



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
VICERRECTORADO ACADÉMICO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN BIOMEDICINA Y CIENCIAS APLICADAS
"Dra. Susan Tai"

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES AI-Si PREPARADAS
POR ALEACIÓN MECÁNICA**

(Modalidad: Investigación)

LUIS ALBERTO VELÁSQUEZ MARCANO

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

CUMANÁ, 2021



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
VICERRECTORADO ACADÉMICO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN BIOMEDICINA Y CIENCIAS APLICADAS
“Dra. Susan Tai”

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES AI-Si PREPARADAS
POR ALEACIÓN MECÁNICA**

(Modalidad: Investigación)

LUIS ALBERTO VELÁSQUEZ MARCANO

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

CUMANÁ, 2021

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES Al-Si PREPARADAS
POR ALEACIÓN MECÁNICA**

(Modalidad: Investigación)

APROBADO POR:

Dr. Ney José Luiggi Agreda
Tutor

Dr. José Luis Ochoa Meza
Co-Tutor

Dr. Benjamín Hidalgo-Prada
Jurado Principal

Dra. María del Valle Valera Maneiro
Jurado Principal

Dr. Pedro José Silva Mujica
Jurado Principal

Dr. Jesús Palminio Rodríguez Brito
Jurado Principal

DEDICATORIA

Dedico esta Tesis de Doctorado a mi familia:

Mis padres: Josefina Margarita Marcano de Velásquez, a quien amo y admiro, y Rómulo Isaías Velásquez Velásquez (†), quien fue un padre ejemplar. Mi padre fue pionero del Oceanográfico y Jefe de la Sala de Dibujo Técnico, hasta su jubilación en la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre.

Mi esposa, hijos y nietos: Luisa Josefina Salazar de Velásquez, Luis Alberto Velásquez Salazar, Ricardo Luis Velásquez Salazar, Eduardo Luis Velásquez Salazar, Kylie Sofía Velásquez Guillen y Noah Gael Velásquez Villarreal. A quienes amo mucho, son la razón de mi vida profesional.

Mis hermanos: Emisael José Velásquez Marcano, Fanny Beatriz Velásquez de Barreto (†), Hebert Isaías Velásquez Marcano, Milenez Josefina Velásquez de Maniscalchi, Carlos Enríquez Velásquez Marcano, Margarita Del Valle Velásquez de Montaña, Gipsy Coromoto Velásquez de Rojas, Valentina Del Valle Velásquez de Sotillo y Rómulo Isaías Velásquez Marcano. Soy el sexto de mis hermanos a quienes aprecio y estimo mucho.

Con el apoyo de mis padres, hermanos, esposa e hijos he ido alcanzando mis metas profesionales. Nos caracterizamos por ser una familia de Fe, digna, honrada y respetuosa. Compartimos las metas y logros alcanzados en familia, gracias a Dios y a la virgen del Valle.

AGRADECIMIENTO

A Dios y a La Virgen Del Valle. Por la Fe concedida.

A familiares, suegra, cuñados y amigos. Por el apoyo brindado durante mis estudios de doctorado en el IIBCA-UDO. En particular a mi hijo Ricardo Luis.

A mi Tutor Dr. Ney José Luiggi Agrega. Coordinador Grupo de Física de Metales (GFM) del Departamento de Física de la Universidad de Oriente. Por su apoyo incondicional desde mi ingreso al programa de doctorado, su asesoría durante la investigación y la revisión del Libro de Tesis Doctoral.

A mi Co-Tutor Dr. José Luis Ochoa Meza, Coordinador (E) del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, IVIC. Por su asesoría en el CIMN.

A los Profesores Alfonso Pérez y María Valera de la UDO, Núcleo de Sucre. Por facilitar los materiales Silicio y Aluminio de alta pureza, para esta Tesis.

Al GFM, a las instituciones IIBCA-UDO e IVIC, por la colaboración prestada para la preparación y caracterización de las muestras utilizadas en esta Tesis.

Al Lcdo. Robert Carvajal de la Universidad Politécnica Territorial del Oriente de Sucre (UPTOS) "Clodosbaldo Russián". Por facilitar el acero templado con el que se hizo el troquel y la prensa hidráulica, para la compactación de las muestras Al-20%Si preparadas en el Laboratorio Grupo de Física de Metales.

Al Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología (Laboratorio de Medidas Eléctricas en Materiales), Centro de Oceanología (Laboratorio de Rayos X), Centro de Química (Laboratorio de Síntesis y Caracterización de

Nuevos Materiales). Por la colaboración de los equipos Molino SPEX, Impedancia, MEB-EDS, DRX, TGA/DSC. Y, al taller de tornos DIMEC por la fabricación de dos troqueles y un porta-muestras para las muestras Al-x%Si.

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTO.....	IV
ÍNDICE	VI
LISTA DE TABLAS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS	X
RESUMEN	XV
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I	9
MARCO TEÓRICO.....	9
1.1. Aluminio y sus aleaciones.....	9
1.1.1. El aluminio y sus propiedades	9
1.1.2. Aleaciones de aluminio	14
1.2. Aleación de Aluminio-Silicio	19
1.2.1. El sistema Al-Si.....	19
1.2.2. Diagrama de fases del sistema Al-Si	20
$\alpha + \beta$ 21	
$\beta + L$ 21	
$\alpha + L$ 21	
1.3. Metalurgia de Polvos.....	28
1.3.1. Aleación mecánica (AM).....	29
1.3.2. Mecanismos de aleado mecánico.....	30
1.4. Técnicas de caracterización.....	34
1.4.1. Difracción de rayos X.....	34
1.4.1.1. Método de Rietveld.....	38
1.4.2. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido	44
1.4.3. Microscopía electrónica de barrido	48
1.4.4. Resistividad eléctrica.....	59
1.4.4.1. Corrientes de Foucault (<i>Eddy-currents</i>)	63
1.4.4.2. Impedancia eléctrica	64
1.5. Teoría cinética de reacción	65
1.5.1. Deconvolución.....	69
CAPITULO II	72
METODOLOGÍA.....	72
2.1. Diagrama metodológico	72
2.2. Materiales precursores Al y Si.	74
2.3. Síntesis de aleaciones Al-10, 20, 30, 50, 70% peso Si por AM.....	74
2.3.1. Preparación de muestras Al-20%Si (M1 y M2).....	78
2.3.2. Preparación de muestras Al-x%Si (x: 10, 30, 50, 70).....	81
2.4. Compactación y sinterización	84
2.4.1. Compactación uniaxial en frío	84
2.4.2. Sinterización	87
2.4.3. Densidad absoluta y relativa	91
2.5. Caracterización estructural: DRX.....	91
2.6. Caracterización calorimétrica: TGA/DSC.....	92
2.7. Caracterización morfológica: MEB-EDS	94
2.8. Caracterización eléctrica: Resistividad e impedancia eléctricas	96
2.8.1. Resistividad por corrientes de Eddy	96
2.8.2. Impedancia eléctrica	100
CAPITULO III	103
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	103
3.1. Morfología de los materiales precursores Al y Si.....	103

3.2. Estudio de difracción de rayos X.....	105
3.2.1. Difracción de rayos X de polvos aleados M1 y M2	105
3.2.2. Difracción de rayos X de polvos aleados Al-10, 30, 50, 70% peso Si.....	115
3.2.2.1. Efecto de molienda y concentración de Si sobre el parámetro de red .	118
3.2.2.2. Tamaño de cristalitos y deformación relativa por tensión interna.....	123
3.3. Densidad absoluta y relativa	126
3.3.1. Densidad en función del tiempo de molienda	126
3.3.2. Densidad en función de la concentración de Si.....	128
3.4. Estudios de microscopia y análisis de dispersión de energía	130
3.4.1. Estudio de microscopia de aleaciones M1.....	130
3.4.2. Estudio de microscopia de aleaciones Al-10, 30, 50, 70% peso Si.....	134
3.5. Estudio calorimétrico	138
3.5.1. Estudio calorimétrico de aleaciones M1.....	138
3.5.2. Estudio calorimétrico de aleaciones Al-10, 30, 50, 70% peso Si.....	140
3.5.2.1. Deconvolución de los resultados experimentales	143
3.5.2.2. Análisis cinético.....	144
3.6. Estudios de resistividad e impedancia eléctricas.....	147
3.6.1. Estudio de resistividad eléctrica	147
3.6.2. Estudio de impedancia eléctrica	149
CAPITULO IV	155
CONCLUSIONES.....	155
Estudio de DRX:	155
Estudio de microscopia:	155
Densidad:.....	156
Estudios de resistividad eléctrica e impedancia eléctrica:.....	156
Estudio de calorimetría:.....	157
BIBLIOGRAFÍA	158
ANEXOS	169
A.1. Aleaciones Al-20%Si (M1 y M2).....	169
A.2. Efecto tensoactivo del ácido esteárico por AM en el sistema Al-Si.....	169
METADATOS	172

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades químicas, físicas y configuración electrónica del aluminio comparadas con las propiedades de sus aleantes principales (ASM International, 1998).....	111
Tabla 1.2. Propiedades mecánicas y físicas del aluminio comparadas con otros materiales estructurados (Kleiner <i>et al.</i> , 2003)	122
Tabla 1.3. Designación por diferentes sistemas de designación de la aleación de aluminio comercial A380 (NADCA, 2009).....	144
Tabla 1.4. Designación por serie de aleaciones de aluminio por el Sistema de Designación de Aleación Forjada (Davis, 1993; Ahuir, 2015).....	155
Tabla 1.5. Designación por serie de aleaciones de aluminio por el Sistema de Designación de Aleación Colada.	166
Tabla 1.6. Designación por letras y números de los tratamientos de aluminio y sus aleaciones para forja y colada (Scamans <i>et al.</i> , 2010).....	166
Tabla 1.7. Aleaciones de aluminio para forja y para colada no termotratables y termotratables según su composición química y tratamiento, se indican algunas propiedades y aplicaciones típicas (Scamans <i>et al.</i> , 2010).	188
Tabla 1.8. Funciones cinéticas $F(\alpha)$, su derivada $F'(\alpha)$ e integral $g(\alpha)$, para los modelos físicos más usados en la literatura (Luiggi y Valera, 2017).	666
Tabla 2.1. Resumen de las condiciones para la síntesis por aleación mecánica de las aleaciones Al-10, 20, 30, 50, 70% peso Si.	766
Tabla 2.2. Valores de los parámetros programados para la síntesis por AM de las muestras M1 y M2, usando el molino Planetario PULVERISETTE 7.....	81
Tabla 2.3. Valores de los parámetros ajustados para la síntesis por AM de las muestras Al-x%Si, usando el molino/mezcladora SPEX 8000D. ...	83
Tabla 3.1. Algunas características de los perfiles de difracción de la Figura 3.3. A: Se refiere al Al, B: Se refiere al Si. En la columna 5 se señala el apartamiento de los parámetros de red del Al y del Si, respecto a la referencia estándar Al y Si, para la difracción (1 1 1).	108
Tabla 3.2. Parámetros de red del Si y del Al calculados para los tres picos de difracción de mayor intensidad mostrados en la Figura 3.6, para diferentes concentraciones de Si y diferentes tiempos de molienda.	118
Tabla 3.3. Valor máximo y amplitud de la reacción endotérmica para cada concentración de silicio, obtenidas de los termogramas de DSC (Fig. 3.21b) luego de 25 horas de molienda. La entalpía entre paréntesis fue calculada luego de 40 horas de molienda.	14141
Tabla 3.4. Parámetros de deconvolución de las muestras de la Figura 3.22.	14444

Tabla 3.5. Parámetros cinéticos obtenidos de las Figuras 3.23d, e y f, por linealización de la ecuación (3.3) usando el modelo de Sesták-Berggren.....	147
Tabla 3.6. Valores de resistividad deducidos de la parte real de la impedancia. Los valores de ρ_{\min} y ρ_{\max} fueron obtenidos considerando un compuesto isotrópico de dos fases (Miller, 1969).....	151

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación esquemática del proceso Bayer (Ceban, 2019).	10
Figura 1.2. Sección de una célula electrolítica (Ceban, 2019).....	10
Figura 1.3. Esquema de clasificación de las aleaciones de aluminio establecido por la Asociación de Aluminio de los Estados Unidos (AA).	155
Figura 1.4. División del sistema Al-Si en base a la concentración en por ciento (%) en peso de silicio (Elzanaty, 2015).....	199
Figura 1.5. Diagrama de fases de Al-Si de Murray y McAlister de 1984. ...	221
Figura 1.6. Diagramas de fases (a) Cu-Ni y (b) Cu-Ag (Callister, 2001). ...	244
Figura 1.7. Trazado del diagrama de fases cuando los componentes A y B tienen distintas estructuras cristalinas (Reduca, 2012,).....	255
Figura 1.8. Diagrama de fases Al-Si. La figura insertada representa el lado rico de Al (Mostafa y Mendraj, 2017).....	266
Figura 1.9. Parte aumentada del lado rico en Si del diagrama de fases Al-Si. Mostrando las inconsistencias entre los diferentes estudios realizados sobre la curva de <i>solvus</i> de la solución sólida terminal de Si (Mostafa y Mendraj, 2017).....	277
Figura 1.10. Regiones monofásicas hipo e híper-eutéctica por debajo de la temperatura eutéctica 577 °C (Rendón, 2003).	288
Figura 1.11. Microvolumen de masa de partículas de polvos, atrapadas durante un choque bola-bola y bola-vial en AM. Se muestran la zona de fractura y deformación, la zona de plasticidad y compactación y la soldadura en frío de Al.....	31
Figura 1.12. Refinamiento de tamaño de partícula y tamaño de grano con el tiempo de molienda. La velocidad de refinamiento aumenta a mayor razón en peso bolas/polvos (ASM International, 1998).	322
Figura 1.13. Distribución del tamaño de partículas originado por la tendencia de las partículas pequeñas a soldarse en frío y las partículas grandes a fracturarse, en estado estacionario (ASM International, 1998).....	333
Figura 1.14. Difracción de rayos X de un haz de electrones que incide sobre la superficie de un material cristalino. Las direcciones en la que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva del haz de rayos X difractado.	355
Figura 1.15. Distintas geometrías utilizadas en los experimentos de difracción de rayos X: a) Geometría de Bragg-Brentano, b) Geometría de Debye-Scherrer, c) Espejo de Göbel (Legarra, 2009).	377
Figura 1.16. Esquema simplificado de la cámara y el conjunto muestra- referencia de un Calorímetro Diferencial de Barrido (Zambrano <i>et al.</i> , 2017).	466
Figura 1.17. a) Mapas de intensidad de rayos X EDS para Al, Fe y Ni, y superposición de colores; Aleación de níquel Raney; $E_0 = 20$ keV. b) Imagen MEB / EDS (suma) y mapas de composición correspondientes a (a)	533

Figura 1.18. a) Contraste de canalización de electrones que revela límites de grano en una aleación de Ti (composición nominal: Ti-15Mo-3Nb-3Al-0.2Al); $E_0 = 20$ keV. B) Patrón de difracción por retrodispersión de electrones (EBSD) de hematitas a $E_0 = 40$ keV.....	544
Figura 1.19. Representación en bloques de un Microscopio Electrónico de Barrido FEI Inspect-F50 con EDS acoplado.	566
Figura 1.20. Interacción del haz de electrones de un microscopio electrónico de barrido sobre la superficie de un material cristalino (Hawkes, 2008).	577
Figura 1.21. Niveles de emisión de las diferentes radiaciones emitida desde la superficie de un material cristalino en un microscopía electrónica de barrido (Hawkes, 2008).	588
Figura 1.22. Esquema del proceso de dispersión entre el electrón y un centro dispersivo.	60
Figura 1.23. Esquema de las corrientes de Eddy. Descubiertas por el físico francés León Foucault en 1851.	633
Figura 2.1. Esquema simple del mecanismo de aleado mecánico del molino Planetario PULVERISETTE 7 (GFM-UDO) y del molino SPEX 8000D (IVIC).	777
Figura 2.2. Molino PLANETEN-MIKROMÜHLE PULVERISETTE 7 <i>Premium line</i> marca FRITSCH (Fritsch, 2008) y sus características técnicas. Equipo del Laboratorio Grupo de Física de Metales (GFM), Departamento de Física, UDO.....	788
Figura 2.3. Molino/mezcladora 8000D Dual Mixer/Mill marca SPEX SamplePrep (SPEX SamplePrep, 2010) y sus características técnicas. Equipo del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología (CIMN), IVIC.	788
Figura 2.4. Fases de la fabricación de las muestras M1 y M2 usando el molino Planetario PULVERISETTE 7 (GFM – UDO).	799
Figura 2.5. Fases de la fabricación de las muestras Al-10, 30, 50 y 70% peso Si usando el molino/mezcladora SPEX 8000D (CIMN – IVIC).....	81
Figura 2.6. Proceso de compactación uniaxial en frío de la muestra Al-20%Si (M1).	866
Figura 2.7. Proceso de compactación en frío de las muestras Al-x%Si (x = 10, 30, 50, 70), CIMN – IVIC.....	877
Figura 2.8. (a) Características de un tratamiento térmico típico, (b) Tratamiento térmico (sinterización) aplicado en esta investigación... ..	877
Figura 2.9. Esquema del sistema muestra e instrumental usado para la sinterización de las muestras compactadas Al-20%Si (M1), usando un horno horizontal NETZSCH.	899
Figura 2.10. Esquema del sistema muestra e instrumental usado para el tratamiento térmico, de las muestras compactadas Al-x%Si, usando un horno horizontal LIMBERG.	90
Figura 2.11. (a) Difractómetro de Rayos X Siemens D 5005 y (b) Geometría Bragg-Brentano para difracción de polvos. Usado en este trabajo para la identificación de fases de los polvos aleados M1, M2, Al-x%Si y los materiales precursores Al y Si puros comercial.	92

Figura 2.12. Equipo de análisis térmico TGA/DSC usado para el estudio calorimétrico de polvos aleados Al-10, 30, 50, 70% peso Si y M1.	93
Figura 2.13. Instrumental usado para el análisis térmico TGA/DSC de polvos aleados M1 (20 y 40 h), Al-x%Si (25 y 40 h) y Al puro comercial.	93
Figura 2.14. Microscopio Electrónico de Barrido FEI Inspect-F50 con EDS acoplado, usado en esta investigación (CIMN – IVIC).....	955
Figura 2.15. Sensor SIGMATEST D 2 069 y datos técnicos, características y accesorios.	97
Figura 2.16. Sistema muestra e instrumental usado para las medidas de la conductividad eléctrica en compactos verdes y sinterizados de muestras M1 a temperatura ambiente.	98
Figura 2.17. Esquema del sistema muestra e instrumental usado para las medidas de la impedancia en función de la frecuencia en compactos sinterizados de Al-x%Si (CIMN – IVIC).....	100
Figura 2.18. Tarjetas potencióstato y controladora del GAMRY PCI4G300-4 y kit de calibración.	101
Figura 3.1. (a) Perfil de DRX comparado con el patrón de Al JCPDS 004-0787 de la base de datos PDF2, (b) micrografía de MEB (SE) magnificada 200X, y (c) análisis de EDS de una mini-hojuela de Al comercial de 99,99% de pureza.	104
Figura 3.2. (a) Perfil de DRX comparado con el patrón de Si JCPDS 002-0561 de la base de datos PDF2, (b) micrografía de MEB (BSE) magnificada 8 000X, y (c) análisis de EDS de una partícula de Si comercial de 99,999% de pureza y Malla-Si-20.....	105
Figura 3.3. Perfil de difracción de rayos X de los polvos aleados M1 y M2 a diferentes tiempos de molienda: (a) Intensidad (cuentas) vs 2θ para muestras M1 preparadas a menores tiempos de molienda, (b) Intensidad relativa vs 2θ para muestras M1, (c) Intensidad (cuentas) vs 2θ para muestras M2 preparadas a mayores tiempos de molienda usando 3% en peso de ácido esteárico como ACP.....	107
Figura 3.4. Talla de cristalitas en función del tiempo de molienda: ▲ y ● Calculada con la ecuación de Scherrer, ● Calculada con la ecuación de W-H usando muestras M1, ● Calculada con la ecuación de W-H usando muestras M2. La figura insertada muestra la deformación relativa en función del tiempo de molienda, obtenida de la ecuación de W-H.	11010
Figura 3.5. Parámetro de red Al- α vs tiempo de molienda de la aleación Al-20%Si: ● Calculado usando la difracción (2 0 0), ▲ M1 y ▲ M2 calculados del promedio de los tres picos más intensos, --- Parámetro de red del Aluminio puro.....	112
Figura 3.6. Perfiles de difracción de rayos X para muestras de Al-x%Si de diferentes concentraciones: (a) 10%, (b) 30%, (c) 50% y (d) 70%, sintetizadas por aleación mecánica a diferentes tiempos de molienda: — 5h, — 15h, — 25h, — 40h.....	115

Figura 3.7. Perfil de difracción de rayos X para los tiempos de molienda (a) 5 h y (b) 40 h, mostrando efectos del aumento de la concentración de Si: — 10% Si, — 30% Si, — 50% Si, — 70% Si,	116
Figura 3.8. Variación del parámetro de red del Al a diferentes concentraciones de Si para los tiempos de molienda. a) 5 h, b) 15 h, c) 25 h, d) 40 h. Los puntos a color representan el valor obtenido para cada plano de difracción: ● (1 1 1), ● (2 0 0), ● (2 2 0), —●— Valor promedio de los tres planos anteriores. En la figura insertada se muestran los valores promedios de a_{Al} en función del tiempo de molienda para las concentraciones indicadas: ▲ 10% Si, ▲ 30% Si, ▲ 50% Si, ▲ 70% Si.	120
Figura 3.9. Variación del parámetro de red del Si a diferentes concentraciones de Si para los tiempos de molienda. a) 5 h, b) 15 h, c) 25 h, d) 40 h. Los puntos a color representan el valor obtenido para cada plano de difracción: ● (1 1 1), ● (2 2 0), ● (3 1 1), —●— Valor promedio de los tres planos anteriores. En la figura insertada se muestran los valores promedios de a_{Si} en función del tiempo de molienda para las concentraciones indicadas: ▲ 10% Si, ▲ 30% Si, ▲ 50% Si, ▲ 70% Si.	122
Figura 3.10. Tamaño de cristalitas en función del tiempo de molienda. Círculos: Según W-H. Triángulos: Según Scherrer, para las concentraciones: ● 10% Si, ● 30% Si, ● 50% Si, ● 70% Si.....	124
Figura 3.11. Deformación relativa en función del tiempo de molienda para las concentraciones: ● 10% Si, ● 30% Si, ● 50% Si, ● 70% Si.....	125
Figura 3.12. Efectos del tiempo de molienda sobre la densidad de muestras M1 compactadas verdes y sinterizadas. (a) Densidad absoluta, (b) Densidad relativa. ● Muestras verdes, ● Muestras sinterizadas a 500 °C por 1 hora. — — — Valores teóricos.	127
Figura 3.13. Efectos del contenido de Si sobre la densidad de muestras Al-x%Si preparadas a diferentes tiempos de molienda. (a) Densidad absoluta de compactos verdes, (b) Densidad relativa de compactos verdes. (c) Densidad absoluta de compactos sinterizados, (d) Densidad relativa de compactos sinterizados. ● 10% Si, ● 30% Si, ● 50% Si, ● 70% Si. Las marcas en eje representan los valores teóricos de la densidad para cada aleación.	128
Figura 3.14. Micrografías de MEB de la morfología magnificadas 700X y 20 000X: (a) y (b) mini-hojuelas de Al puro compactadas. Y, muestras M1 compactadas y sinterizadas a 500 °C por 1 hora, preparadas durante (c) y (d) 1 hora de molienda y (e) y (f) 5 horas de molienda. Las partículas de Si (Figuras d y f) fueron identificadas por mapeo (<i>mapping</i>)	13030
Figura 3.15. (a) Análisis de dispersión de energía (EDS) de la aleación Al-20%Si (M1) luego de 1 hora de molienda, (b) Análisis micrográfico EDS del área 1.....	131
Figura 3.16. a) y (b) EDS y (c) mapa, de la aleación Al 20%Si (M1) a 5 hora de molienda.	133
Figura 3.17. Análisis EDS de la aleación Al 20%Si (M2) luego de 30 horas de molienda.	134

Figura 3.18. Micrografías de MEB magnificadas 700X y 40 000X, de las aleaciones compactadas Al-10%Si (a) verde y (b) sinterizada, y Al-50%Si (c) verde y (d) sinterizada, preparadas a 40 horas de molienda. Las partículas de Si y Al fueron identificadas por mapeo.	136
Figura 3.19. Análisis EDS de las aleaciones Al-10%Si y Al-50%Si.....	137
Figura 3.20. Flujo de calor medido en función de la temperatura: Aleaciones M1 preparadas a — 20 horas de molienda y — 40 horas de molienda; — Al puro (referencia). En la figura insertada se muestra la variación de masa al valor de masa inicial de la muestra M_0	139
Figura 3.21. Termogramas mostrando (a) flujo de calor vs temperatura de los polvos Al-x%Si sintetizados durante 25 horas de molienda — 10% Si, — 30% Si, — 50% Si, — 70% Si y — Al puro (referencia), (b) flujo de calor vs temperatura medido normalizado.....	141
Figura 3.22. Deconvolución del flujo de calor de las aleaciones Al-x%Si, luego de 25 horas de molienda: (a) 10% Si, (b) 30% Si, (c) 70% Si. ● Flujo de calor medido, — Ajuste teórico, — Primera reacción, — Segunda reacción, — Tercera reacción.	143
Figura 3.23. Fracción transformada vs temperatura y función cinética de Sesták-Berggren combinado vs $1/T$ obtenidos por deconvolución del flujo de calor para muestras (a y d) 10% Si, (b y e) 30% Si, (c y f) 70% Si. ● Primera reacción, ● Segunda reacción, ● Tercera reacción, — Ajuste de la regresión lineal.....	146
Figura 3.24. Resistividad eléctrica de la aleación Al-20%Si (M1) en función del tiempo de molienda: ● Compactos verdes, ● Compactos sinterizados a 500 °C por 1 hora, ● Al puro.	148
Figura 3.25. Módulo de la impedancia en función de la frecuencia, a diferentes tiempos de molienda. ● 5 h, ● 15 h, ● 25 h, ● 40 h, de los aleados (a) Al-10%Si, (b) Al-30%Si.....	150
Figura 3.26. Variación de la impedancia en función del tiempo de molienda, para tres frecuencias diferentes. ● 10 Hz, ● 100 Hz, ● 1000 Hz y concentraciones de Si (a) Al-10%Si, (b) Al-30%Si (c) Al-50%Si. En la figura insertada en la figura (c) se amplía el comportamiento de Z a frecuencias de 10 Hz.	151
Figura A 1. Aleación de Al-20%Si en polvos aleados de tamaños milimétricos y compactados en forma de disco (muestras M1), preparados de 1 a 40 horas de molienda, y polvos aleados (muestras M2) de tamaño micrométricos, preparados durante 30 a 70 horas de molienda con 3% de ácido esteárico como ACP.....	169
Figura A 2. Esquema ilustrativo del efecto tensoactivo de la molécula de ácido esteárico sobre la superficie de las partículas de Al durante el proceso de aleación mecánica (AM).....	171

RESUMEN

Las aleaciones Al-Si presentan propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas que son controladas por su aleante principal, composición química y microestructura. En este trabajo aleaciones Al-10, 20, 30, 50 y 70% peso Si fueron sintetizadas por aleación mecánica variando el tiempo de molienda y la concentración de Si: Muestras de Al-20%Si fueron preparadas bajo dos diferentes condiciones de síntesis denominadas M1 y M2, y muestras de Al-x%Si (x: 10, 30, 50, 70) fueron preparadas bajo otras condiciones de síntesis; Se estudiaron efectos de la molienda prolongada y del aumento de la concentración de Si sobre la microestructura y propiedades físicas. Los estudios fueron realizados mediante las técnicas de caracterización DRX, TGA/DSC, MEB-EDS, Densidad, Resistividad eléctrica e Impedancia eléctrica en muestras seleccionadas: El análisis de los perfiles de difracción de rayos X evaluados por los software Match!3, FullProf y Dicvol detectaron solo las fases Al- α y Si- δ , pertenecientes al sistema cúbico con grupo espacial Fm-3m para la fase de Al y Fd-3m para la fase de Si; Las tallas de cristalitos evaluadas por la ecuación de Williamson y Hall alcanzaron tamaños de 30 nm a 70 horas de molienda para M1 y M2, y de 25 a 30 nm a 40 horas de molienda para Al-x%Si independientemente de la concentración de Si; La deformación relativa de red mostro un crecimiento monótono hasta saturación para M1 y M2, y en las aleaciones A-x%Si la aleación de 70% Si mostró tendencia a seguir creciendo para tiempos de molienda mayores de 40 horas, estos comportamientos fueron asociados al incremento de los defectos con la molienda prolongada y a la diferencia de microestructuras en los polvos aleados hipo e híper eutéctico; La solubilidad de Si en Al fue evaluada de las medidas del promedio del parámetro de red de los picos de difracción de mayor intensidad de Al para la muestra Al-20%Si (M1 y M2) y de Al y Si para las muestras Al-x%Si, extendiendo su valor más allá del límite de solubilidad obtenidos por fundición; El efecto tenso-activo del ácido esteárico, como ACP, funciono para tiempos de molienda prolongados

(Muestras M2). Los termogramas de DSC reflejaron una única transformación endotérmica en torno a la temperatura eutéctica del sistema Al-Si y cuyos valores de entalpia reflejaron cambios de propiedades físicas; De la deconvolución de las señales de DSC se observó que, la aleación 10% Si consolidada fue la responsable del cambio a la región Al + L y la aleación 70% Si no consolidada fue la responsable del cambio a la región Si + L; El análisis cinético permitió identificar las reacciones deconvolucionadas dominantes y obtener el triplete cinético (K_0 , Q y $F(\alpha)$), además evidenció que se requiere mayor energía para activar las reacciones que ocurren en torno a la temperatura eutéctica cuando la concentración de Si es mayor. El análisis TGA mostró un ligero incremento en la masa porcentual relativa para M1, atribuido al nivel de oxígeno y al tipo de síntesis. De los estudios de microscopia electrónica de barrido las formas y tamaños de las partículas Al y Si, identificadas por mapeo, fueron observadas y medidas; Los niveles de O, Fe y Cr fueron cuantificados por EDS. Las medidas de densidad para M1 y Al-x%Si, antes y después de recocidas, evidenció los efectos asociados a los procesos de síntesis, de compactación y de sinterización. El estudio de resistividad eléctrica por corrientes de Foucault (*Eddy-currents*) permitió reportar resultados “casi inéditos” en cuanto al comportamiento de la aleación Al-20%Si (M1) dentro del campo de los materiales compuestos (*composite materials*) y el estudio de la impedancia eléctrica en muestras Al-x%Si se mostró como una técnica novedosa que permitió evaluar efectos de molienda y concentración de Si en el sistema Al-Si.

INTRODUCCIÓN

El conocimiento de la relación entre los elementos estructurales de los materiales y sus propiedades, ha favorecido el desarrollo de procesos que permiten modificar o adaptar dichas propiedades. En el caso de los metales, el descubrimiento de que la fusión y mezcla de metales cambia sus propiedades, puso en valor la relevancia comercial y estratégica de éstos. En las últimas décadas, sectores que trabajan con componentes estructurales están orientando sus esfuerzos a la reducción del consumo de energía, reemplazando materiales y procesos tradicionales como el acero y la fundición, por metales más ligeros y termoplásticos (Saá, 2015). En la actualidad materiales compuestos, litio y elementos de tierras raras marcan la pauta tecnológica, energética y comercial a nivel mundial.

Las aleaciones de aluminio poseen una amplia gama de propiedades, las cuales le confieren multiplicidad de usos específicos en cualquier actividad industrial que sea requerida. Sus aleantes principales, composición química, microestructura y elementos modificadores de microestructura controlan dichas propiedades sean estas estructurales, mecánicas o eléctricas (Hatch, 1984; Mathai *et al.*, 2015; Kaya y Aker, 2017).

Las aleaciones Al-Si debido a las características específicas de los elementos constituyentes presentan propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas, las cuales son controladas por su aleante principal, composición química y microestructura. Dichas propiedades les confieren multiplicidad de usos de suma importancia para el sector industrial, particularmente en las industrias automotriz y aeroespacial.

El Aluminio (Al) y el Silicio (Si) forman un sistema Aluminio-Silicio (Al-Si) de equilibrio de fases eutéctica con características muy particulares dependiendo de la concentración de Si (Warmuzek, 2004). El diagrama de fases del sistema Al-Si (Murray y McAlister, 1984; Mustafá *et al.*, 2017)

refleja tres regiones morfológicamente diferentes reguladas por la concentración de Si presente: hipo-eutéctica, eutéctica e híper-eutéctica, sin embargo por encima de la solubilidad máxima de Si en Al ésta aleación forma un sistema bifásico de Aluminio-alfa ($Al-\alpha$) y Silicio-beta ($Si-\beta$) (Callister, 2001; Elzanaty, 2015), mientras que por debajo de la temperatura eutéctica del sistema Al-Si las zonas hipo-eutéctica e híper-eutéctica se pueden considerar como zonas monofásicas, debido a la inmiscibilidad del Al con el Si (Rendón, 2003). La única reacción invariable en el sistema, aparte de la fusión de Al y Si puros, es la transformación eutéctica de la solución líquida en solución sólida de Al y de Si casi puro, que ocurre a 577,6 °C y 12,6% peso Si (Shankar *et al.*, 2004). De allí que la hipótesis planteada para esta investigación fue considerar que "La síntesis por aleación mecánica de elementos no solubles generan eventos microestructurales capaces de modificar las propiedades de la aleación (Solubilidad, temperatura eutéctica, amorfización, predominancia de granos sobre los contornos y de los contornos sobre los granos)".

La importancia industrial de las aleaciones Al-Si se debe a su excelente capacidad de fundición, peso ligero, fluidez y resistencia al agrietamiento en caliente, resistencia a la corrosión, maquinabilidad, soldabilidad, alta conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica (Chirita *et al.*, 2009; Rana *et al.*, 2012; Inmanuel *et al.*, 2015; Akyuz, 2017). Las excelentes propiedades mecánicas y físicas de esta aleación son atribuidas a las partículas de Si duro embebidas en la matriz de Al (Soni, 2000; Suryanarayana, 2001; Hogg *et al.*, 2006; Kang *et al.*, 2012; Ma *et al.*, 2014). Se sabe que el tamaño y la forma de las partículas de Si en la aleación Al-Si tienen una importante función en la determinación de las propiedades estructurales, mecánicas o eléctricas, y las partículas finas de Si son un requisito para obtener propiedades deseables (Suryanarayana, 2004; Xu *et al.*, 2006; Suñol y Fort, 2008; Ramezani, 2012; Huang *et al.*, 2018). Debido a la baja solubilidad del Si en Al (1,65% peso Si) el Si precipita prácticamente puro (o Si primario) y en mayor abundancia, en la medida que su

concentración aumenta, endurece a la aleación Al-Si, por lo tanto, mejora la resistencia al desgaste, pero obstaculiza la conducción térmica (Shih *et al.*, 1993; Kalhpure, 2015; Dayani *et al.*, 2017). Para satisfacer la demanda de esta aleación, el sector industrial emplea los elementos modificadores de microestructura Titanio (Ti), Boro (B), Stroncio (Sr), Fósforo (P), Berilio (Be), Manganeso (Mn) y Cromo (Cr), en muy bajas concentraciones, para obtener propiedades requeridas de dicha aleación (Jia *et al.*, 2014; Mathai *et al.*, 2015; Ordoñez *et al.*, 2018).

Son varias las técnicas de fabricación empleadas para producir la aleación Al-Si (Ma *et al.*, 2017). Pero, el método tradicional de preparación es por fundición de Al y de Si, siendo las aleaciones para fundición 3xx.x y 4xx.x designadas por la Asociación de Aluminio de los Estados Unidos (*US Designations of the Aluminum Association*) las de mayor demanda comercial, mientras que en el campo de las aleaciones comerciales para forjas tienen mayor uso las aleaciones AA3xxx y AA4xxx. Sin embargo, la microestructura de estas aleaciones cambia en la medida que la concentración de Si crece, esto es debido a la presencia de partículas de Si duro cada vez de mayor talla que limitan sus propiedades mecánicas (Jia *et al.*, 2016), lo que ha conllevado a la utilización de mecanismos de síntesis más sofisticados o a tratamientos termo-mecánicos que permiten el refinamiento y la distribución más uniforme de las partículas de Si. El incremento de la concentración de Si en aleaciones preparadas por fundición disminuye su ductilidad y generan cambios significativos en la resistencia a la tracción final y en la dureza (Nikanorov *et al.*, 2005; Kalhpure, 2015), además el contenido de Si es difícil de controlar durante el proceso de fundición, así como también la morfología de las partículas de Si (Liu *et al.*, 2003). Por lo que se ha debido usar refinadores/modificadores para controlar la morfología de las partículas de Si durante el proceso de fundición (Guo *et al.*, 2017). Una de las razones básicas por las cuales las partículas de Si primario tienden a desarrollarse con el aumento de la concentración de Si es por su capacidad difusiva, de allí que se recurre a métodos capaces de

controlar la dinámica del Si en la matriz de Al bien sea por temples ultra rápidos o agregando elementos que obstaculicen dicho proceso, o en su defecto fragmentando dichas partículas en la medida que el proceso avanza. En ese sentido, enfriamientos ultra rápidos y pulvimetalurgia son dos técnicas de preparación de estas aleaciones que minimizan el crecimiento exagerado de partículas de Si, en el primer caso controlando la cinética de crecimiento de dichas partículas y en el segundo por la continua fragmentación de las partículas durante la molienda (Kang *et al.*, 2012; Suryanarayana, 2001).

La aleación mecánica (AM) como proceso pulvimetalurgico de fabricación de aleaciones en polvos, presenta como atributos fundamentales la modificación del límite de solubilidad del aleante en la matriz y permite que elementos químicos de puntos de ebullición muy diferentes puedan alearse (Benjamin, 1976; Suryanarayana, 1999; Soni, 2000; Suryanarayana, 2001; Liu *et al.*, 2014). Los polvos precursores son deformados plásticamente, fracturándose y soldándose de forma continua hasta lograr granos de tallas nanométricas y una mejor distribución de las partículas de Si en la matriz de Al (Aguilar *et al.*, 2013; Dayani *et al.*, 2017). Es común la formación de fases metaestables en aleados sintetizados por AM, sin embargo, dichas fases no han sido identificadas en el sistema Al-Si, aunque Si y Ge han sido reportados para formar fases amorfas en Al (Gaffet y Harmelin, 1990; Shen *et al.*, 1995; Chattopahyay *et al.*, 1996). La riqueza de esta metodología de síntesis radica en la confluencia de numerosos parámetros capaces de modificar, por si solos, las propiedades de la aleación, de allí que la optimización de cada uno de ellos lleva a la microestructura o fase requerida. Suryanarayana (2004) en su tratado sobre aleación mecánica y molienda, expone la importancia relativa de los parámetros antes mencionados, en particular en lo referente al tamaño y forma de los precursores establece que la talla de los polvos no es muy crítica, excepto que debe ser más pequeña que la talla de las bolas; En la literatura se reportan varios trabajos bajo esta condición (Suñol y Fort, 2008; Hüller *et al.*, 2008; Ramezani y Neitzert, 2012;

Huang, 2018). La uniformidad en una aleación consolidada se logra superando las dos grandes dificultades que confronta este método de síntesis; la segregación y la aglomeración (Totten *et al.*, 2004). La síntesis por aleación mecánica no presenta segregaciones microscópicas de elementos o fases como en la síntesis por fundición y la aglomeración por soldadura en frío de Al puede ser minimizada agregando un Agente de Control de Proceso (ACP) para la mezcla de los polvos, especialmente cuando la mezcla involucra una fracción sustancial de un componente dúctil como el Al (ASM International, 1998; Zhu *et al.*, 2007; Ordoñez *et al.*, 2018).

Es necesario acotar que la literatura es abundante en el estudio de la aleación Al-Si preparada por fundición, pero es muy escasa cuando el método de fabricación es el de aleación mecánica (AM). Los estudios reportados de aleaciones de Al y Si preparadas por el proceso de AM, pueden ser resumidos en base a los diferentes aportes de los siguientes trabajos Chattopadhyay *et al.* (1996) en sus estudios sobre el sistema eutéctico Al-Si reportaron una disminución en la intensidad de los picos de DRX de Al y Si después de 25 horas de molienda, lo que interpretaron como una tendencia de la aleación eutéctica a la “amorfización”. Sus resultados de DSC mostraron una reacción exotérmica, la cual también asociaron con dicha fase amorfa. Por su parte Milligan *et al.* (2009) bajo condiciones criogénicas después de 4 horas de molienda lograron reducir la talla del grano a dimensiones nanométricas (46 nm), comprobando que bajo esta condición de síntesis ocurre la extensión del límite de solubilidad del Si en Al. También Azabou *et al.* (2009) en sus estudios reportaron diferencias efectivas detectadas entre muestras en verde y muestras tratadas térmicamente de Al-Si. En tanto Wang y Wang (2011) estudiaron la evolución microestructural de una aleación Al-50%Si durante tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Mostraron que durante la molienda efectivamente se reduce el tamaño del polvo, y a través de DSC determinaron la temperatura eutéctica entre 570 y 580 °C y la energía de activación para el crecimiento de partículas de Si a 660 °C. Además, Kang *et*

al. (2012) investigaron la evolución microestructural y las propiedades mecánicas de polvos de Al-20% peso Si y de Al puro, durante el proceso de consolidación de dicha aleación. De las observaciones por MEB mostraron que el tamaño de partículas aumenta en una etapa inicial de molienda y luego disminuye drásticamente con la molienda adicional. De los análisis de DRX y de la espectroscopia dispersiva de energía (EDS) revelaron que las partículas de Si no se disuelven sino que se dispersan uniformemente en la matriz de Al en un estado molido y que la dureza Vickers del polvo puro de Al y de Al-Si aumentan con el tiempo de molienda. Posteriormente Cai *et al.* (2015), en sus estudios sobre aleaciones en polvos de Al conteniendo Si entre 22 y 50% peso preparadas por prensado en caliente, concluyeron que las propiedades mecánicas de las aleaciones fueron mejoradas gradualmente al aumentar el contenido de Si, especialmente la resistencia a la flexión. Afirmaron que tanto el coeficiente de expansión térmica (CTE) como la conductividad térmica (λ), de la aleación, disminuyen al mismo tiempo. Más reciente Dayani *et al.* (2017), produjeron una aleación nanoestructurada de Al-5%Si por molienda mecánica de alta energía, consolidada por prensado en caliente. Reportaron que el tamaño de cristalito se reduce hasta aproximadamente 33 nm y se mantiene sin cambios después de 50 horas de molienda, reportando esta la mejor distribución de Si en la matriz de Al luego de 20 horas de molienda. La dureza de ambas muestras consolidadas y en polvos aumentan con el tiempo de molienda, lo que atribuyeron a la reducción del tamaño de los cristalitos y a la mejor distribución del Si en la matriz de Al, lo cual conlleva a un aumento en el límite de fluencia de las muestras consolidadas.

Sin embargo, en esos estudios no se consideran el mecanismo de distribución de las partículas de Si en la matriz de Al y la evolución de la microestructura del estado del polvo de la aleación Al-Si molida. Esta evolución está ligada al proceso de síntesis de la aleación bien sea en condición de polvo molido (*as milled Al-Si alloy*) o sometida a un proceso de

consolidación posterior por prensado y sinterizado. Estos aspectos fueron considerados en este trabajo.

El objetivo principal del presente trabajo síntesis y caracterización de aleaciones Al-Si preparadas por aleación mecánica, fue desarrollado en base a los siguientes objetivos específicos: Variación del tiempo de molienda y la concentración de Si en las aleaciones Al-10, 20, 30, 50, 70% peso Si; Procesos de compactación y sinterización; Caracterización mediante diferentes técnicas Difracción de rayos X (DRX), Análisis térmico TGA/DSC, Microscopía electrónica de barrido y Análisis de dispersión de energía (MEB-EDS), Resistividad Eléctrica e Impedancia Eléctrica, esta última como una técnica inédita de caracterización de aleaciones Al-Si. Cuyos resultados fueron analizados y discutidos, permitiendo reportar aspectos significativos de los efectos del tiempo de molienda y de la concentración de Si sobre la microestructura y propiedades físicas de estas aleaciones de importancia científica y comercial.

La tesis está estructurada de la siguiente forma: Capítulo I, se expone los aspectos teóricos asociados al aluminio y sus aleaciones, sus propiedades, características, designación y clasificación; Las aleaciones de Al-Si, clasificación según las regiones hipo-eutéctica, eutéctica e híper-eutéctica, diagrama de fases; La pulvimetalurgia, aleación mecánica y mecanismos del aleado mecánico; Técnicas de caracterización estructural (DRX), calorimétrica (TGA/DSC), morfológica (MEB-EDS) y eléctrica (ρ , Z); Las bases teóricas y metodológicas conducentes a la evaluación de parámetros cinéticos en el esquema de la teoría de reacción. Capítulo II, se describe los procedimientos experimentales relacionados a la preparación de los materiales precursores y la síntesis de estos por aleación mecánica; La caracterización de los polvos aleados usando técnicas de DRX y TGA/DSC; La caracterización de los compactos verdes y sinterizados usando medidas de la Densidad, Micrografías de MEB-EDS, Resistividad eléctrica por corrientes de Foucault e Impedancia eléctrica variando la frecuencia. En el

Capítulo III se muestra los resultados de la síntesis y caracterización de las aleaciones Al-Si preparadas por aleación mecánica variando el tiempo de molienda y la concentración de Si, cuya discusión cualitativa y cuantitativa fue contrastada con la literatura. En el Capítulo IV se presenta las conclusiones más relevantes de los estudios, análisis y discusión de los resultados.

CAPITULO I

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se abordaron los aspectos teóricos que sustentan el trabajo en el marco de la bibliográfica consultada sobre los siguientes temas: Aluminio y sus aleaciones; Aleación de Aluminio-Silicio; Metalurgia de polvos; Técnicas de caracterización y Teoría cinética de reacción, y se describen los aspectos más importantes vinculados a cada uno de ellos.

1.1. Aluminio y sus aleaciones

1.1.1. El aluminio y sus propiedades

El aluminio (Al) en su estado natural, se encuentra en muchos silicatos (feldespatos $(K,Na,Ca,Ba,NH_4)(Si,Al)_4O_8$, plagioclasas $(Ba,Ca)(Si,Al)_3O_8$ y micas $AC_{2-3}T_4O_{10}X_2$), plantas y animales, ocupando así el tercer lugar en cuanto a abundancia en la corteza terrestre en aproximadamente un 8,0%.

Como metal, se extrae del mineral bauxita, el cual contiene alrededor de 60% de alúmina (Al_2O_3) hidratada junto con el óxido de hierro (Fe_2O_3) y otras impurezas; Por transformación, primero se transforma en alúmina mediante el proceso Bayer (Fig. 1.1) y luego en aluminio metálico mediante electrólisis (Fig. 1.2); Por reciclado, aproximadamente sólo un 5% de la energía empleada para extraerlo de la bauxita es utilizada para obtenerlo de la chatarra. Debido a este enorme ahorro de energía el reciclado de aluminio se viene aplicando desde décadas a nivel mundial, siendo Brasil el de mayor tasa de reciclaje de aluminio seguido por Japón.

Como elemento químico, se encuentra ubicado en la tabla periódica en el grupo 13 y período 3 formando parte del grupo de metales del bloque p.

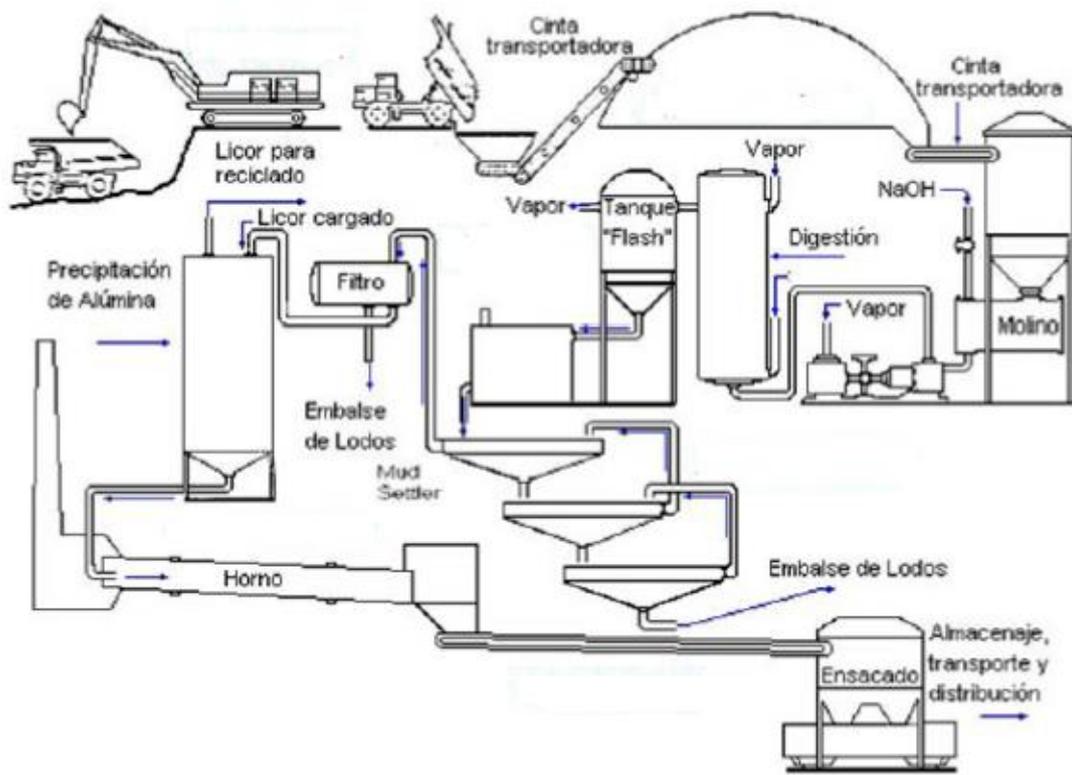


Figura 1.1. Representación esquemática del proceso Bayer (Ceban, 2019).

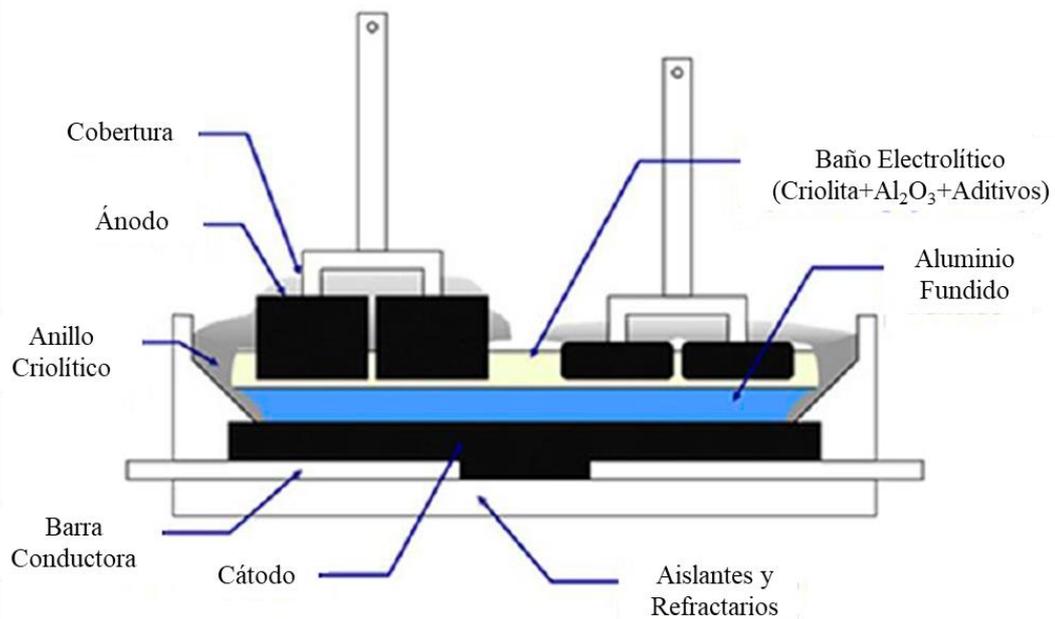


Figura 1.2. Sección de una célula electrolítica (Ceban, 2019).

El aluminio fue aislado por primera vez por el físico danés Hans Christian Oersted en 1825, pero fue en 1886 cuando el ingeniero estadounidense

Charles Martín Hall, en Ohio, y el científico francés Paul Héroult, en Francia, desarrollaron el proceso de electrólisis para que se acelerara su producción.

