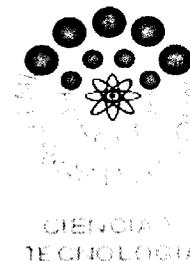


**CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN
MATERIALES S.A. de C.V.**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN UNA ALEACIÓN DE
ALUMINIO A380 MANUFACTURADA A PARTIR DE LA ADICIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE AMORFA Y TRATADA TÉRMICAMENTE**

PRESENTA:

PATRICIA DINORAH PÉREZ CORONADO

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

Saltillo, Coahuila. Agosto del 2015.

*Estudio de las propiedades mecánicas en una aleación de aluminio A380
manufacturada a partir de la adición de nanopartículas de sílice amorfa y
tratada térmicamente*

Por

Patricia Dinorah Pérez Coronado

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. Agosto del 2015.

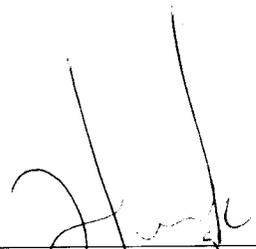
Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, S.A. de C.V.
Gerencia de Desarrollo Humano
División de Estudios de Posgrado

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial recomendamos que la Tesis
“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO A380 MANUFACTURADA A PARTIR DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE AMORFA Y TRATADA TÉRMICAMENTE”,
realizada por la alumna **PATRICIA DINORAH PÉREZ CORONADO** matrícula
1306MA3103 sea aceptada para su defensa como Maestra en Ciencia y
Tecnología en **Sistemas de Manufactura Avanzada**.

El Comité Tutorial



Dr. Héctor Manuel Hernández
García
Director Académico
Director de Tesis



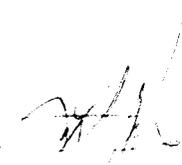
Dr. Juan Carlos Díaz Guillén
Tutor de Planta



Dra. Rita Muñoz Arroyo
Co-Director



Dr. Felipe de Jesús García Vázquez
Asesor



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, **PATRICIA DINORAH PÉREZ CORONADO** una vez leída y revisada la tesis titulada “**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO A380 MANUFACTURADA A PARTIR DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE AMORFA Y TRATADA TÉRMICAMENTE**”, 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.

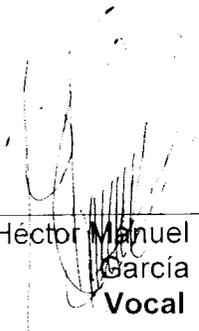
Y para que así conste firmamos la presente a los 10 días del mes de agosto del 2015



Dr. José Concepción Escobedo
Bocardo
Presidente



Dra. Rebeca González Hernández
Secretario



Dr. Héctor Manuel Hernández
García
Vocal

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, S.A. de C.V., por la infraestructura y apoyos técnicos proporcionados, incluyendo al Centro de Información Tecnológica (CIT), para la documentación de información requerida para el desarrollo de este proyecto de investigación, así como la Subgerencia de Laboratorios, por las facilidades otorgadas en el uso de equipos y material para caracterización metalográfica.

Asimismo, agradezco al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN), por los servicios prestados del taller de fundición y laboratorios para caracterización, facilitados por el Dr. José C. Escobedo Bocardo.

Se aprecia y agradece el apoyo proporcionado por la Dra. Rita Muñoz Arroyo, el Dr. Héctor Manuel Hernández García y Dr. Felipe de Jesús García Vázquez, por su ayuda, paciencia, tiempo y conocimientos compartidos, dedicados para la elaboración del presente trabajo de investigación, ya que fueron una parte fundamental para llevarlo a cabo.

Y por último, pero no menos importante, gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el otorgamiento del apoyo económico brindado durante el período de maestría.

RESUMEN

En este trabajo de investigación, se removió Mg de una aleación de Al secundario inyectando mezclas de zeolita mineral enriquecida con 1, 2 y 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ (nanopartículas de sílice). El mejor resultado se obtuvo con la mezcla de zeolita con 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, reduciendo desde 2 a 0.046 % en peso de Mg, en aproximadamente 50 min, comparado con la eliminación de Mg inyectando sólo zeolita, que fue desde 2 a 0.60 % en peso de Mg en 70 min, partiendo de una aleación de Al A332 para obtener una aleación A380. Se caracterizaron e identificaron los intermetálicos obtenidos en las probetas sin y con tratamiento térmico, se tomaron durezas y se realizó ensayo de tensión, para evaluar las propiedades mecánicas de la aleación final.

El proceso de experimentación se divide en dos etapas, en la primera etapa, se realizó la molienda y cribado de la zeolita a -100 mallas ($150\mu\text{m}$), se caracterizó por las técnicas HRTEM, análisis químico, DRX, MEB, DSC/TGA; en la segunda etapa, se elaboraron mezclas de zeolita impregnadas con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, con ayuda de etanol y una batidora convencional, así como un baño de ultrasonido, se realizaron tres mezclas con 1, 2 y 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, se hicieron predicciones termodinámicas en software especializados FactSage V.6.4 y HSC V.6.1, para conocer los compuestos que se formarían durante el proceso de fusión; se calibró y ajustó el equipo de inyección, se preparó el horno de fusión eléctrico, con capacidad para 12 kg, se realizaron pruebas al dispensador de polvos, utilizando Ar como gas acarreador inerte con 99,99 % de pureza y se hicieron pruebas de eliminación de Mg, para la inyección de polvos se utilizó una lanza de grafito con diámetro de salida de 0.698 cm.

Primero se extrajo una muestra con réplica antes de la inyección de polvos, después de iniciada la inyección, cada 10 min se recabaron dos muestras, hasta llegar a los 70 min, con el fin de analizarlas por Espectrometría de Emisión Atómica por chispa.

Al término de cada fusión, se vaciaron muestras para tensión, que posteriormente fueron maquinadas de acuerdo a la norma ASTM B557-2a, para su respectivo ensayo, utilizando una máquina de ensayos universales electromecánica.

Se realizó un tratamiento térmico T6 para las muestras de tensión, en un horno mufla, el tratamiento consiste de una solubilización a 490 °C por 15 min, seguido de un temple en agua, subsecuentemente un envejecido a 150 °C por 24 h, seguido de un temple en aceite. Las muestras se analizaron con microscopía óptica, con la finalidad de evaluar los cambios microestructurales y fases presentes.

También se realizó un ensayo de dureza en las muestras antes y después del tratamiento térmico utilizando un durómetro Brinell con bola de tungsteno de 5 mm de diámetro, con una carga de 250 kg y tiempo de indentación de 13 s.

Se concluye que los cambios microestructurales en los componentes de la aleación fueron favorables debido a la interacción de la zeolita con las $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, se redujeron las microestructuras alargadas del Si que provocan fragilidad y los intermetálicos de Mg_2Si , la cantidad de intermetálicos de la fase $\beta\text{-AlFeSi}$ disminuyeron y los $\alpha\text{-AlFeSi}$ aumentaron, lo cual también es favorable para las propiedades mecánicas. De los resultados del ensayo de tensión, se obtuvo una mejora con el tratamiento térmico. El aumento en la adición de nanopartículas, aporta un mayor contenido de Si durante la remoción de Mg, lo cual disminuye el límite de solubilidad del Si en el Al y provoca una mayor cantidad de partículas de Si de morfología cuboidal.

Los productos de reacción generados, tales como el dross y la escoria, tienen aplicación posterior para fabricación de tabiques o cementos para hornos refractarios y su manejo no representa un riesgo tóxico.

ÍNDICE GENERAL

1. Introducción.....	1
2. Marco teórico	4
2.1 Aleación de aluminio A380.....	6
2.2 Método de cloración.....	8
2.3 Método electroquímico.....	9
2.4 Método de inyección de polvos reactivos.....	10
2.5 Zeolitas.....	11
2.5.1 Propiedades y usos de las zeolitas a nivel industrial.....	15
3. Estado del arte.....	17
4. Planteamiento del problema.....	38
4.1 Descripción del problema.....	38
5. Preguntas de investigación	39
6. Hipótesis	40
7. Objetivos	41
7.1 Objetivo general.....	41
7.2 Objetivos específicos	41
8. Justificación.....	42
9. Alcances y limitaciones	43
10. Aporte científico y tecnológico.....	44
11. Metodología	45
11.1 Primera etapa.....	49
11.1.1 Proceso de trituración, molienda y cribado del mineral	49
11.1.2 Preparación metalográfica de la zeolita mineral	49
11.1.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido.....	50
11.1.2.2 Difracción de Rayos X de la zeolita.....	50

11.1.2.3	Análisis químico de la zeolita	50
11.1.2.4	Análisis de DSC/TGA.....	50
11.1.3	Cálculo de la carga para la inyección de mineral al baño de aluminio	51
11.1.4	Cálculo de reacciones de Gibbs utilizando zeolita y $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ como reactivo para la eliminación de magnesio	52
11.2	Segunda etapa	53
11.2.1	Preparación de mezclas	53
11.2.2	Equipo de inyección.....	55
11.2.3	Proceso de fusión	57
11.2.4	Microscopía óptica de muestras obtenidas del proceso de fusión.....	59
11.2.5	Tratamientos térmicos	59
11.2.6	Durezas	60
11.2.7	Ensayo de tensión	61
12.	Resultados y discusión de resultados	64
12.1	Caracterización física y química de los materiales.....	64
12.2	Análisis químico de la zeolita y de la aleación de aluminio	66
12.3	Análisis toxicológico del mineral.....	67
12.4	Caracterización de la zeolita empleando Difracción de Rayos X	68
12.5	Diagramas de Gibbs	69
12.6	Análisis de DSC/TGA	72
12.7	Resultados del proceso de remoción de magnesio en la aleación A380.....	75

12.8 Microscopía óptica de las muestras antes y después del tratamiento térmico	80
12.9 Dureza Brinell de las muestras sin y con tratamiento térmico	86
12.10 Ensayo de tensión.....	89
13. Conclusiones.....	94
14. Bibliografía	96
15. Glosario de abreviaturas	99
Apéndice 1	103
Apéndice 2	104
Apéndice 3	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de un sistema de eliminación de Mg por el proceso electroquímico [Muñoz-Arroyo, 2010].	10
Figura 2. Diagrama esquemático del equipo de inyección utilizado [Escobedo, 2003].	17
Figura 3. Eliminación de Mg a 650 °C, velocidad de inyección a 10 g SiO ₂ /min / 8 L N ₂ /min [Escobedo, 2003].	20
Figura 4. Eliminación de Mg a 750 °C, velocidad de inyección a 10 g SiO ₂ /min/8 L N ₂ /min [Escobedo, 2003].	20
Figura 5. Eliminación de Mg a 650 °C, velocidad de inyección a 18.5 g SiO ₂ /min/12 L N ₂ /min [Escobedo, 2003].	21
Figura 6. Eliminación de Mg a 750 °C, velocidad de inyección a 18.5 g SiO ₂ /min/12 L N ₂ /min [Escobedo, 2003].	21
Figura 7. a) Micrografía de una partícula que ha reaccionado durante 5 min dentro del baño líquido a 750 °C; b) patrones EDS y EBSD característicos de la fase de Si [Flores, 2008].	23
Figura 8. Micrografía de electrones secundarios con ángulo de inclinación de 70° de una partícula que ha reaccionado durante 10 min dentro del baño líquido a 750 °C [Flores, 2008].	24
Figura 9. Difractogramas de los minerales empleados: a) zeolita y b) sílice [Muñoz-Arroyo, 2010].	26
Figura 10. Variación del contenido de Mg en el baño de aleación de Al en función del tiempo de inyección [Muñoz-Arroyo, 2010].	27
Figura 11. Equipo de laboratorio utilizado [Aparecido Vieira, 2012].	33
Figura 12. Prueba realizada sin inyección de gas [Aparecido Vieira, 2012].	35
Figura 13. Diagrama de flujo general de la metodología del proyecto.	45
Figura 14. Diagrama de flujo de la primera etapa, caracterización de la materia prima.	46

Figura 15. Diagrama de flujo de la segunda etapa, puesta a punto del equipo y pruebas de eliminación de Mg.	48
Figura 16. Zeolita al ser recibida.	49
Figura 17. a) Ultrasonido utilizado para la incorporación de las $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ con la zeolita, b) mezcla posterior al ultrasonido.	54
Figura 18. Estufa utilizada para secar cada una de las mezclas.	54
Figura 19. Imagen del equipo de inyección.	56
Figura 20. Horno eléctrico utilizado para las fusiones y lingote secundario en proceso de fundición.	57
Figura 21. a) Baño líquido, precalentamiento de lanza de grafito y b) colocación del equipo de inyección en el baño líquido.	58
Figura 22. a) Algunas muestras obtenidas para metalografías y b) algunas barras obtenidas para maquinado y para probetas de tensión.	58
Figura 23. Tratamiento térmico de solubilización y envejecido (T6) realizado a las muestras.	59
Figura 24. a) Horno mufla, utilizado para el tratamiento y b) muestras sometidas a tratamiento térmico.	60
Figura 25. Medidas de probetas de tensión de acuerdo a la norma ASTM B 557 – 2a [ASTM, 2002].	62
Figura 26. Máquina de ensayos universales utilizada para ensayos de tensión. ...	63
Figura 27. a) Imagen de electrones retrodispersados de una partícula de zeolita cribada a -100 mallas (150 μm) con maclas de Carlsbad, b) y c) espectrogramas de las bandas de la partícula de las zonas claras (ZC) y grises (ZG).	65
Figura 28. Estructura cristalina de la zeolita [Bosch, 1997].	68
Figura 29. Diagrama de las energías libres de Gibbs para las mezclas de zeolita con 1, 2 y 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	70
Figura 30. Resultados termodinámicos al equilibrio con 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, calculados en el módulo Equilib de FactSage.	71
Figura 31. Muestra de zeolita sin $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	73
Figura 32. Muestra de zeolita con 1 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	73

Figura 33. Muestra de zeolita con 2 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	74
Figura 34. Muestra de zeolita con 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	74
Figura 35. Capa de reacción de zeolita con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ sobre el baño líquido.	75
Figura 36. a) Formación de escoria y b) dross, que se dieron durante el proceso de fusión.	76
Figura 37. Remoción del contenido de Mg en función del tiempo con inyección de zeolita y zeolita con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	77
Figura 38. a) Imagen de electrones retrodispersados de una partícula de zeolita semi-reaccionada y su EDX correspondiente; b) cáscara rica en MgAl_2O_4 y c) centro de la zeolita sin reaccionar.....	79
Figura 39. Microestructura de la aleación de Al A332, previa a la inyección de los polvos reactivos de zeolita + $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ sin tratamiento térmico, a) 5X y b) 20X. ...	80
Figura 40. Evolución de las microestructuras en las fusiones 2F, 3F y 6F antes y después del tratamiento térmico, 10X.....	82
Figura 41. Fases presentes en las fusiones 2F, 3F y 6F. 20X, sin tratamiento térmico (figuras del lado izquierdo) y 50X (figuras de lado derecho).	85
Figura 42. Gráfico de durezas de muestras sin tratamiento y con tratamiento térmico.	88
Figura 43. Gráficas de los ensayos de esfuerzo-deformación real. Réplicas de muestras sin TT: a) 1 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, 2FA/ST y 2FB/ST y réplicas de muestras con TT: d) 1 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, 2FA/TT y 2FB/TT.....	90
Figura 44. Gráficas de los ensayos de esfuerzo-deformación real. Réplicas de muestras sin TT: b) 2 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, 3FA/ST y 3FB/ST y réplicas de muestras con TT: e) 2 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, 3FA/TT y 3FB/TT.....	91
Figura 45. Gráficas de los ensayos de esfuerzo-deformación real. Réplicas de muestras sin TT: c) 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, 6FA/ST y 6FB/ST y réplicas de muestras con TT: f) 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, 6FA/TT y 6FB/TT.....	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química (% en peso) de la aleación de Al A380 [ASTM, 1984].	7
Tabla 2. Propiedades mecánicas de la aleación A380 ["Dynacast International," 2014].	7
Tabla 3. Volumen de poro de algunas zeolitas [Bosch, 1997].	14
Tabla 4. Aplicación de zeolitas naturales como absorbentes [Dyer, 1984].	16
Tabla 5. Aplicación de clinoptilolita en tratamiento de efluentes líquidos [Dyer, 1984].	16
Tabla 6. Composiciones de las 10 aleaciones examinadas para tratamiento térmico [Lumley, 2008].	30
Tabla 7. Propiedades mecánicas de las 10 aleaciones examinadas de colada, tratamientos T4 y T6 [Lumley, 2008].	30
Tabla 8. Preparación de mezclas de zeolita con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$.	53
Tabla 9. Análisis químico cuantitativo de la zeolita.	66
Tabla 10. Composición química (% en peso) de la aleación de Al A380.	66
Tabla 11. Análisis toxicológico de la zeolita mineral.	67
Tabla 12. Compuestos identificados mediante DRX.	68
Tabla 13. Relación del peso inicial del lingote con respecto al peso final y la eficiencia (η).	78
Tabla 14. Productos principales de reacción identificados en la escoria mediante DRX.	78
Tabla 15. Durezas de probetas con y sin tratamiento térmico.	86
Tabla 16. Resultados de ensayo de tensión.	89

ÍNDICE DE REACCIONES

Reacción 1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + (x+1)\text{H}_2\text{O}$	4
Reacción 2	$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Al} + 3\text{CO}_2$	5
Reacción 3	$\text{Mg} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2$	8
Reacción 4	$\frac{2}{3}\text{Al} + \text{Cl}_2 \rightarrow \frac{2}{3}\text{AlCl}_3$	8
Reacción 5	$\frac{2}{3}\text{AlCl}_3 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \frac{2}{3}\text{Al}$	8
Reacción 6	$\text{Mg} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{MgCl}_2$	9
Reacción 7	$\text{MgCl}_{2(\text{electrolito})} + \frac{2}{3}\text{Al} \leftrightarrow \frac{2}{3}\text{AlCl}_{3(\text{electrolito})} + \text{Mg}_{\text{metálico}}$	10
Reacción 8	$\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = 2\text{MgO} + \text{Si}$	10
Reacción 9	$\text{Na}_2\text{SiF}_{6(\text{s})} + \text{Calor}_{(400^\circ\text{C})} = \text{NaF}_{(\text{s})} + \text{SiF}_{4(\text{g})}$	11
Reacción 10	$\text{SiF}_{4(\text{g})} + 2\text{Mg} = \text{Si}_{(\text{l})} + 2\text{MgF}_{2(\text{s})}$	11
Reacción 11	$3\text{Mg} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})} \rightarrow 3\text{MgO}_{(\text{s})} + 2\text{Al}_{(\text{l})}$	34
Reacción 12	$\text{Mg}_{(\text{l})} + 2\text{Al}_{(\text{l})} + 2\text{SiO}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_{4(\text{s})} + 2\text{Si}_{(\text{s})}$	51

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1	$\frac{dc}{dt} = -k(c - C_e)^n$	34
Ecuación 2	$\frac{dc}{dt} = kc$	34
Ecuación 3	$c = c_i e^{-k \cdot t}$	34
Ecuación 4	$\frac{dc}{dt} = -\frac{A \rho_{fundido}}{M_T} h_c (c - c_e)$	35
Ecuación 5	$h_c = 2 \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}$	35
Ecuación 6	$\frac{dc}{dt} = k' t^{-1/2} (c - c_e)$	35
Ecuación 7	$\int_{C_i}^C \frac{dc}{c} = k' t^{-1/2} \int_0^t dt$	35
Ecuación 8	$\ln(C) = 2 k' t^{1/2} + \ln(c_i)$	35
Ecuación 9	$d_b = 3.8 \left(\frac{\sigma \rho d_0}{\rho_l g} \right)^{1/3}$	36
Ecuación 10	$V_c = \left[\frac{(2\pi\sigma)}{(0.6d_b\rho_l)} \right]^{1/2}$	37
Ecuación 11	$\left[\frac{6 \text{ kg aleación}}{X} \right] \rightarrow \left[\frac{100 \% \text{ en peso}}{1 \% \text{ en peso}} \right]$	51
Ecuación 12	$\frac{120.172}{24.31} = 4.94$	52
Ecuación 13	$\frac{\text{kg SiO}_2}{\text{Mg}} (0.06 \text{ kg Mg}) = 0.2965 \text{ kg SiO}_2$	52

1. Introducción

El aluminio (Al) es el metal no ferroso más consumido a nivel mundial; de aproximadamente 24 millones de ton, cerca de un 75 % de su volumen total (18 ton), es Al primario (Al extraído de la bauxita, principal mena de Al), contrario al Al secundario que se extrae de la chatarra, es decir, de desechos de diversas fuentes (latas, alambre, partes automotrices, etc.) [Totten George E., 2003].

Conforme incrementa el consumo, el Al continúa compitiendo con diversos materiales que ofrecen bajos costos u otras ventajas competitivas tales como bajo peso, buenas propiedades mecánicas, entre otras que se mencionan más adelante. El ramo industrial dedicado al procesamiento del Al, debe innovar continuamente y explorar nuevas tecnologías de procesamiento para ofrecer nuevas alternativas a sus clientes. La inversión en tecnología e investigación, en las últimas dos décadas, ha sido de los factores más importantes para esta competencia entre el Al y otros materiales [Totten George E., 2003].

Las aleaciones de Al se emplean por su bajo peso, alta resistencia a la corrosión, así como por sus buenas propiedades mecánicas y por su alta conductividad eléctrica y térmica. Sus aplicaciones van desde nivel laboratorio, hasta nivel industrial. Una de las aplicaciones más importantes de las aleaciones de Al, es la industria automotriz, donde la reducción en peso de los componentes es un factor muy importante, esto permite desarrollar vehículos con un motor más pequeño, así como la transmisión y el tanque de combustible, además de un mayor rendimiento por combustible consumido. Los materiales automotrices suelen tener un impacto importante en el medio ambiente [Miller, 2000].

Los materiales utilizados en la industria automotriz necesitan cumplir ciertos requerimientos antes de ser aprobados. Algunos criterios se basan en la regulación y legislación de tener un ambiente seguro, otros requerimientos dependen del cliente.

En muchas ocasiones los diversos factores son un conflicto y por lo tanto a través de una solución eficaz y balanceada, se obtendría un buen diseño.

Ya que hay gran énfasis en la reducción de emisión de gases de efecto invernadero, la industria automotriz está constantemente investigando, así como desarrollando nuevos materiales.

Para lograr una disminución en peso, una de las mejores opciones, es el uso del Al en lugar de otros metales que tienen alta densidad, de esta manera se logra compensar la rigidez. El reciclaje de chatarra proveniente de vehículos, involucra una recuperación de aproximadamente un 80 %, lo cual es una cifra considerable.

En años recientes, la cantidad total de acero y otros metales ferrosos ha disminuido, en su mayoría han sido reemplazados por industrias de manufactura que cambian Fe por Al para la fundición de motores. El porcentaje de laminado de acero por carro también ha disminuido, debido a que hay equipos de mejor nivel, ajustes e insonorización, también hay mayor uso del Al en partes de suspensión y en neumáticos, además del moldeo de plásticos, especialmente bajo recubrimiento de los coches.

Existe una gran gama de oportunidades para emplear el Al en la industria automotriz de motores, chasis y estructuras [Elaleh, 2011].

Usualmente, en las aleaciones de Al provenientes de la refinación de chatarra se encuentra el magnesio (Mg) como un elemento aleante, no siempre se encuentra en proporciones necesarias, debido a esto es necesario su ajuste o remoción cuando se mezclan diferentes tipos de chatarra durante el reciclaje [Aparecido Vieira, 2012].

Las diferentes compañías procesadoras de chatarra de Al para la industria automotriz, requieren un estricto control en cuanto a su composición química.

Para el caso de la aleación de Al A380, la cual se analiza en este trabajo de investigación, no se debe exceder el 0.1 % en contenido de Mg [ASTM, 1984], de tal manera que es necesaria la refinación en estado líquido para la eliminación de las impurezas tales como el Mg, Mn, Fe, Sb y Zn.

Los procesos para remover el Mg de las aleaciones de Al existentes son el método de cloración, que emplea mezclas de gases Ar-Cl o N-Cl que se inyectan en aleaciones con contenido de Mg menor a 1 % en peso. Con este método ocurren reacciones que provocan contaminación y corrosión, por lo que resulta ser un proceso no muy favorable para el medio ambiente.

Otro método es el electroquímico, el cual no contamina el medio ambiente, ya que no produce desechos tóxicos, además no produce inclusiones, pero no es remunerable, debido al alto costo de la energía eléctrica a nivel industrial.

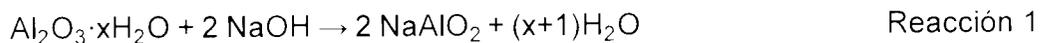
Y por último, el método de inyección de polvos sólidos, estos procesos de inyección para el tratamiento de aleaciones líquidas fueron desarrollados inicialmente para eliminar H disuelto, empleando reactivos gaseosos inyectados a través de lanzas porosas. Posteriormente se desarrollaron compuestos químicos para eliminar elementos alcalinos o tierras alcalinas como el Mg, Ca, K, Na, entre otros, y algunos reactivos como Na_2SiF_6 , AlF_3 , KAlF_4 , recientemente se ha presentado la posibilidad de emplear SiO_2 como reactivo [Flores, 2008]. Es una buena opción en la cual se inyecta arena sílice, además se requieren bajos costos de inversión, hay una alta disponibilidad de este material que además al ser empleado como agente eliminador de Mg, produce muy baja o nula toxicidad, asimismo, México es un país rico en minerales base sílice como la zeolita, arena sílice y cuarcita, entre otros.

En este trabajo se analiza la metodología para eliminar el Mg en una aleación de Al A332, utilizando el método de inyección sumergida de partículas sólidas utilizando un gas acarreador inerte.

2. Marco teórico

En la actualidad, las plantas de producción de Al primario se basan en el proceso Hall-Hérault, este proceso consiste en disolver la alúmina (Al_2O_3) en un baño electrolítico de criolita, la cual es fundida empleando electrodos de C. A través del electrolito, pasa una corriente eléctrica de bajo voltaje y elevada intensidad (aproximadamente 150,000 A). Una vez fundido el Al, al subir a la superficie, ocurre una sulfonación y se acumula en un horno caliente. Se emplean 15,7 kWh de electricidad para producir 1 kg de Al a partir de Al_2O_3 . Se requiere gran cantidad de energía, por lo que de preferencia se opta por la energía hidroeléctrica renovable [Gil Bravo, 2004].

La producción de Al a partir de bauxita, es costosa y se realiza en dos etapas. Primero mediante el proceso Bayer, por tratamientos de molienda, digestión, disolución, filtración, refrigeración, precipitación y secado, finalmente la bauxita se convierte en Al_2O_3 . La segunda etapa se conoce como proceso Hall-Hérault, donde la Al_2O_3 suele utilizarse para obtener Al electroquímicamente. La reducción de la bauxita en Al_2O_3 , requiere que se caliente la bauxita en sosa cáustica (NaOH) a alta presión (30 atm) y entre 100-320 °C y se obtiene aluminato sódico ($\text{NaAlO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).



Cuando se separa la Al_2O_3 disuelta, también se separan los óxidos de hierro (FeO), óxidos de titanio (TiO_2) y ácido silícico (SiH_4O_4), entonces se forma barro rojo. El aluminato obtenido se hidroliza y se obtienen cristales de Al_2O_3 , que se calcinan a 1000 °C formando Al_2O_3 en polvo.

En un segundo paso, por un proceso electroquímico, la Al_2O_3 se convierte en Al metálico, aquí se utiliza criolita (AlF_6Na_3), para disminuir el punto de fusión de la Al_2O_3 a menos de 1000 °C. Por medio de corriente continua, se descompone la Al_2O_3 en Al metálico y O_2 .

Este se deposita en el ánodo de grafito y el Al se concentra en el cátodo, el proceso se describe como:



La gran demanda energética del proceso para obtener Al es una razón por la cual es muy importante el reciclaje del Al, conocido como Al secundario. Se realiza sin pérdida de calidad del producto, ya que sus propiedades permanecen iguales. También, en comparación con la producción de Al primario, en el reciclaje se consume tan solo el 5 % de la energía necesaria en la producción primaria, además de que la producción de residuos es mucho menor.

Los desechos de Al, sean tanto de fabricación como de envejecimiento, no reúnen el grado de idoneidad necesario para fundirlos directamente, sin antes someterlos a una preparación mecánica [Gil Bravo, 2004].

Para el tratamiento del Al y sus aleaciones, se requieren varios pasos además del fundido y la aleación. Algunas prácticas, tales como el uso de fundentes, la refinación, la desoxidación, desgasificación y refinamiento de grano, están siendo utilizadas además de las tecnologías más nuevas, como la desgasificación y la filtración. El término fundente (fluxing), se utiliza para representar a todos los aditivos o a los tratamientos del Al, en donde se utilizan compuestos químicos. Estos compuestos usualmente son inorgánicos y se realizan diferentes funciones, como la desgasificación, eliminación de Mg, limpieza y aleación. El fundente también incluye el tratamiento por gases inertes o reactivos para remover inclusiones o impurezas gaseosas [Utigard, 1998].

2.1 Aleación de aluminio A380

Las aleaciones de Al tienen una gravedad específica aproximada de 2.7 g/cm³, la cual las coloca entre los metales estructurales más ligeros.

Los principales elementos constituyentes de estas aleaciones son el Si, Cu, Mg, Fe, Mn y Zn, cada elemento tiene un efecto sobre la aleación, ya sea de manera independiente o interaccional.

La aleación A380, es por mucho la aleación más utilizada, ofrece la mejor combinación de propiedades mecánicas y es de fácil producción. Algunos de los usos de esta aleación incluyen equipos electrónicos y de comunicación, componentes automotrices, frenos automotrices, cajas de transmisión y engranajes, electrodomésticos, componentes de algunos muebles, podadoras, herramientas manuales y eléctricas.

En cuanto a las características de maquinado, estas varían un poco entre las aleaciones disponibles en el mercado, pero en general son superiores al hierro, acero y Ti. La aleación A380, tiene en promedio mejores características de maquinado y buenas propiedades mecánicas, así como buena fluidez, buena conductividad térmica y eléctrica.

