

# Estudio del mecanismo de reacción durante la refinación de magnesio de aleaciones de aluminio líquidas usando partículas de SiO<sub>2</sub><sup>(<sup>1</sup>)</sup>

A. Flores<sup>\*</sup>, R. Muñoz<sup>\*\*</sup>, J. Torres<sup>\*\*</sup>, E. Macías<sup>\*\*\*</sup> y N. Rodríguez<sup>\*\*\*\*</sup>

## Resumen

Se presentan y discuten los resultados de un estudio acerca de la reacción de contacto permanente que ocurre entre partículas de sílice y el magnesio disuelto en una aleación de aluminio líquida, a temperatura y velocidad de agitación constantes. Se obtuvieron muestras en función del tiempo de contacto, siendo caracterizadas mediante Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD) en el Microscopio Electrónico de Barrido. Esto, permitió definir la estructura cristalina de los compuestos que se forman durante las reacciones involucradas y como consecuencia determinar la estequiometría y el mecanismo de reacción. Los resultados indicaron que dicho mecanismo está gobernado por la difusión de los iones de aluminio, magnesio y silicio a través de la porosidad de las capas de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se forman como productos de reacción, encontrándose, además, que la composición de dichos productos cambiaba conforme la concentración de magnesio en la interfase sólido (SiO<sub>2</sub>)-fundido (Al-Mg) disminuía.

## Palabras clave

Aleaciones base aluminio. Eliminación de magnesio. Reacciones químicas heterogéneas. Reciclaje de chatarra de aluminio. Mecanismos de reacción.

# Study of the mechanism of reaction during magnesium refining from molten aluminium alloys using SiO<sub>2</sub> particles

## Abstract

An analysis of the results regarding the permanent contact reaction that occurs between the Mg dissolved in molten aluminum and SiO<sub>2</sub> particles is presented. The experiments were carried out at constant temperature and molten metal stirring velocity. In the Scanning Electron Microscope, the crystallographic characteristics of the reaction products were determined using the Electron Backscattered Diffraction Technique, thus allowing to establish the stoichiometry and the mechanism of reaction. The results indicate that the mechanism of reaction is governed by Al, Mg, and Si ions diffusion through the layers of reaction products composed of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases. It was found that during the process the composition of the reaction products changed as the concentration of Mg in the boundary layer diminished.

## Keywords

Aluminium alloys. Magnesium removal. Heterogeneous chemical reactions. Aluminium scrap recycling. Mechanism of reactio.

## 1. INTRODUCCIÓN

La baja densidad, la alta conductividad térmica, la adecuada resistencia mecánica y la alta resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio, son propiedades que han sido aprovechadas, entre otras aplicaciones, para la fabricación de envases para bebidas.

Dichas piezas son de consumo inmediato, lo que unido a la alta recuperación en peso de esta chatarra, ha propiciado el establecimiento y consolidación de la llamada industria de fundición del aluminio secundario<sup>[1]</sup>. Cabe señalar que el aleante principal de las aleaciones empleadas en la elaboración de envases para bebidas es el magnesio, cuyo contenido comúnmente excede el 1 % en peso.

(<sup>1</sup>) Trabajo recibido el día 20 de Julio de 2006 y aceptado en su forma final el día 26 de enero de 2007.

<sup>\*</sup> CINVESTAV. Carr. Saltillo-Monterrey, Km. 13,5, 25900, Ramos Arizpe, Coahuila, México. Teléfono/Fax (52-844) 4389630; e-mail alfredo.flores@cinvestav.edu.mx

<sup>\*\*</sup> Fac. de Ingeniería, Universidad Autónoma de Coahuila, Edif. "D", Unidad Camporredondo, Saltillo, Coahuila, México.

<sup>\*\*\*</sup> Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona 550, Lomas 2a. Sección, 78210 San Luis Potosí, México.

<sup>\*\*\*\*</sup> Instituto Tecnológico de Saltillo, Blvd. V. Carranza, 2500 Saltillo, Coahuila, México.

Una importante aplicación de la chatarra obtenida a partir de envases para bebidas es la elaboración de aleaciones tipo AA 380, AA 319 y AA 356, de uso en automoción. Sin embargo, en las especificaciones actuales de dichas aleaciones el contenido de magnesio no excede el 0,1 % en peso, ya que este elemento causa efectos dañinos en las propiedades mecánicas, principalmente la resistencia a la fractura<sup>[2]</sup>.

La necesidad de eliminar el magnesio de la chatarra de envases para bebidas en estado líquido ha dado lugar a que las investigaciones se encaminen al desarrollo de nuevas técnicas basadas en la inyección de mezclas gaseosas a base de Ar/Cl<sub>2</sub>, o Ar/SF<sub>6</sub>, o en la optimización de los procesos de inyección neumática que usan agentes sólidos tales como Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, AlF<sub>3</sub>, KAlF<sub>4</sub> o SiO<sub>2</sub>.