Desde su descubrimiento, a principios del siglo XIX, hasta la actualidad sus aplicaciones y usos han aumentado de forma exponencial, debido fundamentalmente a sus propiedades químicas y físicas.

En la Tabla 1.1 se comparan algunas de las propiedades químicas y físicas del aluminio puro con las propiedades de sus aleantes principales puros.

Tabla 1.1. Propiedades químicas, físicas y configuración electrónica del aluminio comparadas con las propiedades de sus aleantes principales (ASM International, 1998).

Propiedades	Al	Cu	Mn	Si	Mg	Zn
Masa atómica (u)	26,982	63,546	54,938	28,085	24,312	65,38
Radio atómico (Å)	1,43	1,45	1,61	1,11	1,45	1,42
Electronegatividad	1,61	1,9	1,55	1,9	1,31	1,6
Estado(s) de oxidación	3	1,2,3,4	2,3,4,6,7	4	2	2
Densidad (g/cm ³)	2,698	8,960	7,430	2,330	1,738	7,140
Punto de fusión (°C)	660	1084,62	1246	1414	650	420
Estructura cristalina	CCF	CCF	CCB	D	HC	HC
Calor específico (J/K.g)	0,900	0,385	0,480	0,700	1,020	0,390
Conductividad térmica (W/K.m)	237	400	7,82	148	156	116
Conductividad eléctrica (MS/m)	37,7	58,108	0,695	4,35E-10	22,6	16,6
Configuración electrónica	[Ne]3s ² 3p ¹	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar]3d ⁵ 4s ²	[Ne]3s ² 3p ²	[Ne]3s ²	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²

Nota: [Ne]: 1s²2s²2p⁶; [Ar]: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶.

El aluminio es un material que cristaliza en el sistema cubico centrado en las caras (CCF), lo que le confiere isotropía para sus propiedades mecánicas que son aportadas por los aleantes principales cobre (Cu), manganeso (Mn), silicio (Si), magnesio (Mg) y zinc (Zn). Esta estructura facilita la deformación a temperatura ambiente, debido a que dispone de doce (12) sistemas de deslizamientos (cuatro grupos {111} y tres direcciones en cada grupo), a diferencia de los materiales magnesio y zinc que cristalizan en el sistema hexagonal compacto (HC) y sólo tienen disponibles tres (3) sistemas de deslizamientos (un grupo {0001} con tres direcciones) y no se interceptan (Askeland *et al.*, 2011).

En la Tabla 1.2 se muestran algunas propiedades mecánicas y físicas del aluminio en comparación con otros materiales estructurados de uso comercial.

Tabla 1.2. Propiedades mecánicas y físicas del aluminio comparadas con otros materiales estructurados (Kleiner *et al.*, 2003)

Propiedad	Aluminio	Magnesio	Acero	Titanio
Densidad (ρ : g/cm ³)	2,80	1,74	7,83	4,50
Módulo de elasticidad (E: GPa)	70	45	210	110
Resistencia a tracción (R_m : N/mm ²)	150-680	100-380	300-1200	910-1190
Resistencia específica (R_m/ρ : 10 ⁶ N·mm/kg)	54-243	57-218	38-153	202-264
Rigidez específica (E/ ρ : 10 ⁹ N·mm/kg)	25,0	25,9	26,8	24,4
Resistencia a la abolladura ($\sqrt{R_m}/\rho$: 10 ⁶ N ^{1/2} ·mm ² /kg)	9,3	11,2	4,4	7,7
Rigidez a la celda ($\sqrt[3]{E}/\rho$: 10 ⁷ N ^{1/3} ·mm ^{7/3} /kg)	14,7	20,4	7,6	10,6
Maquinabilidad (kWh/kg)	0,15	0,085	0,54	0,65
Conductividad térmica (λ : W/m·°C)	130-230	51-156	75	22
Conductividad eléctrica (σ : 10 ⁷ S/m)	3,7	2,2	0,9	0

En base a la información anterior el aluminio presenta características químicas, físicas y mecánicas, que se resumen a continuación:

- Características químicas:** Debido al elevado estado de oxidación del Al, al contacto con el aire se forma rápidamente una fina capa superficial de óxido de aluminio (alúmina Al₂O₃) impermeable y adherente que detiene el proceso de oxidación, lo que le proporciona resistencia a la corrosión y durabilidad. La fina capa superficial protectora, de color gris mate, puede ser ampliada por electrolisis en presencia de oxalatos (sales del ácido oxálico C₂O₄²⁻); Debido al carácter anfótero del Al, se disuelve en ácido formando sales de aluminio y en bases fuertes formando aluminatos con el anión [Al(OH)₄] liberando hidrógeno. La capa de alúmina puede disolverse en ácido cítrico (C₆H₈O₇) formando citrato de aluminio (AlC₅H₅O₇); El aluminio reacciona con facilidad en ácido clorhídrico (HCl), ácido perclórico (HClO₄) e hidróxido de sodio (NaOH), pero en general resiste a la corrosión debido al óxido. Sin embargo, cuando hay iones cobre (II) o cúprico (Cu²⁺) e iones cloruro (Cl⁻) el aluminio, pierde pasividad y se hace muy reactivo.

- *Características físicas:* El Al es un metal ligero, cuya densidad o peso específico es de $2,70 \text{ g/cm}^3$ (cerca de 1/3 la densidad del acero); Tiene un punto de fusión bajo 660 °C (933 K); El peso atómico es de $26,9815 \text{ u}$; Es de color blanco brillante; Buen conductor del calor y de la electricidad; Resistente a la corrosión gracias a la capa de óxido de aluminio (Al_2O_3) y es abundante en la naturaleza.
- *Características mecánicas:* El Al es fácil de mecanizar; muy maleable, permite la producción de láminas muy delgadas; Bastante dúctil, permite la fabricación de cables eléctricos; Es un material blando (Escala de Mohs: 2–3); Límite de resistencia en tracción $150\text{--}680 \text{ N/mm}^2$ ($150\text{--}680 \text{ MPa}$) en estado puro, en estado aleado el rango es de $1\ 400\text{--}6\ 000 \text{ N/mm}^2$ (duraluminio es una aleación particularmente resistente); Forma aleaciones con otros metales para mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas; Permite la fabricación de piezas por fundición y pulvimetalurgia, forja y extrusión; Es un material soldable; Con dióxido de carbono (CO_2) absorbe el doble del impacto.

Escasamente el Al se utiliza en estado de alta pureza (99,99%), técnicamente se utiliza sólo materiales de aluminio que contienen otros elementos (Ortolá, 2009). El Al puro se emplea principalmente en la fabricación de espejos, tanto para uso doméstico como para uso industrial. Por su elevada conductividad calorífica, se usa en utensilios de cocina y en los pistones de motores de combustión interna. Su alta resistencia en relación a su peso y su resistencia a la corrosión lo hacen útil en la construcción de aeronaves, embarcaciones, en perfiles y otros elementos de construcción, en general para todos aquellos usos en los que se necesiten metales resistentes y livianos. De allí que las principales industrias que usan el aluminio son la aeroespacial, la automotriz y la de transporte. En las industrias aeroespacial y automotriz, el uso extensivo del aluminio reduce sustancialmente el peso de los vehículos y el consumo de combustible,

resultando en una reducción importante de emisiones de gases de carbono y de efecto invernadero.

1.1.2. Aleaciones de aluminio

Varias sociedades dedicadas a la investigación y a la ingeniería a nivel mundial, han realizado esfuerzos para estandarizar la designación, clasificación y tratamientos térmicos de aleaciones empleando una amplia variedad de materiales:

- UNE-EN (Una Norma Española) en Europa (1988).
- DIN (*Deutsches Institut für Normung*) en Alemania (1922).
- AFNOR (*Association française de Normalisation*) en Francia (1926).
- BSI (*British Standards Institution*) en Reino Unido (1901).
- JIS (*Japanese Industrial Standards*) en Japón (1949).
- AA (*Aluminum Association* 1970) en los Estados Unidos.
- AISI-SAE (*American Iron and Steel Institute* 1912) en EE.UU.
- ASTM (*American Society for Testing and Materials* 1898) y ASME (*American Society of Mechanical Engineers* 1880) en EE.UU.
- ISO (*International Organization for Standardization*) y UNS (*Unified Numbering System*, administrados por ASTM y SAE).

En la Tabla 1.3 se muestra un ejemplo de la designación en diferentes sistemas de designación de una aleación de aluminio comercial, la A380, cuya composición química es: Si (7,5 – 9,5), Fe (1,3) y Cu (3 – 4). Se utiliza para una amplia variedad de productos en el sector industrial, particularmente de las industrias aeronáutica y automotriz.

Tabla 1.3. Designación por diferentes sistemas de designación de la aleación de aluminio comercial A380 (NADCA, 2009).

Designación	Sistema de designación
A13800	UNS
A380.0	ANSI/AA
SC84A	ASTM B85
306	SAE-J452

La AA establece dos procedimientos para la designación, clasificación y tratamientos de las aleaciones de aluminio el IADS (*International Alloy Designation System*) y la ANSI (*American National Standards Institute*).

- **Clasificación:** En la Figura 1.3 se muestra el esquema de la clasificación para las aleaciones de aluminio aceptada internacionalmente.

CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO

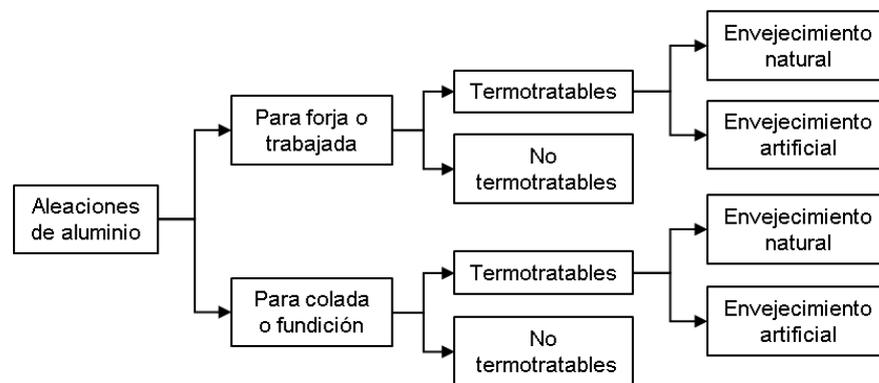


Figura 1.3. Esquema de clasificación de las aleaciones de aluminio establecido por la Asociación de Aluminio de los Estados Unidos (AA).

- **Designación:** Sobre la base del elemento de aleación principal las aleaciones de aluminio se designan con cuatro dígitos numéricos de acuerdo con el Sistema de Designación de Aleación Forjada (FADS).

En la Tabla 1.4 se muestra la designación para forja según el elemento de aleación principal para el Al, se indica algunas aplicaciones.

Tabla 1.4. Designación por serie de aleaciones de aluminio por el Sistema de Designación de Aleación Forjada (Davis, 1993; Ahuir, 2015).

Aleación	Elemento de aleación principal	Aplicaciones
1xxx	Principalmente Aluminio puro	Industrias eléctricas y químicas
2xxx	Cobre	Componentes de aeronaves
3xxx	Manganeso	Aplicaciones arquitectónicas
4xxx	Silicio	Piezas de automóviles
5xxx	Magnesio	Industrias marinas
6xxx	Silicio y Magnesio	Extrusiones arquitectónicas
7xxx	Zinc	Componentes de aeronaves

8xxx	Otros elementos (ej., Fe, Ni y Ti)
9xxx	Sin asignar

En la Tabla 1.5 se muestra la designación por serie de las aleaciones de aluminio para colada, consiste de cuatro dígitos numéricos con un punto en el penúltimo dígito.

Tabla 1.5. Designación por serie de aleaciones de aluminio por el Sistema de Designación de Aleación Colada.

Serie	Aleación
1xx.x	Al 99,9%
2xx.x	Al-Cu
3xx.x	Al-Si-Cu-Mg
4xx.x	Al-Si
5xx.x	Al-Mg
6xx.x	Sin emplear
7xx.x	Al-Zn
8xx.x	Al-Ti
9xx.x	Otros elementos

- *Tratamientos*: En la Tabla 1.6 se muestra la designación para los tratamientos de aluminio y sus aleaciones.

Tabla 1.6. Designación por letras y números de los tratamientos de aluminio y sus aleaciones para forja y colada (Scamans *et al.*, 2010).

Letra	Tratamiento
F	Estado en bruto (como se fabricó)
O0	Recocido
O1	Recocido a elevada temperatura y enfriamiento lento
O2	Sometido a tratamiento termo mecánico
O3	Homogeneizado, tratamiento de difusión a alta temperatura
H0	Endurecimiento por deformación
H1	Endurecimiento por deformación hasta obtener el nivel deseado
H2	Endurecimiento por deformación y recocido parcial
H3	Endurecimiento por deformación y estabilizado
H4	Endurecimiento por deformación y lacado o pintado
W	Tratamiento térmico de solución
T0	Solubilización o solución de la forja
T1	Enfriamiento desde un proceso de conformado a alta temperatura y envejecimiento natural
T2	Solubilización, enfriamiento, deformación y envejecimiento natural hasta estabilizar
T3	Solubilización, enfriamiento y envejecimiento natural hasta alcanzar una condición estable
T4	Solubilización o solución, enfriamiento y envejecimiento natural
T5	Enfriamiento desde conformado a alta temperatura y envejecimiento artificial
T6	Tratamiento de solubilización, enfriamiento y envejecimiento artificial
T7	Tratamiento de solubilización, enfriamiento y sobre envejecido o estabilización
T8	Tratamiento de solubilización, enfriamiento, deformación y envejecimiento artificial
T9	Tratamiento de solubilización, enfriamiento, envejecimiento artificial y trabajada en frío
T10	Enfriamiento desde conformado, trabajado en frío y envejecimiento artificial estable

Para la designación de las aleaciones forjables se consideran dos aspectos fundamentales la composición química y el proceso de fabricación o tratamiento térmico, que se utilizan para dar la forma final al producto. Estos dos aspectos proporcionan las propiedades finales que las aleaciones han de mostrar cuando estén en servicio.

- *Composición química:*

Las aleaciones se designan por serie de cuatro dígitos, donde el primer dígito va desde 1 hasta 9 e indica la serie a la cual pertenece la aleación (Tablas 1.4 y 1.5). El dígito 1 corresponde al Al puro ($\geq 99,9\%$), los siguientes dígitos corresponden a los elementos aleantes principales, es decir el dígito 2 corresponde al Cu, el dígito 3 corresponde al Mn, el dígito 4 corresponde al Si, el dígito 5 corresponde al Mg, el dígito 6 corresponde al Si y Mg, el dígito 7 corresponde al Zn, el dígito 8 corresponde a otros elementos como el hierro (Fe), níquel (Ni) y titanio (Ti), y el dígito 9 corresponde a elementos por asignar. Mientras que, el segundo dígito de la serie indica las modificaciones que muestra la aleación o límites de pureza y los últimos dos dígitos de la serie indican el porcentaje de pureza en el que está el Al.

- *Proceso de fabricación o tratamiento térmico:*

Las aleaciones se designan por letras con números anteponiendo un guion según el proceso de fabricación o tratamiento térmico. La letra F indica el estado en bruto o de fabricación, la letra O indica el estado de recocido, la letra H indica si está en un estado de deformación en frío y la letra T indica si la aleación ha sido tratada térmicamente (Tabla 1.6).

En la Tabla 1.7 se muestra varios ejemplos de aleaciones de aluminio para forja y para colada, no termotratables y termotratables, según su

composición química y tratamiento, y además algunas propiedades y aplicaciones típicas.

Tabla 1.7. Aleaciones de aluminio para forja y para colada no termotratables y termotratables según su composición química y tratamiento, se indican algunas propiedades y aplicaciones típicas (Scamans *et al*, 2010).

Número AISI-SAE de aleación*	Composición química, % peso†	Tratamiento ‡	Resistencia a la tensión		Esfuerzo de fluencia		Elonga- ción (%)	Aplicaciones típicas	
			ksi	MPa	ksi	MPa			
1100	99,0 Cu	Al, 0,12 Semi- endurecido (H14)	Recocido (O)	13	89 (av)	3,5	24 (av)	25	Trabajo de laminación del metal
				18	124 (av)	14	97 (av)	4	
3003	1,2 Mn	Recocido (O) Semi- endurecido (H14)	Recocido (O)	17	117 (av)	5	34 (av)	23	Recipientes a presión, equipamiento químico, trabajo de laminación del metal
				23	159 (av)	23	159 (av)	17	
5052	2,5 Mg, 0,25 Cr	Recocido (O) Semi- endurecido (H34)	Recocido (O)	28	193 (av)	9,5	65 (av)	18	Camiones, autobuses, usos en marina, tubos hidráulicos
				38	262 (av)	26	179 (av)	4	
2024	4,4 Cu, 1,5 Mg, 0,6 Mn	Recocido (O) Tratamiento térmico (T6)	Recocido (O)	32	220 (máx)	14	97 (máx)	12	Estructuras de aviones
				64	442 (mín)	50	345 (mín)	5	
6061	1,0 Mg, 0,6 Si, 0,27 Cu, 0,2 Cr	Recocido (O) Tratamiento térmico (T6)	Recocido (O)	22	152 (máx)	12	82 (máx)	16	Camiones y estructuras marinas, tuberías, carriles
				42	290 (mín)	35	241 (mín)	10	
7075	5,6 Zn, 2,5 Mg, 1,6 Cu, 0,23 Cr	Recocido (O) Tratamiento térmico (T6)	Recocido (O)	40	276 (máx)	21	145 (máx)	10	Aviones y otras estructuras
				73	504 (mín)	62	428 (mín)	8	
355,0	5 Si, 1,2 Cu	Fundición en área (T6)	32	220 (mín)	20	138 (mín)	2,0	Bombas domésticas, accesorios de aviones, cárter de aviones	
		Molde permanente (T6)	37	285 (mín)	1,5		
356,0	7 Si, 0,3 Mg	Fundición en área (T6)	30	207 (mín)	20	138 (mín)	3	Fundiciones de gran complejidad, ejes portadores de las motoras, ruedas de camiones	
		Molde permanente (T6)	33	229 (mín)	22	152 (mín)	3		
332,0	9,5 Si, 3 Cu, 1,0 Mg	Molde permanente (T5)	31	214 (mín)	Pistones de automóviles	
413,0	12 Si, 2 Fe	Fundición en coquilla	43	297	21	145 (mín)	2,5	Fundiciones complicadas	

1.2. Aleación de Aluminio-Silicio

1.2.1. El sistema Al-Si

Este sistema está integrado por aleaciones que han sido designadas por la Asociación de Aluminio de los Estados Unidos (AA) para forja como 4xxx no termotratables y para fundición como 4xx.x termotratables por envejecimiento natural y envejecimiento artificial. Dependiendo de la concentración en por ciento (%) peso de silicio el sistema Al-Si se divide en tres grupos morfológicamente diferentes, como se indica en la Figura 1.4.

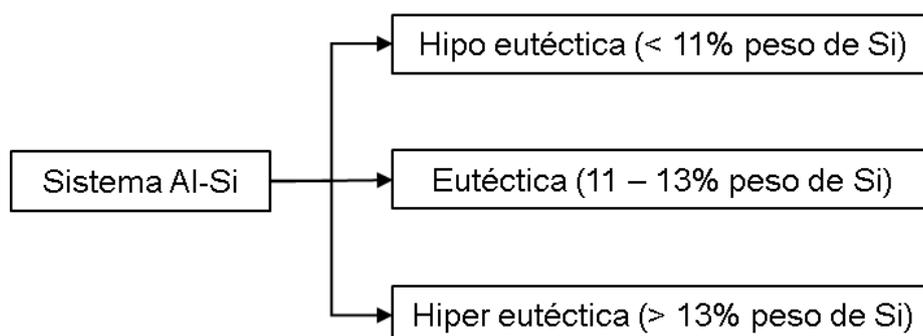


Figura 1.4. División del sistema Al-Si en base a la concentración en por ciento (%) en peso de silicio (Elzanaty, 2015).

El contenido de silicio reduce el coeficiente de expansión térmica, aumenta la resistencia a la corrosión y al desgaste, y mejora las características de fundición y mecanizado del sistema Al-Si. Cuando la aleación Al-Si se solidifica el aluminio primario se forma y crece en dendritas o en fase de silicio que crece en partículas primarias angulares. Cuando alcanza el punto eutéctico (12,2% peso Si y 577 °C) la fase eutéctica Al / Si (entre 11 y 13% peso Si) se nuclea y crece hasta el final de la solidificación. A temperatura ambiente, las aleaciones hipo-eutéctica (hasta 11% peso de Si) consisten en una fase de aluminio primario blando y dúctil y una fase eutéctica dura y quebradiza. Las aleaciones híper-eutéctica (por encima de 13% peso de Si) generalmente contienen partículas de Si primarias angulares gruesas, así

como una fase eutéctica. (Ye, 2003; Suryarayana, 1991; Rendón, 2003; Elzanaty, 2015).

1.2.2. Diagrama de fases del sistema Al-Si

El conocimiento y comprensión del diagrama de fases (DF) de los sistemas de aleación son importantes debido a la correlación existente entre la microestructura y las propiedades. Los diagramas de fases proporcionan información valiosa e importante sobre los diferentes procesos que ocurren durante la síntesis de materiales como fusión, fundición, cristalización, solubilización, transformaciones de fases, entre otros (Callister, 2001).

Reacción eutéctica y solubilidad sólida para el sistema Al-Si.

En la Figura 1.5 se muestra el diagrama de fases de Al-Si publicado por Murray y McAlister en 1994 (se han agregado algunos términos por parte del autor para facilitar la descripción y el análisis). Este es un sistema eutéctico simple, formado por la fase de Al de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) y la fase de Si de estructura cristalina diamante cúbico (D), mostrado en la Tabla 1.1 (Sección 1.1.1).

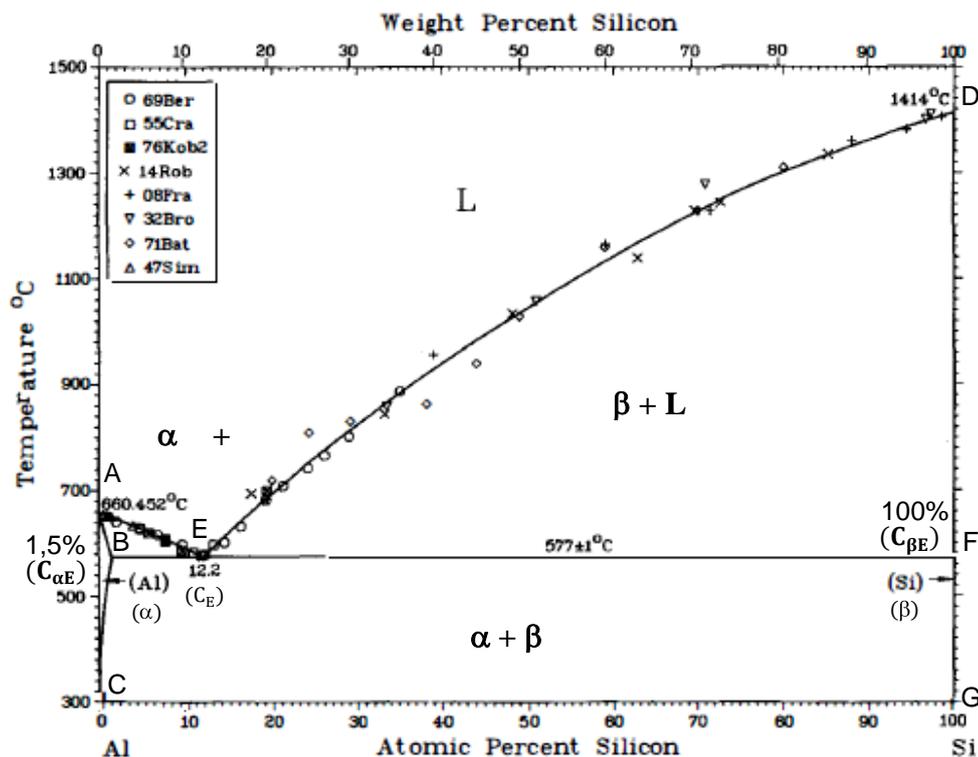


Figura 1.5. Diagrama de fases de Al-Si de Murray y McAlister de 1984.

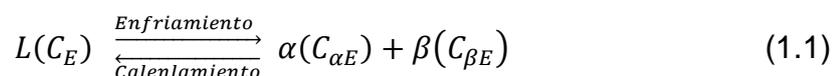
El diagrama de fases Al-Si contiene tres regiones monofásicas: Al (α), Si (β) y Líquida (L). La fase- α es una solución sólida (ss) rica en Al, tiene Si como componente soluto y una estructura cristalina FCC. La solución sólida de fase- β tiene una estructura de diamante, pero el Al es el soluto. Se considera que las fases α y β incluyen Al y Si puros, respectivamente. Por lo tanto, la solubilidad del componente soluto en cada una de estas fases sólidas es limitada, ya que a cualquier temperatura por debajo de la línea BEF, solo una concentración limitada de Si se disolverá en Al (para la fase- α), y de manera similar para el Al en Si (para la fase- β). El límite de solubilidad para la fase- α corresponde a la línea CBA, entre las regiones de las fases $\alpha / (\alpha + \beta)$ y $\alpha / (\alpha + L)$; Aumenta con la temperatura hasta un máximo de 1,5% atómico de Si a 577 °C en el punto B, y vuelve a disminuir a cero a la temperatura de fusión del Al puro, punto A (660,45°).

A temperaturas por debajo de 577 °C, la línea límite de solubilidad sólida línea *solvus* separa las regiones de fase α y $\alpha + \beta$; El límite AB línea *solidus* separa las regiones α y $\alpha + L$, como se indica en la Figura 1.5. Para la fase-

β , también existen líneas *solvus* y *solidus*, GF y FD, respectivamente, como se muestra en dicha figura. La máxima solubilidad del Al en la fase- β , punto F (100% atómico Al), también ocurre a 577 °C. Esta isoterma BEF, paralela al eje de concentración, se extiende entre las posiciones de máxima solubilidad, también es considerada una línea *solidus*; Representa la temperatura más baja a la que puede existir una fase líquida para cualquier aleación Al-Si que esté en equilibrio.

También se encuentran tres regiones de dos fases para el sistema Al-Si (Figura 1.5): $\alpha + L$, $\beta + L$ y $\alpha + \beta$; Las solución sólida de la fase α y β coexisten para todas las concentraciones y temperaturas dentro del campo de la fase $\alpha + \beta$; Las fases $\alpha + L$ y $\beta + L$ también coexisten en sus respectivas regiones de fase. Las composiciones y cantidades relativas para las fases se obtienen usando líneas de unión (*tie lines*) y la regla de la palanca (*lever rule*).

A medida que se agrega Si al Al la temperatura a la que las aleaciones se vuelven totalmente líquidas disminuye a lo largo de la línea *líquidus* AE, por lo tanto, la temperatura de fusión del Al se reduce mediante la adición de Si. Lo mismo ocurre al introducir Al en Si, se reduce la temperatura de fusión del Si (1414 °C) a lo largo de la línea *líquidus* DE. Estas líneas *líquidus* se encuentran en el punto E del diagrama de fases. A través del cual también pasa la línea isoterma BEF. El punto E es denominado invariante o eutéctico, designado por la concentración (C_E) y temperatura (T_E) eutécticas. En el punto E se produce una reacción eutéctica para una aleación de concentración C_E cuando cambia de temperatura al pasar por T_E , dicha reacción se puede escribir de la siguiente manera (Callister, 2001),



Donde $L(C_E)$ representa la fase líquida a la concentración eutéctica, $C_{\alpha E}$ y $C_{\beta E}$ representan las respectivas concentraciones de las fases α y β para la isoterma eutéctica T_E .

Al enfriarse la fase líquida se transforma en dos fases sólidas α y β a la temperatura T_E . La reacción opuesta ocurre al calentarse.

Para el sistema Al-Si de la Figura 1.5, la reacción eutéctica se puede escribir de la siguiente manera,



La reacción eutéctica, al enfriarse, es similar a la solidificación de los componentes puros en el sentido que la reacción avanza hasta completarse a una temperatura constante, o isotérmicamente, a T_E . Sin embargo, el producto sólido de la solidificación eutéctica es siempre dos fases sólidas, mientras que para un componente puro solamente se forma una fase. Por esta razón los diagramas de fases similares al de la Figura 1.5 se denominan diagramas de fases eutécticos.

En la construcción de diagramas de fases binario, es importante comprender que una o como máximo dos fases pueden estar en equilibrio dentro de una región de fase. Esto es válido para los diagramas de fases de la Figura 1.6.

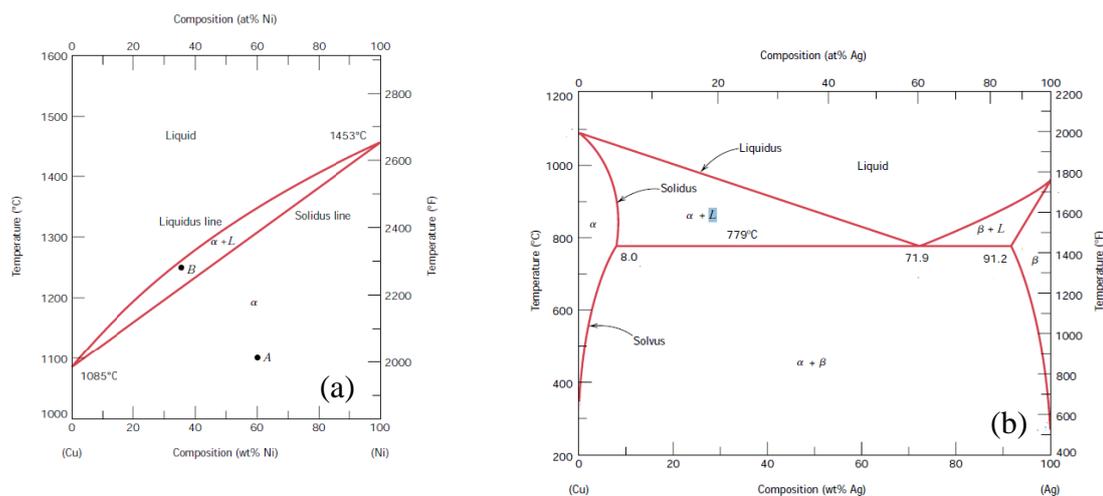


Figura 1.6. Diagramas de fases (a) Cu-Ni y (b) Cu-Ag (Callister, 2001).

Para un sistema eutéctico, tres fases (α , β y L) pueden coexistir en equilibrio, pero solo en puntos a lo largo de la isoterma eutéctica. Otra regla general es que las regiones monofásicas siempre están separadas entre sí por una región bifásica que consta de las dos fases individuales que la separan. Por ejemplo, la región $\alpha + \beta$ está situada entre las regiones α y β monofásicas en la Figura 1.5. En términos de la termodinámica un sistema estará en equilibrio si su energía libre es mínima bajo alguna combinación específica de temperatura, presión y composición. En un sentido macroscópico, esto significa que las características del sistema no cambian con el tiempo, sino que persisten indefinidamente, es decir el sistema es estable.

Un cambio de temperatura, presión o composición de un sistema en equilibrio dará como resultado un aumento de la energía libre y un posible cambio espontáneo a otro estado en el que se reduce la energía libre.

Termodinámica del equilibrio eutéctico en sistemas A-B.

El caso más común es cuando los componentes A y B tienen diferentes estructuras cristalinas. Este hecho implica que cada una de las fases sólidas muestra una curva de variación de la energía libre con la composición como se muestra en la Figura 1.7.

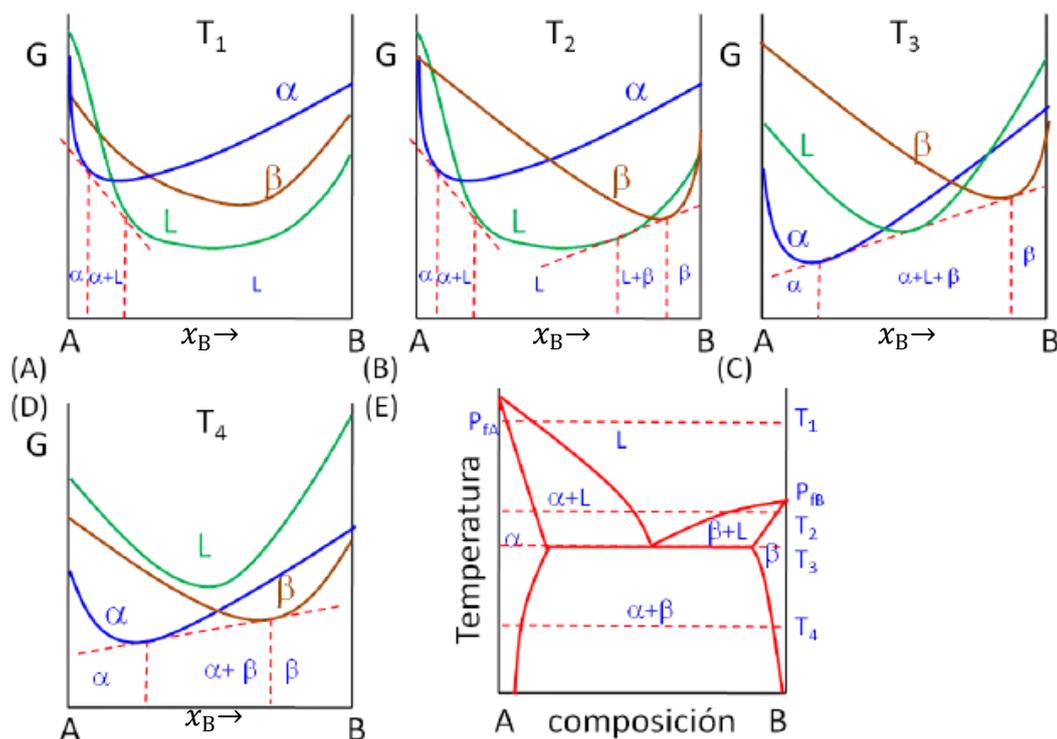


Figura 1.7. Trazado del diagrama de fases cuando los componentes A y B tienen distintas estructuras cristalinas (Reduca, 2012,).

Las curvas de las tres fases α , β y L van modificando su posición y curvatura, encontrando tangentes a dos curvas que definen composiciones de equilibrio de dos fases a las temperaturas T_1 , T_2 y T_4 de la Figura 1.7. En el caso de la temperatura T_3 se tiene una tangente común a las tres curvas sobre los ejes de cada componente puro, definen que el potencial químico de cada componente en las tres fases es el mismo, $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^L$ y $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^L$. Este hecho implica que a esta temperatura se tiene el equilibrio entre las tres fases, siendo las composiciones de cada una de ellas el punto de tangencia. Cuando la composición de la fase líquida está entre las composiciones de las dos fases sólidas se tiene el equilibrio eutéctico. El intercepto de la tangente de la curva G vs x_A con los ejes verticales $x_A = 0$ y $x_B = 0$ son μ_B y μ_A , respectivamente, y $\mu_{A,s} = \mu_{A,L}$ y $\mu_{B,s} = \mu_{B,L}$. El resultado de los cálculos basados sobre este principio es un diagrama de fases del tipo (E) (Jiang y Wen, 2011).

Zona hipo-eutéctica, eutéctica e híper-eutéctica.

Según Mostafa y Mendraj (2017) el diagrama de fases mostrado en la Figura 1.8 fue recalculado después de Murray y McAlister (1984) en base a los datos experimentales y termodinámicos disponibles en la literatura.

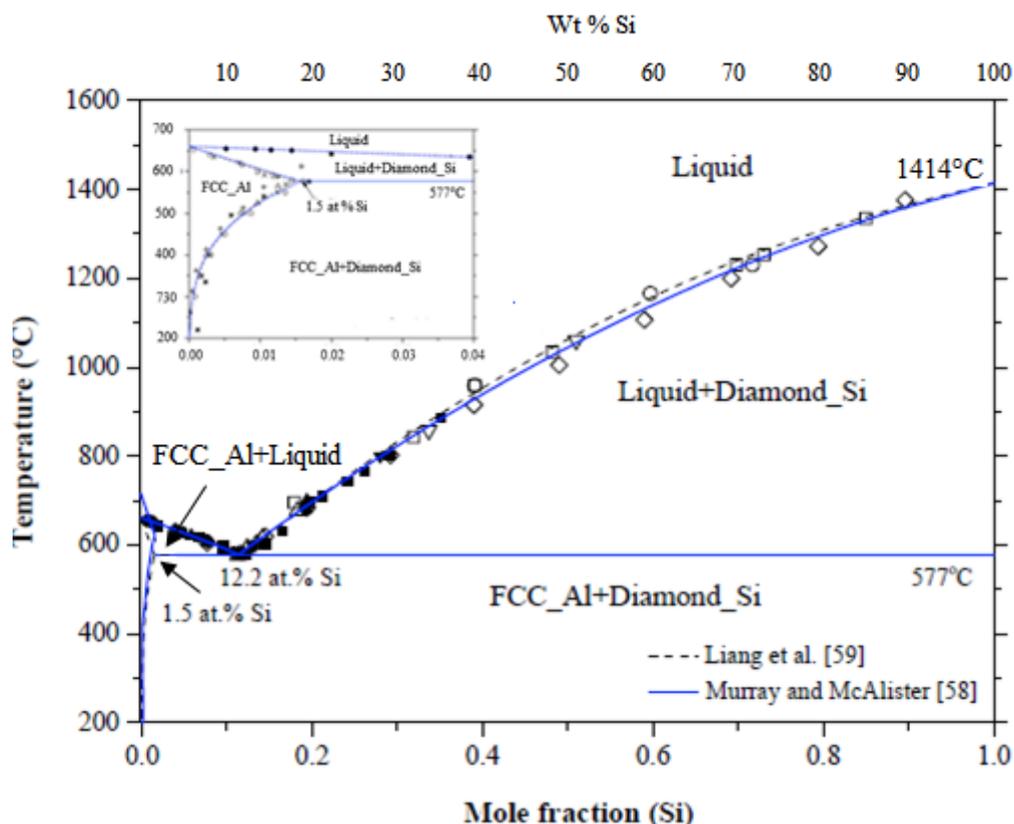


Figura 1.8. Diagrama de fase Al-Si. La figura insertada representa el lado rico de Al (Mostafa y Mendraj, 2017).

La línea discontinua representa el sistema calculado por Liang *et al.* (2009). Muchos investigadores, desde 1928 hasta 1976, estudiaron la línea *solvus* en el lado rico de Al como se muestra en la figura insertada en la Figura 1.8. La máxima solubilidad de Si en ss terminal de Al es alrededor de 1,5% atómico de Si (1,65% peso). La curva de *liquidus* y la actividad termodinámica de los fundidos han sido extensamente revisados y recalculados por Safarian *et al.* (2012). La curva de *solvus* de la ss terminal de Si entre los diferentes estudios realizados presenta inconsistencia, como se muestra en la Figura 1.9 ampliada.

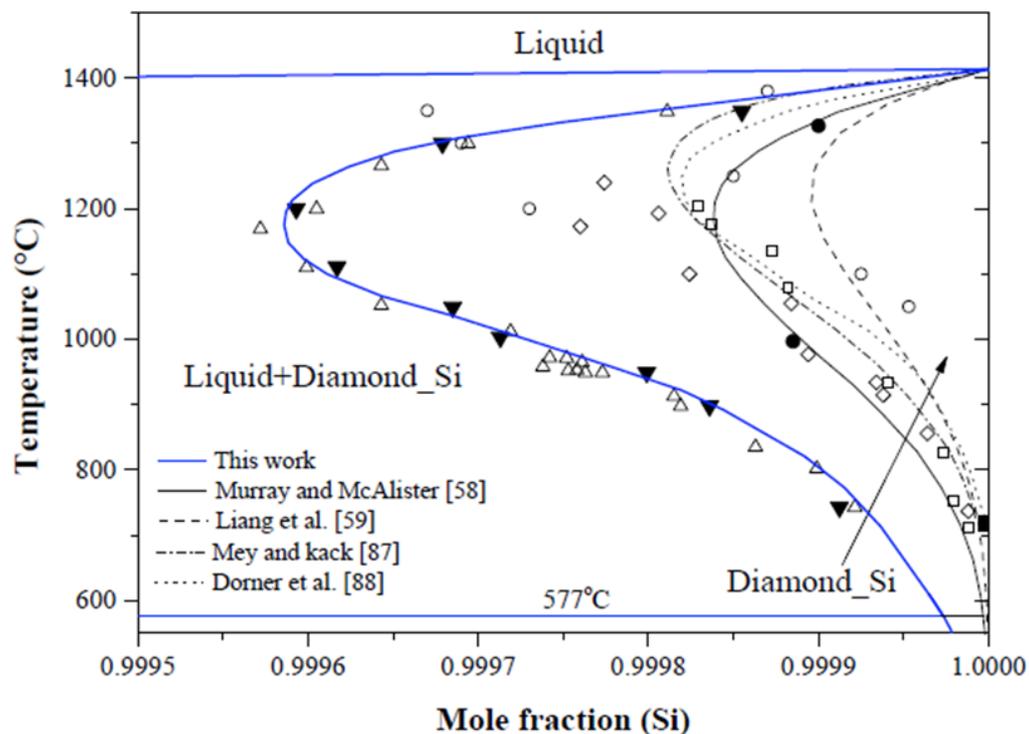


Figura 1.9. Parte aumentada del lado rico en Si del diagrama de fases Al-Si. Mostrando las inconsistencias entre los diferentes estudios realizados sobre la curva de *solvus* de la solución sólida terminal de Si (Mostafa y Mendraj, 2017).

En el diagrama de fases de Murray y McAlister (1984) según Cai *et al.* (2015) la concentración de Si en Al aumenta a medida que la temperatura se incrementa. Por su parte, Rendón (2003) plantea que en condiciones de equilibrio la ss de Al o fase- α , en dicho diagrama de fases, tiene un contenido de Si de 1,30% peso Si a 550 °C y este porcentaje baja hasta valores entre 0,05 – 0,008% peso Si a 250 °C.

Además, en la Figura 1.10 se muestra que por debajo de la temperatura eutéctica las zonas hipo e híper-eutéctica se pueden considerar como regiones monofásicas formadas por una fase α más la fase eutéctica (Al- α + Al/Si) y una fase β más la fase eutéctica (Si- β + Al/Si), respectivamente, debido a la inmiscibilidad entre el Al y Si.

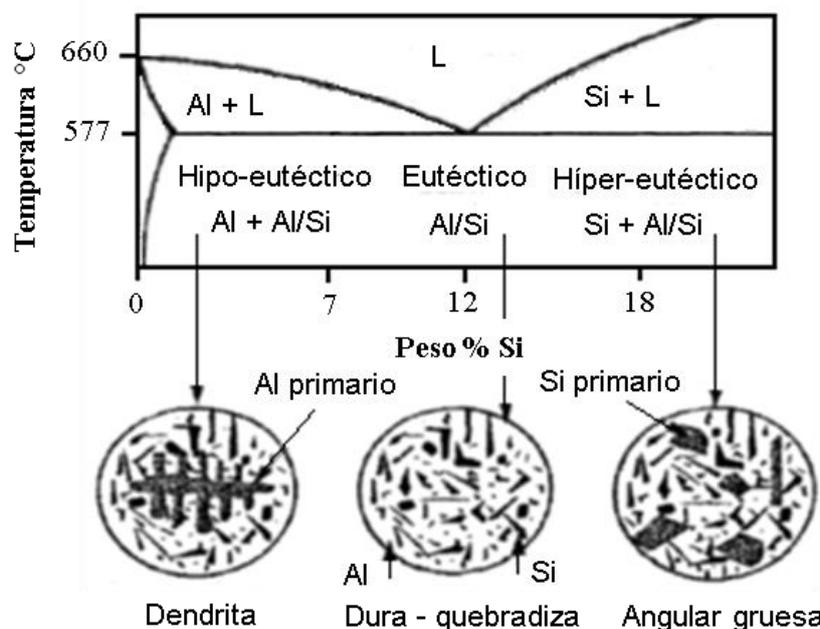


Figura 1.10. Regiones mono-fásicas hipo e hiper-eutéticas por debajo de la temperatura eutética 577 °C (Rendón, 2003).

Según George *et al.* (2009), las aleaciones de Al-Si producidas por fundición pueden contener Si en cantidades de aproximadamente 5 a 22% peso Si. Sin embargo, Elzanaty (2015) no limita la cantidad de Si para el sistema Al-Si (Figura 1.4). Además, la solubilidad de Si en Al dependiente de la concentración en por ciento (%) peso Si puede extenderse más allá del límite de solubilidad obtenido por fundición, sintetizando por aleación mecánica (AM), lo cual representa una tendencia tecnológica.

1.3. Metalurgia de Polvos

La Metalurgia de Polvos o Pulvimetalurgia (*Powder Metallurgy*) trata de la conformación de los metales y aleaciones, reducidos a polvos. La fabricación de objetos partiendo de polvos metálicos es muy antigua, pero ha sido sólo desde hace pocos años cuando este procedimiento se ha desarrollado para la fabricación de piezas perfectamente adecuadas a su uso (Calderón, 2008). Puede entenderse los procesos de producción de piezas metálicas como atomización, procedimientos mecánicos (molinos de bolas) y procedimientos físico-químicos de polvos sometidos a procesos de

compactación y sinterización bajo una atmósfera controlada de gas inerte, donde la compactación permite dar la forma deseada y la sinterización disminuir el grado de porosidad o permeabilidad del compacto por difusión atómica, lo que hace a este proceso adecuado para mejorar propiedades mecánicas y físicas de piezas (Morela, 1977; Suryanarayana, 2001; Calderón, 2008).

1.3.1. Aleación mecánica (AM)

La aleación mecánica (*mechanical alloying*) como proceso pulvimetalurgico se caracteriza por la mezcla, deformación, soldadura y fractura de polvos varias veces por estar sujetos a una molienda constante (Suryanarayana, 2005). Lo cual ocurre en un microvolumen de masa de partículas de polvos atrapadas durante los choques entre bola-bola y bola-vial (ASM International, 1998). En menos de 1 minuto de molienda se forma una mezcla de partículas inestable (Suryanarayana, 1995) y a mayores tiempos de molienda se crean defectos cristalinos tales como falla de apilamiento, dislocaciones, vacancias, bordes de granos, entre otros (Aguilar *et al.*, 2013).

Las deformaciones que ocurren durante un proceso de aleación mecánica causa fractura por endurecimiento de las partículas elementales, formando interfaces limpias a escala atómica. Esto origina la formación de fases estables y metaestables, incluyendo fases fuera de equilibrio (soluciones sólidas supersaturadas, fases intermedias cristalinas, cuasicristalinas, nanoestructuras y aleaciones amorfas). El estado estable se alcanza cuando la composición de las partículas de los polvos iniciales (llamados precursores) sea la misma que la proporción de los elementos en la mezcla. Sin embargo, para fines de investigación, la mezcla normalmente se muele hasta estados intermedios donde se forman las fases metaestables, donde se obtienen las propiedades deseadas.

El proceso de AM se ha aplicado a metales, cerámicas, polímeros y materiales compuestos. Las ventajas sobre otros procesos de síntesis son:

- Debido al proceso de difusión se obtienen aleaciones a niveles atómicos.
- Posibilidad de alear elementos que son difíciles de mezclar por fundición.
- La mezcla no tiene diferencia entre temperatura de fusión y densidad porque se forma por energía mecánica a diferencia de la fundición.
- Posible de obtener aleaciones con bajo contenido de oxígeno.
- Síntesis de fases nanocristalinas y nuevas fases cuasicristalina o amorfa.
- No se presentan segregaciones microscópicas de elementos o fases.

Entre algunas de las desventajas se encuentran:

- La contaminación por desgaste de los agentes de moliendas (bolas y vial).
- La acumulación de gases por tiempos prolongados de molienda.
- El bajo volumen de producción (en unidades de gramos).

1.3.2. Mecanismos de aleado mecánico

Para esta investigación se categorizaron los mecanismos de aleado mecánico en tres etapas, según la tendencia de las partículas de polvos a ocasionar efectos durante el proceso de aleación mecánica.

- *Etapas:* Mezcla, deformación, fractura y soldadura.

Al iniciar la molienda mecánica las partículas de polvos se mezclan deformándose varias veces, fracturándose y soldándose continuamente. Durante el choque entre los elementos de moliendas (bolas y viales) una pequeña cantidad de partículas son atrapadas en un microvolumen de polvo, dentro de la cual se encuentran la zona de plasticidad-compactación y la zona de fractura-deformación. Las fuerzas de impacto hacen que las

partículas del material dúctil, atrapadas en el microvolumen, se deformen plásticamente creando nuevas superficies donde las partículas alcanzan soldarse en frío (presión y efectos eléctricos), conduciendo a un aumento en el tamaño de las partículas. En la etapa inicial de molienda las partículas generalmente son suaves y tienden a soldarse para formar partículas de mayor tamaño, una amplia gama de tamaños de partículas es alcanzada algunas tan grandes como tres veces su tamaño original. Las partículas altamente deformadas presentan una microestructura combinada de las partículas precursoras.

En la Figura 1.11 se intenta ilustrar la etapa inicial del aleado mecánico.

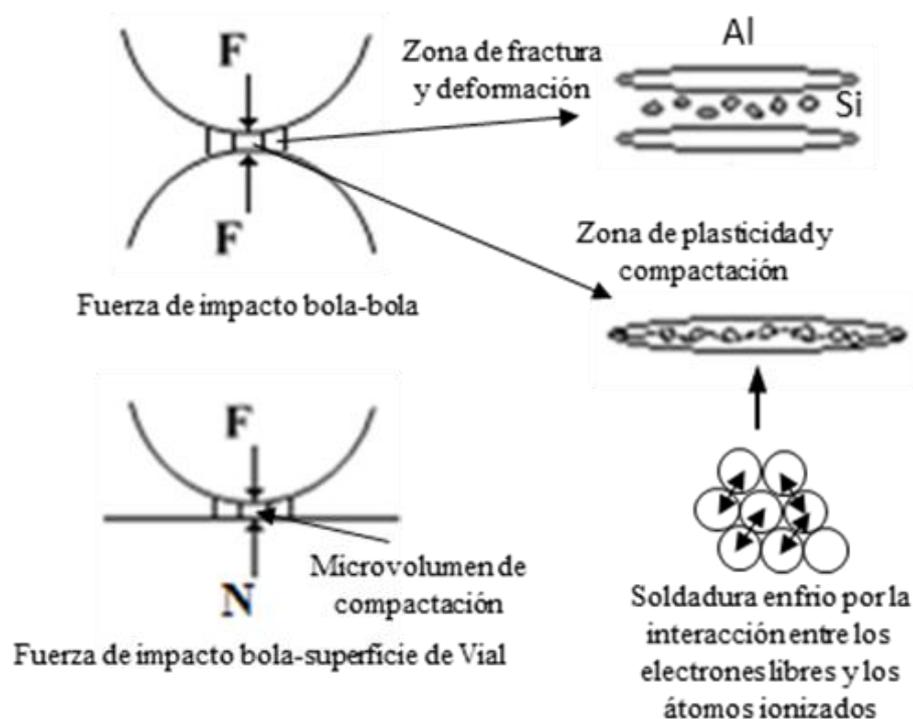


Figura 1.11. Microvolumen de masa de partículas de polvos, atrapadas durante un choque bola-bola y bola-vial en AM. Se muestran la zona de fractura y deformación, la zona de plasticidad y compactación y la soldadura en frío de Al.

- *Etapa intermedia:* Fragmentación o refinamiento.

Con la deformación continua, las partículas de polvo se endurecen por trabajo en frío fracturándose en ausencia de un mecanismo de fatiga (carga

de impacto por ciclos de choque) y/o por fragmentación. Los fragmentos pueden fracturarse hasta alcanzar tamaños nanométricos en ausencia de fuertes fuerzas de aglomeración. En esta etapa, la tendencia a la fractura predomina sobre la soldadura. La estructura de las partículas se refina constantemente por los sucesivos impactos entre los materiales de molienda (bola y vial), hasta alcanzar un tamaño de partículas que no se ven modificadas. Esto sucede porque la velocidad de refinamiento de la estructura interna (tamaño de partícula, tamaño de cristalito, espaciamiento laminar) es aproximadamente logarítmica en función del tiempo de molienda, como se muestra en la Figura 1.12 para dos curvas teóricas. Por esta razón, el tamaño de las partículas precursoras no sería un aspecto significativo.

