



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS  
PROPIEDADES MECÁNICAS Y TERMOELÉCTRICAS DE  
 $Mg_2Si$  y  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  UTILIZANDO UN MOLINO DE  
BOLAS DE ULTRA ALTA ENERGÍA (UHEBM)"**

**TESIS**

PARA OBTENER EL GRADO DE

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

**ROBERTO RÍOS AMAYA**

DIRIGIDO POR

**ING. GUSTAVO CASTILLO HERNÁNDEZ**

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2023.



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales  
de Información



Síntesis y caracterización de las propiedades  
mecánicas y termoeléctricas de  $Mg_2Si$  y  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$   
utilizando un molino de bolas de ultra alta energía  
(UHEBM)

**por**

Roberto Ríos Amaya

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0  
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

**Clave RI:** FQLIN-253069



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TERMOELÉCTRICAS DE  $Mg_2Si$  y  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  UTILIZANDO UN MOLINO DE BOLAS DE ULTRA ALTA ENERGÍA (UHEBM)"**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE**

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

**PRESENTA**

**ROBERTO RÍOS AMAYA**

**DIRIGIDO POR**

**ING. GUSTAVO CASTILLO HERNÁNDEZ**

**SINODALES**

**ING. GUSTAVO CASTILLO HERNÁNDEZ**  
**DIRECTOR**

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ**  
**DIRECTOR INTERNO**

**Dr. FRANCISCO DE MOURE FLORES**  
**SINODAL**

**Dr. JOSÉ DE JESUS CORONEL HERNÁNDEZ**  
**SINODAL**

---

## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE DE CUADROS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	iiiv
RESUMEN	
I. ANTECEDENTES	1
I.1 Efecto termoeléctrico	1
I.2 Módulos termoeléctricos	2
I.2.1 Funcionamiento básico de un TEG	3
I.2.2 Construcción de un TEG	4
I.3 Figura de mérito termoeléctrica ( $zT$ )	5
I.3.1 Conductividad eléctrica ( $\sigma$ )	5
I.3.2 Conductividad térmica ( $\kappa$ )	6
I.3.3 Concentración de portadores	8
I.4 Materiales TE	9
I.4.1 PbTe	10
I.4.2 Escuteruditas	10
I.4.3 Half Heuslers	10
I.5 Soluciones sólidas a base de siliciuro de magnesio	11
I.5.1 Propiedades TE de la solución sólida $Mg_2(Si,Sn)$	12
I.6 Ruta de síntesis	13
I.6.1 Aleación mecánica	14
I.7 Molino de bolas de energía ultra alta	16
I.8 Diseño de experimentos	17

I.8.1	Diseño de experimento de un factor a la vez (OFAT)	18
I.8.2	Diseño de experimento factorial fraccionado	19
I.8.3	Comparación con OFAT	23
I.8.4	Área superficial de respuesta (RSA)	23
II.	HIPÓTESIS	26
III.	OBJETIVOS	27
III.1	General	27
III.2	Específicos	27
IV.	METODOLOGÍA	28
IV.1	Materiales	28
IV.1.1	Reactivos	28
IV.2	Métodos	29
IV.2.1	Síntesis de polvo	29
IV.2.2	Caracterización del polvo	29
IV.2.3	Sinterización de pellets	30
IV.2.4	Análisis estadístico	31
V.	PRIMER CRIBADO DE VARIABLES CON Mg <sub>2</sub> Si NO DOPADO	31
V.1	Metodología del experimento	31
V.2	Resultados	33
V.3	Discusión	36
VI.	SEGUNDO CRIBADO DE VARIABLES CON Mg <sub>2</sub> Si NO DOPADO Y Mg <sub>2</sub> Si <sub>0.3</sub> Sn <sub>0.7</sub> NO DOPADO	43
VI.1	Metodología del experimento	43
VI.2	Resultados	44
VI.3	Discusión	49
VI.3.1	Mg <sub>2</sub> Si no dopado	49
VI.3.2	Mg <sub>2</sub> Si <sub>0.3</sub> Sn <sub>0.7</sub> No dopado	53

VII OPTIMIZACIÓN DE $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ DOPADO TIPO N	57
VII.1 Metodología del experimento	57
VII.2 Resultados	60
VII.3 Discusión	71
VIII. CONCLUSIONES	77
IX BIBLIOGRAFÍA	79
X. ANEXOS	83
X.1 Primer cribado de variables con $Mg_2Si$ no dopado	83
X.1.1 Tamaño de partícula	84
X.2 Segundo cribado de variables con $Mg_2Si$ no dopado y $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ no dopado	86
X.2.1 Tamaño de partícula	87
X.3 Optimización de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ dopado tipo n	89
X.4 Proceso de limpieza de los frascos	89
X.5 Dictamen de bioética	91

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
1. Comparación de zT's con sus respectivas temperaturas de trabajo de diferentes materiales termoeléctricos.	11
2. Parámetros de sinterización utilizados para Mg <sub>2</sub> Si y Mg <sub>2</sub> Si <sub>0.3</sub> Sn <sub>0.7</sub> .	30
3. Valores utilizados durante los primeros experimentos de cribado con Mg <sub>2</sub> Si en el UHEBM.	32
4. Resumen de los resultados del primer cribado de variables, mostrando el tamaño de partícula y la fracción de fase. La codificación del nombre de cada experimento es la siguiente: "Velocidad-BPR-PM-DC".	33
5. Factores utilizados durante el segundo cribado de variables para la síntesis de Mg <sub>2</sub> Si no dopado y Mg <sub>2</sub> Si <sub>0.3</sub> Sn <sub>0.7</sub> no dopado utilizando un UHEBM.	44
6. Resumen de los resultados de la síntesis de Mg <sub>2</sub> Si y Mg <sub>2</sub> Si <sub>0.3</sub> Sn <sub>0.7</sub> no dopado, reportando el tamaño de partícula y el % de impurezas. Diseño factorial fraccionado del experimento más un experimento de punto medio. Se utiliza la codificación "Composición (XX)-Speed-BPR-DCF-Time" para nombrar cada experimento.	45
7. Factores y valores utilizados en el diseño de la superficie de respuesta para la síntesis de dopado tipo n Mg <sub>2</sub> Si <sub>0.3</sub> Sn <sub>0.7</sub> .	58
8. Resumen de los pellets resultantes de Mg <sub>2</sub> Si <sub>0.3</sub> Sn <sub>0.7</sub> dopado después de la sinterización. Una codificación de "Speed-Time" se utiliza para nombrar cada experimento. En el caso de las réplicas, se colocan números consecutivos al final de la codificación para identificar el experimento.	62
9. Pellets exitosos para la síntesis Mg <sub>2</sub> Si <sub>0.3</sub> Sn <sub>0.7</sub> de tipo n dopado.	64
10. Pellets fallidos para la síntesis de Mg <sub>2</sub> Si <sub>0.3</sub> Sn <sub>0.7</sub> tipo n dopado.	64

11. Parámetros de red calculados de las muestras exitosas de la optimización de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ tipo n, comparado con un valor de literatura tomado de (Kamila y col., 2019).	66
12. Parámetro de red calculado de las muestras no exitosas de la optimización de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ tipo n, en comparación con un valor de literatura tomado de (Kamila y col., 2019).	67
13. Tamaño de grano de las muestras exitosas de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ tipo n.	72
14. Diseño factorial fraccionado del experimento más un experimento de punto medio. Combinación de variables utilizadas durante los experimentos preliminares utilizando $Mg_2Si$ . Una codificación de "Speed-BPR-PM-DC" se utiliza para nombrar cada experimento. En el caso del cambio de dirección, Y significa que hubo un cambio de dirección, mientras que N significa que no hubo un cambio de dirección.	83
15. Diseño factorial fraccionado del experimento más un experimento de punto medio. Combinación de variables utilizadas durante la síntesis de $Mg_2Si$ no dopado y $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ . Una codificación de "Composición-Velocidad-BPR-DCF-Tiempo" se utiliza para nombrar cada experimento. La composición puede ser $Mg_2Si$ o $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ .	86
16. Experimentos de área superficial de respuesta. Combinación de variables utilizadas durante la síntesis de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ dopado tipo n, utilizando Bi como dopante. Una codificación de "Velocidad-tiempo" se utiliza para nombrar cada experimento. En el caso de las réplicas, se colocan números consecutivos al final de la codificación para identificar el experimento.	89

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Ejemplo esquemático del flujo de portadores de carga cuando se aplica un gradiente de temperatura.	2
2. Representación esquemática de un unipar termoeléctrico en modo bomba de calor (TEC, lado derecho) y modo generador (TEG, lado izquierdo).	3
3. Diseño básico de un generador termoeléctrico, mostrando la dirección del flujo de carga para la generación de energía, tomado de (Snyder y Toberer, 2008).	4
4. Optimización de la figura de mérito teniendo en cuenta la concentración de portadores de carga, tomada de (Snyder y Toberer, 2008).	9
5. Figura de mérito para diferentes muestras de la solución sólida tipo n $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ , molida durante diferentes tiempos (50, 20, 4 y 2 horas) y sinterizada a 973K durante 20 minutos, tomada de (Sankhla y col., 2018).	12
6. Figura de mérito de tipo p $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ con diferentes temperaturas y tiempos de sinterización, tomado de (Kamila y col., 2019).	13
7. Diferentes tipos de deformaciones de los componentes de partida típicos durante la aleación mecánica, tomados de (Suryanarayana, 2019).	15
8. Mecanismo durante la aleación mecánica de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ , tomado de (Sankhla y col., 2018).	15
9. Molino de bolas de ultra alta energía Emax, Retsch. Imagen tomada de (Retsch, 2021).	17
10. Esquema codificado completo de un fraccionado (Castaño Tostado y Domínguez Domínguez 2010).	20
11. Estructura de alias en un $2^{4-1}$ con un I=+ABCD (Castaño Tostado y Domínguez Domínguez 2010).	22

12. Un ejemplo de un modelo construido con la metodología de área de superficie de respuesta, tomado de (Castaño Tostado y Domínguez Domínguez, 2010).	25
13. Gráficos de tamaño de partículas para experimentos de Mg <sub>2</sub> Si no dopados 1400-3.5-15-Y y 2000-2-20-Y (Speed-BPR-PM-DC) durante el primer cribado de variables.	34
14. Fotografías de la síntesis de Mg <sub>2</sub> Si no dopado, a) Experimento 800-5-10-N de los primeros experimentos de cribado, b) Experimento 2000-2-10-N de los primeros experimentos de cribado.	35
15. Patrones XRD de los primeros experimentos de cribado, factorial fraccionada 2 <sup>k-1</sup> de Mg <sub>2</sub> Si no dopado.	36
16. Diagrama de Pareto para el tamaño de partícula del primer cribado, síntesis de Mg <sub>2</sub> Si no dopado.	37
17. Perfiles de interacción del tamaño de partícula para los experimentos preliminares, síntesis de Mg <sub>2</sub> Si no dopado.	38
18. Diagrama de Pareto de la fracción de fase del primer cribado, síntesis de Mg <sub>2</sub> Si.	40
19. Perfiles de interacción de la fracción de fase de los experimentos preliminares, síntesis de Mg <sub>2</sub> Si no dopado.	42
20. Diagrama de tamaño de partícula del Mg <sub>2</sub> Si-800-2-60-2 de la síntesis de Mg <sub>2</sub> Si, ejemplo de una muestra con el pico más alto alrededor de 1000 μm.	46
21. Análisis XRD de la segunda ronda de experimentos, factorial fraccionada 2 <sup>k-1</sup> de Mg <sub>2</sub> Si no dopado.	48
22. Análisis XRD de la segunda ronda de experimentos, factorial fraccionada 2 <sup>k-1</sup> de Mg <sub>2</sub> Si <sub>0.3</sub> Sn <sub>0.7</sub> no dopado.	49
23. Diagrama de Pareto para el tamaño de partícula de la segunda ronda de experimentos, síntesis de Mg <sub>2</sub> Si no dopado.	50
24. Perfiles de interacción del tamaño de partícula para la segunda ronda de experimentos, síntesis de Mg <sub>2</sub> Si no dopado.	51
25. Diagrama de Pareto para el % de impurezas de la segunda ronda de síntesis de experimentos, de Mg <sub>2</sub> Si no dopado.	52

26. Perfiles de interacción de las impurezas para el segundo cribado de variables, síntesis de $Mg_2Si$ , no dopado.	53
27. Diagrama de Pareto para el tamaño de partícula de la segunda ronda de síntesis de experimentos, de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ no dopado.	54
28. Perfiles de interacción del tamaño de partícula para la segunda ronda de experimentos, síntesis de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ no dopado.	55
29. Diagrama de Pareto para el % de impurezas de la segunda ronda de síntesis de experimentos, de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ no dopado.	56
30. Perfiles de interacción del % de impurezas para la segunda ronda de experimentos, síntesis de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ no dopados.	57
31. Diagrama del diseño del experimento área superficial de respuesta para la síntesis de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ dopado tipo n, señalando los experimentos que no pudieron ser correctamente sintetizados o sinterizados, junto con la codificación por colores de los diferentes valores utilizados para el tiempo y la velocidad.	63
32. Análisis XRD de los experimentos exitosos de la optimización de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ tipo n dopado.	65
33. Análisis XRD de los experimentos fallidos de la optimización de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ de tipo n.	67
34. Propiedades de transporte de las muestras exitosas de la optimización de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ tipo n. a) Coeficiente de Seebeck. b) Conductividad eléctrica. c) Conductividad térmica. d) Conductividad térmica de la red.	68
35. Figura termoeléctrica de mérito (zT) de las muestras exitosas de la optimización de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ tipo n.	70
36. Análisis EDX de la muestra fallida 1500-30 con la composición de diferentes zonas en su microestructura mostrada en %.	72
37. Imágenes SEM para los experimentos exitosos de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ tipo n a) 1500-60-4, b) 1500-90, c) 1800-40, d) 1800-80, e) 2000-60.	73

38. Mapa de color 2D obtenido a través de un diseño de experimento de área superficial de respuesta de la síntesis de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ tipo n teniendo zT como variable de respuesta.	76
39. Modelo 3D construido para la síntesis de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ dopado tipo n, utilizando un Retsch UHEBM.	77
40. Imágenes de cómo se veía el polvo después de finalizar el proceso de molienda del cribado de variables con $Mg_2Si$ no dopado.	84
41. Gráficos de tamaño de partícula para los experimentos de $Mg_2Si$ no dopados que pudieron sintetizarse adecuadamente (Velocidad-BPR-PM-DC) durante la primera selección de variables.	85
42. Gráficos de tamaño de partícula para los experimentos de $Mg_2Si$ no dopados que podrían sintetizarse adecuadamente con sus condiciones específicas (Composición-Velocidad-BPR-DCF-Tiempo) durante el segundo cribado de variables.	87
43. Gráficos de tamaño de partícula para los experimentos no dopados de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ que podrían sintetizarse adecuadamente en sus respectivas condiciones (composición-velocidad-BPR-DCF-tiempo) durante el segundo cribado de variables.	88

## RESUMEN

Las soluciones sólidas de  $Mg_2Si$  y  $Mg_2Sn$  son materiales termoeléctricos atractivos debido a su buen rendimiento, bajo costo y el hecho de ser amigables con el medio ambiente. Una forma atractiva de sintetizar este material es a través de la aleación mecánica seguida de un proceso de sinterización. Se utilizó un novedoso molino de bolas de ultra alta energía para la síntesis de este material. Dado que no existía literatura que utilizara este tipo de molino para la aleación mecánica de este material, se realizó un cribado de variables mediante un diseño factorial fraccionado de experimentos utilizando  $Mg_2Si$  no dopado y  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  no dopado. Estos experimentos determinaron que los factores más importantes durante la molienda eran el tiempo y la velocidad. Se realizó un modelo de optimización a través del uso de un diseño de área de superficie de respuesta, empleando la figura termoeléctrica de mérito  $zT$  como variable de respuesta para el método de optimización estadística. El modelo de optimización construido reveló nuevos rangos de valores de tiempo y velocidad en los que realizar un posible nuevo modelo de área de superficie de respuesta y eventualmente, construir un modelo con propiedades TE más altas (mejores). Sin embargo, dentro de los experimentos desarrollados, se obtuvo una figura de mérito máxima de  $1.43 \pm 0.2$  a una temperatura de  $\sim 780K$  para una de las muestras, uno de los valores más altos reportados para esta clase de material

## I. ANTECEDENTES.

### I.1 Efecto termoeléctrico.

El transporte de calor y carga son procesos acoplados reversibles y son la base del efecto TE (termoeléctrico). El elemento básico de funcionamiento en la tecnología TE es el unipar de semiconductores de tipo n y tipo p, con el tipo n teniendo electrones libres (carga negativa) y el tipo p que tiene agujeros libres (carga positiva). El dopaje del semiconductor es necesario para tener un tipo de portador predominante, ya sea donadores (electrones) o aceptadores (agujeros), dependiendo de la naturaleza deseada del semiconductor que se utilizará (Tritt, 2002). Los portadores de carga en estos semiconductores pueden moverse libremente, comparable a moléculas de gas, transportando carga y calor. Cuando se aplica una diferencia de temperatura a este tipo de materiales, los portadores de carga móviles tienden a viajar del extremo caliente al extremo frío. Esta difusión genera una carga neta en el extremo frío, terminando en una diferencia de potencial electrostático y voltaje medible (Snyder y Toberer, 2008). La Figura 1 muestra la generación de voltaje con la difusión de carga a través de un material termoeléctrico. El efecto de generar un voltaje proveniente de un gradiente de temperatura se conoce como el efecto Seebeck. El voltaje (V) es proporcionado por la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) y el coeficiente Seebeck (S), como se muestra en la (Ecuación 1) El coeficiente Seebeck, también conocido como potencia termoeléctrica, puede definirse como el voltaje inducido en respuesta a una diferencia de temperatura de un material. Este fenómeno fue descubierto por el físico alemán Thomas Seebeck en 1821 (Snyder y Toberer, 2008).

$$V = S\Delta T \quad (\text{Ecuación 1})$$

Algunos años más tarde, alrededor de 1833, el físico francés Jean Peltier notó un cambio de temperatura en las proximidades de las uniones entre diferentes semiconductores, descubriendo el efecto Peltier. Sin embargo, no pudo explicar completamente sus observaciones y relacionarlas con los descubrimientos de

Seebeck. El efecto Peltier fue explicado por el físico alemán Heinrich Lenz en 1838 (Rowe, 1978).

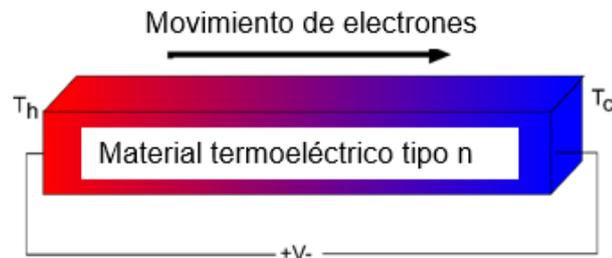


Figura 1. Ejemplo esquemático del flujo de portadores de carga cuando se aplica un gradiente de temperatura.

## 1.2 Módulos termoeléctricos.

Un módulo termoeléctrico es un dispositivo en estado sólido que convierte el calor residual directamente en una corriente eléctrica utilizando el efecto Seebeck (generador termoeléctrico, TEG thermoelectric generator). También se puede utilizar como bomba de calor con la ayuda de una corriente eléctrica (enfriador termoeléctrico, TEC thermoelectric cooler), empleando el efecto Peltier. Los módulos termoeléctricos otorgan la oportunidad de mejorar la eficiencia de una variedad de procesos utilizando y aprovechando el calor residual generado. La Figura 2 muestra la configuración necesaria de un módulo termoeléctrico para lograr la generación de energía a través del efecto Seebeck y la refrigeración a través del efecto Peltier. Los círculos abiertos sin rellenos representan agujeros positivos, mientras que los círculos rellenos negros representan electrones negativos. La caja blanca en el modo de generación es una carga eléctrica que consume la energía eléctrica producida. Dependiendo de la dirección en la que viajen los portadores de carga y la configuración del módulo, el efecto Seebeck o Peltier es el fenómeno observado, lo que resulta en refrigeración electrónica o generación de energía (Tritt, 2002).

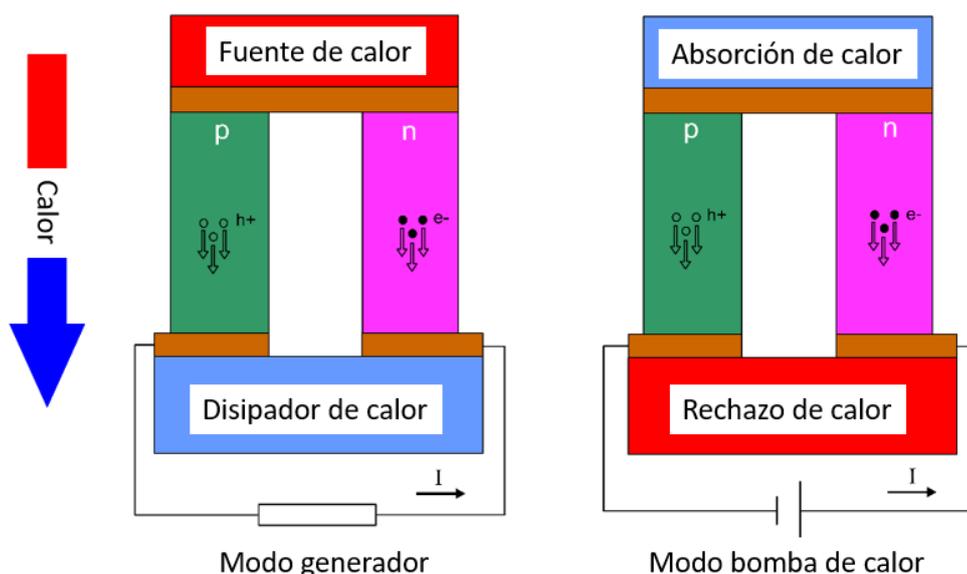


Figura 2. Representación esquemática de un unipar termoeléctrico en modo bomba de calor (TEC, lado derecho ) y modo generador (TEG, lado izquierdo).

Los módulos termoeléctricos tendrán un papel muy importante en el futuro de muchas industrias. El tener una naturaleza de estado sólido los convierte en una alternativa confiable para la generación de energía, ya que no tienen partes móviles, son silenciosos, ligeros y escalables casi sin pérdidas. Una de las aplicaciones más prometedoras para la tecnología TE es la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero causadas por la quema de combustibles fósiles, ya que el aprovechamiento del calor residual en los procesos de combustión significaría una disminución en el uso de combustibles fósiles. Sin embargo, la tecnología TE tiene muchas otras funciones como aplicaciones médicas, pavimentos, industria aeroespacial y aeronáutica, calor de desintegración de materiales radiactivos, etc. (He y col., 2018; Beretta y col., 2017).

### 1.2.1 Funcionamiento básico de un TEG.

El funcionamiento básico de un TEG se basa en el efecto Seebeck, que consiste en elementos termoeléctricos acoplados (tipo n y tipo p) conectados eléctricamente en serie para sumar la tensión generada por cada par, al mismo

tiempo construida térmicamente en paralelo usando puentes metálicos, como se ve en la parte superior de la Figura 3. La potencia de salida en un TEG está determinada por el flujo de calor, gracias a los portadores de carga que viajan desde el extremo caliente al frío del módulo, como se muestra en el lado izquierdo de la Figura 2 (Tritt, 2002).

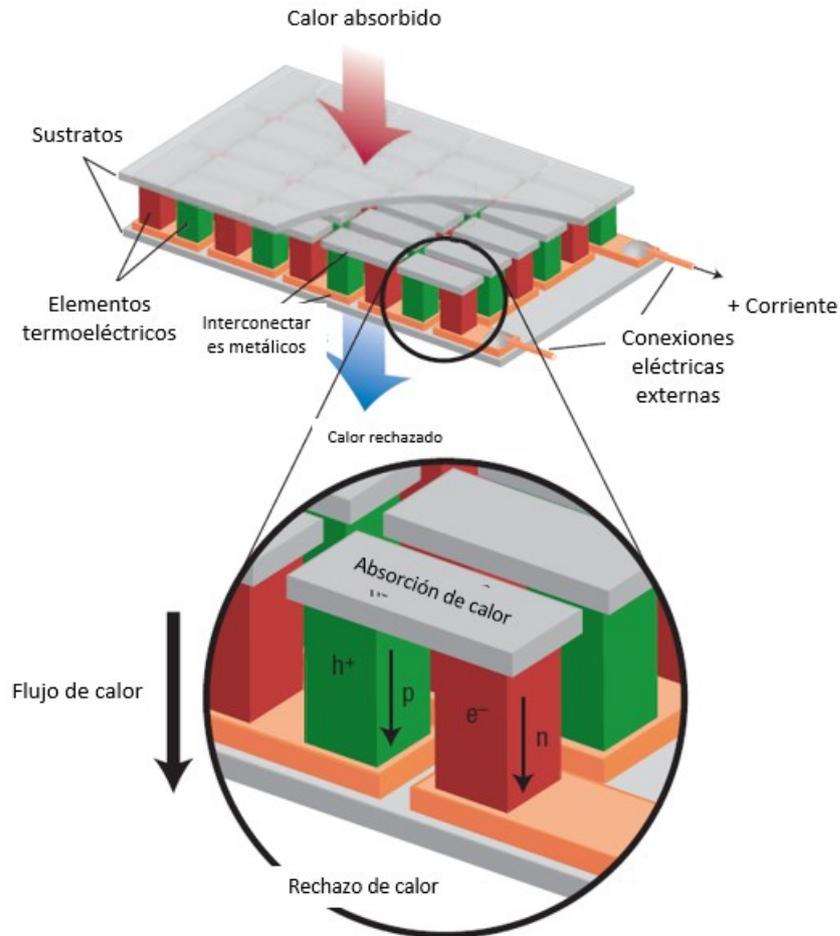


Figura 3. Diseño básico de un generador termoeléctrico, mostrando la dirección del flujo de carga para la generación de energía, tomado de (Snyder y Toberer, 2008).

### 1.2.2 Construcción de un TEG.

Tradicionalmente, un módulo termoeléctrico se construye con dos placas o sustratos cerámicos e interconexiones metálicas, conocidas como puentes, una en la interfaz superior y la otra en la interfaz inferior. Esto proporciona estabilidad

mecánica y conducción de calor homogénea a través del módulo (Skomedal y col., 2016). La configuración/acomodo de los diferentes elementos se puede observar en la Figura 2 y Figura 3. Existen diferentes diseños y arquitecturas para TEG dependiendo de la aplicación y se han optimizado a lo largo de los años (He y col., 2018).

### I.3 Figura de mérito termoeléctrica (zT).

El rendimiento de un TEG se evalúa usando el número adimensional figura de mérito (zT) de los materiales empleados, que se puede calcular con la (Ecuación 2):

$$zT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (\text{Ecuación 2):}$$

Donde S,  $\sigma$ , T y  $\kappa$  son el coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica, la temperatura absoluta y la conductividad térmica total, respectivamente. Se ha determinado que los materiales termoeléctricos con una figura de mérito superior a 1 generan una buena cantidad de corriente eléctrica (Rowe, 1978).

#### I.3.1 Conductividad eléctrica ( $\sigma$ ).

La conductividad eléctrica se puede definir como la capacidad de los portadores de carga para moverse a través de un material determinado. Está dada por la densidad de portadores de carga (n) y la movilidad ( $\mu$ ) de estos portadores de carga. La conductividad eléctrica se puede calcular con la (Ecuación 3):

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{Ecuación 3})$$

### 1.3.2 Conductividad térmica ( $\kappa$ ).

La conductividad térmica es una medida de la capacidad de un material para conducir calor. La constante de proporcionalidad entre el flujo de calor por unidad de área y un gradiente de temperatura se puede definir como la conductividad térmica como se muestra en la (Ecuación 4):

$$Q = \frac{A\kappa}{x} (T_1 - T_2) \text{ (Ecuación 4)}$$

Donde Q es el calor transmitido, A es el área de superficie de contacto, x es la longitud del material y  $(T_1 - T_2)$  es la diferencia de temperatura entre dos superficies.

