



INSTITUTO TECNOLÓGICO
de saltillo



ARTÍCULO 31

**REMOCIÓN DE MAGNESIO DE UNA ALEACIÓN Al-Si A332
USANDO ZEOLITA MINERAL ENRIQUECIDA CON
NANOPARTÍCULAS BASE SÍLICE**

*F. Carmona-Muñoz¹, R. Muñoz-Arroyo¹, H. M. Hdz-García¹, J. C. Escobedo-Bocardo²,
F. A. Reyes-Váldez¹, J. A. Aguilar-Martínez³, L. Santiago-Bautista¹*

¹ CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
² CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL IPN
³ CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS S.C.

SALTILLO, COAHUILA 23, 24 Y 25 DE OCTUBRE DEL 2013.

“Remoción de magnesio de una aleación Al-Si A332 usando zeolita mineral enriquecida con nanopartículas base sílice”

“Magnesium removal from an Al-Si A332 alloy using mineral zeolite enriched with silica-based nanoparticles”

F. Carmona-Muñoz¹, R. Muñoz-Arroyo^{1,*}, H. M. Hdz-García¹, J. C. Escobedo-Bocardo², F. A. Reyes-Váldes¹, J. A. Aguilar-Martínez³, L. Santiago-Bautista¹.

¹Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, Calle Ciencia y Tecnología #790, Fracc. Saltillo 400, Saltillo Coah., 25290, Tel. (052-844) 4113218.

²Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, Coahuila, C.P. 25900, Tel. (052-844) 438 96 00.

³Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C, Alianza Norte 202, Autopista Mty-Aeropuerto Km. 10, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT), Apodaca, Nuevo León, C.P. 66600

mar181198@hotmail.com; rita.munoz@comimsa.com*

Resumen

Se llevaron a cabo pruebas de eliminación de magnesio en una aleación Al-SiA332 fundida empleando el método de inyección sumergida de polvos, usando zeolita mineral enriquecida con nanopartículas de sílice amorfa (0, 2.5, 5, 7.5 y 10% e.p. de SiO_{2(NPs)}), con el fin de disminuir el contenido de Mg para ajustarlo al de una aleación A380 de uso automotriz (>0.1% e.p). Las SiO_{2(NPs)} amorfas y las zeolitas impregnadas con SiO_{2(NPs)} se caracterizaron por MET. Al emplear zeolita con 2.5% de SiO_{2(NPs)} se disminuyó el contenido de Mg de la aleación desde 1.6 hasta 0.1 % e.p. en 47 min y se obtuvieron contenidos finales de 0.0002% e.p. en 70 min. En contraste, al emplear zeolitas con contenidos mayores a 5% de SiO_{2(NPs)} se disminuye la cinética de eliminación de Mg debido a la formación de dross rico en intermetálicos. Mediante técnicas de caracterización óptica fue posible observar las zonas de reacción de las zeolitas previamente impregnadas con SiO_{2(NPs)} amorfa.

Abstract

Experiments of magnesium removal from a secondary aluminum molten alloy, using the powder submerged injection method, were performed. The selected powder was mineral zeolite enriched with amorphous silica nanoparticles (SiO_{2NP's}, 0, 2.5, 5, 7.5 and 10 wt%). The goal was to diminish the Mg content in order to reach the chemical composition

of an A380 automotive alloy (> 0.1 wt%). The $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ and the enriched $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ zeolites were characterized by TEM. When zeolite with 2.5% of $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ was used, the Mg content diminished from 1.6 to 0.1 wt% after 47 min, reaching a final Mg level of 0.0002 wt% after 70 min. By contrast, when zeolites with contents higher than 5% of $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ were used, the kinetics of Mg removal decreased due to the formation of intermetallic rich dross. Using optical characterization techniques was possible to observe the reaction zones in the pre-impregnated $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ zeolites.

Palabras clave: Remoción de magnesio, nanopartículas, mineral enriquecido, aleación de aluminio 332.