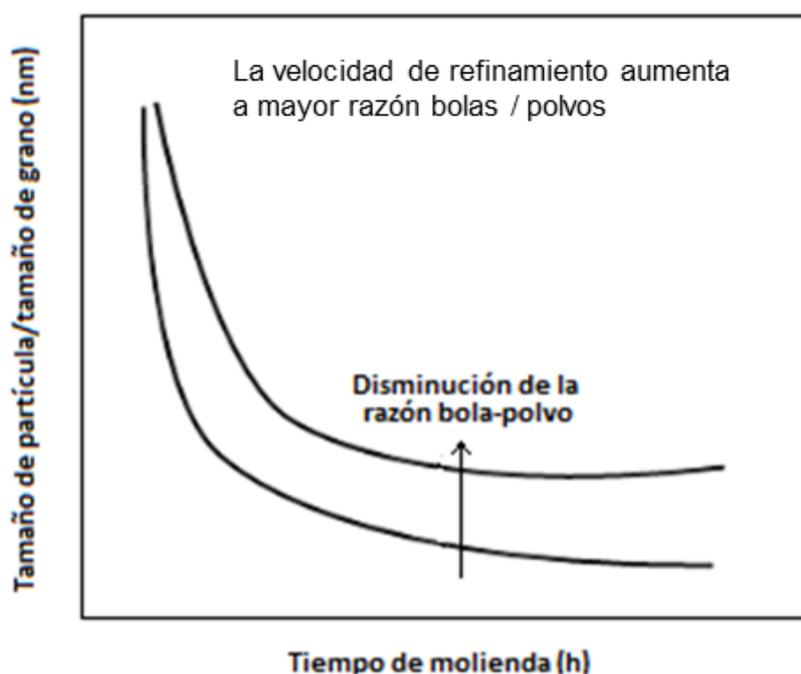


Figura 1.12. Refinamiento de tamaño de partícula y tamaño de grano con el tiempo de molienda. La velocidad de refinamiento aumenta a mayor razón en peso bolas/polvos (ASM International, 1998).

De esta figura puede inferirse que el tiempo de molienda toma importancia ya que, en unos pocos minutos a una hora de molienda el espaciamiento laminar se reduce y los cristalitos se refinan a dimensiones nanométrica. En este punto la razón de pesos bolas/polvos toma importancia en el refinamiento de las partículas, lo cual se puede observar por el

comportamiento de las dos curvas teóricas de la Figura 1.12, donde se muestra que la velocidad de refinamiento aumenta a mayor razón de peso bolas/polvos. La rapidez con la que ocurre el refinamiento de grano es, precisamente, uno de los atributos por la que la técnica de AM se está empleando ampliamente para sintetizar materiales de dimensiones nanométricas (George y Juan, 2009).

- *Etapa final:* Estado estacionario.

Después de un periodo de tiempo de molienda prolongado la mezcla de partículas de polvo que se sueldan y las que se fracturan tienden a alcanzar un estado estacionario o de equilibrio. El estado estacionario se alcanza cuando existe un balance entre la velocidad a la que se sueldan las partículas de polvo, que tiende a aumentar el tamaño medio de partículas, y la velocidad a la que se fracturan, que tiende a disminuir el tamaño medio de partículas compuestas, como puede apreciarse en la Figura 1.13.

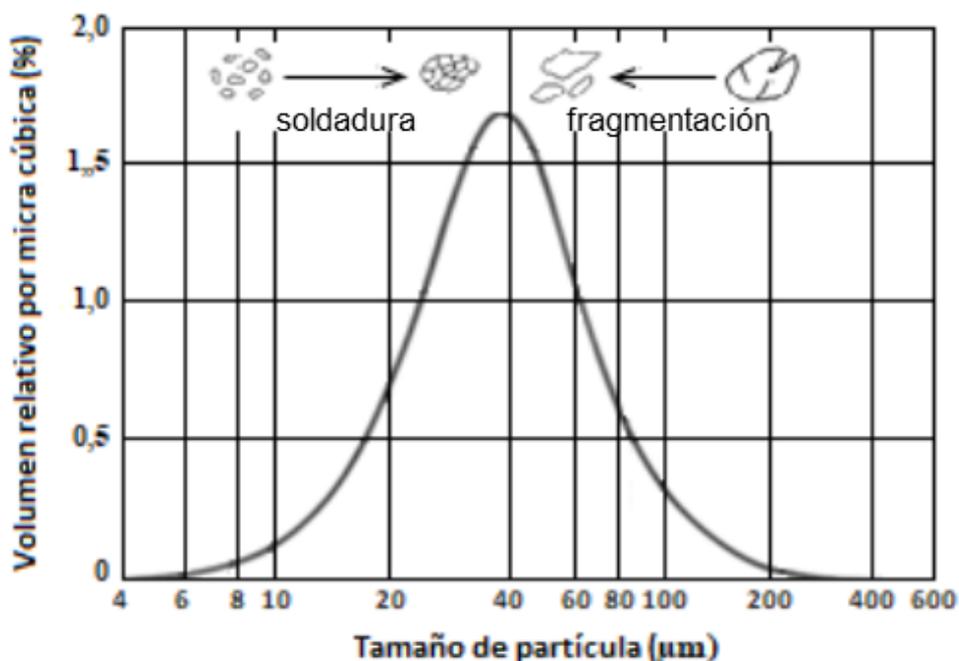


Figura 1.13. Distribución del tamaño de partículas originado por la tendencia de las partículas pequeñas a soldarse en frío y las partículas grandes a fracturarse, en estado estacionario (ASM International, 1998).

En esta etapa final de molienda las partículas de polvo contienen los ingredientes iniciales en la proporción en la que fueron mezclados y alcanzan una condición de saturación debido a la acumulación de energía de deformación. La distribución del tamaño de partículas en esta etapa es estrecha porque las partículas más grandes, que el promedio, se reducen en tamaño a la misma velocidad que los fragmentos más pequeños, que el promedio, crecen a través de la aglomeración de partículas más pequeñas. El tamaño promedio de partículas en estado estacionario depende de la relativa facilidad con la que se pueda formar los aglomerados por soldadura en frío, la fatiga, la resistencia a la fractura de las partículas compuestas y la resistencia de las partículas a deformarse.

Para esta investigación se usó Aluminio de alta pureza (99,99%) como matriz. Ya que el Al es un material dúctil, que tiene afinidad a soldarse en frío y formar aglomerados, por lo que se usó Ácido Esteárico como ACP, que crea un efecto tensoactivo sobre la superficie de las partículas de Al minimizando la soldadura en frío, evitando la formación de aglomerados (Anexo A.2).

1.4. Técnicas de caracterización

1.4.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar el haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia, manteniendo la longitud de onda de la radiación y la interferencia constructiva de las ondas en fase que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Tienen longitud de onda del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas.

Difracción de rayo X e intensidad de líneas.

Al incidir el haz de rayos X sobre la superficie de la muestra a analizar, se difractan con ángulos que dependen del orden atómico y las distancias entre los planos interatómicos, d_{hkl} ; Se puede conocer el orden periódico de la muestra a través de la interferencia generada por la radiación incidente sobre los átomos del cristal. La interferencia generada puede ser de tipo constructiva o destructiva produciendo diferentes reflexiones con direcciones e intensidades específicas, donde las reflexiones constructivas reciben el nombre de difracción de Bragg (Callister y Rethwisch, 2011).

La conocida Ley de Bragg $n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$ se deduce comúnmente de la Figura 1.14; Se puede conocer mediante esta ley la información del ordenamiento de los átomos del material con los ángulos de dispersión y la ubicación de los electrones dentro del ordenamiento atómico con la intensidad de los picos.

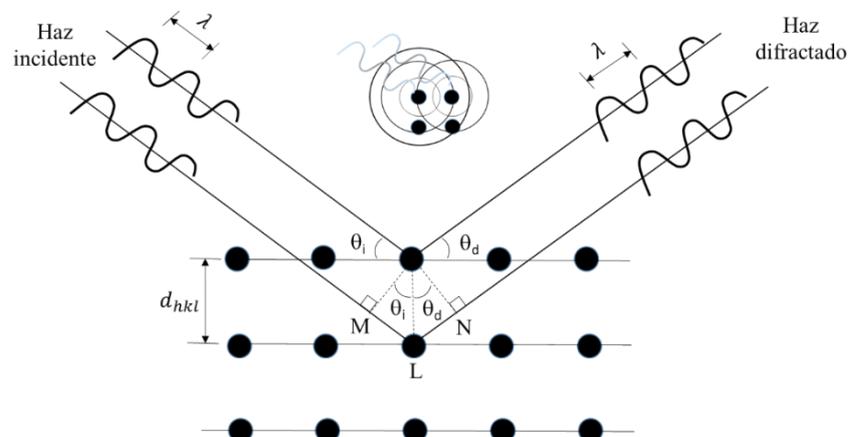


Figura 1.14. Difracción de rayos X de un haz de electrones que incide sobre la superficie de un material cristalino. Las direcciones en la que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva del haz de rayos X difractado.

De esta figura, se deduce que la diferencia de caminos ópticos (Δl) entre el haz de rayos X incidente y el haz de rayos X difractado es la suma de los segmentos \overline{ML} y \overline{LN} , que expresados en términos del ángulo de incidencia θ_i y la distancia interatómica entre planos atómicos (d_{hkl}) es,

$$\overline{ML} + \overline{LN} = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta_i \quad (1.3)$$

Cuando el ángulo de incidencia θ_i coincide con el ángulo de difracción θ_d , es decir $\theta_i = \theta_d = \theta_B$ (ángulo de Bragg), la diferencia de caminos ópticos (Δl) viene a ser un número entero de longitud de onda $\overline{ML} + \overline{LN} = n\lambda$. Entonces, la ecuación (1.3) se expresa como la Ley de Bragg (Callister y Rethwisch, 2011),

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta_B \quad (1.4)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} la distancia interplanar de una familia de planos hkl y θ el ángulo de difracción para cada interferencia constructiva.

Método de análisis de polvo.

Existen distintas geometrías que permiten medir la difracción de los rayos X, se muestran en la Figura 1.15.

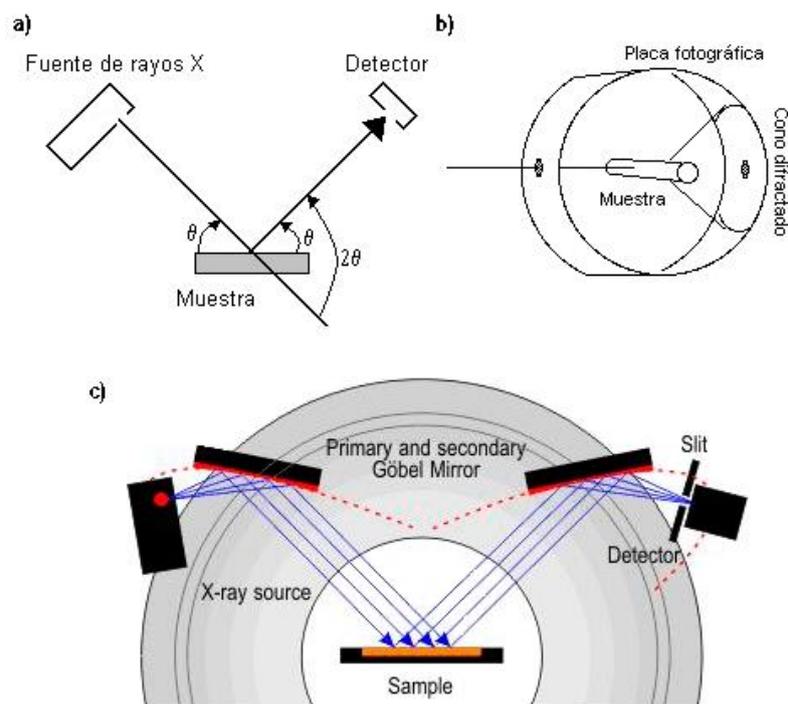


Figura 1.15. Distintas geometrías utilizadas en los experimentos de difracción de rayos X: a) Geometría de Bragg-Brentano, b) Geometría de Debye-Scherrer, c) Espejo de Göbel (Legarra, 2009).

La reflexión Bragg-Brentano (Figura 1.15a), es la configuración geométrica en la que tanto el generador (Fuente) del haz como el detector se posicionan simultáneamente formando un ángulo 2θ . La geometría Debye-Scherrer en el que el haz incidente es fijo y difracta en determinadas direcciones que pueden ser recogidas por el detector o una placa fotografía. Y, la geometría de espejos de Göbel, unos espejos parabólicos cuyo foco incide con el de la fuente de rayos X.

La geometría Bragg-Brentano es más versátil dado que permite realizar medidas en todo tipo de muestras, ya sean en forma de polvos o en forma de cintas o películas delgadas. La principal desventaja de esta geometría es que requiere utilizar muestras libres de irregularidades o, en el caso de las muestras en polvo, de que dicho polvo sea fino y regular. Sin embargo, que, la geometría de Debye-Scherrer es más adecuada para muestras en polvo ya que no necesita una preparación especial de las muestras, se puede obtener fácilmente un perfil de difracción de la muestra. Mientras que, la

geometría de Göbel consigue que las irregularidades de la muestra no afecten al perfil de difracción de la muestra (Legarra, 2009).

1.4.1.1. Método de Rietveld

Fue creado por el cristalógrafo holandés Hugo Rietveld en 1967, ya para 1969 se había utilizado ampliamente. En años recientes sus aplicaciones han sido extendidas a la determinación de imperfecciones en la estructura y medidas de *stress* residual (Casagrande y Blanco, 2004).

Fundamento teórico:

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos X con muy buenos resultados. Consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, otros), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de rejillas (*slits*) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos X en la muestra, otros) (García, 2007; Aguilar & Pineda, 2015; Hewat y Ejick, 2016; Alan *et al.*, 2016).

La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo (S_y), la cual está definida como S_y y se calcula con la siguiente fórmula,

$$S_y = \sum_i W_i |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|^2 \quad (1.5)$$

Donde $y_{i(\text{obs})}$ y $y_{i(\text{calc})}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del θ_i patrón de difracción, respectivamente, $W_i (= 1/y_i)$ es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de rayos X.

Se sugiere la medición de un patrón de difracción de polvos, punto a punto en un intervalo angular amplio tomando en cuenta las zonas en donde hay picos de difracción y donde sobresale el fondo, ya que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados. Algunos de estos factores son: estructura cristalina (geometría de la celda unitaria, las posiciones atómicas y vibraciones térmicas), características de la muestra (tamaño del cristal, concentración, textura, mezcla de fases, microtensiones) y las condiciones instrumentales (foco, centralización y monocromaticidad del haz y absorción).

La intensidad de un pico de difracción de rayos X se calcula empleando la siguiente ecuación,

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_k) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (1.6)$$

Donde, $Y_{i,c}$ es la intensidad calculada en el punto i del patrón de difracción, $y_{i,j}$ es la intensidad en el punto i del patrón de difracción debido a la fase j , S_j es el factor de escala correspondiente a la fase j , K_j representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase j , $L_{k,j}$ representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad, $F_{k,j}^2$ es el Factor de estructura de la fase j , $\phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta_k$ de la fase j , $P_{k,j}$ es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria, A = factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del

equipo de difracción, $y_{b,i}$ es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción.

Cálculo del factor de estructura.

La radiación dispersada por un material cristalino viene determinada por la ubicación de los átomos en los planos de difracción, siendo el factor de estructura el factor que proporciona información sobre la dispersión de todos los átomos en la celda unitaria. Por lo tanto, el factor de estructura indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está integrada por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase j y la posición de los átomos en la celda unitaria. El factor de estructura se calcula con la siguiente fórmula,

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad (1.7)$$

Donde, F_k es el factor de estructura, N_j es el sitio de ocupación de los átomos de la fase j que se encuentran en la unidad asimétrica, F_j es el factor atómico de dispersión del átomo j , h, k, l son los índices de Miller que producen la difracción, x_j, y_j, z_j son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria, $M_j = 8\pi^2 \bar{u}_s^2 \sin^2 \theta / \lambda^2 = B_j \sin^2 \theta / \lambda^2$ \bar{u}_s^2 es el desplazamiento cuadrático medio del átomo j provocado por vibraciones térmicas, $B_j = 8\pi^2 \bar{u}_s^2$ es el coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos originado por el efecto de la temperatura.

Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción.

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietvel. La forma de los picos observados en un patrón de difracción, la cual está determinada por la muestra y el instrumento, varía como una función de 2θ . Algunas de las funciones que se

utilizan para modelar el pico de difracción son las funciones Gaussiana (G), Lorenciana (L) y Pseudo-Voigt (pV),

$$G = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp(-4\ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2) \quad (1.8)$$

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \frac{1}{\left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]} \quad (1.9)$$

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (1.10)$$

Donde H_k es el ancho a la altura media del pico de difracción para la k -ésima reflexión, $(2\theta_i - 2\theta_k)$ es el ángulo de Bragg para la k -ésima reflexión, $\eta = 0$ la forma del pico es Gaussiana, $\eta = 1$ la forma del pico es Lorenciana, $0 < \eta < 1$ la forma del pico es una combinación lineal de ambas. Las fórmulas del modelo Pseudo-Voigt son: $\eta = N_A + N_B \cdot 2\theta$, η es el parámetro de mezcla de la forma del pico de difracción y se obtiene al refinar N_A y N_B .

Modelo del fondo de un patrón de difracción.

El fondo puede tener diferentes orígenes, ya sea debido a la presencia de una fase amorfa en la muestra, a la fluorescencia producida por ésta o bien es la señal del soporte. Cuando se refina el fondo, se emplea una función, un polinomio que lo represente de manera más precisa. Esto implica que el grado del polinomio puede aumentar de acuerdo a la complejidad del fondo; aumenta también el número de variables a refinar. El siguiente es un ejemplo de un polinomio de quinto orden,

$$y_{b,i} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad (1.11)$$

Donde $y_{b,i}$ es la intensidad del fondo en el punto i , B_m son las variables a refinar, $2\theta_i$ es un punto del patrón de difracción, BKPOS es el origen del polinomio.

Criterios de ajuste para el refinamiento.

Los criterios de ajuste más utilizados útiles para la evaluación de un refinamiento, especialmente en el caso de pequeños mejoramientos son:

(a) El residuo del patrón pesado (R_{wp}).

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (1.12)$$

(b) El residuo del valor esperado (R_{exp}).

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (1.13)$$

(c) El ajuste de "bondad" (χ^2).

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}; \quad 1 < \chi^2 < 1,3 \quad (1.14)$$

(d) Residuo del factor de Bragg (R_B).

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(obs)}} \quad (1.15)$$

Donde $y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el paso i , $y_{i(calc)}$ es la intensidad calculada en el punto i , W_i es el peso asignado, N es el número de datos observados, P es el número de parámetros a refinar, $y_{k(obs)}$ es la intensidad observada de la k -ésima reflexión, $y_{k(calc)}$ es la intensidad calculada de la k -ésima reflexión.

Sin embargo, los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietveld son:

1. El ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado. Para ello, en el refinamiento Rietveld se debe de incluir la gráfica con las intensidades calculadas, intensidades observadas y la curva diferencia.
2. No perder de vista el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento.

Además de estos dos criterios, la estructura cristalina debe de ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización tales como infrarrojo, Raman, microscopia, entre otros.

Requisitos para el uso del método de Rietveld.

Los requisitos que se deben de tomar en cuenta para aplicar el método de Rietveld son los siguientes:

- Tener una muestra cristalina
- Identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra.
- Contar con un software para realizar el refinamiento como DBWS, Fullprof, Retan, entre otros.
- Contar con los datos cristalográficos de cada una de las fases presentes en el material: grupo espacial, posición de los átomos, tipos de estructura cristalina, parámetro de red, entre otros.
- Realizar una medición lenta de la muestra (tamaño de paso 0,02 con un tiempo en cada paso de 2 a 9 segundos dependiendo de la cristalinidad de la muestra y de la disposición de un Difractómetro de rayos X.
- Contar con la función instrumental del Difractómetro de rayos X.

Aplicaciones.

Este método es una herramienta poderosa que permite obtener parámetros estructurales del patrón de difracción. Algunas de las aplicaciones del método de Rietveld son:

- Refinamiento de las coordenadas de los átomos y factores de ocupación.
- Análisis cuantitativo de fases cristalinas.
- Refinamiento de parámetros reticulares.
- Estudio de microdeformaciones.
- Análisis de textura.

Para este trabajo de investigación se empleó un difractómetro de rayos X que permite obtener perfiles de difracción de polvos mediante la Geometría Bragg-Brentano. Para el análisis de los perfiles de difracción experimentales, se utilizaron el software Match!3 con base de datos de patrones calculados PDF3, el software Dicvol para la indexación de los planos de difracción o índices de Miller y el software FullProf para el refinamiento Rietveld del patrón de difracción calculado.

1.4.2. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

Algunos investigadores consideran el Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) simultáneos, llamado Análisis Térmico TGA/DSC, como una técnica de caracterización eficaz. Debido a que se registran datos experimentales de dos propiedades importantes la variación de masa relativa porcentual (% peso) y la variación del flujo de calor (dQ/dt) de la misma muestra, cuando ésta es sometida a una tasa de calentamiento constante ($\Phi = dT/dt$) durante una misma corrida. De manera que, se dispone de información por un lado la que proporciona la técnica de TGA limitada a las reacciones de descomposición, oxidación y a procesos

tales como vaporización, sublimación y desorción, y por otro lado la información que proporciona la técnica de DSC limitada a las transformaciones exotérmicas y endotérmicas, las cuales permiten estudiar reacciones de procesos de estado sólido en condiciones fuera de equilibrio como difusión, cristalización y solidificación (Zambrano *et al.*, 2017).

Para un barrido de temperatura sobre una muestra generalmente la variación de la masa se representa en función del tiempo para el análisis TGA y la variación de flujo de calor se representa en función de la temperatura y del tiempo para el análisis DSC. Los cuales son representados en gráficos denominados termogramas.

Los equipos diseñados para realizar análisis térmico TGA/DSC simultaneo consisten de una balanza analítica muy sensible, un horno con programador de temperatura-tiempo, un flujómetro y un microprocesador que permite monitorear, almacenar, controlar y analizar los datos (Bottom, 2008; Zambrano *et al.*, 2017). En DSC la muestra y la referencia se mantienen aproximadamente a la misma temperatura a medida que la temperatura aumenta progresivamente de manera controlada, generalmente de forma lineal.

En la Figura 1.16 se muestra un esquema simplificado del sistema DSC.

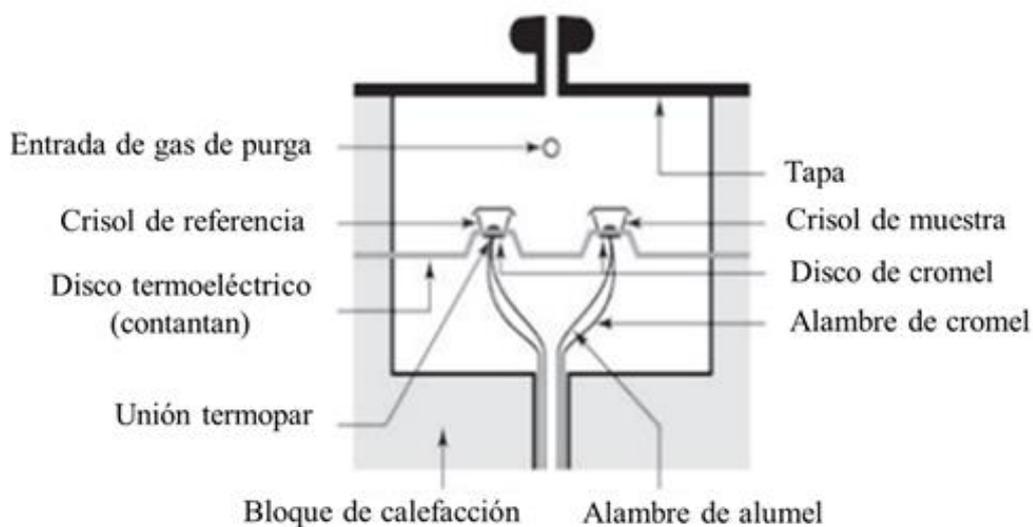


Figura 1.16. Esquema simplificado de la cámara y el conjunto muestra-referencia de un Calorímetro Diferencial de Barrido (Zambrano *et al.*, 2017).

El calor que fluye a través del disco termoeléctrico hacia el conjunto muestra-referencia es programado a una determinada velocidad de calentamiento constante ($d\Phi/dt$) y el aumento de temperatura en los crisoles es medido mediante los termopares colocados debajo de los crisoles. Se supone que la conductividad térmica de los medios de calentamiento (discos termoeléctricos y crisoles) se mantiene constante, por lo que se admite que la diferencia de calor transferido a los termopares es directamente proporcional al potencial eléctrico de salida. Esta diferencia de calor (de $1 \text{ mW} = 1 \text{ mJ/s}$) se gráfica contra la temperatura registrada, medida con los termopares.

El principio fundamental subyacente a la técnica de DSC se puede comprender cuando la muestra en estudio experimenta una transformación física, tal como la transición de fase. Para que esta transición de fase ocurra se necesita que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia, para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si la reacción es exotérmica o endotérmica, las cuales se presentan como picos (curvas positivas) o valles (curvas negativas), respectivamente. Los efectos térmicos debajo o sobre una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de reacción, entre otros.

Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a la reacción dada. Así, la entalpía de la reacción puede ser expresada por la siguiente ecuación,

$$\Delta H = KA \quad (1.16)$$

Donde ΔH es la entalpía de la reacción, A es el área bajo la curva (exo o endo) y K es la constante calorimétrica. Generalmente K varía de instrumento a instrumento, y puede ser determinada analizando una muestra con entalpía de transición conocida (Rathgeber *et al.*, 2015). Por lo tanto, el resultado de un experimento DSC es una curva de flujo de calor vs temperatura-tiempo (ΔH vs T-t).

Al igual que en el análisis térmico diferencial (DTA), la DSC en términos de la entalpía en función del tiempo ($\Delta H(t)$) tiene tres componentes, según la siguiente ecuación (Zambrano *et al.*, 2017),

$$\frac{\Delta H}{dt} = -\frac{\delta q}{dt} + (C_{PS} - C_{PR})\frac{dT}{dt} + RC_{PS}\frac{d^2q}{dt^2} \quad (1.17)$$

Donde el primer término representa el área bajo la curva, el segundo término contiene contribuciones de la referencia y el tercer término es la pendiente del pico, R es la energía térmica.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica de gran utilidad en la caracterización de aleaciones, en particular, en sistemas cuyos elementos constituyentes muestran cierto grado de miscibilidad, debido a que permite identificar y caracterizar las reacciones exotérmicas y endotérmicas que ocurren en la medida que se barre en temperatura. Pero en sistemas de tan baja solubilidad como la del silicio en aluminio, cuya máxima solubilidad es 1,65% peso Si (Vander y Asensio, 2009), la única reacción detectada en aleaciones preparadas por fundición por encima de esa solubilidad límite es

la reacción eutéctica (Shankar *et al.*, 2004). Además, factores externos como presión y temperatura, procesos de síntesis modificadores de microestructuras (Ti, B, Sr, P, Be, Mn y Cr, en pequeñas concentraciones modifican la temperatura eutéctica y el límite de solubilidad en aleaciones Al-Si (Ordoñez, 2016). La incorporación de elementos modificadores de microestructuras (Cao *et al.*, 2015) a la fundición de aleaciones Al-Si altera la solubilidad del silicio en aluminio, generando cambios estructurales importantes desde el punto de vista de su aplicabilidad industrial y comercial, y los ternarios que se obtiene con pequeñas concentraciones de estos elementos modificadores, muestran una importante variación de la temperatura eutéctica.

Para esta investigación se empleó un equipo de análisis térmico simultáneo TGA/DSC que permite obtener simultáneamente termogramas de la masa en por ciento (%) peso y el flujo de calor en función de la temperatura y tiempo, en muestras de polvos.

1.4.3. Microscopia electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica que permite observar y caracterizar materiales orgánicos e inorgánicos heterogéneos de escala nanométrica (nm) a micrométrica (μm). Su principal uso es la obtención de imágenes topográficas en el rango de magnificación de 10 a 100 000X, donde la zona que se va a examinar o el microvolumen que se va a analizar se irradia con un haz de electrones finamente enfocado, que puede ser barrido en una trama (mapa de bits) a través de la superficie de la muestra para formar imágenes o puede ser estático para obtener un análisis en una posición seleccionada. Los tipos de señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra incluyen electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE), rayos X característicos y otros fotones de diversas energías. Estas señales se obtienen de volúmenes de emisión específicos dentro de la muestra y pueden utilizarse

para examinar muchas características de la muestra (topografía de la superficie, cristalografía, composición, entre otras.) (Goldstein *et al.*, 2003).

Las señales de imágenes de mayor interés son las de SE y de BSE, ya que éstas varían principalmente como resultado de la diferencia en la topografía de la superficie. La emisión de los SE, confinada a un volumen muy pequeño cerca de la zona de impacto del haz para determinadas elecciones de la energía del haz, permite obtener imágenes con una resolución aproximada al tamaño del haz de electrones enfocado. En este contexto el ruido es el factor limitante más importante en la microscopía electrónica de barrido. Debido a la presencia de ruido, nos vemos obligados a operar el SEM para maximizar la corriente del haz disponible y la dosis del haz (corriente \times tiempo) a costa de una resolución de imagen, disminuir un aumento de la carga y un mayor daño a la muestra (Joy *et al.*, 1996; Schatten y Pawley, 2008). En su defecto lo que se quiere es Maximizar la relación señal / ruido para obtener una buena imagen. El aspecto tridimensional de las imágenes se debe a la gran profundidad de campo del microscopio electrónico de barrido, así como al efecto de relieve de sombras del contraste de los SE y de los BSE. Por su parte, el análisis de los rayos X característicos emitidos por las muestras puede permitir tanto una identificación cualitativa como una información elemental cuantitativa, de regiones con dimensiones nominal de 1 μm de diámetro por 1 μm de profundidad en condiciones normales de funcionamiento.

Medición de la composición elemental.

La interacción del haz de electrones con la muestra produce dos tipos de emisiones de fotones de rayos X, que componen el espectro de rayos X: Los rayos X característicos, cuyas energías específicas proporcionan una huella digital para cada elemento, con la excepción del H y de He, que no emiten rayos X; y, los rayos X continuos, que se producen en todas las energías de los fotones desde el umbral de medición hasta la energía máxima de emisión

(E_0) y forman un fondo debajo de los rayos X característicos. El espectro de rayos X puede utilizarse para identificar y cuantificar los elementos específicos (exceptuando H y He) presentes en el interior del volumen de interacción excitado por el haz de electrones, que tiene dimensiones que van desde aproximadamente 100 nm a 10 μm dependiendo de la composición y la energía del haz de electrones en un amplio rango de concentraciones (C, expresado en fracción de masa): $0,1 < C \leq 1$ "Constituyente mayor", $0,01 \leq C \leq 0,1$ "Constituyente menor" y $C < 0,01$ "Constituyente traza". Este espectro de rayos X se mide con el semiconductor Espectrómetro de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS), que puede detectar fotones desde un umbral de aproximadamente 40 eV hasta E_0 (tan alta como 30 keV). El software del fabricante permite coleccionar y analizar los espectros, y estas herramientas se pueden aumentar significativamente con el software de código abierto del Instituto Nacional de Normas y Tecnología DTSA II para el procesamiento espectral cuantitativo y la simulación. (Goldstein *et al.*, 2018).

El software analítico soporta el microanálisis cualitativo de rayos X, que consiste en asignar los picos característicos reconocidos en el espectro a elementos específicos. Sin embargo, este análisis presenta desafíos significativos debido a las interferencias mutuas que pueden producirse entre ciertas combinaciones de elementos, por ejemplo, Ti y Ba; S, Mo y Pb; y muchos otros, especialmente cuando los picos de los componentes principales interfieren con los picos de los constituyentes menores o de las trazas. La intensidad característica de cada pico se determina automáticamente por procedimientos de ajuste de picos, como el método de mínimos cuadrados lineales múltiples. La intensidad medida para cada elemento es proporcional a la concentración de ese elemento, pero esa intensidad también se ve modificada por todos los demás elementos presentes en el volumen de interacción a través de sus influencias en la dispersión de electrones (efecto matriz de "número atómico", Z), la absorción de rayos X en la muestra (efecto matriz de "absorción", A) y la generación de rayos X inducida por la absorción de los rayos X (efectos matriciales de

"fluorescencia secundaria", F, inducido por los rayos X característicos y, c, inducido por los rayos X continuos). La compleja física de estas correcciones matriciales "ZAFc" se ha convertido en algoritmos mediante un enfoque combinado teórico y empírico. Por su parte, la base del microanálisis cuantitativo de rayos X es el "protocolo de relación k": Medición en condiciones idénticas (energía del haz, dosis de electrones conocida y rendimiento del espectrómetro) de las intensidades características de todos los elementos reconocidos en el espectro desconocido frente a un conjunto de estándares que contienen esos mismos elementos, produciendo un conjunto de relaciones k, para cada elemento de la incógnita, dado por,

$$I_{Desconocido} / I_{Estándar\ desconocido} \quad (1.18)$$

Los estándares son materiales de composición conocida que se prueban para ser homogéneos a escala microscópica, y preferentemente homogéneos a nanoescalas. Los estándares pueden ser tan simples como elementos puros, por ejemplo, C, Al, Si, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Ag, Au, entre otros, pero para los elementos que no son estables en el vacío (por ejemplo, elementos gaseosos como el O) o que se degradan durante el bombardeo de electrones (por ejemplo, S, P y Ga), se pueden utilizar en su lugar compuestos estequiométricos estables MgO para el O, FeS₂ para el S y GaP para el Ga y el P. El análisis más preciso se realiza con estándares medidos en el mismo instrumento que la(s) incógnita(s), idealmente en la misma operación de medición, aunque los espectros estándar de archivos pueden utilizarse eficazmente si se aplica un programa que garantice la constancia de las condiciones de medición, incluyendo los parámetros de rendimiento del espectrómetro. Con un protocolo de medición basado en estándares y correcciones de la matriz ZAFc, la precisión del análisis puede expresarse como una desviación relativa del valor esperado (RDEV),

$$RDEV(\%) = [(Medido - Verdadero) / Verdadero] \times 100\% \quad (1.19)$$

Sobre la base de extensas pruebas de composiciones homogéneas binarias y de múltiples componentes, la distribución de los valores RDEV de los principales componentes es tal que un rango de $\pm 5\%$ captura 95% de todos los análisis. El uso de espectros estables con alto espectro de recuento integrado estables (>1 millón de recuentos totales desde el umbral hasta E_0), ahora posible con el detector de deriva de silicio (SDD-EDS), permite alcanzar este nivel de precisión para los constituyentes principales y para los constituyentes mayores y menores, incluso cuando hay una gran relación de concentración, es decir un constituyente mayor que interfiere con un constituyente menor. Los constituyentes "traza" que no sufren interferencias graves pueden medirse hasta límites de detección tan bajos como $C = 0,0002$ (200 partes por millón) con espectros que contienen más de 10 millones de recuentos. Para situaciones de interferencia, se requieren espectros de recuento mucho más altos (>100 millones de recuentos).

En un protocolo alternativo de "análisis sin estándares" utiliza bibliotecas de espectros estándar ("estándares remotos") medidos en una plataforma MEB diferente con un espectrómetro EDS similar. Estos espectros de biblioteca se ajustan a las condiciones de medición locales mediante la comparación de uno o más espectros clave (p. ej. Los espectros medidos localmente de determinados elementos como Si y Ni). La interpolación/extrapolación se utiliza para suministrar intensidades espectrales para elementos que no están presentes o en una energía del haz no representada en el conjunto de elementos de la biblioteca. Las pruebas realizadas en el método de análisis sin estándar han mostrado que se necesita un rango de RDEV de $\pm 25\%$ relativo para capturar el 95% de todos los análisis. La EDS de alto rendimiento (>100 kHz) permite recoger mapas de intensidad de rayos X con representación en escala de grises de diferentes niveles de concentración (p. ej, Figura. 1.17a). El mapeo composicional por espectro (SI) recoge un espectro EDS completo en cada matriz x-y, y después de aplicar el procedimiento de análisis cuantitativo en cada píxel, se crean imágenes de

cada elemento en las que se asigna el nivel de gris/color (p ej. Figura. 1.17b).

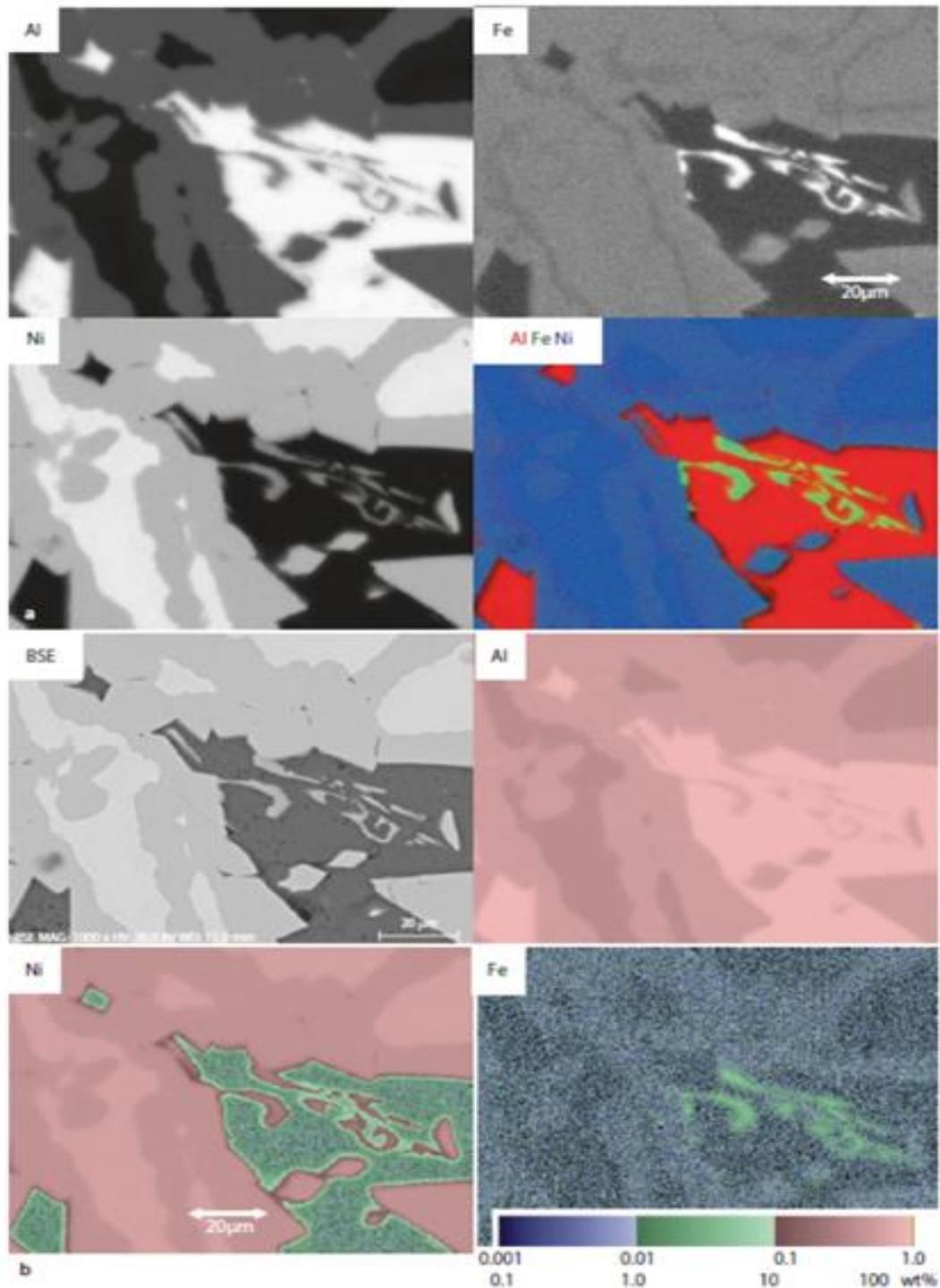


Figura 1.17. a) Mapas de intensidad de rayos X EDS para Al, Fe y Ni, y superposición de colores; Aleación de níquel Raney; $E_0 = 20$ keV. b) Imagen MEB / EDS (suma) y mapas de composición correspondientes a (a).

Medición de la estructura del cristal.

Un haz de electrones que incide sobre un cristal puede sufrir canalización de electrones en una capa poco profunda cercana a la superficie que aumenta la penetración inicial del haz, para determinadas orientaciones del haz con respecto a los planos del cristal. La penetración adicional da lugar a una ligera reducción del coeficiente de retrodispersión de electrones, lo que crea un débil contraste cristalográfico (en unos pocos porcentajes) en las imágenes de MEB, por lo que se generan diferencias en la orientación cristalográfica local: Límites de grano, deformaciones de bandas, entre otros, (Figura 1.18a). Los electrones retrodispersados que salen de la muestra están sujetos a efectos de difracción cristalográfica, produciendo pequeñas modulaciones en las intensidades dispersadas a diferentes ángulos que se superponen a la distribución angular general que produciría un amorfo. El "patrón de difracción de retrodispersión de electrones (BSD)" resultante, proporciona amplia información sobre la orientación local, como se muestra en la Figura 1.18b, para un cristal de Hematita.

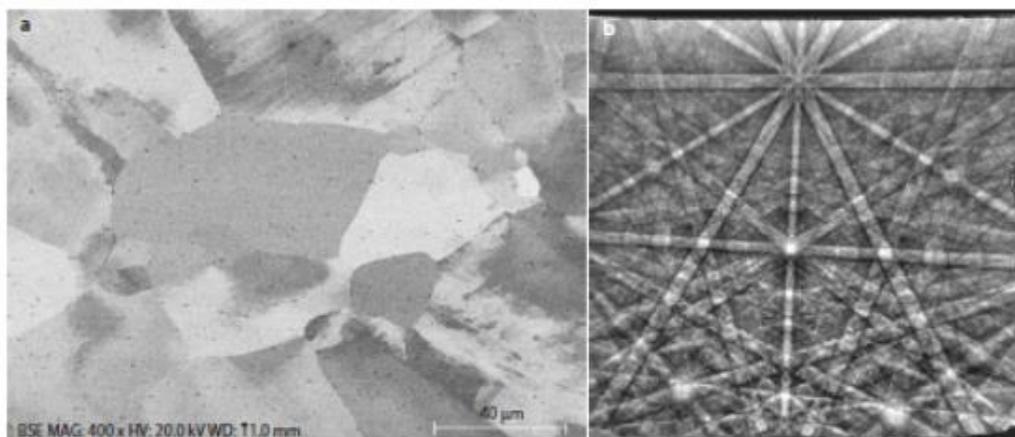


Figura 1.18. a) Contraste de canalización de electrones que revela límites de grano en una aleación de Ti (composición nominal: Ti-15Mo-3Nb-3Al-0.2Al); $E_0 = 20$ keV. B) Patrón de difracción por retrodispersión de electrones (EBSD) de hematitas a $E_0 = 40$ keV.

Las separaciones angulares del patrón de difracción por retrodispersión de electrones (EBSD) proporcionan mediciones del espaciado del plano del cristal, mientras que el patrón EBSD general revela elementos de simetría. Esta información cristalográfica combinada con información del análisis

elemental obtenida simultáneamente de la misma región de la muestra, puede utilizarse para identificar la estructura cristalina de una pieza desconocida (Goldstein *et al.*, 2018).

Microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido inventado por el físico alemán Manfred Von Ardenne en 1937, es un instrumento que crea imágenes magnificadas que revelan información a escala microscópica de tamaño, forma, composición, cristalografía y otras propiedades físicas y químicas de una muestra.

El principio de funcionamiento básico consiste de generar un haz de electrones energético finamente enfocado, por medio de la emisión de una fuente de electrones. La energía de emisión del haz de electrones, E_0 , se selecciona típicamente en el rango de 0,1 a 30 keV. Luego de la emisión y la aceleración a alta energía, el haz de electrones es modificado mediante aberturas, lentes magnéticas y/o electrostáticas que actúan para reducirlo sucesivamente y bobinas electromagnéticas que permiten escanear el haz enfocado en un patrón de trama (x-y) para colocarlo secuencialmente en una serie de lugares discretos ligeramente espaciados en la muestra.

Los recientes desarrollos de los cañones de electrones de alto rendimiento, los correctores de aberración y las lentes de alto rendimiento forman parte de un intento de controlar el ruido y, al mismo tiempo, lograr niveles de resolución cada vez más altos. Lejos de ser una perturbación externa impuesta a la señal, el ruido en el microscopio electrónico de barrido – a menudo llamado ruido de disparo o ruido Johnson – es una propiedad integral de la señal y nunca puede ser eliminado o desactivado. Lo mejor que se puede conseguir es maximizar la relación señal/ruido (SNR). El ruido también puede añadirse a la imagen desde otras fuentes: El detector que recoge la señal de los electrones y los circuitos electrónicos que amplifican y

digitalizan la señal. Sin embargo, en un MEB moderno que funcione y se mantenga adecuadamente, las mediciones muestran (Joy *et al.*, 1996) que estas contribuciones adicionales son significativamente menores en magnitud que el ruido estadístico inherente a la señal y, por lo tanto, no será necesario considerarlas más.

En la Figura 1.19 se muestra un microscopio electrónico de barrido FEI Inspect-F50 con EDS acoplado, típico.

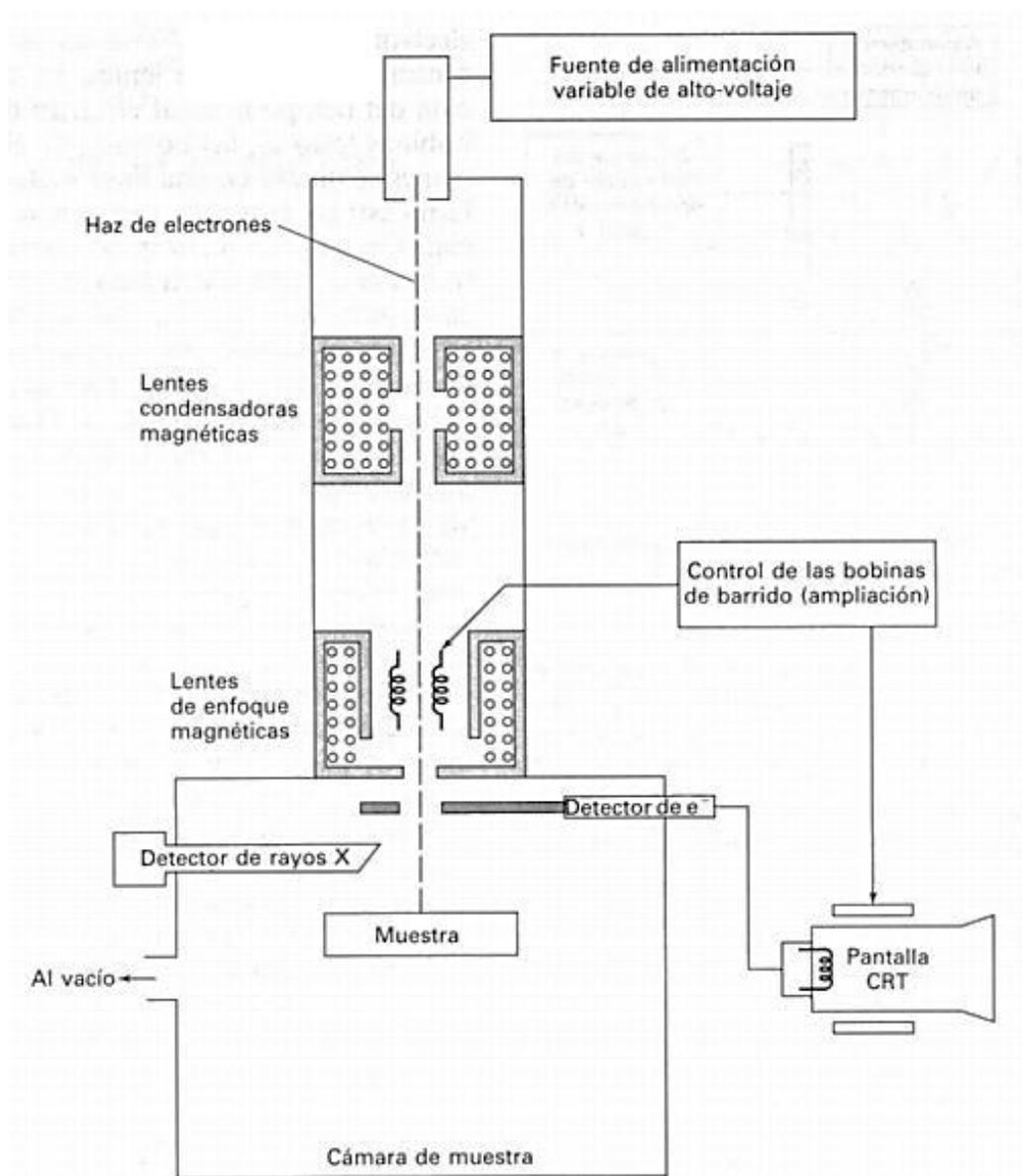


Figura 1.19. Representación en bloques de un Microscopio Electrónico de Barrido FEI Inspect-F50 con EDS acoplado.

En cada lugar discreto del patrón de barrido, la interacción del haz de electrones con la muestra produce dos productos electrónicos salientes: Los electrones retrodispersados (BSE), que son electrones del haz que emergen de la muestra con una gran fracción de su energía incidente después de experimentar deflexiones de los campos eléctricos por los átomos de la muestra; y, los electrones secundarios (SE), que son electrones de los átomos de la muestra expulsados de la superficie de la muestra por los electrones del haz de electrones. Es importante resaltar que el haz de electrones suele tener alta energía, sin embargo, los electrones secundarios escapan de la superficie de la muestra con energías cinéticas muy bajas, en el rango de 0 a 50 eV, debido a que experimentan una baja transferencia de energía cinética.

En la Figura 1.20 se muestra la interacción del haz de electrones de alta energía sobre la superficie de un material cristalino en un microscopio electrónico de barrido.

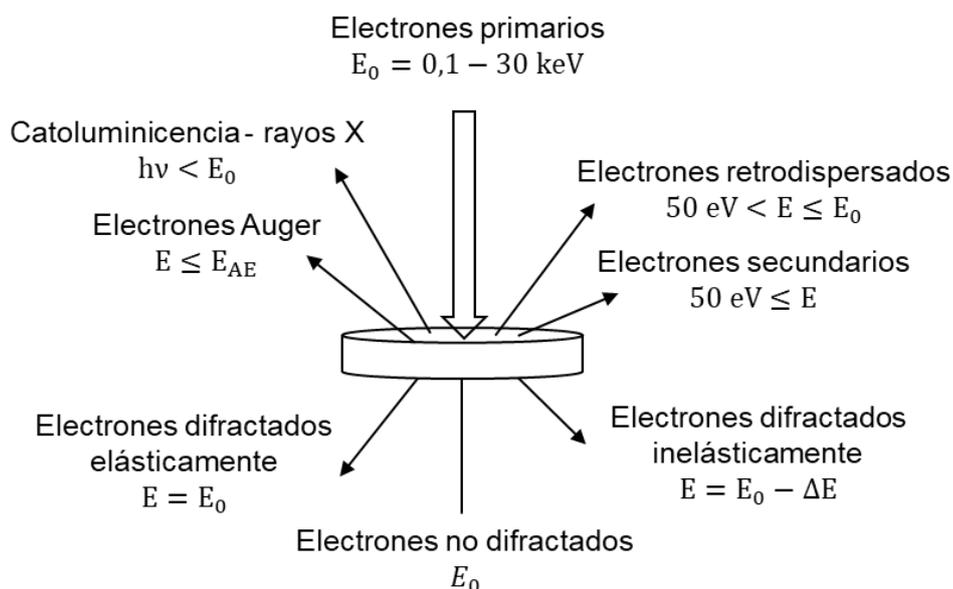


Figura 1.20. Interacción del haz de electrones de un microscopio electrónico de barrido sobre la superficie de un material cristalino (Hawkes, 2008).

En la Figura 1.21 se muestra un modelo de los niveles de emisión de las diferentes radiaciones emitidas por electrones de alta energía en un microscopio electrónico de barrido.

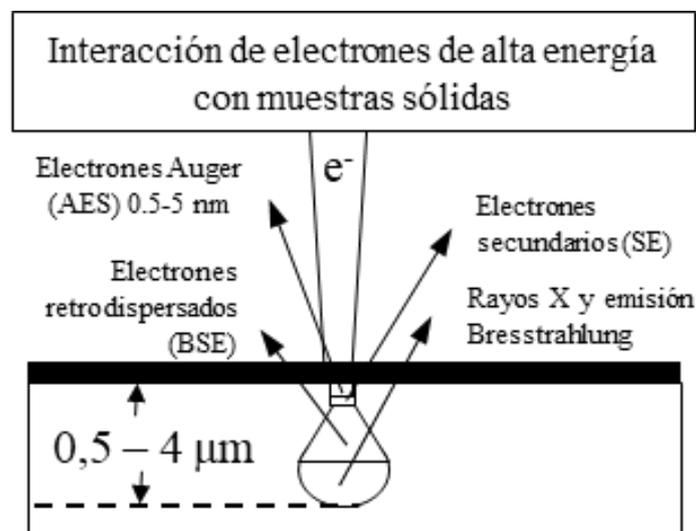


Figura 1.21. Niveles de emisión de las diferentes radiaciones emitida desde la superficie de un material cristalino en un microscopio electrónico de barrido (Hawkes, 2008).