Para tener un buen material termoeléctrico, el objetivo es tener una conductividad térmica baja (ver (Ecuación 2)). La transferencia de calor en un material puede ser causada por portadores de carga (conductividad térmica electrónica (electronic thermal conductivity)) y por fonones, siendo estas últimas vibraciones cuantizadas en la red de la estructura cristalina (conductividad térmica de la red (lattice thermal conductivity)). Por lo tanto, la conductividad térmica total se puede calcular con la (Ecuación 5).

$$\kappa = \kappa_E + \kappa_L \text{ (Ecuación 5)}$$

Donde  $\kappa_E$  es la conductividad térmica electrónica y  $\kappa_L$  es la conductividad térmica de la red (Tritt, 2002). La conductividad térmica electrónica y la conductividad eléctrica se pueden relacionar a través de la ley de Wiedemann-Franz, con la (Ecuación 6):

$$\kappa_E = L\sigma T \text{ (Ecuación 6)}$$

L es el factor de Lorenz ( $2.44 \times 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2}$ , para electrones libres), pero este factor se puede corregir en función de la potencia termoeléctrica medida ( $|S|$ ) usando (Ecuación 7).

$$L = 1.5 + e^{\left[-\frac{|S|}{116}\right]} \text{ (Ecuación 7).}$$

Donde L está en  $10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2}$  y S en  $\mu\text{V}/\text{K}$ , obteniendo así un valor más preciso de la conductividad térmica electrónica (Kim y col., 2015) Calcular un valor preciso de la conductividad térmica electrónica es importante, ya que la conductividad térmica de la red se calcula comúnmente restando  $\kappa_E$  a la conductividad térmica total.

Un buen termoeléctrico tiene que ser un "cristal de electrones fonón-vidrio". Necesitan tener las propiedades térmicas de un vidrio, donde los fonones se dispersan a través de la red y al mismo tiempo no contribuyen mucho a la conductividad térmica total debido a una estructura amorfa o más aleatoria, causando la dispersión de los portadores de calor (esto conducirá a conductividades térmicas de red bajas) y también necesitan tener las propiedades electrónicas de un cristal, una movilidad y concentración de portador de carga alta para conducir con éxito la electricidad. Cuanto menor sea el tamaño de grano de un material, más efectiva será la dispersión del fonón por los límites del grano, lo que lleva a una conductividad térmica de red más pequeña. Sin embargo, un tamaño de grano muy pequeño también puede conducir a la disminución de la movilidad del portador de carga, por lo tanto, disminuye la conductividad eléctrica (Slack, 1995). Reducir la conductividad térmica de la red es uno de los objetivos para tener un buen termoeléctrico. De hecho, la reducción de la conductividad térmica de la red mejora inmediatamente el  $zT$ , reoptimizando después la concentración de portadores de carga para posiblemente obtener un valor aún mayor de  $zT$ . Existen varias estrategias más allá de la reducción del tamaño de grano para reducir la conductividad térmica de la red, como la creación de estructuras con defectos estructurales puntuales como vacantes, intersticiales o por aleación. La segunda estrategia es utilizar estructuras complejas, separando

el fonón-vidrio del electrón-cristal. Una tercera estrategia es crear materiales nanoestructurados, utilizando compuestos multifásicos (Snyder y Toberer, 2008)

### I.3.3 Concentración de portadores.

Otra propiedad importante en los materiales termoeléctricos es la concentración de portadores de carga. Dado que todas las propiedades termoeléctricas están influenciadas por la concentración de portadores de carga, se necesita un valor que satisfaga una buena conductividad térmica, conductividad eléctrica y potencia termoeléctrica (Snyder y Toberer, 2008).

Se ha demostrado que los semiconductores fuertemente dopados (entre  $10^{19}$  y  $10^{21}$  portadores de carga por  $\text{cm}^3$ ) tienen un buen pico de  $zT$  como se muestra en la Figura 4. Se desea un coeficiente de Seebeck alto (en esta figura representado por  $\alpha$ ) y una alta conductividad eléctrica para obtener un buen  $zT$ . Las concentraciones de portadores de carga entre  $10^{19}$  y  $10^{21}\text{cm}^{-3}$  (semiconductores muy dopados) son típicamente donde se logra la mejor figura de mérito, dependiendo del material. El factor de potencia termoeléctrica  $\alpha^2\sigma$  (o  $S^2\sigma$ ), debe ser alto, pero al mismo tiempo,  $\kappa$  debe ser bajo.

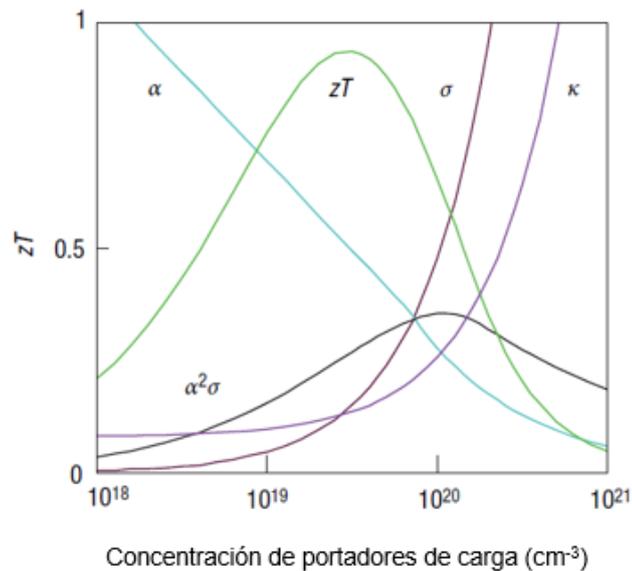


Figura 4. Optimización de la figura de mérito teniendo en cuenta la concentración de portadores de carga, tomada de (Snyder y Toberer, 2008).

La combinación y optimización de todas las diferentes propiedades hace que la selección y eventual mejora de los diferentes materiales termoeléctricos sea un desafío. Sin embargo, se han llevado a cabo estudios a lo largo de los años utilizando diferentes materiales con diferentes aplicaciones en muchos tipos de industrias.

#### I.4 Materiales TE.

En las últimas décadas, se han realizado muchas investigaciones en el campo de los materiales termoeléctricos, tratando de encontrar nuevos materiales que puedan funcionar de manera eficiente y, al mismo tiempo, desarrollando ingeniería con el objetivo de aumentar el  $zT$  de estos materiales. Algunos de los materiales TE tienen la desventaja de ser tóxicos o ser escasos en la Tierra, es por eso por lo que es retador encontrar un material TE adecuado que pueda cumplir con una buena eficiencia TE, además de ser amigable con el medio ambiente y abundante en nuestro planeta. Algunos ejemplos de materiales TE prometedores son los siguientes:

#### I.4.1 PbTe.

Las aleaciones de PbTe se han considerado como un buen candidato para aplicaciones termoeléctricas en los últimos años, tanto para materiales tipo p como tipo n. Todavía se están llevando a cabo estudios con el propósito de mejorar la eficiencia de este material TE mediante dopaje y aleación. Los estudios demuestran que este material tiene potencial termoeléctrico en el rango de temperatura media (500-900K) y estabilidad mecánica, con valores  $zT$  de aproximadamente de 1 para los tipos n y p, además de valores de microdureza de alrededor de 30 Hv, lo que demuestra que podría tener una buena estabilidad para aplicaciones termoeléctricas (Gelbstein y col., 2008).

#### I.4.2 Escuteruditas.

Las escuteruditas de tipo n basados en  $\text{CoSb}_3$  son muy buenos materiales termoeléctricos. La adición de Yb, entre otros dopantes, ha dado como resultado una buena eficiencia termoeléctrica, alcanzando valores de  $zT$  de 1.2 a temperaturas de 800 K, reduciendo la conductividad térmica de red y al mismo tiempo dopando el material (Tang y col., 2015). También se han reportado valores de  $zT$  de hasta 1.8 a 823K, debido a partículas uniformemente pequeñas, granos y cristalitas de igual tamaño y conductividad térmica muy baja (Rogl y col., 2015), (Rogl y Rogl, 2019).

#### I.4.3 Half Heuslers.

Los Half Heuslers consisten en una composición XYZ, siendo X un metal de transición, un elemento de tierras raras o un metal noble, Y siendo un metal de transición o un metal noble y Z siendo un elemento de grupo principal, que son elementos ubicados en los grupos 1-2 y 13-18 de la tabla periódica. Los Half-Heuslers más estudiados son  $\text{MNiSn}$  y  $\text{MCoSb}$ , siendo M una combinación o individualidad de Zr, Hf y Ti. Estos materiales han captado mucho interés en las últimas décadas y hay mucha investigación disponible en la literatura. Estos

materiales de tipo n alcanzan un máximo de  $zT$  de 1, mientras que los de tipo p pueden alcanzar un máximo de  $zT$  de 1 a 500-800K(Chen y Ren, 2013). El Cuadro 1 recopila información diferente de los materiales discutidos.

Cuadro 1. Comparación de  $zT$ 's con sus respectivas temperaturas de trabajo de diferentes materiales termoeléctricos.

	$zT$	Temperatura de trabajo	Tipo n o p
<b>PbTe</b>	~1	500-900K	Tipo n y Tipo p
<b>Skutterudites</b>	1.8	823K	Tipo n y p
<b>Medio Heuslers</b>	1	500-800K	Tipo n y Tipo p

Un material en particular ha mostrado buenas propiedades de TE entre diferentes ventajas en comparación con otros materiales de TE. Este material son las soluciones sólidas de  $Mg_2Si$ - $Mg_2Sn$  y es en el que se centrará esta tesis.

### 1.5 Soluciones sólidas a base de siliciuro de magnesio.

Una solución sólida es una mezcla de dos materiales con la misma estructura cristalina, teniendo una ocupación aleatoria de dos tipos de átomos en un sitio cristalino(Baricco, 2005). Un material termoeléctrico muy prometedor es el siliciuro de magnesio y sus soluciones sólidas. El siliciuro de magnesio y sus soluciones sólidas tienen un buen rendimiento en la región de temperatura media (500-800K) debido a una conductividad térmica razonablemente baja causada por la aleación con Sn, alta movilidad del portador de carga y un alto factor de potencia  $S^2\sigma$  causado por la convergencia de bandas de conducción (Liu y col., 2012). Dado que el Mg y el Si se encuentran entre los elementos más abundantes en la Tierra, tienen un bajo costo y una baja toxicidad. Escalar la producción de módulos TE hechos de estos materiales se vuelve más razonable tomando en cuenta estos

hechos. Otra importante ventaja de estos materiales es la baja densidad que poseen, lo que trae consigo la posibilidad de tener buenas aplicaciones en la industria aeroespacial.

Esta tesis se centrará en la solución sólida  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ , la cual fue utilizada durante la experimentación.

### 1.5.1 Propiedades TE de la solución sólida $Mg_2(Si,Sn)$ .

El  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  tipo n muestra buenos valores de  $zT$ , con valores que alcanzan hasta 1.4 (Sankhla y col., 2018) para la composición  $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ , como se puede observar en la Figura 5. Sin embargo, los materiales de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  tipo p no alcanzan valores tan altos, siendo 0.6 uno de los valores más altos de  $zT$  reportados (Kamila y col., 2019) para la composición  $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ , que se muestra en la Figura 6. Ambos estudios se sintetizaron mediante aleación mecánica en un molino de bolas de alta energía.

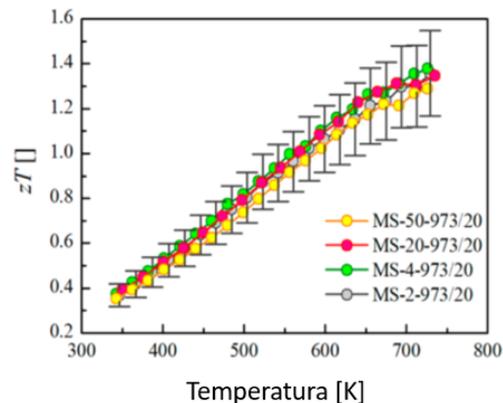


Figura 5. Figura de mérito para diferentes muestras de la solución sólida tipo n  $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ , molida durante diferentes tiempos (50, 20, 4 y 2 horas) y sinterizada a 973K durante 20 minutos, tomada de (Sankhla y col., 2018).

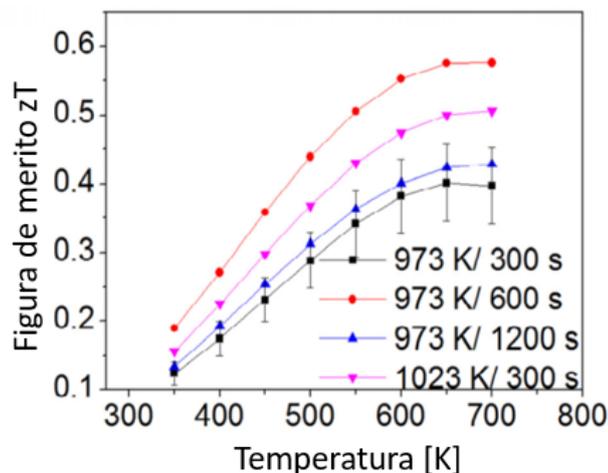


Figura 6. Figura de mérito de tipo p  $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$  con diferentes temperaturas y tiempos de sinterización, tomada de (Kamila y col., 2019).

Otra composición de interés es la  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  porque ha mostrado buenos valores de  $zT$  (1.3) en estudios recientes a un tiempo de sinterización de 20 minutos y una temperatura de sinterización de 973K, utilizando la fusión por inducción seguida de molienda de bolas de alta energía como ruta de síntesis con lotes de hasta 100g (Farahi y col., 2019).

#### 1.6 Ruta de síntesis.

Los materiales termoeléctricos se pueden obtener a través de varios métodos. La literatura muestra que la solución sólida  $Mg_2Si-Mg_2Sn$  se ha sintetizado con fusión por inducción (Farahi y col., 2019; Dasgupta y col., 2014; Zaitsev y col., 2006), síntesis de alta temperatura autopropagante (Self-propagating High temperature Synthesis ,SHS) (Zhang y col., 2016), reacción en estado sólido (Liu y col., 2012) y aleación mecánica (Bux y col., 2011; Kamila y col., 2019; Mao y col., 2016; Sankhla y col., 2018). Este trabajo se centra en la ruta de síntesis de la aleación mecánica.

### I.6.1 Aleación mecánica.

La aleación mecánica es una técnica de procesamiento desarrollada hace 50 años por John Benjamin debido a necesidad industrial (Suryanarayana, 2019). Involucra típicamente los precursores elementales de un compuesto junto con la tensión mecánica comúnmente dada por las bolas dentro de un molino, donde ocurren repetidamente soldado en frío, fracturas y resoldado de las partículas. El mecanismo de aleación funciona de manera diferente dependiendo de la característica de los materiales involucrados durante el proceso. Para los materiales dúctiles, el impacto de las bolas se aplanan y endurece los precursores, mientras que, para los metales frágiles, las partículas de polvo se vuelven más pequeñas en tamaño. Las partículas más frágiles tienden a quedar atrapadas por los constituyentes dúctiles. Básicamente, el proceso de soldadura en frío (deformación plástica y aglomeración) y fractura (reducción de tamaño) sigue ocurriendo durante todo el proceso de aleación mecánica. Los defectos cristalinos como dislocaciones, vacantes, límites de grano, etc., son causados por el trabajo en frío, mientras que las fuerzas de fricción e impacto dentro del molino permiten la formación de aleaciones, actuando como vías de difusión rápida para que el material se consolide. Una representación esquemática de los diferentes tipos de materiales se muestra en la Figura 7. El metal A y B representan el tipo de materiales dúctiles, mientras que los materiales intermetálicos tienden a ser frágiles, rompiéndose en pedazos más pequeños durante el proceso. Las partículas dispersoides, también frágiles, se rompen en pedazos cada vez más pequeños. Un ejemplo de los diferentes pasos que ocurren durante la aleación mecánica se presenta en la Figura 8. Los materiales dúctiles (Mg y Sn) se aplanan y se endurecen, mientras que, al mismo tiempo, el material frágil (Si) se rompe en pedazos cada vez más pequeños. Después de un tiempo, el Mg y el Sn crean una interfaz dúctil-dúctil, donde eventualmente, las partículas finas de Si se difunden completamente, lo que lleva a la formación de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ .

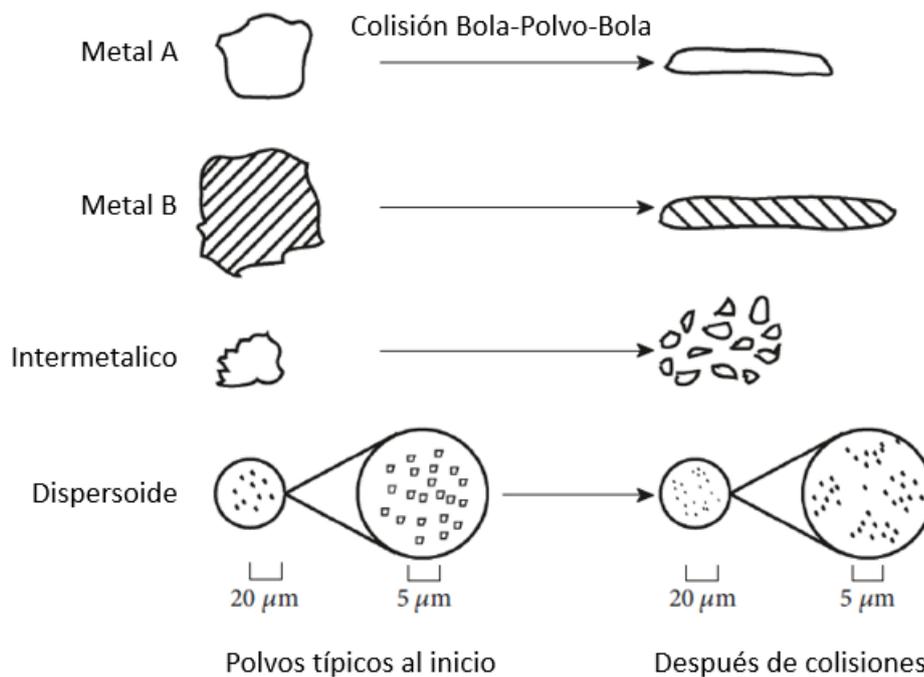


Figura 7. Diferentes tipos de deformaciones de los componentes de partida típicos durante la aleación mecánica, tomados de (Suryanarayana, 2019).

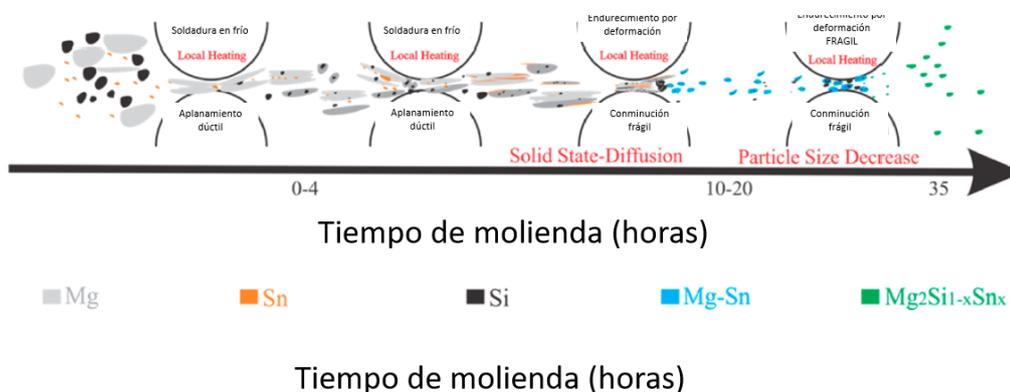


Figura 8. Mecanismo durante la aleación mecánica de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ , tomado de (Sankhla y col., 2018).

Existen diferentes factores clave que hacen de la molienda con bolas un método atractivo y prometedor para la síntesis de materiales. Las bajas temperaturas durante el proceso lo convierten en una alternativa más segura y eficiente en el uso de la energía, comparándola con los métodos de fusión. El uso de recipientes sellados hace posible la síntesis en diferentes atmósferas.

El siliciuro de magnesio y sus soluciones sólidas se han sintetizado utilizando esta ruta de síntesis, obteniendo resultados satisfactorios (Bux y col., 2011; Mao y col., 2016; Sankhla y col., 2018; Kamila y col., 2019). La gran cantidad de energía transferida de las bolas al material hace que el proceso sea relativamente corto, con solo 2 horas de molienda y un segundo paso de sinterización siendo suficientes para obtener buenas propiedades de TE en el caso del  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ . También se ha determinado en estudios previos, que existe una relación entre el tiempo de molienda y el tamaño de partícula del material después del proceso. El tamaño de partícula es menor utilizando largos períodos de tiempo de molienda, lo que produce un tamaño de grano menor después de la sinterización (Sankhla y col., 2018). Sin embargo, una desventaja es la posible formación de óxidos si la atmósfera no se controla adecuadamente.

La aleación mecánica puede ocurrir en diferentes escalas, utilizando diferentes tipos de molinos de bolas. Los molinos de bolas de alta energía se utilizan para producir una pequeña cantidad de compuesto resultante (10-20g), molinos de bolas planetarios de energía media (200-500g) o molinos de baja energía que pueden producir grandes cantidades de algunos kg (Suryanarayana, 2019). Sin embargo, recientemente se ha desarrollado un nuevo tipo de molino, uno con características novedosas con el objetivo de innovar en el campo de la aleación mecánica. Este nuevo molino es el molino de bolas de ultra alta energía, con un impacto potencialmente alto y velocidad ajustable.

Esta tesis se centrará y hablará sobre la aleación mecánica utilizando un molino de bolas de ultra alta energía y un posterior segundo paso de sinterización.

### 1.7 Molino de bolas de energía ultra alta.

Recientemente se lanzó al mercado un nuevo y prometedor molino de bolas; el molino de bolas de ultra alta energía, modelo Emax de la marca Retsch, se puede observar una fotografía en la Figura 9. Este nuevo molino tiene características diferentes y únicas en comparación con los otros modelos. La característica más

importante sin duda es su capacidad para operar a una velocidad ajustable desde 500 a 2000 revoluciones por minuto, velocidades mucho más altas en comparación con la que ofrecía el molino de bolas de alta energía regular (alrededor de 800 rpm (revoluciones por minuto)). También tiene un sistema de enfriamiento que controla la temperatura de la muestra durante el proceso de molienda. Además de eso, el operador puede seleccionar la dirección de rotación, así como un cambio de dirección de rotación en medio del proceso de molienda. Todas estas características innovadoras y únicas hacen que este nuevo molino sea muy prometedor para la síntesis de materiales. Sin embargo, no hay mucha información en la literatura sobre aleación mecánica usando el molino de bolas Emax (Retsch, 2021).



Figura 9. Molino de bolas de ultra alta energía Emax, Retsch. Imagen tomada de (Retsch, 2021).

### 1.8 Diseño de experimentos.

En una investigación científica, es muy importante ser organizado y tener una idea clara sobre cómo realizar correctamente los diferentes experimentos. El objetivo es realizar y diseñar el experimento con los recursos, materiales y tiempo mínimos, y aun así obtener resultados que aclaren y respondan a las preguntas formuladas por el investigador. Aquí es donde el diseño de experimentos entra en una investigación. El diseño estadístico de experimentos es útil para idear

estrategias para controlar, analizar, seleccionar e interpretar un estudio de manera sistemática y organizada.

Como se mencionó anteriormente, el innovador molino Retsch Emax cuenta con características adicionales en comparación con los molinos utilizados anteriormente en la aleación mecánica de materiales termoeléctricos. Las diferentes variables son muy importantes durante la síntesis mecánica de materiales. Con el molino Emax, existen nuevas variables que hacen que los experimentos sean más complejos que experimentos realizados con otros tipos de molino. Esta es la razón por la que se necesitaba un estudio estadístico para el uso de este nuevo molino. A continuación, se hablará sobre algunos diseños estadísticos de experimentos, justificando el uso del diseño de experimentos utilizado durante esta investigación.

#### 1.8.1 Diseño de experimento de un factor a la vez (OFAT).

El diseño de experimento One Factor at a Time (OFAT) es una estrategia conservadora comúnmente utilizada cuando no hay un conocimiento sólido de otras técnicas factoriales, así como cuando los datos se pueden obtener fácilmente y sin muchos gastos. Consiste en variar las diferentes variables de un determinado experimento de una en una, pasando a la siguiente variable cuando se alcanza la mejor respuesta en cada variable. Es una forma sencilla de alcanzar buenas variables de respuesta, pero tiene un par de desventajas. En primer lugar, requiere una gran cantidad de experimentos, ya que se deben probar diferentes valores para cada variable para tratar de obtener la mejor respuesta. No se pueden identificar las interacciones entre las diferentes variables. El verdadero valor óptimo puede perderse mediante el uso de este tipo de diseño de experimento. Es por eso por lo que cuando hay más que un factor involucrado en un estudio, se recomienda realizar otro tipo de diseño de experimento. (Castaño Tostado y Domínguez Domínguez, 2010)

### 1.8.2 Diseño de experimento factorial fraccionado.

En experimentos donde varios factores están presentes, el tiempo y el presupuesto son muy importantes a considerar. Como primer acercamiento a un determinado problema, la identificación de los factores más relevantes sobre la variable de respuesta es crucial para el ahorro de tiempo y dinero. Este tipo de diseño de experimento se conoce como proceso de cibrado, donde un número total de variables puede reducirse a las más importantes, a través de la experimentación y el análisis estadístico. La idea de realizar solo una fracción de la cantidad total de experimentos con todas las combinaciones posibles y aun así obtener resultados confiables es posible gracias al diseño factorial fraccionado  $2^k$  (o  $2^{k-1}$ ) de experimentos. En este tipo de diseño de experimentos, la selección de los valores para cada factor estudiado es muy importante. Se selecciona un valor alto y un valor bajo para cada factor/variable, elegidos por el experimentador de acuerdo con el propósito del estudio. Puede ser por la capacidad técnica de una determinada máquina o por el hecho de querer solo obtener información entre un rango de valores. Este tipo de estudio trabaja con la importancia de cada variable, así como la importancia de las interacciones entre las variables. Es importante mencionar que la importancia de una variable individual es mayor que la importancia de las interacciones de dos o más variables, por ejemplo, la importancia de A, B o C será mayor que la importancia de la interacción entre AB, BC, ABC, etc. Este hecho es crucial en este método porque el experimentador tiene que sacrificar algunos sets de experimentos y, por lo tanto, los datos obtenidos de ellos. Sin embargo, aun así, se obtiene información de gran importancia gracias a los datos individuales, que siempre serán los más valiosos. Para explicar cómo saber cuál de los sets de experimentos totales se necesita realizar, tomando en cuenta que se busca reducir la cantidad de experimentos a realizar, se utilizará un ejemplo de un factorial  $2^3$  (queriendo decir que se tienen dos niveles/valores por variable y se tienen 3 variables diferentes). Figura 10 sería la siguiente si ordenamos toda la combinación posible de experimentos (8 tratamientos diferentes), con los valores altos de los factores representados como 1 y los valores bajos de los factores representados como -1:

Trat	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	$y_{ijl}$
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	$y_{111}$
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$y_{211}$
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y_{121}$
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	$y_{221}$
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$y_{112}$
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	$y_{212}$
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	$y_{122}$
8	1	1	1	1	1	1	1	$y_{222}$

Figura 10. Esquema codificado completo de un fraccionado  $2^3$  (Castaño Tostado y Domínguez Domínguez 2010).