1. Introducción

El incremento en el consumo del aluminio en los países industrializados ha ocasionado que la ciencia y tecnología en estas aleaciones hayan tenido importantes cambios debido a las propiedades de este metal no ferroso y sus aleaciones, entre las que se encuentran: baja densidad, buena resistencia mecánica y alta resistencia a la corrosión. El aluminio secundario se obtiene mediante el reciclaje de chatarra, involucrando en dicho proceso etapas como: remoción de pinturas, barnices, recubrimientos, grasas, etc., con el fin de obtener una composición química específica [1-7], la cual se establece mediante el ajuste químico del baño líquido de la aleación por remoción o adición de elementos de aleación, empleándose diversos métodos que en su mayoría no son rentables y amigables con el medio ambiente. En algunos procesos de fundición se hace uso de la nanotecnología para mejorar las propiedades de los materiales, lo cual permite establecer un camino alternativo para remover elementos indeseables durante el ajuste de la composición química final de cierta aleación de interés. Por otro lado, se sabe que las zeolitas poseen una gran área superficial debido a que son muy porosas, lo cual las hace altamente reactivas. Esta característica es ideal para impregnarlas con nanopartículas de $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ y utilizarlas como catalizador químico para remover magnesio del aluminio fundido. En consecuencia, se espera un incremento el área superficial de las partículas sólidas y una mejora la eficiencia del proceso, la cual deberá verse reflejada como una disminución del tiempo de eliminación y una menor cantidad de escoria formada. En este trabajo de investigación se estudia la influencia del enriquecimiento de polvo de zeolita con nanopartículas de $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$, probando diferentes contenidos de nanopartículas y comparando los resultados obtenidos con aquellos logrados al eliminar Mg con zeolita sin enriquecer.

2. Desarrollo experimental

2.1 Enriquecimiento de la zeolita mineral con nanopartículas de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$

La impregnación de las nanopartículas de sílice amorfa en la zeolita se realizó mediante un proceso de mezcla mecánica entre el mineral cribado, las $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ y etanol. La Tabla 1 resume los porcentajes de la impregnación de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ en el mineral base sílice (zeolita).

Tabla 1: Porcentaje de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ incorporada en la zeolita

Zeolita sin $\text{SiO}_2(\text{NPS})$	2.5%e.p. $\text{SiO}_2(\text{NPS})$	5%e.p. $\text{SiO}_2(\text{NPS})$	7.5%e.p. $\text{SiO}_2(\text{NPS})$	10%e.p. $\text{SiO}_2(\text{NPS})$
688 g	9.625 g	19.250 g	28.875 g	38.500 g

Los cálculos para obtener los valores de las cantidades de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ para cada mezcla de zeolita: $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ se llevaron a cabo bajo las siguientes consideraciones:

- Composición final de la aleación de aluminio A380 considerando principalmente el contenido de magnesio igual o menor a 0.1% e.p.
- Inicialmente se tienen lingotes de aluminio secundario con 0.3%e.p. de magnesio con un peso aproximado de 6 Kg y el contenido de Mg se ajustó a 1.6%e.p.
- Se tiene chatarra de magnesio con pureza del 85.0%e.p. para ajustar la aleación inicial.
- La zeolita tiene un porcentaje de SiO_2 de 56%e.p.
- Peso molecular (PM) de $\text{SiO}_2 = 60.09 \text{ g/mol}$, PM de Mg = 16g/mol

Una vez pesadas la zeolita y la $\text{SiO}_2(\text{NPS})$, se sonicaron por 15 min en etanol para impregnar las nanopartículas en los poros del mineral zeolítico. Posteriormente, se secaron a 110°C por 24 h en una mufla con el fin de eliminar el solvente y evitar la re-hidratación de la zeolita en el tiempo de secado.