Los tratamientos superficiales se aplican para formar una barrera protectora contra la exposición ambiental y proporcionar resistencia al desgaste, incluso para proporcionar un acabado decorativo. La composición de la aleación A380, se muestra en la tabla 1, teniendo como mayor porcentaje de contenido el Si y el Cu.

Las propiedades mecánicas que tiene la aleación de Al A380 se muestran en la tabla 2.

Tabla 1. Composición química (% en peso) de la aleación de Al A380 [ASTM, 1984].

ANSI/AA Comp. Nom.	Cu, Si	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Sn
A380	3.5, 8.5	7.5 - 9.5	1.3	3 - 4	0.50	0.10	0.5	3	0.35

Tabla 2. Propiedades mecánicas de la aleación A380 ["Dynacast International," 2014].

Material	Resistencia a la tensión		Resistencia a la cedencia		Resistencia al impacto		Resistencia al corte		Dureza	Elongación
	MPa	psi	MPa	psi	J	ft.lb.	MPa	psi	Brinell	% en 50 mm
Aluminio	325	47	160	23	4	3	185	27	80	3.5

También posee muy buenas propiedades térmicas, buena fluidez y resistencia al agrietamiento en caliente. Su intervalo de fusión se encuentra entre los 538 - 593 °C. Ofrece buena mecanización, ya que se utiliza en una gran gama de productos, tales como chasis para equipos electrónicos, frenos para motores, cajas de cambios, herramientas manuales y eléctricas, entre otros usos.

El tratamiento térmico que se les da a las piezas inyectadas no es habitual, ya que se producen ampollas o abultamientos, a causa de porosidad bajo la superficie cuando son calentadas a alta temperatura. Las propiedades mecánicas mejoran aplicando a las muestras tratamientos térmicos de temple T2 o T5. Las propiedades del tratamiento T5 son similares al tratamiento T6 de templado. Para dichos tratamientos, las piezas deben contar con una muy buena compactación interna ["Dynacast International," 2014].

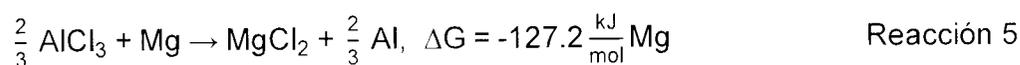
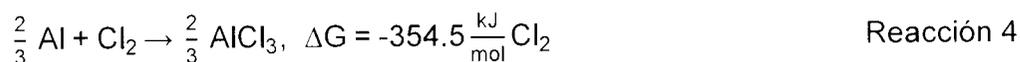
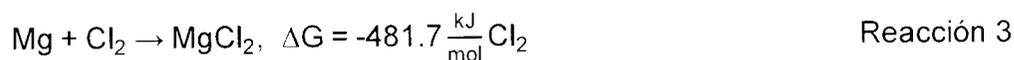
El tratamiento T5 requiere de una extrusión seguida por un temple, también requiere de una maduración artificial en un horno a una temperatura de 120 °C, durante el tiempo necesario para que adquiera dureza [Obando, 2014].

En la aleación de Al A380, el contenido máximo permitido de Mg es del 0.1 % en peso de Mg [ASTM, 1984], los siguientes tres puntos explican la remoción de Mg en aleaciones de Al.

2.2 Método de cloración

Este método, al emplearse en aleaciones de Al reciclado, provee una alta disminución del contenido de Mg, además de eliminar impurezas alcalinas y el contenido de H, de tal manera que se mejora la limpieza del baño líquido. Se ha analizado por necesidad ambiental y metalúrgica, la posibilidad de implementar equipo adicional para eliminar gases generados durante las reacciones producidas en este proceso, para evitar que perjudiquen al medio ambiente, ya que se emiten vapores tóxicos como AlCl_3 o Cl , además de productos de reacción como el HCl , que es muy corrosivo y disminuye la vida útil del acero que compone a los hornos [Neff, 1993].

El proceso consiste básicamente en agregarle al Al fundido una mezcla de gases Cl_2/N_2 o Cl/Ar a través de un tubo (llamado lanza). En otras tecnologías más sofisticadas, tales como el proceso ALCOA 503, un impulsor giratorio dispersa las burbujas de $\text{Cl}-\text{Ar}$ en la mezcla fundida. Las reacciones involucradas en el fundente con Cl para la remoción de Mg son:



Las energías Gibbs de reacción (kJ/mol) a 750 °C, se muestran a la derecha de cada ecuación. Todas estas reacciones son favorables y la formación del AlCl_3 compite con la formación del MgCl_2 , cuando el cloruro es inyectado durante la fusión del Al.

Cualquier cloruro de Al formado sería un gas y dado un tiempo de contacto suficiente, debería reaccionar con el Mg en el baño líquido de acuerdo a la reacción 3.

Para un contenido de Mg de 0.1 % en peso a 750 °C, cuando el equilibrio se alcanza a una presión total de 1 atm, la presión parcial del AlCl_3 es de solo 8.8×10^{-5} atm y la presión del cloruro es menor [Qian, Dong, & Evans, 1998].

La reacción principal durante éste proceso es:



2.3 Método electroquímico

En ciertas aleaciones de Al, por ejemplo en la 380 y la 318, el contenido de Mg debe ser menor al 0.1 % en peso. En las fundiciones de Al secundario, primero se utiliza la chatarra de los productos molidos por las materias primas. Esta chatarra se genera durante la producción de una variedad de productos tales como láminas, varillas, latas para bebidas y contiene de 0.5 a 5.0 % en peso de Mg. De esta manera, es necesaria la remoción del exceso de Mg del Al, previa a la fundición.

Este proceso está basado en la diferencia que hay entre los potenciales del Al y el Mg, además de la diferencia que existe entre sus densidades. Con este método no hay desechos tóxicos como en el caso del método por cloración, pero una desventaja es que hay un mayor consumo de energía eléctrica a nivel industrial. La figura 1, esquematiza el proceso electroquímico [Muñoz-Arroyo, 2010].

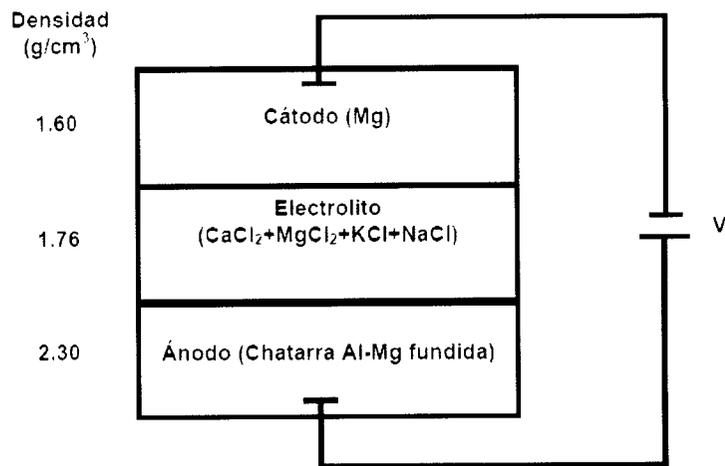


Figura 1. Diagrama de un sistema de eliminación de Mg por el proceso electroquímico [Muñoz-Arroyo, 2010].

La reacción principal que se lleva a cabo durante este proceso es la siguiente:



2.4 Método de inyección de polvos reactivos

En años recientes, se propuso el uso de SiO_2 como una opción, en la cual se da una oxidación del Mg, esto se observa en la siguiente reacción:



La cinética de las reacciones que ocurren entre los reactivos sólidos y el baño líquido son lentas, por lo que es necesario utilizar técnicas que agilicen el proceso, esto se logra mediante la inyección sumergida de polvos, de tal manera que así aumentará el área y el tiempo de contacto existente entre el metal y el componente reactivo, así como el mezclado, además de que el porcentaje de eliminación del contenido de Mg en la aleación será mayor al 90 % en peso, en un menor tiempo.

La alternativa del proceso de eliminación mediante inyección de sílice acarreada por un gas inerte, es muy atractiva y amigable con el medio ambiente. Las principales reacciones para este método son las siguientes:



2.5 Zeolitas

Las zeolitas son compuestos químicamente clasificados como aluminosilicatos hidratados de metales alcalinos (como el Na y el K) o alcalinotérreos (como el Ca) [Colella, 2007]. Su característica es una estructura poco compacta, atravesada por canales de dimensión molecular frecuentemente intersectados y forman cavidades amplias; por ello pertenecen a la clase de los materiales microporosos, cuyos poros no varían de tamaño sino que tienen diámetros de dimensiones fijas de algunas décimas de nanómetro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). El espacio disponible dentro de la zeolita, que en ocasiones supera el 50 % del volumen del material, está generalmente lleno de moléculas de agua. La superficie global expuesta corresponde a todas las microcavidades y alcanza frecuentemente de $700 - 800 \text{ m}^2/\text{g}$. Precisamente esta estructura en particular es lo que determina las propiedades de las zeolitas. En los huecos abiertos de la estructura, se introducen moléculas de agua sin participar en la cohesión de la red; se trata del "agua zeolítica" y por ello las zeolitas forman espuma al calentarse. Debido a esta propiedad se le da su nombre: "*pedra que hierve*", del griego, *zeo* = hierve, y *lithos* = piedra. Las propiedades de las zeolitas son tres, como se expone a continuación:

Primera propiedad: *Tamices moleculares*. Al calentar una zeolita, pierde el agua de constitución y libera los amplios volúmenes y la superficie internos. Estos espacios se ocupan por diversas moléculas, siempre y cuando logren entrar en los poros del material.

El proceso de adsorción, tiene cierta analogía con la absorción de un líquido por una esponja seca, sólo que en el caso de las zeolitas, las moléculas que tienen dimensiones del orden de décimas de nanómetro, se seleccionan según su tamaño, por lo que algunas de ellas (las más pequeñas) entran y quedan retenidas en la estructura y otras (las de mayor tamaño) quedan excluidas. Esta propiedad se utiliza a menudo en la industria para separación de mezclas de gases.

Segunda propiedad: *Intercambiadores catiónicos*. Dentro de los canales de las zeolitas, además de agua, también hay cationes, es decir partículas cargadas positivamente, que están débilmente enlazadas a la estructura (esencialmente Na, K y/o el Ca).

Si la zeolita se pone en contacto con una solución que contenga cationes diferentes de los que formaban parte de su estructura, se lleva a cabo un fenómeno de intercambio catiónico, según el cual algunos de los cationes presentes en la zeolita pasan a la solución y se sustituyen por otros, que procedentes de la solución, se incorporan a la zeolita [Breck, 1974]. Tal propiedad se aprovecha normalmente para suavizar el agua, es decir para reducir su contenido de Ca y Mg, cuya presencia en muchos casos es deletérea.

El comportamiento del intercambio iónico en las zeolitas depende de:

- a) La naturaleza de las especies catiónicas, el tamaño del catión tanto hidratado como deshidratado y la carga del catión
- b) Temperatura
- c) Concentración de las especies catiónicas en solución
- d) Especies aniónicas asociadas al catión en solución
- e) Solvente
- f) Características de los materiales. [Pavón Silva, 2001]

Tercera propiedad: *Catalizadores heterogéneos.* Las grandes superficies presentes dentro de las zeolitas y ciertas particularidades químicas, hacen de estos materiales microporosos, los más poderosos catalizadores heterogéneos actualmente disponibles.

Un catalizador es un compuesto que hace más fácil y rápido el desarrollo de una reacción química logrando a menudo, operar a temperatura menor que la normalmente necesaria [Colella, 2004].

En la tabla 3, se muestra el volumen de poro para algunas zeolitas (las más usadas en la industria de remoción de productos nocivos, tratamientos de efluentes, entre otros).

Tabla 3. Volumen de poro de algunas zeolitas [Bosch, 1997].

Zeolita por grupo	Fórmula química	Volumen de poro (cm ³ de H ₂ O/cm ³ de cristal)
Grupo de las Natrolitas		
Natrolita	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀)·16H ₂ O	0.21
Edingtonita	Ba ₂ (Al ₄ Si ₆ O ₂₀)·6H ₂ O	0.35
Thomsonita	Na ₄ Ca ₈ (Al ₂₀ Si ₂₀ O ₈₀)·24H ₂ O	0.32
Grupo de las Heulanditas		
Heulandita	Ca(Si ₇ Al ₇)O ₁₈ ·6H ₂ O	0.35
Clinoptilolita	KNa ₂ Ca ₂ (Si ₂₉ Al ₇)O ₇₂ ·24H ₂ O	0.34
Estilbita	Na ₂ Ca ₄ (Al ₁₀ Si ₂₆ O ₇₂)·32H ₂ O	0.38
Grupo de las Mordenitas		
Mordenita	Na ₈ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆)·24H ₂ O	0.26
Ferrierita	Na _{1.5} Mg ₂ (Al _{5.5} Si _{30.5} O ₇₂)·18H ₂ O	0.24
Epistilbita	Ca ₃ (Al ₆ Si ₁₈ O ₄₈)·16H ₂ O	0.34
Grupo de las Chabazitas		
Chabazita	Ca ₂ (Al ₄ Si ₈ O ₂₄)·13H ₂ O	0.48
Erionita	(Ca,Mg,Na,K) ₁₅ (Al ₇ Si ₂₇ O ₇₂)·27H ₂ O	0.36
Grupo de las Faujasitas		
Faujasita (X,Y)	(Na,Ca) ₁₂ Mg ₁₁ (Al ₅₉ Si ₁₃₃ O ₁₈₄)·26H ₂ O	0.53
Zeolita A	Na ₁₂ (Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈)·27H ₂ O	0.47

Para la correcta identificación de una zeolita, se necesita realizar una serie de pruebas, ya que algunas veces es fácil de identificarlas de manera errónea. Un ejemplo clásico es la heulandita, que muchas veces se confunde con la clinoptilolita, ya que ambas poseen características muy parecidas en cuanto a composición química.

La serie de pruebas incluye:

- a) Análisis químico para determinar la composición química del material
- b) Análisis por DRX, para identificar qué tipo de zeolita se utiliza, o bien de qué compuestos se trata.
- c) Inspección morfológica y de tamaños por MEB para conocer la homogeneidad del polvo, además de identificar la morfología.

Con estos resultados, se sabe si la muestra es una zeolita y qué tipo de zeolita es.

2.5.1 Propiedades y usos de las zeolitas a nivel industrial

Las propiedades y usos de las zeolitas han sido exploradas en muchas disciplinas científicas: química orgánica, química inorgánica, física-química, química coloidal, bioquímica, mineralogía, geología, química superficial, cristalografía, etc. Asimismo, existe una amplia variedad de aplicaciones dentro de las cuales se encuentran: reacciones de catálisis de hidrocarburos, secado de refrigerantes, separación de componentes de aire, recuperación de iones radiactivos, entre otros. En la tabla 4, se enlistan algunos reportes de las zeolitas como absorbentes, y en la tabla 5, se muestran algunas aplicaciones de la clinoptilolita en tratamiento de efluentes líquidos [Dyer, 1984].

Tabla 4. Aplicación de zeolitas naturales como absorbentes [Dyer, 1984].

Aplicación	Reacciona como absorbente de:	Tipo de zeolita
Remoción de SO ₂	Residuo de gas industrial	Clinoptilolita
Remoción de CO ₂	Gas natural y de suelos	Chabazita/Herionita
Separación de gas	CH ₄ , N ₂	Clinoptilolita
Remoción de CH ₄	Gas de mina	Clinoptilolita
Remoción metal	Refinación de metal	Clinoptilolita
Purificación de gas	Hidrógeno	Mordenita
Producción de O ₂	Olores secundarios, crianza de peces	Mordenita Mordenita/Clinoptilolita
Producción N ₂	Gas atmosférico inerte	Mordenita
Contenedor de olores	Refrigeradores	Mordenita/Clinoptilolita

Tabla 5. Aplicación de clinoptilolita en tratamiento de efluentes líquidos [Dyer, 1984].

Aplicación	Compuesto o especie a tratar
Residuos de jabones y detergentes	NH ₄ ⁺
Aguas de calderas	Fe ³⁺
Condensadores de productos de carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃)	NH ₄ ⁺ y aceites
Estación generadora de agua caliente	NH ₄ ⁺
Tratamiento de agua potable	30,000 M ³ /D planta piloto, NH ₄ ⁺
Desperdicios textiles	Caprolactama y lubricantes
Metales no ferrosos	Zn

3. Estado del arte

J. C. Escobedo et.al. [Escobedo, 2003], estudiaron la cinética de eliminación de Mg en aleaciones de Al, mediante la inyección de agentes sólidos de SiO_2 transportados por un gas inerte. Se estudiaron las variables de composición de los agentes sólidos, la temperatura del baño metálico, velocidad de inyección y tamaño de partícula de los agentes sólidos. El contenido de Mg logró disminuir de un 1.2 – 0.02 % en peso de Mg, el mecanismo que infiere en la cinética de eliminación es de carácter difusivo; al aumentar la temperatura y velocidad de inyección, aumenta la velocidad de reacción, el proceso de eliminación fue de primer orden. Las pruebas se realizaron en un horno eléctrico de resistencias, con crisol de SiC de 10 kg de capacidad para el Al líquido. Se utilizó un equipo de inyección de polvos (figura 2), para la alimentación controlada del material sólido y el gas inerte al seno del liquido, el gas utilizado fue N_2 de alta pureza (99,99 %).

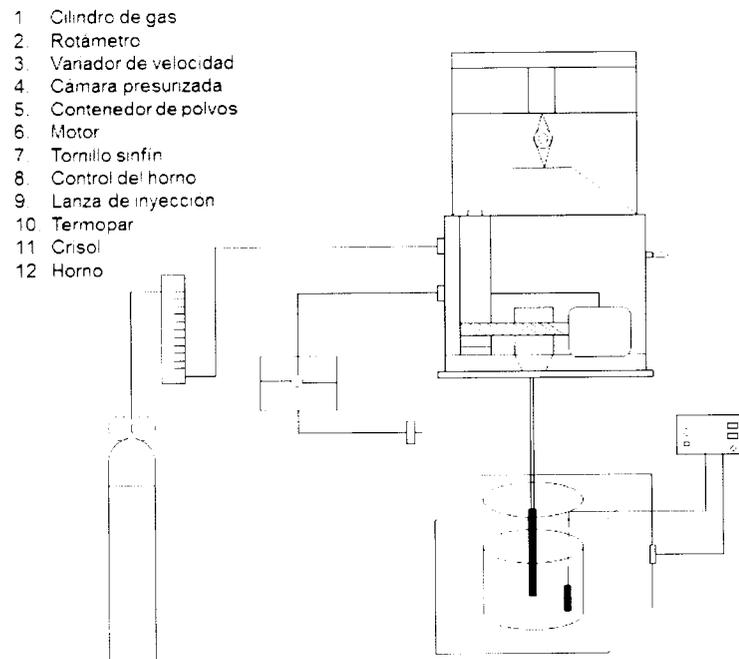


Figura 2. Diagrama esquemático del equipo de inyección utilizado [Escobedo, 2003].

Los parámetros experimentales fueron: temperatura: 650 – 750 °C; tamaño de partícula: rangos de 425 a 212, 210, 106, 75 y 60 μm ; relación entre flujo de polvo y flujo de gas: 10 g de SiO_2/min / 8 L N_2/min y 18.5 g de SiO_2/min / 12 L N_2/min ; composición de polvos: polvos base sílice y sílice pura.

Se diseñaron 16 experimentos sin réplica, sólo se repitieron los que presentaron problemas técnicos durante su desarrollo. Durante los experimentos se mantuvo constante la concentración inicial de Mg (1.2 – 0.5 % en peso), la cantidad de la aleación (8 – 0.1 kg de aleación de Al), el material, forma y dimensiones de la lanza de grafito y la profundidad a la que ésta se sumergió (85 % de la profundidad del baño).

El procedimiento fue:

- Fusión de la carga, una vez alcanzada la temperatura de prueba y la adición de Mg necesario para ajustar la composición de la aleación a 1.2 % en peso de Mg.
- Colocación del dispositivo de inyección e inmersión de la lanza al baño líquido con flujo mínimo de gas, para evitar su obstrucción por el Al líquido.
- Estabilización de la temperatura del baño y colocación de la lanza de inyección.
- Toma de muestras del baño metálico en intervalos de tiempo establecidos para inyectar la cantidad necesaria para eliminar el Mg, más de 25 % de exceso de sílice o polvos base sílice.
- Inyección de N_2 puro por 15 min, tomando muestras del baño metálico y de la escoria final del proceso.

Las muestras metálicas obtenidas en los ensayos se analizaron por Espectrometría de Emisión Atómica por chispa, las muestras de escoria se analizaron por DRX.

Las muestras metálicas se prepararon metalográficamente y se analizaron con microscopía óptica cuantitativa en un analizador de imágenes para cuantificar el porcentaje de inclusiones, de las cuales se midieron 10 campos por muestra.

En los resultados se observa que en todos los casos, el aumento de temperatura incrementa la velocidad de reacción, obteniendo menores niveles de contenido de Mg, esto se debe a que el mecanismo que gobierna la cinética del proceso, difusión en la capa límite, en la capa de productos y en la reacción química, son térmicamente activados. El menor tamaño de partícula debería ser más eficiente, ya que tiene mayor área superficial de reacción, pero las partículas de sílice de menor tamaño, tienden a aglomerarse, eliminando este efecto, por lo que las partículas de sílice de entre 210 y 106 μm , se comportan similarmente a las partículas de sílice más pequeñas. Se aprecia una diferencia en la velocidad de eliminación para las partículas de sílice de mayor tamaño y para la mezcla base sílice respecto a los polvos de sílice de menor tamaño. A mayores tiempos de inyección, la eficiencia de eliminación de Mg es similar para los tres tamaños de sílice utilizada.

La velocidad de inyección contempla el efecto combinado de los flujos de polvo y del gas transportador. Para la realización de los experimentos, se emplearon condiciones de flujo y se obtuvo un régimen de inyección de chorro en todos los ensayos. De la figura 3 a la figura 6, los flujos más altos aumentan la velocidad de eliminación, debido a la mayor cantidad de polvo inyectado y la generación de condiciones hidrodinámicas más favorables en ese proceso. La influencia de la composición de los polvos se observa en las cuatro figuras también. Al comparar las curvas correspondientes a la sílice de tamaño entre 425 y 212 μm con las de la mezcla base sílice que con el mismo tamaño aproximadamente, la velocidad de eliminación es mayor al utilizar sílice pura, que cuando se utiliza mezcla base sílice.

Esto es debido a que el contenido de sílice en la mezcla es de aproximadamente 70 % en peso.

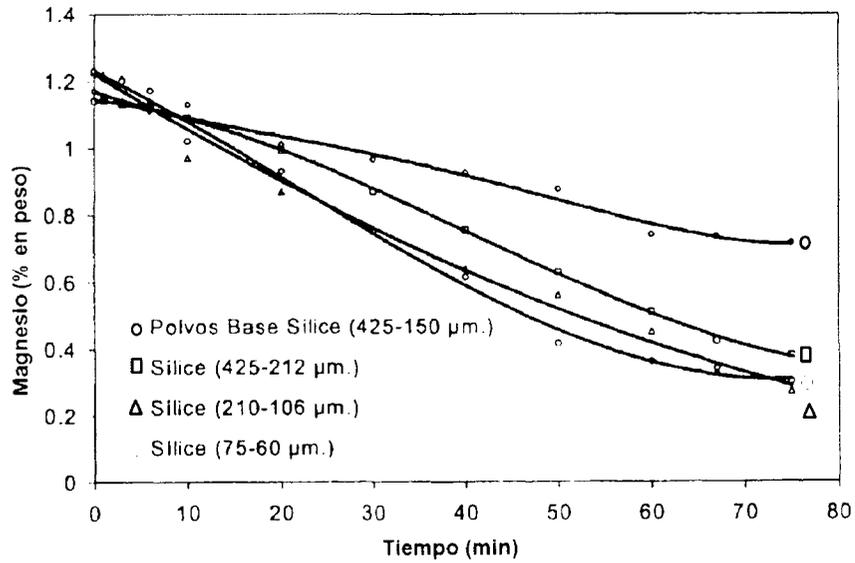


Figura 3. Eliminación de Mg a 650 °C, velocidad de inyección a 10 g SiO₂/min / 8 L N₂/min [Escobedo, 2003].

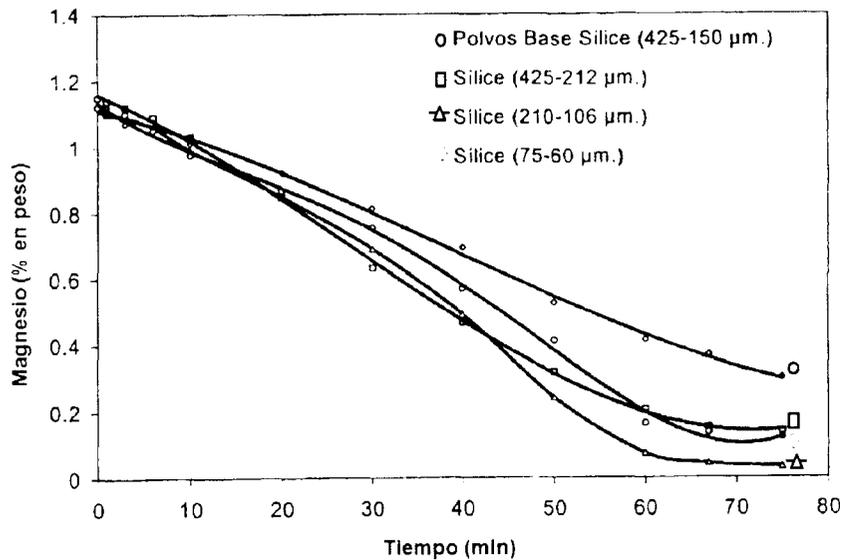


Figura 4. Eliminación de Mg a 750 °C, velocidad de inyección a 10 g SiO₂/min/8 L N₂/min [Escobedo, 2003].

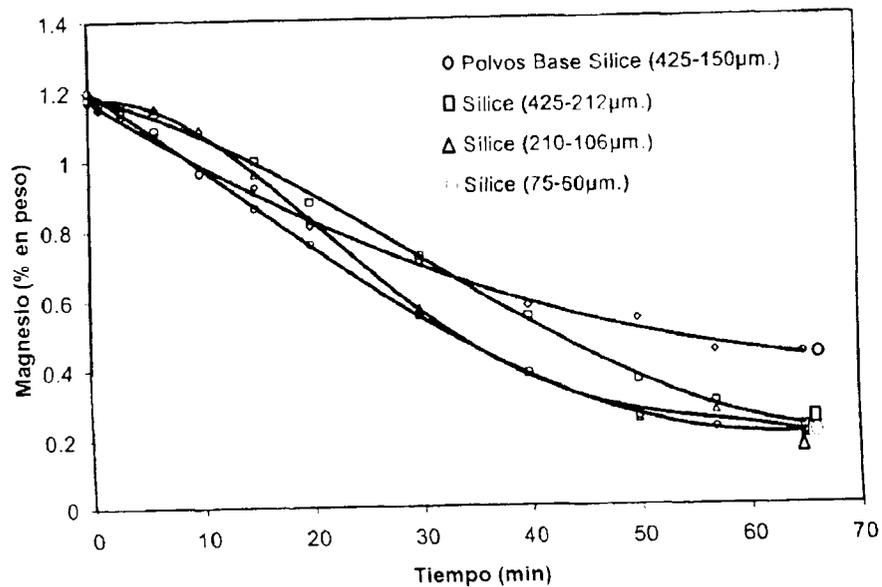


Figura 5. Eliminación de Mg a 650 °C, velocidad de inyección a 18.5 g SiO₂/min/12 L N₂/min [Escobedo, 2003].

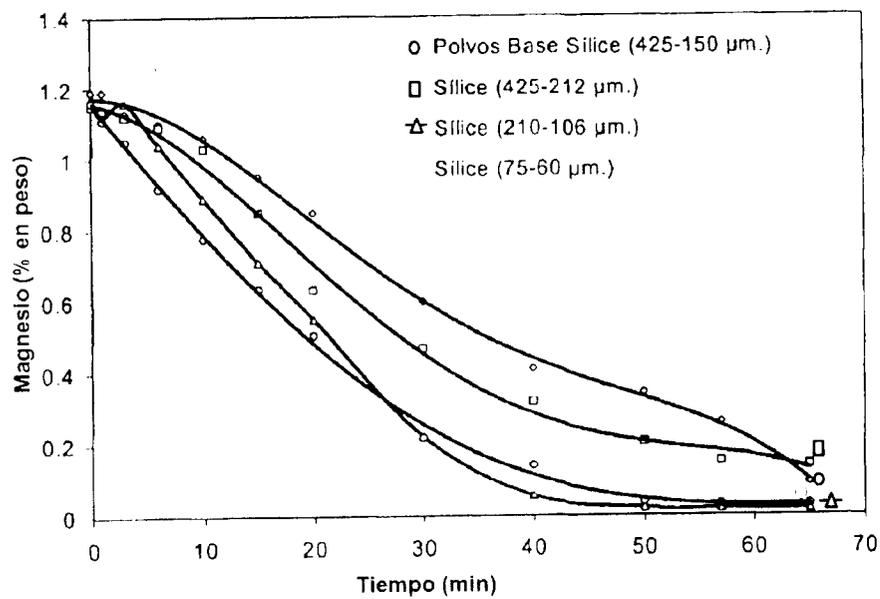


Figura 6. Eliminación de Mg a 750 °C, velocidad de inyección a 18.5 g SiO₂/min/12 L N₂/min [Escobedo, 2003].

Se realizó a nivel laboratorio la viabilidad de eliminar Mg mediante un proceso que no genera contaminantes, el cual emplea SiO_2 como agente oxidante. Se encontró que para los cuatro polvos estudiados, las condiciones en que se obtienen los mejores resultados son las altas temperaturas ($750\text{ }^\circ\text{C}$), caudales altos de inyección de sílice y gas acarreador ($18.5\text{ g de SiO}_2/\text{min}/12\text{ L N}_2/\text{min}$) y tamaños de partícula pequeños (entre 210 y $106\text{ }\mu\text{m}$).

La variable más importante durante el proceso de eliminación de Mg por inyección de polvos reactivos, fue la temperatura. Se recomienda el uso de altas temperaturas, caudales altos de inyección de sílice y gas acarreador, así como de granulometrías pequeñas, para obtener la mínima cantidad posible de inclusiones en el producto final.

