

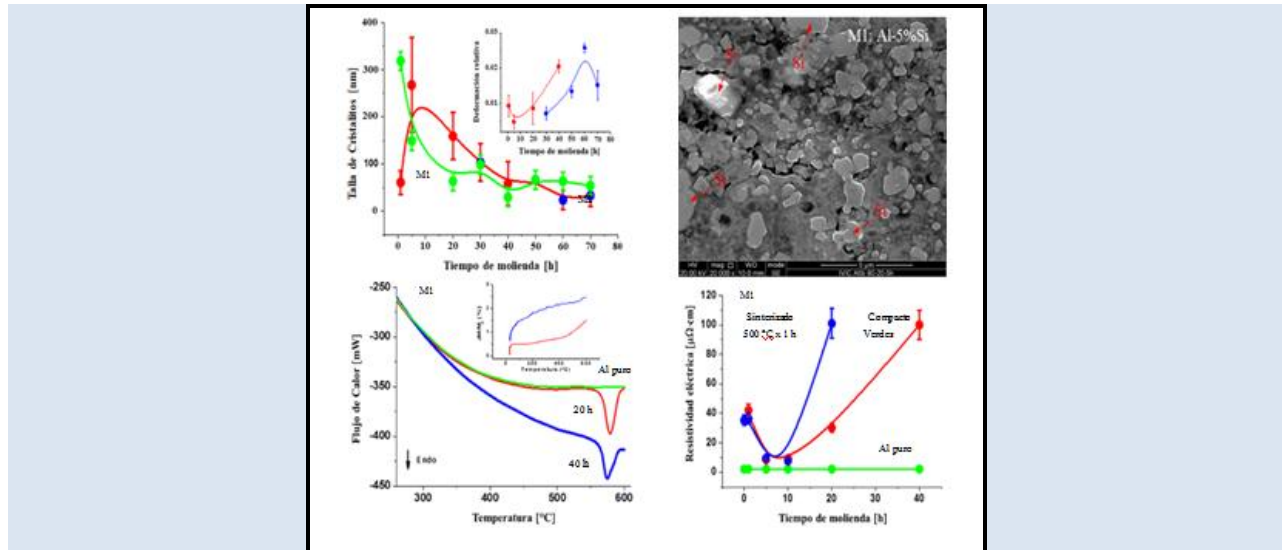
## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN Al-20% PESO Si PREPARADAS POR ALEACIÓN MECÁNICA

Luis A. Velásquez M.<sup>1</sup> y Ney J. Luiggi A.<sup>2</sup>

1: Laboratorio de Física. Departamento de Ciencias. Núcleo de Nueva Esparta. Universidad de Oriente. Nueva Esparta. Venezuela

2: Grupo Física de Metales-Departamento de Física. Núcleo de Sucre. Universidad de Oriente. Cumaná. Venezuela.

\* e-mail: [lvelasquez1762@gmail.com](mailto:lvelasquez1762@gmail.com); [nluiggi51@gmail.com](mailto:nluiggi51@gmail.com)



### RESUMEN

La síntesis de aleaciones cuyos componentes muestran baja miscibilidad, como Al-Si, consigue en la aleación mecánica un método de ampliar esta condición y generar cambios microestructurales que modifican las propiedades de la aleación. Aleaciones de aluminio conteniendo 20% peso Si han sido sintetizadas por aleación mecánica variando el tiempo de molienda y caracterizadas por diferentes técnicas, a fin de investigar el efecto de dicho tiempo sobre la microestructura, densidad y resistividad eléctrica. Las medidas de DRX confirman la condición bifásica del sistema Al-Si, identificando la presencia de las fases características Al- $\alpha$  y Si- $\delta$ , detectando cambios en los parámetros de red como resultado de la formación de soluciones sólidas Al/Si; Se forma una solución sólida de Si en Al- $\alpha$  con una solubilidad de hasta un 3,14% at de Si disuelto y un tamaño de cristalito con una talla de 30 nm, luego de 70 horas de molienda. El estudio de MEB-EDS indica una distribución heterogénea de partículas de diferentes tallas que tienden a la homogeneidad para tiempos mayores de 30 horas de molienda. Los estudios calorimétricos detectan una única reacción endotérmica correspondiente dicha temperatura al inicio de la fusión, en concordancia con el diagrama de fases, y mostrando un aumento de la entalpía de fusión por arriba del valor de la entalpía de silicio. La variación de densidad está asociada directamente a los procesos de síntesis, compactación y sinterización. Durante la síntesis de la aleación, la resistividad eléctrica modifica su comportamiento de conductor-metálico a uno de materiales compuestos para largos tiempos de molienda. Este estudio corrobora el incremento de la solubilidad del Si en Al, y su efecto en las propiedades estudiadas. Además, refleja una relajación gradual hacia el equilibrio de todos los procesos involucrados en la medida que la aleación se consolida con el aumento del tiempo de molienda.

**Palabras Claves:** Aleación Al-Si, aleación mecánica, solubilidad, microestructura, resistividad.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION AT ALLOY Al-20% WEIGHT Si PREPARED BY MECHANICAL ALLOY

### ABSTRACT

The synthesis of alloys whose components show low miscibility, such as Al-Si, achieves in the mechanical alloy a method of amplifying this condition and generating microstructural changes that modify the properties of the alloy. Aluminum alloys containing 20% wt Si have been synthesized by mechanical alloying varying the grinding time and characterized by different techniques, in order to investigate the effect of grinding time on the microstructure, density and electrical resistivity. XRD measurements confirm the biphasic condition of the Al-Si system, identifying the presence of the characteristic phases Al- $\alpha$  and Si- $\delta$ , and detecting changes in the lattice parameters as a result of the formation of Al/Si solid solutions; A solid solution of Si in Al- $\alpha$  with a solubility of up to 3.14% at dissolved Si and a crystallite size of 30 nm is formed after 70 hours of grinding. The SEM-EDS study indicates a heterogeneous distribution of particles of different sizes that tend to be homogeneous for grinding times greater than 30 hours. Calorimetric studies detect a single endothermic reaction corresponding to said temperature at the beginning of fusion, in accordance with the phase diagram, and showing an increase in the enthalpy of fusion above the value of the silicon enthalpy. The density variation is directly associated with the synthesis, compaction and sintering processes. During the synthesis of the alloy, the electrical resistivity modifies its behavior from a metallic conductor to one of composite materials for long grinding times. This study corroborates the increase in the solubility of Si in Al, and its effect on the properties studied. It also reflects a gradual relaxation towards equilibrium of all the processes involved as the alloy consolidates with increasing grinding time.

**Keywords:** *Al-Si alloy, mechanical alloy, solubility, microstructure, resistivity.*

## 1. INTRODUCCIÓN

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 y su microestructura controlan dichas propiedades bien sean estructurales, mecánicas o eléctricas [1]. El Al y el Si forman un sistema de equilibrio de fase eutéctica, con características muy particulares dependiendo de la concentración de Si [2]. La importancia comercial de las aleaciones de Al-Si se debe a su excelente capacidad de fundición, fluidez y resistencia al agrietamiento en caliente, resistencia a la corrosión, maquinabilidad, soldabilidad, alta conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica. La única reacción invariable en el sistema, aparte de la fusión de Al puro y Si puro, es la reacción 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 de Si [3]. El diagrama de fases del sistema Al-Si [4, 5] refleja 3 regiones morfológicamente diferentes reguladas por la concentración de Si presente: hipo-eutéctica (hasta 10% peso Si), eutéctica (entre 10 y 13% peso Si) y híper-eutéctica (por encima de 13% peso Si), sin embargo, por arriba de la solubilidad máxima de Si en Al (1,65% peso de Si) esta aleación forma una región bifásica de Al- $\alpha$  y Si- $\delta$ .

