

8/1

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

SUPERALEACIONES BASE METAL REFRACTARIO^(*)

Mag. Paula Regina Alonso

Director

Dr. Gerardo H. Rubiolo

Codirector

Dr. Eduardo E. Vicente

^(*) Tesis para optar al título de *Doctora en Ciencia y Tecnología*
Mención Materiales

República Argentina

2001

A mi hermana;

y a

Ele y Juan,

que lo hicieron posible.

Agradecimientos

Quiero agradecer a Gerardo Rubiolo, quien además de cumplir su tarea de director fue un gran compañero de trabajo; a Sergio Aricó, que acompañó todos los caminos de esta tesis; a Marcelo Canay, otro amigo que compartió el inicio; a María Ortiz Albuixech, que me ayudó enormemente cuando las cosas parecían imposibles; a Eduardo Vicente, Delia Arias, Luis M. Gribaudo, Silvia Balart, Ariel Danón, Marta Granovsky, Virgilio Goldbeck, Julián Fernández, Roberto Passianot, Patricia Bozzano, Raúl Versaci, Miguel Ipohorski, Daniel Hermida, por compartir conmigo su tiempo y conocimientos. A Silvano Sferco, que dedicó varias tardes a introducirnos al cálculo de primeros principios. A Francisco Lovey, Alfredo Tolley y Adriana Condó, y a Claudio G. Schön y Luiz Eleno por su generosa ayuda en microscopía los primeros y en cálculo los dos últimos. Bernardo Pentke merece que le agradezca especialmente su cuidadosa dedicación a mis mediciones de microscopía de transmisión. A Andrés Kutrán, Julio Papalia, Daniel Goycochea, Raffaelli, Claudio Ziobrowski, Juan Tiebas, Sergio Mintzer, Hilario Cortés, Víctor Vanzulli, Claudio Di Grillo, Rubén González, Ricardo Montero, Ramón Castillo Guerra, Sara Novas, Adriana Domínguez, Daniel Vega, Alicia Petragalli, Mariana Rosenbusch, por su colaboración. A Rubén, además, por su tolerancia como compañero de oficina. A Ursula K. Le Guin. A mis compañeros y compañeras con los que sobrellevamos las tesis de todos, Alicia Alcaraz, Alicia Ares, Sergio Gueijman, Darío Torres, Sergio Aricó, Marcelo Canay, Claudia Pérez, Inés Pascuet, Mónica Miralles, Hernán De Cicco, Adriana Politi, Fabiana Saporiti, Viviana Repetto.

Quiero agradecer al Laboratorio de Computación en Ciencia de los Materiales de la Universidad de San Pablo, Brasil, y al Laboratorio de Microscopía del Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, por haberme recibido durante cortas estancias de una semana para capacitarme y realizar parte del trabajo que aquí se presenta.

Finalmente, agradezco haber tenido la oportunidad de realizar este trabajo, en la Unidad de Actividad Materiales del Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica.

Indice

RESUMEN.....	1.6
ABSTRACT	1.7
1 INTRODUCCIÓN.....	1.8
2 CONCEPTOS PARA EL DISEÑO DE UNA SUPERALEACIÓN BASADA EN METAL REFRACTARIO	2.10
2.1 NUEVOS MATERIALES ESTRUCTURALES PARA ALTA TEMPERATURA.	2.10
2.2 EL CONCEPTO DE SUPERALEACIÓN	2.12
2.3 SUPERALEACIÓN BASE MATERIAL REFRACTARIO.....	2.13
2.4 EVALUACIÓN DE SISTEMAS DE ALEACIONES PARA EL DESARROLLO DE UNA SUPERALEACIÓN BASE MATERIAL REFRACTARIO	2.15
2.5 EL SISTEMA Ti-AL-Mo	2.19
3 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CÁLCULO.....	3.26
3.1 FUNDICIÓN.....	3.26
3.2 PREPARACIÓN METALGRÁFICA Y OBSERVACIÓN.	3.27
3.3 MEDICIONES DE COMPOSICIÓN EN MICROSONDA ELECTRÓNICA.	3.27
3.4 OBTENCIÓN DE DIAGRAMAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	3.28
3.5 OBSERVACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	3.28
3.6 TRATAMIENTOS ISOTÉRMICOS	3.33
3.7 CÁLCULOS AB-INITIO: TB-LMTO-ASA.....	3.33
3.8 CÁLCULOS DE DIAGRAMAS DE FASES BCC ISOTÉRMICOS: MVC.	3.35
4 CÁLCULOS DE ENERGÍA DE COHESIÓN A T=0K PARA ESTRUCTURAS DE COMPOSICIÓN $Ti_{50}Al_{25}Mo_{25}$.....	4.40
4.1 ESPECIFICACIONES DE LOS CÁLCULOS DE ENERGÍA TOTAL A T = 0K POR TB-LMTO-ASA.	4.40
4.2 CÁLCULO DE ENERGÍA TOTAL EN COMPUESTOS ORDENADOS	4.41
4.2.1 <i>Compuestos ordenados de composición $Ti_{50}Al_{25}Mo_{25}$</i>	4.41
4.2.2 <i>Compuestos bcc ordenados de los sistemas binarios y del ternario incluidos en el método de inversión.</i>	4.45
4.3 CÁLCULO DE LA ENERGÍA TOTAL DE LAS FASES SEMIORDENADA Y DESORDENADA A T=0K.	4.47
4.3.1 <i>Cálculo de las interacciones de cúmulo</i>	4.47
4.3.2 <i>Cálculo de las funciones de correlación de los compuestos ordenados y obtención de los parámetros de interacción.</i>	4.48
4.3.3 <i>Funciones de correlación de las estructuras desordenadas.</i>	4.51
4.4 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DEL CÁLCULO A T=0K.....	4.52
5 FUNDICIÓN DE LAS ALEACIONES Y ESTRUCTURA DE SOLIDIFICACIÓN..	5.54
5.1 FUNDICIÓN DE LAS ALEACIONES.....	5.54
5.2 ESTRUCTURA DE SOLIDIFICACIÓN. COMPUESTO INTERMETÁLICO Ti_2AlMo	5.56
5.2.1 <i>Metalografía óptica y electrónica de barrido.</i>	5.56
5.2.2 <i>Medidas de composición.</i>	5.58
5.2.3 <i>Diagramas de difracción de rayos X</i>	5.60
5.2.4 <i>Microscopía electrónica de transmisión.</i>	5.63
5.2.4.1 <i>Identificación del compuesto Ti_2AlMo.</i>	5.63
5.2.4.2 <i>Identificación de las placas.</i>	5.68
5.3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EN LAS MUESTRAS DE FUNDICIÓN.	5.72
6 ESTRUCTURAS DE EQUILIBRIO A ALTA TEMPERATURA.....	6.75
6.1 CÁLCULOS DE DIAGRAMAS DE FASES POR EL MÉTODO MVC.	6.75
6.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS	6.86
6.2.1 <i>Metalografía óptica y electrónica de barrido.</i>	6.87
6.2.1.1 <i>Muestra 2</i>	6.87
6.2.1.2 <i>Muestra 1</i>	6.89

6.2.2	<i>Medidas de composición.....</i>	<i>6.94</i>
6.2.3	<i>Microscopía electrónica de transmisión.....</i>	<i>6.94</i>
6.2.3.1	Identificación del compuesto Ti_2AlMo	6.94
6.2.3.2	Determinación de los dominios de las fases B2 y A2	6.99
6.2.3.3	Identificación de las placas.....	6.101
6.3	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS A ALTA TEMPERATURA.....	6.102
7	CONCLUSIONES GENERALES.	7.108
8	APENDICE. DIAGRAMA DE DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA DE UNA ESTRUCTURA $L2_1$.	8.111

RESUMEN

Se desarrolla en este trabajo el análisis del sistema Ti-Al-Mo como candidato para la fabricación de superaleaciones base metal refractario, de estructura cúbica centrada en el cuerpo.

En este marco, se concentra el estudio sobre la existencia, estructura y estabilidad de un compuesto ordenado de composición estequiométrica Ti_2AlMo y de su coexistencia en equilibrio con la fase cúbica centrada desordenada de alta temperatura.

La resolución de las incógnitas planteadas se hace desde dos aproximaciones interactuantes, la experimental y la teórica. La primera incluye fundición, tratamientos térmicos y caracterización de las fases presentes en dos aleaciones: $Ti_{57}Mo_{23}Al_{20}$ y $Ti_{62}Mo_{23}Al_{15}$. La segunda aporta resultados mediante el cálculo del diagrama de fases bcc en el sistema Ti-Al-Mo utilizando técnicas de primeros principios (TB-LMTO-ASA), el método de inversión de Connolly – Williams y termodinámica estadística de campo medio (Método de Variación de Cúmulos).

Ambas aproximaciones concluyen en la estabilidad de un campo de coexistencia bifásico entre la fase cúbica centrada desordenada de alta temperatura (A2) y una fase ordenada. Mientras que la evidencia teórica predice una fase totalmente ordenada $L2_1$, la evidencia experimental indica una fase parcialmente ordenada B2. Estos resultados pueden reconciliarse teniendo en cuenta que la diferencia de energía libre de Gibbs entre los equilibrios $A2+B2$ y $A2+L2_1$ es de sólo 2% para una composición global ubicada en una zona donde ambos equilibrios son posibles.

ABSTRACT

The Ti-Al-Mo system is studied in this work as a candidate for the development of refractory based superalloys.

In this way, the efforts are focused to establish the existence, structure and stability of an ordered compound with the stoichiometric composition Ti_2AlMo and also its equilibrium coexistence with the disordered high temperature bcc phase.

The problem is undertaken through experimental and theoretical approach. The first approach includes melting, heat treatments and phases characterization of two alloys: $\text{Ti}_{57}\text{Mo}_{23}\text{Al}_{20}$ and $\text{Ti}_{62}\text{Mo}_{23}\text{Al}_{15}$. The second approach brings results by means of the calculated Ti-Al-Mo bcc phase diagram using first principles techniques (TB-LMTO-ASA), the Connolly – Williams inversion method and mean field statistic thermodynamics (Cluster Variational Method).

Both approaches agree that a two-phase field between the disordered high temperature bcc phase (A2) and an ordered phase takes place. However, while the theoretical evidence predicts a completely ordered structure L_{21} , the experimental evidence shows a partially ordered structure B2. These results can be reconciled taken in account that the difference between the Gibbs free energy of the equilibrium A2+B2 and A2+L_{21} is only 2 % for a global composition place at a zone where both equilibrium are possible.

1 INTRODUCCIÓN

El potencial de los actuales materiales estructurales para alta temperatura ha sido explotado al máximo. Por ejemplo, las superaleaciones constituidas sobre la base de elementos de la serie VIII de la tabla periódica (Fe, Co, Ni) y las aleaciones base Titanio han alcanzado su límite superior de aplicación. Un número de industrias, incluyendo productoras de energía, petroquímicas, transporte, aeronáutica y química, están por lo tanto a la expectativa del desarrollo de materiales alternativos más livianos y resistentes y con un mayor potencial para su uso en alta temperatura comparado con las actuales aleaciones comerciales. En este contexto, las actividades de investigación y desarrollo están en marcha sobre un amplio rango de materiales que podrían tener eventual aplicación. Entre varios materiales con potencial para su uso en alta temperatura, las aleaciones basadas en intermetálicos son primeras candidatas.

Sin embargo, la pérdida de ductilidad y tenacidad son frecuentemente las principales debilidades de los intermetálicos. El éxito en el desarrollo de nuevos materiales basados en compuestos intermetálicos dependerá por lo tanto de las mejoras en estas propiedades.

En el año 1993, siguiendo un concepto inspirado en el excelente comportamiento mecánico de las superaleaciones basadas en elementos del grupo VIIIA resultante de la microestructura de dos fases con buena compatibilidad de red cristalina y alta fracción en volumen, investigadores de la Oficina Nacional de Estudios e Investigaciones Espaciales de Francia proponen crear dicha microestructura en otros sistemas de aleaciones. Sus esfuerzos fueron dirigidos a una aleación rica en Ta del sistema Ta-Ti-Zr-Al-Nb-Mo, tras varios intentos informan haber obtenido una microestructura de dos fases A2+B2 en una aleación perteneciente al pseudo-binario Ta-(Ti, Zr)₂Al (Mo, Nb). Sin embargo, la microestructura obtenida muestra una matriz conexas de la fase ordenada B2 con precipitados en forma de cubo de la fase desordenada A2, es decir, una microestructura inversa a aquella de las superaleaciones basada en elementos de la serie VIII.

El objetivo del presente trabajo es estudiar las posibilidades de obtener una microestructura bifásica, similar a aquella de las superaleaciones basadas en elementos de la serie VIII, en aleaciones ricas en alguno de los elementos de las series VB y VIB

de la tabla periódica (V, Nb, Ta, Cr, Mo y W). Se recopiló y ordenó la información existente acerca de: compuestos intermetálicos binarios y ternarios con estructura cristalina cúbica, alta compatibilidad del parámetro de red y existencia de un campo bifásico entre estos intermetálicos y las matrices A2 propuestas. Se identificó al sistema ternario Ti-Al-Mo como candidato primario para el objetivo planteado. El estudio experimental se centró en dos aleaciones de composición nominal $Ti_{57}Mo_{23}Al_{20}$ y $Ti_{62}Mo_{23}Al_{15}$. Métodos de cálculo de la termodinámica de primeros principios fueron utilizados para calcular el borde de fase A2/B2 ($L2_1$) en el sistema Ti-Al-Mo a tres diferentes temperaturas.

A continuación se desarrollan los siguientes capítulos:

- el capítulo 2, con una descripción de los fundamentos de diseño considerados en esta tesis y una síntesis del estado del conocimiento concerniente al sistema Ti-Al-Mo, y en particular al compuesto intermetálico Ti_2AlMo , elegido para las experiencias;
- el capítulo 3, donde se describen las técnicas experimentales y de cálculo utilizadas;
- el capítulo 4 presenta los resultados obtenidos para las energías de cohesión en el estado fundamental ($T=0K$) de los compuestos bcc pertenecientes al sistema Ti-Al-Mo. Se discute la estabilidad relativa de estructuras bc en aleaciones ternarias con composición $Ti_{50}Al_{25}Mo_{25}$;
- el capítulo 5 se dedica a la descripción de las experiencias de fundición y la caracterización de morfología y composición de fases en las aleaciones fundidas;
- el capítulo 6 presenta, en las secciones 6.1 y 6.2, dos aspectos del trabajo muy relacionados entre sí, los cálculos de las fases estables a las temperaturas de interés y, como su contraparte experimental, la caracterización de morfología y composición de fases de las muestras tratadas isotérmicamente a dichas temperaturas;
- finalmente, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones generales del trabajo.

2 CONCEPTOS PARA EL DISEÑO DE UNA SUPERALEACIÓN BASADA EN METAL REFRACTARIO

2.1 Nuevos materiales estructurales para alta temperatura.

La búsqueda de nuevos materiales estructurales para muy alta temperatura ha estimulado el estudio de los intermetálicos ordenados. Inicialmente el estudio fue focalizado sobre los aluminuros de Titanio (Ti_3Al , TiAl y TiAl_3), Níquel (Ni_3Al y NiAl) e Hierro (Fe_3Al y FeAl) [1,2]. Actualmente existe considerable interés en otros intermetálicos con base Silicio (Si), base Cromo (Cr) (fases de Laves) y base Niobio (Nb) [3]. Ellos contienen suficiente aluminio, cromo y/o silicio como para formar, en ambientes oxidantes, películas de óxidos que frecuentemente son compactos y protectores. Tienen baja densidad, puntos de fusión relativamente altos y buena resistencia mecánica en alta temperatura. Sin embargo, a temperatura ambiente, muestran baja ductilidad y tenacidad que limitan su manufactura y uso como materiales estructurales en muchos casos.

El éxito en el desarrollo de nuevos materiales basados en compuestos intermetálicos dependerá por lo tanto de las mejoras en estas propiedades. Varias propuestas han sido intentadas para mejorar la ductilidad de los intermetálicos. Incrementar el número de sistemas de fácil deslizamiento de dislocaciones mediante la adición de terceros elementos en solución sólida [4], modificación de la estructura cristalográfica [5], microaleado para incrementar la resistencia en bordes de granos [6], refinamiento de tamaño de grano [7] y el concepto de monocristal [8] son ejemplos bien conocidos. El aumento de la tenacidad en intermetálicos también se ha intentado, aunque el éxito ha sido limitado. Un ejemplo es la modificación estructural por introducción de una segunda fase con morfología lamelar [9].

Otro concepto desarrollado para el uso de intermetálicos en materiales estructurales para muy alta temperatura es el de fabricar compuestos. Un compuesto podría definirse como cualquier estructura multicomponente donde las fases son manipuladas en geometría y/o fracción en volumen para obtener una deseada mezcla de propiedades mecánicas. Un compuesto puede obtenerse bien por el tradicional medio de infiltrar una matriz

alrededor del reforzante, denominado compuesto artificial, o el reforzante puede ser introducido en la matriz vía solidificación o precipitación en estado sólido, denominado compuesto natural o *in-situ*. Reforzante y matriz tienen usualmente diferentes módulos elásticos, coeficientes de dilatación y ductilidad.

Un compuesto artificial típico de matriz intermetálica es NiAl reforzado con fibras de alúmina [10]. La introducción de las fibras de alúmina en la matriz dúctil de NiAl incrementa su resistencia en tracción y termofluencia pero reducen su tenacidad. Otro compuesto artificial bajo creciente desarrollo incluye una matriz intermetálica frágil, MoSi₂, reforzada con partículas de SiC para aumentar su tenacidad [11].

Varios compuestos naturales han sido estudiados, entre ellos pueden mencionarse los provenientes de los sistemas binarios Nb-Si y Nb-Al. En el primer sistema, el compuesto esta formado por una matriz frágil de Nb₅Si₃ reforzada por la fase dúctil de la solución sólida rica en Nb. En el otro sistema, la matriz dúctil de la solución sólida rica en Nb es reforzada por la fase Nb₃Al frágil [12]. En el caso del compuesto Nb-Nb₅Si₃ se ha demostrado que, bajo apropiadas condiciones microestructurales, es posible obtener un balance de buena tenacidad a bajas temperaturas y resistencia en termofluencia a altas temperaturas.

Es de interés mencionar aquí que, bajo una definición tan amplia del concepto de compuesto, las superaleaciones constituidas sobre la base de elementos del grupo VIIIA de la tabla periódica (Fe, Co, Ni) pueden considerarse compuestos naturales o *in-situ* donde la matriz dúctil es reforzada con el intermetálico Ni₃Al. Más aún, la aleación de dos fases basada sobre una matriz NiAl reforzada con precipitados tipo Heusler Ni₂AlTi y con una microestructura similar a las de las superaleaciones ha recibido considerable atención experimental [13].

Respecto del diseño de compuestos naturales es necesario mencionar algunas consideraciones generales. Solidificación y/o precipitación pueden usarse para separar las fases naturalmente. Por la naturaleza de su origen, estos compuestos son termodinámicamente estables, sin embargo, la morfología de fases inducidas durante la fabricación pueden ser degradadas por difusión durante su uso. Las fases que constituyen el compuesto son limitadas por el diagrama de fases, el cual también limita la fracción en volumen del reforzante, su composición química y su morfología. Una vez que el diagrama de fases es bien entendido, una tarea difícil en sistemas de aleación compleja, la solidificación direccional, la forja y los tratamientos térmicos pueden

usarse para separar y alinear el reforzante dentro de la geometría deseada. Por lo expuesto el conocimiento del diagrama de fases pertinente es crítico si deseamos explotar este grupo de materiales compuestos.

2.2 El concepto de superaleación

Tal como fue mencionado en el párrafo anterior, una superaleación es un compuesto natural fabricado en sistemas de aleación muy particulares que le confieren al reforzante excelente morfología, distribución y fracción en volumen.

Los más prominentes ejemplos de superaleación son las aleaciones ricas en Níquel del sistema Ni-Al [14]. Aleaciones de este sistema que contienen hasta un 16% at de Al son solidificadas y tratadas térmicamente para obtener una microestructura de dos fases, una matriz γ de la solución sólida de Al en Ni con estructura cúbica fcc (Al) y precipitados γ' de la fase intermetálica Ni_3Al con estructura cúbica ordenada L1_2 . Dependiendo de la composición nominal, estas aleaciones pueden contener hasta un 70% de fracción en volumen de la fase γ' . Estas dos fases no sólo tienen una relación de orientación cubo-cubo sino también un muy pequeño desajuste del parámetro de red. En otras palabras, la compatibilidad de las dos redes es muy alta y la precipitación es coherente. Esta compatibilidad combinada con la alta fracción en volumen de la fase γ' es ciertamente el factor determinante del sobresaliente comportamiento (en termofluencia y ductilidad) de las aleaciones de esta categoría. En estas aleaciones, la fase γ' es suficientemente dura para resistir el corte de las dislocaciones. De este modo la interfase γ/γ' constituye una barrera para la propagación de dislocaciones y ésta debe confinarse en el estrecho espacio de la fase γ . Esta situación lleva a un alto coeficiente de endurecimiento responsable del alto rendimiento en termofluencia. Por otro lado, las dislocaciones pueden propagarse en la fase γ' si una concentración de tensiones ocurre en la interfase γ/γ' . Esta es la razón para la buena ductilidad de estas aleaciones. Sin embargo, el límite de trabajo en alta temperatura de estas aleaciones estará siempre dado por algún porcentaje de la temperatura de fusión de la fase γ (es decir, como máximo, la temperatura de fusión del Níquel: 1455°C).

Del análisis de este ejemplo se pueden inferir las hipótesis básicas para el diseño de una superaleación. Esto es, elegido el elemento base de la matriz de la superaleación,

- deben identificarse compuestos intermetálicos cuya estructura cristalina resulte una superestructura de la fase matriz,
- que estas dos fases tengan una alta compatibilidad en el parámetro de red,
- que los elementos constituyentes de la fase intermetálica tengan una solubilidad considerable en la estructura de la matriz en alta temperatura,
- que el diagrama de equilibrio presente un campo de coexistencia bifásico,
- Además la composición química del compuesto intermetálico debe ser rica en el elemento base de la matriz para satisfacer el requerimiento de una alta fracción en volumen del reforzante.

2.3 *Superalación base material refractario*

Las aleaciones con base en los elementos de las series VB y VIB de la tabla periódica (V, Nb, Ta, Cr, Mo, y W) son ahora consideradas como posible candidatos para aplicaciones de alta temperatura [15] debido a su alta temperatura de fusión, razonable baja densidad (en los casos de V, Nb, Cr y Mo) y su alta solubilidad en fase β (bcc) Titanio que permite bajar aún más la densidad final de la aleación.

Todos estos elementos tienen estructura cristalina bcc (A2), sin embargo y tal como se mencionara en el párrafo 2.1, la ingeniería de compuestos intentada hasta el momento ha sido introducir como fase dura a aluminuros o siliciuros del metal base cuyas estructuras cristalinas distan mucho de ser tipo B2 y cuyos parámetros de red son mucho mayores que aquellos del material base. Esto conlleva a una precipitación incoherente que generalmente se inicia en borde de grano [12, 15].

Ambas características de la precipitación dan origen a baja ductilidad en temperatura ambiente y baja resistencia a termofluencia en altas temperaturas. Estas pobres propiedades pueden ser medianamente corregidas mediante tratamientos termomecánicos que afinen el tamaño de grano de la fase precipitada y la distribuyan homogéneamente [16]. Pero estos procedimientos difícilmente alcancen los tamaños y distancias entre precipitados de la microestructura γ/γ' de las superaleaciones base Ni.

En el año 1992, siguiendo el concepto de superaleación, investigadores de la Oficina Nacional de Estudios e Investigaciones Espaciales de Francia proponen crear dicha microestructura en otros sistemas de aleaciones [17]. Sus primeros intentos sobre

aleaciones base Nb consistieron en fabricar aleaciones en los sistemas Nb-Co-Zr y Nb-Ti-Al-Mo. En el primer sistema tomaron como hipótesis de trabajo la existencia del compuesto intermetálico CoZr de estructura B2 y parámetro de red $a_{\text{CoZr}} = 3.197 \times 10^{-10} \text{ m}$ que tiene un desajuste con la red de Nb dado por $\delta = (a_{\text{Nb}} - a_{\text{CoZr}}) / a_{\text{Nb}} \approx 0.03$. La aleación fundida Nb₆₀Co₂₀Zr₂₀ (una de las composiciones del sistema pseudo-binario Nb-CoZr) mostró una estructura dendrítica muy gruesa que consistía en dos fases: Nb (A2) en el núcleo de las dendritas y CoZr (B2) en las regiones interdendríticas. Después de los tratamientos térmicos de homogeneización de las composiciones, la caracterización microestructural sugiere que este sistema pseudo-binario tiene una reacción eutéctica que impide el refinamiento microestructural deseado.

En el sistema Nb-Ti-Al-Mo, la hipótesis se centró sobre el compuesto intermetálico ternario Ti₂AlMo aún cuando su existencia es materia de controversia en la literatura. Informan que la caracterización microestructural de tres aleaciones del sistema pseudo-binario Nb-Ti₂AlMo, tanto en las aleaciones fundidas como en las tratadas térmicamente, mostró una sola fase que dependiendo de la composición es desordenada (A2) u ordenada (B2). Estos resultados de la observación microestructural sugieren que este sistema pseudo-binario tiene una transición de fase orden-desorden de segundo grado (o continua), es decir, no existe el campo bifásico necesario para precipitar al reforzante.

Sus esfuerzos continúan entre los años 1993 y 1997 con el sistema Ta-Ti-Al-Mo [18,19]. En este sistema los resultados fueron similares a los hallados en el sistema Nb-Ti-Al-Mo pero la sustitución parcial de átomos de Ti por Zr y de Mo por Nb les permitió obtener una aleación que muestra una microestructura de dos fase A2+B2 similar a las de las superaleaciones. Las dos fases (matriz y precipitados) muestran una orientación cubo-cubo y una fracción en volumen de al menos 50%. El examen por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la interfase indicó que el desajuste entre redes es muy pequeño. Existió, sin embargo, una importante diferencia entre esta microestructura y aquella de las superaleaciones: la matriz es la fase ordenada B2 mientras que el precipitado es la fase desordenada A2. Varios intentos posteriores para revertir la microestructura fueron infructuosos.

Con sus éxitos y fracasos este trabajo de investigación fue patentado en 1996 [20].

2.4 Evaluación de sistemas de aleaciones para el desarrollo de una superaleación base material refractario

Como fue mencionado en el párrafo anterior, los elementos de las series VB y VIB de la tabla periódica (V, Nb, Ta, Cr, Mo, y W) tienen estructura cristalina bcc (A2), por tanto la segunda fase adecuada para una precipitación coherente debería ser una estructura cúbica ordenada y su estequiometría no debería implicar un gran número de átomos en su celda unitaria ya que esto último indicaría un parámetro de red mucho mayor que el del material base de la aleación.

Entre alrededor de 300 compuestos binarios de estructura cúbica centrada tipo B2 (cP2-CsCl) citados en la literatura ninguno es formado con los metales refractarios. Ello significa que no existe posibilidad de obtener una superaleación basada en metal refractario desde un sistema de aleación binario.

El análisis se extendió entonces a sistemas de aleación ternarios. Para ello se restringió la lista de 300 compuestos binarios de estructura cúbica centrada tipo B2 (cP2-CsCl) con los siguientes criterios adicionales:

- ♦ Estabilidad térmica desde temperatura ambiente
- ♦ Solidificación congruente
- ♦ Parámetro de red, a^* , cercano al del metal refractario, expresado esto último en un coeficiente $\delta = (a - a^*)/a \cong 0,01$ o menor, donde a es el parámetro de red del metal refractario.

El resultado de la búsqueda queda resumido en la Tabla 1.

Aquellos compuestos que contienen metales preciosos (Au y Ag) fueron descartados del análisis porque no son tecnológicamente viables.

Los sistemas ternarios que incluyen el Vanadio son interesantes, todos los compuestos binarios B2 hallados tienen al Titanio como componente y éste tiene alta solubilidad en Vanadio. La Figura 1 muestra una sección isotérmica a 1045 °C del sistema V-Ni-Ti [21], el campo $\alpha+\beta$ no es suficientemente estrecho como para obtener una alta fracción en volumen de fase β precipitada pero se podría intentar una exploración sobre sus posibilidades. Sin embargo, la Figura 1 muestra que el pseudobinario TiNi-V presenta un punto de solidificación eutéctico [22]. No se halló información sobre los sistemas V-Co-

Ti y V-Ru-Ti pero debido a las características comunes con el sistema V-Ni-Ti no se espera otro tipo de comportamiento.

Tabla 1. Sistemas ternarios incluyendo un metal refractario que presentan un compuesto binario B2 coherente.

Metal Refractario (A2)	Compuesto (B2)	δ
V	CoTi	0.01
	NiTi	0.01
	RuTi	0.01
Nb	AgMg	<0.01
	AuMg	0.01
	AuMn	0.01
	RuZr	0.01
Cr	AlCo	0.01
	AlNi	<0.01
Ta	AgMg	<0.01
	AuMg	0.01
	AuMn	0.01
	RuZr	0.01
Mo	AuZn	<0.01
	CoHf	<0.01
	PdTi	0.01
W	AuZn	<0.01
	CoHf	<0.01
	PdTi	0.01

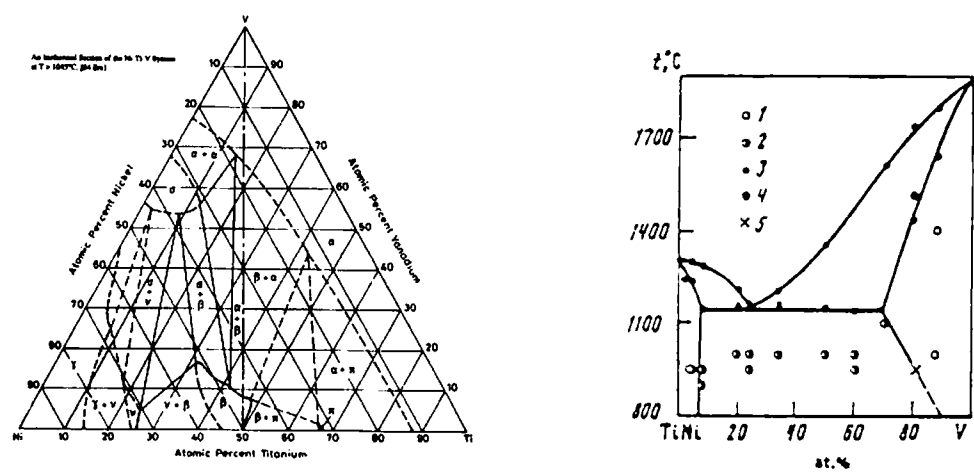


Figura 1. Sección a $T > 1045^{\circ}\text{C}$ del sistema Ti-Ni-V y corte pseudobinario TiNi-V [21,22].

La Figura 2 muestra las secciones isotérmicas de los sistemas Cr-Al-Ni y Cr-Al-Co a 1150°C y 900°C respectivamente. En ambos casos se observa muy baja solubilidad de los componentes del compuesto B2 en la matriz de Cr.

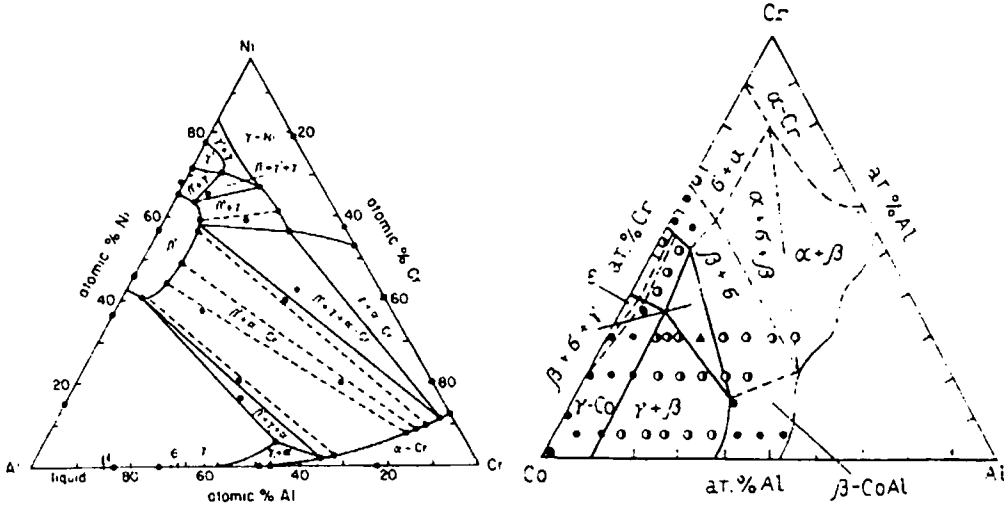


Figura 2. Secciones isotérmicas a 1150°C del sistema Cr-Al-Ni [23] y a 900°C del sistema Cr-Al-Co [24].

Muy interesantes son los resultados mostrados por los sistemas Nb-Ru-Zr y Nb-Ru-Ti [25] (Figura 3). El Ru es soluble hasta aproximadamente el 50%at. en Nb [26] y a esta concentración Zr y Ti pueden intercambiarse con Nb hasta alcanzar los compuestos RuZr y RuTi. Esto significa que un límite de fase orden-desorden entre la solución sólida y los compuestos debe existir aún cuando no es dibujado en la Figura 3. Si aparece dibujado en la misma figura el campo de dos fases $\alpha+\alpha'$ donde α' debe interpretarse como la fase ordenada RuZr o RuTi. Estas características convierten a ambos sistemas en muy promisorios, sin embargo, la alta toxicidad y alto costo del Ru complican su estudio.

La falta de información en la literatura sobre los diagramas ternarios de los sistemas Ta-Ru-Zr, Mo-Co-Hf, Mo-Pd-Ti, W-Co-Hf y W-Pd-Ti [27] no permitió un rápido análisis de la potencialidad de estos sistemas para obtener una superaleación.

Agotadas las posibilidades con los sistemas ternarios arriba descriptos se decidió ampliar la investigación considerando compuestos ordenados ternarios de estructura cúbica. En la referencia [19] se discute la formación de aluminuros complejos de estructura B2 y composición alrededor de X_2AlY donde $X=(Ti, Zr, Hf)$ y $Y=(V, Nb, Cr, Mo, W)$. En particular, tratan sobre la composición química y campo de existencia de

algunos compuestos ternarios tales como Ti_2AlMo , Ti_2AlCr y Ti_2AlNb . Sus parámetros de red no son bien conocidos pero parecen ser del orden de $3.10 - 3.15 \times 10^{-10}$ m, es decir, del orden del parámetro de red de Mo y W. El campo de existencia de estas fases, tanto en términos de composición como de temperatura, es también materia de actual controversia.