2.2 Eliminación de magnesio por el método de inyección empleando zeolita sin y con nanopartículas de sílice amorfa ($\text{SiO}_2(\text{NPS})$)

Con el fin de obtener repetitividad en los resultados en la eliminación de magnesio, se procedió a reparar la cámara de inyección y calibrar el flujo de material-gas Ar para evitar interrupciones por taponamiento de la lanza de refractario, de diámetro interno de 0.628 cm, durante el proceso en cada fusión. En este caso se calibró el flujo de gas Ar (L/min) y

la cantidad de polvo (g/min) en cada prueba de eliminación de magnesio. Lo anteriormente descrito, se ajustó en base a trabajos previos para generar turbulencia continua y constante mediante burbujas pequeñas y numerosas. La zeolita mineral en polvo se inyectó, por separado, sin y con $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ (ver Tabla 1) en el baño líquido de aluminio empleando la técnica de inyección sumergida de polvos con un gas acarreador inerte (Ar, 99.999%). Finalmente, las muestras metálicas se caracterizaron por análisis químico por chispa y las escorias resultantes por difracción de rayos-X.

3. Resultados y discusiones

3.1 Enriquecimiento de la zeolita mineral con nanopartículas de $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$

La Figura 1 muestra una imagen de transmisión de las nanopartículas antes y después de impregnarlas con la zeolita. Se aprecian aglomerados de nanopartículas de morfologías esféricas y tamaños homogéneos (Figura 1 (a)). Estas condiciones de tamaño permiten incrementar el área superficial de la zeolita impregnada con $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ (Figura 1 (b)). Reportes en la literatura [8] indican que el tamaño de partícula de las zeolitas menores a $300 \mu\text{m}$ disminuyen la cinética de remoción de Mg. Sin embargo, este problema se evita si las zeolitas se enriquecen con $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ tal y como más adelante se mostrará en este trabajo de investigación.

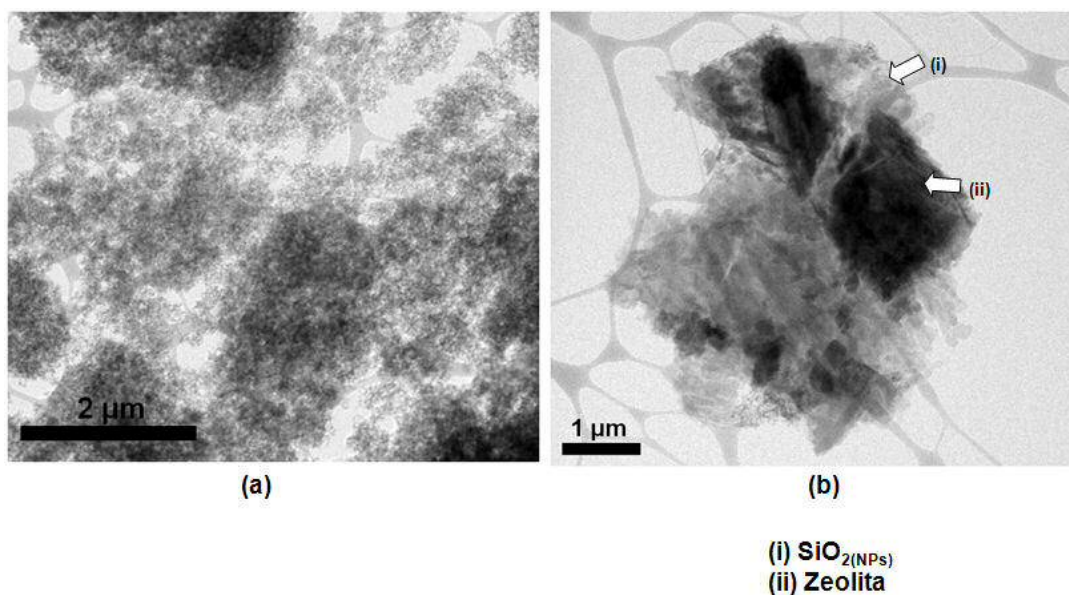


Figura 1. Imágenes de microscopía de transmisión de **a)** $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ y **b)** Zeolita impregnada con $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$.

