



**CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN  
MATERIALES**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**EFECTO DEL ENRIQUECIMIENTO DE ARENA SÍLICE CON  
NANOPARTÍCULAS DE  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  EN LA REMOCIÓN DE MAGNESIO EN  
UNA ALEACIÓN Al – Si A332 POR EL MÉTODO DE INYECCIÓN  
SUMERGIDA**

**TESIS**

**PRESENTA**

**Rocío Berenice Citlali Tavitas López**

**MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA EN SISTEMAS DE  
MANUFACTURA AVANZADA**

**Saltillo, Coahuila. Julio de 2015**

*Efecto del enriquecimiento de arena sílice con nanopartículas de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  en la remoción de magnesio en una aleación Al – Si A332 por el método de inyección sumergida*

*Por*

*Rocío Berenice Citlali Tavitas López*

Tesis

*Presentada al Posgrado Interinstitucional en Ciencia y Tecnología*

**Sede**

*Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, S. A. de C. V.*

*Como requisito parcial para obtener el Grado Académico de*

*Maestría en ciencia y tecnología en sistemas de manufactura avanzada*

**Posgrado Interinstitucional en Ciencia y Tecnología COMIMSA / CONACyT**

Saltillo, Coahuila. Julio de 2015

**Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, S.A de C.V**  
**Gerencia de Desarrollo Humano**  
**División de Estudios de Posgrado**

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial recomendamos que la Tesis **“EFECTO DEL ENRIQUECIMIENTO DE ARENA SÍLICE CON NANOPARTÍCULAS DE SiO<sub>2</sub>(NPS) EN LA REMOCIÓN DE MAGNESIO EN UNA ALEACIÓN Al – Si A332 POR EL MÉTODO DE INYECCIÓN SUMERGIDA”**, realizada por la alumna **ROCÍO BERENICE CITLALI TAVITAS LÓPEZ** matrícula **1306MA3104** sea aceptada para su defensa como Maestra en Ciencia y Tecnología en **Sistemas de Manufactura Avanzada**.

El Comité Tutorial

---

Tutor Académico

Director de Tesis

**Dr. Héctor Manuel Hernández García**

---

Asesor

**Dra. Rita Muñoz Arroyo**

---

Tutor de planta

**Dr. Felipe de Jesús García Vázquez**

---

Vo. Bo

**Dr. Felipe Arturo Reyes Valdés**

Coordinación General de Estudios de Posgrado

COMIMSA

**Corporación Mexicana de Investigación en Materiales**  
**Gerencia de Desarrollo Humano**  
**División de Estudios de Posgrado**

Los abajo firmantes, miembros del Jurado del Examen de Grado de la alumna, **ROCÍO BERENICE CITLALI TAVITAS LÓPEZ** una vez leída y revisada la tesis titulada “**EFFECTO DEL ENRIQUECIMIENTO DE ARENA SÍLICE CON NANOPARTÍCULAS DE  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  EN LA REMOCIÓN DE MAGNESIO EN UNA ALEACIÓN Al – Si A332 POR EL MÉTODO DE INYECCIÓN SUMERGIDA**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de **Maestra en Ciencia y Tecnología en Sistemas de Manufactura Avanzada** durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente a los 10 días del mes de Julio de 2015

---

**Dr. José C. Escobedo Bocado**

Presidente

---

**Dr. José Alonso Díaz Guillén**

Secretario

---

**Dr. Héctor Manuel Hernández García**

Vocal

*Con todo mi cariño y mi amor para las personas que hicieron todo en la vida para que yo pudiera lograr mis objetivos, por motivarme y darme la mano cuando sentía que el camino se terminaba, a ustedes por siempre mi corazón y mi agradecimiento.*

*A mis Padres:*

*Martha A. López Vera y Raúl Tavitas Ibarra*

*A mis hermanos:*

*Raúl Emmanuel y César Alberto*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S. A. de C. V., la oportunidad para concluir satisfactoriamente la Maestría en Ciencia y Tecnología en Sistemas de Manufactura Avanzada.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, al Centro de Investigación en Química Aplicada y a la Subgerencia de Laboratorios de la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales por las facilidades otorgadas en el uso de su infraestructura para llevar a cabo la experimentación de esta tesis.

Agradezco especialmente por sus enseñanzas y conocimiento aportado a la Dra. Rita Muñoz Arroyo y al Dr. Héctor Manuel Hernández tanto a la realización de esta tesis como para mi crecimiento como profesionista.

A mi familia por su apoyo incondicional para la realización de todos mis proyectos.

# ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL .....	I
ÍNDICE DE TABLAS .....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE REACCIONES.....	XII
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	XII
RESUMEN.....	1
ABSTRACT .....	3
<b>1</b> <b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>5</b>
<b>2</b> <b>MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>7</b>
2.1       Aleaciones de Al – Si.....	7
2.1.1 <i>Cristalinidad y efectos sobre la solución sólida Al – <math>\alpha</math></i> .....	9
2.1.2 <i>Cristalinidad y efecto del Si</i> .....	10
2.1.3 <i>Aleaciones Al – Si</i> .....	12
2.1.4 <i>Efecto de los elementos de aleación sobre las propiedades mecánicas y microestructura de las aleaciones Al – Si</i> .....	13
2.1.5 <i>Proceso de solidificación</i> .....	14
2.1.6 <i>Efecto del Mn en la formación de las fases <math>\alpha</math> – AlFeSi y <math>\beta</math> – AlFeSi</i> 15	
2.1.7 <i>Efecto del Mg en la formación de las fases <math>\alpha</math> – AlFeSi y <math>\beta</math> – AlFeSi</i> 16	
2.1.8 <i>Velocidad de enfriamiento</i> .....	17
2.2       Remoción de Mg de aleaciones de Al .....	18
2.2.1 <i>Proceso de adición de reactivos</i> .....	19
2.2.2 <i>Proceso de cloración</i> .....	19
2.2.3 <i>Proceso de adición de polvos reactivos</i> .....	20



2.3	Nanomateriales .....	21
2.3.1	<i>Incremento del área superficial</i> .....	21
2.3.2	<i>Propiedades comunes de las nanopartículas</i> .....	22
2.3.3	<i>Punto de fusión</i> .....	22
2.3.4	<i>Nanopartículas de sílice</i> .....	24
2.3.5	<i>Preparación de SiO<sub>2</sub>(NPS)</i> .....	25
2.3.6	<i>Proceso de adsorción en las SiO<sub>2</sub>(NPS)</i> .....	26
<b>3</b>	<b>ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>28</b>
3.1	Proceso de eliminación de Mg a través de la inyección de polvos reactivos	28
3.2	Modificación de intermetálicos de Fe de aleaciones Al–Si .....	38
<b>4</b>	<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....</b>	<b>51</b>
4.1	Descripción del problema .....	51
4.2	Preguntas de investigación .....	51
4.3	Hipótesis.....	52
4.4	Objetivos .....	53
4.4.1	<i>Objetivo general</i> .....	53
4.4.2	<i>Objetivos específicos</i> .....	53
4.5	Justificación.....	54
4.6	Alcances y delimitaciones .....	55
4.6.1	<i>Alcances</i> .....	55
4.6.2	<i>Delimitaciones</i> .....	55
<b>5</b>	<b>APORTE CIENTÍFICO E IMPACTO TECNOLÓGICO .....</b>	<b>56</b>
5.1	Aporte científico.....	56
5.2	Impacto tecnológico.....	56
5.3	Infraestructura y apoyos técnicos disponibles .....	57
<b>6</b>	<b>METODOLOGÍA.....</b>	<b>58</b>
<b>7</b>	<b>EXPERIMENTACIÓN .....</b>	<b>60</b>

7.1	Etapa 1: Fusión e inyección de la arena sílice con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ .....	60
7.1.1	<i>Material y equipo</i> .....	60
7.1.2	<i>Caracterización de la materia prima</i> .....	63
7.1.3	<i>Impregnación de la arena sílice con <math>\text{SiO}_{2(\text{NPS})}</math></i> .....	65
7.1.4	<i>Ajuste químico de la aleación A332</i> .....	66
7.1.5	<i>Predicciones termodinámicas</i> .....	66
7.1.6	<i>Fusión e inyección de la arena sílice con <math>\text{SiO}_{2(\text{NPS})}</math></i> .....	67
7.2	Etapa 2: Tratamiento térmico y pruebas mecánicas .....	71
7.2.1	<i>Preparación metalográfica de las aleaciones A380 de aluminio</i> .....	71
7.2.2	<i>Maquinado de probetas de la aleación A380</i> .....	72
7.2.3	<i>Tratamiento térmico</i> .....	72
7.2.4	<i>Ensayo de tensión uniaxial</i> .....	75
7.2.5	<i>Medición de la dureza en la escala Brinell</i> .....	76
<b>8</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	<b>77</b>
8.1	Caracterización microscópica, física y química de los materiales .....	77
8.1.1	<i>Análisis por microscopía electrónica de barrido y de transmisión de la arena sílice sin y con <math>\text{SiO}_{2(\text{NPS})}</math></i> .....	77
8.1.2	<i>Caracterización cualitativa de la sílice por difracción de rayos – X</i> .....	78
8.1.3	<i>Análisis químico de la arena sílice</i> .....	79
8.1.4	<i>Cuantificación de elementos tóxicos en la arena sílice</i> .....	80
8.1.5	<i>Análisis térmico diferencial, calorimetría de barrido y termogravimetría</i> .....	81
8.1.6	<i>Aleación de aluminio A332</i> .....	84
8.2	Predicciones termodinámicas de las reacciones químicas involucradas en la eliminación del magnesio .....	84
8.3	Composición final de Mg en las aleaciones A380 .....	86

8.3.1	<i>Regresión lineal para la predicción de la tendencia del proceso de eliminación de Mg</i> .....	90
8.4	Análisis microestructural de la aleación Al – Si .....	94
8.5	Tratamiento térmico.....	100
8.5.1	<i>Análisis de la microestructura después del tratamiento térmico</i> .....	100
8.6	Pruebas mecánicas .....	102
8.6.1	<i>Ensayo de tensión</i> .....	102
8.6.2	<i>Ensayo de dureza</i> .....	107
<b>9</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>110</b>
<b>10</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>112</b>
	<b>APENDICE A</b> .....	<b>115</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1. Propiedades mecánicas de materiales de ingeniería para fundición.	8
Tabla 2-2. Parámetros de las celdas A1 y A4 de red cristalina.....	12
Tabla 2-3. Composición química de las aleaciones Al – Si.....	13
Tabla 2-4. Reacciones durante la solidificación de la aleación A380.....	15
Tabla 2-5. Promedio de longitud máxima de agujas $\beta$ – AlFeSi para dos niveles de Mn con 0.35 % e.p. de Mg. ....	16
Tabla 2-6. Temperaturas del eutéctico de Si para diferentes contenidos de Mg con Velocidades de enfriamiento de 10 °C/s. ....	16
Tabla 2-7. Promedio de longitud máxima de agujas $\beta$ – AlFeSi para dos niveles de Mg y a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/s y 20 °C/s. ....	17
Tabla 3-1. Composición promedio, en porcentaje en peso, determinada por análisis lineal en el interior de la capa de productos y espesores de la misma a diferentes tiempos de contacto a 750 °C. ....	31
Tabla 3-2. Composición química de las aleaciones (% e.p.). ....	43
Tabla 7-1. Cantidad de arena sílice y SiO <sub>2</sub> (NPS) empleadas para la remoción de Mg.....	65
Tabla 7-2. Datos de las mezclas de arena sílice+nanopartículas, Mg y Al utilizados en las fusiones. ....	67
Tabla 7-3. Probetas sin y con tratamiento T6 utilizadas para los ensayos de tensión y dureza Brinell.....	76
Tabla 8-1. Compuestos identificados mediante DR – X.....	78
Tabla 8-2. Análisis químico cuantitativo de los materiales base sílice. ....	79
Tabla 8-3. Cuantificación de elementos tóxicos en la arena sílice.....	80
Tabla 8-4. Composición química de la aleación A332. ....	84
Tabla 8-5. Cantidades de los reactantes considerados en las predicciones termodinámicas a 750°C usando el módulo de Equilib de FactSage.....	84
Tabla 8-6. Pesos y porcentajes de eficiencia del proceso de remoción de Mg.	86
Tabla 8-7. Compuestos principales en la escoria identificados por difracción de rayos-X. ....	87

Tabla 8-8. Tiempos de inyección de la mezcla de arena sílice con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ para la eliminación de hasta 1.5 % e.p. de Mg. ....	93
Tabla 8-9. Elementos de aleación y su efecto en la aleación A380. ....	94
Tabla 8-10. Resultados del ensayo de tensión de las aleaciones A380 con 2.5, 5 y 10 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ sin y con tratamiento térmico T6. ....	102
Tabla 8-11. Resultados del ensayo de dureza Brinell en las aleaciones A380 con 2.5, 5 y 10 % e.p. de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ .....	107

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1. Aleación comercial de fundición Al – Si. a) Microestructura hipoeutéctica de la aleación (1.65 – 12.6 % peso de Si), 150X, b) Microestructura eutéctica de la aleación (12.6 % de Si), 400X, c) Microestructura hipereutéctica (> 12.6 % Si), 150X.....	9
Figura 2-2. Estructura cristalina del Al: a) Celda primaria de una red cristalina cúbica A1 y b) átomos de Al con electrones externos que desarrollan enlaces interatómicos en la red A1. ....	10
Figura 2-3. Estructura cristalina del Si: a) Celda primaria de la red cristalina de Si y b) enlaces interatómicos en el Si. ....	11
Figura 2-4. Microestructura de una aleación Al – Si. ....	12
Figura 2-5. Micrografía de una aleación de aluminio A380 con intermetálicos AlFeSi. ....	14
Figura 2-6. Longitud promedio máxima de agujas $\beta$ – AlFeSi en función de la velocidad de enfriamiento para bajo y alto Mg, y con diferentes temperaturas de sobrecalentamiento.....	18
Figura 2-7. Relación entre el punto de fusión del oro y su tamaño de partícula. ....	23
Figura 2-8. Relación entre el inverso del tamaño de partícula de varios metales y $T_m/T_o$ . $T_m$ , punto de fusión medido; $T_o$ , punto de fusión de los materiales a granel.....	23
Figura 2-9. Diagrama de flujo de tipos de nanopartículas.....	24
Figura 2-10. Preparación de $SiO_{2(NPS)}$ a partir del método sol – gel catalizado. ....	25
Figura 2-11. Esquema de los tipos de fuerzas de Van der Waals. ....	27
Figura 3-1. Eliminación del Mg. Temperatura 750 °C, velocidad de inyección 10 g $SiO_2$ /min /8 L $N_2$ /min. ....	29
Figura 3-2. Eliminación del Mg. Temperatura 750 °C, velocidad de inyección de 18,5 g $SiO_2$ /min / 12 L $N_2$ /min. ....	29

Figura 3-3. Micrografía de electrones secundarios con ángulo de inclinación de 70° de una partícula que ha reaccionado durante 10 min dentro del baño a 750 °C.....	32
Figura 3-4. Variación del contenido de Mg en el baño de aleación de Al en función del tiempo de inyección.....	33
Figura 3-5. Relación entre el contenido de Mg en el lingote y el tiempo de agitación. ....	36
Figura 3-6. Relación entre Mg y contenido de Si en la producción de lingotes por la adición de pequeñas partículas de Shirasu a 1023 K, seguido por agitación por 40 min y Shirasu de tamaño pequeño.....	37
Figura 3-7. Microestructuras de la aleación A 380, se muestra el efecto la adición de Li. a) Sin Li, b) 0.03 % e.p. de Li c) 0.06 % e.p. de Li y d) 0.1 % e.p. de Li.....	39
Figura 3-8. Imagen de SEM, muestra el efecto de la adición de Li en la estructura de la aleación de aluminio A 380. a) Sin Li, b) 0.03 % e.p. de Li, c) 0.06 % e.p. de Li y d) 0.1 % e.p. de Li. ....	40
Figura 3-9. Dureza de la aleación A380 de Al en función del contenido de Li. .	41
Figura 3-10. Resistencia última a la tensión y elongación en función del contenido de Li.....	41
Figura 3-11. Microestructura de la aleación secundaria $AlSi_9Cu_3$ , ataque Dix – Keller.....	44
Figura 3-12. Fases intermetálicas de la aleación d fundición $AlSi_9Cu_3$ , ataque HF.....	44
Figura 3-13. Fase intermetálica en la aleación de fundición $AlSi_{12}CuFe$ , ataque $H_2SO_4$ .....	45
Figura 3-14. Microestructura de la aleación de fundición $AlSi_8Zn_{10}Si_8Mg$ , ataque Fuss.....	46
Figura 3-15. Fases intermetálicas de la aleación $AlSi_8Zn_{10}Si_8Mg$ , ataque Weck – Al.....	46

Figura 3-16. Efecto del tratamiento térmico en la morfología del eutéctico de silicio, ataque Dix – Keller.....	47
Figura 3-17. Cambios en la morfología de esqueleto de pescado de la fase rica en Fe.....	48
Figura 3-18. Efecto del endurecimiento por envejecido en el área promedio de las partículas del eutéctico de Si.....	48
Figura 3-19. Influencia del tratamiento de envejecido en la dureza Brinell. ....	50
Figura 3-20. Efecto del tratamiento de envejecimiento sobre la resistencia a la tensión. ....	50
Figura 6-1. Diagrama de flujo general de la metodología del proyecto.....	58
Figura 7-1. Equipo de inyección de polvos. ....	62
Figura 7-2. Diagrama de la caracterización de la arena sílice y la aleación de aluminio A332. ....	63
Figura 7-3. Mezcla de la arena sílice con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ . a) Mezcla con una batidora y b) secado de la mezcla. ....	66
Figura 7-4. Diagrama de la fusión de la aleación A332 e inyección de la arena sílice con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ . ....	68
Figura 7-5. Fusión y vaciado de la aleación Al – Si A380 con la mezcla de arena sílice y nanopartículas de $\text{SiO}_2$ . En a) fusión de la aleación e inyección de la mezcla, b) Vaciado de una probeta durante la fusión, c) Muestra vaciada de la aleación y, d) Probetas solidificadas vaciadas cada 10 minutos durante la inyección.....	70
Figura 7-6. Aluminio A332 vaciado en los moldes de las probetas de tensión. ....	71
Figura 7-7. Dimensiones de las probetas para el ensayo de tensión de la aleación A380. ....	72
Figura 7-8. Tratamiento térmico de solubilización y envejecimiento de la aleación Al – Si A380.....	73
Figura 7-9. Probetas para el ensayo de tensión y dureza de la aleación A380. ....	74
Figura 7-10. Tratamiento térmico de solubilización y envejecido. a) Calentamiento del horno mufla a la temperatura de solubilización, b) Colocación	



de las probetas para el tratamiento, c) Temple en aceite de las probetas después del envejecido y, d) Vista final de las probetas después del tratamiento térmico. ....	74
Figura 8-1. a) Material recibido a granel y b) Imagen de electrones retrodispersados de partículas de sílice y su respectivo EDX. ....	77
Figura 8-2. Imagen de microscopía electrónica de transmisión: a) Nanopartículas de SiO <sub>2</sub> y, b) Arena sílice impregnada con 10 % de SiO <sub>2</sub> . ....	78
Figura 8-3. DSC – TGA de arena sílice. ....	82
Figura 8-4. DSC – TGA de la arena sílice con 2.5 % de SiO <sub>2(NPS)</sub> . ....	82
Figura 8-5. DSC – TGA de arena sílice con 5 % de SiO <sub>2(NPS)</sub> . ....	83
Figura 8-6. DSC – TGA de arena sílice con 10 % de SiO <sub>2(NPS)</sub> . ....	83
Figura 8-7. Diagrama de las energías libres de Gibbs calculado en el paquete computacional FactSage. ....	85
Figura 8-8. <i>Gráfica de la remoción de Mg en función del tiempo</i> . ....	88
Figura 8-9. Imagen de electrones retrodispersados de una partícula de sílice semi-reaccionada y correspondiente EDX: a) Capa de MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y, b) Centro sin reaccionar rico en SiO <sub>2</sub> . ....	89
Figura 8-10. Regresión lineal del proceso de eliminación de Mg para: a) inyección de arena sílice con 2.5 % de SiO <sub>2(NPS)</sub> , b) inyección de arena sílice con 5 % de SiO <sub>2(NPS)</sub> y, c) inyección de arena sílice con 10 % de SiO <sub>2(NPS)</sub> . ....	91
Figura 8-11 Microestructuras de la aleación A380 con 2.5 % de SiO <sub>2(NPS)</sub> . a) Estructura a 200X y b) estructura a 500X. 1) eutéctico de silicio, 2) silicio, 3) α – (AlFeSi), 4) β – (AlFeSi) y 5) Mg <sub>2</sub> Si. ....	95
Figura 8-12. Microestructura de la aleación ajustada A332 con 1.6 % de Mg antes del proceso de inyección de arena sílice con SiO <sub>2(NPS)</sub> . 1) Mg <sub>2</sub> Si y 2) β – (AlFeSi). ....	96
Figura 8-13. Microestructuras de la aleación A380 con diferentes contenidos de SiO <sub>2(NPS)</sub> . a) Aleación A380 con 2.5 % de SiO <sub>2(NPS)</sub> , b) aleación A380 con 5 % de SiO <sub>2(NPS)</sub> y, c) aleación A380 con 10 % de SiO <sub>2(NPS)</sub> . 1) eutéctico de silicio, 2) silicio, 3) α – (AlFeSi), 4) β – (AlFeSi) y 5) Mg <sub>2</sub> Si. ....	98

Figura 8-14. Microestructuras de las aleaciones A380. a) A380 con 2.5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sin T6, b) A380 con 2.5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  con T6, c) A380 con 5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sin T6, d) A380 con 5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  con T6, e) A380 con 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sin T6 y f) A380 con 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  con T6. En 1) Eutéctico de silicio, 2) Si, 3)  $\alpha$ -Al, 4)  $\beta$  - (AlFeSi) y 5)  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . ..... 101

Figura 8-15. Curvas de Esfuerzo – Deformación real de las aleaciones A380 y micrografía de la estructura presente en cada aleación con a) arena sílice con 2.5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sin T6, b) arena sílice con 2.5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  con T6, c) arena sílice con 5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sin T6, d) arena sílice con 5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  con T6, e) arena sílice con 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sin T6 y, f) arena sílice con 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  con T6. .... 105

Figura 8-16. Curvas de Esfuerzo – Deformación real de las aleaciones A380 con 2.5, 5 y 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sin y con tratamiento térmico. .... 106

Figura 8-17. Gráfico de la dureza en función del porcentaje de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ . ..... 108

## ÍNDICE DE REACCIONES

Reacción 2-1	Mg + Cl <sub>2</sub> → MgCl <sub>2</sub> ΔG(J) = -482766.9 a 730 °C Mg <sub>(l)</sub> Cl <sub>2(g)</sub> MgCl <sub>2(l)</sub> .....	19
Reacción 2-2	2Al + 3Cl → 2AlCl <sub>3</sub> ΔG(J) = -533880.8 a 730 °C Al <sub>(l)</sub> Cl <sub>2(g)</sub> AlCl <sub>3(g)</sub> .....	19
Reacción 2-3	2AlF <sub>3</sub> + 3M → 3MgF <sub>2</sub> + 2Al.....	20

## ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2-1	$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left  \frac{q_1q_2}{r^2} \right  = k \left  \frac{q_1q_2}{r^2} \right $ .....	26
Ecuación 2-2	$F = G \frac{m_1m_2}{d^2}$ .....	27
Ecuación 8-1	$y = \beta_0 + \beta_1x$ .....	90
Ecuación 8-2	$R^2 = \frac{SC_{error}}{SC_{total}}$ .....	90
Ecuación 8-3	$y = 1.585 - 0.0115x$ .....	91
Ecuación 8-4	$y = 1.5817 - 0.0129x$ .....	91
Ecuación 8-5	$y = 1.5633 - 0.0162x$ .....	92

## RESUMEN

Este trabajo de investigación se llevó a cabo en dos etapas: la primera etapa consistió en la remoción de Mg de una aleación de aluminio A332 empleando arena sílice sin y con 2.5, 5 y 10 % de nanopartículas de sílice amorfa ( $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ ). En la segunda etapa, se realizaron tratamientos térmicos T6 y ensayos mecánicos por tensión uniaxial a las muestras tratadas por inyección de arena sílice y  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ . Con el fin de evaluar la resistencia a la fractura y deformación plástica. A continuación se explica a detalle los resultados de esta investigación:

En la primera etapa, se mezclaron mecánicamente por separado arena sílice con 2.5, 5 y 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  en una batidora a una velocidad de aproximadamente 3500 rpm por 15 min, con etanol. Posteriormente las mezclas se secaron en una mufla a 110 °C por 24 h para eliminar el etanol. Una vez secas se depositaron por separado dentro de una cámara sellada herméticamente y mediante un tornillo sinfín a 20 rpm y usando un flujo de mineral enriquecido con  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  de 18 g/min e inyectando gas acarreador a una razón de 5 L Ar/min, se suministraron al baño líquido de Al con un contenido inicial de Mg de 1.6 % e.p. en solución a 750 °C, se tomaron muestras por replica durante 70 min y posteriormente, se examinaron por espectrometría de emisión por chispa para analizar la eliminación de Mg durante la prueba. Se destaca que fueron vaciadas muestras para llevar a cabo pruebas de tensión y de dureza Brinell (HB), asimismo se analizaron la escoria y el dross. Los resultados indican que usando las mezclas de arena sílice con 2.5, 5 y 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  se alcanzaron contenidos de 0.81, 0.67 y 0.44 % e.p. de Mg final, respectivamente. En contraste, usando la arena sílice sin  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  solo se pudo alcanzar un contenido de 0.94 % e.p. de Mg final. Los principales compuestos formados durante el proceso de inyección fueron la espinela

( $MgAl_2O_4$ ) y la periclasa ( $MgO$ ) y las fases intermetálicas de interés corresponden al grupo AlFeSi ( $\alpha$  y  $\beta$ )

En la segunda etapa, las probetas de las mezclas de arena sílice con 2.5, 5 y 10 % de  $SiO_{2(NPS)}$  se les aplicó un tratamiento térmico T6 en una mufla sin atmósfera inerte empleando una temperatura de solubilización de 490 °C por 15 min y, se templaron con agitación en agua a 60 °C. El envejecimiento artificial se llevó cabo a 150 °C por 24 h. Estas probetas se ensayaron mecánicamente para calcular la resistencia a la fractura y deformación mediante curvas esfuerzo – deformación real. El tratamiento térmico T6 homogeniza la microestructura y modifica morfológicamente los intermetálicos  $\beta$  – AlFeSi. Comparativamente, la máxima resistencia a la fractura y de deformación en las muestras con 10 % de  $SiO_{2(NPS)}$  sin tratamiento térmico fue de 164.2 MPa y 0.011 mm/mm y en el caso de las muestras con 10 % de  $SiO_{2(NPS)}$  y tratamiento térmico se obtuvieron valores máximos de resistencia a la fractura y de deformación de 180 MPa y 1.37 mm/mm, correspondientemente. Finalmente, las mediciones promedio de dureza máximas en las muestras sin T6 y con 10 % de  $SiO_{2(NPS)}$  fue 74 HB con un error de medición de 1.25. En el caso de las muestras con T6 y 10 % de  $SiO_{2(NPS)}$  se obtuvieron valores promedio de 76.75 HB con un error de medición de 0.375. Esto indica una mejor homogenización microestructural.

## ABSTRACT

This research was carried out in two stages: the first stage involved the removal of Mg from Al alloy A332 using silica sand without and with 2.5, 5 and 10 % of amorphous silica nanoparticles ( $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ ). In the second stage, T6 heating treatments and mechanical tests by uniaxial strain were performed in the samples with mixtures of silica sand and  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  in order to evaluate the resistance to fracture and plastic deformation. The results are explained in detail:

In the first stage, samples of silica sand were mechanically mixed separately with 2.5, 5 and 10% of  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  at a speed of about 3500 rpm in a beater with ethanol (for 15 min). Subsequently these mixtures were dried in a furnace at 110°C for 24 h in order to remove ethanol. Once dry they deposited separately in a hermetically sealed chamber, using a worm screw were injected to the bath liquid Al with an initial content of 1.6 wt % of Mg in solution at 750°C using a flow for mixtures of 18 g/min and 5 L Ar/min. Each 10 min samples were taken by replication during 70 min and later, they were examined for spark emission spectrometry analysis to analyzing the elimination of Mg during the test. It is noteworthy that samples were casting to test pieces for tensile testing and Brinell hardness (HB), likewise the dross and slag were analyzed. The results indicate that using silica sand mixtures with 2.5, 5 and 10 %  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  can achieve a content of 0.81, 0.67 and 0.44 wt % of final Mg, respectively. In contrast, using silica sand without  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  can only achieve a content of 0.94 wt % of final Mg. The principal compounds formed during the injection process were spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) and periclase (MgO) and intermetallic phases of interest for the group AlFeSi ( $\alpha$  and  $\beta$ ).

In the second stage, the samples for mixtures of silica sand with 2.5, 5 and 10 % of  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  were undergoing to the T6 heating treatment of solution in an inert atmosphere at 490 °C for 15 min and were quenched in water with stirring at 60 °C. On the other hand, the artificial aging was carried out at 150 °C

for 24 h. These samples were mechanically tested to calculate the resistance to fracture and deformation by stress – strain real curves. The T6 heating treatment homogenizes and changes the microstructure and morphology of the  $\beta$  – AlFeSi intermetallic. Comparatively, the high resistance to fracture and deformation in the samples with 10 % SiO<sub>2(NPS)</sub> and without heating treatment was 164.2 MPa and 0.011 mm/mm, respectively. Meanwhile, samples with 10 % SiO<sub>2(NPS)</sub> and heating treatment had maximum values of resistant to fracture and strain of 180 MPa and 1.37 mm/mm. Finally, the average maximum hardness measurements in the samples without T6 and with 10 % SiO<sub>2(NPS)</sub> was 74 HB with a measurement error of 1.25. By contrast, in the case of samples with T6 and 10 % SiO<sub>2(NPS)</sub> was 76.75 HB with a measurement error of 0.375. This indicates a better microstructural homogenization.

# 1 INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de Al se han vuelto muy requeridas en la industria automotriz, de defensa, aeronáutica, etc. y en países que cuentan con pocos o ningún yacimiento de Al, el Al secundario del proceso de reciclado de chatarra se convierte en una opción viable. En 1990 la producción mundial total de Al fue de 28 millones de toneladas, de las cuales 8 millones fueron reciclados de la chatarra. En el 2010 se produjeron 58 millones de toneladas de Al y cerca de 18 millones en el proceso de producción secundaria y para el 2020 la demanda de metal está proyectada para crecer hasta 97 millones de toneladas, con 31 millones provenientes de la chatarra sin embargo, el proceso de reciclaje presenta dificultades de contaminación química y se obtienen productos con contenidos de elementos de aleación fuera de las especificaciones establecidas.

En las aleaciones de Al, el Mg es adicionado para mejorar las propiedades corrosivas y mecánicas como son: deformación y resistencia última a la tensión. Sin embargo, para la remoción de este elemento se incorporan al baño líquido comúnmente, cloruros o fluoruros que tienden a disminuir su eficiencia en la remoción de Mg y, así mismo producen desechos tóxicos.

Por lo tanto, los procesos que actualmente están siendo más solicitados para la remoción de Mg, es mediante la inyección de polvos reactivos. Sin embargo, la cinética de reacción entre los reactivos sólidos y el metal líquido es relativamente lenta y con una eficiencia baja.

En el método de adición de polvos reactivos que se considera en este estudio de investigación, se propone la inyección de sílice mineral usando un gas acarreador de Ar, ya que su uso no acarrea problemas de contaminación, además, en investigaciones anteriores se ha demostrado el gran potencial de minerales de base Si como reactivos para la eliminación de Mg.



Adicionalmente, como un proceso innovador, se considera la utilización de nanopartículas de sílice amorfa ( $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ ), debido a que las propiedades físicas y químicas atribuidas a los nanomateriales son muy diferentes a las propiedades de esos mismos materiales a granel (micro y macroescala). Las nanopartículas poseen una mayor relación de superficie – volumen y por lo tanto una mayor superficie de contacto con el entorno. Esto debido a que los átomos en la superficie de las nanopartículas están menos enlazados que el resto de sus átomos en su interior y, los átomos expuestos fuera del cristal tienden a minimizar su energía libre de Gibbs. Esto hace que se incremente la energía libre superficial afectando propiedades como temperatura de fusión, difusión y reactividad química.

En base a lo anterior, se emplea el método de inyección sumergida de sílice mineral sin y con nanopartículas de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  en un baño líquido de Al a temperatura de 750 °C, con el fin de incrementar la eficiencia de remoción de 1.6 a 0.1 % e.p de Mg y disminuir el tiempo del proceso sin generar una gran cantidad de merma (escoria).

## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 Aleaciones de Al – Si

Las aleaciones comerciales para fundición de Al – Si, corresponden a las series 3XX.X para aleaciones que contienen Si como aleante principal así como contenidos de Cu o Mg. Además, de acuerdo a la norma ASTM se clasifican acorde al método de fundición:

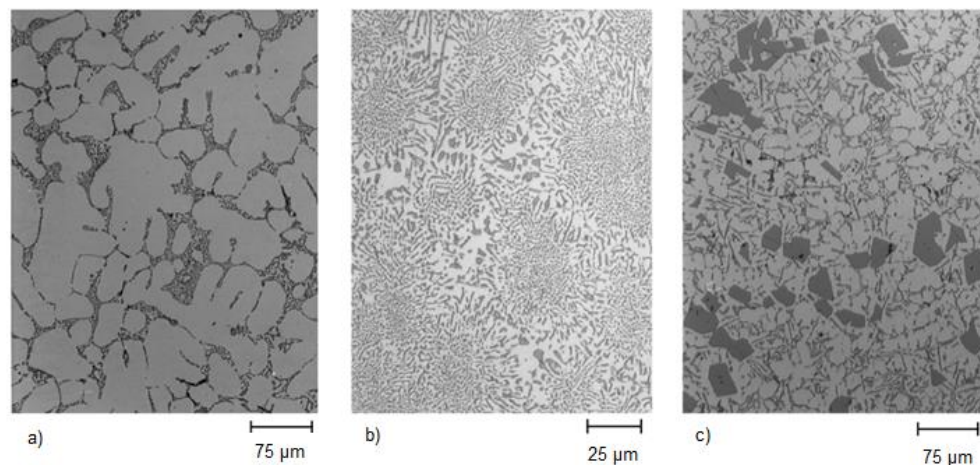
- ASTM B 26/B 26M, “Aleaciones de aluminio vaciadas en arena”
- ASTM B85, “Aleaciones de aluminio para fundiciones a presión”
- ASTM B 108, “Aleaciones de aluminio para fundición vaciadas en molde permanente”

La composición química, propiedades físicas y mecánicas determinan su uso como materiales estructurales. Para el aluminio las principales características son: relativa alta resistencia a la tensión en relación con su densidad, (comparada con otras aleaciones de fundición como hierro dúctil o aceros colados) como se muestra en la Tabla 2-1, cabe destacar, que la alta resistencia a la tensión de las aleaciones de Al está relacionada al tipo, morfología, dispersión y tamaño de las fases en una microestructura policristalina.