Considerando la columna ABC como el producto de los tres factores, se puede ver que hay 4 combinaciones de variables resultan ser 1 y 4 combinaciones de variables que resultan ser -1, observables fácilmente en la columna ABC de la Figura 10. El diseño de experimentos factorial fraccionado dice que el experimentador debe elegir para realizar los sets de experimentos que resultan en +1 en ABC o en su defecto, los sets de experimentos que resultan en -1 en ABC, siendo estos equivalentes. Aunque no será posible estimar la importancia de la interacción ABC a partir de sólo los experimentos con 1 en ABC (2, 3, 5 y 8) o de los que tienen -1 en ABC (1, 4, 6 y 7), será posible estimar la importancia de los factores individuales A, B y C utilizando la combinación de experimentos 2,3,5 y 8 o la combinación de experimentos 1, 4, 6 y 7, reduciendo a la mitad la cantidad total de experimentos necesarios por realizar, aun así conociendo al final de los experimentos la importancia de las variables individuales. Siempre será más crucial determinar la importancia de un factor individual en lugar de una interacción doble o triple. En estadística, estas combinaciones de tratamientos se llaman generadores y se muestran en la (Ecuación 8) y la (Ecuación 9). Una de estas dos posibilidades es elegida y realizada al azar. Tomando en cuenta el ejemplo anterior, un  $2^3$ , su versión factorial fraccionada se escribiría  $2^{3-1}$ . Existen tablas desarrolladas en la literatura para factoriales fraccionados de más variables, con el fin de determinar los distintos generadores.

$$I = +ABC \text{ (Ecuación 8)}$$

$$I = -ABC \text{ (Ecuación 9)}$$

A medida que aumenta el número de variables involucradas, también aumenta la información que se tiene que sacrificar. En un  $2^{4-1}$  se tiene que sacrificar información de interacciones dobles e interacciones triples; sin embargo, se determinará la información de las interacciones individuales de todas las variables, aunque esto sea indirectamente. Esto puede ser una desventaja si no se toma en cuenta otro concepto importante en este tipo de diseño de experimentos, los efectos "confusos".

Los efectos "confusos" son un concepto importante involucrado en este tipo de experimentación. Los efectos "confusos", también conocidos como efectos alias son los efectos que no se pueden ver utilizando un diseño de experimento factorial fraccionado y por ende la información que se sacrifica, y podría decirse que esta es la desventaja de este método de diseño de experimentos, aunque no es así si está bien analizado. Para determinar el alias o efecto confuso de una variable, por ejemplo, A, el factor tiene que ser multiplicado por el generador utilizado, digamos  $I = +ABCD$ . El resultado sería  $AI = A^2BCD$ . Como se observa en la Figura 10, el producto de todos los factores involucrados (ABCD) siempre será 1 y estos productos se definirán como generadores ( $I = +ABCD$  o  $I = -ABCD$ ), por lo que también se puede decir que  $I = 1$ . Dado que los factores tienen dos niveles/valores en este tipo de experimentos (representados por 1 y -1), un factor al cuadrado, por ejemplo,  $A^2$ , siempre será 1 ((1) x (1) o (-1) x (-1)). Por lo tanto,  $I = A^2$ , que también significa que  $A = BCD$ . Otro ejemplo puede ser querer conocer el efecto confuso de AB. Multiplicar esta combinación por el generador nos daría  $ABI = A^2B^2CD$ . Sabemos que un factor multiplica por sí mismo es siempre 1, así como  $I = +ABCD$ , por lo que también podemos decir que  $I = A^2B^2 = 1$ . Conociendo esto podemos decir que  $AB = CD$ . Esto se hace para todos los factores con el fin de determinar su estructura confusa o alias.

Para un caso particular en el que un fraccionado  $2^4$  (también escrito como  $2^{4-1}$ ), los “efectos confusos” entre factores puede identificarse en la Figura 11.

$$\begin{array}{c}
 \hline
 A \longrightarrow BCD \\
 B \longrightarrow ACD \\
 C \longrightarrow ABD \\
 D \longrightarrow ABC \\
 AB \longrightarrow CD \\
 AC \longrightarrow BD \\
 AD \longrightarrow BC \\
 \hline
 \end{array}$$

Figura 11. Estructura de alias en un  $2^{4-1}$  con un  $I=+ABCD$  (Castaño Tostado y Domínguez Domínguez 2010).

Hay estructuras de alias para cada diseño diferente de  $2^{k-1}$ , dependiendo del número de factores. Estas pueden determinarse manualmente o consultarse en la literatura. Como se puede ver en la Figura 11, los factores individuales (A, B, C y D) se confunden con los efectos de interacción triple (por ejemplo, BCD). Esto no es realmente un problema, recordando que un efecto individual es más importante que una interacción triple o doble, este análisis estadístico arroja la importancia de los efectos individuales que al final de cuentas es la información que se busca. Si uno o dos efectos individuales resultan ser importantes, el experimentador puede concluir la importancia de las interacciones simplemente analizando los resultados de los efectos individuales. Cuando se trata de efectos confusos en las interacciones dobles, puede darse el caso de que una de ellas sea importante, aunque se confunda con otra doble interacción que dice que no lo es, esto se puede diferenciar tomando en cuenta desde un principio las interacciones individuales, ya que darán la pauta también de la jerarquía de la importancia en interacciones dobles. El análisis crítico de los resultados en este tipo de diseño de experimento es importante para no dejar atrás alguna estructura alias. Aunque no se realizan todas las combinaciones posibles, estadísticamente

los resultados son muy similares en comparación con un diseño factorial completo de experimentos. Figura 11(Castaño Tostado y Domínguez Domínguez, 2010).

### I.8.3 Comparación con OFAT.

Después de hablar de estos dos diseños experimentales, se puede presentar una comparación resumida. Cuando se trabaja con un diseño de experimentos OFAT, solo se puede probar un factor a la vez, mientras que cuando se trabaja con un diseño de experimentos factorial fraccionado, se pueden utilizar varios factores a la vez. OFAT se utiliza cuando los datos se pueden obtener fácilmente y sin muchos gastos, mientras que un diseño factorial fraccionado se utiliza generalmente cuando se quiere realizar la menor cantidad de experimentos debido a la falta de recursos o tiempo para la investigación. Trabajar con un diseño OFAT no determinará las interacciones entre factores, algo que sí sucede cuando se trabaja con un diseño de experimentos factorial fraccionado. Finalmente, una diferencia importante entre estos dos métodos es que OFAT se utiliza para optimizar un proceso de un factor, o al menos tratar de hacerlo, mientras que el objetivo del diseño del experimento factorial fraccionado es determinar los factores importantes en un estudio, no encontrar la variable respuesta óptima.

### I.8.4 Área superficial de respuesta (RSA).

Identificar los mejores valores para los diferentes factores con el fin de obtener la mejor respuesta posible es un paso muy importante en el desarrollo de un proceso. Para lograr este objetivo, es necesario aplicar más de un diseño de experimento. A esta metodología se le ha dado el nombre de área de superficie de respuesta (RSA). RSA es una herramienta muy útil que se ha aplicado en muchos procesos diferentes en muchos tipos de industrias y en el desarrollo de diferentes tecnologías. Fue desarrollado por primera vez por Box y Wilson en 1951, seguido de diferentes contribuciones a lo largo del tiempo. La informática y el desarrollo de software en los últimos años han dado a esta metodología un gran impulso, lo que facilita a los experimentadores aplicar la misma.

El primer paso en la metodología RSA es seleccionar la variable de respuesta, así como identificar los factores importantes en el estudio. Esto se puede hacer con otros diseños de experimentos, por ejemplo, un factorial  $2^k$  o un factorial fraccionado  $2^{k-1}$ , también conocidos como diseños de experimentos de cribado, donde identificar las variables más importantes es el objetivo principal.

El siguiente paso sería seleccionar una región donde se crea que está el mejor valor de la variable respuesta. Después de realizar el diseño de experimentos de cribado y seleccionar las dos variables más importantes en la experimentación, el experimentador debe tener una buena idea del rango de valores donde debe estar la respuesta óptima. Esta región será pensada como el centro del diseño del experimento.

Luego se realiza una serie de experimentos utilizando las variables seleccionadas, construyendo con los resultados un gráfico tridimensional, teniendo la variable de respuesta como eje z, mientras que las dos variables están en el eje x y el eje y. Entre los experimentos, se observará cambio en la curvatura de la variable respuesta, si la linealidad persiste, se debe experimentar más cerca de la zona que se crea que es la óptima hasta encontrar esta curvatura.

Después de ubicar esta área en el gráfico, se debe realizar una experimentación adicional en los alrededores de esta área, ajustando el modelo y acercándose al valor de respuesta óptimo tanto como sea posible. Un ejemplo de un gráfico resultante se muestra en la Figura 12. Los ejes X e Y corresponden a las variables elegidas para el estudio, mientras que el eje Z es la respuesta en función de X e Y. Eventualmente, se encontrará el valor óptimo de respuesta y se habrá construido un modelo que ayudará a predecir diferentes respuestas en función de los factores seleccionados (Castaño Tostado y Domínguez Domínguez, 2010).

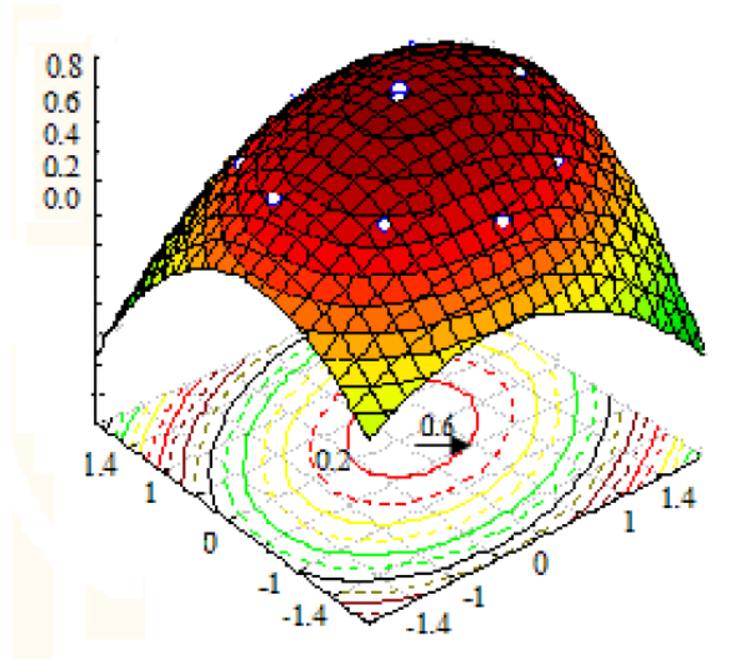


Figura 12. Un ejemplo de un modelo construido con la metodología de área de superficie de respuesta, tomado de (Castaño Tostado y Domínguez Domínguez, 2010).

## II. HIPÓTESIS.

La variación sistemática de las condiciones de molienda utilizando un molino de bolas de ultra alta energía (UHEBM) influirá en las propiedades termoestructurales y termoeléctricas del material  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ .

### III. OBJETIVOS.

#### III.1 General.

Analizar el efecto y correlación entre los parámetros utilizados para la síntesis de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  no dopado,  $Mg_2Si$  no dopado y  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  tipo n sobre las propiedades microestructurales y termoeléctricas mediante diseños de experimentos estadísticos.

#### III.2 Específicos.

- Desarrollar una ruta para obtener el material intrínseco y extrínseco  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  (utilizando impurificaciones de Bi para que sea tipo n) así como para el material intrínseco  $Mg_2Si$ , todo como polvo y empleando un molino de bolas de ultra alta energía.
- Analizar el tamaño de partícula del polvo obtenido a través de la molienda utilizando el molino de bolas de ultra alta energía con la combinación de las diferentes variables basados en el diseño de experimentos empleado.
- Analizar la microestructura de los pellets producidos a través de la sinterización de los polvos con ayuda de XRD, imágenes SEM y análisis EDX.
- Medir y obtener el coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica, la conductividad térmica a través de la difusividad térmica y el zT de las muestras tipo n  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ .
- Correlacionar las microestructuras con las propiedades obtenidas.

## IV. METODOLOGÍA.

### IV.1 Materiales.

- Analizador de tamaño de partícula por difracción láser (Beckman Coulter)
- Equipo de caracterización construido internamente para la obtención del coeficiente de Seebeck y conductividad eléctrica. (HTS-Sigma) (de Boor y Müller, 2013)
- Equipo de caracterización de difusividad térmica Laser Flask (NETZSCH)
- Equipo de montaje de muestras en resina conductora (Buhler)
- Manipulación y almacenamiento de polvo dentro de un equipo de atmósfera controlada (Glovebox, MBraun)
- Equipo de pulido metalográfico (ATM)
- Equipo Vickers de micro dureza (Clemex)
- Microscopio electrónico de barrido Zeiss Ultra 55 SEM con un detector Zeiss QBSE Energy Dispersive X-Ray Oxford (EDX) con un detector PentaFETx3
- Molino de bolas de energía ultra alta Emax (Retsch)
- Prensa de sinterizado directo DSP 510 SE (Dr. Fritsch GmbH)
- Software de análisis estadístico JMP

#### IV.1.1 Reactivos.

- Ar (usado dentro del Glovebox)
- Bi (Goodfellow) para muestras extrínsecas.
- Mg (<6 mm, Merck) >99,5%
- Si (<6 mm, Chempur) > 99,5%
- Sn (<71  $\mu\text{m}$ , Merck) >99,5%
- Suspensión de diamante (Buhler)

## IV.2 Métodos.

Mediante el uso de diseños de cribado, se agregaron o descartaron factores, por lo que se emplearon metodologías específicas para cada experimento que se detallarán en los siguientes capítulos. Los procesos generales usados a lo largo del proyecto se describen en este capítulo.

### IV.2.1 Síntesis de polvo.

La síntesis de polvo para todos los experimentos se realizó de la siguiente manera:

Los precursores se pesaron estequiométricamente de acuerdo con la composición deseada dentro del glovebox de atmósfera controlada. Los materiales pesados, así como la cantidad predeterminada (ver anexos, Cuadro 14 y Cuadro 15) de bolas de acero del UHEBM, se cerraron dentro del glovebox para mantener la atmósfera inerte y se transfirieron al exterior cerrados y con todos los componentes y bolas dentro. El contenedor cerrado se montó en el UHEBM con las variables preestablecidas (ver anexos, Cuadro 14, Cuadro 15 y Cuadro 16) seleccionadas en el software del equipo. Para todos los experimentos, a la mitad del tiempo total de síntesis, el proceso se detuvo y la reacción se verificó dentro del glovebox. Durante este procedimiento de comprobación de la reacción a la mitad de la molienda, también se realizó un proceso de martilleo, el cual consistía en golpear y/o rayar mecánicamente las paredes y la tapa del frasco para evitar la aglomeración de los polvos. Después de finalizar el proceso de síntesis, el frasco se abrió dentro de la atmósfera inerte y el polvo se recogió dentro de viales de vidrio para su posterior uso.

### IV.2.2 Caracterización del polvo.

Una vez que se obtuvo el polvo, se realizó un análisis del tamaño de partícula de las muestras de polvo para cada experimento. Esto se hizo utilizando un analizador de tamaño de partícula por difracción láser (Beckman Coulter). Se

tomó una pequeña muestra (~0.25 g) de polvo de los viales para cada uno de los experimentos. El polvo introducido en el analizador se midió por triplicado y, además, cada muestra se introdujo en el analizador tres veces. Esto significa que, por cada experimento medido, hubo un total de 9 mediciones.

#### IV.2.3 Sinterización de pellets.

Después de la molienda, los diferentes polvos resultantes se sinterizaron para formar pellets utilizando una prensa de sinterización directa (DSP 510 SE Dr. Fritsch GmbH). Los parámetros óptimos de presión, temperatura y tiempo en la sinterización de  $Mg_2Si$  y  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  se han determinado y utilizado en estudios previos (Ayachi y col., 2019; Farahi y col., 2019; Kamila y col., 2019; Sankhla y col., 2018) Los parámetros utilizados para el proceso de sinterización de todas las muestras realizadas se pueden ver en el Cuadro 2. Todos los pellets se sinterizaron al vacío, utilizando una matriz de grafito y láminas de grafito durante el prensado para obtener pellets que tenían un diámetro de 15 mm y un espesor de 3 mm. Después de terminado el tiempo de sinterización, todos los experimentos se dejaron enfriar al vacío y sin presión, puliendo la muestra utilizando un equipo de pulido metalográfico para finalizar.

Cuadro 2. Parámetros de sinterización utilizados para  $Mg_2Si$  y  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ .

	Presión (MPa)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
<b><math>Mg_2Si</math></b>	66	800	10
<b><math>Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}</math></b>	66	700	10

Se obtuvieron Patrones XRD de los pellets sinterizados con la ayuda de un difractómetro Burker D8 Advance, con un monocromador secundario. La radiación  $Cu K\alpha$  (1.5406 Å) se utilizó en el rango  $2\theta$  de 20-80 ° con un tamaño de paso de 0.01°.

#### IV.2.4 Análisis estadístico.

Todo el análisis estadístico realizado en esta tesis, factorial fraccionado  $2^{k-1}$  y área de superficie de respuesta, se llevó a cabo utilizando el software de análisis estadístico JMP.

### V. PRIMER CRIBADO DE VARIABLES CON $Mg_2Si$ NO DOPADO.

#### V.1 Metodología del experimento.

El primer conjunto de experimentos se realizó sintetizando  $Mg_2Si$  con el propósito de tener una mejor comprensión del material, ya que se suponía que se debían realizar más experimentos con  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ . Sin embargo, trabajando primero con un compuesto binario como  $Mg_2Si$  simplificaría el análisis y la comprensión del material y el molino. Se utilizó un diseño factorial fraccionado  $2^{4-1}$  más un experimento de punto medio para analizar estadísticamente el efecto de las variables elegidas mencionadas en el Cuadro 3 sobre las variables de respuesta: el tamaño de partícula de los polvos y la fracción de fase de los pellets sinterizados determinada por XRD. Es importante mencionar que, para estos experimentos preliminares, la fracción de fase es un valor semicuantitativo determinado restando 100% menos la relación de altura máxima de la impureza después de normalizar los picos XRD en función al pico más alto disponible de cada uno de los pellets sinterizados. Se utilizó un tiempo constante de 4 horas para este primer conjunto de experimentos. Como se mencionó anteriormente y como se hizo con cada uno de los experimentos, a la mitad del proceso (2 horas) el polvo fue revisado y martillado. Este proceso de martilleo se realiza dentro del glovebox con un martillo y un cincel. Los factores elegidos se mencionan en el Cuadro 3. BPR significa relación bola/polvo.

Cuadro 3. Valores utilizados durante los primeros experimentos de cribado con Mg<sub>2</sub>Si en el UHEBM.

	<b>Velocidad (RPM)</b>	<b>BPR</b>	<b>Masa de precursores (g) (PM)</b>	<b>Cambio direccional (DC)</b>
<b>Valor alto</b>	2000	5	20	Sí
<b>Valor bajo</b>	800	2	10	No

Se utilizó un diseño de experimentos factorial fraccionado  $2^{4-1}$ . Se realizaron un total de 9 experimentos (ver Cuadro 14 en los anexos).

## V.2 Resultados.

Cuadro 4 muestra un resumen de todos los experimentos realizados en el primer cribado de variables. Se utilizó una codificación para nombrar los diferentes experimentos, siendo "Velocidad-BPR-PM-DC" para estos primeros experimentos.

Cuadro 4. Resumen de los resultados del primer cribado de variables, mostrando el tamaño de partícula y la fracción de fase. La codificación del nombre de cada experimento es la siguiente: "Velocidad-BPR-PM-DC".

Experimento	Velocidad (RPM)	BPR	Masa de precursores (g)	Cambio direccional	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Fracción de fase (%)
2000-2-20-Y	2000	2	20	Sí	161	100
800-5-10-N	800	5	10	No	>2000	0
800-2-20-N	800	2	20	No	>1000	97.74
2000-5-10-Y	2000	5	10	Sí	177	99.99
800-2-10-Y	800	2	10	Sí	177	90.31
2000-5-20-N	2000	5	20	No	161	100
800-5-20-Y	800	5	20	Sí	>2000	0
2000-2-10-N	2000	2	10	No	>1000	95.46
1400-3.5-15-Y	1400	3.5	15	Sí	50	99.98

Los gráficos de tamaño de partícula de los diferentes experimentos se pueden encontrar en la Figura 41, en los anexos.

El proceso de selección del tamaño de partícula se realizó teniendo en cuenta el pico más alto en el análisis del tamaño de partícula. Por ejemplo, la Figura 13 de la muestra 1400-3.5-15-Y. Echando un vistazo al gráfico, el pico más alto apareció

alrededor de  $50\mu\text{m}$ , este valor se utilizó como variable de respuesta en el diseño de experimento factorial fraccionado. Por otro lado, otro ejemplo puede ser la muestra 2000-2-20-Y, mostrada también en la Figura 13 donde una vez más se selecciona el pico más alto como la variable de respuesta, aunque haya un pico ancho a la izquierda del pico seleccionado. El pico más alto siempre se seleccionó como variable de respuesta.

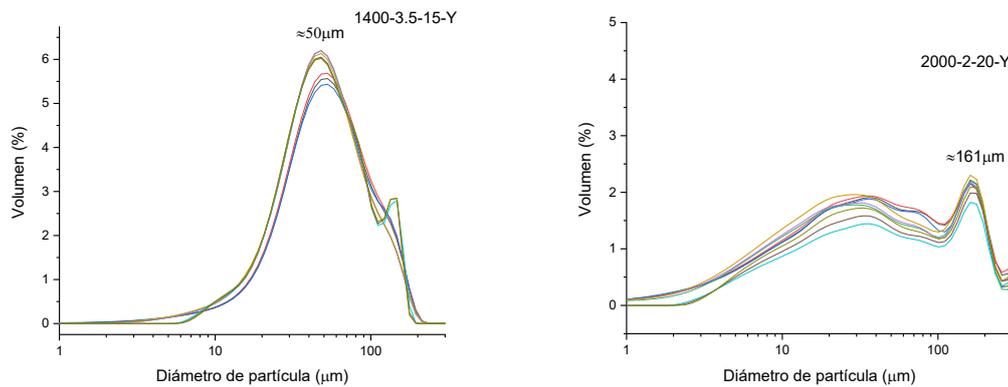


Figura 13. Gráficos de tamaño de partículas para experimentos de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  no dopados 1400-3.5-15-Y y 2000-2-20-Y (Speed-BPR-PM-DC) durante el primer cribado de variables.

Las muestras para las que se da como resultado " $>2000\mu\text{m}$ ", el polvo no se sintetizó con éxito con las condiciones utilizadas (Figura 14 a)), mientras que Figura 14 b) el polvo tenía un tamaño de partícula que podía distinguirse a simple vista.

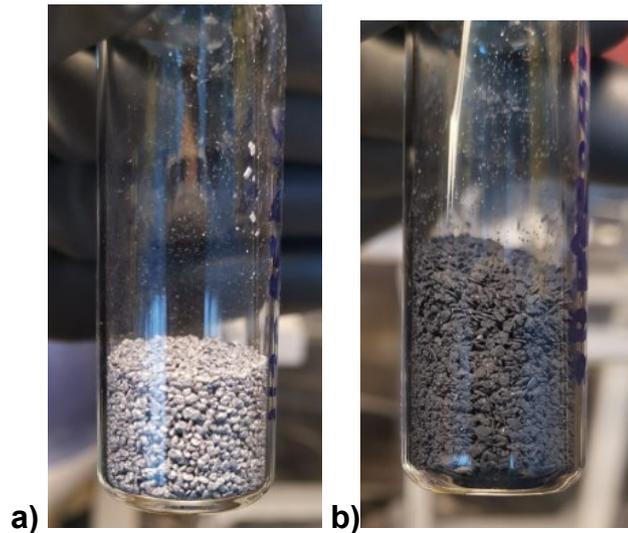


Figura 14. Fotografías de la síntesis de  $Mg_2Si$  no dopado, a) Experimento 800-5-10-N de los primeros experimentos de cribado, b) Experimento 2000-2-10-N de los primeros experimentos de cribado.

Como se mencionó anteriormente, la fracción de fase se determinó semicuantitativamente restando al 100% la relación de altura máxima del pico de impureza después de normalizar los picos XRD en función al pico más alto disponible de cada uno de los pellets sinterizados. Las muestras que tienen una fracción de fase de 0 no se pudieron medir debido a una síntesis fallida, el polvo no se veía como el producto deseado después de las 4 horas de síntesis como se puede ver en la Figura 14 a).

Para identificar fases secundarias específicas en el material vinculadas a diferentes parámetros de procesamiento/molienda, se realizó un XRD sobre los diferentes pellets sinterizados. La Figura 15 muestra el gráfico XRD para las diferentes muestras de este primer diseño de experimentos, incluidas las impurezas encontradas. Las líneas base de  $Mg_2Si$ , silicio y grafito se muestran en la parte inferior del gráfico. Los diferentes patrones XRD muestran la síntesis exitosa de  $Mg_2Si$  no dopado, para los experimentos analizados. Sin embargo, se pueden ver algunas impurezas de Si, grafito y  $MgO$ . El Si probablemente proviene de una reacción incompleta. Las impurezas de grafito se atribuyen a las láminas de grafito que no pudieron eliminarse por completo durante el proceso de pulido, esto porque las muestras eran relativamente frágiles. El  $MgO$  probablemente

viene de algunos pequeños rastros de oxígeno dentro del glovebox. Sin embargo, el análisis XRD muestra una síntesis buena.

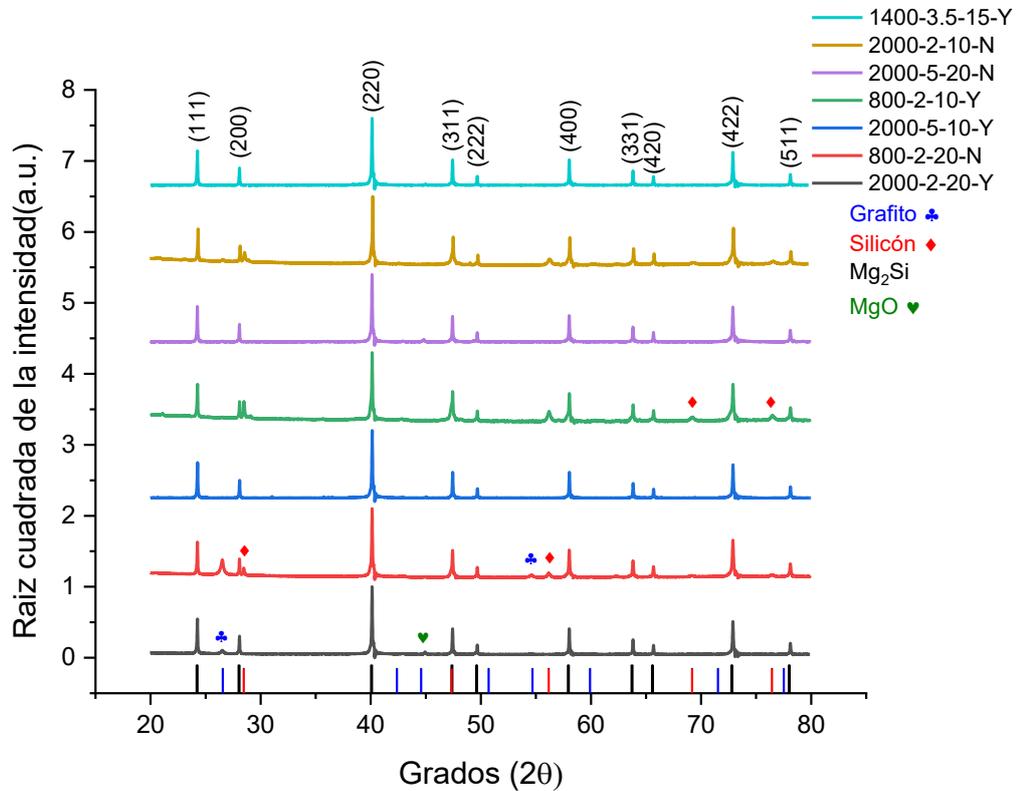


Figura 15. Patrones XRD de los primeros experimentos de cribado, factorial fraccionada  $2^{k-1}$  de  $Mg_2Si$  no dopado.