Todos los MEB tienen una configuración básica (Skoog, 2001),

- *Sistema de emisión de electrones*: Conformado por el cañón de electrones, que consiste de un tríodo en el que un filamento de Wolframio (W) o de Hexaboruro de lantano (LaB_6) proporciona una corriente electrónica de 200 nA, con energías ajustables entre 1 a 30 keV; dos lentes condensadoras que reducen el tamaño del haz; una tercera lente condensadora cuya función es la de focalizar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra; y, un sistema de deflexión encargado de generar el barrido del haz de electrones sobre la superficie de la muestra.
- *Porta-muestras*: Permite mover las muestras en el espacio tridimensional, siendo el eje z paralelo al eje óptico. Las muestras se pueden rotar en el plano x-y los 360° con inclinaciones de -15° a 75° en z.

- *Sistema de detección de las diferentes emisiones:* El haz de electrones al incidir sobre la muestra produce diferentes tipos de emisiones, las cuales pueden ser analizadas con sistemas de detección apropiados.

Un microscopio electrónico de barrido FEI Inspect-F50 de alta potencia con dispositivo analizador de dispersión de energía acoplado, fue empleado en este trabajo para obtener micrográficas a diferentes magnificaciones y mapas de las muestras fabricadas en polvo y compactadas.

1.4.4. Resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica (ρ) es una propiedad física intrínseca sensible a pequeños cambios microestructurales generados por factores externos temperatura, presión y concentración, en materiales conductores. Es definida como el coeficiente de transporte que cuantifica la relación entre el flujo de electrones generado como consecuencia de la transferencia de momentum y energía durante la disipación de los electrones por un centro dispersivo y el campo eléctrico aplicado (Luigi, 1980).

Teóricamente la resistividad eléctrica en los materiales conductores se derivada de la ecuación de transporte de Boltzmann y el modelo de electrones libres, quedando expresada en términos del tiempo de relajación como,

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau(k)} \quad (1.20)$$

Siendo m la masa efectiva relacionada con la energía de Fermi del material, e la carga del electrón, n la densidad de electrones y $\tau(k)$ el tiempo de relajación que tiene en cuenta todos los centros dispersivos electrón-defecto (o electrón-impureza), electrón-fonón y electrón-superficie (Smith, 1961; Blatt, 1957, Luigi y Febres, 1992), los cuales contribuyen a la resistividad eléctrica de forma aditiva en materiales no magnéticos mediante la relación,

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_f} \quad (1.21)$$

Donde τ_0 es la componente residual y τ_f el componente fonónico.

De acuerdo con la Regla de Matthiessen la resistividad eléctrica en metales y aleaciones es aproximadamente la suma de dos términos derivados de las ecuaciones (1.20) y (1.21),

$$\rho = \sum_i \rho_i = \rho_0 + \rho_f(T) \quad (1.22)$$

Un componente residual afectado por la dispersión de los electrones debido a las impurezas e imperfecciones de la red, también influenciado por cambios en la distribución de átomos en solución sólida, así como por la concentración de los constituyentes del material, y un componente fonónico dependiente de la temperatura. Para pequeñas cantidades de impurezas a bajas concentraciones la resistividad residual (ρ_0) se comporta de forma lineal con la concentración y es casi independiente de la temperatura (Rossiter, 2003).

En compuestos binarios del tipo $A_{1-x}B_x$ (Regla de Nordheim) cuando un electrón en movimiento dentro del conductor es dispersado por un centro dispersivo ocurre una transferencia de momentum y energía entre el electrón y la red, como se muestra en la Figura 1.22.

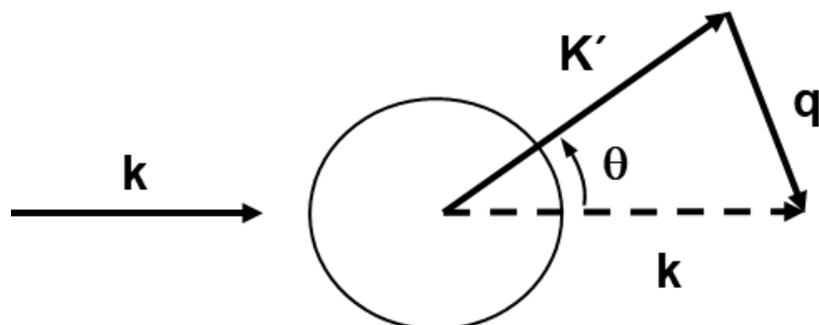


Figura 1.22. Esquema del proceso de dispersión entre el electrón y un centro dispersivo.

Se considera que los átomos de la red tienen mayor masa que los electrones, por lo que la energía ganada o disipada por los electrones será mucho menor que su energía total. La importancia de esta suposición radica en que los electrones en estados de energía cercanas a la energía de Fermi pueden ser disipados. De esta manera, solo se necesita calcular la probabilidad de transición de los electrones cuya energía está muy cercana a la energía máxima, pudiéndose definir cualquier propiedad electrónica con respecto al nivel de Fermi.

En este contexto, se asume que la contribución de los átomos de soluto que están completamente aislados o en forma de zonas Guiner-Preston y la contribución de los fonones obedecen la Regla de Mathiessen. De manera que, en la aproximación de Born el tiempo de relajación asociado con la dispersión de los átomos de soluto se puede escribir como (Luiggi y Febres, 1992),

$$\tau(k) = \frac{\Omega_0 k_F m}{4\pi^2 \hbar} \iiint |S(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle \mathbf{k} | W_s - W_S | \mathbf{k}' \rangle|^2 (1 - \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}) d\Omega_{\mathbf{k}'} \quad (1.23)$$

Donde $|S(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle \mathbf{k} | W_s - W_S | \mathbf{k}' \rangle|$ es la probabilidad por unidad de tiempo de que un electrón sea dispersado elásticamente desde \mathbf{k} a \mathbf{k}' , $S(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ es el factor de estructura de los átomos sustitucional distribuidos en N sitios del cristal, $W_s - W_S$ es la diferencia entre el potencial de átomos de soluto (s) y átomos de solvente (S), $(1 - \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'})$ representa la transferencia de momentum en el proceso de dispersión del electrón.

El comportamiento de la resistividad eléctrica de las aleaciones se distingue generalmente de la de los metales puros por la menor importancia del componente fonónico o térmico de la resistividad, ya que el componente residual se convierte en el factor predominante a temperatura ambiente o bajas temperaturas.

El efecto de los elementos de aleación sobre la resistividad eléctrica depende de su tipo, concentración y de la forma en cómo estos elementos están presentes dentro de la matriz del metal huésped, es decir si están en solución sólida individual, formando aglomerados atómicos o fases (Mülazimoglu, 1988; Luiggi y Febres, 1992).

La resistividad eléctrica de metales y aleaciones puede ser medida indirectamente tanto en corriente continua (DC) como en corriente alterna (AC). En principio ambos sistemas de medida deberían conducir a un mismo valor de la resistividad eléctrica a bajas frecuencias. Sin embargo, el valor que se obtenga de la resistividad eléctrica dependerá de manera directa de efectos geométricos, de superficie (*skin*) y de contactos físicos, todos ellos asociados al método de medición, y dependerá de manera indirecta de los modelos teóricos clásicos y cuánticos que sean aplicados (Rossiter, 2003, Luiggi y Febres, 1992, Luiggi *et al.*, 1980; Aker y Kaya, 2017; Kaganova y Kaganov, 2006; Ochoa *et al.*, 2012).

La teoría presentada si bien es general es válida para procesos de transformación por precipitación. En las aleaciones de Al con Si, éste aparece a partir de la precipitación de la fase alfa o directamente durante la precipitación a partir del líquido. En los procesos de colada no se alcanza un equilibrio total apareciendo Si libre, por lo que se suele añadir Na o Fe para desplazar el eutéctico y disminuir su temperatura en una reacción de modificación. Luego el Si precipita de forma dispersa y uniforme en vez de placas alargadas. Al existir numerosos precipitados dispersos se dificulta el desplazamiento de dislocaciones y a su vez de grietas aumentando la resistencia (resistividad). Además, se provoca una disminución del coeficiente de expansión térmica debido a la disminución de grandes límites de granos evitándose así el choque de las deformaciones de dos fases distintas a lo largo de estos (Bayo, 2011).

En este trabajo se aplicó como proceso de síntesis el proceso de aleación mecánica (AM) el cual introduce una variedad de defectos e impurezas en la mezcla y, además se añadió un controlador de proceso (ACP) cuyo efecto químico hace minimizar la soldadura en frío del aluminio y permite homogeneizar los tamaños de granos del producto molido. Variando el tiempo de molienda y la concentración de Si podemos generar cambios del eutéctico y también del límite de solubilidad del Si en Al, sin tener que añadir elementos modificadores de microestructura como en el proceso de fundición.

1.4.4.1. Corrientes de Foucault (*Eddy-currents*)

En el esquema de las corrientes de Eddy o corrientes parásitas (Figura 1.23), la impedancia del sensor $Z(\omega, \sigma)$ puede escribirse en función del producto de la frecuencia de sensor (ω) y de la conductividad de la muestra (σ).

$$Z(\omega, \sigma) = Z(\omega \cdot \sigma) \quad (1.24)$$

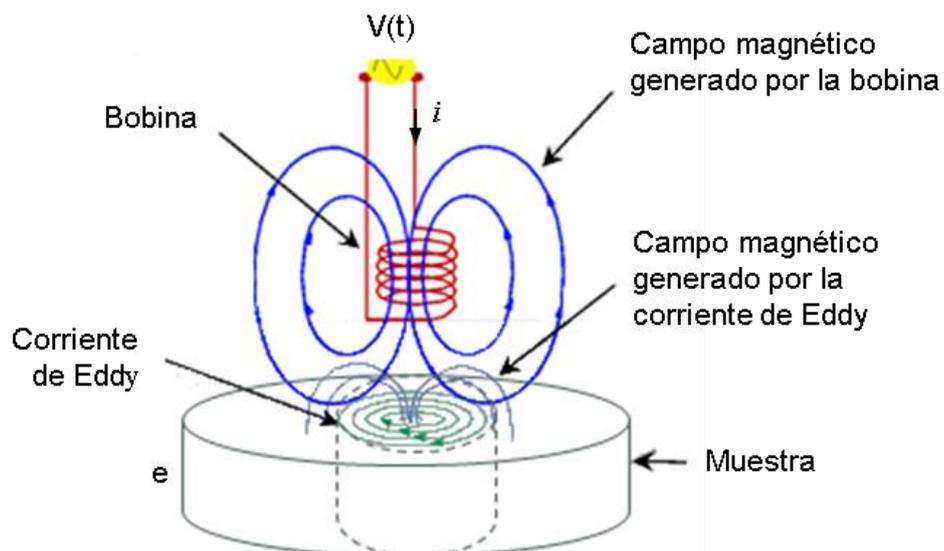


Figura 1.23. Esquema de las corrientes de Eddy. Descubiertas por el físico francés León Foucault en 1851.

Para una muestra referencia cuya conductividad σ_0 es conocida, provocará una impedancia en el sensor de la forma $Z(\omega_0, \sigma_0)$ a la frecuencia de sensor ω_0 . De manera que, una muestra de conductividad σ_ω desconocida provocará en el sensor una impedancia de la forma $Z(\omega, \sigma_\omega)$ a la frecuencia de sensor (ω), sin embargo la frecuencia ω puede ajustarse de manera tal que $\sigma_\omega = (\omega_0/\omega)\sigma_0$. Por lo tanto, habrá una frecuencia de sensor ω_1 (en el rango de frecuencias del equipo) a la cual se tenga una expresión general que permita conocer la conductividad de un material de impedancia desconocida a partir de un material de referencia de impedancia conocida (Dodd y Deeds, 1968),

$$\sigma_\omega = \sigma_0 \left[1 + \frac{\omega_0 - \omega_1}{\omega_0} \frac{|Z(\omega_0, \sigma_0) - Z(\omega_0, \sigma_\omega)|}{|Z(\omega_0, \sigma_\omega) - Z(\omega_1, \sigma_\omega)|} \right]^{-1} \quad (1.25)$$

En este trabajo la resistividad eléctrica en muestras compactadas fue obtenida a partir de medidas directas de la conductividad eléctrica, utilizando un sensor que registra medidas de la conductividad en materiales no ferromagnéticos. Mediante la interacción electromagnética inducida por la corriente alterna de la bobina del sensor y las corrientes parásitas inducidas en la superficie de la muestra, en el sensor se registra la medida de la conductividad en unidades de MS/m.

1.4.4.2. Impedancia eléctrica

La espectroscopia de impedancia eléctrica (EIS) es una técnica importante en la caracterización eléctrica y electroquímica de materiales, básicamente por su capacidad de diferenciar las diferentes interfaces que pudiesen coexistir en el mismo, consiguiendo su mayor aplicación en estudios de corrosión y comportamiento dieléctrico de los materiales. Su naturaleza, como una cantidad compleja cuya parte real es resistiva y la compleja capacitiva / inductiva, genera información valiosa sobre otras propiedades

del material (Barsoukov y Macdonald, 2018; Cosarinsky *et al.*, 2015; Azam *et al.*, 2010; Lanfredi *et al.*, 2011).

En este trabajo, lejos de un análisis exhaustivo de la impedancia eléctrica, se quizó mostrar como el módulo de la impedancia se comporta durante el proceso de aleación mecánica y como la concentración de Si afecta dicha propiedad. Para ello se empleó un Potenciostato el cual es empleado en el Instituto Venezolano de Investigación Científica (IVIC) solo para análisis electroquímico. Por lo cual representó un desafío realizar las medidas de las aleaciones metálicas fabricadas para esta tesis doctoral.

1.5. Teoría cinética de reacción

La velocidad a la que ocurre una reacción en un proceso de estado sólido fuera de equilibrio se puede describir mediante el producto de dos funciones, una relacionada con la temperatura y otra relacionada con la extensión de conversión de la reacción (Luiggi, 2015; Luiggi y Valera, 2017),

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) F(\alpha) \quad (1.26)$$

Donde α es la extensión de conversión (fracción trasformada), t es el tiempo de ocurrencia de la reacción, T es la temperatura absoluta, $d\alpha/dt$ es la velocidad de reacción, $K(T)$ es la constante de reacción y $F(\alpha)$ es la función cinética que se asocia con los mecanismos físicos que generan la reacción. Existe una variedad de modelos asociados a los mecanismos físicos, que se describen más adelante.

La constante de reacción $K(T)$, se describe mediante la relación de Arrhenius,

$$K(T) = K_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.27)$$

Donde K_0 es el prefactor de Arrhenius, Q es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura experimental.

En la literatura se reportan varios modelos físicos de funciones cinéticas, $F(\alpha)$, asociados a los mecanismos físicos que generan la reacción y que cubren las diferentes reacciones que ocurren en estado sólido de no equilibrio (Christian, 1975; Gallagher, 1998; Haines, 2002) citados por Luiggi y Valera (2017).

Los modelos físicos más comunes están listados en la siguiente Tabla 1.8, han sido propuestos tomando en cuenta la geometría y fuerza motriz (Khawam y Flanagan, 2006; Sánchez, *et al*, 2010) citados por Perejón (2011).

Tabla 1.8. Funciones cinéticas $F(\alpha)$, su derivada $F'(\alpha)$ e integral $g(\alpha)$, para los modelos físicos más usados en la literatura (Luiggi y Valera, 2017).

Símbolo	$F(\alpha)$	$F'(\alpha)$	$g(\alpha) = \int \frac{1}{F(\alpha)} d\alpha$
R2	$(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}}$	$2 \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} \right]$
R3	$(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$	$-\frac{2}{3(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}}$	$3 \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]$
F1	$(1 - \alpha)$	-1	$-\ln(1 - \alpha)$
A_n	$(1 - \alpha)[\ln(1 - \alpha)]^{1 - \frac{1}{n}}$	$n \ln(1 - \alpha) + n - \frac{1}{[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}}}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}}$
D2	$-\frac{1}{\ln(1 - \alpha)}$	$-\frac{1}{[(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)]^2}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
D3	$\frac{3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{2 \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]}$	$\frac{\frac{1}{2} - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}}{\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^2}$	$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^2$
D4	$\frac{3}{2 \left[(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]}$	$-\frac{(1 - \alpha)^{-\frac{4}{3}}}{2 \left[(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]^2}$	$\left(1 - \frac{2\alpha}{3} \right) - (1 - \alpha)^{\frac{4}{3}}$
L2	$2 \left(\alpha^{\frac{1}{2}} - \alpha \right)$	$\frac{1}{\alpha^{\frac{1}{2}}} - 2$	$-2 \ln \left(\alpha^{\frac{1}{2}} - 1 \right)$
Mnm	$c(1 - \alpha)^n \alpha^m$	$c(1 - \alpha)^n \alpha^m \left[\left(\frac{m}{\alpha} \right) - \left(\frac{n}{1 - \alpha} \right) \right]$	$\frac{\alpha^{m+1}(1 - \alpha)^n}{n + m + 1} + \frac{n}{n + m + 1} \int \alpha^m (1 - \alpha)^{n-1} d\alpha$

Donde, R2 es la reacción controlada por los contornos de la fase (área de contracción), R3 es la reacción controlada por los contornos de la fase (volumen de contracción), F1 es la nucleación aleatoria seguida por un

crecimiento instantáneo de núcleos (Ecuación de Avrami-Erofeev $n = 1$), A_n es la nucleación aleatoria y crecimiento de los núcleos a través de diferentes modelos (Ecuación de Johnson-Melh-Avrami-Erofeev-Kolmorov $n \neq 1$), D_2 es la difusión bidimensional, D_3 es la difusión tridimensional (Ecuación de Jander), D_4 es la difusión tridimensional (Ecuación de Ginstling-Brounshtein), L_2 es la escisión aleatoria de cadena de polímero, M_{nm} es el esquema mixto de Sesták-Berggren (Sesták, 2005; Sesták, 2011).

Todas esas funciones, con la excepción de las funciones A_n y M_{nm} , establecen una dependencia fija con la extensión de conversión α , lo que se traduce en una forma funcional única. En cambio, el modelo A_n , conocido como modelo de JMAEK (Johnson-Mehl-Avrami-Erofeev) de uso frecuente, es el producto de dos funciones una fija $(1-\alpha)$ decreciente y una función logarítmica dependiente de n , sin embargo, su rango de validación y realidad de parámetros obtenidos ha sido cuestionado en ciertos casos. Por su parte el esquema mixto M_{nm} , llamado también modelo SB (Sesták-Berggren), combina dos funciones variables una decreciente $(1-\alpha)^n$ y otra creciente α^m cuyas formas funcionales dependen de los exponentes n y m , respectivamente (Luiggi y Valrera, 2017). Además, la función M_{nm} presenta dos mínimos relativos en $\alpha = 0$ para m par y $\alpha = 1$ para n par, y un máximo relativo en $\alpha = m / (m + n)$ para m y n pares o impares cuyos valores de ajuste permiten reproducir las funciones cinéticas consideradas en la Tabla 1.8. Las expresiones A_n y M_{nm} presentan un rango común de existencia para valores particulares de los parámetros n y n y m , respectivamente (Sesták, 2011; Luiggi, 2015).

Perejón *et al.* (2011), establece que el análisis cinético combinado (ACC) es un método que permite determinar el triplete cinético formado por el prefactor de Arrhenius K_0 , la energía de activación Q y el mecanismo físico definido por la función cinética $F(\alpha)$, a partir del análisis simultáneo de un conjunto de diferentes curvas previamente medidas utilizando cualquier

programa de temperatura no necesariamente lineal. Con este método, el modelo cinético puede ser determinado de la siguiente forma general,

$$F(\alpha) = c (1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (1.28)$$

Donde c es una constante de proporcionalidad adimensional.

El modelo cinético de la ecuación (1.28) puede ajustarse con cierta precisión a cada modelo cinético de la Tabla 1.8, lo cual se hace por regresión lineal ajustando los parámetros n y m hasta lograr un ajuste para valores del coeficiente de correlación R^2 considerados aceptables. En nuestro caso el ajuste era aceptable para un valor de $R^2 > 0,99$. Las desviaciones de los modelos cinéticos debidas a la no homogeneidad de la forma y tamaño de las partículas sólidas, han sido consideradas por Sánchez (2009).

Al introducir las ecuaciones (1.27) y (1.28) en la ecuación (1.26), se obtiene la ecuación básica del análisis cinético combinado,

$$\ln \left[\frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^n \alpha^m} \right] = \ln(c K_0) - \frac{Q}{RT} \quad (1.29)$$

Por tanto, el conjunto de los valores de α , $d\alpha/dt$ y T experimentales, correspondientes a varios programas de temperatura, se sustituyen en la ecuación (1.29) y los parámetros de ajustes n y m se van ajustando mediante procesos de optimización hasta obtener una linealidad de la gráfica $\ln[(d\alpha/dt)/(1-\alpha)^n \alpha^m]$ vs $1/T$ para valores de R^2 aceptables. Una vez obtenidos los valores ajustados de n y m los valores de Q y $\ln(cK_0)$ son determinados de la pendiente y la intersección con el eje vertical, respectivamente, de la gráfica linealizada. Finalmente, el modelo cinético se discrimina comparando la forma de la función $F(\alpha)$ resultante del proceso de optimización con la de las funciones correspondientes a los modelos cinéticos de la Tabla 1.8.

En cuanto a la evolución isotérmica de la extensión de conversión ($d\alpha/dt$) de una reacción de estado sólido, en la teoría de reacción química aplicada al

estado sólido, puede ser evaluada mediante la entalpia de reacción (ΔH) mediante la siguiente relación (Perejón, 2011; Luiggi y Valera, 2017),

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) F(\alpha) = \frac{\Delta H}{A} \quad (1.30)$$

Donde ΔH es el flujo de calor y A representa el área bajo la curva de flujo de calor medida en unidades de flujo de calor por tiempo.

Esta ecuación (1.30) establece la relación entre los aspectos propios de la rapidez de reacción y las medidas experimentales de calorimetría. Por su parte, la evolución no-isotérmica ($d\alpha/dT$) de una reacción de estado sólido se obtiene de la ecuación (1.30) considerando la razón de calentamiento constante $\Phi = dT/dt$ (Luiggi y Valera, 2017),

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{K(T) F(\alpha)}{\Phi} = \frac{\Delta H}{A'} \quad (1.31)$$

Donde A' se mide en unidades de flujo de calor por temperatura.

1.5.1. Deconvolución

La deconvolución es una herramienta matemática de gran importancia para el tratamiento y procesamiento de señales, se basa en el principio de linealidad e invariancia temporal de señales (Luiggi y Valera, 2017).

El análisis global de señales en sistemas con respuestas múltiples lleva, muchas veces, a conclusiones que enmascaran los verdaderos resultados individuales. Tal es el caso del Análisis Térmico Diferencial (ATD) en aleaciones multicomponentes, donde la señal medida abarca una serie de efectos particulares solamente separables siguiendo técnicas matemáticas de deconvolución (Luiggi y Valera, 2017).

Se han utilizado funciones diferentes de ajuste para el proceso de deconvolución, las más comunes son las funciones Gaussiana y Lorenziana, y las menos comunes son las funciones de Weibull y de Fraser-Suzuki (Perejón *et al.*, 2011; Luiggi y Valera, 2017):

- Función Gaussiana,

$$G = G_o \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{T-G_1}{G_2} \right)^2 \right] \quad (1.32)$$

Donde G_0 es la amplitud del pico, G_1 es el ancho a la mitad del pico, G_2 es la forma y extensión de la curva, y T es la temperatura absoluta.

- Función Lorenziana,

$$L = L_o \left[1 + \left(\frac{T-L_1}{L_2} \right)^2 \right]^{-1} \quad (1.33)$$

Siendo L_0 la amplitud del pico, L_1 el ancho a la mitad del pico, L_2 la forma y extensión de curva, y T la temperatura absoluta.

- Función Weibull,

$$W = \frac{W_0 \left(\frac{W_3-1}{W_3} \right)^{\frac{1-W_3}{W_3}}}{\left(\frac{T-W_1}{W_2} + \left(\frac{W_3-1}{W_3} \right)^{\frac{1}{W_3}} \right)^{1-W_3}} \exp \left[- \left(\frac{T-W_1}{W_2} + \left(\frac{W_3-1}{W_3} \right)^{\frac{1}{W_3}} \right)^{W_3} + \frac{W_3-1}{W_3} \right] \quad (1.34)$$

W_0 es la amplitud del pico, W_1 es el ancho a la mitad del pico, W_2 es la forma y extensión de la curva, W_3 es la asimetría del pico, T es la temperatura absoluta.

- Función Fraser-Suzuki,

$$F = F_0 \exp \left[- \ln 2 \left(\frac{\ln \left(1 + 2 F_2 \frac{T - F_2}{F_3} \right)}{F_3} \right)^2 \right] \quad (1.35)$$

F_0 es la amplitud del pico, F_1 es el ancho a la mitad del pico, F_2 es la forma y extensión de la curva, F_3 es la asimetría del pico, T es la temperatura.

Comúnmente se utilizan dos programas informáticos diferentes para el ajuste de curvas de mínimos cuadrados no lineales, el Peakfit (*Systat Software Inc.*) y el Fityk (distribuido bajo los términos de la Licencia Pública General GNU). Sin embargo, las funciones que no se incluyen como funciones estándar son aquellas funciones de transferencia que son introducidas de manera personalizadas por los usuarios por ejemplo, Fraser-Suzuki para ambos programas y Weibull para Fityk (Perejón *et al.*, 2011; Luiggi y Valera, 2017)

En esta investigación, para dilucidar si el mecanismo que genera la reacción endotérmica que ocurre a la temperatura eutéctica es único, o no, se deconvoluciona la señal original de flujo de calor medido. La señal es debidamente aislada y se traza una recta como línea base entre las temperaturas que demarcan la respectiva transformación, el error en el área efectiva introducido por este método es despreciable en concordancia con lo establecido comúnmente en la literatura (Höhme *et al.*, 2003).

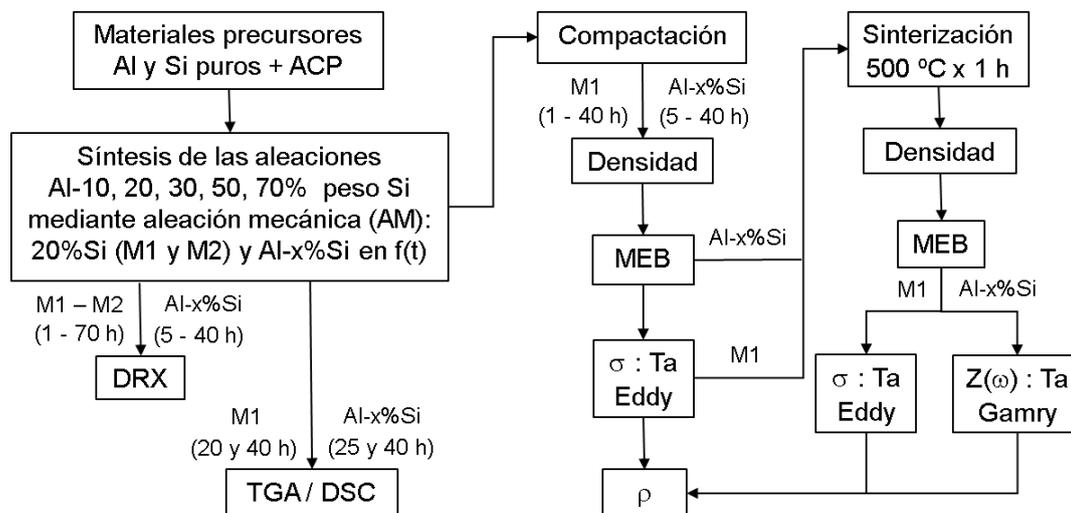
El criterio de confiabilidad para la deconvolución de la señal original se fija en torno al coeficiente de correlación lineal al cuadrado R^2 . Para este estudio se fijó fuese $R^2 \geq 0,99$, dado que permite estimar cuántas señales son necesarias para reproducir la curva experimental medida (Luiggi y Valera, 2017). La función de transferencia seleccionada para realizar la deconvolución de la señal original medida fue la función de Weibull (ecuación 1.34) y el análisis cinético combinado se empleó para realizar la evaluación del triplete cinético.

CAPITULO II METODOLOGÍA

En este capítulo se desarrollan los primeros tres objetivos específicos de esta investigación: Preparación de las muestras Al-Si mediante el proceso de aleación mecánica de alta energía variando el tiempo de molienda y la concentración en porcentaje (%) peso de silicio; Compactación y tratamiento térmico de los polvos Al-Si aleados; Caracterización estructural y propiedades eléctricas de Al-Si mediante diferentes técnicas.

2.1. Diagrama metodológico

El siguiente diagrama muestra la metodología aplicada en esta investigación.



Este esquema metodológico permitió dilucidar la hipótesis planteada, se basa en los tres primeros objetivos específicos de la investigación.

1. Preparación de muestras:

- Aleaciones de Al-10, 20, 30, 50, 70% peso Si, fueron fabricadas por aleación mecánica (AM).

- Al-20%Si fueron preparadas en dos condiciones diferentes de síntesis, denominadas muestras M1 y muestras M2, usando un molino Planetario PULVERISETTE 7 a 300 rpm: Las muestras M1 fueron cuatro muestras preparadas variando el tiempo de molienda 1, 5, 20 y 40 horas; Las muestras M2 fueron cuatro muestras preparadas a mayores tiempos de molienda 30, 50, 60 y 70 horas usando 3% en peso de ácido esteárico, como agente de control de proceso (ACP) de molienda.
- Al-10, 30, 50, 70% peso Si, denominada Al-x%Si, fueron preparadas bajo mismas condiciones de síntesis usando un molino / mezcladora SPEX 8000D a 1060 ciclos / min, variando el tiempo de molienda 5, 15, 25 y 40 horas para cada concentración de Si y usando 3% de ácido esteárico.

2. *Compactación y sinterización:*

Polvos aleados M1 (1 – 40 h) fueron compactados aplicando presión uniaxial en el rango de 85 a 95 Barr y Al-x%Si (5 – 40 h) y Al puro fueron compactos en el rango de 9 a 12 TM, a temperatura ambiente. Todas fueron sinterizadas durante 1 hora a 500 °C bajo flujo de Ar (M1) y N₂ (Al-x%Si y Al puro) a razón de 500 mL/min y 300 mL/min, respectivamente.

3. *Caracterización de muestras en polvos y compactadas:*

- Muestras en polvos M1 (1 – 40 h), M2 (30 – 70 h), Al-x%Si (5 – 40 h), Al puro y Si puro. Fueron sometidas a un estudio de DRX y las muestras M1 (20 y 40 h), Al-x%Si (25 y 40 h) y Al puro fueron sometidas a un análisis térmico TGA/DSC simultáneo.
- Muestras compactadas verdes M1 (1 – 40 h) y Al-x%Si (5 – 40 h). Se realizaron medidas de densidad y fueron sometidas a un estudio de microscopia electrónica de barrido y análisis de dispersión de energía

(MEB-EDS). También se realizaron medidas de conductividad (resistividad) en muestras M1 (1 – 40 h).

- Muestras compactadas sinterizadas M1 (1 – 40 h) y Al-x%Si (5 – 40 h). Se realizaron medidas de densidad y fueron sometidas a un estudio de MEB-EDS; También se realizaron medidas de conductividad (resistividad) en muestras M1 (1 – 40 h) y medidas de impedancia (resistividad) en muestras Al-x%Si (5 – 40 h).

2.2. Materiales precursores Al y Si.

- *Aluminio*: Mini-hojuelas de Al comercial de 99,99% (4N) de pureza, cuyas dimensiones (934,4 x 400,8 x 21) μm^3 fueron determinadas mediante MEB. Material adquirido a través de la empresa Bio-Tec de Venezuela.
- *Silicio*: Polvos de Si comercial de 99,999% (5N) de pureza, de granulometría Malla-Si-20. Material adquirido a través de la empresa ALFA Products de USA.
- *Ácido Esteárico*: Polvos de 95% de pureza usado como Agente de Control de Proceso (ACP) de molienda. Material adquirido de la Universidad de Los Andes (ULA).

2.3. Síntesis de aleaciones Al-10, 20, 30, 50, 70% peso Si por AM

Previo a la síntesis de las aleaciones Al-10, 20, 30, 50, 70% peso Si se realizaron una serie de ensayos de molienda de Al y Si (no mostrados en la Tesis), lo que permitió establecer las condiciones finales para la preparación de las muestras. Para ello se empleó el molino Planetario PULVERISSETE 7 en la preparación de las muestras de Al-20%Si, cuyos ensayos mostraron los siguientes resultados:

- Para tiempos de molienda menores de 20 horas a 600 rpm de velocidad en vial y sin usar ACP, un 80% de los polvos aleados Al-20%Si

quedaron adheridos a la superficie de las bolas y del vial, y el 20% resultó ser aglomerados en forma de esferas de color plateado con diferentes diámetros, en el orden de los milímetros.

- A 300 rpm y tiempos de molienda hasta 40 horas un 20% de los polvos aleados quedaron adheridos a las bolas y el vial. El 80% resultaron esferas plateadas de diámetros similar, en el orden de los milímetros.
- Usando ACP (3% en peso de ácido esteárico) a 300 rpm hasta 40 horas de molienda, menos del 5% de los polvos aleados quedaron adheridos a las bolas y el vial. Cerca del 97% resultaron polvos aleados muy finos de color gris, con tamaños en el orden de los micrómetros.

Estos resultados permitieron prefijar las siguientes tres condiciones para la síntesis de las aleaciones Al-10, 20, 30, 50, 70% peso Si:

1. Hasta 40 horas de molienda y 300 rpm de velocidad, sin usar ACP, fijando una concentración de 20% peso de Si y variando el tiempo de molienda 1, 5, 20 y 40 horas, como primera condición.
2. Variando el tiempo de molienda 30, 50, 60 y 70 horas a 300 rpm, usando 3% en peso de Ácido Estérico, para la misma concentración de Si, como segunda condición de síntesis.
3. Variando la concentración de Si 10, 30, 50 y 70% peso Si y el tiempo de molienda 5, 15, 25 y 40 horas para cada concentración de Si, usando 3% en peso de Ácido Estérico y 300 rpm de velocidad en vial, como tercera condición de síntesis. Esta última condición fue modificada por fallas técnicas en el molino Planetario PULVERISETTE 7 del Laboratorio Grupo de Física de Metales - Universidad de Oriente (GFM-UDO). Motivo por el cual el experimento se realizó en el IVIC usando un molino SPEX 8000D a una velocidad de 1060 ciclos/min en vial (única velocidad de este equipo).

En la Tabla 2.1 se muestran de manera resumida las tres condiciones de los ensayos previos, que permitieron optimizar las condiciones de síntesis y el uso del ácido esteárico, como ACP, para este trabajo de investigación.

Tabla 2.1. Resumen de las condiciones para la síntesis por aleación mecánica de las aleaciones Al-10, 20, 30, 50, 70% peso Si.

Sistema	Aleación	Tiempo de molienda (h)	ACP (% masa)	Molino Planetario	Molino Spex	Velocidad (rpm)
Al-20%Si	M1	1-5-20-40	...	x	...	300
	M2	30-50-60-70	3			
Al-x%Si	10					
	30					
	50	5-15-25-40	3	...	x	1060
	70					

De estos ensayos se desprenden dos aspectos significativos:

1. Se emplearon dos variables de estudio para este trabajo, tiempo de molienda y aumento de la concentración de Si.
2. Las condiciones diferentes de síntesis de las muestras Al-20%Si (M1 y M2) permitieron optimizar las condiciones de síntesis de las muestras Al-x%Si (x: 10, 30, 50, 70), aplicando menores tiempos de molienda y el uso de ACP.

Es importante resaltar que las muestras Al-20%Si (M1 y M2) fueron preparadas a diferentes condiciones de síntesis que las muestras Al-x%Si, debido a que el propósito fue el de estudiar los efectos de la molienda prolongada sobre la microestructura de las muestras M1 y M2, donde el Ácido Esteárico se empleó en las muestras M2 para evitar que los polvos molidos quedaran pegados en la superficie de las bolas y del vial. Mientras que en las muestras Al-10, 30, 50 y 70% Si el propósito fue el de estudiar los efectos simultáneos del aumento en la concentración de Si y tiempo de molienda. Tales efectos se estudiaron sobre la

microestructura de Al-20%Si (M1 y M2) y Al-x%Si y las propiedades físicas en muestras M1 y Al-x%Si.

En la Figura 2.1 se muestra un esquema que ilustra, de manera simple, el mecanismo de aleado mecánico de cada molino, usados en este bajo.

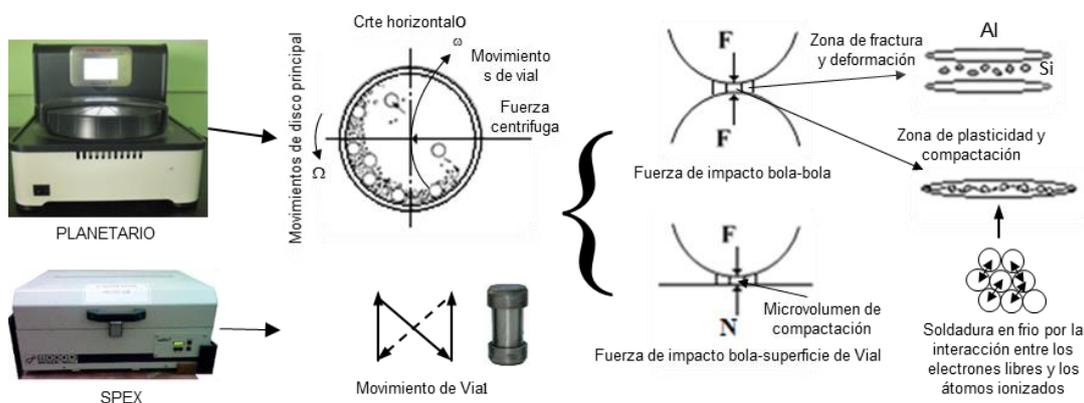


Figura 2.1. Esquema simple del mecanismo de aleado mecánico del molino Planetario PULVERISETTE 7 (GFM-UDO) y del molino SPEX 8000D (IVIC).

En el molino Planetario el mecanismo de molienda se seleccionó en modo “reversa” (*rivers on*) (útil para aleación mecánica), mientras que en el molino SPEX es de tipo “zeta invertida”. La diferencia de mecanismo influye en el producto final de la mezcla de polvos aleados, a nivel de microestructura, esta información aparece de manera generalizada en los manuales de los equipos.

En las Figuras 2.2 y 2.3, se muestran los equipos (molinos) y sus características técnicas, que deben ser tomadas en cuenta cuando se trata de fabricar muestras de polvos bajo condiciones específicas.

<p>Molino Planetario PULVERISETTE 7</p> 	<p>Características técnicas</p> <p>Principio de operación: Impacto. Puesto de trabajo: 2 viales. Tipo de material: Duro, semiduro y quebradizo. Volumen de viales: 20, 45, 80 ml. Diámetro de bolas: 0,5 – 20 mm Tamaño máximo de muestra (según material): 5 ml. Finura final (según material): < 0,1 μm. Proceso de molienda: Seco/húmedo. Velocidad de giro disco principal: 100 – 1100 rpm Relación de transmisión disco planetario/vial: $i_{\text{relativo}} = 1 : -2$ Potencia en el eje según VDE 0530: 0,95 kW. Aceleración centrífuga ($g = 9,81 \text{ m/s}^2$): 95 g.</p>
---	--

Figura 2.2. Molino PLANETEN-MIKROMÜHLE PULVERISETTE 7 *Premium line* marca FRITSCH (Fritsch, 2008) y sus características técnicas. Equipo del Laboratorio Grupo de Física de Metales (GFM), Departamento de Física, UDO.

<p>Molino/Mezclador SPEX 800D</p> 	<p>Características técnicas</p> <p>Puestos de trabajo: Adaptador de 8 viales Volumen de viales: 5,2 ml Voltaje de operación: 115V/60Hz. Motor: 1/3 hp (2725 rpm) Movimiento de abrazadera: 2$\frac{1}{3}$" de ida y vuelta, 1" de un lado a otro. Velocidad de abrazadera: 1060 ciclos/minuto. Temporizador/controles: Botones inicio/parada; temperatura programable 100 minutos pantalla digital.</p>
---	---

Figura 2.3. Molino/mezcladora 8000D Dual Mixer/Mill marca SPEX SamplePrep (SPEX SamplePrep, 2010) y sus características técnicas. Equipo del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología (CIMN), IVIC.

2.3.1. Preparación de muestras Al-20%Si (M1 y M2)

En la Figura 2.4 se muestran las fases de la síntesis de las muestras M1 y M2.



Figura 2.4. Fases de la fabricación de las muestras M1 y M2 usando el molino Planetario PULVERISETTE 7 (GFM – UDO).

Procedimiento experimental:

Fase 1: Preparación de los polvos de Al y de Si:

- Se estable una relación de peso bolas / polvos, en este caso fue de 10:1.
- Se utilizaron 10 bolas de acero inoxidable AISI 1085 de $(8,00 \pm 0,05)$ mm de diámetro y de $(2,04 \pm 0,01)$ gr c/u, las cuales fueron pesadas en una balanza marca Cenco con una apreciación de 0,01 g.
- La relación de los elementos precursores fue de 20% en peso de Si y 80% en peso de Al, para un total de 2 g/muestra para cada tiempo de molienda.
- Los materiales iniciales mini-hojuelas de Al puro ($934,4 \times 800,4 \times 21$) μm^3 y polvos de Si puro (Malla-Si-20), fueron pesados en una balanza marca Analytical Plus-Ohaus AP110 con una resolución de 0,1 mg.
- Las bolas, las min-hojuelas de Al y los polvos de Si previamente pesados, fueron colocados, en ese orden específico, en un vial de acero inoxidable AISI 304 de $(20,00 \pm 0,01)$ ml diseñado por el autor

especialmente para esta tesis, previamente fue sometido a un proceso de desbaste con papel abrasivo seguido de desgrase y secado con aire caliente.

- El vial contentivo de los materiales iniciales fue introducido en el vial del molino de 80 ml de acero inoxidable, previamente desgrasado y secado. El cual se sella a presión con una tapa de seguridad (equipada con sendas válvulas de purga y ganchos de seguridad, pasador de accionamiento y tornillo para manipulación de la tapa), según instrucciones del Manual.

Fase 2: Purga y enganche de los viales en el molino:

- Se hizo una purga con argón (Ar) para extraer el aire, la humedad e impurezas presentes en la superficie de las bolas y el vial de 20 ml.
- Se retira la conexión de purga y se inyecta Ar a razón de 500 mL/min durante 2 minutos para airear el interior del vial de 20 ml.
- El vial de 80 ml se engancha en la cámara del molino, siguiendo las instrucciones en el Manual del molino.

Fase 3: Programación de parámetros de síntesis:

- En el menú del molino se selecciona *Parameter* (parámetros) para ingresar los valores de *Speed* (velocidad de vial), *Timer* (tiempo/ciclo de molienda), *Pause* (pausa/ciclo de molienda), *Cycles* (número de ciclos de molienda) y *Rivers on/off* (modo reverso encendido/apagado).
- Los valores programados para cada ciclo de molienda fueron: *Speed* 0300 rpm, *Timer* 060 min, *Pause* 20 min, *Cycles* "x" (x: 01, 05, 20, 40 (para las muestras M1) y 30, 50, 60 y 70 (para las muestras M2) y *Rivers on*.

En la Tabla 2.2 se muestran los valores de los parámetros programados para la síntesis por AM de las muestras M1 y M2, usando el molino Planetario.

Tabla 2.2. Valores de los parámetros programados para la síntesis por AM de las muestras M1 y M2, usando el molino Planetario PULVERISETTE 7.

Aleación Al-20%Si	R: B/P	Tiempo de molienda (h)	ACP (% masa)	Velocidad (rpm)	Pausa (min)	Modo
M1	10 : 1	1-5-20-40	...	300	20	reversa
M2		30-50-60-70	3			

3.3.2. Preparación de muestras Al-x%Si (x: 10, 30, 50, 70)

En la Figura 2.5 se muestran las fases de la síntesis de las muestras Al-x%Si.



Figura 2.5. Fases de la fabricación de las muestras Al-10, 30, 50 y 70% peso Si usando el molino/mezcladora SPEX 8000D (CIMN – IVIC).

Procedimiento experimental:

Fase 1: Preparación de los polvos de Al y Si:

- Se estableció una relación de pesos bolas / polvos de 6:1.
- Se emplearon un total de 48 bolas de acero inoxidable AISI 1085, las cuales fueron pesadas en una balanza marca Mettler P1210 con una resolución de 0,01 g.

- La relación de los elementos precursores Al y Si fue variando en función del contenido en % en peso de Si y los 3% en peso de Ácido Esteárico, para un total de 1 g/muestra/vial.
- Las mini-hojuelas de Al, los polvos de Si y el polvo de Ácido Esteárico fueron pesados de manera independiente en una balanza marca Mettler H51AR con una resolución de 0,01 mg.
- Las bolas, mini-hojuelas de Al, polvos de Si y ACP previamente pesados fueron colocados, en ese orden específico, en 8 viales de (5,20 ± 0,01) ml. En cada vial se colocaron 3 bolas de acero inoxidable AISI 1085 de (8,00 ± 0,05) mm de diámetro y de (2,04 ± 0,01) gr c/u.
- Los viales usados fueron viales de acero templado con tapas, previamente sometidos a un proceso de desbaste con arena y ataque químico en una solución de HCl + H₂O y secados con aire a presión. Las tapas de los viales fueron selladas con cinta adhesiva, antes de colocar en el molino.

Fase 2: Colocación de viales en el molino:

- Se utilizaron un total de 8 viales para realizar los ciclos de molienda 5, 15, 25 y 40 horas, para cada concentración de Si. En cada vial fue colocado 1 gr/muestra, para obtener en cada ciclo de molienda 2 g/muestra.
- Se colocaron los 8 viales en 2 adaptador con tapa (4 Viales/Adaptador).
- Los adaptadores fueron colocados en sendas cámaras del molino.
- Las cámaras fueron ajustadas con tornillos milimétricos de acero inoxidable. Finalmente se cierra la tapa del molino.

Fase 3: Ajuste de los parámetros de síntesis:

- El en panel de control analógico del molino, constituido por los botones ▲▲ (tiempo/ciclo de molienda), *PAUSE / STOP* y *START*. Se pulsa el botón ▲▲ para ajustar el tiempo de molienda en minutos, con el botón

STAR se inicia el ciclo de molienda. Y, al pulsar el botón *PAUSE / STOP* se detiene la molienda e inicia la PAUSA

- La velocidad en vial es de 1060 ciclos/min, la cual se alcanza en pocos segundos de haber iniciado la molienda.
- El tiempo de molienda por ciclo se ajustó hasta 60 minutos y la pausa de enfriamiento/ciclo se estableció fuese de 30 min/ciclo, la cual se controló manualmente con el botón *PAUSE / STOP*.
- Los tiempos de molienda para cada concentración de Si (10, 30, 50, 70% peso Si) fueron programados para 5, 15. 25 y 40 ciclos, respectivamente.
- La secuencia seguida para obtener 2 gr de cada concentración de Si fue la de extraer dos viales, uno de cada cámara, por cada tiempo de molienda programado.

En la Tabla 2.3 se muestran los valores de los parámetros programados y ajustados para la síntesis por AM de las muestras Al-x%Si ($x = 10, 30, 50, 70$), usando el molino SPEX 8000D.

Tabla 2.3. Valores de los parámetros ajustados para la síntesis por AM de las muestras Al-x%Si, usando el molino/mezcladora SPEX 8000D.

Aleación Al-x%Si	R: B/P	Tiempo de molienda (h)	ACP (% masa)	Velocidad (ciclos/min)	Pausa (min)	Modo estándar
Al-10%Si						
Al-30%Si	6:1	5-15-25-40	3	1060	30	Z Inv.
Al-50%Si						
Al-70%Si						

Es importante resaltar que la diferencia en el parámetro relación de pesos bolas / polvos (R: B/P), 10:1 en molino Planetario y 6:1 en molino/mezcladora Spex, repercute en el producto final de la mezcla de polvos aleados Al y Si, particularmente durante el refinamiento del tamaño de partícula y tamaño de grano con el tiempo de molienda (Figura 1.9 en el

Sección 1.3.2, donde se indica que la velocidad de refinamiento aumenta con la mayor R: B/P). En este caso ocurre en el molino Planetario.

2.4. Compactación y sinterización

La compactación es la fase previa a la sinterización, con ella se obtiene la forma deseada que han de tener los polvos aleados previamente sintetizados, en nuestro por aleación mecánica..

La densidad de una muestra compactada depende de la forma del compacto, el tamaño de las partículas del polvo, la presión aplicada, el tiempo de aplicación de la presión y el tiempo de calentamiento (Avner, 1994) citado por Troncoso (2017). Puede realizarse con o sin temperatura para modificar la densidad del compacto. En este trabajo se aplicó compactación uniaxial sin temperatura llamado "compactación en frío".

2.4.1. Compactación uniaxial en frío

Un inconveniente de la compactación uniaxial es la baja relación longitud/diámetro que puede obtenerse en las muestras verdes debido al gradiente de densidad que se produce entre el centro de la muestra y las zonas más próximas al embolo compactador o punzón (German, 1994). Sin embargo, este inconveniente puede ser minimizado diseñando un troquel de un solo punzón (o de doble punzón) cuya superficie sea lo más plana y pulida posible.

Bajo esa premisa es posible lograr compactos con propiedades mecánicas y físicas uniformes e isotropas radial y axialmente, tal como sucede en el prensado isostático en frío (CIP) (Kalpakjian y Schmid, 2008)

Troquel:

Para la compactación uniaxial en frío de las muestras M1 y Al-x%Si, fue diseñado (por el autor de esta tesis) dos troqueles de un solo punzón de $(10,00 \pm 0,05)$ mm de diámetros y $(16,00 \pm 0,05)$ mm de largo. Los cuales fueron fabricados uno de acero templado en la UPTOS, Cumaná, y el otro de acero inoxidable en IVIC. La superficie plana del punzón fue sometida a un proceso de pulido utilizando papel abrasivo de granos 400, 600, 1 000 y 1 200, y pulida con alúmina de grano 1 y $0,5 \mu\text{m}$.

Volumen y masa teóricos para obtener compactos cilíndricos:

Fueron realizados cálculos teóricos del volumen y de la masa para obtener compactos en forma de disco con diámetro de $(11,00 \pm 1,00)$ mm y espesor de $(1,50 \pm 0,50)$ mm, usando las siguientes fórmulas de volumen y masa,

$$V_{disco} = \frac{1}{4} \pi \phi^2 e \quad (2.1)$$

$$m_{Al-Si} = V_{disco} (D_{Al} X_{Al} + D_{Si} X_{Si}) \quad (2.2)$$

Donde D_{Al} y D_{Si} son la densidad del Al ($2,70 \text{ g/cm}^3$) y la densidad del Si ($2,33 \text{ g/cm}^3$) estándar, X_{Al} y X_{Si} son las fracciones porcentuales de cada elemento.

Compactación de los polvos aleados M1:

- Polvos aleados M1 fueron pesados en la balanza Analytical Plus-Ohaus AP110, tomando como referencia los valores teóricos obtenidos de la ecuación (2.2).
- Los polvos M1 previamente pesados fueron sometidos a un proceso de compactación usando una prensa hidráulica marca OMCN 50 TON en el rango de presión uniaxial de 85 a 95 Barr a temperatura ambiente, en el taller de mantenimiento de la UPTOS, Cumaná.

En la Figura 2.6 se muestra el proceso de compactación de las muestras M1.

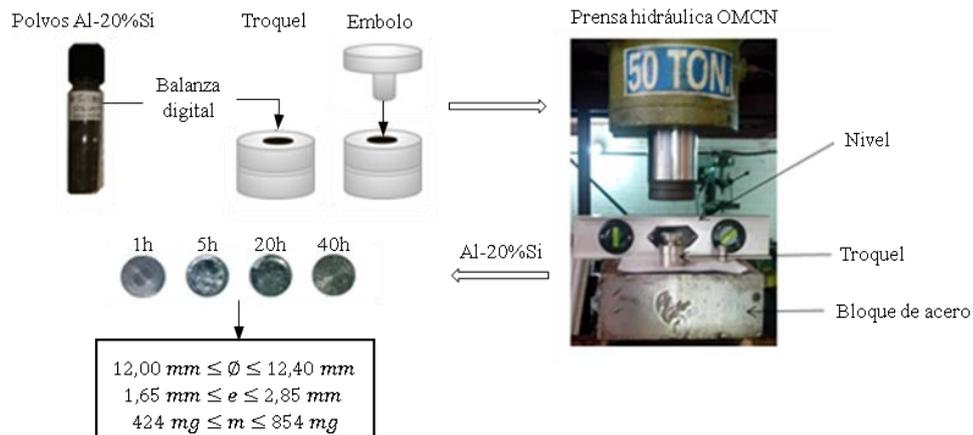


Figura 2.6. Proceso de compactación uniaxial en frío de la muestra Al-20%Si (M1).