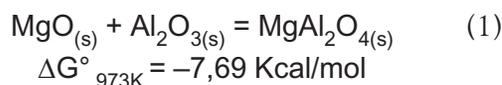
Un estudio previo realizado por Martínez<sup>[3]</sup> sobre la refinación de aleaciones Al-Si-Cu del tipo AA 380 estableció que es posible eliminar magnesio empleando SiO<sub>2</sub>, en el rango de temperatura entre 700 °C y 800 °C. Este autor plantea las reacciones químicas que ocurren durante el proceso, las cuales indican que la eliminación de magnesio tiene lugar por la formación de un óxido complejo de aluminio y magnesio llamado espinela, con fórmula MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Por otro parte, Escobedo *et al.*<sup>[4]</sup> estudiaron el proceso de eliminación de magnesio del aluminio líquido inyectando granos de arena sílica de forma irregular, de un tamaño promedio de 0,15 mm, determinando la velocidad de reacción y los valores de algunos parámetros cinéticos de interés tecnológico. En algunas condiciones, la inyección neumática de partículas de sílice produjo una reducción hasta del 100 % en el contenido de magnesio en períodos de tiempo del orden de 70 min. Se encontró, además, que para algunas condiciones cinéticas, la reacción entre la sílice y el magnesio disuelto se detenía tras la formación de una capa de productos de reacción sobre las partículas de sílice. En el proceso estudiado por estos autores el contacto entre partículas adicionadas mediante inyección neumática y la aleación líquida fue del tipo transitorio, lo que indica que el tiempo de contacto debe ser muy corto, del orden de algunas fracciones de minuto. Por lo tanto, es posible establecer que la reacción química es muy rápida y sucede casi instantáneamente. Debido al corto tiempo de permanencia de las partículas en el baño, al exceso de SiO<sub>2</sub> que se debe agregar para alcanzar altas eficiencias de eliminación y a la formación instantánea de productos de reacción adheridos sobre las partículas de sílice, el método ha encontrado, como desventajas principales, la formación de inclusiones en la aleación solidificada y una excesiva formación de escoria rica en MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y agregados de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Estas dificultades deben superarse antes de ofrecer industrialmente un método tan económico

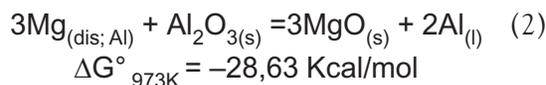
co y ecológicamente importante de refinación de magnesio como lo es el empleo de arena sílica.

Para entender mejor las reacciones involucradas en los procesos de inyección de partículas de sílice para la eliminación de magnesio de aleaciones de aluminio líquidas, es necesario hacer referencia a la elaboración de refractarios tipo mullita y a la fabricación de materiales compuestos Al-Mg/fibras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recubiertas de SiO<sub>2</sub>, ya que los compuestos MgO y MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se forman, por reacción química, en los procesos mencionados.

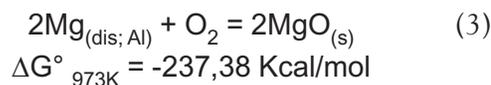
Ghosh<sup>[5]</sup> estudia la obtención de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por reacción directa entre MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la temperatura de 1.400 °C, con respecto a la fabricación de refractarios en estado sólido. La reacción que ocurre es la siguiente:



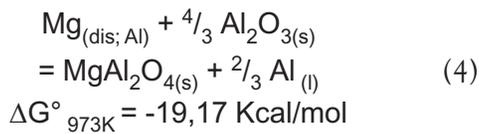
Zhong<sup>[6]</sup> ha realizado una investigación bibliográfica muy amplia acerca de las reacciones interfaciales que ocurren cuando se elaboran materiales compuestos a partir de aleaciones de aluminio con diversos contenidos iniciales de magnesio, usando fibras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recubiertas con sílice. Menciona experimentos de Quigley *et al.*, quienes encontraron que la espinela se forma en la interfase de fibras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenidas en aleaciones Al-4 % en peso de Mg, durante el procesamiento de compósitos a 800 °C. Fishkis<sup>[7]</sup> confirmó también la formación de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en la interfase de fibras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recubiertas con SiO<sub>2</sub>, embebidas en una aleación de aluminio conteniendo 3 % en peso de Mg. Sin embargo, en experimentos similares, Pai *et al.*<sup>[8]</sup> encuentran como producto de reacción principal al MgO, aunque las aleaciones de aluminio utilizadas contenían más del 4 % en peso de Mg. La reacción que proponen estos investigadores es la siguiente:



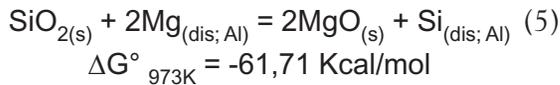
Pfeifer *et al.*<sup>[9]</sup> encontraron resultados semejantes a los de Pai *et al.*, aunque sus investigaciones también se centraron en la elaboración de materiales compuestos usando aleaciones de aluminio con contenidos iniciales de magnesio superiores al 3 % en peso. Aceptan la formación del MgO mediante la reacción (2), indicando la posibilidad de que éste también se forme por reacción directa con el oxígeno en contacto con el baño metálico de acuerdo con la siguiente reacción:



Esta reacción está muy favorecida por el alto valor de su energía libre de Gibbs. Sin embargo, el oxígeno es muy poco soluble en el aluminio líquido<sup>[10]</sup>, lo que limita la viabilidad de dicha reacción. Un trabajo más enfocado a establecer el papel del contenido inicial de magnesio sobre la cinética de las reacciones que ocurren entre éste y las fibras de alúmina recubiertas con sílice ha sido desarrollado por Lloyd *et al.*<sup>[11]</sup>, quienes encontraron que a contenidos de magnesio inferiores a 3 % en peso tiene lugar la siguiente reacción:



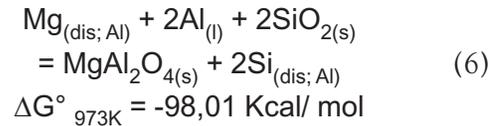
La reacción entre la sílice del recubrimiento y el magnesio disuelto viene dada por:



Hallstedt *et al.*<sup>[12]</sup> han establecido las velocidades de difusión de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  a través de  $\text{MgO}$  y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , determinando que el movimiento a través de la espinela es más rápido: hasta 10 ordenes de magnitud mayor. Estas mediciones ayudan a comprender porque la formación de la espinela, como producto de reacción, es presentada en una cantidad mayor en comparación con la periclasa. Encontraron, además, que las reacciones interfaciales entre el magnesio disuelto en la aleación y la sílice del recubrimiento se detienen a medida que el contenido inicial de este ele-

mento se eleva, siendo casi nulas a contenidos de magnesio superiores al 7 % en peso.

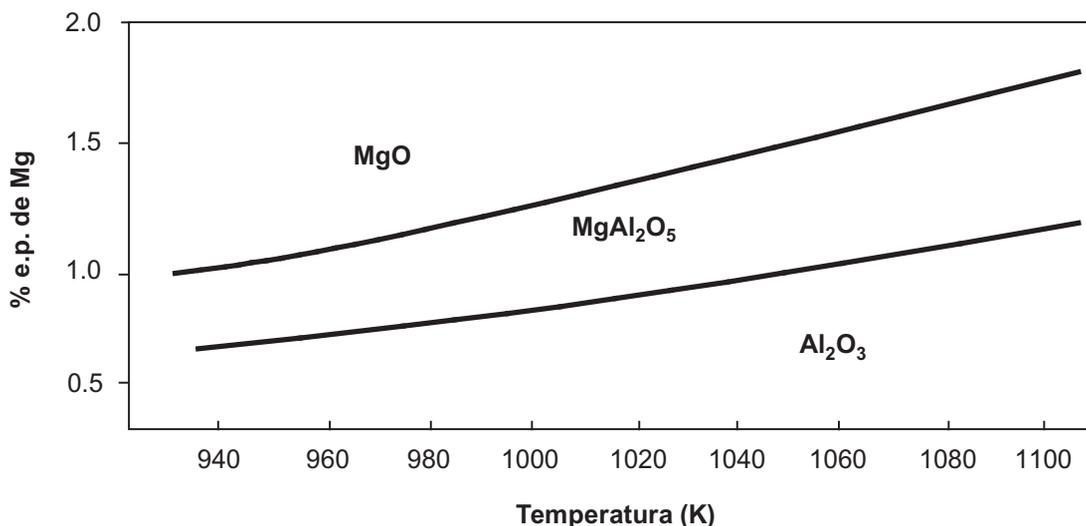
Molins *et al.*<sup>[13]</sup> caracterizaron la interfase entre fibras de alúmina recubiertas con sílice y una aleación conteniendo 3 % en peso de magnesio. Aparte del  $\text{MgO}$ , encontraron que el principal producto de reacción era la espinela, la cual se formó por la reacción:



Encontraron, además, que durante la formación del material compuesto y después de dar un tratamiento térmico de envejecido a 500 °C, durante 6 h, el magnesio reaccionaba con el recubrimiento de sílice de las fibras cerámicas. Por medio de microscopía electrónica de transmisión identificaron las fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Sus resultados indican que teniendo una velocidad de reacción lenta (en estado sólido) la etapa de formación de los óxidos que dan lugar a la formación de la espinela puede ser detectada.

Los resultados acerca del efecto del contenido inicial de Mg sobre la naturaleza de los productos de reacción han sido corroborados por McLeod y Gabryel<sup>[14]</sup>, quienes establecen que por debajo del 3 % en peso de magnesio inicial, el principal producto de reacción era la espinela. Además, definieron los diagramas de equilibrio que representan estas situaciones, uno de los cuales se presenta en la figura 1 y cuya utilidad será discutida más adelante.

En cuanto a la eliminación del magnesio del aluminio líquido usando partículas de sílice, los estudios



**Figura 1.** Diagrama de estabilidad termodinámica de los óxidos de Al y Mg presentes en las aleaciones líquidas Al-Mg<sup>[14]</sup>.

*Figure 1.* Thermodynamic stability diagram of the oxides of Al and Mg found in molten Al-Mg alloys<sup>[14]</sup>.

hasta ahora realizados se han centrado en conocer el efecto que tienen las variables de proceso sobre la eficiencia de reacción durante la inyección neumática de polvos. Sin embargo, dadas las condiciones fuera de equilibrio alcanzadas en dichos procesos, no ha sido posible establecer con precisión cual es la secuencia de los mecanismos de reacción involucrados, sobre todo a bajas concentraciones de magnesio en el baño. Lo anterior es de gran importancia para la optimización del proceso descrito, ya que desde el punto de vista tecnológico es un método que puede sustituir adecuadamente a las técnicas que emplean mezclas gaseosas con Cl<sub>2</sub> o F<sub>2</sub>.