El método tradicional de preparación de esta aleación es por fundición de Al y de Si, siendo las aleaciones de fundición 3xx.x y 4xx.x (US Designations of the Aluminum Association) las de mayor demanda comercial, mientras que en el campo de las aleaciones comerciales forjadas tienen mayor uso las aleaciones AA3xxx y AA4xxx. Sin embargo, la microestructura cambiante de esta aleación en la medida que la concentración de Si crece, debido a la presencia de fases de Si duras cada vez de mayor talla que limitan sus propiedades mecánicas, ha conllevado a la utilización de mecanismos de síntesis más sofisticados o a tratamientos termo-mecánicos que permitan el refinamiento y la distribución uniformes de dichas partículas de Si. Las propiedades mecánicas son muy susceptibles al incremento de la concentración de Si en aleaciones preparadas por fundición, bajando su ductilidad, generando asimismo un cambio significativo en la resistencia a la tracción final y la dureza [6]. Enfriamientos ultra rápidos y síntesis por aleación mecánica (AM) [7] son dos métodos de

preparación de estas aleaciones que minimizan el crecimiento exagerado de fases de Si, en el primer caso controlando la cinética de crecimiento de partículas y en el segundo por la continua fractura de las partículas durante la molienda mecánica.

En este caso se usa la AM como método de fabricación, cuyos atributos fundamentales radican en modificar la solubilidad límite del aleante en la matriz y permitir que elementos químicos de puntos de ebullición muy diferentes puedan alearse [8, 9, 10, 11], además de generar estructuras de granos de tallas nanométricas. Sin embargo, 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 estudiada, de allí que la optimización de cada uno de ellos lleva a la microestructura o fase requerida.

Suryanarayana [11] en su tratado sobre aleación mecánica y moliendas, expone la importancia relativa de dichos parámetros. En particular en lo referente al tamaño y forma de los materiales precursores establece que la talla de los polvos no es muy crítica, excepto que debe ser más pequeña que el tamaño de las bolas. En la literatura se reportan muchos trabajos bajo esta condición [12-15], y la uniformidad en la aleación consolidada se logra superando las dos grandes dificultades que confronta este método de síntesis como son: la segregación y la aglomeración [16]. Chattopadhyay et al [17] estudian el sistema eutéctico Al-Si fabricado por aleación mecánica y reportan una disminución en la intensidad de los picos de Al y Si por DRX después de 25 horas de molienda, y lo interpretan como una tendencia a la amorfización de la aleación eutéctica. Mientras que sus resultados de DSC muestran una reacción exotérmica, la cual también asocian con dicha fase amorfa. Milligan et al [18] bajo condiciones criogénicas, después de 4 horas de molienda, logran 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 silicio en aluminio. Wang et al [19] estudiaron la evolución microestructural de una aleación Al-50%Si durante tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Muestran que durante la molienda de la aleación efectivamente se reduce el tamaño del polvo, y a través de DSC determinan la temperatura eutéctica y la energía de activación para el crecimiento de partículas de Si sobre dicha temperatura. Diferencias efectivas son detectadas entre muestras en verde y muestras tratadas térmicamente [20]. Kang et al [7] investigaron la evolución microestructural y las propiedades mecánicas de polvos de Al-20% peso de Si y de Al

puro fabricados por aleación mecánica, durante el proceso de sinterización de dicha aleación. La observación por MEB muestra que el tamaño de partícula aumenta en una etapa temprana de molienda y luego disminuye drásticamente con la molienda adicional. Los análisis de DRX y el mapeo de EDS de sección transversal revelan 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 Al-Si aumentan con el tiempo de molienda. Dayani et al [21] producen una aleación nanoestructurada de Al-5%Si por molienda mecánica de alta energía, consolidada por prensado en caliente. El tamaño del cristalito se reduce hasta aproximadamente 33 nm después de 50 horas de molienda, reportando la mejor distribución de Si en la matriz de Al después de 20 horas de molienda, y se mantiene sin cambios. La dureza de ambas muestras consolidadas y en polvo aumentan con el tiempo de molienda, que se puede atribuir a la reducción del tamaño de los cristalitos y a la mejor distribución del Si en la matriz de Al, lo cual lleva a un aumento en el límite de fluencia de las muestras consolidadas.

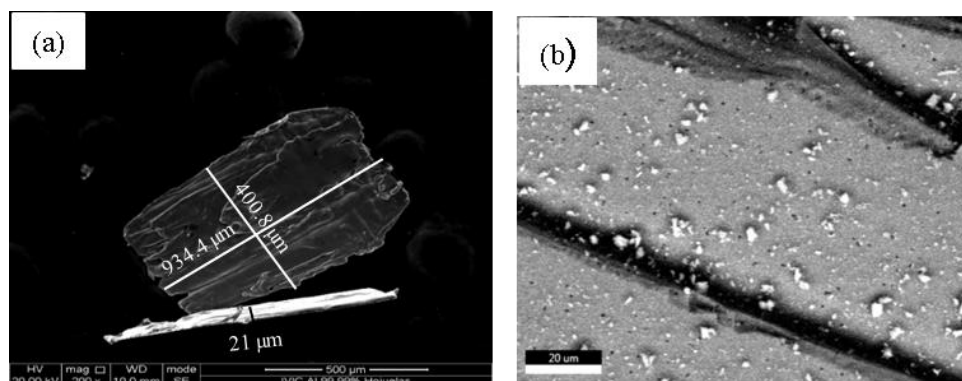
Sin embargo, esos estudios no consideran el mecanismo de distribución de las partículas de Si en la matriz de Al y la evolución de la

microestructura desde el estado de polvos no molidos hasta el estado de la aleación de Al-Si molida y consolidada. 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 de prensado y sinterizado. Estos aspectos se incluyen en este trabajo, el cual tiene como objetivos: Sintetizar aleaciones de Al-20%Si por aleación mecánica variando el tiempo de molienda, caracterizarla por difracción de rayos X (DRX), análisis térmico TGA/DSC y microscopía electrónica de barrido con análisis de dispersión de energía (MEB-EDS), e investigar los efectos del tiempo de molienda sobre la microestructura, la densidad y la resistividad eléctrica.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1.- Materiales precursores

Se emplearon materiales precursores Al de 99,99% de pureza, en forma de hojuela comercial y silicio de 99,999% de pureza en polvo comercial de granulometría Malla-Si-20. En la Figura 1 se muestra las dimensiones de una hojuela de Al y morfologías de la hojuela y de una partícula de polvo de Si, obtenidas por microscopía electrónica de barrido.



**Figura 1.** Micrografías de MEB mostrando: (a) las dimensiones y morfología de una hojuela de Al comercial y, (b) la forma y morfología de una partícula de polvo de Si comercial, utilizadas para esta investigación.