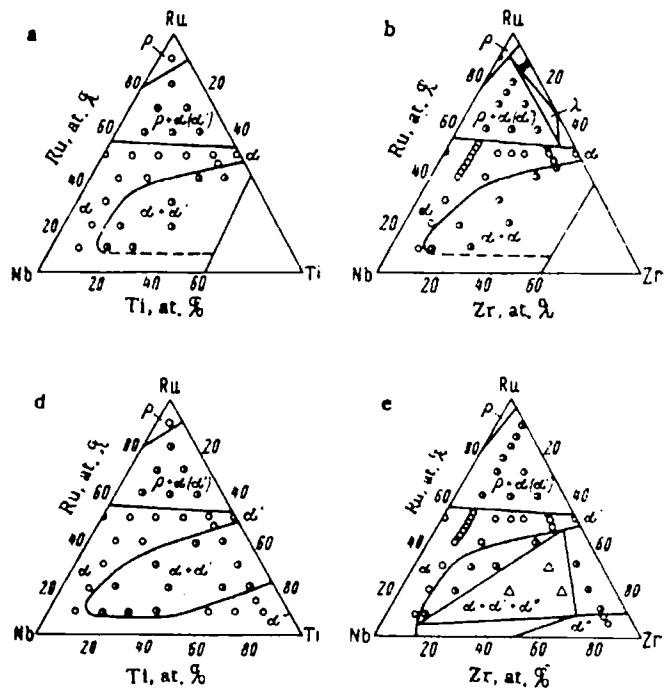


Figura 3. Secciones isotérmicas a 1600°C (a y b) y a 1050°C (d y e) de los sistemas Nb-Ru-Ti y Nb-Ru-Zr [25].

El compuesto Ti_2AlNb es ahora mejor conocido [28], la fase estable es denominada **O** y su estructura cristalina es ortorrómbica. La fase B2 obtenida por solidificación es estable en otras temperaturas y composiciones, sin embargo no presenta campo bifásico con la fase A2 desordenada [29,30].

Una primera revisión bibliográfica indicó que el compuesto Ti_2AlMo fue identificado como de estructura B2 [31]. Su posible coexistencia con una matriz desordenada A2 no resultó evidente pero tampoco pudo ser descartada. Por este motivo se decidió profundizar su estudio. El relevamiento bibliográfico sobre el compuesto Ti_2AlMo y sobre el sistema Ti-Al-Mo se detalla en la sección siguiente.

2.5 El sistema Ti-Al-Mo

En cuanto a las características de los elementos puros, puede hacerse una referencia breve, como sigue [32].

El Mo fue descubierto en 1871 por P.J. Hjelm en Upsala, Suecia. Es un elemento de transición de la serie VIB y número atómico 42, con una abundancia de 1,5 ppm en la corteza terrestre. Tiene un punto de fusión elevado (2617°C, [33]) y las aplicaciones para el metal puro sacan ventaja de ello. El material puro se utiliza como resistencia en hornos, soporte de filamento en lámparas eléctricas y electrodo para lámparas de vapor de mercurio. El molibdeno se utiliza como agente de aleación en algunas calidades de acero, Permalloy y Stellite (serie de aleaciones con Cr, Co, W y Mo en proporciones diversas). Son aleaciones muy duras y se utilizan en herramientas de corte y para proteger superficies sometidas a un desgaste intenso.

El Ti fue descubierto por el Rvdo. William Gregor en 1791 en Creed, Cornualles, Inglaterra e independientemente por M.H. Klaproth en 1795 en Berlín, Alemania. Es un elemento de transición de la serie IVB y número atómico 22, abundante en la naturaleza (5600 ppm en la corteza terrestre). Su temperatura de fusión es 1800°C. Forma un recubrimiento de óxido autoprotector y de hecho resiste a la corrosión. Sin embargo el metal en polvo arde al aire. El titanio y sus aleaciones se caracterizan por su ligereza, su tenacidad y su resistencia a la corrosión y se emplean principalmente en aplicaciones aeroespaciales. Estas propiedades hacen que el material sea también adecuado para aplicaciones médicas (por ejemplo, sustitución de la articulación de la cadera).

El Al fue descubierto por Hans Oersted en Copenhagüe, Dinamarca, en 1825. Es un elemento metálico, de número atómico 13, el más común en la corteza terrestre (82000 ppm). Su temperatura de fusión es 660°C. Tiene buenas propiedades térmicas y es maleable y dúctil. El aluminio y sus aleaciones son ampliamente usados para una variedad de aplicaciones incluyendo piezas aeroespaciales estructurales y partes de motor.

Los sistemas binarios que forman los tres elementos mencionados presentan las estructuras cristalinas que se citan en la Tabla 2.

Tabla 2. Estructuras cristalinas estables en los sistemas binarios.

Fase	Símbolo de Pearson	Prototipo	Grupo espacial	Designación Strukturbericht	Rango de composiciones
α Ti[33]	hP2	Mg	P6 ₃ /mmc	A3	0-0,4 %at.Mo
β Ti[33]	cI2	W	Im3m	A2	0-100%at.Mo
α Ti[34]	hP2	Mg	P6 ₃ /mmc	A3	0-44,8%at.Al
β Ti[34]	cI2	W	Im3m	A2	0-55,1%at.Al
Ti ₃ Al[34]	hP8	Ni ₃ Sn	P6 ₃ /mmc	DO ₁₉	20-38,2%at.Al
TiAl[34]	tP4	AuCu	P4/mmm	L1 ₀	46,7-66,5 %at.Al
TiAl ₂ [34]	tI24	...	I4 ₁ /amd	...	66,7%at.Al
Ti ₂ Al ₅ [34]	...	...	...	...	71,4%at.Al
TiAl ₃ [34]	tI8	Al ₃ Ti	I4/mmm	DO ₂₂	74,2-75%at.Al
α TiAl ₃ [34]	t**	...	...	...	75%at.Al
Al[34]	cF4	Cu	Fm $\bar{3}$ m	A1	99,4-100%at.Al
Al[35]	cF4	Cu	Fm $\bar{3}$ m	A1	0 a 0,064%at.Mo
Al ₁₂ Mo[35]	cI26	Al ₁₂ W	Im $\bar{3}$	...	7,7%at.Mo
Al ₅ Mo[35]	hP12	Al ₅ W	P6 ₃	...	16,7%at.Mo
Al ₄ Mo[35]	mC30	Al ₄ W	Cm	...	20%at.Mo
Al ₈ Mo ₃ [35]	mC22	Al ₈ Mo ₃	C2/m	...	31,3%at.Mo
Al ₆₃ Mo ₃₇ [35]	...	...	...	...	37%at.Mo
AlMo[35]	cI2	W	Im $\bar{3}$ m	A2	48 a 54%at.Mo
AlMo ₃ [35]	cP8	Cr ₃ Si	Pm $\bar{3}$ n	A15	73 a 78,5%at.Mo
Mo[35]	cI2	W	Im $\bar{3}$ m	A2	79,5 a 100%at.Mo

La reseña sobre el sistema Ti-Al-Mo se centrará sobre la evolución de las investigaciones halladas en la literatura a los compuestos de interés para este trabajo, estos son la fase cúbica ordenada B2 Ti₂AlMo, la fase cúbica desordenada de alta temperatura A2, y eventualmente alguna interacción de estas fases con compuestos cercanos en composición.

El compuesto Ti_2AlMo fue identificado por Böhm y colaboradores en el año 1958 [31] como una estructura ordenada de tipo CsCl (B2) mediante análisis de diagramas de difracción de rayos X. En un diagrama presentado por los autores (Figura 4) se observa la transformación de la fase bcc desordenada (A2) en B2 sin que medie un campo bifásico, como una transformación de segundo orden. En el mismo diagrama están indicadas las composiciones de las aleaciones experimentales.

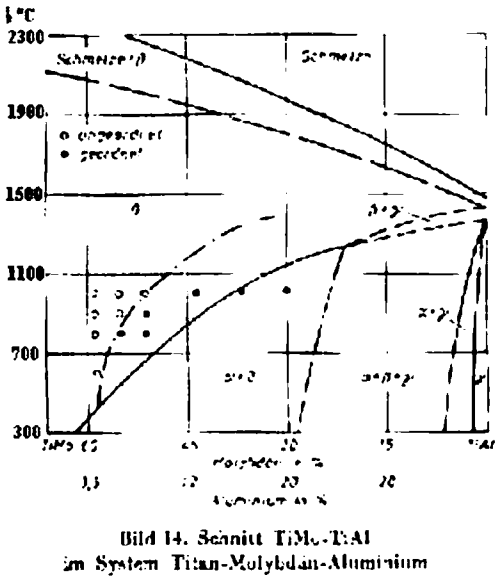


Figura 4. Sección vertical (isopleta) de 50%at Ti presentada en [31] mostrando la formación de una fase B2 en el sistema Ti-Al-Mo.

El sistema es posteriormente investigado por numerosos autores, muchos de los cuales enfocaron sus esfuerzos en este sistema debido al interés en las aleaciones basadas en la fase TiAl ($L1_0$). Se mencionarán los trabajos relacionados con la zona de composiciones en donde se evidenciaría la presencia de la fase B2 Ti_2AlMo .

- Dhzhi-Min y colaboradores (1966) [36] analizaron mediante metalografías y análisis de difracción de rayos X una gran cantidad de aleaciones en un amplio rango de composiciones abarcando la esquina rica en Ti. Se refieren en sus conclusiones a la solución sólida de estructura cúbica centrada en el cuerpo β sin diferenciar solución sólida desordenada de ordenada.
- Hansen y colaboradores [37] estudian aleaciones en este sistema relacionadas con la fase TiAl. Algunas de las aleaciones son identificadas como pertenecientes al campo bifásico $\text{TiAl}+\text{A2}$, y otras al monofásico A2. La fase cúbica ordenada B2 no es mencionada.

- Hamajima y colaboradores [38] encontraron que la fase B2 identificada por Böhm se produce durante el templeado desde temperaturas entre 1000°C y 1400°C en aleaciones de composiciones $Ti_{77}Mo_7Al_{16}$. Luego de un tratamiento térmico a 600°C, la fase B2 desaparece. Determinaron un tamaño de partículas de un diámetro aproximado de 160 Å, según observaciones de campo oscuro en microscopio electrónico de transmisión. Destacan, además que el tamaño de partícula no depende de la temperatura desde la cual se produce el enfriamiento.
- Banerjee, Krishnan y Vasu presentaron en 1980 [39] resultados experimentales en aleaciones cercanas a la fase TiAl. Sin embargo, incluyeron una discusión sobre la formación de la fase B2, que no fue observada en sus experiencias. Sugieren que pudo haber sido suprimida por la alta concentración de oxígeno en sus muestras, o bien que su rango de existencia sea estrecho. Las composiciones de las aleaciones analizadas por estos autores y en las cuales podría haber sido identificada la fase B2 son:

% at	% en peso
$Ti_{46,4}Al_{47,2}Mo_{6,4}$	54Ti 31Al 15Mo
$Ti_{47,7}Al_{46,8}Mo_{5,5}$	56Ti 31Al 13Mo
$Ti_{50,2}Al_{46}Mo_{3,8}$	60Ti 31Al 9Mo

Como parte de sus resultados presentaron una descripción semicuantitativa del diagrama Ti-Al-Mo en el triángulo desde Ti puro hasta 50% en peso Ti mediante tres cortes isotérmicos (dos de ellos se muestran en la Figura 5). Los bordes de fase se basan en los resultados experimentales mostrados en el mismo trabajo (las aleaciones están señaladas con puntos en el diagrama) y en consideraciones surgidas a partir de los bordes de fase binarios.

- La superficie liquidus en el sistema Ti-Al-Mo fue calculada por Danilenko y Rubashevskii [40] en 1982. Los autores destacan el considerable interés práctico del sistema y la insuficiente investigación que había tenido hasta el momento su diagrama constitutivo.

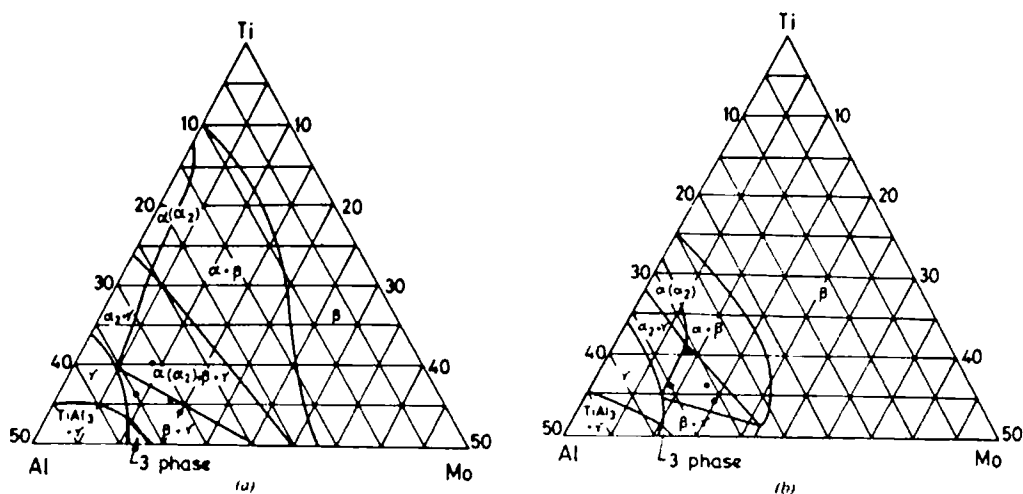


Figura 5. Cortes isotérmicos del diagrama de equilibrio Ti-Al-Mo a 1100°C (izq.) y 1300°C (der.) presentados en la ref. [39] (composiciones en % en peso)

- Chang, Neumann y Chen [41] evaluaron en 1991 la posible formación de compuestos ordenados ternarios en sistemas TiMAl, con $M = V, Nb, Ta, Mo$ y W . Afirman que no se ha encontrado un compuesto de tipo $L2_1$ en la vecindad de Ti_2MoAl .
- Nuevas investigaciones fueron presentadas por Djanarthany, Servant y Penelle en 1992 [42]. En aleaciones con composiciones $Ti_{72}Al_{24,6}Mo_{3,4}$, $Ti_{75}Al_{21,6}Mo_{3,4}$ y $Ti_{74,9}Al_{20,7}Mo_{4,4}$ encontraron la presencia de la fase B2 en muestras fundidas y enfriadas a distintas velocidades, desde enfriada rápido hasta una velocidad de $0,08^{\circ}C\ s^{-1}$. Con el objeto de incrementar la ductilidad de las aleaciones realizaron tratamientos termomecánicos que logran hacer desaparecer la fase ordenada.
- En 1993 Budberg y Schmid-Fetzer [43] presentaron una revisión del estado del conocimiento sobre el sistema Ti-Al-Mo. Recogen los aportes en cuanto a la existencia de la fase B2 tanto de [31] y [38] como de [39]. Finalmente proponen diagramas de equilibrio en secciones isotérmicas a 1600°C, 1300°C y 900°C. Este último se muestra en la Figura 6. A temperaturas menores (700°C y 400°C) proponen equilibrios en la porción rica en Ti del diagrama.
- Das y colaboradores presentaron en 1993 [44] evidencia experimental (microscopía electrónica de transmisión) de la formación de la fase ordenada B2 en una aleación $Ti_{45}Al_{50}Mo_5$ tratada térmicamente a 1240°C (150 h) y enfriada en horno. Las experiencias de difracción de rayos X en la misma muestra no revelan, debido a la baja intensidad de los picos, la presencia de dicha fase.

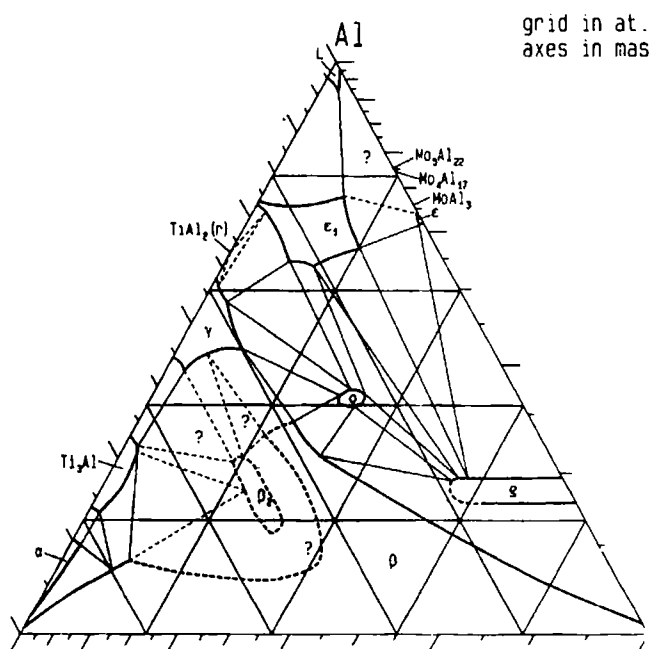


Figura 6. Diagrama de equilibrio a 900°C propuesto por Budberg y Schmid-Fetzer [43].

- Chen y Jones [45] identificaron la fase B2 en dos aleaciones de composiciones $\text{Ti}_{50,5}\text{Al}_{42}\text{Mo}_{7,5}$ y $\text{Ti}_{35}\text{Al}_{50}\text{Mo}_{15}$ ambas tratadas térmicamente a 1350°C y también en la segunda tratada a 800°C . Mediante estudios de microscopía electrónica de transmisión y aplicando la técnica ALCHEMI identificaron la ocupación de subredes. Concluyen que el Mo ocupa indiferentemente la subred del Ti y la del Al en las fases B2 halladas.
- En el mismo año se publicó un trabajo de Sikora, Jaouen y Flank [46] quienes mediante estudios de EXAFS (Extended X-ray absorption fine-structure) estudiaron la ocupación en la fase Ti_2AlMo . La aleación, estequiométrica, no recibió ningún tratamiento térmico. Concluyen que la ocupación debería escribirse $(\text{Ti}_2)^{\text{A}} (\text{MoAl})^{\text{B}}$
- Das, Howe y Perepezko [47] presentaron estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HREM) en una aleación $\text{Ti}_{45}\text{Al}_{50}\text{Mo}_5$ en torno a las interfaces B2/TiAl y B2/Ti₃Al.
- En 1997 Chen, Jones y Small [48], trabajando sobre el desarrollo de aleaciones basadas en la fase TiAl, presentaron resultados en una aleación $\text{Ti}_{35}\text{Al}_{50}\text{Mo}_{15}$. En particular, muestran un campo B2 + α (solución sólida hexagonal rica en Ti) a 1350°C y comentan en sus conclusiones que el campo α a altas temperaturas existe en un rango de composiciones más amplio que el publicado previamente [43]. Las composiciones de la fase B2 y α resultan respectivamente: $\text{Ti}_{36}\text{Al}_{47,5}\text{Mo}_{16}$ y $\text{Ti}_{35,8}\text{Al}_{52}\text{Mo}_{12}$.

- También en el año 1997, Singh y Banerjee [49] presentaron estudios concernientes a la fase TiAl en doce aleaciones con contenidos de Al entre 44 y 50 % at. En particular, la muestra $Ti_{44}Al_{50}Mo_6$ presenta dos fases, una matriz B2 y precipitación de α interdendrítica, resultante de una solidificación primaria en el campo B2. El ordenamiento de la fase cúbica fue determinado por microscopía electrónica de transmisión.
- Con el objeto de estudiar la influencia de terceros aleantes en la fase TiAl, Hashimoto, Kimura y Mizuhara [50], y Kimura y Hashimoto [51] proponen cortes de diagramas ternarios Ti-Al-X calculados por el programa Thermo-Calc utilizando resultados experimentales propios y de la literatura. El correspondiente a Ti-Al-Mo, a 1200°C, muestra una solubilidad muy baja de Mo en la fase α . La fase ordenada B2 no es mencionada.
- Recientemente, en el año 2000, Kainuma y colaboradores [52] presentaron resultados experimentales, determinando los bordes de fase TiAl y Ti_3Al con la fase cúbica (Ti,Mo) a la cual se refieren como “A2 o B2”.

Se concluye de esta recopilación que:

1. La formación de la fase B2 fue discutida, sin embargo, hay en los últimos años acuerdo sobre su existencia por debajo de los 1350°C y en aleaciones ternarias derivadas de la fase binaria TiAl. La zona de composiciones cercana al binario Ti-Mo no fue mayormente explorada.
2. El campo bifásico A2 + B2 no se menciona, sólo aparece sugerido en la revisión de Budberg y Schmid-Fetzer [43].

El sistema satisface, según este primer análisis, los requisitos básicos ya mencionados (página 2.13) para dar lugar a una superaleación. Esto es, el compuesto B2 es una superestructura compatible con la matriz A2 base (Ti, Mo), y todos los constituyentes del intermetálico presentan una alta solubilidad en la matriz a alta temperatura. De confirmarse la formación de la fase Ti_2AlMo como compuesto intermetálico B2 en una transformación de primer orden, dando lugar a la existencia de un campo bifásico A2 + B2, la utilización de este sistema se volvería promisoria.

3 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CÁLCULO.

3.1 *Fundición*

Las aleaciones se fundieron en horno de arco. El horno de arco utilizado, de un único electrodo, posibilita el alcance de temperaturas de hasta aproximadamente 3000°C mediante el arco eléctrico inmerso en gases inertes (el dispositivo comúnmente se denomina horno de botón).

Las aleaciones se fundieron en el horno de arco con un electrodo no consumible de tungsteno usando crisol de cobre, bajo atmósfera de argón de alta pureza.

El proceso para lograr la minimización del oxígeno presente en la cámara del horno durante la fundición involucró los siguientes pasos:

- obtener vacío por bomba mecánica dentro de la cámara
- purgar varias veces con argón
- estabilizar el flujo de argón mediante válvula de escape
- fundir una pequeña cantidad de un metal convenientemente elegido para absorber el oxígeno residual (normalmente denominado “getter” o absorbedor de gases residuales).

El último paso se realizó inmediatamente antes de la fundición de cada botón. Se fundía una pequeña cantidad de aleación de Zr-Ti colocada en un compartimiento separado, adecuado para que reaccione térmicamente con el oxígeno residual que pudiera quedar en la cámara.

Cada botón se refundió 4 veces sin cambiar las condiciones dentro de la cámara, invirtiendo cada vez el botón formado, para lograr homogeneización. Las condiciones de cada etapa, seleccionadas luego de la optimización de las variables del proceso fueron: la intensidad de corriente de aproximadamente 200 Amperes y la duración de la operación de fundición en cada etapa de 30 a 60 segundos.

3.2 Preparación metalográfica y observación.

En todos los casos el desbaste grueso y fino de las muestras se hizo utilizando papeles esmeriles de Carburo de Silicio (CSi) de granulometría: 220, 280, 320, 400 y 600, en máquina de abrasión rotativa con lubricación acuosa. Luego de desbastar con papel de 600, se continuaba el pulido usando pasta de diamante de 6 y 1/4 μm . En todos los casos siguió un pulido ataque en paño fino con una solución de dicromato de amonio diluida en HF al 0,5%.

El ataque final para revelar la estructura fue 67% de agua destilada, 30% de HNO_3 y 3% de HF, denominada 65:30:5.

Para la observación por metalografía óptica se utilizó un banco metalográfico Reichert-MEF II con fuente de lámpara de vapor de mercurio y dispositivo para trabajar bajo luz polarizada.

Para la observación por microscopía electrónica de barrido se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) modelo PSEM-500 marca Philips que permite trabajar con aumentos desde 12X hasta 80000X.

En las observaciones realizadas con este microscopio los contrastes que dan sensación de relieve, son una buena aproximación de la topografía de la muestra.

3.3 Mediciones de composición en microsonda electrónica.

Esta técnica fue empleada, para medir la composición de cada una de las fases y/o zonas de solidificación identificables en las distintas muestras. El microanálisis cuantitativo se realizó con una Microsonda Electrónica CAMECA SX50, operando con un potencial acelerador de 20 KV. La microsonda electrónica utiliza un haz de electrones acelerados focalizado sobre el punto de la muestra a analizar. Allí se produce la emisión de radiación X característica de todos los elementos presentes en el microvolumen estudiado. Esta radiación es analizada mediante espectrómetros con cristales monocromadores.

Las mediciones obtenidas fueron recibidas ya procesadas con los programas CALIB, DECLAR y QUANTI que contiene el equipamiento de análisis adosado a la microsonda.

En cada caso se hicieron no menos de 20 mediciones puntuales, midiendo las composiciones de los tres elementos a determinar y calibrando el equipo con patrones puros para cada sesión.

3.4 Obtención de diagramas de difracción de rayos X.

Para obtener los espectros de rayos X se empleó un difractómetro tipo PW3710 BASED PHILLIPS. Se utilizó radiación $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu con monocromador para evitar la radiación $K\beta$. Los datos fueron procesados mediante el programa PC-APD que contiene el sistema de análisis que acompaña al difractómetro.

En todos los casos las muestras fueron analizadas bajo la forma de polvos. Este se obtuvo limando con lima diamantada.

Los espectros experimentales se compararon con simulaciones mediante el método de Rietveld para la identificación de las fases A2 y B2.

3.5 Observación por microscopía electrónica de transmisión

Esta técnica se utilizó con el objeto de verificar la presencia e identificar cristalográficamente las fases. Se midieron, además, composiciones por EDS (Análisis dispersivo en Energía) en casos en que la composición no pudo ser establecida en la microsonda electrónica debido al pequeño tamaño de las zonas de interés. El equipo utilizado es Philips TEM 200 + EDAX.

Las probetas para microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron cortando láminas gruesas (aproximadamente 1 mm) con una máquina de electro-erosión; luego, se desbastaron mecánicamente con papel de carburo de silicio hasta un espesor de 0,2 mm y, finalmente, la película delgada se preparó con una electro-pulidora de doble jet. El electro pulido se hizo a (-10) °C bajo una tensión de 13 V y con una densidad de corriente de aproximadamente 10 mA/mm². La solución usada fue 55% Methanol-35% Butanol-10% Acido Perclórico.

Los diagramas de difracción electrónica se obtuvieron bajo potenciales aceleradores de 160 kv y 200 kv y con longitudes de cámara de 620 mm y 750 mm. La calibración de la

longitud de cámara se hizo con una muestra de Au. La indexación de los diagramas se detalla en cada caso más adelante.

Cabe mencionar aquí brevemente el efecto en los patrones de difracción del ordenamiento de la red cúbica. Una descripción detallada puede encontrarse en la referencia [53].

En la estructura cristalina de alta temperatura, una estructura cúbica centrada en el cuerpo totalmente desordenada A2, ocurren las llamadas reflexiones prohibidas (en las posiciones correspondientes a valores impares de $(h+k+l)$ la intensidad es nula).

Si la fase A2 se ordena parcialmente en una estructura B2, de modo que ambas subredes son ocupadas preferencialmente por distintos tipos de átomos, en las posiciones prohibidas no ocurre ya extinción total sino que se observan puntos de intensidad generalmente débil.

Si un ordenamiento posterior de la fase B2 tiene lugar (en, por ejemplo, una estructura $L2_1$), involucrando más de una celda original, nuevas reflexiones aparecen en posiciones correspondientes a índices fraccionarios con intensidades mayores que las de ordenamiento B2 (una exposición más detallada se encuentra en el Apéndice).

Finalmente, en los casos en que se observó ordenamiento, fue necesario disponer de una técnica que permitiera discernir si se estaba en presencia de una única fase ordenada o esta coexistía con zonas desordenadas (morfología bifásica). Para ello se obtuvieron imágenes de alta resolución (microscopio Philips TEM 200 + UT, con resolución de 0,19 nm).

La microscopía de alta resolución permite obtener imágenes representativas de la estructura a escala atómica. El procedimiento consistió en la orientación del espécimen de forma tal que el plano de interés fuera perpendicular al eje óptico del microscopio. Ese paso fue verificado mediante el análisis del patrón de difracción. Luego se obtuvieron las imágenes de alta resolución a 560 KX. El análisis de estas imágenes requirió del filtrado mediante transformación de Fourier. Se utilizó el menú FFT del programa provisto por Philips. El procedimiento consiste en un análisis de frecuencias, basándose en el hecho de que la estructura periódica que se intenta analizar es representable por una función periódica. Las imágenes son transformadas al espacio de frecuencias, definidas como el número de variaciones de brillo por columna o fila de la

imagen. Se obtiene así la transformada de Fourier de la función espacial, similar a la imagen de difracción electrónica obtenida por el sistema óptico del microscopio. Esta imagen, descrita en términos de frecuencias, puede ser filtrada para eliminar el ruido, conservando las frecuencias representativas de la estructura base y del ordenamiento. La antitransformada será entonces una imagen que evidencia únicamente la periodicidad de la estructura.

Se muestra en las Figuras 7, 8 y 9 el tratamiento que se dio a una muestra $\text{Cu}_{52}\text{Zn}_{48}$ [54], que experimenta un ordenamiento A2/B2, con esta técnica. La sucesión de imágenes representa la imagen original (Figura 7), su transformada de Fourier (Figura 8) y una primer antitransformada obtenida tomando todas las reflexiones y eliminando el ruido (Figura 9 (a)). En esta última se evidencia la presencia del ordenamiento en la diferenciación por contraste de grises de dos subredes. La zona ordenada es mayor al tamaño de la foto, por lo cual se observa un solo dominio ordenado. En la última imagen (Figura 9 (b)) se suman dos antitransformadas: la mostrada en la Figura 9 (a) y otra obtenida sólo a partir de las reflexiones de ordenamiento. De esta manera se aumenta el contraste y se hace más evidente la diferenciación de las dos subredes.

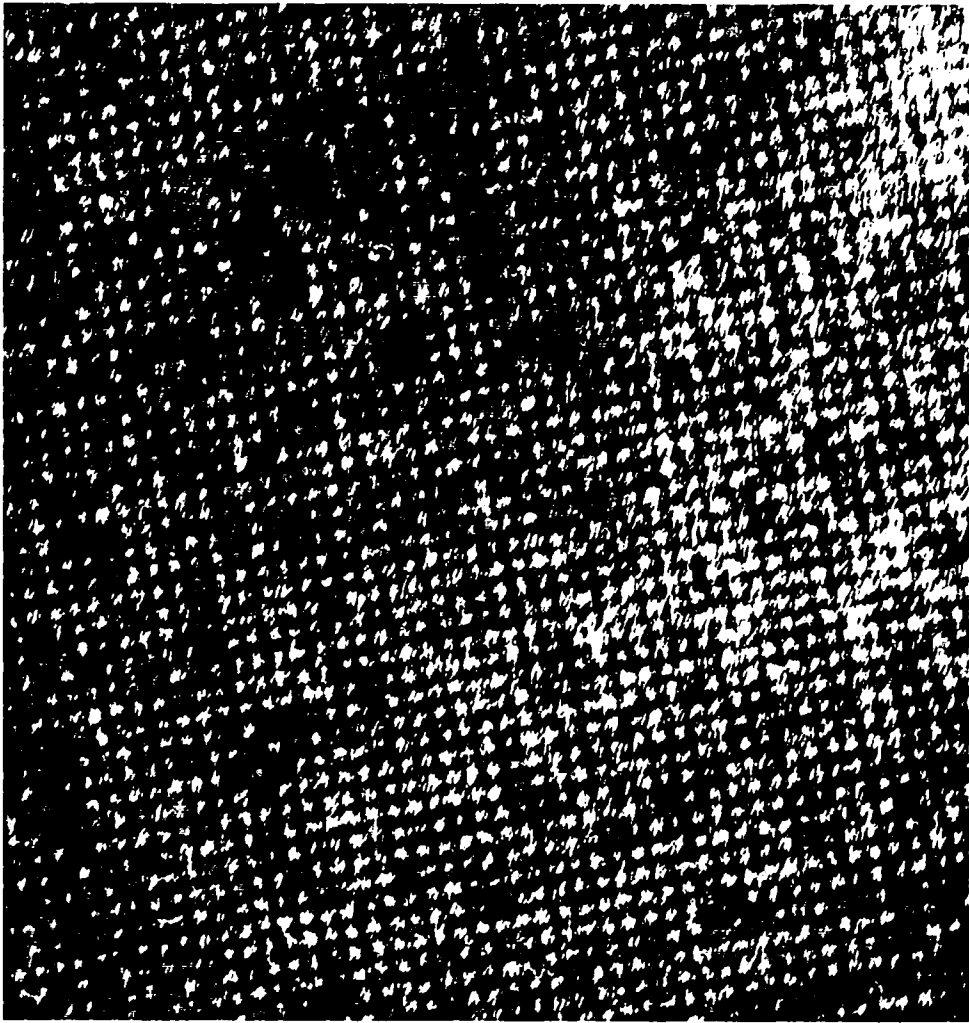


Figura 7. Imagen de alta resolución con eje de zona [100] en una muestra Cu₅₂Zn₄₈ [54].



Figura 8. Transformada de Fourier de la imagen de la Figura 7.

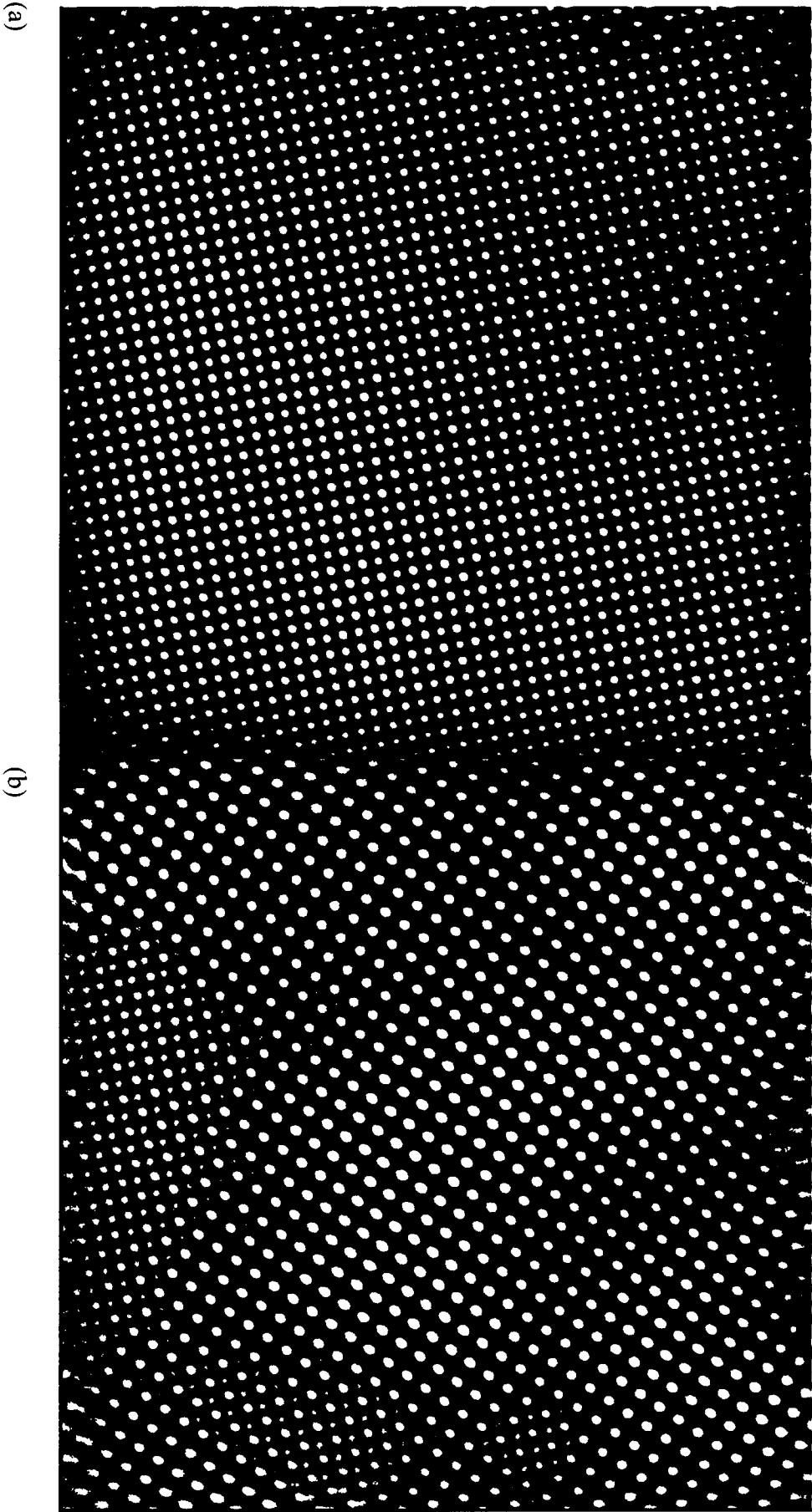


Figura 9. Anittransformadas de la Figura 8 con dos procesos diferentes (ver texto en página 3.28)

3.6 *Tratamientos isotérmicos*

Para realizar los tratamientos térmicos de homogeneización y de equilibrio, se usó un horno con resistencia de Kanthal marca Chevenard-Joumier y un controlador de temperatura marca Honeywell modelo UDC-2000.