**Tabla 2-1.** Propiedades mecánicas de materiales de ingeniería para fundición(Warmuzek, 2004).

Aleación	Resistencia última a la tensión (RUT) MPa	Densidad ( $\rho$ ), Kg/m <sup>3</sup>	Resistencia específica (RUT/ $\rho$ ), m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>
Al Puro (99.9999 % Al) Al	78	2699	0.03
Al-7%Si, T6	210	2685	0.09
Al-5%Si-2%Cu, T6	310	2690	0.12
Al-9%Si, T6	240	2650	0.10
Al-20%Si, T6	200	2650	0.08
Hierro	1.9	7650	0.00024
Fundición de hierro gris	380	7100	0.05
Fundición de hierro dúctil	900	7200	0.13
Fundición de hierro dúctil austemperizado	1200	7200	0.17
Fundición de hierro			
Fundición de acero al carbon	650	7850	0.08
Fundición de acero inoxidable	880	7850	0.11

En las aleaciones comerciales Al – Si de fundición, el contenido de Si está en el rango de 5 a 23 % e.p. A su vez, el contenido de Si clasifica éstas aleaciones en hipoeutética, hipereutética o eutética (Figura 2-1). Las propiedades de una aleación en específico son atribuidas a las propiedades físicas individuales de los componentes químicos de la fase principal (solución sólida de  $\alpha$  – Al y cristales de Si) y, por la fracción de volumen y morfología de las fases.



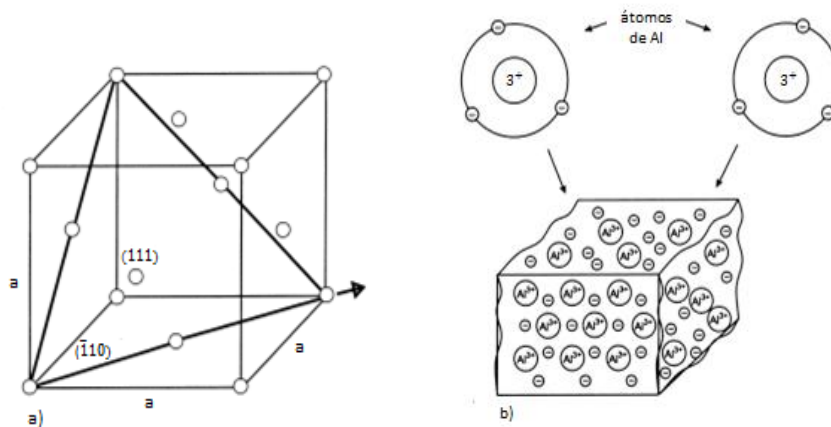
**Figura 2-1.** Aleación comercial de fundición Al – Si. **a)** Microestructura hipoeutéctica de la aleación (1.65 – 12.6 % peso de Si), 150X, **b)** Microestructura eutéctica de la aleación (12.6 % de Si), 400X, **c)** Microestructura hipereutéctica (> 12.6 % Si), 150X (Warmuzek, 2004).

### 2.1.1 Cristalinidad y efectos sobre la solución sólida Al – $\alpha$

La solución sólida de Al –  $\alpha$  es la matriz de las aleaciones Al – Si, cristalizan en forma de dendritas no facetadas en la base de las redes cristalinas del Al en un sistema de red cúbico centrado en las caras (ccc). La red del Al es una estructura de empaquetamiento compacto, con un factor de empaquetamiento de 0.74 (Figura 2-2(a)). Los átomos interactúan mediante enlaces metálicos que se caracterizan por su isotropía y baja energía de enlace. Cada átomo de Al cede tres electrones de valencia a una nube de electrones, llenando los espacios entre los nodos de la red cristalográfica, formada por los iones de Al. En la Figura 2-2(b) bajo cargas externas estos iones cambian de posición relativa en la red en algunos rangos, sin romper los enlaces interatómicos. La deformación plástica de cristales de enlace metálico es el efecto macroscópico del desplazamiento de iones en nodos de la red. La ruptura de la continuidad de los enlaces interatómicos en un cristal ideal toma lugar cuando un esfuerzo externo excede las fuerzas cohesivas en el plano cristalográfico.

La razón de la baja resistencia a la tensión en una red cristalográfica es debida a la presencia de defectos como son: puntuales (vacancias), de línea (dislocaciones), volumen (inclusiones) y de superficie (defectos de apilamiento).

Los defectos de área y lineales tienen efectos sobre las propiedades mecánicas, principalmente. Esto es, la energía de los defectos de apilamiento de una red cristalográfica activan los planos de deslizamiento compactos (111) iniciando la deformación plástica.



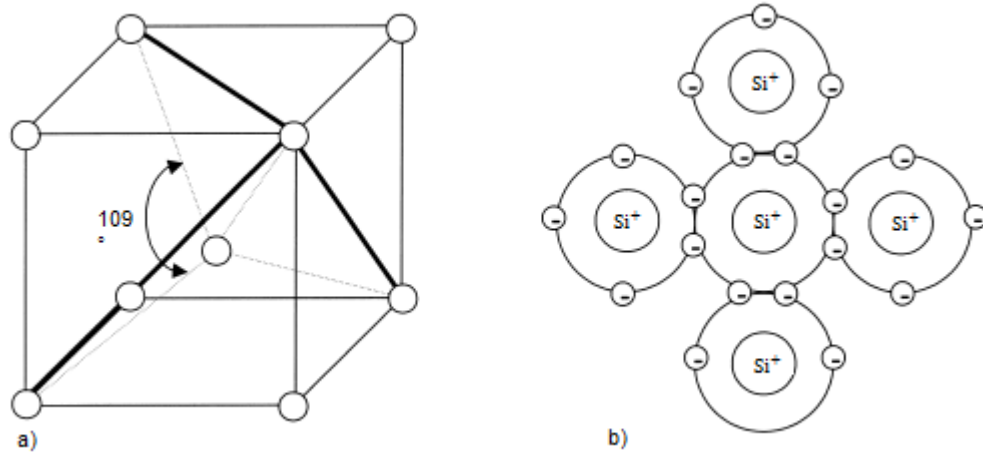
**Figura 2-2.** Estructura cristalina del Al: **a)** Celda primaria de una red cristalina cúbica A1 y **b)** átomos de Al con electrones externos que desarrollan enlaces interatómicos en la red A1(Warmuzek, 2004).

### 2.1.2 Cristalinidad y efecto del Si

Los precipitados de Si, presentes en las aleaciones de Al, son cristales facetados casi puros de este elemento. Tienen diferentes morfologías: prismática y cuboidal. Los precipitados masivos ricos en Si en las aleaciones hipereutéticas tienen morfología de placa ramificada.

La red cristalina del Si es A4, cúbica del tipo diamante, como se muestra en la Figura 2-3(a). Cada átomo está enlazado con otros cuatro con un enlace covalente, formando un tetraedro (Figura 2-3(b)). Ocho tetraedros forman una

celda unitaria de red A4 centrada en las caras, con cuatro átomos adicionales en el centro de cada tetraedro.



**Figura 2-3.** Estructura cristalina del Si: **a)** Celda primaria de la red cristalina de Si y **b)** enlaces interatómicos en el Si(Warmuzek, 2004).

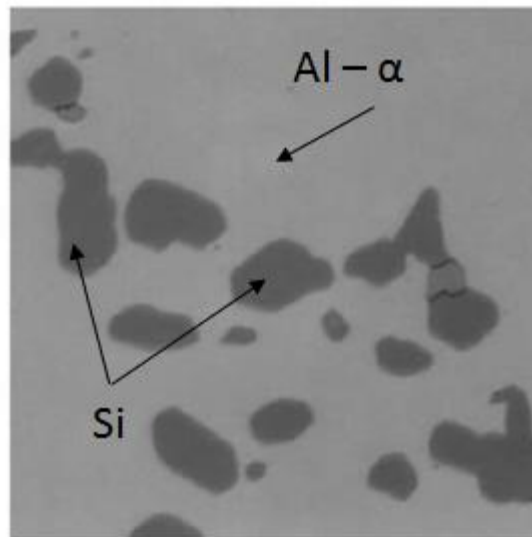
Comparativamente, esta estructura cristalina está menos empaquetada que la red A1 (Tabla 2-2). Las principales características del enlace covalente es que tiene una alta energía (523 a 1255 KJ/mol) y anisotropía. Los átomos enlazados covalentemente no tienen una alta movilidad y sólo se desplazan bajo la aplicación de fuerzas externas hasta que el enlace es completamente roto. El material entonces se agrieta instantáneamente, y la descohesión toma lugar en los planos de exfoliación. Observaciones microscópicas demuestran que el plano de exfoliación es el plano preferencial para la fractura frágil, debido a su pequeña energía superficial. El trabajo de exfoliación necesario para romper los enlaces atómicos en este plano es igual a  $890 \text{ J/m}^2$ . En cristales con enlace covalente, la densidad de dislocaciones es pequeña, y la fuerza P – N (fuerzas Peierls – Nabarro), resistencia al movimiento de dislocaciones, es grande. Esta es la razón de fragilidad que tiene el Si. Debido a su alta resistencia a la tensión y casi nula deformación plástica.

**Tabla 2-2.** Parámetros de las celdas A1 y A4 de red cristalina(Warmuzek, 2004).

Elemento	Tipo de red	Dimensiones de la celda unitaria, nm	Número de coordinación	Número de átomos en la celda unitaria	Factor de empaquetamiento	Energía de enlace KJ/mol
<b>Al</b>	A1	0.40333	12	4	0.74	105-837
<b>Si</b>	A4	0.543035	4	8	0.34	523-1255

### 2.1.3 Aleaciones Al – Si

El modelo más simple de microestructuras de aleaciones Al – Si para fundición se presenta como una matriz continua suave de Al –  $\alpha$  que contiene precipitados duros de Si de diferente morfología. Figura 2-4(Warmuzek, 2004).



**Figura 2-4.** Microestructura de una aleación Al – Si(Warmuzek, 2004).

### **2.1.4 Efecto de los elementos de aleación sobre las propiedades mecánicas y microestructura de las aleaciones Al – Si**

Las propiedades mecánicas de las aleaciones Al – Si, así como de cualquier aleación, dependen de su microestructura obtenida por tratamientos térmicos de envejecimiento, velocidades de enfriamiento y composición química (Ver Tabla 2-3).

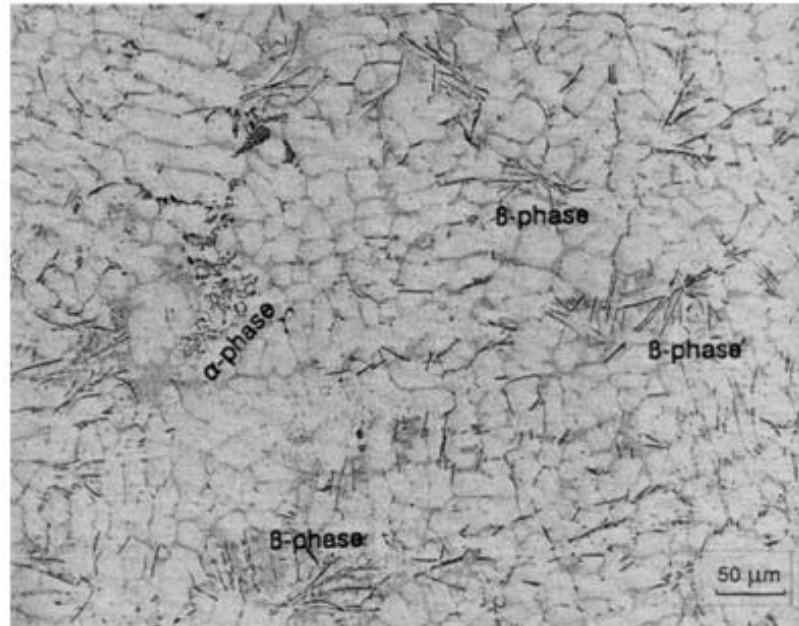
**Tabla 2-3.** Composición química de las aleaciones Al – Si (Perales, 2008).

Aleación	Elemento (% e.p.)						
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti
A 319	5.6–6.5	1.0	3.0–4.0	0.5	0.1	3.0	0.25
B 319	5.5–6.5	1.2	3.0–4.0	0.8	0.1–0.5	1.0	0.25
A 380	7.5–9.5	1.3	3.0–4.0	0.5	0.1	3.0	---
B 380	7.5–7.9	1.3	3.0–4.0	0.5	0.1	1.0	---
319	5.7	0.62	3.4	0.36	0.1	0.92	0.14
380	8.9	0.88	3.26	0.24	0.06	2.05	0.03
Tipo 319	7.3	0.75	3.5	0.3	0.5	1.2	0.15

En el caso de las aleaciones Al – Si tienen elementos aleantes como el Cu, impurezas como el Fe, Mn o Mg. Éstos se encuentran como soluciones sólidas en la matriz y, formando intermetálicos que tienen efectos sobre las propiedades mecánicas de la aleación.

El Fe es un elemento contaminante de las aleaciones de Al – Si; sin embargo la remoción de este elemento resulta muy costosa. No obstante, se emplean modificadores de microestructuras (Na o Sr) en combinación con diversas velocidades de enfriamiento. El incremento de Fe disminuye las propiedades mecánicas debido a la formación del componente intermetálico  $\beta$  – AlFeSi de morfología acicular que es dura y frágil. En este caso, se adiciona el Mn para obtener morfología de escritura china que tiene un efecto menos dañino.





**Figura 2-5.** Micrografía de una aleación de aluminio A380 con intermetálicos  $AlFeSi$  (Perales, 2008).

En las aleaciones de Al – Si la microestructura está formada por dendritas de Al –  $\alpha$  con eutécticos de Al – Si e intermetálicos de Fe (en fases  $\alpha$  –  $AlFeSi$  y  $\beta$  –  $AlFeSi$ ), Figura 2-5, y otras fases secundarias como  $Al_2Cu$  y  $Mg_2Si$ . Es importante mencionar que, la formación de estos intermetálicos depende de la composición de la aleación y la velocidad de enfriamiento. El incremento en la velocidad de enfriamiento así como una temperatura de sobrecalentamiento mayor a  $750^{\circ}C$  disminuyen la formación de la fase  $\beta$  –  $AlFeSi$  y fomentan la fase  $\alpha$  –  $AlFeSi$  respectivamente.

### **2.1.5 Proceso de solidificación**

Dependiendo de la composición química se establece el orden en el que las fases se van formando durante la solidificación de la aleación. En la Tabla 2-4 se registran las reacciones que ocurren durante la solidificación de la aleación A380. En el rango de temperatura de  $579$  y  $514^{\circ}C$  se obtiene la solidificación de una estructura dendrítica seguida de la precipitación de la fase  $\alpha$  –  $AlFeSi$  y  $\beta$  –  $AlFeSi$ , así mismo el eutéctico de Si. Finalmente, a

temperaturas menores de 495 °C se presenta el eutéctico de  $Al_2Cu$  y el precipitado de  $Al_5Mg_8Cu_2Si_6$ .

**Tabla 2-4.** Reacciones durante la solidificación de la aleación A380(Perales, 2008).

No. de reacción	T (°C)	Reacción
1	609-605	Desarrollo de la red dendrítica
(1-2)	605-579	---
2	579-557	$Liq. \rightarrow Al + \alpha - AlFeSi$
(2-3)	557-548	---
3	548-547	$Liq. \rightarrow Al + \beta - AlFeSi + \alpha - AlFeSi$
(3-4)	547-514	---
4	514-507	$Liq. \rightarrow Al + Al_2Cu + Si + \beta + AlFeSi$
(4-5)	507-495	---
5	495-482	$Liq. \rightarrow Al + Al_2Cu + Si + Al_5Mg_8Cu_2Si_6$

Las fases intermetálicas ricas en el elemento en Fe disminuyen las propiedades mecánicas. Además, tienen baja solubilidad en el estado sólido y limitada solubilidad en el líquido.

### **2.1.6 Efecto del Mn en la formación de las fases $\alpha - AlFeSi$ y $\beta - AlFeSi$**

El Mn influye en la formación de fases  $\alpha - AlFeSi$  debido a dos efectos: 1) la temperatura de reacción del eutéctico de Si se incrementa con la adición de Mn y 2) el incremento de la velocidad de enfriamiento(ver Tabla 2-5)(Perales, 2008). Se postula además, que el desplazamiento del invariante eutéctico tiene un efecto en la formación de la fase  $\beta - AlFeSi$ . Debido a que ambas fases son afectadas por el Mn y velocidad de enfriamiento como se resume en la Tabla 2-5.

**Tabla 2-5.** Promedio de longitud máxima de agujas  $\beta$  – AlFeSi para dos niveles de Mn con 0.35 % e.p. de Mg (Perales, 2008).

Aleación	Longitud promedio de fase $\beta$ – AlFeSi ( $\mu\text{m}$ )	
	Velocidad de enfriamiento de 10°C/s	Velocidad de enfriamiento de 20°C/s
Con 0.7 % e.p. de Mn	40	25
Con 0.35 % e.p. de Mn	150	60

### 2.1.7 Efecto del Mg en la formación de las fases $\alpha$ – AlFeSi y $\beta$ – AlFeSi

En la Tabla 2-6 la temperatura de reacción del eutéctico de Si disminuye con la adición de Mg en la aleación con 0.66 % e.p. de Mn a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/s; esto quiere decir que se aumenta el tiempo para minimizar la energía libre de formación de  $\beta$ –AlFeSi (en caso de que esta fase sea pre-eutéctica) por lo que un aumento de Mg fomenta el crecimiento de las agujas de  $\beta$  – AlFeSi.

**Tabla 2-6.** Temperaturas del eutéctico de Si para diferentes contenidos de Mg con Velocidades de enfriamiento de 10 °C/s (Perales, 2008).

Aleación	Mg=0.003 % e.p.	Mg=0.3 % e.p.
Temperatura del eutéctico de Si (°C)	559	545

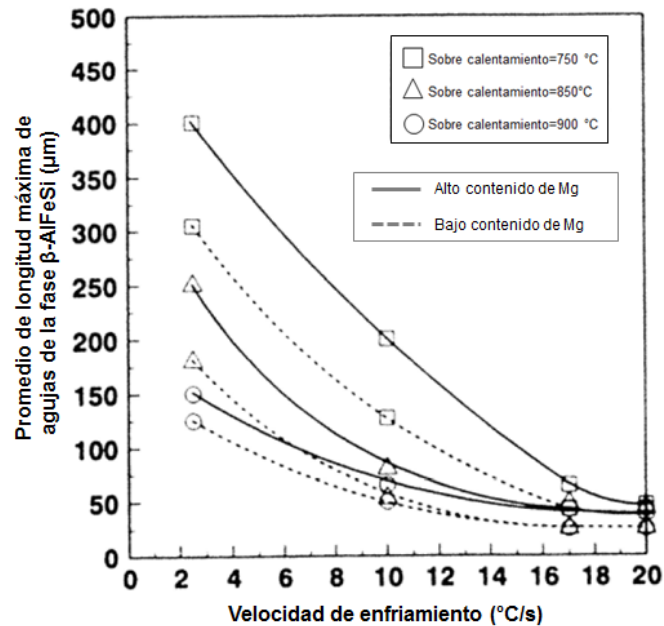
En contraste, un alto contenido de Mg dificulta la cristalización de la fase  $\alpha$  – AlFeSi debido a que se disminuye la temperatura de precipitación del eutéctico de Si. (Tabla 2-7). Cabe mencionar que comúnmente se añade Mg para mejorar la tenacidad de la aleación por la precipitación de eutécticos  $Mg_2Si$  mediante un tratamiento térmico.

**Tabla 2-7.** Promedio de longitud máxima de agujas  $\beta$  – AlFeSi para dos niveles de Mg y a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/s y 20 °C/s (Perales, 2008).

Aleación	Longitud promedio de fase $\beta$ – AlFeSi ( $\mu\text{m}$ )	
	Velocidad de enfriamiento de 10 °C/s	Velocidad de enfriamiento de 20 °C/s
Con 0.3 % e.p. de Mg	40	25
Con 0.003 % e.p. de Mg	28	18

### 2.1.8 Velocidad de enfriamiento

Comúnmente bajo velocidades de enfriamiento lentas en las aleaciones de Al – Si (0.1 °C/s) se forma la fase  $\alpha$  – AlFeSi, a altas velocidades de enfriamiento (10 °C/s) se forman dendritas de Al y la fase  $\alpha$  – AlFeSi se encuentra en las regiones interdendríticas en forma de escritura china y, a muy altas velocidades de enfriamiento (20 °C/s) aproximadamente el 50 % de los componentes de Fe cristalizan en la fase  $\beta$  – AlFeSi. Aunado a eso, el efecto de la velocidad de enfriamiento del intermetálico  $\beta$  – AlFeSi es modificada por el contenido de Mg. De acuerdo a la Figura 2-6, se aprecia que a 750 °C con contenidos bajos de Mg, la longitud de la fase  $\beta$  – AlFeSi disminuye de 300 a 50  $\mu\text{m}$  en función de la velocidad de enfriamiento (Perales, 2008). Comparativamente, a temperaturas de sobrecalentamiento de 850 y 990 °C las longitudes del intermetálico aún disminuyen más. Sin embargo, estas temperaturas no son recomendadas debido a dos aspectos principales: 1) Altos costos de energía y 2) Mayor oxidación del baño líquido.



**Figura 2-6.** Longitud promedio máxima de agujas  $\beta - AlFeSi$  en función de la velocidad de enfriamiento para bajo y alto Mg, y con diferentes temperaturas de sobrecalentamiento (Perales, 2008).

## 2.2 Remoción de Mg de aleaciones de Al

Para la producción de Al secundario es necesario reducir la cantidad de Mg presente en la aleación para la industria automotriz, con el fin de obtener un contenido mínimo de 0.1 % e. p. de Mg que es el límite permitido por normas automotrices (ISO, 2002) (ASTM, 1984).

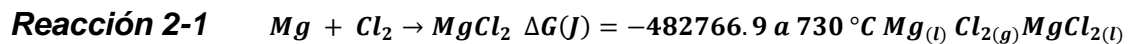
Probablemente, el método más simple de control de Mg se encuentra en la selección de mezclas de chatarra con alto, medio y bajo contenido de Mg, tarea que no resulta confiable y no es redituable económicamente. Por otro lado, la chatarra con bajo contenido de Mg no siempre está disponible. Por lo tanto, las fundiciones con la necesidad de contar con sistemas prácticos y eficientes para eliminar Mg han implementado diversos métodos que se describen a continuación:

### **2.2.1 Proceso de adición de reactivos**

La adición de reactivos mejora la calidad del metal, reduce la oxidación, fomenta la transmisión de algunos elementos a la escoria o capa superior de la masa fundida, incrementa la fluidez o humectación de la fusión que facilite la separación de inclusiones, remueve  $H_2$ , gas  $N_2$ , y remueve Ca, Sr, Na, Mg, y Li etc. sirviendo como catalizador para la reacción de equilibrio de oxidación.

### **2.2.2 Proceso de cloración**

Comúnmente para la reducción de Mg se utiliza Cl en forma de gas. El cloruro reacciona con el Mg para separarlo de la aleación de Al de acuerdo a las reacciones:



El Cl normalmente se introduce en el baño líquido por inyección de gas. Donde la atomización del gas toma lugar. Para la remoción de 1 lb de Mg se adicionan de 6 a 10 lb de Cl. Los resultados dependen de la velocidad de adición del Cl, eficiencia de atomización y temperatura del baño líquido.

Usualmente altas velocidades de circulación del metal junto con la automatización del gas durante la carga produce reacciones eficientes. Proporciones son incrementadas cuando las plantas tratan de acelerar el proceso de manufactura por el incremento de la cantidad de Cl adicionado. El exceso de gas Cl agregado produce gas de  $AlCl_2$  (cloruro de aluminio). También crea un desgaste excesivo en otros sistemas de la planta, tales como la recolección de polvo. El cloruro del subproducto de Mg es un material fundente que debe producir escoria. En general, el Cl es probablemente el método utilizado más frecuentemente para la eliminación del Mg a partir de aluminio fundido.

El almacenamiento, manejo y uso del gas Cl puede ser extremadamente peligroso si no se maneja apropiadamente. Una exposición a más de 1000 ppm es fatal y la inhalación de concentraciones mayores 15 ppm causa asfixia, tos, ardor de la garganta. Además, tiene repercusiones para salud humana como son: edema pulmonar, bronquitis y neumonitis(Utigard, 1998).

### **2.2.3 Proceso de adición de polvos reactivos**

Otro método usado para la remoción de Mg es la adición de  $AlF_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $KMgCl_3$  y  $NaAlF_4$ . Estas mezclas limpian y desgasifican la aleación fundida, produciendo escoria y un metal limpio. Las mezclas especialmente formuladas, como el  $AlF_3$  (fluoruro de aluminio), facilitan la reacción en fase líquida entre el Mg en la fundición y el  $AlF_3$ (Velasco, 2011). La reacción química principal es:



## 2.3 Nanomateriales

Los nanomateriales son parte de un nuevo campo de las ciencias dedicado a la fabricación y aplicación de nanoestructuras en las áreas de ingeniería, biología, medicina y energía. Por lo tanto, es fundamental entender las propiedades físicas y químicas que se presentan en la nanoescala.

Los nanomateriales se definen como un material que tiene por lo menos una de sus dimensiones entre 1 y 100 nm. De acuerdo a sus dimensiones éstos se clasifican como siguen:

*Materiales de dimensión cero:* Son los materiales que tienen sus tres dimensiones en la escala nanométrica, p. ej. fulerenos

*Materiales de una dimensión:* Conservan una longitud variable y conservan una dimensión en la escala nanométrica, p. ej. nanotubos.

*Materiales de dos dimensiones:* Asumen áreas de tamaño indefinido pero con un espesor de 1 a 100 nm, p. ej. películas delgadas.

*Materiales de tres dimensiones:* Son los sólidos tridimensionales que están formados por unidades nanométricas, p. ej. grafeno.

### **2.3.1 Incremento del área superficial**

El área superficial específica generalmente incrementa en proporción contraria al tamaño de la partícula. Por ejemplo una partícula de 1 cm se reduce a 1  $\mu\text{m}$  y 10 nm, el área superficial específica se vuelve mil veces más y millón de veces más grande, respectivamente. El incremento en el área superficial específica influye directamente en las propiedades fisicoquímicas (p. ej. calores de formación, disoluciones, etc.) de las soluciones y velocidad de reacción de las partículas. Esto es una de las razones del por qué las propiedades únicas de las nanopartículas difieren de los materiales a granel (sólido volumétrico).

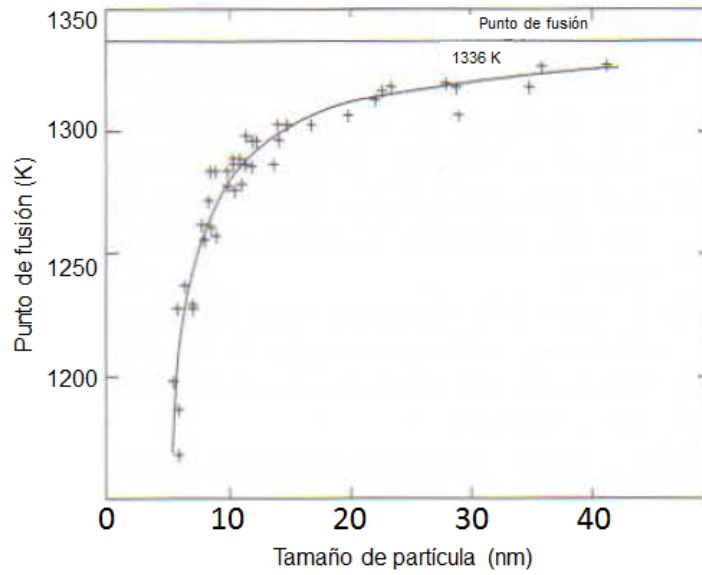


### **2.3.2 Propiedades comunes de las nanopartículas**

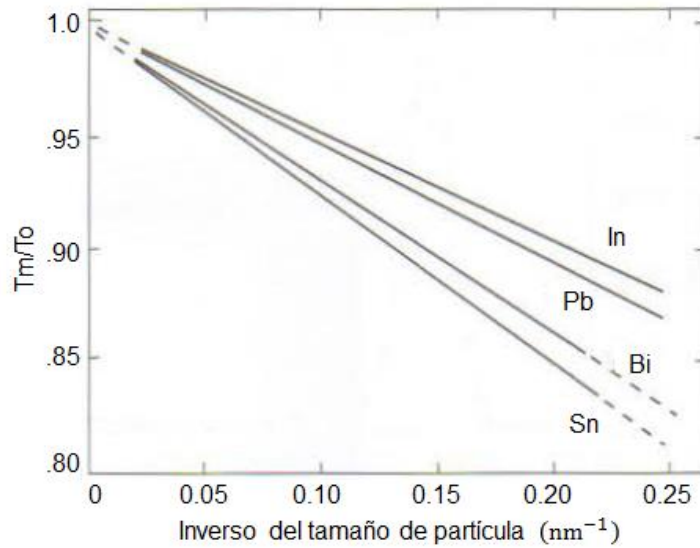
Anteriormente, se ha estado mencionado que la disminución del tamaño de las partículas muestran diferentes propiedades físicas y químicas con respecto a los materiales a granel. Así mismo, la coloración de los materiales cambia en función del tamaño. Estos cambios son debidos a la capacidad de respuesta en la absorción de diversas longitudes de onda emitidos en los espectros de los UV y luz visible.

### **2.3.3 Punto de fusión**

Comparativamente con los materiales a granel, el punto de fusión de las nanopartículas disminuye con respecto a la energía superficial. Debido a que una porción de los átomos de la superficie aumenta con la disminución en el tamaño de partícula. Esta disminución en el punto de fusión ha sido reportada por muchos investigadores y algunos ejemplos se muestran en las Figura 2-7 y Figura 2-8. Tomando como ejemplo el punto de fusión del Au, se observa una disminución del punto de fusión en tamaños inferiores a 15 nm y, una reducción de al menos 200 K a 6 nm (Figura 2-7). Aunado a ello, se ha reportado que hay una relación lineal entre la razón del punto de fusión de nanopartículas ( $T_m$ ) al del material a granel ( $T_o$ ) y un número recíproco del diámetro de partícula (Figura 2-8) (Hosokawa, 2007).



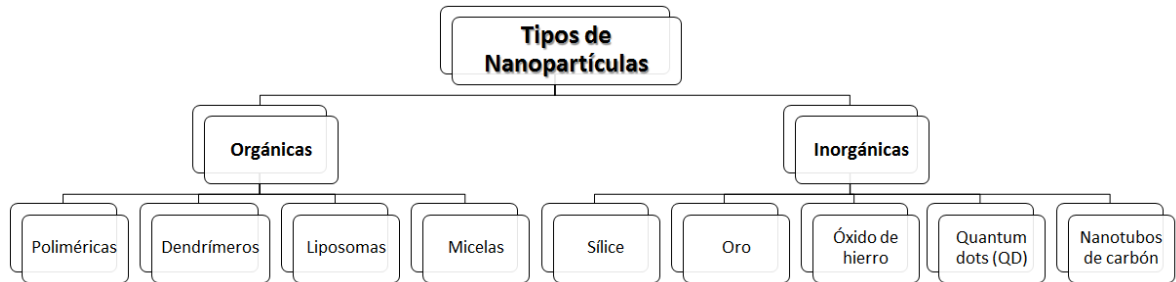
**Figura 2-7.** Relación entre el punto de fusión del oro y su tamaño de partícula (Hosokawa, 2007).



**Figura 2-8.** Relación entre el inverso del tamaño de partícula de varios metales y  $T_m/T_o$ .  $T_m$ , punto de fusión medido;  $T_o$ , punto de fusión de los materiales a granel (Hosokawa, 2007).

### 2.3.4 Nanopartículas de sílice

Las nanopartículas se clasifican de acuerdo a su naturaleza orgánica o inorgánica, tal como se muestra en la Figura 2-9.