Por tales motivos, en esta investigación se ha realizado un estudio por Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD) para, habiendo determinado la naturaleza de los productos de reacción, elucidar el mecanismo de la reacción de contacto permanente que ocurre entre el magnesio disuelto en una aleación de aluminio líquida y la sílice, considerando que la eliminación de magnesio ocurre de acuerdo a la reacción química global (6).

Dicha reacción solo será tomada en cuenta para el cálculo de las cantidades de sílice que es necesario agregar para recuperar todo el magnesio contenido en una aleación de aluminio líquida, como se describe a continuación.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos fueron llevados a cabo utilizando como unidad de fusión un horno de resistencia eléctrica equipado con control automático de temperatura de un crisol de carburo de silicio con capacidad para 4 kg. de aluminio líquido. Asimismo, el horno contaba con un sistema de agitación con control de velocidad, al cual se le adaptó una paleta de grafito que tenía la función de mantener las partículas de SiO<sub>2</sub> en el seno del metal líquido durante el tiempo de duración del ensayo. La cantidad promedio de aleación por experimento, cuya composición química se muestra en la tabla I, fue de 2,5 kg.

Una vez líquida la aleación y habiéndose alcanzado la temperatura de prueba, por ejemplo, 700 °C,

se agregó la cantidad calculada de SiO<sub>2</sub> en el centro del vórtice formado por la agitación, para propiciar la reacción de contacto permanente entre ésta y el baño metálico. La morfología de las partículas de sílice era esférica irregular, con diámetro variable de entre 0,15 y 0,22 mm. La velocidad de agitación fue de 120 r.p.m. y, también, se mantuvo constante durante cada experimento. El valor de la velocidad de agitación fue el suficiente para formar un vórtice que permitiera mantener las partículas de SiO<sub>2</sub> siempre sumergidas en el baño metálico, pero no que pudiera influir sobre los productos de reacción formados sobre las partículas añadidas.

La cantidad de sílice a añadir se calculó de acuerdo a la estequiometría de la reacción (6) y a la cantidad de metal a fundir. Antes de añadir la sílice, ésta se precalentó a una temperatura de 400 °C durante 1 h, con la finalidad de disminuir la diferencia de temperatura entre sus partículas y el aluminio líquido.

En total, se realizaron 4 experimentos por temperatura, siendo las temperaturas adicionales 725 y 750 °C, con un tiempo de duración de cada ensayo de 60 min. Se obtuvieron muestras del baño metálico cada minuto, durante los primeros 10 min. Después, se tomaron muestras cada 5 min. Para obtener las muestras se utilizó un succionador hecho con un tubo de grafito, de 5 mm de diámetro, el cual se sumergía hasta la mitad de la profundidad del crisol durante la toma de muestra y permitía un enfriamiento muy rápido de las mismas.

Las muestras solidificadas fueron analizadas químicamente utilizando la técnica de Espectrometría de Emisión por Plasma, para determinar el contenido de magnesio y poder seguir el progreso de la disminución de magnesio de la aleación líquida a cada temperatura de prueba.

Parte de las muestras obtenidas se prepararon metalográficamente para ser observadas en el microscopio electrónico de barrido, utilizando una combinación de técnicas complementarias de análisis micropuntual, tales como espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) y difracción de electrones retrodispersados (EBSD). Para la completa caracterización de los microconstituyentes, por esta última técnica, la preparación metalográfica jugó un papel muy importante, ya que si no se tenía una buena preparación, las

**Tabla I.** Composición química de la aleación

*Table I. Chemical composition of the alloy*

Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti
% en peso	9,50	0,18	3,50	0,03	1,08	0,30	0,08

líneas de Kikuchi no presentaban una buena resolución dificultando la identificación de las familias de planos característicos de la cristalografía de cada especie. En esta etapa, se utilizó una pulidora vibratoria a 7200 Hz, sin movimiento vertical. Para el desbaste se utilizó paño de nylon, usando como abrasivo una suspensión de agua destilada con pasta de diamante de 1 mm durante 20 h. Después, se aplicó una segunda etapa de pulido durante otras 20 h usando, como abrasivo, pasta de diamante con tamaño de partícula de 0,25 mm. El pulido final se realizó con paño *macrocloth* montado sobre un plato estático, utilizando como agente abrasivo sílice coloidal de 0,05 mm, con un pH de 9,8.