### 2.2.- Condiciones de síntesis de la aleación Al-20%Si

La preparación de las aleaciones Al-20% en peso de Si, se realizaron bajo dos diferentes condiciones de síntesis: La primera, cuyas muestras designadas M1, fueron preparadas con tiempos de molienda de 1, 5, 20, y 40 horas sin usar agente de control de

proceso (ACP) de molienda y la segunda, designadas M2, fueron preparadas con tiempos de molienda de 30, 50, 60 y 70 horas usando 3% de ácido esteárico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ), como ACP, para minimizar la tendencia a formar aglomerados de Al por soldadura en frío. En ambos casos los viales que contienen los polvos y los agentes de molienda en una relación bolas/polvos de 10:1, fueron sellados en atmósfera de

argón y colocados en un molino planetario pulverisette 7 que fue operado a una velocidad de giro de 300 rpm en modo reversa durante 60 minutos por ciclo de molienda, con intervalos de enfriamientos de 20 minutos por ciclo. Los parámetros de síntesis y el uso de ácido esteárico, como ACP, fueron optimizados mediante ensayos preliminares que no se reportan en este trabajo.

### 2.3.- Métodos de caracterización

Los polvos aleados M1 y M2 se compactaron a una presión uniaxial de 100 MPa en forma de disco de diámetro ( $11,00 \pm 0,05$ ) mm y espesor ( $1,50 \pm 0,05$ ) mm, seguido de un proceso de sinterización a 500 °C durante 1 hora en atmósfera controlada de argón. Las fases presentes en los polvos molidos fueron identificadas por análisis de difracción de rayos X (DRX), usando un difractómetro Siemens D5005 operado a 40 kV y 30 mA, con radiación  $\text{CuK}\alpha$  y filtro de níquel, barrido  $2\theta$  de 5 a 90° con paso de escaneo de 0,02 °/s y tiempo del paso de 0,5 s. El estudio de análisis térmico TGA/DSC de los polvos molidos se realizó usando un equipo TGA/DSC 1 - STAR° System Mettler Toledo, aplicando una razón de calentamiento de 10 °C/min durante un tiempo promedio de 60 min/muestra en ambiente controlado de nitrógeno. La densidad de los compactos verdes y sinterizados se calculó por el método geométrico de masa y volumen medido, usando una balanza analítica con una resolución de

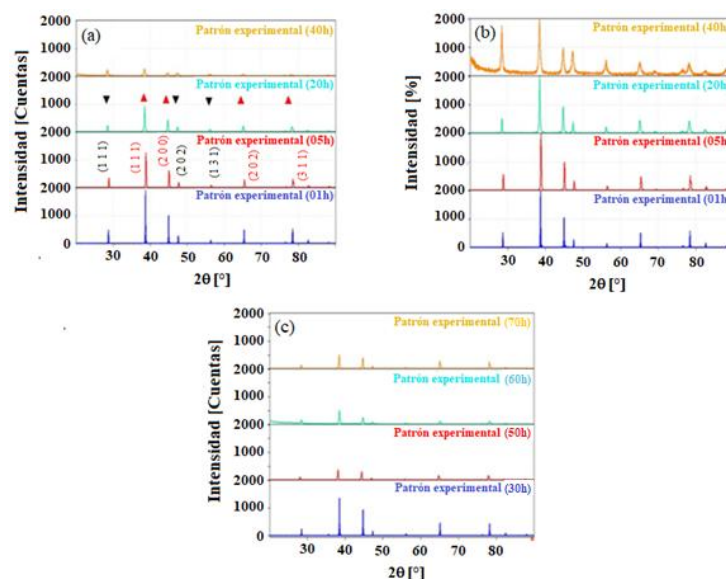
0,01 mg y un vernier con una resolución de 0,05 mm. La microestructura fue observada usando diferentes imágenes formadas por SE y BSE, y las partículas de Si fueron identificadas mediante mapeo (mapping) usando un microscopio electrónico de barrido FEI Inspect-F50 con EDS, operado a 20 kV y  $2,30 \times 10^{-7}$  Pa de presión de vacío en cañón y  $1,77 \times 10^{-3}$  Pa en cámara. 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 utilizado para resaltar los detalles microestructurales. La resistividad eléctrica fue obtenida usando un sensor Sigmatest D 2.069 a temperatura ambiente y frecuencia de 240 kHz, que funciona bajo el principio de las corrientes de Foucault (Eddy-currents).

## 3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 3.1.- Estudios de DRX

Todos los polvos Al-20%Si previamente molidos fueron sometidos a un estudio de difracción de rayos X con longitud de ondas  $\lambda = 1,541874$  Å, cuyo análisis reporta información sobre fases presentes y sus características y su evolución durante la molienda.

En la Figura 2 se muestran los perfiles de difracción para diferentes tiempos de molienda.



**Figura 2.** Picos de difracción de rayos X de la aleación Al-20% peso Si para diferentes tiempos de molienda: (a) Intensidad (cuentas) vs  $2\theta$  para muestras M1, (b) Intensidad relativa vs  $2\theta$  para muestras M1, (c) Intensidad (cuentas) vs  $2\theta$  para largos tiempos de molienda y condiciones diferentes a 2a (M2): ▼ Si, ▲ Al.

La intensidad en cuentas se muestra en la Figura 2a en función del ángulo de difracción, esto 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 2b estos patrones de difracción son representados de forma relativa normalizados al pico de mayor intensidad, lo que permite visualizar detalles relacionados con cada molienda en particular. La Figura 2c corresponde a difractogramas con tiempos de molienda mayores, tiempos para los cuales se emplea el ácido esteárico como agente de control de proceso 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. De estos patrones de difracción se observa que con el aumento del tiempo de molienda los picos de Al se ensanchan ligeramente

(Figura 2b) y disminuyen de intensidad hasta mostrar un estado estacionario a partir de las 40 horas de molienda (Figura 2a y 2c). 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 analiza al evaluar las tallas de cristalitas y su deformación relativa en la Figura 3.

El análisis de los patrones de difracción se realiza usando el software Match3 de Crystal Impact, generando los siguientes resultados: Se identifican mayoritariamente las fases de Al y Si correspondientes a los patrones Figura de Mérito (FoM), área de picos de difracción ajustados a los patrones seleccionados y parámetros de red mostrados en la Tabla 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 es COD Inorg. REV198327 2017/07/03.

**Tabla 1.** Algunas características de los patrones de difracción de la Figura 2. A: Se refiere al Al, B: Se refiere al Si. En la columna cinco se señala el apartamiento del parámetro de red en Å de Al y de Si respecto a la referencia estándar de Al y Si, para la difracción (1 1 1).