### V.3 Discusión.

Se realizó un análisis estadístico para ambas variables de respuesta, tamaño de partícula y fracción de fase. La Figura 16 muestra el diagrama de Pareto del análisis factorial fraccionado realizado con el software JMP10 para la variable de respuesta tamaño de partícula.

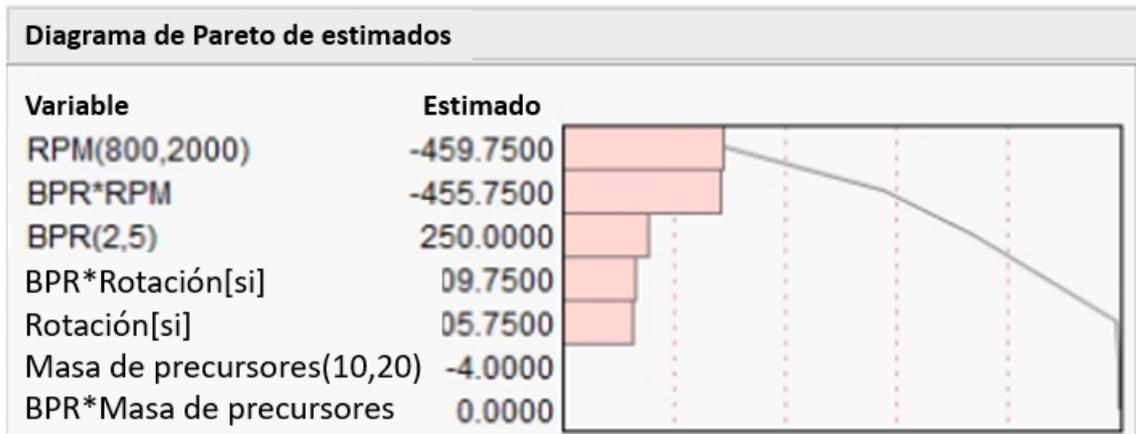


Figura 16. Diagrama de Pareto para el tamaño de partícula del primer cribado, síntesis de  $Mg_2Si$  no dopado.

Los diagramas de Pareto ayudan a identificar las variables y/o interacciones importantes en una experimentación. La variable más importante será el factor con mayor valor absoluto de estimación, determinado en función de los diferentes resultados obtenidos utilizando los valores altos y bajos de las cuatro variables ensayadas. En este caso, de las cuatro variables estudiadas (velocidad, relación bola/polvo, masa de precursores y cambio direccional), el análisis muestra que el factor más importante fue la velocidad, seguido de la interacción entre BPR y velocidad. Como se indicó en la sección 1.8.2, los factores individuales siempre serán más importantes que una interacción. El objetivo principal de realizar un diseño factorial siempre será averiguar cuáles de las variables son las más importantes en un determinado estudio. Obtener que una interacción sea "más importante" que un factor individual en un diagrama de Pareto no siempre significará literalmente tal idea. Aquí es donde entra en juego la interpretación del experimentador. En este caso, la velocidad llegó a ser la variable más importante, seguida de la interacción de la velocidad y la BPR. Esto ya dice que, sin lugar a duda, la velocidad debe considerarse como el factor más crucial. El hecho de tener la velocidad incluida en la interacción que quedó en segundo lugar puede llevar a pensar que este factor es el único responsable de conseguir que esta interacción este por encima, lo cual es parcialmente cierto. Sin embargo, echando un vistazo al tercer lugar en la Figura 16, BPR resultó ser el tercer factor o interacción más importante. BPR, se incluye en la interacción que resultó ser el segundo factor/interacción más importante, contribuyendo también junto con la

velocidad para que esta interacción obtenga el segundo lugar en el diagrama de Pareto. Por lo tanto, se puede decir que BPR es la segunda variable más importante dentro de las cuatro variables seleccionadas para obtener el tamaño de partícula más pequeño con el UHEBM.

La Figura 17 muestra los perfiles de interacción de las diferentes variables utilizando el tamaño de partícula como variable de respuesta. Estos gráficos ayudan a identificar la interacción entre los diferentes factores y también se pueden interpretar para determinar qué factor es crucial y cuál no es tan importante.

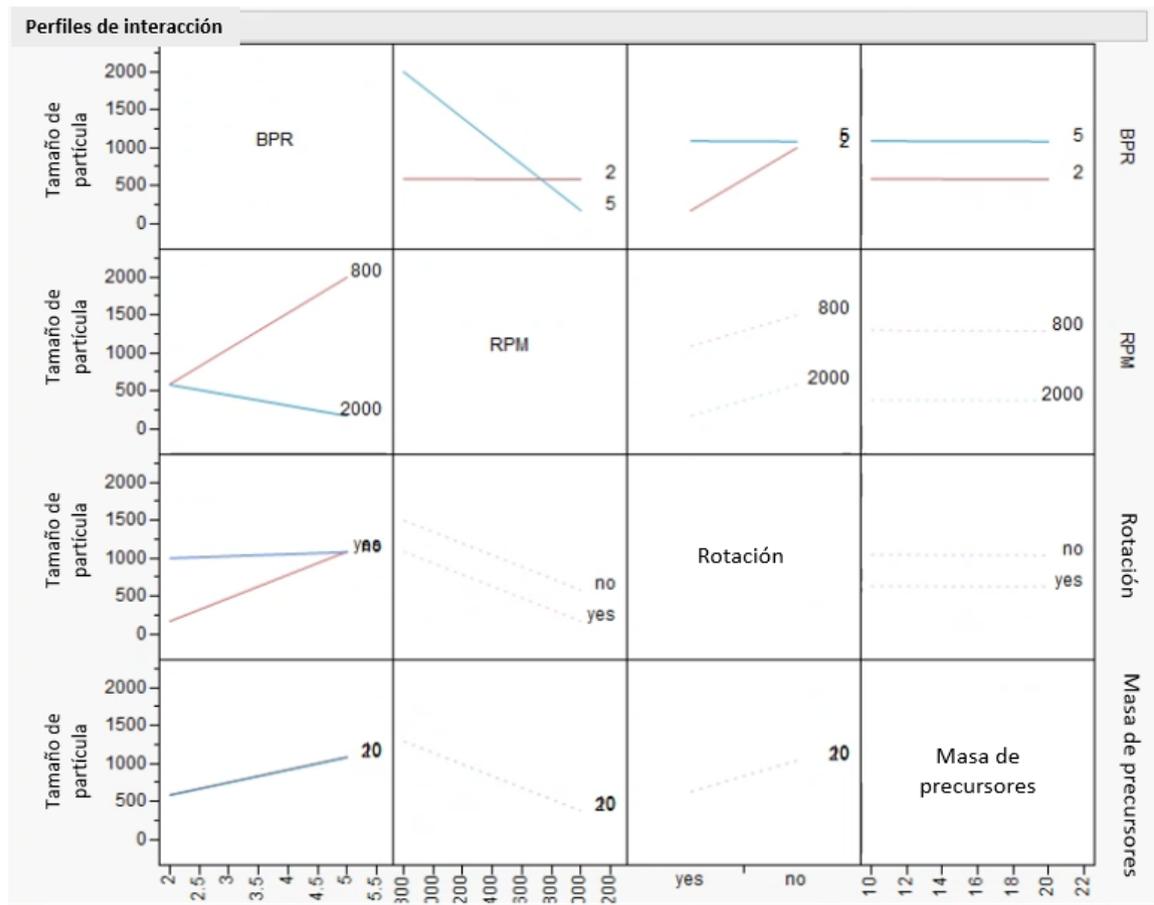


Figura 17. Perfiles de interacción del tamaño de partícula para los experimentos preliminares, síntesis de  $Mg_2Si$  no dopado.

Para identificar la interacción entre dos variables, hablando específicamente de la interacción entre BPR y velocidad, esta se puede ver en la fila superior de la segunda columna. Un BPR bajo (línea roja) hará que la velocidad no tenga ningún efecto sobre el tamaño de partícula. Sin embargo, un BPR alto (línea azul) hará que la velocidad reduzca el tamaño de partícula a medida que aumenta la velocidad.

Otra interacción se puede ver en la primera fila de la tercera columna, la interacción entre el cambio de dirección y el BPR. Un BPR bajo (línea roja) hará que el cambio de dirección de rotación reduzca el tamaño de partícula resultante dependiendo si hay o no cambio de dirección, evidenciando la importancia de la interacción de estas dos variables. Caso contrario, un BPR alto (línea azul) hará que el cambio de dirección no tenga efecto alguno en el tamaño de partícula resultante.

Observando la cuarta columna de la primera fila, se podrá observar un ejemplo de no importancia en la interacción de dos variables. El hecho de tener las dos líneas de BPR paralelas una de la otra indica que no importa si se utilizan diferentes pesos totales de los precursores, no habrá ningún efecto en el tamaño de partícula.

Como se mencionó en la sección 1.8.2, la principal ventaja de un diseño factorial fraccionado es la capacidad de ahorrar recursos al realizar menos experimentos en comparación con un diseño factorial completo y aun así obtener resultados útiles. La desventaja sería no obtener toda la información de las interacciones dobles y triples. Sin embargo, el factorial fraccionado  $2^{4-1}$  da información de todos los factores individuales. Dado que este diseño de experimentos solo funciona con 4 variables, la estructura alias para este nivel de diseño factorial fraccionado identifica al factor o variable individual, confundiéndolo con efectos de interacción triple, lo cual no es un problema porque un efecto individual siempre será más importante que un efecto doble o triple (ver Figura 11). Da suficiente información para decidir qué factor individual es importante. Las líneas punteadas en la Figura

17 representan información que no se pudo obtener directamente debido a la realización de un diseño factorial fraccionado, sin embargo, se determinaron los efectos individuales y son suficientes para concluir qué variables fueron las más cruciales, en este caso la velocidad y la BPR. Tanto el diagrama de Pareto como los perfiles de interacción se complementan para comprender la importancia de las 4 variables diferentes utilizadas.

Hablando de la otra variable de respuesta, fracción de fase, la Figura 18 muestra el diagrama de Pareto construido con el software estadístico. Una vez más, la velocidad lideró como la variable más importante, seguida de la interacción BPR-velocidad y el factor individual BPR. A pesar de que la interacción entre BPR y velocidad resultó ser la segunda variable más importante, el hecho de que esta interacción incluya el factor más importante y el tercer factor más importante, indica la relevancia de las dos variables en la buena síntesis de  $Mg_2Si$ . Por lo tanto, además de conseguir el menor tamaño de partícula posible, la velocidad y la BPR son las dos variables más importantes para conseguir una buena síntesis de  $Mg_2Si$  no dopado, dejando la masa de los precursores y el cambio de dirección rotacional como los factores menos importantes.

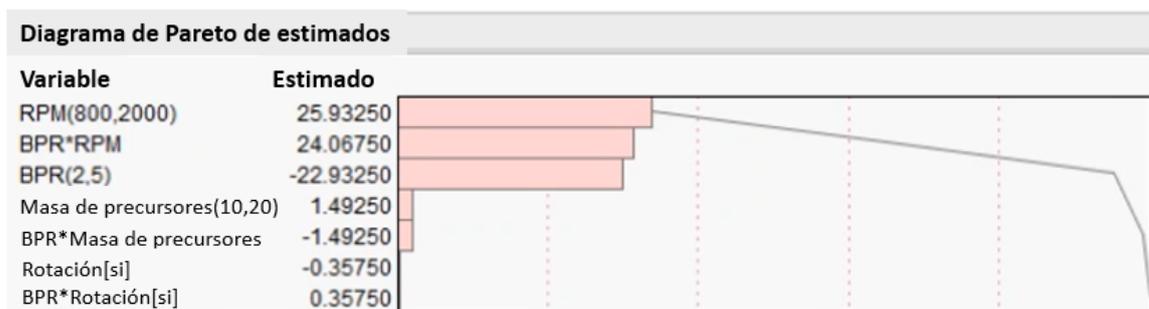


Figura 18. Diagrama de Pareto de la fracción de fase del primer cribado, síntesis de  $Mg_2Si$ .

La Figura 19 muestra los perfiles de interacción de la fracción de fase como variable de respuesta. Identificando las variables que tienen interacción, se puede observar que, en la primera fila, segunda columna, las dos líneas se cruzan una con la otra. Esto ya indica que existe importancia entre la interacción de dos variables, en este caso específico, BPR y velocidad. Un BPR bajo (línea roja) no

provocará un cambio significativo en el porcentaje de fase si se usan velocidades altas o bajas. Sin embargo, cuando se usa un BPR alto (Línea azul), este provocará una reacción exitosa o no, en función de la velocidad que se utilice. Caso contrario al comentado, si se observa el gráfico en la tercera fila, primer columna, estas líneas son prácticamente paralelas una con la otra, indicando que la interacción entre estas dos variables no es importante (cambio de dirección rotacional y BPR). Lo mismo ocurre para el gráfico en la primer fila, cuarta columna, el hecho de que estas líneas son prácticamente paralelas, evidencia la no importancia de la interacción entre la masa de precursores y el BPR.

Las líneas punteadas en la Figura 19 representan información que no se pudo obtener directamente debido a la realización de un diseño factorial fraccionado, sin embargo, se determinaron los efectos individuales y son suficientes para concluir qué variables fueron las más importantes.

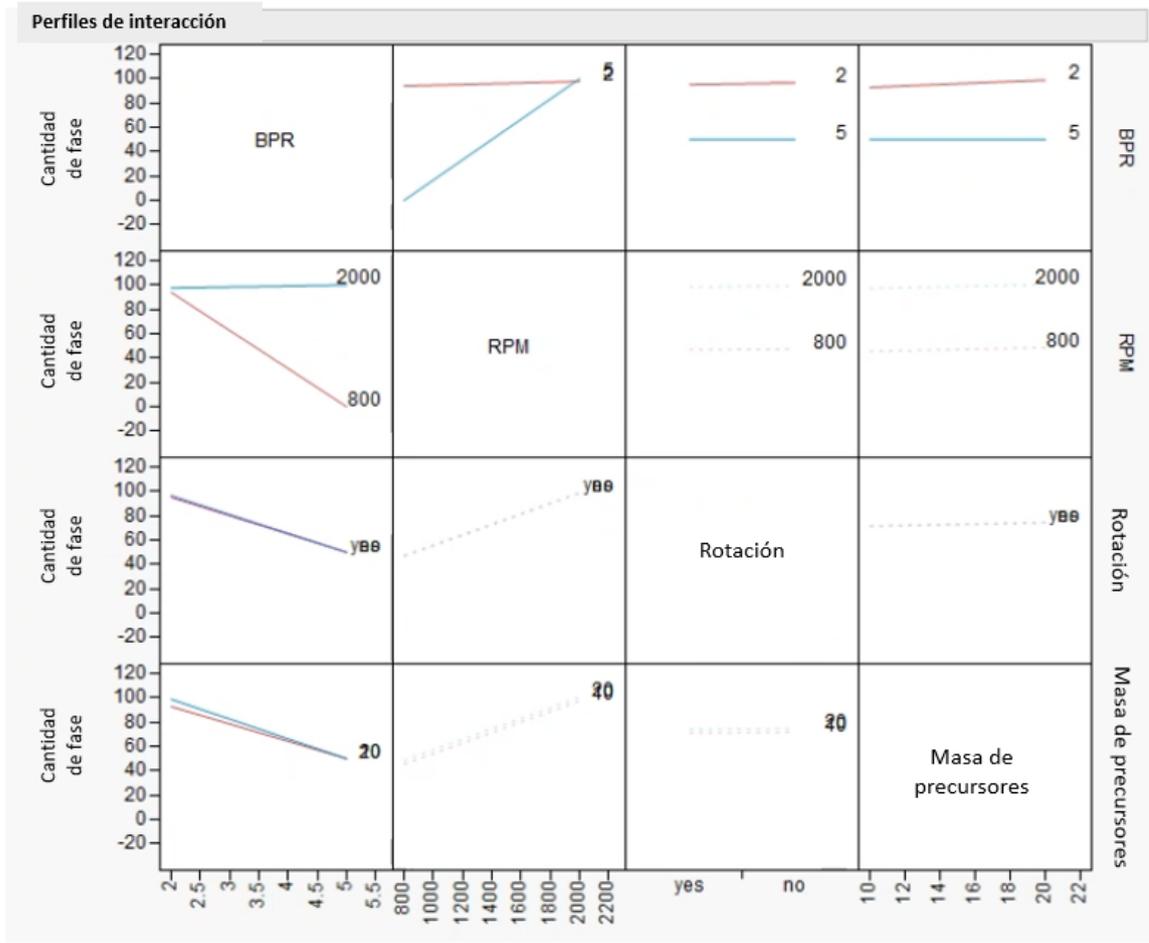


Figura 19. Perfiles de interacción de la fracción de fase de los experimentos preliminares, síntesis de Mg<sub>2</sub>Si no dopado.

La velocidad y la BPR resultaron ser las variables más importantes para las dos variables de respuesta ensayadas, el tamaño de las partículas y la fracción de fase, quedando en ambos casos la masa de precursores y el cambio de rotación como variables no importantes en la molienda de Mg<sub>2</sub>Si no dopado. No tener partículas pequeñas significaría una reacción no muy buena y por lo tanto una mala pureza. Además, como el Mg<sub>2</sub>Si es más frágil que el Si, tener en su mayoría solo partículas pequeñas indica una reacción exitosa y, por lo tanto, una buena fracción de fase, ya que antes de que el Mg<sub>2</sub>Si comience a reducir su tamaño de partícula, todos los elementos de la mezcla reaccionan, lo que significa una buena formación de fase. Esta es la razón por la cual la velocidad y la BPR resultaron ser los factores más importantes entre los 4 estudiados tanto en tamaño de partícula como en fracción de fase. Tomando en cuenta esta información, se diseñó el siguiente conjunto de experimentos. La velocidad y el BPR continuaron

siendo factores considerados para el siguiente conjunto de experimentos, esta vez dejando fuera al cambio de rotación y la masa precursora. Dos nuevas variables sustituyeron a las que demostraron no ser importantes, estas nuevas variables fueron el tiempo y la frecuencia de cambio direccional (DCF por sus siglas en inglés). El tiempo tiende a ser un factor importante en la aleación mecánica, normalmente en el orden de horas. Sin embargo, el nuevo UHEBM puede tener la capacidad de reducir el tiempo total que los estudios previos sobre estos materiales mostraron que era necesario (Sankhla y col., 2018). Por otro lado, surgió el interés de saber si la frecuencia del cambio de rotación tuvo una influencia importante en el producto final. Comparando los molinos antiguos con este novedoso UHEBM, la capacidad de cambiar la dirección de rotación es una de las características especiales que tiene este nuevo molino y otros no. Es por eso por lo que se decidió considerar estas dos nuevas variables, dejando la velocidad y el BPR en el nuevo diseño.

## **VI. SEGUNDO CRIBADO DE VARIABLES CON $Mg_2Si$ NO DOPADO Y $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ NO DOPADO.**

### VI.1 Metodología del experimento.

Para el segundo conjunto de experimentos, se probaron dos materiales no dopados diferentes,  $Mg_2Si$  y  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ . Una vez más, se utilizó un experimento factorial fraccionado  $2^{4-1}$  más un punto medio para identificar las variables más importantes en este nuevo diseño. El Cuadro 5 muestra los factores o variables utilizados para este conjunto de experimentos. Las variables de respuesta fueron el tamaño de partícula y el % de impurezas. Los diferentes tamaños de partículas se determinaron utilizando el pico más alto de la gráfica. Por otro lado, el % de impurezas se determinó mediante un análisis de fase semicuantitativo con el software EVA, basado en las alturas de los diferentes picos, resultados del análisis XRD. Se utilizó una masa de precursores de 20g teniendo en cuenta que los resultados anteriores mostraban que la masa inicial no era un factor crucial y se utilizó un valor de 20 g (nivel alto en el último diseño) con la intención de

recolectar la mayor cantidad de material posible. El martilleo en medio del proceso se realizó para cada experimento.

Cuadro 5. Factores utilizados durante el segundo cribado de variables para la síntesis de  $Mg_2Si$  no dopado y  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  no dopado utilizando un UHEBM.

	<b>Velocidad (RPM)</b>	<b>BPR</b>	<b>DCF (min)</b>	<b>Tiempo (h)</b>
<b>Valor alto</b>	2000	5	60	4
<b>Valor bajo</b>	800	2	15	2

Se utilizaron dos diseños de experimentos factoriales fraccionados  $2^{4-1}$ , uno para  $Mg_2Si$  y otro para  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ . Se realizaron un total de 9 experimentos para cada diseño de experimentos (ver Cuadro 15 en los anexos).

## VI.2 Resultados.

En el Cuadro 6 se muestra un resumen de los resultados del tamaño de partícula y % de impurezas de la síntesis de  $Mg_2Si$  y  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$

Cuadro 6. Esta vez se utilizó una nueva codificación. «Composición (XX)-Speed-BPR-DCF-Time». La composición puede ser  $Mg_2Si$  o  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$

Cuadro 6. Resumen de los resultados de la síntesis de  $Mg_2Si$  y  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  no dopado, reportando el tamaño de partícula y el % de impurezas. Diseño factorial fraccionado del experimento más un experimento de punto medio. Se utiliza la codificación "Composición (XX)-Speed-BPR-DCF-Time" para nombrar cada experimento.

Experimento	Velocidad (RPM)	BPR	DCF (min)	Horas (h)	Tamaño de partícula ( $\mu m$ )	Impurezas (%)
$Mg_2Si$ -2000-5-60-2	2000	5	60	2	17.18	0
$Mg_2Si$ -800-2-15-4	800	2	15	4	1000	10
$Mg_2Si$ -800-5-60-4	800	5	60	4	1500	100
$Mg_2Si$ -2000-2-60-4	2000	2	60	4	30.07	0
$Mg_2Si$ -800-2-60-2	800	2	60	2	1000	4.2
$Mg_2Si$ -2000-2-15-2	2000	2	15	2	39.78	0
$Mg_2Si$ -800-5-15-2	800	5	15	2	1000	3.8
$Mg_2Si$ -2000-5-15-4	2000	5	15	4	17.18	0
$Mg_2Si$ -1400-3.5-37.5-3	1400	3.5	37.5	3	57.77	0
$Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ -2000-5-60-2	2000	5	60	2	8.94	0
$Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ -800-2-15-4	800	2	15	4	1000	100
$Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ -800-5-60-4	800	5	60	4	1000	100
$Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ -2000-2-60-4	2000	2	60	4	15.65	0
$Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ -800-2-60-2	800	2	60	2	1500	100
$Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ -2000-2-15-2	2000	2	15	2	18.86	0
$Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ -800-5-15-2	800	5	15	2	1500	100
$Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ -2000-5-15-4	2000	5	15	4	10.77	0
$Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ -1400-3.5-37.5-3	1400	3.5	37.5	3	17.18	0

Los diferentes gráficos de tamaño de partícula se pueden encontrar en la sección de anexos, en la Figura 42 y la Figura 43.

Las muestras con un tamaño de partícula de 1500  $\mu\text{m}$  fueron muestras que no se parecían al producto final deseado después del tiempo de síntesis (un ejemplo se puede ver en la Figura 14), mientras que los experimentos con un tamaño de partícula de 1000  $\mu\text{m}$  fueron muestras que tenían un tamaño de partícula que podía distinguirse a simple vista o que cuando se colocaban en el analizador de tamaño de partícula, el análisis resultó tener el pico más alto alrededor de los 1000  $\mu\text{m}$ . Un ejemplo de un experimento con el pico más alto alrededor de 1000  $\mu\text{m}$  se muestra en la Figura 20.

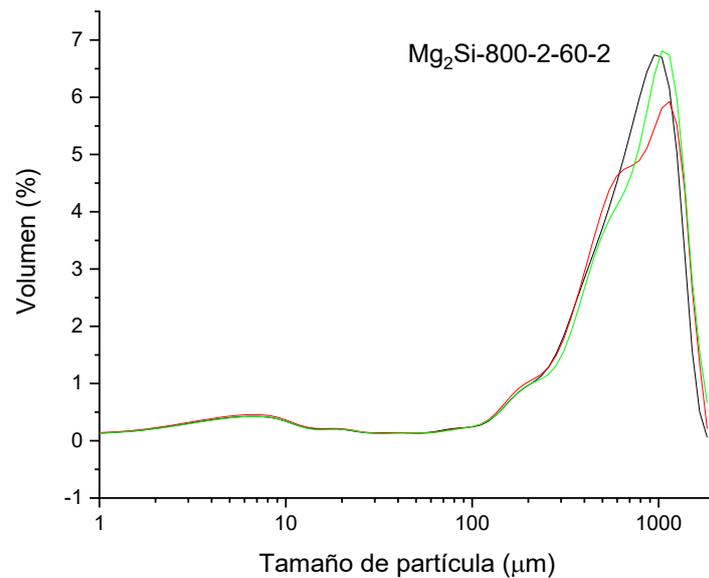


Figura 20. Diagrama de tamaño de partícula del Mg<sub>2</sub>Si-800-2-60-2 de la síntesis de Mg<sub>2</sub>Si, ejemplo de una muestra con el pico más alto alrededor de 1000  $\mu\text{m}$ .

Hablando del % de impurezas, las muestras con un 100% de impurezas eran muestras que no podían ser sinterizadas y por lo tanto no se podía hacer una medición XRD, esto porque el polvo no se parecía al producto deseado después del proceso de síntesis o el tamaño de partícula era demasiado grande para ser

sinterizado, sugiriendo la existencia de cantidades considerables de Mg sin reaccionar, haciendo peligrosa la sinterización.

Figura 21 muestra el resultado del análisis XRD realizado para el segundo diseño de experimentos  $2^{k-1}$ , para las muestras de  $Mg_2Si$ , mostrando las impurezas encontradas en las diferentes muestras. Las líneas base de  $Mg_2Si$ , silicio y grafito se muestran en la parte inferior del gráfico. Las diferentes gráficas muestran una síntesis exitosa de  $Mg_2Si$  no dopado, aunque algunas muestras muestran pequeñas impurezas de grafito, silicio y magnesio. Se cree que las impurezas de grafito provienen de las láminas de grafito utilizadas en el proceso de sinterización y el hecho de no deshacerse completamente de ellas durante el proceso de pulido. Se atribuyen las impurezas de silicio a los frascos de síntesis utilizados, estos frascos probablemente no fueron limpiados en su totalidad y correctamente, ya que el proceso de limpieza después de la síntesis puede llegar a ser muy difícil. La pequeña impureza de Mg también puede provenir de un proceso de síntesis previo y una limpieza no óptima después. Sin embargo, los espectros muestran una síntesis exitosa para las muestras medidas.