Compactación de polvos aleados Al-10, 30, 50, 70% peso Si:

- Polvos aleados Al-x%Si fueron pesados en la balanza Mettler H51AR, usando los valores teóricos de masa calculados de la ecuación (2.2).
- Fueron compactados en una prensa hidráulica marca Carver Laboratory en el rango de presión de 9 a 12 TM, a temperatura ambiente, en el IVIC.

En la Figura 2.7 se muestra el proceso de compactación de muestras Al-x%Si.

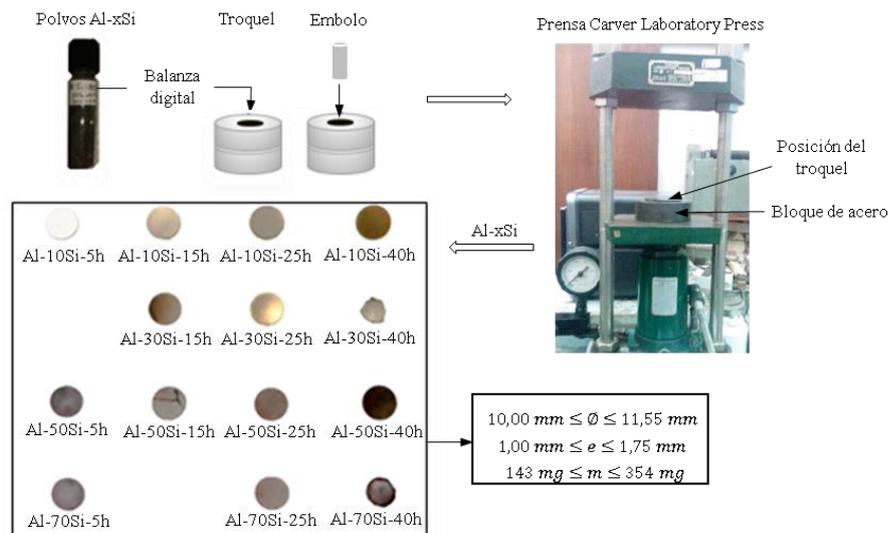


Figura 2.7. Proceso de compactación en frío de las muestras Al-x%Si ($x = 10, 30, 50, 70$), CIMN – IVIC.

2.4.2. Sinterización

La sinterización es un proceso de tratamiento térmico en el cual el material se calienta durante cierto tiempo a una temperatura por debajo de su punto de fusión, con el propósito de facilitar la homogeneización del material. En general, un tratamiento térmico consiste de tres etapas: solubilizado, templado y envejecimiento natural (EN) y una etapa posterior al envejecimiento natural conocida como tratamiento térmico de envejecimiento artificial (TT).

En la Figura 2.8 se muestran las características de un tratamiento térmico típico (Castro, 2010).

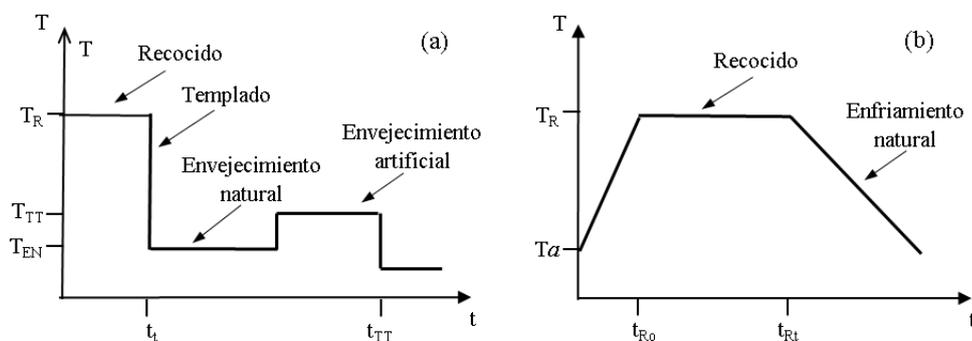


Figura 2.8. (a) Características de un tratamiento térmico típico, (b) Tratamiento térmico (sinterización) aplicado en esta investigación.

- Solubilizado (TS): Es un calentamiento realizado a una temperatura alta (~ 500 °C), indicada como T_s en la Figura 2.8a, durante un tiempo no muy prolongado (~ 15 minutos). Luego se temple el material. El solubilizado se efectúa para disolver todo tipo de precipitado que pueda estar presente en la aleación antes del envejecimiento.
- Envejecimiento natural (EN): Es el tiempo posterior al solubilizado, que transcurre a temperatura ambiente (T_a).
- Envejecimiento artificial (TT): Es un calentamiento a una temperatura denominada T_e que es mayor a la temperatura ambiente pero menor a la temperatura de solubilizado (típicamente entre 100 y 200 °C), y se efectúa durante distintos tiempos (t_e), con el objetivo de favorecer la precipitación dentro del material.

En la Figura 2.8b se muestra el tratamiento térmico de sinterización aplicado en esta investigación.

- Se aplicó una razón de calentamiento de 10 °C/min a temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura de recocido de 500 °C, la cual se mantuvo durante 60 minutos.
- Se dejó enfriar de manera natural hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Sinterización de polvos compactados M1:

Los compactos verdes M1 fueron sinterizados usando un horno horizontal marca NETZSCH (Temp. Max. 1700 °C) con tubo de cuarzo de 2" de diámetro x 6" de longitud, en el Laboratorio Grupo de Física de Metales (GFM-UDO).

En la Figura 2.9 se muestra el esquema del sistema muestra e instrumental usado para sinterización de las muestras M1.

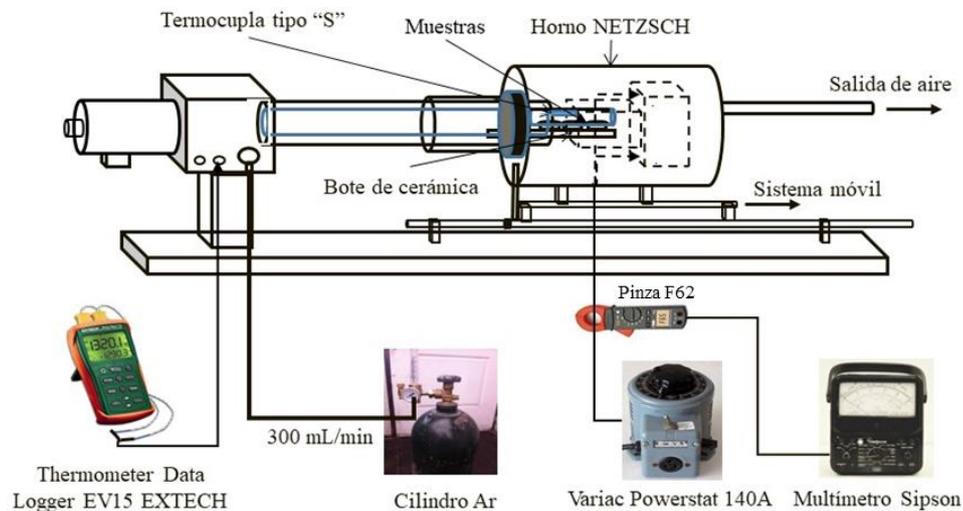


Figura 2.9. Esquema del sistema muestra e instrumental usado para la sinterización de las muestras compactadas Al-20%Si (M1), usando un horno horizontal NETZSCH.

Procedimiento experimental:

- Las muestras compactadas M1 (1 – 40 h) fueron colocadas en un bote de cerámica e introducidas en el horno.
- Un flujo de Ar a razón de 500 mL/min se aplicó en el horno y un sistema analógico permitió medir y controlar el flujo de corriente eléctrica.
- La temperatura en el horno fue incrementada progresivamente desde 23 hasta 500 °C ($\approx 3/4$ la T_f del Al) mediante un sistema formado por un transformador Variac, una pinza F62 y un multímetro analógico Sipson.
- La temperatura de recocido fue estabilizada durante 60 minutos usando el Variac y la pinza F62. La cual fue censada con un termómetro Extech EV15, a través de un termopar tipo "S" colocado en el interior del horno.
- A los 60 minutos de recocido, la corriente fue disminuida con el Variac de forma manual progresivamente hasta 0 A.
- El horno se deja enfriar de manera natural hasta la temperatura ambiente.

Sinterización de polvos compactados Al-10, 30, 50, 70% peso Si:

Los compactos de Al-x%Si fueron sinterizados usando un horno horizontal marca LIMBERG (Temp. Max. 1 500 °C) de una sola zona y tubo de cuarzo de 2" de diámetro x 12" de longitud, en el CIMN-IVIC.

En la Figura 2.10 se muestra el esquema del sistema muestra e instrumental usado para la sinterización de los compactos Al-x%Si.

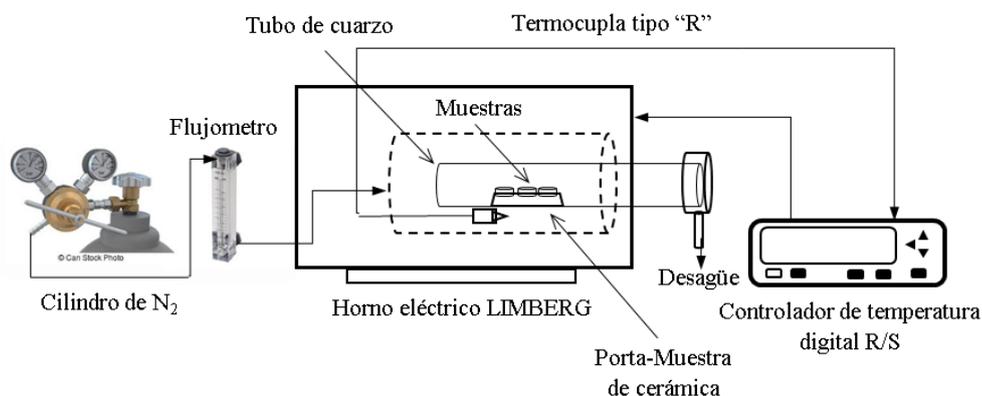


Figura 2.10. Esquema del sistema muestra e instrumental usado para el tratamiento térmico, de las muestras compactadas Al-x%Si, usando un horno horizontal LIMBERG.

Procedimiento experimental:

- Las muestras compactadas Al-x%Si (5 – 40 h) previamente tratadas fueron colocadas en un bote de cerámica e introducidas en el horno.
- Un flujo de N_2 a razón de 300 mL/min es suministrado en el horno y un equipo automatizado permitió controlar la corriente en el horno.
- Las etapas de sinterización fueron previamente programadas utilizando un controlador de temperatura digital (R/S).
- La temperatura en el horno fue incrementando automáticamente a una razón de calentamiento programada de 10 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de 500 °C.
- La temperatura de recocido censada a través de un termopar tipo "R" se mantuvo estable durante los 60 minutos.
- Al finalizar el tiempo de 60 min., el controlador R/S automáticamente baja la corriente hasta cero.

- El horno se deja enfriar de manera natural hasta la temperatura ambiente.

2.4.3. Densidad absoluta y relativa

La densidad de los compactos M1 (1 – 40 h) y Al-x%Si (5 – 40 h) fueron medidas antes y después de sinterizar. La densidad medida (DM) de cada muestra en forma de disco, se realizó mediante el método geométrico (Neopanay y Chakraborty, 2014) tomando el cociente entre la masa medida y el volumen obtenido de la ecuación (2.1). La densidad teórica (DT) se calculó usando la relación (Soni *et al.*, 2016),

$$D_{Al-Si}^T = \frac{D_{Al}D_{Si}}{D_{Al}C\%_{Si} + D_{Si}C\%_{Al}} \quad (2.3)$$

Donde C% es la concentración porcentual en peso de cada componente.

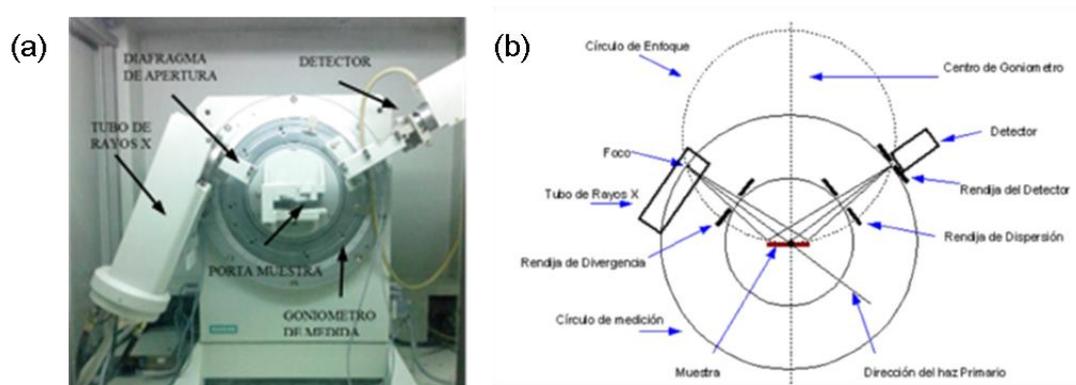
La densidad relativa porcentual se determina normalizando la densidad medida al valor teórico,

$$D\% = \left(\frac{D^M}{D^T} \right) \cdot 100 \quad (2.4)$$

2.5. Caracterización estructural: DRX

Los polvos aleados M1 (1 – 40 h), M2 (30 – 70 h), Al-x%Si (5 – 40 h), Al puro y Si puro comercial fueron sometidos a un estudio de difracción de rayos de rayos X (DRX), usando un difractómetro Siemens D5005 operado a 40 kV, 30 mA, radiación $CuK\alpha$, filtro de Níquel y barridos 2θ de 5 a 90° con pasos de escaneo de 0,02 °/s y tiempos del paso 0,5 s. Se aplicaron tiempos promedios de barrido de 1,3 horas/muestra y los patrones de difracción fueron obtenidos a través del software Macth!2 utilizando la base de datos PDF2 del difractómetro. El experimento fue realizado en el Centro de Oceanología, IVIC, usando un promedio de 300 mg de polvos por muestras.

En la Figura 2.11 se muestra el difractómetro de rayos X usado y la geometría Bragg-Brentano de difracción de polvos aplicada (García, 2007).



Difractómetro Siemen D5005 (IVIC) Geometría Bragg-Brentano de difracción

Figura 2.11. (a) Difractómetro de Rayos X Siemens D 5005 y (b) Geometría Bragg-Brentano para difracción de polvos. Usado en este trabajo para la identificación de fases de los polvos aleados M1, M2, Al-x%Si y los materiales precursores Al y Si puros comercial.

2.6. Caracterización calorimétrica: TGA/DSC

Polvos aleados M1 (20 y 40 h) y Al-x%Si (25 y 40 h) y Al puro, fueron sometidos a un análisis térmico TGA/DSC usando un equipo TGA/DSC Mettler Toledo operado a una razón de calentamiento de 10 °C/min, corridas de 1 h/muestra de 25 a 600 °C bajo atmosfera controlada de N₂ a razón de 20 mL/min. Los experimentos se realizaron en el Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales (LSCNM), Centro de Química, IVIC.

En la Figura 2.12 se muestra el equipo de análisis térmico TGA/DSC.

TGA/DSC 1 - STAR [®] System Mettler Toledo	Características técnicas
	<p>DSC: Datos de sensor: Valores típicos. Material de superficie: Cerámico. Número de termopares: 6. Constante de tiempo de la señal a 900 °C: 14 s. Sensibilidad: 0.1 mW. Resolución de la temperatura del horno: 3E-5 K. Reproducibilidad de la entalpia: Menor de 5%.</p> <p>Muestreo: Velocidad de muestreo: Máximo 10 valores/s.</p>

Figura 2.12. Equipo de análisis térmico TGA/DSC usado para el estudio calorimétrico de polvos aleados Al-10, 30, 50, 70% peso Si y M1.

En la Figura 2.13 se muestra el conjunto muestra e instrumental usado en las medidas de flujo de calor y la variación de masa en función de la temperatura.

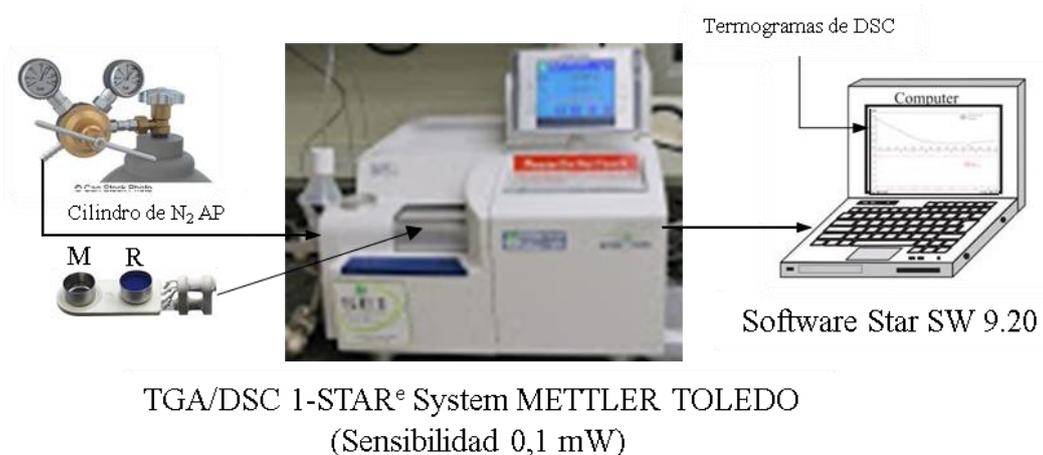


Figura 2.13. Instrumental usado para el análisis térmico TGA/DSC de polvos aleados M1 (20 y 40 h), Al-x%Si (25 y 40 h) y Al puro comercial.

Procedimiento experimental:

- La muestra (M) fue colocada en un crisol de cerámica de $(118 \pm 5) \text{ cm}^3$ y la referencia (R) en otro crisol, en este caso, se usó como referencia un crisol de Al vacío.
- Los crisoles fueron colocados en una porta muestra metálica.
- La porta-muestra fue introducido en la cámara del equipo.

- Los parámetros para la corrida en temperatura fueron programados para corridas desde la temperatura ambiente hasta 600 °C a 10 °C/min y flujo de gas N₂ de 300 mL/min.
- La presión de vacío en cámara se hizo hasta los 10⁻⁴ Pa.
- Las mediciones de flujo de calor y variación de masa en función de la temperatura y tiempo, se registraron automáticamente en una PC en tiempo real con una precisión de ±1 dato/s; Se uso el Software Star SW 9.20.

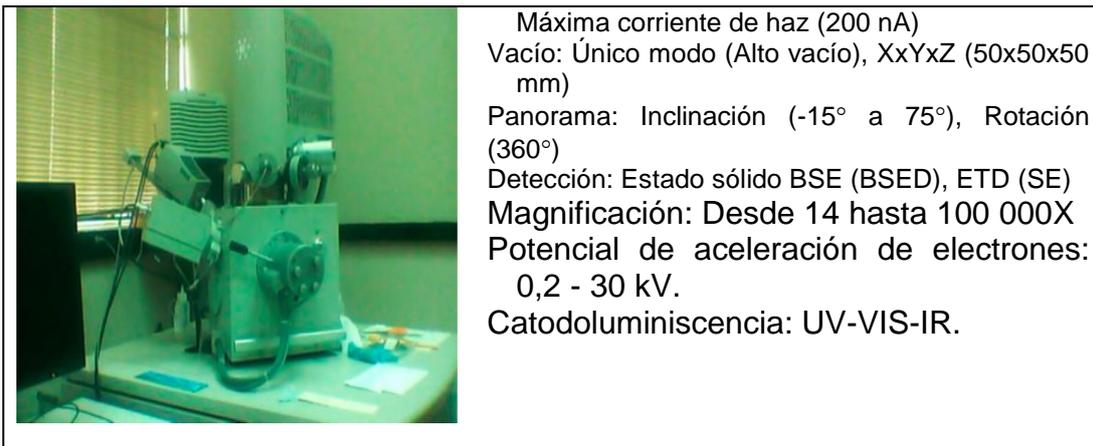
2.7. Caracterización morfológica: MEB-EDS

Las muestras compactadas verdes y sinterizadas M1 (1 y 40 h) y Al-x%Si (5 – 40 h), mini-hojuelas de Al puro y polvos de Si puro fueron sometidas a un estudio de microscopia electrónica de barrido y análisis de dispersión de energía (MEB-EDS). Para este estudio: Fueron implementados tratamientos de desbastado y pulido especular en paño con pasta de diamante y lubricando con alcohol etílico, seguido de muy ligero ataque químico en una solución acuosa de HF al 0,5%; Ningún tratamiento electroquímico extra fue aplicado para resaltar los detalles microestructurales; No fue necesario aplicar alguna solución conductora para este estudio debido a que todas las muestras usadas en este trabajo son conductoras.

Los estudios de microscopía fueron realizados en el Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología (CIMN), del IVIC, usando un Microscopio Electrónico de Barrido marca FEI Inspect-F50 con EDS acoplado, operado a 20 kV con vacío en cámara y en cañón de 1,77x10⁻³ Pa y 2,30x10⁻⁷ Pa, respectivamente.

En la Figura 2.14 se muestra el microscopio electrónico de barrido y las características técnicas. Información que es importante tener en cuenta.

Microscopio Electrónico de Barrido FEI Inspect-F50 con EDS	Características técnicas
	SEM: 1 kV (3,0 nm sin BSED), 30 kV (1,0 nm).



Máxima corriente de haz (200 nA)
 Vacío: Único modo (Alto vacío), XxYxZ (50x50x50 mm)
 Panorama: Inclinación (-15° a 75°), Rotación (360°)
 Detección: Estado sólido BSE (BSED), ETD (SE)
 Magnificación: Desde 14 hasta 100 000X
 Potencial de aceleración de electrones: 0,2 - 30 kV.
 Catodoluminiscencia: UV-VIS-IR.

Figura 2.14. Microscopio Electrónico de Barrido FEI Inspect-F50 con EDS acoplado, usado en esta investigación (CIMN – IVIC).

Información que proporciona el Inspect F-50 (Imágenes / análisis):

- Imágenes con electrones secundarios y topografía por medio de un detector ETD (del inglés *Everhart-Thornley Detector*).
- Imágenes con electrones retrodispersados y composición empleando un detector BSED (del inglés *Back Scattering Electron Detector*).
- Análisis químico elemental por medio de espectroscopia EDS (del inglés *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*).

Desgasificación de las muestras:

- Los compactos M1 (1 – 40 h) y Al-x%Si (5 – 40 h), las mini-hojuelas de Al y los polvos de Si fueron colocados en porta muestras metálicos, individualmente, usando cintas doble-adhesiva conductora.
- Todos los porta muestras fueron rotulados y colocados sobre un porta-muestras de plexiglás, el cual se introdujo en un horno a 40 °C durante 24 horas, para desgasificar las muestras.

Colocación de las muestras en el microscopio Inspect F-50:

- Las muestras rotuladas y desgasificadas son colocadas en el porta-muestras del MEB una por vez, hasta un máximo de siete (7).

- La cámara del MEB es cerrada y se hace vacío, en este caso de alto vacío hasta una presión de $1,77 \times 10^{-3}$ Pa, seguido de alto vacío en cañón, en este caso hasta una presión de $2,30 \times 10^{-7}$ Pa.
- El microscopio queda listo para realizar los estudios micrográficos.
- Por razones técnicas no fue posible realizar el estudio a las muestras M1 (20 y 40 h). Sin embargo, se realizó el estudio a la muestra en polvo M2, sintetizada durante 30 h de molienda.

Micrografías en el Inspect F-50:

- Secuencia de micrografías realizadas:

SE – BSE – EDS – Medida de partículas – MAPING.

- Magnificación de micrografías seleccionadas:

80 000x, 40 000x, 20 000x, 5 000x y 700x.

2.8. Caracterización eléctrica: Resistividad e impedancia eléctricas

2.8.1. Resistividad por corrientes de Eddy

Medidas de conductividad (resistividad) en muestras compactadas verdes y sinterizadas M1 (1 – 40 h) fueron realizadas usando un sensor SIGMATEST D 2.069 portátil, que permite medir la conductividad eléctrica de metales no ferromagnéticos de acuerdo con el método de corrientes de Foucault (*Eddy currents*) o corrientes parásitas. Las medidas se realizaron en el Laboratorio del Grupo de Física de Metales (GFM – UDO).

En la Figura 2.15 se muestra el sensor SIGMATEST D 2 069 y sus características técnicas.

SIGMATEST D 2 069	Características técnicas
	<p>Datos técnicos: Rangos de medición, seleccionables: 0,5 a 65 MS/m (1 a 112% IACS) Precisión absoluta – solo instrumento: $\pm 0,5\%$ del valor medido. Resolución: $\pm 0,1$ del valor medido a 60 Hz. Corrección de distancia: Hasta 500 μm (0,020 pulgadas) Frecuencias de operación, seleccionables: 60, 120, 240, 480, 960 kHz. Temperatura ambiente permitida: Unidad y Sonda: 0 a 55 °C, Material: 0 a 70 °C, Medición en material de mayor temperatura.</p> <p>Características: Alta precisión en piezas de varios espesores. Factor de corrección definible por el usuario permite compensar errores constantes, como superficies cóncavas y convexas de piezas.</p> <p>Accesorios: Sonda 14 mm con empuñadura Conjunto de calibración estándar: Al y Cu (ϕ: 12 mm, e: 1,5 mm)</p>

Figura 2.15. Sensor SIGMATEST D 2 069 y datos técnicos, características y accesorios.

La unidad mide la conductividad eléctrica del material. Por lo general, se usa para controlar la calidad de los productos manufacturados, probar combinaciones de materiales y clasificar metales, aleaciones y chatarra. También se utiliza para el mantenimiento de aeronaves, determinar el daño por calor y los controles en proceso durante la producción y el procesamiento en el sector de la metalurgia. Además, cuenta con cinco frecuencias de excitación diferentes y una precisión de medición extremadamente alta. La unidad conserva este alto nivel de precisión incluso a una alta frecuencia de 960 kHz, lo que permite medir piezas de trabajo muy delgadas con gran precisión. El instrumento de medición puede estandarizar automáticamente el valor medido de la conductividad eléctrica a 20 °C gracias a la compensación de temperatura integrada (Pruefanlagen, 2019).

Cuando se miden muestras desconocidas, el instrumento convierte el valor de impedancia compleja en un valor de conductividad eléctrica como un porcentaje del estándar de cobre (Cu) o de aluminio (Al) en unidades de

megasiemen por metro MS/m (% IACS), a temperatura ambiente permitida en material de 0° a 70 °C. A ese rango de temperaturas los elementos aleantes principales en sistemas con matriz de aluminio, muestran poca difusividad en el aluminio a temperatura ambiente (Luiggi, 2006).

Si bien este sensor permite medidas puntuales de alta precisión, la no homogeneidad de la muestra exige la realización de al menos cien (100) medidas, estimándose la desviación media en 10% de las medidas.

En la Figura 2.16 se muestra el sensor SIGMATEST D 2 069 y el instrumental usado para las medidas de la conductividad eléctrica de las aleaciones M1.

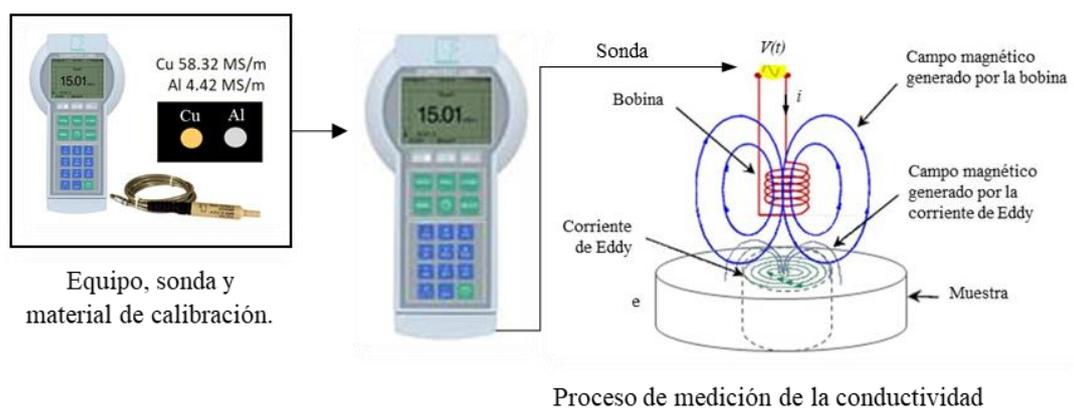


Figura 2.16. Sistema muestra e instrumental usado para las medidas de la conductividad eléctrica en compactos verdes y sinterizados de muestras M1 a temperatura ambiente.

Procedimiento experimental:

- Los compactos muestras M1 (1 – 40 h) fueron sometidos a un proceso de desbaste utilizando papel abrasivo de granulometrías 400, 600, 800, 1 000, 1 200 y 1 400, y pulidas con alúmina de 1,0 y 0,5 μm , antes de realizar las medidas de conductividad eléctrica.
- Las dimensiones diámetro y espesor de las muestras M1 fueron similares a las de los materiales estándar Cu y Al, usados para calibrar el sensor.

- El sensor fue calibrado con la sonda de calibración y los materiales estándar de Al y de Cu.
- Las medidas de conductividad eléctrica se realizaron a una frecuencia de sensor de 240 kHz.
- La sonda se coloca perpendicular a la muestra, a milímetros de la superficie pulida, hasta que en la pantalla del equipo se muestra la lectura de conductividad en el rango de 0,5 a 65 MS/m.
- Se realizaron un total de veinte (20) medidas por muestra.

La sonda consta de dos bobinas por donde circula la corriente alterna (AC) producida por el sensor, generando un campo magnético variable con el tiempo de acuerdo a la Ley de Biot-Savart. Este campo magnético variable induce una corriente parásita llamada Corriente de Foucault (*Eddy-currents*) circundante sobre la superficie de la muestra conductora (Ley de Faraday de inducción electromagnética). La llamada “corriente de 3Eddy” genera, a su vez, un campo magnético variable con el tiempo en la superficie de la muestra que tiende a oponerse a la causa que la produce, es decir el campo magnético generado por la sonda (Ley de Lenz-Faraday), como puede apreciarse en la Figura 2.16.

Confiabilidad de las medidas de la conductividad en compactos:

Se consideran tres parámetros que pueden afectar de manera importante la confiabilidad de las medidas de la conductividad eléctrica, realizadas con el sensor SIGMATEST D 2 069, las cuales son: La permeabilidad magnética, la geometría y la discontinuidad de la superficie de la muestra, que se describen a continuación:

1. *Permeabilidad magnética:* Durante la medida de la conductividad la sonda no debe indicar contaminación con material ferroso. Por lo tanto, al no mostrar capacidad para conducir el flujo magnético se considera la muestra con permeabilidad magnética constante.

2. *Geometría de la muestra*: Las dimensiones de diámetro y espesor de la muestra se recomienda sean similares a las dimensiones de los materiales estándar Cu y Al, utilizados para calibrar el sensor.
3. *Discontinuidades de la superficie*: El efecto de superficie se minimiza mediante el desbastado y pulido de la superficie en la muestra a medir.

2.8.2. Impedancia eléctrica

Las medidas de impedancia eléctrica en los compactos sinterizados Al-x%Si (5 – 40 h) se realizaron usando un potenciostato GAMRY operado a un potencial variable con amplitud de salida de 5,00 mV y rango de frecuencias 10 Hz a 300 kHz (máxima del equipo). Fueron realizadas en el Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología (CIMN), IVIC.

En la Figura 2.17 se muestra el esquema del sistema muestra e instrumental, empleado para las medidas de la impedancia en función de la frecuencia.

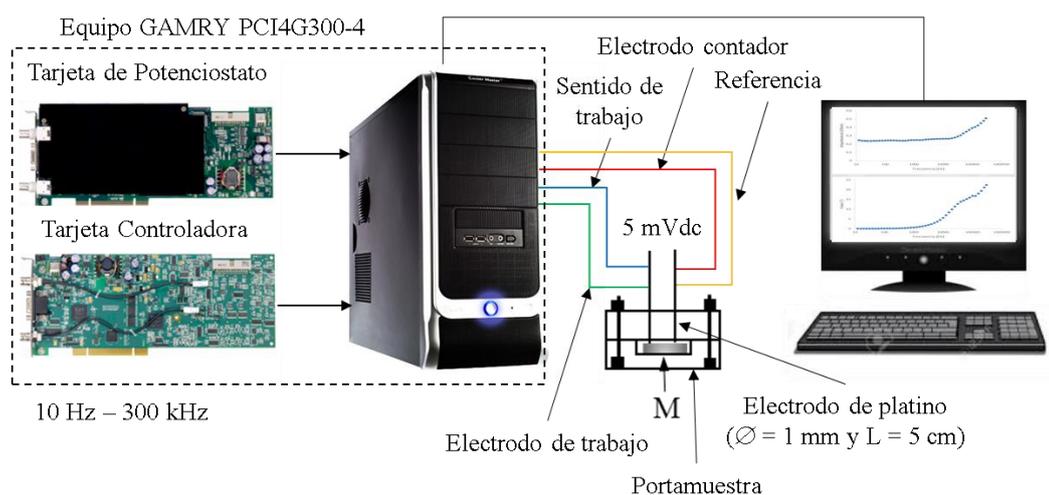


Figura 2.17. Esquema del sistema muestra e instrumental usado para las medidas de la impedancia en función de la frecuencia en compactos sinterizados de Al-x%Si (CIMN – IVIC).

En la Figura 2.18 se muestran las tarjetas de potencióstato y controladora, y el kit de calibración del equipo GAMRY, así como las características técnicas que deben tenerse en cuenta.

<p>Tarjeta de Potencióstato</p> 	<p>Características técnicas</p>
<p>Tarjeta Controladora</p> 	<p>Modo Potencióstato: Rangos E aplicado: ± 11 V. Precisión: ± 2 mV $\pm 0,3\%$ de ajuste. Voltaje DC: ± 8 V. Rango de escaneo: ± 6.4 V, ± 1.6 V, ± 0.4 V. Resolución: 200 μV/bit, 50 μV/bit, 12,5 μV/bit. Ruido y ondulación: < 20 μV rms (1 Hz – 10 Hz)</p>
<p>Kit para la calibración del Potencióstato.</p> 	<p>Tarjeta controladora: Convertidor A/D: Resolución: 16 bits. Exactitud: 0,1% de escala completa. Sincronización: 50 μs a 600 s.</p> <p>Kit para calibración: Celda simulada universal 4: un resistor de precisión de 2 kΩ, 0,05%. Pinza naranja: sentido contador. Pinza roja: electrodo contador. Pinza azul: sentido de trabajo. Pinza verde: electrodo de trabajo. Pinza blanca: referencia.</p>

Figura 2.18. Tarjetas potencióstato y controladora del GAMRY PCI4G300-4 y kit de calibración.

Procedimiento experimental.

- La muestra es colocada en una porta muestra de plexiglás (diseñado por el autor para esta tesis).
- Dos electrodos de platino de 1 mm de diámetro por 5 cm de largo, son colocados sobre la superficie pulida de la muestra separados 6 mm respecto del centro de la muestra.
- Cuatro pinzas (contactos) identificadas con colores naranja, rojo, azul y verde, fueron conectadas dos en cada electrodo con una separación

aproximada de 1 cm. Las pinzas verde y naranja se colocan en la parte inferior de los electrodos y las pinzas azul y rojo en la parte superior, como se muestra en la Figura 2.18. La muestra queda conectada eléctricamente a la tarjeta potencióstato a través de estas cuatro pinzas.

- La corriente alterna circulante a través de los dos electrodos y la diferencia de potencial fluctuante en la muestra, son medidos. La corriente circula por la superficie de la muestra a través de los electrodos, entrando en la pinza azul y saliendo en la pinza rojo, mientras que la diferencia de potencial flotante es medida con las pinzas verde y naranja.
- Dos señales de salida son observadas en tiempo real en el monitor de la PC, el módulo de la impedancia (Z_{mod}) en ohmios y la fase (Z_{phz}) en grados, en el rango de frecuencias programada de 10 Hz a 300 kHz.
- La tarjeta de potencióstato registra los datos de forma analógica con una precisión de ± 2 mV, $\pm 0,3\%$ de ajuste y resolución entre 200 μ V/bit a 12,5 μ V/bit a ± 8 V_{DC}, y la tarjeta controladora los convierte a digital con una resolución de 16 bits, sincronización entre 50 μ s a 600 s y exactitud de 0,1% de escala completa.
- Los valores de los parámetros que se registran en Excel de forma automática en cada corrida, son los siguientes: Pt (#), Time (s), Freq (Hz), Zreal (ohm), Zimag (ohm), Zsig (V), Zmod (V), Zphz (°), Idc (A), Vdc (V), IERange (#).
-

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los resultados de la síntesis por aleación mecánica de las aleaciones Al-10, 20, 30, 50, 70 % peso Si y de la caracterización de las diferentes técnicas, descritos en la metodología. La discusión sobre los cambios cualitativo y cuantitativo a nivel de microestructura y propiedades físicas generados por los efectos de tiempo de molienda y de concentración de silicio, fueron contrastados con los reportados en la literatura.

3.1. Morfología de los materiales precursores Al y Si

En la Figura 3.1 se muestra el perfil de difracción de rayos X, la micrografía de microscopía electrónica de barrido y el análisis de dispersión de energía de una mini-hojuela de Al comercial de 99,99% de pureza, usado como matriz.

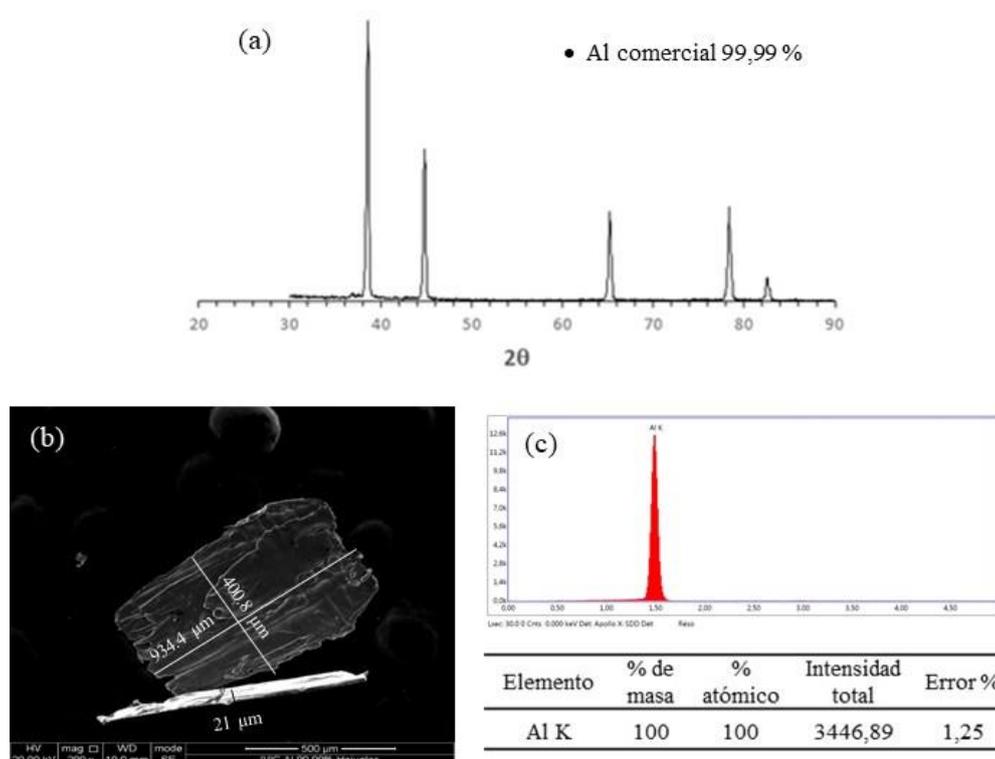


Figura 3.1. (a) Perfil de DRX comparado con el patrón de Al JCPDS 004-0787 de la base de datos PDF2, (b) micrografía de MEB (SE) magnificada 200X, y (c) análisis de EDS de una mini-hojuela de Al comercial de 99,99% de pureza.

El perfil de difracción fue comparado con el patrón de Al JCPDS 004-0787 de la base de datos PDF2 del equipo; Se observó únicamente picos de difracción de la fase de Al, de acuerdo con el límite de detección de los rayos X, lo cual confirma la alta pureza y el carácter cristalino del material usado como material inicial en esta investigación. En la micrografía de MEB, magnificada 200X, se muestra la morfología y las dimensiones (934,4 x 400,8 x 21) μm^3 de la mini-hojuela de Al. Del espectro EDS (línea K excitada) se muestra un único pico de difracción de Al 100% atómico y 1,25% de error, con lo cual también se evidenció la alta pureza y el carácter cristalino de las mini-hojuelas de Al.

En la Figura 3.2 se muestra el espectro de DRX, la micrografía de MEB y el análisis de EDS de una partícula de silicio comercial de 99,999% de pureza empleada como aleante.

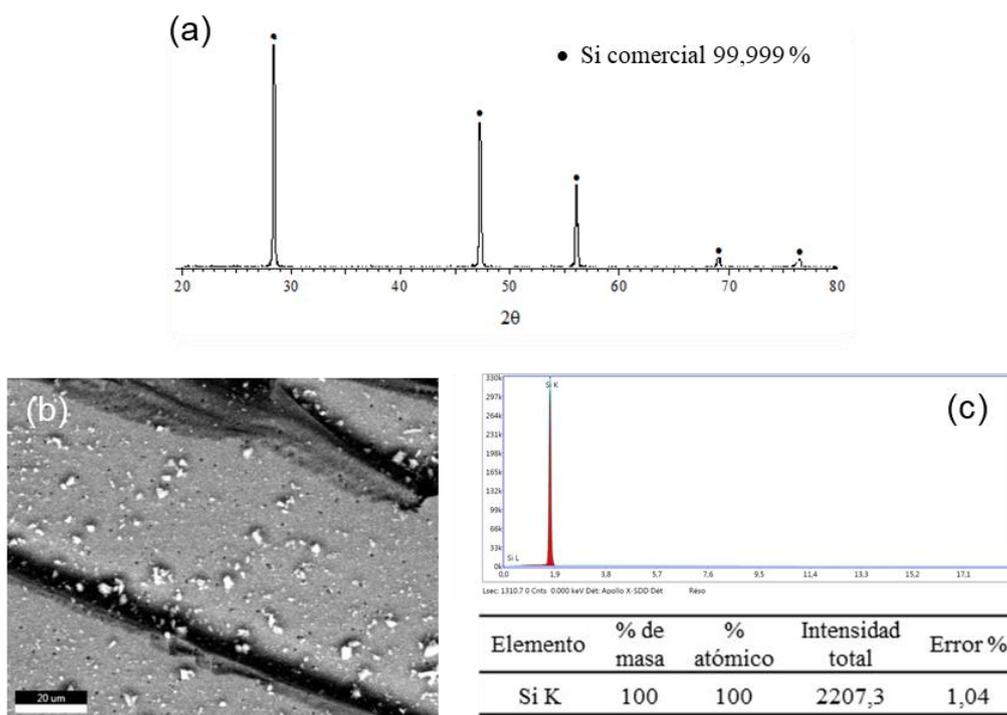


Figura 3.2. (a) Perfil de DRX comparado con el patrón de Si JCPDS 002-0561 de la base de datos PDF2, (b) micrografía de MEB (BSE) magnificada 8 000X, y (c) análisis de EDS de una partícula de Si comercial de 99,999% de pureza y Malla-Si-20.

El perfil de difracción fue comparado con el patrón de Si JCPDS 002-0561 de la base de datos PDF2; Se observó únicamente los picos característicos de la fase de Si cristalino, lo cual confirma la alta pureza del Si utilizado como material precursor en este trabajo. En la micrografía de MEB, magnificada 8 000X, se muestra la morfología típica de las partículas de Si. Del espectro EDS (línea K excitada) con un único pico de Si 100% atómico y 1,04% de error, lo cual evidencia la alta pureza del Si.

3.2. Estudio de difracción de rayos X

3.2.1. Difracción de rayos X de polvos aleados M1 y M2

Los polvos molidos de Al-20%Si (M1 y M2) fueron sometidos a un estudio de difracción de rayos X con longitud de onda $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$, reportando su análisis información importante sobre las fases presentes y sus características, así como también la evolución de estas fases durante la

molienda.

En la Figura 3.3 se muestran los perfiles de difracción para diferentes tiempos de molienda. La intensidad (en cuentas) en función del ángulo de difracción se muestra en la Figura 3.3a, esto se hace con la intención de comparar el poder de difracción de los planos en las fases formadas en la medida que se muelen los polvos, mientras que en la Figura 3.3b estos perfiles de difracción fueron representados de forma relativa normalizados al pico de mayor intensidad, lo que permitió visualizar detalles relacionados con cada molienda en particular, como el desplazamiento y ensanchamiento de los picos de dispersión.

La Figura 3.3c corresponde a perfiles de difracción con tiempos de molienda superiores, tiempos para los cuales se empleó el ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), como un agente de control de proceso de aleación, para evitar que los polvos molidos se peguen de las bolas y de la superficie del vial debido a su efecto tenso-activo sobre las partículas de Al durante tiempos prolongados de molienda.

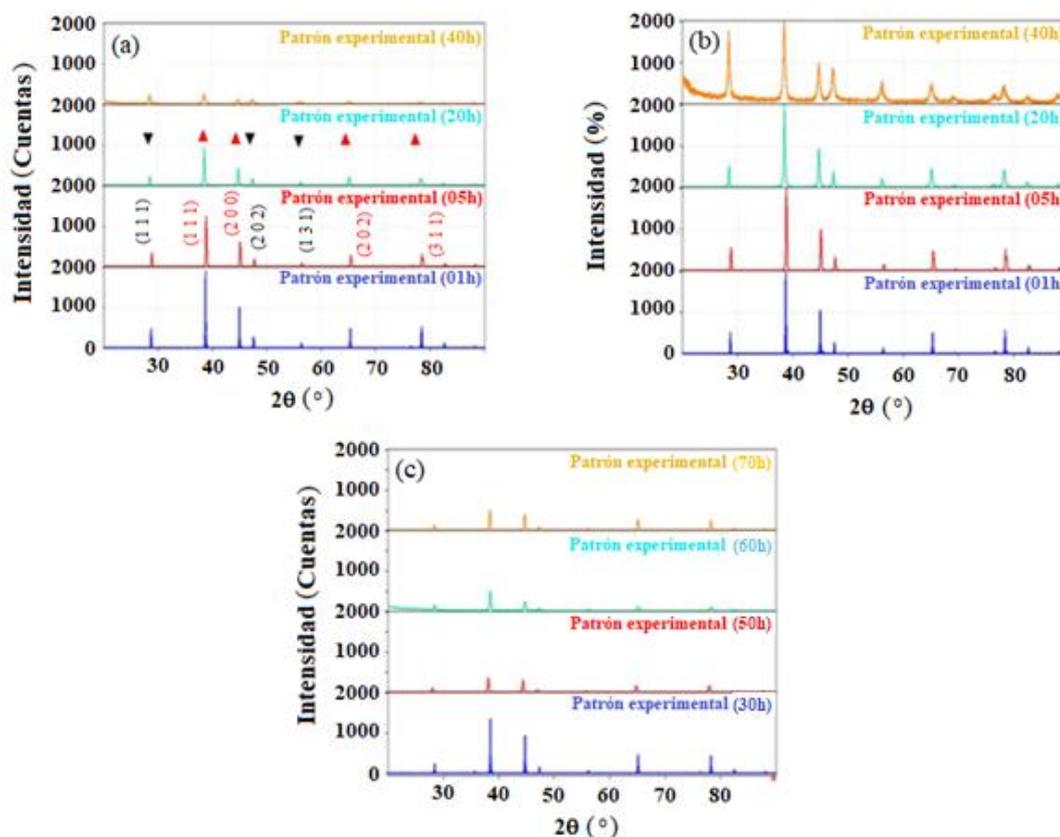


Figura 3.3. Perfil de difracción de rayos X de los polvos aleados M1 y M2 a diferentes tiempos de molienda: (a) Intensidad (cuentas) vs 2θ para muestras M1 preparadas a menores tiempos de molienda, (b) Intensidad relativa vs 2θ para muestras M1, (c) Intensidad (cuentas) vs 2θ para muestras M2 preparadas a mayores tiempos de molienda usando 3% en peso de ácido esteárico como ACP.

De estas graficas se observa que con el aumento del tiempo de molienda los picos del Al- α se ensanchan ligeramente (Figura 3.3b) y disminuyen de intensidad, hasta mostrar un estado estacionario a partir de las 40 horas de molienda (Figuras 3.3a y 3.3c). El ensanchamiento de los picos de Al es producto de que el tamaño de grano y la tensión de la red evolucionan durante la molienda, esto se analizó en la Figura 3.4.

El análisis de los patrones de difracción se realizó usando el software Match!3 (Crystal Impact GbR, 2019), generando los siguientes resultados:

1. Se identifican mayoritariamente las fases de Al y Si correspondientes a los patrones figura de mérito (FoM), área de picos de difracción ajustadas a los patrones seleccionados y parámetros de red, mostrados

en la Tabla 3.1. En todos los casos el sistema cristalino es cúbico, con grupo espacial Fm-3m para la fase Al y Fd-3m para la fase Si. La base de datos utilizada fue COD Inorg. REV198327 2017.07.03.

Tabla 3.1. Algunas características de los perfiles de difracción de la Figura 3.3. A: Se refiere al Al, B: Se refiere al Si. En la columna 5 se señala el apartamiento de los parámetros de red del Al y del Si, respecto a la referencia estándar de Al ($a = 4,0495 \text{ \AA}$) y Si ($a = 5,4304 \text{ \AA}$), para la difracción (1 1 1).

TIEMPO (h)	PATRÓN REFERENCIA	FoM	ÁREA DE PICOS AJUSTADOS (%)	PARÁMETRO DE RED (\AA)
			79,78 / 97,91	
1	Al- 96011603	0,900338	B $-3,51 \times 10^{-4}$	4,0460 (A)
	Si-962102764	0,906102	A $-1,03 \times 10^{-4}$	5,4271 (B)
			63,84/98.18	
5	Al-969012003	0,771863	B $-1,55 \times 10^{-2}$	4,0415 (A)
	Si-962102764	0,805836	A $-4,78 \times 10^{-3}$	5,4271 (B)
			76,70 / 98,16	
20	Al-969011603	0,843454	B $-6,93 \times 10^{-3}$	4,0460 (A)
	Si-962104738	0,746545	A $7,64 \times 10^{-4}$	5,4310 (B)
			73,00 / 97,92	
30	Al-969008461	0,893414	B $3,23 \times 10^{-3}$	4,0496 (A)
	Si-962102764	0,841821	A $3,71 \times 10^{-3}$	5,4271 (B)
			79,19 / 100,00	
40	Al-964313207	0,841459	B $3,05 \times 10^{-3}$	4,0480 (A)
	Si-962104749	0,833373	A $2,15 \times 10^{-3}$	5,4310 (B)
			73,33 / 98,24	
50	Al-964313215	0,819639	B $1,84 \times 10^{-3}$	4,0504 (A)
	Si-969013104	0,794381	A $3,36 \times 10^{-3}$	5,4370 (B)
			76,63 / 100,00	
60	Al-96431321	0,864022	B $8,48 \times 10^{-3}$	4,0504 (A)
	Si-962104738	0,787220	A $3,88 \times 10^{-3}$	5,4310 (B)
			80,37 / 87,34	
70	Al-969011603	0,844780	B $2,49 \times 10^{-3}$	4,0460 (A)
	Si-962102764	0,801477	A $2,01 \times 10^{-3}$	5,4271 (B)

Notar que la selección de la mejor FoM permite considerar diferentes patrones de referencia (columna 2) y sus respectivos porcentajes de área de

picos ajustados (columna 4) a los patrones experimentales, obtenidos luego del refinamiento Rietveld usando el software Fullprof. Para el refinamiento fueron usadas las funciones Gaussiana, Lorentziana y Pseudo-Voigt, no se cubrieron el total del área correspondientes a los picos de difracción, entre las causas probables están el fondo (*background*) seleccionado y la presencia de fases metaestables, principalmente óxidos de AlSi que no fueron detectados por los rayos X (posiblemente debido al poco tiempo del paso de 0,5 s). Se muestran ligeros apartamientos del parámetro de red de Al y Si que aumentan y disminuyen respecto a la referencia estándar para la difracción (1 1 1) (columna 5), como resultado de la formación de soluciones sólidas con relaciones variables Al/Si (esto se analiza en detalle en la Figura 3.5, para el parámetro de red del Al- α). La indexación usando Dicvol, no reporto otra fase diferente a las fases de Al y Si de más de 7 picos seleccionados, lo que confirma el carácter bifásico de esta aleación. Los índices de Miller para los planos de dispersión tanto del Al como del Si se muestran en la Figura 3.3a.