Las aleaciones fueron encapsuladas en tubos de sílice bajo atmósfera de argón. El tubo del encapsulado fue previamente limpiado cuidadosamente con solución sulfocrómica, luego enjuagado con agua destilada y secado en mufla. Para evitar posibles reacciones con la sílice, las aleaciones se recubrieron con láminas de tantalio previamente decapadas y desengrasadas.

Luego de hacer vacío dentro del tubo, se realizaron purgas con argón de alta pureza y se sellaron a una presión de argón tal que, a la temperatura del tratamiento, la presión fuera levemente superior a la atmosférica.

Para controlar la temperatura del horno durante los tratamientos se usaron termocuplas de Pt-Pt 10%Rh.

Al dar por finalizado los tratamientos térmicos las probetas se templaron, es decir se enfriaron hasta temperatura ambiente sacando los tubos rápidamente del horno y sumergiéndolos en un recipiente con agua (templado en agua) sin romper el tubo. Sólo en un caso, que se detalla en la sección correspondiente a tratamientos térmicos del desarrollo de la tesis, se realizó el enfriado de la muestra dentro del horno para lograr un descenso más lento de la temperatura.

3.7 *Cálculos ab-initio: TB-LMTO-ASA*

Durante las dos décadas pasadas se han realizados notables avances en el cálculo de propiedades estructurales, químicas, eléctricas y magnéticas de materiales. La base de esta evolución se encuentra en el desarrollo de aproximaciones teóricas basadas en mecánica cuántica, un ejemplo de ello es la Aproximación de la Densidad electrónica Local (LDA) y su implementación en la forma de programas de computación altamente eficientes como el LMTO (Linear Muffin Tin Orbital) o el LAPW (Linear Augmented Plane Waves) [55].

El método LMTO (Linear Muffin Tin Orbital) permite calcular la energía total de elementos sólidos cristalinos y compuestos ordenados en el estado fundamental ($T=0$ K). Las siglas se refieren al modelo de potencial propuesto para resolver la ecuación de Schrödinger de un electrón (MT, potencial esférico alrededor de cada núcleo, sin superposición, y constante en los intersticios) y a la solución que se obtiene (LO, una combinación lineal de orbitales atómicos).

El método utilizado en este trabajo es el de primeros principios tight-binding-linear-muffin-tin-orbitals (TB-LMTO-ASA) presentado por O. K. Andersen en [56]. Se utilizó la aproximación ASA (Atomic Sphere Aproximation), que establece los radios de las esferas *muffin tin* de manera tal que el volumen de la celda resulte igual a la suma de los volúmenes individuales. Además, utiliza la solución de la ecuación de Laplace en los intersticios (onda plana). A modo de ejemplo se presenta en la Figura 10 una esquematización del potencial para una red cúbica simple.

La corrección Tight Binding (TB) introduce una transformación de *apantallamiento* (screening) que consiste en proponer funciones denominadas MTO-ASA's de corto rango localizadas. Esto permite realizar cálculos de LMTO más precisos en el espacio real [57]. El cálculo por medio del método TB-LMTO-ASA permite obtener pares de valores de energía total (E_T) y dimensiones de la celda para una dada estructura y composición química de elementos intervinientes. La minimización de la energía para un conjunto de estructuras ordenadas obtenidas variando el volumen de la celda, da como resultado la energía del estado fundamental (E_T a $T=0$ K). Los parámetros que deben introducirse en el cálculo son: número atómico, estructura electrónica de los elementos puros intervinientes, simetrías de la celda cristalina y ubicación de los átomos.

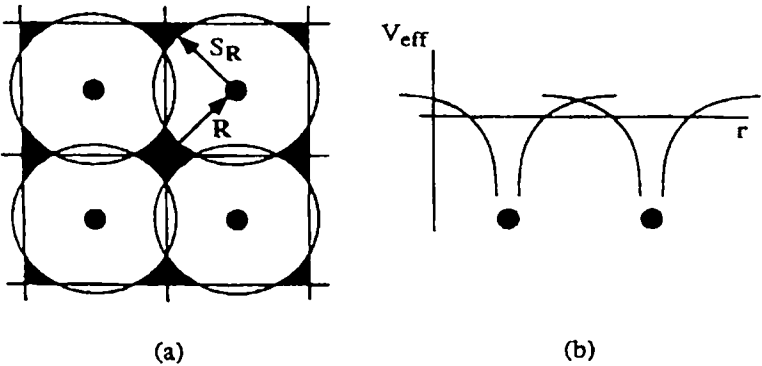


Figura 10: Esquematización del potencial para una red cúbica simple en la aproximación ASA [57]. (a): Proyección [100] (S_R , muffin tin) (b): Pot. Efectivo

3.8 Cálculos de diagramas de fases bcc isotérmicos: MVC.

Cualquier estudio de la estabilidad de fases tiene que empezar con expresiones confiables y precisas para la energía y la entropía en función de la composición y temperatura.

Sanchez, Ducastelle y Gratias probaron que, dentro de un modelo tipo Ising, cualquier función de la configuración de una aleación puede ser desarrollada en forma aproximada en términos de entidades basadas en cúmulos de sitios de la red conteniendo progresivamente un mayor número de puntos o sitios de la red. Así, estos cúmulos de sitios de la red son los bloques fundamentales sobre la base de los cuales se pueden describir las propiedades configuracionales de una aleación [58].

Debido a que los estados de equilibrio a una temperatura finita T se obtienen minimizando la energía libre de Gibbs G para una composición (o potencial químico) dada, es conveniente mostrar aquí en forma sucinta como se llega a su desarrollo truncado utilizando un cúmulo básico representado por el tetraedro de Figura 11.

Siguiendo la descripción detallada por Inden y Pitsch en [61], y por Schon [59], la energía libre de Gibbs está dada por

$$G(N, T, P, N_i) = U(N, T, P, x_i) - TS(N, T, P, x_i) + PV(N, T, P, x_i)$$

$$U(N, T, P, x_i) = TS(N, T, P, x_i) - PV(N, T, P, x_i) + N \sum_i \mu_i x_i$$

donde, U es la energía interna, S es la entropía del sistema, P la presión, N el número total de átomos, x_i las fracciones molares de las especies componentes y μ_i los potenciales químicos. En sistemas sólidos es común despreciar el término PV porque la variación de volumen es pequeña en comparación con otras cantidades y no tiene influencia en el mínimo de G .

Para minimizar la energía libre G con restricción sobre los valores de los potenciales químicos, como ocurre cuando co-existen dos o más fases en equilibrio, es más adecuado utilizar la función F definida por,

$$F(N, T, x_i, \mu_i) = U(N, T, P, x_i) - TS(N, T, P, x_i) - N \sum_i \mu_i x_i \quad \text{Ecuación 1}$$

$$F(N, T, x_i, \mu_i) = G(N, T, x_i) - N \sum_i \mu_i x_i$$

ya que esta función tiene un mínimo para un conjunto $\{xi\}_0$ de fracciones molares y para este conjunto, el hiperplano tangente a la función G es paralelo al hiperplano definido por los potenciales químicos calculados en el conjunto $\{xi\}_0$.

El método elegido para el desarrollo truncado de la función F utilizando un cúmulo básico es el Método de Variación de Cúmulos (MVC) (cuyo nombre original es Cluster Variation Method, CVM). Este método fue inicialmente propuesto por R. Kikuchi en 1951 [60] para el cálculo analítico de la entropía configuracional S . Se basa en la definición de un arreglo básico de átomos, cúmulo básico, que contenga todas las interacciones a ser tenidas en cuenta en el problema.

La entropía se evalúa de acuerdo a

$$S = k_B \ln W,$$

donde W es el número de arreglos que pueden obtenerse para ciertos valores de las probabilidades de ocupación de los cúmulos básicos y de todos sus sub-cúmulos. Si el arreglo básico es el tetraedro de la Figura 11, con sitios n, m, o y p , se denomina probabilidad de ocupación ρ_{nmop}^{ijkl} a la probabilidad de encontrar átomos de tipo i, j, k y l en sitios n, m, o y p respectivamente.

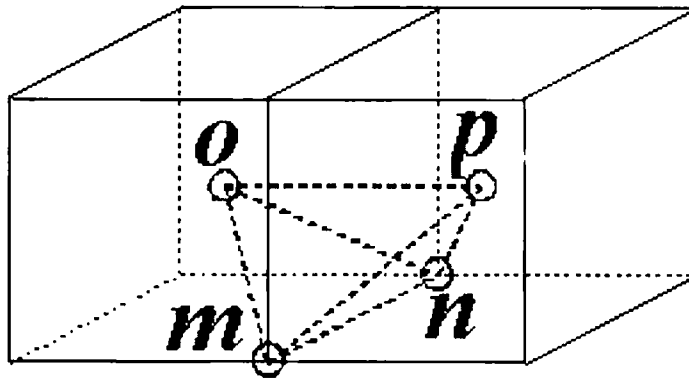


Figura 11. Tetraedro irregular en la estructura bcc.

Para una estructura bcc, el desarrollo de la entropía S resulta

$$S = -k_B N \left(6 \sum_{ijkl} \rho_{nmop}^{ijkl} \ln \rho_{nmop}^{ijkl} - 12 \sum_{ijk} \rho_{nmo}^{ijk} \ln \rho_{nmo}^{ijk} + 3 \sum_{ij} \rho_{nm}^{ij} \ln \rho_{nm}^{ij} + 4 \sum_{ik} \rho_{no}^{ik} \ln \rho_{no}^{ik} - \sum_i \rho_n^i \ln \rho_n^i \right)$$

donde los coeficientes 6, -12, 3, 4 y 1 corresponden al número de arreglos atómicos (de la dimensión correspondiente) por punto. El signo positivo o negativo obedece a una corrección por solapamiento [61].

Los restantes términos de la Ecuación 1 pueden también desarrollarse en función de las probabilidades de ocupación ρ_{nmop}^{ijkl} . Así, el tercer término puede escribirse como:

$$-\frac{N}{4} \sum_{ijkl} (\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*) \rho_{nmop}^{ijkl}$$

donde el asterisco (*) en los potenciales químicos indican un estado de referencia tal que $\sum_i \mu_i^* = 0$.

La energía interna U resulta:

$$U = q^{k_1 k_2 k_3 k_4} N \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} \varepsilon_{nmop}^{k_1 k_2 k_3 k_4} \rho_{nmop}^{k_1 k_2 k_3 k_4}$$

donde $q^{k_1 k_2 k_3 k_4} N$ es el número de tetraedros en una red de N puntos, y $\varepsilon_{nmop}^{k_1 k_2 k_3 k_4}$ es la energía correspondiente a la configuración $k_1 k_2 k_3 k_4$ en el tetraedro $nmop$.

La expresión de la energía interna puede simplificarse si se utilizan parámetros ω referidos a la mezcla en la aleación, según:

$$\omega_{nmop}^{k_1 k_2 k_3 k_4} = \varepsilon_{nmop}^{k_1 k_2 k_3 k_4} - \frac{1}{4} \sum_{h=k_1 k_2 k_3 k_4} \varepsilon_{nmop}^{hhhh}$$

Cada uno de estos términos ω escritos para un tetraedro se relacionan en la estructura bcc con los correspondientes a configuraciones de menos átomos en la forma:

$$\omega_{nmop}^{k_1 k_2 k_3 k_4} = \frac{1}{6} (\omega_{(1)}^{k_1 k_1} + \omega_{(1)}^{k_1 k_4} + \omega_{(1)}^{k_2 k_1} + \omega_{(1)}^{k_2 k_4}) + \frac{1}{4} (\omega_{(2)}^{k_1 k_2} + \omega_{(2)}^{k_1 k_4}) + \frac{1}{2} (\tilde{\omega}^{k_1 k_2 k_3} + \tilde{\omega}^{k_1 k_2 k_4} + \tilde{\omega}^{k_1 k_3 k_4} + \tilde{\omega}^{k_2 k_3 k_4}) + \tilde{\omega}^{k_1 k_2 k_3 k_4}$$

Los supraíndices (1) y (2) se refieren a interacciones de primer y segundo orden respectivamente.

Para una aleación binaria sólo cuatro de los parámetros ω son independientes y corresponden a las configuraciones básicas de las estructuras binarias B2, B32, DO3 A₃B y DO3 AB₃ (ver su descripción en Tabla 3). Los parámetros independientes pueden elegirse entre todos los posibles, debiendo figurar al menos un parámetro de energía de tetraedro.

Para una aleación ternaria, los parámetros ω a tener en cuenta son 18. Un número de 12 corresponden a los ya mencionados para cada uno de los tres sistemas binarios involucrados. Los 6 restantes corresponden a las configuraciones básicas de las estructuras ternarias L2₁ y $F\bar{4}3m$ (ver su descripción en Tabla 3).

Tabla 3. Designación de las estructuras cristalinas intervinientes en los cálculos.

Designación Strukturberich	Símbolo de Pearson	Prototipo	Grupo espacial
B2	cP2	CsCl	$\text{Pm} \bar{3} \text{m}$
B32	cF16	NaTl	$\text{Fd} \bar{3} \text{m}$
DO3	cF16	BiF_3	$\text{Fm} \bar{3} \text{m}$
L2_1	cF16	AlCu_2Mn	$\text{Fm} \bar{3} \text{m}$
-	cF16	CuHg_2Ti	$\text{F} \bar{4} 3 \text{m}$
A2	cI2	W	$\text{Im} \bar{3} \text{m}$

Procedimientos habituales utilizados para la estimación de los parámetros ω son a partir del ajuste a valores experimentales de las entalpías de formación de los compuestos intermetálicos involucrados ó bien la utilización de una técnica de prueba y error para ajustar equilibrios de fases conocidos experimentalmente [59].

Cuando no existen datos experimentales que ayuden a determinar el conjunto adecuado de parámetros ω , estos tienen que ser calculados. El problema de la falta de datos se agudiza cuando se trata de sistemas multicomponentes donde los mismos son escasos o directamente inexistentes. Por lo tanto es necesario una manera rigurosa de determinar las energías de formación de los compuestos intermetálicos involucrados, para lo cual es imprescindible recurrir al uso de cálculos de primeros principios como el método LMTO.

Cuando se utilizan energías de formación de compuestos intermetálicos, tanto experimentales como calculadas por primeros principios, los parámetros ω se pueden estimar resolviendo el sistema de ecuaciones dado por la siguiente relación para sistemas binarios [59]:

$$\begin{bmatrix} \Delta E_F A_3 B \\ \Delta E_F B2 \\ \Delta E_F B32 \\ \Delta E_F AB_3 \end{bmatrix} = 6N \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{4} & \frac{1}{3} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2}{3} \\ 1 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} \\ 0 & 1 & \frac{1}{4} & \frac{1}{3} \end{bmatrix} x \left(\tilde{\omega}^{ABAB} \tilde{\omega}^{ABBB} \omega_{(2)}^{AB} \omega_{(1)}^{AB} \right) \quad \text{Ecuación 2}$$

y adicionando las ecuaciones en Tabla 4 para sistemas ternarios.

Tabla 4. Configuraciones ternarias y parámetros de interacción [59]

Configuración	Estructura	ΔE_F
CCBA	$L2_1$	$6\tilde{\omega}^{CCBA} + \frac{3}{2}\omega_{(2)}^{BA} + 2(\omega_{(1)}^{CB} + \omega_{(1)}^{AC})$
CBCA	$F\bar{4}3m$	$6\tilde{\omega}^{CBCA} + \frac{3}{2}(\omega_{(2)}^{CB} + \omega_{(2)}^{AC}) + \omega_{(1)}^{CB} + \omega_{(1)}^{AC} + \omega_{(1)}^{AB}$
BBAC	$L2_1$	$6\tilde{\omega}^{BBAC} + \frac{3}{2}\omega_{(2)}^{AC} + 2(\omega_{(1)}^{BA} + \omega_{(1)}^{CB})$
BABC	$F\bar{4}3m$	$6\tilde{\omega}^{BABC} + \frac{3}{2}(\omega_{(2)}^{CB} + \omega_{(2)}^{AB}) + \omega_{(1)}^{CA} + \omega_{(1)}^{AC} + \omega_{(1)}^{AB}$
AABC	$L2_1$	$6\tilde{\omega}^{AABC} + \frac{3}{2}\omega_{(2)}^{CB} + 2(\omega_{(1)}^{AB} + \omega_{(1)}^{AC})$
ABAC	$F\bar{4}3m$	$6\tilde{\omega}^{ACAB} + \frac{3}{2}(\omega_{(2)}^{AC} + \omega_{(2)}^{AB}) + \omega_{(1)}^{CB} + \omega_{(1)}^{AC} + \omega_{(1)}^{AB}$

Para el cálculo del equilibrio entre dos fases se sigue la siguiente metodología:

Se busca en primer lugar la configuración estable de cada fase, minimizando la función F en función de las probabilidades de ocupación. Este proceso puede hacerse con la ayuda del método Natural Iteration (NI) debido a Kikuchi [62], el cual define una ecuación para hallar las configuraciones estables como puntos fijos del espacio de configuraciones. La búsqueda de estos puntos fijos se realiza mediante un algoritmo iterativo y comparando puntos sucesivos con una condición de convergencia. Una vez hallada la configuración estable para cada fase, se busca la condición de equilibrio de dos fases, esto es, la igualdad de los potenciales químicos de cada elemento en ambas fases. Si no se verifica esta condición, se varían los potenciales químicos y se vuelven a hallar las configuraciones estables.

La metodología descripta está implementada en dos programas de computación (cvm17bf2 (diagramas bcc binarios) y cvm17bf2a (diagramas bcc ternarios)) desarrollados por Schon [59], los cuales fueron utilizados en los cálculos de esta tesis.

4 CÁLCULOS DE ENERGÍA DE COHESIÓN A $T=0K$ PARA ESTRUCTURAS DE COMPOSICIÓN $Ti_{50}Al_{25}Mo_{25}$.

El objeto de los cálculos de esta sección es la discusión de la estabilidad relativa de los posibles compuestos de composición $Ti_{50}Al_{25}Mo_{25}$. Las fases a tener en cuenta son la estructura totalmente desordenada A2, estable a alta temperatura, y sus posibles ordenamientos, estructuras semiordenada y totalmente ordenada (en la Tabla 3 se completa la designación de la fase A2).

Se expone en primer lugar la investigación acerca de la estructura de los compuestos totalmente ordenados.

El estudio de las fases parcial y totalmente desordenadas se realizó mediante el método de Connolly – Williams [63]. Este es un método de inversión (SIM, structure inversion method). Se basa en la consideración de una geometría básica, en este caso el tetraedro irregular ya descrito en la sección 3.8 (Figura 11), y las posibles ocupaciones de los cuatro tipos de sitios por los tres elementos Ti, Al y Mo. Así se define un grupo de 21 estructuras obtenidas por traslación de las configuraciones básicas. Luego la energía de cualquier configuración puede expresarse como combinación de las correspondientes a las 21 estructuras, esto es, un desarrollo truncado en la aproximación del tetraedro.

4.1 Especificaciones de los cálculos de energía total a $T = 0K$ por TB-LMTO-ASA.

El método elegido para el cálculo de los compuestos ordenados es, como ya se mencionó, TB-LMTO-ASA [56]. El método se usó en la aproximación ASA (atomic-sphere approximation), incluyendo correcciones relativistas.

La elección de la red de puntos en el espacio k demandó una serie de cálculos para asegurar la convergencia con la red elegida. Se hicieron corridas del programa para dimensiones 8^3 , 10^3 , 12^3 , 14^3 y 16^3 . En todos los casos se impuso una convergencia en energía total de 0,06 mRy/atom. La diferencia entre el valor obtenido con una red de 8^3 y de 10^3 fue de 0,03 mRy/atom. Esta es ya una convergencia aceptable, dado que es menor que la precisión de cada corrida. Por lo tanto se eligió una malla en el espacio k de 8^3 puntos k (152 puntos k en la zona irreducible de Brillouin) para todos los cálculos

de energía total. Un tamaño de red mayor, además de ser innecesario, habría aumentado el tiempo de máquina.

Se trazaron curvas de energía versus parámetro de red, obtenidas relajando la red (variando el parámetro de red) mientras se mantenía constante la forma de la celda, según el comúnmente llamado modo de respiración. Las curvas fueron ajustadas a polinomios de grado 3. Identificando el parámetro de red que hace mínimo el valor de la energía en estas curvas se obtuvieron los valores de energía de equilibrio.

El siguiente paso fue la obtención de las energías de formación de los compuestos de interés. Esta se define como la energía total de la estructura en su volumen de equilibrio menos el promedio pesado por las concentraciones respectivas de las energías totales de los elementos puros en sus volúmenes de equilibrio. [64]

$$E_F = E_T - c_A E_A - c_B E_B - c_C E_C \quad \text{Ecuación 3}$$

Debería observarse que a pesar de que algunos compuestos muestren una energía de formación positiva, este hecho por sí sólo no implica inestabilidad. La tendencia a formar un compuesto o a separarse en fases debería ser evaluada teniendo en cuenta la energía del compuesto junto con la de las posibles fases que podrían existir en esa composición.

4.2 Cálculo de energía total en compuestos ordenados

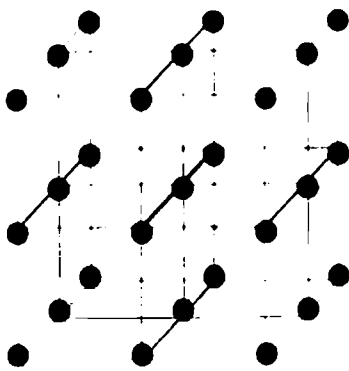
4.2.1 Compuestos ordenados de composición $Ti_{50}Al_{25}Mo_{25}$

Se realizaron cálculos tendientes a encontrar la estructura cristalina más estable correspondiente a una configuración totalmente ordenada de composición $Ti_{50}Al_{25}Mo_{25}$. Para ello se evaluaron las posibles configuraciones teniendo en cuenta la estructura de origen bcc. Como en una única celda cúbica centrada no pueden ubicarse en forma periódica tres tipos diferentes de átomos, se debió considerar una superestructura de doble parámetro de red y las posibles distribuciones de átomos de los tres tipos en ella. Las estructuras tenidas en cuenta varían en la distribución de átomos de Al y Mo, mientras que los átomos de Ti ocupan siempre los sitios de tipo (1/2, 1/2, 1/2). Este criterio se siguió de acuerdo a lo informado por Sikora, Hug y Flanck [65], donde surge de sus estudios mediante EXAFS que el compuesto $Ti_{50}Al_{25}Mo_{25}$ debería escribirse Ti

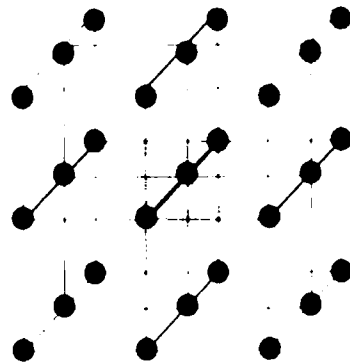
(Al,Mo) en referencia a la ocupación de una subred por Ti y de la otra por Al y Mo indistintamente. Esta descripción es acorde con una estructura de tipo B2. En nuestro caso respetamos la ocupación preferencial de los átomos de Ti por una subred y en la otra buscamos ordenamiento en los átomos de Al y Mo.

Resultaron seis posibles estructuras que se muestran en la Figura 12. Más detalles de su cristalografía se encuentran en la Tabla 5, donde se pueden leer también las energías de formación resultantes.

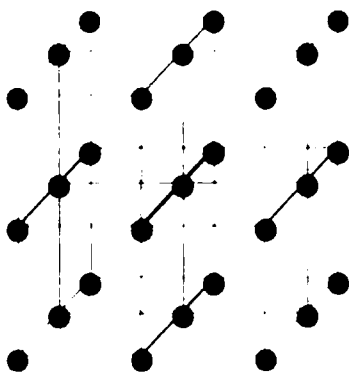
La estructura ordenada de menor energía es la llamada “6”, coincidente con una estructura $L2_1$. Por lo tanto, el compuesto totalmente ordenado de composición Ti_2AlMo que será tenido en cuenta en la comparación con las estructuras parcial y totalmente desordenadas será esta estructura $L2_1$ de energía de formación (- 31,09 mRy/at).



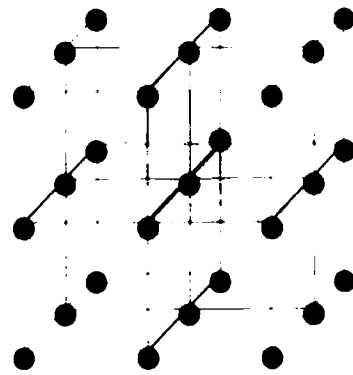
Estructura 1



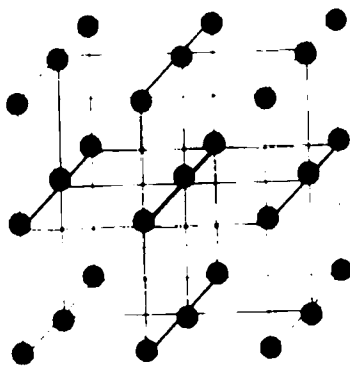
Estructura 2



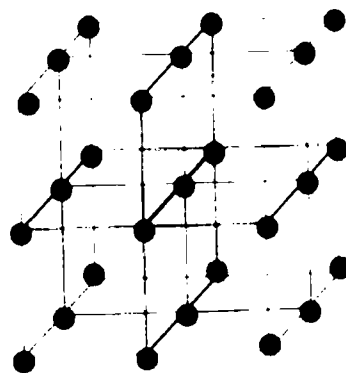
Estructura 3



Estructura 4



Estructura 5



Estructura 6

Figura 12. Estructuras totalmente ordenadas de composición $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{25}\text{Mo}_{25}$. Los átomos de Ti no están dibujados, ocupan los sitios $(1/4, 1/4, 1/4)$. Los círculos de diferentes tonalidades representan átomos de Al, unos, y de Mo los otros.

Tabla 5. Cristalografía y energías de formación calculadas por TB-LMTO-ASA de las seis estructuras totalmente ordenadas evaluadas para la estequiometría $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{25}\text{Mo}_{25}$ (Para las posiciones de Wickoff ver Ref. [66]).

	1	2	3	4	5	6
Símbolo de Pearson	tP4	tP32	aP16	cP16	tP4	cF16
Grupo espacial	P4/mmm	P4mm	P1	P2/m3	P4/mmm	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
Nº de grupo espacial	123	99	1	200	123	225
Relación de ejes	$c=2a=2b$	$c=2a=2b$	$a=c=2b$		$a=b=\sqrt{2}\ c$	
Ángulos entre los ejes			$\alpha=\beta=60^\circ$, $\gamma=90^\circ$			
Sitios de Ti (pos. de Wickoff)	2h $z=1/4$	4d $x=1/4$, $z=1/8$	1a $x=1/2$, $y=1/2$, $z=1/4$	8i $x=0.25$	2e	8c
		4d $x=1/4$ $z=3/8$	1a $x=3/4$ $y=0$ $z=1/4$			
		4d $x=1/4$ $z=5/8$	1a $x=1/4$ $y=0$ $z=1/4$			
		4d $x=1/4$ $z=7/8$	1a $x=3/4$ $y=0$ $z=3/4$			
			1a $x=1/2$ $y=1/2$ $z=3/4$			
			1a $x=0$ $y=1/2$ $z=3/4$			
			1a $x=1/4$ $y=0$ $z=3/4$			
			1a $x=0$ $y=1/2$ $z=1/4$			
Sitios de Al (pos. de Wickoff)	1b	1a $z=0$	1a $x=0$ $y=0$ $z=0$	1b	1a	4a
		1a $z=1/2$	1a $x=1/2$ $y=0$ $z=0$	3c		
		1b $z=1/4$	1a $x=3/4$ $y=1/2$ $z=0$			
		1b $z=3/4$	1a $x=3/4$ $y=1/2$ $z=1/2$			
		2c $z=1/4$				
		2c $z=3/4$				
Sitios de Mo (pos. de Wickoff)	1a	1a $z=1/4$	1a $x=1/4$ $y=1/2$ $z=0$	1a	1c	4b
		1a $z=3/4$	1a $x=0$ $y=0$ $z=1/2$	3d		
		1b $z=0$	1a $x=1/2$ $y=0$ $z=1/2$			
		1b $z=1/2$	1a $x=1/4$ $y=1/2$ $z=1/2$			
		2c $z=0$				
		2c $z=1/2$				
E_f (mRy/at)	-28,52	-29,19	-28,33	-28,57	-29,09	-31,09

4.2.2 Compuestos bcc ordenados de los sistemas binarios y del ternario incluidos en el método de inversión.

Se realizaron los cálculos por TB-LMTO-ASA de las energías correspondientes a varias estructuras como base para el cálculo de las estructuras desordenadas. Estos son los constituyentes puros en la estructura bcc, las estructuras binarias B2, B32 y DO3 y las estructuras ternarias $L2_1$ y $F\bar{4}3m$ del sistema ternario Ti-Al-Mo. En la Tabla 6 se muestran sus valores de energías de formación, y en la Figura 13 se grafican las curvas correspondientes de energía total en función del parámetro de red.

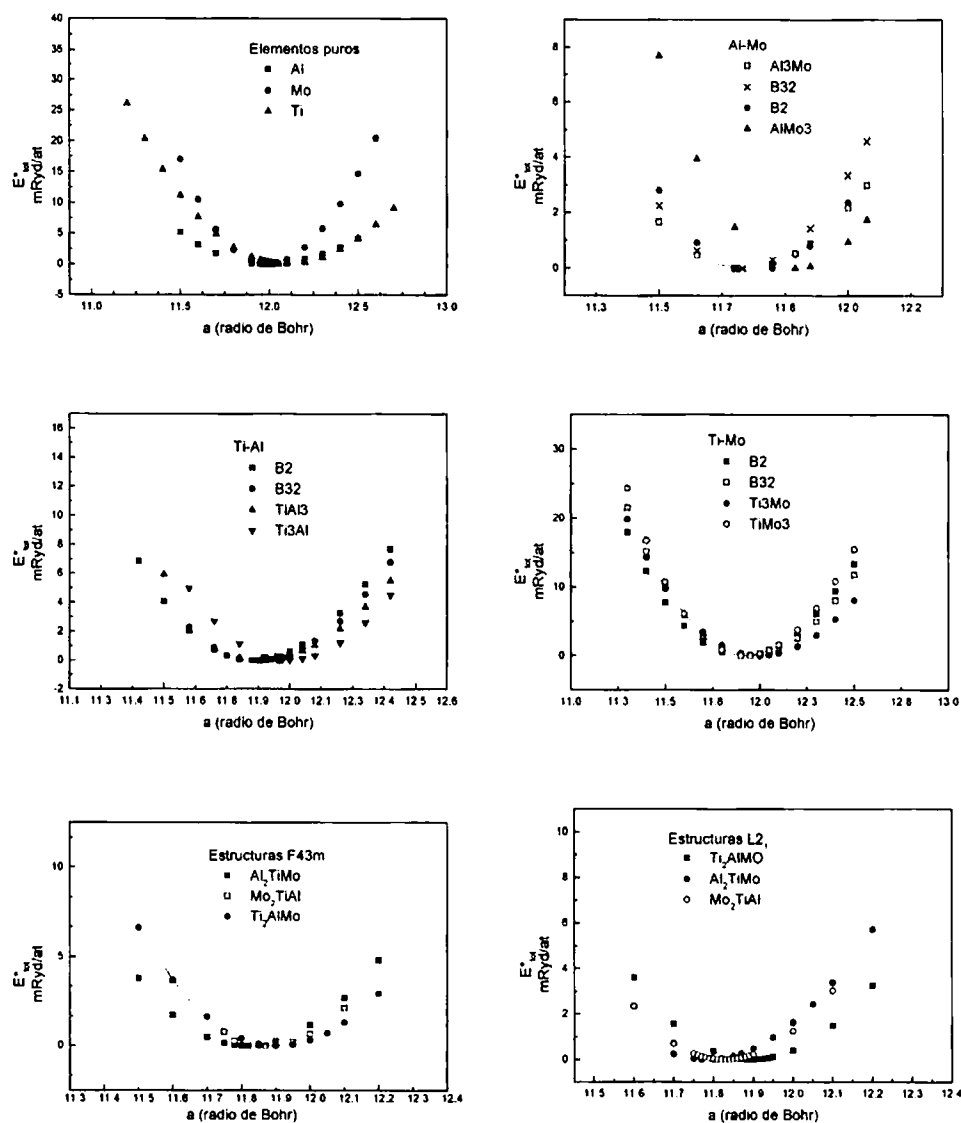


Figura 13. Curvas de energía total versus parámetro de red para los compuestos ordenados (radio de Böhr=0,53Å).

Tabla 6. Energías de formación de los compuestos ordenados y desordenados (radio de Böhr=0,53Å).

Estructura	a (radio de Böhr)	E _T (mRy/at)	E _F (mRy/at)
Al bcc	12	-484297,638	0
Ti bcc	12,1	-1704760,32	0
Mo bcc	12	-8091097,76	0
TiAl B2	11,85	-1094559,84	-30,87
TiMo B2	11,9	-4897938,46	-9,42
AlMo B2	11,8	-4287699,94	-2,25
TiAl B32	11,88	-1094541,14	-12,16
TiMo B32	11,95	-4897941,34	-12,31
AlMo B32	11,72	-4287720,49	-22,79
Ti ₃ Al DO ₃	11,99	-1399663,08	-18,43
Al ₃ Ti DO ₃	11,9	-789418,938	-5,63
Ti ₃ Mo DO ₃	11,93	-6494526,48	-8,5
Mo ₃ Ti DO ₃	12	-3301353,18	-13,08
Al ₃ Mo DO ₃	11,7	-2385995,21	2,46
Mo ₃ Al DO ₃	11,86	-6189402,95	-5,22
Ti ₂ AlMo L2 ₁	11,9	-2996260,09	-31,09
TiAl ₂ Mo L2 ₁	11,77	-2691134,65	-21,31
TiAlMo ₂ L2 ₁	11,83	-4592820,98	-7,61
Ti ₂ AlMo F $\bar{4}$ 3m	11,9	-2996245,32	-16,31
TiAl ₂ Mo F $\bar{4}$ 3m	11,81	-2691134,54	-21,21
TiAlMo ₂ F $\bar{4}$ 3m	11,87	-4592831,99	-18,62
Ti ₂ AlMo A2	-	-	-15
Ti ₂ AlMo B2	-	-	-25,6

4.3 Cálculo de la energía total de las fases semiordenada y desordenada a $T=0K$

4.3.1 Cálculo de las interacciones de cúmulo

Para poder calcular la energía de formación de la fase desordenada A2 se recurrió a un método de inversión tipo Connolly-Williams. El método se basa en la consideración de estructuras de pocos átomos (cúmulos) que puedan describir la red y que contengan todas las interacciones a ser tenidas en cuenta. De este modo, la energía puede escribirse como suma de parámetros relacionados con las energías de interacción de estas estructuras menores pesados por funciones de correlación definidas convenientemente. Se escribe entonces:

$$E_F = \sum_i v_i \chi_i , \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde v_i son parámetros de interacción de cúmulo dependiendo del tipo de red (esto es, fcc, bcc, etc) para un dado sistema y χ_i son funciones de correlación dependientes de probabilidades de ocupación de cúmulos. La suma se extiende sobre todos los posibles cúmulos, a pesar de que en la práctica se limita a una cierta aproximación. En este trabajo consideramos todos los cúmulos dentro de la aproximación del tetraedro irregular. En la Figura 11 se señalan los cuatro tipos de sitios diferentes en el tetraedro (llamados n , m , o y p).