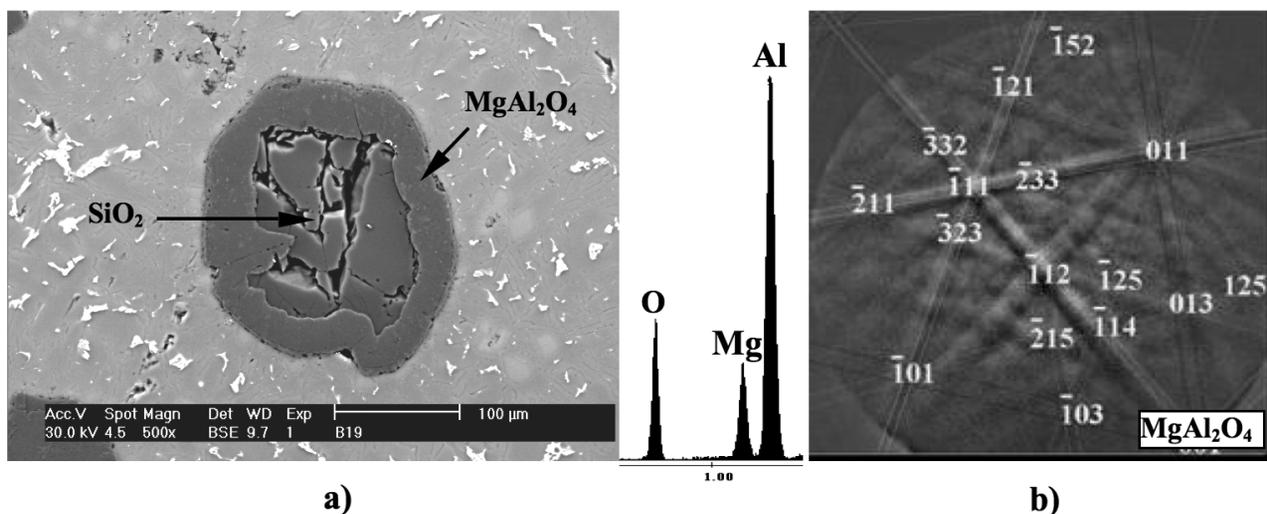
La técnica señalada permitió identificar los compuestos formados mediante la determinación de sus características estructurales principales, para lo cual los índices de confianza deberían tener un valor mínimo de 0,7. Asimismo, se midieron los espesores de las capas de productos de reacción en función del tiempo de permanencia de las partículas en el baño metálico. De esta manera, fue posible establecer la estequiometría de las reacciones que tienen lugar durante la refinación y corroborar algunos aspectos no estudiados con anterioridad acerca de la cinética de reacción.

### 3. RESULTADOS

La figura 2 muestra una partícula de sílice parcialmente reaccionada. Se formó después de un tiempo de permanencia de 1 min dentro del baño líquido a

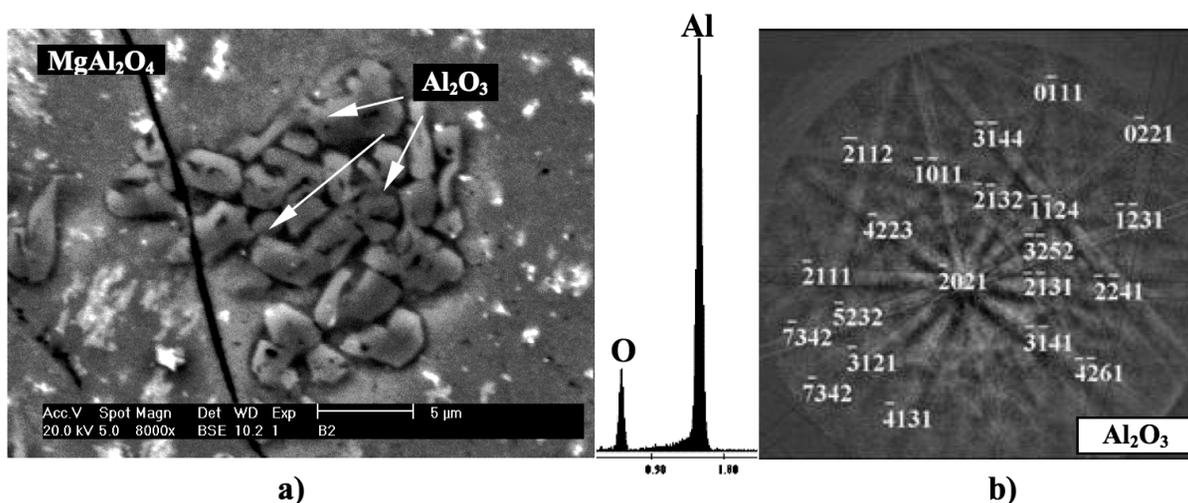
la temperatura de 750 °C. Asimismo, en la parte central de la figura se muestra el patrón EDS que indica la composición cualitativa de los productos de reacción. El patrón EBSD de la derecha es característico de la fase denominada espinela ( $MgAl_2O_4$ ), principal constituyente de los productos de reacción en esta muestra. En algunas zonas dentro de la capa de productos de reacción de diversas muestras obtenidas a 1 min de reacción se detectaron trazas de alúmina ( $Al_2O_3$ ), como se muestra en la fotomicrografía de la figura 3 a). La figura 3 b) incluye los patrones EDS y EBSD característicos de este compuesto.