Tiempo (h)	Patrón Referencia	FoM	Área de picos ajustados (%)	Parámetros de red (Å)
1	Al-969011603	0,900338	79,78/97,91	4,0460 (A)
	Si-962102764	0,906102	B-3,51x10 <sup>-4</sup> A-1,03x10 <sup>-4</sup>	5,4271 (B)
5	A-969012003	0,771863	63,84/98,18	4,0415 (A)
	Si-962102764	0,805836	B-1,55x10 <sup>-2</sup> A-4,78x10 <sup>-3</sup>	5,4271 (B)
20	Al-969011603	0,843454	76,70/98,16	4,0460(A)
	Si-962104738	0,746545	B-6,93x10 <sup>-3</sup> A 7,64x10 <sup>-4</sup>	5,4310 (B)
30	Al-969008461	0,893414	73,00/97,92	4,0496 (A)
	Si-962102764	0,841821	B 3,23x10 <sup>-3</sup> A 3,71x10 <sup>-3</sup>	5,4271 (B)
40	Al-964313207	0,841459	79,19/100,00	4,0480 (A)
	Si-962104749	0,833373	B 3,05x10 <sup>-3</sup> A 2,15x10 <sup>-3</sup>	5,4310 (B)
50	Al-964313215	0,819639	73,33/98,24	4,0504 (A)
	Si-969013104	0,794381	B 1,84x10 <sup>-3</sup> A 3,36x10 <sup>-3</sup>	5,4370 (B)
60	Al-964313201	0,864022	76,63/100,00	4,0504 (A)
	Si-962104738	0,787220	B 8,48x10 <sup>-3</sup> A 3,88x10 <sup>-3</sup>	5,4310 (B)
70	Al-969011603	0,844780	80,37/87,34	4,0460 (A)
	Si-962102764	0,801477	B 2,49x10 <sup>-3</sup> A 2,01x10 <sup>-3</sup>	5,4271 (B)

Notar que la selección de la mejor figura de mérito (columna 3) 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 cubren el total del área correspondiente 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 4, para el parámetro de red del Al- $\alpha$ ). La indexación usando Dicvol, no reporta 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 2a.

Se procede a evaluar la talla de los cristalitas y su deformación relativa. La talla promedio de los cristalitas 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 cristalitas sino también de otros factores como la deformación relativa, no considerados en esa ecuación. Mientras que, Williamson y Hall [22] bajo una serie de suposiciones logran integrar las contribuciones de talla y de deformación en la siguiente ecuación.

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

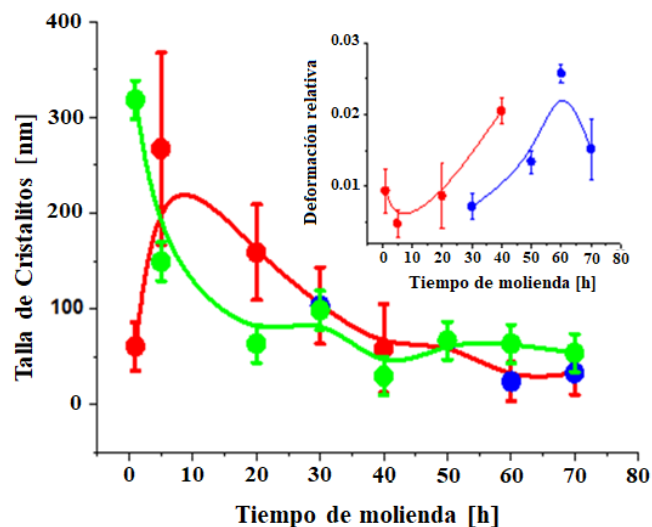
Notar que en la primera parte de esta ecuación está involucrada la ecuación de Scherrer.

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2)$$

Donde  $\beta_{hkl}$  representa el ancho de la altura media

(FWHM) para el plano (h k l),  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ,  $\kappa$  es una constante dependiente de la forma (0,94 en este trabajo), D es la talla del cristalito y  $\epsilon$  la deformación relativa [23, 20].  $\beta_{hkl} \cos \theta$  en la ecuación (1) muestra un comportamiento lineal con el  $\sin \theta$ , lo que permite acceder tanto a la talla de los cristalitas como a la deformación relativa.

En la Figura 3 se muestran los resultados al aplicar ambas ecuaciones, donde se puede observar que la talla de cristalitas según Scherrer se reduce hasta aproximadamente 50 nm, mientras que la ecuación de Williamson y Hall (W-H) genera tallas de cristalitas hasta de 30 nm, después de 70 horas de molienda. El usar condiciones de síntesis diferentes genera cambios pocos perceptibles en la talla de cristalitas para tiempos de molienda prolongados, esto está en concordancia con lo reflejado en los patrones de difracción de la Figura 2a y 2c, y es debido a que la aleación después de 40 horas de molienda las tallas de cristalitas han alcanzado un estado estacionario o de consolidación. Notar que la relación de W-H muestra un crecimiento del tamaño de cristalitas 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 [11]) está en progreso. Un resultado similar es presentado por Kanga et al [23] para una aleación Al-20%Si sintetizada por molienda de ultra alta energía y por Milligan et al [18] para una aleación eutéctica Al-Si producida por molienda a temperaturas criogénicas. En la figura insertada, en la Figura 3, 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 presenta 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 [23, 20], 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 (1).



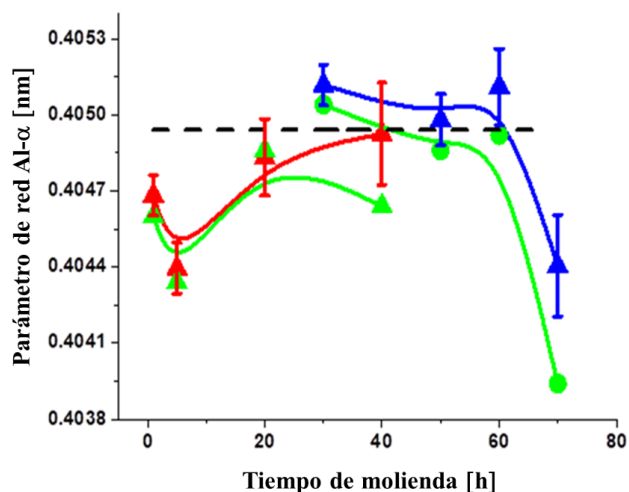
**Figura 3.** Talla de cristalitas en función del tiempo de molienda: ● Calculadas con la ecuación de Scherrer, ● Calculadas con la ecuación de W-H usando muestra M1, ● Calculadas con la ecuación de W-H usando muestras M2. Recuadro interno: Deformación relativa en función del tiempo de molienda usando muestras M1 y M2.

Otra información relevante para esta investigación asociada a los cambios del espectro de DRX es 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 2, permite determinar el parámetro de red de las fases Al y Si. En la Figura 4 se muestra la variación del parámetro de red del Al ( $a_{Al}$ ) en función del tiempo de molienda para las muestras M1 y M2. En concordancia con los resultados mostrados previamente en esta sección 3.1., 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- $\alpha$ , mostrados en dicha figura 4. Notar que para menores tiempos de molienda el parámetro de red del Al- $\alpha$  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 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- $\alpha$  (triángulos 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. El decrecimiento del parámetro de red en aleaciones sintetizadas por aleación mecánica es un comportamiento esperado y ha sido reportado por otros autores [18, 24], Suryanarayana [11] 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 de los tamaños atómicos de los dos componentes. También en el tamaño atómico de los materiales constituyentes y de otros elementos o impurezas que se hayan introducidos y dispersados en la red. Además de las vacancias y 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- $\alpha$  (ley de Vegard) y de Si cúbico compacto imaginario (= 0,3731 nm, obtenido a partir del radio atómico después de la corrección para cúbico compacto) [25, 26], obteniendo después de 40 horas de molienda una extensión de la solubilidad de 0,04711% at 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% at (muestras M1), mientras que después de 70 horas de molienda estos valores se ubican en 0,94221% at usando el valor promedio de los picos y en 3,1407% at 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.



**Figura 4.** Parámetro de red Al- $\alpha$  vs tiempo de molienda de la aleación Al-20% peso Si. ▲ y ● Calculado usando la difracción (2 0 0), y calculados como un promedio de los picos de difracción más intensos usando ▲ muestras M1 y ▲ muestras M2. --- Parámetro de red de aluminio puro.

