



Universidad Nacional
Autónoma de México



FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA

PROYECTO

TÍTULO:

**“NATURALEZA CRISTALOGRÁFICA Y ESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS
INTERMETÁLICOS FORMADOS EN UNA ALEACIÓN AISi9Cu3 FUNDIDA A ALTA
PRESIÓN”**

DR. ANTONIO ENRIQUE SALAS REYES.

Profesor de Carrera de Tiempo Completo Asociado “C”.
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, FQ-UNAM.
TUTOR RESPONSABLE.

DR. JOSÉ REYES GASGA.

Investigador Titular C, TC.
Departamento de Materia Condensada, IF-UNAM.
SUPERVISOR TÉCNICO.

1. Antecedentes.

El aluminio y sus aleaciones representan ser una importante categoría de materiales debido a su alto valor tecnológico y al amplio rango de aplicaciones industriales [1]. El proceso de fundición a alta presión, HPDC (High Pressure Die Casting, por sus siglas en inglés), es ampliamente usado ya que permite aumentar la producción y reducir costos, asegurando las tolerancias dimensionales y el acabado de las piezas [2], sobre todo en la industria automotriz. De esta manera, la aleación AlSi9Cu3 (mejor conocida como A380) es la más utilizada en HPDC [3].

La microestructura o estructura granular, es el conjunto de granos cristalinos resultado del ordenamiento de los átomos durante la solidificación. Como consecuencia de las diversas afinidades metalúrgicas entre los componentes de una aleación, los átomos se enlazan formando diferentes fases en el espacio, éstas aparecen constituyendo los granos cristalinos [4]. La caracterización microestructural de una aleación, exige la determinación de los parámetros, éstos son: identificación de fases, tamaño de grano, forma de grano, etc.

La microestructura posee una determinada estabilidad a permanecer en un estado y no cambiarán a otro al menos que exista una fuerza que las haga cambiar. Esta fuerza pudiera ser proporcionada por cualquier forma de energía, de modo que las fases puedan ser modificadas por métodos mecánicos, químicos o térmicos. La microestructura que resulta de la solidificación puede ser la final, es decir, la que va a entrar en servicio. En este caso se afecta directamente a las propiedades mecánicas del producto. En otros casos, se puede utilizar, después de la solidificación, tratamiento térmico y otros procesos que modifican aún más la microestructura de solidificación. Sin embargo, el resultado de este procesamiento, siempre estará afectado por la microestructura de solidificación [5].

El grupo de aleaciones Al-Si-Cu abarca un amplio campo de composiciones, que va aproximadamente desde 4 a 10% de silicio y desde el 2 al 4% de cobre [6]. El silicio imparte elevada fluidez y el cobre aumenta la resistencia mecánica. Aleaciones con más del 3 al 4% de cobre son tratables térmicamente, pero usualmente el tratamiento térmico es usado sólo con éstas aleaciones que también tienen magnesio, el cual realza la respuesta al tratamiento térmico. Estas aleaciones son muy utilizadas en la industria automotriz por su alta relación resistencia-peso. Cuando solidifica una aleación de aluminio generalmente con contenido menor al 12% de silicio (hipoeutéctica), la primera fase a formar es aluminio. Durante la solidificación de la aleación ocurre el fenómeno de crecimiento dendrítico, solidificación de aluminio primario, la reacción eutéctica, la solidificación de fases ricas en Fe y otras fases de Cu y Mg presentes.

En general, las fases pueden desarrollar diversas morfologías con resultados de microestructuras, que pueden ir desde una monofásica simple (solución sólida), hasta estructuras de diversas morfologías polifásicas. Según el diagrama de equilibrio, las fases que aparecen en las aleaciones de aluminio pueden ser los elementos de aleación en sí mismos, compuestos que no necesariamente contienen aluminio, o, compuestos que contienen aluminio y uno o más elementos de aleación [7]. En el **Tabla 1**, se presentan las fases más comunes de las aleaciones comerciales, por lo tanto se muestran las posibles fases que deberíamos encontrar en nuestras aleaciones pertenecientes al grupo 3xx.x de las aleaciones de aluminio moldeadas.