En este desarrollo las funciones de correlación pueden calcularse a partir de las probabilidades de ocupación, pero los parámetros de interacción v_i son desconocidos. Por ello se aplica un método de inversión (SIM) o método tipo de Connolly-Williams, que consiste en escribir un desarrollo similar para una serie de compuestos ordenados cuyas energías puedan conocerse por otro método. Pueden ser energías experimentales o calculadas. Si se escriben tantas ecuaciones como parámetros v_i necesitan conocerse, estos pueden ser fácilmente obtenidos. Nos basamos para esto en que la dependencia de los parámetros v_i se da únicamente con el tipo de red y no con la composición.

Una vez obtenidos, puede escribirse el desarrollo para otra estructura cuyas funciones de correlación pueden calcularse y cuya energía se quiere conocer. En este caso, aplicamos el método de inversión para calcular las energías de las fases totalmente desordenada A2 y parcialmente ordenada B2.

4.3.2 *Cálculo de las funciones de correlación de los compuestos ordenados y obtención de los parámetros de interacción.*

Seguimos el formalismo descripto por Inden y Pitsch [61].

El primer paso es definir un operador σ_n de sitio que toma los valores +1, 0 or -1 si el sitio n está ocupado por un átomo de Ti, Al o Mo respectivamente. Contamos, por lo tanto, con una variable de punto cuyo dominio es de tres valores. Para obtener una base de funciones de σ_n deberá contarse entonces con tres funciones de punto. Elegimos, de acuerdo a Inden y Pitsch, 1 , σ_n , y σ_n^2 . Las funciones de correlación para describir el problema de una aleación ternaria se formarán entonces como productos de estas funciones de punto promediados sobre todos los cúmulos equivalentes en el cristal.

Tomando el tetraedro irregular como el cúmulo máximo en la estructura bcc, las funciones de correlación en la aleación ternaria toman la forma:

$$x_i = \left\langle \sigma_n^{i_1-1} \sigma_m^{i_2-1} \sigma_o^{i_3-1} \sigma_p^{i_4-1} \right\rangle, \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde n , m , o y p denotan el sitio del tetraedro y i_1 , i_2 , i_3 e $i_4 = 1, 2$, o 3 (tipo de elemento).

El miembro de la derecha de la Ecuación 5 puede ser calculado a partir de las probabilidades de encontrar átomos k_1 , k_2 , k_3 y k_4 en sitios n , m , o y p de la forma:

$$x_i = \left\langle \sigma_n^{i_1-1} \sigma_m^{i_2-1} \sigma_o^{i_3-1} \sigma_p^{i_4-1} \right\rangle = \sum_{k_1} \sum_{k_2} \sum_{k_3} \sum_{k_4} M_{i_1 k_1} M_{i_2 k_2} M_{i_3 k_3} M_{i_4 k_4} \rho_{nmop}^{k_1 k_2 k_3 k_4} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde $k_1, k_2, k_3, k_4 = 1, 2$, o 3 para átomos de Ti, Al o Mo respectivamente.

La matriz M en la ecuación contiene la información proveniente del operador de

ocupación de sitio y tiene la forma:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

El conjunto completo de funciones de correlación es de 80 (K^r-1 , con $K=3$, el número de elementos en la aleación y $r=4$, el cúmulo más grande). Esto llevaría a una expansión de la energía en 80 términos. Sin embargo, como los parámetros de interacción v_i poseen simetrías de los sitios atómicos y de las decoraciones de las funciones de punto

(indicadas por el supraíndice en cada una de ellas), sólo 21 de ellos permanecen como distintos. En consecuencia, las funciones de correlación pueden ser agrupadas dando lugar a una expansión en 21 términos. Esta agrupación se detalla a continuación.

$$\begin{aligned}
x_0 &= \text{cúmulo vacío} \\
x_1 &= \langle \sigma_n \rangle + \langle \sigma_m \rangle + \langle \sigma_o \rangle + \langle \sigma_p \rangle \\
x_2 &= \langle \sigma_n^2 \rangle + \langle \sigma_m^2 \rangle + \langle \sigma_o^2 \rangle + \langle \sigma_p^2 \rangle \\
x_3 &= \langle \sigma_n \sigma_m \rangle + \langle \sigma_o \sigma_p \rangle \\
x_4 &= \langle \sigma_n \sigma_o \rangle + \langle \sigma_m \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n \sigma_p \rangle + \langle \sigma_m \sigma_o \rangle \\
x_5 &= \langle \sigma_n^2 \sigma_m \rangle + \langle \sigma_o^2 \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n \sigma_m^2 \rangle + \langle \sigma_o \sigma_p^2 \rangle \\
x_6 &= \langle \sigma_n^2 \sigma_o \rangle + \langle \sigma_m^2 \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_p \rangle + \langle \sigma_m^2 \sigma_o \rangle + \langle \sigma_n \sigma_o^2 \rangle + \langle \sigma_m \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_n \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_m \sigma_o^2 \rangle \\
x_7 &= \langle \sigma_n^2 \sigma_m^2 \rangle + \langle \sigma_o^2 \sigma_p^2 \rangle \\
x_8 &= \langle \sigma_n^2 \sigma_o^2 \rangle + \langle \sigma_m^2 \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_m^2 \sigma_o^2 \rangle \\
x_9 &= \langle \sigma_n \sigma_m \sigma_o \rangle + \langle \sigma_n \sigma_m \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n \sigma_o \sigma_p \rangle + \langle \sigma_m \sigma_o \sigma_p \rangle \\
x_{10} &= \langle \sigma_n^2 \sigma_m \sigma_o \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_m \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n \sigma_o^2 \sigma_p \rangle + \langle \sigma_m \sigma_o^2 \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n \sigma_m^2 \sigma_o \rangle + \langle \sigma_n \sigma_m^2 \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n \sigma_o \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_m \sigma_o \sigma_p^2 \rangle \\
x_{11} &= \langle \sigma_n \sigma_m \sigma_o^2 \rangle + \langle \sigma_n \sigma_m \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_o \sigma_p \rangle + \langle \sigma_m^2 \sigma_o \sigma_p \rangle \\
x_{12} &= \langle \sigma_n^2 \sigma_m^2 \sigma_o \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_m^2 \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n \sigma_o^2 \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_m \sigma_o^2 \sigma_p^2 \rangle \\
x_{13} &= \langle \sigma_n \sigma_m^2 \sigma_o^2 \rangle + \langle \sigma_n \sigma_m^2 \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_o \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_m^2 \sigma_o \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_m \sigma_o^2 \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_m \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_o^2 \sigma_p \rangle + \langle \sigma_m^2 \sigma_o^2 \sigma_p \rangle \\
x_{14} &= \langle \sigma_n^2 \sigma_m^2 \sigma_o^2 \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_m^2 \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_o^2 \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_m^2 \sigma_o^2 \sigma_p^2 \rangle \\
x_{15} &= \langle \sigma_n \sigma_m \sigma_o \sigma_p \rangle \\
x_{16} &= \langle \sigma_n^2 \sigma_m \sigma_o \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n \sigma_m^2 \sigma_o \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n \sigma_m \sigma_o^2 \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n \sigma_m \sigma_o \sigma_p^2 \rangle \\
x_{17} &= \langle \sigma_n^2 \sigma_m^2 \sigma_o \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n \sigma_m \sigma_o^2 \sigma_p^2 \rangle \\
x_{18} &= \langle \sigma_n^2 \sigma_m \sigma_o \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_m \sigma_o^2 \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n \sigma_m^2 \sigma_o \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_n \sigma_m^2 \sigma_o^2 \sigma_p \rangle \\
x_{19} &= \langle \sigma_n^2 \sigma_m^2 \sigma_o^2 \sigma_p \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_m^2 \sigma_o \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_n \sigma_m^2 \sigma_o^2 \sigma_p^2 \rangle + \langle \sigma_n^2 \sigma_m \sigma_o^2 \sigma_p^2 \rangle \\
x_{20} &= \langle \sigma_n^2 \sigma_m^2 \sigma_o^2 \sigma_p^2 \rangle
\end{aligned}$$

Para aplicar el método de inversión, se calcularon los valores de las funciones de correlación para las 21 estructuras ordenadas mencionadas anteriormente y se obtuvieron los valores de los parámetros de interacción v_i de la Ecuación 4.

En las Tabla 7 y Tabla 8 se muestran ambos conjuntos de valores.

Tabla 7. Valores de las funciones de correlación para los compuestos ordenados y desordenados. De izquierda a derecha las columnas corresponden a los valores de x_i para i entre 0 y 20.

Al	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ti	1	4	4	2	4	4	8	2	4	4	8	4	4	8	4	1	4	2	4	4	1
Mo	1	-4	4	2	4	-4	-8	2	4	-4	8	4	-4	-8	4	1	-4	2	4	-4	1
TiAl B2	1	2	2	1	0	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TiMo B2	1	0	4	2	-4	0	0	2	4	0	-8	4	0	0	4	1	0	2	-4	0	1
AlMo B2	1	-2	2	1	0	-2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TiAl B32	1	2	2	0	1	0	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TiMo B32	1	0	4	-2	0	0	0	2	4	0	0	-4	0	0	4	1	0	-2	0	0	1
AlMo B32	1	-2	2	0	1	0	-2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ti ₃ Al DO3	1	3	3	1	2	2	4	1	2	1	2	1	1	2	1	0	0	0	0	0	0
Al ₃ Ti DO3	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TiMo ₃ DO3	1	-2	4	0	0	-2	-4	2	4	2	0	0	-2	-4	4	-1	2	0	0	-2	1
Ti ₃ Mo DO3	1	2	4	0	0	2	4	2	4	-2	0	0	2	4	4	-1	-2	0	0	2	1
Al ₃ Mo DO3	1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AlMo ₃ DO3	1	-3	3	1	2	-2	-4	1	2	-1	2	1	-1	-2	1	0	0	0	0	0	0
Ti ₂ AlMo L21	1	1	3	1	-2	2	0	1	2	-1	-2	1	-1	2	1	0	0	0	0	0	0
TiAl ₂ Mo L21	1	0	2	-1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TiAlMo ₂ L21	1	-1	3	1	-2	-2	0	1	2	1	-2	1	1	-2	1	0	0	0	0	0	0
Ti ₂ AlMo F43m	1	1	3	-1	0	0	2	1	2	-1	0	-1	1	-1	1	0	0	0	0	0	0
TiAl ₂ Mo F43m	1	0	2	0	-1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TiAlMo ₂ F43m	1	-1	3	-1	0	0	-2	1	2	1	0	-1	-1	0	1	0	0	0	0	0	0
Ti ₂ AlMo A2	1	1	3	1/8	1/4	3/4	3/2	9/8	9/4	1/16	3/8	3/16	9/16	9/8	27/16	1/256	3/64	9/128	9/64	27/64	81/256
Ti ₂ AlMo B2	1	1	3	5/4	-2	3/2	0	5/4	2	-1/2	-3	3/2	-1/2	1	3/2	1/4	0	1/2	-1	0	1/4

Tabla 8. Parámetros de interacción obtenidos por el método de inversión.

v_0	0,00
v_1	-4,06
v_2	-1,59
v_3	2,39
v_4	1,88
v_5	-3,09
v_6	6,70
v_7	-15,76
v_8	-16,17
v_9	1,75
v_{10}	0,01
v_{11}	-0,41
v_{12}	-8,53
v_{13}	-4,14
v_{14}	35,29
v_{15}	1,13
v_{16}	-2,32
v_{17}	0,33
v_{18}	-0,71
v_{19}	11,12
v_{20}	-48,24

4.3.3 Funciones de correlación de las estructuras desordenadas.

La energía de formación de las estructuras A2 y B2 puede obtenerse a partir de la Ecuación 2 escribiendo adecuadamente las funciones de correlación.

Para la fase A2 se tuvo en cuenta que todos los sitios son equivalentes, y así las funciones de correlación para los cúmulos más grandes se obtienen como productos de los cúmulos de punto. Estas funciones de correlación de punto resultan:

$$\langle \sigma \rangle = c_{Ti} - c_{Mo}$$

$$\langle \sigma^2 \rangle = c_{Ti} + c_{Mo}$$

donde c corresponde a composición.

Para escribir las funciones correspondientes a la fase B2, tuvimos en cuenta los resultados del trabajo de Sikora [65]. En él se analiza la ocupación de sitios en el compuesto B2 y se llega a la conclusión de que los átomos de Al y Mo ocupan indistintamente una subred mientras que los átomos de Ti ocupan la otra. Las funciones de correlación se calcularon usando la Ecuación 6, tomando las probabilidades

$$\rho_{nmop}^{2211} = \rho_{nmop}^{2311} = \rho_{nmop}^{3211} = \rho_{nmop}^{3311} = 1/4$$

Y el resto igual a 0.

Los valores resultantes para las energías de formación y para las funciones de correlación de ambas fases se muestran en la Tabla 6 y en la Tabla 7 respectivamente.

4.4 Análisis de los resultados del cálculo a $T=0K$.

Como ya fue mencionado, los cálculos de energías de las estructuras desordenadas se basan en una expansión truncada en la aproximación del cúmulo elegido (el tetraedro irregular). Esto puede ser considerado como una fuente de incerteza en los cálculos.

Para evaluar, entonces, la precisión de los cálculos de este trabajo, se consideró una estructura no incluida en el conjunto de inversión. Se eligió una estructura $Ti_{15}Mo$, y se calculó su energía de formación a través del TB-LMTO-ASA y del método de inversión. La diferencia en energía resultó de 0,04 mRy/at. Esta cantidad es menor que 0,1 mRy/atom, el límite de convergencia establecido en los cálculos. De esta manera el grado de precisión del método de inversión resulta aceptable.

Se analizó la posibilidad de la formación de una fase totalmente ordenada. La evaluación de las posibles ocupaciones de los sitios de la subred Al, Mo, esto es, la comparación de las energías de las seis posibles estructuras, lleva a la conclusión de que la más estable entre ellas, y en consecuencia la super estructura apropiada, es la fase $L2_1$.

En cuanto a la comparación con la fase A2, de este trabajo surge que las fases $L2_1$ y B2 son más estables que la fase A2. La comparación entre las fases B2 y $L2_1$ resulta en una

diferencia de energía de aproximadamente 5,5 mRy/at, indicando un posible ordenamiento a bajas temperaturas. Si esta fase existiera a bajas temperaturas, el ordenamiento en una aleación $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{25}\text{Mo}_{25}$ seguiría la secuencia de transiciones $\text{A2} \rightarrow \text{B2} \rightarrow \text{L2}_1$. Este tipo de transformación ya ha sido sugerida en un sistema análogo. M. Asta et al. [67], y por otro lado Chaumat, Colinet y Moret [68, 69] investigaron el sistema Ti-Al-Nb utilizando el método MVC. Encontraron en forma teórica un ordenamiento de ese tipo. Sin embargo, Chaumat, Colinet y Moret [69] mencionan que no encontraron evidencia experimental de la existencia de una fase L2_1 .

Un comentario puede hacerse sobre la energía de ordenamiento. Esta se define [70] como la diferencia entre la energía del estado desordenado y aquella del compuesto ordenado en la misma concentración. Los valores típicos son de 0,1 a 0,01 eV (7,4 a 0,74 mRy). Como fue señalado por Wolverton et al. [71], un valor grande de esta energía implica que el compuesto estará fuertemente ordenado y por lo tanto sólo se desordenará a altas temperaturas. En nuestro caso, la energía de ordenamiento de la fase B2 consiste en un valor grande (aprox. 10,6 mRy/at). Esto nos permite sugerir que el compuesto podría formarse a altas temperaturas. Por otro lado, la fase L2_1 muestra un valor intermedio de 5,5 mRy/at, sugiriendo que este compuesto podría formarse a temperaturas relativamente más bajas.

5 FUNDICIÓN DE LAS ALEACIONES Y ESTRUCTURA DE SOLIDIFICACIÓN

5.1 Fundición de las aleaciones.

Los tres elementos intervinientes presentan una gran diferencia entre sus temperaturas de fusión y densidades respectivas: 1670°C - $4,5\text{ g/cm}^3$ (Ti), 2623°C - $10,2\text{ g/cm}^3$ (Mo), $660,45^{\circ}\text{C}$ - $2,7\text{ g/cm}^3$ (Al). Como consecuencia de ello, en la fundición de las aleaciones en horno de arco, el Ti y el Al alcanzan a fundirse formando un líquido en el cual los trozos de Mo decantan sin llegar a disolverse. El problema no se resuelve con sucesivas fundiciones invirtiendo el botón, ya que nunca el Mo alcanza a disolverse en el metal fundido. Esto fue observado experimentalmente en este trabajo, con ensayos que no resultaron en aleaciones homogéneas y se comprobó que ya había sido comentado en la literatura [72]. El efecto se ilustra en la Figura 14, en una aleación propia que resultó inhomogénea. El método de fabricación empleado en esa muestra fue el de refundir invirtiendo el botón. Luego de comprobar la inhomogeneidad, se seccionó el botón y se volvieron a fundir los pedazos en un único botón siguiendo la misma técnica. Dos veces se repitió el proceso de observar y refundir sin lograr una muestra homogénea.

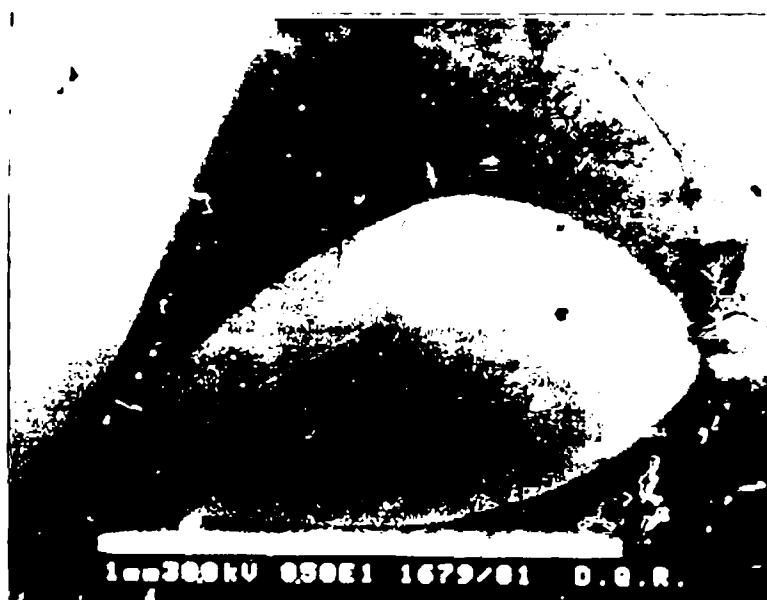


Figura 14. Aleación $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{25}\text{Mo}_{25}$ mostrando una zona inhomogénea de alto contenido de Mo.

La solución al problema planteado fue la preparación de una liga madre compuesta por Ti y Mo en una composición tal que los volúmenes de ambos elementos fueran iguales. Para la fundición posterior de las muestras sólo se agregaron las cantidades correspondientes de Al y Ti.

La pureza de los materiales utilizados fue Ti 99,9%; Al 99,99% y Mo 99,9%.

Se fundieron dos botones de liga madre en horno de arco bajo atmósfera de argón y de composición aproximada de $Ti_{47}Mo_{53}$ (las composiciones y pesos respectivos se detallan en la Tabla 9). Cada botón de liga madre se obtuvo a partir de pequeños botones compuestos por iguales volúmenes de ambos elementos, que luego se fundieron en un único botón. Utilizando el método de inversión del botón en cada etapa, resultaron un total de 7 fundiciones por liga madre. En la Figura 15 se muestra el crisol preparado con los trozos de material a fundir

En una etapa posterior se agregaron las cantidades de Al y Ti faltantes para obtener las aleaciones ternarias (Tabla 9), realizando 4 fundiciones en cada botón. Las muestras finales resultaron homogéneas.

La pérdida de peso no superó el 0,02 %, tanto par alas ligas madres como para las aleaciones ternarias.

Tabla 9. Composición de las aleaciones

	Liga madre a	Liga madre b	1	2
% at. (± 0.5 %at.)	$Ti_{47,3}Mo_{52,7}$	$Ti_{46,6}Mo_{53,4}$	$Ti_{57}Al_{19}Mo_{23}$	$Ti_{62}Al_{15}Mo_{23}$
Peso total (g ± 0,001g)	7,811	7,716	6,130	8,815



Figura 15. Crisol del horno de arco conteniendo el material preparado para la fundición de una liga madre.

5.2 Estructura de solidificación. Compuesto intermetálico Ti_2AlMo .

5.2.1 Metalografía óptica y electrónica de barrido.

Tanto en las aleaciones ternarias como en las ligas madres se observa una estructura de solidificación dendrítica. La microestructura exhibe dos componentes, matriz y precipitados en la zona interdendrítica. En la Figura 16 se muestran micrografías de la estructura de solidificación de una liga madre, mientras que en la Figura 17 se muestran micrografías análogas de la aleación 2 como ejemplo de las aleaciones ternarias. Los precipitados sólo se aprecian en las micrografías de mayor aumento. Su distribución en las zonas interdendríticas se observó sobreatacando la muestra y poniendo de manifiesto, entonces, el relieve. Las dendritas primarias menos atacadas aparecían libres de precipitados.

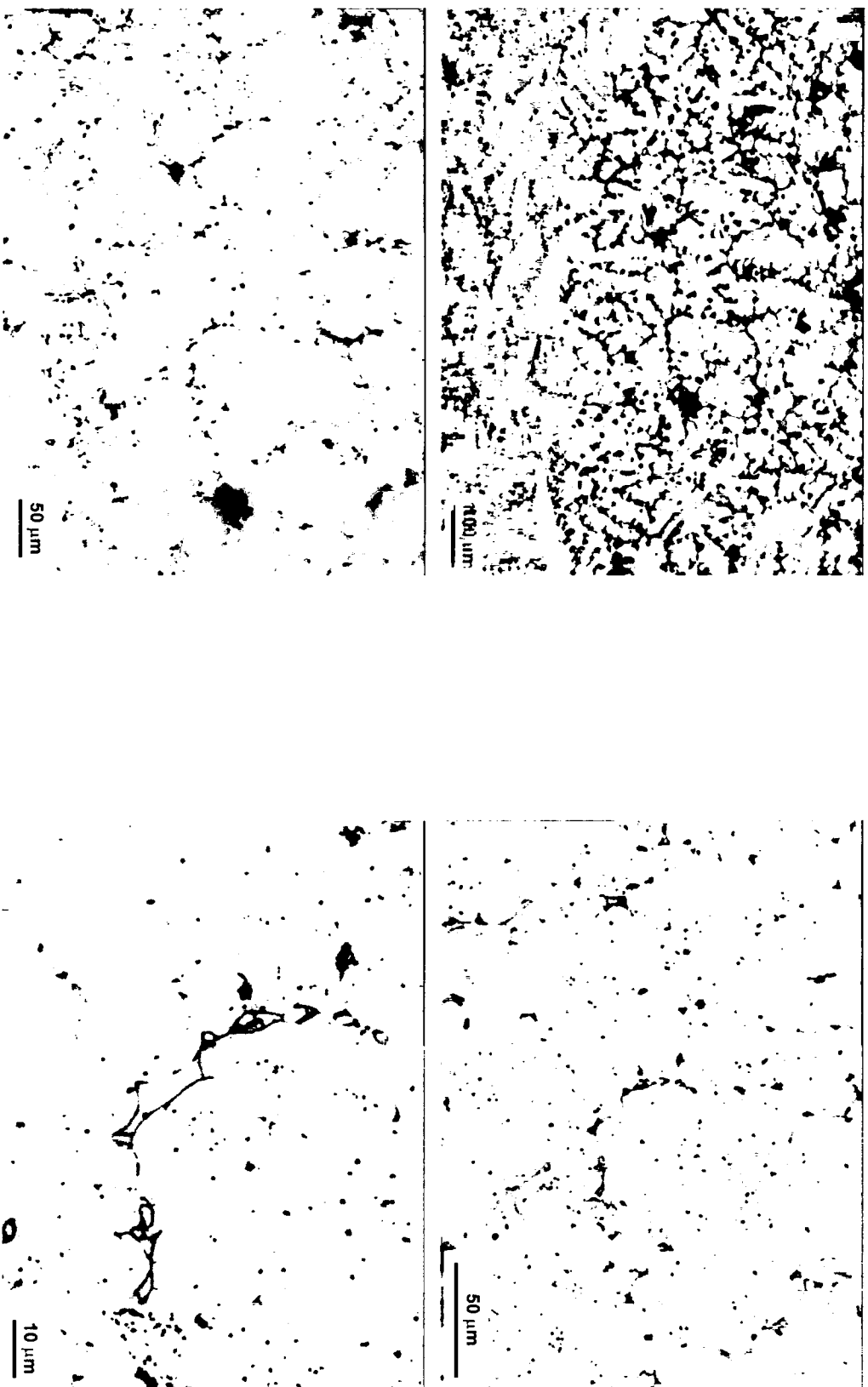


Figura 16. Micrografías ópticas de una liga madre mostrando estructura dendrítica y formación de precipitados en la zona interdendrítica

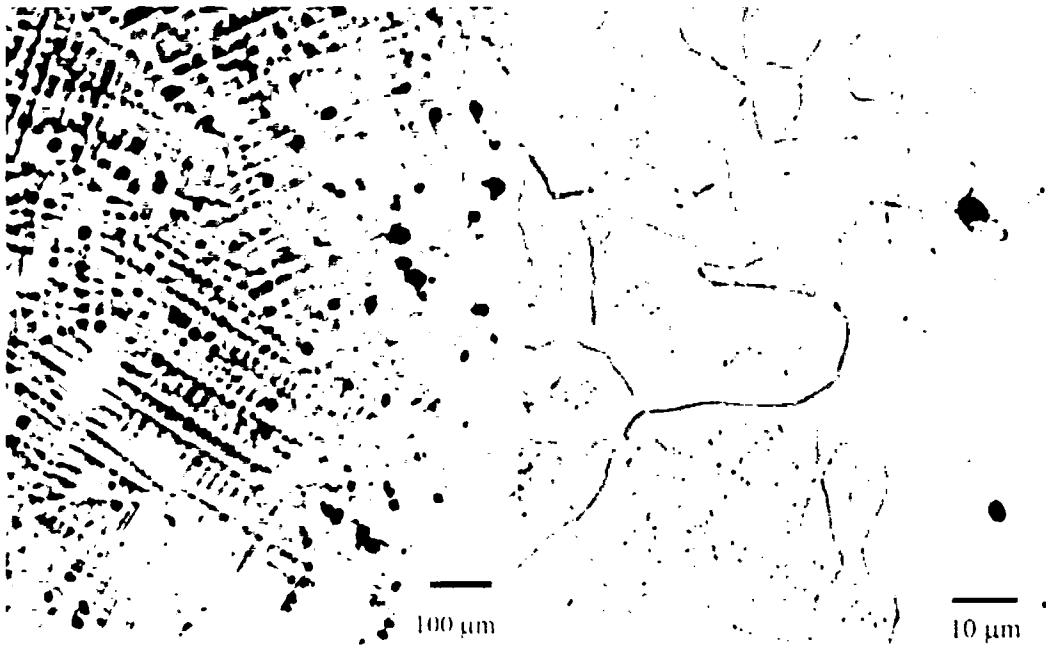


Figura 17. Estructura de solidificación en la muestra 2. Micrografías ópticas.

5.2.2 Medidas de composición.

Las mediciones en las ligas madres se hicieron según dos criterios diferentes. En primer lugar se realizaron barridos sobre la superficie tomando puntos equiespaciados sobre líneas transversales. Se tomaron cinco líneas de aproximadamente diez puntos cada una. Cada medición se hizo manualmente para asegurar el enfoque. Esta serie de mediciones permitió asegurar la homogeneidad de la aleación.

En segundo lugar se realizaron, sobre una de las ligas madres, mediciones en las diferentes zonas que se observaban metalográficamente, estas son, dendrita primaria, interdendrítico y precipitados. Los valores de composición que resultaron de analizar esas mediciones se muestran en la Tabla 10 y provienen de una serie de mediciones no inferior a 25 en cada caso.

En las aleaciones ternarias se procedió del mismo modo. Los valores de composición resultantes para las aleaciones 2 y 1 se muestran en la Tabla 11 y en la Tabla 12 y respectivamente. En el caso de los precipitados interdendríticos (placas) las mediciones son sólo orientativas ya que el tamaño de los precipitados (inferior al diámetro del haz) no permitió tomar medidas precisas de su composición.

Tabla 10. Resultados del microanálisis electrónico en una liga madre de composición global 47Ti-53Mo.

Fase	%at
Dendrita primaria	Ti ₄₂ Mo ₅₈
Fase interdendrítica mayoritaria	Ti ₅₆ Mo ₄₄
Fase interdendrítica minoritaria (placas)	Ti ₆₂ Mo ₃₈

Tabla 11. Resultados del microanálisis electrónico en la muestra 2 fundida.

Fase	%at
Dendrita primaria	Ti ₆₂ Al ₁₂ Mo ₂₆
Fase interdendrítica mayoritaria	Ti ₆₅ Al ₁₃ Mo ₂₂
Composición global del interdendrítico	Ti ₆₅ Al _{13,5} Mo _{21,5}
Fase interdendrítica minoritaria (placas)	No se midió

Tabla 12. Resultados del microanálisis electrónico en la muestra 1 fundida.

Fase	%at
Dendrita primaria	Ti ₅₇ Al _{13,5} Mo _{29,5}
Fase interdendrítica mayoritaria	Ti ₆₂ Al ₁₈ Mo ₂₀
Composición global del interdendrítico	Ti _{62,5} Al ₁₈ Mo _{19,5}
Fase interdendrítica minoritaria (placas)	Ti ₆₉ Al ₁₇ Mo ₁₄

Debido a la dificultad en la determinación de la composición de los precipitados, se realizaron barridos atravesándolos con el objeto de predecir una tendencia en dicha magnitud. Se muestra en la Figura 18 uno de esos barridos en el cual se evidencia el aumento en concentración de Ti y la disminución tanto del contenido de Al como de Mo en el precipitado.

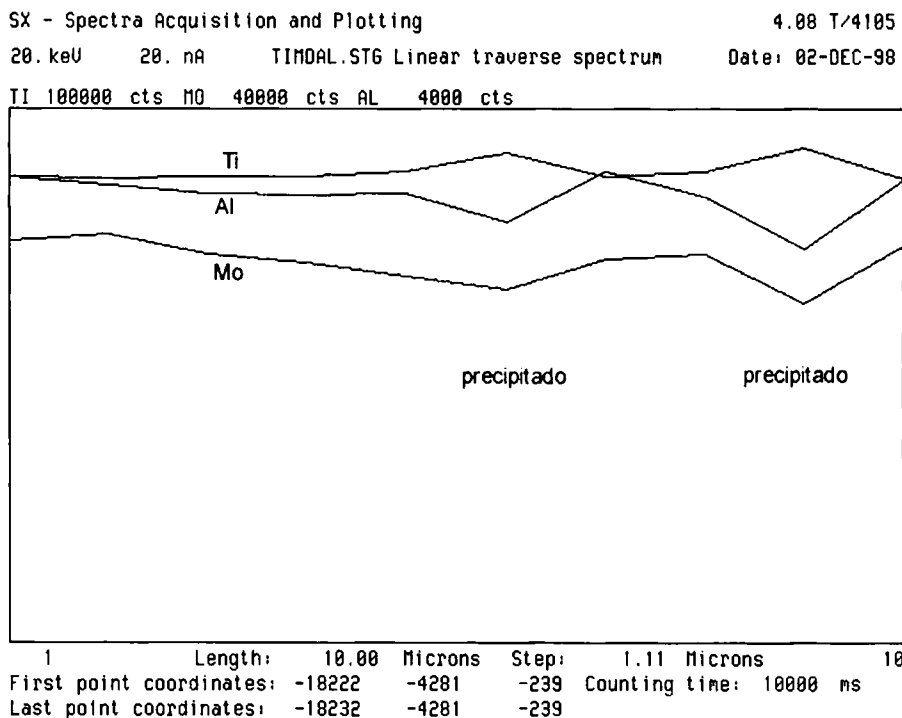


Figura 18. Barrido en composición en la muestra atravesando dos precipitados.

5.2.3 Diagramas de difracción de rayos X.

Se obtuvieron espectros de difracción de rayos X de ambas muestras fundidas. En la Figura 19 se muestra el diagrama experimental de la muestra 2. Refleja la presencia de una única fase cúbica, asignada a la matriz ya que ésta es la fase mayoritaria observada en las metalografías. Los resultados experimentales fueron comparados con los obtenidos por simulación numérica mediante el método de Rietveld de estructuras cúbica bcc desordenada, parcialmente ordenada B2 y totalmente ordenada L2₁ [73]. El resultado de la comparación indica una estructura bcc desordenada. No se observa evidencia de la formación de una fase B2 o L2₁. En la Tabla 13 se muestran las intensidades calculadas por el método de Rietveld para una aleación monofásica B2 y las obtenidas experimentalmente en la muestra 2. De los valores experimentales para las líneas de la fase A2, se deduce que una línea de la fase B2 en este diagrama tendría una intensidad muy baja como para ser observada dado que se confundiría en el nivel del fondo. Esto era esperable teniendo en cuenta la intensidad relativa que tendrían estas líneas de acuerdo a la simulación. Esto es, tomando las intensidades calculadas para las líneas más intensas de las estructuras A2 (011) y B2 (001), obtenemos $I_{011}/I_{001}=0.022$.

Luego, en el diagrama experimental la línea A2 (011) tiene aproximadamente 480 cuentas, con lo cual se esperaría para la línea B2 (001) una intensidad de aproximadamente 10 cuentas. Con un ruido de fondo de 20 cuentas, la línea B2 (001) no sería apreciable. Cálculos similares de intensidades relativas para una estructura $L2_1$ muestran que las líneas de ordenamiento sí serían visibles. En este caso, y de tratarse de una aleación monofásica, a una línea (111) le habría correspondido una intensidad experimental de aproximadamente 120 cuentas, visibles por sobre el fondo. Se concluye que no se trata de una muestra monofásica $L2_1$, pero no puede precisarse si la fase $L2_1$ está presente en forma minoritaria. Resultados análogos se obtuvieron para la muestra 1.