**Figura 2-9.** Diagrama de flujo de tipos de nanopartículas(Llinàs, 2014).

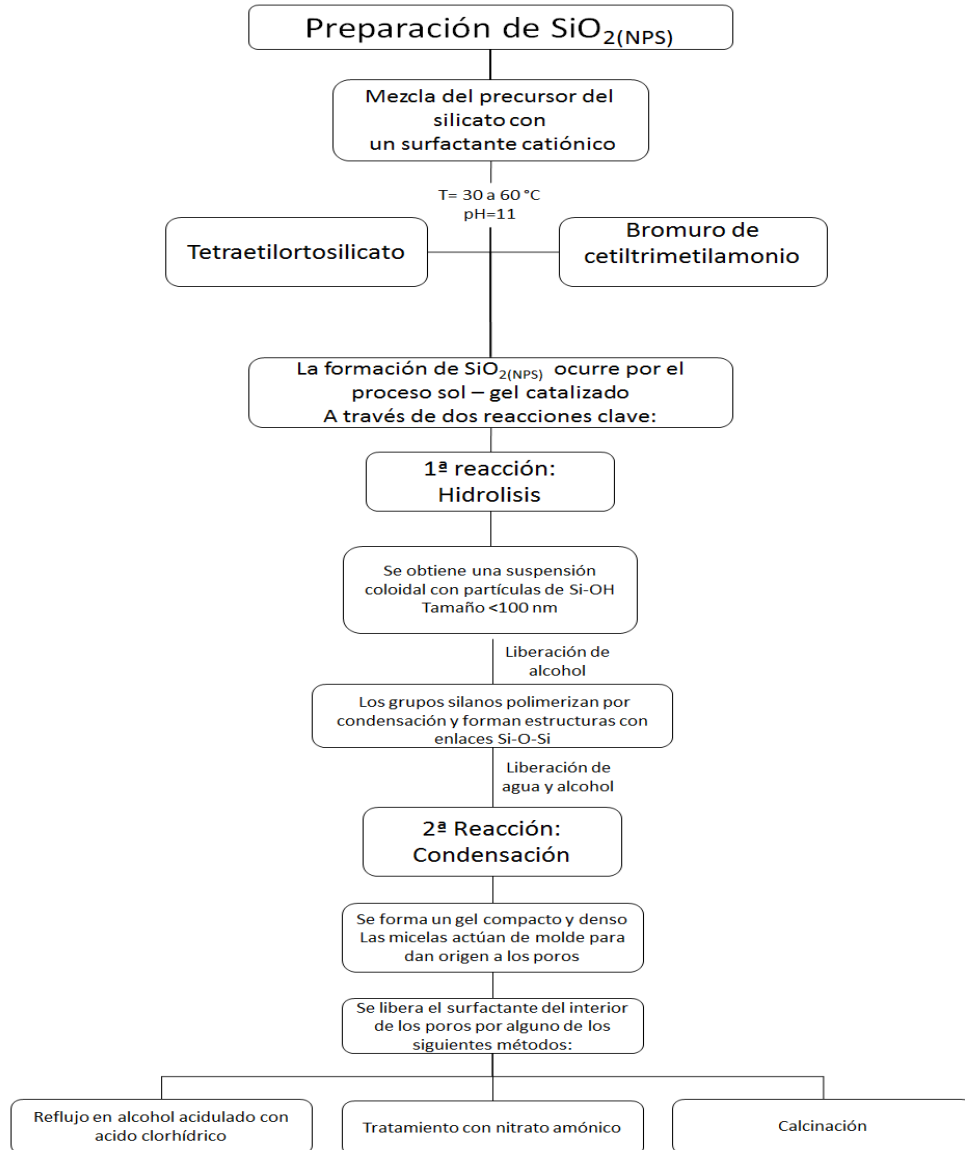
Las nanopartículas de sílice son partículas inorgánicas inertes, biodegradables de fácil sinterización y de morfología controlable. Están formadas por una matriz de sílice y tienen una superficie interna porosa con un diámetro de poro entre 2 y 50 nm, las principales características de este tipo de partículas son:

- Área superficial mayor a  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y un espacio (hueco) de 35 %.
- Alto volumen de porosidad por masa  $> 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .
- Distribución de tamaño de poro de 2 y 10 nm.
- Dos superficies funcionales (externa e interna).
- Facilidad de sinterizar.
- Morfología fácil de modificar por pH, método de obtención, etc.

Principalmente por su elevada superficie y gran volumen de poro son capaces de formar especies químicas o mezclarse por adsorción.

### 2.3.5 Preparación de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$

La preparación de las  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  es un proceso en donde se originan dos reacciones por el método sol – gel con surfactantes catiónicos para obtener estructuras ordenadas y monodispersas por formación de micelas (moléculas que constituyen una de las fases de los coloides). El proceso de producción de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  se describe en la Figura 2-10(Llinàs, 2014).



**Figura 2-10.** Preparación de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  a partir del método sol – gel catalizado(Llinàs, 2014).

### **2.3.6 Proceso de adsorción en las SiO<sub>2</sub>(NPS)**

Las nanopartículas de SiO<sub>2</sub>(NPS) tienen fuerzas superficiales significativamente altas debido al incremento del área superficial como se menciona en la sección 2.3.1. Las fuerzas superficiales de unión incluyen las de Van der Waals y Electrostática por medio de las cuales es posible realizar el proceso de adsorción. En la adsorción se retienen átomos, iones o moléculas en la superficie de un material, debido a que existe una discontinuidad en los enlaces atómicos (iónicos, covalentes o metálicos) y, éstos están disponibles para reaccionar (Gregg, 1982).

El tipo de adsorción por medio de fuerzas superficiales puede clasificarse como:

#### **2.3.6.1 Adsorción por intercambio**

Cuando una superficie se encuentra cargada atrae iones de otra sustancia por medio de fuerzas electrostáticas. Esto ocurre debido a que los átomos y moléculas son de naturaleza eléctrica, es decir presentan una carga eléctrica cuando se encuentran ionizados. En una macroescala estas fuerzas son descritas por la ley de Coulomb y establece que la magnitud de la fuerza  $F$  entre dos cargas  $q_1$  y  $q_2$  es directamente proporcional al producto de las cargas e inversamente proporcional al cuadrado de las distancias entre ellas:

$$\text{Ecuación 2-1} \quad F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left| \frac{q_1 q_2}{r^2} \right| = k \left| \frac{q_1 q_2}{r^2} \right|$$

Donde:

$\epsilon_0$  es la permeabilidad eléctrica del vacío y

$k$  es la constante de Coulomb de  $8.99 \times 10^9 \text{ Nm}^2/\text{c}^2$

Si esta reacción se compara con la reacción de la gravitación universal en donde se establece, que la fuerza que ejerce un cuerpo de masa  $m_1$  sobre otro cuerpo de masa  $m_2$  es directamente proporcional al producto de las dos

masas e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que separa ambos cuerpos (Jearl, 2008):

$$\text{Ecuación 2-2} \quad F = G \frac{m_1 m_2}{d^2}$$

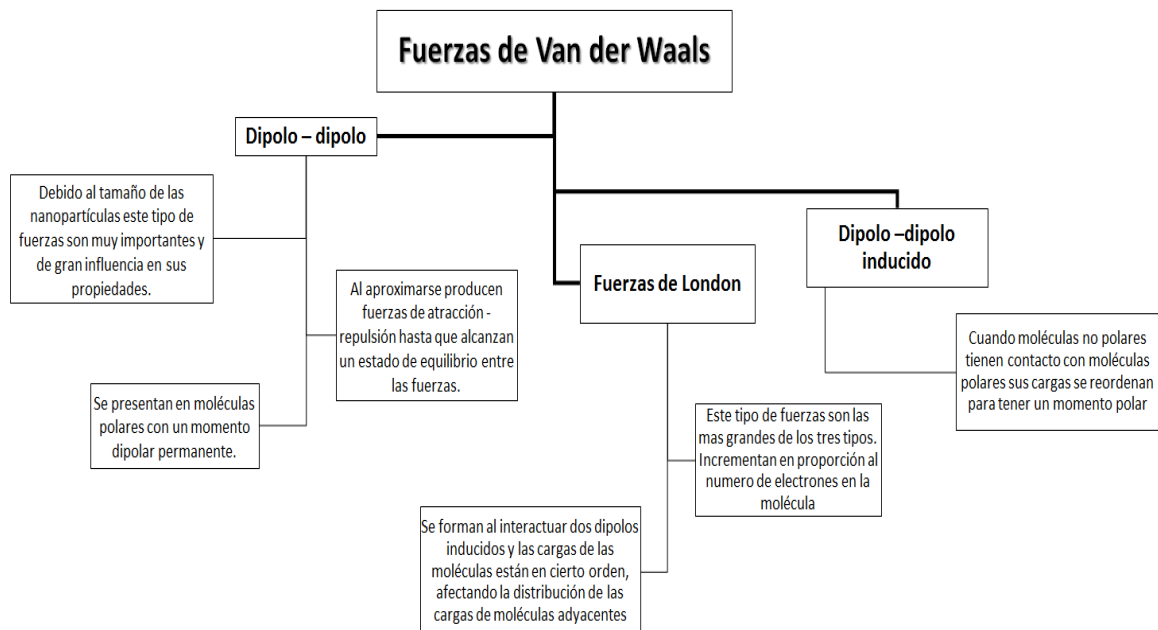
Donde:

G es la constante gravitacional con un valor de  $6.674 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$

Se aprecia la similitud en sus principios. Sin embargo, a escala nanométrica disminuye la influencia de la gravedad e incrementa el efecto de la fuerza electrostática, ya que la fuerza de gravedad en las nanopartículas es mínima.

### 2.3.6.2 Adsorción física

La adsorción física se debe a las fuerzas de Van der Waals, este tipo de fuerzas son de gran influencia en la escala nanométrica, su magnitud depende del tipo de material, la separación entre cuerpos y la forma del objeto. Existen tres tipos como se muestra en la Figura 2-11 (Hosokawa, 2007), (Wilson, 2002).



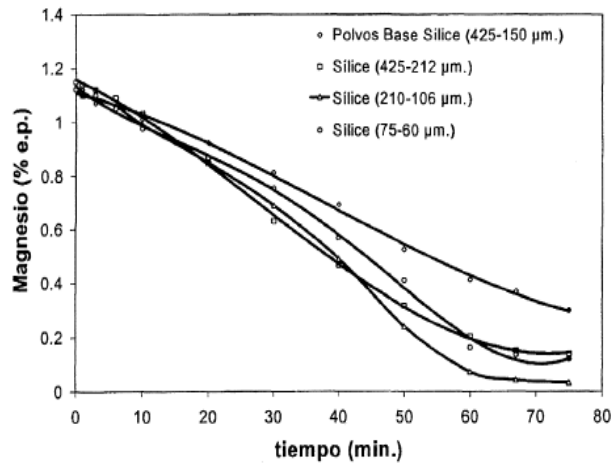
**Figura 2-11.** Esquema de los tipos de fuerzas de Van der Waals (Wilson, 2002).

### 3 ESTADO DEL ARTE

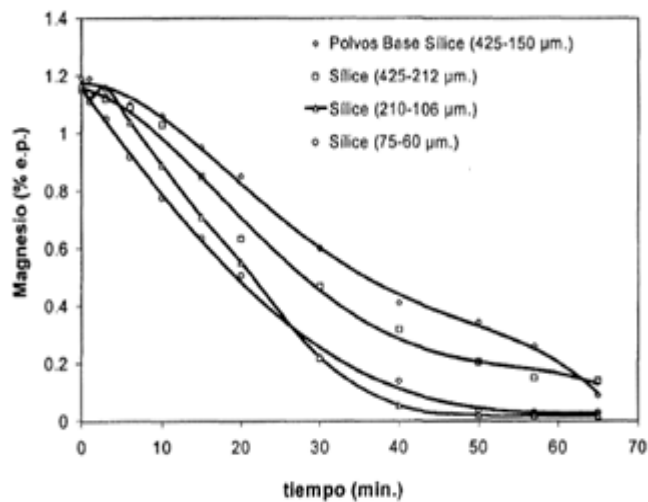
#### 3.1 Proceso de eliminación de Mg a través de la inyección de polvos reactivos

Se presenta un resumen de las investigaciones más recientes relacionadas con la eliminación de magnesio a través de la inyección de polvos.

J.C. Escobedo et al.(Escobedo, 2003), realizaron un estudio cinético de la eliminación de Mg de una aleación de Al mediante la técnica de inyección de arena  $\text{SiO}_2$ . Las variables de interés fueron: la composición de los agentes sólidos, la temperatura del baño metálico, la velocidad de inyección y el tamaño de partícula. Se logró disminuir el contenido de Mg en la aleación de 1.2 a 0.02 % en peso. Adicionalmente, sugiere que aumentar la temperatura del proceso de remoción incrementa la velocidad de reacción. Es importante mencionar que la experimentación se realizó en un horno eléctrico con capacidad para 10 kg de Al líquido, con un equipo de inyección. El gas usado para la inyección fue de  $\text{N}_2$  de alta pureza (99.99 %). La experimentación se llevó a cabo a dos temperaturas diferentes (923 y 1023 K) y con tres rangos de tamaños de partículas (425 y 212  $\mu\text{m}$ , 210 y 106  $\mu\text{m}$  y 75 y 60  $\mu\text{m}$ ) y a un flujo de polvo (10 gr  $\text{SiO}_2/\text{min}$  /8 L  $\text{N}_2/\text{min}$ ) y gas (18.5 gr  $\text{SiO}_2/\text{min}/12$  L  $\text{N}_2/\text{min}$ ) constante. Se realizaron 16 experimentos y se conservó una carga constante inicial de 8 kg de Al con un contenido 1.2 % e.p. de Mg. La temperatura de remoción de Mg a 750 °C obtuvo mejores porcentajes de eliminación de Mg (Figura 3-1 y Figura 3-2). También se encontró que contrariamente a lo que se esperaba el menor tamaño de partícula (75 a 60  $\mu\text{m}$ ) no obtuvo los mejores índices de remoción de Mg ya que las partículas de arena  $\text{SiO}_2$  tienden a aglomerarse eliminando el efecto de la mayor área superficial. Mientras que los flujos de inyección prolongados obtuvieron remociones similares con los tres diferentes tamaños de partícula. Sin embargo, al aumentar la velocidad de flujo también aumenta la velocidad de eliminación de Mg por la formación de condiciones hidrodinámicas favorables y a la mayor inyección de polvo.



**Figura 3-1.** Eliminación del Mg. Temperatura 750 °C, velocidad de inyección 10 g SiO<sub>2</sub>/min / 8 L N<sub>2</sub>/min(Escobedo, 2003).



**Figura 3-2.** Eliminación del Mg. Temperatura 750 °C, velocidad de inyección de 18,5 g SiO<sub>2</sub>/min / 12 L N<sub>2</sub>/min(Escobedo, 2003).

Asimismo, se comprobó la viabilidad de emplear arena SiO<sub>2</sub> para la eliminación de Mg de aleaciones de Al. Las mejores condiciones para una alta remoción de Mg son altas temperaturas de fusión, altos flujos de inyección de polvos y tamaños de partículas pequeñas. También muestran que la velocidad de eliminación depende del contenido de Mg y que para evitar inclusiones se recomiendan las altas temperaturas, altos flujos de inyección y tamaños de partículas pequeños (Escobedo, 2003).



A. Flores et al. (Flores, 2008), establecen que la reacción química que ocurre entre la arena  $\text{SiO}_2$  y el Mg en una aleación de Al líquido a una temperatura y velocidad de agitación constante. Las muestras se analizaron por difracción de electrones retrodispersados (EBSD) empleando un microscopio electrónico de barrido. Los resultados indican que el mecanismo de reacción se lleva a cabo debido a la difusión de los iones de Al, Mg y Si a través de la porosidad de las capas de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se forman como productos de reacción, además, establecen que la composición química cambia conforme la concentración de Mg en la interfaz sólido ( $\text{SiO}_2$ ) fundido (Al – Mg) disminuía. La parte experimental se llevó a cabo en un horno de resistencia eléctrica con capacidad para 4 kg de aluminio líquido. Adicionalmente, el horno tenía un sistema de agitación al cual se le adaptó una paleta de grafito con la función de mantener las partículas de  $\text{SiO}_2$  en el seno del metal líquido. Se trabajó con 2.5 kg de Al a una temperatura de 700 °C, se añadió la cantidad calculada de  $\text{SiO}_2$  en el baño metálico en agitación. Las partículas de  $\text{SiO}_2$  tenían un tamaño aproximado de 0.15 y 0.22 mm. La velocidad de agitación fue de 120 r.p.m. En total se llevaron a cabo 4 experimentos de 60 min. Se obtuvieron muestras del baño metálico cada minuto durante los primeros 10 min. Después se tomaron muestras cada 5 minutos. Las muestras se analizaron por microscopía de emisión por plasma para saber el contenido de Mg. Parte de las muestras se prepararon metalográficamente para observar la microestructura en un microscopio electrónico de barrido, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X y difracción de electrones retrodispersados.

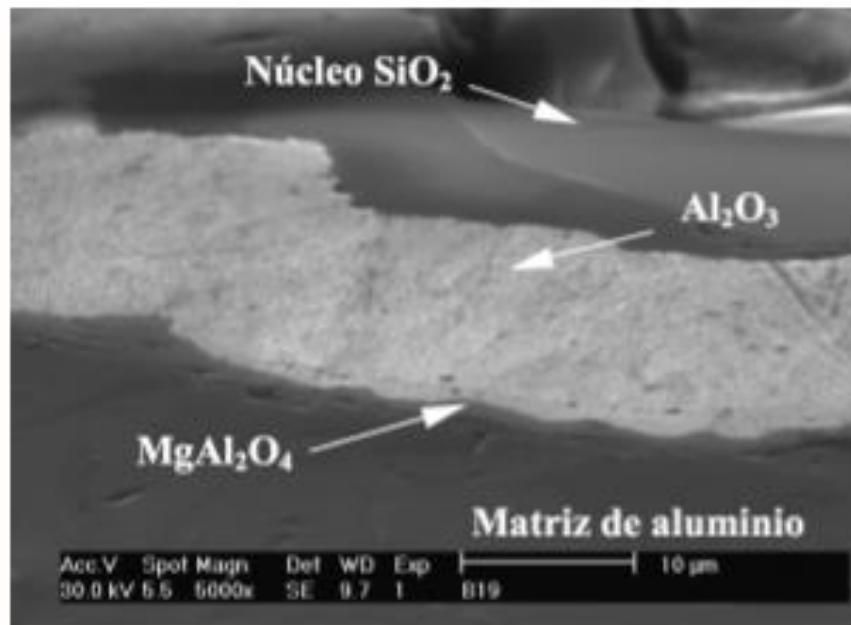
Por otro lado, Flores et al. (2008) determinaron las concentraciones de Mg, Si, Al y O presentes durante la reacción en las capas sólido ( $\text{SiO}_2$ ) fundido y productos de reacción. A medida que aumenta la concentración de Si y Al, disminuye la concentración de Mg mientras que la concentración del O no cambia significativamente. (Ver Tabla 3-1).

**Tabla 3-1.** Composición promedio, en porcentaje en peso, determinada por análisis lineal en el interior de la capa de productos y espesores de la misma a diferentes tiempos de contacto a 750 °C (Flores, 2008).

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Mg (% e.p)</b>	<b>Si (% e.p)</b>	<b>Al (% e.p)</b>	<b>O (% e.p)</b>	<b>Espesor (µm)</b>
1	17,00	1,20	58,00	23,80	29,80
3	17,00	1,40	57,00	24,60	33,10
5	17,00	1,60	60,00	21,40	36,60
7	14,00	1,80	64,00	20,20	38,90
10	10,00	2,20	68,00	19,80	42,80
15	9,90	2,10	68,00	20,00	45,90
20	9,50	2,30	69,00	19,20	45,30
30	5,50	2,50	72,00	20,00	46,80
45	3,20	2,80	72,00	22,00	47,10
60	2,66	3,00	74,00	20,34	92,20

Los principales productos de reacción son  $MgAl_2O_4$  y  $Al_2O_3$  a partir de la reducción de la arena  $SiO_2$ .

Flores et al. (2008), concluyen que la remoción de Mg depende de la difusión de iones de Mg, Al y Si a través de los poros de los productos de reacción:  $MgAl_2O_4$  y  $Al_2O_3$  (Figura 3-3).

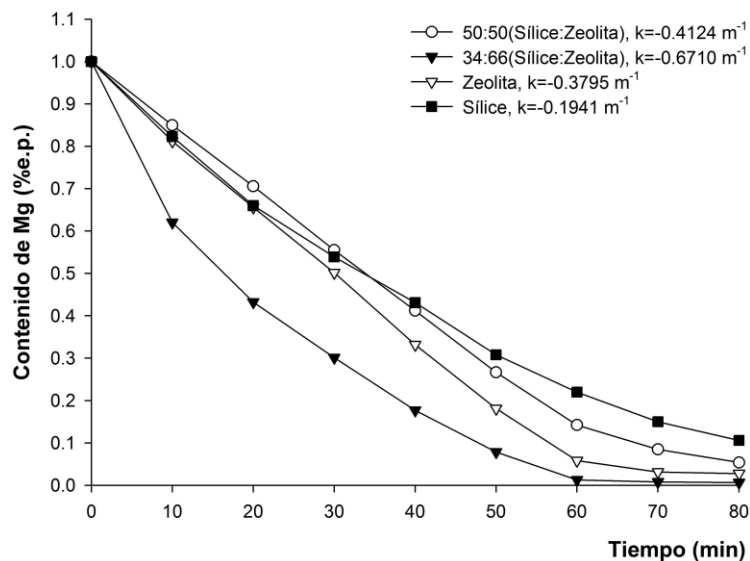


**Figura 3-3.** Micrografía de electrones secundarios con ángulo de inclinación de 70° de una partícula que ha reaccionado durante 10 min dentro del baño a 750 °C (Flores, 2008).

De acuerdo al mecanismo de reacción descrito, la reacción química se acelera al disminuir el tamaño medio de las partículas de arena  $\text{SiO}_2$ , mejorando las condiciones de dispersión de partículas mediante procesos como la inyección neumática en combinación con una agitación vigorosa o incrementando la temperatura. Conocer cómo cambia la composición química de los productos de reacción, conforme la concentración de Mg en la interface sólido – fundido disminuye, permite la formulación de fundentes apropiados para la eliminación de partículas parcialmente reaccionadas que quedan atrapadas como inclusiones (Flores, 2008).

Por otro lado, R. Muñoz Arroyo et al. (Muñoz, 2010), removieron Mg de la aleación Al – Si A380 mediante la inyección sumergida de polvos a través de gas Ar; los polvos inyectados en el baño líquido fueron zeolita, arena sílice y una mezcla de ambos. Posteriormente, se cuantificó el contenido de Mg en el baño metálico con respecto al tiempo de inyección y las mermas de metal al

final de cada experimento. Durante la experimentación la fusión se realizó en un horno eléctrico de inducción con capacidad para 12 kg de Al y para la inyección de polvos se empleó una lanza de grafito de 0.698 cm. Durante la experimentación se mantuvo constante la carga de 8 kg de Al, la temperatura del baño líquido fue de 750 °C. Los flujos de gas y polvo alimentado fueron de 12.84 g/min de mineral por 4 L/min de argón. En la fusión se tomaron muestras cada 10 min hasta los 80 min de tratamiento. Al final de cada experimento, se extrajo una muestra de escoria para analizar por difracción de rayos X. Mientras tanto, las muestras metálicas se examinaron por espectrometría de emisión atómica por chispa. Asimismo, se emplearon zeolita, sílice y mezclas de sílice: zeolita a una proporción de 50:50 y sílice: zeolita en una proporción de 34: 66 % e.p. para la eliminación de Mg de la aleación Al – Si. Los mejores resultados se obtuvieron de la mezcla sílice: zeolita a 34: 66 % e.p. y en segundo lugar la mezcla de sílice: zeolita a 50: 50. Como se muestra en la Figura 3-4.



**Figura 3-4.** Variación del contenido de Mg en el baño de aleación de Al en función del tiempo de inyección(Muñoz, 2010).

Además se observó que con las mezclas se generó menor cantidad de escoria. Asimismo, durante la utilización de mezclas para la eliminación de Mg se observaron los siguientes efectos:

**a) Efecto de la zeolita.** La zeolita es un compuesto hidratado y por efecto de la temperatura del baño metálico el agua se evapora, debido a que el agua es un agente altamente oxidante ayuda a la eliminación del Mg; además por la convección en el horno, el flujo del Ar y la forma de las maclas de Carlsbad en la zeolita las partículas disminuyen de tamaño (menor a 80  $\mu\text{m}$ ).

**b) Efecto de la sílice.** El Si reacciona con el Mg disuelto formándose productos de reacción que envuelven la partícula de arena sílice. La formación de esta capa de productos alrededor de la arena sílice explica el porqué de la baja velocidad de eliminación de Mg cuando se usa arena sílice. Para un proceso industrial que requiere mayor eficiencia de eliminación de Mg y la menor formación de escoria (máximo 10 %) la mejor opción sería la mezcla sílice: zeolita de 34: 66 con la cual se obtuvo un contenido final de Mg de 0.0066%.

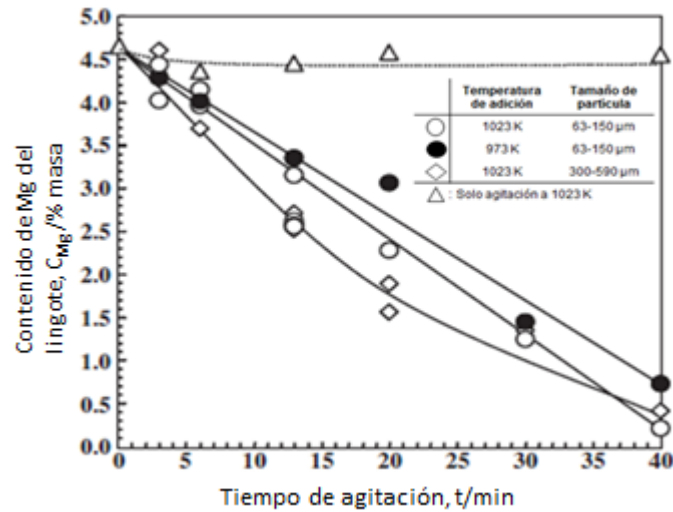
R. Muñoz Arroyo et al. (2010), establecen que debido a las características físicas y químicas de la zeolita como son: elevada área superficial, facilidad para el intercambio iónico y la presencia de agua absorbida y adsorbida convierten a la zeolita en un material muy efectivo para la eliminación de Mg en las aleaciones de Al. Sin embargo, es necesario controlar la cantidad de agua en la zeolita para evitar la producción de mermas por oxidación. Por lo tanto, concluyen que las mezclas de sílice y zeolita resulta más recomendable para evitar las mermas (Muñoz, 2010).

Tomokazu Hashiguchi et al. (Hashiguchi, 2010), estudiaron la remoción de Mg de la chatarra de Al fundido por un método de separación de compuestos usando Shirasu como aditivo. El Shirasu es adicionado a la chatarra de Al fundida y después se agita. En consecuencia, la  $MgAl_2O_4$  y  $MgO$  son formados por la reacción entre  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$  del Shirasu y Mg en la chatarra fundida. El efecto de la temperatura de adición del Shirasu en la remoción del

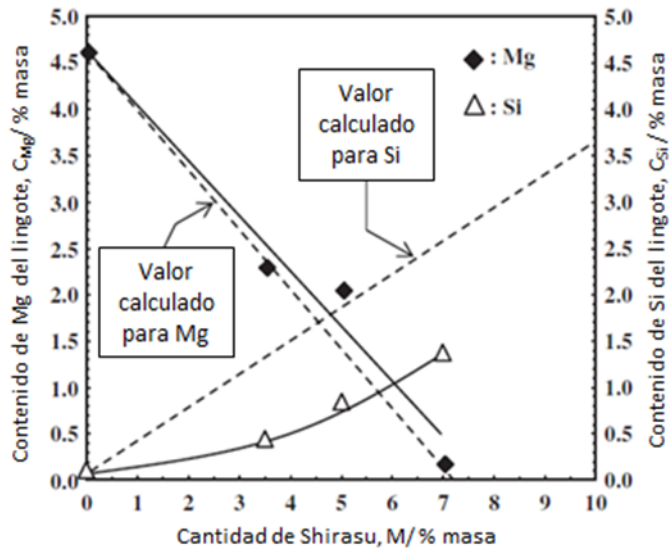
Mg es menor que del tiempo de agitación. En el caso de la adición de Shirasu pulverizado con un tamaño de partícula de 63 – 150  $\mu\text{m}$ , la cantidad de Mg removido incrementa linealmente con tiempo de agitación debido a que el total de la reacción es controlada principalmente por una reacción en la superficie. En la adición de Shirasu con un tamaño de partícula de 300 – 590  $\mu\text{m}$ , la cantidad de Mg removido incrementa parabólicamente con el tiempo de agitación porque la reacción total es controlada por una reacción difusiva. La cantidad de Mg removido es controlado cambiando la cantidad de Shirasu adicionado. En este estudio de investigación se emplearon dos tamaños de partículas diferentes, la composición química del Shirasu se obtuvo mediante un análisis fluorescente de rayos X (XRF). Se adicionó Shirasu envuelto en Al a la chatarra fundida, posteriormente se agitó por un periodo de tiempo. La chatarra fundida se vertió en un molde de acero. Los productos de reacción que se asentaron en la parte inferior del crisol (dross), también se recolectaron. Los contenidos de Mg y Si se examinaron por XRF. Las microestructuras de los lingotes y la chatarra se observaron por SEM y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX). Con el objetivo de identificar los productos de reacción la chatarra fue examinada por difracción de rayos X (XRD).

En la Figura 3-5 se muestra la relación entre el contenido de Mg en los lingotes y el tiempo de agitación. Dado que el experimento se realizó bajo condiciones ambientales el contenido de Mg decrece después de la reacción entre el Mg de la chatarra fundida y el O de la atmósfera, esto es por la formación de  $MgO$ . En el caso de la agitación sin Shirasu se obtuvo muy poca reducción en el contenido de Mg. En el caso de la adición de Shirasu de menor tamaño, el contenido de Mg decrece linealmente con el tiempo de agitación para cada temperatura de adición de shirasu. Para el shirasu de mayor tamaño, el contenido de Mg decrece parabólicamente con el tiempo de agitación. La Figura 3-6 muestra la relación entre los contenidos de Mg y Si en el lingote producido por la adición del shirasu de menor tamaño a 1023 K, seguido por

agitación por 40 min. Suponiendo que todo el Shirasu añadido hace reaccionar con Mg en la chatarra fundida y todo el Si producido por la disociación de  $\text{SiO}_2$  disuelto en la chatarra fundida sin permanecer en el producto de reacción, el Mg y el contenido de Si del lingote, se muestran mediante líneas de puntos en la Figura 3-6.



**Figura 3-5.** Relación entre el contenido de Mg en el lingote y el tiempo de agitación (Hashiguchi, 2010).



**Figura 3-6.** Relación entre Mg y contenido de Si en la producción de lingotes por la adición de pequeñas partículas de Shirasu a 1023 K, seguido por agitación por 40 min y Shirasu de tamaño pequeño (Hashiguchi, 2010).

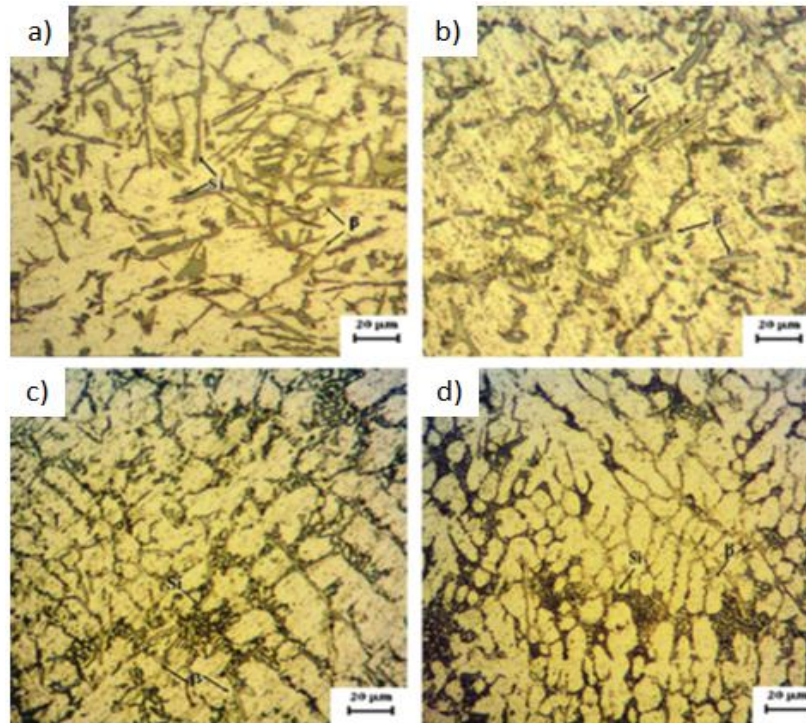
Los principales productos de reacciones fueron  $MgAl_2O_4$  y  $MgO$  producidos por la reacción entre el Si en el Shirasu y el Mg de la chatarra de Al. La remoción de Mg más efectiva ocurre cuando se adicionó el Shirasu con el tamaño de grano menor ( $63 \mu m - 150 \mu m$ ) y el mayor tiempo de agitación. En la adición de Shirasu en forma de hojuelas con el tamaño de partícula más chico, la cantidad de remoción de Mg aumenta con el tiempo de agitación porque la reacción global es controlada principalmente por una reacción de superficie. En el caso de la adición del Shirasu granular con el tamaño de partícula más grande la cantidad de Mg removido aumenta con el tiempo de agitación debido a que la reacción global es controlada principalmente por una reacción de difusión (Hashiguchi, 2010).



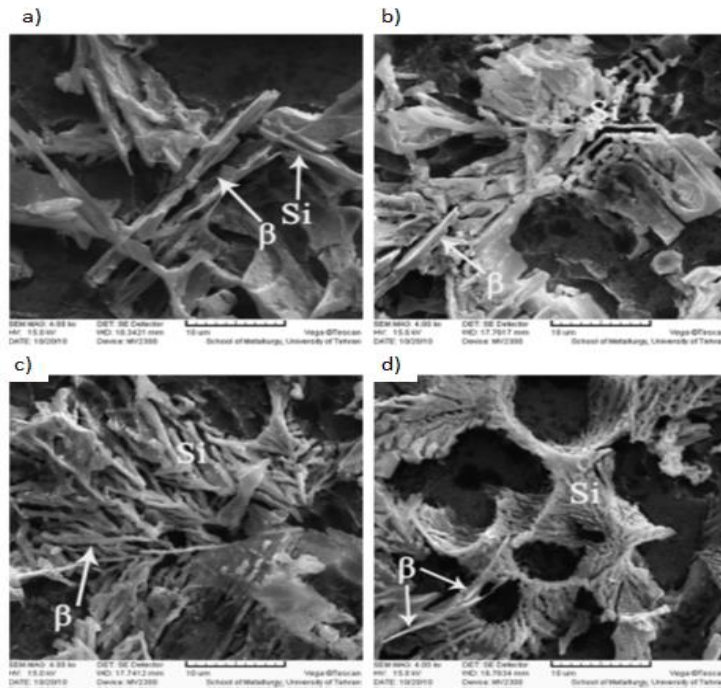
### 3.2 Modificación de intermetálicos de Fe de aleaciones Al-Si

Debido al impacto que presentan los intermetálicos de Fe en las propiedades de las aleaciones de Al – Si, a continuación se presenta un resumen de algunas de las investigaciones más recientes relacionadas con los efectos de la modificación de este tipo de intermetálicos.