2. De la información obtenida de DRX se procedió a evaluar el tamaño de los cristalitos y su deformación relativa. El tamaño promedio de los cristalitos se evalúa tradicionalmente utilizando la ecuación de Scherrer, sin embargo, esta ecuación sobreestima dicho valor ya que la anchura media de los picos de difracción recibe contribuciones no solo de la geometría de los cristalitos sino también de otros factores como la deformación relativa, no considerados en esa ecuación. Mientras que, Williamson y Hall (1953) bajo una serie de suposiciones, logran integrar las contribuciones debidas a la talla de cristalitos y a la deformación relativa, en la siguiente ecuación,

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (3.1)$$

Notar que el primer término en el lado derecho de la ecuación (3.1) corresponde a la ecuación de Scherrer,

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (3.2)$$

Donde β_{hkl} representa el ancho de la altura media (FWHM) para el plano (h k l), θ es el ángulo de difracción, $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$, κ es una constante dependiente de la forma (0,94 en este cálculo), D es el tamaño del cristalito, ε la deformación relativa, $\beta_{hkl} \cos \theta$ en ecuación (3.1) muestra un comportamiento lineal con el $\sin \theta$, lo que permite acceder tanto a la talla de los cristalitos como a la deformación relativa.

En la Figura 3.4 se muestran los resultados al aplicar las ecuaciones (3.1) y (3.2), donde se puede observar que la talla de cristalitos según Scherrer se redujo hasta aproximadamente 50 nm, mientras que con la ecuación de Williamson y Hall (W-H) se generó tallas de cristalitos hasta de 30 nm después de 70 horas de molienda.

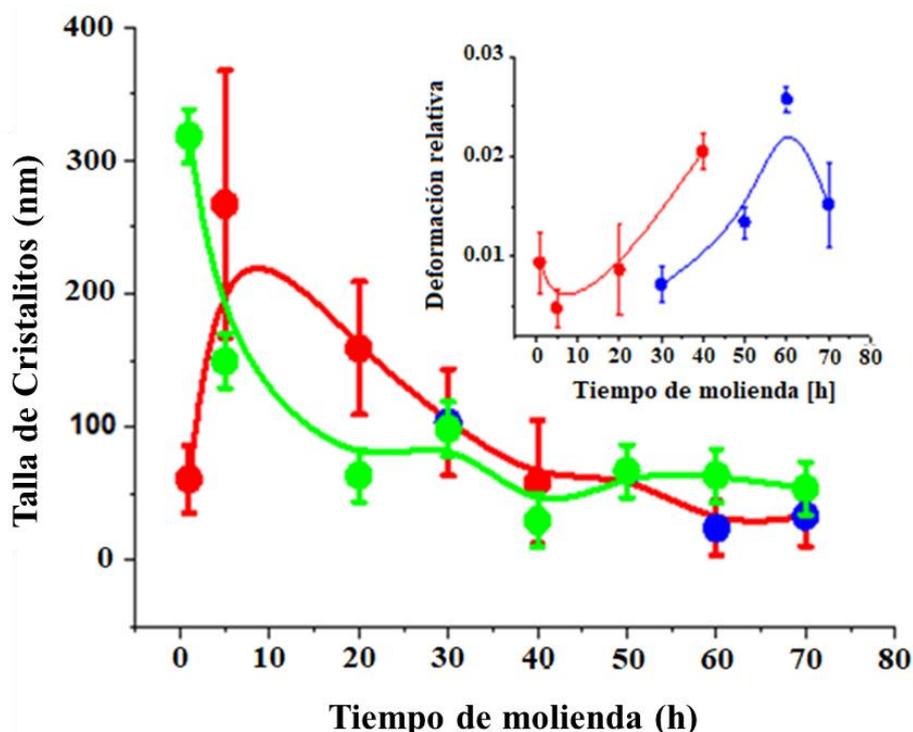


Figura 3.4. Talla de cristalitos en función del tiempo de molienda: ● Calculada con la ecuación de Scherrer, ● Calculada con la ecuación de W-H usando muestras M1, ● Calculada con la ecuación de W-H usando muestras M2. La figura insertada muestra la deformación relativa en función del tiempo de molienda, obtenida de la ecuación de W-H.

El efecto de usar condiciones de síntesis diferentes genera cambios pocos perceptibles en las tallas de cristalitos para tiempos de molienda prolongados, esto está en concordancia con lo reflejado en los patrones de difracción de la Figura 3.3a y 3.3c, y es debido a que la aleación después de 40 horas de molienda las tallas de cristalitos han alcanzado un estado estacionario o de consolidación. Notar que la relación de W-H muestra un crecimiento del tamaño de cristalitos hacia las 5 horas de molienda, lo cual es debido a que para ese tiempo aun el mecanismo de soldadura-compactación (que es el mecanismo responsable del crecimiento de las partículas en la etapa inicial de molienda (Suryanarayana *et al.*, 2004)) está en progreso. Un resultado similar es presentado por Kang *et al.* (2012) para una aleación Al-20%Si sintetizada por molienda de ultra alta energía y por Milligan *et al.* (2009) para una aleación eutéctica Al-Si producida por molienda a temperaturas criogénicas.

En la figura insertada, en la Figura 3.4, se muestra el comportamiento de la deformación relativa en función del tiempo de molienda, aunque la tendencia general es al crecimiento de la deformación hasta un punto de saturación en este caso se presentó cercano a las 50 horas de molienda, debido al incremento en la densidad de defectos que se satura por la molienda prolongada. Los valores de deformación relativa reportados en este trabajo son de mayor magnitud que los reportados por otros autores (Azobaut *et al.*, 2009; Kanga *et al.*, 2012), lo cual se atribuye a las diferencias en las condiciones de síntesis (velocidad de giro, tiempo de molienda/ciclo, tiempo de enfriamiento/ciclo y relación bolas/polvos, entre otras) y a las características físicas y químicas de los materiales precursores, lo que sin duda incide en la linealidad esperada en la ecuación (3.1)

3. Otra información relevante para esta investigación asociada a los cambios del espectro de DRX, fue la referente a la variación del parámetro de red y de la solubilidad de la solución sólida de la aleación durante la molienda.

El parámetro de red para una sustancia cúbica es directamente proporcional al espaciado "d" de cualquier conjunto particular de planos de red $a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. La condición bifásica de la aleación Al-20%Si reportada en la Figura 3.3, permite determinar el parámetro de red de las fases Al y Si. En la Figura 3.5, se muestra la variación del parámetro de red del Al en función del tiempo de molienda, para las muestras M1 y M2. En concordancia con los resultados mostrados previamente en esta sección 3.2.1., el uso de condiciones de síntesis diferentes introduce cambios observables a nivel del parámetro de red dentro de los límites de los errores estimados de los tres picos más intensos del Al- α , mostrados en dicha la Figura 3.5.

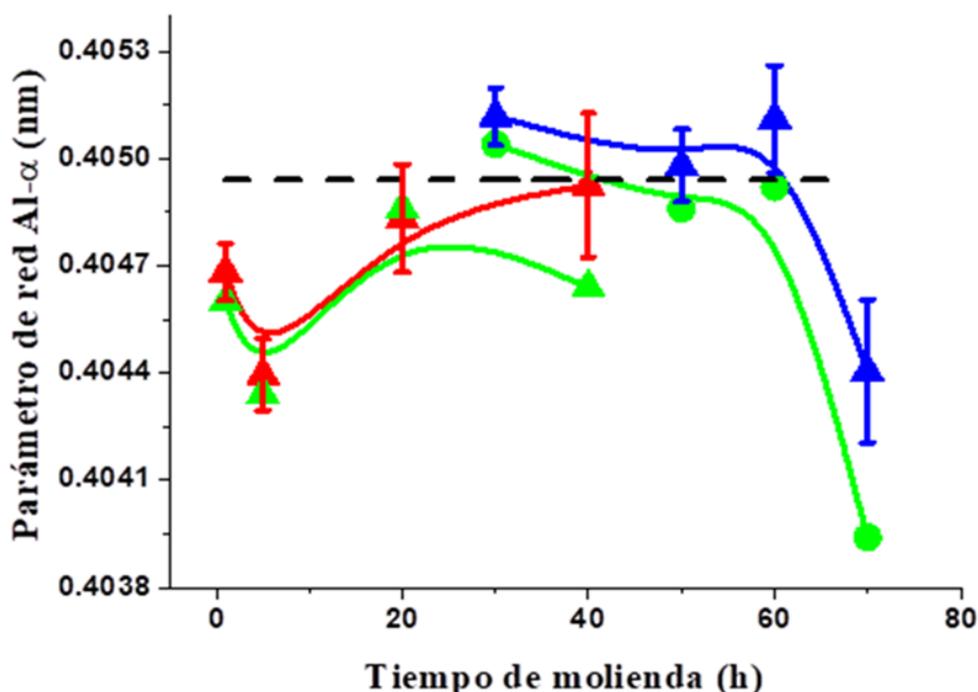


Figura 3.5. Parámetro de red Al- α vs tiempo de molienda de la aleación Al-20%Si: \blacktriangle y \bullet Calculados usando la difracción (2 0 0), \blacktriangle M1 y \blacktriangle M2 calculados del promedio de los tres picos más intensos, --- Parámetro de red del Aluminio puro.

Notar que para menores tiempos de molienda el parámetro de red del Al- α su valor absoluto varía de forma alterna cuando es estimado del plano de difracción (2 0 0) (puntos verde, muestras M1), en concordancia con los

valores dados en la Tabla 1 columna 5 para el plano de difracción (1 1 1), mientras que cuando su valor se obtiene del promedio de los planos de difracción más intensos presenta un aumento que tiende a estabilizar alrededor del valor del Al puro (línea discontinua) hacia las 40 horas de molienda (triángulos de color rojo, muestras M1), como resultado de la formación de solución sólida de Si disuelto en la matriz de Al, y para mayores tiempos de molienda presenta una mejor distribución de las partículas de Si en la matriz de Al indicado por un ligero aumento del parámetro de red del Al- α (triángulos de color azul, muestras M2) respecto al valor del parámetro de red del Al puro, y se mantiene hacia las 50 horas de molienda, luego decrece por saturación incrementando la solubilidad sólida con el tiempo de molienda, como era de esperar. Sin embargo, en ningún momento los valores obtenidos del parámetro de red del Al- α , para las muestras M1 y M2, se acercan al valor predicho por la ley de Vegard (0,45755 nm) (Axón *et al.*, 1948).

El decrecimiento del parámetro de red en aleaciones sintetizadas por aleación mecánica es un comportamiento esperado y ha sido reportado por otros autores (Milligan *et al.*, 2009; Clark *et al.*, 1995), Suryanarayana (2004) reporta la expansión o contracción es una consecuencia natural del desorden, que destruye el mejor empaquetamiento de átomos realizado en una aleación completamente ordenada. El tamaño del parámetro de red depende de la diferencia relativa en el tamaño atómico de los dos componentes, también en el tamaño atómico de los materiales constituyentes y de otros elementos o impurezas que se hayan introducido y dispersado en la red. Además de la vacancia o los esfuerzos de compresión durante la molienda. La impureza de Fe introducida por el desgaste entre las bolas, el vial y los polvos durante la molienda, también tiene un factor importante para el cambio del parámetro de red que es valioso investigar.

La solubilidad límite de Si en Al fue calculada suponiendo la linealidad entre los valores del parámetro de red del Al- α (ley de Vegard) y de Si cúbico

compacto imaginario ($a = 0,3731$ nm obtenido a partir del radio atómico después de la corrección para cúbico compacto) (Pearson, 1972; Bendijk *et al.*, 1980), obteniendo después de 40 horas de molienda una extensión de la solubilidad de 0,04711% atómico cuando se usa el valor estimado del promedio de los picos más intensos y, si se utiliza la dispersión (2 0 0) la extensión es de 1,68027% atómico (muestras M1), mientras que después de 70 horas de molienda estos valores se ubican en 0,94221% atómico usando el valor promedio de los picos y en 3,1407% atómico usando la dispersión (2 0 0) (muestras M2). Es importante resaltar en este punto que no se trata de meter una red de Si en la red de Al.

En el diagrama de fases binario Al-Si se reporta valores de la solubilidad límite de Si en Al de 1,5% atómico a 577 °C y de 0% atómico a temperatura ambiente (Mostafa y Mendraj, 2017; Predel, 1991), mientras que Clark *et al.* (1995) reportan valores de 1,3% atómico de Si después de 17 horas de molienda de polvos conteniendo 10% en peso de Si, y de 4,5% atómico de Si para polvos conteniendo 30% en peso de Si.

Dos factores importantes compiten en el incremento de la solubilidad sólida con el tiempo de molienda:

- 1) El incremento hasta saturación de la densidad de defectos, lo que controla la capacidad difusiva.
- 2) La variación de tensiones internas (*stress*) en la medida que ocurre el refinamiento de partículas (Patra *et al.*, 2016), también saturado a mayores tiempos de molienda.

Ambos factores influenciados por las características particulares del proceso de síntesis y por la condición físico-química de los polvos precursores, son responsables de los diferentes comportamientos reportados en esta sección.

3.2.2. Difracción de rayos X de polvos aleados Al-10, 30, 50, 70% peso Si

En la Figura 3.6 se muestra los perfiles de difracción de rayos X de las aleaciones Al-x% en peso de Si, fabricadas mediante aleación mecánica a diferentes tiempos de molienda.

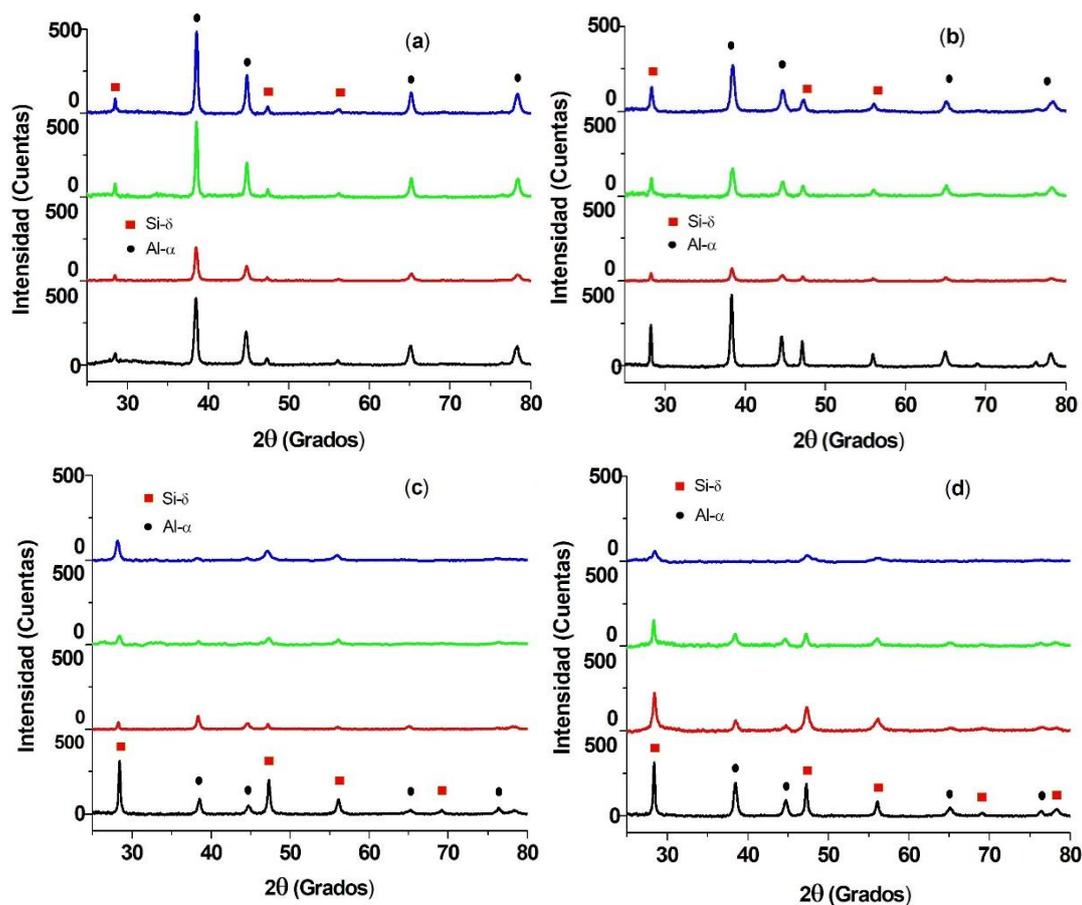


Figura 3.6. Perfil de difracción de rayos X para muestras de Al-x%Si de diferentes concentraciones: (a) 10%, (b) 30%, (c) 50% y (d) 70%, sintetizadas por aleación mecánica a diferentes tiempos de molienda: — 5h, — 15h, — 25h, — 40h.

Como era de esperarse, solamente las difracciones de las fases Al- α y Si- δ fueron evidenciadas. No hay picos distintos de impurezas visibles como el oxígeno y otros elementos que son difíciles de detectar por los rayos X. El número de picos de difracción de Si aumenta a medida que aumenta la cantidad de Si, mientras que la intensidad de dichos picos y su ensanchamiento están regulados por el tiempo de molienda. En la aleación Al-10%Si este efecto se aprecia a 15 horas de molienda, mientras que a

tiempos de molienda superiores la aleación se muestra consolidada. Para la aleación Al-30%Si, a 15 horas de molienda la intensidad de picos se muestra sumamente reducida, lo que hace pensar en una condición de baja cristalinidad, recuperando la cristalinidad para tiempos de molienda superiores. Mientras que la aleación Al-50%Si el estado de baja cristalinidad se observa hacia las 25 horas de molienda y para la aleación 70% Si la pérdida de cristalinidad se observa a las 40 horas de molienda. Estos comportamientos indican que en la medida que la concentración de Si aumenta la consolidación de polvos por aleado mecánico es más difícil y se necesita de mayor tiempo de molienda para su consolidación, dado que la tendencia a formar aglomerados de Si de mayor tamaño y dureza requieren de una mayor energía para su deformación plástica.

En la Figura 3.7 se muestra de forma comparativa el efecto de la concentración de Si para tiempos de molienda de 5 y 40 horas.

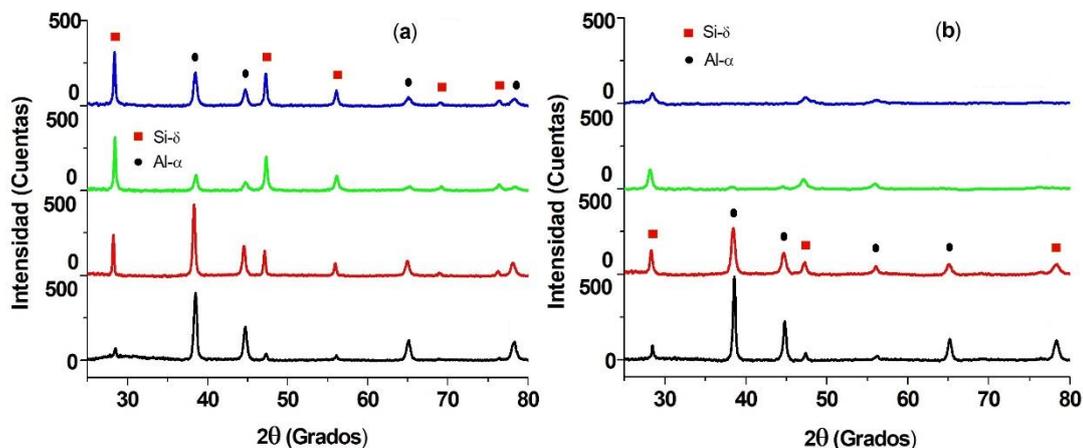


Figura 3.7. Perfil de difracción de rayos X para los tiempos de molienda (a) 5 h y (b) 40 h, mostrando efectos del aumento de la concentración de Si: — 10% Si, — 30% Si, — 50% Si, — 70% Si,

Se observa que a 5 horas de molienda los picos de difracción de Al mostraron una intensidad variable con la concentración de Si, mientras los picos de difracción de Si aumentaron su intensidad. Esto indica que los polvos molidos aún no se han consolidado y que las muestras no son homogéneas. A 40 horas de molienda las aleaciones con menor contenido

de Si se mostraron consolidadas, mientras que la intensidad de picos de difracción para las aleaciones más cargadas en Si mostraron una baja cristalinidad y la desaparición de la mayoría de picos observados en las aleaciones menos cargadas. En esta gráfica, se observan también ligeros ensanchamientos y desplazamientos hacia menores ángulos de los picos de difracción, producto de la modificación en el tamaño de los granos y de la tensión de la red durante la molienda.

Del análisis de los perfiles de difracción de rayos X experimentales realizados mediante el Software Match!3, se destacan los siguientes aspectos:

1. Los polvos aleados presentaron, durante todo el proceso, una condición doble fase de Al y Si.
2. Para el refinamiento de los perfiles de difracción durante la síntesis, diferentes patrones de aluminio y silicio de la base COD-Inorg REV214414 2019.03.29 fueron utilizados. Los de mayor figura de mérito (FoM) para el Al: COD-Inorg REV214414 2019.03.29, #COD Al = 96-901-1603, #COD Al = 96-431-3207, #COD Al = 96-431-3218, #COD Al = 96-431-3211 y para el Si: #COD Si = 96-901-3103, #COD Si = 96-210-2764, #COD Si = 96-901-3104 y #COD Si = 96-901-1999. Todas perteneciente al sistema cristalino cúbico y grupo espacial Fm-3m para el Al y Fd-3m para el Si.
3. Los planos de difracción de mayor intensidad identificados para ambos elementos fueron (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1), mientras que su distancia interplanos d_{hkl} medida experimentalmente varió ligeramente en torno a los valores del Al y del Si de referencia. Esta información, en conjunto con la anchura de la altura media de la difracción (h k l), permitieron obtener la variación del parámetro de red durante la molienda para cada concentración de Si, así como el tamaño de los

crystalitos y la respectiva deformación relativa generada por las tensiones internas (*stress*) de la red.

3.2.2.1. Efecto de molienda y concentración de Si sobre el parámetro de red

La molienda mecánica en su continuo proceso de soldadura y rompimiento de granos genera una deformación de la red, la cual queda plasmada en un desplazamiento de los picos de difracción y, por lo tanto, afecta el parámetro de red. La condición bifásica, reportada en la sección anterior, permite determinar los parámetros de red a_{Al} y a_{Si} de los picos de Al y de Si, respectivamente.

En la Tabla 3.2 se muestran los valores de los parámetros de red del Al y del Si calculados de los tres picos de difracción de mayor intensidad de la Figura 3.6, para las diferentes concentraciones de Si y tiempos de molienda estudiados.

Tabla 3.2. Parámetros de red del Si y del Al calculados para los tres picos de difracción de mayor intensidad mostrados en la Figura 3.6, para diferentes concentraciones de Si y diferentes tiempos de molienda.

Tiempo (h)	Parámetro de red del aluminio (Å)											
	10% Si			30% Si			50% Si			70% Si		
	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)
5	4,044	4,048	4,050	4,045	4,047	4,045	4,050	4,057	4,048	4,068	4,051	4,054
15	4,044	4,042	4,052	4,036	4,035	4,040	4,017	4,019	4,029	4,056	4,057	4,056
25	4,048	4,051	4,048	4,037	4,038	4,042	4,055	4,034	4,039	4,057	4,037	4,040
40	4,046	4,048	4,053	4,048	4,050	4,052	4,067	4,053	4,035	4,039	4,027	4,046

Tiempo (h)	Parámetro de red del silicio (Å)											
	10% Si			30% Si			50% Si			70% Si		
	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)
5	5,423	5,421	5,419	5,425	5,428	5,428	5,440	5,438	5,439	5,429	5,432	5,433
15	5,427	5,422	5,425	5,414	5,416	5,425	5,376	5,398	5,404	5,452	5,428	5,428
25	5,434	5,424	5,428	5,419	5,423	5,425	5,427	5,429	5,430	5,437	5,433	5,403
40	5,432	5,433	5,421	5,435	5,433	5,436	5,444	5,448	5,449	5,486	5,444	5,444

Los valores mostrados en la tabla 3.2 varían en torno a los valores estándar para el Al ($a = 4,0496 \text{ \AA}$) y para el Si ($a = 5,4304 \text{ \AA}$), ampliamente reportados en la literatura. El menor valor obtenido del parámetro de red del Al, a_{Al} , fue de $4,0170 \text{ \AA}$, que corresponde al aleado de 50%, plano de difracción (1 1 1) y 15 horas de molienda, lo cual representa una disminución relativa de 0,81% respecto al valor del parámetro estándar del Al; Mientras que el mayor valor obtenido fue de $4,068 \text{ \AA}$ para el aleado de 70% Si, plano de difracción (1 1 1) y 5 horas de molienda, lo cual representa un incremento relativo de 0,45%. En cuanto al parámetro de red del Si, a_{Si} , el menor apartamiento relativo fue de 1,00% para el aleado de 50% Si, plano de difracción (1 1 1) y 15 horas de molienda, y el mayor apartamiento fue de 1,50% para el aleado de 70% Si, plano de difracción (1 1 1) y 40 horas de molienda.

En la Figura 3.8 se muestra la variación del parámetro de red del Al en función de la concentración de Si para diferentes tiempos de molienda, indicando en cada tiempo de molienda los valores promedios de a_{Al} calculados de los tres planos de difracción más intensos, indicados en la Tabla 3.2.

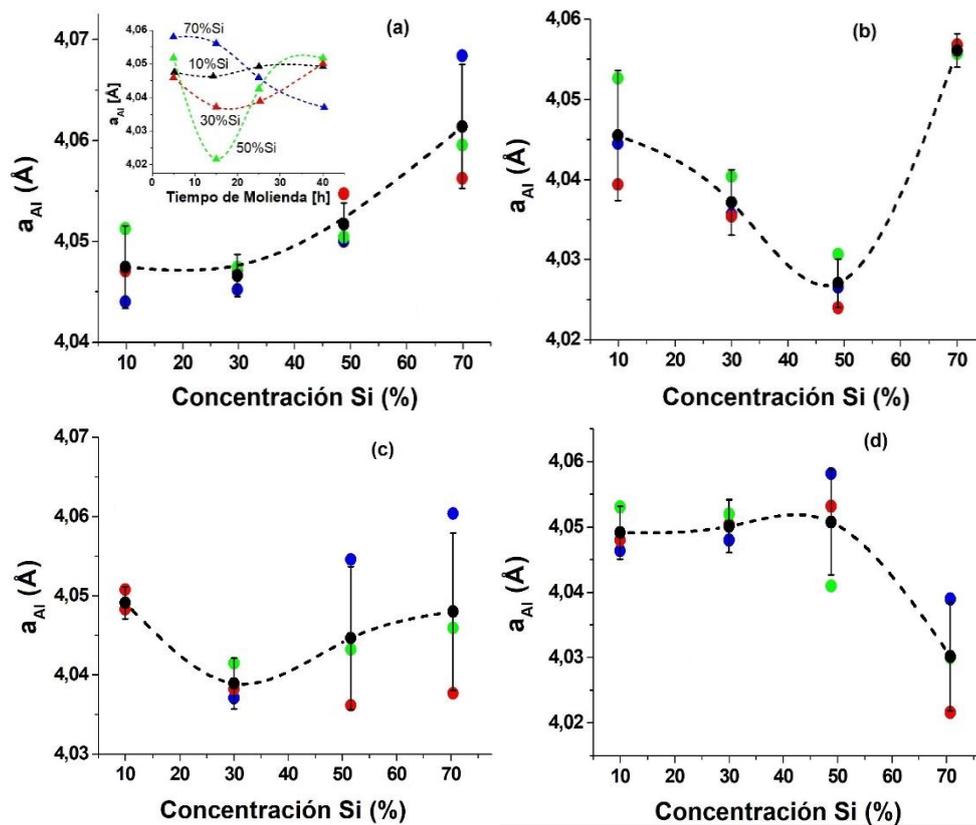


Figura 3.8. Variación del parámetro de red del Al a diferentes concentraciones de Si para los tiempos de molienda. a) 5 h, b) 15 h, c) 25 h, d) 40 h. Los puntos a color representan el valor obtenido para cada plano de difracción: ● (1 1 1), ● (2 0 0), ● (2 2 0), —●— Valor promedio de los tres planos anteriores. En el recuadro interno se muestra los valores promedios de a_{Al} en función del tiempo de molienda para las concentraciones indicadas: ▲ 10% Si, ▲ 30% Si, ▲ 50% Si, ▲ 70% Si.

En la Figura 3.8a para 5 horas de molienda, el valor promedio de a_{Al} muestra un crecimiento monótono con el aumento de la concentración de Si. Notar que, a pesar de la diferencia de valores obtenidos para cada plano de difracción (indicados por los puntos de diferentes colores), la tendencia a crecer se mantiene. Mientras que en las Figuras 3.8b y 3.8c para 15 y 25 horas de molienda, se reporta un decrecimiento del parámetro de red a_{Al} cercanos a las concentraciones de 50% y 30% Si, respectivamente, que luego crecen para los aleados más cargado de Si. Además, la importante dispersión que se observa en la Figura 3.8c para concentraciones mayores de Si (50% y 70%), se corresponden con la pérdida de cristalinidad reflejada por la disminución de intensidad de los picos de difracción en la Figura 3.6. (Sección 3.2.2)

Para visualizar el comportamiento del parámetro de red del Al, en la figura insertada en la Figura 3.8a se muestra el promedio de los valores mostrados en la Tabla 3.2 en función del tiempo de molienda, para cada concentración de Si. De la figura insertada se puede destacar comportamientos diferentes dependiendo de la condición microestructural de los polvos, es decir hipoeutéctica, eutéctica e hiper-eutéctica: Para concentraciones de Si inferiores al 50% Si se observa un decrecimiento, el cual se acentúa con el aumento de la concentración de Si hacia las 15 horas de molienda, seguido de un crecimiento hasta un valor similar hacia las 40 horas de molienda; Sin embargo, para el aleado con 70% Si el parámetro de red a_{Al} muestra un decrecimiento monótono con el aumento del tiempo de molienda.

En la Figura 3.9 se hizo el mismo estudio anterior para el parámetro de red de Si. A 5 horas de molienda el parámetro de red a_{Si} en la Figura 3.9a muestra un comportamiento anómalo, con valores muy cercanos al valor del parámetro de red estándar y una inflexión para concentraciones cercanas a la nuestra de 50% Si, que se atribuye al mecanismo soldadura-compactación aun activo para ese tiempo de molienda y a la presencia de elementos químicos como el Fe que se desprende por el desgaste de las bolas y el vial durante la molienda. El comportamiento del parámetro de red a_{Si} es similar al comportamiento del parámetro de red a_{Al} para los tiempos de 15 y 25 horas de molienda, esto se puede notar de las Figuras 3.9b y 3.9c. Sin embargo, los comportamientos de ambos parámetros de red cambian hacia las 40 horas de molienda, donde el parámetro de red a_{Si} muestra un crecimiento (Figura 3.9d) contrariamente a lo observado en el parámetro de red a_{Al} (Figura 3.8d).

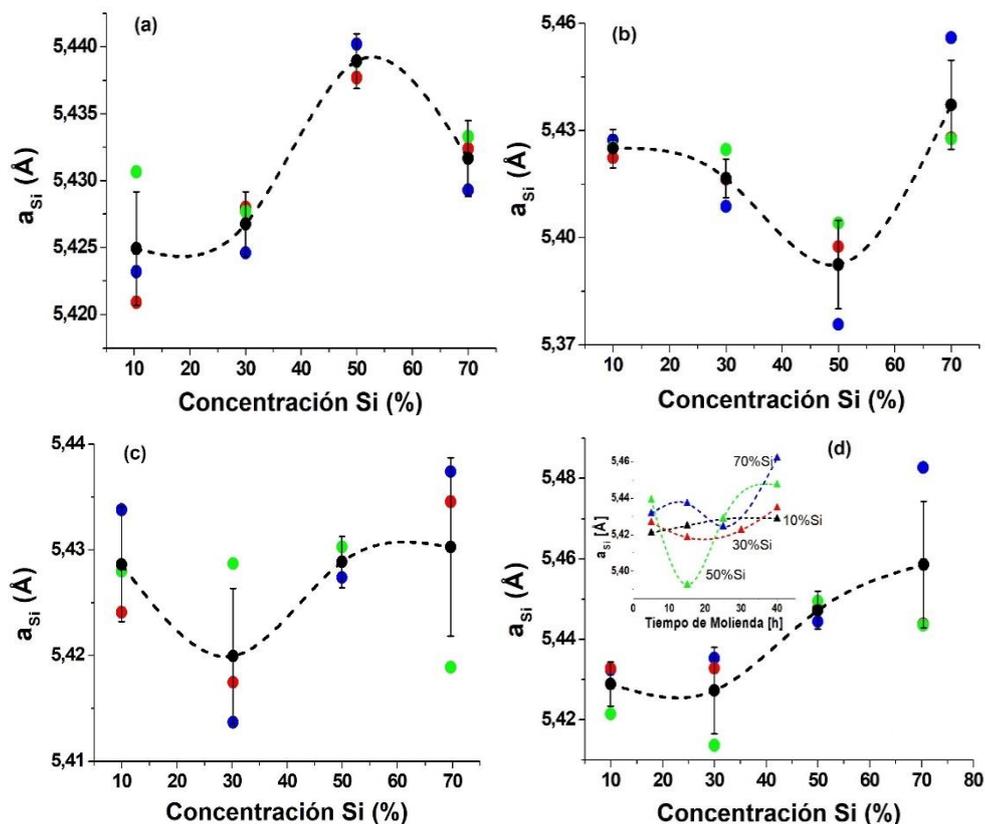


Figura 3.9. Variación del parámetro de red del Si a diferentes concentraciones de Si para los tiempos de molienda. a) 5 h, b) 15 h, c) 25 h, d) 40 h. Los puntos a color representan el valor obtenido para cada plano de difracción: ● (1 1 1), ● (2 2 0), ● (3 1 1), —●— Valor promedio de los tres planos anteriores. En la figura insertada se muestran los valores promedios de a_{Si} en función del tiempo de molienda para las concentraciones indicadas: ▲ 10% Si, ▲ 30% Si, ▲ 50% Si, ▲ 70% Si.

Notar que la Figura 3.9 muestra el parámetro de red a_{Si} a mantener la tendencia independientemente del plano de difracción considerado, aunque cierta dispersión en torno al valor promedio fue reportada. Las razones de este comportamiento tan variable radican en la naturaleza misma del proceso de síntesis, donde los polvos se sueldan y fracturan de manera recurrente en la medida que el tiempo de molienda se incrementa.

En cuanto al parámetro de red promedio del Si, mostrado en la figura insertada en la Figura 3.9d, un comportamiento similar al parámetro de red del Al (figura insertada en la Figura 3.8a) fue observado para concentraciones de Si menores a la muestra de 50% Si, sin embargo, para los polvos con 70% Si el parámetro de red a_{Si} muestra un valor fluctuante, con tendencia a crecer hacia las 40 horas de molienda, probablemente

debido a la no consolidación de la muestra por la alta concentración de Si y altas concentraciones de elementos químicos disueltos en la muestra como Oxígeno y Hierro los cuales generan la contracción o expansión en los parámetros de red (Suryanarayana, 2004).

Un estudio de los cambios que sufre el parámetro de red en función de la concentración de silicio fue realizado por Bendijk *et al* (1980) en aleaciones Al-Si fundidas y sometidas a temple rápido hasta la temperatura ambiente, reportando un valor mínimo del parámetro de red a_{Al} para contenidos de Si hacia los 15% Si en muestras con espesor entre 15 y 20 μm . Este valor se reportó menos acentuado para muestras de mayor espesor con un mínimo de a_{Al} hacia los 30% Si.

El parámetro de red para el Si muestra un crecimiento hasta la zona eutéctica, y un nuevo crecimiento en la zona hiper-eutéctica. este comportamiento es consecuencia de la diferencia estructural reportada en cada una de las zonas establecidas en el diagrama de fases del sistema Al-Si, en concordancia con lo reportado en este trabajo. Tal y como lo reporta Milligan *et al* (2009) el decrecimiento del parámetro de red a_{Al} , para la aleación consolidada a 40 horas de molienda, representa un indicativo del aumento de la solubilidad del Si en Al.

3.2.2.2. Tamaño de cristalitos y deformación relativa por tensión interna

El tamaño de los cristalitos y su deformación relativa fueron evaluados de las ecuaciones de Scherrer y Williamson-Hall, descritas en la sección 3.2.1.

En la Figura 3.10 se muestra la variación del tamaño de cristalitos en función del tiempo de molienda para los diferentes polvos aleados estudiados,

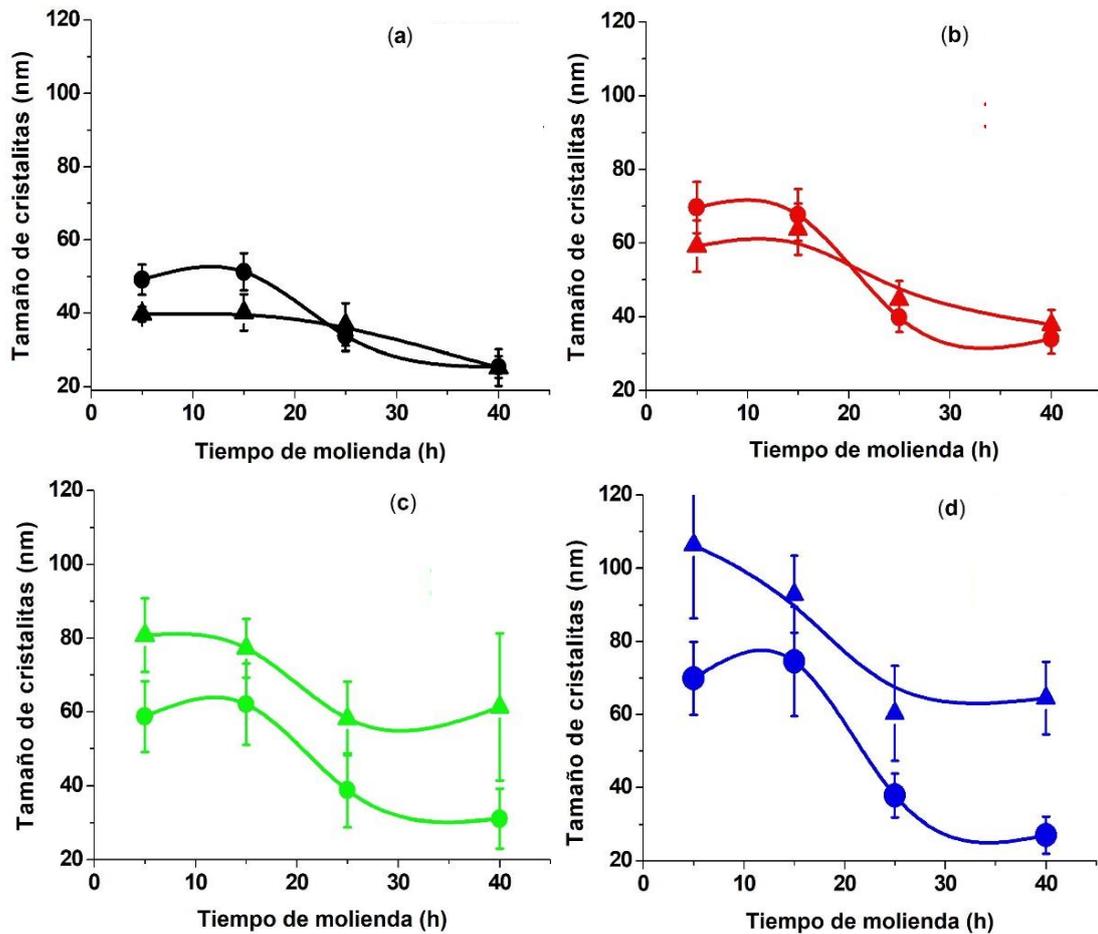


Figura 3.10. Tamaño de cristalitas en función del tiempo de molienda. Círculos: Según W-H. Triángulos: Según Scherrer, para las concentraciones: ● 10% Si. ● 30% Si. ● 50% Si. ● 70% Si.

De esta figura se observa para todas las concentraciones de Si consideradas un decrecimiento del tamaño de los cristalitas en la medida que el tiempo de molienda se incrementa y un leve incremento alrededor de las 13 horas de molienda. Siendo el comportamiento reportado cuando se utiliza la fórmula de Williamson y Hall, y la fórmula de Scherrer es cualitativamente parecida, aunque en magnitud son diferentes. El tamaño de cristalitas a las 5 horas de molienda muestra un valor menor cuando la concentración de Si es menor, aunque indistintamente de la concentración de Si y dentro del rango de error establecido del distanciamiento de la linealidad de la ecuación (3.1), el tamaño final se ubica entre 25 y 30 nm. El comportamiento obtenido refleja las etapas características de la aleación

mecánica de soldadura-compactación y separación cada vez a menor escala cuando se incrementa el tiempo de molienda.

En la Figura 3.11 se muestra la deformación relativa en función del tiempo de molienda para cada una de las concentraciones de Si estudiadas.

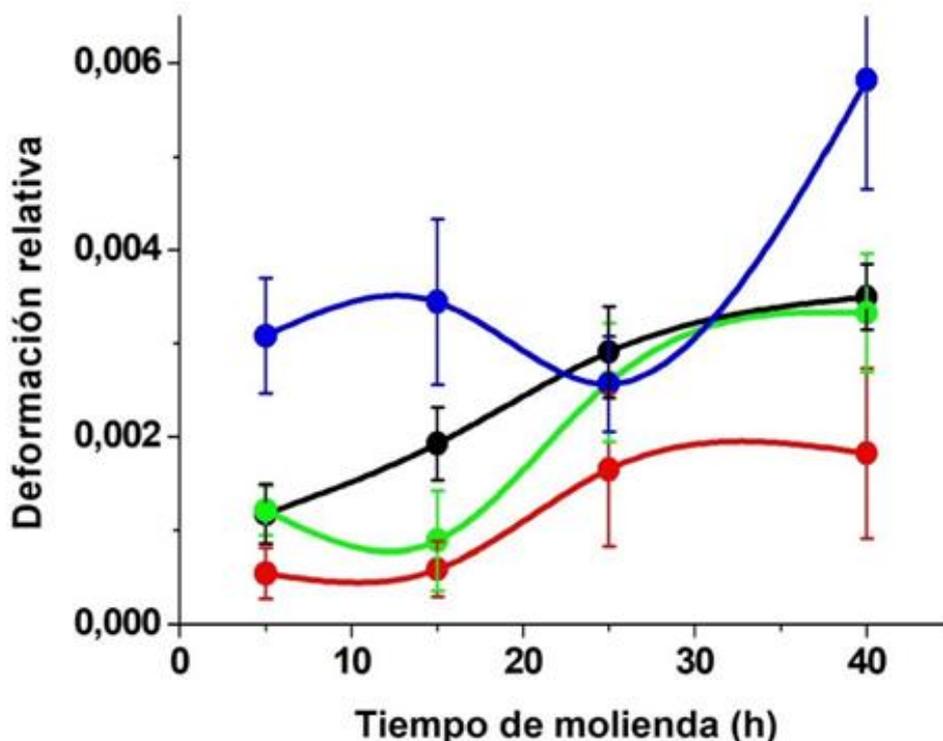


Figura 3.11. Deformación relativa en función del tiempo de molienda para las concentraciones: ● 10% Si. ● 30% Si. ● 50% Si. ● 70% Si.

El comportamiento de la deformación relativa en función del tiempo de molienda no es uniforme durante la molienda, como se muestra en la Figura 3.11, pareciendo estar fijado tal comportamiento por la condición hipo e hiper-eutéctica de los polvos considerados: A 10% Si se observa un crecimiento sostenido de la deformación relativa entre los valores 0,001 y 0,0035, no así para las concentraciones de 30% Si y 50% Si, donde ocurre un ligero decrecimiento hacia las 13 horas de molienda, seguido de un creciente hasta alcanzar un estado estacionario hacia las 40 horas de molienda con diferencias significativas del valor de deformación relativa. Notar que para ambas concentraciones el valor máximo de deformación

relativa, están por debajo del valor obtenido para el polvo que contiene 10% Si. Además, se observa que para concentraciones de Si híper-eutéctica la deformación relativa se incrementa con la concentración de Si. Es importante resaltar que para la muestra más cargada en Si (70% Si) el valor de la deformación relativa es cercano a 0,006, y con tendencia a crecer si se hubiesen sometido a tiempos más largos de molienda.

La literatura reporta resultados del par (D , ε) en concordancia con nuestros resultados:

Dayani *et al.* (2017) muestran en polvos Al-5%Si sintetizados entre 5 y 50 horas de molienda una reducción del tamaño de los cristalitos entre 47,8 y 32 nm y una deformación relativa entre 0,002 y 0,0043.

Milligan *et al.* (2009) reportan en una aleación eutéctica Al-12%Si producida por molienda a temperaturas criogénicas, valores de $D = 42$ nm y $\varepsilon = 0,0009$ luego de 4 horas de molienda.

Kang *et al.* (2016) para una aleación Al-20%Si sintetizada por molienda de ultra alta energía, refrenda el comportamiento tanto cualitativo como cuantitativo obtenidos en este trabajo.

3.3. Densidad absoluta y relativa

3.3.1. Densidad en función del tiempo de molienda

En la Figura 3.12 se muestra la variación de la densidad absoluta (densidad medida, DM) y la densidad porcentual relativa (D%) en función del tiempo de molienda para las muestras M1. Los valores de DM y D% graficados para las muestras compactadas verdes (puntos de color rojo) y sinterizadas (puntos de color azul), son inferiores a los respectivos valores teóricos ($2,639 \text{ g/cm}^3$) (línea discontinua).

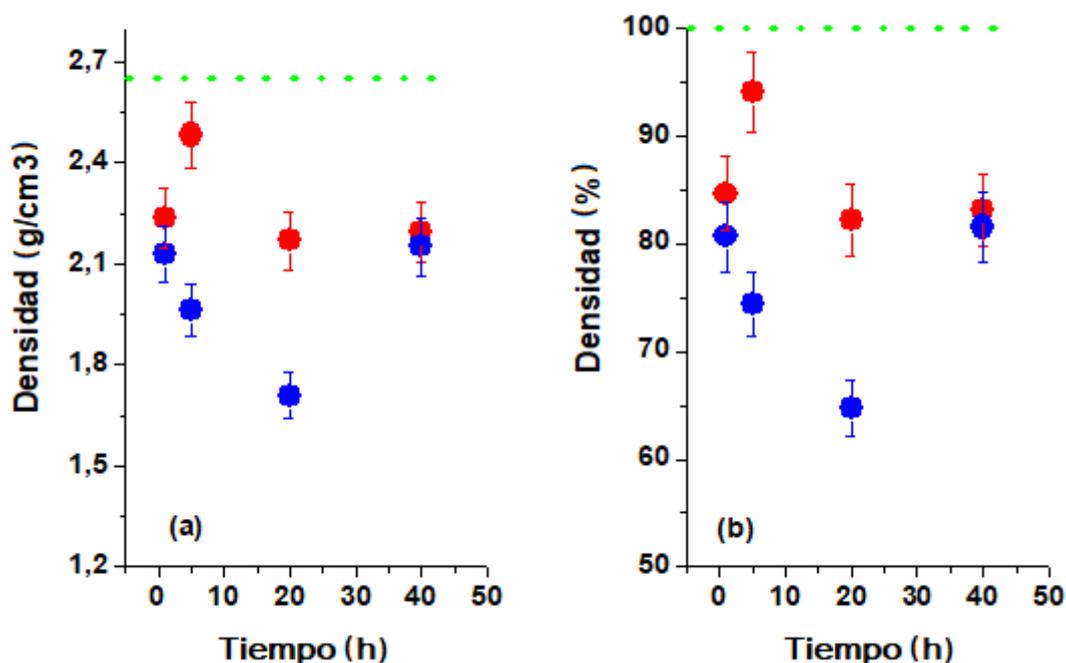


Figura 3.12. Efectos del tiempo de molienda sobre la densidad de muestras M1 compactadas verdes y sinterizadas. (a) Densidad absoluta, (b) Densidad relativa. ● Muestras verdes, ● Muestras sinterizadas a 500 °C por 1 hora. --- Valores teóricos.

En la Figura 3.12a se observa para las muestras verdes un incremento de la densidad asociado a la etapa de soldadura-compactación inicial y luego un relajamiento debido a la fragmentación por molienda. Este efecto parece mantenerse hasta las 40 horas de molienda. Este aumento de la densidad de 20 a 40 horas de molienda de las muestras sinterizadas, puede ser debido a que después de 40 horas de molienda las tallas de cristalitas han alcanzado un estado estacionario o de consolidación (sección 3.2.1, Figura 3.4). La curva de densidad porcentual relativa muestra que hasta en un 82% de ese valor es reproducido en las muestras verdes y un efecto neto de la sinterización sobre este parámetro. De este análisis se puede inferir que la variación de la densidad con el tiempo de molienda en ambos estados estructurales está asociada directamente a los procesos de síntesis, de compactación y de sinterización de las muestras: La primera generando una gran cantidad de defectos, la segunda controlando la porosidad de las muestras y la tercera regulando y eliminando dichos defectos. De allí que tanto la presión de compactación como la temperatura de sinterización

afectan de manera importante la densidad de aleaciones Al-Si preparadas por AM (Soni *et al.*, 2000).

3.3.2. Densidad en función de la concentración de Si

En la Figura 3.13 se muestra la variación de la densidad absoluta y relativa en función del tiempo de molienda para diferentes concentraciones de Si. Se observa el efecto del aumento en el contenido de Si sobre la densidad absoluta y relativa de los compactos verdes y sinterizados.

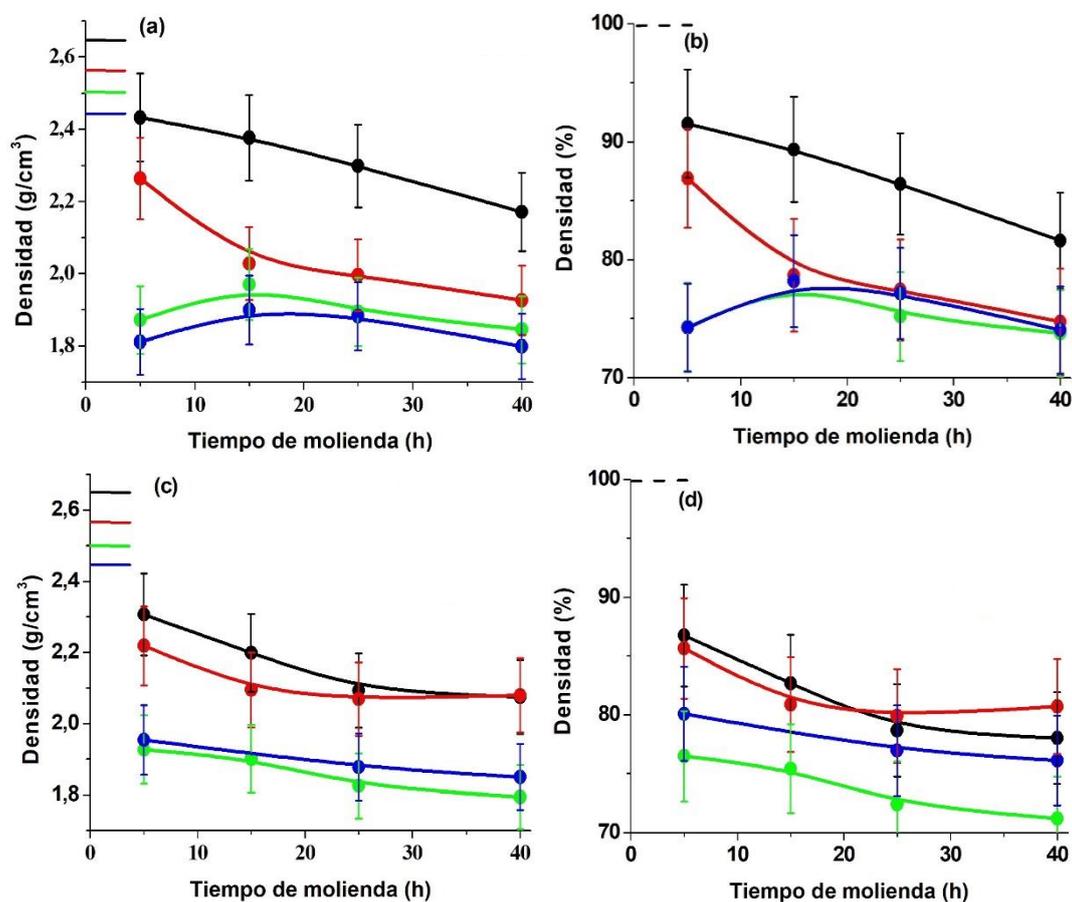


Figura 3.13. Efectos del contenido de Si sobre la densidad de muestras Al-x%Si preparadas a diferentes tiempos de molienda. (a) Densidad absoluta de compactos verdes, (b) Densidad relativa de compactos verdes. (c) Densidad absoluta de compactos sinterizados, (d) Densidad relativa de compactos sinterizados. ● 10% Si, ● 30% Si, ● 50% Si, ● 70% Si. Las marcas en eje representan los valores teóricos de la densidad para cada aleación.