3.2 Eliminación de magnesio por el método de inyección empleando zeolita sin y con nanopartículas de sílice amorfa ($\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$)

Se llevaron a cabo cinco fusiones para remover Mg desde 1.6 a 0.1% e.p. empleando el proceso de inyección sumergida con zeolita pura y zeolita con porcentajes de $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ de 2.5, 5, 7.5 y 10%. La Figura 2 muestra la disminución del contenido de Mg de la aleación en función del tiempo. Se observa que el mejor resultado se obtuvo con 2.5% de $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$, debido a que alrededor de los 47 min se alcanza el 0.1% e.p. de Mg que se pide por norma (A380). Conforme incrementa el tiempo hasta 70 min, el Mg alcanza contenidos menores al 0.01% e.p. Similar efecto ocurre al incrementar a 5% de $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$, sin embargo el tiempo para alcanzar el 0.1% e.p. de Mg es de 52 min aproximadamente. La cinética de remoción de Mg disminuye con el incremento del porcentaje de $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ a 7.5 y 12.5. La disminución a 0.1% e.p. de Mg se obtiene a tiempos promedio de 70 min. De manera comparativa, se observa que al adicionar $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ se incrementa la cinética de reacción para remover Mg. Esto sugiere que las nanopartículas mejoran la energía superficial de la zeolita y, combinado esto con su estado amorfo, las nanopartículas actúan catalíticamente. Es importante resaltar que los contenidos iniciales de Mg en este trabajo de investigación son considerablemente altos (1.6% e.p. de Mg). En otros reportes de la literatura [6-7] la remoción de Mg se inicia a partir del 1% e.p., empleando zeolita y mezclas de zeolita con sílice. Además, se reportan tiempos de remoción mayores a 60 min. Esto significa que este método de remoción de Mg usando nanopartículas mejora la cinética de remoción al disminuir el tiempo. Por otro lado, el consumo de energía es bajo en el proceso.

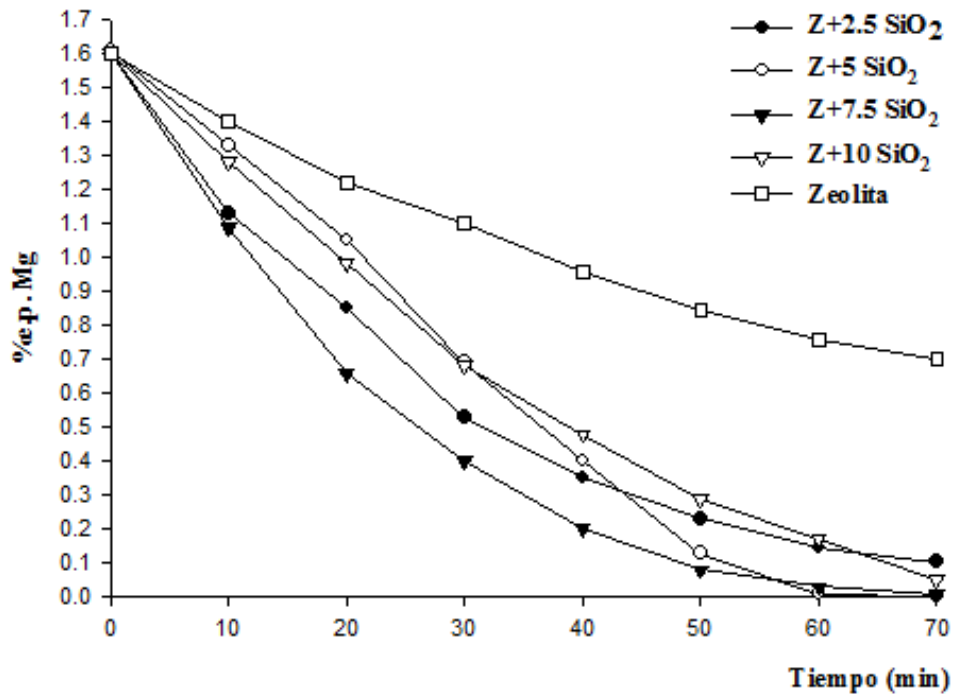


Figura 2. Remoción de magnesio en función del tiempo empleando zeolita pura y zeolita con 2.5, 5, 7.5 y 10% de SiO_{2(NPs)}.