Para obtener información acerca de la distribución de elementos tanto de la interfase sólido ( $SiO_2$ )-fundido como a través de la capa de productos de reacción, se realizaron análisis lineales de composición de manera transversal en 10 partículas de sílice parcialmente reaccionadas por muestra. Los análisis se iniciaron algunas micras hacia dentro de la matriz de aluminio y procediendo en dirección al centro del núcleo de sílice. Los análisis se realizaron en 50 puntos distribuidos en una longitud de 25 mm, tomando en cuenta solo partículas cuyo núcleo de  $SiO_2$  fuera completamente visible y simétrico. Todos ellos, con la precaución de evitar tomar en cuenta partículas que por las condiciones de la preparación metalográfica solo mostraran productos de reacción. En la figura 4 se presentan los resultados típicos correspondientes a partículas que han reaccionado por 1 min a la temperatura de 750 °C. Además, se realizaron análisis como el anterior para las capas de productos de reacción de



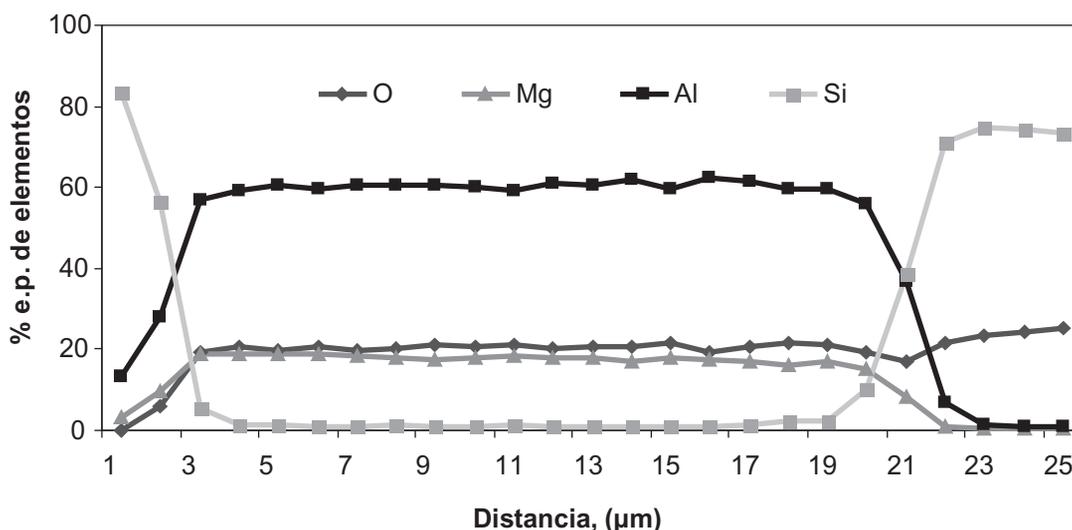
**Figura 2.** a). Micrografía (MEB) de una partícula que ha reaccionado durante 1 min dentro del baño a 750 °C; b) Patrones EDS y EBSD característicos de la fase  $MgAl_2O_4$ .

*Figure 2. a). (SEM) Micrograph of a  $SiO_2$  particle that has been immersed 1 min inside the molten bath at 750 °C; b) EDS and EBSD patterns characteristic of the  $MgAl_2O_4$  phase.*



**Figura 3.** a). Micrografía (MEB) mostrando partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  detectadas dentro de la capa de productos de reacción de partículas de sílice después de 1 min de reacción dentro del baño a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ ; b) Patrones EDS y EBSD característicos de la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Figure 3 a). SEM micrograph showing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles found inside reaction products layer of the  $\text{SiO}_2$  particles after 1 min inside the molten bath at the temperature of  $750\text{ }^\circ\text{C}$ ; b) EDS and EBSD patterns characteristic of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase.



**Figura 4.** Distribución de elementos a través de la capa de productos de reacción en la partícula mostrada en la figura 2 a).

Figure 4. Elements distribution through the layers of the reaction products of the  $\text{SiO}_2$  particle shown in figure 2 a).

partículas que estuvieron sumergidas en el baño líquido durante tiempos mayores.

La tabla II resume los resultados de la determinación de las concentraciones promedio de aluminio, magnesio, silicio y oxígeno dentro de las capas citadas en el párrafo anterior. En esta tabla se observa que conforme avanza el tiempo de contacto, la concen-

tración de magnesio en la capa de productos disminuye notablemente, mientras que la concentración de aluminio se incrementa significativamente. Por su parte, la tabla III muestra la variación en la concentración de magnesio en la interfase sólido ( $\text{SiO}_2$ )-fundido de las partículas de sílice en función del tiempo de contacto. Los resultados mostrados en ambas tablas

**Tabla II.** Composición promedio, en porcentaje en peso, determinada por análisis lineal en el interior de la capa de productos y espesores de la misma a diferentes tiempos de contacto a 750 °C

*Table II. Average chemical composition, in weight percent, determined by line scan inside the layer of reaction products, and thickness of the layers of reaction as a function of contact time at 750 °C*

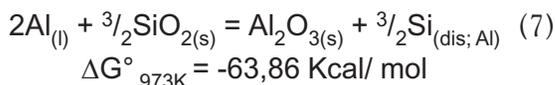
Tiempo (min)	%Mg	%Si	%Al	%O	Espesor (µm)
1	17,00	1,20	58,00	23,80	29,80
3	17,00	1,40	57,00	24,60	33,10
5	17,00	1,60	60,00	21,40	36,60
7	14,00	1,80	64,00	20,20	38,90
10	10,00	2,20	68,00	19,80	42,80
15	9,90	2,10	68,00	20,00	45,90
20	9,50	2,30	69,00	19,20	45,30
30	5,50	2,50	72,00	20,00	46,80
45	3,20	2,80	72,00	22,00	47,10
60	2,66	3,00	74,00	20,34	94,20

**Tabla III.** Variación en la concentración de magnesio a través de la interfase sólido (SiO<sub>2</sub>)-fundido en función del tiempo de contacto a 750 °C

*Table III. Mg concentration change in the solid interface (SiO<sub>2</sub>)-molten as a function of contact time at 750 °C*

Tiempo (min)	% e.p de Mg
1	3,90
3	3,90
5	3,70
7	3,60
10	2,10
15	1,70
20	1,60
30	1,20
45	0,80
60	0,36

sugieren un incremento en la cantidad de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a expensas de la espinela, como se discutirá más adelante. Asimismo, se observa una importante concentración de silicio, el cual puede provenir de la reacción de reducción de la sílice según la reacción global (6), o de las parciales (5) y (7).