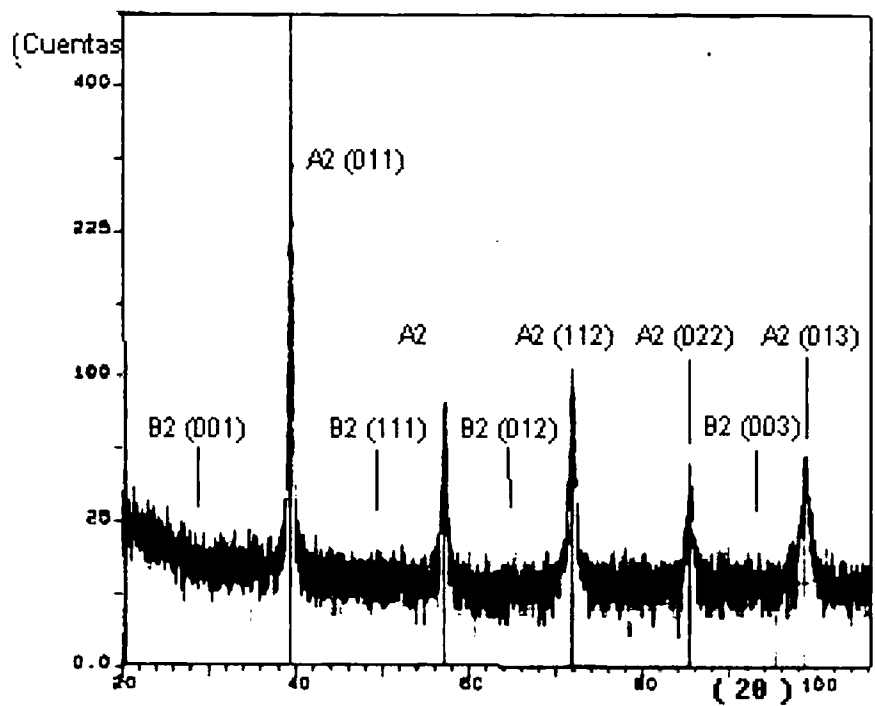


Figura 19. Diagrama de difracción de rayos x de la Muestra 2 de fundición

Se obtuvieron los parámetros de red a partir de los diagramas experimentales (Tabla 14). Se consideró para los cálculos una distancia interplanar efectiva $d^*=(2d_{\alpha1} + d_{\alpha2})/3$. Muestran una tendencia creciente con el contenido de titanio, coherente con los datos existentes en la literatura, algunos de los cuales se muestran en la misma tabla.

Tabla 13. Diagramas simulado por el método de Rietveld para una fase B2 de parámetro de red 3,17Å y experimental para la muestra 2 de fundición. Se indican para cada línea las intensidades correspondientes relativas al pico más intenso. (*: líneas de ordenamiento)

hkl	simulado	experimental	
	intensidad relativa	número de cuentas	intensidad relativa
001*	2,15		
011	100,00	480	100
111*	0,74		
002	16,37	69	14,38
012*	1,18		
112	32,94	76	15,83
022	10,69	35	7,29
003*	0,81		
013	17,16	24	5
113	0,61		
222	5,54	3	0,63
fondo		20	

Tabla 14. Parámetros de red obtenidos experimentalmente en este trabajo (*) y datos de la literatura.

Aleación	a (Å)	Referencias
βMo	3,1472	[74]
Ti ₅₀ Al ₂₅ Mo ₂₅	3,17	[31]
Muestra 1	3,20± 0,005	*
Muestra 2	3,21± 0,005	*
Ti ₇₅ Mo ₂₅	3,229	[75]
Ti ₈₂ Mo ₁₈	3,243	[75]
βTi	3,3065	[76]
Aleaciones Al-Ti con 90 a 100%Ti (en peso)	2,93 a 2,957	[77]

5.2.4 Microscopía electrónica de transmisión.

Se obtuvieron diagramas de difracción en las muestras de fundición 2 y 1. Ambas muestras, como ya fue mencionado, constan de dos componentes metalográficos, matriz y precipitados tipo placa. De los resultados de difracción de rayos X se conoce que la matriz es cúbica centrada pero no se puede asegurar si es ordenada o si contiene alguna fase cúbica ordenada. También interesa identificar la estructura del precipitado tipo placa. En lo que sigue se trata por separado el análisis de los resultados en cada uno de los componentes. Cabe mencionar que no se va a hacer ninguna distinción en las muestras de TEM entre dendrita primaria e interdendrítico, llamando simplemente matriz a toda zona libre de precipitados.

5.2.4.1 Identificación del compuesto Ti_2AlMo .

El proceso seguido para el análisis de los diagramas de difracción de electrones en la matriz fue el siguiente:

1. Ubicación de la muestra de modo de obtener el diagrama de difracción electrónica correspondiente a un plano de la red y obtención de las reflexiones sobre una placa fotográfica.
2. Medición de las distancias D (distancias entre reflexiones simétricas con respecto al punto central) y relaciones angulares correspondientes a distintas reflexiones sobre la placa.
3. Cálculo de los espaciados interplanares d en la red cúbica según:

$$\frac{D.d}{2} = L.\lambda$$

donde L es la longitud de cámara del equipo y λ es la longitud de onda incidente. El valor de $L.\lambda$ se calculó previamente a partir de la calibración con un patrón de Au.

4. Cada reflexión puede asociarse entonces a un espaciado interplanar y por lo tanto a una familia de planos hkl .
5. Por otro lado se simularon los diagramas de reflexión para distintas direcciones cristalográficas.
6. De la comparación de los diagramas simulados con el experimental resultó la identificación de las reflexiones y de la orientación de la muestra en cada caso.

Se obtuvieron diagramas de difracción en diferentes orientaciones en las muestras 1 y 2 de fundición. Se muestran en las Figura 20 a Figura 26 diagramas representativos de la estructura común a ambas muestras. Pueden observarse en estos diagramas reflexiones correspondientes a un ordenamiento B2. No se observan, en cambio, las vinculadas a un ordenamiento L2₁ (ver párrafo 3.5 y Apéndice). Junto a cada diagrama experimental se señala en un esquema la indexación de los puntos, resaltando cuando corresponde las posiciones prohibidas en las cuales la intensidad no nula evidencia el ordenamiento (Figura 22, Figura 23, Figura 24 y Figura 26). El esquema fue obtenido procesando la imagen original.

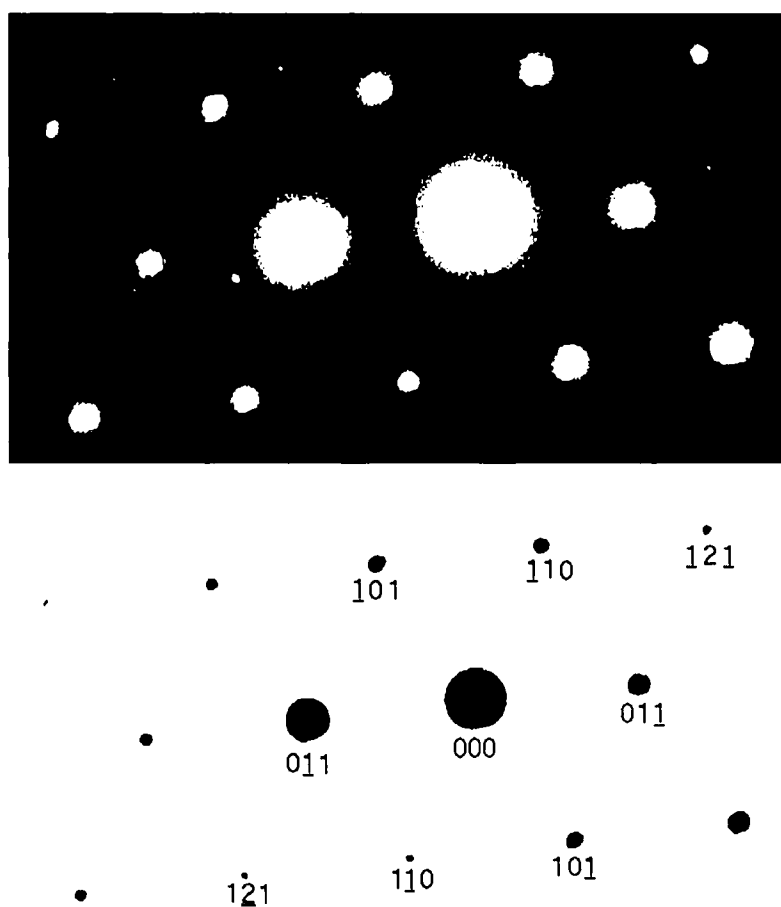


Figura 20. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 1 de fundición en zona libre de precipitados, con eje de zona $[111]$.

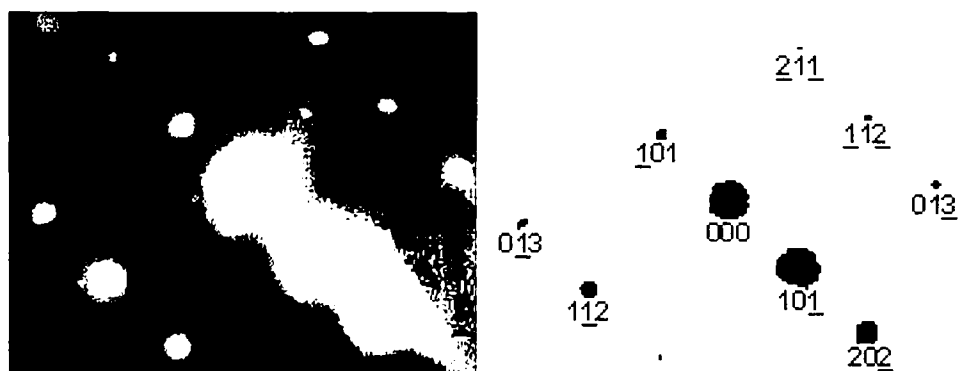


Figura 21. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 1 de fundición en zona libre de precipitados, con eje de zona $[131]$.

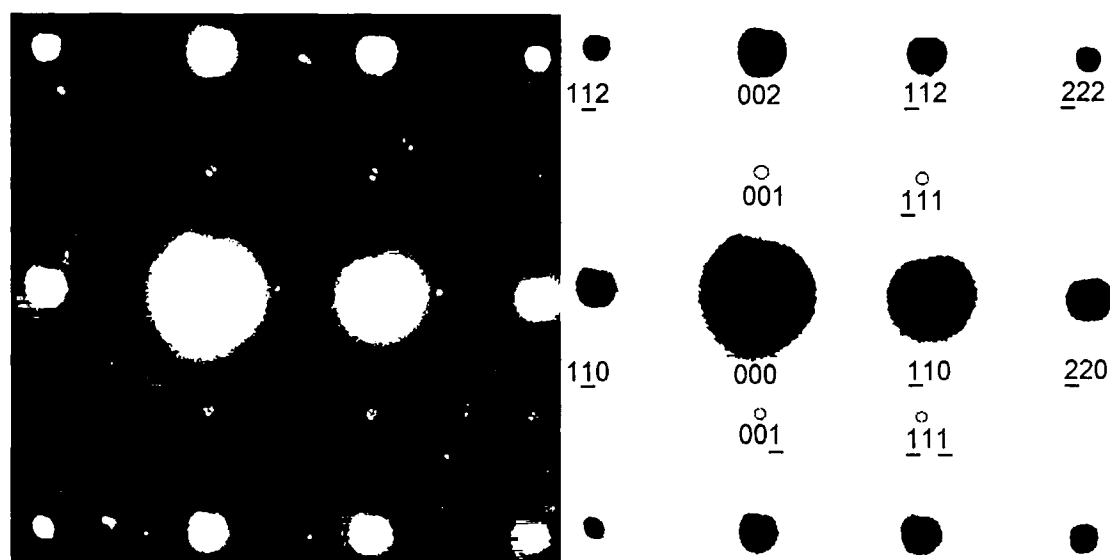


Figura 22. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 1 de fundición en zona libre de precipitados, con eje de zona $[110]$. En la figura de la derecha los índices se indican debajo de las reflexiones correspondientes y las reflexiones prohibidas se señalan con círculos abiertos.

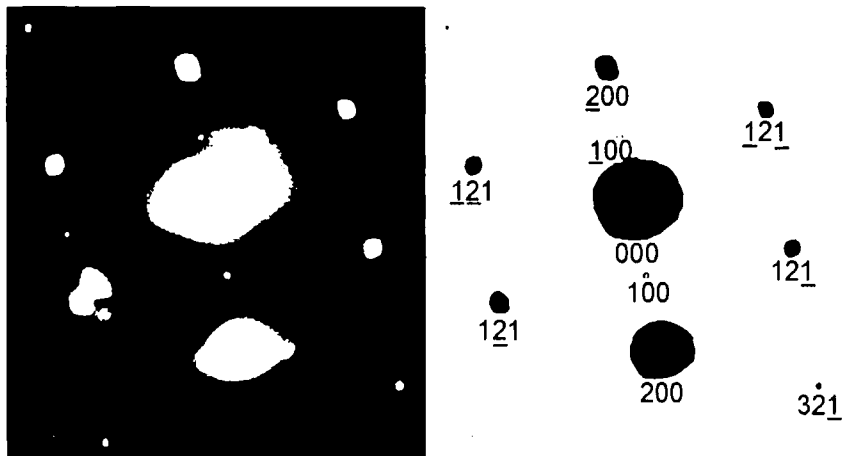


Figura 23. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 1 de fundición en zona libre de precipitados, con eje de zona [210]. En la figura de la derecha los índices se indican debajo de las reflexiones correspondientes y las reflexiones prohibidas se señalan con círculos abiertos.

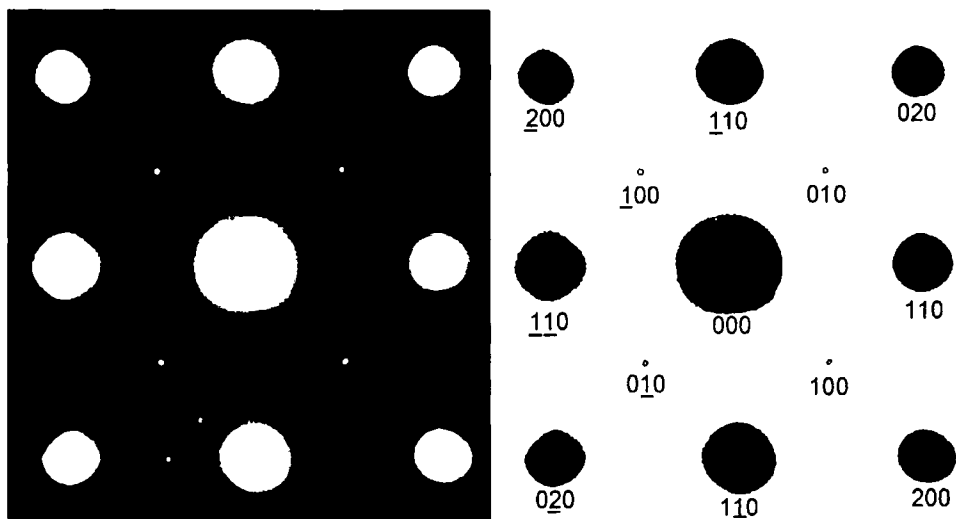


Figura 24. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 1 de fundición en zona libre de precipitados, con eje de zona [001]. En la figura de la derecha los índices se indican debajo de las reflexiones correspondientes y las reflexiones prohibidas se señalan con círculos abiertos.

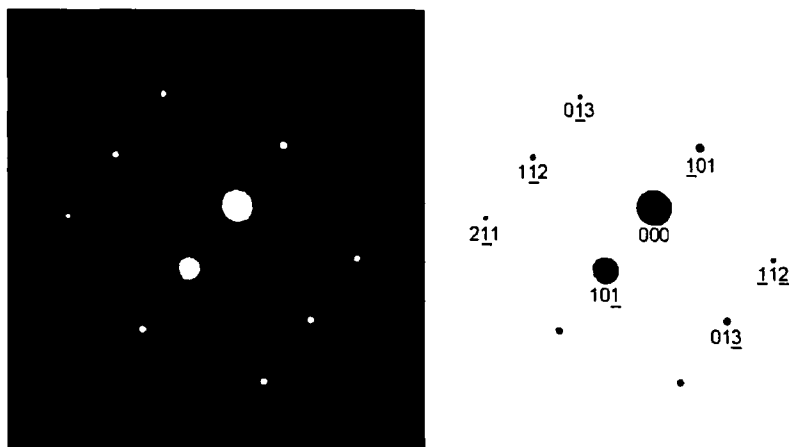


Figura 25. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 2 de fundición en zona libre de precipitados, con eje de zona $[131]$.

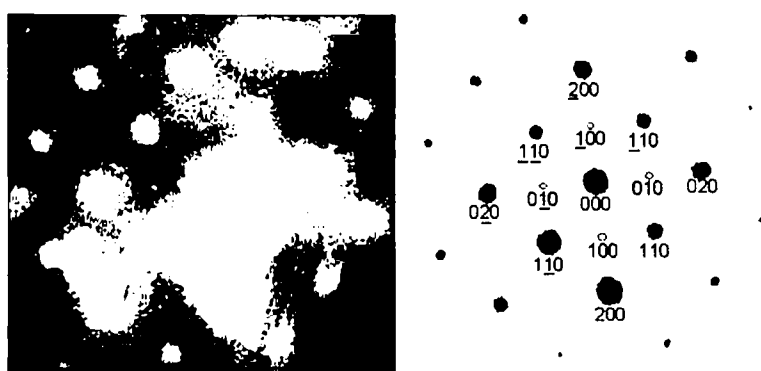


Figura 26. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 2 de fundición en zona libre de precipitados, con eje de zona $[001]$. En la figura de la derecha los índices se indican debajo de las reflexiones correspondientes y las reflexiones prohibidas se señalan con círculos abiertos.

Se realizaron intentos de identificar las zonas de las muestras que daban origen a las reflexiones de ordenamiento. Para ello se utilizó la técnica de campo oscuro, seleccionando una de dichas reflexiones. En ninguna de las dos muestras se observó un contraste marcado entre zonas que permitiera definir la morfología.

5.2.4.2 *Identificación de las placas*

Durante la observación por TEM fue posible hallar precipitados apenas adheridos a la matriz, en esta situación se tomaron espectros EDAX (Análisis de rayos X Dispersivo en Energía) con el objeto de estimar su composición con mayor precisión que en las anteriores mediciones por microsonda electrónica. La calibración de estas mediciones se hizo tomando mediciones en matriz y comparando con las hechas para la misma zona en microsonda electrónica. La composición resultante para los precipitados fue de aproximadamente $Ti_{80}Al_{1.5}Mo_{18.5}$ ($\pm 1\%$ at.).

La Figura 27 muestra los diagramas obtenidos por EDAX en matriz y precipitado respectivamente en la muestra 1 de fundición, mostrando la diferencia en composición.

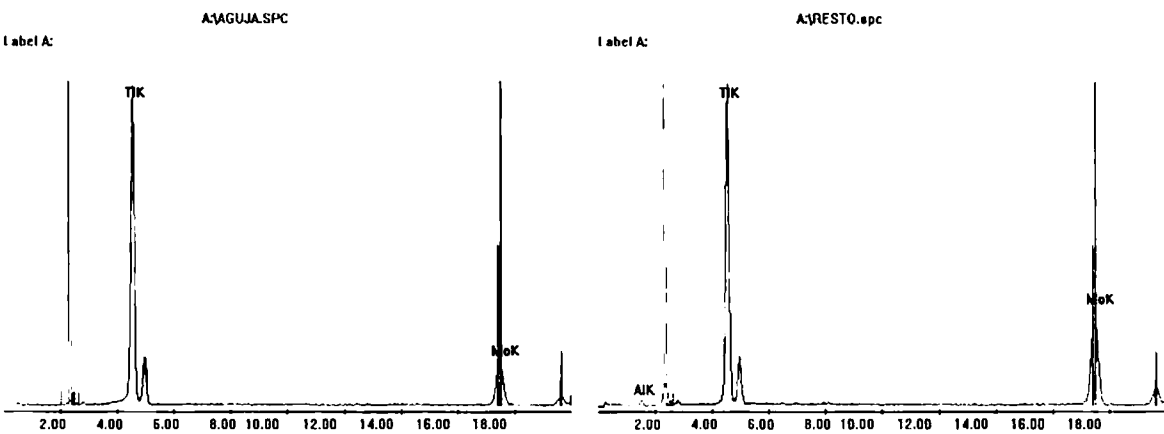


Figura 27. Espectros de EDAX en precipitado (izq.) y matriz (der.). Se observa que el contenido de Mo y Al relativo al de Ti crece en la matriz con respecto al precipitado.

Fue posible, además, observar con mayor detalle la morfología de los precipitados, en forma de placas, como se muestra en la Figura 28.



Figura 28. Precipitado en forma de placa observado por TEM en la muestra 1 de fundición.

El proceso seguido para la determinación de la estructura cristalina de las placas fue el siguiente:

1. Se tomaron diagramas de difracción en precipitados aislados de la matriz para evitar la aparición de reflexiones ajenas a la placa.
2. Se siguieron los pasos 1) a 3) mencionados en la obtención de diagramas de difracción en la matriz.
3. Se compararon los ángulos y los cocientes de valores de D medidos con figuras de difracción conocidas. Las mayores coincidencias resultaron con figuras de estructura hexagonal.
4. Para cada diagrama experimental se seleccionó un conjunto de posibles orientaciones de estructura hexagonal.
5. En cada diagrama, se identificó cada reflexión con los valores de hkl que le corresponderían en cada uno de las posibles orientaciones.
6. Finalmente se evaluaron los valores medidos sobre el diagrama en una relación teórica. Esto es: para una estructura hexagonal se cumple la relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

donde a y c son los parámetros de red [53]. En cada diagrama se identificaron tres puntos (1, 2 y 3) con sus valores h, k, l y se encontró una relación entre $\frac{1}{d_1^2}$, $\frac{1}{d_2^2}$ y $\frac{1}{d_3^2}$ independiente de los parámetros a y c . Luego se verificó que los valores experimentales de d_1 , d_2 y d_3 cumplieran dicha relación teórica.

En la Figura 29 se muestra un diagrama de difracción obtenido en un precipitado. De la indexación del diagrama surge que las placas tienen una estructura hexagonal, observándose en la foto las reflexiones correspondientes a una incidencia según dirección $[120]$. Se encontraron además diagramas correspondientes a ejes de zona $[421]$, $[234]$, y $[122]$, que se muestran en las Figura 30, Figura 31 y Figura 32.

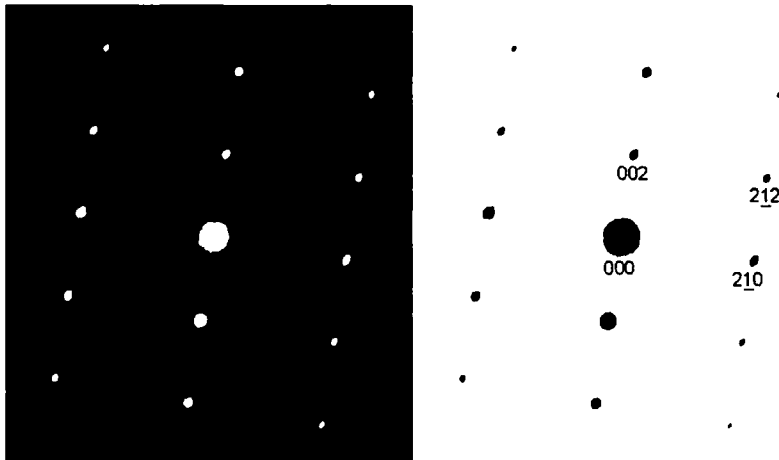


Figura 29. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 1 de fundición en un precipitado de estructura hexagonal, con eje de zona $[120]$.

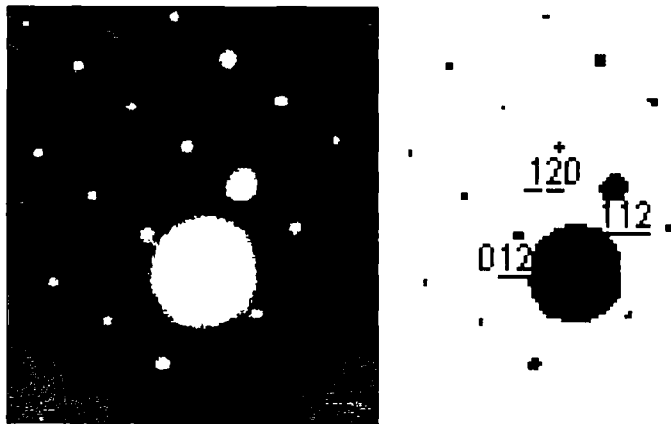


Figura 30. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 2 de fundición en un precipitado de estructura hexagonal, con eje de zona $[4\bar{2}1]$.

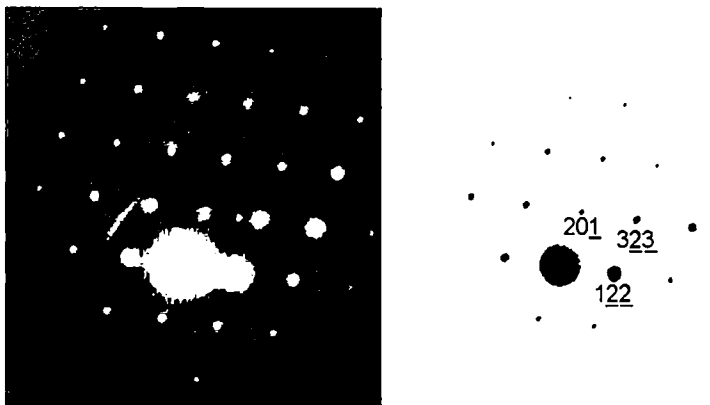


Figura 31. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 2 de fundición en un precipitado de estructura hexagonal, con eje de zona $[2\bar{3}4]$.

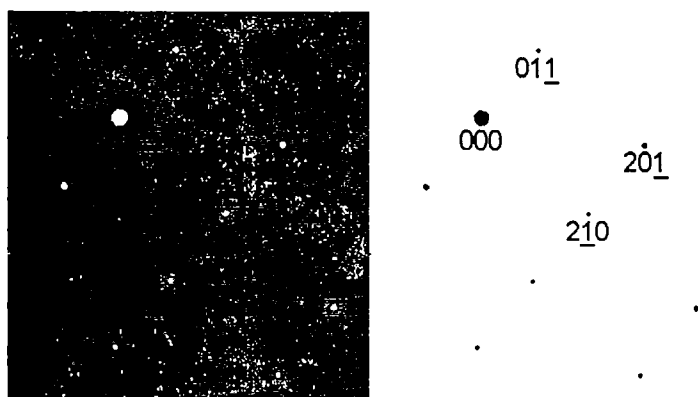


Figura 32. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 2 de fundición en un precipitado de estructura hexagonal, con eje de zona $[1\bar{2}2]$.

5.3 *Discusión de los resultados en las muestras de fundición.*

La fundición de las muestras en el sistema Ti-Al-Mo en composiciones cercanas a $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{25}\text{Mo}_{25}$ se realizó con el objetivo de identificar el compuesto Ti_2AlMo (muestras 2 y 1). Sin embargo, las composiciones elegidas se encuentran algo alejadas de la estequiométrica, de acuerdo al interés en constatar además la presencia de un posible campo bifásico.

Los resultados de TEM hicieron un aporte significativo en cuanto a la identificación de la fase B2 en las muestras fundidas. En los diagramas de difracción electrónica de ambas muestras se constata la presencia de dicha fase. Sin embargo, la observación de la morfología por microscopía óptica, de barrido y de transmisión (campo oscuro) no permite describir claramente la distribución de la fase B2.

Las propuestas existentes para la transformación $\text{A2} \rightarrow \text{B2}$ en la zona cercana a la estequiométrica de la fase Ti_2AlMo consisten en dos alternativas. Budberg [43], propone una transformación de primer orden, con la consecuente formación de un campo bifásico. Mientras que la anterior propuesta de Böhm [31] refiere una transformación de ordenamiento de segundo orden. Los resultados permiten descartar al menos una de las dos posibilidades.

Si la transformación $\text{A2} \rightarrow \text{B2}$ es de segundo orden, la aleación pasa de un campo monofásico A2 a alta temperatura a otro campo monofásico (B2) sin atravesar un campo de dos fases. Esto ocurre, por ejemplo, en el sistema Ti-Al-Nb [30]. Aleaciones de ese sistema que sufren transformaciones $\text{A2} \rightarrow \text{B2}$ de segundo orden exhiben zonas ordenadas y desordenadas aún cuando el estado final de la muestra se halle dentro del campo B2. La morfología es la llamada de bordes de antifase, debidos al desorden provocado en la zona de contacto entre dominios ordenados. En una imagen de campo oscuro obtenida a partir de una reflexión debida al ordenamiento, se observan los dominios ordenados brillantes y los bordes de antifase oscuros [78]. No se observó, en las muestras de fundición presentadas en este trabajo, una morfología semejante a la mencionada. Por lo tanto, se descarta la posibilidad de una transformación de ordenamiento de segundo orden y se supone que la aleación atravesó en su enfriamiento un campo bifásico $\text{A2} + \text{B2}$.

La observación de las muestras reveló también la presencia en la zona interdendrítica de placas de alto contenido de Ti que no pudieron ser identificadas en medidas de composición por microsonda electrónica ni dieron lugar a picos de difracción de rayos x. Por medio de microscopía de transmisión se reveló su estructura como hexagonal, y su composición aproximada como $\text{Ti}_{80}\text{Al}_{1,5}\text{Mo}_{18,5}$. Estos resultados llevaron a su identificación como la fase αTi .

Las placas fueron también observadas en las aleaciones madre binarias que sólo estaban compuestas de Ti y Mo. Por lo tanto se consideró que su presencia en las aleaciones ternarias se debe al camino de enfriamiento desde la fase líquida en la fundición de las muestras. Las composiciones observadas en microsonda para la fase primaria y para las siguientes fases en solidificar muestran que efectivamente el líquido se fue enriqueciendo en Ti a medida que enfriaba, acercándose al binario Ti- Mo donde se forman las placas. Cabe observar que la composición de Al es sin embargo apreciable, lo que muestra una cierta solubilidad de Al en esta fase. La fundición de las dos muestras en composiciones alejadas de la estequiométrica ayudó a la identificación de dichas placas. Si bien el objetivo de la preparación de estas dos aleaciones fue el de identificar una posible zona bifásica $A2 + B2$, el mayor contenido de Ti en ambas relativo al de muestras casi estequiométricas facilita la obtención de mayor cantidad de la fase precipitada rica en Ti. Esta conclusión se obtiene del análisis de los resultados de composición de las muestras fundidas. La zona interdendrítica, donde se forman las placas, es más rica en Ti. Este análisis es coincidente con el gráfico de la superficie liquidus calculada por Danilenko y colaboradores [40]. En la misma figura se señalan las aleaciones fabricadas en este trabajo. Se observa que en el enfriamiento el líquido remanente se iría enriqueciendo en Ti, favoreciendo la formación de placas en las zonas interdendríticas.

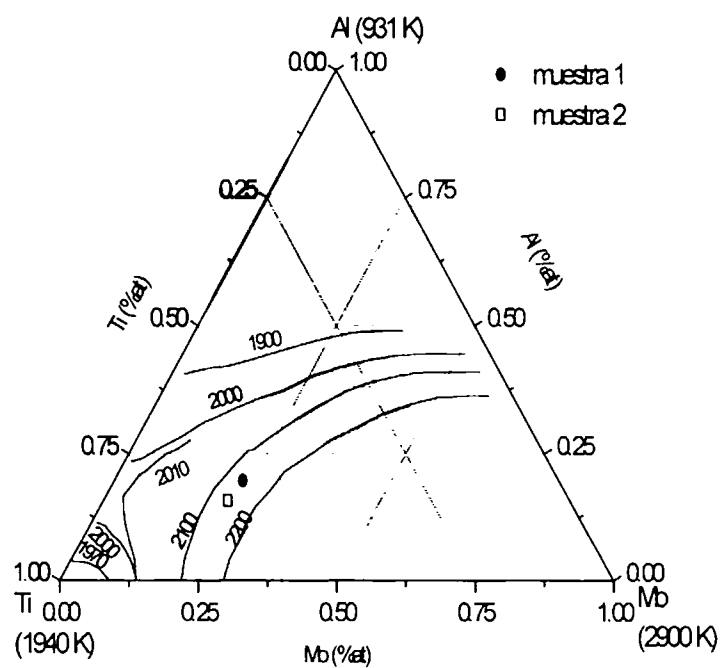


Figura 33. Ubicación de las muestras fundidas en la superficie liquidus en el sistema Ti-Al-Mo calculada por Danilenko y colaboradores [40].

6 ESTRUCTURAS DE EQUILIBRIO A ALTA TEMPERATURA.

6.1 Cálculos de diagramas de fases por el método MVC.

En sección 4 se mostró que para una aleación $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{25}\text{Mo}_{25}$ la secuencia de transiciones de fases al disminuir la temperatura es $A_2 \rightarrow B_2 \rightarrow L_{21}$, esta aseveración esta basada en los resultados obtenidos para las energías de formación de las posibles estructuras bcc para esta composición. Ahora es de interés introducir los efectos de variar temperatura y composición sobre el sistema Ti-Al-Mo, alrededor de la composición $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{25}\text{Mo}_{25}$, para discutir si existe o no un campo bifásico $A_2+B_2(L_{21})$.

Para lograr este objetivo utilizamos el Método de Variación de Cúmulos (MVC) introducido en la sección 3.8. Como allí fue descripto, la implementación del MVC implica el conocimiento de los parámetros de interacción ω .

En el sistema Al-Mo la fase A2 rica en Mo es de equilibrio y existe también un compuesto equiatómico de equilibrio entre 1470°C y 1720°C con estructura A2. Para éste último el valor experimental de la entalpía de formación es -31.32 KJ/mol [35], los valores obtenidos por el método LMTO para las energías de formación de los compuestos AlMo B32 y AlMo B2 son -29.85 y -2.95 KJ/mol respectivamente. Puede observarse que el compuesto más estable calculado por LMTO difiere en menos de 3 KJ/mol con el experimental. La fase A2 rica en Mo y el compuesto AlMo A2 no co-existen en equilibrio, ambas estan en equilibrio con una tercera fase de composición AlMo_3 y de estructura cP8, es decir una estructura cúbica que no puede ser descripta por el cúmulo representado en el tetraedro irregular.

Ninguno de los compuestos intermetálicos binarios de equilibrio en el sistema Ti-Al son de estructura bcc, sólo la fase A2 rica en Ti es de equilibrio.

El sistema Ti-Mo presenta una fase A2 que se extiende en todo el rango de composiciones y ningún compuesto intermetálico.