A. Flores et.al. [Flores, 2008], estudiaron la reacción de contacto permanente que ocurre entre partículas de Si y Mg disuelto en una aleación de Al líquida, a temperatura y velocidad de agitación constantes. También se definió la estructura cristalina de los compuestos formados durante las reacciones involucradas y se determinó la estequiometría y mecanismo de reacción.

Los resultados indicaron que el mecanismo está gobernado por la difusión de los iones de Al, Mg y Si por medio de la porosidad de las capas de MgAl_2O_4 y Al_2O_3 , formados como productos de reacción, además se encontró que la composición de los productos cambia según la concentración de Mg en la interfaz del SiO_2 fundido y el Al-Mg disminuía.

Para la experimentación se utilizó un horno de resistencia eléctrica con control automático de temperatura, con un crisol de SiC con capacidad de 4 kg de Al y un sistema de agitación con control de velocidad, se adaptó una paleta de grafito para mantener las partículas de SiO_2 en el seno del metal líquido durante el tiempo del ensayo. La cantidad promedio de aleación por experimento fue de 2.5 kg .

Una vez alcanzada la temperatura de la aleación a 700 °C, se añadió la cantidad calculada de SiO₂ en el centro del vórtice formado por la agitación constante (120 rpm), para propiciar la reacción de contacto permanente de ésta y el baño metálico.

La velocidad de agitación fue suficiente para formar un vórtice que permitiera mantener las partículas de SiO₂ siempre sumergidas en el baño metálico, sin influir en los productos de reacción formados sobre las partículas añadidas.

En total se realizaron 4 experimentos por temperatura, a 725 y 750 °C, a un tiempo de duración de ensayo de 60 min. Se obtuvieron muestras cada minuto en los primeros 10 min, después cada 5 min.

Las muestras sólidas se analizaron químicamente por Espectrometría de Emisión Atómica por chispa, para determinar el contenido de Mg. Parte de las muestras se prepararon metalográficamente y se analizaron por MEB, se utilizaron las técnicas de análisis micropuntual, como Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD) (figura 7 y figura 8).

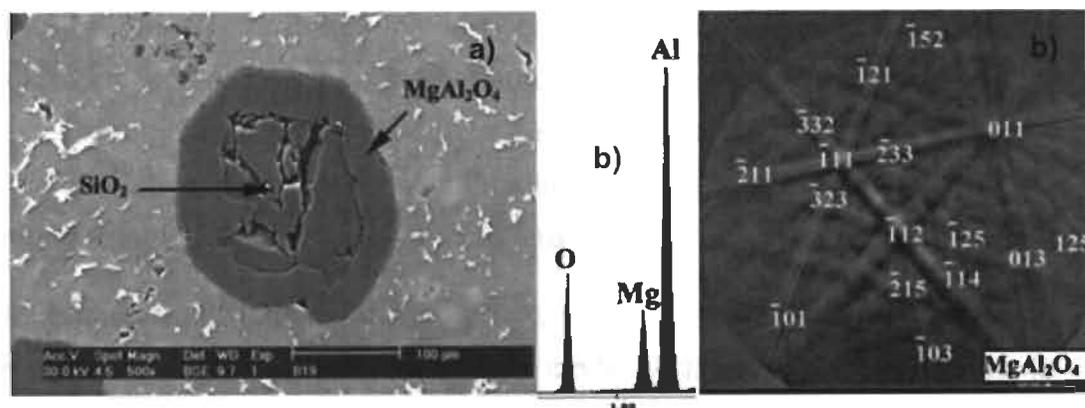


Figura 7. a) Micrografía de una partícula que ha reaccionado durante 5 min dentro del baño líquido a 750 °C; b) patrones EDS y EBSD característicos de la fase de Si [Flores, 2008].

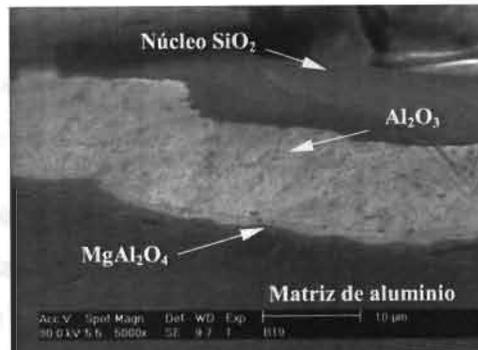


Figura 8. Micrografía de electrones secundarios con ángulo de inclinación de 70° de una partícula que ha reaccionado durante 10 min dentro del baño líquido a 750°C [Flores, 2008].

La reacción química resultante entre las partículas de SiO_2 con el Mg disuelto en el Al líquido, presentó un mecanismo de reacción controlado por la difusión de los iones de Al, Mg y Si, debido a la porosidad entre las capas de los productos de reacción. Se determinaron como productos de reacción el MgAl_2O_4 y Al_2O_3 , esto nos dice que la reacción estudiada es muy rápida al no detectarse trazas de MgO.

Según el mecanismo de reacción, la reacción se acelera si disminuye el tamaño de partículas de SiO_2 , esto mejora las condiciones de dispersión de las partículas con los procesos de inyección neumática, empleando agitación vigorosa o aumentando la temperatura. Si se conoce el cambio de la composición química de los productos de reacción, conforme la concentración de Mg disminuye, permitiría formular fundentes para la eliminación de partículas parcialmente reaccionadas que queden atrapadas como inclusiones.

R. Muñoz et.al. [Muñoz-Arroyo, 2010], emplearon el método de inyección sumergida de polvos mediante un gas inerte (Ar), para eliminar Mg en la aleación Al-Si A332 a 750°C . Se inyectaron polvos de zeolita mineral, arena sílice y mezclas de ambas en el metal fundido. Se midieron las variables del contenido de Mg en el baño metálico respecto al tiempo de inyección y las mermas de metal al final de cada experimento.

Finalmente, en la mezcla sílice:zeolita 66:34 % en peso se obtuvo mejor eficiencia, logrando una disminución del contenido de Mg de 1 a 0.0066 % en peso. Los productos de reacción se analizaron por DRX, MEB y MET.

En la parte experimental, se molieron los minerales en un molino de bolas y se cribaron a -12 mallas ASTM. Se utilizó un molino planetario con tarros de ágata para disminuir el tamaño de partícula a 150 μm . La composición química de la aleación de Al fue de 11.64 % en peso de Al, 0.338 % en peso de Si, 2.05 % en peso de Fe, 1 % en peso de Cu, 1 % en peso de Mg y 0.54 % en peso de Ni. El gas Ar de arrastre, fue de ultra alta pureza (99,999 %).

Se empleó un horno eléctrico de inducción para la fundición con un crisol de SiC de capacidad para 12 kg de Al, equipado con un controlador de temperatura. La inyección de polvos se hizo con un dispensador que controla la cantidad de polvo y gas a inyectar. Para la inyección del polvo y gas, se utilizó una lanza de grafito de diámetro interno 0.698 cm, posicionada a un 85 % de profundidad del crisol.

Se mantuvo constante la carga de la aleación (8 kg), la temperatura del baño metálico (750 °C), flujos de gas y polvo alimentados (12.84 g/min de mineral por 4 L/min de Ar) y el tamaño de partícula de los polvos (<150 μm).

En cada fusión se extrajeron muestras del baño líquido cada 10 min hasta los 80 min de tratamiento, se analizaron con Espectrometría de Emisión Atómica por chispa. Al final de cada experimento se extrajo una muestra de escoria de la superficie del baño líquido y se analizó con MEB y DRX.

Para estudiar las reacciones en los minerales, se sumergieron en el baño metálico a 750 °C, 8 cubos de zeolita de 3 cm por lado, con ayuda de una canastilla de acero recubierta de material refractario; se extrajo un cubo cada 10 min hasta los 80 min. Cada cubo se analizó por estereoscopio y con un escalpelo se retiró la capa de reacción.

Las capas de reacción se analizaron por DRX. Por último, con los productos de reacción y el uso del software FactSage V.6.4, se establecieron las condiciones termodinámicas de los mecanismos de reacción de eliminación de Mg. Las muestras metálicas se analizaron por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Los resultados de DRX de la zeolita y la sílice utilizadas fueron que, en la zeolita, se identificaron dos compuestos, $\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (heulandita) clasificada como zeolita y KAlSi_3O_8 (sanidina), clasificada como feldespato. En la sílice se identificó SiO_2 (cuarzo), como se observa en la figura 9.

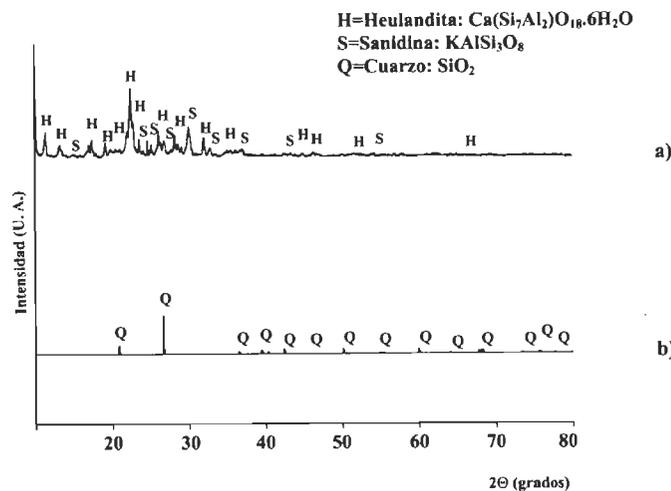


Figura 9. Difractogramas de los minerales empleados: a) zeolita y b) sílice [Muñoz-Arroyo, 2010].

Las pruebas de eliminación de Mg se realizaron con las condiciones especificadas anteriormente, utilizando zeolita, sílice y mezclas sílice:zeolita 50:50 y 34:66 % en peso, como agentes eliminadores de Mg.

La figura 10, muestra la variación del contenido de Mg en la aleación de Al respecto al tiempo de inyección para las diferentes pruebas, así como los valores calculados para la constante de velocidad de reacción (k).

Los mejores resultados se obtuvieron con el empleo de sílice:zeolita 34:66, con la zeolita pura y la mezcla sílice:zeolita 50:50.

Con las mezclas sílice:zeolita, se generó menos escoria y se formaron óxidos de alta estabilidad como el $MgAl_2O_4$ (espinela), MgO (periclasa), Al_2O_3 (alúmina) y Mg_2SiO_4 (forsterita), además de SiO_2 (cuarzo) y $CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 6H_2O$ (heulandita).

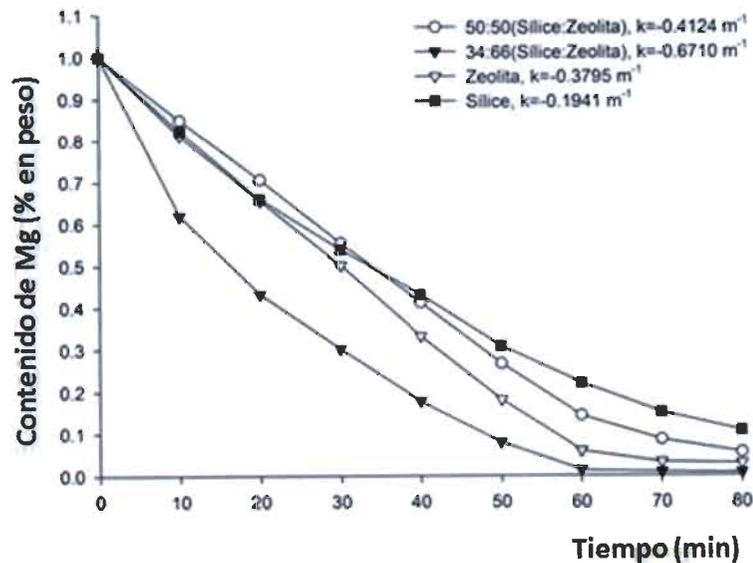


Figura 10. Variación del contenido de Mg en el baño de aleación de Al en función del tiempo de inyección [Muñoz-Arroyo, 2010].

Se concluye que debido a la elevada área superficial, la facilidad de intercambio iónico y la presencia de agua en la zeolita, aunado a la tipografía de las maclas de Carlsbad, son factores que hacen en ella un efectivo eliminador de Mg, pero si la cantidad de agua no se controla, la oxidación excesiva del baño lleva a la alta producción de mermas, lo cual haría el proceso no viable. Por lo que es mejor emplear mezclas de zeolita más sílice, siendo ésta la mejor mezcla de 34 % en peso de sílice + 66 % en peso de zeolita, con contenido final de Mg de 0.0066 % en peso.

Por otro lado, R. N. Lumley et.al. [Lumley, 2008], sugieren que los componentes de Al de fundición a alta presión (HPDC – High Pressure Die Casting) que responden al endurecimiento por envejecido, no se tratan normalmente por solución a altas temperaturas, debido a la presencia de porosidad interna y gases atrapados que llevan a la formación de ampollamientos. Las piezas en ocasiones son dimensionalmente inestables debido a la expansión. Estos factores, que previene el tratamiento térmico, presentan limitaciones para el uso de componentes de fundición a alta presión.

Se ha encontrado que el ampollamiento y el cambio dimensional se evitan usando procedimientos modificados más cortos de tratamiento por solución, el cual permite fuerte respuesta al endurecimiento por envejecido de las aleaciones Al-Si (Cu/Mg). Se muestra que los valores del 0.2 % de la prueba de esfuerzo, que exceden los 400 MPa se alcanzan rápidamente con el tratamiento térmico, convencionalmente se producen componentes de HPDC.

En el procedimiento experimental, las muestras para el ensayo de tensión de la aleación de HPDC, se produjeron en una cámara de moldeo en frío horizontal Toshiba con una fuerza de 250 ton, un mango de disparo con diámetro interno de 50 mm y una carrera de 280 mm. El molde produjo dos muestras de tensión cilíndricas y una muestra plana de cada disparo, cada una conforme a la especificación AS1391.

Las muestras tuvieron una longitud total de 100 mm, con un calibre central paralelo de 33 mm de longitud y un diámetro de 5.55 ± 0.1 mm. Las cinco muestras producidas fueron probadas en cada condición. Los niveles de Cu, Mg y Zn, se modificaron según los rangos de composición por especificación, para asegurar sus efectos en las propiedades mecánicas de las aleaciones tratadas térmicamente.

El tratamiento de solubilización se estandarizó a 490 °C por 15 min de tiempo total de inmersión en un horno de aire circulante, seguido de un temple en agua. Este procedimiento ha mostrado que evita ampollamientos y produce alta respuesta al endurecimiento por envejecido en estas muestras. Las muestras para el tratamiento T6 fueron envejecidas en aceite a 150 °C por 24 h, las del tratamiento T4 fueron envejecidas a 25 °C en aire por un tiempo estándar de 14 días.

En los resultados, las propiedades de tensión de las diez aleaciones examinadas de colada se muestran en la tabla 6, los resultados de solubilización, los tratamientos T4 y T6, se presentan en la tabla 7, en referencia a las composiciones numeradas de la tabla 6. Los valores de las muestras de colada aumentaron de 157 a 237 MPa.

El envejecido en el tratamiento T4 aumentó de un 0.2 % a un 30 % sobre las condiciones de colada. El tratamiento T4, aumentó de 190 MPa para la aleación de bajo contenido de Cu, hasta 275 MPa. En el envejecido del tratamiento T6, incrementaron los valores de un 75 hasta un 120 %, con valores de 291 MPa hasta 440 MPa en la aleación 6. Al aumentar los valores del contenido de Mg, se observó que es una desventaja en comparación a aleaciones similares con menor contenido de Mg (ej. 0.22 % en peso de Mg en la aleación 10).

Tabla 6. Composiciones de las 10 aleaciones examinadas para tratamiento térmico [Lumley, 2008].

Aleación	% Al	% Si	% Cu	% Mg	% Zn	% Fe	% Mn	% Otros
1	Balanceado	9	3.1	0.1	0.53	0.86	0.16	<0.2
2	Balanceado	9.1	3.18	0.29	0.6	0.86	0.14	<0.2
3	Balanceado	8.6	3.6	0.1	0.53	0.93	0.18	<0.2
4	Balanceado	8.6	3.6	0.3	0.53	1.0	0.2	<0.2
5	Balanceado	8.5	4.9	0.1	0.51	0.97	0.2	<0.2
6	Balanceado	8.7	4.9	0.27	0.51	1.0	0.21	<0.2
7	Balanceado	8.8	4.0	0.7	0.56	1.1	0.19	<0.2
8	Balanceado	9.1	2.04	0.26	0.53	0.79	0.36	<0.2
9	Balanceado	9.2	3.11	0.09	2.9	0.9	0.16	<0.2
10	Balanceado	9.1	4.2	0.22	1.2	1.3	0.2	<0.25

Tabla 7. Propiedades mecánicas de las 10 aleaciones examinadas de colada, tratamientos T4 y T6 [Lumley, 2008].

Aleación	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Colada	172	189	176	200	193	206	237	157	165	198
	354	358	358	362	363	369	377	311	347	351
	4.1 %	3.2 %	3.7%	3.0 %	3.3 %	2.9 %	2.2%	3.8 %	3.8 %	2.5 %
T4	217	246	234	258	244	275	261	192	224	267
	387	411	397	411	412	418	413	306	405	405
	5.8 %	5.2 %	4.8 %	4.3 %	5.5 %	3.8%	3.9%	3.3 %	7 %	3.4 %
T6	352	374	379	419	381	440	413	291	370	437
	441	458	457	474	446	490	474	368	442	484
	3.4 %	2.4 %	2.7 %	2.2 %	1.9 %	1.6%	1.6 %	2.6%	3 %	1.6 %

Los resultados se muestran como 0.2 % de prueba de tensión (MPa), resistencia a la tensión (MPa) y elongación a la fractura (%).

En conclusión, las aleaciones vaciadas a alta presión que responden al endurecimiento por envejecido, son satisfactoriamente tratadas térmicamente sin causar ampollamientos, por tratamiento por solución para tiempos mucho más cortos y a menores temperaturas.

Cuando se trata térmicamente en condiciones T4, las HPDC generalmente desarrollan aumentos de 0.2 % en pruebas de tensión de cerca de un 30 %, comparado a las condiciones de vaciado, en conjunto con mejoras simultáneas de ductilidad.

En un tratamiento T6, las HPDC generalmente desarrollan aumentos del 0.2 % en pruebas de tensión de entre 75 y 120 % en comparación con condiciones de vaciado, con un cambio ligero en la ductilidad. Las altas propiedades desarrolladas se comparan favorablemente con las observadas para fundición en moldes permanentes de Al tratado térmicamente y muchos productos forjados.

Durante el tratamiento por solución, el Si rápidamente sufre cambios morfológicos. Inicialmente se fragmenta antes de esferoidizarse y después crece debido a la maduración de Ostwald. Cuando el número de partículas de Si es alto, el gas interno que contiene defectos laminares tiende a penetrar, lo cual parece prevenir o retrasar su expansión que provoca un ampollamiento superficial.

Adicionalmente, los cambios a la morfología del Si parecen en parte ser responsables de una mejora en la relación resistencia/ductilidad en las condiciones tratadas térmicamente. Las partículas de Si esferoidizadas proveen una significativa dispersión de la resistencia en aleaciones de Al de HPDC.

El Cu es el elemento primario que promueve una favorable respuesta al tratamiento térmico en aleaciones de Al de HPDC. Para las composiciones estudiadas que contienen ~0.3 % en peso de Mg, en este caso, las propiedades continúan incrementando en adición de un 4.9 % en peso de Cu, donde para menores niveles de Mg (~0.1 % en peso), las propiedades cambian un poco más allá del 3.6 % en peso de Cu.

El Mg tiene un efecto de mejora en las propiedades mecánicas de tensión de las aleaciones Al-Si-Cu HPDC tratadas térmicamente. En particular, el aumento en el contenido de Mg de 0.1 % a más de 0.2 % en peso de Mg tiende a mejorar la susceptibilidad a endurecerse en cortos períodos del tratamiento térmico de envejecimiento artificial. Sin embargo, aumentar el contenido de Mg a 0.3 % en peso, no tiene un efecto notable sobre las propiedades mecánicas de tensión.

E. Aparecido, et.al. [Aparecido Vieira, 2012], sugieren que la remoción de Mg de la chatarra de Al, ha sido ampliamente utilizada en la industria automotriz o de manufactura del Al. En este trabajo se discuten las teorías de formación de burbujas y la cinética de remoción del Mg para chatarras de Al utilizando Cl_2 y un flujo de gas inerte. El área interfacial de las burbujas y el tiempo de residencia se estimaron con un modelo matemático. Para inyectar el gas Cl_2 , se utilizaron tres tipos de lanzas de diferente diámetro interno. Además, se utilizó un enchufe, así como un flujo de entrada y concentración de Cl_2 . El uso de una menor concentración de Cl_2 mejora la eficiencia debido a que se reduce la tensión interfacial, por lo tanto, se forma una mayor cantidad de burbujas y de menor tamaño. El modelo propuesto es consistente con los datos experimentales. En la metodología, todas las pruebas se realizaron fundiendo 1.75 ± 0.2 kg de Mg en una aleación de Al al 1.5 % en peso Mg en crisoles de grafito. El crisol de grafito con la carga en su interior, se colocó dentro de una cámara caliente de un horno eléctrico de laboratorio.

El proceso de fusión se llevó a cabo a 790 °C, debido a que bajo esta condición el $MgCl_2$ está en fase líquida. La inyección de gas se realizó a través de un ducto de Al, el cual se sumergió 115 mm por debajo de la superficie del Al fundido. Los flujos de gas se midieron a temperatura ambiente, pero los dispositivos corrigieron los flujos de gas a una condición estándar para temperatura y presión. Se utilizaron dos tipos de lanzas: (i) con boquilla de grafito poroso de diámetro externo de 15 mm y un promedio de diámetro de poro de 80 μm , (ii) una boquilla de Al_2O_3 con tres diferentes diámetros internos: 4.7, 1.8 y 0.4 mm. Después se extrajeron muestras de Al fundido a los 0, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 min. Las concentraciones de Mg se midieron utilizando Espectrometría de Absorción Atómica por chispa (EAA). En este caso, se realizaron otras cuatro pruebas. En la primera no se utilizó gas de purga y el baño se dejó reposar dentro de la atmósfera del horno. Las otras se realizaron utilizando gas Ar como purga. La figura 11, muestra el esquema del equipo de laboratorio utilizado.

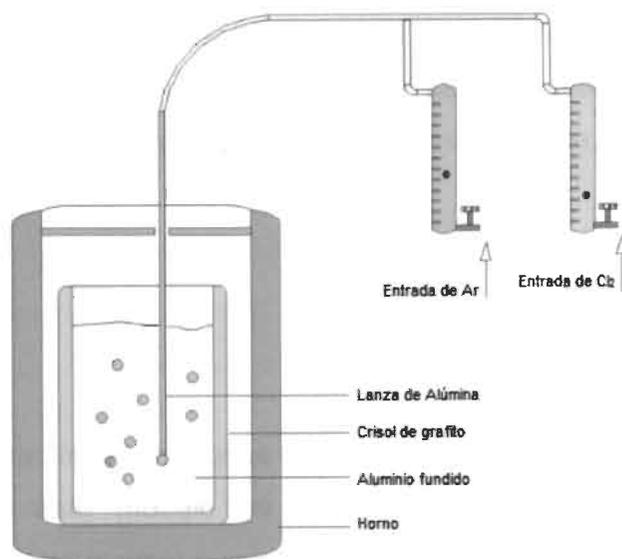


Figura 11. Equipo de laboratorio utilizado [Aparecido Vieira, 2012].

En base a los resultados preliminares, se estableció la aleación líquida de Al - Mg a 790°C, para verificar la pérdida de Mg durante dichas condiciones. La figura 12, presenta la concentración de Mg como función del tiempo transcurrido. En este caso, la remoción de Mg sigue la siguiente reacción:



$$\Delta G^\circ = -82,998 + 12.67 T \log T - 45.02 T \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}) \pm \text{Kj}$$

En tales condiciones, la capa oxidada de Al, formada en la superficie del líquido reacciona con el Mg. Se propone que el rango de reducción está dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{dc}{dt} = -k (c - C_e)^n \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde, c es la concentración de Mg en el Al líquido y se expresa en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, C_e es la concentración de Mg en equilibrio y k es la constante proporcional que es dependiente del área interfacial. Por último, dc/dt se expresa en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ó $\% \text{ masa}\cdot\text{s}^{-1}$ y se considera un ajuste al valor correspondiente de k . De acuerdo al cálculo termodinámico, C_e es muy bajo en comparación con las concentraciones obtenidas en este trabajo. En consecuencia, si n es igual a 1, entonces:

$$\frac{dc}{dt} = kc \quad \text{Ecuación 2}$$

$$c = c_i e^{-k \cdot t} \quad \text{Ecuación 3}$$

Utilizando la ecuación 4 y los datos de la figura 12, se determinó una R^2 igual a 0.987. Aunque este modelo se ajusta muy bien con los resultados experimentales, es otro modelo que se propone. Sin embargo, en este caso, se considera el modelo de Higbie, donde la reacción se controla por el espesor de la capa límite.

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{A\rho_{\text{fundido}}}{M_T} h_c(c-c_e)$$

Ecuación 4

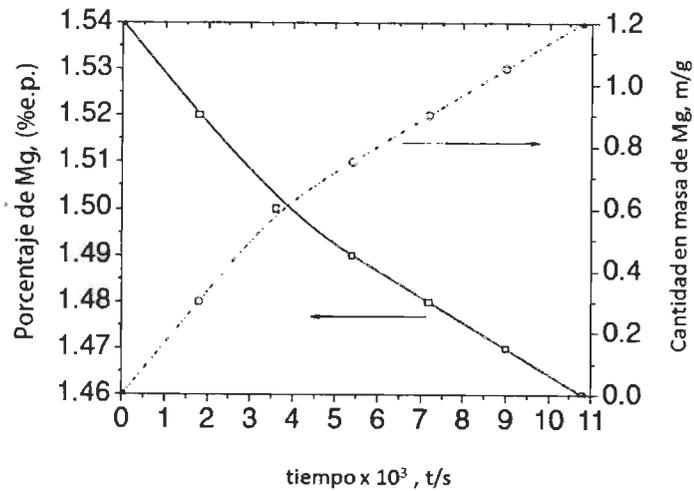


Figura 12. Prueba realizada sin inyección de gas [Aparecido Vieira, 2012].

Donde: A es el área de reacción (m^2), M_T es la masa total de la aleación en (kg), ρ_{fundido} es la densidad del baño líquido ($kg \cdot m^{-3}$) y h_c es el coeficiente de transferencia de masa del Mg ($m \cdot s^{-1}$) disuelto y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$h_c = 2 \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}$$

Ecuación 5

Donde D es el coeficiente de difusión del Mg en el Al líquido ($m^2 \cdot s^{-1}$) y t es el tiempo de exposición (s), por lo que:

$$\frac{dc}{dt} = k't^{1/2} (c-c_e)$$

Ecuación 6

$$\int_{C_i}^C \frac{dc}{c} = k't^{1/2} \int_0^t dt$$

Ecuación 7

$$\ln(C) = 2 k't^{1/2} + \ln(c_i)$$

Ecuación 8

Con estas ecuaciones, los resultados experimentales y tomando en cuenta que $c_e \ll c$, la R^2 obtenida es igual a 0.996. Consecuentemente, se dice que ambos modelos describen la pérdida de Mg bajo ciertas circunstancias.

El segundo modelo, se adapta mejor con los resultados experimentales que el primero. La concentración de Mg se mantiene casi sin cambio durante toda la prueba, aunque presentó una ligera oxidación del Mg y también se perdió una pequeña cantidad de Mg debido a la evaporación. Las evaluaciones termodinámicas demostraron que la cantidad de vapor de Mg presente en las burbujas se encuentra en magnitud del 0.003 % del total del Mg consumido durante el proceso. La remoción de Mg durante el procedimiento es muy lenta, en consecuencia, la capa de óxido protegió al Al fundido de una futura oxidación del Mg. Sólo 5.2 % del Mg inicial se perdió después de 3 h.

El rango de eliminación de Mg del Al, se relaciona directamente con el tamaño de burbuja. Se realizó la predicción del tamaño de las burbujas formadas cuando se inyecta el gas dentro del líquido, mediante el cálculo del número de Reynolds (R_{eo}), Weber (W_{eo}) y Froude (F_{ro}), de la cantidad de orificios.

Una expresión para definir el tamaño de burbuja se deriva como una función de los números de R_{eo} , W_{eo} y F_{ro} . Los diámetros de las burbujas se estimaron a través de la expresión:

$$d_b = 3.8 \left(\frac{\sigma \rho d_0}{\rho_l g} \right)^{1/3} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde: d_b es el diámetro de burbuja, d_0 es el diámetro de orificio, σ es la tensión interfacial, d_0 es el diámetro externo de la lanza, ρ_l es la densidad del Al y g es la aceleración de la gravedad. Los cálculos para las pruebas con Cl₂0425, Cl₂1825 y Cl₂4725 muestran que el diámetro de burbuja calculado, aumenta a medida que el diámetro interno de la lanza incrementa.

El aumento del tamaño de burbuja causa un incremento en la emisión de AlCl_3 o una desviación prematura del comportamiento estequiométrico. Para el caso del tapón poroso, hay una velocidad crítica de inyección V_c , donde las burbujas comienzan a coalescer. La velocidad crítica se calcula a través de la expresión:

$$V_c = \left[\frac{(2\pi\sigma)}{(0.6d_b\rho_l)} \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 10}$$

El flujo crítico o la velocidad es una función del diámetro del poro, la forma y tamaño del tapón poroso, la profundidad de la lanza dentro del líquido, las características dinámicas del flujo del líquido y del gas. Una posible razón de por qué hay mayor remoción de Mg, es debido a la agitación causada por la mezcla de $\text{Cl}_{2(g)}$ y $\text{N}_{2(g)}$. Debido a la formación de una capa límite de bajo punto de fusión de composición química, correspondiente al $\text{Al}_2\text{Cl}_{6(g)}$.

El tiempo de permanencia de las burbujas en el líquido no es suficiente para asegurar la reacción entre el AlCl_3 y el Mg. Bajo estas condiciones, la remoción de Mg es causada por dos fenómenos separados. El primero, se refiere a la remoción de Mg por la reacción con el AlCl_3 y el segundo, se refiere a la oxidación en la superficie. En ambos casos, el paso principal del proceso es la difusión del Mg en la capa límite.