M. Karamous et al. (Mostafa, 2013), investigaron el efecto del Li en la microestructura, dureza y propiedades mecánicas en una aleación de Al A380. Para la experimentación se usaron lingotes de Al que se cortaron y fundieron a 750 °C y, se adicionó 0 %, 0.03 %, 0.06 % y 0.1 % de Li y, asimismo, se realizó una desgasificación con  $C_2Cl_6$  para después vaciar la aleación resultante en moldes de arena. Después se tomaron muestras y se prepararon metalográficamente para un análisis mediante microscopía óptica y microscopia electrónica de escáner. Al observar la microestructura formada se encontró una fase de aluminio primario, un eutéctico de Si y plaquetas de fase  $\beta$ . Sin embargo la aleación sin Li presenta una microestructura con hojuelas de eutéctico de Si y gruesas plaquetas de la fase  $\beta$  con una estructura ramificada y entrelazada. Pero en las microestructuras con Li, el eutéctico de Si se encontró bien refinado y la fase  $\beta$  en estructuras individuales y más finas. En la Figura 3-7 y Figura 4-8. M. Karamous et al (2013) establecieron que la fase  $\beta$  empieza a cristalizar después de la cristalización de la fase  $\alpha$  – Al (el pre-eutéctico de la fase  $\beta$ ) y continua cristalizando hasta el final de la reacción ternaria eutéctica y dedujo que el Li disminuye la temperatura de cristalización de la fase  $\beta$  y la temperatura de reacción eutéctica mientras incrementa la temperatura del liquidus de la aleación y que el sobreenfriamiento necesario para la cristalización de la fase  $\beta$  y la reacción eutéctica es mayor en presencia del Li.

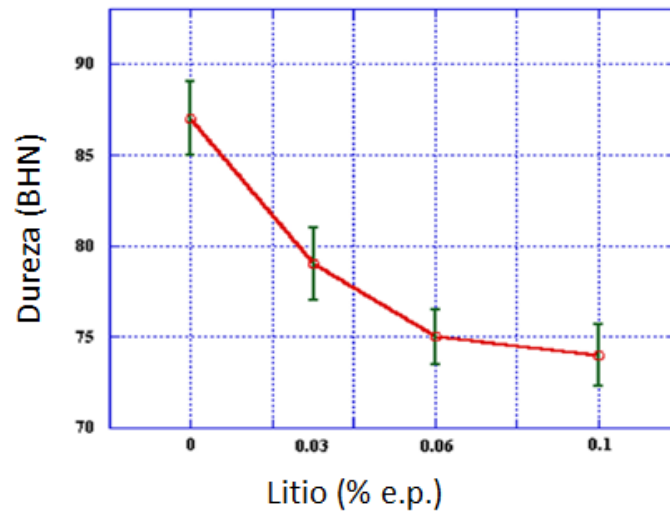


**Figura 3-7.** Microestructuras de la aleación A 380, se muestra el efecto la adición de Li. **a)** Sin Li, **b)** 0.03 % e.p. de Li **c)** 0.06 % e.p. de Li y **d)** 0.1 % e.p. de Li (Mostafa, 2013).



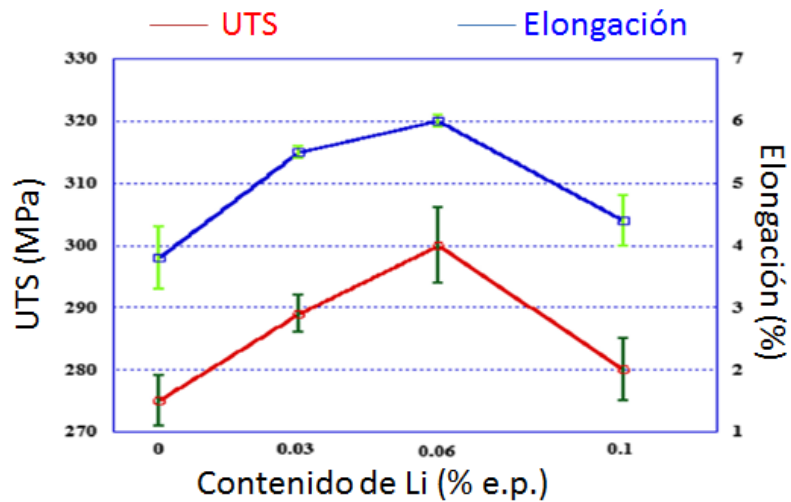
**Figura 3-8.** Imagen de SEM, muestra el efecto de la adición de Li en la estructura de la aleación de aluminio A 380. **a)** Sin Li, **b)** 0.03 % e.p. de Li, **c)** 0.06 % e.p. de Li y **d)** 0.1 % e.p. de Li (Mostafa, 2013).

Además del análisis de la microestructura, se analizaron las propiedades mecánicas mediante ensayos de tensión, en barras hechas bajo la norma ASTM B557M-02 a y en una máquina para ensayos de tensión controlado por computadora a una velocidad de 1 mm/min a temperatura ambiente, y un ensayo de dureza de acuerdo al estándar ASTM E10, en una máquina de ensayos con dureza Brinell de 30 kgf y un indentador de 2.5 mm. En los ensayos de dureza se destacó que al aumentar el contenido de Li la dureza disminuye, eso debido a la porosidad en la aleación por la acción del Li. Figura 3-9.



**Figura 3-9.** Dureza de la aleación A380 de Al en función del contenido de Li(Mostafa, 2013).

Y de los ensayos de tensión que la resistencia última a la tensión (UTS) como la elongación incrementan con el contenido de Li puesto que modifica y refina las hojuelas de Si y plaquetas del intermetálico  $\beta$  en los límites de grano. Figura 3-10 (Mostafa, 2013).



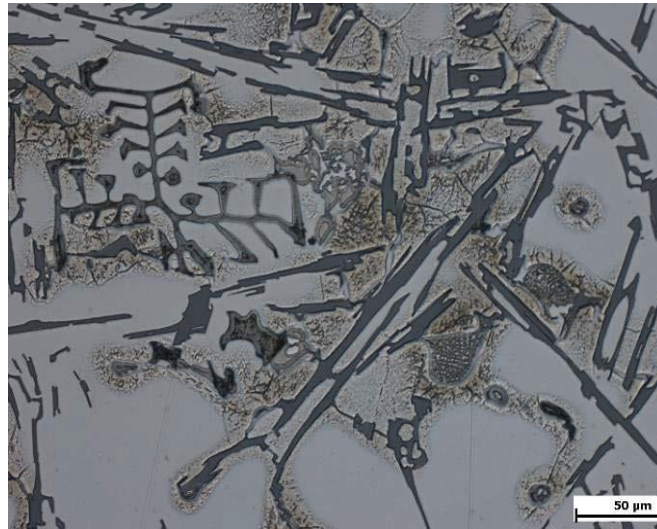
**Figura 3-10.** Resistencia última a la tensión y elongación en función del contenido de Li(Mostafa, 2013).

Hurtalová L. et al. (Hurtalová, 2012), describen el efecto de la composición química sobre la formación de intermetálicos en aleaciones  $AlSi_9Cu_3$ ,  $AlSi_8Zn_{10}Mg$  y  $AlSi_{12}CuFe$ , a partir de la modificación de su composición. La microestructura de las aleaciones fueron estudiadas usando un microscopio de luz Neophot 32 y observación por SEM con análisis EDX usando un microscopio electrónico de escáner VEGA LMU II conectado a un espectroscopio de rayos X de dispersión de energía (analizador EDX Brucker Quantax). Las aleaciones fueron fundidas a una temperatura de 760 °C, previamente para limpiar las aleaciones se usó sal  $AlCu_4B_6$ . Tabla 4-2.

**Tabla 3-2.** Composición química de las aleaciones (% e.p.)(Hurtalová, 2012).

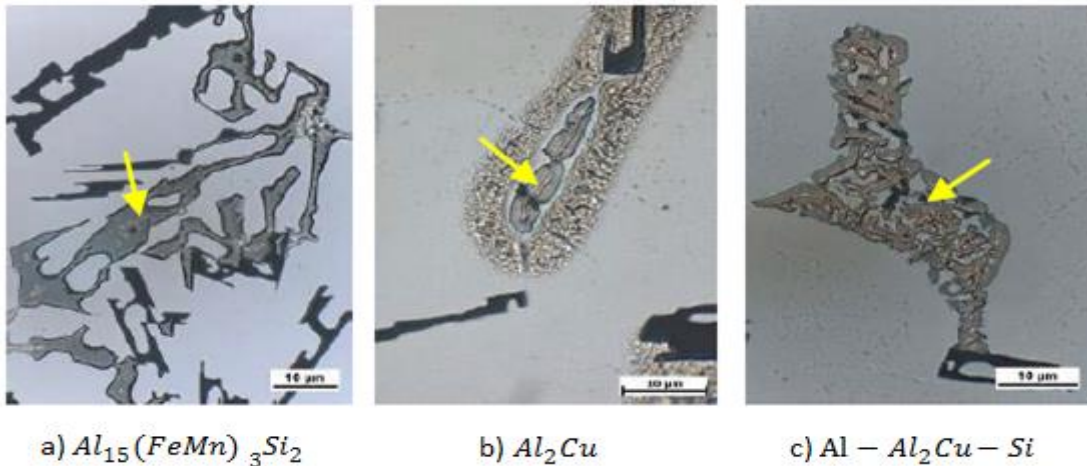
<b>Elementos de los Materiales</b>	<i>AlSi<sub>9</sub>Cu<sub>3</sub></i>	<i>AlSi<sub>12</sub>CuFe</i>	<i>AlSi<sub>8</sub>Zn<sub>10</sub>Mg</i>
Si	9.4	12.5	8.64
Cu	2.4	0.85	0.005
Mn	0.24	0.245	0.181
Mg	0.28	0.347	0.452
Zn	1	0.42	9.6
Ni	0.05	0.039	0.0022
Fe	0.9	0.692	0.1143
Pb	0.09	0.055	-
Ti	0.04	0.026	0.0622
Cr	0.04	0.023	0.0014
Sn	0.03	0.01	-
Hg	-	-	0.0006
Ca	-	0.001	0.0002
Cd	-	-	0.0001
Bi	-	-	0.0003
P	-	-	0.0001
Sb	-	-	0.0007
Al	Resto	Resto	Resto

Para el análisis de la microestructura de cada aleación se prepararon muestras metalográficamente. *En la aleación de AlSi<sub>9</sub>Cu<sub>3</sub>* Hurtalová L et al. (2012) obtuvieron una estructura dendrítica de la fase  $\alpha$  (en color gris claro), el eutéctico (mezcla de la matriz  $\alpha$  y la fase esférica de Si en color gris oscuro) y varios tipos de fases intermetálicas (Cu y Fe). Figura 3-11.



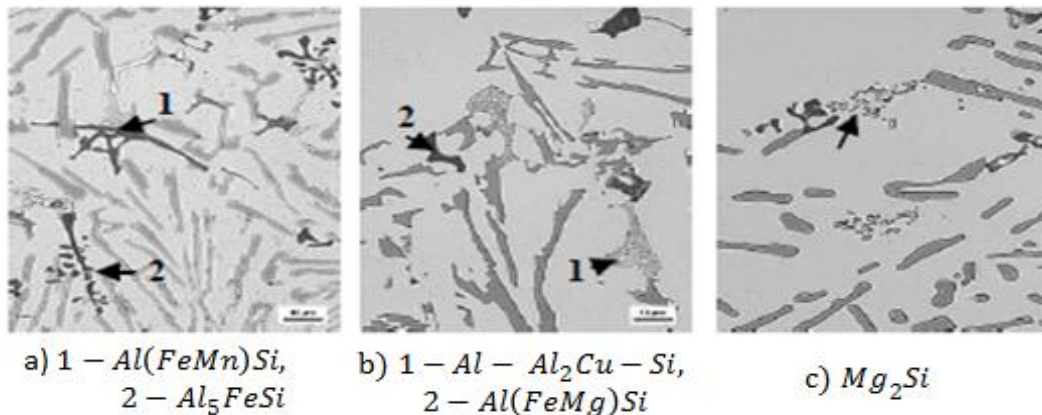
**Figura 3-11.** Microestructura de la aleación secundaria  $AlSi_9Cu_3$ , ataque Dix – Keller(Hurtalová, 2012).

Debido al contenido menor a 0.9 % de Fe y 0.24 % Mn se encontraron fases intermetálicas como  $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$  en forma de “esqueleto de pescado”, una fase de  $Al_2Cu$  con una forma de cristales tetragonales en dos morfologías: bloques con alto contenido de cobre (38 – 40 % ) y Cu y un eutéctico esferoidal  $Al - Al_2Cu - Si$ . Figura 3-12.



**Figura 3-12.** Fases intermetálicas de la aleación de fundición  $AlSi_9Cu_3$ , ataque HF(Hurtalová, 2012).

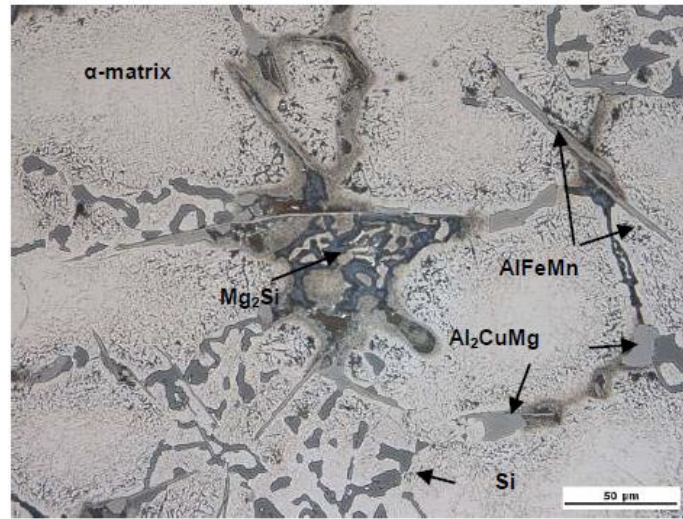
En la aleación  $AlSi_{12}CuFe$  con 12.5 % de Si, La estructura consiste en un eutéctico de Si en una matriz de Al –  $\alpha$ , partículas de Si primario y fases intermetálicas. Los intermetálicos consistieron en fases ricas en hierro  $Al(FeMn)Si$ ,  $Al(FeMnMg)Si$  con una morfología de esqueleto de pescado, como se aprecia en la Figura 3-13(a),  $Al_5FeSi$  en forma de agujas en la Figura 3-13(a) y  $Al(FeMg)Si$  en forma de partículas masivas, como en la Figura 3-13(b), además de fases ricas en cobre  $Al_2Cu$  en dos morfologías, bloques y esferoidal ( $Al - Al_2Cu - Si$ ) como en la Figura 3-13(b). En el caso del Mg fases intermetálicas en forma de partículas esféricas de  $Mg_2Si$  que se observan en la Figura 3-13(c).



**Figura 3-13.** Fase intermetálica en la aleación de fundición  $AlSi_{12}CuFe$ , ataque  $H_2SO_4$  (Hurtalová, 2012).

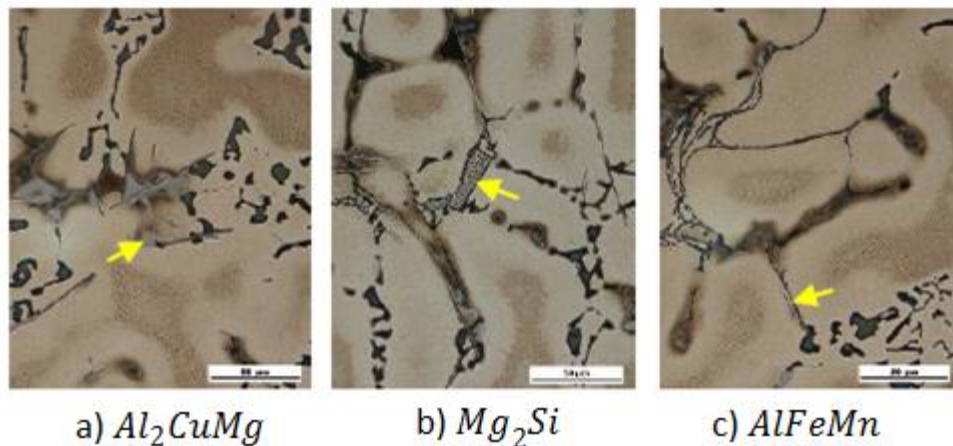
Por último la aleación  $AlSi_8Zn_{10}Si_8Mg$  estuvo conformada por una fase  $\alpha$ , un eutéctico de Si, matriz  $\alpha$ , una fase esférica de Si y varios tipos de intermetálicos, (Ver Figura 3-14).





**Figura 3-14.** Microestructura de la aleación de fundición  $AlSi_8Zn_{10}Si_8Mg$ , ataque Fuss (Hurtalová, 2012).

Hurtalová L et al. (2012), estipulan que en este tipo de aleaciones elementos tales como el Mg, Fe, Mn y el Cu están siempre presentes y dan lugar a estructuras ovalada, de esqueleto de pescado, escritura china o de agujas como se muestra en la Figura 3-15 (Hurtalová, 2012).

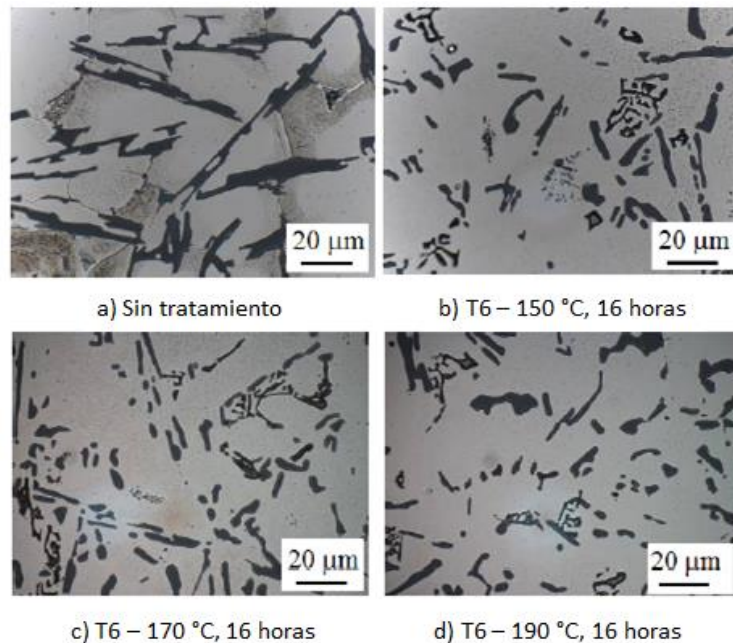


**Figura 3-15.** Fases intermetálicas de la aleación  $AlSi_8Zn_{10}Si_8Mg$ , ataque Weck – Al (Hurtalová, 2012).

L. Hurtalová et al. (Hurtalová, 2012), estudiaron los cambios en la microestructura de una aleación Al – Si después de un tratamiento de endurecimiento por envejecimiento, se usó una aleación secundaria de

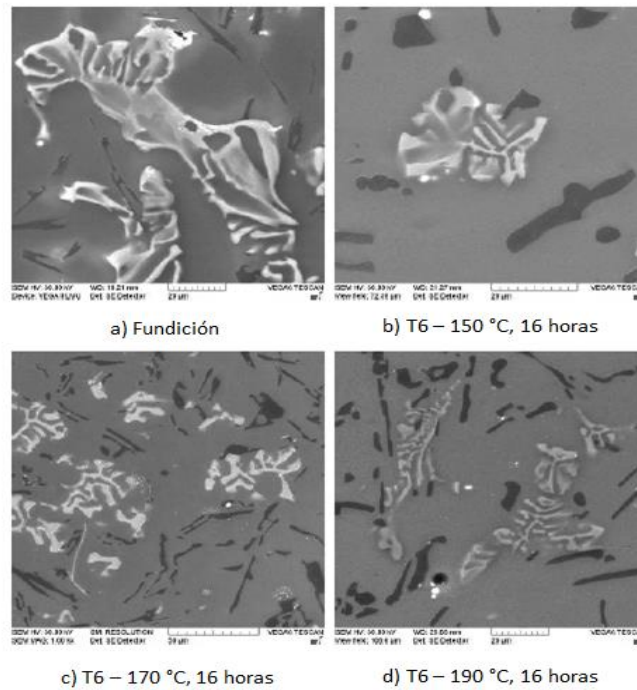
$AlSi_9Cu_3$ , muestras de esta aleación fueron tratadas térmicamente por un tratamiento de solubilización a 515 °C, con un tiempo de mantenimiento de 4 horas, seguido de un temple en agua a 40 °C y un envejecido artificial a diferentes temperaturas de 150, 170 y 190 °C con diferentes tiempos de mantenimiento de 2, 4, 8, 16, 32 h. Después del tratamiento realizo ensayos de tensión y dureza Brinell (con una carga de 612.92 N y una bola de 2.5 mm de diámetro por un tiempo de 15 s) y observación metalográfica. La microestructura de las aleaciones fueron estudiadas usando un microscopio óptico Neophot 32 y observación por SEM con análisis EDX usando un microscopio electrónico de escáner VEGA LMU II conectado a un espectroscopio de rayos X de dispersión de energía (analizador EDX Brucker Quantax).

L. Hurtalová et al. (2012) describen que el tratamiento térmico provocó cambios en el eutéctico de Si. Las plaquetas de Si se esferoidizan. (Ver Figura 3-16).

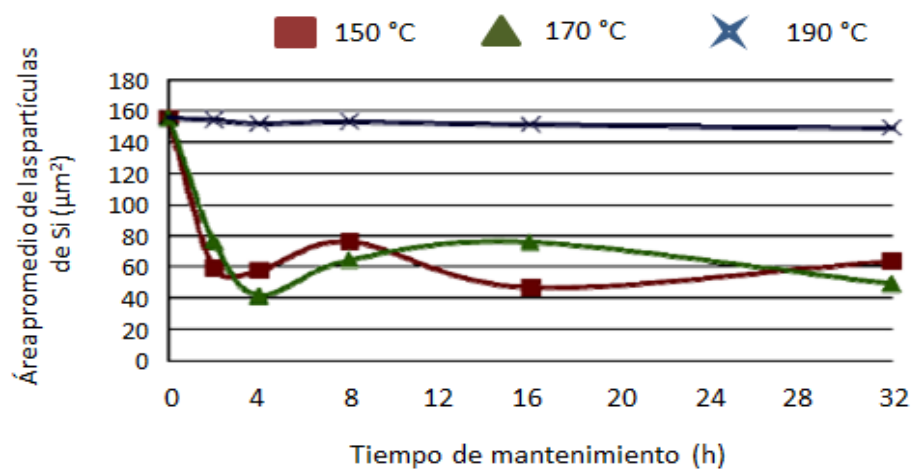


**Figura 3-16.** Efecto del tratamiento térmico en la morfología del eutéctico de silicio, ataque Dix – Keller(Hurtalová, 2012).

Además atribuye cambios en las fases ricas en Fe al endurecimiento por envejecimiento. La estructura con forma de esqueleto de pescado de  $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$  se disuelve y fragmenta y el valor de la superficie media disminuye de  $250 \mu m^2$  a  $51 \mu m^2$ . Figura 3-17 y Figura 3-18.

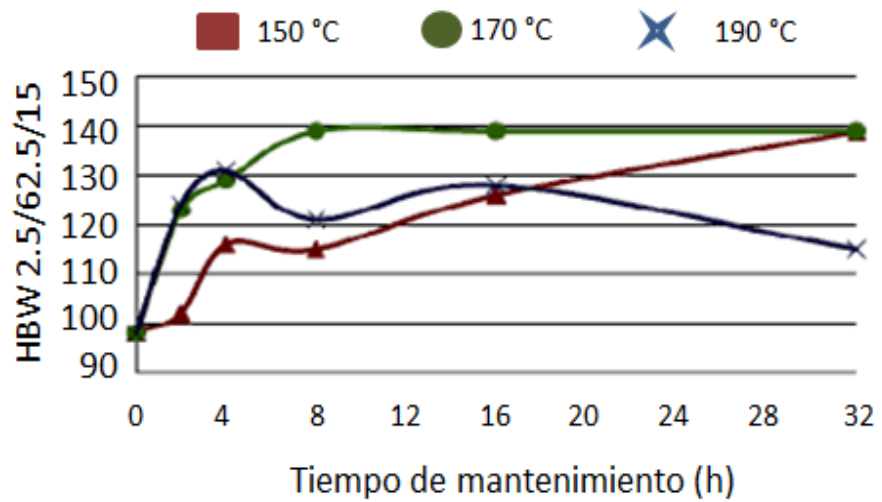


**Figura 3-17.** Cambios en la morfología de esqueleto de pescado de la fase rica en Fe(Hurtalová, 2012).

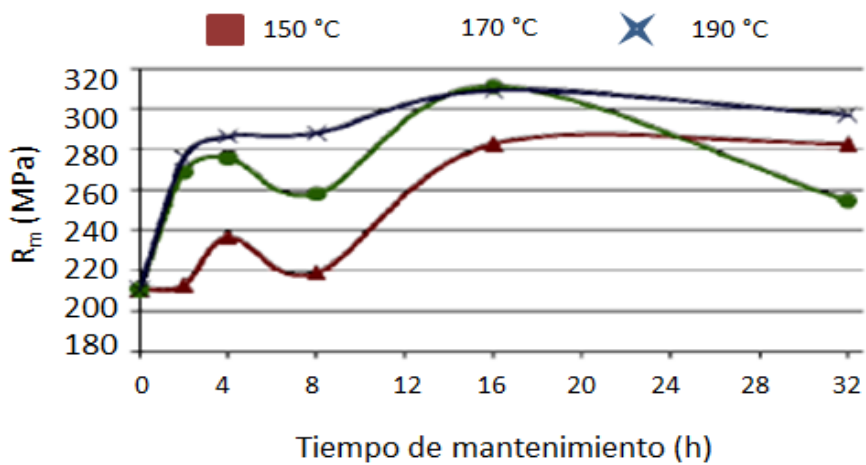


**Figura 3-18.** Efecto del endurecimiento por envejecido en el área promedio de las partículas del eutéctico de Si(Hurtalová, 2012).

También se encontró que fases como  $Al - Al_2Cu - Si$  se fragmentan, disuelven y redistribuyen dentro de la matriz  $\alpha$  y que la disolución de las fases ricas en Cu durante el endurecimiento aumenta la concentración de Cu y otros elementos de aleación (Mg, Si) en la matriz de Al y se supuso que el Cu crea precipitados intermetálicos dispersos y aumenta la resistencia global de la matriz por un mecanismo llamado efecto de endurecimiento por precipitación. Por último se estableció que las propiedades mecánicas (dureza Brinell y resistencia a la tensión) aumentan después del endurecimiento por envejecido para todas las temperaturas de prueba (Figura 3-19 y Figura 4-20) y propuso una solubilización por 4 horas a 515 °C, temple en agua a 40 °C y envejecimiento artificial por 16 horas a 170 °C como el tratamiento con los mejores resultados (Hurtalová, 2012).



**Figura 3-19.** Influencia del tratamiento de envejecido en la dureza Brinell(Hurtalová, 2012).



**Figura 3-20.** Efecto del tratamiento de envejecimiento sobre la resistencia a la tensión(Hurtalová, 2012).

## **4 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Para solventar la creciente exigencia de Al, el proceso de reciclado de Al secundario es una opción viable, ya que tiene bajo costo de producción y menor consumo energético. Sin embargo, el Al tiene altos contenidos de Mg y para su eliminación es necesario llevar a cabo procesos de remoción que no son muy efectivos o que ocasionan daños ambientales.

### **4.1 Descripción del problema**

En recientes investigaciones se ha planteado el uso de inyección de polvos sílice para el tratamiento de remoción de las aleaciones Al – Si que han reducido el contenido de Mg hasta menos del 0.1 %. No obstante, los tiempos requeridos para la cinética de eliminación aún son muy altos y por ello se pretende utilizar nanopartículas de sílice para aumentar la cinética de eliminación y reducir los tiempos del proceso.

### **4.2 Preguntas de investigación**

- ¿Qué fases se obtendrán una vez solidificada la aleación de Al?
- ¿Cuál es la concentración máxima de sílice con nanopartículas que establece la mejor remoción de magnesio?
- ¿En qué tiempo se obtuvo la mayor eliminación de magnesio?

### 4.3 Hipótesis

A través del enriquecimiento de arena sílice con  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  se incrementará la cinética de eliminación de Mg, derivado del incremento del área superficial y proporcionado por las mismas nanopartículas, mientras que el método de inyección sumergida de partículas sólidas con  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  permitirá una agitación constante del material dentro del baño líquido y una eficiente remoción del Mg al crear nuevas superficies durante la agitación por inyección. De esta manera se reducirá el contenido de 1.6 a 0.1 % e.p. de Mg en tiempos menores a 60 minutos para una carga de 6 kg de Al.

## 4.4 Objetivos

### 4.4.1 *Objetivo general*

Disminuir el tiempo de eliminación de Mg mediante el empleo de sílice mineral enriquecida con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  usando la inyección sumergida con gas acarreador inerte en una aleación de Al secundario A332.

### 4.4.2 *Objetivos específicos*

- Caracterizar la sílice mineral por MEB, análisis químico, cuantificación de elementos tóxicos en la arena sílice y DRX.
- Analizar muestras sin y con  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  por MEB y DSC-TG.
- Realizar pruebas de inyección para eliminar Mg empleando la sílice mineral enriquecida sin y con 2.5 %, 5 % y 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  en una aleación Al-Si A332.
- Analizar por difracción de rayos X la composición química de los compuestos presentes en la escoria.
- Establecer predicciones termodinámicas de las reacciones químicas involucradas en la eliminación de Mg mediante los paquetes computacionales de FactSage.



## 4.5 Justificación

El reciclaje de aleaciones de Al necesita solo el 5% de la energía requerida para producir Al y emite tan solo el 5% de gases de efecto invernadero. Además se ahorran materias primas y los desechos que se reciclan en lugar de ser enviados a los vertederos. Por otro lado, se presentan dificultades de contaminación química y se obtienen productos con contenidos de elementos de aleación fuera de las especificaciones establecidas. Entre los elementos contaminantes están Fe, Cu, Mg, Mn, Cr, Zn, Sb y Sn.

Para la eliminación de Mg se emplean técnicas como la cloración, el método electroquímico y adición de reactivos sólidos. En el método de cloración se inyecta cloro al metal líquido y se forma  $MgCl_2$  que posteriormente se retira de la escoria, sin embargo durante el proceso se genera gas  $AlCl_3$ , que al igual que el Cl no reaccionado son contaminantes. El método electroquímico separa el Mg del Al por medio de la electrolisis sin producción de contaminantes. No obstante, debido al alto consumo energético es poco recomendable. En el método de adición de reactivos sólidos, los más comúnmente empleados son el  $AlF_3$  y  $KAlF_4$ , sin embargo, durante la descomposición química producen contaminantes altamente tóxicos. La cinética de reacción entre los reactivos sólidos y el metal líquido es lenta y debido a ello se requiere de técnicas que mejoren el proceso, tales como la inyección sumergida de arena sílice ( $SiO_2$ ). La inyección sumergida de polvos aumenta las áreas de contacto entre el metal líquido y el sólido reactivo por un mayor tiempo, logrando la eliminación de hasta un 90 % de Mg sin la formación de residuos tóxicos y dañinos al medio ambiente.

## **4.6 Alcances y delimitaciones**

### **4.6.1 Alcances**

- Reducir el tiempo en la cinética de eliminación de Mg de aleaciones Al – Si por debajo de los 60 min.
- Establecer la concentración de arena sílice con nanopartículas más conveniente para la remoción de Mg en el menor tiempo.
- Estudiar la cinética de reacción entre la aleación de Al y el Si con nanopartículas de sílice así como identificar morfología y distribución de fases en el Al.

### **4.6.2 Delimitaciones**

- Las fusiones de Al – Si se realizarán a una temperatura de 750 °C.
- La aleación de Al a utilizar será únicamente la A332 con contenido de Mg mayor a 1 %.
- Los porcentajes de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  a utilizar serán 2.5, 5 y 10 %.

## **5 APORTE CIENTÍFICO E IMPACTO TECNOLÓGICO**

### **5.1 Aporte científico**

Aplicación de la Nanotecnología a procesos de fundición del Al. Con el fin de implementar un proceso de inyección de material nanoestructurado para la remoción de Mg.

### **5.2 Impacto tecnológico**

Se reducirán el tiempo necesario para la remoción de Mg de las aleaciones de Al, mediante la implementación de arena sílice con nanopartículas en la industria automotriz. Asimismo, la factibilidad de reducir gastos en el proceso y evitar daños ambientales, al no hacer uso de sustancias contaminantes como lo son los cloruros o fluoruros.

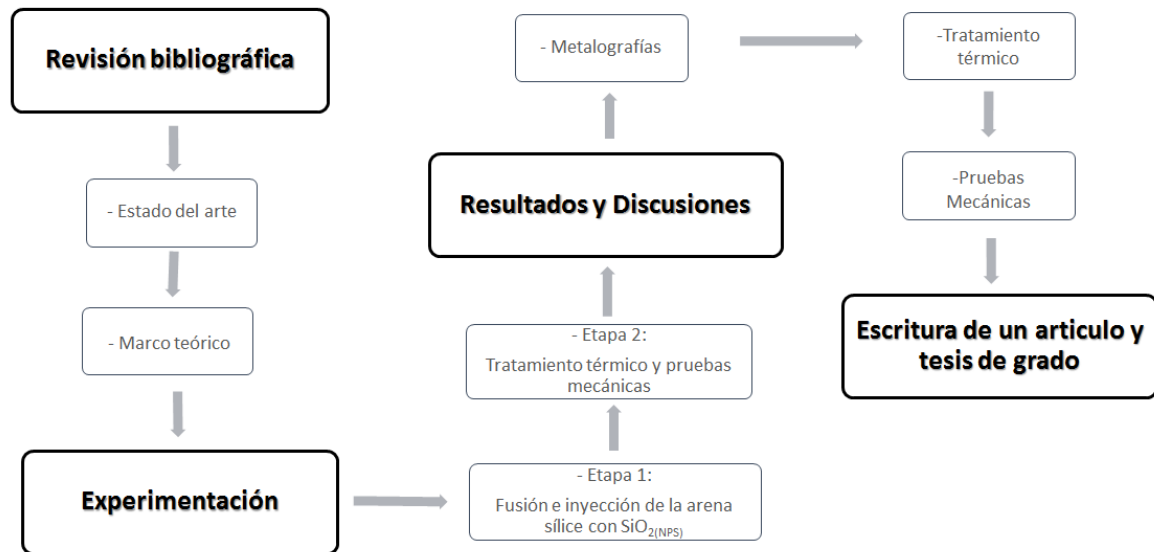
### **5.3 Infraestructura y apoyos técnicos disponibles**

Para el desarrollo del proyecto se va a contar con diferentes recursos como lo son:

- Acceso al centro de información tecnológica de COMIMSA, cuenta con: revistas especializadas, normas y bases de datos.
- Vinculación de trabajo experimental y equipo de caracterización con el CINVESTAV.