En los compactos verdes (Figuras 3.13a y 3.13b) se observa que al aumentar la concentración de Si la densidad disminuye, lo cual era de

esperar debido a que el Si tiene menor densidad ($2,33 \text{ g/cm}^3$) que la de Al ($2,70 \text{ g/cm}^3$). De igual forma una disminución de la densidad fue observada en la medida que el tiempo de molienda aumenta, excepto para las aleaciones más cargadas en Si donde un ligero incremento es observado hacia las 15 horas de molienda, posiblemente debido a la presencia de partículas gruesas de Si que para ese no han sido refinadas. La densidad relativa muestra este mismo comportamiento con la tendencia a un valor de 83% para la aleación hipo-eutéctica y de 75% para las aleaciones híper-eutéctica. Los valores teóricos esperados para estas aleaciones son marcados en eje de densidad ($2,65779$, $2,57722$, $2,50139$ y $2,4299 \text{ g/cm}^3$), reflejando los valores de densidad verde un alejamiento importante de los valores teóricos, lo que explica la creciente resistencia a la compactación en la medida que mayor cantidad de Si está presente en la muestra.

En cuanto a las muestras compactadas sinterizadas, estas reflejan el efecto de la sinterización durante 1 hora a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, con valores de densidad ligeramente inferiores para los aleados menos cargados en Si y superiores para los aleados más cargados en Si, respecto a los compactos verdes. Dos aspectos diferentes influyen en este comportamiento: En primer lugar, la micro estructura diferente de los aleados hipo-eutéctico, eutéctico e híper-eutéctico y en segundo lugar, la capacidad difusiva del Si en Al que tiende a la formación de granos gruesos que contrarresta el crecimiento de la densidad debido a la reducción de poros durante el proceso de sinterización.

Es de notar que la curva de densidad para el aleado con 70% Si se ubica por encima de la curva correspondiente al aleado con 50% Si. Este comportamiento particular se asocia con el proceso de prensado, debido a la gran sensibilidad de estas aleaciones a la compactación (Ma *et al.*, 2017).

Otros métodos de síntesis que involucran la fundición parcial o global muestran valores de la densidad muy cercanos a los valores teóricos (Milligan *et al.*, 2009; Cai *et al.*, 2015; Kang *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2017).

3.4. Estudios de microscopía y análisis de dispersión de energía

3.4.1. Estudio de microscopía de aleaciones M1

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la Figura 3.14, muestran la morfología a dos diferentes magnificaciones de las mini-hojuelas de Al y de las aleaciones Al-20%Si (muestras M1) preparadas a 1 y 5 horas de molienda, luego de ser compactadas y sinterizadas.

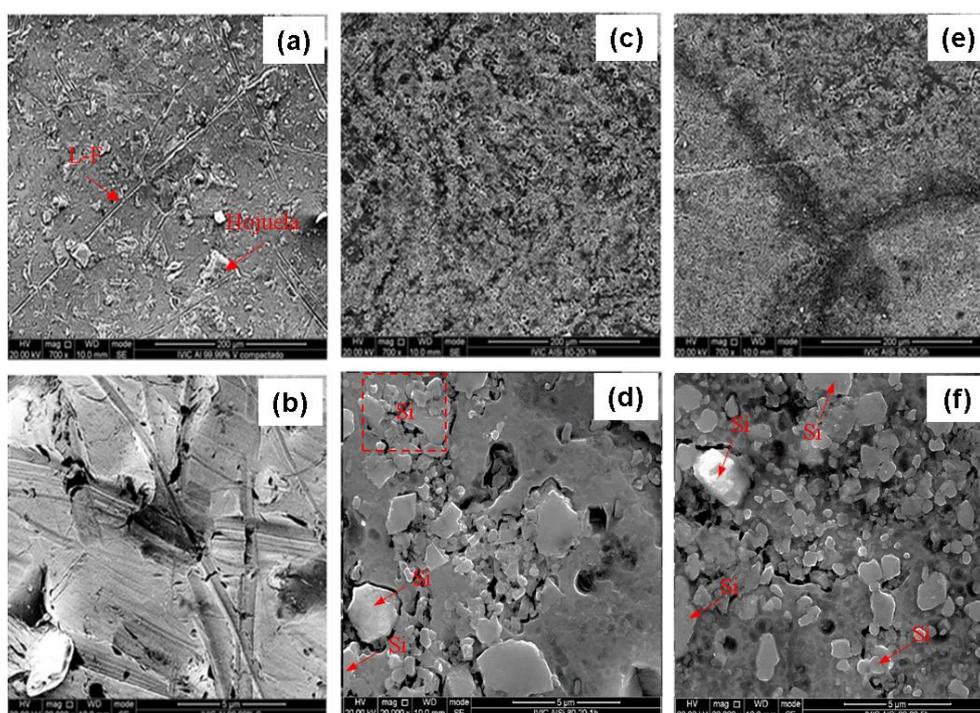


Figura 3.14. Micrografías de MEB de la morfología magnificadas 700X y 20 000X: (a) y (b) mini-hojuelas de Al puro compactadas. Y, muestras M1 compactadas y sinterizadas a 500 °C por 1 hora, preparadas durante (c) y (d) 1 hora de molienda y (e) y (f) 5 horas de molienda. Las partículas de Si (Figuras d y f) fueron identificadas por mapeo (*mapping*).

En la Figura 3.14a magnificada 700X se observan hojuelas de menores tamaños y líneas de fractura (L-F), y en la Figura 3.14b magnificada 20 000X se destacan los poros y la presencia de defectos, debido a la presión por molienda y compactación. En las Figuras 3.14c y 3.14e magnificadas 700X, se observan una baja uniformidad de la morfología en las aleaciones Al-20%Si compactadas verde, debido a que para 1 y 5 horas de molienda las mini-hojuelas de Al (blando) son deformadas plásticamente y se mezclan

con las partículas fragmentadas de Si (frágil) formándose los poros y defectos. En la Figura 3.14d magnificada 20 000X, las partículas de Al se observan multiformes de mayor tamaño y las partículas de Si globulares de menor tamaño muestran una incipiente soldadura en frío, mientras que en la Figura 3.14f magnificada 20 000X, luego de 5 horas de molienda las tallas de las partículas se ven aumentadas, debido al mecanismo soldadura-compactación discutido en la sección 3.2.1

En la Figura 3.15 se muestra el análisis de espectrometría de dispersión de energía (EDS) sobre la muestra M1, preparada durante 1 hora de molienda.

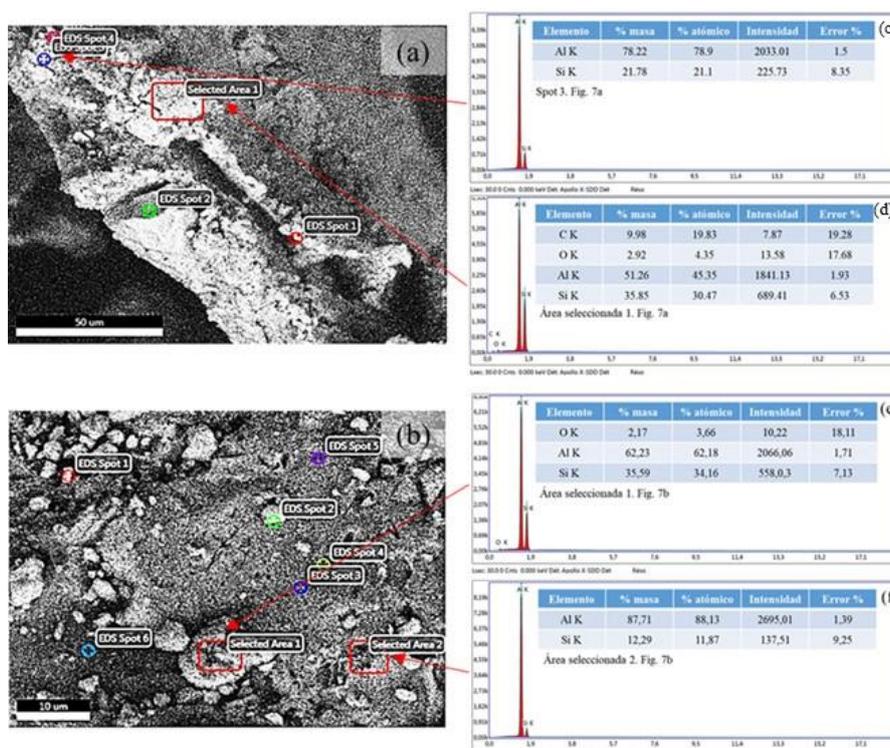


Figura 3.15. (a) Análisis de dispersión de energía (EDS) de la aleación Al-20%Si (M1) luego de 1 hora de molienda, (b) Análisis micrográfico EDS del punto 2 (EDS spot 2).

La Figura 3.15a ratifica lo mostrado en la Figura 3.14c en cuanto a la baja uniformidad, con sectores donde se evidencia la incipiente soldadura. El análisis EDS confirma para los puntos (spot) 3 y 4, la presencia de regiones con composiciones cercanas a la nominal (Figura 3.15c), mientras que para el área 1 (Figura 3.15d) se detecta una amplia presencia de Carbono (10%)

y una menor cantidad de Oxígeno (3%). Otros puntos marcados en la Figura 3.15a, cuyos espectros no son mostrados, reflejan las siguientes composiciones: Punto 1: Al (40%), Si (39%), Fe (10%), Cr (2%), C (6%) y O (3%), Punto 2: Corresponde a una partícula con 98% Si y 2% Al, cuyos detalles micrográficos se muestran en la Figura 3.15b, en la cual se detecta un amplio espectro de partículas, algunas de talla inferior a 2 μm . El espectro EDS del área 1 (Figura 3.15e) y del área 2 (Figura 3.15f) muestran una composición de 62% Al, 36% Si y 2% O, y de 88% Al y 12% Si, respectivamente. Otros puntos marcados en la Figura 3.15b, cuyos espectros no son mostrados, reflejan las siguientes composiciones: Punto 1: Al (30%), Si (13%), Fe (55%) y Cr (2%). Punto 2: Al (51%), Si (12%), Fe (14%), Cr (11%) y O (1%). Puntos 3, 4 y 6: Al (100%) y punto 5: Al (97%) y Si (3%). Este análisis refleja, en general, una distribución heterogénea de partículas de diferentes tamaños y regiones con una variedad de elementos químicos contaminantes, introducidos por el desgaste entre las bolas, el vial y los polvos.

En la Figura 3.16 se muestran los resultados del análisis EDS y el mapeo de la micrografía 3.14f, de la muestra M1, luego de 5 horas de molienda.

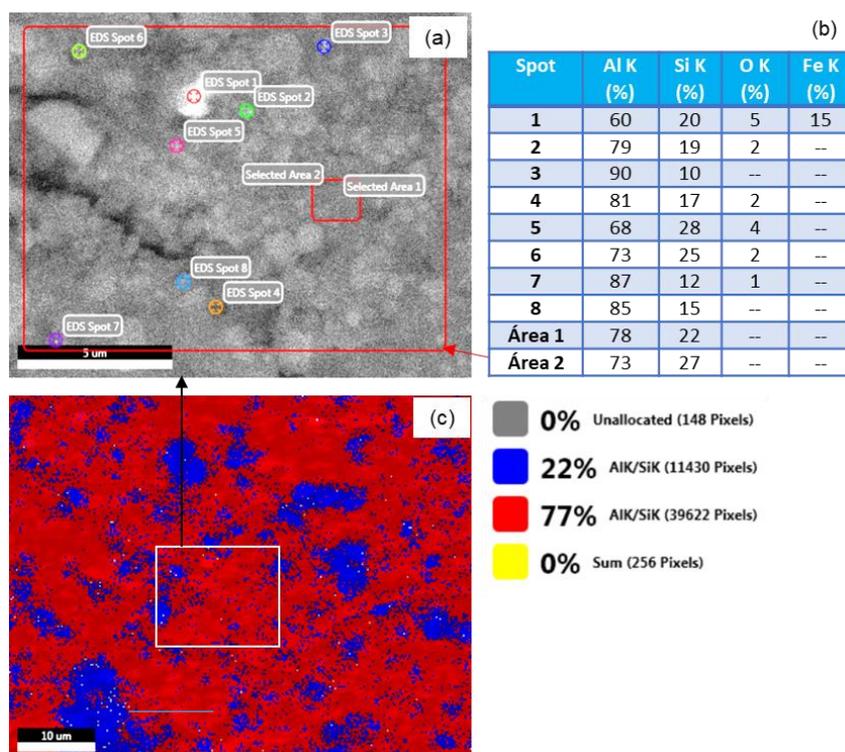


Figura 3.166. a) y (b) EDS y (c) mapa, de la aleación Al 20%Si (M1) a 5 hora de molienda. En la Figura 3.16 se muestra el análisis EDS (Figuras 3.16a y b) y el mapa de las mezclas de elementos (Figura 3.16c, cuadro blanco), de la Figura 3.14f. Se confirma para los puntos 2, 4 y las áreas 1 y 2 la presencia de regiones con composiciones muy cercanas a la nominal (Figura 3.16b) y niveles bajos de O (2%) en los puntos 2 y 4, mientras que en las áreas 1 y 2 no se detectan la presencia de elementos químicos contaminantes. En el punto 1 (Figura 3.16b) se detecta la presencia minoritaria de Al (60%) con O (5%) y Fe (15%). Mientras que en los puntos 3 y 7 se muestra los menores valores de Si, 10% en el punto 3 y 12% en el punto 7 con apenas 1% de O. Los otros puntos 5, 6 y 8 muestran las siguientes composiciones nominales: Punto 5: Al (68%), Si (28%) y O (4%); Punto 6: Al (73%), Si (25%) y O (2%); Punto 8: Al (85%) y Si (15%). Notar que en la Figura 3.16c los porcentajes de mezclas de partículas de Al y Si, en el nivel de energía K, (AlK/SiK), son muy cercanos a los porcentajes de las mezclas en el área demarcada con el cuadro blanco (área 2, Figura 3.16b). Este análisis, nos permite inferir que las partículas están formando soluciones sólidas con relaciones variables AlK/SiK.

En la Figura 4.17 se expone a modo de comparación, los resultados del análisis EDS para la aleación M2 (polvos) luego de 30 horas de molienda.

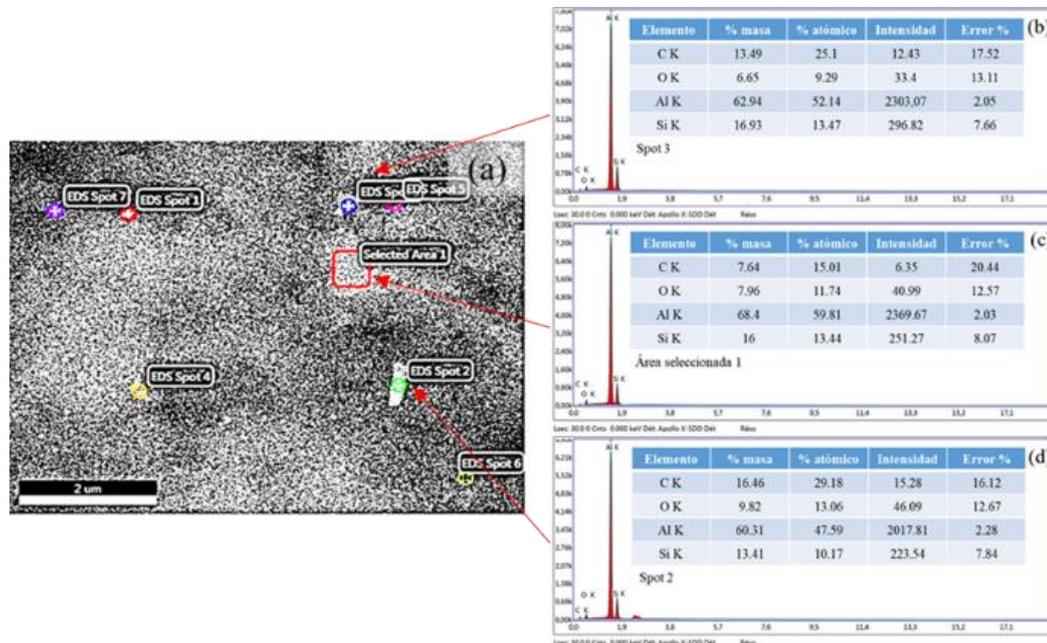


Figura 3.177. Análisis EDS de la aleación Al-20%Si (M2) luego de 30 horas de molienda. Una matriz más uniforme es mostrada en Figura 3.17a, cuya composición se mantiene en el rango de $(20 \pm 5) \% \text{ Si}$, con la presencia de algunas partículas sobre las cuales se puntualizó el análisis EDS. En los puntos mostrados en las Figuras 3.17b, c y d, se referencia además la presencia de Oxígeno y de Hierro. Similar composición fue reportada para los puntos 1, 6 y 7; mientras que en el punto 4 un 5% de Fe se contabilizó. La uniformidad en la composición de los diferentes puntos considerados indica el avance en la consolidación de la aleación Al-20%Si sintetizada por aleación mecánica, luego de 30 horas de molienda.

El análisis anterior está en concordancia con los análisis de los estudios de difracción de rayos X realizados sobre la microestructura de los polvos aleados M1 y M2 de la Sección 3.2.1.

3.4.2. Estudio de microscopia de aleaciones Al-10, 30, 50, 70% peso Si

Los estudios de MEB se realizaron en compactos verdes y sinterizados hipo e hiper-eutéctico, preparados a 40 horas de molienda. Los análisis micrográficos y de EDS proporcionaron información relevante sobre los cambios observados en las micrografías de MEB de la morfología de estas aleaciones, así como también de los espectrogramas EDS la identificación y composición química de los elementos químicos presentes. Además, la identificación de las partículas de Si y Al mediante el mapeo del volumen de interacción excitado por el haz de electrones.

La información anterior permitió evaluar los cambios ocurridos en la microestructura de las aleaciones a diferentes concentraciones de Si.

En la Figura 3.18 se muestran las micrografías de MEB de la morfología magnificadas de dos aleaciones Al-x%Si (x: 10 y 50% Si), preparadas a 40 horas de molienda, compactadas verde y sinterizada.

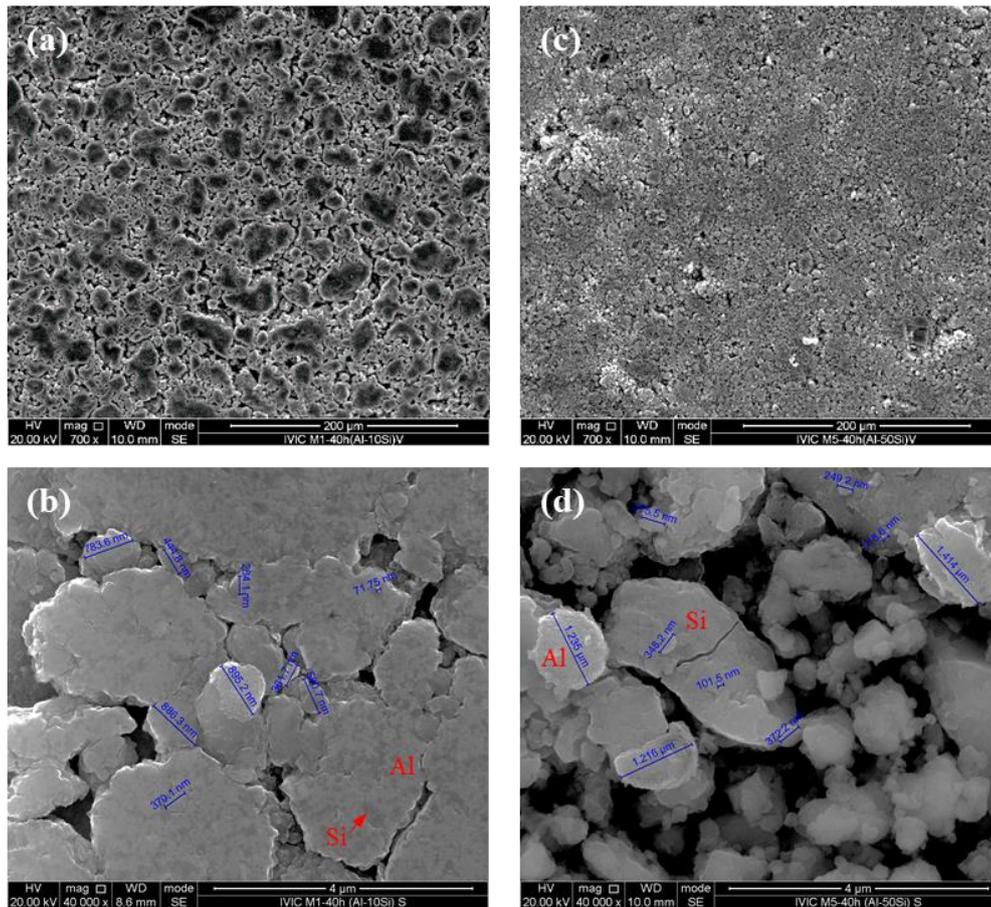


Figura 3.188. Micrografías de MEB magnificadas 700X y 40 000X, de las aleaciones compactadas Al-10%Si (a) verde y (b) sinterizada, y Al-50%Si (c) verde y (d) sinterizada, preparadas a 40 horas de molienda. Las partículas de Si y Al fueron identificadas por mapeo.

Las Figuras 3.18a y 3.18b corresponden a las micrografías de la aleación de 10% Si; A una magnificación de 700X en la micrografía (a) se puede observar una distribución más uniforme de partículas que en la micrografía (c) correspondiente a la aleación de 50% Si. El proceso de soldadura en frío entre las hojuelas dúctil de Al y las partículas quebradizas de Si logra consumarse a las 40 horas de molienda, este proceso se observa en la micrografía (b), magnificada a 40 000X, donde las partículas de Si se observan embebidas en la matriz de Al formando granos con tamaños en el orden de nanómetros. Sin embargo, en la muestra de 50% Si micrografía (d) magnificada 40 000X, se observan partículas globulares de Al y multiformes de Si de mayor tamaño.

En la Figura 3.19 se muestran los resultados de los análisis EDS para las aleaciones hipo e híper-eutéctica (10 y 50% Si).

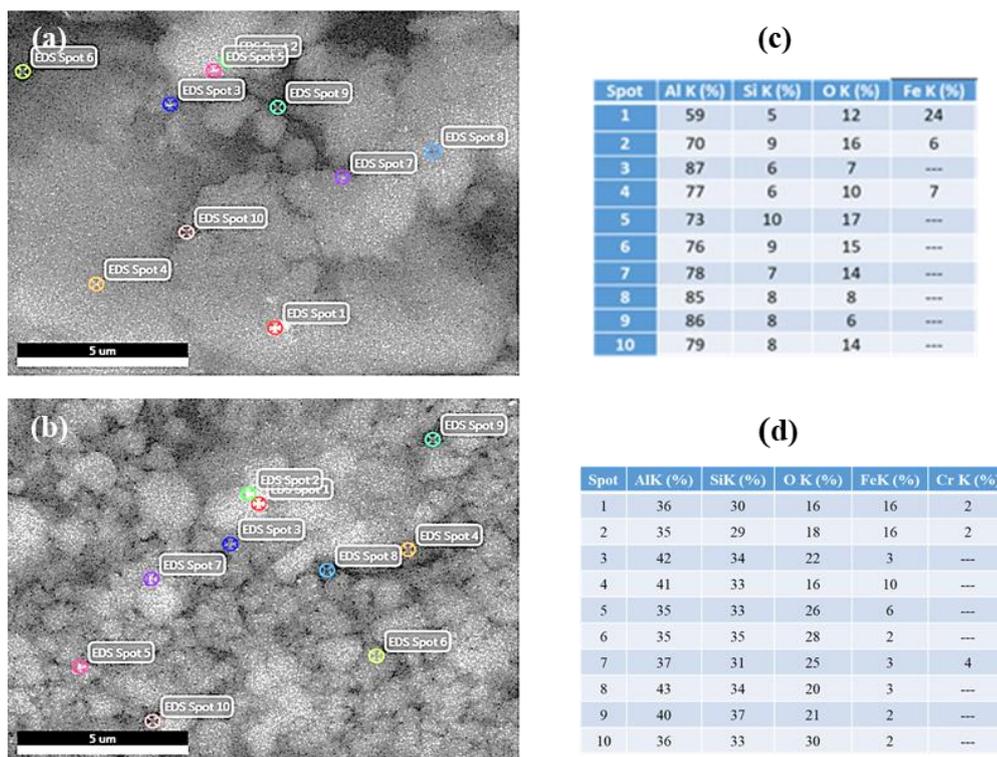


Figura 3.1919. Análisis EDS de las aleaciones Al-10%Si y Al-50%Si.

El análisis EDS para la muestra de 10% Si (Figura 3.19a) confirma la presencia de regiones con concentraciones cercanas a la nominal, las cuales son referenciadas en los puntos 2, 5, 6, 8 y 10 que se muestran en la Figura 3.19c; Los puntos 3, 8 y 9 reflejan regiones con altos contenidos de Al (85 a 87%); Todos estos puntos muestran contenido de O, encontrándose el nivel más alto en la región signada con el punto 2: O (16%) con 6% de Fe; Mientras que, en los puntos 1, 2 y 4 se detecta Fe, encontrándose el mayor porcentaje en el punto 1: Fe (12%). Este análisis, en general, refleja que la aleación hipo-eutéctica se consolida a 40 horas de molienda. En cuanto a la muestra híper-eutéctica de 50% Si (Figura 3.19b), el análisis EDS (Figura 3.19d) confirma que no hay regiones donde la composición sea cercana a la nominal, debido en gran medida a los niveles de O y de Fe presentes en todas las regiones seleccionadas en esa figura; Encontrándose la menor cantidad en los puntos 1 y 4, cuyas composiciones fueron las siguientes, punto 1: O (16%), Fe (16%) con 2% de Cr y punto 4: O (16%) y Fe (10%); La

mayor cantidad se encuentra en el punto 10: O (30%) y Fe (2%). Este análisis, en general, refleja que la aleación híper-eutéctica no llega a consolidarse a las 40 horas de molienda, como sí ocurrió con la aleación hipo-eutéctica, debido a los altos niveles de óxido presente en la aleación de 50% Si que ocasiona grietas (*cracks*) como la que se observa en la Figura 3.18d, además de las formas globulares de Al y multiformes de Si de mayor tamaño.

3.5. Estudio calorimétrico

3.5.1. Estudio calorimétrico de aleaciones M1

El estudio de análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido simultáneo (TGA/DSC) se hizo a una razón de calentamiento de 10 °C/min entre 25 y 600 °C, sobre muestras sinterizadas. En la Figura 3.20 se muestra la variación del flujo de calor en función de la temperatura para el Al puro, base de la molienda, y para la aleación Al-20%Si (M1) sintetizadas durante 20 y 40 horas de molienda. En el recuadro interno se muestra la variación porcentual de masa relativa.

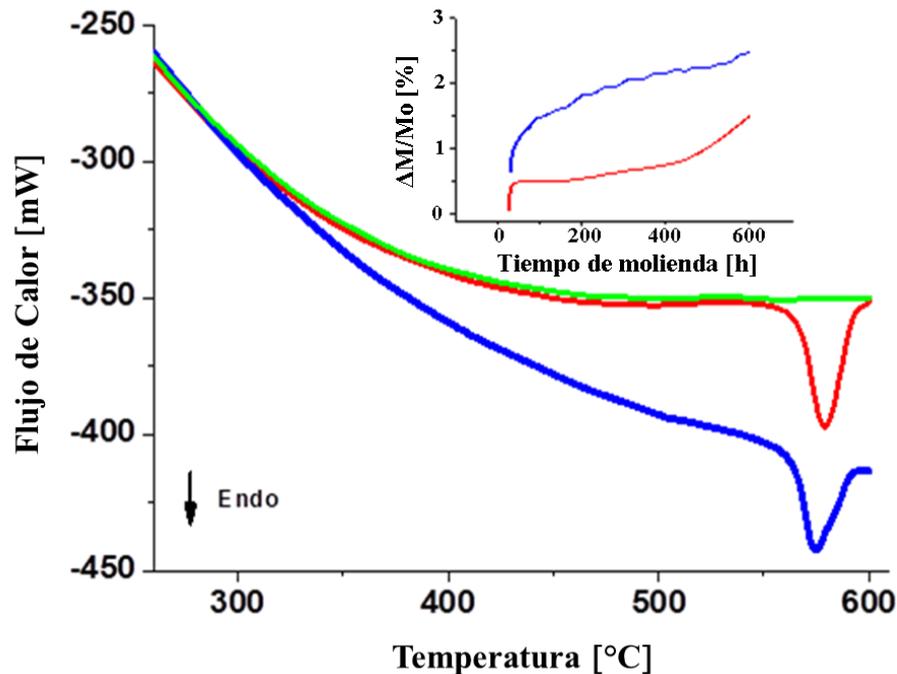


Figura 3.2020. Flujo de calor medido en función de la temperatura: Aleaciones M1 preparadas a — 20 horas de molienda y — 40 horas de molienda; — Al puro (referencia). En la figura insertada se muestra la variación de masa al valor de masa inicial de la muestra M_0 .

En esta figura se observa una única reacción endotérmica en torno a la temperatura eutéctica, correspondiente dicha temperatura al inicio de la fusión, en concordancia con el diagrama de fases que ubica dicha temperatura a 577 °C. Para la aleación Al-20%Si sintetizada a 20 y 40 horas de molienda, estas temperaturas son 579,75 °C con una amplitud de 49 mW y 574,82 °C con una amplitud de 44,66 mW, respectivamente. Las diferencias reportadas en ambos resultados pueden asociarse al nivel de consolidación de la molienda debido al diferente estado microestructural, a la presión por molienda prolongada y a la distribución de impurezas disueltas en la mezcla Al/Si, como oxígeno y hierro introducidos por el desgaste de los agentes de molienda (bolas y vial) que se refleja por el aumento de la masa porcentual relativa en la figura insertada en la Figura 3.20 y reportados por los estudios previos de DRX y EDS. Este análisis confirma lo planteado por Suryanarayana en relación al tamaño del parámetro de red en la sección 3.2.1.

El desplazamiento del eutéctico de Al-Si por factores externos como presión e impurezas ha sido reportado en la literatura por Wu (1992). La entalpía de fusión obtenida por el área bajo la curva de cada reacción de la Figura 3.20, es 212,42 J/g para 20 horas y 295,50 J/g para 40 horas, esta diferencia de entalpía indica cambios de propiedades físicas de la aleación Al-20%Si debido a la diferencia de estructura observada desde el diagrama de fases binario Al-Si (Nurray y McAlister, 1984; Vander y Asensio, 2009) a la concentración de 20% en peso de Si, que por encima de la temperatura eutéctica 577 °C muestra una región de fases inestables L-Si con estructura cristalina diamante a 20 horas y una amplia región de fases metaestables Al(α)-Si(β) con estructura cristalina fcc a 40 horas. Este análisis se corresponde con los comportamientos que muestran de 20 a 40 horas de molienda la densidad para las muestras sintetizadas en la Figura 3.12 y para la resistividad eléctrica en la Figura 3.24. Wang *et al* (2011) usando DSC, para una aleación Al-50% en peso de Si sintetizada por molienda de alta energía, reporta dicha reacción entre 580 °C y 570 °C. Además, los valores reportados en la literatura para la entalpía de fusión del Al, del Si y del eutéctico Al-Si son de 396,96 J/g, 235,42 J/g (Hultgren *et al.*, 1973), y 468,20 J/g (Aker y Kaya, 2017), respectivamente. Mientras que Aker y Kaya (2016–2017) para aleaciones solidificadas direccionalmente, reportan un valor de 368,2 J/g para la aleación Al-12,6%Si y de 235,61 J/g para la aleación Al-12,6%Si2%Co.

3.5.2. Estudio calorimétrico de aleaciones Al-10, 30, 50, 70% peso Si

En la Figura 3.21 se muestra la variación de flujo de calor en función de la temperatura para el Al puro y las aleaciones Al-x%Si sintetizadas durante 25 horas de molienda.

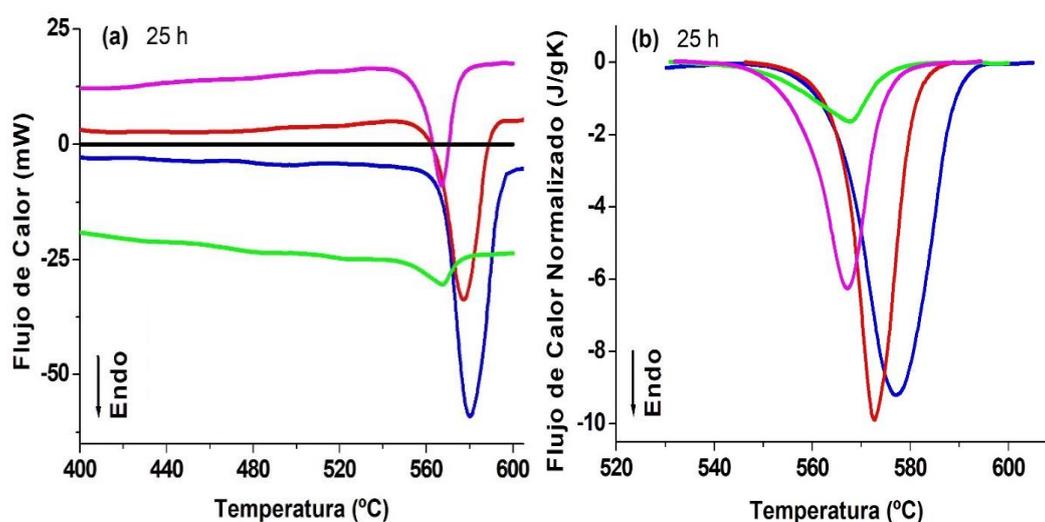


Figura 3.2121. Termogramas mostrando (a) flujo de calor vs temperatura de los polvos Al-x%Si sintetizados durante 25 horas de molienda — 10% Si, — 30% Si, — 50% Si, — 70% Si y — Al puro (referencia), (b) flujo de calor vs temperatura medido normalizado.

Se observa claramente en la Figura 3.21, una única reacción endotérmica para los polvos molidos durante 25 horas de molienda que corresponde a la transición eutéctica, cuyos máximos se desplazan hacia menores valores de temperatura en la medida que aumenta la concentración de Si. La amplitud de dicha reacción muestra el mismo comportamiento, excepto para el polvo aleado que contiene 50% Si. Este comportamiento es consecuencia del incremento de aglomerados de Si tanto en cantidad como tamaño, lo cual introduce una mayor tensión interna de red. Los detalles de esta grafica se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Valor máximo y amplitud de la reacción endotérmica para cada concentración de silicio, obtenidas de los termogramas de DSC (Fig. 3.21b) luego de 25 horas de molienda. La entalpía entre paréntesis fue calculada luego de 40 horas de molienda.

xSi (% peso)	Masa (mg)	Máximo (°C)	Máxima Amplitud Normalizada (mW)	Entalpía (J/g)
10	25,396	579,98	- 9,276	151,897 (243,404)
30	18,817	577,21	- 10,022	102,038 (254,207)
50	22,828	567,64	- 1,735	26,698
70	24,835	567,13	- 6,339	77,265

Aunque en la Figura 3.21a se muestra también el comportamiento para polvos aleados cargados en Si, se sabía del estudio de DRX que a 25 horas de molienda aun las aleaciones no estaban consolidadas, lo cual se refleja en la baja temperatura de transición eutéctica (567 °C) y en la muy baja entalpía, mostrada en la Tabla 3.3. Un cálculo de la entalpía a 40 horas de molienda para las aleaciones Al-10%Si y Al-30%Si consolidadas, generó valores de 243,404 J/g y 254,207 J/g, respectivamente.

Si bien nuestros resultados para aleados menos cargados en Si concuerdan con los reportados en la literatura a nivel de temperatura eutéctica, referenciados en el apartado anterior (3.5.1), los valores obtenidos de entalpía están más cercanos a los valores de entalpía del Si puro. Esto lo atribuimos a la presencia de otros elementos como el Oxígeno, así como también la tensión interna durante la molienda (analizado en el apartado 3.3.2.). La presencia de óxidos en los aleados de Al-Si ya fue reportado previamente en este trabajo en los estudios de DRX y en el análisis EDS, donde el aleado con 50% Si muestra hasta un 29,87% peso de Oxígeno.

La síntesis por aleación mecánica en su fragmentación continua introduce defectos e impurezas, tal y como se demostró en el apartado 3.2.2.1, que aumentan la solubilidad del Si en Al (Figura 3.8b) y amplifica la reacción que ocurre en torno a la temperatura eutéctica (Figura 3.21b), de tal forma que la información contenida en dicha reacción no corresponde únicamente a la reacción eutéctica, sino a la reacción eutéctica más otras reacciones. Esas otras reacciones se pueden determinar de la deconvolución de la señal original medida por DSC (Luiggi y Valera, 2017), como se muestra en el siguiente apartado.

De estos análisis y reportes se puede inferir que el valor de entalpía se ve influenciado significativamente por el método de síntesis, tiempo de molienda y por la composición química de las aleaciones estudiadas en este trabajo.

3.5.2.1. Deconvolución de los resultados experimentales

En la Figura 3.22 se muestran los resultados de la deconvolución realizada sobre las aleaciones Al-x%Si de la Figura 3.21. Para la deconvolución fue utilizada como función de transferencia la función de Weibull cuyos ajustes fueron realizados considerando un número de picos o reacciones aceptables (no mayor a 3 picos) para un valor del coeficiente de correlación lineal $R^2 \geq 0,99$ (Luiggi y Valera, 2017). La muestra de 50% Si fue excluida, debido a que la deconvolución por Weibull arrojó valores de $R^2 < 0,99$.

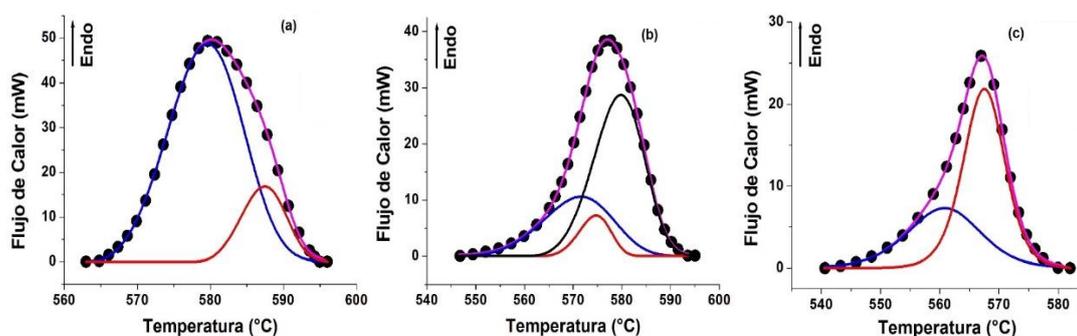


Figura 3.22. Deconvolución del flujo de calor de las aleaciones Al-x%Si, luego de 25 horas de molienda: (a) 10% Si, (b) 30% Si, (c) 70% Si. ● Flujo de calor medido, — Ajuste teórico, — Primera reacción, — Segunda reacción, — Tercera reacción.

Nuestros resultados muestran la posibilidad de dos reacciones para las aleaciones con 10% y 70% Si, mientras que fue requerida tres reacciones para obtener la precisión prefijada en el aleado con 30% Si. En principio, la reacción dominante (mayor entalpía) en cada caso sería la responsable del cambio a la región Al + líquido (Al + L) para el aleado con 10% Si y a la región Si + líquido (Si + L) para los aleados más cargados en Si. Estableciendo, para cada caso la temperatura eutéctica en 579,61 °C, 579,80 °C y 567,53 °C, respectivamente.

Para los aleados más cargados en Si, la temperatura eutéctica por debajo del valor esperado definitivamente está influenciada por la presencia de oxígeno y la falta de consolidación del aleado. Las otras reacciones por su

valor de energía de activación, fueron asociadas con procesos relacionados con acomodos microestructurales, posiblemente difusivos, estos procesos fueron identificados en el análisis cinético (Sección 3.5.2.2)

En la Tabla 3.4 se muestra los parámetros de deconvolución de Weibull (W_x) para cada aleación considerada, se incorporan el área total A_T , las áreas particulares de cada reacción A_R y el coeficiente de correlación R^2 .

Tabla 3.4. Parámetros de deconvolución de las muestras de la Figura 3.22.

xSi (% peso)	A_T (mW/°C)	R^2	Reacción	W_0 (mW)	W_1 (°C)	W_2	W_3	A_R (mW/°C)
10	747,15	0,9998	1	48,745	579,61	18,528	3,8134	619,87
			2	16,845	587,47	11,009	3,8134	127,28
30	617,34	0,9999	1	10,576	571,59	30,347	4,5112	188,31
			2	7,230	574,71	13,715	4,5112	58,181
			3	28,735	579,80	21,996	4,5112	370,85
70	316,30	0,9998	1	7,314	560,82	18,872	4,9311	115,93
			2	21,863	567,53	10,856	4,9311	200,37

El parámetro W_0 define la amplitud del pico, W_1 genera su posición, W_2 representa el parámetro de escala relacionado con el ancho de la reacción y W_3 define la asimetría de la función, de tal manera que la información en dicha tabla permite establecer en cierta forma la predominancia de una reacción sobre otra en función del aumento en la cantidad de Si.

3.5.2.2. Análisis cinético

Utilizando el análisis cinético combinado desarrollado en el Apartado 1.5 (Perejón *et al.*, 2011; Luiggi y Valera, 2017), se procedió a determinar los parámetros cinéticos (K_0 , Q y $F(\alpha)$) de las reacciones deconvolucionadas en Figura 3.22. Aplicando el logaritmo natural de las ecuaciones (1,27) y (1,31) se obtuvo la ecuación básica del análisis cinético combinado de la evolución no-isotérmica,

$$\ln \left[\frac{\Delta H \Phi}{A' (1-\alpha)^n \alpha^m} \right] = \ln(c K_0) - \frac{Q}{RT} \quad (3.3)$$

Donde ΔH es el flujo de calor específicamente de la reacción bajo estudio debidamente aislada, Φ es la razón de calentamiento lineal, A' es el área bajo la curva de flujo de calor medida en unidades de flujo de calor por temperatura, α es la extensión de conversión de cada reacción particular, c , n y m son los parámetros de ajuste del modelo de Sesták-Berggren, K_0 es el prefactor de Arrhenius, Q es la energía de activación de la reacción, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

En DSC el estudio cinético está asociado con la entalpia que se genera en cada transformación estructural. La fracción transformada (α), se evalúa de las curvas de flujo de calor asociando las fracciones parciales bajo la transformación seleccionada entre dos temperaturas debidamente pesada por el área total. Al inicio de la transformación la extensión de la conversión α será cero y al final será 1. Este criterio se aplicó para cada reacción dada en la Figura 3.22, obtenida mediante el proceso de deconvolución de las aleaciones Al-x%Si.

En la Figura 3.23 se muestra la fracción transformada en función de la temperatura (α vs T: Figuras 3.23s, b y c), que permitieron dilucidar los mecanismos asociados a cada reacción, y la linealización de la ecuación básica del análisis cinético combinado (Figuras 3.23d, e y f), para evolución no-isotérmica, aplicado a cada reacción de la Figura 3.22, permitieron obtener los parámetros cinéticos para cada reacción.

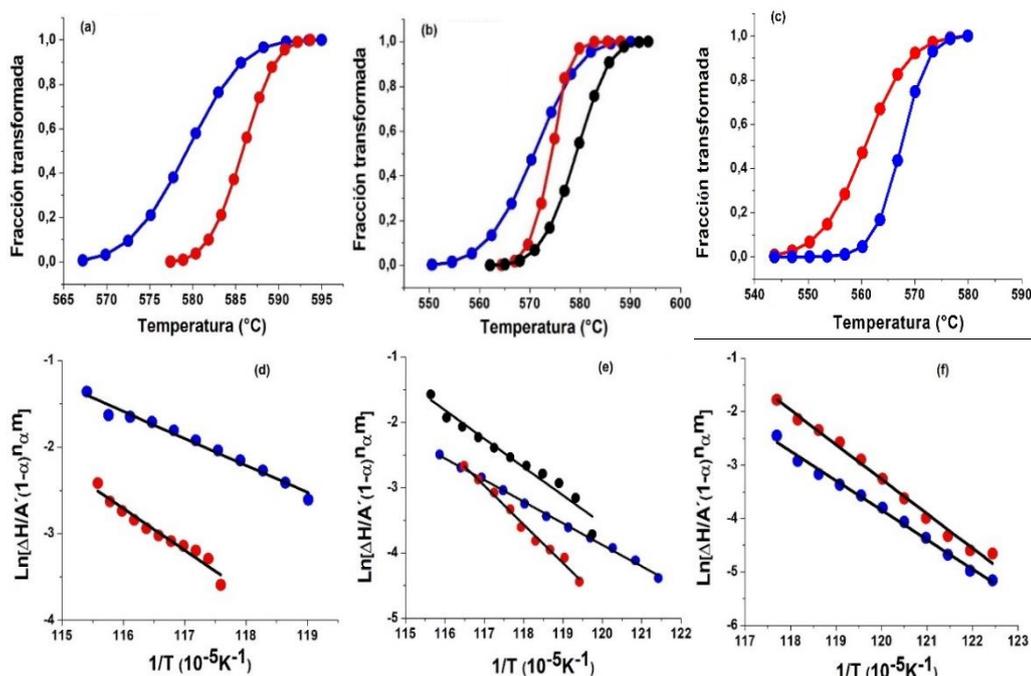


Figura 3.233. Fracción transformada vs temperatura y función cinética de Sesták-Berggren combinado vs $1/T$ obtenidos por deconvolución del flujo de calor para muestras (a y d) 10% Si, (b y e) 30% Si, (c y f) 70% Si. ● Primera reacción, ● Segunda reacción, ● Tercera reacción, — Ajuste de la regresión lineal.

En las figuras a, b y c las curvas de la fracción transformada muestran formas sigmoidal características de reacciones térmicamente activadas, las cuales fueron comparadas con los modelos cinéticos de la Tabla 1.8, cuyo procedimiento aporta información sobre los tipos de mecanismos de reacción para cada concentración de Si estudiada, En este caso fueron reacciones controladas por los contornos de las fases y por nucleación aleatoria. Sin embargo, no aporta información sobre el mecanismo dominante.

De las figuras d, e y f, los valores cinéticos energía de activación, Q , y prefactor de Arrhenius, K_0 , fueron determinados ajustando los parámetros n y m hasta conseguir el par (n, m) que linealiza la ecuación (3.3), de la pendiente se obtuvo el valor de Q y del corte con el eje vertical se obtuvo el valor del prefactor K_0 para cada reacción deconvolucionada.

En la Tabla 3.5 se muestra los valores obtenidos del proceso de linealización de la ecuación (3.3) energía de activación, el prefactor de Arrhenius, los valores del par (n, m) para cada una de las reacciones de las muestras Al-

x%Si deconvolucionadas, considerados aceptables en base al valor del coeficiente de correlación lineal $R^2 \geq 0,99$.

Tabla 3.5. Parámetros cinéticos obtenidos de las Figuras 3.23d, e y f, por linealización de la ecuación (3.3) usando el modelo de Sesták-Berggren.

xSi (% peso)	Reacción	n	m	Q_{SB} (kJ/mol)	cK_0 (min ⁻¹)	R^2
10	1	0,872	0,671	238 ± 11	6,889x10 ¹³	0,986
	2	0,837	0,695	353 ± 10	1,8923x10 ²⁰	0,992
30	1	0,972	0,674	273 ± 4	4,2896x10 ¹⁵	0,998
	2	1,042	0,799	493 ± 19	1,0404x10 ²⁹	0,989
	3	0,902	0,711	301 ± 11	3,9082x10 ¹⁷	0,987
70	1	1,091	0,577	422 ± 12	2,0617x10 ²⁵	0,992
	2	1,113	0,847	426 ± 8	7,2357x10 ²⁵	0,997

Con el conocimiento del triplete cinético característico: Función cinética (n, m), energía de activación y prefactor de Arrhenius, consideramos completamente abordado el análisis cinético. Los valores obtenidos de las energías de activación dentro del esquema de la función cinética combinada de Sesták-Berggren, en su forma simplificada, indica que las reacciones ocurren debido a procesos mixtos controlados por difusión de las partículas de Si en la matriz de Al, además muestra la reacción dominante durante el proceso de deconvolución para cada concentración estudiada y se evidencia que se requiere mayor energía para activar las reacciones que ocurren en torno a la temperatura eutéctica cuando la concentración de Si en el aleado es mayor.

3.6. Estudios de resistividad e impedancia eléctricas

3.6.1. Estudio de resistividad eléctrica

La conductividad eléctrica de la aleación Al-20%Si (Muestras M1) fue medida a temperatura ambiente y frecuencia de 240 kHz en compactos verdes y recocidos. Las medidas de resistividad eléctrica permiten dilucidar el comportamiento eléctrico del material, lo cual se realiza en este trabajo

para la aleación hiper-eutectica Al-20% en peso de Si en función del tiempo de molienda. En la Figura 3.24 se muestra los resultados para muestras medidas antes y después de sinterizar a 500 °C durante 1 hora.

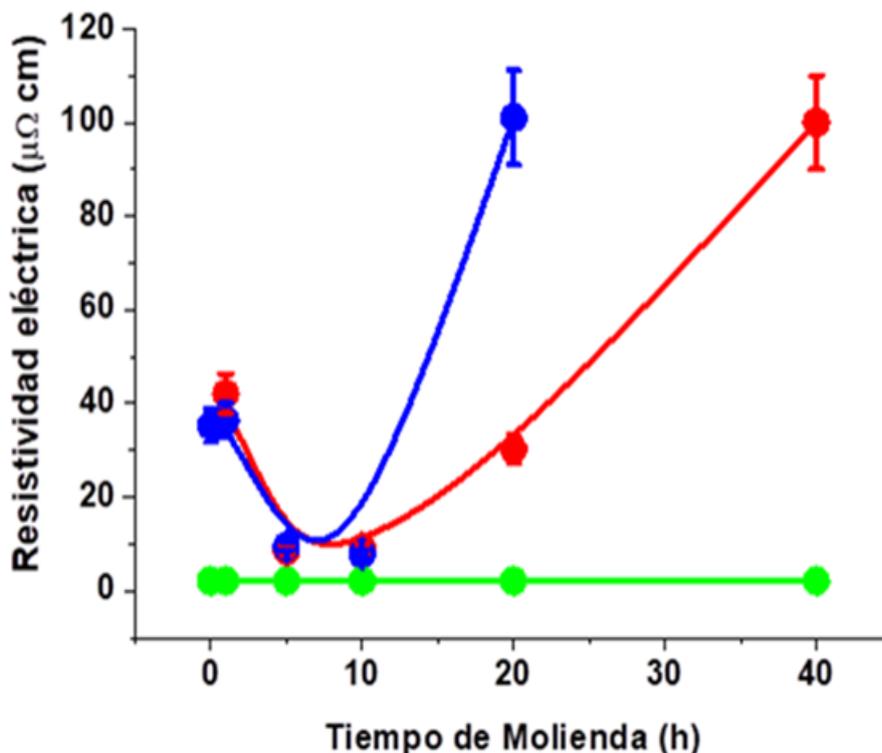


Figura 3.244. Resistividad eléctrica de la aleación Al-20%Si (M1) en función del tiempo de molienda: ● Compactos verdes, ● Compactos sinterizados a 500 °C por 1 hora, ● Al puro.

El comportamiento es similar en ambas muestras. Se observa un decrecimiento de la resistividad hasta un valor aproximado de 8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ a las 7 horas de molienda y luego un crecimiento monótono. Este valor es mayor al reportado por Aker y Kaya (2017) para una aleación con menor contenido de Si (12,6% en peso de Si) preparada por fundición.