Debido a que sólo una estructura bcc aporta un valor de entalpía de formación y no existen bordes de equilibrio entre fases bcc en los sistema binarios involucrados en el sistema ternario Ti-Al-Mo, resulta imposible estimar valores de los parámetros de interacción ω derivados de datos experimentales. Es así que estos fueron estimados a

partir de las energías de formación de las estructuras bcc obtenidas por el método LMTO (ver Tabla 6) utilizando la ecuación 2 y las relaciones de Tabla 4. Los valores resultantes para los parámetros ω se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Parámetros de interacción calculados a partir de las energías de formación a T=0 K. (A≡Ti, B≡Al, C≡Mo; k_BK=8,3145J/mol)

Configuración	$\omega_{nmop}^{k_1k_2k_3k_4}$	
	(mRy/at)	(k _B K)
ABAB	1,54	243,53
ABBB	2,13	336,11
AB (2)	-2,00	-315,59
AB (1)	-7,71	-1216,61
BCBC	-4,80	-757,82
BCCC	-1,28	-202,24
BC (2)	2,40	378,19
BC (1)	-0,56	-88,76
ACAC	-0,01	-2,24
ACCC	-0,77	-120,98
AC (2)	-2,50	-393,97
AC (1)	-2,35	-371,22
CCBA	0,20	31,82
CBCA	-1,31	-206,06
BBAC	-0,17	-27,09
BABC	-1,86	-294,19
AACB	-2,43	-382,92
ACAB	0,18	27,61

La metodología para el cálculo del equilibrio entre dos fases fue delineada en la sección 3.8. Ese proceso puede hacerse para varios posibles equilibrios de dos fases, el verdadero estado de equilibrio de ambas fases resulta de la comparación de todas las posibilidades para una dada composición global y temperatura.

Este último paso se hizo comparando los valores de

$$G(N,T,x_i)=N\sum \mu_i x_i$$

obtenidos para cada posible equilibrio y tomando el mínimo entre ellos.

Los sistemas binarios bcc Al-Ti, Al-Mo y Ti-Mo se calcularon en primer término, los equilibrios de dos fases primarios en cada sistema pueden intuirse a partir del conocimiento de las estructuras de equilibrio en el estado fundamental halladas por el método de la tangente.

El ordenamiento A2→B2 aparece sólo en el diagrama Ti-Al calculado (Figura 35) aún cuando no fue experimentalmente observado. La temperatura de transición, sin embargo, es muy alta: 4621K (4348°C). Este hecho puede deberse a la utilización de energías de los compuestos estequiométricos calculadas por TB-LMTO-ASA, como fue observado por varios autores [79, 80]. A pesar de ello, también fue observado que las tendencias en la formación de fases ordenadas está de acuerdo a las experimentales [79]. Por otro lado cabe mencionar que M. Asta y colaboradores presentaron el diagrama de fases en el estado fundamental para el sistema Ti-Al-Nb [67] mostrando para el binario Ti-Al las estructuras Ti bcc, Al bcc, Ti₃Al DO₃ y TiAl B2 que coinciden con las que resultan de los presentes cálculos.

La fase A2 aparece en el cálculo como la fase estable para composiciones ricas en Ti hasta contenidos relativamente altos de Al (algo superiores al 15 %at. Al) a bajas temperaturas. Queda representada, de este modo, la alta solubilidad de Al en las fases Ti terminales.

La Figura 34 muestra el sistema Ti-Mo calculado. La temperatura de ordenamiento más alta calculada es la transición A2→DO₃ Mo₃Ti a 1223K (950°C), un valor bajo comparado con la transición A2→B2 obtenida para el Ti-Al. Esta mayor estabilidad en la fase A2 (Ti, Mo) concuerda con el hecho de que en el sistema real la fase desordenada es estable en todo el rango de composiciones.

En el sistema Al-Mo calculado (Figura 36), el borde de la fase A2 rico en Mo representa bien el borde de fase experimental hasta temperaturas cercanas a 2400 K (2127°C).

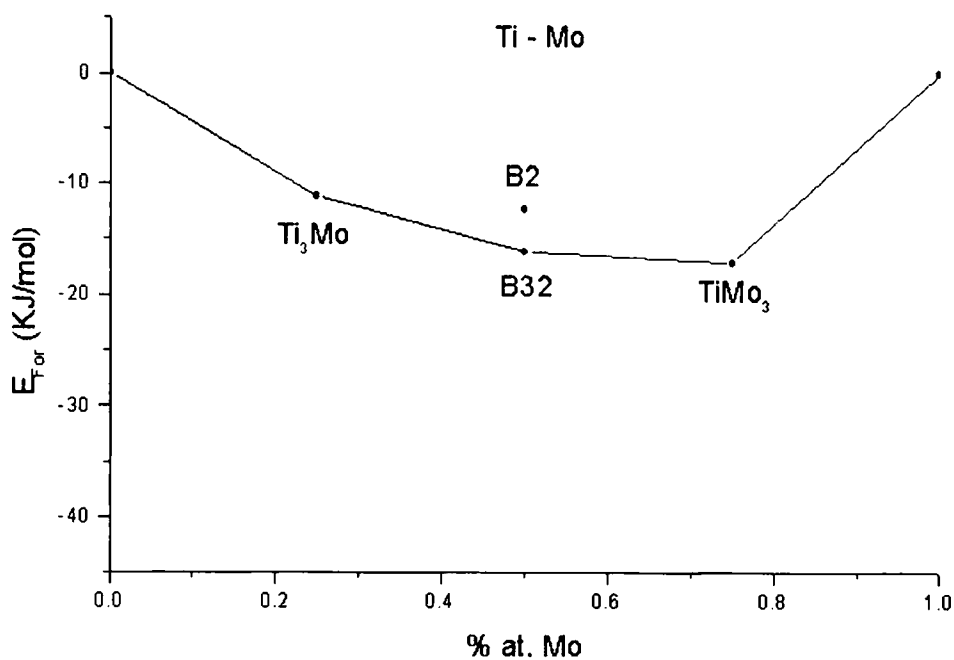
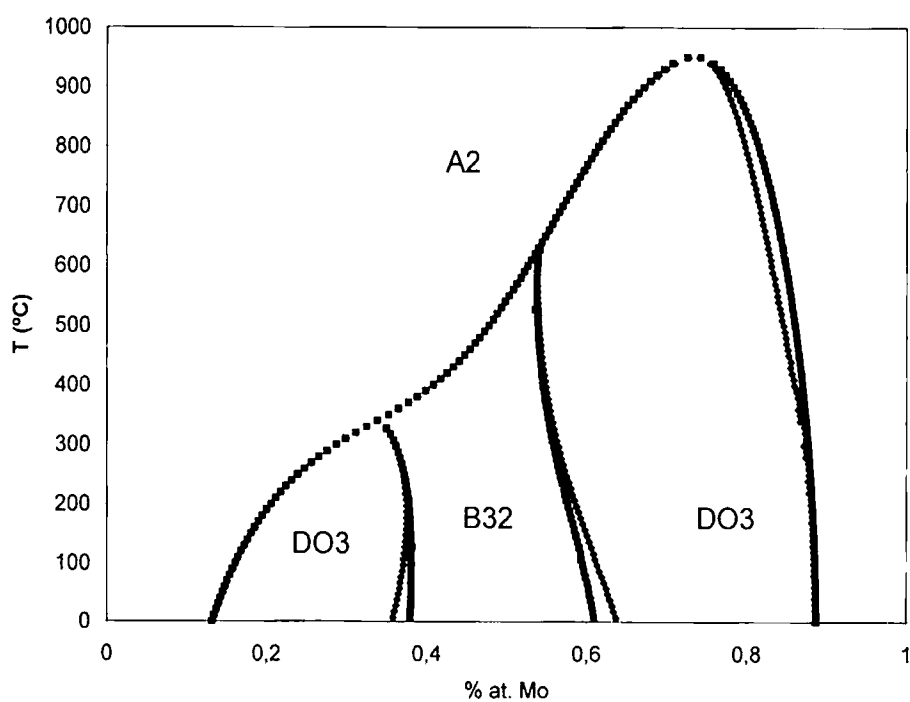


Figura 34. Superior: diagrama calculado por MVC para el sistema binario Ti-Mo
Inferior: Diagrama de estado fundamental a $T=0\text{K}$ para el sistema Ti-Mo en base a energías calculadas por TB-LMTO-ASA

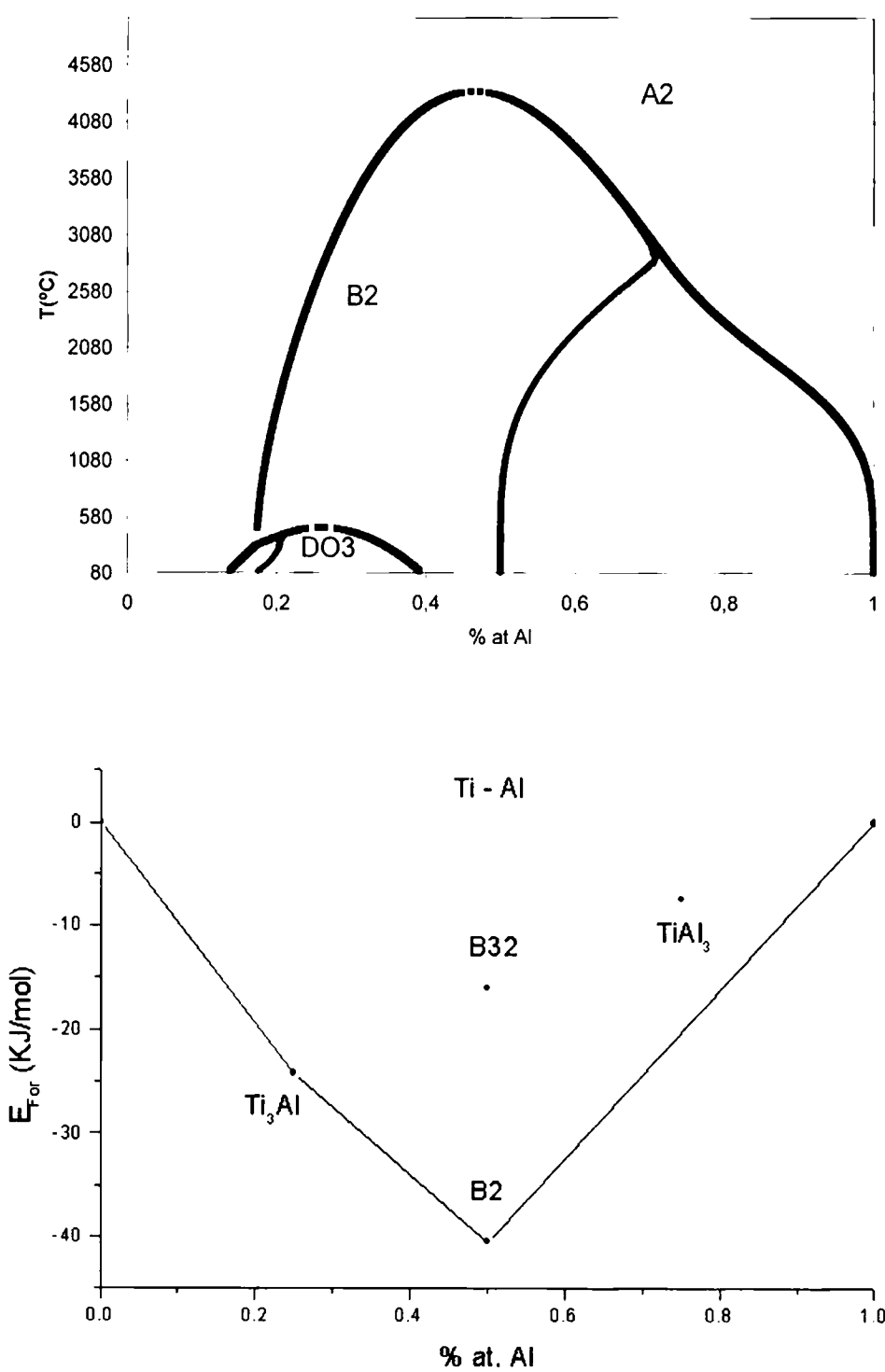


Figura 35. Superior: diagrama calculado por MVC para el sistema Ti-Al
 Inferior: diagrama de estado fundamental a $T=0\text{K}$ para el sistema Ti-AL en base a energías calculadas por TB-LMTO-ASA

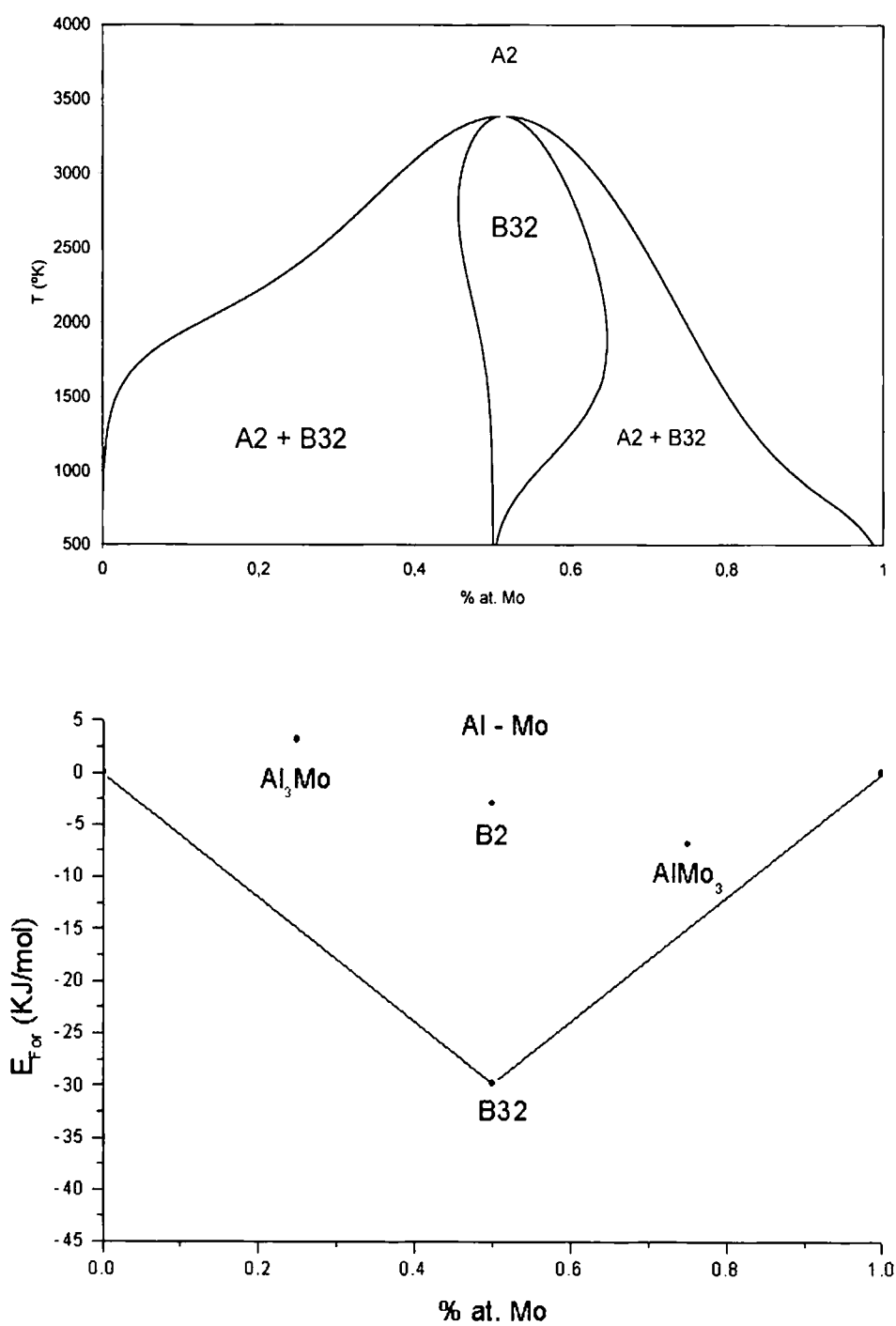


Figura 36. Superior: diagrama calculado por MVC para el sistema AL-Mo
 Inferior: diagrama de estado fundamental a $T=0$ K para el sistema Al-Mo en base a energías calculadas por TB-LMTO-ASA.

Para el cálculo de equilibrios ternarios isotérmicos se debió comenzar, al igual que en el caso de los binarios, con el conocimiento de las estructuras estables en el estado fundamental. El diagrama resultante a $T=0\text{K}$ se muestra en la Figura 37. Incluye las estructuras que aparecen en los estados fundamentales binarios y el compuesto Ti_2AlMo (L_{21} , el compuesto de menor energía calculada). En las otras dos composiciones ternarias evaluadas, Al_2TiMo y Mo_2TiAl , no aparecen compuestos en el estado fundamental. Teniendo en cuenta los valores de las energías de los compuestos de equilibrio binarios y el del compuesto ternario Ti_2AlMo L_{21} , se trazó la superficie E_F vs composición que minimiza la E_F tomándolos como vértices. Comparando esta superficie con los valores de energía correspondientes a las composiciones Al_2TiMo y Mo_2TiAl , se observa que las fases de esa composición no son estables.

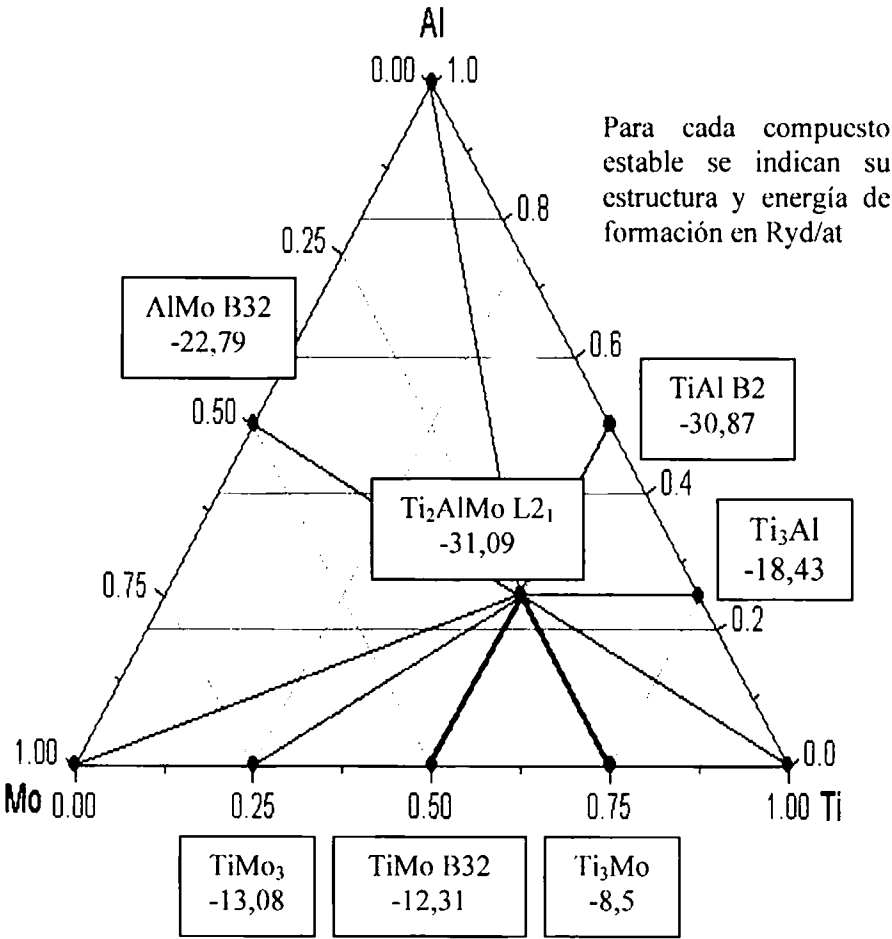


Figura 37. Diagrama de equilibrio a $T=0\text{K}$ para el sistema Ti-Al-Mo

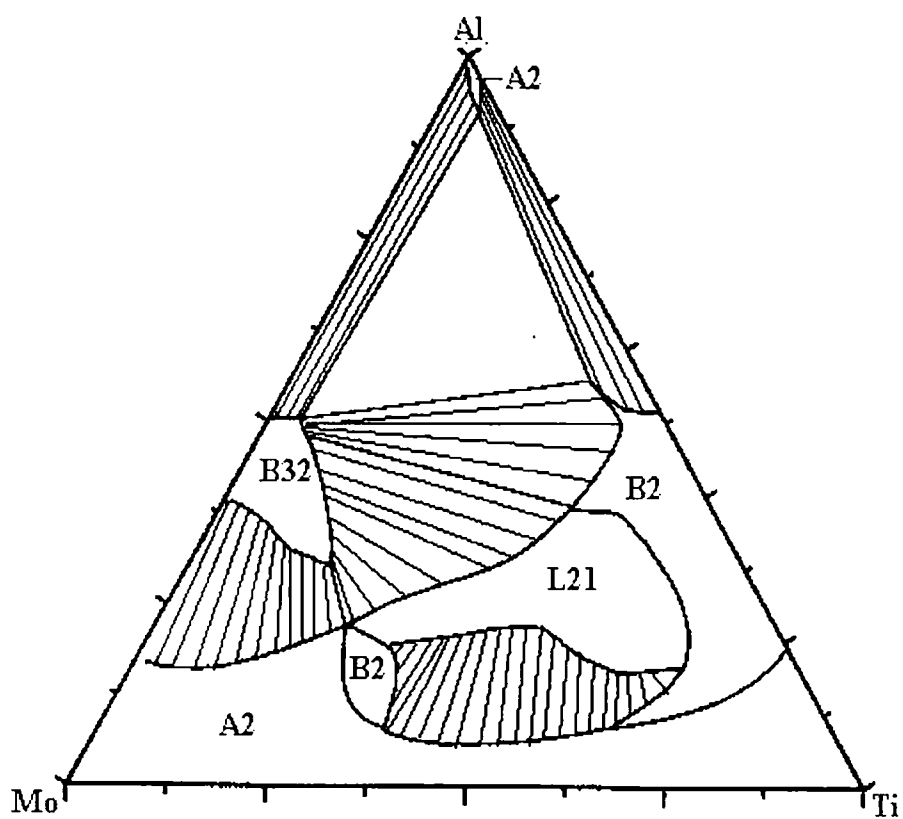


Figura 39. Diagrama de equilibrio bcc a 1600K (1327 °C) calculado por MVC.

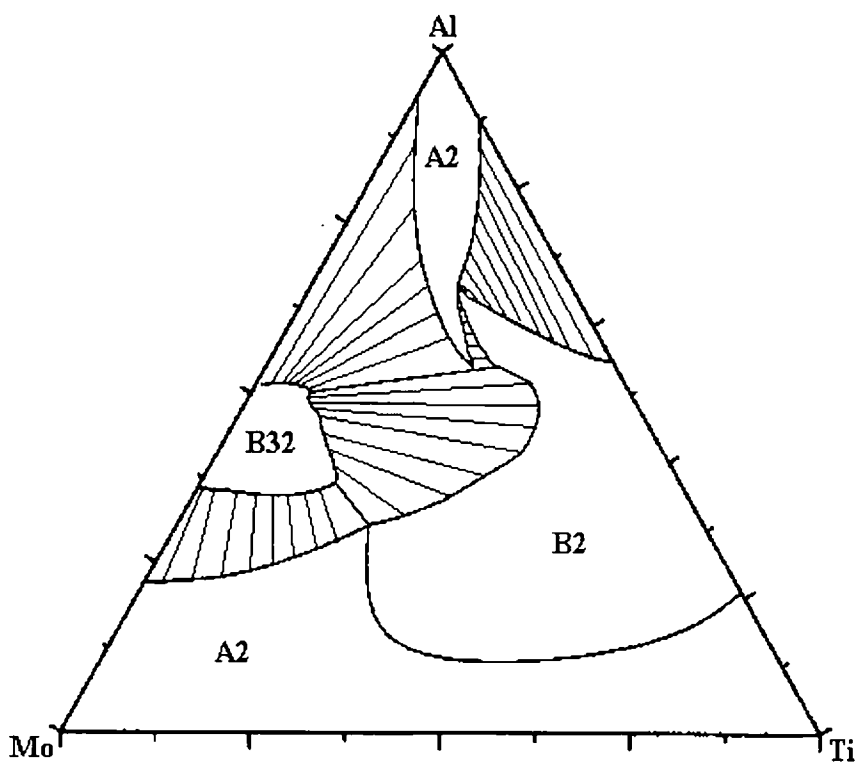


Figura 40. Diagrama de equilibrio bcc a 2050K (1777 °C) calculado por MVC.

Finalmente, un comentario sobre la ocupación de las subredes. La optimización de la ocupación de las subredes mediante el cálculo confirmó la distribución supuesta de átomos de Ti en sitios de tipo *n* y *m* (una subred) y átomos de Al y Mo ocupando sitios *o* y *p* (según la nomenclatura de sitios usada en la Figura 11). En la Figura 42 se muestra la evolución de la ocupación con la temperatura para el Ti obtenida del cálculo. Se observa que a temperaturas bajas los átomos de Ti ocupan preferentemente los sitios *n* y *m*. A temperaturas cercanas a la de transición L2₁/B2 disminuye la probabilidad de ocupación de estos sitios y aumenta la de los de tipo *o* y *p*, al tiempo que los valores en estos dos últimos se asemejan. En la Figura 42 se muestra un gráfico análogo para el caso del Al. Se observa la ocupación preferencial de los sitios de tipo *o*. Del mismo modo que para el Ti, se evidencia la transición L2₁/B2 por la similitud de los valores de ocupación en los sitios de cada subred por separado (sitios de tipo *n* y *m*, por un lado, y de tipo *o* y *p* por otro).

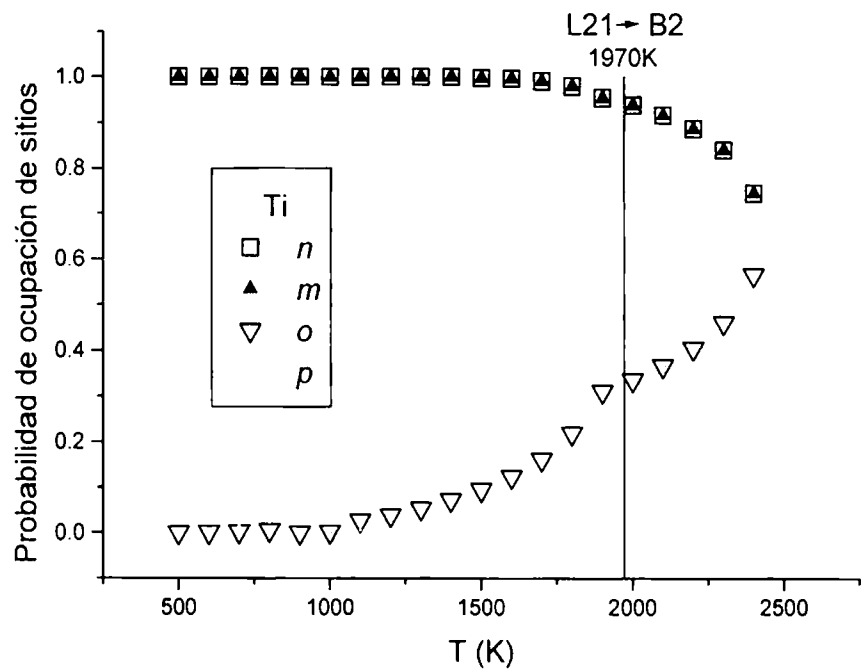


Figura 41. Probabilidad de ocupación de sitios en las fases L2₁ y B2 por átomos de Ti, determinada por MVC para composiciones entre Ti₅₀Al₂₅Mo₂₅ a 500K y Ti₆₃Al₂₀Mo₁₇ a 1970K (227°C a 1697°C).

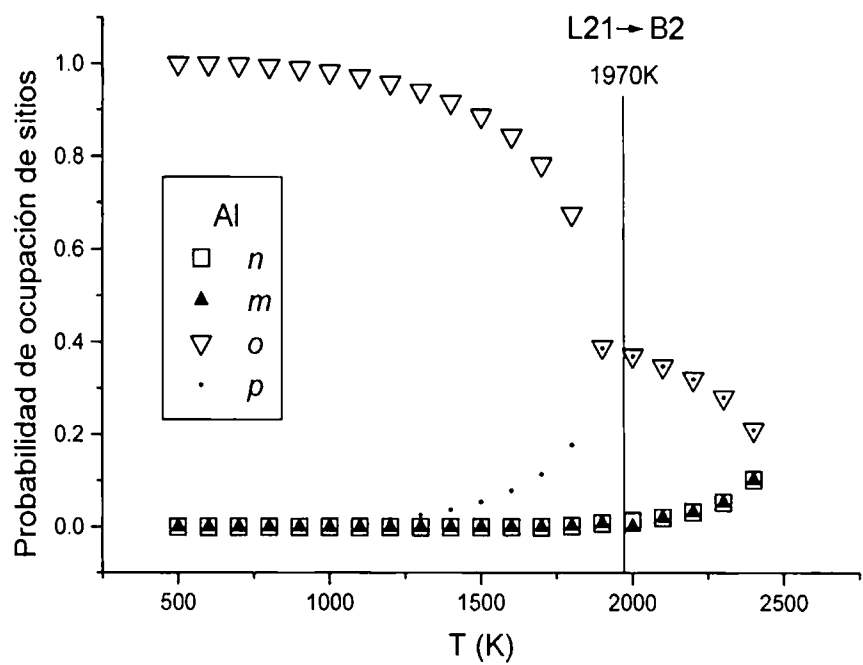


Figura 42. Probabilidad de ocupación de sitios en las fases $L2_1$ y B2 por átomos de Al, determinada por MVC para composiciones entre $Ti_{50}Al_{25}Mo_{25}$ a 500K y $Ti_{63}Al_{20}Mo_{17}$ a 1970K (227°C a 1697°C).

6.2 Tratamientos térmicos

Dado que las muestras de fundición mostraban la presencia tanto de la fase ordenada como de las placas ricas en Ti, se decidió realizar un tratamiento previo a alta temperatura que, en principio, garantizara la existencia de una única fase. Esta fase sería retenida por templado y luego, con un tratamiento a 900°C, evolucionaría hacia las fases de equilibrio. Siguiendo el diagrama propuesto por Budberg [43], la temperatura del tratamiento previo sería de 1300°C para las composiciones de las muestras 1 y 2. Las limitaciones experimentales vinculadas a la temperatura máxima de operación en los hornos eléctricos disponibles y al material utilizado para el encapsulado bajo atmósfera de argón (cuarzo), situaron esta temperatura en 1260 °C. Hay que tener en cuenta que la temperatura de 1260 °C podía traer inconvenientes por el ablandamiento del cuarzo, por ese motivo se tuvo el cuidado de rotar periódicamente los tubos dentro del horno para evitar una posible contaminación.

Con el objeto de decidir si la fase ordenada precipita durante el templado o en equilibrio a 900°C, una muestra de la aleación 1 tratada a 1260°C se enfrió dentro del horno hasta 900°C, y luego de 145 horas se enfrió nuevamente dentro del horno hasta temperatura ambiente. En la Tabla 16 se muestran las condiciones de los distintos tratamientos térmicos.

Tabla 16. Tratamientos térmicos

Aleaciones tratadas	Estado inicial	Temperatura (°C)	Duración (hs.)	Enfriamiento
2 y 1	Estructura de fundición	1260 ± 5	9,5	Templado en agua
2 y 1	9,5 h a 1260°C + templado en agua	900 ± 5	168	Templado en agua
1	9,5 h a 1260°C + enfriado en horno hasta 900°C	900 ± 5	145	Enfriado en horno

Las muestras se observaron metalográficamente, las composiciones químicas de las fases visibles se midieron con microsonda electrónica y sobre ellas se obtuvieron

diagramas de difracción electrónica en el TEM. No se realizaron en estos casos experiencias de difracción de rayos X, debido a que ya se había comprobado que no resultaban efectivos para la determinación de la formación de la fase ordenada.

6.2.1 Metalografía óptica y electrónica de barrido

La estructura dendrítica de fundición ya no se observa en ninguna de las muestras tratadas. Las muestras presentan matriz y precipitados en forma de placas.

6.2.1.1 Muestra 2

A 1260°C se observan remanentes de las placas existentes en la muestra de fundición tanto en borde como en interior de grano. No se observa la formación de nuevas placas (Figura 43). La muestra que recibió el tratamiento previo a 1260°C y luego a 900°C exhibe gran cantidad de placas, por lo tanto puede afirmarse que una gran mayoría de ellas se formaron en equilibrio a 900°C (Figura 44). Además es evidente el engrosamiento de tamaño respecto de las placas observadas a 1260°C.

En las micrografías electrónicas de la Figura 45 y de la Figura 46 se observa la distribución de las placas en borde y en interior de grano en la muestra de la Figura 44.

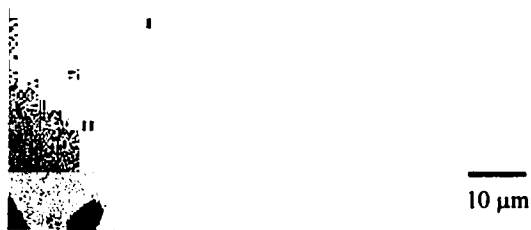


Figura 43. Micrografía óptica de la muestra 2 tratada térmicamente a 1260°C (9,5 h).

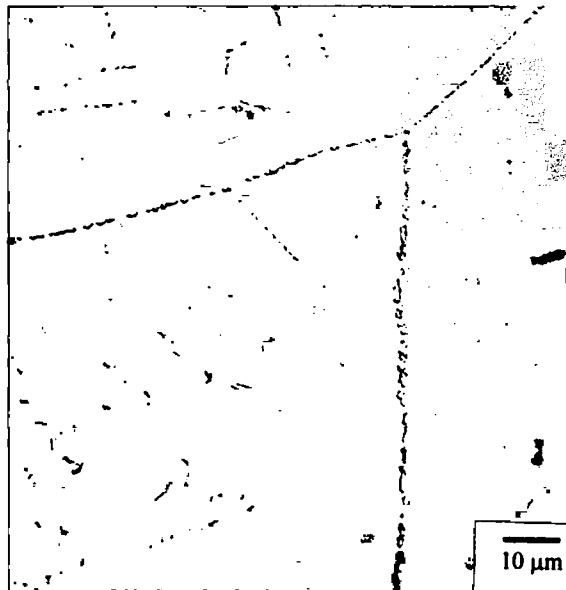


Figura 44. Micrografía óptica de la muestra 2 tratada térmicamente a 900°C (168 h).

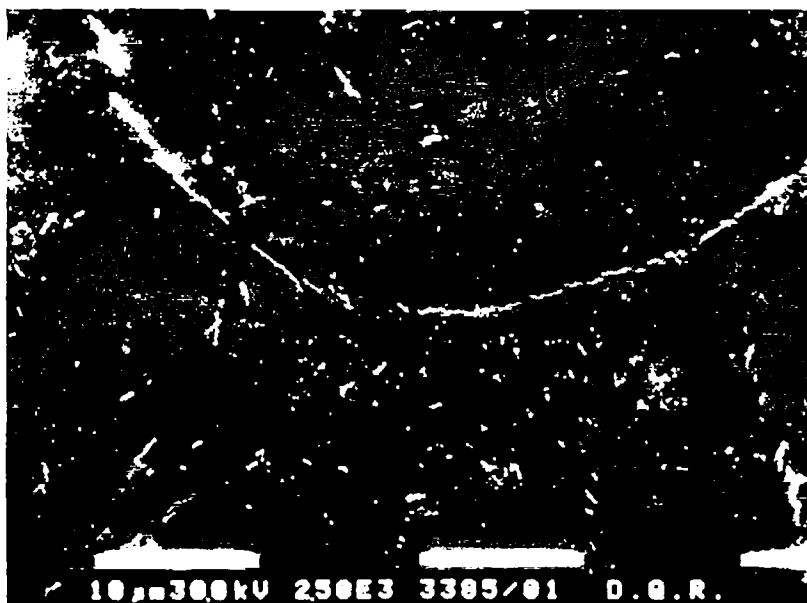


Figura 45. Micrografía electrónica (MEB) de la muestra 2 tratada térmicamente a 900°C (168 h).