## 6 METODOLOGÍA

La metodología que abarca desde la revisión bibliográfica necesaria para fundamentar los resultados obtenidos de esta investigación, experimentación, análisis de resultados, conclusiones, escritura de un artículo y la tesis, se llevó a cabo como se muestra en la Figura 6-1.



**Figura 6-1.** Diagrama de flujo general de la metodología del proyecto.

Cabe destacar que la experimentación se dividió en dos etapas. La primera etapa abarca desde la adquisición de la aleación de Al A332, así como de la arena sílice, las nanopartículas y el equipo de inyección. Molienda y cribado de la arena sílice, para obtener un tamaño de partícula adecuado para el proceso de inyección (150  $\mu\text{m}$ ). La preparación metalográfica de la arena sílice para analizarla por las técnicas de MEB, DRX y Análisis químico por absorción atómica. El enriquecimiento de la arena sílice con 2.5, 5 y 10 % e.p. de nanopartículas. El ajuste químico de la aleación A332 mediante la adición de Mg. La realización de las pruebas de inyección de la arena sílice impregnada con  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ . Finalmente, la obtención de muestras de las aleaciones de Al – Si A380 resultantes de la fusión.

Consecuentemente, la segunda etapa corresponde al maquinado de las probetas obtenidas de la fusión de la aleación de Al para ensayos de tensión. El tratamiento térmico de solubilización y envejecido en muestras de las aleaciones A380. Ensayos de tensión y dureza Brinell en las aleaciones con y sin tratamiento térmico para evaluar propiedades mecánicas de la aleación.

Finalmente se discutirán los resultados de las metalografías, tratamiento térmico y las pruebas mecánicas de las aleaciones A 380 de Al, con el fin de evaluar el efecto de la remoción de Mg sin y con  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ . De esta manera establecer los parámetros del proceso.

## 7 Experimentación

### 7.1 Etapa 1: Fusión e inyección de la arena sílice con $\text{SiO}_2(\text{NPS})$

#### 7.1.1 Material y equipo

A continuación se describe brevemente el material y equipo empleado en la remoción de Mg por el método de inyección sumergida de partículas:

##### Metal base

- Aleación Al – Si:

Se empleó una aleación A332, de la cual se ajustó el contenido de Mg hasta 1.6 % e.p., para posteriormente realizar el proceso de remoción y obtener una aleación con las características de la A380 con menos del 0.1 % e.p. de Mg.

##### Material para el proceso de remoción:

- Arena sílice:

Compuesta por silicio (>90% e.p.) y oxígeno en forma de cuarzo. Se utilizó como principal mecanismo de transporte de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  para remover Mg, debido a sus propiedades de absorción. La arena sílice se obtuvo con un tamaño de partícula menor a  $1397 \mu\text{m}$ .

- Nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ :

Se emplearon nanopartículas marca Aldrich (99.999% de pureza) compuestas por una matriz de sílice amorfa de tamaños < a 10 nm. Éstas se observaron a altas ampliaciones por Microscopía Electrónica de Transmisión. Se postula que a escala nanométrica permite incrementar el área superficial de reacción de la arena sílice e incrementar la velocidad de remoción del Mg.

### Transporte del material de remoción

- Gas Argón:

El gas empleado para transportar la arena sílice impregnada con nanopartículas al interior del metal fundido de aluminio fue Ar de 99.999 % de pureza. La naturaleza química inerte del gas evita la oxidación del baño líquido de Al. Por otro lado, agita vigorosamente el Al fundido para una mayor eliminación de Mg.

### Fusión del material

- Horno de inducción:

La fusión de la aleación de Al se llevó a cabo en un horno eléctrico de inducción empleando un crisol de 12 kg de capacidad. El calor generado por inducción genera corrientes parásitas que agitan el baño líquido.

### Sensor de temperatura

- Termopar:

Se emplearon termopares tipo “K” conectados a un medidor de temperatura. Este sistema de medición permite monitorear continuamente la temperatura de la aleación fundida y, mantener bajo supervisión el proceso de eliminación de Mg a 750 °C.

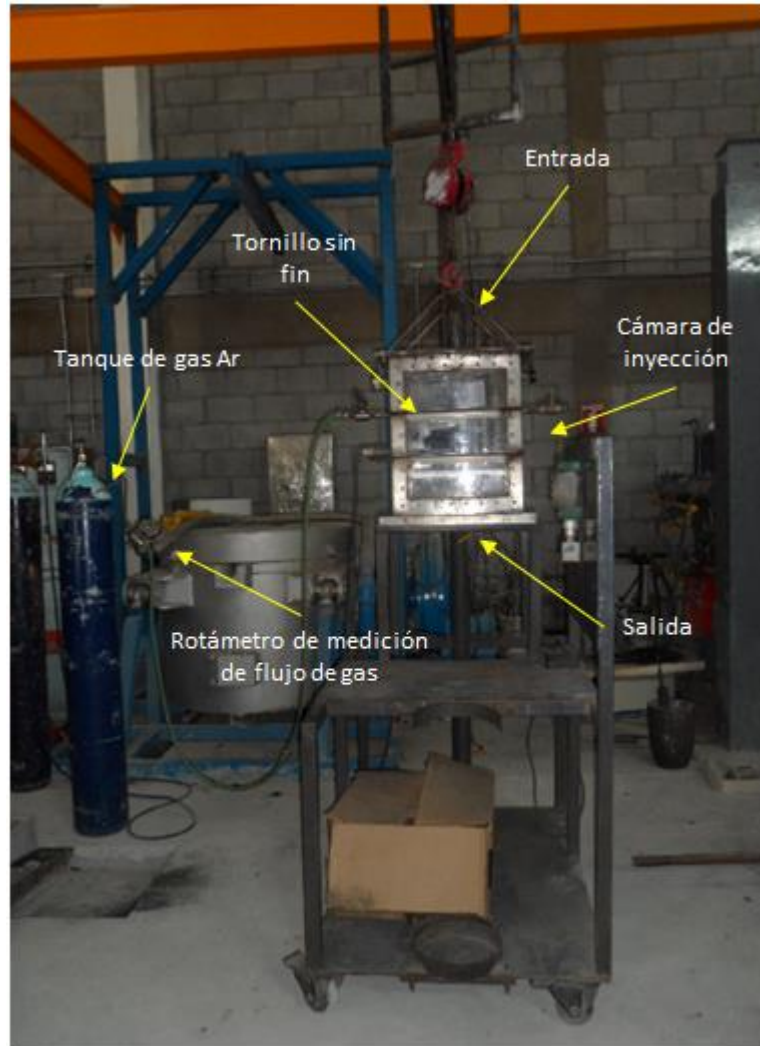
### Equipo de inyección

- Cámara de inyección de polvos:

El equipo está provisto de una cámara de inyección, con un orificio de entrada en la parte superior y uno de salida en la parte inferior. Conectados a los extremos un rotámetro de medición de flujo de gas, así como un tanque de gas de Ar para suministrar el gas acarreador. El flujo de inyección de polvo en la cámara se controló mediante un contenedor de polvos provisto de un tornillo sinfin y un motor conectado a un variador de velocidad para controlar el flujo del polvo nanoestructurado.



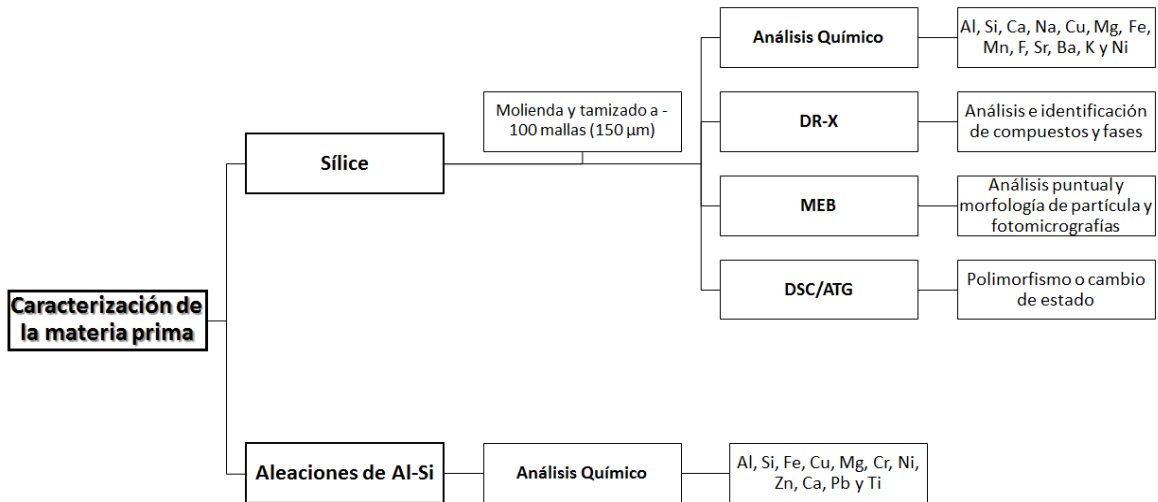
- Lanza de inyección:  
En la salida de la cámara de inyección (parte inferior), se colocó una lanza de grafito con un diámetro de salida de 0.698 cm (Ver Figura 7-1).



**Figura 7-1.** Equipo de inyección de polvos.

### 7.1.2 Caracterización de la materia prima

La caracterización de la arena sílice y la aleación de Al se muestra en el diagrama de la Figura 7-2 y se describen a continuación:



**Figura 7-2.** Diagrama de la caracterización de la arena sílice y la aleación de aluminio A332.

#### Arena Sílice

- Molienda y cribado:

La arena sílice con un tamaño de partícula de - 12 mallas (>1397 µm) se redujo de tamaño mediante un proceso de molienda y cribado. La molienda se realizó en un molino de barras durante 60 min y posteriormente se cribó en un tamiz No. 150 ASTM (150 µm) y las partículas a +150 mallas se separaron para ser nuevamente molidas.

- Preparación de la arena sílice:

Se utilizó resina termofraguante para montar una muestra que se desbastó con lijas de 320 a 1200 y se pulió en paños Microcloth en discos rotatorios a 450 rpm impregnados con pasta de diamante de 1 µm. Después del pulido la muestra se enjuagó para eliminar residuos y se sumergió en un vaso de precipitado con alcohol etílico por 33 segundos. A continuación se realizó un pulido con una suspensión de

sílice coloidal de 0.05  $\mu\text{m}$  en un paño Microcloth sobre un plato estático y, por último la muestra se lavó en agua, en alcohol etílico y se secó.

- Microscopía electrónica de barrido (MEB):

Para analizar las morfologías y partículas de sílice de la muestra preparada en resina termofraguante se observó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido modelo XL30 ESEM y, en paralelo se analizaron químicamente por EDXS (Energía Dispersiva de Rayos X).

- Difracción de Rayos – X:

Por medio de un difractómetro de Rayos – X marca PHILLIPS modelo X'PERT PW3040 de goniómetro vertical se analizó una muestra representativa de la arena sílice.

- Análisis químico y cuantificación de elementos tóxicos en la arena sílice:

Se disolvió una muestra de arena sílice por digestión química para un análisis cuantitativo en un equipo de absorción atómica marca THERMO ELEMENTAL modelo SOLAAR S4 AA. Para el análisis de elementos tóxicos se hizo una identificación de Cr, Cd, As, Ti, Zn, Pb, Sb y Ni en la composición de la arena sílice.

- Análisis térmico diferencial (DTA):

La arena sílice sin y con  $\text{SiO}_2$  (NPS) se analizó para establecer cambios de fase o estado en función de la temperatura. Los cambios de estado se analizaron mediante la detección de cambios endotérmicos y exotérmicos de las curvas generadas por DTA (TA Instruments Q500). En todas las muestras se usó flujo de argón a 600 ml/min y velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

## Aleaciones de Al – Si

- Análisis químico:

Para el análisis cuantitativo de elementos metálicos en las aleaciones de Al, muestras de la aleación de Al A332 y A380 se analizaron mediante espectrometría de emisión con descargas controladas bajo una atmósfera de argón.

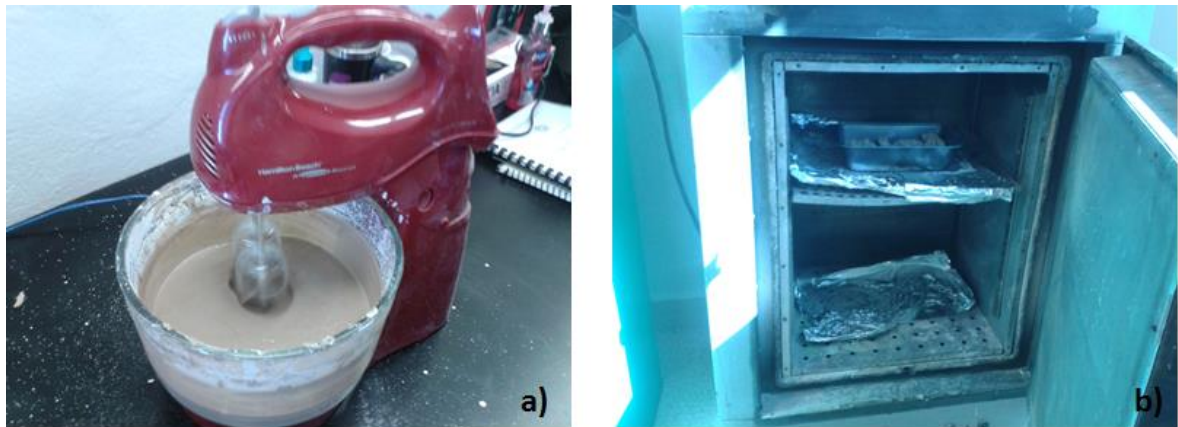
### **7.1.3 Impregnación de la arena sílice con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$**

La remoción del Mg en la aleación A332 se llevó a cabo por la adición de arena sílice en la fusión de la misma. El Mg reacciona con la arena sílice formando compuestos, y por diferencia de densidades entre el Al y los compuestos se depositan en la escoria.

Para incrementar la energía de superficie entre la arena sílice y el Mg se impregnó la arena sílice con 2.5, 5 y 10 % e.p. de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ , considerando la relación al contenido de la arena sílice (Tabla 7-1). El procedimiento se realizó de la siguiente manera: 1) Se adicionaron las nanopartículas en la arena sílice y se mezclaron con alcohol etílico durante 15 minutos a una velocidad de 3500 rpm en una batidora (Figura 7-3(a)). Con el fin de obtener una mejor distribución de las nanopartículas en la arena sílice (ver Figura 7-3(a)). Finalmente, la mezcla se secó en una mufla a 110 °C por 24 h (ver Figura 7-3 (b)).

**Tabla 7-1.** Cantidad de arena sílice y  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  empleadas para la remoción de Mg.

Mezcla	Arena sílice (kg)	$\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	
		W (kg)	W (%)
1	0.5988	0.00963	2.5
2	0.5892	0.01925	5
3	0.5700	0.03850	10



**Figura 7-3.** Mezcla de la arena sílice con  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ . **a)** Mezcla con una batidora y **b)** secado de la mezcla.

#### **7.1.4 Ajuste químico de la aleación A332**

Como se mencionó anteriormente, se empleó una aleación de Al – Si A332. En esta aleación se ajustó el contenido de Mg al 1.6 % e.p. mediante la adición del mismo elemento durante la fusión de la aleación. El objetivo de este ajuste es remover el Mg con la arena sílice sin y con  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  para obtener la composición química de una aleación A380 con un bajo contenido de Mg (0.1 % e.p.).

#### **7.1.5 Predicciones termodinámicas**

Se llevaron a cabo predicciones termodinámicas en el paquete computacional Factsage 6.4. Con el fin de obtener información sobre los productos de reacción a 750 °C y 1 atm en la remoción de Mg, se realizaron los cálculos en el módulo de Equilib. Asimismo en paralelo, se determinaron las energías libres de Gibbs en el módulo de React.

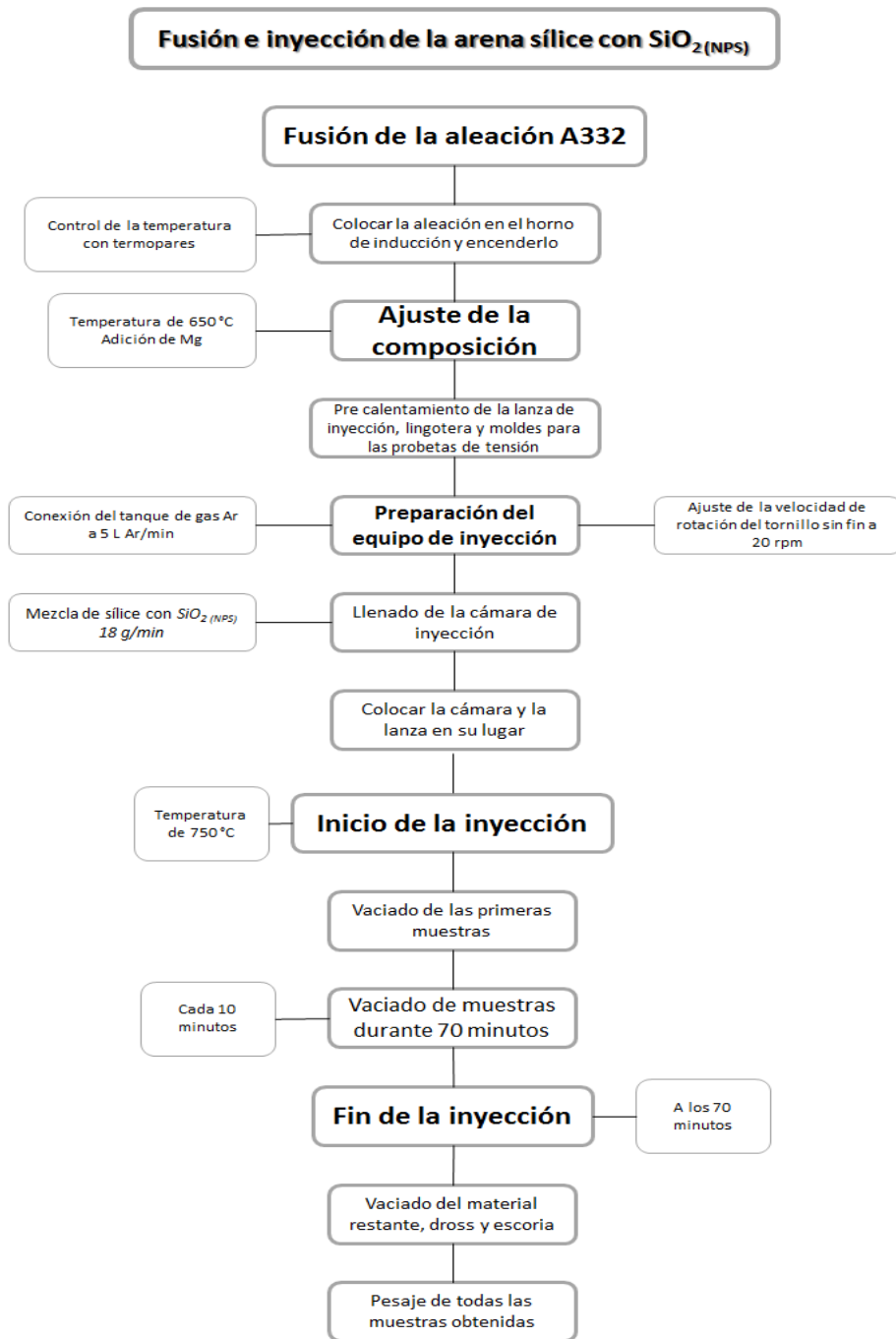
### 7.1.6 Fusión e inyección de la arena sílice con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$

Se realizaron un total de tres fusiones. En cada fusión se inyectó una de las mezclas de arena sílice con  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  en el seno de la aleación fundida A332. La Tabla 7-2 muestra las mezclas y contenido de Mg a eliminar.

**Tabla 7-2.** Datos de las mezclas de arena sílice+nanopartículas, Mg y Al utilizados en las fusiones.

Fusión	Lingote de la aleación A332 $W_{\text{total}}$ (kg)	Mg total		Mezcla de arena sílice+% $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$
		(kg)	%	
1	6	0.096	1.6	Arena sílice+2.5% $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$
2	6	0.096	1.6	Arena sílice+5% $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$
3	6	0.096	1.6	Arena sílice+10% $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$

Los parámetros de operación en la producción de la aleación A380 se presentan de forma esquemática en la Figura 7-4 y estos se detallan a continuación.



**Figura 7-4.** Diagrama de la fusión de la aleación A332 e inyección de la arena sílice con  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ .

El lingote de la aleación de aluminio A332 se posicionó dentro del horno y, gradualmente se calentó de temperatura ambiente hasta los 750 °C. El monitoreo de la temperatura se llevó a cabo con un termopar tipo “K” desde los 650 °C y, se adicionó el Mg para ajustar la aleación a 1.6 % e.p. Mientras tanto, la lanza de inyección, las lingoteras y los moldes para las probetas de tensión se precalentaron mediante un quemador de gas.

Una vez ajustado el contenido de Mg (1.6 %) y a una temperatura de 750 °C se vaciaron dos probetas del material sin inyección y, en seguida se hizo descender la cámara de inyección ya conectada al tanque de Ar hasta aproximadamente 80 % de la profundidad del crisol del horno y, se fijó un flujo de gas de 5 L Ar/min, de igual manera se estableció la velocidad de rotación del tornillo sinfin en 20 rpm (18 g polvo/min) para inyectar la mezcla por 70 min. Durante la inyección se tomaron muestras cada 10 min (ver Figura 7-5). Con el fin de analizar la muestras solidificadas por espectrometría de emisión por chispa para determinar la eficiencia de remoción de Mg en función del tiempo. En seguida se vaciaron cuatro probetas en forma de barra para maquinárselas para el ensayo de tensión, una vez agotado el polvo en la cámara se quitó la escoria, se vació la carga en una lingotera y después se retiró el dross del fondo del crisol. Todo el material obtenido se etiquetó y pesó para cálculos posteriores (eficiencia, merma).





**Figura 7-5.** Fusión y vaciado de la aleación Al – Si A380 con la mezcla de arena sílice y nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ . En **a)** fusión de la aleación e inyección de la mezcla, **b)** Vaciado de una probeta durante la fusión, **c)** Muestra vaciada de la aleación y, **d)** Probetas solidificadas vaciadas cada 10 minutos durante la inyección.

## 7.2 Etapa 2: Tratamiento térmico y pruebas mecánicas

En el proceso de eliminación de Mg, se trataron tres aleaciones A380 con diferente contenido de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ . En cada fusión se vaciaron un total de 18 probetas (2 antes de la inyección y 2 más cada 10 min durante 70 min) en forma de discos de 5 cm de diámetro por 3 cm de alto (Figura 7-5 (d)) y 2 probetas cilíndricas de 3 cm de diámetro por 25 cm de largo (Ver Figura 7-6).



**Figura 7-6.** Aluminio A332 vaciado en los moldes de las probetas de tensión.

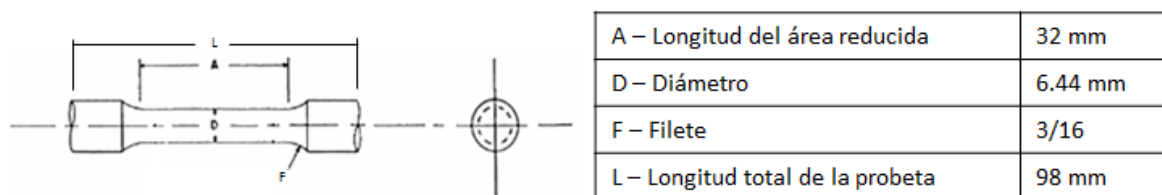
### 7.2.1 Preparación metalográfica de las aleaciones A380 de aluminio

Una vez que las muestras fueron analizadas por chispa, se prepararon metalográficamente, se cortaron, se desbastaron con lijas desde 320 a 2400 y, se pulieron con paños Microcloth impregnados con pasta de diamante de  $3\ \mu\text{m}$  y después con  $1\ \mu\text{m}$  empleando discos rotatorios a 450 rpm. Terminada la etapa de pulido, se enjuagaron con agua y alcohol etílico para eliminar residuos. Finalmente se pulieron a espejo con una suspensión de sílice coloidal de  $0.05\ \mu\text{m}$  en un paño Microcloth sobre un plato estático, se lavaron al chorro de agua luego con alcohol etílico y se secaron.

### 7.2.2 Maquinado de probetas de la aleación A380

Las probetas cilíndricas se cortaron en 2 secciones de 10 cm y una de 5 cm de largo. Las secciones más largas se maquinaron para obtener 4 probetas para el ensayo de tensión. La parte restante de la probeta cilíndrica se cortó en 2 probetas de 3 cm de diámetro por 2.5 cm de largo para el ensayo de dureza Brinell.

Las dimensiones de las probetas del ensayo de tensión se realizaron de acuerdo a la norma ASTM E8 (ASTM, 2013) (Ver Figura 7-7).

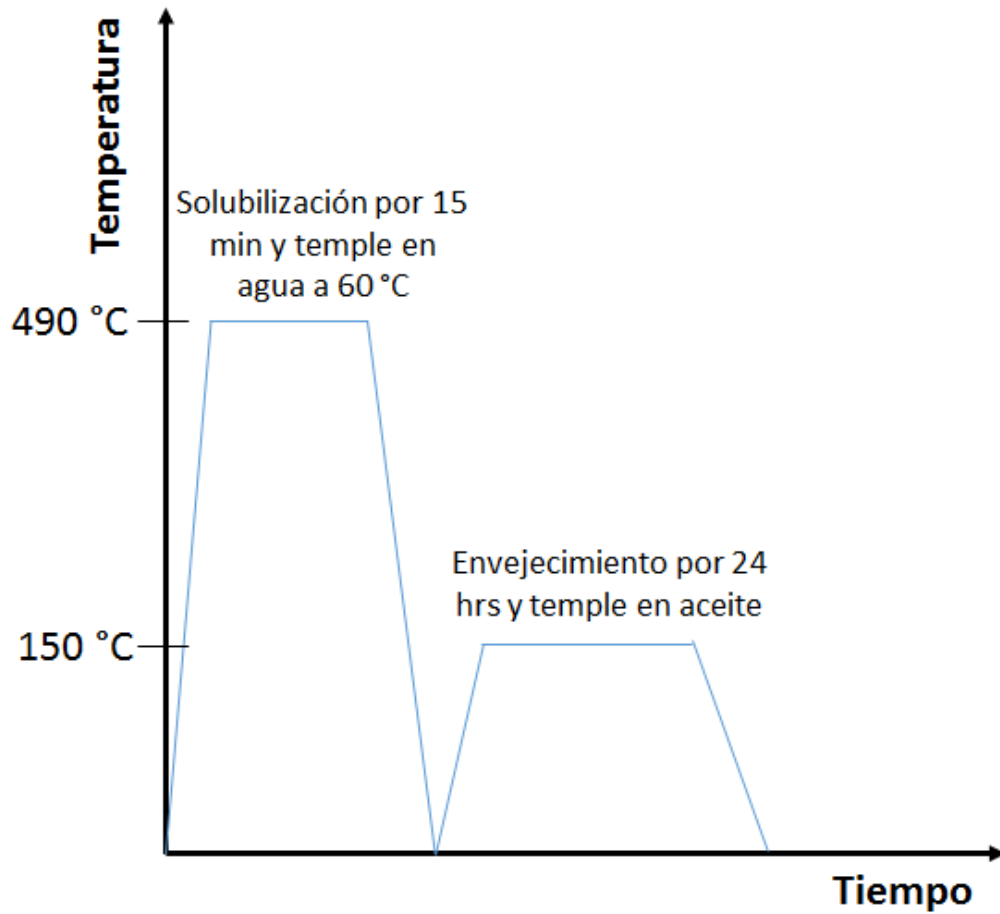


**Figura 7-7.** Dimensiones de las probetas para el ensayo de tensión de la aleación A380.

### 7.2.3 Tratamiento térmico

Se llevó a cabo el tratamiento térmico T6 de solubilización y envejecimiento en probetas de tensión maquinadas (tratadas por inyección de arena sílice sin y con  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  (A380)). Adicionalmente, se cortaron muestras testigo para medir la dureza en la escala Brinell. Cabe mencionar que el tratamiento de solubilización y envejecimiento T6 es usado en aleaciones de Al forjadas en las series 2XXX (Al – Cu), 6XXX (Al – Mg – Si), 7XXX (Al – Zn – Mg – Cr) y 8XXX (Al – Li) y en aleaciones de fundición en las series 2XX (Al – Cu), 3XX (Al – Mg – Si – Cu) y 7XX (Al – Zn) para mejorar las propiedades mecánicas y homogeneizar la microestructura. El procedimiento experimental del tratamiento térmico se llevó a cabo como se indica en la Figura 7-8. Se usó un horno mufla marca Felisa que se calentó hasta 490 °C a una velocidad de calentamiento de 15 °C/min, a esta temperatura se mantuvieron las probetas en el horno durante 15 min (Figura 7-9). Posteriormente se sacaron y se templaron

en agua a 60 °C. El envejecido se realizó inmediatamente después en el mismo horno a una temperatura de 150 °C durante 24 h y, finalmente se templaron en aceite con agitación (Figura 7-10).



**Figura 7-8.** Tratamiento térmico de solubilización y envejecimiento de la aleación Al – Si A380.



**Figura 7-9.** Probetas para el ensayo de tensión y dureza de la aleación A380.



**Figura 7-10.** Tratamiento térmico de solubilización y envejecido. **a)** Calentamiento del horno mufla a la temperatura de solubilización, **b)** Colocación de las probetas para el tratamiento, **c)** Temple en aceite de las probetas después del envejecido y, **d)** Vista final de las probetas después del tratamiento térmico.

#### **7.2.4 Ensayo de tensión uniaxial**

El ensayo de tensión uniaxial se llevó a cabo en una máquina de ensayos universales electromecánica marca MTS QTest Elite 100 con capacidad de 100 KN a una velocidad del cabezal de 3 mm/min, con el fin de evaluar las propiedades mecánicas en las probetas sin y con tratamiento térmico de las muestras con arena sílice sin y con  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ . La adquisición de los datos mecánicos se determinó a partir del paquete computacional Testworks. Adicionalmente, los datos del ensayo de tensión se graficaron en curvas de Esfuerzo *versus* Deformación real para obtener datos reales y, eliminar el efecto visual de descarga de la fuerza aplicada en el gráfico debido a la formación del encuellamiento de la probeta en el esfuerzo último a la tracción. Asimismo, tener una mejor apreciación del flujo plástico del ensayo mecánico en función del cambio microestructural. La Tabla 7-3 resume las probetas usadas para el ensayo de tensión y para la evaluación de la dureza en la escala Brinell.

**Tabla 7-3.** Probetas sin y con tratamiento T6 utilizadas para los ensayos de tensión y dureza Brinell.

Aleación A380	No. de probetas para el ensayo de tensión		No. de muestras para la medición de dureza HB	
	Con tratamiento T6	Sin tratamiento T6	Con tratamiento T6	Sin tratamiento T6
Aleación 1 (2.5 % de SiO <sub>2</sub> (NPS))	2	2	1	1
Aleación 2 (5 % de SiO <sub>2</sub> (NPS))	2	2	1	1
Aleación 3 (10 % de SiO <sub>2</sub> (NPS))	2	2	1	1

### **7.2.5 Medición de la dureza en la escala Brinell**

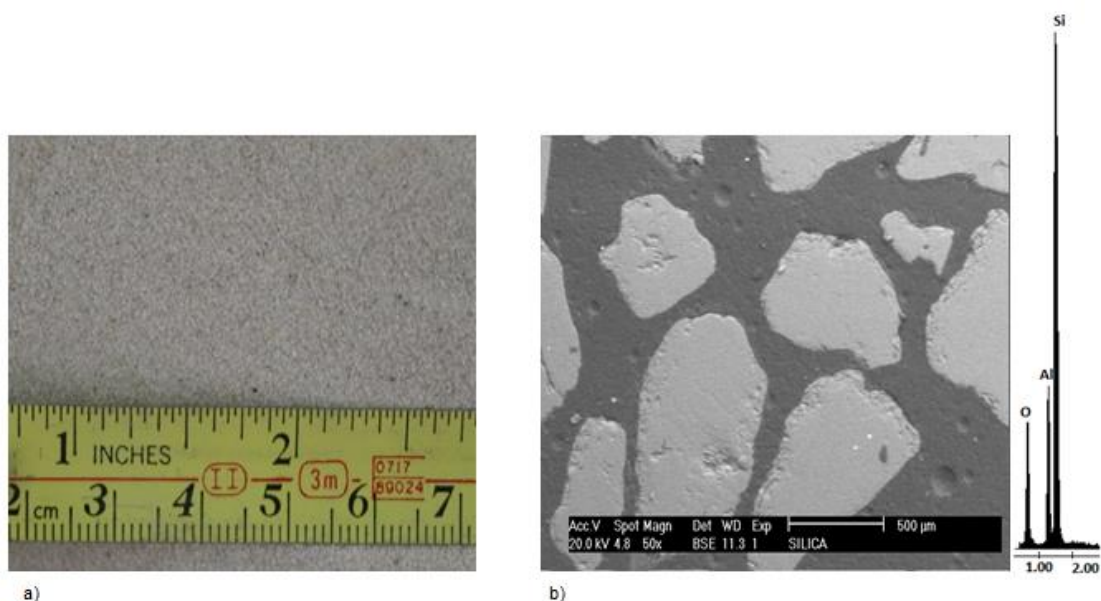
Las pruebas se realizaron en un durómetro Brinell marca Wilson BH3000 con un indentador de tungsteno de 5 mm de diámetro, una carga de 250 kgf por 13 s y el paquete computacional Kingscan IV para estimar los valores de la dureza sobre las probetas cilíndricas de 3 cm de diámetro para las aleaciones con tratamiento y sin tratamiento térmico. Los parámetros de operación se realizaron bajo la norma ASTM E10 (ASTM, 2014).