Notar que para bajos tiempos de molienda los valores de resistividad indican un comportamiento netamente metálico, no así para valores por encima de 10 horas de molienda donde la resistividad crece de manera importante, lo que confirma el comportamiento bifásico de la aleación. Además, la interpretación de estos resultados se hace más bien dentro del campo de los

materiales compuestos (Aker y Kaya, 2016), dado que dicha propiedad está regulada por dos contribuciones principales:

- Una dependiente de la resistividad eléctrica de cada constituyente, su fracción volúmica y la geometría del material compuesto tanto de la matriz como de las partículas de segunda fase.
- La otra dependiente de factores estructurales asociados a características particulares del método de síntesis.

Para ello, los valores de la resistividad eléctrica deben estar ubicados entre los límites establecidos por la relación de Miller (Hale, 1976) en su estudio de constante dieléctrica,

$$\rho^+ = v_{Al}\rho_{Al} + v_{Si}\rho_{Si} \quad (3.4)$$

$$\rho^- = \frac{\rho_{Al}\rho_{Si}}{v_{Al}\rho_{Si} + v_{Si}\rho_{Al}} \quad (3.5)$$

Donde v representa la fracción volúmica de cada fase.

Considerando que la resistividad eléctrica del Al puro es de $2,73 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ y la del Si puro es de $2\,300 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, los límites para la aleación Al-20%Si se ubicaron en el rango $(2,59 - 461,67) \mu\Omega\cdot\text{cm}$ en concordancia con los resultados de la Figura 3.24. La forma funcional de dicha figura estaría asociada al efecto que tiene el proceso de síntesis sobre la fracción volúmica y forma geométrica de las partículas de Si en la matriz de Al. Estos resultados llevan a suponer que para bajos tiempos de molienda estas partículas deberían tender a mostrar una forma esférica (menor resistividad) y para tiempos de molienda mayores la segunda fase debería presentar forma de disco, aguja o de fibra (mayor resistividad).

3.6.2. Estudio de impedancia eléctrica

En la Figura 3.25 se muestra la impedancia eléctrica en función de la frecuencia a diferentes tiempos de molienda, de los aleados 10 y 30% Si.

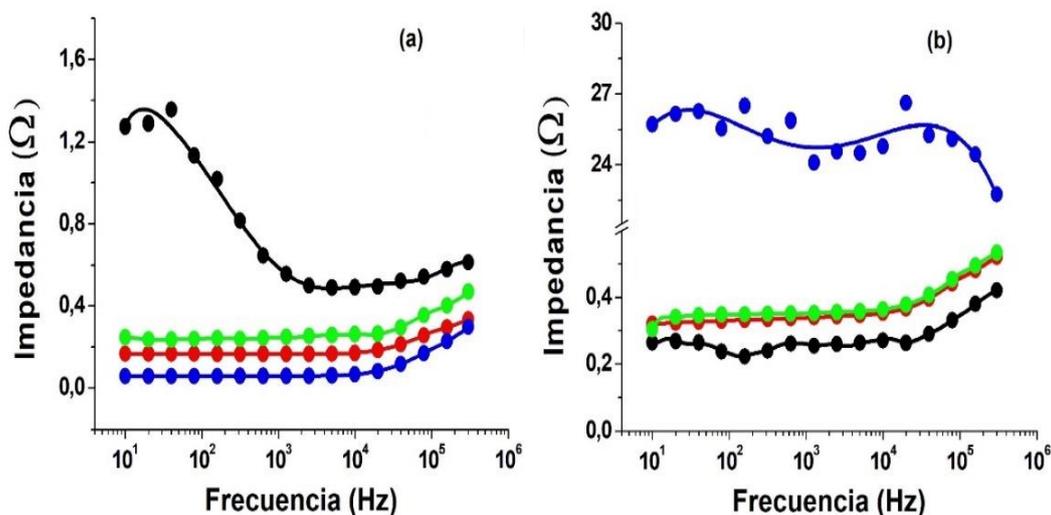


Figura 3.255. Módulo de la impedancia en función de la frecuencia, a diferentes tiempos de molienda. ● 5 h, ● 15 h, ● 25 h, ● 40 h, de los aleados (a) Al-10%Si, (b) Al-30%Si.

En el aleado 10% Si (Figura 3.25a), la impedancia eléctrica muestra valores superiores para menores tiempos de molienda que para tiempos cuando la aleación está consolidada. Un comportamiento anómalo fue reportado para 5 horas de molienda a bajas frecuencias, el cual se regulariza por encima de los 1 000 Hz cuando todas las curvas muestran una tendencia a crecer.

El comportamiento mostrado en la Figura 3.25b también fue reproducido para las aleaciones más cargadas en Si, es decir mayor Z, para mayor tiempo de molienda. Esta diferencia de comportamiento se atribuye a la marcada diferencia en la microestructura en los aleados hipo e hiper-eutéctico, como se evidencia en el estudio microscópico y análisis de EDS para las aleaciones Al-10%Si y Al-50%Si sinterizadas, realizado en el apartado 3.4.2.

En la Figura 3.26 se muestra la variación de la impedancia en función del tiempo de molienda para tres frecuencias diferentes y diferentes concentraciones de Si. Corroborando dicha grafica el marcado efecto de la impedancia eléctrica sobre la microestructura.

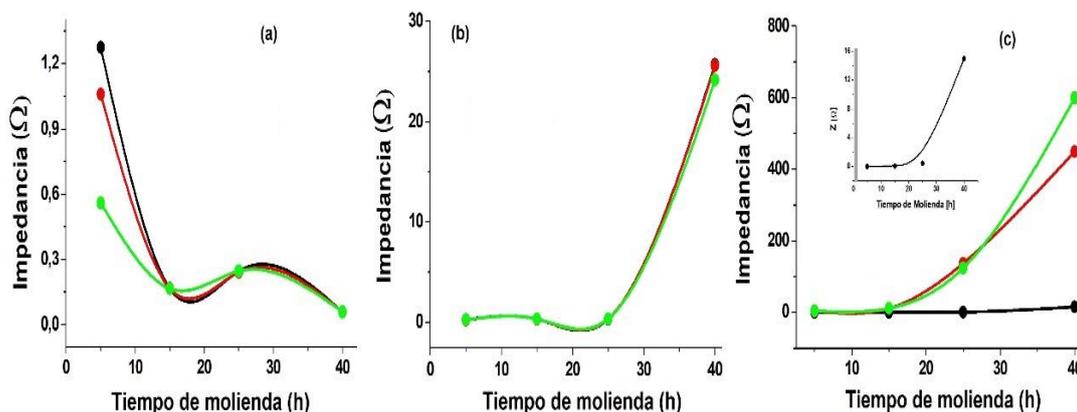


Figura 3.266. Variación de la impedancia en función del tiempo de molienda, para tres frecuencias diferentes. ● 10 Hz, ● 100 Hz, ● 1000 Hz y concentraciones de Si (a) Al-10%Si, (b) Al-30%Si (c) Al-50%Si. En la figura insertada en la figura (c) se amplía el comportamiento de Z a frecuencias de 10 Hz.

La espectroscopia de impedancia suministra elementos para dilucidar ese comportamiento, que en principio a través de Gráficos de Bode sugiere una predominancia, en el caso hipo-eutéctico, de la contribución de granos sobre la contribución de sus contornos, tal efecto invirtiéndose en las aleaciones híper-eutécticas. La parte real de la impedancia, $|Z| \cos \varphi$, siendo φ la fase entre la intensidad y el voltaje aplicado, suministra información de la resistencia eléctrica del material de cuyo valor con un adecuado factor geométrico de la muestra permite obtener la resistividad eléctrica. Una similitud cualitativa de la resistividad con los gráficos mostrados en la Figura 3.26 fue obtenida.

En la Tabla 3.6 se muestra los resultados obtenidos.

Tabla 3.6. Valores de resistividad deducidos de la parte real de la impedancia. Los valores de ρ_{\min} y ρ_{\max} fueron obtenidos considerando un compuesto isotrópico de dos fases (Miller, 1969)

C_{Si}	C_{Al}	ρ_{\min} ($\mu\Omega \text{ cm}$)	ρ_{\max} ($\mu\Omega \text{ cm}$)	ρ_{5h} ($\mu\Omega \text{ cm}$)	ρ_{40h} ($\mu\Omega \text{ cm}$)
0,1	0,9	2,3031	231,8657	38,283	5,840
0,3	0,7	2,9603	691,4511	7,186	258,63
0,5	0,5	4,1423	1151,0365	10,078	473,185
0,7	0,3	6,8955	1610,6219	---	1627,51

Los valores de resistividad reflejan el carácter bifásico de la aleación, estando los mismos dentro de los límites establecidos en las referencias (Hale, 1976; Miller, 1969) para compuestos de dos fases isotrópicas. La resistividad eléctrica se incrementa en la medida que la concentración de Si aumenta, pasando el aleado de ser un conductor metálico cuando la concentración de Si es de 10% Si a un muy deficiente conductor para aleaciones más cargadas en Si.

Finalmente, en un intento de concatenar los resultados obtenidos y relacionarlos entre sí, debemos destacar en primer lugar el rol que juegan los parámetros de síntesis (formas y tamaño de los polvos, tipo de molino, frecuencia de giro, relación bola-masa y el uso de agente de control de proceso) en la calidad de las muestras. En nuestro caso se trabajó con 24 muestras diferentes, 8 para Al-20%Si (4 para las muestras M1 y 4 para las muestras M2) y 16 para Al-x%Si (4 por cada aleación), con resultados de DRX reproducibles.

El comportamiento bifásico del sistema Al-Si para las concentraciones de Si analizadas fue confirmado. El análisis de los patrones de difracción y parámetros derivados, tales como parámetros de red, tamaño de cristalitos y deformación relativa, reflejan que con el aumento del tiempo de molienda los parámetros de red aumentan hasta la consolidación de la aleación y para tiempos prolongados de molienda disminuyen de manera importante aumentando la solubilidad límite del Si en Al, los cristalitos alcanzan tallas nanométricas y la deformación relativa se incrementa hasta saturación, mientras que con el incremento de la concentración de Si desde la zona hipo-eutéctica a la hiper-eutéctica introducen cambios importantes en la microestructura, debido a la resistencia creciente con la concentración del Si a ser deformado. De allí que en la medida que la concentración de Si se incrementa se requiere más tiempo de molienda para consolidar dichas aleaciones.

Si bien los estudios de MEB y EDS se hacen sobre muestras comprimidas y sinterizadas, ellas confirman la presencia de partículas más refinadas con el aumento en el tiempo de molienda y más gruesas en la medida que la concentración de Si aumenta y sobre todo ponen en evidencia la presencia de elementos controladores a este nivel de la capacidad de difundir del Si. Efecto este necesario para evitar la formación de bloques de Si puro, muy perjudicial para las propiedades mecánicas de esta aleación.

Lo anterior es confirmado por las medidas de calorimetría, donde evidenciamos un apartamiento importante de la temperatura eutéctica y que nos lleva a predecir la existencia de reacciones, otras que la eutéctica, generalmente única en aleaciones de Al-Si preparadas por fundición (*casting*).

El efecto de la molienda, con sus defectos e impurezas confirmadas en los estudios de DRX, MEB y EDS muestran un efecto similar a los modificadores introducidos en las aleaciones Al-Si con la intención de controlar la dinámica del Si en la matriz de Al y así evitar el crecimiento exagerado de los bloques de Si puro.

La probabilidad de evaluar parámetros termodinámicos sobre la cinética en torno a la temperatura eutéctica es presentada, resaltando como la entalpía de las reacciones es afectada por condición química y microestructural de la aleación, en concordancia con los resultados presentados en el desarrollo del trabajo.

El uso de la impedancia como técnica de caracterización complementa los resultados obtenidos por otras técnicas y se muestra altamente sensible al estado microestructural del sistema Al-Si. En este campo debemos seguir trabajando a fin de proponer modelos capaces de explotar esta relación. La resistividad eléctrica deducida de estas medidas mostró un valor fluctuante con la concentración de Si a 5 horas de molienda, confirmando la no

consolidación de la aleación, mientras que, a 40 horas de molienda, la resistividad se muestra creciente reafirmando el carácter bifásico, mostrado por otras técnicas y la transición de comportamiento conductor para aleaciones con baja concentración de Si a semiconductor para concentraciones elevadas de Si.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Estudio de DRX:

- Solo las fases de Al- α y de Si- δ fueron detectadas por los rayos X, presentaron sistemas cristalinos cúbico y grupos espacial Fm-3m para la fase Al y Fd-3m para fase Si.
- El tamaño de cristalitos para muestras menos cargadas en Si alcanzó una talla final de 30 nm usando la ecuación lineal de Williamson y Hall y de 50 nm usando la ecuación de Scherrer, para tiempos prolongados de molienda, independientemente de la concentración en porciento (%) peso de Si de las muestras seleccionadas.
- La deformación relativa de red aumento con el incremento del tiempo de molienda y con el aumento de la concentración de Si hasta un valor máximo de 50 horas de molienda, producto de la saturación de la densidad de defectos por molienda prolongada.
- El parámetro de red mostró un ligero crecimiento cercano al valor de referencia para el Al y un valor de la solubilidad de Si en Al de 1,68% atómico para la muestra consolidada a 40 horas de molienda, y una disminución significativa para la muestra más cargada en Si con un valor de solubilidad de 3,14% atómico para 70 horas de molienda.

Estudio de microscopia:

- La falta de consolidación de las muestras preparadas a menores tiempos de molienda fue asociada con las formas de las partículas de Al multiformes y de las partículas de Si globulares de menor talla observadas en las micrografías de MEB, e identificadas mediante el mapeo y por la presencia mayoritaria de O, minoritaria de Fe y escasamente Cr y C en

los polvos aleados reportados por el análisis de dispersión de energía (EDS).

- Las muestras con menor concentración de Si sinterizadas consolidaron a las 40 horas de molienda, mostrando una mayor uniformidad de las partículas de Si en la matriz de Al con una reducida presencia de poros y una evidente soldadura en frío entre las partículas blandas de Al y las partículas quebradizas de Si, además de bajos niveles de O y de Fe.

Densidad:

- La variación de la densidad en compactos verdes y sinterizados reflejó los efectos de la molienda, compactación y sinterización: La primera generando defectos, la segunda controlando la cantidad de poros y la tercera eliminando los defectos creados durante la molienda.
- La disminución de la densidad en las muestras estudiadas estuvo asociada con los siguientes aspectos: A la menor densidad del Si ($2,33 \text{ g/cm}^3$) que la de Al ($2,70 \text{ g/cm}^3$); A la diferencia de microestructura de los aleados hipo-eutéctico e híper-eutéctico; A la capacidad difusiva del Si en Al que tiende a formar granos gruesos que contrarrestan el crecimiento de la densidad; Y, por la reducción de poros durante la molienda. Los dos últimos aspectos permiten explicar la creciente resistencia a la compactación con el aumento de la concentración de Si.

Estudios de resistividad eléctrica e impedancia eléctrica:

- Los valores de resistividad obtenidos en este trabajo reflejan el carácter bifásico del sistema Al-Si, estando los mismos dentro de los límites establecidos por la relación de Hale y Miller entre $2,19$ y $461,67 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, considerando la resistividad de Al puro de $2,73 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ y la de Si puro de $2300 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, para materiales compuestos (*composite materials*) de dos fases isotrópicas.

- La variación del módulo de la impedancia con la molienda a diferentes frecuencias y concentraciones en por ciento (%) peso de Si corrobora el efecto de la impedancia sobre la microestructura.

Estudio de calorimetría:

- Las medidas de flujo de calor vs temperatura en todas las muestras seleccionadas Al-20%Si (M1) y Al-10, 30, 50, 70% peso Si, mostraron una única reacción endotérmica correspondiente a la reacción eutéctica del sistema Al-Si.
- La entalpia de transición fue influenciada por el proceso de aleación mecánica y por la composición química de las muestras seleccionadas.
- En el esquema de la función cinética combinada de Seskák-Berggren, en su forma simplificada, las reacciones para cada concentración de Si estudiadas ocurren debido a procesos mixtos controlados por difusión de las partículas de Si en la matriz de Al.
- Para activar las reacciones deconvolucionadas que ocurren en torno a la temperatura eutéctica se requiere de mayor energía cuando mayor cantidad de Si está presente en el aleado.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar, C., Guzman, D., Ordoñez, S., & Rojas, P. (2013). Estimación de la distribución de energía en el aleado mecánico en los sistemas Cu-3% en peso de Cr y Cu-3% en peso de Mo. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Matateriales*, 33(1), 74-81.
- Aguilar, N., & Pineda, A. N. (2015). *Síntesis, caracterización, propiedades eléctricas y electroquímicas de Na₃V_{2-x}Al_x(PO₄)₂F₃ (x= 0, 0.02, 0.05, 0.1) como cátodos para su aplicación en baterías de ion-litio*. (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
- Ahuir, J. (2015). *Texturización superficial de aleaciones metálicas mediante láser*. Tesis Doctoral, Universidad Autonoma de Madrid, Madrid.
- Aker, A., & Kaya, H. (2016). Determination of Microstructure, Mechanical, Electrical and Thermal Properties of The Directionally Solidified Al-Si-Co Ternary Alloy. *Materials Research*, 19(1), 243-251. doi:<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0531>
- Aker, A., Kaya, H., Aker, A., & Kaya, H. (2017). Measurements of electrical and thermal properties with growth rate, alloying elements and temperature in the Al-Si-X alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, 30(5), 293-300. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1080/13640461.2017.1307623>
- Akyuz, B. (2017). Effect of Si content on machinability of Al-Si alloys. *Kovove Mater*, 55, 237-244.
- Alan, H., William, I. D., & Lambert, V. E. (2016). Hugo Rietveld (1932-2016). *Journal Applied Crystallography*, 49, 1394-1395.
- Askeland, D. R., Phule, P. P., & Wright, W. J. (2011). *The science and engineering of materials*. Nelson Education.
- ASM International Handbook Committee. (1998). *ASM handbook* (Vol. 7). ASM International.
- Avner, S. H. (1994). *Introducción a la Metalurgia Física*. Mc Graw Hill, México.
- Axon, H. J., Phil, D., & Hume-Rothery, W. (1948). *The lattice spacings of solid solutions of different elements in aluminium*. University of Oxford, The Inorganic Chemistry Laboratory.
- Azabou, M., Khitouni, M., & Kolsi, A. (2009). Characterization of nanocrystalline Al-based alloy produced by mechanical milling followed by cold-pressing consolidation. *Materials Characterization*, 60(6), 499-505.

- Azam, A., Ahmed, A. S., Chaman, M., & Naqvi, A. H. (2010). Investigation of electrical properties of Mn doped tin oxide nanoparticles using impedance spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 108(9), 094329.
- Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (Edits.). (2018). *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley and Sons.
- Bayo, J. M. (2009). *Propiedades de la Aleación Al-Si: Resistencia y Expansión Térmica*. <https://ingenieríademateriales.wordpress.com>.
- Bendijk, A., Delhez, R., Katgerman, L., & De Keijser, T. H. (1980). Characterization of Al-Si alloys rapidly quenched from the melt. *Journal of Materials Science*, 15(11), 2803-2810.
- Benjamin, J. S. (1976). Mechanical alloy. *Scientific American*., 234(5), 40-49.
- Blatt, F. J. (1957). Theory of mobility of electrons in solids. *Solid State Physics*, 4, 199-366.
- Bottom, R. (2008). Thermogravimetric analysis. *Principles and applications of thermal analysis*, 3, 87-118.
- Cai, Z., Wang, R., Zhang, C., Peng, C., & Wang, L. (2015). Microstructure and properties of Al/Sip composites for thermal management applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(6), 4234-4240.
- Cai, Z., Wang, R., Zhang, C., Peng, C., Feng, Y., & Wang, L. (2015). Thermal cycling reliability of Al/50Sip composite for thermal management in electronic packaging. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(7), 4894-4901.
- Cai, Z., Zhang, C., Wang, R., Peng, C., Qiu, K., & Feng, Y. (2015). Preparation of Al-Si alloys by a rapid solidification and powder metallurgy route. *Materials & Design*, 87, 996-1002.
- Calderón, J. M. (2008). *Síntetización y estudio de los propiedades físicas y mecánicas de la aleación 92Cu8Zn1Zn (C10H35O2)2 para la fabricación de cojinetes auto lubricados*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú.
- Callister, W. D. (2001). *Fundamentals of Materials Science and Engineering* (5 ed.). (W. Anderson, Ed.) John Wiley & Sond, Inc.
- Callister, W., & Rethwisch, D. (2011). *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach* (4 ed.). John Wiley.
- Cao, F. Y., & Jia, Y. D. (2015). Evolution of microstructure and mechanical properties of as-cast Al-50Si alloy due to heat treatment and P modifier content [J]. *Materials & Design*, 74(7), 150-156.

- Casagrande, S. P., & Blanco, R. C. (2004). Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI*, 9.
- Castro, M. V. (2010). *Influencia de la deformación plástica y el microaleado sobre la precipitación en aleaciones base Al-Cu*. Tesis Doctoral, S.C. de Bariloche.
- Ceban, M. (2019). *Aluminio Noble*. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid.
- Chattopadhyay, K., Wang, X. M., & Aoki, K. (1996). Metastable phase formation during mechanical alloying of Al-Ge and Al-Si alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 232, 224-231.
- Chirita, G., Stefanescu, I., Soares, D., & Silva, F. S. (2009). Influence of vibration on the solidification behaviour and tensile properties of an Al-18 wt% Si alloy. *Materials & Design*, 30(5), 1575-1580.
- Christian, J. (1975). *The Theory of Transformation in Metal and Alloys*. (2 ed.). Oxford: Pergamon Press.
- Clark, C. R., Suryanarayana, C., & Froes, F. H. (1995). Advances in powder metallurgy and particulate materials D 1995: Part I. *Metal Powder Industries Federation* (págs. 135-143). Princeton, NJ.
- Cosarinsky, G., Fava, J., Ruch, M., & Bonomi, A. (2015). Material characterization by electrical conductivity assessment using impedance analysis. *Procedia Materials Science*, 9, 156-162.
- Crystal Impact GbR. (2019). Obtenido de <https://www.crystalimpact.de/match>
- Davis, J. R. (1993). *Aluminum and Aluminum Alloys*. ASM Specialty Handbook.
- Dayani, D., Shokuhfar, A., & Reza, M. (2017). Structural and mechanical evaluation of a nanocrystalline Al-5wt%Si alloy produced by mechanical alloying. *Metals*, 7(332), 2-9. doi:10.3390/met7090332
- De Broglie, L. (1924). Recherches sur la théorie des quanta. *47(278)*, 446-458.
- Dodd, C. V., & Deeds, W. E. (1968). Analytical solutions to Eddy-current probe-coil problems. *Journal of Applied Physics*, 39(6), 2829-2838.
- Elzanaty, H. (2015). Effect of composition on the microstructure, tensile and hardness properties of Al-xSi alloys. *Journal of Materials Science and Surface Engineering*, 2(2), 126-129.
- Fritsch. (2008). Operating Manual. *Planeten-Mikromühle Pulverisette 7 premium line*. Obtenido de <http://www.fritsch.de>
- Gaffet, E., & Harmelin, M. (1990). Crystal-amorphous phase transition induced by ball-milling in silicon. *Journal of the Less Common Metals*, 157(2), 201-222.
- Gallagher, P. (1998). *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Series*. Ohio, USA: Elsevier-Amsterdam.

- García, M. (2007). Introducción al Método Rietveld. *Universidad Autónoma de México*, 34.
- George, F. V., & Juan, A. L. (2009). The Al-Si phase diagram. *Microscopy Microanalysis*, 15(S2).
- German, R. M. (1994). *Powder Metallurgy Science* (2 ed.). New Jersey: MPIF.
- Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., . . . Michael, J. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (3 ed.).
- Goldstein, J., Newbury, D., Michael, J., Ritchie, N., Scott, J., & Joy, D. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (4 ed.).
- Guo, F., Wang, W., Yu, W., Zhang, Y., Pan, S., Zhou, Z., & ...& Tia, X. (2017). Enhanced nucleation and refinement of eutectic Si by high number-density nano-particles in Al-10Si-0.5 Sb alloys. *Materials & Design*, 117, 382-389.
- Haines, P. (Ed.). (2002). *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. U.K.: The Royal Society of Chemistry.
- Hale, D. K. (1976). The physical properties of composite materials. *Journal of Materials Science*, 11(11), 2015-2014.
- Hatch, J. E. (Ed.). (1984). *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*. American Society for Metals.
- Hawkes, P. W., & Spence, J. C. (Edits.). (2008). *Science of microscopy*. New York: Springer Science y Business Media.
- Hewat, A., David, W. I., & Ejick, L. V. (2016). Hugo Rietveld (1932-2016). *Journal of Applied Crystallography*, 49(4), 1394-1395. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1107/S1600576716012061>
- Hogg, S., Lambourne, A., Ogilvy, A., & Grant, P. S. (2006). Microstructural characterisation of spray formed Si-30Al for thermal management applications. *Scripta Materialia*, 55(1), 111-114.
- Huang, X., Lang, L., Wang, G., & Slexandrov, S. (2018). Effect of powder size on microstructure and mechanical properties of 2A12Al compacts fabricated by hot isostatic pressing. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 7. doi:10.1155/2018/1989754
- Hüller, M., Chernik, G. G., & Fokina, E. L. (2008). Mechanical alloying in planetary mills of high accelerations. *Reviews on Advanced Materials Science*, 18, 366-374.
- Hultgren, R., Desai, P. D., Hawkins, D. T., & Kelley, K. K. (1973). *Selected Values Of The Thermodynamic Properties Of The Elements*. Berkeley: University of California.

- Inmanuel, R., & Panigrahi, S. K. (2015). Influence of cryorolling on microstructure and mechanical properties of a cast hypoeutectic Al-Si alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 640, 424-435.
- Jia, Y., Cao, F., Ma, P., Scudino, S., Eckert, J., Sun, J. F., & Wang, G. (2016). Microstructure and thermal conductivity of hypereutectic Al-high Si produced by casting and spray deposition. *Journal of Materials Research*, 31(19), 2948-2955.
- Jiang, Q., & Wen, Z. (2011). *Thermodynamics of Materials*. London New York: Heidelberg Dordrechl.
- Joy, D., & Joy, C. (1996). Low-voltage scanning electron microscopy. *Micron*, 27(3-4), 247-263.
- Kaganova, I. M., & Kaganov, M. I. (1993). Normal skin effecto in the polycrystals. *Waves in random media*, 3, 177-198.
- Kalhapure, M. G. (2015). Impact of silicon content on mechanical properties of aluminum alloys. *International Journal of Science and Research (USR)*, 4(i. 6), 38-40.
- Kalpakjian, S., & Schmid, S. (2008). *Manufactura, Ingeniería y Tecnología* (5 ed.). México: Pearson Education.
- Kang, N., Coddet, P., Liao, H., & Baur, T. (2016). Wear behavior and microstructure of hypereutectic Al-Si alloys prepared by selective laser melting. *Applied Surface Science*, 378, 142-149. doi:10.1016/j.apsusc.2016.03.221
- Kang, W. K., Yilmaz, F., Kim, H. S., Koo, J. M., & Hong, S. J. (2012). Fabrication of Al-20 wt%Si powder using scrap Si by ultrahigh-energy process. *Journal of Alloys and Compounds*, 536, S45-S49. doi:10.1016/j.jallcom.2012.01106
- Kaya, H., & Aker, A. (2017). Effect of alloying elements and growth rates 0n microstructure and mechanical properties in the directionally solidified Al-Si-X alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 145-154.
- Khawam, A., & Flanagan, D. R. (2006). Solid-stated kinetic models: basic and mathematical fundamwntals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(35), 17315-17328.
- Kleiner, M., Geiger, M., & Klaus, A. (2003). Manufacturing of lightweight components by metal forming. *CIRP Annals*, 52(2), 521-542.
- Lanfredi, S., Genova, D. H., Brito, I. A., Lima, A. R., & Nobre, N. A. (2011). Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontiom niobate ferroelectric nanostructured powder. *Journalof Solid State Chimistry*, 184(5), 990-1000.

- Legarra, E. S. (2009). *Caracterización Estructural y Magnética de Aleaciones Intermetálicas Fe-Al-Si*. Memoria de Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco.
- Liang, Y., Guo, C., Li, C., & Du, Z. (2009). A Thermodynamic Description of the Al-Cr-Si System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 30(5), 462-479.
- Liu, L., Samuel, A., Doty, H., & Valtierra, S. (2003). Influence of oxides on porosity formation in Sr-treated Al-Si casting alloys. *J. Mater. Sci.*, 38(1255).
- Liu, Y. Q., Wei, S. H., Fan, J. Z., Ma, Z. L., & Zuo, T. (2014). Mechanical properties of a low-thermal-expansion aluminum/silicon composite produced by powder metallurgy. *Journal of Materials Science & Technology*, 30(4), 417-422.
- Luiggi, N. (2006). Caracterización de una aleación comercial AA3003 por resistividad eléctrica: validez de la teoría de reacción. *Acta Científica Venezolana*, 57, págs. 130-137.
- Luiggi, N. J. (2017). Estudio cinético de la precipitación de fases en una aleación AA7075 sometida a los tratamientos térmicos T6 y T7. *Rev.LatinAm.Metals.Mat*, 37(2), 160-178.
- Luiggi, N. J., & Febres, O. (1992). Resistivity anomaly during the process of separation of phases of a binary alloy. *Physical Review B*, 46(4).
- Luiggi, N., & Guyot, P. (1980). Residual resistivity during clustering in Al-Zn solid solutions. *Acta Metalurgica*, 28(8), 1115-1122.
- Luiggi, N., & Luiggi, N. J. (2015). Kinetic analysis of recovery, recrystallization, and phase precipitation in an Al-Fe-Si alloy using JMAEK and Sesták-Berggren models. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 46(3), 1376-1399.
- Ma, P., Jia, Y., Prashanth, K., Yu, Z., Li, C. Z., Yang, S., & Huang, L. (2017). Effect of Si content on the microstructure and properties of Al-Si alloys fabricated using hot extrusion. *Journal Materials Research*, 32(11), 2210-2217. doi:10.1557/jmr.2017.97
- Ma, P., Prashanth, K., Scudino, S., Jia, Y., Wang, H., Zou, C., . . . Eckert, J. (2014). Influence of annealing on mechanical properties of Al-20Si processed by selective laser melting. *Metals*, 1, 28.
- Mathai, B., Mathew, C., Pratheesh, K., & Varghese, C. K. (2015). Effect of silicon on microstructure and mechanical properties of Al-Si piston alloys. *International Journal of Engineering Trends and Technology*, 29(6), 299-303.
- Miller, M. N. (1969). Bounds for effective bulk modulus of heterogeneous materials. *Journal of Mathematical Physics*, 10(11), 2005-2013.

- Milligan, J., Vintila, R., & Brochu, M. (2009). Nanocrystalline eutectic Al-Si alloy produced by cryomilling. *Materials Science and Engineering A*, 508, 43-49. doi:10.1016/j.msea.2008.12.17
- Morela, P. (1977). *Introducción a la pulvimetalurgia*. Ediciones Bellaterra, S.A.
- Mostafa, A., & Mendraj, M. (2017). Binary phase diagrams and thermodynamic properties of silicon and essential doping elements (Al, As, B, Bi, Ga, In, N, P, Sb and Tl). *Materials*, 10(6), 676.
- Mülazimoglu, M. H. (1988). *Electrical Conductivity Studies of Cast Al-Si and Al-Si-Mg Alloys*. Degree of Doctor Philosophy, McGill University, Montreal, Quebec, Canada.
- Murray, J. L., & McAlister, A. J. (1984). The Al-Si (Aluminum-Silicon) System. *Bulletin Alloy Phase Diagrams*, 5(1), 74-84.
- NADCA. (2009). Product specification standards for die casting. *North American Die Casting Association, 7th ed.* Wheeling, Illinois.
- Neopaney, H. K., & Chakraborty, S. (2014). Study of mechanical and tribological properties of Al-Si alloy prepared by powder metallurgical technology. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, 11(5), 54-63. doi:10.9790/1694-11535463
- Nikanorov, S., Volkov, M., Gurin, V., Burenkov, Y., Derkachenko, L., kardashev, B., . . . W.R. (2005). Structural and mechanical properties of Al-Si alloys obtained by fast cooling of a levitated melt. *Mater. Sci. Eng., A*, 390(63).
- Ochoa, J. L., & Lozada, L. (2012). Transformación microestructural in situ y su correlación con la resistividad eléctrica en la aleación aluminio AA-6061. *Revista Latinoamericana de metalurgia y Materiales*, 32(2), 185-194.
- Ochoa, J. L., Ochoa, J., & González, G. (2008). Influencia de la velocidad de calentamiento en la cinética de precipitación en el aluminio AA-6061 a través de medidas de resistividad eléctrica. *Rivista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, 23(3), 17-26.
- Ordoñez, S., Palominos, P., Martínez, F., Fernández, H., Bustos, O., & Liosboa, J. (2018). Evolución microestructural de una aleación de aluminio A356 con y sin reforzamiento de SiC sometida a molienda mecánica. *revista Matéria*, 23(2).
- Ortolá, S. (2009). *Manual del Aluminio y sus Aleaciones*. Obtenido de Ingeniería de Materiales: <<https://ingenieriademateriales.wordpress.com>> (24/09/2017)
- Patra, A., Karak, S. K., & Pal, S. (2016). Effects of mechanical alloying on solid solubility. *Advanced Engineering Forum*, 15, 17-24.
- Pearson, W. (. (1972). *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. New York: Wiley Interscience.

- Perejón, A., Sánchez-Jiménez, P. E., Criado, J. M., & Pérez-Maqueda, L. A. (2011). Kinetic analysis of complex solid-state reactions. A new deconvolution procedure. *J.Phys.Chem. B.*, *115*, 1780-1791.
- Predel, B. (1991). *Al-Si (Aluminum-Silicon)*. In *Ac-Au - Au-Zr*. Berlin, Heidelberg: Springer. doi:10.1007/10000866_142
- Pruefanlagen, M. (2019). *Medición de la conductividad eléctrica de materiales no ferromagnéticos*. Pittsburgh, PA 15275, USA. Obtenido de <http://www.foerstegroup.com/>
- Ramezani, M., & Neitzert, T. (2012). Mechanical milling of aluminum powder using planetary ball milling process. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, *55*(i. 2), 790-798.
- Rana, R. S., Purohit, R., & Das, S. (2012). Review on the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloys and aluminum alloy composites. *International Journal of Scientific and Research Publications*, *2*(6), 1-7.
- Rathgeber, C., Miró, L., Cabeza, L., & Hiebler, S. (2015). Measurement of enthalpy curves of phase change materials via DSC and T-History; ¿When are both methods needed to estimate the behavior of the bulk material in applications? *Thermochimica*, *596*, 79-88.
- Reduca. (2012). Serie Química de Materiales. *4*(3), 23-95.
- Rendón, F. (2003). Estudio de adhesibilidad entre una aleación de aluminio A319.0 y una camisa de aleación base Al-Si-Cu-Mg para aplicaciones automotrices. (*Tesis de Maestría*). Universidad Autónoma de Nueva León, México.
- Rossiter, P. L. (2003). *The electrical resistivity of metals and alloys*. Cambridge, USA.
- Saá, A. J. (2015). *Estudio experimental basado en la rugosidad superficial para la selección de herramientas y condiciones de corte en operaciones de refrendado en seco a baja velocidad de piezas de magnesio*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid.
- Safarian, J., Kolbeinsen, L., & Tangstad, M. (2012). Thermodynamic activities in silicom binary melts. *Journal of Materials Science*, *47*(14), 5561-5580.
- Sánchez-Jiménez, P. E., Pérez-Maqueda, L. A., Perejón, A., & Criado, J. M. (2009). Combined kinetic analysis of thermal degradation of polymeric materials under any thermal pathway. *Polymer Degradation and Stability*, *94*(11), 2079-2085.
- Sánchez-Jimenez, P. E., Pérez-Maqueda, L. A., Perejón, A., & Criado, J. M. (2010). A new model for the kinetic analysis of thermal degradation of polymers

- driven by random scission. *Polymer Degradation and Stability*, 95(5), 733-739.
- Scamans, G. M., Birbilis, N., & Buchheit, R. G. (2010). Corrosion of aluminum and its alloys. In *Shreir's Corrosion* (págs. 1974-2010). Elsevier.
- Schatten, H., & Pawly, J. (Edits.). (2008). *Biological Low-Voltage Scanning Electron Microscopy*. Springer Science & Business Media.
- Sesták, J. (2005). *Science of heat and thermo physical studies: a generalized approach to thermal analysis*. Elsevier.
- Sesták, J. (2011). Crystallization kinetics accountability and the correspondingly developed glass-forming criteria. *J. Min. Metall. Sect B-Metall.:(2B)*, 229-239.
- Sesták, J., & Berggren, G. (1971). Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta*, 3(1), 1-12.
- Shankar, S., Riddle, Y. W., & Makhlof, M. (2004). Eutectic solidification of aluminum-silicon alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 35(9), 3038-3043.
- Shen, T. D., Koch, C. C., McCornick, T. L., Nemanich, R. J., Huang, J. Y., & Huang, J. G. (1995). The structure and property characterization of amorphous/nanocrystalline silicon produced by ball milling. *Journal of Materials Research*, 10(1), 139-148.
- Shih, J. H., Wu, J. Y., & Lavernia, E. J. (1993). Coarsening behavior of primary Si in melt-spun Al-22 wt.% Si. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 29(1), 31-36.
- Skoog, D. (2001). *Principio de análisis instrumental*. 1024. Madrid: McGraw-Hill.
- Smith, R. A. (1961). *Semiconductors*. Cambridge University Press, Chapter V.
- Soni, P. R. (2000). *Mechanical Alloys: Fundamentals and Applications*. (P. T. Ltd, Ed.) Stevenage, England: Cambridge International Science Publishing.
- Soni, R., Sharma, M., & Ali, S. (2016). Influence of sintering parameters on density of an aluminum-silicon alloy processed through powder metallurgy route. *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 3(7), 569-572.
- SPEX SamplePrep. (2010). 8000D Dual Mixer/Mill. Obtenido de www.spexsampleprep.com
- Suñol, J. J., & Fort, J. (2008). Materials developed by mechanical alloying and melt spinning. *International Review of Physics*, 2, 31-35.
- Suryanarayana, C. (1995). *Bibliography on Mechanical Alloying and Milling*. Cambridge International Science Publishing.

- Suryanarayana, C. (1999). *Non-equilibrium Processing of Materials* (1ra ed.). Oxford: Elsevier Science Ltd.
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(i. 1-2), 1-184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9
- Suryanarayana, C. (2004). *Mechanical Alloying and Milling*. (M. Dekker, Ed.) New York. doi:10.1201/9780203020647
- Totten, G. E., Xie, L., & Funatani, K. (Edits.). (2004). *Handbook of Mechanical Alloy Design*. New York: INC.
- Troncoso, A. R. (2017). *Rediseño de sistema para control de atmósfera en prensa uniaxial*. Memoria de Tesis, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ingeniería.
- Vander Voort, G. F., & Asensio-Lozano, J. (2009). The Al-Si Phase Diagram. *Microscopy and Microanalysis*, 15(S2), 60-61. doi:10.1017/S1431927609092642
- Wang, F., & Wang, Y. P. (2011). Microstructure evolution of a fine grain Al-50wt%Si alloy fabricated by high energy milling. *Key Engineering Materials*, 479, 54-61. doi:https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.479.54
- Warmuzek, M. (2004). ASM Aluminum-Silicon - ASM International. En *Aluminum-Silicon Casting Alloys: Atlas of Microfractographs (#06993G)*.
- Williamson, G., & Hall, W. (1953). X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram. *Acta Metall*, 1, págs. 22-31.
- Wu, H. C. (1992). Thermodynamic calculation of prcial phase diagram of Al-Si alloy at high pressure. *Journal of Materials Science Letters*, 11, 1-5.
- Xu, C. a., Xu, C., & Jiang, Q. (2006). Morphologies of primary silicon in hypereutectic Al-Si alloys with melt overheating temperature and cooling rate. *Mater. Sci. Eng., A* 437(451).
- Ye, H. (2003). An overview of the development of Al-Si alloy based material for engine applications. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 12(3), 288-297.
- Zambrano, A. M., Ortega, C., Cecilia, G., Vallejo Lozada, W. A., Piñeres Ariza, I. E., Cely Bautista, M. M., & Valenciam Rios, J. S. (2017). Conceptual approach to thermal analysis and its main applications. *Prospectiva*, 15(2), 117-125.
- Zhiyong, C., Chun, Z., Richu, W., Chaoqun, P., Ke, Q., and Yan, F. (2015). Preparation of Al-Si alloys by a rapid solidification and powder metallurgy route. *Materials and Desig*, 7, 996-1002. Obtenido de <http://www.elsevier.com/locate/jmad>

Zhu, X., Schoenitz, M., and Dreizin, E. (2007). Mechanically alloyed Al-Li powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 432(1-2), 111-115.

ANEXOS

A.1. Aleaciones Al-20%Si (M1 y M2)

En la Figura A1 se muestra la aleación Al-20%Si en polvos aleados de tamaños milimétricos y compactados en forma de disco (muestras M1), que fueron preparados durante 1, 5, 20 y 40 horas de molienda, y polvos aleados (muestras M2) de tamaños micrométricos, que fueron preparados durante 30, 50, 60 y 70 horas de molienda usando 3% en peso de ácido esteárico como agente de control de proceso (ACP) de molienda. Para ello se utilizó el molino Planetario PULVERISETTE 7 a una velocidad de giro en vial de 300 rpm.



Figura A 1. Aleación de Al-20%Si en polvos aleados de tamaños milimétricos y compactados en forma de disco (muestras M1), preparados de 1 a 40 horas de molienda, y polvos aleados (muestras M2) de tamaño micrométricos, preparados durante 30 a 70 horas de molienda con 3% de ácido esteárico como ACP.

A.2. Efecto tensoactivo del ácido esteárico por AM en el sistema Al-Si

Durante la molienda de bolas de alta energía o aleación mecánica (AM) las partículas de polvo precursores de estado sólido se mezclan, aplanan, fracturan y sueldan repetidas veces. El proceso de soldar en frío utiliza únicamente la presión suficiente entre dos superficies en contacto íntimo bajo condiciones electro-mecánicas que permitan llevar a cabo soldar materiales dúctil-dúctil o dúctil-frágil a temperatura muy por debajo de la menor temperatura de fusión de los materiales en contacto. Este fenómeno físico es muy común en la fabricación de transistores y componentes

electrónicos de estado sólido. Siendo solamente los materiales no ferrosos y los metales blandos, como el cobre y el aluminio, que no contienen carbono, capaces de llevar a cabo este tipo de soldadura. La soldadura en frío también es posible porque puede ocurrir una interacción eléctrica entre los electrones libres y los átomos ionizados de los materiales en contacto íntimo. Además, puede explicarse diciendo si dos superficies se juntan lo suficiente por medios mecánicos, considerando una escala atómica, y siendo ambas anatómicamente planas y limpias, entonces, se crea un enlace entre ellas. Por lo tanto, una soldadura.

Se sabe que, en el límite de la zona de cedencia, en materiales dúctil, las dislocaciones locales son liberadas de tensiones y se desplazan formando la zona plástica. Por lo tanto, se incrementa la tensión superficial y se crea una nueva superficie. Entonces, el proceso de la soldadura en frío en el aleado mecánico contribuye a la formación de aglomerados y al crecimiento de la talla de las partículas de los polvos aleados.

La Figura A2 es un modelo propuesto por el autor de esta investigación, que permite describir de forma didáctica el efecto tensoactivo (surfactante) del ácido esteárico como agente de control de proceso (ACP) de molienda sobre la superficie de las partículas de Al puro, que ocurre durante el proceso físico-químico del aleado mecánico.

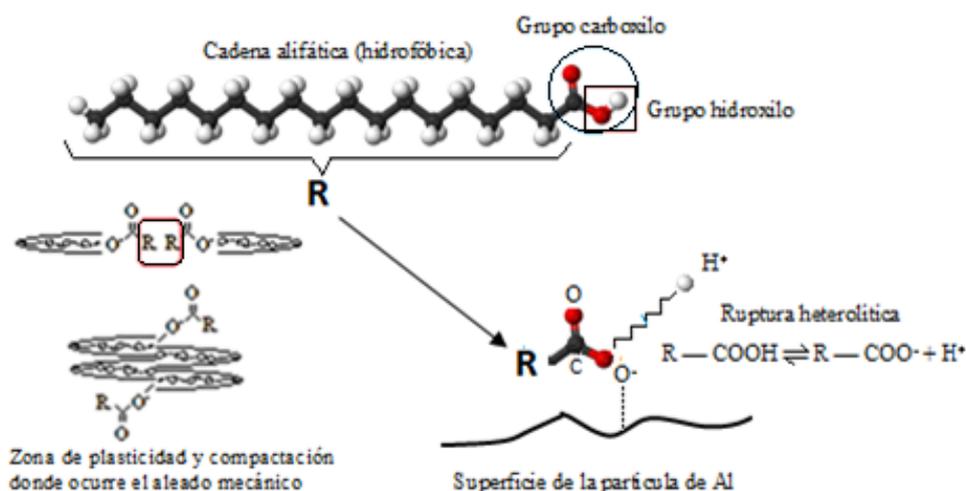


Figura A 2. Esquema ilustrativo del efecto tensoactivo de la molécula de ácido esteárico sobre la superficie de las partículas de Al durante el proceso de aleación mecánica (AM)

El ácido esteárico ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) es una molécula constituida por una cadena alifática-carboxílica de 17 carbonos de tipo hidrofóbica ($CH_3(CH_2)_{16}$) y un grupo carboxilo ($COOH$) que, bajo ciertas condiciones no térmicas puede disociarse en un anión óxido (COO^-) y un catión hidrógeno (H^+) que se libera en forma de gas. En química, tal disociación se le conoce como ruptura heterolítica. El catión H^+ puede escapar como gas al aire, también puede ser absorbido por la microestructura del sistema Al-Si cuando éste es sometido a tratamientos térmicos o absorbidos por las bolas y superficie del vial. En los molinos de bolas de alta energía tales como Planetario y Spex (usados en esta investigación) el efecto tensoactivo del ácido esteárico ocurre cuando el anión óxido se ancla a la superficie de las partículas de polvos de Al en el microvolumen de polvos compactados durante los choques bola-bola y bola-vial, donde las cadenas alifáticas unidas al anión forman nueva superficie, las cuales hacen disminuir la tensión superficial de las partículas de Al aleado minimizando la soldadura en frío y evitando, de esta manera, la formación de aglomerados por soldadura en frío en el sistema Al-Si. Esta es una de las razones físico-química por la que el efecto surfactante permite obtener tamaños de partículas en el orden de los nanómetros durante el aleado mecánico.

METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES Al-Si PREPARADAS POR ALEACIÓN MECÁNICA
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
LUIS ALBERTO VELÁSQUEZ MARCANO	CVLAC	9.270.766
	e-mail	lvelasquez1762@gmail.com
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Aleación Al-Si, Aleacion Mecánica, Caracterización Microestructural, Propiedades Estructural y Eléctrica.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
CIENCIA DE LOS MATERIALES	METALES Y ALEACIÓN

Resumen (abstract)

Las aleaciones Al-Si presentan propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas que son controladas por su aleante principal, composición química y microestructura. En este trabajo aleaciones Al-10, 20, 30, 50 y 70% peso Si fueron sintetizadas por aleación mecánica variando el tiempo de molienda y la concentración de Si: Muestras de Al-20%Si fueron preparadas bajo dos diferentes condiciones de síntesis denominadas M1 y M2, y muestras de Al-x%Si (x: 10, 30, 50, 70) fueron preparadas bajo otras condiciones de síntesis; Se estudiaron efectos de la molienda prolongada y del aumento de la concentración de Si sobre la microestructura y propiedades físicas. Los estudios fueron realizados mediante las técnicas de caracterización DRX, TGA/DSC, MEB-EDS, Densidad, Resistividad eléctrica e Impedancia eléctrica en muestras seleccionadas: El análisis de los perfiles de difracción de rayos X evaluados por los software Match!3, FullProf y Dicvol detectaron solo las fases Al-(y Si-(, pertenecientes al sistema cúbico con grupo espacial Fm-3m para la fase de Al y Fd-3m para la fase de Si; Las tallas de cristalitos evaluadas por la ecuación de Williamson y Hall alcanzaron tamaños de 30 nm a 70 horas de molienda para M1 y M2, y de 25 a 30 nm a 40 horas de molienda para Al-x%Si independientemente de la concentración de Si; La deformación relativa de red mostro un crecimiento monótono hasta saturación para M1 y M2, y en las aleaciones A-x%Si la aleación de 70% Si mostró tendencia a seguir creciendo para tiempos de molienda mayores de 40 horas, estos comportamientos fueron asociados al incremento de los defectos con la molienda prolongada y a la diferencia de microestructuras en los polvos aleados hipo e hiper eutéctico; La solubilidad de Si en Al fue evaluada de las medidas del promedio del parámetro de red de los picos de difracción de mayor intensidad de Al para la muestra Al-20%Si (M1 y M2) y de Al y Si para las muestras Al-x%Si, extendiendo su valor más allá del límite de solubilidad obtenidos por fundición; El efecto tenso-activo del ácido esteárico, como ACP, funciono para tiempos de molienda prolongados (Muestras M2). Los termogramas de DSC reflejaron una única transformación endotérmica en torno a la temperatura eutéctica del sistema Al-Si y cuyos valores de entalpia reflejaron cambios de propiedades físicas; De la deconvolución de las señales de DSC se observó que, la aleación 10%

Si consolidada fue la responsable del cambio a la región Al + L y la aleación 70% Si no consolidada fue la responsable del cambio a la región Si + L; El análisis cinético permitió identificar las reacciones deconvolucionadas dominantes y obtener el triplete cinético (K_0 , Q y $F(\cdot)$), además evidenció que se requiere mayor energía para activar las reacciones que ocurren en torno a la temperatura eutéctica cuando la concentración de Si es mayor. El análisis TGA mostró un ligero incremento en la masa porcentual relativa para M1, atribuido al nivel de oxígeno y al tipo de síntesis. De los estudios de microscopía electrónica de barrido las formas y tamaños de las partículas Al y Si, identificadas por mapeo, fueron observadas y medidas; Los niveles de O, Fe y Cr fueron cuantificados por EDS. Las medidas de densidad para M1 y Al-x%Si, antes y después de recocidas, evidenció los efectos asociados a los procesos de síntesis, de compactación y de sinterización. El estudio de resistividad eléctrica por corrientes de Foucault (*Eddy-currents*) permitió reportar resultados “casi inéditos” en cuanto al comportamiento de la aleación Al-20%Si (M1) dentro del campo de los materiales compuestos (*composite materials*) y el estudio de la impedancia eléctrica en muestras Al-x%Si se mostró como una técnica novedosa que permitió evaluar efectos de molienda y concentración de Si en el sistema Al-Si.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
DR. NEY JOSE LUIGGI AGREDA DR. JOSE LUIS OCHOA MAZA	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	NEY 4029742; JOSE 7508049
	e-mail	nluiggi51@gmail.com (UDO)
	e-mail	ochoajoli@gmail.com CTU (IVIC)
DR. BENJAMIN HIDALGO-PRADA DR. PEDRO JOSE SILVA MUJICA	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	hidalgoben@gmai.com (UDO)
	e-mail	pejosi@gmail.com (IVIC)
DRA. MARIA VALERA MANEIRO DR. JESUS PALMNIO RODRIGUEZ	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	mvalera05@gmail.com (UDO)
	e-mail	palminio.mochima@gmail.com (USR)

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2021	03	18

Lenguaje: SPA _____

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6**Archivo(s):**

Nombre de archivo	Tipo MIME
Libro de Tesis Doctoral versión final. Prof. Luis Velásquez.docx	Application/word

Alcance:

Espacial: CIENCIA Y TECNOLOGIA DE MATERIALES INDUSTRIALES
(Opcional)Temporal: APLICACIÓN ACTUAL EN LAS INGENIERIAS (Opcional)**Título o Grado asociado con el trabajo:**DOCTOR EN CIENCIA DE LOS MATERIALES MENCIÓN METALES Y ALEACIONES.**Nivel Asociado con el Trabajo:** DOCTOR.**Área de Estudio:** CIENCIA DE LOS MATERIALES.**Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:** Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CU N° 0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

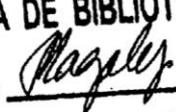
Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,


JUAN A. BOLAÑOS CUNELE
Secretario



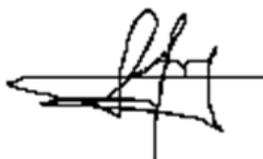
UNIVERSIDAD DE ORIENTE
SISTEMA DE BIBLIOTECA
RECIBIDO POR 
FECHA 5/8/09 HORA 5:30

C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



LUIS ALBERTO VELÁSQUEZ MARCANO
AUTOR



DR. NEY JOSE LUIGGI AGREDA
TUTOR