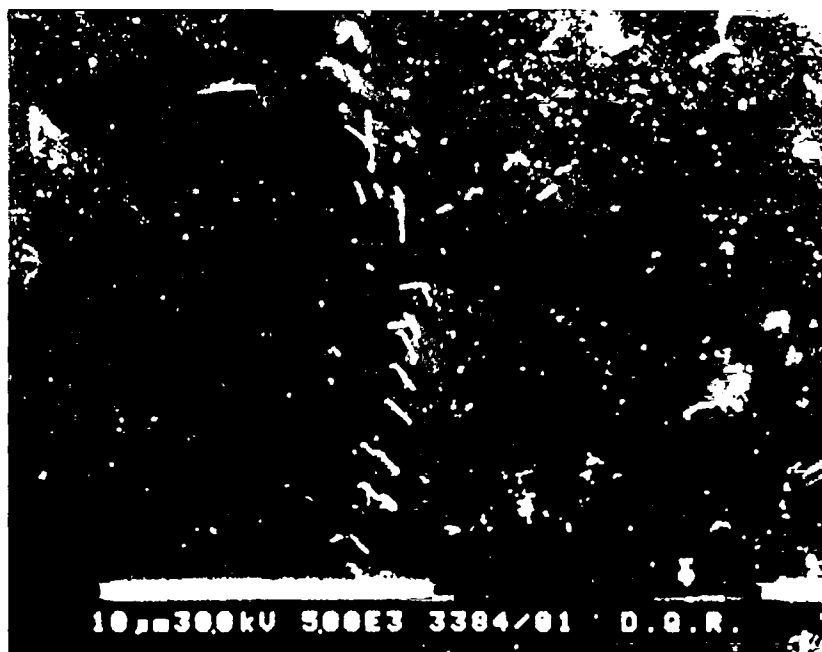


Figura 46. Micrografía electrónica (MEB) de la muestra 2 tratada térmicamente a 900°C (168 h).

6.2.1.2 Muestra 1

En la muestra 1 tratada a 1260°C se observa matriz y escasas placas de mayor tamaño que las de fundición. Puede afirmarse entonces que estas placas crecieron en equilibrio a 1260°C.

En la muestra 1 tratada a 900°C se observan, además de las placas de gran tamaño presentes a mayor temperatura, gran cantidad de placas que no estaban presentes a 1260°C formadas, por lo tanto, en equilibrio a 900°C.

Se muestra desde la Figura 47 hasta la Figura 50 micrografías ópticas y electrónicas en las que se aprecia la escasa cantidad de placas a 1260°C y la aparición de mayor cantidad a 900°C, tanto en borde como en interior de grano. En las micrografías electrónicas de la Figura 51 y de la Figura 52, tomadas a ambas temperaturas, se observa el tamaño y morfología de las placas.

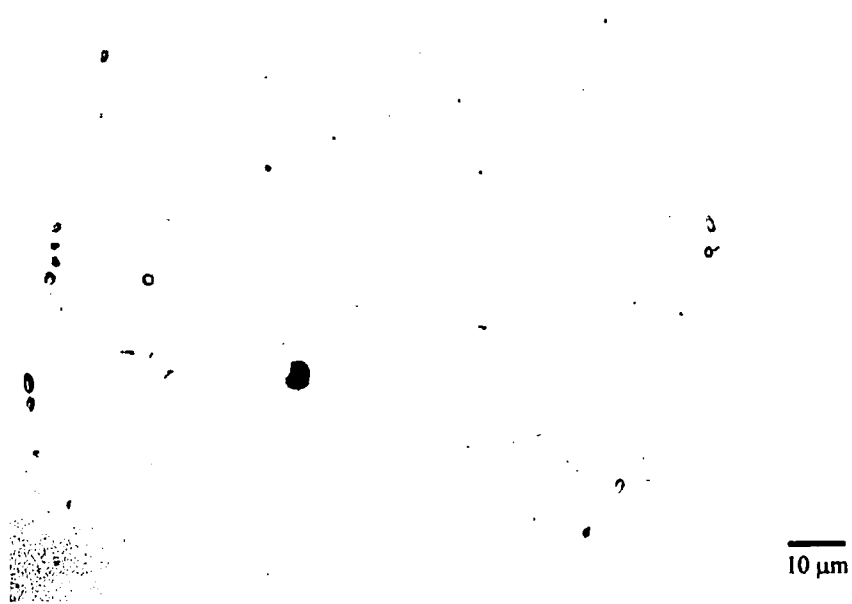


Figura 47. Micrografía óptica de la muestra 1 tratada térmicamente a 1260°C (9,5 h).



Figura 48. Micrografía óptica de la muestra 1 tratada térmicamente a 900°C (168 h).

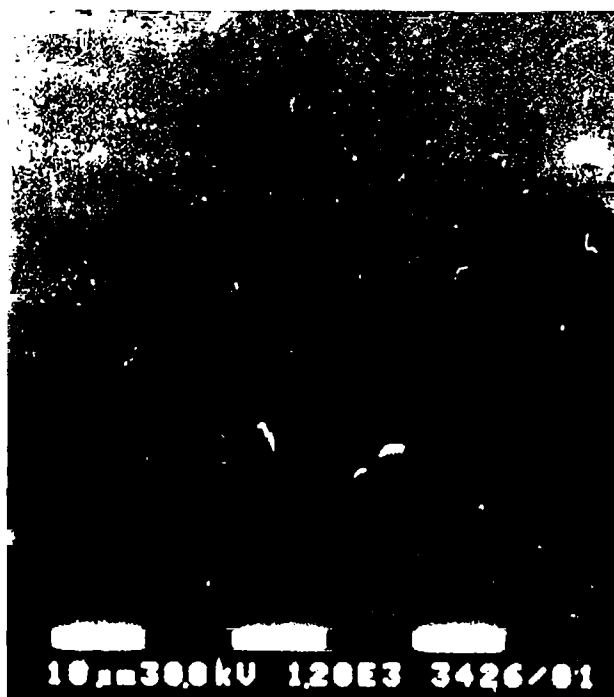


Figura 49. Micrografía electrónica (MEB) de la muestra 1 tratada térmicamente a 1260°C (9,5 h)

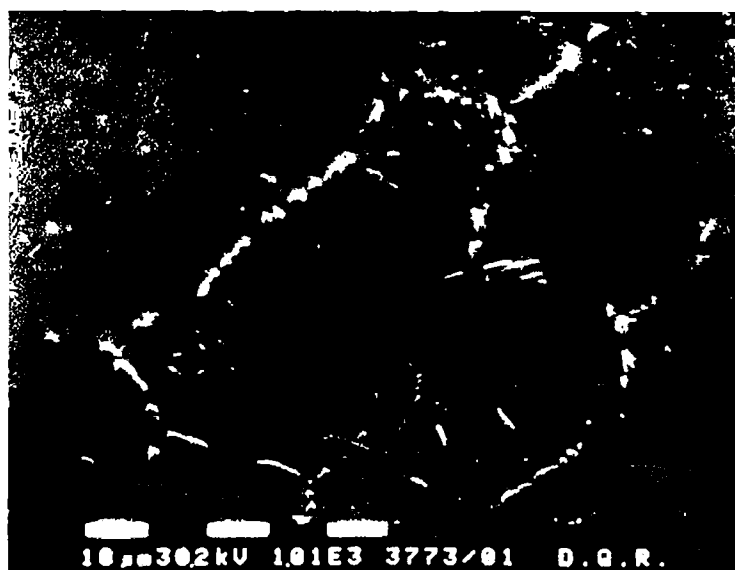


Figura 50. Micrografía electrónica (MEB) de la muestra 1 tratada térmicamente a 900°C (168 h).



Figura 51. Micrografías electrónicas (MEB) de la muestra 1 tratada térmicamente a 1260°C (9,5 h).



Figura 52. Micrografías electrónicas (MEB) de la muestra 1 tratada térmicamente a 900°C (168 h)

6.2.2 Medidas de composición

La composición química de las fases visibles en cuatro de las muestras tratadas se midió con microsonda electrónica. Los resultados se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Mediciones de composición en las muestras tratadas térmicamente.

muestra	Tratamiento térmico	matriz	placas
2	900 °C (templada)	Ti _{63,3} Al _{14,9} Mo _{21,8}	Ti _{70,3} Al _{11,3} Mo _{18,4}
1	900 °C (templada)	Ti _{58,02} Al _{18,87} Mo _{23,11}	Ti _{79,61} Al _{7,69} Mo _{12,69}
2	1260 °C (templada)	Ti ₆₂ Al _{13,5} Mo _{24,5}	No se midieron
0	1260 °C (templada)	Ti ₅₇ Al ₁₉ Mo ₂₄	No se midieron

6.2.3 Microscopía electrónica de transmisión

6.2.3.1 Identificación del compuesto Ti₂AlMo

En las muestras tratadas térmicamente se buscó la identificación de la fase ordenada y la confirmación de su coexistencia con la fase desordenada. Para ello se obtuvieron, en una primera etapa, diagramas de difracción electrónica. Se muestran algunos de ellos tomados en las muestras tratadas a 900°C (168 h) en la Figura 53 y en la Figura 54. Estos ayudaron a determinar la estructura cúbica característica de la matriz. En la Figura 55 y en la Figura 56 se muestran otros dos diagramas en las mismas muestras en los que se observan las reflexiones que evidencian el ordenamiento. Finalmente, la Figura 57 y la Figura 59 contienen diagramas en los que se observa el patrón de ordenamiento tomados en las muestras 1 tratada a 900°C (145 h) y enfriada en horno, 1 tratada a 1260°C (9,5 h) y 2 tratada a 1260°C (9,5 h). El ordenamiento es en una fase B2 en todos los casos, no observándose reflexiones correspondientes a una estructura L2₁ (ver Apéndice).



Figura 53. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 1 tratada a 900°C (168 h) en zona libre de precipitados, con eje de zona [331].

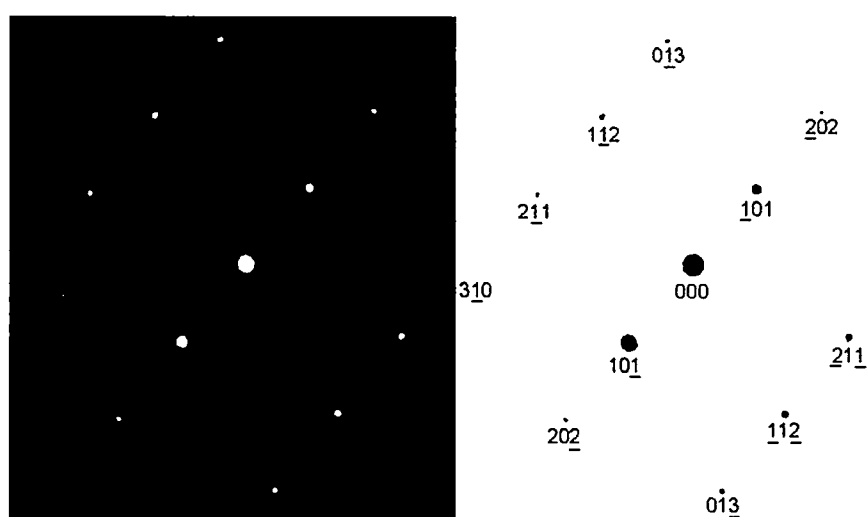


Figura 54. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 1 tratada a 900°C (168 h) en zona libre de precipitados, con eje de zona [113].

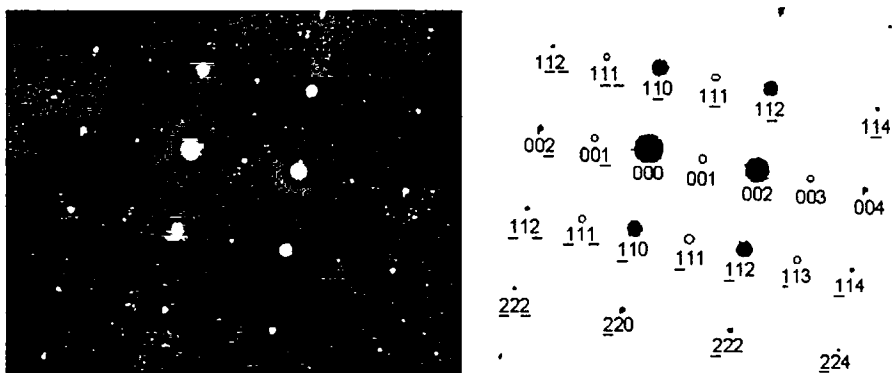


Figura 55. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 1 tratada a 900°C (168 h) en zona libre de precipitados, con eje de zona [110]. Las reflexiones debidas al ordenamiento se señalan en el esquema con círculos vacíos.

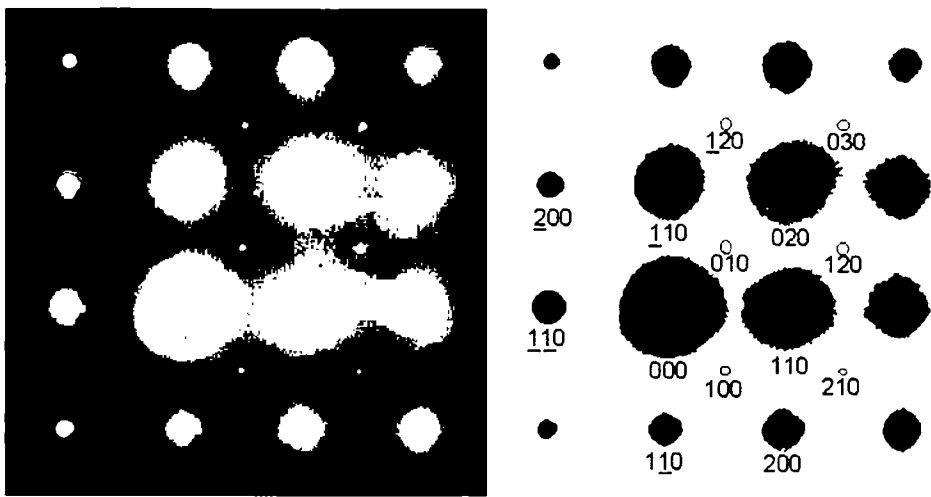


Figura 56. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 2 tratada a 900°C (168 h) en zona libre de precipitados, con eje de zona [100]. Las reflexiones debidas al ordenamiento se señalan en el esquema con círculos vacíos.

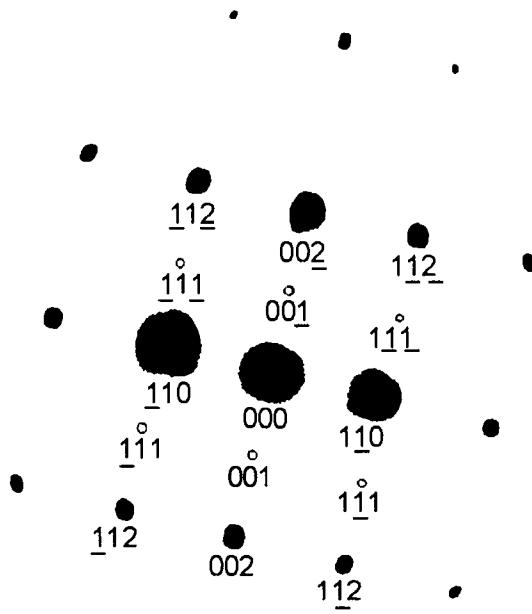
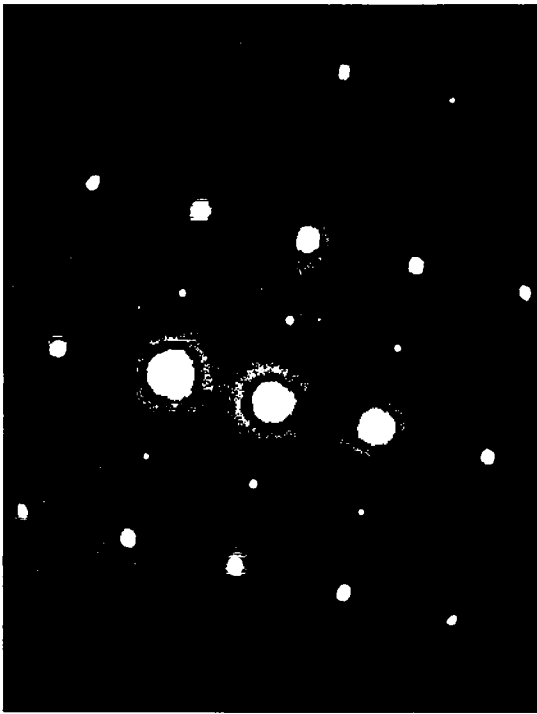


Figura 57. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 1 tratada a 900°C (145 h) y enfriada en horno, en zona libre de precipitados, con eje de zona [110]. Las reflexiones debidas al ordenamiento se señalan en el esquema con círculos vacíos.

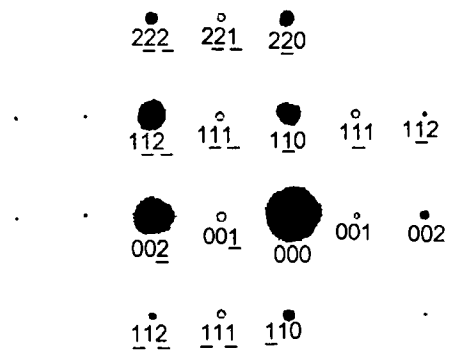
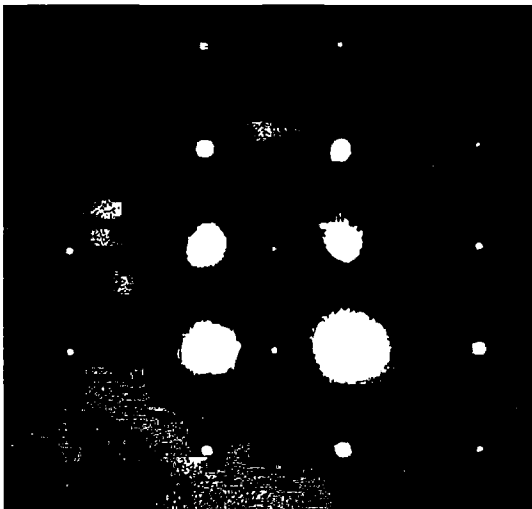


Figura 58. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 1 tratada a 1260°C (9,5 h), en zona libre de precipitados, con eje de zona [110]. Las reflexiones debidas al ordenamiento se señalan en el esquema con círculos vacíos.

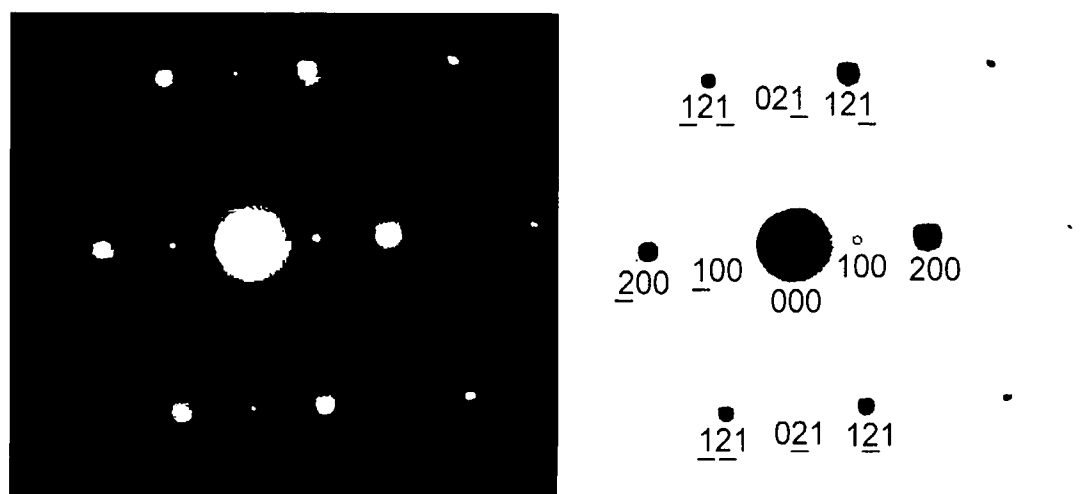


Figura 59. Diagrama de difracción electrónica tomado en la muestra 2 tratada a 1260°C (9,5 h), en zona libre de precipitados, con eje de zona [012]. Las reflexiones debidas al ordenamiento se señalan en el esquema con círculos vacíos.

Análogamente a las muestras de fundición, la micrografía de campo oscuro no aportó detalles de la morfología de fases en las muestras tratadas térmicamente. A modo de ejemplo la Figura 60 ilustra la micrografía de contraste de campo oscuro típica de las muestras observadas en este trabajo. Para su comparación, se adjunta la imagen (Figura 61) de la morfología que presenta una aleación del sistema Ti-Al-Nb que pasa de un campo monofásico A2 a alta temperatura a otro campo monofásico (B2) sin atravesar un campo de dos fases. Esta última exhibe claramente los dominios de antifase característicos .

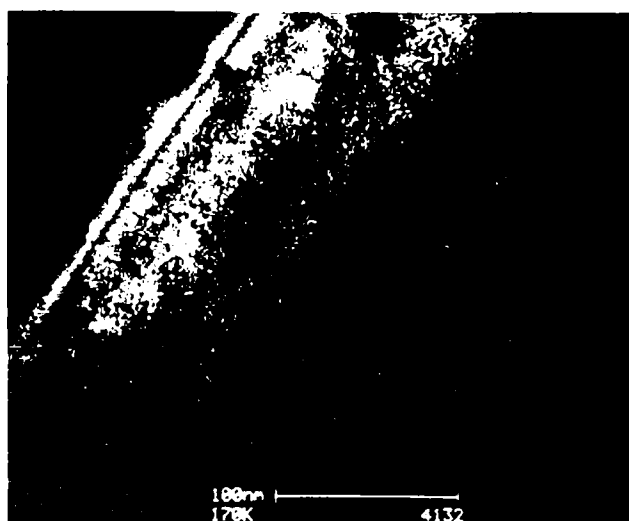


Figura 60. Micrografía electrónica de campo oscuro tomada según eje de zona [110] en la muestra 1 tratada a 900°C (enfriada en horno).

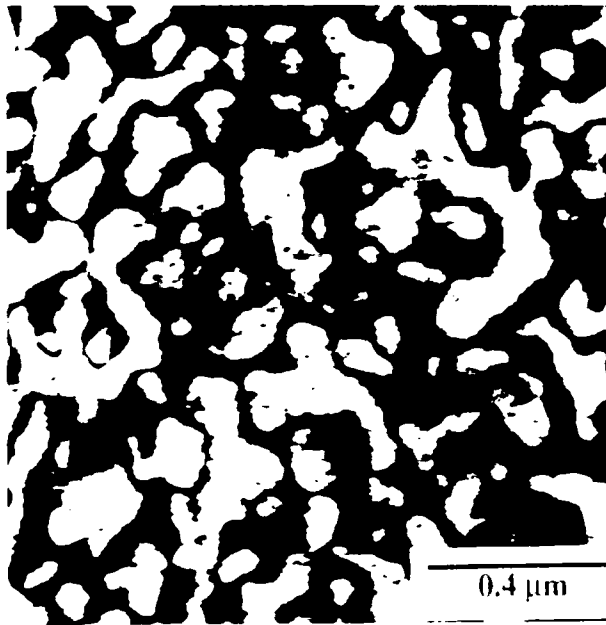


Figura 61. Micrografía de campo oscuro en una muestra de estructura cúbica B2 Ti-Al-Nb mostrando dominios de antifase [29].

6.2.3.2 *Determinación de los dominios de las fases B2 y A2*

El análisis de los diagramas de difracción permitió la identificación de la fase ordenada B2, pero aún es necesario decidir si se trata de una única fase o del buscado campo A2+B2. La técnica de campo oscuro, utilizando las reflexiones de ordenamiento de los diagramas, que permite usualmente determinar las zonas que dan origen a dichas reflexiones, no fue efectiva en nuestro caso. Suponiendo que el motivo era el pequeño tamaño de los dominios ordenados, se recurrió a la técnica de alta resolución (HR) en TEM. Efectivamente, el análisis de las imágenes obtenidas permite afirmar que existe un campo bifásico A2+B2 con dominios de ordenamiento del orden de unos pocos átomos (diámetro ≈ 3 nm). Se muestran en la Figura 62 una imagen de HR de la matriz en una orientación (100) y la obtenida luego de su procesamiento, en la cual los dominios de fase B2 se observan como las zonas en que se distinguen dos redes superpuestas. Las imágenes fueron tomadas en una muestra de la aleación 2 tratada térmicamente a 900°C (168 h). En las otras muestras no fue posible obtener imágenes semejantes debido a la dificultad de alcanzar una orientación [100] de los especímenes.

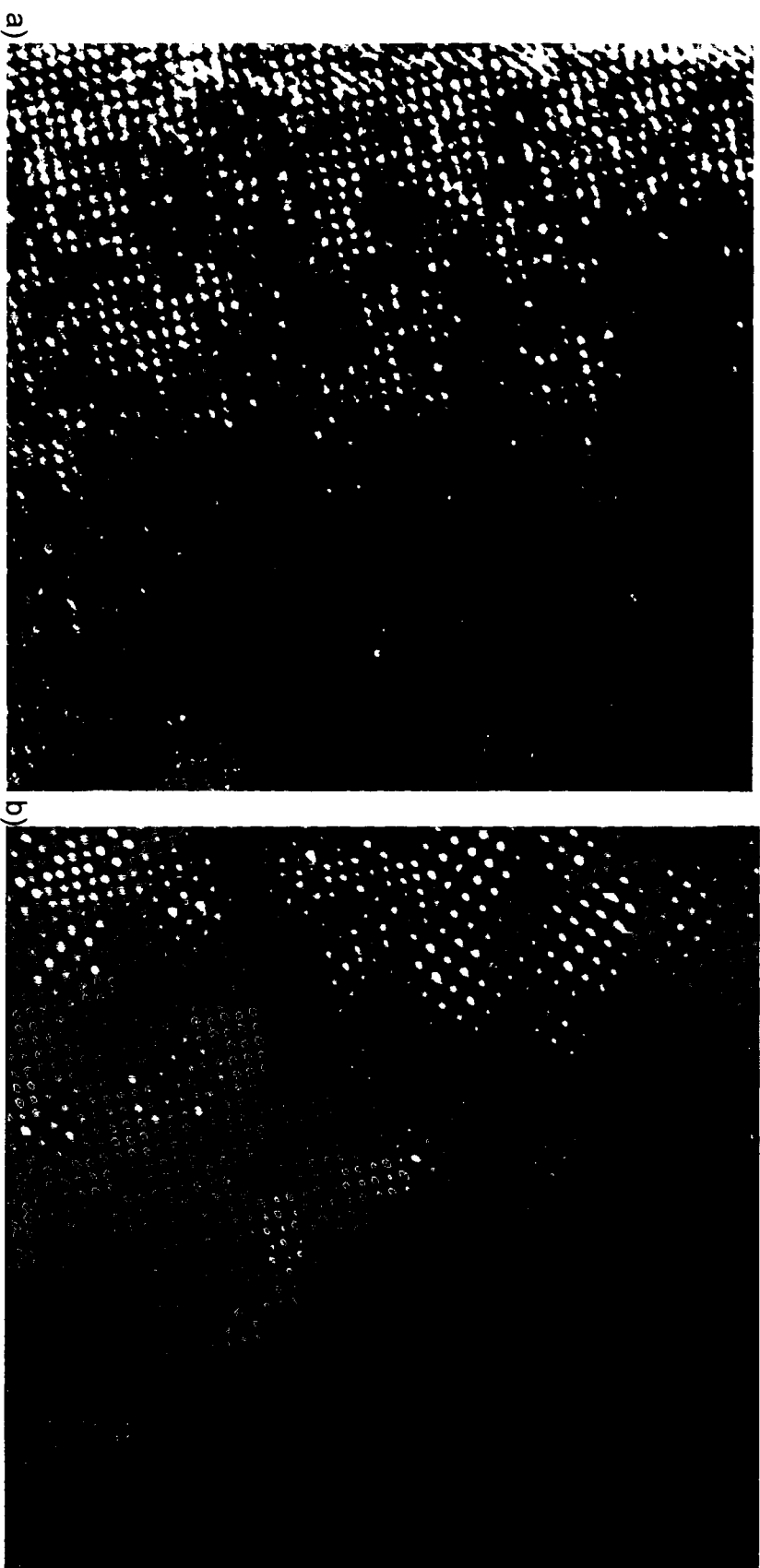


Figura 62. a) Imagen de alta resolución tomada en microscopio electrónico de transmisión en una muestra 2 tratada a 900° C (168 h), b) imagen procesada de a) en la que se señala un dominio de ordenamiento.

6.2.3.3 Identificación de las placas

Las placas hexagonales ricas en Ti observadas en las micrografías fueron también observadas por TEM en las muestras tratadas a 900°C. No pudieron ser halladas por TEM, sin embargo, en las muestras tratadas a 1260°C. El motivo es probablemente la escasa cantidad de placas presentes a esa temperatura, lo que disminuye la probabilidad de encontrarlas en la reducida superficie observada por transmisión.

El resultado del análisis de los diagramas de difracción fue la confirmación de la estructura identificada en las muestras de fundición. Se muestran en la Figura 63 y en la Figura 64 imágenes de las placas y un diagrama de difracción.

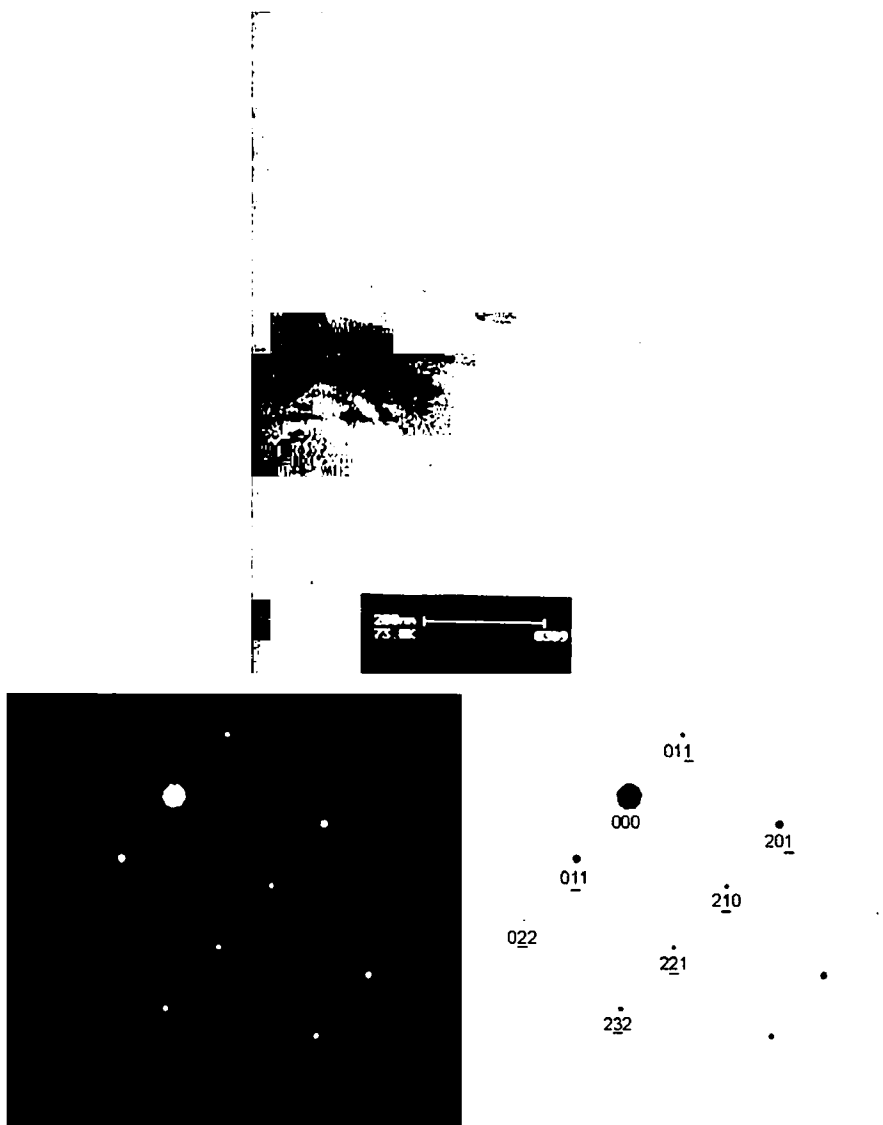


Figura 63. Placa precipitada y diagrama de difracción correspondiente a un eje de zona [122] en muestra 1 tratada térmicamente a 900°C (168 h).

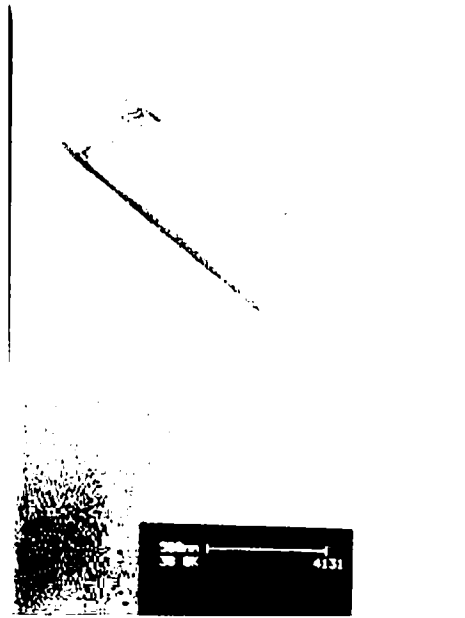


Figura 64. Imagen de placa precipitada en la muestra 1 tratada térmicamente a 900°C (145 h) y enfriada en horno.

6.3 *Discusión de los resultados a alta temperatura.*

La observación por microscopía óptica y electrónica de barrido de las muestras tratadas a 1260°C permite afirmar que la estructura dendrítica de solidificación fue disuelta. Sin embargo, los resultados de TEM muestran que la fase B2 aún está presente. Al igual que en la aleación fundida, la microestructura no pudo ser observada por la técnica de campo oscuro. Dominios pequeños o una escasa cantidad de fase podrían dar lugar a este efecto. Esto último puede deberse a la formación de la fase B2 durante el templado y no durante el tratamiento térmico, de tal modo que el tiempo de reacción fue insuficiente para que la fase alcanzara su cantidad y morfología de equilibrio. Por lo tanto, puede suponerse que la aleación 1 a 1260°C se encontró en un campo monofásico A2. Las mismas consideraciones pueden hacerse para la muestra 2 a la misma temperatura de tratamiento en la cual el campo oscuro tampoco revela la morfología de la fase B2. En este caso es esperable una menor cantidad aún de fase B2, ya que la aleación 2 tiene una composición más alejada del compuesto ordenado.

A 900°C el resultado en ambas aleaciones es semejante al descrito, habiendo hallado evidencias por difracción electrónica de la formación de la fase B2 y no habiéndola

observado por la técnica de campo oscuro. Es de notar que tampoco se observó una microestructura con dominios A2 y B2 definidos en la muestra tratada a 900°C y enfriada en horno.