En conclusión, la remoción de Mg del Al líquido en las pruebas, cuando no se utilizó gas de purga se controla por la difusión del Mg en el baño líquido. El Ar como purga aumenta la remoción de Mg, debido a que las burbujas rompen la capa protectora. La inyección de Cl aumenta la remoción del Mg. La etapa de control es la difusión en la capa límite para formar Al_2Cl_6 . Cuando las burbujas alcanzan la superficie, también ocurre la oxidación del Mg. El uso de la mezcla de gas inerte y Cl mejora la remoción del Mg. Este efecto se explica por la disminución de la capa límite causado por la agitación del baño líquido.

4. Planteamiento del problema

En el tratamiento de chatarra de Al (Al secundario), se tiene un alto contenido de Mg, que bajo ciertas normas de conformidad, en la manufactura de componentes automotrices, dicho contenido no está permitido. Por tal motivo, es necesario reducir el contenido de Mg a valores de 0.1 % en peso o menores.

4.1 Descripción del problema

Existen procesos como el de cloración y el método electroquímico que sirven para la eliminación de Mg en chatarra de Al, pero el primero provoca reacciones altamente contaminantes y el segundo es muy costoso, ya que consume mucha energía eléctrica.

Por lo que se recurre al método de inyección de polvos sólidos reactivos, en el cual se utiliza SiO_2 , que actúa como un reactivo para eliminar el Mg, además se requiere un bajo costo de inversión y que no genere desechos contaminantes.

5. Preguntas de investigación

1. ¿Qué porcentaje de Mg se logra eliminar de la aleación de Al A332 para obtener la composición química de la aleación A380?
2. ¿Cuáles son los cambios morfológicos en la microestructura de la aleación debido al efecto de la inyección de mezclas de zeolita impregnadas de nanopartículas de sílice amorfa $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$?
3. ¿Qué porcentaje de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ adicionadas a la zeolita es más adecuado para lograr mayor eliminación de Mg, así como una mejor eficiencia del proceso?
4. ¿Cuáles son las propiedades mecánicas resultantes en la aleación, así como los efectos en los cambios morfológicos de las fases e intermetálicos por tratamiento térmico?

6. Hipótesis

El enriquecimiento de zeolita mineral con bajos contenidos de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, se lleva a cabo debido a las características de porosidad del mineral, el cual serviría como medio de transporte de las nanopartículas, asimismo, remover el contenido de Mg en tiempos cortos a porcentajes en peso aceptables por las normas sin afectar la precipitación de fases y morfología de las mismas por tratamiento térmico T6.

7. Objetivos

7.1 Objetivo general

Remover el contenido de Mg en una aleación de Al secundario A332 en estado líquido en un tiempo menor a 47 min, mediante el uso de material zeolítico enriquecido con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, para obtener la composición química de la aleación Al-Si A380 de uso automotriz, caracterizar e identificar los intermetálicos y evaluar las propiedades mecánicas finales de la aleación sin y con tratamiento térmico T6.

7.2 Objetivos específicos

- Caracterizar física, química y mineralógicamente la zeolita mineral por MEB, análisis químico, DSC/TGA y DRX.
- Analizar muestras sin y con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ por HRTEM, MEB y DSC.
- Realizar pruebas para eliminar Mg empleando zeolita mineral enriquecida con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ mediante el método de inyección sumergida.
- Analizar por DRX la composición química de la escoria.
- Tratar térmicamente las muestras por endurecimiento por precipitación artificial (T6) y evaluar las propiedades mecánicas.
- Llevar a cabo predicciones termodinámicas utilizando software especializados FactSage V6.4 y HSC, versión 6.1.
- Analizar los cambios microestructurales o modificaciones de los intermetálicos de la aleación A380.
- Realizar una evaluación de las propiedades mecánicas finales de la aleación sin y con tratamiento térmico T6.

8. Justificación

Actualmente en la industria automotriz se han realizado muchas investigaciones para la chatarra de Al, un factor importante es el contenido de impurezas que ésta contiene, por lo que se requiere eliminarlas en la mayor medida posible, es por ello que se han creado varios procesos como el método electroquímico o el método de cloración, pero debido a factores como el alto consumo de energía eléctrica o la producción de desechos tóxicos no los hacen muy remunerables o en su caso favorables al medio ambiente, por lo que se considera el método aplicado en años recientes de inyección de polvos ricos en SiO_2 , o recientemente empleando nanopartículas de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ para nanoestructurar la zeolita mineral, lo cual lo convierte en un proceso verde para el medio ambiente, sin verter desechos tóxicos, asimismo, generar menor cantidad de escoria y dross.

9. Alcances y limitaciones

Realizar una revisión bibliográfica para documentarse sobre el proceso de inyección de polvos mediante un gas acarreador inerte, esto para utilizar como referencia los parámetros útiles para lograr la remoción de Mg en una aleación de Al A380.

Elaborar una caracterización física, química y mineralógica de la zeolita, así como de las nanopartículas de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$.

En adición, llevar a cabo pruebas de eliminación de Mg en aleaciones de Al secundario, por el método de inyección sumergida usando Ar como gas acarreador inerte. También analizar el comportamiento termodinámico en equilibrio de las reacciones que ocurren durante el proceso.

10. Aporte científico y tecnológico

En esta investigación, se determinan las variables sobre el proceso de eliminación de Mg en una aleación de Al A332 para obtener la composición química de la aleación A380, a partir de la inyección de zeolita mineral enriquecida con bajos contenidos de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$, así como un análisis de las morfologías obtenidas y los porcentajes más convenientes de nanopartículas para enriquecer a la zeolita, que servirán para lograr una mejor remoción de Mg. Se realiza un análisis de las predicciones termodinámicas y cinéticas de reacción mediante el empleo de software especializados.

En cuanto a la aportación a la manufactura avanzada se obtiene una reducción en los tiempos de procesamiento de la aleación final, así como una mejora en las propiedades mecánicas de ésta, ya que se obtendrá una mayor resistencia a la fractura. Además, una disminución en costos del proceso, mano de obra y menor contaminación debido a que no hay desechos tóxicos de gases, escoria y dross.

11. Metodología

La metodología para la elaboración de este proyecto se llevó a cabo en dos etapas. Estas se explicarán a detalle durante el desarrollo experimental. No obstante, cabe mencionar que en el diagrama general (figura 13) se resume todo el proceso de elaboración para el proyecto de investigación, que va desde la revisión bibliográfica, la cual es de suma importancia para la conceptualización del tema de investigación, así como de información general de todos y cada uno de los componentes que se emplean para llevar a cabo la metodología, pasando por la experimentación y finalmente la recopilación de datos de resultados, discusión y escritura de los mismos.

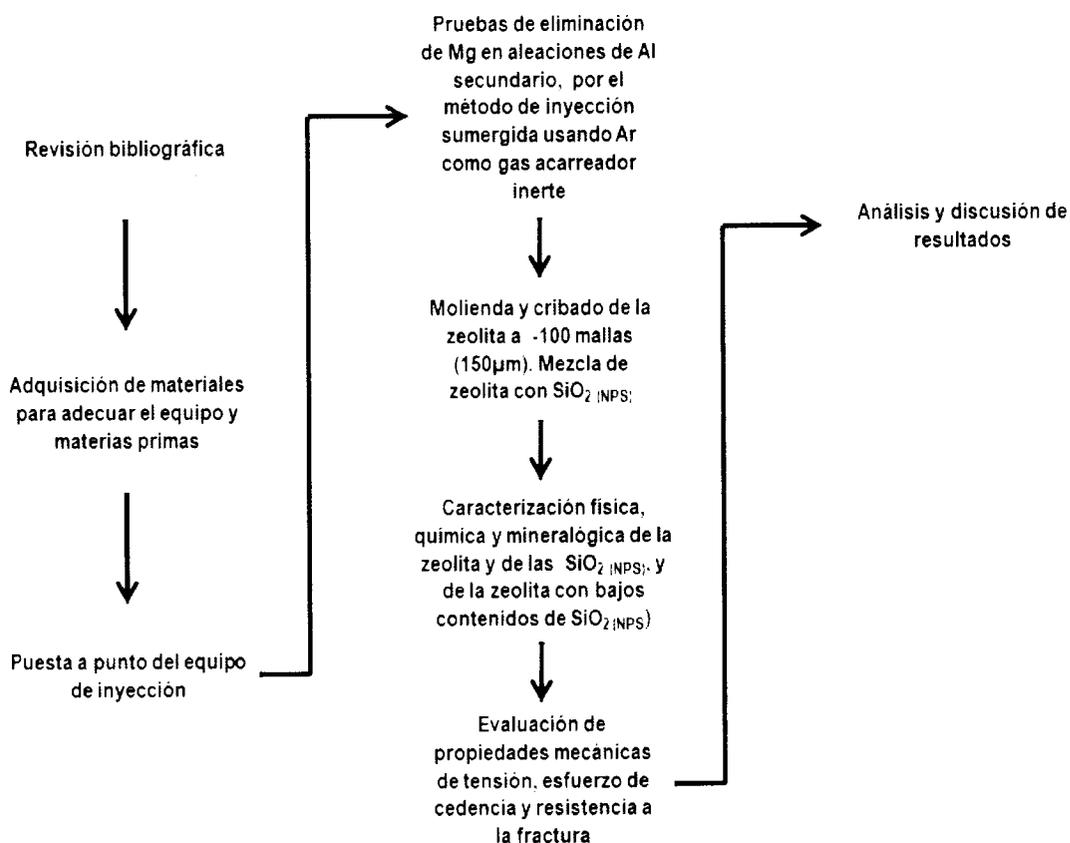


Figura 13. Diagrama de flujo general de la metodología del proyecto.

En la primera etapa del proceso, se realiza la molienda de la zeolita y el enriquecimiento de la misma con $\text{SiO}_2(\text{NPS})$. Se lleva a cabo la caracterización química y morfológica por las técnicas que se mencionan en la figura 14, para tener una referencia de comparación de los cambios morfológicos y químicos que se presenten en los experimentos de fundición realizados.

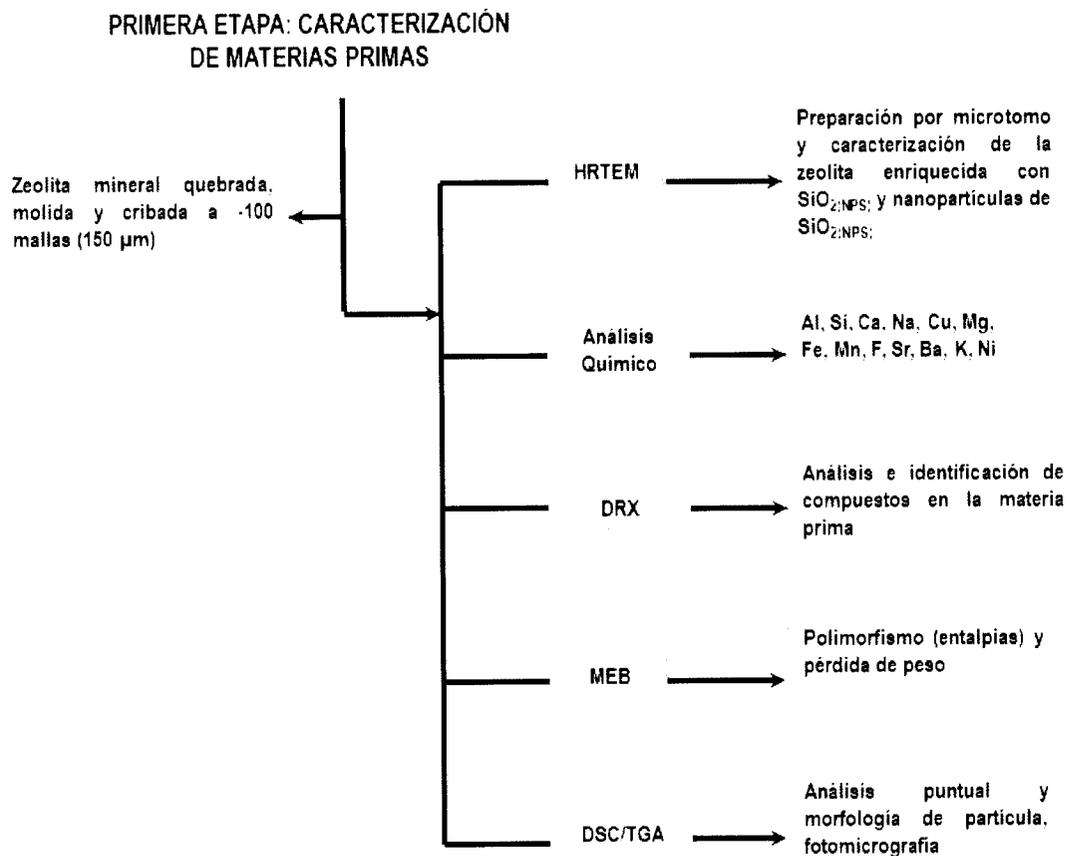


Figura 14. Diagrama de flujo de la primera etapa, caracterización de la materia prima.

En la segunda etapa (figura 15), se realiza la preparación del equipo para la fusión del lingote de la aleación A332, así como, la inyección de las partículas sólidas de zeolita y $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ mediante el gas acarreador inerte Ar. Asimismo, se analizan las cinéticas de reacción y las morfologías microestructurales finales de los componentes y lo que tiene por objetivo principal, que es la remoción de Mg en la aleación de Al.

Las pruebas mecánicas realizadas, son las de resistencia a la tensión, la cual consiste en colocar una probeta en una máquina de tensión, esta se somete a un estiramiento uniaxial hasta que la probeta finalmente se rompe y proporciona la resistencia a la cedencia, porcentaje de elongación, porcentaje de reducción de área y esfuerzo máximo a la fractura, dicha prueba se rige por la norma ASTM B 557-02a (Standard Test Methods of Tension Testing Wrought and Cast Aluminum Magnesium-Alloy Products) [ASTM, 2002].

SEGUNDA ETAPA: ADAPTACIÓN Y
PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO
EXPERIMENTAL

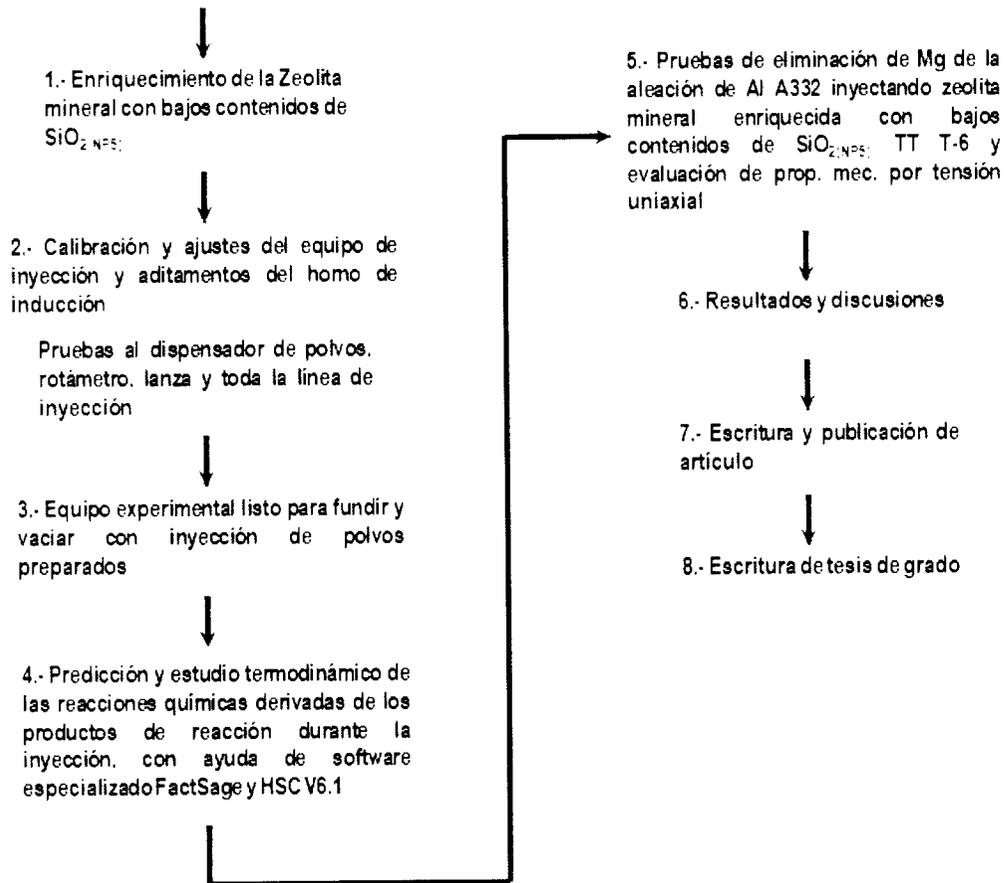


Figura 15. Diagrama de flujo de la segunda etapa, puesta a punto del equipo y pruebas de eliminación de Mg

11.1 Primera etapa

11.1.1 Proceso de trituración, molienda y cribado del mineral

La zeolita se molió en molino planetario con tarros de ágata y se cribó a -100 mallas (150 μm) para posteriormente caracterizarla por MEB, DRX, DSC/TGA.

A continuación se presenta una imagen de la zeolita (figura 16) tal cual fue donada por la Secretaría de Planeación y Desarrollo del Estado de Coahuila, división minas. Posteriormente se detalla el procedimiento para su caracterización.



Figura 16. Zeolita al ser recibida.

11.1.2 Preparación metalográfica de la zeolita mineral

Una muestra de la zeolita se montó en resina termofraguante, posteriormente fue desbastada con lijas de granulometría desde 320 hasta 1200. Una vez desbastada se lavó para eliminar residuos de material abrasivo. Se pulió con paño Microcloth sobre discos rotatorios girando a 450 rpm, impregnado con pasta de diamante de 1 μm . Terminada la etapa de pulido, la muestra se enjuagó para remover residuos del pulido y se enjuagó nuevamente para limpiarla después con un vaso de precipitado con alcohol etílico en un baño de ultrasonido durante 30 min.

Se realizó una etapa de pulido final empleando un paño Microcloth sobre un plato estático, impregnado con suspensión de sílice coloidal de 0.05 μm . Finalmente, se lavó con agua para eliminar residuos de la suspensión, se limpió con alcohol etílico y se secó con una secadora metalográfica de aire.

11.1.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La zeolita se montó en resina y se preparó metalográficamente, se inspeccionó empleando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) PHILLIPS, modelo XL30 ESEM y se analizó mediante EDXS (Energía Dispersiva de Rayos X). La superficie se inspeccionó a diferentes aumentos sobre toda el área para analizar morfología.

11.1.2.2 Difracción de Rayos X de la zeolita

Una muestra representativa se analizó por Difracción de Rayos X en un Difractómetro de Rayos X marca PHILLIPS modelo X'PERT PW3040 de goniómetro vertical, empleando una fuente de ánodo de cobre.

11.1.2.3 Análisis químico de la zeolita

La cuantificación por elemento se realizó mediante la disolución de la zeolita, esto técnicamente se conoce como digestión química. Una vez que la muestra fue disuelta, la solución se introdujo en un equipo de Espectroscopía de Absorción Atómica marca THERMO ELEMENTAL, modelo SOLAAR S4 AA.

11.1.2.4 Análisis de DSC/TGA

La Calorimetría Diferencial de Barrido, permite determinar la cantidad de calor absorbido o liberado en una sustancia cuando se mantiene a una temperatura constante por cierto tiempo, empleando rampas de calentamiento o enfriamiento [Suriñach, 1992].

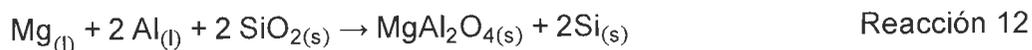
El Análisis Termogravimétrico proporciona los datos de cambio de masa respecto a la temperatura o tiempo. Se utiliza para caracterización cuantitativa y cinética de polímeros, carbón y arcillas, entre otros [Rodríguez, 2012].

Bajo este esquema, se obtuvieron termogramas para la zeolita sin nanopartículas, así como de las mezclas de zeolita con los porcentajes de 1, 2 y 3 % de SiO_{2(NPS)}, que se muestran a continuación.

El análisis de DSC/TGA o Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico (Differential Scanning Calorimetry/Termogravimetric Analysis), se realizó en un equipo TA Instruments Q500, con software Universal V4.5a TA Instruments, para la zeolita sin nanopartículas y con 1, 2 y 3 % de SiO_{2(NPS)}.

11.1.3 Cálculo de la carga para la inyección de mineral al baño de aluminio

El cálculo de carga para la inyección del polvo se hizo tomando en cuenta la siguiente reacción química, establecida mediante el software HSC versión 6.1, a partir de los resultados experimentales:



$$\Delta G^\circ_{750^\circ\text{C}} = -377.335 \text{ kJ}$$

Por lo tanto, se calculó la cantidad de SiO_{2(NPS)} teórico para eliminar el Mg del baño líquido considerando, el contenido de SiO_{2(NPS)} en el mineral.

Contenido inicial de Mg = 1 % en peso

Cantidad de aleación de Al A332 = 6 kg

Entonces la cantidad de Mg a eliminar es la siguiente:

$$\left[\frac{6 \text{ kg aleación}}{X} \right] \rightarrow \left[\frac{100 \% \text{ en peso}}{1 \% \text{ en peso}} \right] \quad \text{Ecuación 11}$$

X = 0.06 kg, cantidad de Mg a eliminar.

La cantidad de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ a incorporar es:

Peso molecular $2(\text{SiO}_2) = 60.086 \times 2 = 120.172$

Peso atómico del Mg = 24.31

Relación estequiométrica $2(\text{SiO}_2) / \text{Mg}$:

$$\frac{120.172}{24.31} = 4.94 \quad \text{Ecuación 12}$$

Por lo tanto:

$$\frac{\text{kg SiO}_2}{\text{Mg}} (0.06 \text{ kg Mg}) = 0.2965 \text{ kg SiO}_2 \quad \text{Ecuación 13}$$

Más adelante, en la sección 11.2.1, se muestra la preparación de las mezclas que se añadieron durante cada fusión, con su respectivo porcentaje de nanopartículas.

11.1.4 Cálculo de reacciones de Gibbs utilizando zeolita y $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ como reactivo para la eliminación de magnesio

El principio de estabilidad en la termodinámica es el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG°) de la reacción, temperatura y presión. Las especies con mayor estabilidad, presentan un cambio de energía libre de Gibbs más negativo durante su formación, esto es, que entre mayor negatividad presente su valor, mayor estabilidad tendrá el producto.

Los elementos contenidos en la chatarra de Al presentan alta afinidad por el O_2 , por lo que se espera que los óxidos sean más estables. Para el análisis termodinámico del sistema, hay que calcular y comparar los valores de ΔG° de reacción, involucrados en la formación de cada óxido. El compuesto que predomine sobre los otros, es el que posee ΔG° de formación más negativo y será el más estable [Devereux, 1983].

Para obtener los diagramas de Gibbs, utilizando la zeolita y $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ como reactivos, se utilizó el software especializado FactSage V6.4, así como su módulo Equilib, para obtener el diagrama de resultados termodinámicos al equilibrio.

11.2 Segunda etapa

11.2.1 Preparación de mezclas

Se realizó la preparación de las mezclas a inyectar para cada una de las fusiones, en total se elaboraron 3 mezclas, las cuales se especifican a continuación en la tabla 8.

Tabla 8. Preparación de mezclas de zeolita con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$.

Material	Zeolita (g)	% $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	$\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ (g)
Zeolita	688	0	0
Z+1% $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	681.155	1	3.853
Z+2% $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	674.275	2	7.706
Z+3% $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$	667.410	3	11.550

Las materias primas de las nanopartículas y el mineral zeolita, se pesaron en una balanza analítica digital marca *Sartorius analytic, A120S*, para el caso de las nanopartículas con los diferentes porcentajes a utilizar y en una balanza electrónica marca *AND, SK-1000*, de mayor capacidad, los contenidos de zeolita mineral.

A continuación, las nanopartículas y la zeolita se humedecieron con alcohol y se mezclaron con una batidora convencional por 30 min, hasta obtener una masa, esto para obtener una homogeneización y dispersar muy bien las nanopartículas en la mezcla, posteriormente la mezcla se vació en un contenedor plástico y se tapó, para someterla a un ultrasonido marca *BRANSON 2510*, baño ultrasónico (figura 17 a), con la finalidad de impregnar las zeolitas con las nanopartículas durante un tiempo de 15 min.

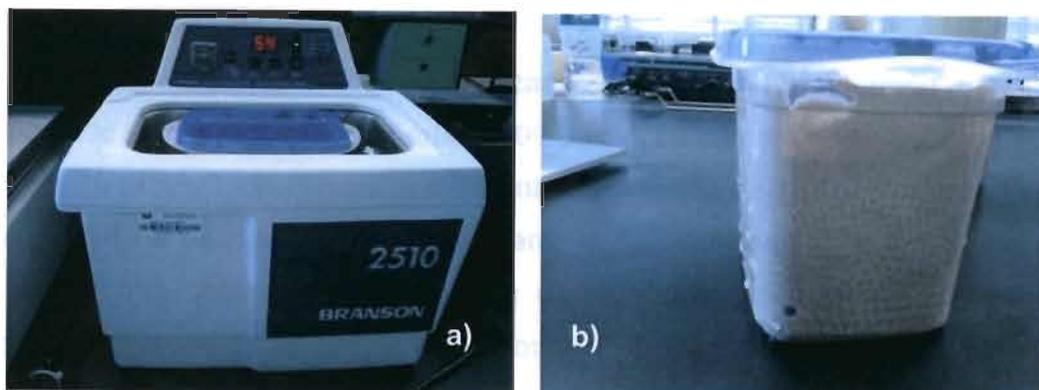


Figura 17. a) Ultrasonido utilizado para la incorporación de las $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ con la zeolita, b) mezcla posterior al ultrasonido.

Posteriormente, se introdujo la mezcla a un horno estufa (figura 18) a una temperatura de $110\text{ }^\circ\text{C}$, para eliminar por completo la humedad, por un tiempo de 24 h. Las mezclas se guardaron por separado en bolsas, para después utilizarlas en cada fusión.



Figura 18. Estufa utilizada para secar cada una de las mezclas.

11.2.2 Equipo de inyección

La zeolita mineral molida y tamizada fue adicionada al baño metálico utilizando un gas acarreador inerte (Ar 99.99 %). La cámara de inyección (figura 19), está provista de conexiones de entrada y salida de gas y una válvula de seguridad de escape de gas para liberar la presión interna de la cámara en caso de una obstrucción del sistema de inyección, además cuenta con un tornillo sinfín unido a una tolva y una conexión que permite la inyección del gas acarreador, lo cual hace posible tener un control estricto de la cantidad de polvo a inyectar.

Durante la inyección del mineral enriquecido, se utilizó una lanza de grafito con un diámetro de salida de 0.698 cm.

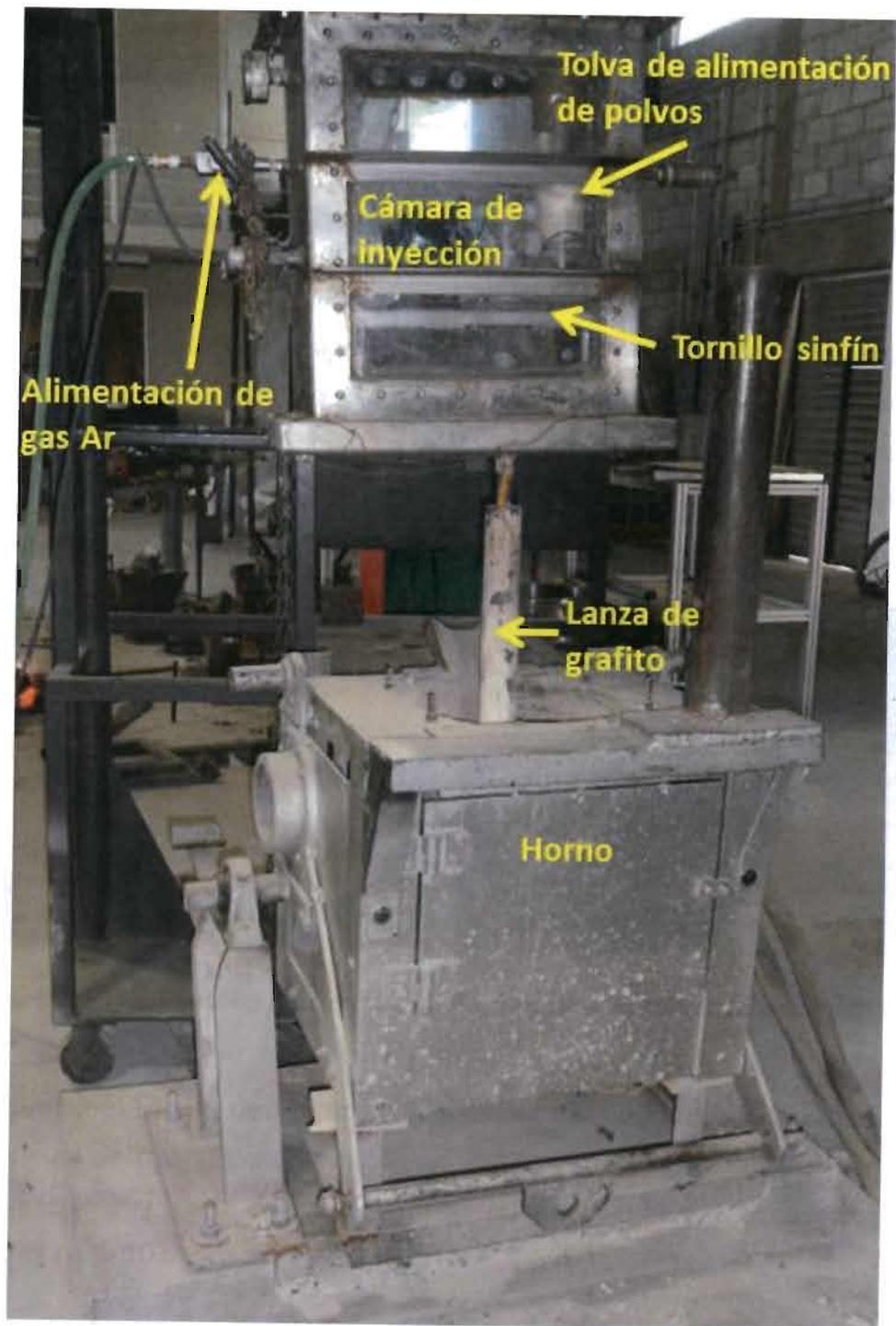


Figura 19. Imagen del equipo de inyección.