En base a lo anterior, es importante mencionar e ilustrar algunos aspectos relevantes del proceso, con el fin de explicar efectos sobre la eficiencia del mismo empleando zeolita con SiO_{2(NPs)}. En la Figura 3, se muestran secuencialmente aspectos característicos en la formación de la escoria en función del tiempo empleando zeolita con 2.5% de SiO_{2(NPs)}. A tiempos menores a 30 min no se forma escoria de manera significativa (Figura 3, (a), (b) y (c)). Hasta los 40 min se aprecia notoriamente una cantidad de escoria (Figura3(d)). En este tiempo el contenido de magnesio ha disminuido hasta 0.1% e.p. (de acuerdo a la Figura 1). En este caso se recomienda detener el proceso de remoción de magnesio para evitar generar excesos de escoria y dross (material rico en intermetálicos que se deposita al fondo del crisol). Con el incremento del tiempo de remoción hasta 70 min, se genera mayor cantidad de escoria, Figura 3(e), (f), (g) y (h). Finalmente, durante el vaciado del aluminio líquido en la lingotera se removió una cantidad considerable de dross del fondo del crisol Figura 3 (i). Esto afecta la eficiencia del proceso durante la remoción de Mg.

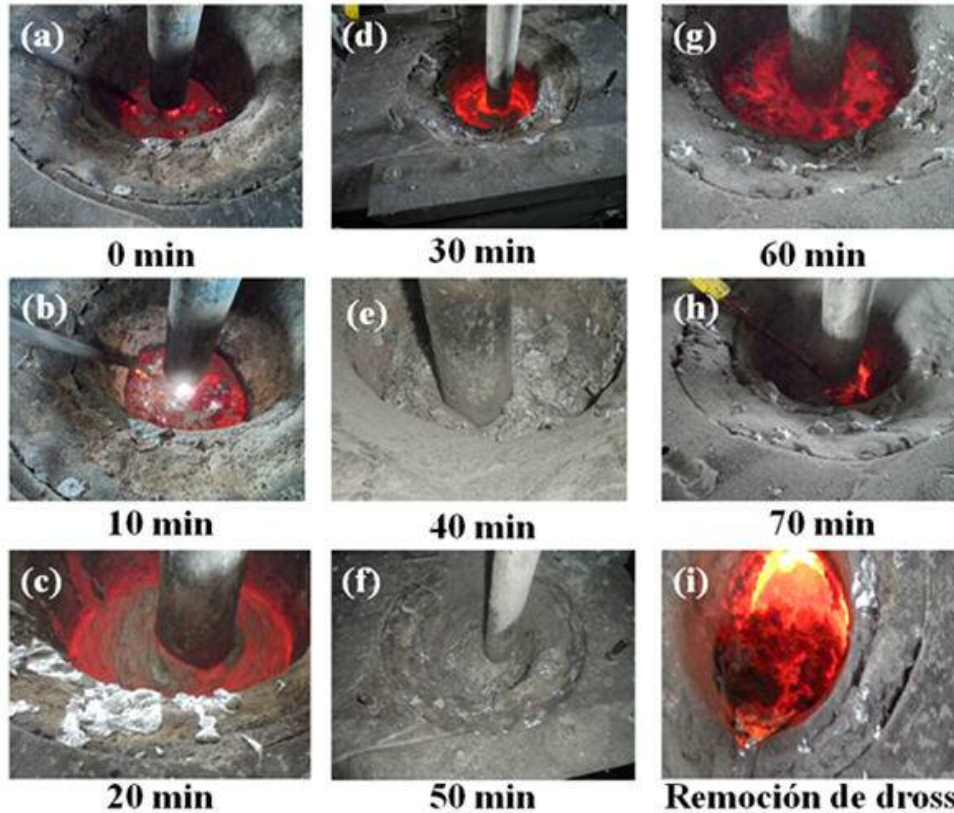


Figura 3: Etapas de remoción de magnesio en función del tiempo empleando zeolita con 2.5% de $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$.

Los valores de la tabla 2 resumidos y calculados son consistentes con la disminución de la cinética de remoción de Mg (ver Figura 2) y la eficiencia con el incremento del porcentaje de $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$, debido al incremento de la cantidad de dross. Es importante recordar que este dross es rico en intermetálicos y es de aspecto pastoso, afectando el calor necesario para mantener el aluminio en estado líquido. En consecuencia, afecta la cinética de remoción de Mg.