En el diagrama de fases binario Al-Si se reporta valores de la solubilidad límite de Si en Al de 1,5% at a 577 °C y de 0% at a temperatura ambiente [27], mientras que Clark et al [24] reportan valores de 1,3% at de Si después de 17 horas de molienda de polvos conteniendo 10% en peso de Si, y de 4,5% at 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: El primero el incremento hasta saturación de la densidad de defectos, lo que controla la capacidad difusiva, y el segundo la variación de la tensión (stress) en la medida que ocurre el refinamiento de partículas [28], también saturado para largos 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 3.1.

### 3.2.- Densidad de muestras compactadas y sinterizadas

La densidad de los polvos originales debidamente compactados en forma de disco fue medida mediante el método geométrico. La densidad medida DM se obtuvo mediante la relación de

masa-volumen ( $DM = M/V$ ). La densidad teórica DT se calculó usando la relación [29],

$$D_{Al-Si}^T = \frac{D_{Al}D_{Si}}{D_{Al}C\%_{Si} + D_{Si}C\%_{Al}} \quad (3)$$

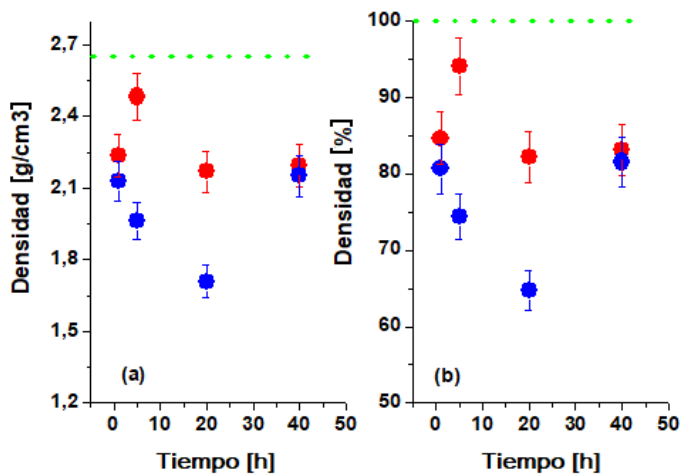
Donde C% representa la concentración porcentual en masa de cada componente.

La densidad porcentual relativa D% se determina normalizando la densidad medida al valor de la densidad teórica.

$$D\% = \frac{D^M}{D^T} \times 100 \quad (4)$$

En la Figura 5 se muestran la variación de la densidad absoluta y relativa en función del tiempo de molienda, para las muestras M1. Los valores obtenidos de DM y D% graficados, para las muestras compactadas verdes (puntos rojo) y sinterizadas (puntos azul), son inferiores a los respectivos valores teóricos ( $2,639 \text{ g/cm}^3$ ) (línea discontinua). En la Figura 5a se observa para las muestras verdes un incremento 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. Para las muestras sinterizadas el efecto de compactado inicial desaparece, ocurriendo una disminución importante de la densidad hasta las 20 horas, para luego aumentar hasta el valor de la muestra verde hacia las 40 horas. 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 3.1, Figura 3). 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 afecten de manera

importante la densidad en aleaciones Al-Si preparadas por aleación mecánica [29]. Otros métodos de síntesis que involucran la fundición parcial o global muestran valores de la densidad más cercanos al valor teórico [30, 31, 32] que los mostrados en este trabajo.

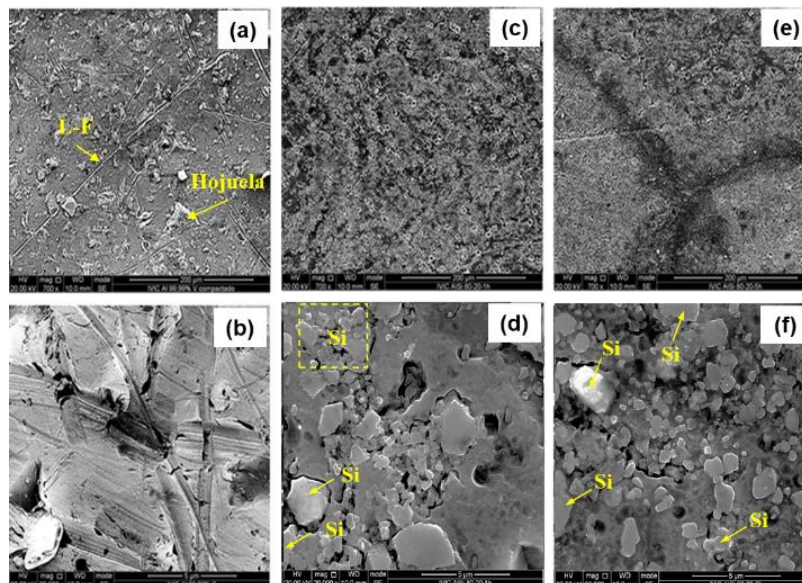


**Figura 5.** Efecto del tiempo de molienda sobre la densidad de muestras M1 compactadas y sinterizadas a 500 °C por 1 hora: (a) Densidad absoluta, (b) Densidad relativa, ● Muestras verdes, ● Muestras sinterizadas, --- Valores teóricos.

### 3.3.- Estudio de MEB y análisis EDS

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la Figura 6, muestran la morfología de las mini hojuelas de Al y de los productos de molienda Al-20%Si, luego de ser compactados y sinterizados.

En la Figura 6a se observan hojuelas de menores tamaños y líneas de fractura (L-F), y en la Figura 6b se destacan poros y defectos, debidos a la presión por molienda y compactación. En las Figuras 6c y 6e se observan una baja uniformidad de la morfología en las aleaciones Al-20%Si compactadas, 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), formando los poros y defectos. En la Figura 6d 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 6f 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 3.1, Figura 3. Las Figuras 6c y 6f, fueron analizadas por EDS.



**Figura 6.** Micrografías de MEB de la morfología magnificadas 700x y 20.000x, de las mini hojuelas de Al compactada (6a) y sinterizada (6b) y de las aleaciones Al-20%Si compactadas y sinterizadas, luego de 1 hora de molienda (6c) y (6d) y de 5 horas de molienda (6e) y (6f). Las partículas de Si en las micrografías (d) y (f) fueron identificadas mediante mapeo (Mapping). La sinterización de los compactos se realizó a 500 °C durante 1 hora.

En la Figura 7 se muestra el análisis de espectrometría de dispersión de energía (EDS) para la aleación Al-20%Si, luego de 1 hora de molienda.

La Figura 7a ratifica lo mostrado en la Figura 6c 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 7c), mientras que para el área 1 (Figura 7d) se detecta una amplia presencia de Carbono (10%) y una menor cantidad de Oxígeno (3%). Otros puntos marcados en la Figura 7a, 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 7b, en la cual se detecta un amplio espectro de partículas, algunas de talla inferior a 2  $\mu\text{m}$ . El espectro EDS del área 1 (Figura 7e) y del área 2 (Figura 7f) 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 7b, 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 durante la molienda.

En la Figura 8 se exponen los resultados del análisis EDS para la aleación Al-20%Si luego de 5 horas de molienda.