11.2.3 Proceso de fusión

Primeramente se realizó la puesta a punto del equipo de experimentación, se hicieron pruebas de inyección de zeolita con las $\text{SiO}_2(\text{NPS})$, para saber qué velocidades de inyección se utilizarían. Se determinó que el flujo de Ar fue de 16 g de polvo/4 L Ar/min en la primer fusión, en la segunda fue de 12 g de polvo/4 L Ar/min y en la tercer fusión de 12 g de polvo/4 L Ar/min.

Para llevar a cabo las fusiones se utilizó un horno eléctrico de 12 kg de capacidad (figura 20), también se utilizó una cámara de inyección, una lanza de grafito y un tanque de gas Ar como gas acarreador, como se explicó en el punto 11.2.2. En total se realizaron 3 fusiones, una por cada uno de los contenidos de zeolita con $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ al 1, 2 y 3 %.

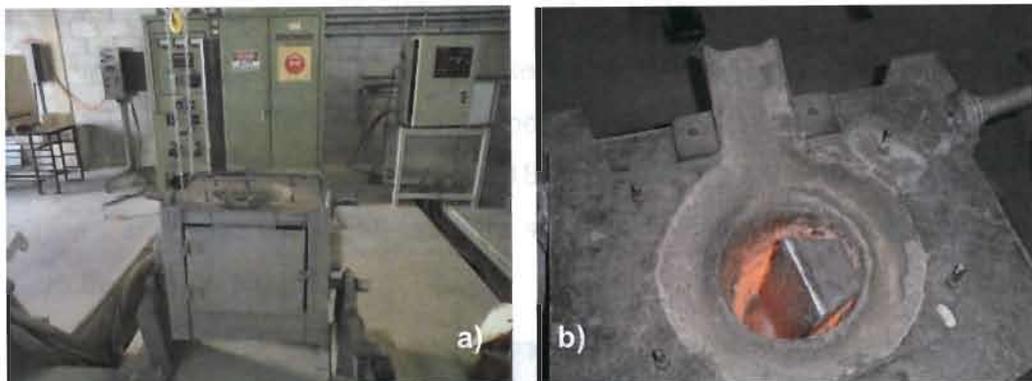


Figura 20. Horno eléctrico utilizado para las fusiones y lingote secundario en proceso de fundición.

Se fundió el lingote de Al secundario dentro del horno hasta alcanzar una temperatura de 750 °C y se midió con un termopar, para asegurarse de llegar a la temperatura y estar dentro del rango cuando se fueron extrayendo las muestras cada 10 min.

Una vez fundido el lingote, se tomaron las primeras dos muestras para analizarlas sin inyección y tener una comparación con las muestras con inyección de zeolita + $\text{SiO}_2(\text{NPS})$.

A continuación, se colocó el equipo de inyección con la lanza precalentada para evitar choque térmico y se sumergió en el baño líquido a tres cuartas partes de la profundidad del crisol (figura 21).

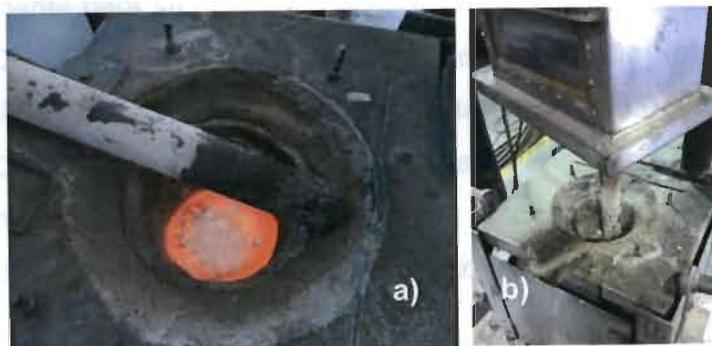


Figura 21. a) Baño líquido, precalentamiento de lanza de grafito y b) colocación del equipo de inyección en el baño líquido.

Una vez preparado todo el equipo, se sacaron muestras cada 10 min, para analizar posteriormente por Espectrometría de Emisión Atómica por chispa, hasta obtener en promedio unas 16 a 18 muestras (figura 22 a), finalmente se vaciaron 2 muestras en lingoteras para su posterior análisis y maquinado para ensayo de tensión (figura 22 b).

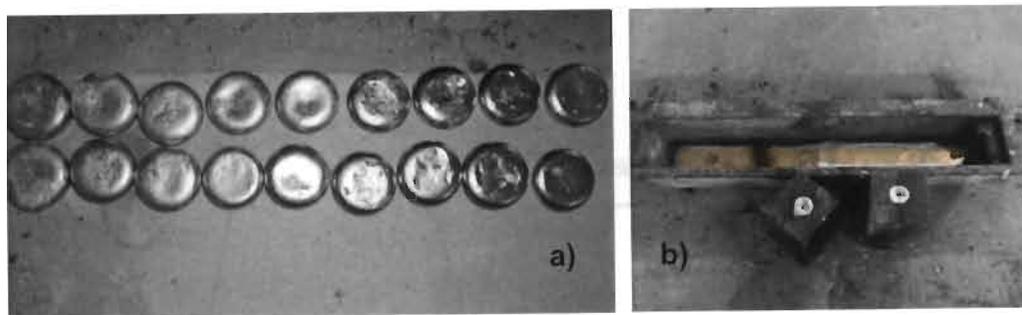


Figura 22. a) Algunas muestras obtenidas para metalografías y b) algunas barras obtenidas para maquinado y para probetas de tensión.

11.2.4 Microscopía óptica de muestras obtenidas del proceso de fusión

Una vez obtenidas las muestras que se observan en la figura 22 a, se cortaron secciones a dimensiones de 1x1 cm, cada una, se prepararon metalográficamente para su observación en un microscopio óptico marca *Nikon Eclipse MA200*, el cual utiliza el software *NIS Elements Basic Research*, para el análisis de imágenes. Las muestras se desbastaron con lijas de granulometría 400, 800, 1200 y 2400, se pulieron hasta llegar a un acabado espejo con paños de 3 y 1 μm con pasta de diamante de 3 y 1 μm respectivamente, finalmente se pulieron con silica gel, para eliminar por completo las rayas superficiales.

11.2.5 Tratamientos térmicos

El tratamiento térmico que se realizó fue el T6, este consiste de una solubilización a 490 °C por 15 min, seguido de un temple en agua, este procedimiento evita ampollamientos y produce buena respuesta al envejecido en muestras para tensión. Subsecuentemente, se realizó un envejecido a 150 °C por 24 h, seguido de un temple en aceite (figura 23).

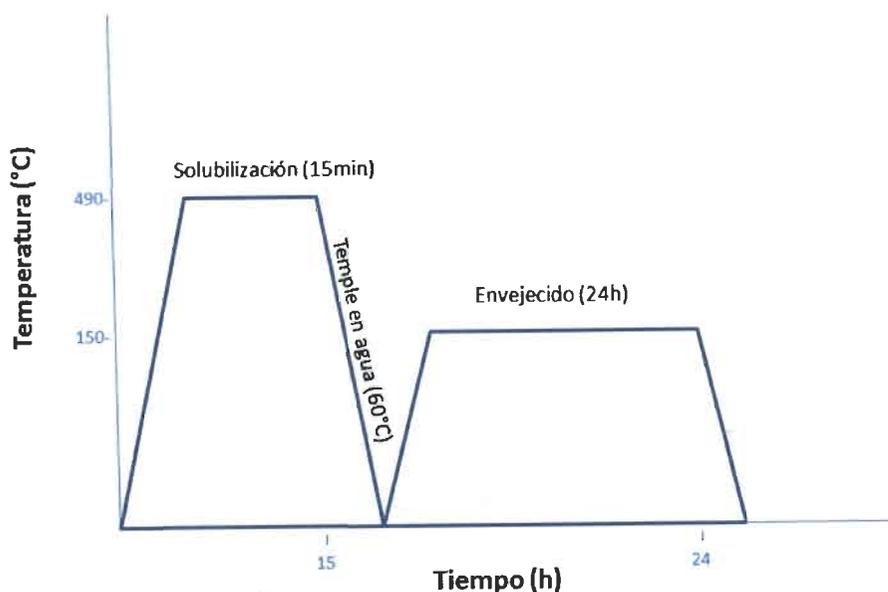


Figura 23. Tratamiento térmico de solubilización y envejecido (T6) realizado a las muestras.

Para realizar el tratamiento se utilizó un horno mufla marca *Felisa*, modelo *FE-340*, con capacidad de hasta 1100 °C, donde se introdujeron al mismo tiempo todas las muestras de tensión y las muestras vaciadas en las lingoteras, con la finalidad de evaluar su microestructura y fases presentes (figura 24 a).

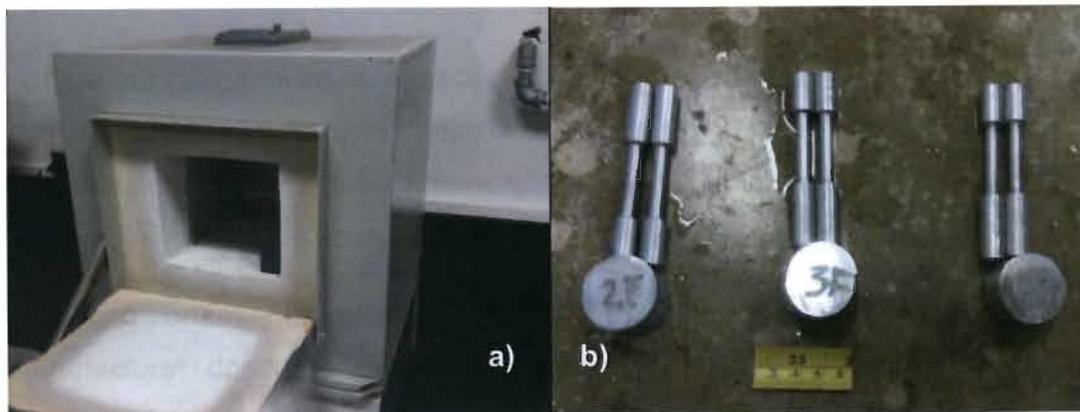


Figura 24. a) Horno mufla, utilizado para el tratamiento y b) muestras sometidas a tratamiento térmico.

11.2.6 Durezas

Se entiende por dureza, como la medida de resistencia a la deformación plástica localizada que posee un material, por ejemplo a la penetración o ralladuras. Las técnicas para medición de dureza, se basan en una punta que penetra una superficie del material, con condiciones de carga y velocidad previamente establecidas. A continuación se mide la profundidad o tamaño de huella del indentador. Entre más blando sea el material, más profunda y amplia será la huella, por lo tanto la dureza es menor [Callister, 1998].

Se realizaron ensayos de durezas de las muestras antes y después del tratamiento térmico. Se utilizó un durómetro *Brinell* marca *Wilson*, modelo *BH3000*, con bola de tungsteno de 5mm de diámetro, con una carga de 250 kg, el tiempo de indentación fue de 13 s, se utilizó un software para medición del diámetro de las huellas *King Scan IV*.

11.2.7 Ensayo de tensión

El ensayo de tensión proporciona la resistencia de un material a una fuerza estática o gradualmente aplicada. Se induce una carga y se mide el alargamiento que alcanza el material con un extensómetro [D. R. Askeland, 1998].

Este método provee información sobre la resistencia y ductilidad de los materiales bajo esfuerzos uniaxiales. Esta información es útil para la comparación de materiales, desarrollo de aleaciones, control de calidad y diseño bajo ciertas circunstancias [ASTM, 2002].

El comportamiento mecánico real, se usa para diseño de procesos de manufactura, donde el material se somete a deformaciones plásticas. Al exceder el esfuerzo de cedencia, el material comienza a deformarse y el material comienza a fallar [D. R. Askeland, 1998].

El esfuerzo real o verdadero, es el esfuerzo obtenido cuando se divide la carga entre el área de la sección transversal o real para un esfuerzo y la gráfica asciende hasta la fractura. La gráfica se conoce como curva de fluencia, la deformación utilizada es la real [Bailey, 2000].

Para las probetas de tensión de cada una de las fusiones. Las piezas se maquinaron y se obtuvieron las siguientes medidas, de acuerdo a la norma ASTM B557 [ASTM, 2002], como se especifica en la figura 25.

 B 557 – 02a

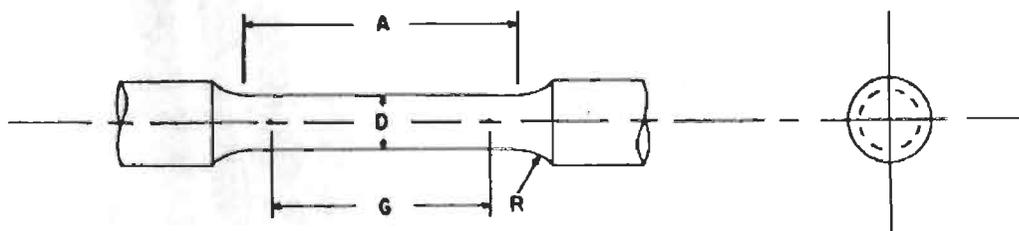


Figura 25. Medidas de probetas de tensión de acuerdo a la norma ASTM B 557 – 2a [ASTM, 2002].

Donde:

A: Longitud de sección reducida, min – 3.2 cm

G: Longitud de calibre – 2.8 cm

D: Diámetro – 0.6 cm

R: Radio de filete, min – 3/16 in – .47625 cm

En este caso, las muestras se ensayaron mediante tensión, en una máquina de ensayos universales electromecánica marca *MTS*, modelo *QTestElite 100* (figura 26) y la adquisición de los datos de tensión se realizaron en el software *Testworks 4*.



Figura 26. Máquina de ensayos universales utilizada para ensayos de tensión.

12. Resultados y discusión de resultados

12.1 Caracterización física y química de los materiales

El material sometido a proceso de molienda presentó en general morfologías irregulares adyacentes a partículas pequeñas fracturadas, debido a los esfuerzos generados por los medios de molienda (compactación, cizallamiento y fricción).

Posteriormente, se discute el mecanismo de reacción llevado a cabo con la zeolita para analizar cómo actúa para eliminar el Mg de la aleación de Al.

La figura 27 a, muestra una imagen de electrones retrodispersados obtenida en MEB, de las partículas de zeolita molida. Las partículas con maclas de Carlsbad [Dana, 1986; Wenk, 2004], predominaron en todos los campos observados en la superficie de la muestra. Esta topografía de las partículas es debida al hábito de frecuencia tabular paralelo al plano (010) (\parallel b(010)). La naturaleza química del maclado se ilustra en los espectrogramas EDXS de la figura 27 b y c.

Como se aprecia, las partículas son silicoaluminatos y los contenidos de las impurezas presentes marcan el contraste entre las maclas de Carlsbad.

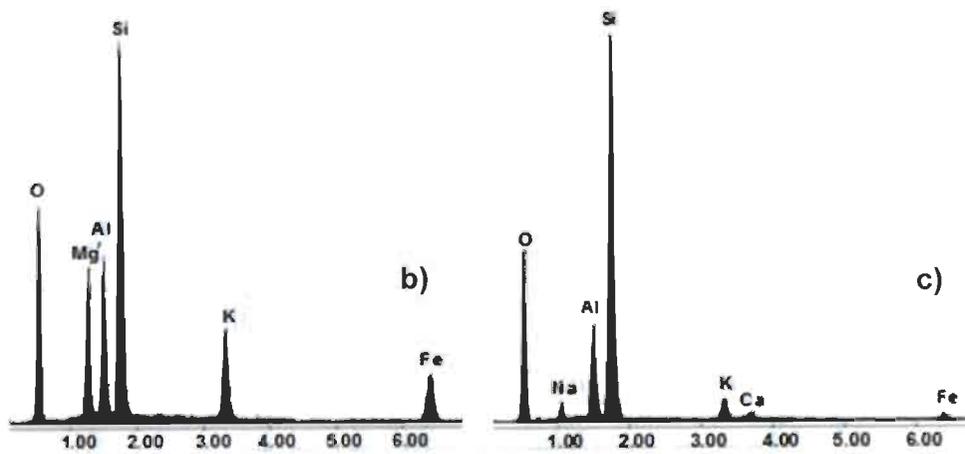
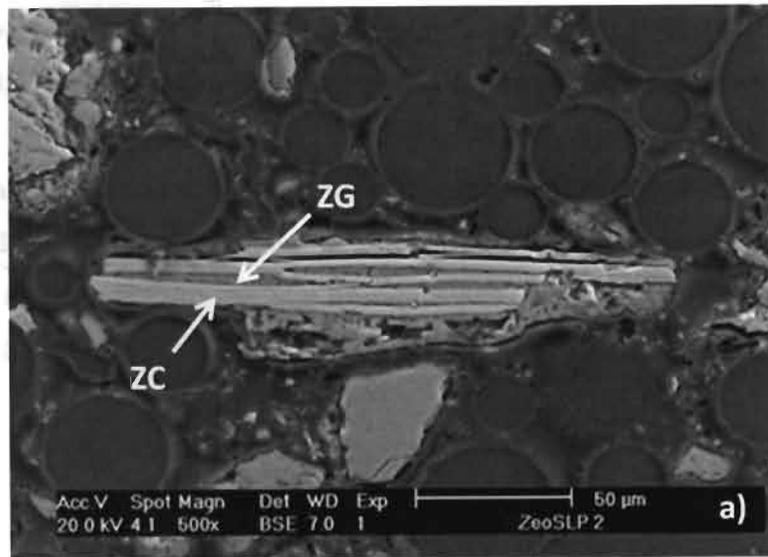


Figura 27. a) Imagen de electrones retrodispersados de una partícula de zeolita cribada a -100 mallas (150 μm) con maclas de Carlsbad, b) y c) espectrogramas de las bandas de la partícula de las zonas claras (ZC) y grises (ZG).

12.2 Análisis químico de la zeolita y de la aleación de aluminio

En la tabla 9, se muestra la composición química del mineral analizado por vía húmeda. El contenido de sílice es de 56.09 % en peso, lo que significa que este material es viable para utilizarse en el proceso de eliminación de Mg de aleaciones de Al en estado líquido. Los contenidos de impurezas de Fe y Mn no contaminan el baño líquido por sus bajos niveles, de acuerdo a la composición química de la aleación A380 (tabla 10).

Tabla 9. Análisis químico cuantitativo de la zeolita.

Elemento (% en peso)	*Zeolita
K	1.41
Ca	1.43
Na	0.058
Sr	<0.005
Ba	<0.005
Al	6.08
SiO ₂	56.09
Fe	1.51
Mg	0.40
Mn	----
CO ₃	----

*El porcentaje de H₂O en la zeolita es de 12.0180 % en peso.

Tabla 10. Composición química (% en peso) de la aleación de Al A380.

Si	Fe	Mn	Mg	Cu	Zn
7.5 – 9.5	2.0 máx.	0.5 máx.	0.1 máx.	3 – 4	3 máx.

12.3 Análisis toxicológico del mineral

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 altamente dañinas para la salud y el medio ambiente.

En base a lo anterior, se realizó un análisis toxicológico a la zeolita para tener mayor seguridad en el manejo (tabla 11). Se aprecia que los niveles de impurezas no son relevantes de acuerdo a las normas de manejo y utilización de residuos tóxicos, principalmente Pb, Cd y Zn, por lo que no resulta ningún riesgo su manejo.

Tabla 11. Análisis toxicológico de la zeolita mineral.

Elemento (% en peso)	Zeolita
Cr	0.0009
Cd	<0.0005
As	<0.0002
Ti	<0.012
Zn	0.018
Sb	<0.015
Fe	1.400
Pb	<0.001
Ni	<0.001

12.4 Caracterización de la zeolita empleando Difracción de Rayos X

La zeolita se analizó por DRX y se identificaron silicoaluminatos de estequiometrías complejas (tabla 12).

Tabla 12. Compuestos identificados mediante DRX.

Material	Compuestos identificados
Zeolita	Heulandita: $\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sanidina: KAlSi_3O_8

Una de las características principales del grupo de las zeolitas, es que tienen una estructura cristalina (figura 28), que se compone de SiO_4 , sus cuatro oxígenos están compartidos con los tetraedros adyacentes y sus cavidades están ocupadas por moléculas de agua.

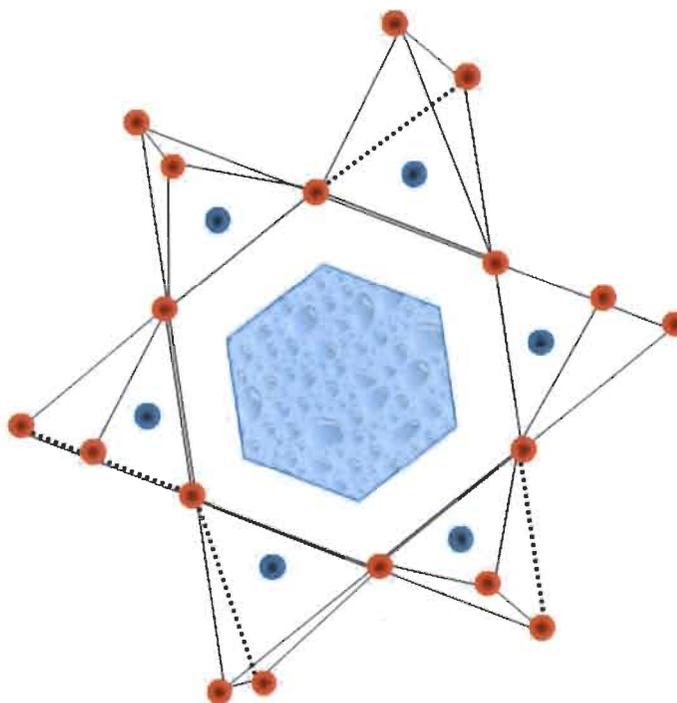


Figura 28. Estructura cristalina de la zeolita [Bosch, 1997]

12.5 Diagramas de Gibbs

Se realizó el cálculo de diagramas de Gibbs para los óxidos más estables, para obtener los valores de ΔG° de formación de óxidos a cierta temperatura mediante el uso del software especializado FactSage V6.4. Las reacciones químicas que se plantearon son las siguientes:

Para sanidina al 1 %: utilizando 1 atm de presión,



Para sanidina al 2 %: utilizando 1 atm de presión,



Para sanidina al 3 %: utilizando 1 atm de presión,



Posteriormente, en el módulo Equilib, del mismo FactSage, se obtuvo el diagrama de equilibrio de cada una de las reacciones químicas antes descritas (figura 29).

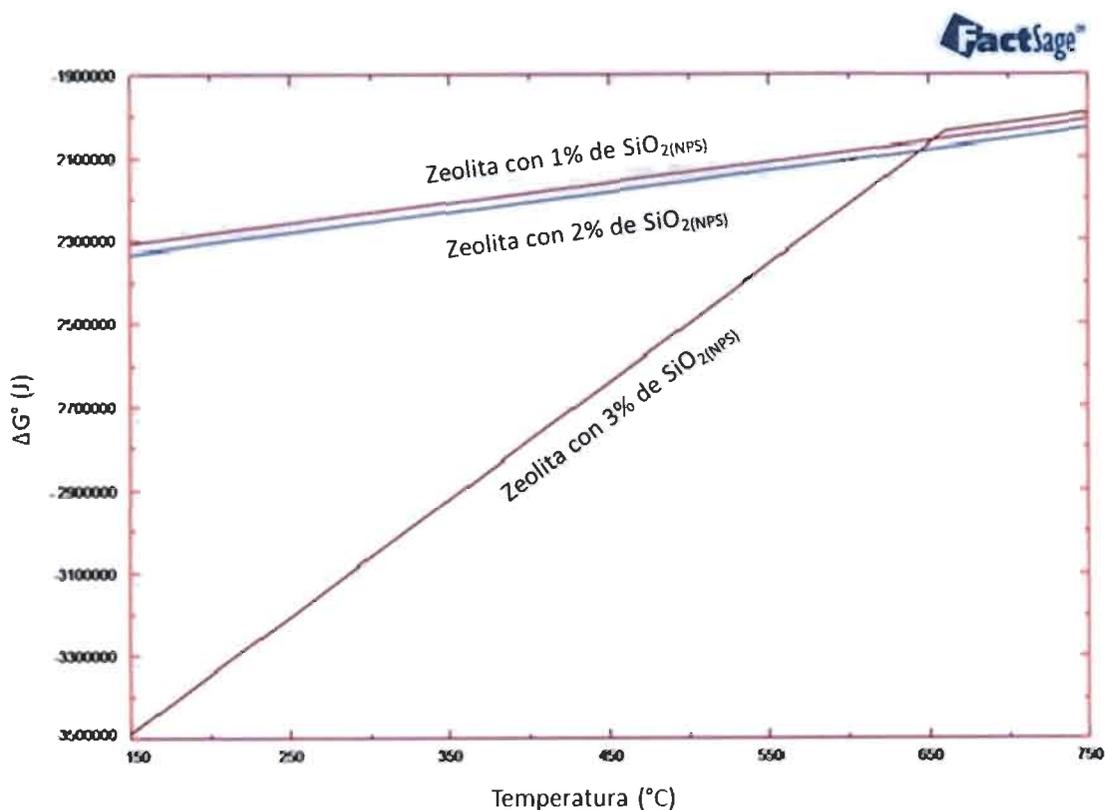


Figura 29. Diagrama de las energías libres de Gibbs para las mezclas de zeolita con 1, 2 y 3 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$.

Se aprecia en la figura 29, que la energía libre de Gibbs es más espontánea con contenidos de 3 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$. Sin embargo, a 650 $^\circ\text{C}$ la reacción se hace menos espontánea. Este hecho muestra la factibilidad de la remoción de Mg hasta los 750 $^\circ\text{C}$ al equilibrio con 1 y 2 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$. El cambio del valor en la energía libre de Gibbs con 3 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ se atribuye a la formación de la MgAl_2O_4 (figura 30).

750°C - Mineral Zeolite with 3%



(gram) 675.95 KAlSi3O8 + 120 Mg + 6000 Al + 21 O2 + 41.250 SiO2 =

(1000.00,1,s3-FToxid,#1) (1000.00,1,s-ELEM,#1) (1000.00,1,s-ELEM,#1) (1000.00,1,g-ELEM,#

28.009 litre	Gas		
602.88 gram	Spinel		
(750.00 C, 1.0000 atm)			
(15.366 wt.% Al3O4[1+]	FToxid
+		7.86E-09 wt.% Al1O4[5-]	FToxid
+		76.701 wt.% Mg1Al2O4	FToxid
+		1.3248 wt.% Al1Mg2O4[1-]	FToxid
+		6.608 wt.% Mg3O4[2-]	FToxid
+		3.88E-08 wt.% Mg1O4[6-]	FToxid)
+		5780.5 gram Al_liquid	ELEM
(750.00 C, 1.0000 atm, liq, a= 1.0000)			
+		210.02 gram Si_solid	ELEM
(750.00 C, 1.0000 atm, s, a= 1.0000)			
+		204.73 gram KAlO2_Solid-2	FToxid
(750.00 C, 1.0000 atm, s2, a= 1.0000)			

Delta H	Delta G
(KJ)	(KJ)
-2.27E+04	-2.25E+03

Figura 30. Resultados termodinámicos al equilibrio con 3 % de SiO_{2(NPS)}, calculados en el módulo Equilb de FactSage.

12.6 Análisis de DSC/TGA

Como resultado del análisis de DSC/TGA, se obtuvieron los siguientes termogramas de las figuras 31 a la 34, para la zeolita sin nanopartículas y para las muestras de las mezclas de zeolita con 1, 2 y 3 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$.

El análisis termogravimétrico de la zeolita sin nanopartículas, muestra una pérdida de peso en función de la temperatura, se aprecia un pico endotérmico aproximadamente a 100 °C. Debido a la deshidratación de la zeolita por la evaporación del agua que está absorbida, lo cual es consistente debido a que el mineral absorbe agua y la almacena en sus canales internos (figura 31). Cabe mencionar, que este resultado es benéfico para la cinética del proceso, debido a que elimina el agua por evaporación, disminuyendo la oxidación del baño líquido de Al durante la eliminación de Mg. Además, por efecto de la temperatura, el agua al calentarse se evapora, por lo que los canales antes llenos de líquido se agrietan por expansión del vapor, asimismo, las fuerzas convectivas del horno y el flujo del gas acarreador, contribuyen en la conminución de las partículas de zeolita, obteniéndose incluso tamaños menores a 80 μm [Muñoz-Arroyo, 2010]. Esta pérdida de agua absorbida es consistente con los picos exotérmicos y endotérmicos del análisis térmico por DTA y DSC, respectivamente. Estas pérdidas de peso, se registran de igual manera para las muestras con las mezclas de zeolita con 1, 2 y 3 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$. Sin embargo, a temperaturas de 350 °C, se exhiben picos exotérmicos en las curvas DTA, que es una evidencia de transformación de la sílice amorfa a sílice cristalina (cuarzo) de acuerdo a la estabilidad de los cristales base sílice, de igual manera indica la eliminación de agua higroscópica.