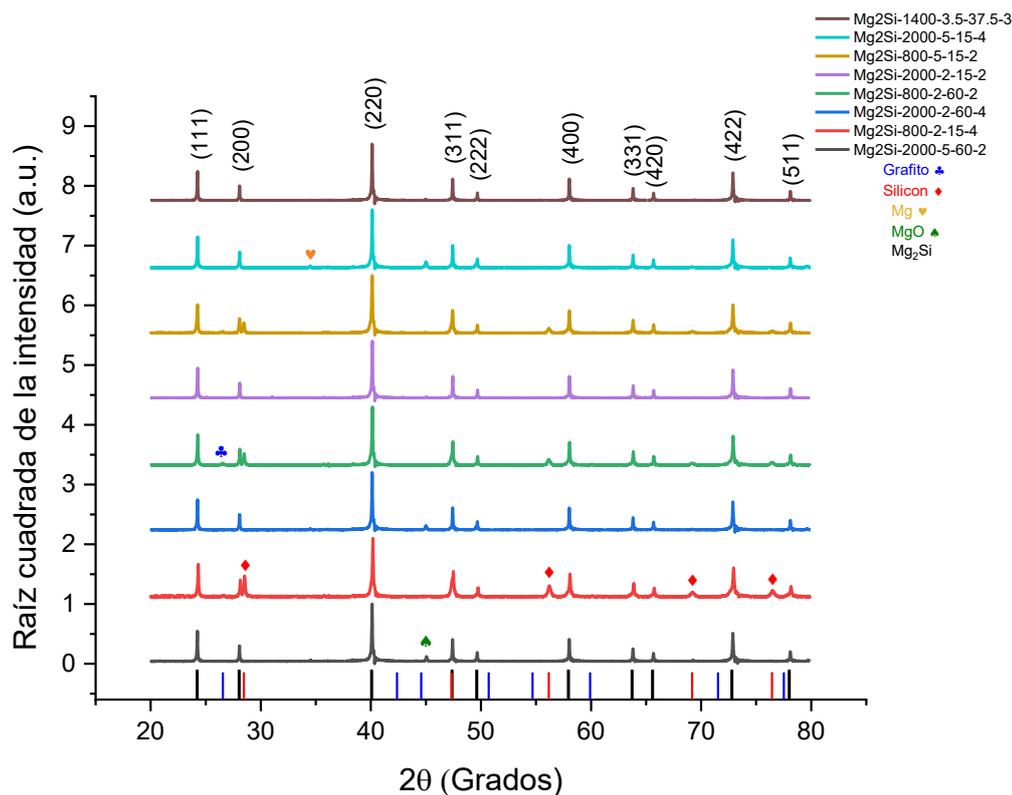


Figura 21. Análisis XRD de la segunda ronda de experimentos, factorial fraccionada  $2^{k-1}$  de  $Mg_2Si$  no dopado.

Los resultados del análisis XRD para  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  no dopado se muestran en la Figura 22 (las referencias  $Mg_2Si$  y  $Mg_2Sn$  se muestran en la parte inferior del gráfico), donde se puede ver que solo se reportan 5 de los 9 espectros. El resto de los espectros no pudieron ser adquiridos debido a que el material no tenía la calidad suficiente para sinterizar un pellet de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ . Para estas muestras, el polvo después del proceso de molienda tenía un tamaño de partícula muy grande (podía distinguirse a simple vista, reportando con un tamaño de partícula de  $1000 \mu m$  en el Cuadro 6), o no se parecía en absoluto al producto deseado (reportado con un tamaño de partícula de  $1500$  en el

Cuadro 6). Este hecho indica que la síntesis de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  es más difícil en comparación con  $Mg_2Si$ , donde solo 1 muestra no pudo ser sinterizada y analizada adecuadamente con XRD. Sin embargo, todas las muestras que pudieron ser analizadas no presentaron impurezas, como se ve en la Figura 22. Las muestras que utilizaron una velocidad baja durante estos diferentes experimentos fueron

las que no pudieron ser sinterizadas adecuadamente y por lo tanto se consideró que tenían un 100% de impurezas para el análisis estadístico.

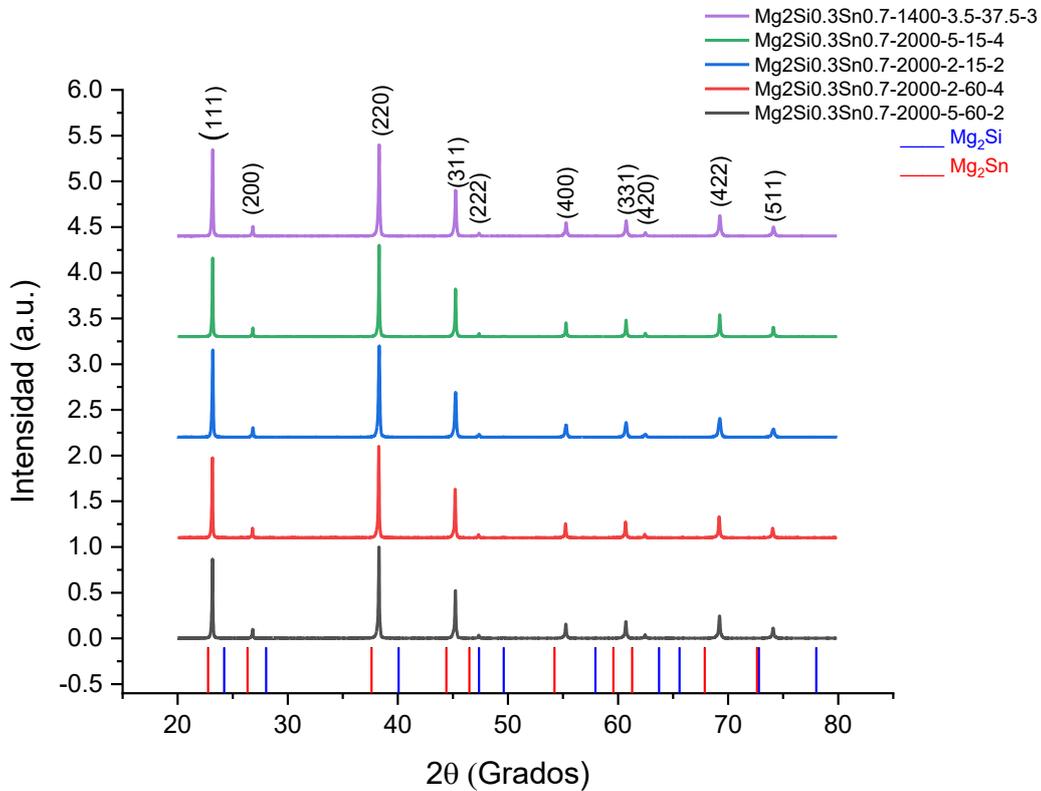


Figura 22. Análisis XRD de la segunda ronda de experimentos, factorial fraccionada  $2^{k-1}$  de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  no dopado.

### VI.3 Discusión.

#### VI.3.1 $Mg_2Si$ no dopado.

Después de finalizar toda la síntesis y las mediciones, se llevó a cabo el análisis estadístico. Se deseaba un cribado de las variables; por lo tanto, un análisis factorial fraccionado mostró los siguientes resultados. Figura 23 muestra el diagrama de Pareto resultante después del análisis estadístico para el tamaño de partícula como variable de respuesta. Como se puede ver, la velocidad resultó ser la variable más importante del nuevo conjunto de variables utilizadas (velocidad, BPR, DCF y tiempo) en este segundo cribado. La segunda variable o interacción más importante resultó ser la interacción entre la velocidad y la BPR, al igual que

en la primera evaluación (ver Figura 16). Sin embargo, comparando la velocidad con las otras variables y las interacciones con otras variables, el resto de ellas no fueron importantes, al menos dentro de los límites de los valores utilizados para cada variable, como muestra el diagrama de Pareto.

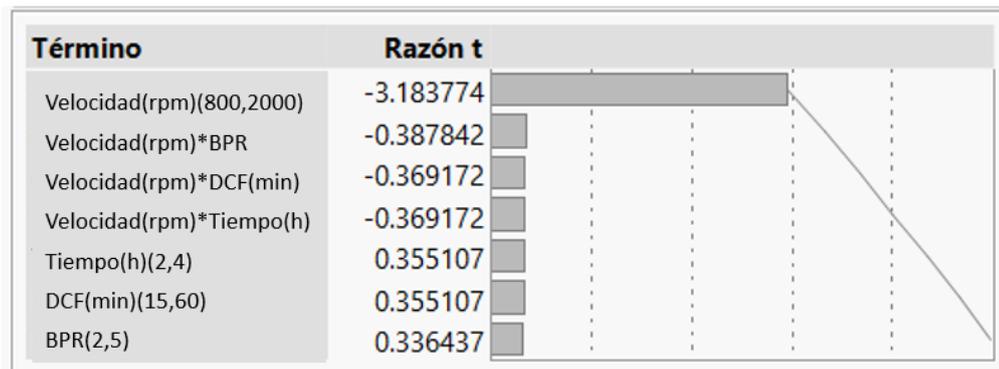


Figura 23. Diagrama de Pareto para el tamaño de partícula de la segunda ronda de experimentos, síntesis de Mg<sub>2</sub>Si no dopado.

Echando un vistazo a los perfiles de interacción del tamaño de partícula como variable de respuesta para la síntesis de Mg<sub>2</sub>Si no dopado, que se muestra en la Figura 24, la alta importancia de la velocidad se puede ver fácilmente con los gráficos en la primera fila, donde las líneas azules (2000 rpm) resultan en los tamaños de partícula más pequeños independientemente del otro factor en comparación con las líneas rojas (800 rpm), donde se puede observar un ligero cambio de resultados al utilizar los diferentes valores de los otros factores. Sin embargo, la diferencia en los resultados es muy pequeña. Se pueden apreciar ligeras interacciones entre la velocidad y las otras variables, mirando las dos líneas formando pequeños ángulos en los gráficos ubicados en la primera columna, aunque estas interacciones son pequeñas ya que las líneas son casi paralelas. Esta afirmación es sostenida por el diagrama de Pareto, donde las barras de la interacción de la velocidad y los otros tres factores son pequeñas. Al igual que en los perfiles de interacción anteriormente analizados, las líneas punteadas pertenecen a la información que no se pudo obtener directamente debido al diseño  $2^{k-1}$  realizado. Esto no es realmente un problema ya que todos los efectos individuales fueron determinados y esta información es suficiente para

obtener una conclusión sobre las variables importantes, en este caso principalmente la velocidad.

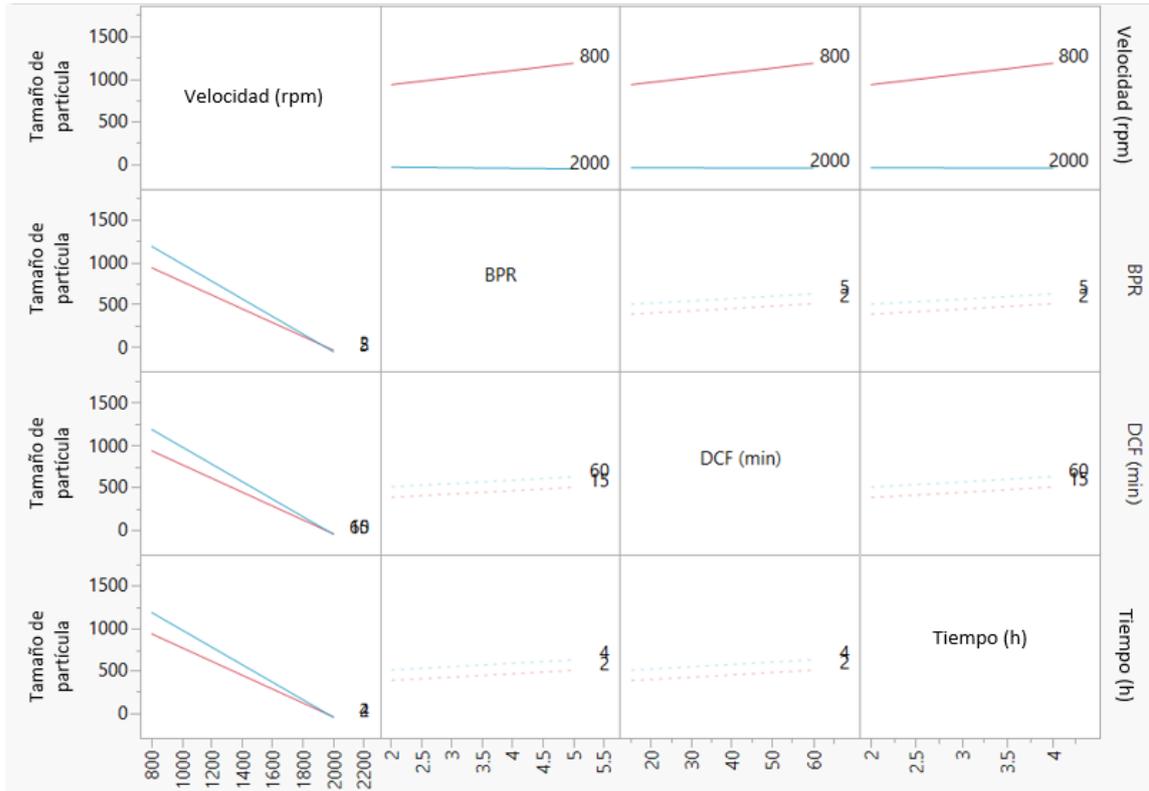


Figura 24. Perfiles de interacción del tamaño de partícula para la segunda ronda de experimentos, síntesis de  $Mg_2Si$  no dopado.

Analizando el diagrama de Pareto de la variable de respuesta % de impurezas, que se muestra en la Figura 25 resultó ser la variable más importante, seguida del tiempo y la interacción entre el tiempo y la velocidad en tercer lugar. La importancia de estos tres factores/interacciones fue muy similar, ya que las barras tenían una longitud o estimación similar. De hecho, la importancia del tiempo y la interacción del tiempo con la velocidad tenían la misma longitud, pero aun así la velocidad resultó ser la variable más importante en la síntesis de  $Mg_2Si$  sin impurezas, aunque la longitud de las barras de los otros factores e interacciones no eran muy diferentes.

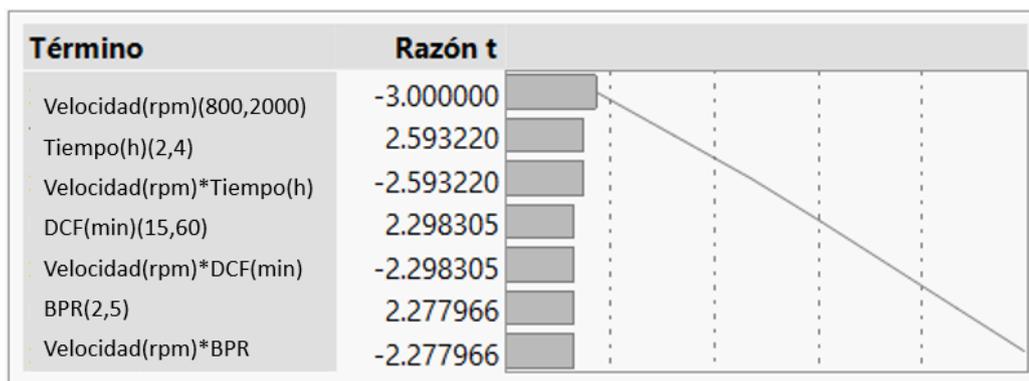


Figura 25. Diagrama de Pareto para el % de impurezas de la segunda ronda de síntesis de experimentos, de  $Mg_2Si$  no dopado.

Figura 26 muestra los perfiles de interacción de las variables utilizadas para el segundo cribado utilizando  $Mg_2Si$  no dopado, para el % de impurezas como variable de respuesta. Lo más importante a destacar es la importancia de la velocidad, que se muestra en la primera fila de los perfiles de interacción. Independientemente de la comparación con otros factores, un alto nivel de velocidad siempre mostró un bajo porcentaje de impurezas, que se pueden apreciar en las líneas azules de la primera fila de los tres gráficos diferentes. Esto indica que la velocidad como factor tiene un dominio sobre la cantidad de impurezas, por lo que es la variable más importante entre las analizadas. Además, existe una interacción entre este importante factor y el resto de las variables ensayadas, que se puede apreciar fácilmente por la intersección y los ángulos formados en las tres gráficas diferentes de la primera fila, específicamente cuando se utiliza el bajo nivel de velocidad (800 rpm). En este caso se necesita la influencia de otro factor para obtener un valor bajo de impurezas, esto sucede con la velocidad y su interacción con todos los demás factores (BPR, DCF y tiempo). Si se analiza de cerca el gráfico de la primera fila, cuarta columna, la línea roja está (800 rpm) más cerca de la línea azul (2000 rpm), casi tocándola, lo que significa que la influencia de la variable tiempo es importante cuando se usa un bajo nivel de velocidad para obtener el menor porcentaje de impurezas posible. Esto señala la mayor importancia del tiempo en comparación con el resto de los factores analizados, siendo esta la razón por la cual el tiempo y la interacción entre el tiempo y la velocidad aparecen en segundo y tercer lugar en el diagrama de Pareto (ver Figura 25). Al igual que los otros perfiles de interacción analizados,

las líneas punteadas representan la información sacrificada que no se pudo obtener directamente debido al uso de un diseño factorial. Sin embargo, todavía se obtiene la importancia de los efectos individuales, que es suficiente información para concluir que la velocidad y el tiempo resultaron ser las variables más importantes para la síntesis de  $Mg_2Si$  no dopado con el menor porcentaje de impurezas posible.

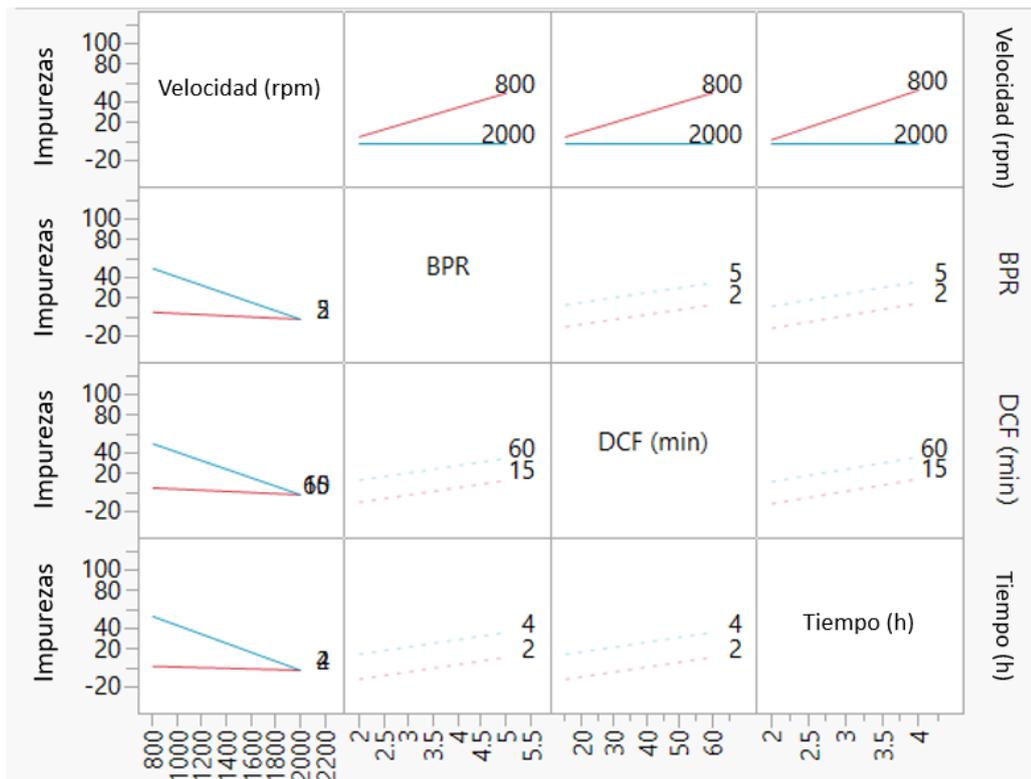


Figura 26. Perfiles de interacción de las impurezas para el segundo cribado de variables, síntesis de  $Mg_2Si$ , no dopado.

### VI.3.2 $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ No dopado.

El mismo análisis estadístico se realizó para  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  no dopado utilizando un diseño de experimentos factorial  $2^{4-1}$ , obteniendo los siguientes resultados. La Figura 27 muestra el diagrama de Pareto obtenido, donde se observó que la velocidad era el factor más crucial, seguido por el tiempo y la interacción entre el tiempo y la velocidad. Por otro lado, BPR y DCF, junto con sus interacciones con la velocidad, resultaron no ser cruciales para una síntesis de bajo tamaño de partícula.

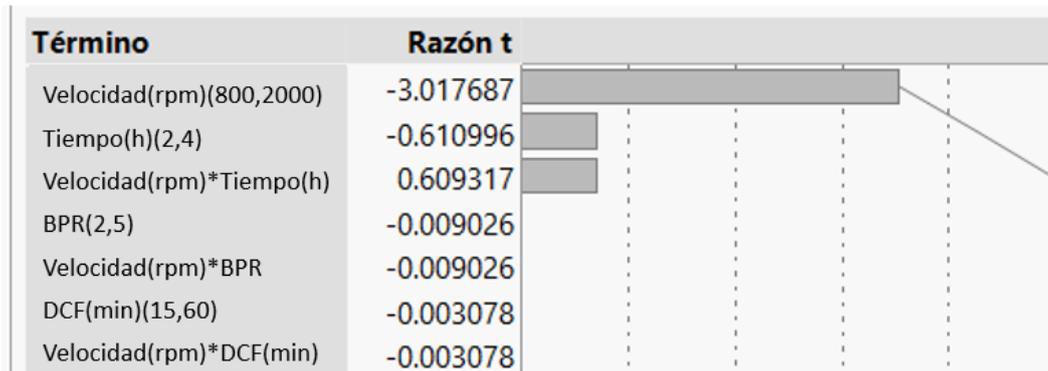


Figura 27. Diagrama de Pareto para el tamaño de partícula de la segunda ronda de síntesis de experimentos, de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  no dopado.

Observando los perfiles de interacción, que se pueden ver en la Figura 28, en la primera fila de la figura, donde la línea azul correspondiente a la alta velocidad de 2000 rpm entregó siempre el tamaño de partícula más pequeño posible, mientras que una velocidad baja de 800 rpm no pudo obtener los resultados dados por una molienda de alta velocidad. No hay interacción entre la velocidad y BPR, así como entre la velocidad y el DCF, ya que las dos líneas son paralelas entre sí, como se ve en los gráficos ubicados en la segunda y tercera fila de la primera columna. Sin embargo, se puede observar una interacción entre los factores velocidad y tiempo en el gráfico ubicado en la cuarta fila, primera columna, se forma un ángulo entre las dos líneas que evidencia la interacción. La relevancia del tiempo se puede ver en el gráfico ubicado en la primera fila, cuarta columna, donde la línea roja (800 rpm) muestra un resultado de tamaño de partícula más pequeño cuando se usa el valor de tiempo alto. Todas estas afirmaciones se confirman observando el diagrama de Pareto (Figura 27), dejando la velocidad como la variable más importante, seguida del tiempo.

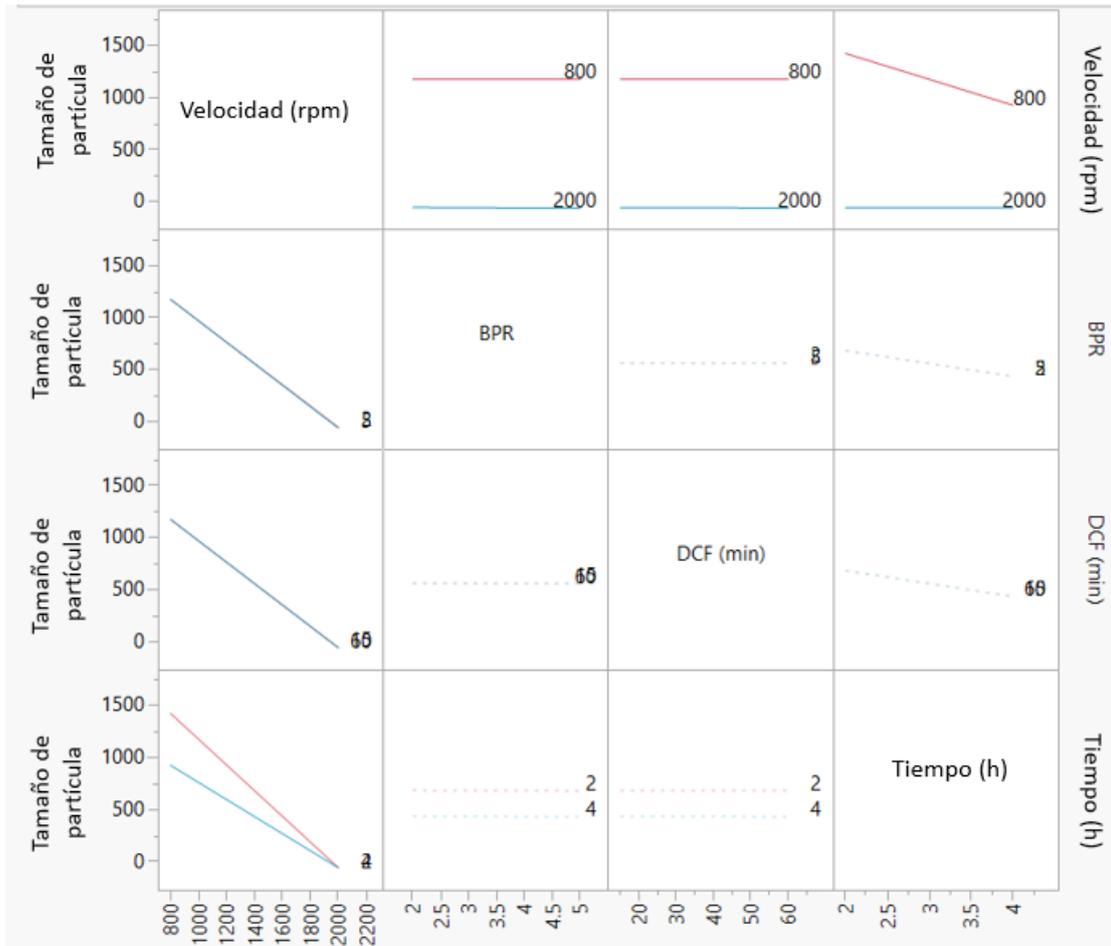


Figura 28. Perfiles de interacción del tamaño de partícula para la segunda ronda de experimentos, síntesis de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  no dopado.

Finalmente, considerando el análisis estadístico del porcentaje de impurezas como variable de respuesta, la Figura 29 muestra que la velocidad es el único factor importante durante la molienda para obtener un producto puro, teniendo en cuenta los rangos de los valores y factores utilizados. Esto podría significar que una velocidad de 800 rpm está demasiado lejos del rango de trabajo durante la síntesis de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ , independientemente de los otros factores involucrados.

<b>Término</b>	<b>Razón t</b>
Velocidad(rpm)(800,2000)	-3.000000
Tiempo(h)(2,4)	-1.066e-16
Velocidad(rpm)*DCF(min)	-1.066e-16
BPR(2,5)	0.000000
DCF(min)(15,60)	0.000000
Velocidad(rpm)*BPR	0.000000
Velocidad(rpm)*Tiempo(h)	0.000000

Figura 29. Diagrama de Pareto para el % de impurezas de la segunda ronda de síntesis de experimentos, de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  no dopado.

En la Figura 30, observando los gráficos ubicados en la primera fila, las dos líneas son completamente paralelas entre sí, es decir, la interacción es nula entre la velocidad y el resto de los factores. En los mismos gráficos, la línea de 2000 rpm siempre dio el menor % de impurezas posible, mientras que la línea de 800 rpm arrojó el mismo 100% de impurezas, ya que todas las muestras que se molieron a baja velocidad no pudieron sinterizarse ni sintetizarse. Esto puede indicar que para sintetizar con éxito  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ , se necesita un 800 rpm más alto. Sin embargo, 2000 rpm pueden ser demasiada energía en el sistema. La velocidad resultó ser la variable más crucial en la síntesis de este material.