En la Figura 8 se muestra el análisis EDS (Figuras 8a y b) y el mapa de las mezclas de elementos

(Figura 8c, cuadro blanco), de la Figura 6f. 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 8b) 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 8b) 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 8c 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 8b). Lo cual permite inferir que las partículas están formando soluciones sólidas con relaciones variables AlK/SiK.

En la Figura 9 se exponen los resultados del análisis EDS para la aleación Al-20%Si, luego de 30 horas de molienda.

Una matriz más uniforme es mostrada en Figura 9a, cuya composición se mantiene en el rango de  $(20 \pm 5) \% \text{Si}$ , con la presencia de algunas partículas sobre las cuales se puntualiza el análisis EDS. En los puntos mostrados en las Figuras 9b, 9c y 9d se referencia además la presencia de O y de Fe. Similar composición es reportada para los puntos 1, 6 y 7; mientras que en el punto 4 un 5% de Fe es contabilizado. La uniformidad en las composiciones de los diferentes puntos considerados indica el avance en la consolidación de la aleación, luego de 30 horas de molienda. Este análisis está en concordancia con lo discutido en la sección 3.1.

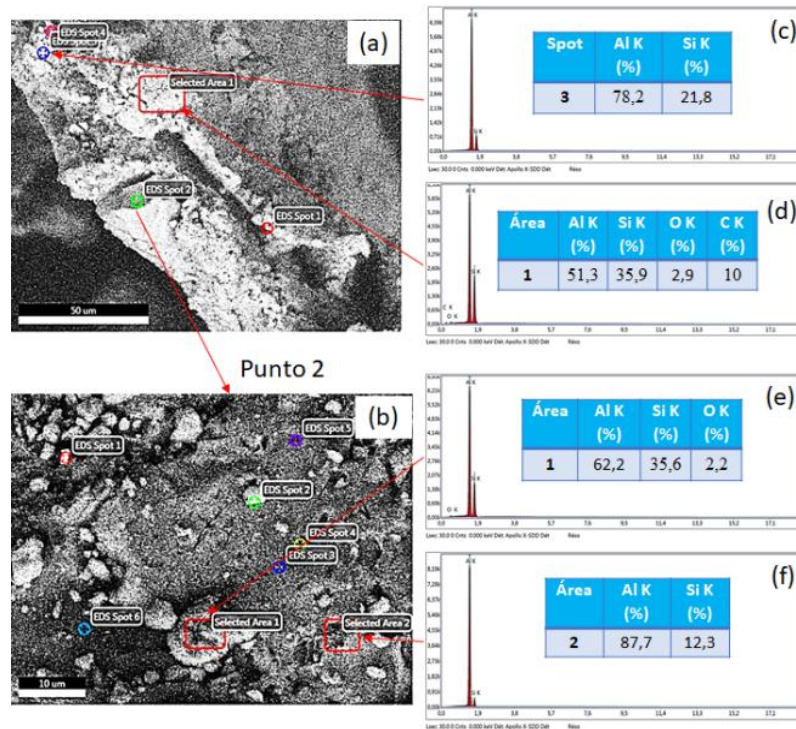


Figura 7. Análisis EDS de la aleación Al-20%Si, luego de 1 hora de molinda.

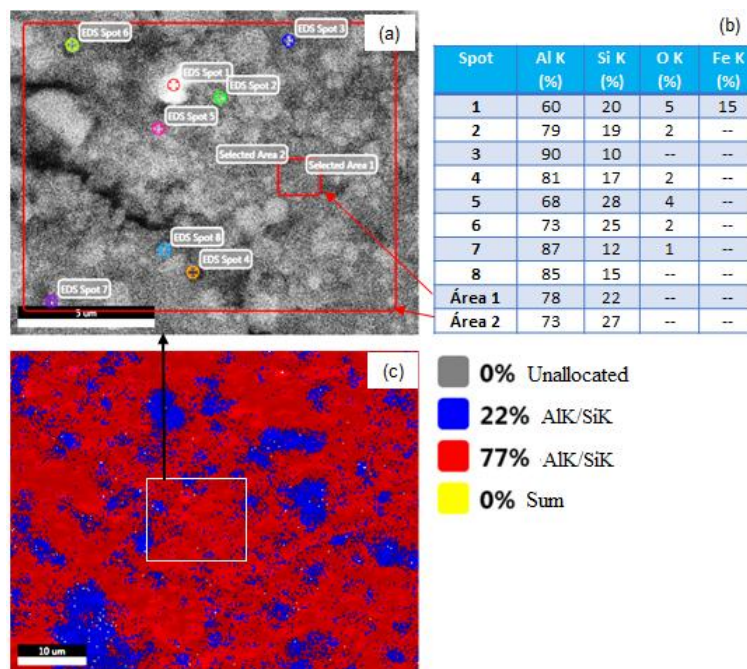


Figura 8. Análisis EDS y mapeo de la micrografía 6f, de la aleación Al 20%Si luego de 5 hora de molinda.

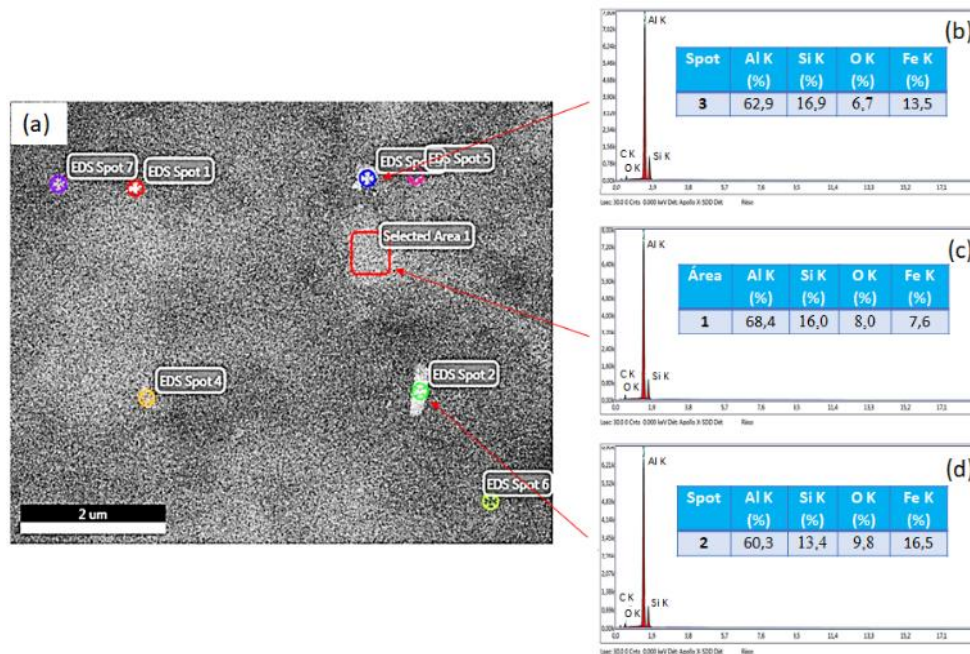


Figura 9. Análisis EDS de la aleación Al 20%Si (polvos) luego de 30 horas de molienda.