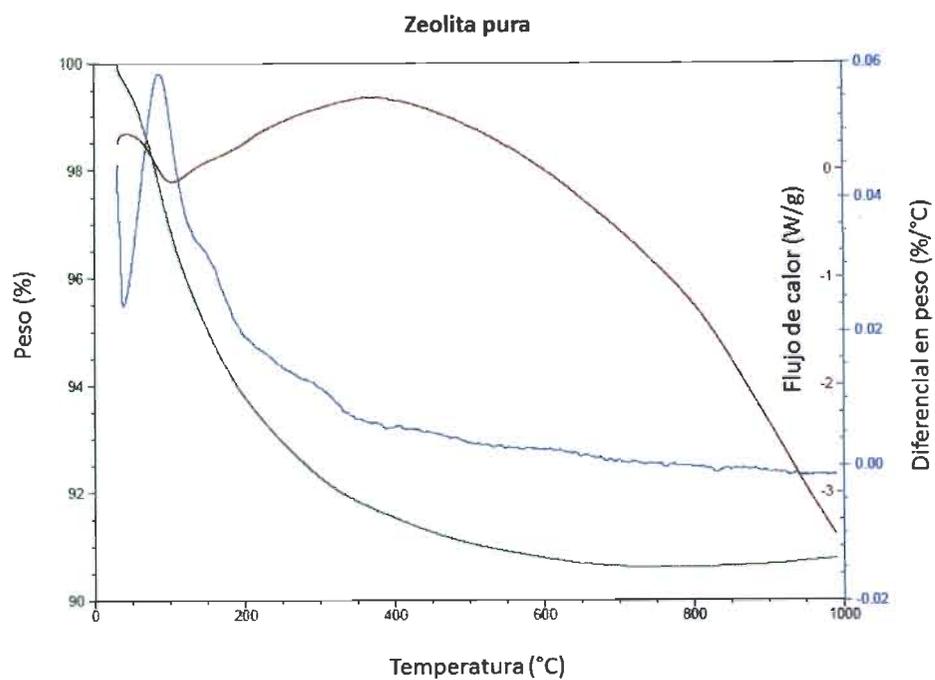


Figura 31. Muestra de zeolita sin $\text{SiO}_2(\text{NPS})$.

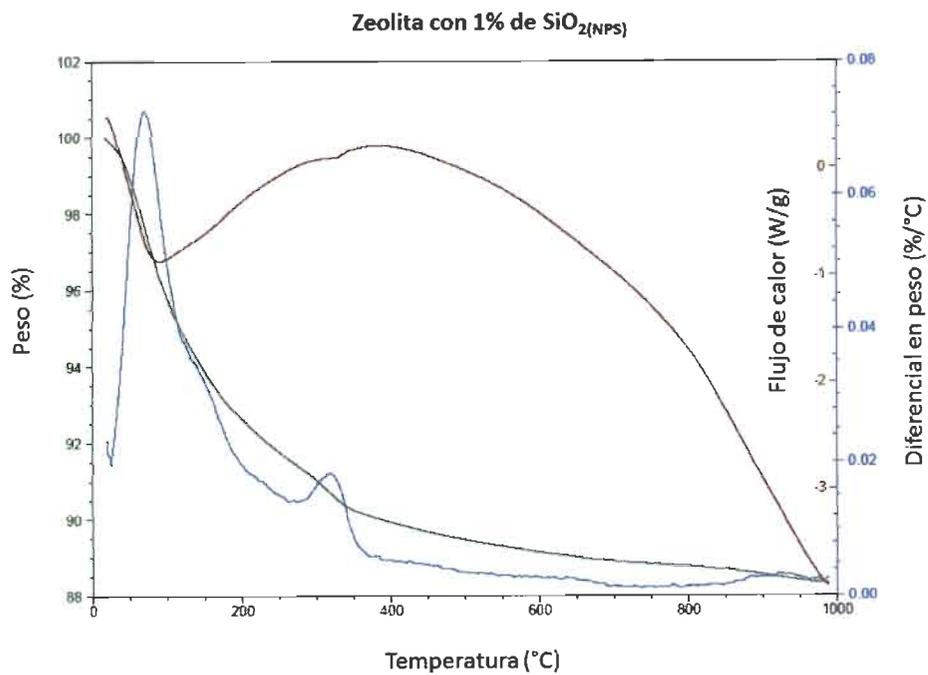


Figura 32. Muestra de zeolita con 1 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$.

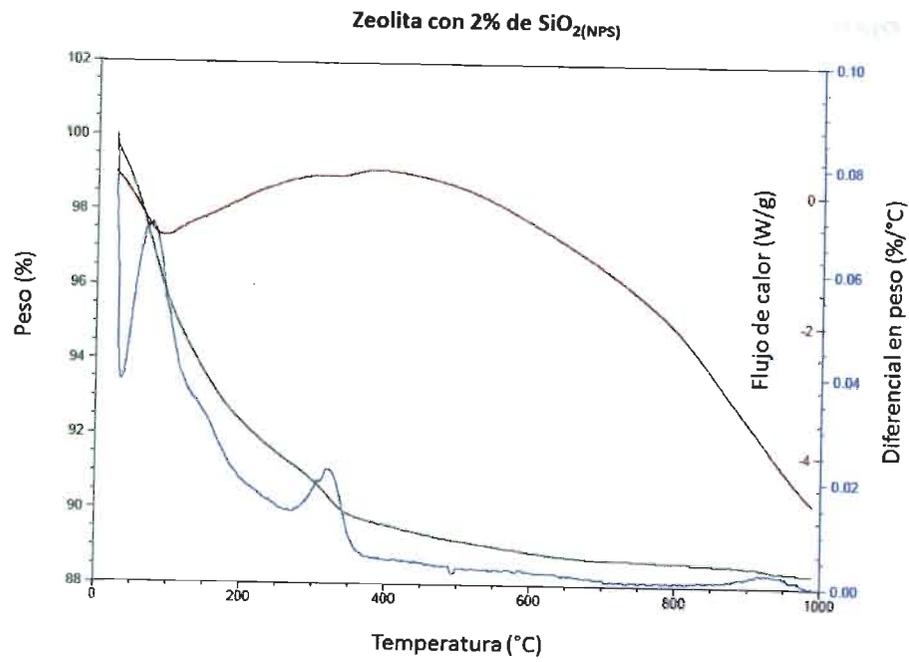


Figura 33. Muestra de zeolita con 2 % de SiO₂(NPS).

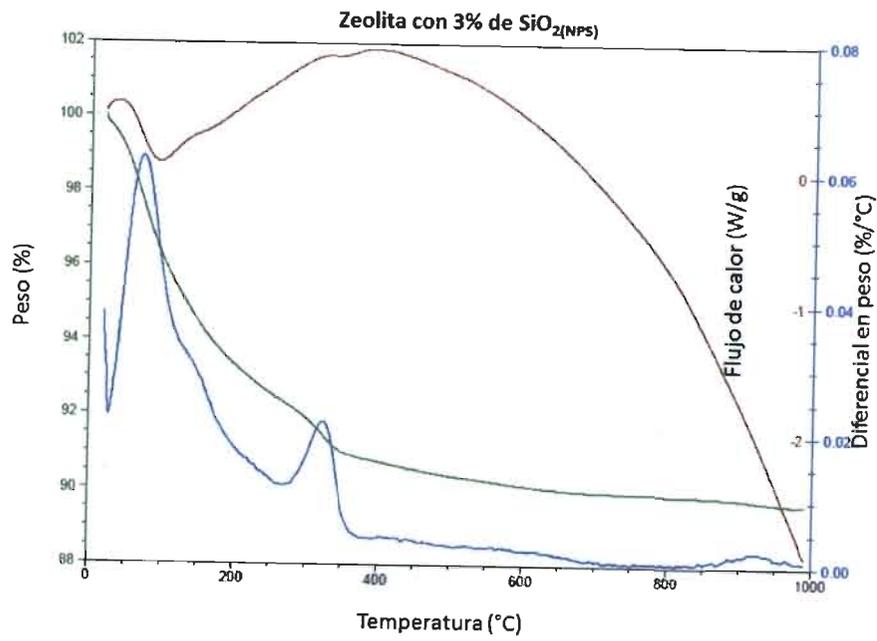


Figura 34. Muestra de zeolita con 3 % de SiO₂(NPS).

12.7 Resultados del proceso de remoción de magnesio en la aleación A380

La figura 37 (página 77), muestra la variación del contenido de Mg en la aleación de Al como una función del tiempo de inyección para los diferentes experimentos a 750 °C. Se observa, que la zeolita mineral sin $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, reduce de 2 a 0.5 % en peso de Mg en 70 min. Por el contrario, el proceso de remoción se va mejorando conforme incrementa el porcentaje de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$. Sin embargo, se destaca que las mezclas de zeolita con 2 y 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, disminuyen el contenido de Mg de 2 a 0.1 % en peso de Mg. Comparativamente, el menor tiempo de remoción de Mg se obtuvo con 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ en aproximadamente 60 min. El incremento de las $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ mejora la energía de superficie y en combinación con el contenido de H_2O absorbida y adsorbida incrementa la eficiencia.

Cabe mencionar, que la adición de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ genera menor cantidad de escoria, debido a que se forma una capa de reacción sobre el baño líquido de Al (figura 35).



Figura 35. Capa de reacción de zeolita con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ sobre el baño líquido.

En la figura 36 a, se observa la escoria que se depositó en la superficie del baño líquido y el dross que fue depositado en el fondo del baño líquido (figura 36 b).

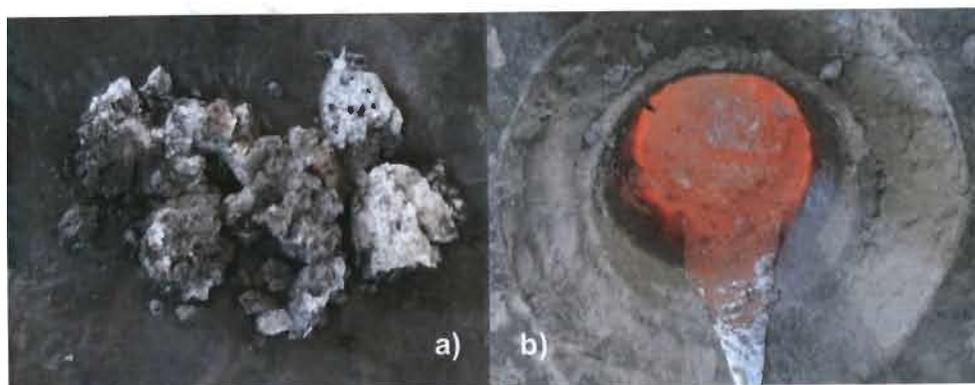


Figura 36. a) Formación de escoria y b) dross, que se dieron durante el proceso de fusión.

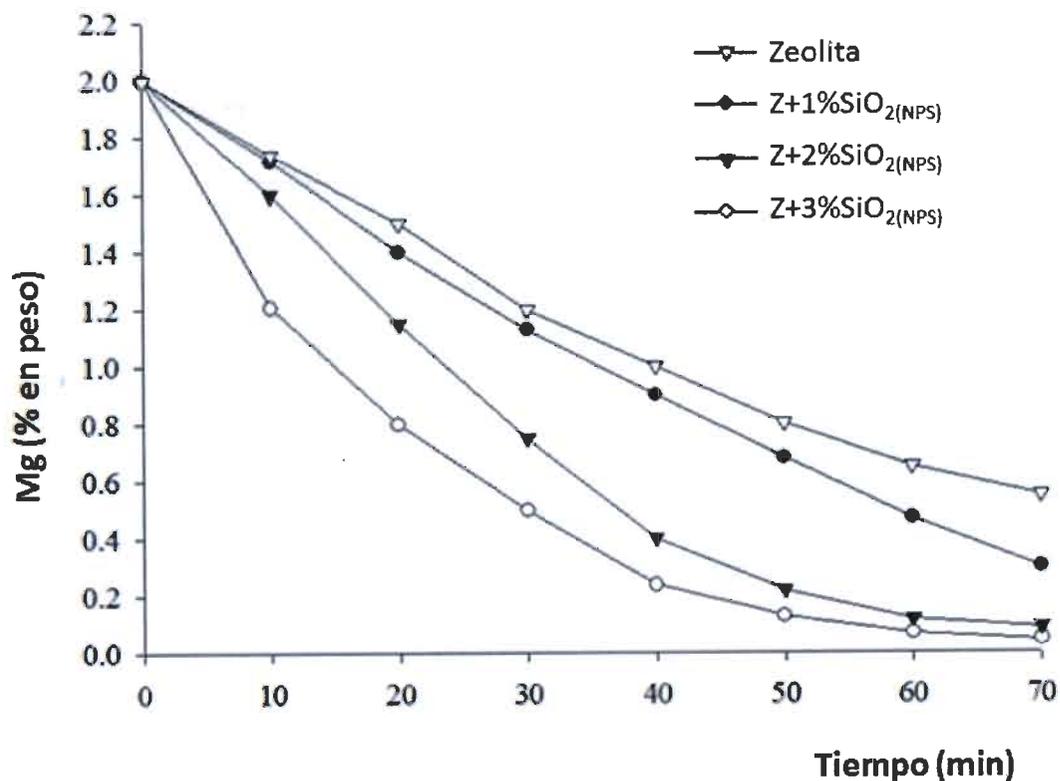


Figura 37. Remoción del contenido de Mg en función del tiempo con inyección de zeolita y zeolita con SiO₂(NPS).

La tabla 13, muestra la eficiencia de eliminación de Mg (η) para cada experimento. Es notable observar que el incremento de la eficiencia en las mezclas de zeolita mineral con 2 y 3 % en peso de SiO₂(NPS), es debido al aumento en la energía superficial de la zeolita que se modifica por las nanopartículas impregnadas. Esta condición superficial favorece la cinética de eliminación del Mg. Por otra parte, el uso de mezclas de zeolita y nanopartículas produce una menor cantidad de escoria.

Tabla 13. Relación del peso inicial del lingote con respecto al peso final y la eficiencia (η).

Muestra	W_{lingote} inicial (kg)	W_{lingote} final (kg)	W_{escoria} (kg)	%Mg inicial	%Mg final	η
Zeolita	6	3.90	1.240	2	0.600	70
Z+1%SiO ₂ (NPS)	6	2.62	0.863	2	0.300	85
Z+2%SiO ₂ (NPS)	6	2.71	0.549	2	0.090	95.5
Z+3%SiO ₂ (NPS)	6	3.58	0.498	2	0.046	97.7

Por otra parte, en las escorias se identificaron por DRX, óxidos estables tales como MgAl₂O₄, MgO y Mg₂SiO₄ y un producto derivado de la descomposición química de la zeolita: Ca_{5.16}Si₃₆O₇₂·H₂O_{21.8}(clinoptilolita) (tabla 14).

Tabla 14. Productos principales de reacción identificados en la escoria mediante DRX.

Compuestos	Zeolita	Z+1%SiO ₂ (NPS)	Z+2%SiO ₂ (NPS)	Z+3%SiO ₂ (NPS)
Al	X	X	X	X
Si	X	X	X	X
SiO ₂ (Cuarzo)	X	X	X	X
AlN	X			
MgO(Periclasa)	X	X	X	X
MgAl ₂ O ₄ (Espinela)	X	X	X	X
Mg ₂ (SiO ₄)(Forsterita)	X	X	X	X
Al ₂ O ₃ (Corindón)	X			
Ca _{5.16} Si ₃₆ O ₇₂ ·(H ₂ O) _{21.8} (Clinoptilolita)	X			

Se ha postulado en la literatura [Pérez-Coronado, 2015], que la disminución de la tasa de eliminación de Mg es debido a la formación de una cáscara de $MgAl_2O_4$ sobre la superficie de la partícula de zeolita.

Esta cáscara crece durante el proceso de remoción del Mg. De acuerdo con la reacción química calculada en el módulo Equilib (figura 29), el $MgAl_2O_4$ es un producto final de alta estabilidad térmica que interfiere con la remoción del Mg.

Se confirma este hecho mediante el análisis químico de la capa y el centro de una partícula semi-reaccionada por EDX (figura 38).

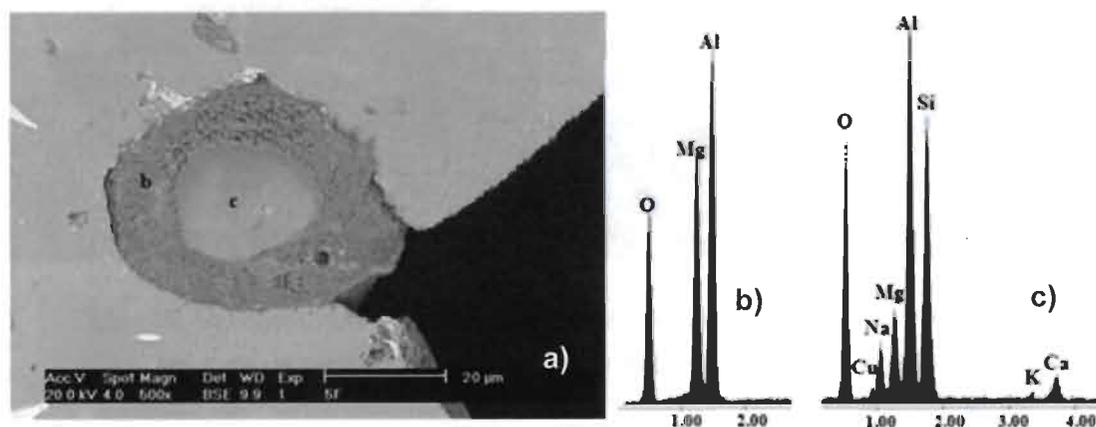


Figura 38. a) Imagen de electrones retrodispersados de una partícula de zeolita semi-reaccionada y su EDX correspondiente; b) cáscara rica en $MgAl_2O_4$ y c) centro de la zeolita sin reaccionar.

12.8 Microscopía óptica de las muestras antes y después del tratamiento térmico

Previa a la inyección de los polvos reactivos de zeolita + $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, se muestra a 5X la microestructura inicial de la aleación A332 (figura 39 a). Se aprecia a detalle una microestructura dendrítica característica de vaciado, así como zonas eutécticas de Si (zonas oscuras) (figura 39 b, 20X).

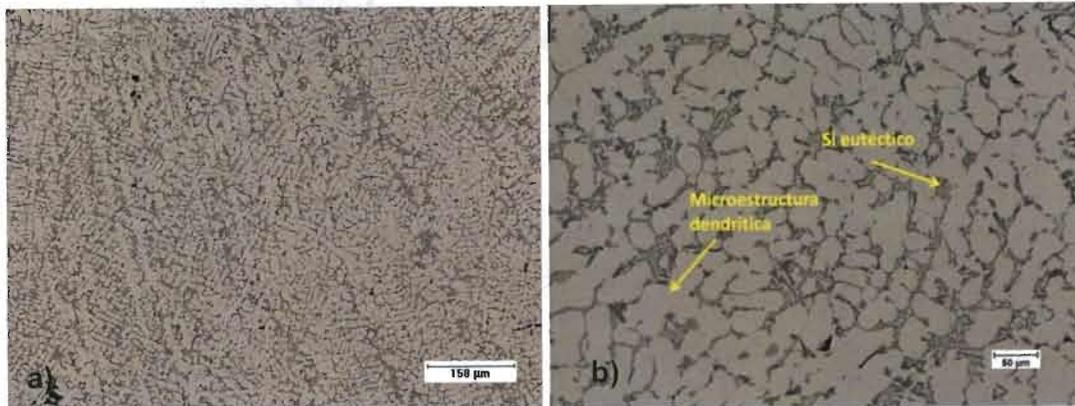


Figura 39. Microestructura de la aleación de Al A332, previa a la inyección de los polvos reactivos de zeolita + $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ sin tratamiento térmico, a) 5X y b) 20X.

Por otro lado, para las micrografías de las muestras de la **primera fusión (2F)** de la mezcla con 1 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ (figura 40 a, 10X), se muestran microestructuras dendríticas (1 y 2). Además, se observan morfologías aciculares ricas en Fe (4) y Si eutéctico (3).

En el caso de la **segunda fusión (3F)** (figura 40 b, 10X), donde se utilizó la mezcla con 2 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, se presenta una microestructura dendrítica (7), un poco más fina que en la anterior fusión, se aprecian partículas primarias de Si (5 y 6) y Si eutéctico en forma de estrella (8).

Durante la remoción de Mg por adición de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, ocurre un ligero desplazamiento del eutéctico de tal forma que se forman fases primarias de Si, debido a la descomposición de las $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ que aporta el Si.

En la **tercera fusión (6F)** (figura 40 c, 10X), con la mezcla de zeolita con 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, se obtuvo una modificación microestructural de las dendritas y eutécticos de Si. Se aprecia cualitativamente un mayor espaciado interdendrítico, debido a una rápida solidificación por saturación de soluto (Si). Este hecho, es consistente con la disminución de tamaño del Si eutéctico. La flecha 9, muestra Si eutéctico en forma de estrella, también se aprecia porosidad dispersa (10) y la morfología dendrítica (11). En el anexo I, se observa bajo qué porcentajes aparece el Si primario.

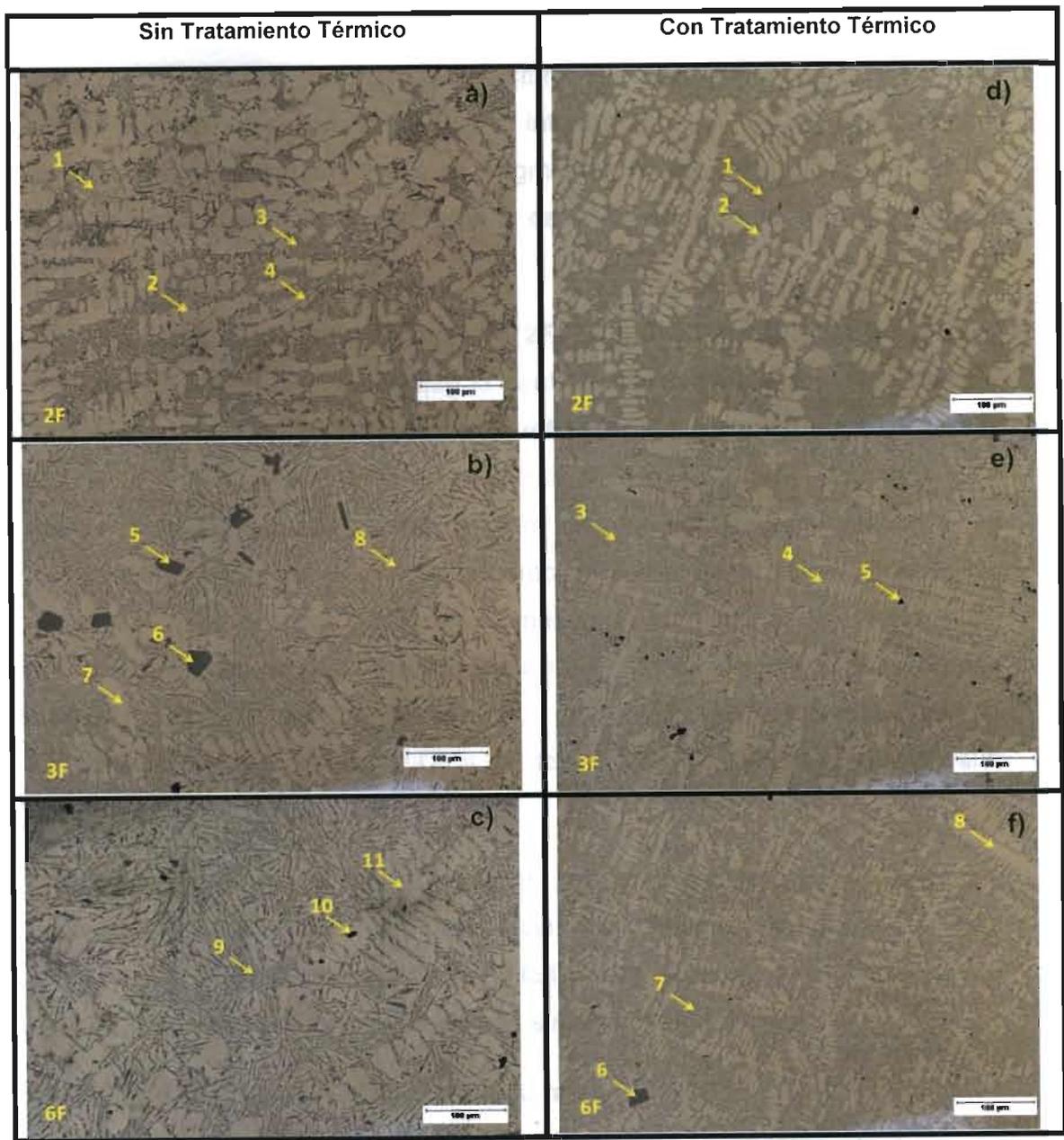


Figura 40. Evolución de las microestructuras en las fusiones 2F, 3F y 6F antes y después del tratamiento térmico, 10X.

Por otro lado, se tienen las microestructuras de las muestras con tratamiento térmico, se observa una microestructura tipo dendrítica más fina y un refinamiento de las partículas de Si. Los intermetálicos $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, disminuyeron considerablemente en longitud y se fragmentaron, así como el Mg_2Si , que se debe en parte al arrastre de Mg hacia la escoria y el dross durante la inyección de zeolita con $\text{SiO}_2(\text{NPS})$.

La flecha 1, de la **primera fusión (2F)** (figura 40 d, 10X), muestra al Si eutéctico en mayor proporción que la cantidad de dendritas, el espaciamiento de estas, es mayor y también son más refinadas (2). La **segunda fusión (3F)** (figura 40 e, 10X), presenta también al Si eutéctico, en mayor proporción (3) y el tamaño de las dendritas disminuyó aún más (4), así como alguna porosidad (5), esta discontinuidad disminuye las propiedades mecánicas del material. No obstante, un proceso de conformado mecánico por laminación, cierra dicha porosidad. Por último, en la **tercera fusión (6F)** (figura 40 f, 10X), se presentan partículas primarias de Si dispersas (6), y se aprecia una mayor diferencia en los contenidos de Si eutéctico (7) y del tamaño de las dendritas, que es aún menor (8).

A continuación, en la figura 41, se describen a detalle las fases a mayor aumento (20X y 50X) con el fin de apreciar la morfología e identificar las fases en base al atlas de microestructuras de la literatura [Bäckerut, 1986] y observar más detalladamente las siguientes fases sin tratamiento térmico:

En la **primera fusión (2F)**, la estructura se presenta de forma granular, se observan cristales primarios de Si dispersos (3). Otros compuestos que se observan son las placas negras que corresponden a la fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ (2), que se derivan por el aumento en la fracción sólida en la aleación y al contenido de Fe. El mecanismo de llenado interdendrítico, se ve dificultado debido a las placas de ésta fase, el efecto del Fe, provoca también la formación de porosidad.

Además, se observa la microestructura típica de la aleación Al-Si, que tiene una interfaz plana de crecimiento eutéctico irregular. Adicionalmente, se identifica la matriz de Al α (1) (figura 41 a, 20X).

Se identifica también, la precipitación de Al-Mn-Fe, incluyendo $\text{Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$ y precipitados en forma de agujas de $\text{Al}_{15}\text{FeSi}$, fases que son ricas en intermetálicos de Fe. Asimismo, fases más finas que pertenecen a eutécticos más complejos y Al_2Cu (4). También se observan estructuras con morfologías de estructura china que corresponden al Mg_2Si o (5 y 6) (figura 41 b, 50X).

La **segunda fusión (3F)** muestra la formación de partículas de Si aciculares (10), mezcla de matriz α y agujas de Si (9), fase alfa (7) y algunos intermetálicos de $\beta\text{Al}_5\text{-FeSi}$ (8) (Figura 41 c, 20X). Se observan también algunos intermetálicos de Fe (12), Si (11) y partículas primarias de Si (13) (figura 41 d, 50X).

La **tercera fusión (6F)** (figura 41 e (20X) y f (50X)), presenta una morfología de placas de eutéctico α (16 y 17), partículas de Al_2Cu (15) y algunos cristales de Si (14).

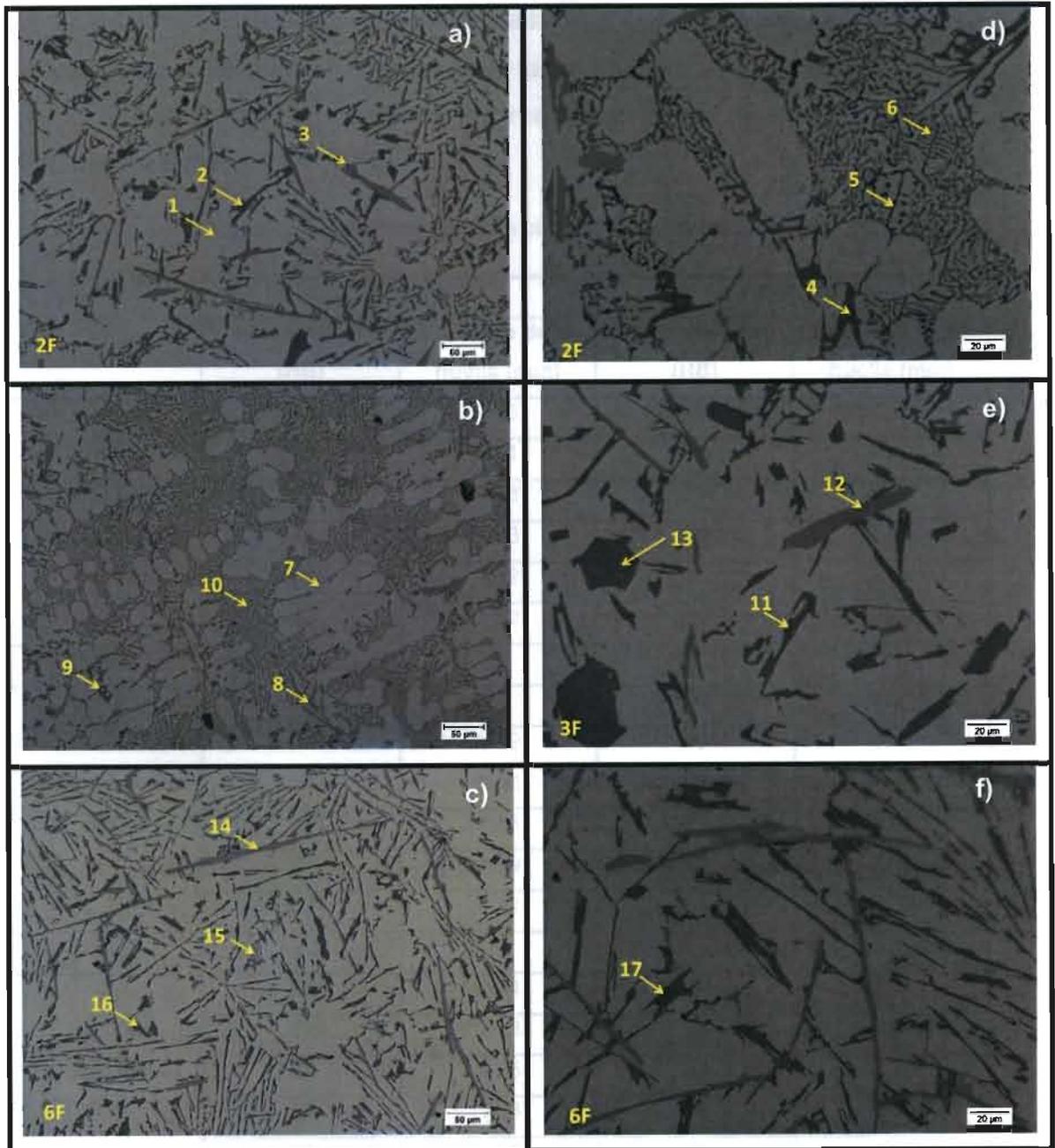


Figura 41. Fases presentes en las fusiones 2F, 3F y 6F. 20X, sin tratamiento térmico (figuras del lado izquierdo) y 50X (figuras de lado derecho).