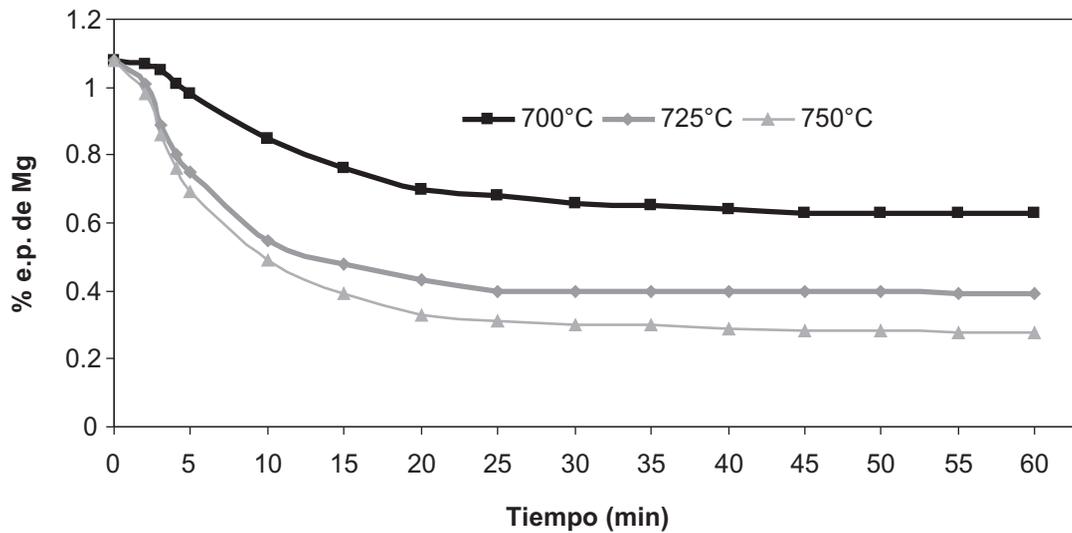
Los resultados indican que las reacciones de reducción de sílice que se llevan a cabo en los procesos

de eliminación de magnesio y que dan lugar a la formación de la espinela, se efectúan en tiempos menores a 1 min. Por lo tanto, puede establecerse que la velocidad de formación de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es muy rápida ya que, de lo contrario, se deberían encontrar cantidades apreciables de los óxidos MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formación de la espinela ocurriría según la reacción (1).

En la figura 5 se muestra la disminución en el contenido de magnesio en función del tiempo de contacto con las partículas de sílice dentro del baño metálico a las temperaturas señaladas. En dicha figura se observa cómo la pérdida de magnesio de la aleación líquida disminuye progresivamente hasta alcanzarse un contenido constante, el cual varía en función de la temperatura de prueba. Obviamente, los mejores resultados corresponden a la temperatura de 750 °C, donde se alcanza un contenido inferior al 0,3 % en peso, al final de la prueba.

Realizando una revisión de los resultados obtenidos para los tiempos de contacto menores a 5 min, se puede establecer que sólo ocurren las reacciones donde se obtienen, como productos de reacción, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Si. El núcleo de SiO<sub>2</sub> aún persiste para este tiempo de contacto.

Los cambios de concentración de aluminio y el magnesio en la matriz de las partículas, desde la interfase sólido/líquido hacia el interior de las mismas, determinados por análisis lineal, sugieren que, conforme pasa el tiempo de reacción, dichos elementos difunden a través de la porosidad presente en las capas de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que están siendo formadas. Esto asegura que al llegar a la interfase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> estos elementos propicien que las reacciones de reducción de sílice continúen ocurriendo. La difusión, en