Tabla 2: Relación del peso alimentado con respecto al peso final y mermas durante la fusión.

MUESTRA	Mg %e.p._{inicial}	Tiempo (min.) 0.1%e.p. Mg	Mg %e.p._{final}	Tiempo total de tratamiento
Zeolita	1.60	>70 min	0.700	70 min
Z+2.5SiO₂(NPS)	1.60	47 min	0.010	70 min
Z+5SiO₂(NPS)	1.61	52 min	0.0002	70 min
Z+7.5SiO₂(NPS)	1.60	70 min	0.104	70 min
Z+10SiO₂(NPS)	1.60	67 min	0.050	70 min
Z+12.5SiO₂(NPS)	1.60	70 min	0.109	70 min

Retomado los datos resumidos en la Tabla 2, es indispensable mencionar que la merma supera el 10% que es aceptado industrialmente y que es mencionado en la literatura[5-7], considerando aleaciones con contenidos iniciales 1%e.p. de Mg. En este caso de estudio se inició con un porcentaje de 1.6%e.p. de Mg. Lo anterior significa, en base a los resultados, que de iniciarse en 1%e.p. de Mg, se obtendrían composiciones finales de 0.1%e.p. de Mg en menor tiempo y empleando contenidos menores a 2.5% de SiO₂(NPS). Como datos importantes en este trabajo de investigación, en la Tabla 3 se presenta una relación de porcentajes de Mg inicial y final. Se aprecia que el uso de las zeolitas con 2.5 y 5% de SiO₂(NPS) disminuye el contenido de Mg en la aleación de 1.6 a 0.1%e.p. en tiempos menores de 60min. En el caso de las zeolitas con 7.5 y 10% de SiO₂(NPS) se requieren tiempos mayores a 60 min. No obstante, esto implica mayor generación de dross y disminución de la eficiencia del proceso de remoción.

Tabla 3: Relación de porcentajes de Mg y tiempos para alcanzar 0.1%e.p. de Mg.

MUESTRA	W_i (kg)	W_{lingote final} (kg)	W_{Dross} (kg)	W_{probetas} (kg)	W_{escoria} (kg)	%W_f Mg	η (%)	m (%)
Zeolita	6	3.900	--	1.190	1.281	0.028	97.2	15.1666
Z+2.5SiO₂(NPS)	6.1	3.242	0.058	1.410	0.846	0.0002	99.9875	21.1475
Z+5SiO₂(NPS)	6.8	2.352	1.100	1.970	1.523	0.141	91.2500	20.2647
Z+7.5SiO₂(NPS)	5.8	2.270	1.130	1.476	1.9350	0.010	99.3750	17.6551
Z+10SiO₂(NPS)	6.2	3.800	1.600	1.474	0.8970	0.050	96.8750	14.9354

3.3 Análisis de las escorias por difracción de rayos-X

Este análisis se realizó con el fin de analizar la formación de compuestos debido a las reacciones que ocurren durante la remoción de Mg con zeolita pura y zeolitas con 2.5, 5, 7.5 y 10 % de $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$. Se observan los productos de reacción obtenidos durante el proceso de eliminación de magnesio, productos de la descomposición de la zeolita, etc, entre los más comunes están: espinela, clinoptilolita, periclasa, anortita, etc.