12.9 Dureza Brinell de las muestras sin y con tratamiento térmico

Las durezas Brinell se muestran en la tabla 15, asimismo, se especifican los datos obtenidos de las indentaciones realizadas a las muestras sin y con tratamiento térmico.

Tabla 15. Durezas de probetas con y sin tratamiento térmico.

	Sin Tratamiento		Con Tratamiento	
	Microdureza (HB)	Diámetro de la huella (mm)	Microdureza (HB)	Diámetro de la huella (mm)
Primera fusión (2F)	73	2.03	68	2.1
	68	2.11	76	2
	77	1.98	79	1.96
	91	1.83	76	2
	92	1.82	76	2.05
	92	1.82	74	2.02
Prom=	83.25		75.5	
Segunda fusión (3F)	68	2.1	70	2.08
	69	2.09	70	2.08
	70	2.08	69	2.08
	66	2.13	71	2.06
	69	2.09	70	2.07
	67	2.12	68	2.1
Prom=	68.6		69.75	
Tercera fusión (6F)	66	2.14	70	2.07
	73	2.03	71	2.06
	65	2.15	67	2.12
	82	1.93	73	2.04
	83	1.91	72	2.05
	83	1.91	72	2.05
Prom=	76		71.25	

Comparativamente, los valores de las durezas con tratamiento térmico T6, disminuyen debido a una modificación en tamaño, distribución de fases y microestructura dendrítica.

El máximo valor alcanzado de 92 HB, se obtuvo en la muestra sin tratamiento térmico con 1 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ y un mayor error de medición (primera fusión), debido a la heterogeneidad microestructural (figura 40 y figura 41).

Mismo caso se presentó en las muestras con 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$. En contraste, el valor de la dureza Brinell en la muestra con 1 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ y tratada térmicamente, disminuye a 73 HB. En el caso de las mezclas con 2 y 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, disminuyen los valores de dureza de 70 a 71 HB, respectivamente.

Es importante señalar que los errores de medición son mínimos debido a que presentaron una microestructura más homogénea y mejor distribución de fases. El gráfico de la figura 42, muestra la comparación de las durezas obtenidas en las muestras sin y con tratamiento térmico.

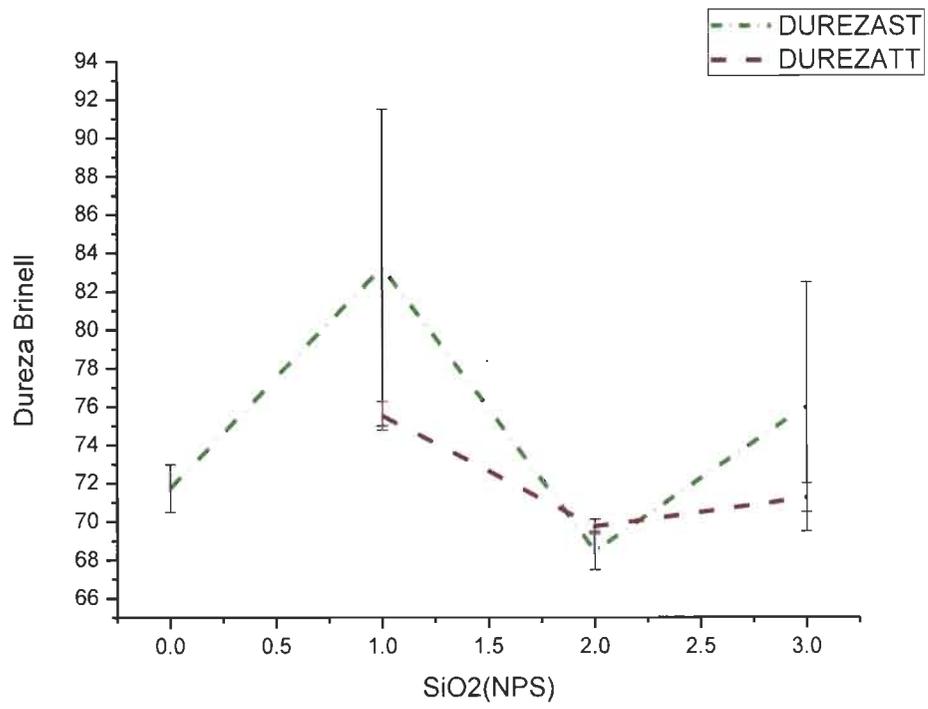


Figura 42. Gráfico de durezas de muestras sin tratamiento y con tratamiento térmico.

12.10 Ensayo de tensión

Los resultados del ensayo y las condiciones utilizadas, se muestran en la tabla 16 y los datos de cálculos de entrada y entradas de ensayo, se muestran en el apéndice 2.

Tabla 16. Resultados de ensayo de tensión.

Muestra #	Diámetro mm	Carga máx. N	Esfuerzo máx. MPa	Alargamiento a la fractura %	Módulo MPa	Límite de elasticidad MPa
2F/STa	6.400	6426.998	199.8	0.518	56685.465	149.115
2F/STb	6.290	4603.036	148.1	0.867	67242.374	104.668
Prom=	6.345	5515.02	173.95	0.6925	61.9639	126.892
3F/STa	6.050	5110.118	177.8	1.635	62957.262	95.931
3F/STb	6.280	5200.610	167.9	1.435	49119.292	101.408
Prom=	6.165	5155.36	172.85	1.535	56.0383	98.6695
6F/STa	6.330	4667.774	148.3	1.165	62903.284	94.350
6F/STb	6.310	4980.138	159.3	1.257	60884.565	96.543
Prom=	6.32	4823.96	153.8	1.211	61.8939	95.4465
2F/TTa	6.250	6536.357	213.1	1.672	46010.933	142.500
2F/TTb	6.390	6414.797	200.0	1.507	54216.908	127.760
Prom=	6.32	6475.58	206.55	1.5895	50.1139	135.13
3F/TTa	6.470	5744.526	174.7	1.694	50966.616	96.621
3F/TTb	6.480	5619.935	170.4	1.637	45362.571	100.103
Prom=	6.475	5882.23	172.55	1.6655	48.1646	98.362
6F/TTa	6.410	5183.486	160.6	1.230	49956.190	101.108
6F/TTb	6.570	5947.417	175.4	1.368	48829.417	110.713
Prom=	6.49	5565.45	168	1.299	49.3928	105.911

A continuación se muestran las gráficas calculadas a partir de los resultados del ensayo de tensión con sus respectivas microestructuras sin y con tratamiento térmico. Los ensayos de tensión se graficaron en curvas esfuerzo deformación real, debido a que se aprecia un mejor comportamiento del flujo plástico y resistencia a la fractura.

Por otro lado, en las siguientes figuras, se insertan las etiquetas correspondientes a cada aleación con tratamiento de inyección de polvos: **2FA/ST**, **2FA/TT** (1 % en peso de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$), **2FA/ST**, **2FB/TT** (2 % en peso de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$), y la **6FA/ST**, **6FB/TT** (3 % en peso de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$), dichas muestras fracturaron en la zona de trabajo de la probeta de tensión.

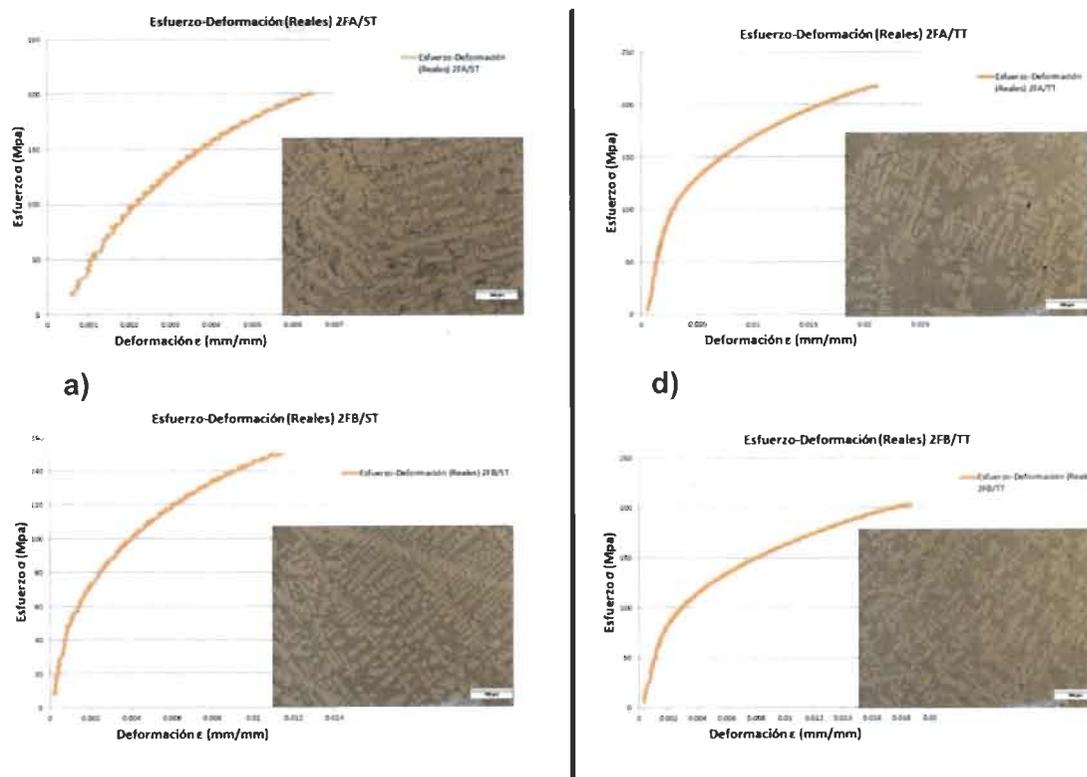
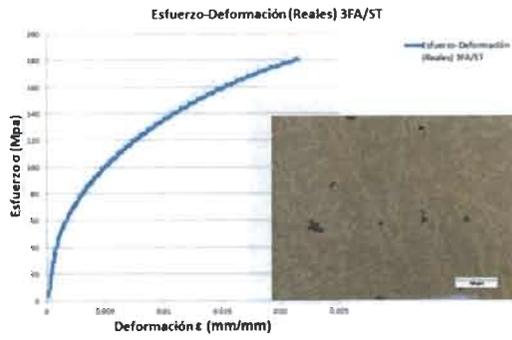
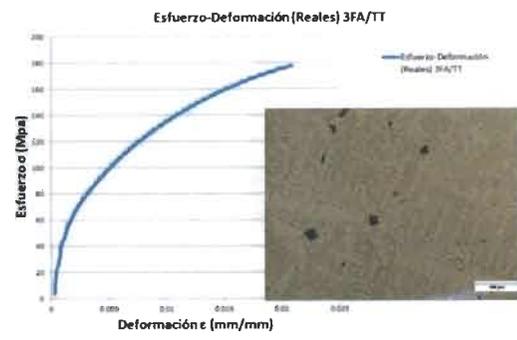


Figura 43. Gráficas de los ensayos de esfuerzo-deformación real. Réplicas de muestras sin TT: a) 1 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$, 2FA/ST y 2FB/ST y réplicas de muestras con TT: d) 1 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$, 2FA/TT y 2FB/TT.



b)



e)

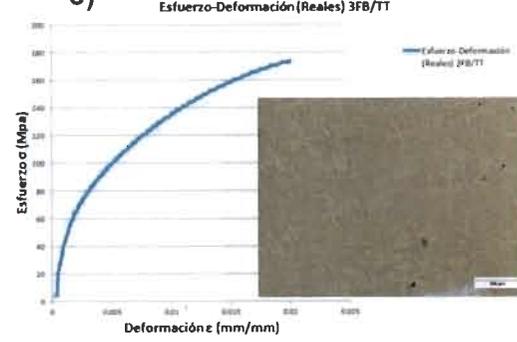


Figura 44. Gráficas de los ensayos de esfuerzo-deformación real. Réplicas de muestras sin TT: b) 2 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, 3FA/ST y 3FB/ST y réplicas de muestras con TT: e) 2 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, 3FA/TT y 3FB/TT.

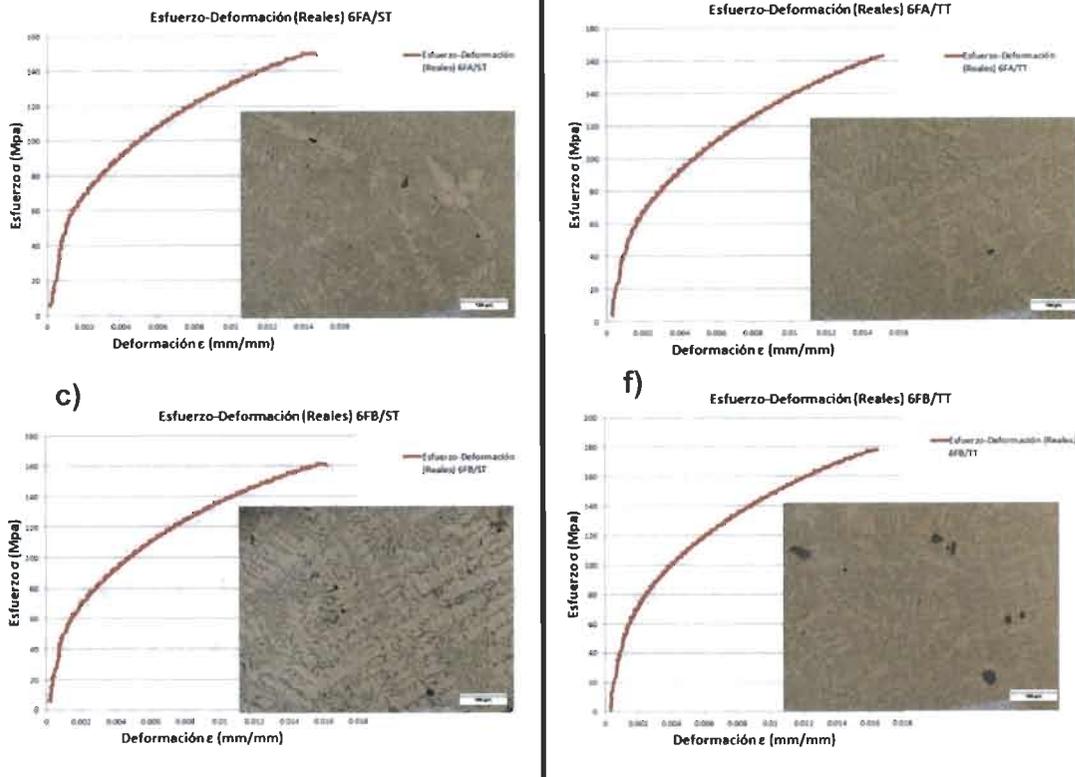


Figura 45. Gráficas de los ensayos de esfuerzo-deformación real. Réplicas de muestras sin TT: c) 3 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$, 6FA/ST y 6FB/ST y réplicas de muestras con TT: f) 3 % de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$, 6FA/TT y 6FB/TT.

Las figuras 43 a, 44 b y 45 c muestran por réplica una serie de curvas de esfuerzo-deformación de las muestras sin tratamiento térmico de los especímenes tratados mediante inyección de mezclas de zeolita sin $\text{SiO}_2(\text{NPS})$. Se aprecia que la curva de la figura 43 a, tiene un flujo de fluctuaciones debido a la porosidad que presentaba la muestra sin tratamiento térmico, razón por la cual, la ductilidad es reducida a un valor de 0.006 mm/mm.

Similar caso se presentó para la muestra de la mezcla con 2 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ (figura 44 b). Por el contrario, en la figura 45 c, la ductilidad incrementa ligeramente a valores máximos de 0.018 mm/mm. Se postula que la morfología, tamaño y fragilidad de los intermetálicos AlFeSi disminuyen el flujo plástico de la aleación.

En las figuras 43 d, 44 e y 45 f, se observan réplicas de las curvas de esfuerzo-deformación de las muestras con tratamientos térmicos de los especímenes tratados con inyección de zeolita sin y con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$. En la figura 43 d, se aprecia un incremento de la resistencia a la fractura de 220 MPa y con una deformación de 0.022 mm/mm.

En contraste, la figura 43 e, muestra una disminución de la resistencia a la fractura de 220 a 200 MPa, así como de la ductilidad de 0.022 a 0.019 mm/mm. A pesar de que hay cambios en las microestructuras por el tratamiento térmico (ver figuras 44 e y 45 f), los valores de la resistencia a la fractura disminuyen entre 180 y 160 MPa y la ductilidad de 0.018 a 0.016 mm/mm. Se postula que esta disminución en la resistencia a la fractura, así como de la ductilidad, es debido al incremento en tamaño de los cubos de Si, ya que durante la remoción del Mg, el $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$ se disocia y aporta el Si al baño líquido. En consecuencia, el límite de solubilidad del Si en el Al disminuye.

En el apéndice 2, se muestran comparativamente las curvas esfuerzo-deformación de los especímenes sin y con tratamiento térmico a mayor detalle.

13. Conclusiones

- Se removió Mg de una aleación de Al secundario inyectando zeolita mineral enriquecida con 1, 2 y 3 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, dando el mejor resultado la mezcla de zeolita con 3 % de nanopartículas, reduciendo desde 2 a 0.046 % en peso de Mg, en aproximadamente 50 min, comparada con la eliminación de Mg inyectando sólo zeolita que fue desde 2 a 0.60 % en peso de Mg en 70 min.
- Se presentaron cambios morfológicos en los componentes de la aleación debido a las interacciones de la zeolita con las $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$.
- Los cambios microestructurales fueron favorables, ya que se redujeron las microestructuras alargadas del Si que provocan fragilidad, y aumentaron los Mg_2Si , que aumentan las propiedades mecánicas en las muestras con tratamiento térmico.
- La cantidad de intermetálicos $\beta\text{-AlFeSi}$ disminuyeron y los intermetálicos $\alpha\text{-AlFeSi}$ aumentaron, lo cual es favorable para las propiedades mecánicas.
- Se trataron las muestras por el tratamiento térmico T6, para evaluar sus propiedades mecánicas de resistencia a la fractura y se analizó que el tratamiento térmico incrementa los valores de las propiedades mecánicas en algunas muestras. Sin embargo, a medida que se aumenta el porcentaje de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, el tamaño del Si aumenta. Esto hace que la resistencia a la fractura y la ductilidad disminuyan de 220 a 160 MPa y de 0.022 a 0.016 mm/mm, respectivamente.
- El incremento de la adición de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$, aporta mayor contenido de Si durante la remoción de Mg, esto hace que disminuya el límite de solubilidad del Si en el Al. En consecuencia, se obtiene mayor cantidad de partículas grandes de Si de morfología cuboidal.
- Las muestras sin tratamiento térmico muestran mayor heterogeneidad microestructural, así como mayor porosidad. En consecuencia, las propiedades mecánicas disminuyen notoriamente.

- Los productos de reacción generados, tales como el dross y la escoria, son factibles de reutilizar para futuras aplicaciones, tales como refractarios para hornos, ya que estos productos son ricos en óxidos.

14. Bibliografía

1. Aparecido Vieira, E. (2012). Use of chlorine to remove magnesium from molten aluminum. *Materials Transactions*, 477–482.
2. ASTM. Standard Test Methods of Tension Testing Wrought and Cast Aluminum and Magnesium-Alloy products (2002). United States.
3. ASTM, A. S. for T. and M. B85 Standard specification for Aluminum-Alloy die castings (1984). Philadelphia, PA.
4. Bäckerut, L. (1986). *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys* (1st ed.). Oslo.
5. Bailey, J. A. (2000). *Handbook Vol. 8 Mechanical Testing and Evaluation*. (I. ASM, Ed.) (10th ed.). Ohio.
6. Bosch, P. (1997). *La zeolita una piedra que hierve*. (L. C. P. Todos, Ed.) (2a ed.). México: Fondo de Cultura Económica.
7. Breck, D. W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves: Structure Chemistry and Use*. (Wiley, Ed.). New York.
8. Callister, W. D. (1998). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. (S. A. Reverté, Ed.). México.
9. Colella, C. (2004, August). Las zeolitas naturales de Campania: un recurso de interés ambiental. *Materiales Avanzados*, 45–48.
10. Colella, C. (2007). Natural Zeolites and Environment. In F. Cejka, J.; Bekkum, H. van; Corma, A.; Schüth (Ed.), *Introduction to Zeolite Science and Practice* (3rd ed., pp. 999–1035). Napoli, Italy: Elsevier B.V.
11. D. R. Askeland. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. (T. International, Ed.) (3rd ed.). México.
12. Dana, S. E. (1986). *Tratado de Mineralogía*. (C.E.C.S.A., Ed.). México.
13. Devereux, O. F. (1983). *Topics in Metallurgical Thermodynamics*. (J. W. & Sons, Ed.).
14. Dyer, A. (1984). *Zeolite Structure Composition and Catalysis*. Chemistry and Industry.

15. Dynacast International. (2014). Retrieved from <http://www.dynacast.es/aluminio/a380>
16. Elaleh, G. (2011). Materials in Automotive Application. In P. M. Chiargerge (Ed.), *New Trends and Developments in Automotive Industry* (pp. 265–394). Rijeka Croatia; Shanghai China: INTECH.
17. Escobedo, J. C. (2003, March). Estudio cinético de la eliminación de magnesio en las aleaciones de aluminio mediante la inyección de polvos de sílice. *Revista de Metalurgia*, 172–182.
18. Flores, A. (2008). Estudio del mecanismo de reacción durante la refinación de magnesio de aleaciones de aluminio líquidas usando partículas de SiO₂. *Revista de Metalurgia*, 138–150.
19. Gil Bravo, D. A. (2004). *Gestión de las escorias salinas de los procesos de segunda fusión del aluminio*. Pamplona.
20. King, F. (1992). *El aluminio y sus aleaciones*. (LIMUSA, Ed.). México, Cap 1-7.
21. Lumley, R. N. (2008). The role of alloy composition in the heat treatment of aluminum high pressure die castings. *Metallurgical Science and Technology*, 11.
22. Miller, W. S. (2000). Recent development in aluminum alloys for the automotive industry. *Materials Science and Engineering*, 37–49.
23. Muñoz-Arroyo, R. (2010, August). Estudio del mecanismo de eliminación de magnesio de aleaciones Al-Si en estado líquido mediante inyección de minerales base sílice. *Revista de Metalurgia*, 351–359.
24. Neff, V. D. (1993). Chlorination technology in aluminum recycling. *Light Metals*, 1053–1060.
25. Obando, J. F. . S. E. (2014). Tratamientos térmicos para aluminios. *Metal Actual*, 36–43.

26. Pavón Silva, T. B. (2001, November). Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita. *Ciencias Exactas Y Aplicadas*, 251–258.
27. Pérez-Coronado, P. (2015). Magnesium removal from aluminum molten alloy using enriched mineral zeolite with amorphous nanoparticlewews of SiO₂. *International Journal of Engineering and Innovative Technology*, 4(10), 40–44.
28. Qian, J. W. F., Dong, X., & Evans. (1998). Chlorine fluxing for removal of magnesium from molten aluminum: Part I Laboratory-scale measurements of reaction rates and bubble behavior. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 971–978.
29. Rodríguez, E. (2012, November). Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico. *Métodos Y Materiales*, 26–32.
30. Suriñach, S. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*, 11–17.
31. Totten George E., M. D. S. (2003). *Handbook of Aluminum, Volume 1, Physical Metallurgy and Processes*. (I. Dekker, Marcel, Ed.). New York: Dekker, Marcel.
32. Utigard, T. A. (1998). The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing. *JOM; Aluminum Overview*, 38–42.
33. Wenk, H.-R. (2004). *Minerals their constitution and origin*. (C. U. Press, Ed.) (1st ed.). Cambridge, United Kingdom: Press Syndicate of the University of Cambridge.

15. Glosario de abreviaturas

%: por ciento

% en peso: por ciento en peso

ΔG° : Delta G

μm : micra

A: ampere

atm: atmósfera

$^\circ\text{C}$: grados Celsius

cm: centímetro

2F: segunda fusión

3F: tercera fusión

6F: sexta fusión

g: gramo

h: hora

HB: Dureza Brinell (Harness Brinell)

J: Joule

J*mol: Joule*mol

Kg: Kilogramo

KWh: Kilo watt hora

kJ*mol: kilo joule*mol

L: Litro

m: metro

mm: milímetro

m^2/g : metro cuadrado/gramo

m^3/D : metro cúbico por día

MPa: megapascal

N: Newton

nm: nanómetro

psi: libra por pulgada cuadrada (pounds-force per square inch)

rpm: revolución por minuto

T: temperatura

T2: Tratamiento de temple desde la temperatura de extrusión y maduración natural

T4: Tratamiento de solución, temple y maduración natural

T5: Tratamiento desde temperatura de extrusión y maduración artificial

T6: Tratamiento de solución, temple y maduración artificial

ton: tonelada

AlCl_3 : tricloruro de aluminio

AlCl_6 : hexacloruro de aluminio

Al_2Cu : aluminio-cobre

AlF_3 : trifluoruro de aluminio

AlF_6Na_3 : criolita

Al_2O_3 : alúmina

CO_2 : dióxido de carbono

CaCl : cloruro de calcio

CH_4 : metano

FeO : óxido de hierro

H_2O : agua

HCl : ácido clorhídrico

KAIF_4 : tetrafluoroaluminato de potasio

KAlSi_3O_8 : sanidina

KCl : cloruro de potasio

MgAl₂O₄: espinela
MgCl₂: cloruro de magnesio
MgF₄: tetrafluoruro de magnesio
MgO: óxido de magnesio
NaAlO₂: aluminato de sodio
NaF: fluoruro de sodio
NH₄: amonio
NaOH: hidróxido de sodio
Na₂SiF₆: silicofluoruro de sodio
SO₂: dióxido de azufre
SiF₄: tetrafluoruro de silicio
SiO₂: óxido de silicio
SiO_{2(NPS)}: nanopartículas de silicio
SiH₄O₄: ácido silícico
TiO₂: dióxido de titanio
Al: aluminio
Ar: argón
ANSI/AA: Instituto Nacional Americano de Normas / Asociación del Aluminio
(American National Standards Institute for Aluminum Association)
C: carbono
Ca: calcio
Cl₂: cloro_(gas)
Cu: cobre
Comp. Nom.: Composición Nominal
DRX: Difracción de Rayos X

DSC/TGA: Calorimetría Diferencial de Barrido/Análisis Termogravimétrico
(Differential Scanning Calorimetry/Termogravimetric Analysis)

EAA: Espectroscopía de Absorción Atómica

EDS: Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X

EBSD: Difracción de Electrones Retrodispersados (Electron Beam Scattered
Diffraction)

F: flúor

Fe: hierro

HRTEM: Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (High
Resolution Transmission Electron Microscopy)

HPDC: Fundición a Alta Presión (High Pressure Die Casting)

K: potasio

Mg: magnesio

Mn: manganeso

MEB: Microscopía Electrónica de Barrido

MET: Microscopía Electrónica de Transmisión

N₂: nitrógeno_(gas)

Na: sodio

O₂: oxígeno_(gas)

Sb: antimonio

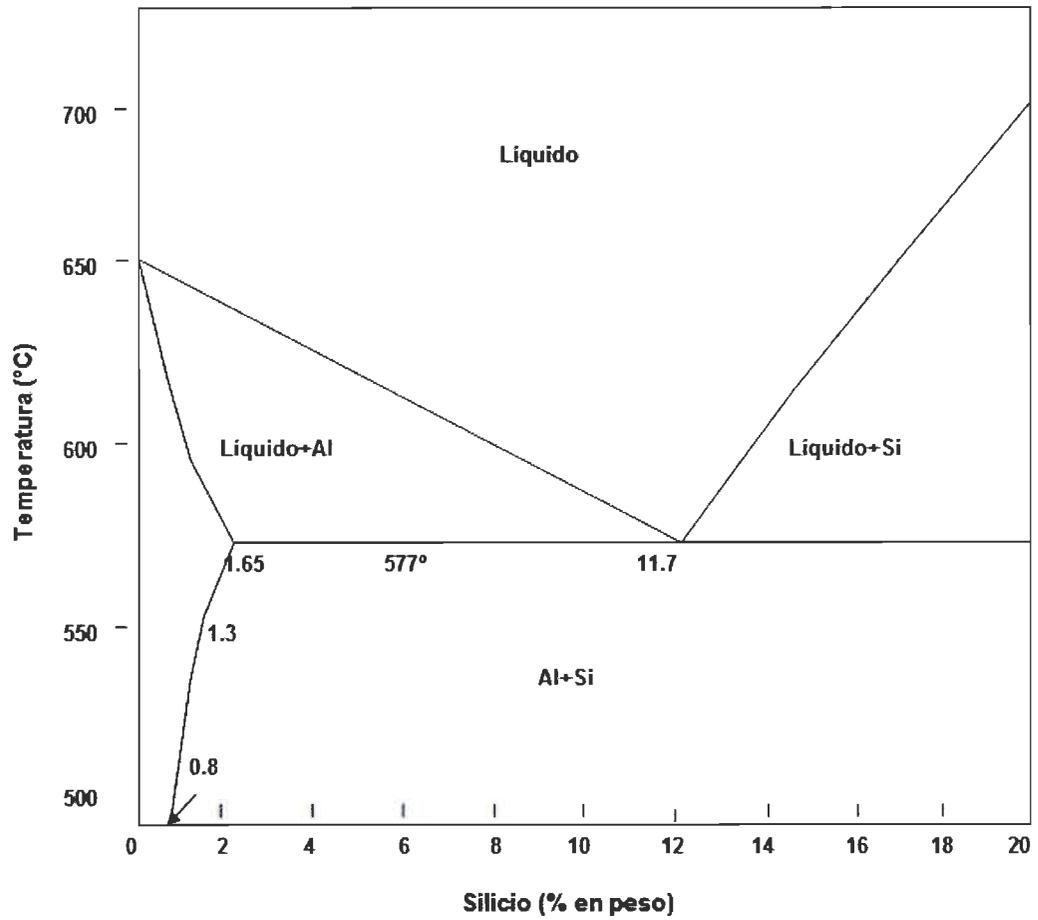
Si: silicio

Sn: estaño

Zn: zinc

Apéndice 1

Diagrama de equilibrio Al-Si [King, 1992]



Apéndice 2

Ensayo de tensión

ID de muestras: Muestras A 380.mss

Método: Tensión MTS con extensómetro 1.msm Operador: MTS

Cálculos de entrada.