## 8 RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 8.1 Caracterización microscópica, física y química de los materiales

#### 8.1.1 Análisis por microscopía electrónica de barrido y de transmisión de la arena sílice sin y con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$

La Figura 8-1(a) muestra una imagen de la arena sílice sin molienda a - 12 mallas ( $>1397 \mu\text{m}$ ). Mientras tanto, en la Figura 8-1(b), se observan por electrones retrodispersados partículas de sílice de morfologías regulares y de tamaños variables con superficies lisas. La naturaleza química analizada por EDX muestra picos intensos correspondientes a la arena sílice (Figura 8-1(b)).

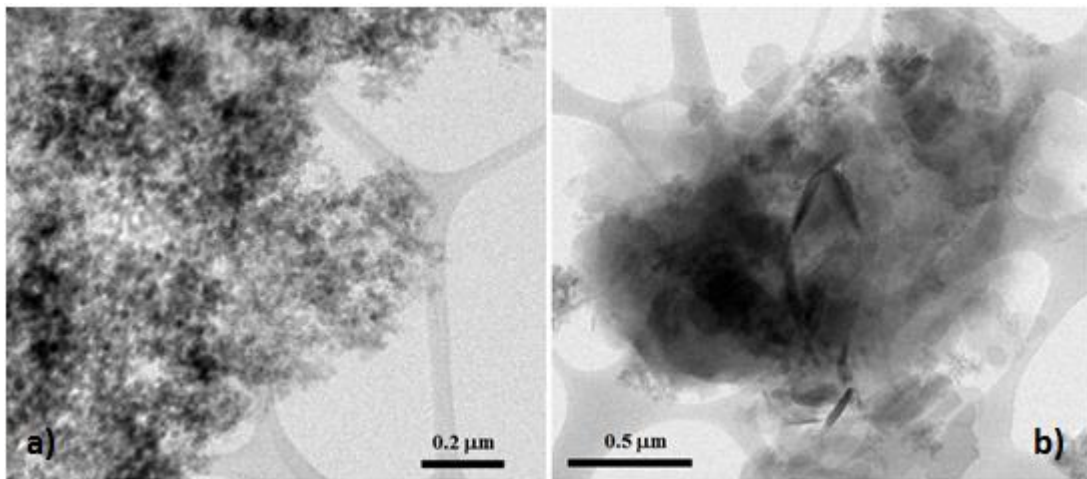


**Figura 8-1.** a) Material recibido a granel y b) Imagen de electrones retrodispersados de partículas de sílice y su respectivo EDX.

Las nanopartículas amorfas de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sin y con mezclas de arena sílice se inspeccionaron por TEM (Figura 8-2(a) y (b)). A altas ampliaciones, se observa que las  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  tienen una morfología esférica (Figura 8-2(a)). En el caso de la mezcla de la arena sílice con 10 % en peso de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  muestra nanopartículas aglomeradas en diferentes zonas (Figura 8-2(b)). Este aspecto superficial modifica la velocidad y el tiempo de eliminación de Mg debido al



aumento de la energía superficial que es generada por los tamaños de las nanopartículas.



**Figura 8-2.** Imagen de microscopía electrónica de transmisión: **a)** Nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  y, **b)** Arena sílice impregnada con 10 % de  $\text{SiO}_2$ .

### **8.1.2 Caracterización cualitativa de la sílice por difracción de rayos – X**

En el análisis por DR – X de la arena sílice se identificó cuarzo como un constituyente principal (Tabla 8-1). Esta estructura pertenece al grupo de los silicatos, conformados por sílice y oxígeno. Además, tiene una gran variedad de polimorfismos desde cuarzo  $\alpha$  hasta tridimita. Es importante mencionar que este tipo de polimorfismos tienen diferente reacción química debido al arreglo atómico y estructura cristalina.

**Tabla 8-1.** Compuestos identificados mediante DR – X.

<b>Material</b>	<b>Compuestos identificados</b>
Arena sílice	Cuarzo: $\text{SiO}_2$

### 8.1.3 Análisis químico de la arena sílice

En la Tabla 8-2 se muestra la composición química de la arena sílice que fue analizado por vía húmeda. Se aprecia que el contenido de sílice es de 99.19 % e.p. Este valor permite que sea viable para utilizarse en los procesos de eliminación de Mg de aleaciones de Al en estado líquido (Flores et al., 2008).

**Tabla 8-2.** Análisis químico cuantitativo de los materiales base sílice.

Elemento (%e. p.)	Sílice
K	0.004
Ca	0.059
Na	0.022
Sr	<0.20
Ba	<0.20
Al	0.155
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>99.19</b>
Fe	0.080
Mg	0.010
Mn	<0.001
CO <sub>3</sub>	0.070

#### **8.1.4 Cuantificación de elementos tóxicos en la arena sílice**

La mayoría de los minerales extraídos de la corteza terrestre (en minas a tajo abierto y subterráneo) tienen trazas de compuestos tóxicos que hacen imposible su manejo y utilización en cualquier proceso tecnológico debido a que se generan vapores o soluciones dañinas para la salud y el medio ambiente. En base a lo anterior, se procedió a realizar una cuantificación de elementos tóxicos para tener mayor seguridad en el manejo de los mismos. Se aprecia en la Tabla 8-3, que los niveles de impurezas no son relevantes de acuerdo a las normas de manejo y utilización de residuos tóxicos, principalmente plomo, cadmio y zinc (SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES, 2006).

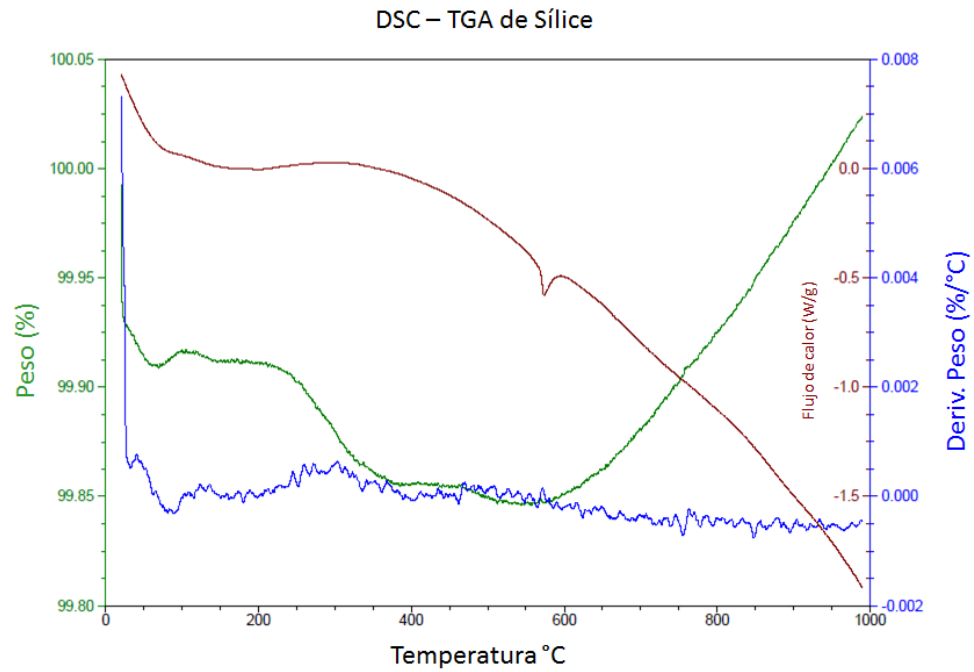
**Tabla 8-3.** *Cuantificación de elementos tóxicos en la arena sílice.*

<b>Elemento</b>	<b>% e.p. en la arena sílice</b>
Cr	0.0027
Cd	<0.0005
As	<0.0002
Ti	<0.012
Zn	0.013
Sb	<0.015
Fe	0.220
Pb	<0.001
Ni	<0.001

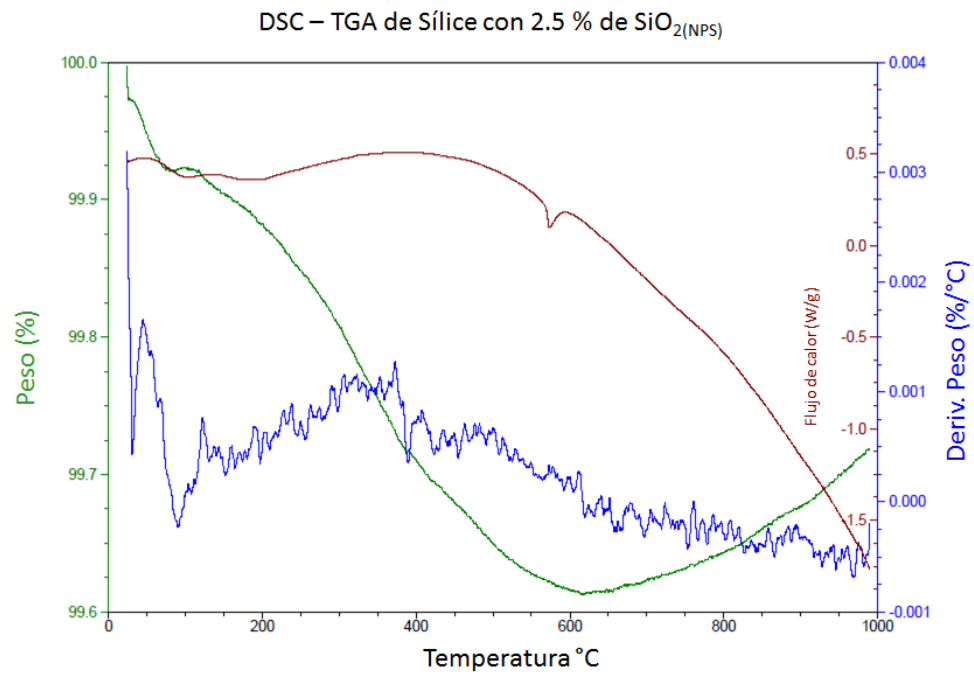
### **8.1.5 Análisis térmico diferencial, calorimetría de barrido y termogravimetría**

En la Figura 8-3, Figura 8-4, Figura 8-5 y Figura 8-6 se muestran las gráficas del análisis térmico diferencial (ATD), de calorimetría diferencial (siglas en inglés, DSC (Differential Scanning Calorimetry) y termogravimétrico (TG) de las mezclas de la Tabla 7-1 y de arena sílice sin  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ . En cada una de las figuras se aprecia la evaporación del agua alrededor de los 100 °C acompañada de una pérdida de peso. No obstante, en la Figura 8-3 y Figura 8-4 se aprecia una ganancia en peso después de los 600°C. Se postula que esta ganancia en peso es debido a la presencia de humedad en la arena sílice o un contenido considerable de oxígeno en la cámara del horno, esto genera la formación de algún compuesto. Sin embargo, se observa que conforme se incrementa el porcentaje de nanopartículas de sílice amorfa se inhibe la ganancia en peso (ver Figura 8-3, Figura 8-5 y Figura 8-6).

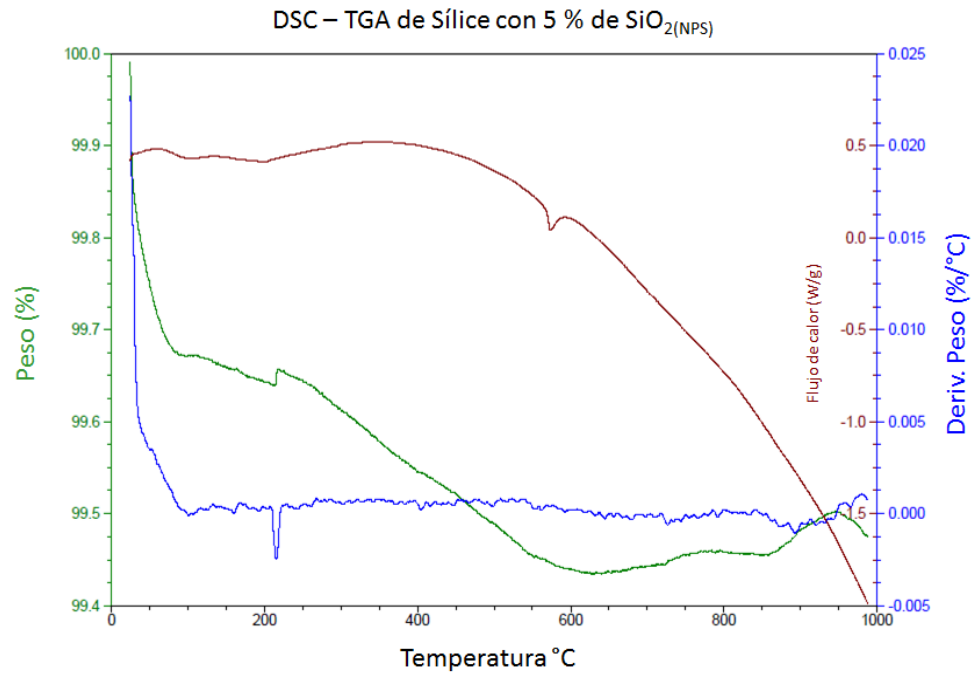
Por otro lado aproximadamente a los 550 °C se observa un cambio polimórfico de cuarzo bajo  $\alpha$  trigonal a cuarzo alto  $\beta$  hexagonal con un menor peso específico y estructura más abierta (ver Figura 8-3, Figura 8-4, Figura 8-5 y Figura 8-6).



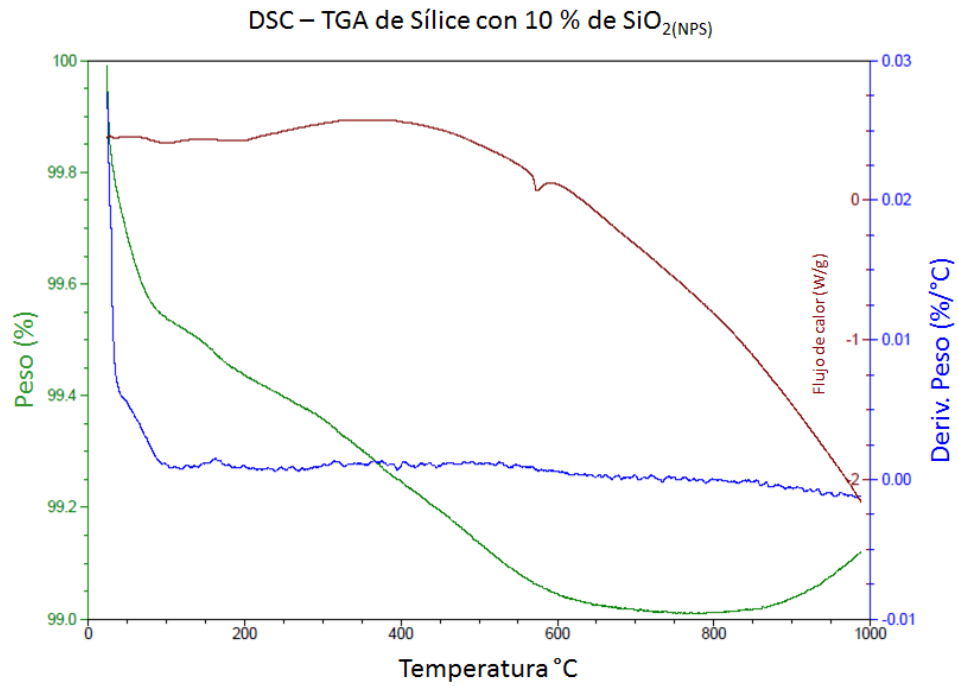
**Figura 8-3.** DSC – TGA de arena sílice.



**Figura 8-4.** DSC – TGA de la arena sílice con 2.5 % de SiO<sub>2</sub>(NPS).



**Figura 8-5.** DSC – TGA de arena sílice con 5 % de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ .



**Figura 8-6.** DSC – TGA de arena sílice con 10 % de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ .

### 8.1.6 Aleación de aluminio A332

Los resultados de espectrometría por chispa (Tabla 8-4), muestran la composición química de la aleación de aluminio A332. En la tabla puede observarse el porcentaje de Mg inicial de la aleación sin modificar.

**Tabla 8-4.** Composición química de la aleación A332.

Si (% e.p.)	Fe (% e.p.)	Cu (% e.p.)	Mg (% e.p.)	Cr (% e.p.)	Ni (% e.p.)	Zn (% e.p.)	Ca (% e.p.)	Pb (% e.p.)	Ti (% e.p.)	Al (% e.p.)
11.64	0.338	2.05	1.60	0.006	1.54	0.015	0.004	0.004	0.059	83.29

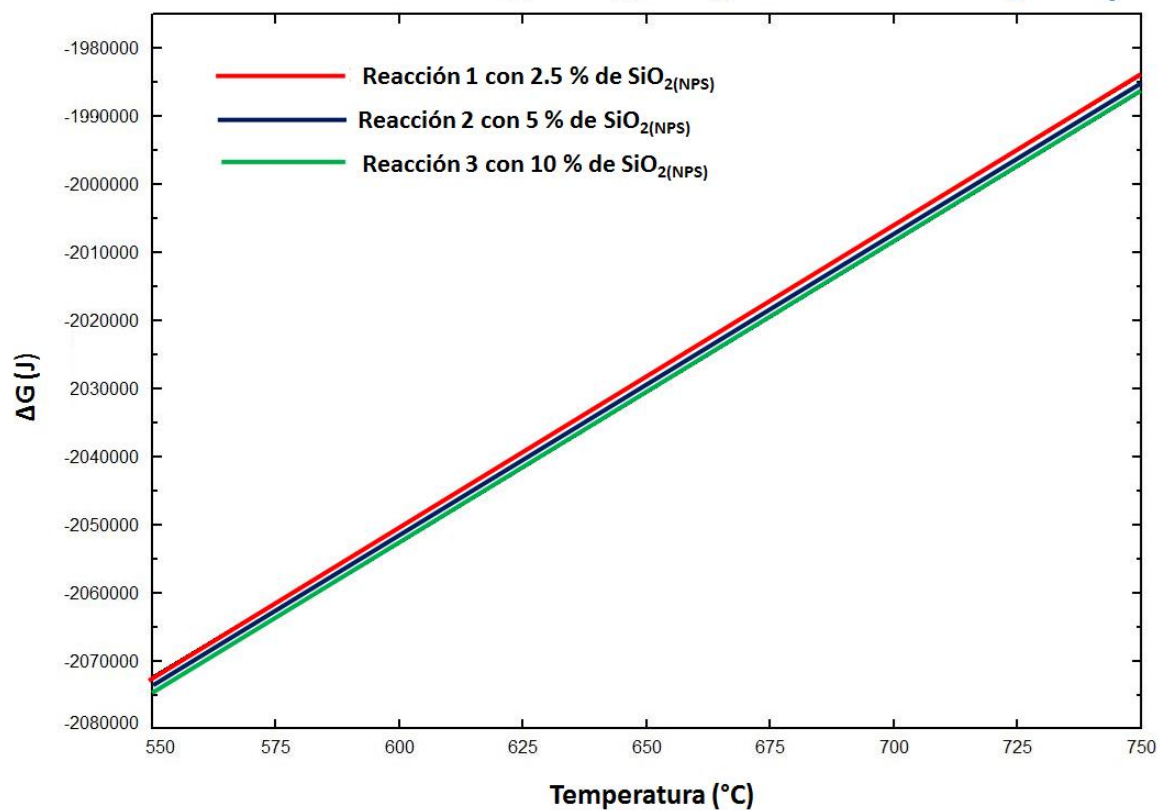
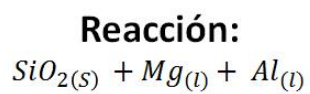
## 8.2 Predicciones termodinámicas de las reacciones químicas involucradas en la eliminación del magnesio

La factibilidad de la remoción de Mg empleando arena sílice con  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  es determinada termodinámicamente en el módulo de Equilib del paquete computacional FactSage, considerando la temperatura de 750 °C, 1 atm de presión, los moles de  $\text{O}_2$ , el contenido de Mg en la aleación de aluminio A332 y los contenidos de masa reales de las cargas para fundir son resumidos en la Tabla 8-5.

**Tabla 8-5.** Cantidades de los reactantes considerados en las predicciones termodinámicas a 750°C usando el módulo de Equilib de FactSage.

Mezclas	Al (kg)	Mg (kg)	$\text{SiO}_2$ (kg)
1) Arena sílice +2.5 % $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	6.00	0.096	0.0963
2) Arena sílice +5 % $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	6.00	0.096	0.01925
3) Arena sílice +10 % $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	6.00	0.096	0.03850

Los resultados obtenidos muestran una minimización de las energías libres de Gibbs en función del incremento en el contenido de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ . Figura 8-7.



**Figura 8-7.** Diagrama de las energías libres de Gibbs calculado en el paquete computacional FactSage.



### 8.3 Composición final de Mg en las aleaciones A380

Los lingotes vaciados después de cada fusión se analizaron químicamente por chispa para cuantificar el contenido final de Mg en las muestras sin y con  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ .

Se muestra en la Tabla 8-6 el peso de los lingotes antes y después de las fusiones y del material sobrante para calcular la eficiencia del proceso.

**Tabla 8-6.** Pesos y porcentajes de eficiencia del proceso de remoción de Mg

Muestras	$W_{\text{inicial}}$ (kg)	$W_{\text{final}}$ (kg)	$W_{\text{escoria}}$ (kg)	%Mg inicial	%Mg final	$\eta$ (%)
$\text{SiO}_2$	6	3.800	1.240	1.6	0.94	41.250
$\text{SiO}_2 + 2.5 \% \text{SiO}_2(\text{NPS})$	6	2.600	0.863	1.6	0.81	49.375
$\text{SiO}_2 + 5 \% \text{SiO}_2(\text{NPS})$	6	2.904	0.549	1.6	0.67	58.125
$\text{SiO}_2 + 10 \% \text{SiO}_2(\text{NPS})$	6	2.904	0.498	1.6	0.44	72.500

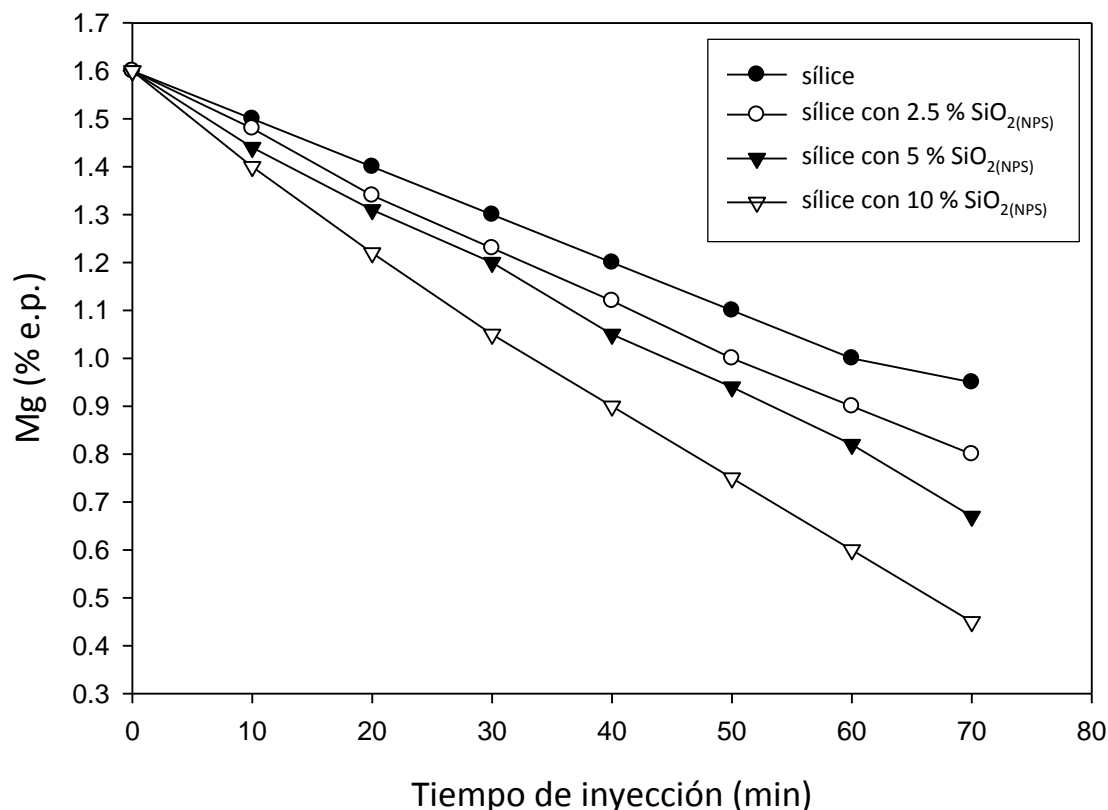
En la Tabla 8-6 además se observa la eficiencia de remoción de Mg ( $\eta$ ) para cada experimento. Es notable la eficiencia incrementa en las mezclas de arena sílice con 5 y 10%  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  debido a la energía superficial de la arena sílice que es modifica por las nanopartículas impregnada. Este hecho aumenta la cinética de eliminación de Mg. Por otra parte mediante el uso de mezclas de la arena sílice con nanopartículas, se generó una menor cantidad de escoria. Por otro lado, se forman compuestos de alta estabilidad térmica como son  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , así como  $\text{SiO}_2(\text{cuarzo})$  e identificados en la escoria por DR – X como se resume en la Tabla 8-7.

**Tabla 8-7.** Compuestos principales en la escoria identificados por difracción de rayos-X.

<b>Compuesto</b>	<b>Sílice</b>	<b>Arena sílice + 2.5 % SiO<sub>2</sub>(NPS)</b>	<b>Arena sílice + 5 % SiO<sub>2</sub>(NPS)</b>	<b>Arena sílice + 10 % SiO<sub>2</sub>(NPS)</b>
Al	X	X	X	X
Si	X	X	X	X
SiO <sub>2</sub> (cuarzo)	X	X	X	X
MgO(periclasa)	X	X	X	X
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (espinela)	X	X	X	X
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (forsterita)		X	X	X
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (corindón)	X			

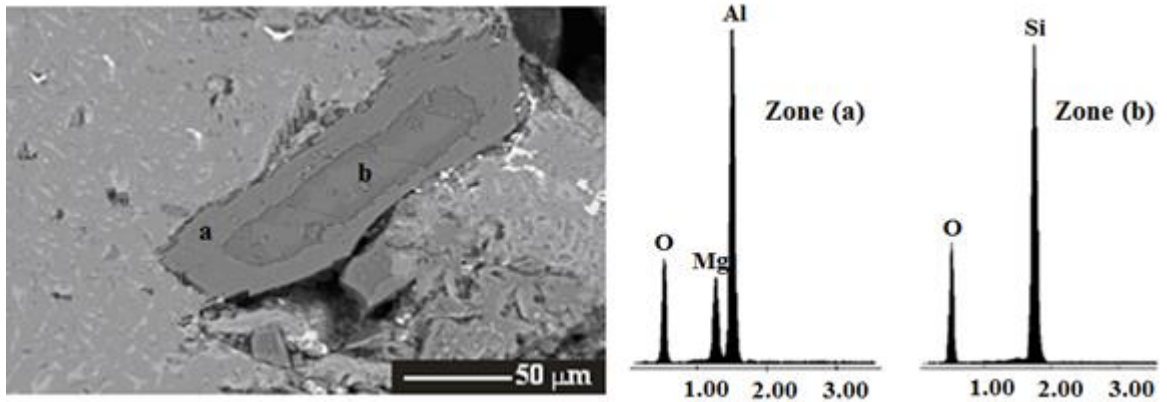
En base a los resultados de la Tabla 8-6 se procedió a graficar los valores de remoción del % e.p. de Mg en función del tiempo (Ver Figura 8-8). Cabe resaltar que el gráfico se obtuvo a partir de los valores de réplicas de muestras de cada 10 min de fusión.

### Eliminación de Mg en función del tiempo de inyección



**Figura 8-8.** Gráfica de la remoción de Mg en función del tiempo.

Se aprecia, en la Figura 8-8, que en los primeros 10 min de inyección existe una reducción de 1.6 a 1.4 % e.p. de Mg con 10 % de SiO<sub>2</sub>(NPS). Conforme incrementa el tiempo del proceso de remoción hasta los 70 min, se observa una remoción de 1.6 hasta 0.48 % e.p de Mg con 10 % de SiO<sub>2</sub>(NPS). Evidentemente, no se alcanza el contenido mínimo de 0.1 % e.p. de Mg que se requiere por norma para la industria automotriz. Se postula que durante la remoción del Mg en función del tiempo se forma una capa gruesa de  $MgAl_2O_4$  que es altamente estable a altas temperaturas y, en consecuencia interfiere con la difusión de especies químicas de Mg para eliminarse. Este hecho es consistente con la capa de  $MgAl_2O_4$  que se muestra en la Figura 8-9.



**Figura 8-9.** Imagen de electrones retrodispersados de una partícula de sílice semi-reaccionada y correspondiente EDX: **a)** Capa de  $MgAl_2O_4$  y, **b)** Centro sin reaccionar rico en  $SiO_2$ .

Es importante mencionar que la arena sílice sin  $SiO_{2(NPS)}$  elimina poco Mg (de 1.6 a 1 % e.p) y, sin embargo, la arena sílice impregnadas de  $SiO_{2(NPS)}$  incrementan gradualmente la eficiencia de remoción de Mg. Comparativamente, es relevante remarcar que en este proyecto de investigación se están empleando altos contenidos de Mg (1.6 % e.p) comparados con los que la literatura reporta (1 % e.p.)(Carmona, 2013).

### **8.3.1 Regresión lineal para la predicción de la tendencia del proceso de eliminación de Mg**

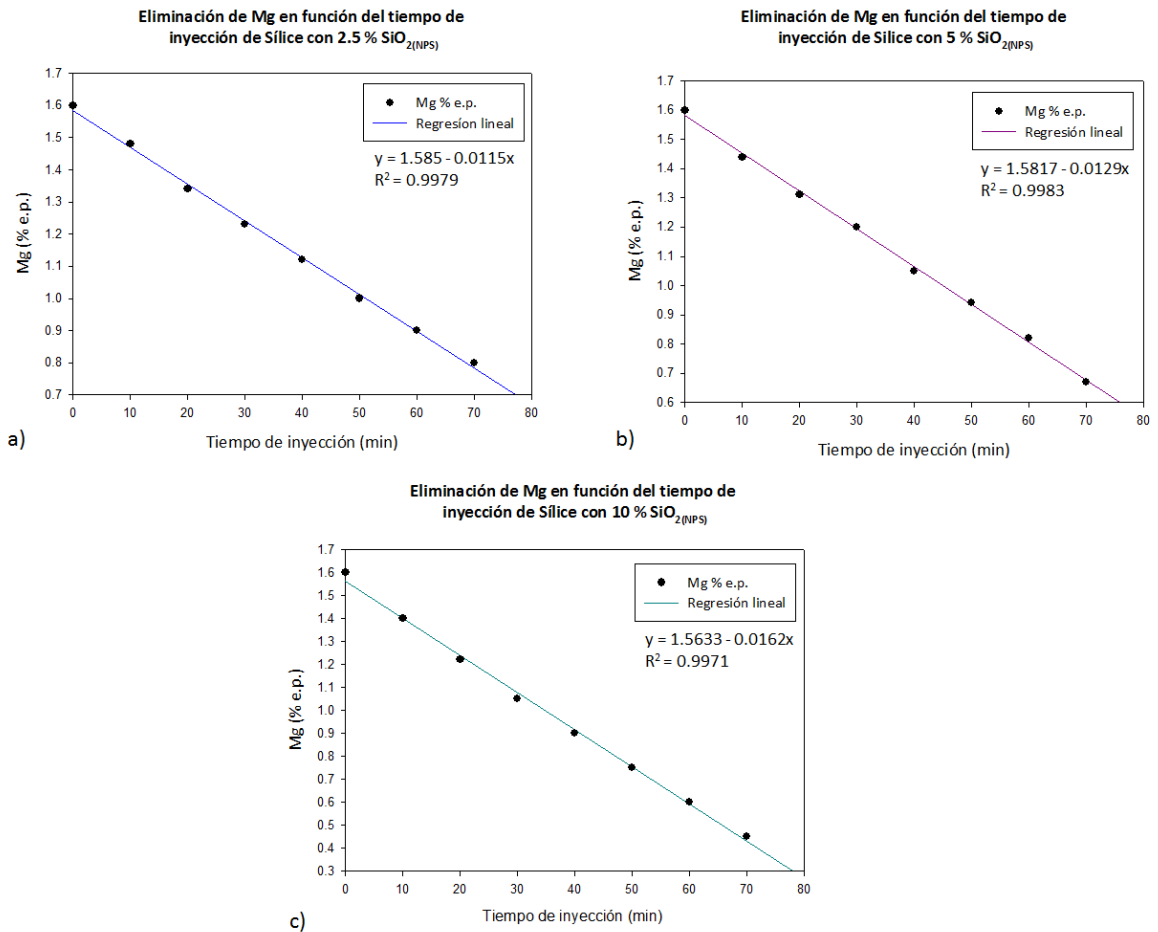
De acuerdo a la tendencia de eliminación de Mg empleando arena sílice sin y con  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  que es presentando en la Figura 8-8, es factible emplear una regresión lineal para analizar y establecer con fines predictivos una relación entre las variables dependientes e independientes. Por lo tanto, se calcula una regresión lineal para predecir el tiempo de inyección necesario para disminuir el contenido de Mg de las aleaciones de aluminio hasta 0.1 %.