Tabla 1. Fases comunes encontradas en aleaciones comerciales de aluminio [8].

ALEACIONES –FUNDIDAS	CONSTITUYENTES DE FASES	ESTADO – TRATAMIENTO TERMICO
1xx.x (Al > 99.00%), 7xxx(Zn)	Si, β -AlFeSi, α -Al(FeSi)	...
2xx.x (Cu), Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mn, Al-Cu-Si-Mg, Al-Cu-Mn-Mg-Ni, Al-Cu-Mg-Ni, Al-Cu-Si	Si, Al ₂ Cu, Al ₂ CuMg, Al ₇ Cu ₂ Fe, Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ , β -AlFeSi, α -Al(FeMnSi), AlCuFeNi, Al ₆ Cu ₃ Ni	Al ₂ Cu, Al ₂ CuMg, Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃ , Al ₇ Cu ₂ Fe, AlCuFeNi, Al ₆ Cu ₃ Ni, Al ₃ Ni
3xx.x (Si + Cu/Mg), Al-Cu-Si, Al-Si-Cu-Mg-Ni, Al-Si-Cu-Mg, Al-Si-Mg, Al-Si-Mg-Fe, Al-Si-Mg-Ti, Al-Si-Mn-Mg-Cu	Si, Al ₂ Cu, Al ₂ CuMg, Al ₇ Cu ₂ Fe, Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ , β -AlFeSi, α -Al(FeMnSi), AlCuFeNi, Al ₆ Cu ₃ Ni, Mg ₂ Si, Al ₃ Ni, Al ₉ NiFe, Al ₈ Mg ₃ FeSi ₂	Si, Al ₂ Cu, Al ₂ CuMg, Al ₇ Cu ₂ Fe, AlCuFeNi, Al ₆ Cu ₃ Ni, Al ₃ Ni, Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃ , Al ₈ Mg ₃ FeSi ₂ , Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ , β -AlFeSi, α -Al(FeMnSi)
4xx.x (Si), Al-Si, Al-Si-Cu, Al-Si-Fe	Si, Al ₂ Cu, β -AlFeSi, α -Al(FeMnSi)	Si, Al ₂ Cu, β -AlFeSi, α -Al(FeMnSi)
5xx.x (Mg), Al-Mg	Mg ₂ Si, Al ₆ (FeMn), Al ₃ Mg ₂ , Al ₁₈ Mg ₃ Cr ₂	Mg ₂ Si, Al ₆ (FeMn), Al ₃ Mg ₂ , Al ₁₈ Mg ₃ Cr ₂
7xx.x (Zn)	Al ₁₈ Mg ₃ Cr ₂ , Al ₃ Fe, Al ₇ FeCr, MgZn ₂	...
8xx.x (Sn)	Si, Sn, Cu ₆ Sn ₅ , Al ₃ Ni	Si, Sn, Cu ₆ Sn ₅ , Al ₃ Ni, Al ₆ Cu ₃ Ni

Como es de esperarse, la microestructura de las aleaciones Al-Si-Cu se caracteriza por la ocurrencia de precipitaciones de compuestos intermetálicos. En el caso concreto del Fe, éste es una impureza que no se puede evitar en la fundición, ya que está presente desde la materia prima [9]. Y aunque su presencia es benéfica para evitar la soldadura de la aleación en el molde de la máquina de inyección, un contenido excesivo de éste es perjudicial [10]. Se ha demostrado que en contenidos de Fe entre 0.21 y 1.24%, la fase α -Al₂₄(Fe,Mn)₆Si₂ precipita en partículas compactas finas en la cavidad del molde [11]. Por otro lado, se ha reportado que la adición de Cu resulta en la formación de fases interdendríticas, que solidifican a más baja temperatura, lo cual se relaciona con un incremento en la microporosidad [12].