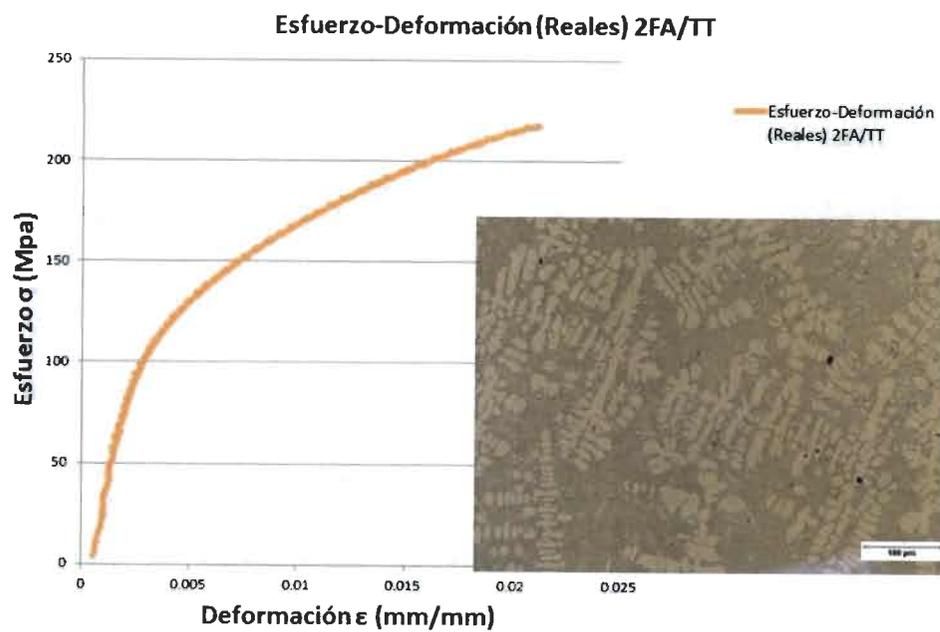
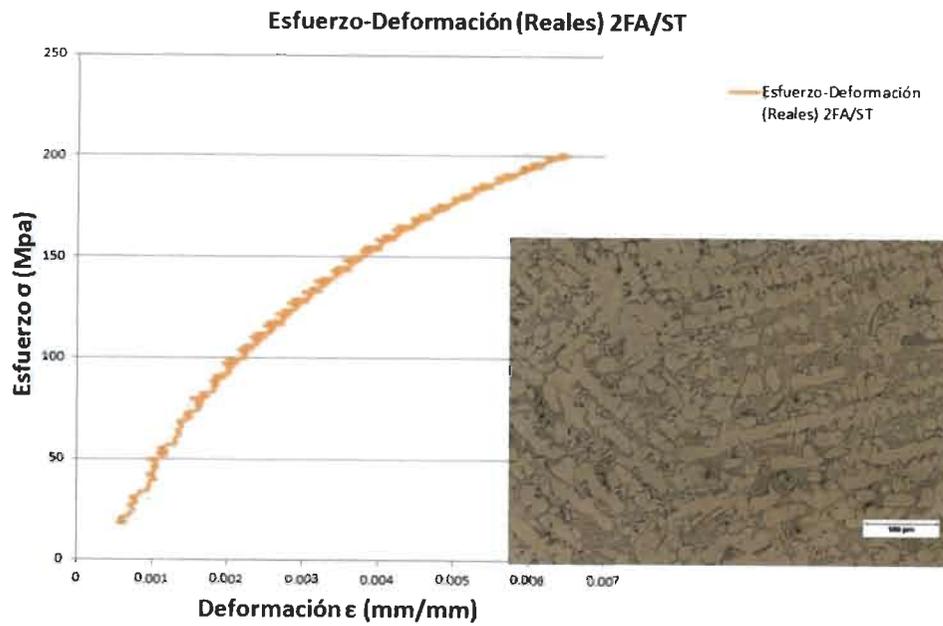
Nombre	Valor	Unidades
Marcador de caída de fractura	50.0	%
Marcador de caída de elongación	2.540	mm
Longitud de calibre de extensómetro	25.000	mm
Precarga de holgura	4.448	N
Long. del segment de la pendiente	20.000	%
Límite y módulo de elasticidad	0.002	mm/mm
Longitud del segment de cedencia	2.0	%

Entradas de ensayo.

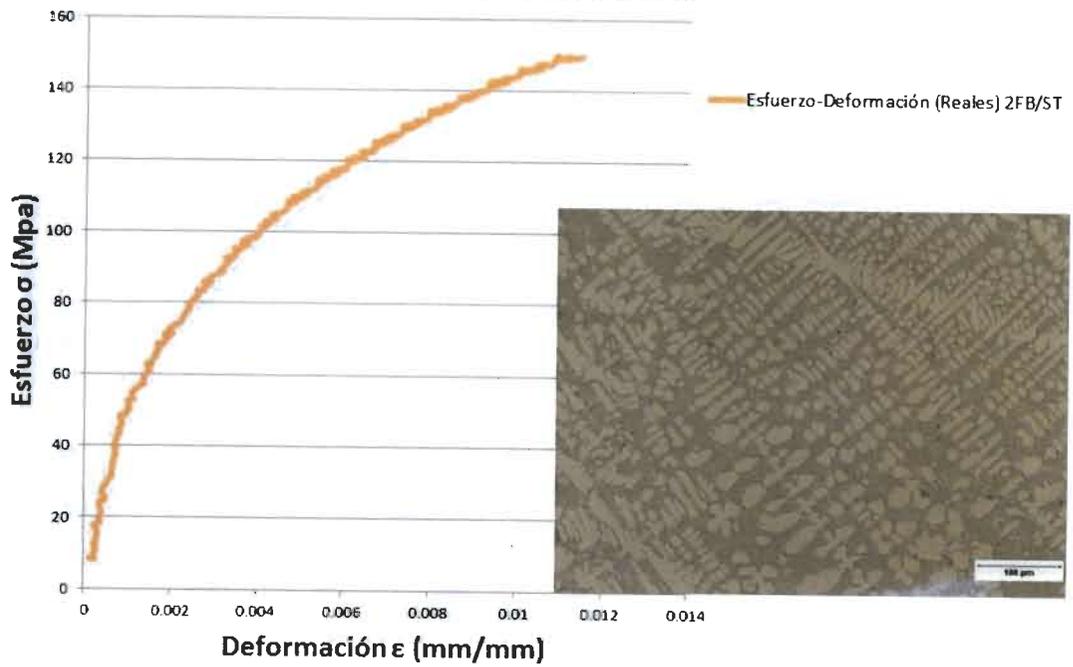
Nombre	Valor	Unidades
Sensibilidad a la rotura	80	%
Umbral de la ruptura	222.411	N
Dato de rango de adquisición	60.0	Hz
Velocidad de prueba	3.000	mm/min

Apéndice 3

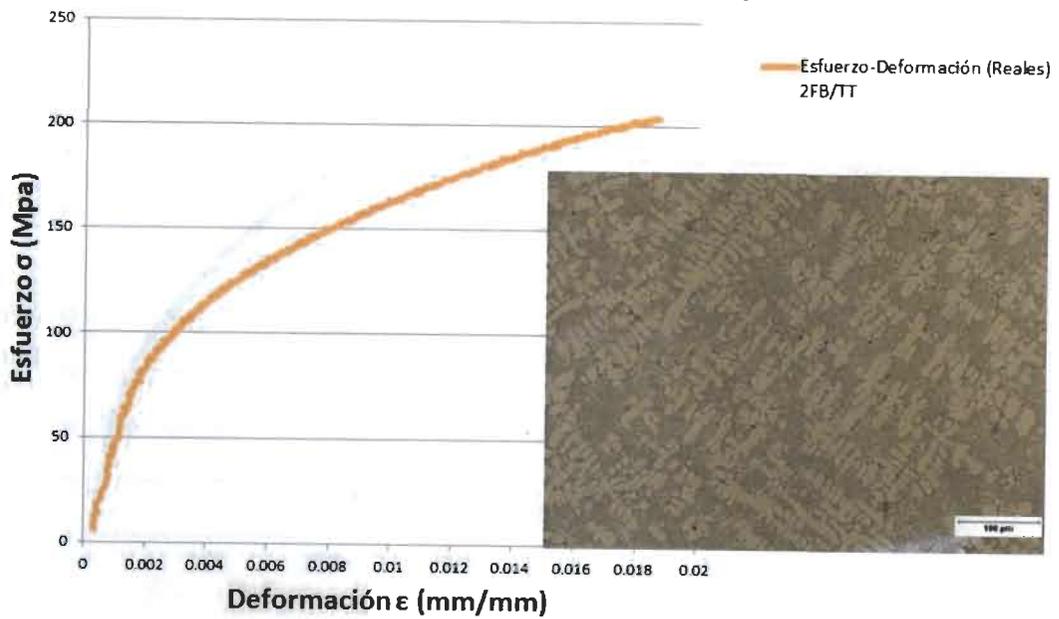
Gráficos de tensión – Micrografías a 10X



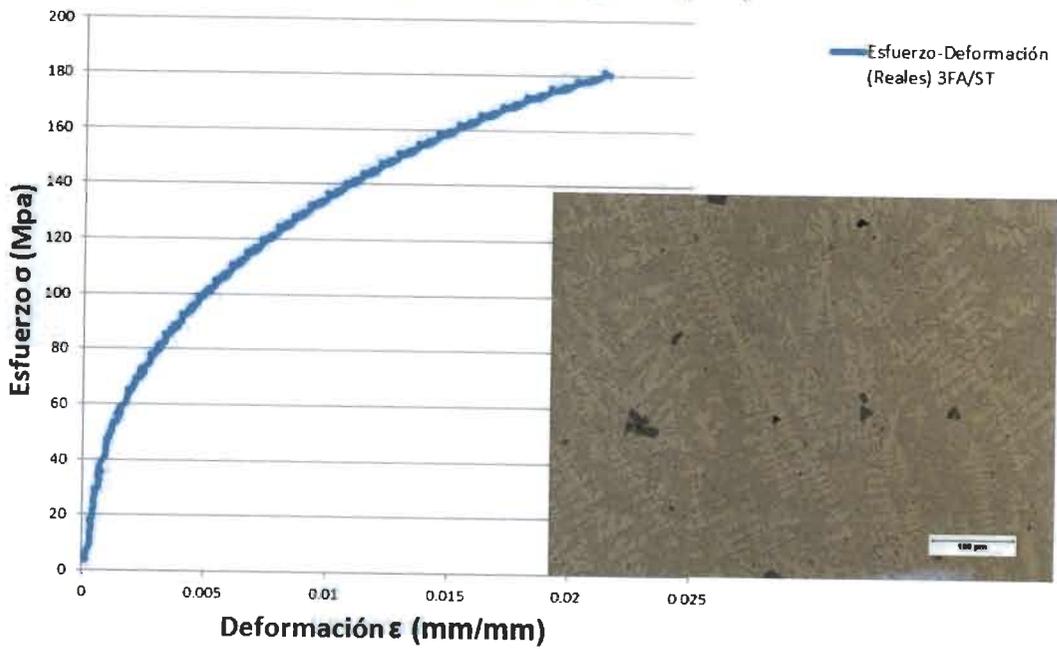
Esfuerzo-Deformación (Reales) 2FB/ST



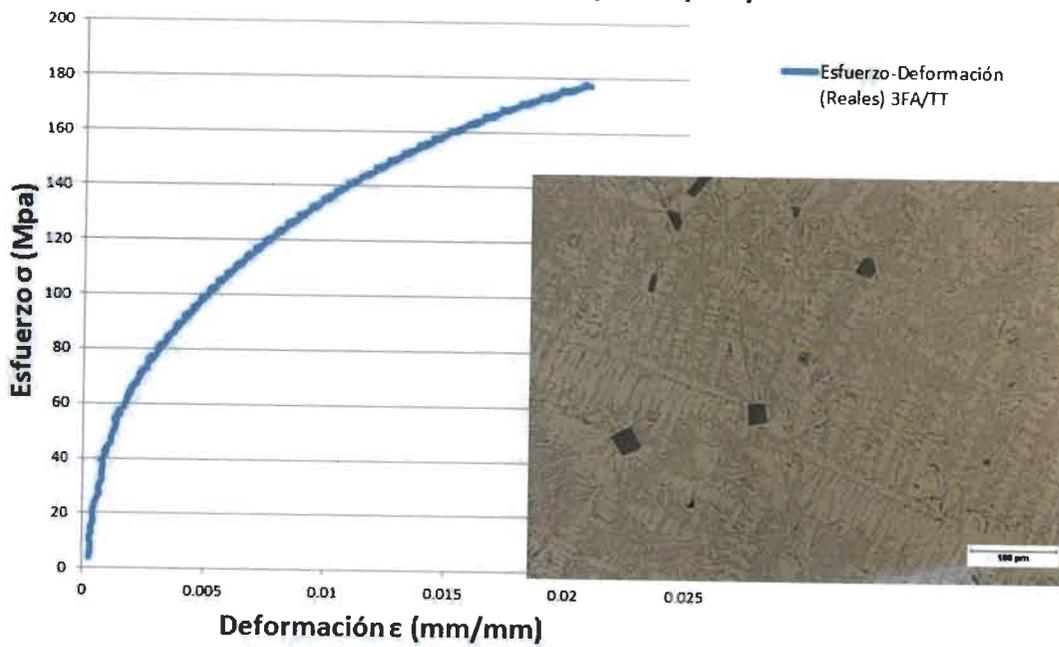
Esfuerzo-Deformación (Reales) 2FB/TT



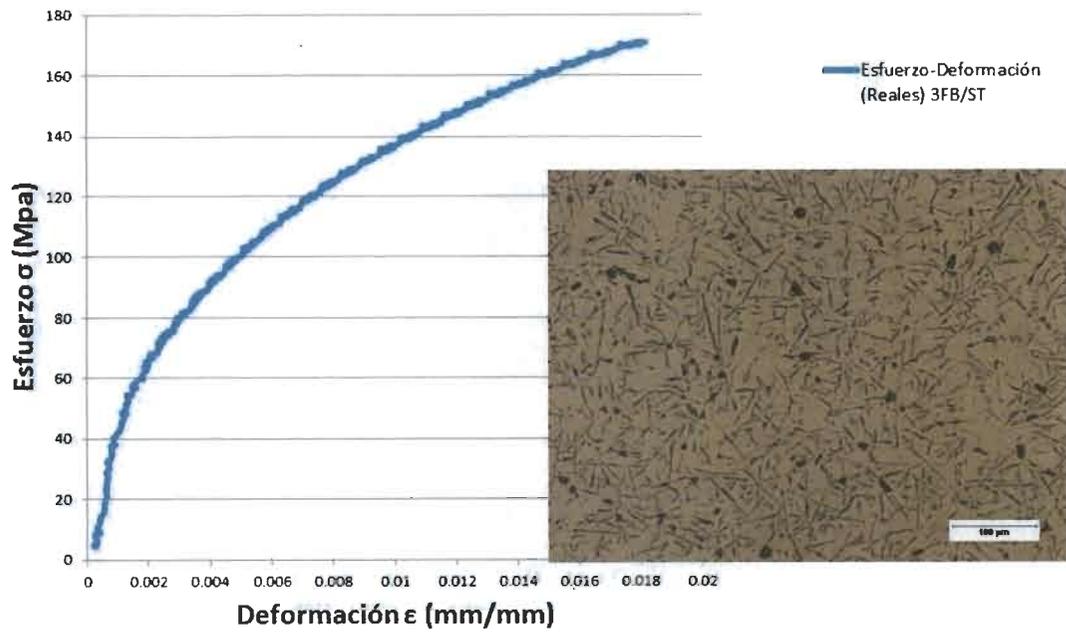
Esfuerzo-Deformación (Reales) 3FA/ST



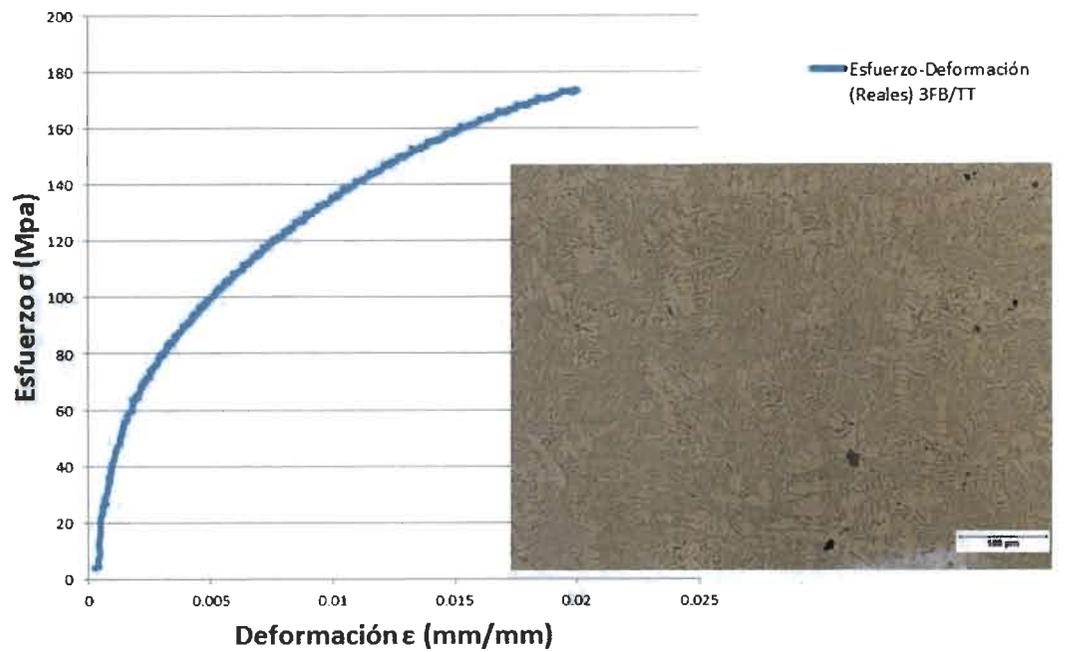
Esfuerzo-Deformación (Reales) 3FA/TT



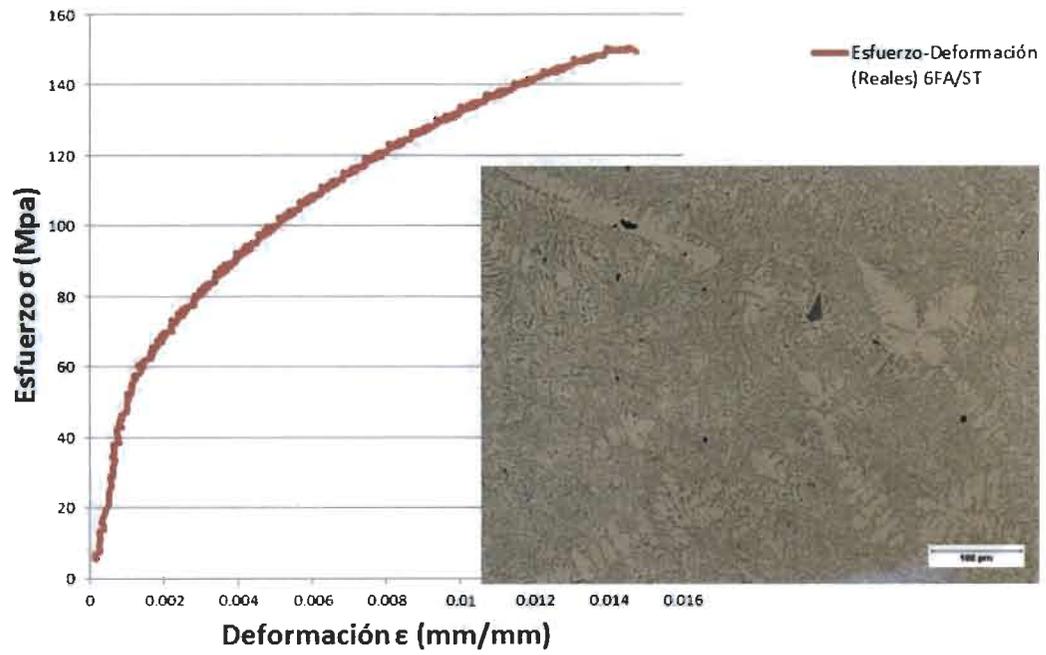
Esfuerzo-Deformación (Reales) 3FB/ST



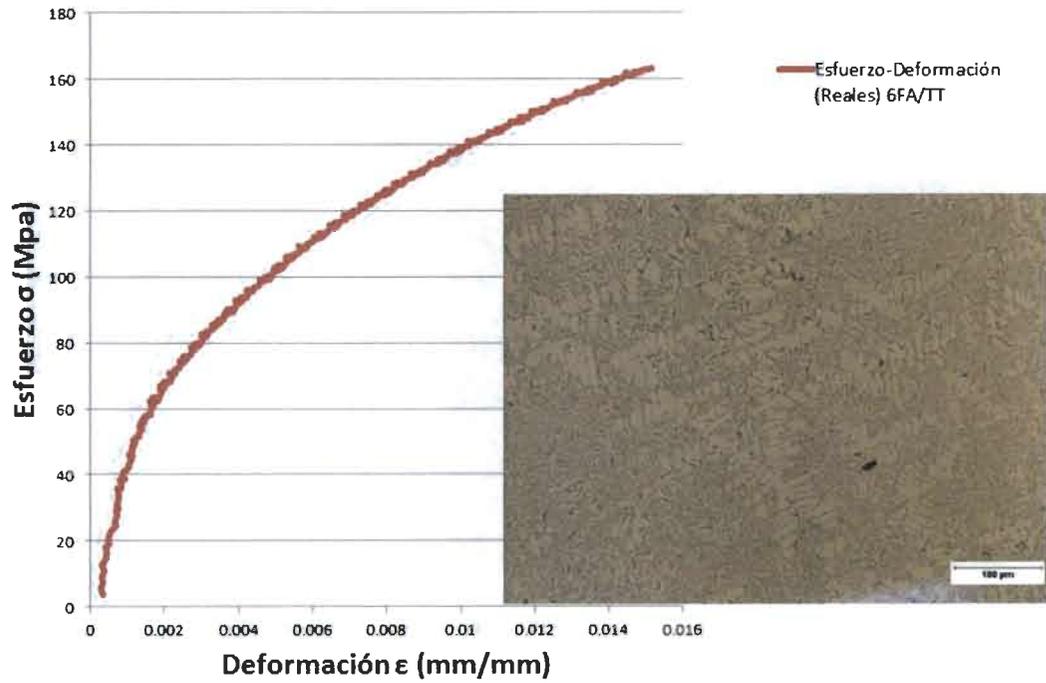
Esfuerzo-Deformación (Reales) 3FB/TT



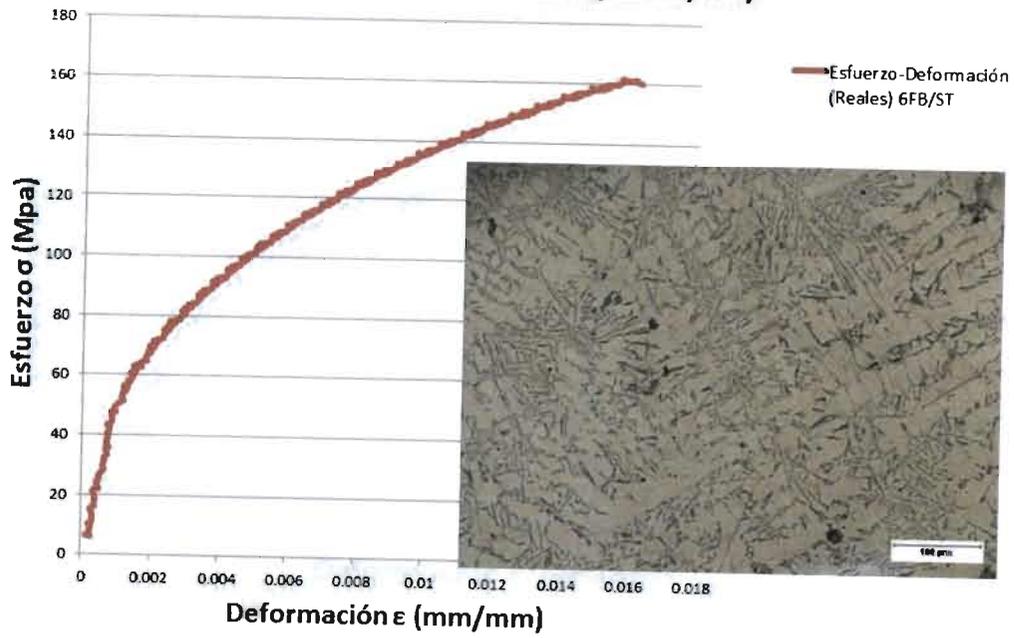
Esfuerzo-Deformación (Reales) 6FA/ST



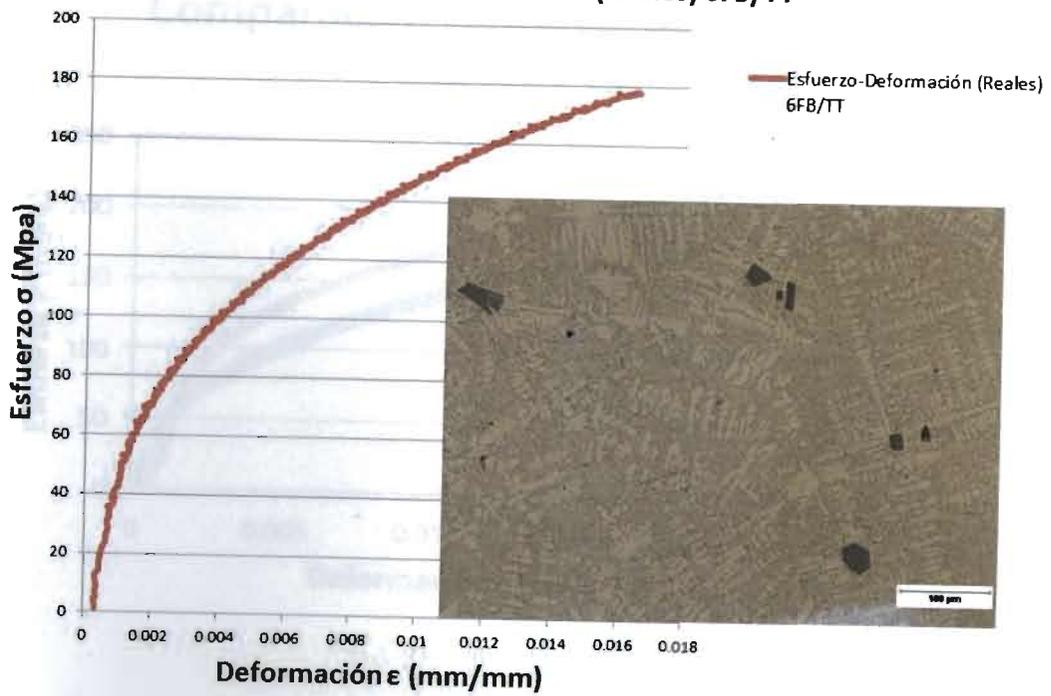
Esfuerzo-Deformación (Reales) 6FA/TT



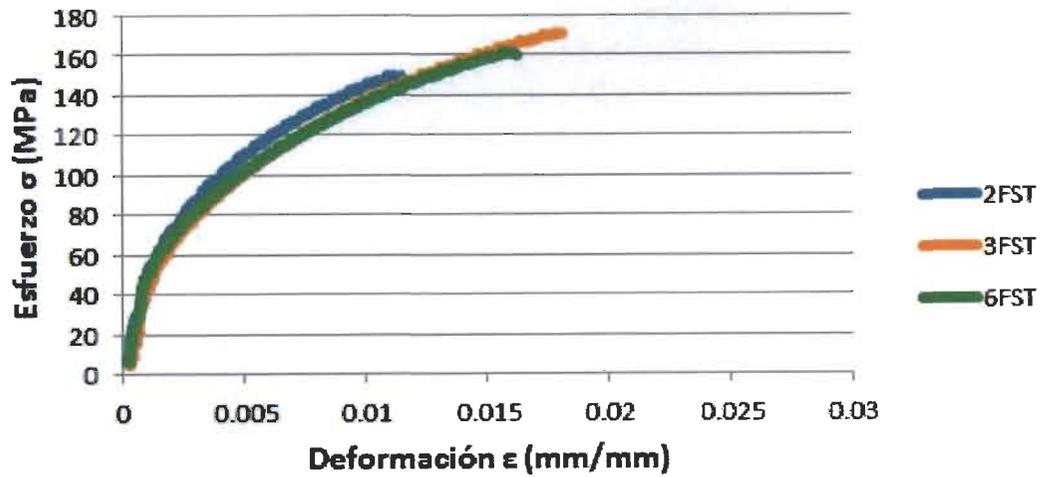
Esfuerzo-Deformación (Reales) 6FB/ST



Esfuerzo-Deformación (Reales) 6FB/TT



Comparación Esfuerzo-Deformación Reales ST



Comparación Esfuerzo-Deformación Reales TT