Se decidió llevar a cabo el último paso de la experimentación centrándonos en la composición  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ , ya que estudios previos han demostrado que tiene buenas propiedades TE (Farahi y col., 2019). Los resultados estadísticos mostraron que los factores más importantes en la buena síntesis, así como un pequeño tamaño de partícula en este material eran la velocidad y el tiempo. Además, 800 rpm demostraron estar muy lejos del rango de trabajo. Teniendo en cuenta los resultados, se realizó un diseño de experimentos final, ahora solo teniendo dos variables involucradas (velocidad y tiempo) y dopando el material, con la intención de saber en qué parte del modelo que se iba a construir estarían las mejores propiedades termoeléctricas alcanzables.

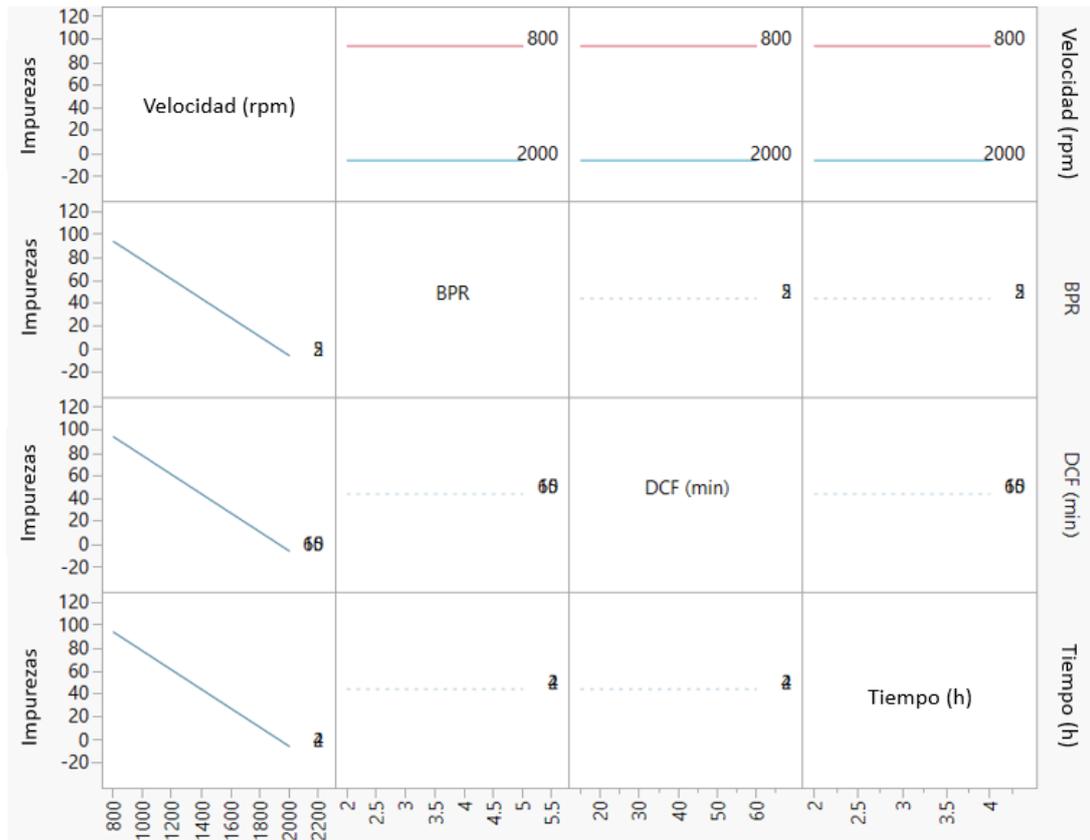


Figura 30. Perfiles de interacción del % de impurezas para la segunda ronda de experimentos, síntesis de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  no dopados.

## VII OPTIMIZACIÓN DE $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ DOPADO TIPO N.

### VII.1 Metodología del experimento.

Como conjunto final de experimentos, la síntesis de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  tipo n dopado con 3,5% de Bi, se realizó utilizando la información adquirida con los dos primeros grupos de experimentos. La composición nominal para las muestras que fueron completamente caracterizadas fue  $Mg_{2.06}Si_{0.3}Sn_{0.665}Bi_{0.035}$ . Dado que la composición utilizada es bastante cercana a la utilizada en los experimentos anteriores, las conclusiones y decisiones tomadas después de los experimentos anteriores también son válidas para el material dopado. Para estos experimentos, el tiempo y la velocidad fueron las dos variables utilizadas, dejando constante la relación bola a polvo y la de frecuencia de cambio direccional para todos los experimentos, siendo de 2 y 15 minutos respectivamente. Se utilizó un diseño de experimentos de área de superficie de respuesta para identificar los valores

óptimos con el fin de obtener la mejor respuesta con el equipo utilizado. Se realizaron estos experimentos después de identificar las variables más importantes, en este caso tiempo y velocidad. Los valores mostrados en el Cuadro 7 fueron los utilizados para este grupo final de experimentos:

Cuadro 7. Factores y valores utilizados en el diseño de la superficie de respuesta para la síntesis de dopado tipo n  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ .

Factor	Bajo	Medio Bajo	Medio	Medio Alto	Alto
Velocidad (rpm)	1000	1200	1500	1800	2000
Tiempo (min)	30	40	60	80	90

Es importante mencionar que antes de la selección de la región de los parámetros de síntesis, se realizó un "barrido" sobre el valor medio de velocidad, tratando de encontrar el valor de tiempo más bajo que diera una reacción exitosa (polvo que parecía el producto deseado) con una velocidad de 1500 rpm, siendo este valor de 30 minutos. La razón por la cual se seleccionó 90 minutos como el valor de tiempo alto fue para dejar 60 minutos como el valor de tiempo medio, ya que se observó durante experimentos previos que 60 minutos a una velocidad de 2000 rpm era suficiente para obtener un polvo que se parecía al producto deseado. Esto se observó durante el proceso de martilleo del segundo cribado de variables, utilizando  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ , a mitad de la molienda de un tiempo total de 2 horas a 2000 rpm. Al final, el objetivo era construir un modelo similar al que se muestra en la Figura 12.

Se realizaron un total de 13 experimentos, 9 únicos y 4 réplicas en los valores de velocidad y tiempo medios (ver Cuadro 16 en los anexos).

Dado que el material que se utilizó tiene una estructura cúbica, se utilizó la (Ecuación 10) junto con la (Ecuación 11) con los diferentes difractómetros XRD.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2} \text{ (Ecuación 10)}$$

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (Ecuación 11)}$$

Donde  $d$  es el espaciado de la red,  $(hkl)$  son los índices de Miller,  $a$  es el parámetro de red,  $n$  es igual a 1,  $\lambda$  es la longitud de onda utilizada (1.5406 Å) y  $\theta$  es el ángulo entre el rayo de incidencia y la superficie del cristal.

Las propiedades termoeléctricas se midieron utilizando diferentes equipos. Se utilizó un equipo de caracterización de Laser Flash (NETZSCH) para estimar la difusividad térmica y luego se utilizó la (Ecuación 12) para calcular la conductividad térmica.

$$\kappa = \rho C_p \alpha \text{ (Ecuación 12)}$$

Donde  $\kappa$  es la conductividad térmica (W/m·K),  $\rho$  es la densidad (kg/m<sup>3</sup>) medida con el método de Arquímedes,  $C_p$  es la capacidad calorífica de Dulong-Petit a presión constante (J/K·kg) que se obtuvo del límite de Dulong-Petit (Borup y col., 2015) y  $\alpha$  es la difusividad térmica (m<sup>2</sup>/s).

La conductividad térmica de la red se calculó a partir de la (Ecuación 5) utilizando el valor de conductividad térmica calculado con la (Ecuación 12). La conductividad térmica electrónica se calculó a partir de la (Ecuación 6) y (Ecuación 7).

El coeficiente de Seebeck y la conductividad eléctrica se midieron simultáneamente utilizando un equipo especial desarrollado en el Centro Aeroespacial Alemán (DLR). El equipo se llama HTS-Sigma y es capaz de medir  $\sigma$  y  $S$  en una región de temperatura entre 300K y 1000K. Para la determinación de  $S$ , se mide un voltaje resultante proveniente de un gradiente de temperatura aplicado a través de la muestra. Este equipo cuenta con dos calentadores de

gradiente, dando la ventaja de variar la temperatura en dos direcciones. El voltaje inducido térmicamente, así como el gradiente de temperatura, se miden con dos termopares tipo N revestidos. Estos termopares se presionan sobre la muestra con la ayuda de resortes planos de tungsteno-renio, que proporcionan un buen acoplamiento térmico entre los termopares y la muestra. La conductividad eléctrica se mide conduciendo una corriente a través de la muestra con la ayuda de la vaina de los termopares, mientras que las otras dos sondas miden el voltaje resultante. Teniendo en cuenta la magnitud de la corriente, el voltaje y la geometría de la muestra utilizada, se puede calcular la conductividad eléctrica. (J. de Boor y col., 2012).

Las muestras que se utilizaron para la caracterización microestructural se incrustaron y luego se pulieron utilizando un método especial que no utiliza agua debido a problemas con la oxidación del material. Este método de pulido fue desarrollado por DLR. Las muestras se lijaron primero con papel SiC, luego se pulieron utilizando una suspensión de diamante en etanol con tamaños de partículas de 3, 1 y 0,25 micras. Las muestras se sometieron a un baño ultrasónico durante 5 minutos y luego se limpiaron con un disco de pulido de neopreno y etanol durante 10 minutos.

Las imágenes SEM, así como el análisis EDX se llevaron a cabo con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido Zeiss Ultra 55 SEM, con un detector Zeiss QBSE, que también está equipado con un equipo Oxford (PentaFETx3) para el análisis EDX. Las imágenes obtenidas también fueron útiles para analizar el tamaño de grano promedio de las muestras. El tamaño de granos de las muestras se determinó utilizando el software ImageJ, en el que se midió y promedió el diámetro de 30 granos seleccionados al azar, haciendo esto para cada muestra.

## VII.2 Resultados.

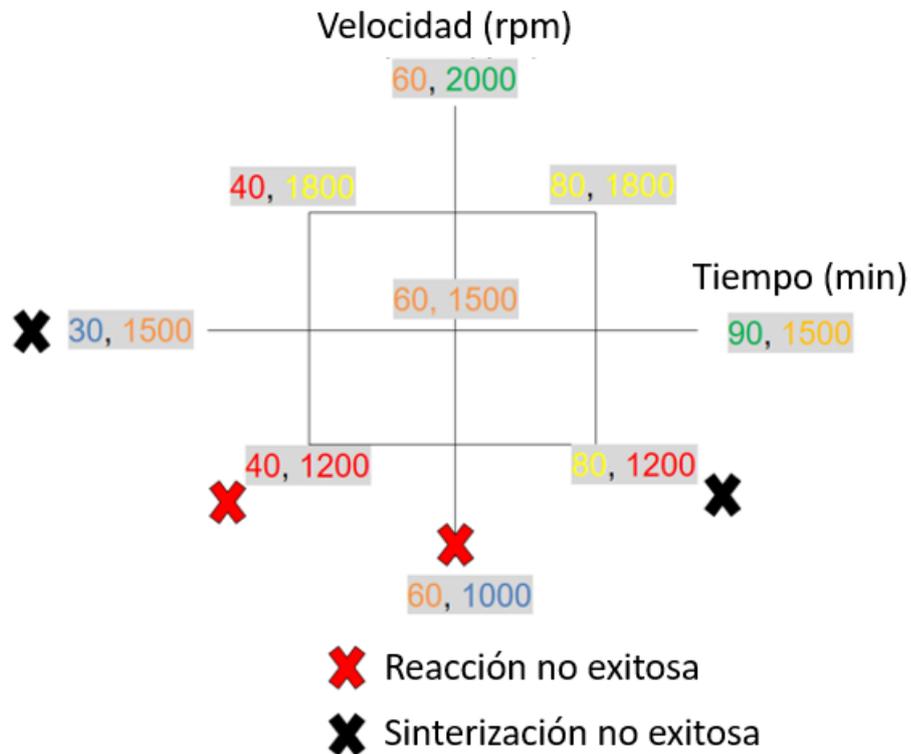
En el Cuadro 8, se identifican los pellets que se sinterizaron con éxito, así como la cantidad de polvo recolectado después del final del proceso de síntesis. Este

resultado se incluye porque será importante para investigaciones futuras utilizando este método de síntesis, ya que no se recoge una gran cantidad de polvo al final del proceso. La mayor parte de polvo resultante en la mayoría de las configuraciones se atascó críticamente en las paredes. Se cree que esto sucede debido a una combinación de varios factores, como la geometría de los frascos, la energía generada dentro de los frascos proveniente de la velocidad de rotación, el tamaño de las bolas, entre otros. Este problema no había aparecido en informes anteriores para la síntesis de este material utilizando aleación mecánica. Cabe señalar que no hay ninguna investigación de la síntesis de este material utilizando el molino de bolas de ultra alta energía Retsch. Sin embargo, una investigación al respecto debe hacerse en el futuro. Se utilizó una nueva codificación para estos experimentos finales, simplemente siendo "Speed-Time" utilizado para cada experimento. Otra dificultad que se encontró durante el proceso de síntesis fue que no para cada configuración, se obtuvo un polvo exitoso. El Cuadro 8 también describe qué experimentos fueron exitosos (verde) y cuáles no (rojo), así como qué experimentos no pudieron ser sinterizados adecuadamente (amarillo), obteniendo un pellet muy delgado que no podía ser fácilmente manipulado y que finalmente se rompió. Algunas de las réplicas tuvieron éxito y otras no tuvieron éxito, lo que significa que la reproducibilidad no se puede lograr fácilmente. Sin embargo, este hecho no se estudió en profundidad durante esta investigación y también deberá considerarse en futuras investigaciones.

Cuadro 8. Resumen de los pellets resultantes de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  dopado después de la sinterización. Una codificación de "Speed-Time" se utiliza para nombrar cada experimento. En el caso de las réplicas, se colocan números consecutivos al final de la codificación para identificar el experimento.

Código	Velocidad	Tiempo	Cantidad recogida de 20 g de precursores (g)
1500-60-1	1500	60	2.35
1200-40	1200	40	12.73
2000-60	2000	60	3.64
1200-80	1200	80	6.33
1800-80	1800	80	2.80
1500-60-2	1500	60	2.38
1500-30	1500	30	6.61
1500-60-3	1500	60	2.63
1000-60	1000	60	16.33
1800-40	1800	40	3.13
1500-90	1500	90	2.46
1500-60-4	1500	60	2.36
1500-60-5	1500	60	2.31

Además, la Figura 31 muestra otra forma de ver los experimentos que tuvieron y no tuvieron éxito, ordenados en un gráfico de tiempo vs velocidad. La marca roja señala los experimentos que no reaccionaron después del tiempo de síntesis, mientras que la marca negra señala los experimentos que no pudieron sinterizarse adecuadamente, obteniendo un pellet roto o un pellet muy delgado que no se pudo usar para medir las propiedades termoeléctricas. Los experimentos sin marca fueron debidamente sintetizados, sinterizados y caracterizados termoeléctricamente.



Factor	Bajo	Medio bajo	Medio	Medio alto	Alto
Velocidad (rpm)	1000	1200	1500	1800	2000
Tiempo (min)	30	40	60	80	90

Figura 31. Diagrama del diseño del experimento área superficial de respuesta para la síntesis de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  dopado tipo n, señalando los experimentos que no pudieron ser correctamente sintetizados o sinterizados, junto con la codificación por colores de los diferentes valores utilizados para el tiempo y la velocidad.

Con la Figura 31 se pueden identificar diferentes zonas en el gráfico. Por ejemplo, el uso de valores bajos de velocidad y valores bajos de tiempo conducirá a una reacción infructuosa, como el experimento 40-1200 o el experimento 60-1000. Por otro lado, al aumentar los valores, se obtiene una reacción exitosa. Sin embargo, no se logró hacer una buena sinterización, como con los casos del experimento 30-1500 y el experimento 80-1200. Esto sucedió porque tal vez no se obtuvo un tamaño de partícula lo suficientemente pequeño para los experimentos marcados con cruz negra en la Figura 31 o marcados en amarillo en el Cuadro 8 para sinterizar con éxito un pellet. Otra razón es el hecho de que la reacción fue completa, dejando Mg y/o Sn elemental. El Mg tiene un punto de fusión de  $650^\circ C$ ,

mientras que Sn tiene un punto de fusión de 231.9°C. La temperatura de sinterización utilizada durante el proceso de sinterización fue de 700°C. Los Mg y Sn elementales que no reaccionaron durante el proceso de aleación mecánica podrían haberse vuelto líquidos y prensados durante el proceso de sinterización, lo que resultó en gránulos delgados e inmanejables. Sin embargo, cuando se utilizan valores más altos, se obtienen reacciones exitosas, así como la sinterización exitosa de estos polvos. Los experimentos ubicados en la parte superior derecha de la Figura 31 pudieron ser sinterizados y caracterizados, sugiriendo que los valores entre esta zona del gráfico son los que se deben utilizar para la síntesis de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  tipo n.

Se decidió separar los experimentos en dos grupos, los pellets exitosos (Cuadro 9) y los fallidos (Cuadro 10).

Cuadro 9. Pellets exitosos para la síntesis de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  tipo n dopado.

Código	Velocidad	Hora
2000-60	2000	60
1800-80	1800	80
1500-60-2	1500	60
1800-40	1800	40
1500-90	1500	90
1500-60-4	1500	60
1500-60-5	1500	60

Cuadro 10. Pellets fallidos para la síntesis de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  tipo n dopado.

Código	Velocidad	Hora
1500-60-1	1500	60
1200-80	1200	80
1500-30	1500	30
1500-60-3	1500	60

En el caso de los pellets exitosos (verde en el Cuadro 8), se realizaron mediciones XRD para las diferentes muestras. Solo una de las réplicas se analizó con XRD debido a limitaciones de tiempo, el experimento 1500-60-4. Figura 32 muestra los gráficos XRD resultantes para las diferentes muestras medidas. Las líneas base  $Mg_2Si$  y  $Mg_2Sn$  se muestran en la parte inferior del gráfico. No se encontraron impurezas para estos experimentos y las diferentes gráficas muestran una síntesis exitosa de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  dopado tipo n. Además de eso, se determinó el parámetro de red para cada muestra, que se muestra en el Cuadro 11. En comparación con un valor de literatura tomado de (Kamila y col., 2019), así como con un valor calculado para una muestra no dopada ( $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  2000-2-15-2), los diferentes parámetros de red mostraron valores muy similares al reportado, confirmando una síntesis exitosa.

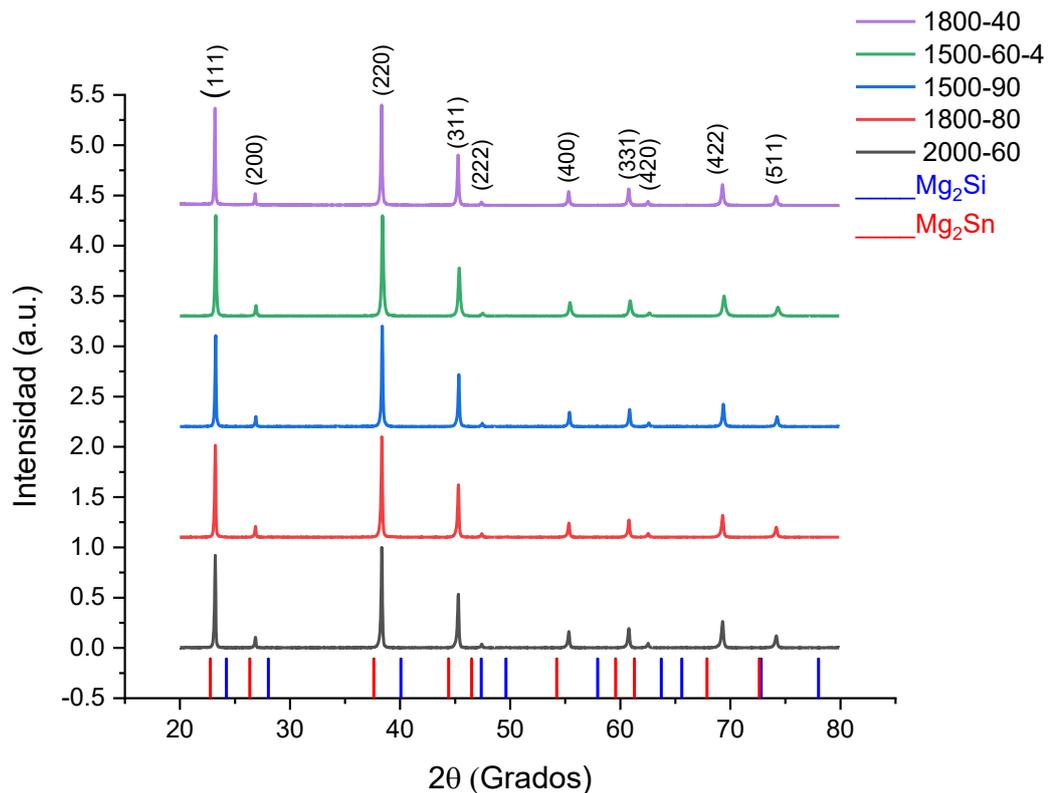


Figura 32. Análisis XRD de los experimentos exitosos de la optimización de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  tipo n dopado.

Cuadro 11. Parámetros de red calculados de las muestras exitosas de la optimización de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  tipo n, comparado con un valor de literatura tomado de (Kamila y col., 2019).

Muestra	Parámetro de celosía (nm)
1500-60-4	0.662
1500-90	0.663
1800-80	0.664
2000-60	0.664
1800-40	0.664
Muestra sin dopar ( $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ - 2000-2-15-2)	0.664
Literatura	0.665

Por otro lado, las muestras no exitosas (amarillas en el Cuadro 9) también se midieron mediante análisis XRD (Figura 33). Las líneas base  $Mg_2Si$  y  $Mg_2Sn$  se muestran en la parte inferior del gráfico. Una vez más, solo se midió una réplica. Las muestras 1500-60-3 y 1500-30 muestran análisis XRD decentes, aunque con picos no tan finos como los reportados en la Figura 32, lo que significa una reacción decente después de los dos pasos del proceso de molienda y sinterización. Aun así, la rotura de pellets resultante sugiere que las condiciones de molienda utilizadas para estas muestras no eran lo suficientemente buenas. Los picos de pureza se pueden encontrar en  $20.8^\circ$  para muestras 1500-60-3 y 1500-30. Este pico no está relacionado con Si, Sn, Mg o C y no pudo ser identificado. Un pico de Si apareció a  $28.8^\circ$  para la muestra 1500-30. Hablando de la muestra 1200-80, el espectro resultante muestra un pico más amplio que las dos muestras previas, lo que significa una reacción incompleta. Esta muestra también mostró impurezas de grafito, probablemente provenientes de las láminas de grafito utilizadas durante el proceso de sinterización, ya que fue particularmente difícil preparar esta muestra y deshacerse de las láminas sin romper la muestra en muchos pedazos. Se pueden ver pequeñas impurezas de silicio ( $28.8^\circ$  y  $76^\circ$ ), así como la impureza de contaminación que apareció en las otras dos muestras analizadas ( $20.8^\circ$ ). Los parámetros de red para estas tres muestras fueron calculados, como se muestra en la Cuadro 12. Los valores

obtenidos para los no exitosos son similares a los reportados en la literatura. Con estos dos resultados, el hecho de obtener resultados fallidos a pesar de que los parámetros de la red y los resultados de XRD fueron decentes, puede explicarse teniendo en cuenta un gran tamaño de partícula, donde se sintetizó el  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  tipo n exitosamente, pero no del todo. Los pellets delgados representan la pérdida de material durante la sinterización, donde los precursores no reaccionaron completamente y al tener puntos de fusión más bajos que el material deseado condujo a la pérdida de parte del material durante la sinterización.

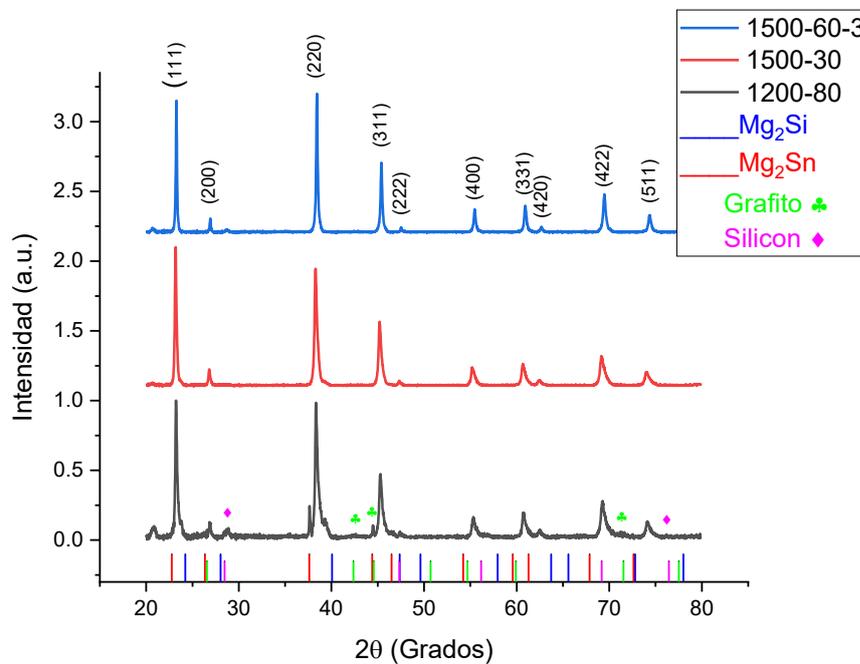


Figura 33. Análisis XRD de los experimentos fallidos de la optimización de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  de tipo n.

Cuadro 12. Parámetro de red calculado de las muestras no exitosas de la optimización de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  tipo n, en comparación con un valor de literatura tomado de (Kamila y col., 2019).

Muestra	Parámetro de celosía (nm)
1500-60-3	0.662
1500-30	0.665
1200-80	0.664
Literatura	0.665

Se determinaron las propiedades TE de los pellets exitosos, siendo este el coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica, la conductividad térmica, la conductividad térmica de la red y la figura de mérito. Figura 34 muestra las propiedades de transporte para las muestras exitosas, los pellets que se pudieron medir sin problemas.

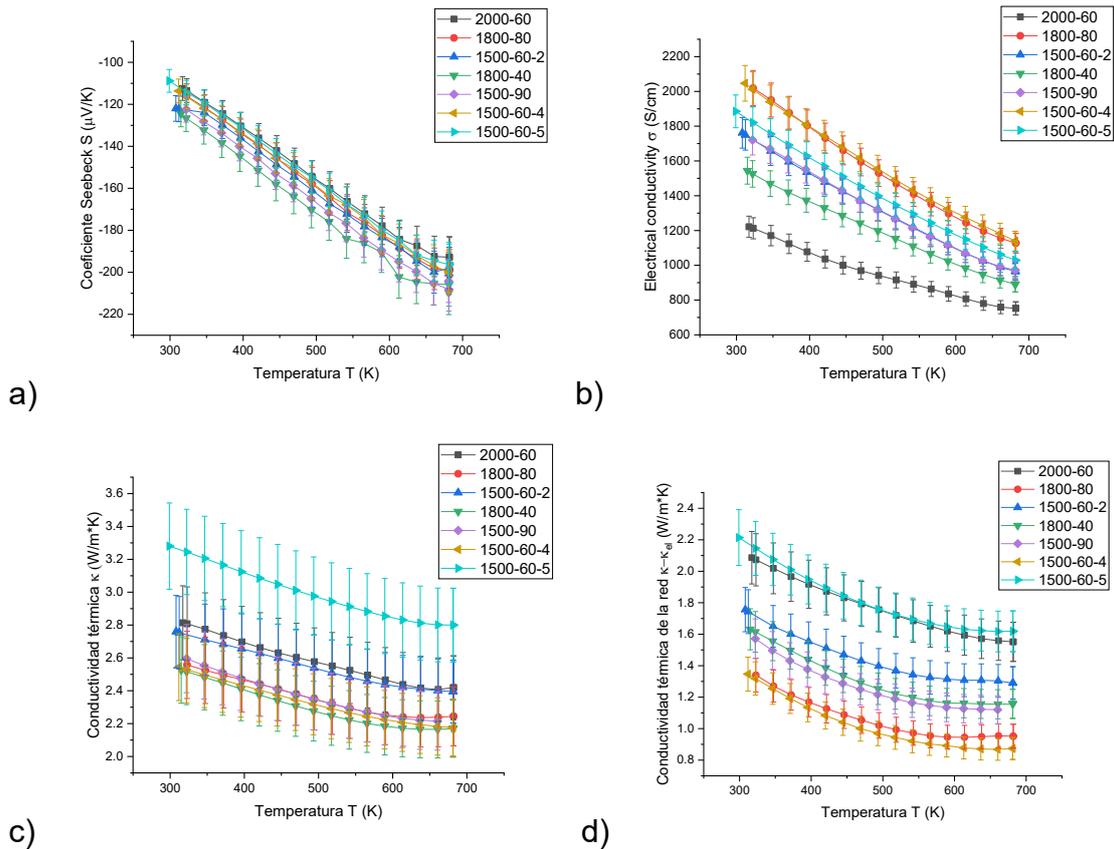


Figura 34. Propiedades de transporte de las muestras exitosas de la optimización de  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$  tipo n. a) Coeficiente de Seebeck. b) Conductividad eléctrica. c) Conductividad térmica. d) Conductividad térmica de la red.