2. Descripción del problema.

El aluminio y sus aleaciones han sido ampliamente utilizadas en aplicaciones industriales desde comienzos del siglo XX, debido a que son materiales ligeros, anticorrosivos, económicos y reciclables. Una de sus campos de acción se encuentra en la manufactura automotriz, sobre todo empleando las nuevas tecnologías de fusión a alta presión (HPDC), proceso que garantiza una alta producción de piezas con altas tolerancias dimensionales y excelente calidad superficial. Dentro de las aleaciones tratadas mediante dicha tecnología se encuentran la AlSi9Cu3 que posee buenas de procesamiento y mecánicas, las cuales vinculadas a la composición química, carácter microestructural y presencia de compuestos intermetálicos. Sin embargo, la selección de materia prima influye directamente sobre la calidad final de las piezas, al observarse un decaimiento en dichas propiedades, hasta llegar a fallar en un corto período de tiempo; produciendo rechazo y gasto excesivo para la empresa fabricante.

De esta manera, se cuenta con piezas de aleación de aluminio AlSi9Cu3 categorizadas como componentes automotrices llamados “soporte de motor” que tras el ensayo mecánico no cumplieron con los estándares de calidad, siendo necesario el estudio que revele la causa de su falla. Cabe resaltar que en el grupo de trabajo que actualmente soy responsable, se ha realizado por un lado análisis de composición química y por otro lado, llevado a cabo una caracterización detallada de la evolución microestructural de la aleación, encontrándose que existen altos contenidos tanto de Cu como de Fe, con una componente microestructural ligada a una población volumétrica considerable de intermetálicos y microporosidad por solidificación. Gracias al esfuerzo realizado por la tesista Diana Cortés del DIM-FQ, es que se ha revelado una componente microestructural descubriendo y detallando la presencia y ubicación de los compuestos intermetálicos en la matriz de la aleación.

Es por ello que surge la necesidad de realizar una caracterización más especializada para identificar la naturaleza estructural, química y morfológica de dichas partículas precipitadas, con la finalidad de incrementar el grado de conocimiento acerca de la aleación, sobre todo porque aún es limitada la información generada por microscopía electrónica de transmisión, siendo un campo atractivo de estudio.

3. Hipótesis.

La formación de compuestos intermetálicos obedece al comportamiento termodinámico del sistema bajo estudio, siendo crítica la relación entre la composición química y la velocidad de solidificación de la aleación, para su alcanzar su morfología y tamaño. Por ello, se espera que la caracterización estructural de los intermetálicos revele la complejidad química envuelta en la formación de sus cristales asociada a la cinética de precipitación predicha por cálculos termodinámicos y datos reportados en la literatura especializada.

4. Objetivos.

Objetivo general:

Caracterizar la naturaleza cristalográfica y estructural de una aleación de aluminio AlSi9Cu3 fundida a alta presión mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Objetivos específicos:

- 1) Implementar y optimizar la técnica de electro-pulido para obtener láminas delgadas para TEM.
- 2) Determinar la naturaleza química de compuestos intermetálicos mediante microanálisis EDS.
- 3) Obtener imágenes de patrones de difracción a través de la alta resolución para identificar los parámetros reticulares de los cristales de los precipitados y compararlos con lo reportado en la literatura.

5. Metas.

- Lograr establecer una metodología idónea para preparar y obtener muestras delgadas para análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET).
- Se redactará un reporte de las actividades realizadas después de 16 semanas.
- Al final de la estancia de investigación, se tendrá un avance aproximado del 75% de la tesis que hará el estudiante.