Las figuras de contraste de campo oscuro obtenidas en todas las muestras tratadas térmicamente no presentan las características esperables de la morfología de una aleación que haya sido tratada o haya pasado, durante su enfriamiento, por un campo de una única fase ordenada. (Ver Figura 60).

Por otro lado el análisis de las imágenes de HR TEM en la muestra 2 (9,5 h a 1260°C + templado en agua a temperatura ambiente + 168 h a 900°C + templado en agua a temperatura ambiente) indica que la matriz es bifásica (A2 + B2), con dominios ordenados de pequeño tamaño. Esto último es considerado como la razón por la cual no pueden resolverse en una imagen de campo oscuro.

El conjunto de los resultados acuerda con la descripción de una transformación A2→B2 incluyendo una zona de coexistencia de ambas fases según es descripta por Budberg [43]. Sin embargo, según el diagrama allí propuesto, las aleaciones 1 y 2 se encontrarían a 900°C en el campo bifásico A2+B2 (Figura 65). La cantidad de fase B2 sería entonces la de equilibrio, y en particular para la muestra 1, sería similar en la muestra enfriada en horno y en la templada desde esa temperatura. Se utilizó el método descrito por Menon y colaboradores [29] para la estimación de la temperatura de transición de campo A2 a campo A2+B2, el cual se basa en la observación de que para una fase B2 formada durante el templado las reflexiones de ordenamiento son más débiles que para una fase B2 formada en equilibrio en una aleación de la misma composición. Se estudiaron, por lo tanto, las intensidades relativas de las reflexiones (111) con respecto a las (110) en diagramas de difracción con eje de zona [110] de muestras de aleación 1 fundida y con distintos tratamientos térmicos. Se tomó un par de reflexiones por muestra y se calcularon las intensidades integradas para cada una de ellas. Se denominó Intensidad Relativa al cociente entre las intensidades integradas de una reflexión (111) y una reflexión (110) y sus valores para cada muestra se listan en la Tabla 18.

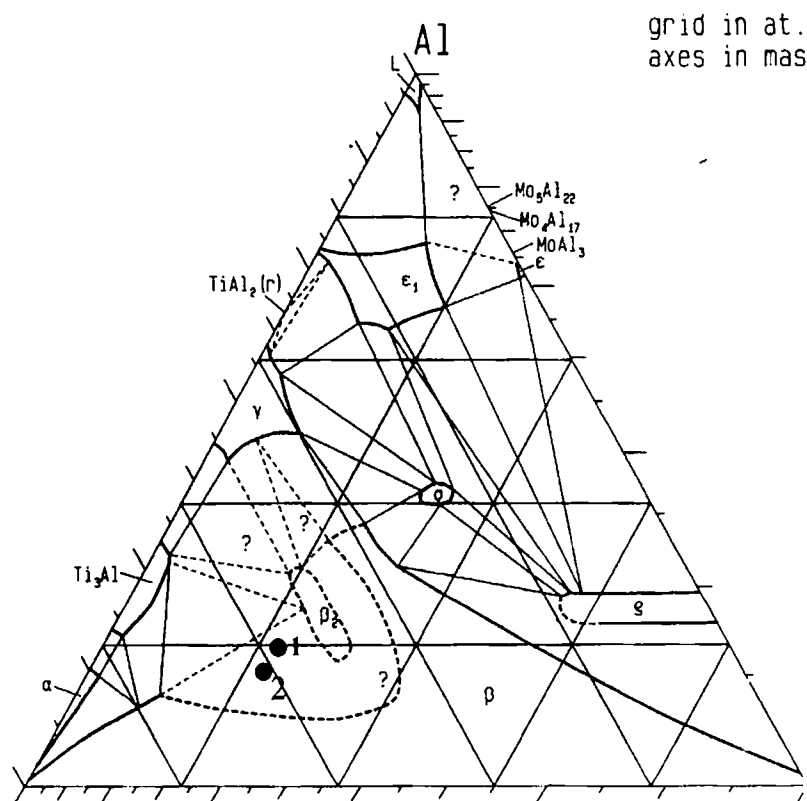


Figura 65. Ubicación de las muestras experimentales 1 y 2 en el diagrama de equilibrio a 900°C propuesto por Budberg [43].

Tabla 18. Intensidades relativas B2/A2 calculadas a partir de diagramas de difracción electrónica según eje de zona [110] para la aleación 1 con distintos tratamientos térmicos. (EH: enfriada en horno)

Tratamiento	fundición	1260°C	900°C	900°C EH
Intensidad relativa	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$

Resulta una notoria diferencia entre las intensidades relativas en las muestras de fundición y templadas con respecto a la intensidad calculada en la muestra enfriada en horno. Siendo que todas las muestras atravesaron el campo de dos fases, la diferencia es atribuible al tiempo durante el cual se encontraron en dicho campo, y por lo tanto se deduce que sólo para la muestra enfriada en horno fue suficiente como para que creciera la cantidad de fase. De esto último se deduce que el borde de transición de fase A2 a campo bifásico A2+B2 se encontraría, entonces, por debajo de los 900°C para la composición de la aleación 1. Para la composición de la aleación 2, más alejada del compuesto ordenado, se espera una temperatura de transición aún más baja.

Los resultados obtenidos del cálculo, por otro lado, permiten el siguiente análisis. Aleaciones con las composiciones de las muestras 1 y 2 se encontrarían a muy alta temperatura en campo A2, pasando luego en su enfriamiento por un campo B2 para entrar a un campo monofásico L2₁ o bifásico L2₁+A2. En ambos casos, aún siendo el producto final una muestra bifásica, habrá atravesado en su enfriamiento desde A2 un campo B2. En la Figura 66 se muestra la ubicación de las aleaciones experimentales sobre los gráficos calculados a las temperaturas de 1000K, 1600K y 2050K (727°C, 1327°C y 1777°C). Esto no coincide con lo observado experimentalmente, como fue discutido, las muestras debieron pasar de A2 al campo bifásico. Debe tenerse en cuenta que los resultados del cálculo deben ser contemplados en forma cualitativa, tanto en cuanto a las temperaturas como a las composiciones, debido a la imprecisión de las energías de formación a T=0K, por un lado, y al hecho de estar considerando sólo equilibrios entre estructuras bcc, por el otro, lo cual puede ocasionar distorsiones en los rangos de existencia de las fases de interés. En este sentido, pueden considerarse aleaciones con composiciones algo más cercanas al binario Ti-Mo, las cuales acordarían con lo observado experimentalmente en cuanto a una transformación A2→A2+fase ordenada.

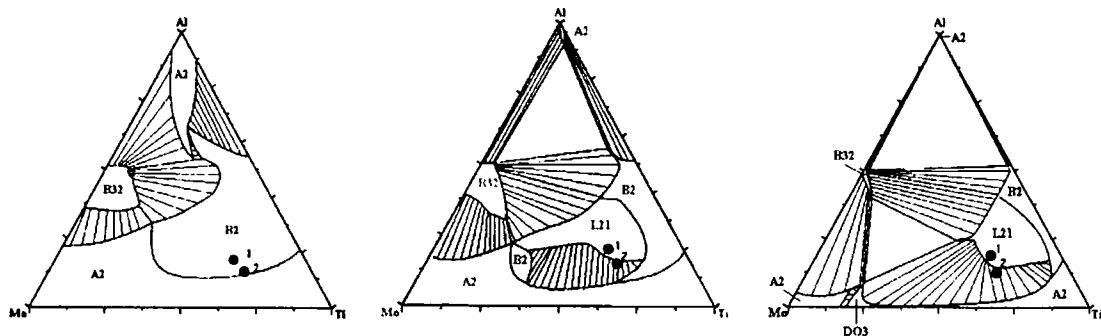


Figura 66. Diagramas calculados a 2050K, 1600K y 1000K (de izq. a der.) mostrando la ubicación de las muestras experimentales 1 y 2.

Otro aspecto a discutir es el tipo de ordenamiento que predicen los cálculos. Los diagramas de difracción electrónica de las muestras tratadas a 900°C y a 1260°C permiten afirmar que está presente la fase B2 y no así la fase L2₁. En el caso de esta última estructura, el hecho de no presentar las reflexiones de superred es suficiente para asegurar que a esas temperaturas la fase L2₁ no está presente, pues en caso de existir las

reflexiones serían de intensidad suficiente como para que la fase pudiera ser identificada. Cabe mencionar que, de acuerdo a lo ya comentado, en las composiciones en las que podía haber competencia entre varios equilibrios bifásicos, se evaluaron todas las posibilidades. En particular, la fase B2 presenta un equilibrio metastable con la fase A2 exhibiendo una zona bifásica a la temperatura de 1000K (727°C) y en composiciones cercanas a las de interés. A temperaturas más altas (1600K, 1327°C) el equilibrio metastable B2/A2 no presenta zona bifásica. En la Figura 67 se muestran dichos equilibrios. Este equilibrio fue descartado en la presentación final del diagrama debido a que resultaba de menor estabilidad que el equilibrio $L2_1 + A2$ en las mismas composiciones globales. Sin embargo, su hallazgo resulta un hecho interesante de destacar ya que el equilibrio hallado en las muestras experimentales es precisamente B2+A2. La fase $L2_1$ no se hizo evidente en ninguna de estas muestras. Haciendo una revisión de la literatura, se encuentra la mención de una situación similar en el sistema Ti-Al-Nb. Los autores Chaumat y colaboradores [68, 69] estudian experimentalmente y por MVC dicho sistema hallando por el cálculo la estabilidad de una fase $L2_1$ que experimentalmente no pueden determinar. El comentario de dichos autores alude a la posible inhibición de la formación de la fase $L2_1$ por la formación de otra fase competitiva, la fase O (ortorrómbica, de composición Ti_2AlNb [28]). Podría darse el caso en nuestro sistema de una posible competencia entre las reacciones $A2 \rightarrow L2_1$ y $A2 \rightarrow B2$. La diferencia entre la energía libre de Gibbs para una composición global ubicada en una zona donde ambos equilibrios bifásicos son posibles es del 2%. Considerando que una diferencia igual o menor a 0,1% entre la energía libre de Gibbs de dos fases define el equilibrio entre ellas, la diferencia del 2% mencionada entre la energía de dos equilibrios distintos permite decidir sobre su estabilidad relativa. De todos modos, esta diferencia es chica comparada con las relaciones entre otros posibles equilibrios. Por ejemplo, la diferencia entre las energías de Gibbs de los equilibrios B2+DO3 y $L2_1 + A2$ es del 53%. Por lo tanto, se puede sugerir que alguna alteración termodinámica del sistema lo perturbe de modo de lograr la formación de la fase B2 y la zona B2+A2. Otro aspecto a tener en cuenta en este análisis tiene que ver directamente con el método de cálculo: al ser pequeña la diferencia de energías que sirvió para decidir cuáles son las fases en equilibrio, la incerteza debida al método de cálculo se vuelve un factor importante. Es posible, entonces, que un cambio relativo de

los valores de energía en los compuestos ordenados altere el resultado en cuanto a la fase que aparece como más estable.

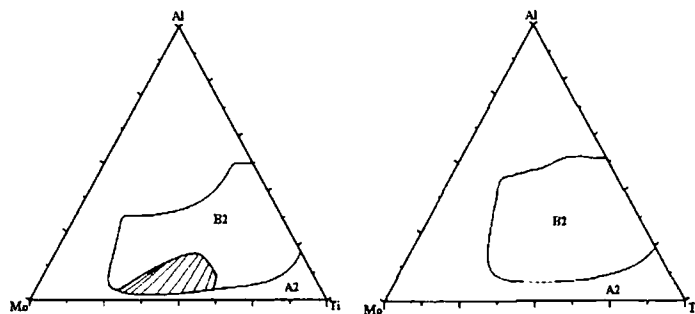


Figura 67. Equilibrio metastable A2/B2 a 1000K y 1600K (de izq. a der.).

Finalmente, resta analizar la presencia de la tercera fase hallada presente en las muestras de fundición, la fase hexagonal rica en Ti, también identificada en las muestras tratadas térmicamente. Fue identificada metalográficamente como fase de equilibrio en las muestras tratadas a 900°C (168 h) y en la muestra 1 tratada a 1260°C (9,5 h). Por la técnica de difracción electrónica sólo fue identificada en las muestras tratadas a 900°C, pero este hecho es atribuido a la escasa cantidad de placas presentes en la muestra 1 tratada a 1260°C, lo que impidió que alguna pudiera ser hallada en la zona analizada. No es el caso de la muestra 2 tratada a 1260°C, en la cual no fueron observadas placas de formación en equilibrio a 1260°C. En esta última muestra se observaron metalográficamente sólo precipitados notablemente adelgazados con respecto a los originales. Este efecto de afinamiento de los precipitados en su proceso de disolución, así como la caída de la velocidad de disolución con el tiempo, fueron descriptos por Aaron y Kotler [81] como características de los precipitados en forma de placas.

Según la evidencia presentada en este trabajo, ambas muestras a 900°C y la aleación 1 a 1260°C se hallarían en un campo A2+ α , mientras que la aleación 2 a 1260°C se hallaría en un campo monofásico A2.

7 CONCLUSIONES GENERALES.

Se encaró en este trabajo una aproximación experimental y teórica al problema del diseño de superaleaciones basadas en material de estructura cúbica centrada. Se eligió para ello el sistema Ti-Al-Mo, promisorio según los antecedentes experimentales hallados en la literatura que mostraban la posible formación de un campo bifásico A2+B2. El trabajo experimental se centró, entonces en la obtención y caracterización de dos aleaciones que pudieran evidenciar dicho campo bifásico, mientras que el trabajo de cálculo se enfocó en la predicción de la estabilidad de una fase ordenada y del campo bifásico.

Los resultados pueden reseñarse según:

- ***Trabajo experimental***

Se ensayó un procedimiento satisfactorio para la obtención de aleaciones homogéneas de Ti-Al-Mo por fundición en horno de arco.

Las observaciones por microscopía de transmisión en muestras de composición $Ti_{57}Mo_{23}Al_{20}$ y $Ti_{62}Mo_{23}Al_{15}$, fundidas y tratadas térmicamente a 900°C y 1260°C, permitieron confirmar:

- la existencia de la fase ordenada Ti_2AlMo , identificada como un compuesto B2 $Ti(Al,Mo)$
- la coexistencia de las fases A2 y B2 sugiriendo la formación de un campo bifásico
- un valor de temperatura crítica para la transformación $A2 \rightarrow A2+B2$ por debajo de 900°C.

Se identificó también mediante microscopía de transmisión la formación de la fase α hexagonal rica en Ti, de equilibrio a 900°C en ambas composiciones analizadas y a 1260°C en la composición $Ti_{57}Mo_{23}Al_{20}$.

- ***Trabajo de cálculo***

Se obtuvo una expansión en cúmulos ternarios para una estructura bcc para el sistema Ti-Al-Mo. Para ello fue necesario obtener explícitamente las funciones de correlación en la aproximación del tetraedro. Se aplicó un método de inversión y se obtuvieron valores para las energías de formación de las fases A2 y B2, resultando una mayor estabilidad relativa para la fase B2 a $T=0K$. También se demostró la posibilidad de la formación de un compuesto totalmente ordenado estable $L2_1$, y por lo tanto de una

secuencia de reacciones $A2 \rightarrow B2 \rightarrow L2_1$. Las energías de ordenamiento asociadas resultaron de un valor alto para la transformación $A2 \rightarrow B2$ y de un valor intermedio dentro del rango típico para $B2 \rightarrow L2_1$.

Se realizó el estudio de la estabilidad de fases a alta temperatura a través del método MVC, obteniendo diagramas de equilibrio a las temperaturas de 1000K, 1600K y 2050K (727°C, 1327°C y 1777°C). Los resultados reproducen la sucesión de reacciones $A2 \rightarrow B2 \rightarrow L2_1$, dando lugar a la formación de un borde de fases A2/B2 (característico de una transformación de segundo orden) y de un campo bifásico estable $A2+L2_1$.

Comentario final y proyecciones.

Los resultados experimentales y teóricos obtenidos en el sistema Ti-Al-Mo demuestran la existencia del campo bifásico entre la fase desordenada A2, rica en Ti y Mo, y una fase semiordenada B2 de composición Ti (Al,Mo). La factibilidad de desarrollar una superaleación base metal BCC está asociada, en primer término, a este hecho. La temperatura crítica estimada para el campo bifásico es inferior a 900°C (1173K). La caracterización del parámetro de red y la morfología de la fase B2 en equilibrio termodinámico con la fase A2 no fue alcanzada.

Para continuar con el desarrollo de este tipo de aleaciones se requiere:

- En muestras con composiciones similares a las utilizadas en este trabajo buscar el rango de temperaturas para el crecimiento en equilibrio termodinámico de la fase B2.
- Fundir nuevas aleaciones para estudiar el máximo contenido de Mo aceptado por el campo bifásico con el objetivo de maximizar el contenido de metal refractario en la aleación.
- Estudiar, mediante MVC, el sistema Ti-Al-Ta con el objetivo de predecir el posible comportamiento de fases en el sistema cuaternario Ti-Al-Mo-Ta.

El cálculo teórico del diagrama de fase Ti-Al-Mo comparado con los resultados experimentales obtenidos deja al menos dos interesantes incógnitas a resolver:

- Los diagramas binarios involucrados y las secciones isotérmicas ternarias difieren considerablemente con los resultados experimentales en las temperaturas predichas.

- No se ha observado experimentalmente la fase ordenada $L2_1$ predicha por el cálculo en el diagrama ternario.

Estas incógnitas son importantes de resolver porque involucran en definitiva las interacciones de los átomos en los cúmulos y estas interacciones son responsables de la existencia de transformaciones de primer orden y/o de segundo orden entre las fases A2 y B2. Existen dos caminos para comenzar a resolver estas incógnitas:

- El camino más accesible es recalcular la energía de formación del compuesto $TiAl$ mediante primeros principios dejando la posibilidad de una distorsión tetragonal y luego, recalcular las interacciones de átomos en los cúmulos utilizando esta nueva energía de formación. Finalmente, utilizar las nuevas interacciones en el cálculo de los diagramas de fase por MVC.
- El camino más distante es tratar de recalcular las interacciones de átomos en los cúmulos utilizando datos experimentales directos ó indirectos que puedan hallarse en la literatura. Luego, utilizar las nuevas interacciones en el cálculo de los diagramas de fase por MVC.

8 APENDICE. DIAGRAMA DE DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA DE UNA ESTRUCTURA L2₁.

Se detalla en este apéndice la ocurrencia de reflexiones extra en los diagramas de difracción electrónica de estructuras bcc ordenadas.

La intensidad (I) de una reflexión depende del llamado factor de estructura (F). Este se obtiene a partir de las amplitudes de las ondas dispersadas por los átomos ubicados en diferentes posiciones (x,y,z) de la celda unidad.

La intensidad resultante para una reflexión de índices (hkl) depende de F^2 , y F se obtiene como

$$F = \sum f \exp[2\pi i(hx + ky + lz)]$$

donde f es la contribución relativa a cada especie de átomo.

Para una estructura cúbica centrada en el cuerpo desordenada f tomará el mismo valor para todos los átomos y por lo tanto,

$$F(A2) = f \left[1 + \exp \left(\pi i \left(\frac{h+k+l}{2} \right) \right) \right]$$

0, si $h+k+l$ es impar

$2f$, si $h+k+l$ es par.

Si pueden, en cambio, diferenciarse los átomos ubicados en las posiciones $(0,0,0)$ y $(1/2,1/2,1/2)$, como el ordenamiento que ocurre en la estructura B2, resulta

$$F(B2) = f_A + f_B \exp 2\pi i \left(\frac{h+k+l}{2} \right),$$

$= f_A + f_B$, si $h+k+l$ es par

$= f_A - f_B$, si $h+k+l$ es impar.

Por lo tanto en la estructura B2 aparecen reflexiones en posiciones “prohibidas” para la estructura A2.

Si se considera ahora un ordenamiento L2₁, la celda a tener en cuenta es de tamaño doble (ocho de las celdas originales) en la cual la configuración estará descrita por las posiciones de 16 átomos. El resultado para el factor de estructura es [53]

$$F = 4 \cos^2 2\Pi \left(\frac{h+k}{4} \right) \cos^2 2\Pi \left(\frac{k+l}{4} \right) \left(f_{Mo} + f_{Al} \cos \Pi h \cos \Pi k \cos \Pi l + 2 f_{Ti} \cos \frac{\Pi h}{2} \cos \frac{\Pi k}{2} \cos \frac{\Pi l}{2} \right)$$

Se muestran en la Figura esquemas de diagramas de difracción para un eje de zona [110] que corresponderían a una estructura A2, B2 y L2₁.

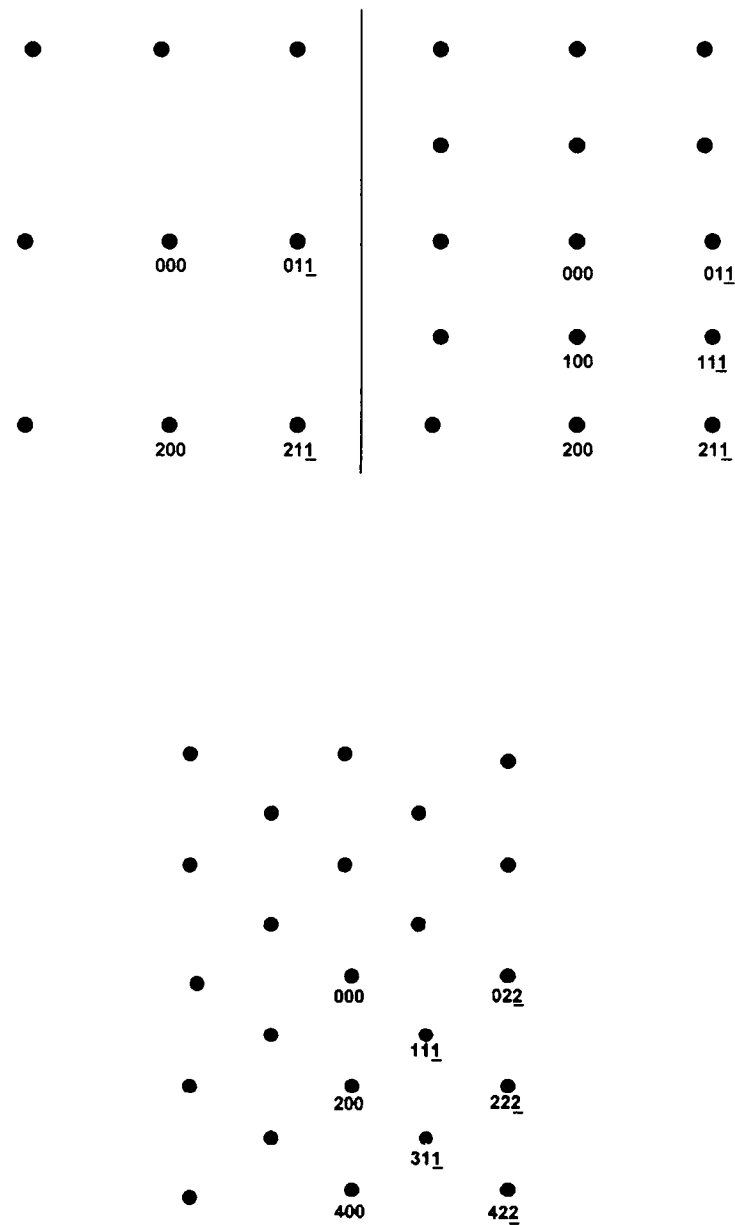


Figura 68. Esquemas de difracción correspondientes a un eje de zona [110] en estructuras A2 (arriba izquierda), B2 (arriba derecha) y L2₁ (abajo).

En el último caso, las reflexiones (400) y (022) son comunes a las tres estructuras, las reflexiones (200) y (222) son comunes a las estructuras B2 y L2₁, y las (111) y (311) son características del ordenamiento L2₁. Las intensidades, de acuerdo a la expresión mostrada para el factor de estructura, son respectivamente proporcionales a:

estructura	reflexiones	Factor de estructura
A2	(400) y (022)	$8f_A+4(f_B+f_C)$
B2	(200) y (222)	$8f_A-4(f_B+f_C)$
L2 ₁	(111) y (311)	$4(f_B-f_C)$

Una comparación entre los factores de estructura de las reflexiones que aparecen con un ordenamiento B2 y con un ordenamiento L2₁ permite verificar que la intensidad correspondiente a estas últimas es mayor y por lo tanto suficiente como para ser distinguidas en un diagrama en el que se hacen visibles las reflexiones de la fase B2. Valores tabulados [66] para los factores de estructura atómicos correspondientes a Ti, Al y Mo permiten estimar las relaciones de intensidades para casos particulares de $\frac{\text{sen}(\theta)}{\lambda}$. Por ejemplo para $\frac{\text{sen}(\theta)}{\lambda}=0$ una reflexión de ordenamiento L2₁ resulta 2,6 veces más intensa que una reflexión de ordenamiento B2; y para $\frac{\text{sen}(\theta)}{\lambda}=0,5$ resulta 2,1 veces más intensa.

Referencias.

-
- [1] C.T Liu and K.S. Kumar, *Journal of Metals* **45** (5) 38 (1993).
 - [2] Y-W Kim, *Journal of Metals* **46** (7) 30 (1994).
 - [3] K.S Kumar and C.T. Liu, *Journal of Metals* **45** (6) 28 (1993).
 - [4] S.A Court., J.P.A. Löfvander, M.H. Loretto and H. L. Fraser, *Philos. Mag. A.* **61**, 109 (1990).
 - [5] O. Izumi, "Intermetallic Compounds-Structure and Mechanical Properties", Japan Institute of Metals, Tokio (1991).
 - [6] C.T. Liu, C.L. White and J.A. Horton, *Acta Metall.* **33**, 213 (1985).
 - [7] C.G. McKamey, J.H. DeVan, P.F. Tortorelli and V.K. Sikka, *J. Mater. Res.* **6**, 1779 (1991).
 - [8] E.H. Goldman, en *Proceedings of High Temperature Ordered Intermetallics Alloys V*, 83 (1992).
 - [9] C.H. Ward, *International Materials Review*, **38**, 79 (1993).
 - [10] D.L. Anton and D.M. Shah, en *Proceedings of High Temperature Ordered Intermetallics Alloys V*, 141 (1992).
 - [11] F.D. Gac and J.J. Petrovich, *J. Amer. Ceram. Soc.* **68**, c200 (1985)
 - [12] P.R. Subramanian, M.G. Mendiratta and D.M. Dimiduk, *JOM*, **48** (1) 33 (1996).
 - [13] R.D. Noebe, R.R. Bowman, and M.V. Nathal, *Inter. Mater. Rev.*, **38**, 193 (1993).
 - [14] *The Superalloys*, Eds. Sims and Hagel, Interscience (1972)
 - [15] M.R. Jackson, B.P. Bewlay, R.G. Rowe, D.W. Skelly H.A. and Lipsitt, *JOM*, **48** (1) 39 (1996).
 - [16] M.G. Mendiratta and D.M. Dimiduk, *Metall. Trans. A*, **24**, 501 (1993).
 - [17] S. Naka, M. Thomas and T. Khan, *Mater. Sci. Technol.* **8**, 291 (1992).
 - [18] S. Naka and T. Khan, *Key Eng. Mater.* **77-78**, 305 (1993).
 - [19] S. Naka and T. Khan, *J. Phase Equilib.* **18**, 635 (1997).
 - [20] S. Naka, T. Khan, A. Walder, M. Marty, C. Delaunay and P. Thevenin, U.S. Patent Nro. 5486242 "Niobium and tantalum based high specific strength intermetallic compounds and alloys".
 - [21] K.P. Gupta, *Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys. Part 2*, Indian Institute of Metals, New Delhi, India, 219 (1995).

-
- [22] E.L.Semenova y L.A.Tret'yachenko, Russian Metallurgy, translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally **2**, 213 (1988).
- [23] N.C. Oforka y C.W. Haworth, Scand. J. Metallurgy **16**, 184 (1987).
- [24] E.S. Moskvitina, V.N.Kuznetsov y L.S. Guzei, VEST. MGU. SER. 2. Khimiya **33** (4) 373 (1992).
- [25] A.L.Tatarkina, M.V.Rayevskaya, I.G.Sokolova y E.M. Sokolovskaya, Russian Metallurgy, translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally **6**, 118 (1973).
- [26] G.F. Hurley y J.H. Brophy, J. Less-Common Metals **7**, 267 (1964).
- [27] All-Russian institute of scientific and technological information [VINITI], Moscú (Russia) and Materials science international services [MSI], Stuttgart (Germany) in "The Red Book-Constitutional data and phase diagrams of metallic systems", **40** (1995).
- [28] D. Banerjee, Progress in Materials Science, **42**, 135 (1997).
- [29] E.S.K.Menon, P.R.Subramanian y D.M.Dimiduk, Metallurgical and Material Transactions **A27**, 1647 (1996).
- [30] D.H.Hou, J.Shyue, S.S.Yang y H.L.Fraser, en Alloy Modelling and Design, editado por G.M.Stocks y P.E.A. Turchi, The Minerals, Metals & Materials Society, 291 (1994).
- [31] H. Böhm, K. Löhberg, Z. Metallkde., **49**, 173 (1958).
- [32] <http://www.goodfellow.com>.
- [33] J.L. Murray, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **2** (2) 185 (1981)
- [34] H. Okamoto, Journal of Phase Equilibria, **14**, 1 (1993).
- [35] N. Saunders, Journal of Phase Equilibria, **18**, 4 (1997).
- [36] G.E. Dzhzhi Min, C.N. Pylaeva, Titanium and its alloys (translated from russian), **10**, 11 (1966).
- [37] R.C.Hansen y A. Raman, Z. Metallkde., **61**, 115 (1970).
- [38] T.Hamajima, G.Luetjering y S.Weissmann, Metallurgical Transactions, **3**, 2805 (1972).
- [39] D.Banerjee, R.V.Krishnan y K.I.Vasu, Metallurgical Transactions **11**, 1095 (1980).
- [40] V.M.Danilenko y A.A.Rubashevskii, Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, **21**, 9 (1982).
- [41] Y.A. Chang, J.P.Neumann y S.L. Chen, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., **186**, 131 (1991).

-
- [42] S.Djanarthany, C. Servant y R. Penelle, *Materials Science and Engineering*, **A152**, 48 (1992).
- [43] P.Budberg y R.Schmid-Fetzer, *Ternary Alloys*, **7**, 229 (1993).
- [44] S. Das, J.C. Mishurda, W.P.Allen, J.H. Perepezko y L.S. Chumbley, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **28**, 489 (1993).
- [45] Z. Chen e I.P. Jones, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **32** (4) 553 (1995).
- [46] T.Sikora, G.Hug, M. Jaouen and A.M.Flank, *J. Phys. IV*, **6**, 15 (1996).
- [47] S.Das, J.M.Howe y J.H.Perepezco, *Met. and Mater. Transactions* **27A**, 1623 (1996).
- [48] Z. Chen, I.P.Jones y C.J.Small, *Acta Mater.*, **45** (9) 3801-3815 (1997)
- [49] A.K. Singh y D. Banerjee, *Metallurgical and Materials Transactions* **A28**, 1735 (1997).
- [50] K. Hashimoto, M. Kimura y Y. Mizuhara, *Intermetallics*, **6**, 667 (1998).
- [51] M. Kimura y K. Hashimoto, *Journal of Phase Equilibria*, **20**, 3, 224 (1999).
- [52] R. Kainuma, Y. Fujita, H. Mitsui, I. Ohnuma y K. Ishida, *Intermetallics*, **8**, 855 (2000).
- [53] K. W. Andrews, D. J. Dyson y S. R. Keown, *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*, second edition, Adam Hilger LTD, London (1971).
- [54] A. Tolley, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina, comunicación privada.
- [55] H.L. Skriver, *The LMTO Method* Springer-Verlag, Heidelberg (1984).
- [56] O.K.Andersen, *Phys.Rev.***B12**, 3060 (1975) ; H.L.Skriver, *The LMTO Method* Springer-Verlag, Heidelberg (1984).
- [57] M.D. Asta, Ph.D. Dissertation, University of California at Berkeley (1993)
- [58] D. De Fontaine, *Cluster Approach to order-disorder transformations in alloys*, *Solid State Physics*, **47**, 33 (1994).
- [59] C.G. Schon, *Thermodynamics of multicomponent systems with chemical and magnetic interactions*, *Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation*, Universität Dortmund, Düsseldorf (1998).
- [60] R. Kikuchi, *Phys. Rev.*, **81**, 988-1003 (1951)
- [61] G. Inden and W. Pitsch, *Atomic Ordering*, en *Materials Science and Technology*, **5**, Ed. R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, Weinheim, 497 (1991).

-
- [62] R. Kikuchi, J. Chem. Phys. **60**, 1071 (1974).
- [63] J.W.D.Connolly, A.R.Williams, Phys.Rev. **B27**, 5169 (1983).
- [64] R.P.McCormack, D.De Fontaine, and J.J.Hoyt, J.Phase Equilib. **18**, 6 (1997).
- [65] T.Sikora,G-Hug and A.M.Flank, J-Phys. IV, **6**, 15 (1996).
- [66] Symmetry Groups, International Tables for X-Ray Crystallography, edited by Norman F. M. Henry and Kathleen Lansdale, Kynoch Press, Birmingham (1952).
- [67] M.Asta, A.Ormezi, J.M.Wills, and R.C.Albers, in High Temperature Ordered Intermetallic Alloys-VI, edited by J.Horton et al., MRS Symposia Proceedings, **364**, 157 (1995).
- [68] V.Chaumat, C.Colinet and F.Moret, J.Phase Equilib. **20**, 389 (1998).
- [69] V.Chaumat, E.Ressouche, B. Ouladdiaf, P. Desre, and F.Moret, Scr. Mater. **40**, 905 (1999).
- [70] D.de Fontaine, en Solid State Physics, editado por F.Seitz, D.Turnbull, H.Ehrenreich y F.Spaepen, Academic Press, New York (1994).
- [71] C.Wolverton, G.Ceder, D.de Fontaine, y H.Dreyse, Phys. Rev. **B48**, 726 (1993).
- [72] R.D.Shull, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **4** (1) 5 (1993).
- [73] L. Lutterotti y P. Scardi, J. Appl. Cryst., **25**, 459 (1992).
- [74] Base de datos de JCPDS International Centre for Diffraction Data (1993).
- [75] C. Leibovitch, A. Rabinkin, M. Ron, E. Gartstein, *J. Phys.*, Paris, Colloq. **2**, 604, (1979); *Z. Metallkde.* **71**, 438, 1980.
- [76] D. Eppelsheimer, R. Perman, *Nature*, **166**, 960, (1950).
- [77] I. I. Kornilov, T. T. Nartova, S. P. Chernyshova, V. M. Naydan, *Russian Metallurgy*, **5**, 163 (1976).
- [78] J. M. Howe, Interfaces in Materials, John Wiley & Sons, New York, USA, 400 (1997).
- [79] R. McCormack, D. De Fontaine, C. Wolverton y G. Ceder, Phys. Rev. **B51**, 22 (1995).
- [80] V. Chaumat, C. Colinet y F. Moret, J. of Phase Equilibria, **20**, 4 (1999).
- [81] H. B. Aaron y G. R. Kotler, Metallurgical Transactions, **2**, 393 (1971).