Como se puede ver en la Figura 34, el coeficiente de Seebeck de los diferentes experimentos tuvo valores muy similares en todas las muestras (en promedio alrededor de  $-115\mu\text{V/K}$  a 300K), mostrando transporte dominado electrónicamente. Esto se atribuye a un dopaje adecuado y muestra que el Bi se incorporó efectivamente al material durante la síntesis. Este valor del coeficiente de Seebeck se espera que se obtenga para los compuestos de Mg(Si,Sn) debido a la alta concentración de portadores de estos materiales de tipo n fuertemente

dopados (Farahi y col., 2019). La nueva ruta de síntesis utilizando un molino de bolas de ultra alta energía no fue perjudicial para el correcto dopaje de las muestras.

Todas las muestras mostraron valores de conductividad eléctrica buenos pero bastante diferentes (valores desde aproximadamente 1200 S/cm hasta más de 2000 S/cm a temperatura ambiente), que se muestran en la Figura 34 b), siguiendo el comportamiento degenerado del semiconductor al aumentar la temperatura, donde la conductividad eléctrica disminuye debido a una disminución en la movilidad (Tritt, 2005). Como los valores similares para el coeficiente de Seebeck indican una concentración de portador similar, esto significa que la movilidad del portador es bastante diferente entre las muestras.

Los diferentes valores obtenidos para la conductividad térmica se pueden ver en la Figura 34 c), siendo el valor más bajo alrededor de 2.5 W/mK a 300K, bajando a 2.2 W/mK a ~700K. Existen pequeñas diferencias del valor de conductividad térmica total para todas las muestras, excepto para la muestra 1500-60-5, que tiene el valor más alto. Aunque esta muestra tiene un coeficiente de Seebeck y conductividad eléctrica similares en comparación con las otras muestras, la conductividad térmica de la red es particularmente alta. Las pequeñas diferencias en la conductividad térmica total entre las otras muestras se atribuyen a la contribución electrónica, ya que el coeficiente de Seebeck y los factores de conductividad eléctrica son muy similares entre las muestras medidas, estas diferencias no son muy grandes.

En función de las propiedades de transporte obtenidas, se calculó y graficó la figura de mérito termoeléctrica para cada muestra en el rango de temperatura de 300K y 690K, que se muestra en la Figura 35.

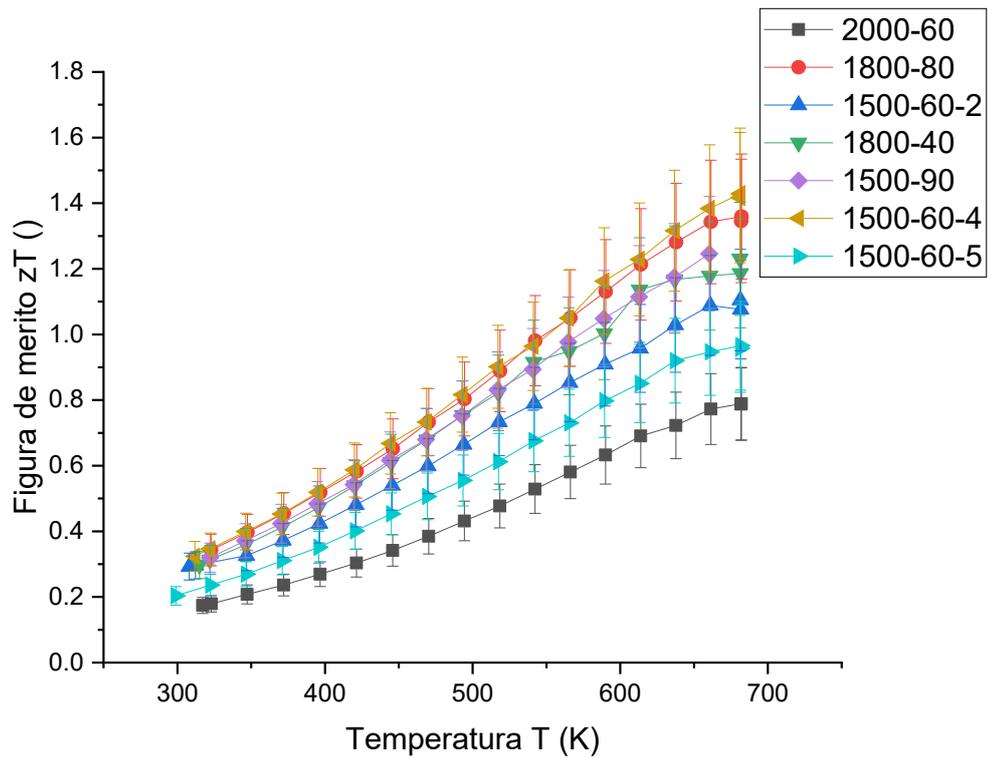


Figura 35. Figura termoeléctrica de mérito ( $zT$ ) de las muestras exitosas de la optimización de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  tipo n.

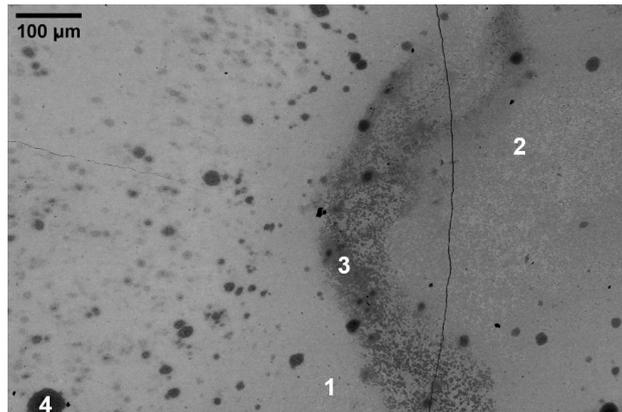
El valor máximo de  $zT$  fue de  $1,42 (\pm 0,2)$ , para la muestra 1500-60-4. Esta muestra también tuvo la conductividad térmica de red más baja. Sin embargo, una cosa que se destaca es el hecho de que las otras réplicas no tienen los mismos resultados. Esto evidencia la difícil reproducibilidad, que necesita ser estudiada más a fondo en el futuro. El segundo mejor valor de  $zT$  fue de  $1,36 (\pm 0,2)$ , para la muestra 1800-80. Estos dos valores fueron los más altos reportados en la literatura (1.3) (Farahi y col., 2019).

Se pretendía realizar un análisis estadístico del área de superficie de respuesta. Como se mencionó anteriormente, hubo experimentos exitosos y fallidos, algunas síntesis fallaron justo después del proceso de molienda y otras después del proceso de sinterización. Para poder realizar este tipo de análisis estadístico, utilizando las propiedades de transporte como variables de respuesta, era necesario obtener valores para todos los experimentos. Sin embargo, algunos de los experimentos no tuvieron éxito. Sobre la base de los resultados reales

obtenidos, se construyó el área de superficie de respuesta, utilizando valores de 0 para los experimentos fallidos.

### VII.3 Discusión.

El análisis EDX se realizó para muestras fallidas, para identificar la calidad de la fase después del proceso de sinterización. En la Figura 36 se presenta un ejemplo de una muestra fallida. La muestra fallida 1500-30 no presenta una fase homogénea, muestra claramente dos fases, con diferentes composiciones, presentadas en la tabla de la Figura 36. Sólo la zona número uno es similar a la composición deseada de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  (aproximadamente 66,66% de Mg, 10% de Si y 23,33% de Sn, en %). Las áreas más oscuras son zonas ricas en Si, como la zona número 3 y 4, con una mayoría de Si en la composición. Sin embargo, sigue siendo  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ , de acuerdo con el análisis XRD de esta muestra que se muestra en la Figura 33. La zona número 2 también tiene un mayor porcentaje de Si en comparación con el valor deseado. Aunque partes de la microestructura tienen la composición  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ , la presencia de múltiples regiones con diferente relación Si:Sn no es deseada en la síntesis de este material.



1		2	
Mg	66.28%	Mg	66.75%
Si	13.19%	Si	16.36%
Sn	19.95%	Sn	16.20%
Bi	0.59%	Bi	0.68%
3		4	
Mg	66.59%	Mg	66.44%
Si	24.8%	Si	28.82%
Sn	8.27%	Sn	3.94%
Bi	0.34%	Bi	0.26%

Figura 36. Análisis EDX de la muestra fallida 1500-30 con la composición de diferentes zonas en su microestructura mostrada en %.

La Figura 37 muestra las imágenes SEM de las muestras exitosas, mientras que la Cuadro 13 presenta el tamaño de grano de las diferentes muestras.

Cuadro 13. Tamaño de grano de las muestras exitosas de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  tipo n.

Muestra	Tamaño de grano ( $\mu m$ )	$zT_{m\acute{a}x.}$
1500-60-4	$2.3 \pm 0.3$	$1.43 \pm 0.2$
1500-90	$2.4 \pm 0.3$	$1.25 \pm 0.2$
1800-40	$2.6 \pm 0.5$	$1.23 \pm 0.2$
1800-80	$2.5 \pm 0.3$	$1.36 \pm 0.2$
2000-60	$3.4 \pm 0.4$	$0,79 \pm 0,1$

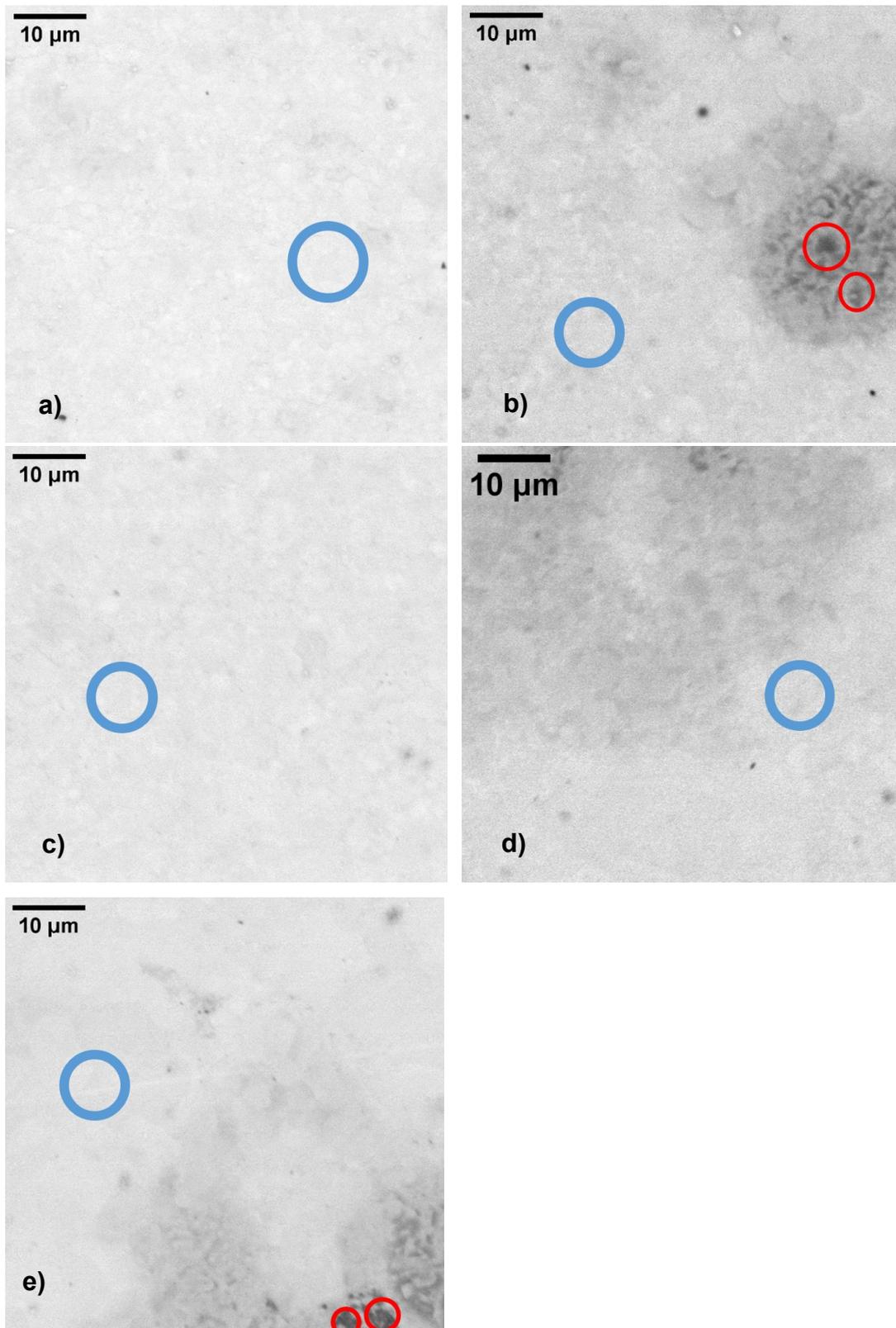


Figura 37. Imágenes SEM para los experimentos exitosos de  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$  tipo n  
a) 1500-60-4, b) 1500-90, c) 1800-40, d) 1800-80, e) 2000-60.

Todas las imágenes SEM de la Figura 37 presentan áreas grises claras (marcadas con círculos azules) en la Figura 37, representando  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ . Las áreas oscuras que se están presentes en toda la microestructura en menor grado representan zonas ricas en Si. Con la homogeneidad observada en las imágenes SEM, se confirma la pureza de fase sugerida en el análisis XRD de las muestras exitosas.

Volviendo a la Figura 35, el valor más alto de  $zT$  se reportó para la muestra 1500-60-40 ( $1.43 \pm 0.2$ ). Echando un vistazo al Cuadro 13, tamaño de grano de esta muestra resultó ser el más pequeño, con un valor de  $2.3 \pm 0.3$ . Un tamaño de grano pequeño también podría significar una pequeña conductividad térmica de la red, ya que habrá dispersión de fonones en los límites del grano. Mirando la Figura 34 d), la conductividad térmica de la red de esta muestra fue la más pequeña, pasando de un valor de  $\sim 1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a temperatura ambiente a un valor de  $\sim 0.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Para las muestras 1500-90, 1800-40 y 1800-80, se reportaron  $zT_{\text{max}}$  similares, teniendo en cuenta el error de la medición. Esta similitud se atribuye al tamaño de grano también similar (ver Cuadro 13) también puede estar relacionado con la conductividad térmica de la red (Figura 34 d)), que tiene los valores más pequeños justo después de la muestra 1500-60-40. Por otro lado, la muestra 2000-60 tuvo el  $zT_{\text{max}}$  más pequeño medido, con un valor de 0.79. Al igual que las otras muestras discutidas, esta muestra tenía la mayor conductividad térmica de red. Una vez más, aparece la relación entre el tamaño de grano y la conductividad térmica de la red, en este caso no tener mucha dispersión de calor a lo largo de los límites del grano y, por lo tanto, no disminuir la conductividad térmica total. Sin embargo, las imágenes SEM para las otras réplicas no se tomaron debido a limitaciones de tiempo y, dado que la reproducibilidad de los resultados parece ser importante, en el futuro se deben realizar más pruebas sobre la reproducibilidad utilizando el UHEBM.

Como se dijo antes, la muestra 1500-60-40 tuvo el  $zT$  más alto ( $1.43 \pm 0.2$ ). Este valor es comparable a los otros reportados para la solución sólida de tipo  $n \text{ Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ . (Gelbstein y col., 2014) reportaron una figura de mérito de 1.1 a 723.5K para

$Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$  usando una reacción en estado sólido seguida de una sinterización de plasma de chispa, (Gao y col., 2014) reportaron una figura de mérito máxima de 1.5 a 716K con el material  $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$  dopado con Sb usando el método de síntesis de flujo de  $B_2O_3$  en aire en un horno seguido de densificación de los polvos utilizando un sistema PECS, (Farahi y col., 2019) reportó una cifra de mérito de 1.3 a 773K utilizando la composición  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  dopado con Bi y sintetizado mediante un proceso de fusión, seguido de un proceso de molienda de bolas del lingote resultante para finalizar el proceso mediante un proceso de sinterización y (Sankhla y col., 2018) reportaron una cifra máxima de mérito de 1.4 a alrededor de 730K usando aleación mecánica seguida de un proceso de sinterización como rutas de síntesis. Como se puede ver, los resultados obtenidos son comparables y, además, todo el proceso que utiliza el molino de bolas de ultra alta energía lleva mucho menos tiempo en comparación con otros reportes.

Al final, teniendo en cuenta todas las propiedades de transporte así como la diferente figura de mérito alcanzadas, se obtuvieron el mapa de color 2D que se muestra en la Figura 38, así como la Figura 39 que muestra el modelo 3D con  $zT$  como variable de respuesta para la síntesis del material dopado tipo n  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ . Todos los valores obtenidos se utilizaron para construir el modelo de superficie de respuesta, incluidos los experimentos fallidos, con una cifra de valor de mérito de 0, mostrado tanto en la Figura 38 como la Figura 39. Para que un modelo de área de superficie de respuesta funcione, es necesario obtener datos en todos los experimentos. Desafortunadamente, este no fue el caso con los experimentos realizados. El modelo obtenido simplemente no sería confiable para ser utilizado. La Figura 39 debería haber tenido una forma de "carpa de circo", siendo la zona alrededor del valor más alto en el eje  $z$  la zona óptima. Sin embargo, se puede discutir alguna información útil con los datos obtenidos. Experimentación adicional debe hacerse más cerca de la zona que se piensa ser la óptima. Esta zona se puede distinguir fácilmente en la Figura 31 donde deben excluirse los valores procedentes de la esquina inferior izquierda del diagrama, centrándose en los valores de la zona superior derecha. Los valores bajos utilizados no son suficientes para tener una reacción exitosa. La creación de otro modelo de superficie de respuesta utilizando un rango de diferentes valores de

tiempo y velocidad debería proporcionar un modelo de superficie de respuesta correcto, basado en estos resultados. Otro problema que debería atenderse en el futuro es la reproducibilidad de los experimentos. Las réplicas realizadas dieron resultados diferentes, algunos de ellos exitosos y otros infructuosos. Incluso el mejor resultado se obtuvo con una de las réplicas (1500-60-4, con un zT de 1,42 ( $\pm 0,2$ )). La pregunta de si siempre se obtendrían los mismos resultados podría responderse con la construcción de un nuevo diseño de área de superficie de respuesta, ajustando los valores utilizados y comparando los nuevos experimentos con los que se realizaron en la construcción de este modelo. Por lo tanto, las predicciones obtenidas a partir del uso de este modelo no serán precisas.

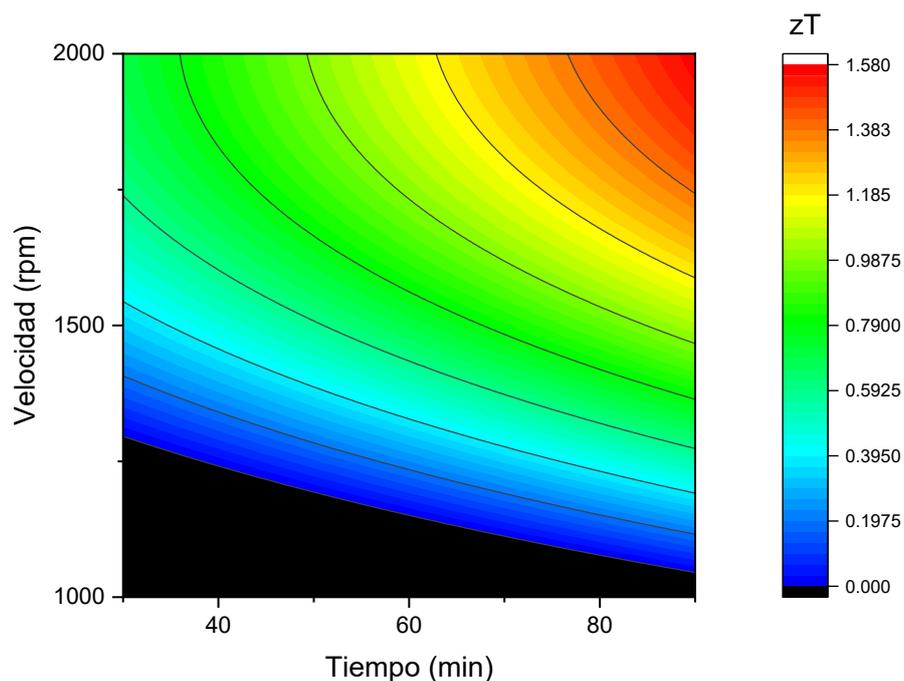


Figura 38. Mapa de color 2D obtenido a través de un diseño de experimento de área superficial de respuesta de la síntesis de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  tipo n teniendo zT como variable de respuesta.

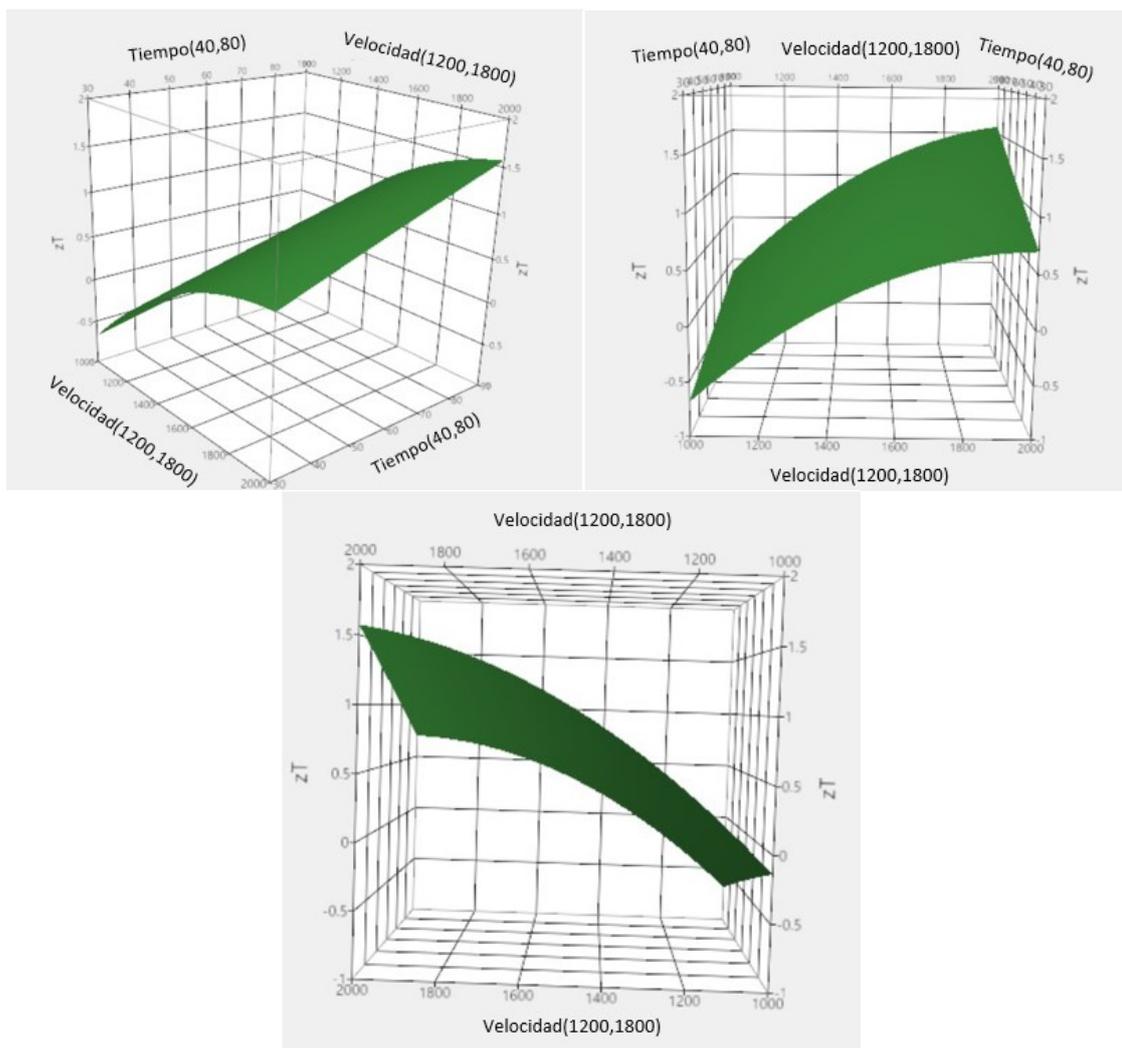


Figura 39. Modelo 3D construido para la síntesis de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  dopado tipo n, utilizando un Retsch UHEBM.

Dado la curvatura de la gráfica en la Figura 39 es poca e indica una pendiente en dirección a más tiempo y más velocidad, la zona optima se podrá encontrar hacia esa zona.

## VIII. CONCLUSIONES.

El tiempo y la velocidad fueron las variables más importantes en la síntesis  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  tipo n utilizando el molino de bolas de ultra alta energía Retsch, dejando atrás otros factores como el cambio de dirección, la relación bola a polvo, la masa de precursores inicial y la frecuencia de cambio direccional. Todo ello gracias al uso de un diseño de experimento factorial fraccionado utilizando el tamaño de partícula y el % de impurezas como variables de respuesta para el

cribado. Además, se utilizó un modelo estadístico para identificar los posibles valores necesarios para obtener el valor óptimo de  $zT$  utilizando esta composición. Este modelo estadístico se construyó utilizando un diseño de superficie de respuesta del experimento, considerando los factores más importantes determinados previamente (Tiempo y Velocidad). Sin embargo, el modelo estadístico no se obtuvo con éxito, ya que algunos de los experimentos involucrados no tuvieron éxito después del proceso de molienda o sinterización. A pesar de no poder construir con éxito el modelo de superficie de respuesta, se obtuvo información útil para continuar con experimentación utilizando este material y esta ruta de síntesis, siendo necesario usar un rango diferente de valores para la velocidad y el tiempo. La microestructura y las propiedades termoeléctricas se relacionaron con las propiedades TE medidas, enfatizando la importancia del tamaño de grano para obtener una buena figura de mérito termoeléctrica. Se obtuvo una figura de mérito máxima comparable a reportes anteriores, necesitando un menor tiempo total de proceso. Además, se desarrolló un método de síntesis para la producción de material termoeléctrico nunca antes utilizado, utilizando un novedoso molino de bolas de energía ultra alta. Sin embargo, en el futuro deberían realizarse más estudios sobre la reproducibilidad de los resultados.