3.4.- Estudio de TGA/DSC

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

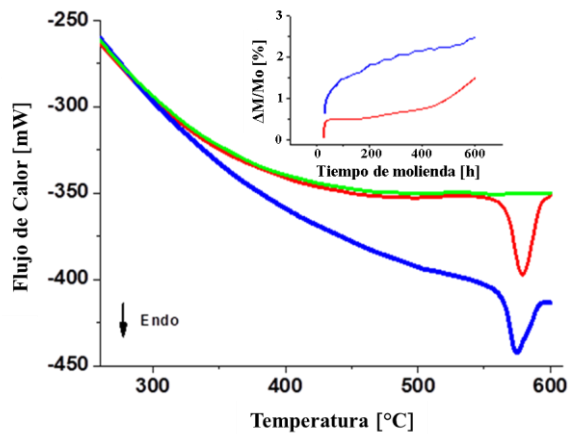


Figura 10. Flujo de calor en función de la temperatura para la aleación Al-20%Si sinterizada: — 20 horas de molienda, — 40 horas de molienda, — Al puro. En el recuadro interno se muestra la variación de masa porcentual relativa al valor de masa inicial Mo.

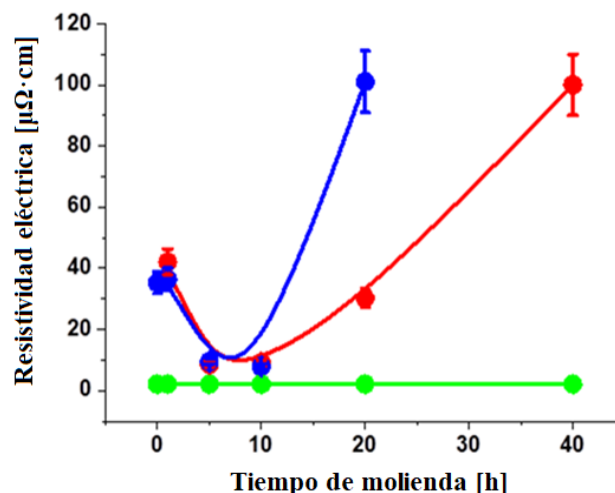
En el recuadro interno se muestra la variación porcentual de masa relativa. En la figura 10 se observa una única reacción endotérmica en torno a la temperatura eutéctica, correspondiente dicha temperatura al inicio de la fusión, en concordancia con el diagrama de fases que ubica dicha temperatura a 577 °C. Para las aleaciones Al-20%Si sintetizadas 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 10 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 3.1. El desplazamiento del eutéctico de Al-Si por factores externos como presión e impurezas ha sido reportado en la literatura por Wu [33]. La entalpia de fusión obtenida por el área bajo la curva de cada reacción, de la Figura 10, 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 [4, 5] a la concentración de 20% 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( $\alpha$ )-Si( $\beta$ ) 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 5 y para la resistividad eléctrica en la Figura 11. Wang et al [19] usando DSC, para una aleación Al-50% 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 [34], y 468,20 J/g [35], respectivamente. Mientras que Aker y Kaya [35, 36], 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. De estos reportes se puede inferir que el valor de entalpía se ve influenciado significativamente por el método de síntesis y por la composición química de la aleación estudiada.

### 3.5.- Estudio de resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica es una propiedad física intrínseca sensible a pequeños cambios microestructurales generados por factores externos como temperatura, presión y composición química. Su fácil puesta a punto y la cantidad de información que genera en torno a los procesos difusivos internos la hacen habitual en los estudios de caracterización de materiales. En este trabajo los polvos precursores presentan caracteres conductores diferentes: el aluminio, muy buen conductor, y el Si semiconductor. Las medidas de resistividad eléctrica permiten dilucidar el comportamiento eléctrico del material, lo cual se realiza en este trabajo para la aleación hiper-eutéctica Al-20% peso de Si en función del tiempo de molienda. Se utiliza un sensor de corrientes parásitas portátil para la medición de la conductividad eléctrica de metales no-ferrosos. En la Figura 11 se muestran los resultados para muestras medidas antes y después de sinterizar a

500 °C durante 1 hora.



**Figura 11.** Resistividad eléctrica de la aleación Al-20%Si (muestras M1) en función del tiempo de molienda: ● Muestras verde, ● Muestras sinterizadas a 500 °C durante 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 [35] para una aleación con menor contenido de Si (12,6% peso de Si) preparada por fundición. Note 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 hacen más bien dentro del campo de los materiales compuestos [36], dado que dicha propiedad está regulada por dos contribuciones principales: Una dependiente de la resistividad eléctrica de cada constituyente, su fracción volúmica y geometría del material compuesto tanto de la matriz como de las partículas de segunda fase, y la otra dependiente de factores asociados a características particulares del método de síntesis. Para ello, los valores de la resistividad deben estar ubicados entre los límites establecidos por la relación de Miller [37] en su estudio de constante dieléctrica.

$$\rho^+ = v_{\text{Al}} \rho_{\text{Al}} + v_{\text{Si}} \rho_{\text{Si}} \quad (5)$$

$$\rho^- = \frac{\rho_{Al}\rho_{Si}}{\nu_{Al}\rho_{Si} + \nu_{Si}\rho_{Al}} \quad (6)$$

Donde  $\nu$  representa la fracción volúmica de cada fase.

Considerando que la resistividad del Al puro es  $2,73 \mu\Omega\text{-cm}$  y del Si intrínseco es  $2.300 \mu\Omega\text{-cm}$ , estos límites se ubican, para la aleación Al-20%Si, en el rango  $(2,59 - 461,67) \mu\Omega\text{-cm}$  en concordancia con los resultados de la Figura 11. 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).

#### 4. CONCLUSIONES

Aleaciones híper-eutéctica de Al-20%Si se sintetizaron mediante aleación mecánica variando el tiempo de molienda y usando ácido esteárico para controlar el proceso de molienda a mayores tiempos. Estos efectos sobre la microestructura se evaluaron por DRX y TGA/DSC en los polvos aleados y por MEB-EDS en los polvos compactados, sobre los cuales además se estudió la densidad y la resistividad eléctrica.

De los análisis de DRX se confirma la condición bifásica del sistema Al-Si identificando las fases características Al- $\alpha$  y Si- $\delta$  en todas las etapas de síntesis, donde el ensanchamiento de los picos de la fase Al- $\alpha$  fue debido a la reducción en el tamaño de los cristalitas con el tiempo de molienda hasta alcanzar una talla de 30 nm desde 40 hasta 70 horas de molienda, y los apartamientos del parámetro de red del Al- $\alpha$  respecto del estándar fue debido a la formación de soluciones sólidas con relaciones variables Al/Si hasta de un máximo de 3,14% at de Si disuelto en la matriz de Al luego de las 70 horas de molienda.

En DSC el desplazamiento de la reacción endotérmica de  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $575 \text{ }^\circ\text{C}$  al aumentar el tiempo de molienda de 20 a 40 horas, ocurre un posible cambio de la estructura del Si desde la región L-Si con estructura diamante a una estructura fcc en la región con fases metaestables Al-Si, de acuerdo al diagrama de fases Al-Si para una composición de 20% peso Si. En este rango de

temperatura se inicia el proceso de fusión. Este proceso genera un aumento de la entalpía de fusión de 212 a 296 J/g, por arriba de la entalpía del Si de 235 J/g, indicando cambios de propiedades físicas de la aleación Al-20%Si. Estos cambios de las propiedades físicas son notables en la Figura 5 para la densidad de las muestras sinterizadas y en la Figura 11 para la resistividad eléctrica, para 20 y 40 horas de molienda.