6. Metodología de trabajo.

La Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) es una técnica que demanda un alto nivel en la habilidad, tanto en el manejo del instrumento como en la preparación de las muestras a observarse, de tal forma que pueda obtenerse la máxima información del proceso y los parámetros en estudio. Generalmente la obtención de las micrografías tiene su origen en los métodos de preparación de muestras, por lo tanto es importante resaltar la preparación de éstas. Las muestras deben de ser lo suficientemente delgadas en la dirección de movimiento del haz electrónico para ser transparentes a los electrones. El método seguido, para poder observar las muestras es el siguiente:

- a) Desbaste mecánico por medio de papel abrasivo con diferente granulometría
- b) Pulido y desbaste utilizando la técnica del trípode, para formar una cuña en el material que permita su manipulación en el proceso siguiente, que consiste en otro desbaste en el dimpler.
- c) Desbaste mecánico mediante el uso del dimpler y un líquido abrasivo, para lograr espesores del orden de 5 a 10 micras.
- d) Bombardeo iónico con átomos de argón para obtener una muestra transparente a los electrones.

Entonces, para poder observar una muestra de la aleación de aluminio AlSi9Cu3 en el MET, primero se partirá de una muestra con dimensiones de 1 cm³, la cual posteriormente será seccionada por electroerosión utilizando una celda electroquímica hasta obtener una laminilla cuadrada de aproximadamente 0.3 mm de espesor y un área de la sección transversal de la muestra de 1 cm². Después, dicha laminilla será cortada forma de disco con dimensiones de 3 mm de diámetro, empleando un puncher. Una vez realizada esta actividad, se preparará metalográficamente con papel abrasivo, pasando por las lijas de granulometrías 400, 600, 1000, 1200, 1500 y 2000 empleando un dispositivo llamado “disc grinder” hasta obtener un espesor de aproximadamente 300 µm. Por último, la muestra será pulida electroquímicamente en un aparato marca FISHIONE de doble chorro hasta su perforación, considerando las siguientes condiciones: el electrolito consistirá de una solución de 10% en vol. de ácido perclórico, 20% vol. de glicerina y 70% vol. de metanol, a una temperatura entre 40 y 60 °C y una corriente de 25 V y 40 mA, debiendo ajustar estos parámetros conforme la muestra se adelgaza.

Una vez obtenida la muestra con los requerimientos para análisis en TEM, la muestra se colocará en una rejilla de Cu. La caracterización se llevará a cabo en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM 2010F operado a 20 kV, empleando las técnicas de análisis de campo claro, campo oscuro y haz débil, para potenciar las características de observación de la microestructura de la muestra. La determinación de la naturaleza química de los compuestos intermetálicos se realizará por análisis puntual mediante EDS. Finalmente, se obtendrán imágenes características, por un lado para determinar la morfología de las partículas y por otro para obtener patrones de difracción, para su posterior procesamiento mediante software específico (por ejemplo, Gatan), y con ello conocer la naturaleza cristalográfica de los precipitados.

7. Tipo de actividades a realizar.

- Revisión bibliográfica del tema en cuestión.
- Entrega del material: corte de la aleación AlSi9Cu3.
- Diseño del procedimiento experimental para eficientar el uso de materiales y reactivos.
- Preparación metalográfica de la muestra y acondicionamiento dimensional para su observación en TEM.
- Observación de la muestra en el microscopio electrónico de transmisión (MET).
- Procesamiento y análisis de los resultados de TEM.

8. Infraestructura.

- Equipo de preparación metalográfica - Departamento de Ingeniería Metalúrgica (FQ-UNAM).
- Acondicionamiento dimensional de muestras para TEM – Departamento de Materia Condensada (IF-UNAM).
- Microscopio electrónico de transmisión (TEM) - Departamento de Materia Condensada (IF-UNAM).