## IX BIBLIOGRAFÍA.

**Ayachi S**, Hernandez GC, Müller E, y de Boor J. Contacting Cu Electrodes to  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ : Direct vs. Indirect Resistive Heating. *Semiconductors*. **2019**; 53(13), 1825–1830.

**Baricco M**. Alloys: Overview. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*. **2005**; 57–64.

**Beretta D**, Massetti M, Lanzani G, y Caironi M. Thermoelectric characterization of flexible micro-thermoelectric generators. *Review of Scientific Instruments*. **2017**; 88(1), 015103.

**Borup KA**, de Boor J, Wang H, Drymiotis F, Gascoin F, Shi X, Chen L, Fedorov MI, Müller E, Iversen BB, y Snyder GJ. Measuring thermoelectric transport properties of materials. *Energy y Environmental Science*. **2015**; 8(2), 423–435.

**Bux SK**, Yeung MT, Toberer ES, Snyder GJ, Kaner RB y Fleurial JP. Mechanochemical synthesis and thermoelectric properties of high-quality magnesium silicide. *Journal of Materials Chemistry*. **2011** 21(33), 12259–12266.

**Castaño Tostado E** y Domínguez Domínguez J. *Diseño de Experimentos: Estrategias y Análisis en Ciencia y Tecnología*. 1ra edición. Querétaro, **2010**.

**Chen S** y Ren Z. Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications. *Materials Today*. **2013**; 16(10), 387–395.

**Dasgupta T**, Stiewe C, de Boor J y Müller E. Influence of power factor enhancement on the thermoelectric figure of merit in  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$  based materials. *Physica Status Solidi (a)*. **2014**; 211(6), 1250–1254.

**de Boor J** y Müller E. Data analysis for Seebeck coefficient measurements. *Review of Scientific Instruments*. **2013**; 84(6), 065102.

**de Boor J**, Stiewe C, Ziolkowski P, Dasgupta T, Karpinski G, Lenz E, Edler F y Mueller E. High-Temperature Measurement of Seebeck Coefficient and Electrical Conductivity. *Journal of Electronic Materials*, **2012**; 42.

**Farahi N**, Stiewe C, Truong DYN, de Boor J y Müller E. High efficiency  $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ -based thermoelectric materials: Scale-up synthesis, functional homogeneity, and thermal stability. *RSC Advances*. **2019**; 9(40), 23021–23028.

**Gao P**, Berkun I, Schmidt RD, Luzenski MF, Lu X, Bordon Sarac P, Case ED y Hogan TP. Transport and Mechanical Properties of High-zT  $Mg_{2.08}Si_{0.4-x}Sn_{0.6}Sb_x$  Thermoelectric Materials. *Journal of Electronic Materials*. **2014**; 43(6), 1790–1803.

**Gelbstein Y**, Dashevsky Z y Dariel MP. The search for mechanically stable PbTe based thermoelectric materials. *Journal of Applied Physics*. **2008**; 104(3), 033702.

**Gelbstein Y**, Tunbridge J, Dixon R, Reece MJ, Ning H, Gilchrist R, Summers R, Agote I, Lagos MA, Simpson K, Rouaud C, Feulner P, Rivera S, Torrecillas R, Husband M, Crossley J y Robinson I. Physical, Mechanical, and Structural Properties of Highly Efficient Nanostructured n- and p-Silicides for Practical Thermoelectric Applications. *Journal of Electronic Materials*. **2014**; 43(6), 1703–1711.

**He R**, Schierning G y Nielsch K. Thermoelectric Devices: A Review of Devices, Architectures, and Contact Optimization. *Advanced Materials Technologies*. 2018; 3(4), 1700256.

**Kamila H**, Sankhla A, Yasserli M, Hoang NP, Farahi N, Müller E y de Boor J. Synthesis of p-type  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  with  $x=0-1$  and optimization of the synthesis parameters. *Materials Today: Proceedings*. **2019**; 8, 546–555.

**Kim HS**, Gibbs ZM, Tang Y, Wang H y Snyder GJ. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*. **2015**; 3(4), 041506.

**Liu W**, Tan X, Yin K, Liu H, Tang X, Shi J, Zhang Q y Uher C. Convergence of Conduction Bands as a Means of Enhancing Thermoelectric Performance of n-Type  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  Solid Solutions. *Physical Review Letters*. **2012**; 108(16), 166601.

**Mao J**, Kim HS, Shuai J, Liu Z, He R, Saparamadu U, Tian F, Liu W y Ren Z. Thermoelectric properties of materials near the band crossing line in  $Mg_2Sn$ – $Mg_2Ge$ – $Mg_2Si$  system. *Acta Materialia*. **2016**; 103, 633–642.

**Retsch**. Emax—High Energy Ball Mill—Retsch. **2019** [Consultado 2020 septiembre 01]. Disponible en <https://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/emax/function-features/>.

**Rogl G**, Grytsiv A, Yubuta K, Puchegger S, Bauer E, Raju C, Mallik RC y Rogl P. In-doped multified n-type skutterudites with  $zT=1.8$ . *Acta Materialia*. **2015**; 95, 201–211.

**Rogl G** y Rogl P. Skutterudites: Progress and Challenges. *Novel Thermoelectric Materials and Device Design Concepts*. **2019**; 177–201.

**Rowe DM**. Thermoelectric power generation. *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*. **1978**; 125(11R), 1113–1136.

**Sankhla A**, Patil A, Kamila H, Yasserli M, Farahi N, Müller E y de Boor, J. Mechanical Alloying of Optimized  $Mg_2(Si,Sn)$  Solid Solutions: Understanding Phase Evolution and Tuning Synthesis Parameters for Thermoelectric Applications. *ACS Applied Energy Materials*. **2018**; 1(2), 531–542.

**Skomedal G**, Holmgren L, Middleton H, Eremin IS, Isachenko GN, Jaegle M, Tarantik K, Vlachos N, Manoli M, Kyratsi T, Berthebaud D, Dao Truong NY y Gascoin F. Design, assembly and characterization of silicide-based thermoelectric modules. *Energy Conversion and Management*. **2016**; 110, 13–21.

**Slack GA**. *New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling*. 1ra edición. Nueva York, USA. **1995**.

**Snyder G** y Toberer E. Complex Thermoelectric Materials. *Nature Materials*. **2008**; 7, 105–114.

**Suryanarayana C**. Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials. *Research*, **2019**, 1–17.

**Tang Y**, Gibbs ZM, Agapito LA, Li G, Kim HS, Nardelli MB, Curtarolo S y Snyder GJ. Convergence of multi-valley bands as the electronic origin of high thermoelectric performance in  $CoSb_3$  skutterudites. *Nature Materials*. **2015**; 14(12), 1223–1228.

**Tritt TM**. *Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties, and Applications*. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. **2002**; 1–11.

**Tritt TM**. *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications*. 1ra Edición. Nueva York, USA. **2005**.

**Zaitsev** V, Fedorov M, Gurieva E, Eremin I, Konstantinov P, Samunin A y Vedernikov M. Highly effective  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  thermoelectrics. *Physical Review*. **2006**; 74.

**Zhang** Q, Su X, Yan Y, Xie H, Liang T, You Y, Tang X y Uher C. Phase Segregation and Superior Thermoelectric Properties of  $Mg_2Si_{1-x}Sb_x$  ( $0 \leq x \leq 0.025$ ) Prepared by Ultrafast Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *ACS Applied Materials y Interfaces*. **2016**; 8 (5), 3268-3276.

## X. ANEXOS.

### X.1 Primer cribado de variables con Mg<sub>2</sub>Si no dopado.

Cuadro 14. Diseño factorial fraccionado del experimento más un experimento de punto medio. Combinación de variables utilizadas durante los experimentos preliminares utilizando Mg<sub>2</sub>Si. Una codificación de "Speed-BPR-PM-DC" se utiliza para nombrar cada experimento. En el caso del cambio de dirección, Y significa que hubo un cambio de dirección, mientras que N significa que no hubo un cambio de dirección.

<b>Experimento</b>	<b>Velocidad (RPM)</b>	<b>BPR</b>	<b>Masa precursora (g)</b>	<b>Cambio direccional</b>
2000-2-20-Y	2000	2	20	Sí
800-5-10-N	800	5	10	No
800-2-20-N	800	2	20	No
2000-5-10-Y	2000	5	10	Sí
800-2-10-Y	800	2	10	Sí
2000-5-20-N	2000	5	20	No
800-5-20-Y	800	5	20	Sí
2000-2-10-N	2000	2	10	No
1400-3.5-15-Y	1400	3.5	15	Sí

### X.1.1 Tamaño de partícula.

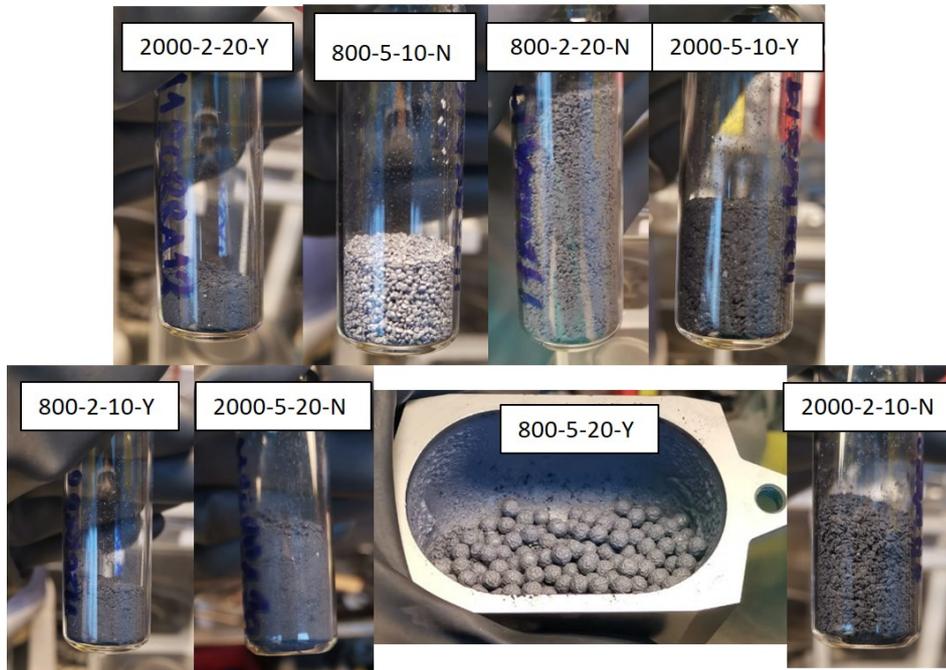


Figura 40. Imágenes de cómo se veía el polvo después de finalizar el proceso de molienda del cribado de variables con  $Mg_2Si$  no dopado.

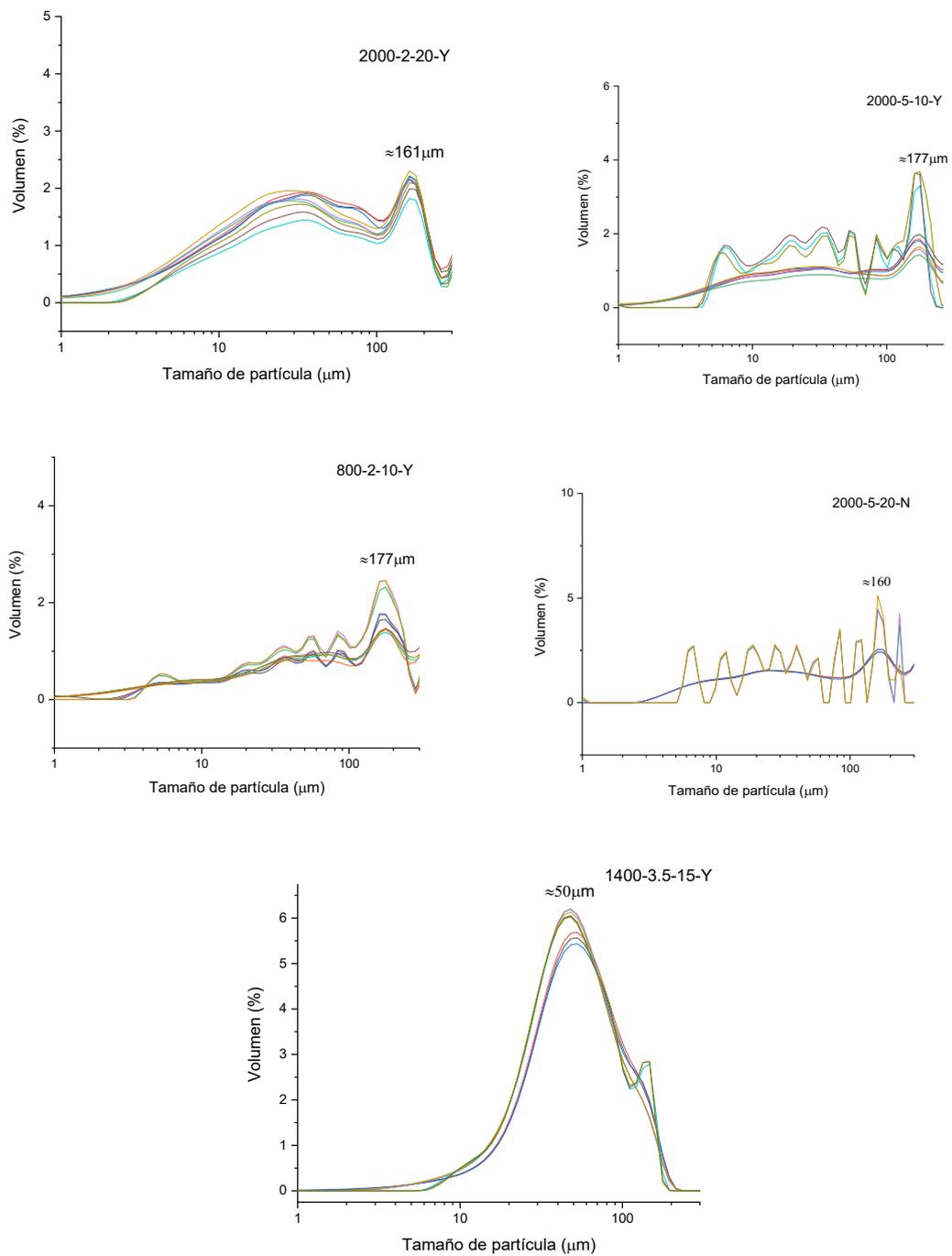


Figura 41. Gráficos de tamaño de partícula para los experimentos de Mg<sub>2</sub>Si no dopados que pudieron sintetizarse adecuadamente (Velocidad-BPR-PM-DC) durante la primera selección de variables.

X.2 Segundo cribado de variables con  $Mg_2Si$  no dopado y  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  no dopado.

Cuadro 15. Diseño factorial fraccionado del experimento más un experimento de punto medio. Combinación de variables utilizadas durante la síntesis de  $Mg_2Si$  no dopado y  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ . Una codificación de "Composición-Velocidad-BPR-DCF-Tiempo" se utiliza para nombrar cada experimento. La composición puede ser  $Mg_2Si$  o  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ .

Experimento	Velocidad (RPM)	BPR	DCF (min)	Hora (h)
XX-2000-5-60-2	2000	5	60	2
XX-800-2-15-4	800	2	15	4
XX-800-5-60-4	800	5	60	4
XX-2000-2-60-4	2000	2	60	4
XX-800-2-60-2	800	2	60	2
XX-2000-2-15-2	2000	2	15	2
XX-800-5-15-2	800	5	15	2
XX-2000-5-15-4	2000	5	15	4
XX-1400-3.5-37.5-3	1400	3.5	37.5	3

## X.2.1 Tamaño de partícula.

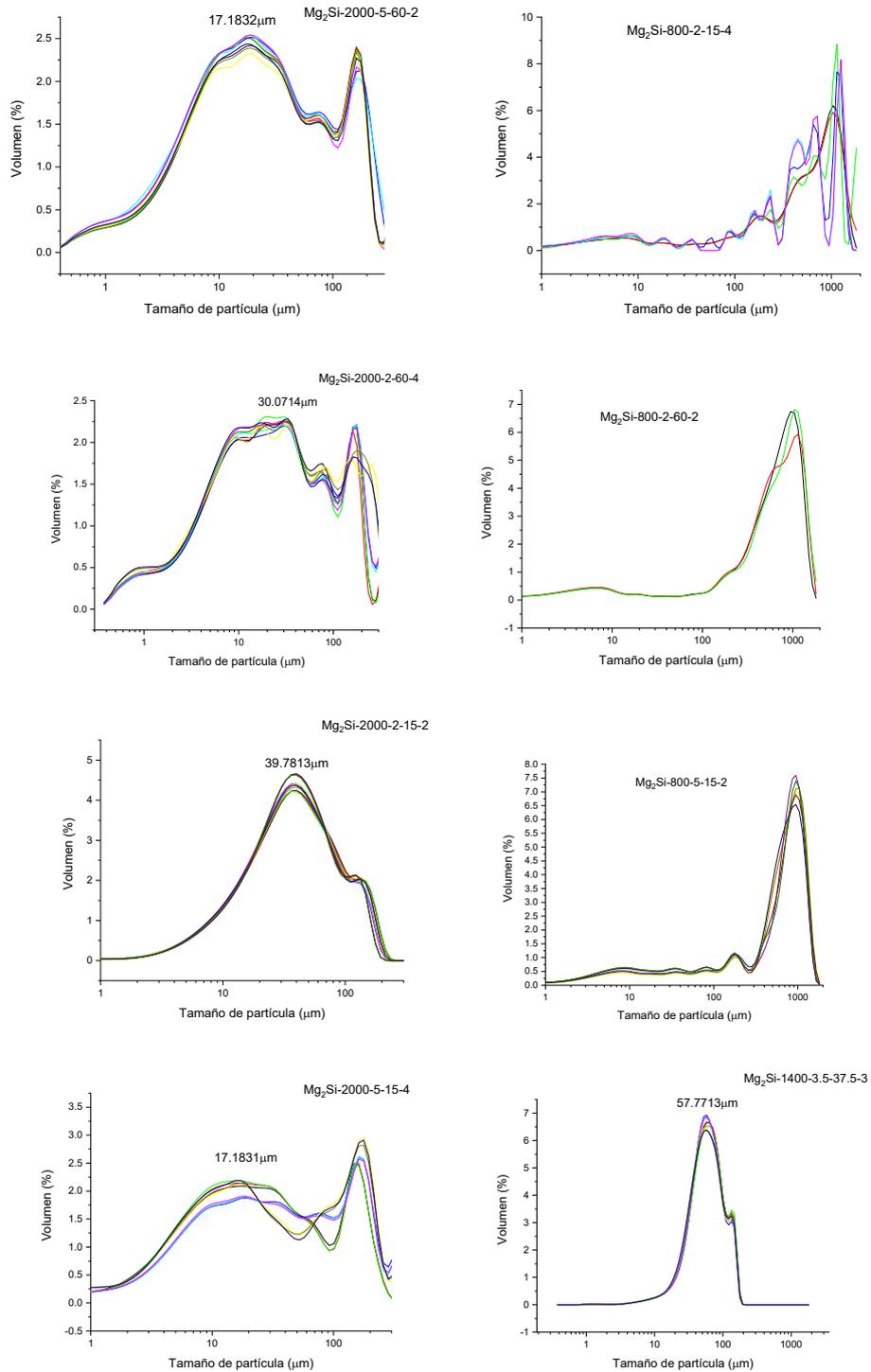


Figura 42. Gráficos de tamaño de partícula para los experimentos de Mg<sub>2</sub>Si no dopados que podrían sintetizarse adecuadamente con sus condiciones específicas (Composición-Velocidad-BPR-DCF-Tiempo) durante el segundo cribado de variables.

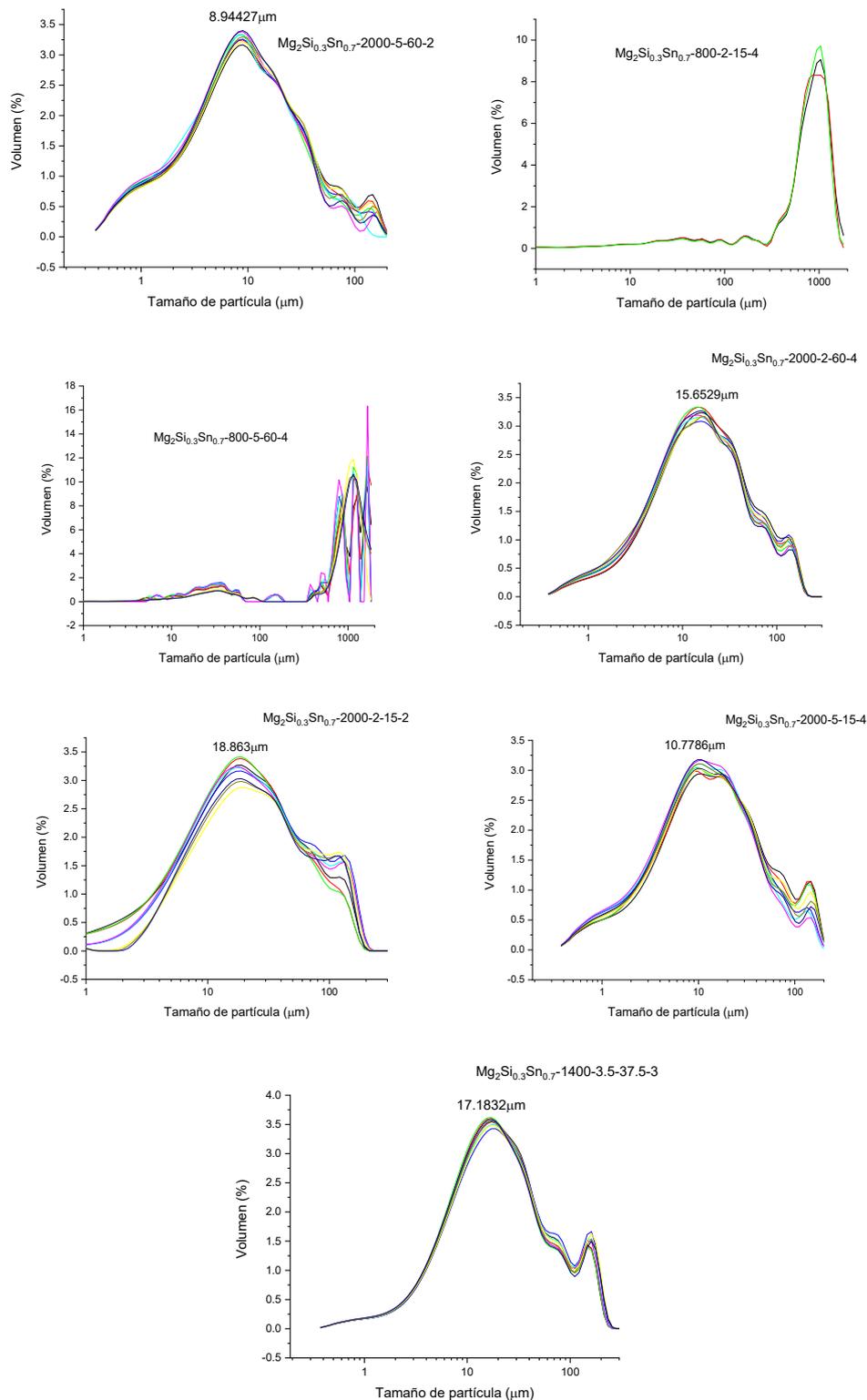


Figura 43. Gráficos de tamaño de partícula para los experimentos no dopados de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  que podrían sintetizarse adecuadamente en sus respectivas condiciones (composición-velocidad-BPR-DCF-tiempo) durante el segundo cribado de variables.

### X.3 Optimización de $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ dopado tipo n.

Cuadro 16. Experimentos de área superficial de respuesta. Combinación de variables utilizadas durante la síntesis de  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  dopado tipo n, utilizando Bi como dopante. Una codificación de "Velocidad-tiempo" se utiliza para nombrar cada experimento. En el caso de las réplicas, se colocan números consecutivos al final de la codificación para identificar el experimento.

Código	Velocidad (rpm)	Tiempo (min)
1500-60-1	1500	60
1200-40	1200	40
2000-60	2000	60
1200-80	1200	80
1800-80	1800	80
1500-60-2	1500	60
1500-30	1500	30
1500-60-3	1500	60
1000-60	1000	60
1800-40	1800	40
1500-90	1500	90
1500-60-4	1500	60
1500-60-5	1500	60

### X.4 Proceso de limpieza de los frascos.

El proceso de limpieza de los frascos fue bastante desafiante después de cada experimento. De hecho, fue quizás el paso que tomó la mayor parte del tiempo en el laboratorio. El problema fue que después del proceso de aleación mecánica, una gran cantidad de material se atascó en las paredes del frasco. Todo este material tuvo que ser eliminado adecuadamente después de cada experimento, con el fin de tratar de no afectar la síntesis del próximo experimento. A continuación, se describirá brevemente el proceso de limpieza empleado. Después de recoger el polvo sintetizado dentro del glovebox, se realizó un proceso de martilleo, golpeando el material en las paredes con un martillo y un cincel para obtener la mayor cantidad de material posible. Todos estos residuos

se eliminaron adecuadamente dentro de la guantera, nunca fuera, ya que los restos podrían tener Mg elemental. Una vez que la mayor parte del material estaba fuera de las paredes, un procedimiento mecánico con una herramienta de grabado fue el siguiente paso. Esta herramienta se utilizó dentro de la guantera para deshacerse de los últimos residuos de material pegado en las paredes. Una vez que todo el material está fuera de las paredes, el siguiente paso fue limpiar las bolas. Se introdujeron 40 bolas dentro del frasco, que luego se cerró correctamente dentro de la guantera. Este frasco se colocó dentro del UHEBM, utilizando un programa rápido de 2 minutos y 2000 rpm. Después de esto, el frasco se transfirió de nuevo dentro de la guantera y se abrió dentro, eliminando los últimos residuos que podrían haber estado allí. Si el frasco se limpió correctamente, las bolas de acero deben verse brillantes después de este proceso en el molino de bolas. Este paso de meter 40 bolas dentro del frasco y luego dentro del molino se repite para todas las bolas utilizadas, obteniendo la ventaja de limpiar aún mejor el frasco y todas las bolas a la vez. Después de terminar con todas las bolas, el frasco se transfiere y se abre (uno debe asegurarse de no abrir el frasco con polvo en ninguna circunstancia. Todo el polvo debe desecharse dentro de la guantera). El último paso es limpiar el frasco con etanol, así como las bolas que se usarían para el próximo experimento.

## X.5 Dictamen de bioética.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO  
FACULTAD DE QUÍMICA



C.U., Querétaro, 28 de octubre de 2019  
No. de oficio. CBQ19/090

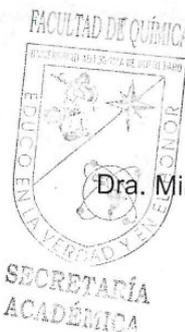
Dr. José Santos Cruz  
Facultad de Química  
Presente

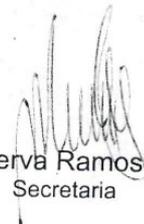
AT'N: Roberto Ríos Amaya

Con base en las actividades de responsabilidad para el Comité de Bioética de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro en la revisión de proyectos de investigación con la participación de sujetos humanos (directamente en ensayos clínicos, investigación observacional o por empleo de muestras biológicas de diferente procedencia), así como del uso de animales de experimentación, le comunicamos que el protocolo titulado "**Síntesis y caracterización de las propiedades mecánicas y termoeléctricas del  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  ( $x=0-1$ ) utilizando un molino de bolas de ultra alta energía (UHEBM)**", del cual Usted es responsable, fue evaluado con una resolución de **exento**.

Sin más por el momento, quedamos a sus órdenes para cualquier duda o aclaración.

  
Dra. Iza Fernanda Pérez Ramírez  
Presidente



  
Dra. Minerva Ramos Gómez  
Secretaria