A partir de la siguiente ecuación:

$$\textbf{Ecuación 8-1} \quad y = \beta_0 + \beta_1 x \text{ (Montgomery, 2004)}$$

Se obtuvo la regresión lineal de la eliminación de Mg en cada fusión tomando en cuenta como variable independiente cada una de las mezclas de arena sílice con  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  y, como variable dependiente el porcentaje en peso de Mg eliminado en función del tiempo de inyección. La Figura 8-10(a), (b) y (c) muestran la recta de regresión que se ajusta a las mediciones de la eliminación del Mg de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\textbf{Ecuación 8-2} \quad R^2 = \frac{SC_{error}}{SC_{total}} \text{ (Montgomery, 2004)}$$



**Figura 8-10.** Regresión lineal del proceso de eliminación de Mg para: **a)** inyección de arena sílice con 2.5 % de SiO<sub>2(NPS)</sub>, **b)** inyección de arena sílice con 5 % de SiO<sub>2(NPS)</sub> y, **c)** inyección de arena sílice con 10 % de SiO<sub>2(NPS)</sub>.

Por lo tanto, las ecuaciones que describen el comportamiento de cada uno de los procesos de eliminación son las siguientes:

- Para la mezcla de arena sílice con 2.5 % de SiO<sub>2(NPS)</sub>

$$\text{Ecuación 8-3} \quad y = 1.585 - 0.0115x$$

Por cada minuto de inyección se eliminó de la aleación 0.0115 % de Mg

- Para la mezcla de arena sílice con 5 % de SiO<sub>2(NPS)</sub>

$$\text{Ecuación 8-4} \quad y = 1.5817 - 0.0129x$$

Por cada minuto de inyección se eliminó de la aleación 0.0129 % de Mg.

- Para la mezcla de arena sílice con 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$

$$\textbf{Ecuación 8-5} \quad y = 1.5633 - 0.0162x$$

Por cada minuto de inyección se eliminó de la aleación 0.0162 % de Mg.

En base a las ecuaciones anteriores se encontraron los tiempos necesarios para disminuir el contenido de Mg de las aleaciones de aluminio hasta 0.1 % despejando la variable “x” de cada ecuación para una variable “y” igual a 0.1 %.

- Para la mezcla de arena sílice con 2.5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$

$$y = 1.585 - 0.0115x$$

$$0.1 = 1.585 - 0.0115x$$

$$x = -\frac{0.1 - 1.585}{0.0115}$$

$$x = 129.1304$$

- Para la mezcla de arena sílice con 5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$

$$y = 1.5817 - 0.0129x$$

$$0.1 = 1.5817 - 0.0129x$$

$$x = -\frac{0.1 - 1.5817}{0.0129}$$

$$x = 114.8604$$

- Para la mezcla de arena sílice con 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$

$$y = 1.5633 - 0.0162x$$

$$0.1 = 1.5633 - 0.0162x$$

$$x = -\frac{0.1 - 1.5633}{0.0162}$$

$$x = 90.3271$$

Los tiempos de inyección requeridos para la eliminación de Mg en cada una de las fusiones se enlistan en la Tabla 8-8 junto con el ajuste correspondiente que es un indicador del porcentaje de exactitud de la Ecuación 8-3, Ecuación 8-4 y Ecuación 8-5 para pronosticar el tiempo necesario para eliminar hasta 1.5 % de Mg.

**Tabla 8-8.** *Tiempos de inyección de la mezcla de arena sílice con  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  para la eliminación de hasta 1.5 % e.p. de Mg.*

<b>Fusión</b>	<b>Tiempo de Inyección</b>	<b>Bondad de ajuste <math>R^2</math></b>
1 con mezcla 1	129.1304 min	0.9979 (99.97 %)
2 con mezcla 2	114.8604 min	0.9983 (99.83 %)
3 con mezcla 3	90.3271 min	0.9971 (99.71 %)

De acuerdo a los datos obtenidos de las fusiones anteriores es factible establecer los parámetros adecuados para la eliminación de Mg, como el tiempo de inyección, y controlar la concentración final de Mg en la aleación introduciendo únicamente en alguna de las ecuaciones de regresión lineal la concentración final de Mg que se busca obtener. Obviamente, si la tendencia de la eliminación de Mg es lineal.



#### 8.4 Análisis microestructural de la aleación Al – Si

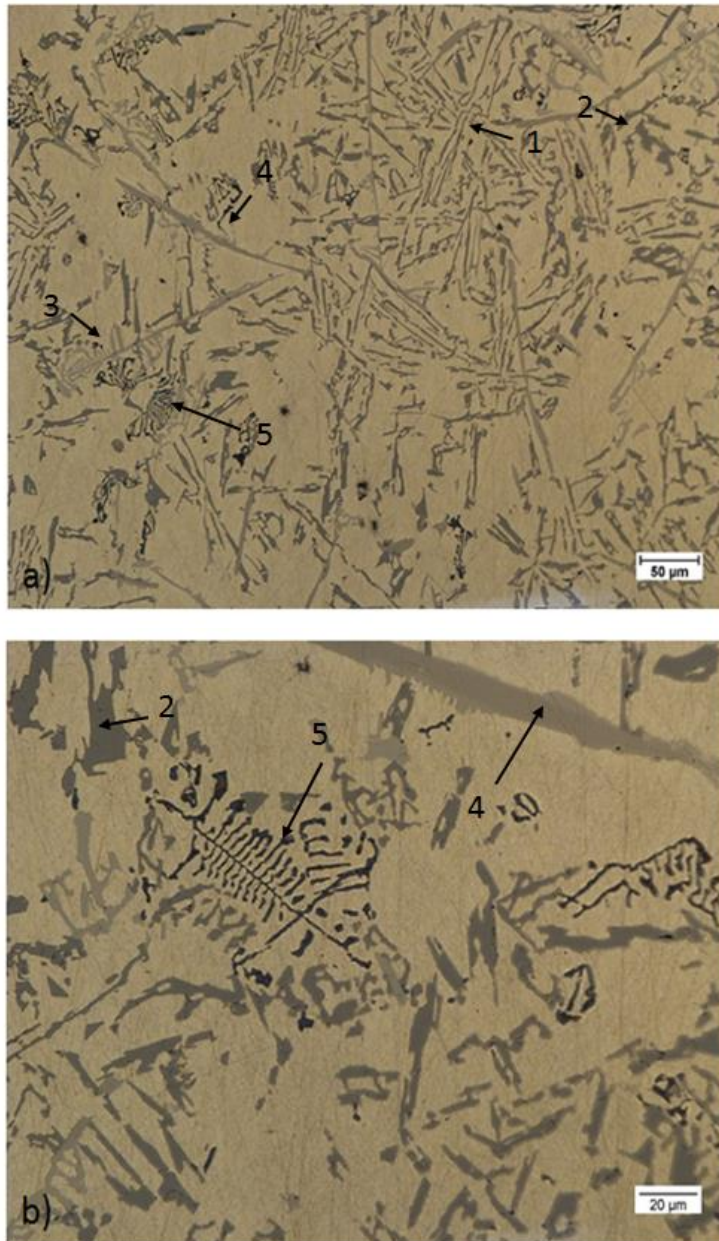
En la aleación A380, el Cu junto con el Si disminuye el punto de vaciado en las aleaciones Al – Si. Otros elementos como el Zn, Fe, Mg y Mn mejoran las propiedades mecánicas(Gowri, 1994). En la Tabla 8-9 se muestran algunos de los efectos de los elementos de aleación sobre la aleación A380.

**Tabla 8-9.** Elementos de aleación y su efecto en la aleación A380(Gowri, 1994).

Elemento	Efecto en las aleaciones Al – Si
Cobre	Mejora las propiedades mecánicas a bajas y moderados incrementos de temperatura
Magnesio	Aumenta la resistencia y dureza, además coadyuva a que la aleación responda favorablemente al tratamiento térmico
Hierro	Aumenta la resistencia y evita la adherencia al acero de fundición
Manganeso	Dependiendo del contenido en hierro y la velocidad de enfriamiento, incrementa la resistencia mecánica y dureza

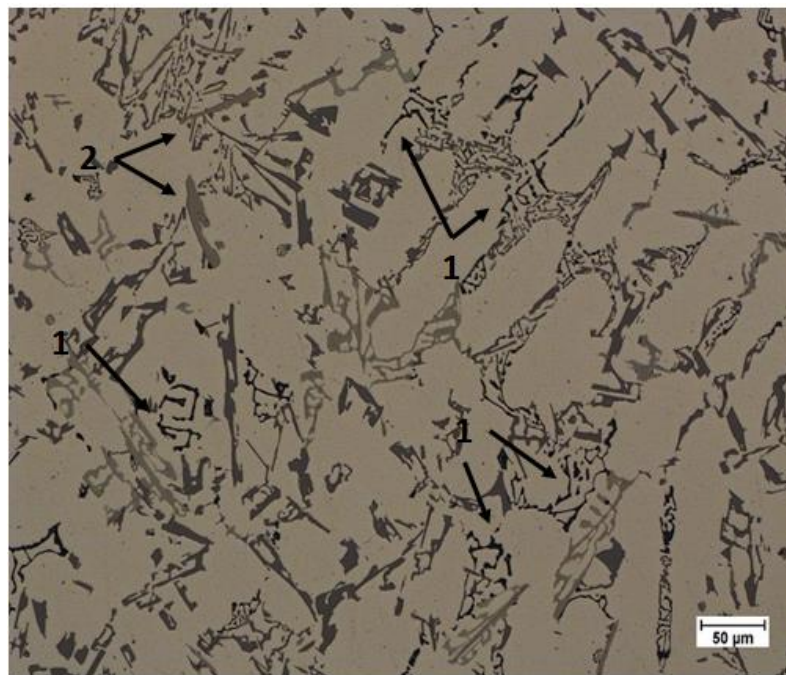
Las propiedades de las aleaciones A380 dependen de la finura de la microestructura y la distribución de las fases, las cuales a su vez son fuertemente influenciadas por la velocidad de solidificación y la composición química de la aleación. La velocidad de solidificación de la aleación controla la finura de la microestructura y esto depende del tipo de vaciado: arena, molde permanente, fundición a presión, etc. La forma y distribución de las fases está controlada por la concentración de los principales elementos de aleación e impurezas(Gowri, 1994).

En la Figura 8-11(a) y (b) se muestran microestructuras de las mezclas de arena sílice con 2.5 % de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  después del proceso de inyección a 70 min.



**Figura 8-11** Microestructuras de la aleación A380 con 2.5 % de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ . **a)** Estructura a 200X y **b)** estructura a 500X. 1) eutético de silicio, 2) silicio, 3)  $\alpha$  -  $(\text{AlFeSi})$ , 4)  $\beta$  -  $(\text{AlFeSi})$  y 5)  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

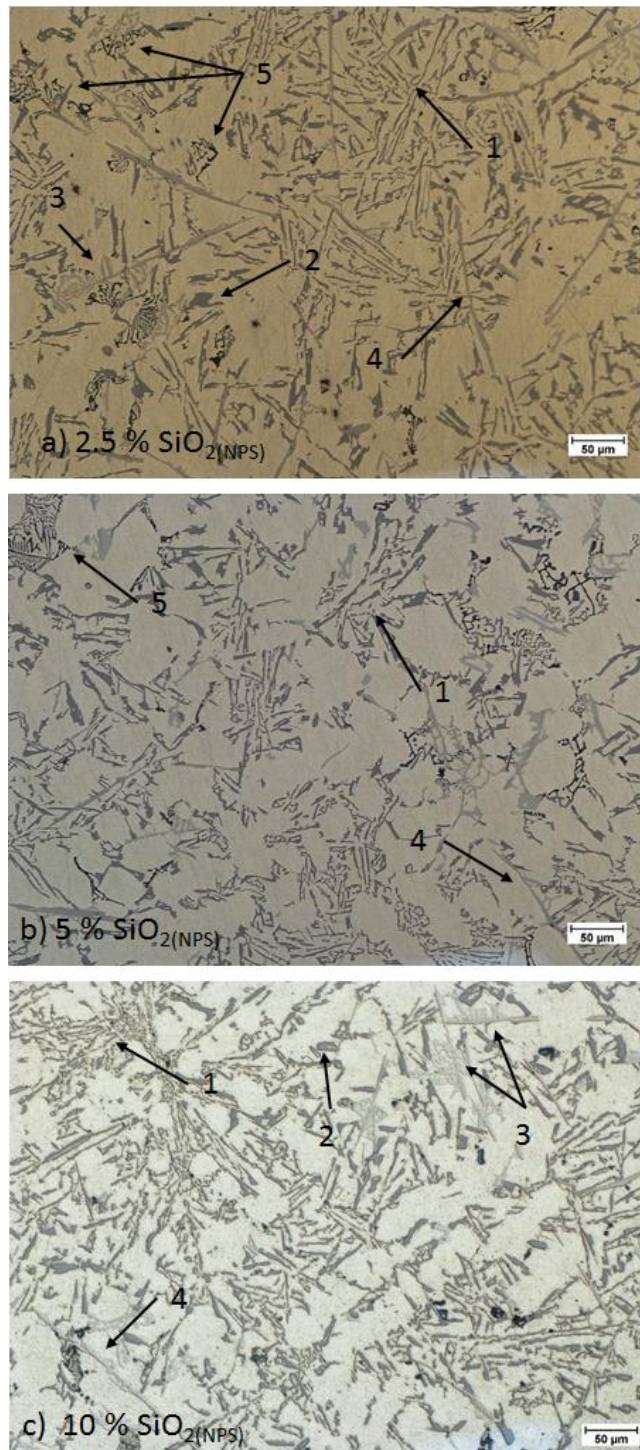
En las micrografías se aprecian eutécticos de silicio e intermetálicos de hierro  $\alpha$  y  $\beta$ , así como de siliciuro de magnesio ( $Mg_2Si$ ). Las dos formas de intermetálicos de hierro son la fase  $\beta$  ( $Al_5FeSi$ ) en forma de aguja y la fase  $\alpha$  en forma de escritura china  $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ . A detalle se observan tamaños grandes de intermetálicos tipo  $\beta$ , que de acuerdo a la literatura (Perales, 2008), (Gowri, 1994) disminuyen las propiedades mecánicas en las aleaciones de aluminio. Comparativamente, el tamaño de estos intermetálicos son menores con respecto a las muestras sin mezclarlas con  $SiO_{2(NPS)}$  (Figura 8-12).



**Figura 8-12.** Microestructura de la aleación ajustada A332 con 1.6 % de Mg antes del proceso de inyección de arena sílice con  $SiO_{2(NPS)}$ . 1)  $Mg_2Si$  y 2)  $\beta - (AlFeSi)$ .

Por otro lado, en la Figura 8-13 se muestran las microestructuras de las fusiones con las mezclas 1, 2 y 3 (ver Tabla 7-1). En la Figura 8-13(a) (mezcla 1: con 2.5 % de  $SiO_{2(NPS)}$ ) se observa una gran cantidad de silicio eutéctico en forma de barras, en color gris oscuro, así como el intermetálico  $\beta$  de  $Fe(Al_5FeSi)$  en forma de agujas delgadas, en color gris claro. Comparativamente, se aprecia un tamaño mayor con respecto a los

intermetálicos  $\alpha - (Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2)$ , en forma de escritura china, así como en menor cantidad. Además, se observa el  $Mg_2Si$  en forma de escritura china en color negro. En la Figura 8-13(b) se muestra (mezcla 2: con 5 % de  $SiO_{2(NPS)}$ ) una disminución de tamaño del silicio acicular y, una menor cantidad y relativa dispersión de los intermetálicos  $\beta$ . En contraste, en la Figura 8-13(c) (mezcla 3: con 10 % de  $SiO_{2(NPS)}$ ) se aprecian mayores cambios en la microestructura, las placas de silicio son más segmentadas y gruesas. Asimismo se observa una notoria disminución de los intermetálicos de Fe  $\beta$  y una disminución del  $Mg_2Si$ , en comparación con las microestructuras de la Figura 8-13(a) y (b). La disminución de la cantidad de  $Mg_2Si$  es debido a la remoción de Mg durante el proceso de fusión.



**Figura 8-13.** Microestructuras de la aleación A380 con diferentes contenidos de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ . **a)** Aleación A380 con 2.5 % de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ , **b)** aleación A380 con 5 % de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  y, **c)** aleación A380 con 10 % de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ . 1) eutéctico de silicio, 2) silicio, 3)  $\alpha - (\text{AlFeSi})$ , 4)  $\beta - (\text{AlFeSi})$  y 5)  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

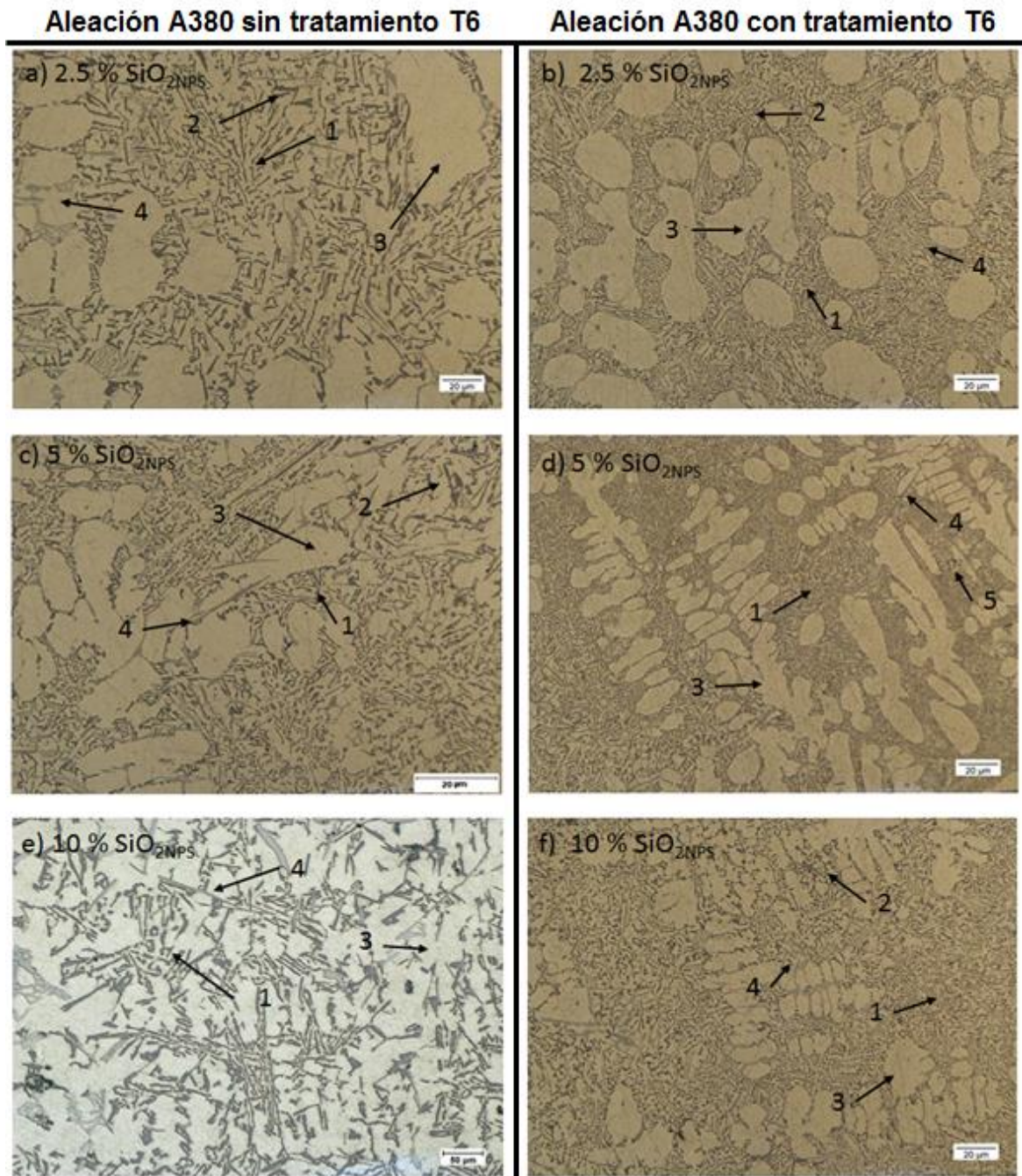
En base a lo anterior, se postula que el incremento de 10 % de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  en la mezcla de la arena sílice disminuye el contenido final de Mg, por lo tanto, de alguna manera interfiere en la nucleación y crecimiento de los intermetálicos  $\beta\text{-AlFeSi}$ . Esta fenomenología asociada al crecimiento de fases fuera del equilibrio en las aleaciones Al – Si es benéfica, ya que se reduce el efecto negativo de las agujas largas de la fase  $\beta$  – AlFeSi. Evitando la disminución de las propiedades mecánicas. Cabe mencionar que la fase  $\alpha$  – AlFeSi de morfología en escritura china es relativamente menos nociva (Perales, 2008).

## 8.5 Tratamiento térmico

### 8.5.1 Análisis de la microestructura después del tratamiento térmico

El tratamiento de solubilización y envejecido empleado en la aleación A380 consistió en el calentamiento a una temperatura T6 para disolver partículas ricas en Cu y Mg que se formaron durante la solidificación. Posteriormente, se templaron para obtener una solución sólida sobresaturada de átomos de soluto en la matriz de aluminio y, finalmente se llevó a cabo el endurecimiento por precipitación mediante un envejecimiento artificial. Los cambios microestructurales debidos al tratamiento T6 se muestran en la Figura 8-14.

En la Figura 8-14(a), (c) y (d) se muestran las microestructuras de las aleaciones con 2.5, 5 y 10 %  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sin tratamiento térmico. Generalmente, las microestructuras están compuestas del eutéctico de Si e intermetálicos tipo  $\beta$  sobre la matriz  $\alpha$  – Al. A detalle, en la Figura 8-14(c), se aprecia el precipitado  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . En forma comparativa, en las Figuras 8-14(b), (d) y (f) se muestran las mismas aleaciones con tratamiento térmico. Es evidente el cambio microestructural en morfología y tamaño de los intermetálicos tipo  $\beta$ . Así mismo, se aprecia que el Si tiene una morfología globular debido al tratamiento térmico de envejecimiento artificial. Se plantea que durante el tratamiento térmico, los procesos difusivos alteran la estabilidad fisicoquímica de los intermetálicos de  $\alpha$  –  $\text{AlFeSi}$  y  $\beta$  –  $\text{AlFeSi}$ . Permitiendo que durante la etapa del temple se fragmenten y re – disuelvan. Este hecho es consistente con la reducción del tamaño del precipitado  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (Figura 8-14 (d)).



**Figura 8-14.** Microestructuras de las aleaciones A380. **a)** A380 con 2.5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sin T6, **b)** A380 con 2.5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  con T6, **c)** A380 con 5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sin T6, **d)** A380 con 5 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  con T6, **e)** A380 con 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sin T6 y **f)** A380 con 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  con T6. En 1) Eutéctico de silicio, 2) Si, 3)  $\alpha\text{-Al}$ , 4)  $\beta\text{-AlFeSi}$  y 5)  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .



## 8.6 Pruebas mecánicas

### 8.6.1 Ensayo de tensión

En la Tabla 8-10 se resumen los resultados del ensayo de tensión de las probetas sin tratamiento y con tratamiento térmico. Se observa que de acuerdo al contenido de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ , que se inyectó en la aleación de Al, incrementan los valores de resistencia última a la tensión y deformación. Lo anterior sugiere una mejoría en los valores de la resistencia a la deformación plástica y ductilidad. Además, se observa una disminución en el módulo de Young, en consecuencia, la rigidez del material. Sin embargo, el incremento del límite elástico, en función del contenido de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ , es capaz de tener una mayor deformación plástica combinado con un mayor resistencia última a la tensión (Callister, 1995).

**Tabla 8-10.** Resultados del ensayo de tensión de las aleaciones A380 con 2.5, 5 y 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sin y con tratamiento térmico T6.

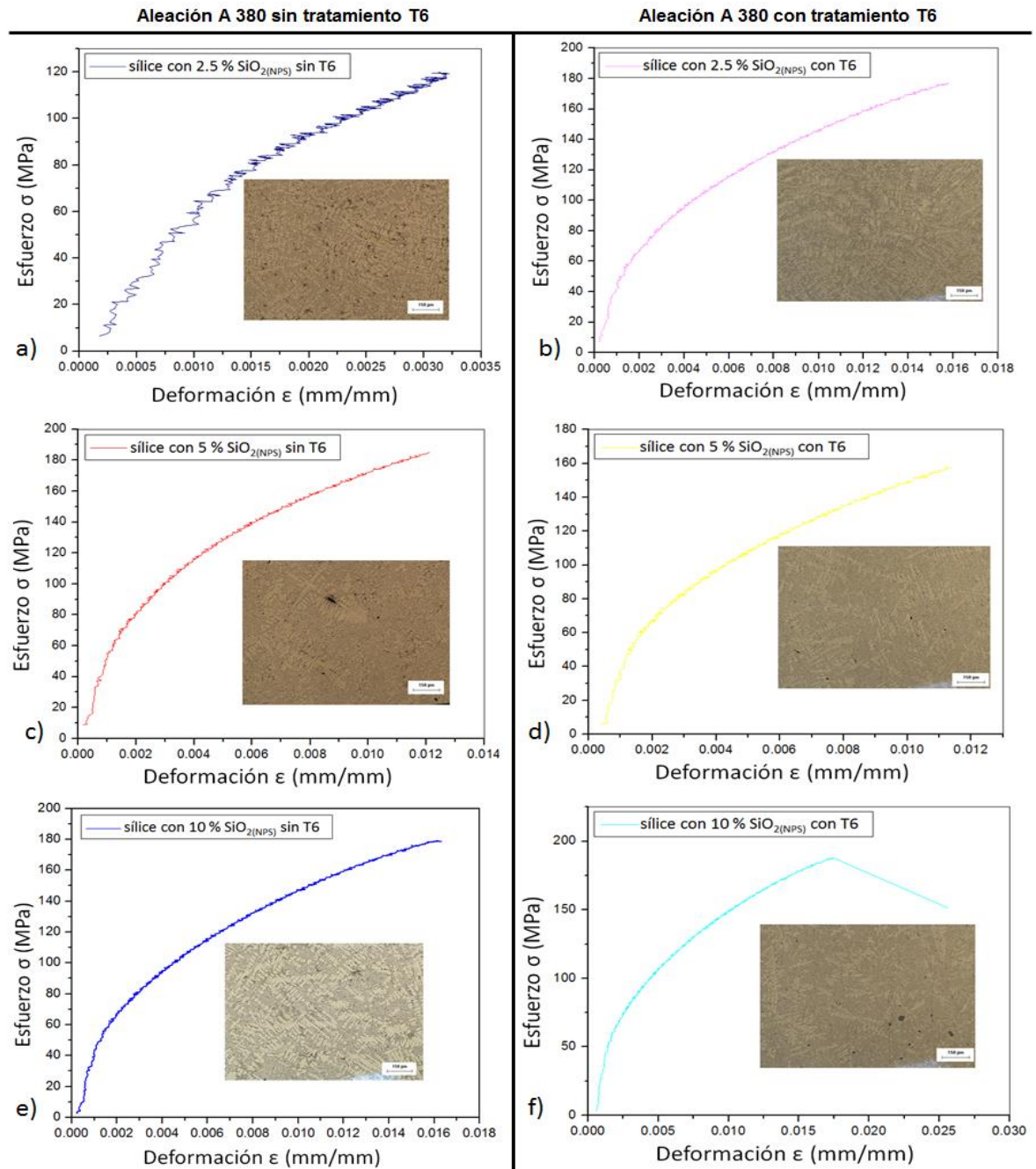
Aleación A 380	Diámetro (mm)	Carga máxima (N)	UTS (MPa)	Deformación (mm/mm)	Módulo de Young (MPa)	Límite elástico (MPa)
<b>Sin tratamiento térmico</b>						
2.5 % de NPS	6.385	2877.7335	90	0.2135	57.292	6.646
5 % de NPS	6.475	5339.3385	162.35	0.9345	56.537	106.7315
10 % de NPS	6.477	5573.8511	164.2	1.011	50.192	109.0235
<b>Con tratamiento térmico T6</b>						
2.5 % de NPS	6.385	5281.483	164.9	1.163	54.2793	102.0615
5 % de NPS	6.48	4638.511	140.5	0.7675	47.4207	110.3105
10 % de NPS	6.48	5956.8725	180.55	1.3775	42.5239	112.119

Los resultados de tensión son consistentes con las microestructuras mostradas en la Figura 8-14.

Antes de discutir los resultados de los ensayos de tensión, las curvas y microestructuras se anexan por separado en el Apéndice A (pág. 115) con el fin de tener una mejor apreciación a detalle de los valores y de las fases en las microestructuras inmersas en las mismas. En la Figura 8-15 se muestran curvas de Esfuerzo – Deformación real y la microestructura correspondiente a cada aleación sin y con tratamiento térmico T6. Globalmente, en las muestras sin tratamiento térmico disminuyen su ductilidad debido a la morfología y tamaño de los intermetálicos base Fe. Cabe mencionar que la curva de la Figura 8-15(a) muestra un flujo plástico heterogéneo debido a que las muestras presentaban una gran cantidad de poros, motivo por el cual la muestra fractura a bajos niveles de deformación. Sin embargo, en este trabajo de investigación es considerada esta curva real para fines comparativos. Mientras tanto, en las muestras sin tratamiento térmico T6 de la Figura 8-15(c) y (e), se aprecia que conforme incrementa el contenido de 5 y 10% de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  el esfuerzo a la fractura real permanece aproximadamente igual ( $\approx 180$  MPa). No obstante, la deformación incrementa aproximadamente hasta 0.017 mm/mm en la muestra tratada con 10% de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ .

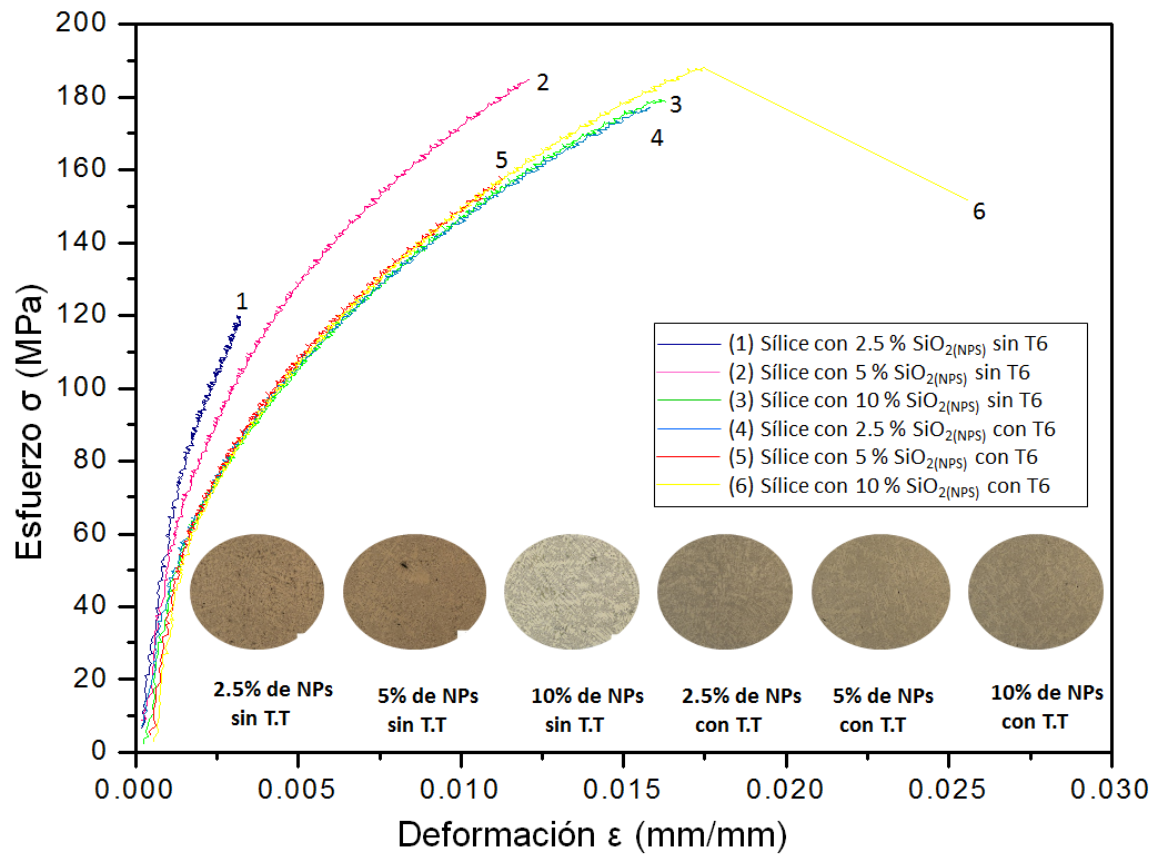
Las muestras con tratamiento térmico T6 tienen valores de resistencia a la fractura menores a 180 MPa (Figura 8-15(b), (d) y (f)). Sin embargo, se resalta que las muestras tratadas con mezclas de arena sílice y 10% de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  tienen una deformación de 0.017 mm/mm (Figura 8-15(f)). Mismo valor de deformación se obtuvo en la muestra sin tratamiento térmico (Figura 8-15(e)). Lo anterior sugiere que en las muestras tratadas con 10% de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  y tratada térmicamente, el mecanismo de fractura dúctil es activado por la coalescencia y crecimiento de poros. Esta afirmación es consistente por la caída abrupta del esfuerzo a un valor de 175 MPa. Por lo tanto, en ciertos casos, la resistencia a la fractura mecánica se debe al nivel de porosidad de las muestras. Sin embargo, no desacredita los efectos de los tratamientos térmicos T6 en mezclas de arena sílice con  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  sobre las propiedades mecánicas que están asociadas con los cambios microestructurales.

Reportes en la literatura(Callister, 1995) establecen que la disminución de impurezas (intermetálicos del tipo  $\beta$  –  $\text{Al}_5\text{FeSi}$  y  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) en la aleación aumenta la dureza y la resistencia a la tensión debido a la formación de soluciones solidas sustitucionales o intersticiales, debido a que los átomos de impurezas en solución producen una deformación de la red en los átomos del solvente (aluminio).



**Figura 8-15.** Curvas de Esfuerzo – Deformación real de las aleaciones A380 y micrografía de la estructura presente en cada aleación con **a)** arena sílice con 2.5 % de SiO<sub>2(NPS)</sub> sin T6, **b)** arena sílice con 2.5 % de SiO<sub>2(NPS)</sub> con T6, **c)** arena sílice con 5 % de SiO<sub>2(NPS)</sub> sin T6, **d)** arena sílice con 5 % de SiO<sub>2(NPS)</sub> con T6, **e)** arena sílice con 10 % de SiO<sub>2(NPS)</sub> sin T6 y, **f)** arena sílice con 10 % de SiO<sub>2(NPS)</sub> con T6.