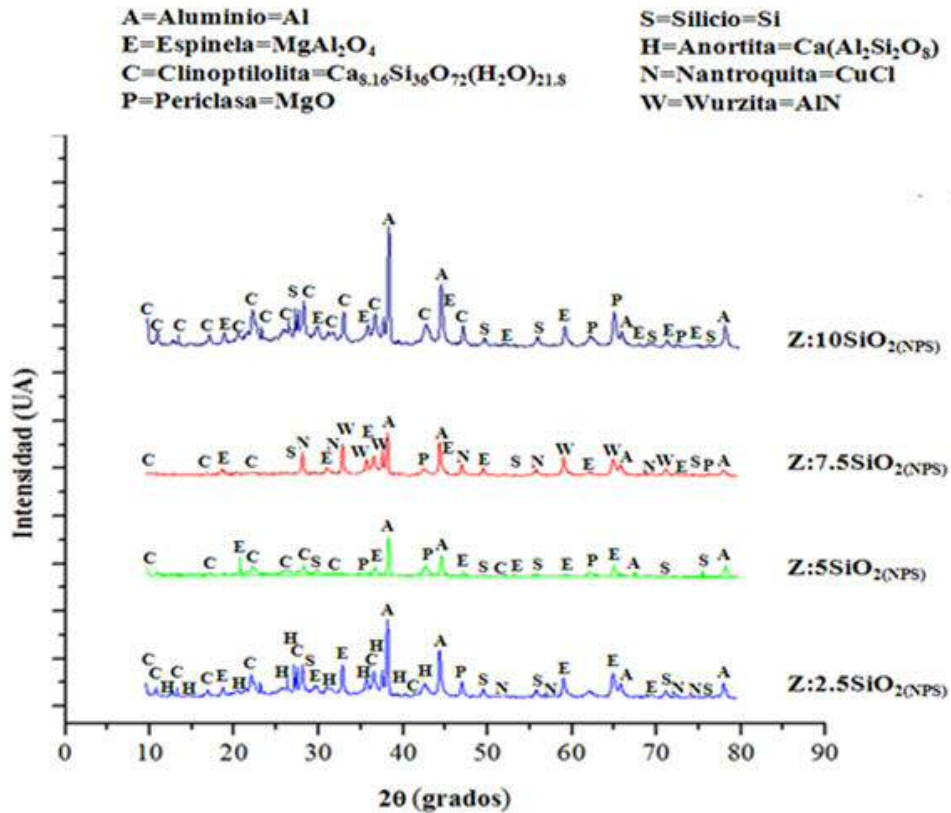


Figura 3: Patrones de difracción de rayos X de las zeolitas enriquecidas con $\text{SiO}_{2(\text{NPS})}$.

Conclusiones

El uso de zeolita mineral enriquecida con $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ aplicada en un proceso de inyección sumergida de polvos utilizando un gas acarreador inerte en una aleación fundida de aluminio, resulta en una mayor capacidad de remoción de magnesio respecto los resultados obtenidos al inyectar zeolita pura. La zeolita enriquecida con 2.5% e.p. $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$ generó mejores resultados de remoción de magnesio. Por otra parte, la cinética de remoción de magnesio disminuye con el incremento del porcentaje de $\text{SiO}_{2(\text{NPs})}$, promoviendo la formación de dross, el cual es rico en intermetálicos.

5.Referencias bibliográficas

- [1] V. D. Neff V. y P. B. Cochran; Light Metals, U. S. A., Panel for Aluminum Processing, 1053-1060 (1993).
- [2] B. L. Tiwari, B. J. Howie y R. M. Johnson, AFS Transactions, U. S. A., 385-390 (1986).
- [3] T. Lehner, P. J. Koros y V. Ramachandran; International Symposium on Injection in Process Metallurgy, Pennsylvania, U. S. A., Vol. 1., 3-98 (1991).
- [4] T. Lehner, P. J. Koros y V. Ramachandran; International Symposium on Injection in Process Metallurgy, Pennsylvania, U. S. A., Vol. 2, 67-84 (1991).
- [5] R. Muñoz A; “Eliminación de magnesio en aleaciones de aluminio líquidas mediante materiales base sílice”, Tesis de Doctorado, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Saltillo, México, (2009).
- [6] R. Muñoz A., J. C. Escobedo B., H. M. Hdez-G., D. A. Cortés H., M. Terrones M., A. Rodríguez P., J. L. Hernández P.; Revista de Metalurgia, Vol. 46 (4), 1988-4222 (2010).
- [7]F. Carmona-Muñoz, H. M. Hdz-García, R. Muñoz-Arroyo, J. C. Escobedo-Bocardo, D. A. Cortés-Hernández, Chemical Technology, An Indian Journal, Vol. 8(4), 115-120(2013).
- [8] Tomokazu, H. & Hidekazu, S., Removal of Magnesium from Molten Aluminum Scrap by Compound-Separation Method with Shirasu. Materials Transactions, 51(5), pp. 838-843 (2010)