El estudio de MEB-EDS revela que la distribución heterogénea de partículas de diferentes tallas al inicio de la molienda se homogeniza con el aumento del tiempo de molienda, observado por los cambios de la morfología generados por los mecanismos de soldadura-compactación y fragmentación.

La variación de la densidad con el aumento del tiempo de molienda depende directamente de los procesos de síntesis, de compactación y de sinterización: 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 en aleaciones Al-Si preparadas por aleación mecánica.

Los valores de la resistividad eléctrica muestran que durante el proceso de molienda ocurre una redistribución de dispersores debido al cambio de microestructura, tendiendo el carácter final de la aleación estudiada a ser controlado por el Si por el elevado valor obtenido. La relación de Miller para constantes dieléctricas, aplicado a estudios resistivos, ubica los valores de resistividad en el rango  $(2,59 - 461,67) \mu\Omega\text{-cm}$  lo que hace suponer que las partículas de Si deberían mostrar una forma esférica a menores tiempos de molienda (menor resistividad) y a mayores tiempos la segunda fase debería mostrar forma de disco, aguja o de fibra (mayor resistividad). Sobre este aspecto la literatura es escasa, quedando este tópico como un trabajo de investigación abierto.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su gratitud a todas las instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo. En primer lugar, a la Universidad de Oriente (Grupo de Física de Metales GFM-UDO y al IIBCA-UDO) y en segundo lugar al IVIC (Laboratorio de Medidas Eléctrica en Materiales), quienes a pesar de la situación crítica del país prestaron su mejor aporte para la culminación del

trabajo.

## 6. REFERENCIAS

- [1]. Hatch JE. Aluminum: Properties and Physical Metallurgy. (Book). American Society for Metals, 1984.
- [2]. Warmuzek Malgorzata. Aluminum-Silicon Casting Alloys. Atlas of Microfractographs, 2004.
- [3]. Shankar S, Riddle YW, Makhlof MM. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004; 35(9): 3038-3043.
- [4]. Murray JL, McAlister AJ. Bull. Bulletin of alloy phase diagrams, 1984; 5(1): 74-84.
- [5]. Vander Voort George, Asensio-Lozano Juan. *Microscopy and Microanalysis*, 2009; 15(S2): 60-61.
- [6]. Kalhapure MG, Dighe PM. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 2015; 4(6): 38-40.
- [7]. Kang WK, Yilmaz F, Kim HS, Koo JM, Hong SJ. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012; 536: S45-S49.
- [8]. Suryanarayana C. *Non-equilibrium Processing of Materials*. Elsevier, 1999.
- [9]. Suryanarayana C. *Progress in Materials Science*, 2001; 46(1-2): 1-184.
- [10]. Soni PR. *Mechanical Alloying: Fundamentals and applications*. Cambridge Int Science Publishing, 2000.
- [11]. Suryanarayana C. *Mechanical Alloying and Milling*. Marcel Dekker, EE.UU, 2004; 59-78.
- [12]. Huang X, Lang L, Wang G, Alexandrov S. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018; 2018.
- [13]. Suñol JJ, Fort J. *International Review of Physics*, 2008; 2: 31-35.
- [14]. Hüller M, Chernik GG, Fokina E, Budim NI. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2008; 18: 366-374.
- [15]. Ramezani M, Neitzert T. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2012; 55(2): 790-798.
- [16]. Totten GE, Xie L, Funatani K. *Handbook of mechanical alloy design*. Vol. 164. CRC press, 2003.
- [17]. Chattopadhyay K, Wang XM, Aoki K, Masumoto T. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996; 232(1-2): 224-231.
- [18]. Milligan J, Vintila R, Brochu M. *Materials Science and Engineering A*, 2009; 508(1-2): 43-49. doi: 10.1016/j.msea.2008.12.017.
- [19]. Wang F, Wang YP. *Key Engineering Materials*, 2011; 479: 54-61.
- [20]. Azabou M, Khitouni M, Kolsi A. *Materials Characterization*, 2009; 60(6): 499-505.
- [21]. Dayani D, Shokuhfar A, Vaezi M, Jafarpour RS, Hosseinpour S. *Metals*, 2017; 7(9): 332.
- [22]. Williamson GK, Hall WH. *Acta Metallurgical*, 1953; 1(1): 22-31.
- [23]. Kanga WK, Yilmaz F, Kim HS, Koo JM, Hong SJ. *Journal of Alloys and Compound*, 2012; 536: S45-S49.
- [24]. Clark CR, Suryanarayana C, Froes FH. *Advances in powder metallurgy and particulate materials-1995: Part Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 1995: 135-143*.
- [25]. Pearson WB. *The crystal chemistry and physics of metals and alloys*. Wiley-Inter-science, 1972; 135.
- [26]. Bendijk A, Delhez R, Katgerman L. *Journal of Materials Science*, 1980; 15(11): 2803-2810.
- [27]. Predel B. *Al-Si (Aluminum-Silicon)*. In *Ac-Au-Au-Zr*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2016: 1-7.
- [28]. Patra A, Karak SK, Pal S. *Advanced Engineering Forum*, 2016; 15: 17-24.
- [29]. Soni R, Sharma M, Ali S. *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 2016; 3(7): 569-572.
- [30]. Cai Z, Zhang C, Wang R, Peng C, Qiu K, Feng Y. *Materials and Design*, 2015; 87: 996-1002.
- [31]. Ma P, Jia Y, Prashanth KG, Yu Z, Li C, Zhao J, Yang S, Huang L. *Journal Materials Research*, 2017; 32(11): 2210-2217.
- [32]. Kang N, Coddet P, Liao H, Baur T, Coddet C. *Applied Surface Science*, 2016; 378: 142-149.
- [33]. Wu HC. *Journal of Materials Science Letters*, 1992; 11: 1-5.
- [34]. Hultgren R, Desai PD, Hawkins DT, Gleiser M, Kelley KK. *Selected values of the thermodynamic properties of the binary alloy*. National Standard Reference Data System, 1973.
- [35]. Aker A, Kaya H. *Journal of Cast Metals Research*, 2017; 30(5): 239-300.
- [36]. Aker A, Kaya H. *Materials Research*, 2016; 19(1): 243-251.
- [37]. Hale DK. *Journal of Materials Science*, 1976; 11(11): 2105-2141.

## 7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

**LUIS VELÁSQUEZ** Defendió su tesis doctoral en Ciencia de los Materiales, Línea de investigación metales y aleaciones, bajo la tutoría del Dr. Ney Luiggi, en el Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO) en 2021. Licenciado en Física (UDO-Venezuela). Profesor Agregado del Departamento de Ciencias de la Universidad de Oriente (UDONE-Venezuela). Su investigación se enfoca en la síntesis y caracterización de aleaciones Al-Si preparadas por aleación mecánica. (ORCID: 0000-0003-3506-9553).

**NEY-LUIGGI** Dr. en Metalurgia Física (Grenoble INP, Francia). MSc. en Metalurgia Física (Grenoble INP, Francia). Licenciado en Física (UDO-Venezuela). Profesor Titular del Departamento de Física de la Universidad de Oriente (UDO-Venezuela), con experiencia en caracterización experimental y teórica de metales y aleaciones (Propiedades eléctricas, termoeléctricas, estructurales, elásticas evaluadas por DFT, simulación de transformaciones de fases por métodos estocásticos y clásicos, síntesis por aleación mecánica de aleaciones de Al, Mg y Fe). (ORCID: 0000-0002-0215-1318).