Con fines comparativos, en la Figura 8-16 se muestran en conjunto curvas de Esfuerzo– Deformación real y las microestructuras correspondientes por cada muestra sin y con tratamiento térmico T6.



**Figura 8-16.** Curvas de Esfuerzo – Deformación real de las aleaciones A380 con 2.5, 5 y 10 % de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  sin y con tratamiento térmico.

### 8.6.2 Ensayo de dureza

En la Tabla 8-11 se resumen los valores correspondientes a la dureza por cada indentación. Adicionalmente, se realizó un promedio de la dureza y se obtuvo el error de medición para establecer el grado de homogeneidad de la microestructura.

**Tabla 8-11.** Resultados del ensayo de dureza Brinell en las aleaciones A380 con 2.5, 5 y 10 % e.p. de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ .

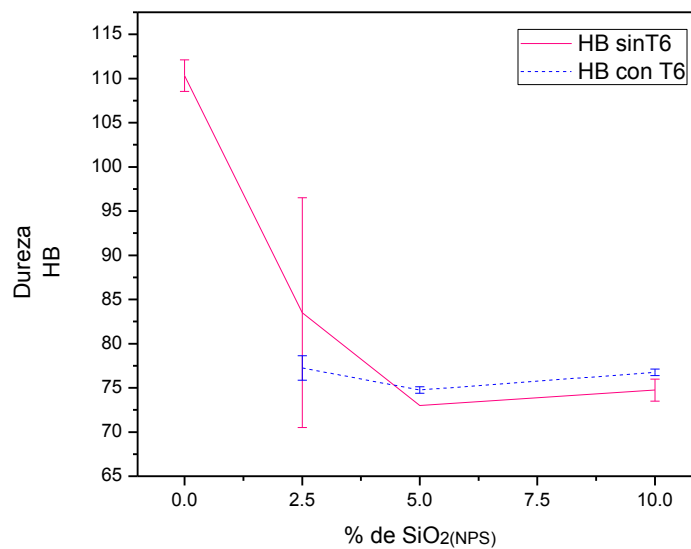
Sin tratamiento térmico						
Aleaciones	2.5 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$		5 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$		10 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$	
Indentación	HB	Diámetro	HB	Diámetro	HB	Diámetro
1	69	2.09	74	2.06	73	2.08
2	71	2.02	73	2.04	78	2.03
3	70	2.03	73	1.97	74	1.93
4	96	1.79	72	2.05	75	2.01
5	97	1.78	73	2.04	73	2.04
6	101	1.74	73	2.04	77	1.98

Promedio	83.5		73		74.75	
Error de medición	13		0		1.25	

Con tratamiento de solubilización y envejecido						
Aleaciones	2.5 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$		5 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$		10 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$	
Indentación	HB	Diámetro	HB	Diámetro	HB	Diámetro
1	80	1.95	75	2.01	74	2.02
2	73	2.04	74	2.02	74	2.02
3	80	1.95	75	2.01	77	1.98
4	75	2.01	73	2.03	77	1.98
5	77	1.99	75	2.01	76	2
6	77	1.99	73	2.04	77	1.98

Promedio	77.25		74.75		76.75	
Error de medición	1.375		0.375		0.375	

La muestra de la mezcla de arena sílice con 2.5% de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  sin tratamiento térmico T6 tienen valores de dureza más altos de 83.5 HB, aproximadamente (Ver Figura 8-17). Sin embargo, presenta un error de medición mayor con respecto a las demás mediciones, debido a la heterogeneidad microestructural anteriormente discutida. Conforme se incrementa el contenido de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  en el proceso de remoción de Mg, la dureza disminuye entre 73 y 74 HB y, el error de medición se acorta debido a una mejor homogeneización de la microestructura. Reportes en la literatura (Verhoeven, 1987), (Carlos Ferrer Giménez & Borrás, 2003) sugieren que la disminución en la propiedades mecánicas es debido a los efectos de la microsegregación (diferencias en composición química). No obstante, los tratamientos térmicos permiten eliminar o disminuir la microsegregación. Este hecho es consistente con los valores de dureza y disminución de los errores de medición en las muestras tratadas térmicamente, así mismo asociado a la homogeneización de la microestructura (Figura 8-17). Los valores con 2.5, 5 y 10% de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  oscilan entre 75 y 73 HB, y los errores de medición se reducen.



**Figura 8-17.** Gráfico de la dureza en función del porcentaje de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ .

Las propiedades mecánicas de las aleaciones Al – Si dependen de la microestructura y composición química. La microestructura de la aleación es factible de modificarla al desplazar las líneas de equilibrio de los puntos invariantes por adición de modificadores y velocidades de enfriamiento. En el caso del tratamiento T6 (solución y envejecimiento) se produce una serie de cambios en la microestructura. Estos cambios suceden en función de la cantidad y distribución de los precipitados durante el proceso de envejecimiento artificial (ver Figura 8-14). Por lo tanto, el endurecimiento por envejecimiento juega un papel importante en la determinación de la microestructura final y las propiedades mecánicas de las aleaciones. Las propiedades mecánicas (Brinell de dureza y resistencia a la tensión) aumentan después del endurecimiento por precipitación.



## 9 CONCLUSIONES

- A partir del estudio realizado es factible remover Mg en aleaciones de Al–Si a través de la inyección de mezclas de arena sílice con nanopartículas de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ .
- El máximo porcentaje en peso de remoción de Mg se obtuvo con la mezcla 3: arena sílice con 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  debido al mayor contenido de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  que proporciona una mayor área superficial.
- La formación de una capa rica en  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (espinela) de alta estabilidad térmica interfiere en la remoción de Mg.
- Debido al comportamiento lineal del proceso los tiempos para remover 1.5 % e.p. de Mg para cada mezcla fueron: 129.13 min para la inyección de la mezcla 1, 114.86 min para la mezcla 2 y 90.32 min para la mezcla 3.
- Si bien no se obtuvieron los porcentajes de eliminación esperados en un tiempo menor a los 60 min, el proceso se llevó a cabo con poca producción de dross (material de alta densidad rico en intermetálicos remanente en el fondo del crisol) y escoria, lo que implica una menor producción de desechos.
- Debido a la naturaleza no toxica de los materiales utilizados en la inyección, su manejo no presenta riesgos a la salud y en la disposición de los desechos no se genera residuos dañinos al ambiente.
- Los principales compuestos formados para la remoción de Mg es la  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  y la periclasa ( $\text{MgO}$ ).
- Las fases intermetálicas mas influyentes sobre la microestructura presentes en las aleaciones fueron las correspondientes al grupo estequiométrico AlFeSi: tipo  $\alpha$  (en forma de esqueleto de pescado o de escritura china) y  $\beta$  (en forma de agujas o acicular).
- Se encontró que conforme aumenta el contenido de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  disminuye el porcentaje de Mg en la aleación y en consecuencia los

intermetálicos  $\beta$  – AlFeSi disminuyen su tamaño. Adicionalmente, tienen una mejor distribución.

- Se observa un refinamiento dendrítico mejor en las muestras con tratamiento térmico T6 y, una modificación de la morfología, tamaño y distribución de las fases.
- El tratamiento térmico T6 homogeneiza la microestructura y mejora la respuesta mecánica de la aleación.
- Las propiedades mecánicas de las aleaciones se vieron influenciadas por la presencia de los intermetálicos AlFeSi y porosidad.
- Las muestras ensayadas por tensión y mezcladas con arena sílice y 10 % de  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  presentan una mejor remoción de Mg y valores de deformación aproximadamente 0.017 mm/mm a niveles de resistencia a la fractura de 178 MPa. En contraste en la aleación sin T6 se tienen valores de deformación de 0.0782 mm/mm a una resistencia a la fractura de 151 MPa.
- La dureza disminuye en las aleaciones procesadas con mezclas de arena sílice y  $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$  y tratamiento térmico T6. Es decir, presentan una mejor homogeneidad microestructural.

## 10 BIBLIOGRAFIA

ASTM. (1984). ASTM B85: Standard Specification for Aluminum-Alloy Die Castings.

ASTM. (2013). ASTM E8/E8M - 13a: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. <http://doi.org/10.1520/E0008>

ASTM. (2014). ASTM E10 - 14: Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials 1. <http://doi.org/10.1520/E0010-14>.

Callister, W. D. (1995). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. (Reverté, Ed.) (3a edición).

Carlos Ferrer Giménez, & Borrás, V. A. (2003). *Tecnología de materiales*. (U. P. de Valencia, Ed.) (1a edición).

Carmona, F. (2013). Magnesium removal from aluminum molten alloys using silica based minerals and waste from coal - fired power (cenospheres). *Chemical Technology an Indian Journal*, 8(4), 2–7.

Escobedo, J. C., Hernández, J. F., Escobedo, S., Flores, A., & Cortés, D. A. (2003). Estudio cinético de la eliminación de magnesio en las aleaciones de aluminio mediante la inyección de polvos de sílice, 172(c), 172–182.

Flores, A., Macías, E., Muñiz, R., Torres, J., & Rodríguez, N. (2008). Estudio del mecanismo de reacción durante la refinación de magnesio de aleaciones de aluminio líquidas usando partículas de SiO<sub>2</sub>, 44(2), 138–150.

Gowri, S., & Samuel, F. H. (1994). Effect of Alloying Elements on the Solidification Characteristics and Microstructure of Al-Si-Cu-Mg-Fe 380 Alloy, 25(February).

Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption surface area and porosity*. (P. Academic, Ed.) (2nd ed.).

Hashiguchi, T., & Sueyoshi, H. (2010). Removal of Magnesium from Molten Aluminum Scrap by Compound-Separation Method with Shirasu. *Materials Transactions*, 51(5), 838–843. <http://doi.org/10.2320/matertrans.MH200914>

Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., & Yokoyama, T. (2007). *Nanoparticle Technology Handbook. Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki* (First). Elsevier B.V.

Hurtalová, L., Belan, J., Tillová, E., & Chalupová, M. (2012). Changes in Structural Characteristics of Hypoeutectic Al-Si Cast Alloy after Age Hardening, *18*(3).

Hurtalová, L., Tillová, E., Chalupová, M., & E Ďuríníková. (2012). EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION OF SECONDARY Al-Si CAST ALLOY ON INTERMETALLIC PHASES . *Mach Technol Mater*, 11–14.

ISO. (2002). TECHNICAL SPECIFICATION ISO / TS 16949.

Jearl, W. (2008). *Fundamentos de fisica* (8th ed.).

Llinàs, M. C., & Sánchez-garcía, D. (2014). Nanopartículas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina, 20–31.

Montgomery, D. C. (2004). *Diseño y análisis de Experimentos*. (LIMUSA, Ed.) (2a ed.).

Mostafa, K., Azarbarmas, M., Emamy, M., & Alipour, M. (2013). Microstructure , hardness and tensile properties of A380 aluminum alloy with and without Li additions. *Materials Science & Engineering A*, *582*, 409–414. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2013.05.088>

Muñoz-Arroyo, R., Escobedo-Bocardo, J. C., Hernández-García, H. M., Cortés-Hernández, D. a., Terrones-Maldonado, M., Rodríguez-Pulido, a., & Hernández-Piñero, J. L. (2010). Estudio del mecanismo de eliminación demagnesio de aleaciones Al-Si en estado líquido mediante inyección de minerales base sílice. *Revista de Metalurgia*, *46*(4), 351–359. <http://doi.org/10.3989/revmetalm.0949>

Perales, S. B. (2008). *Efecto del Mg, Fe y Mn sobre la microestructura y propiedades mecánicas de una aleación Al-7.3 % Si-3.5 % Cu-x%Fe-y%Mn-z%Mg*. CINVESTAV.

SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES. (2006). Norma oficial mexicana nom-052-semarnat-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

Utigard, T. A., Friesen, K., Roy, R. R., Lim, J., Silny, A., & Dupuis, C. (1998). The Properties and Uses of Fluxes in Molten Aluminum Processing. *JOM*, 38–43.

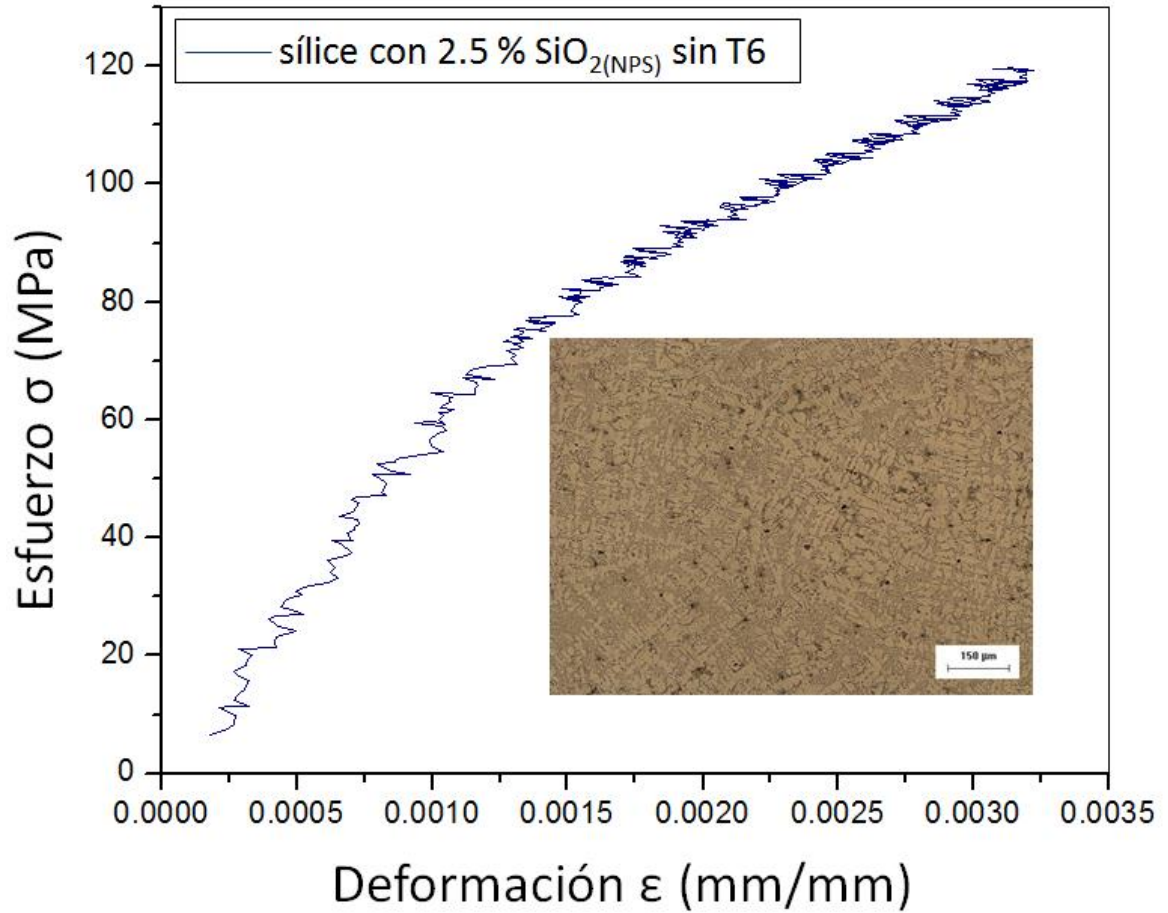
Velasco, E., & Nino, J. (2011). Recycling of aluminium scrap for secondary Al-Si alloys. *Waste Management & Research: The Journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, 29(7), 686–93. <http://doi.org/10.1177/0734242X10381413>

Verhoeven, J. D. (1987). *Fundamentos de metalurgia física*. (Limusa, Ed.) (1a edición).

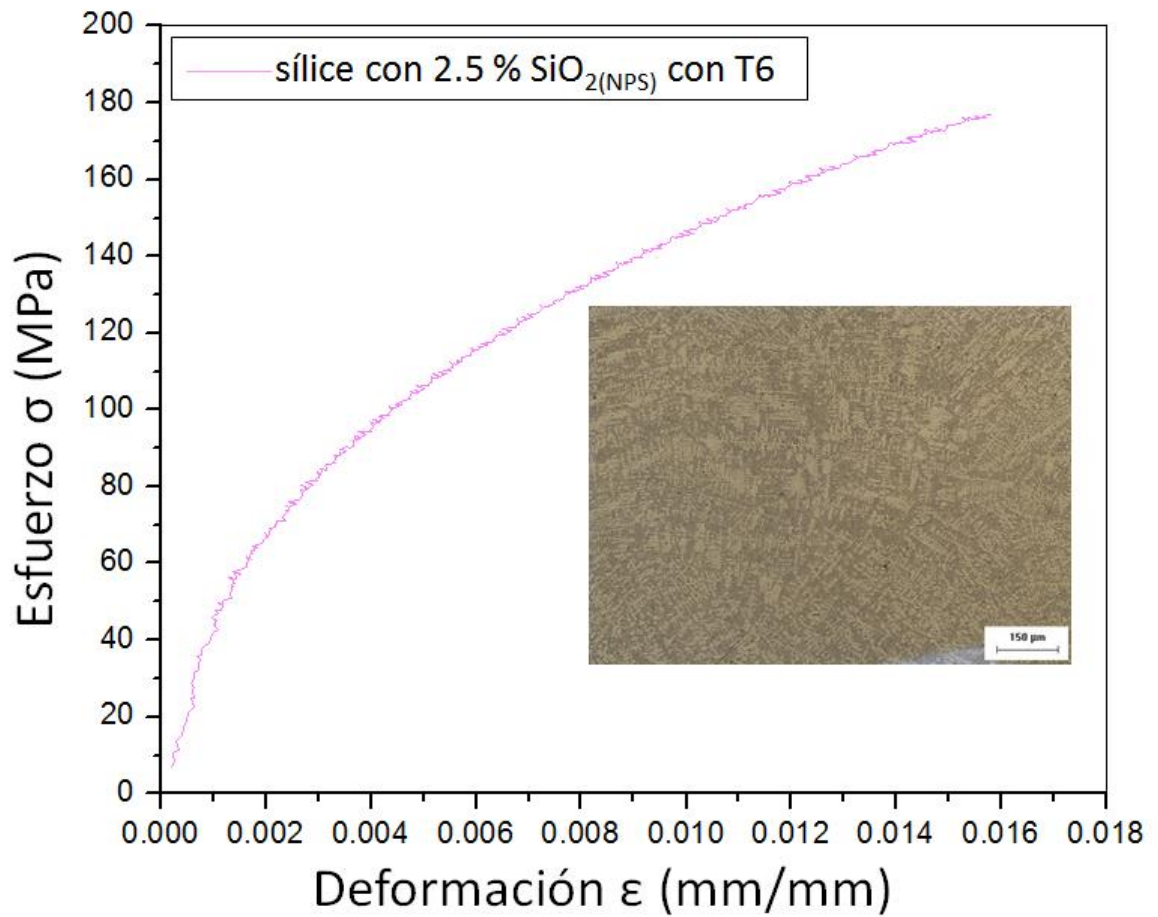
Warmuzek, M. (2004). *Aluminum-Silicon Casting Alloys: Atlas of Microfractographs*. (A. International, Ed.) (Primera).

Wilson, M., & Simmons, M. (2002). *Basic Science and NANOTECHNOLOGY Basic Science and Emerging Technologies*. (University of New South Wales Press Ltd., Ed.) (1st ed.).

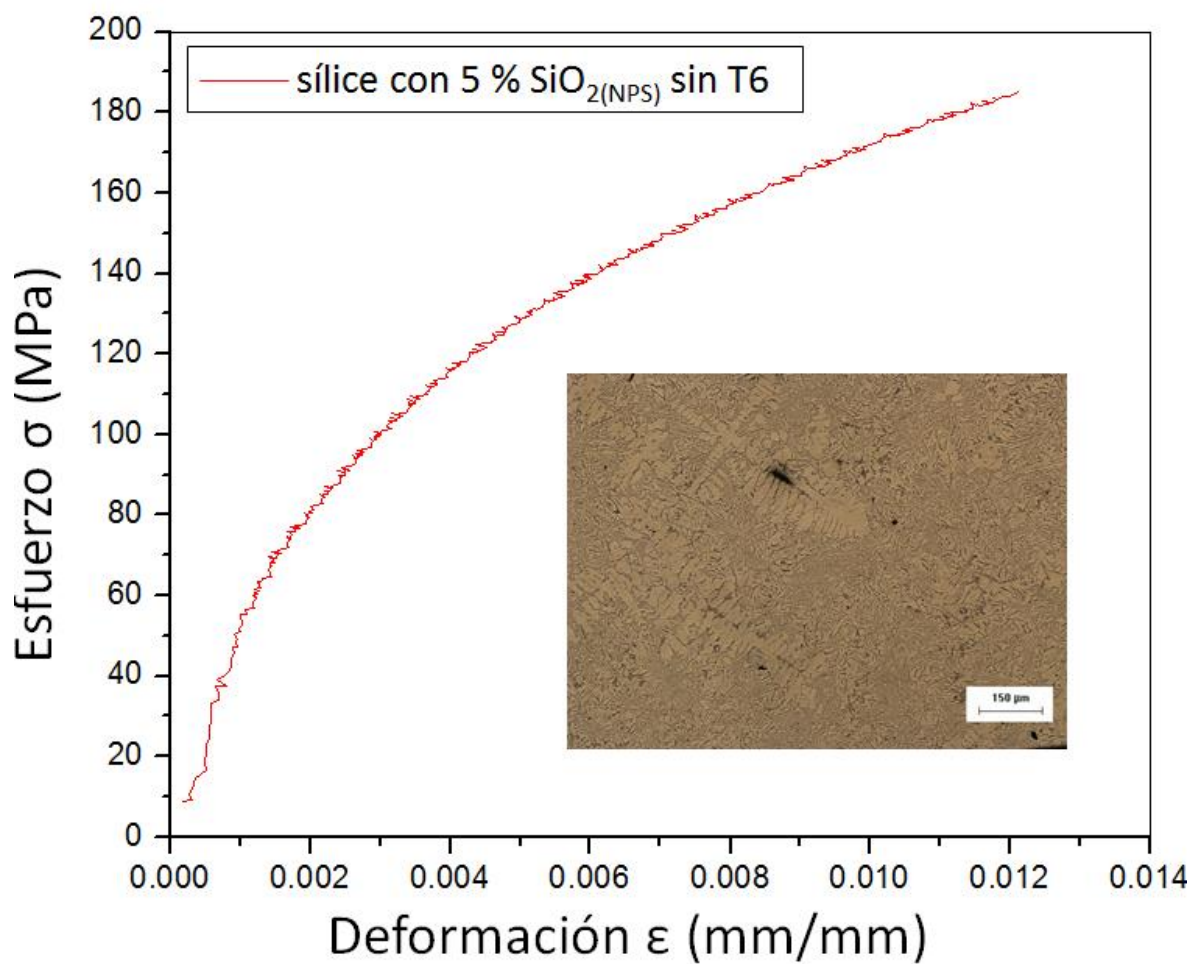
## APENDICE A



**Figura a.** Curva de Esfuerzo – Deformación real de la aleación A380 y micrografía de la estructura presente en la aleación con arena sílice y 2.5 % de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  sin tratamiento térmico.

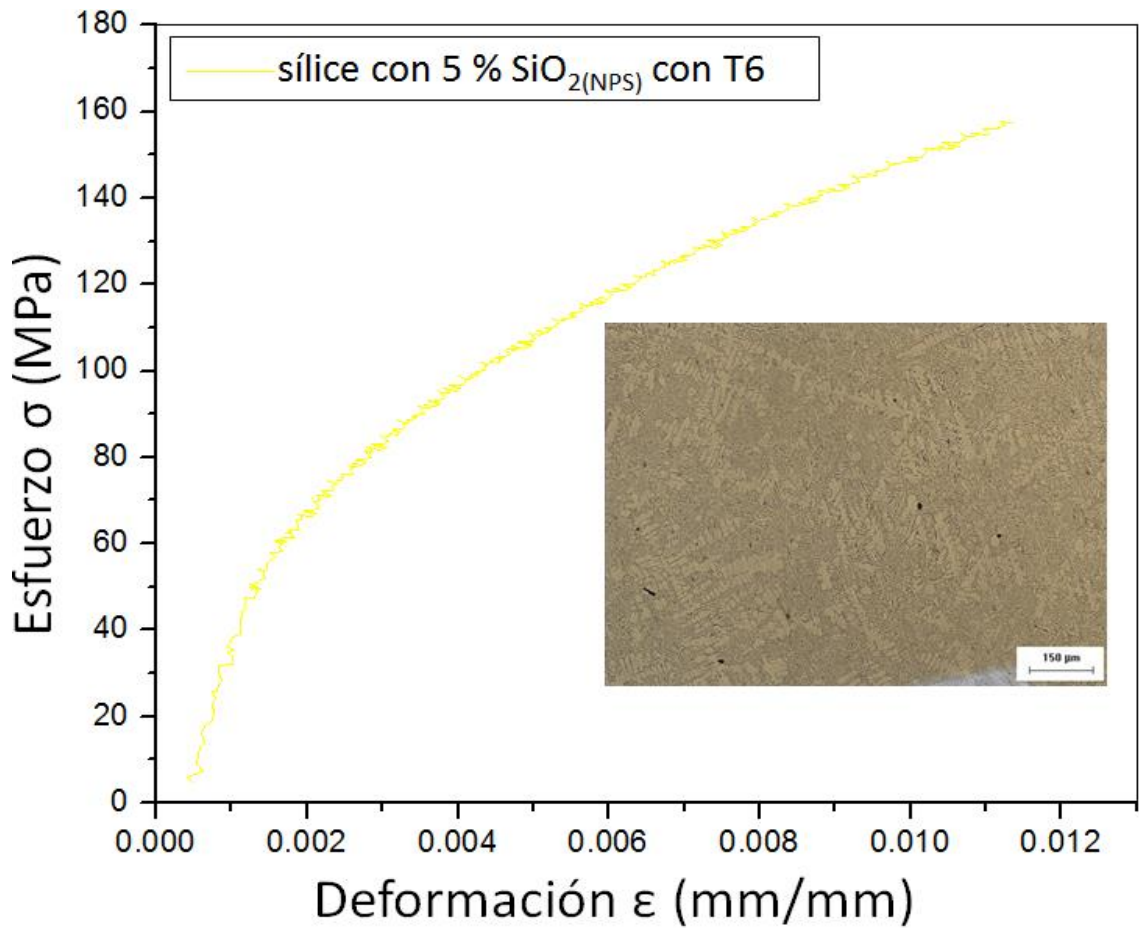


**Figura b.** Curva de Esfuerzo – Deformación real de la aleación A380 y micrografía de la estructura presente en la aleación con arena sílice y 2.5 % de SiO<sub>2</sub>(NPS) con tratamiento térmico.

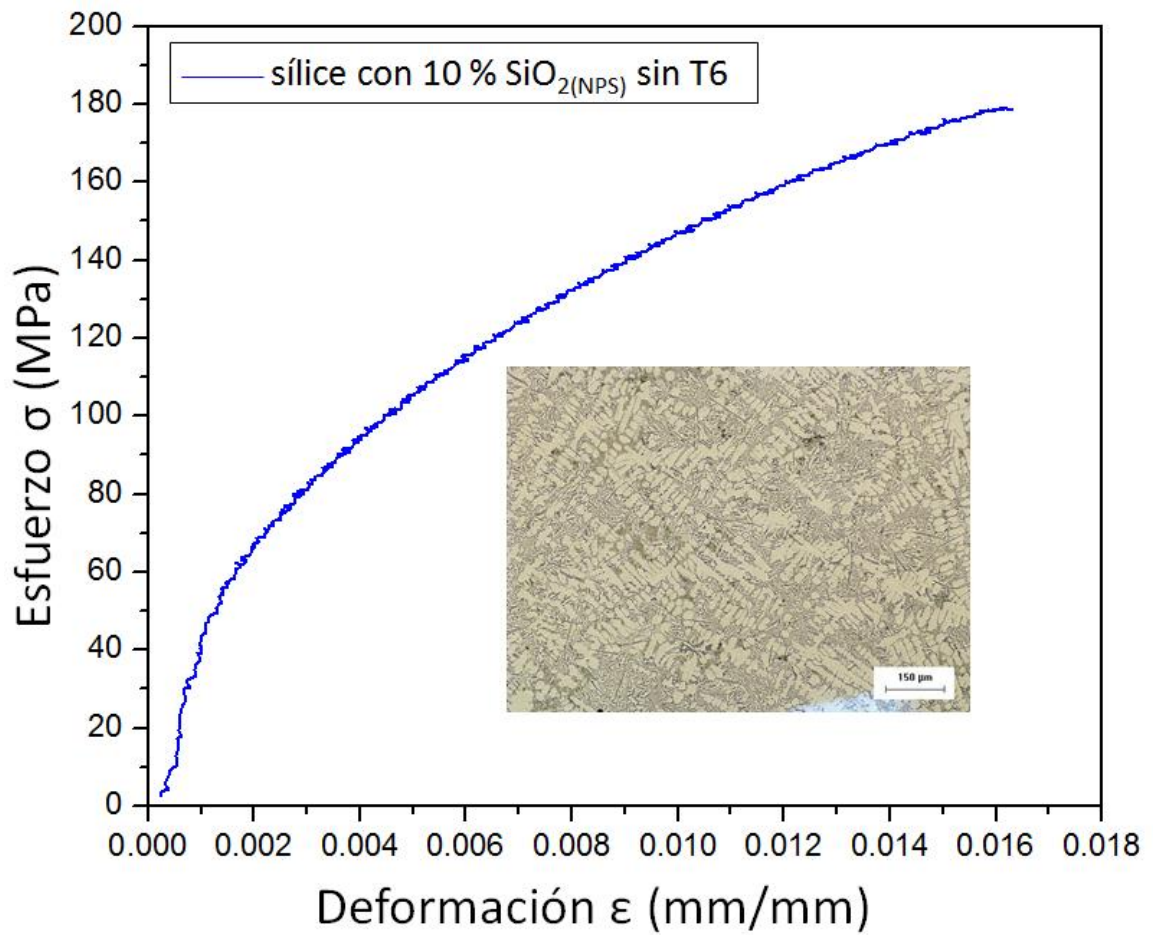


**Figura c.** Curva de Esfuerzo – Deformación real de la aleación A380 y micrografía de la estructura presente en la aleación con arena sílice y 5 % de SiO<sub>2</sub>(NPS) sin tratamiento térmico.

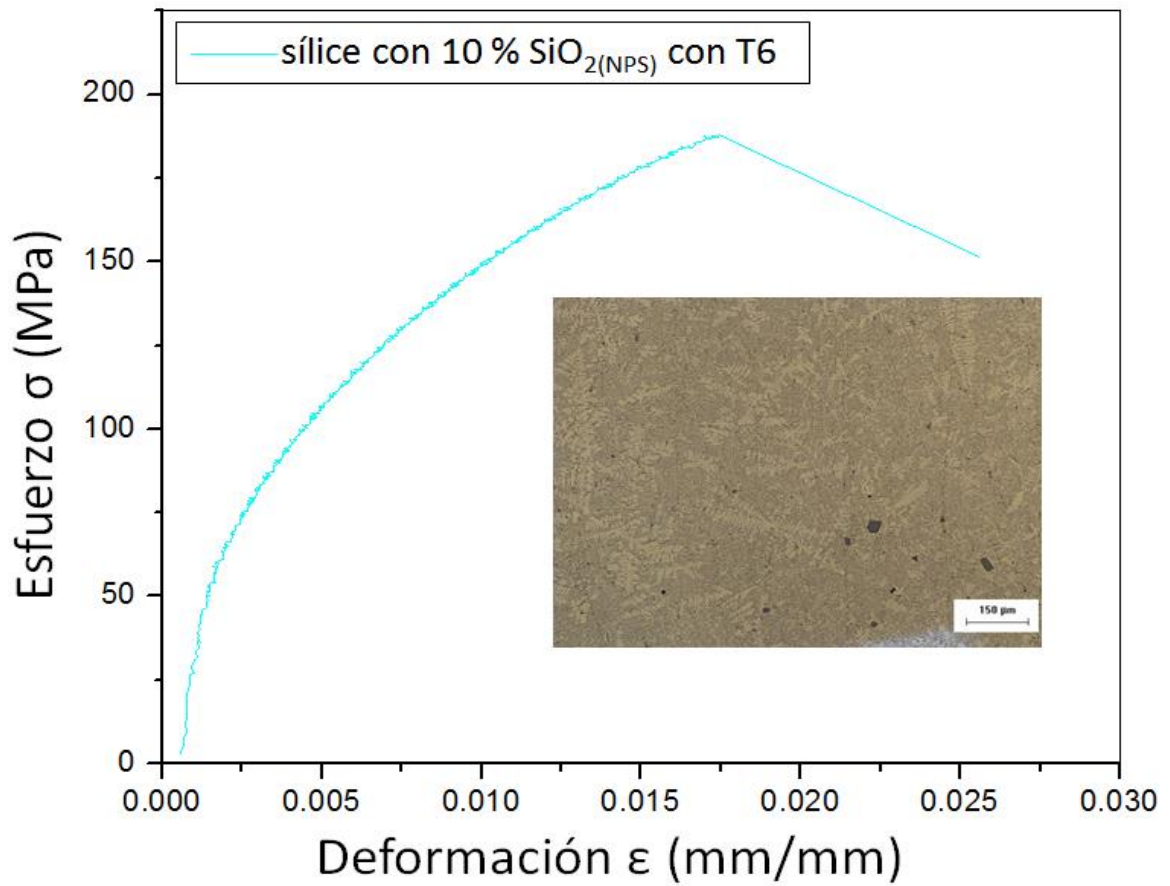




**Figura d.** Curva de Esfuerzo – Deformación real de la aleación A380 y micrografía de la estructura presente en la aleación con arena sílice y 5 % de SiO<sub>2</sub>(NPS) con tratamiento térmico.



**Figura e.** Curva de Esfuerzo – Deformación real de la aleación A380 y micrografía de la estructura presente en la aleación con arena sílice con 10 % de  $\text{SiO}_{2(NPS)}$  sin tratamiento térmico.



**Figura f.** Curva de Esfuerzo – Deformación real de la aleación A380 y micrografía de la estructura presente en la aleación con arena sílice con 10 % de  $\text{SiO}_2(\text{NPS})$  con tratamiento térmico.