9. Medidas de seguridad.

- Para manipular la máquina cortadora de disco abrasivo y el manejo de sustancias químicas peligrosas (por ejemplo, ácidos empleados para preparar soluciones de ataque químico) del departamento de Ingeniería Metalúrgica, el alumno respetará lo estipulado en el reglamento de seguridad de la FQ-UNAM: uso de bata, uso de guantes, uso de lentes y de ser necesario uso de tapabocas.
- Para la realización de las actividades que se llevarán a cabo en el Instituto de Física, se respetarán las normas internas de dicho instituto, así como se seguirá rigurosamente las recomendaciones hechas por el Dr. Reyes respecto del uso de dispositivos y equipos.

10. Comentarios.

Es necesario resaltar que para que el alumno realice sin problemas el presente proyecto de investigación, el asesor (Dr. Antonio Enrique Salas Reyes) cuentan con el material (piezas tipo de la aleación AlSi9Cu3), consumibles y recurso financiero (PAIP-UNAM) que garantizan la realización de cada actividad experimental en tiempo y forma.

Así mismo, indicar el apoyo y las facilidades que brindará el **Dr. José Reyes Gasga (supervisor técnico)** para realizar la caracterización de la aleación, al proporcionar y garantizar el acceso y uso del microscopio electrónico de transmisión (MET). Es por ello que se adjunta copia de la carta de apoyo institucional por parte del grupo de trabajo del Dr. Reyes (IF-UNAM).

11. Cronograma de actividades.

Actividades	Semanas							
	1 y 2	3 y 4	5 y 6	7 y 8	9 y 10	11 y 12	13 y 14	15 y 16
Revisión bibliográfica.	X	X	X				X	X
Desarrollo experimental.		X	X	X	X	X	X	
Análisis de resultados.				X	X	X	X	X
Escritura de reporte.							X	X

12. Referencias bibliográficas.

- [1] M. Zeren, E. Karakulak: “Study on hardness and microstructural characteristics of sand cast Al–Si–Cu alloys”, Bulletin of Materials Science, 32 (2209) 617–620.
- [2] R.N. Lumley, R.G. Odonnell, D.R. Gunasegaram, M. Givord: “Heat Treatment of High-Pressure Die Castings” Metallurgical and Materials Transactions A, 38 (2007) 2564-2574.
- [3] V. Boyko: “Characterization of the structure and precipitation process in Al-Mg-Si and Al-Mg-Ge casting alloys”, PhD. Thesis, Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin, 2014.
- [4] J.M. Badía-Pérez: “Transformaciones estructurales de las aleaciones de aluminio de alta resistencia”, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 1981.
- [5] M.A. Palas-Zúñiga: “Reconocimiento de fases en aleaciones de aluminio en estado modelado”, Tesis de licenciatura, Universidad de Piura, Perú, 2012.
- [6] F.C. Robles-Hernández, J.M. Herrera-Ramírez, R. Mackay: “Al-Si alloys: Automotive, aeronautical, and aerospace applications”, Springer International Publishing, 2017.
- [7] J. Król: “The precipitation strengthening of directionally solidified Al Si Cu alloys”, Materials Science and Engineering A, (1997) 169–172.
- [8] ASM Handbook: “Metallography and Microstructures”, 10th Edition, Vol. 9, ASM International, 2004.
- [9] S. Ji, W. Yang, F. Gao, D. Watson, Z. Fan: “Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al-Mg-Si-Mn and Al-Mg-Si diecast alloys”, Materials Science and Engineering A, 564 (2013) 130-139.
- [10] J.Z. Yi, Y.X. Gao, P.D. Lee, T.C. Lindley, “Effect of Fe-content on fatigue crack initiation and propagation in a cast aluminum-silicon alloy (A356-T6)”, Materials Science and Engineering A, Vol. 386-407, p. 396-407, 2004.

- [11] S. Seifeddine, I. L. Svensson: "The influence of Fe and Mn content and cooling rate on the microstructure and mechanical properties of A380-die casting alloys", *Metallurgical Science and Technology*, 27-1 (2009) 11-20.
- [12] H. Ye: "An overview of the development of Al-Si-alloy based material for engineering applications", *Journal of Materials Engineer Performance*, 12 (2003) 288-297.