoral** CONICET. “Estudio termodinámico y cinético de sistemas intermetálicos multicapas en uniones libres de plomo”.
- 2014 **Beca de investigación** DAAD-ALEARG. “Estudio de técnicas de simulación avanzadas aplicadas a sistemas multicomponentes”.
- 2015 **Beca de financiamiento** de la Fundación de Termodinámica Aplicada de Estocolmo (STT) para asistir a la conferencia CALPHAD XLIV, Loano, Italia.

Lista de Publicaciones

Publicaciones en revistas internacionales

1. S. Tumminello, N. Del Negro, C. Carrascal, S. G. Fries, P. R. Alonso, S. Sommadossi. Multiphase characterization of Cu-In-Sn alloys with 17 at. % Cu and comparison with calculated phase equilibria. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 38 3 (2017) 276–287 (<https://doi.org/10.1007/s11669-017-0538-7>).
2. S. Tumminello, M. Palumbo, J. Koßmann, T. Hammerschmidt, R. Drautz, S. Sommadossi, P. R. Alonso, N. Dupin, S. G. Fries. Using the Al-Ni system to explore the potentialities of first-principles quantities. En progreso (2018).
3. S. Tumminello, D. G. Lamas, P. R. Alonso, S. Sommadossi. Structural study of the Cu-In-Sn system in the isopleths 77 and 80 at. % Cu. En progreso (2018).
4. A. Urrutia, S. Tumminello, D. G. Lamas, S. Sommadossi. X-Ray Characterization of Intermetallic Phases in Al/Ni Multilayer System. *Procedia Materials Science* 8 (2015) 1150–1159.
5. A. Urrutia, S. Tumminello, S. F. Aricó, S. Sommadossi. Characterization of Al-Ni intermetallics around 30-60 at. %Al for TLPB application. *CALPHAD* 44 (2014) 108–113.
6. S. Tumminello and S. Sommadossi. Growth Kinetics of Intermetallic Phases in Transient Liquid Phase Bonding Process (TLPB) in Al /Ni System. *Defect and Diffusion Forum* 323-325 (2012) 465-470.

Publicaciones en actas de congresos

1. S. Tumminello, N. del Negro, C. Carrascal, S.G. Fries, P. Alonso, S. Sommadossi. Multiphase characterization of Cu-In-Sn alloys and comparison with calculated phase equilibria. TOFA 2016 - Discussion meeting on thermodynamics of alloys. Presentación oral.
2. S. Tumminello, M. Palumbo, J. Kossmann, T. Hammerschmidt, R. Drautz, S. Sommadossi, P. R. Alonso, N. Dupin, S. G. Fries. Critical evaluation of calculated molar volumes for Al-Ni phases. TOFA 2016 - Discussion meeting on thermodynamics of alloys. Presentación oral.

3. S. Tumminello, M. Palumbo, J. Kossmann, T. Hammerschmidt, R. Drautz, S. Sommadossi, P. R. Alonso, N. Dupin, S. G. Fries. Using the Al-Ni binary system to explore the potentialities of first-principles quantities. CALPHAD 2015 - International conference on computer coupling of phase diagrams and thermochemistry. Presentación oral.
4. S. Tumminello, M. Palumbo, S. G. Fries, P. R. Alonso, S. Sommadossi. Incorporation of first-principles data in Calphad-type modelling of thermodynamic functions. Acta del Congreso XV CONAMET/SAM 2015.
5. N. Del Negro, S. Tumminello, P. R. Alonso, S. Sommadossi. Estudio calorimétrico de las isopletras 17, 44, 70, 75, 77 y 80 % at. Cu en el sistema Cu-In-Sn. Acta del Congreso XV CONAMET/SAM 2015.
6. S. Tumminello, D. G. Lamas, S. Sommadossi. Estudio estructural del sistema Cu-In-Sn en las isopletras 77 y 80 %at. Cu por difracción de rayos X con luz sincrotrón. Acta del Congreso XII IBEROMET - XIV SAM / CONAMET 2014.
7. A. Urrutia, S. Tumminello, D. G. Lamas, S. Sommadossi. Caracterización mediante rayos-X de fases intermetálicas en el sistema multicapas Al - Ni. Acta del Congreso XIII SAM / CONAMET 2013.
8. S. Tumminello, S. Sommadossi. Crecimiento de nuevas fases intermetálicas en el sistema Al-Ni. CALPHAD, Volume 44, March 2014, Pages 108–113. Acta del Congreso XII CONAMET/SAM 2012.
9. S. Tumminello, S. Sommadossi. Cinética de crecimiento de fases intermetálicas en la interfase Al/Ni mediante el proceso de unión por transición de fase líquida (TLPB). Acta del Congreso XI SAM /CONAMET 2011.
10. S.D.P. Tumminello, S. Sommadossi. Cinética de crecimiento de las fases intermetálicas en el proceso de unión por transición de fase líquida en el sistema Al/Ni. Acta del Congreso XI IBEROMET- X CONAMET - SAM 2010. 2 al 5 de Noviembre de 2010, Viña del Mar, CHILE.

Proyectos científico-tecnológicos

1. PICT-RAICES: PICT2010-2176 aprobado por FONCyT. Propiedades estructurales y estabilidad de fases en el sistema ternario Cu-In-Sn para su aplicación en uniones libres de Pb mediante TLPB. Laboratorio de Caracterización de Materiales, Facultad de Ingeniería, UNCo-CONICET. 2011-2014. Director: Dra. S. Sommadossi.
2. UNCo-FAIN: PI 04/I187. Estabilidad de fases en sistemas nanoestructurados con aplicaciones tecnológicas. Director: Dra. S. Sommadossi.