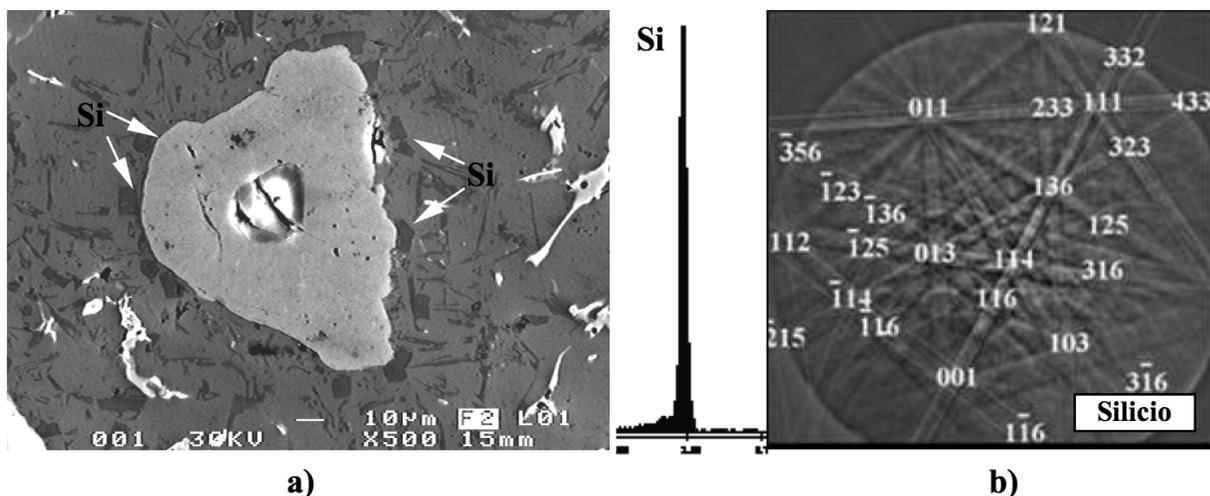


**Figura 5.** Progreso de la pérdida de magnesio en el baño líquido en función del tiempo de contacto entre el magnesio y las partículas de sílice a las temperaturas indicadas.

*Figure 5. Progress of the Mg loss from the molten bath as a function of contact time between magnesium and  $\text{SiO}_2$  particles at the indicated temperatures.*

sentido contrario, del silicio, también tiene lugar a alta velocidad ya que es fácil distinguir los cristales de dicho elemento en la interfase exterior de las partículas parcialmente reaccionadas, como se aprecia en la fotomicrografía 6 a), que corresponde a una partícula que ha permanecido en el baño por 5 min a 750 °C. El patrón EBSD correspondiente, determinado en el microscopio electrónico de barrido, se incluye en la figura 6 b).

De acuerdo con los resultados de Sheldon *et al.*<sup>[15]</sup>, el crecimiento de la capa de productos de reacción seguirá ocurriendo hasta que los iones de  $\text{Mg}^{+2}$  se agoten en el baño. De esta forma cabría esperar un engrosamiento de la capa de productos, la cual crece uniformemente hacia el centro de la partícula de sílice como se mostró en la figura 2. En este sentido, los resultados acerca del incremento en el espesor de la capa de productos de reacción como una función del tiempo de



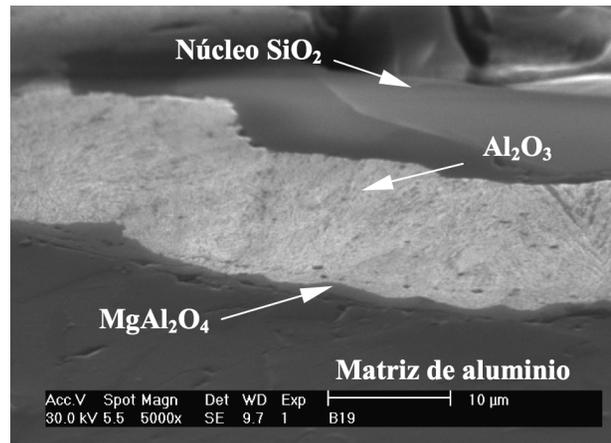
**Figura 6.** a). Micrografía de una partícula que ha reaccionado durante 5 min dentro del baño a 750 °C; b) Patrones EDS y EBSD característicos de la fase Si.

*Figure 6. a). Micrograph of a  $\text{SiO}_2$  particle that has been immersed 5 minutes inside the molten bath at 750 °C; b) EDS and EBSD patterns characteristic of the Si phase.*

permanencia, que aparecen en la tabla II, indican que ésta crece muy rápido, alcanzando un espesor cercano a los 43  $\mu\text{m}$  en un tiempo de 10 min. La conversión total (alrededor de 94  $\mu\text{m}$ ) se logra después de un tiempo de reacción de 60 min. Estos resultados guardan concordancia con la caída en la concentración de magnesio del baño líquido a 750  $^{\circ}\text{C}$  mostrada en la figura 5, cuyo valor final es de 0,28 % en peso.

Siguiendo con el estudio de la determinación de la naturaleza de las capas de productos de reacción a 750  $^{\circ}\text{C}$ , a continuación, se presentan los resultados de la caracterización de compuestos para un tiempo de reacción de 10 min, cuando se ha alcanzado un contenido de magnesio de 0,49 % en peso en el baño (Fig. 5). La figura 7 muestra un acercamiento a la interfase de reacción ( $\text{SiO}_2$ -fundido) de una partícula que ha permanecido 10 min dentro del baño a la temperatura de 750  $^{\circ}\text{C}$ , tomado con un ángulo de inclinación de 70°. Puede apreciarse, junto al aún persistente núcleo de sílice, una fase constituida esencialmente por alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mientras que el  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  está presente en una pequeña franja cerca de la interfase exterior con dicho compuesto. Las características cristalográficas de los compuestos mencionados se determinaron mediante EBSD. Los resultados de la composición química mediante análisis lineal, así como los porcentajes en peso promedio de los elementos se muestran en la figura 8 y en la tabla II, respectivamente, para este tiempo de contacto.

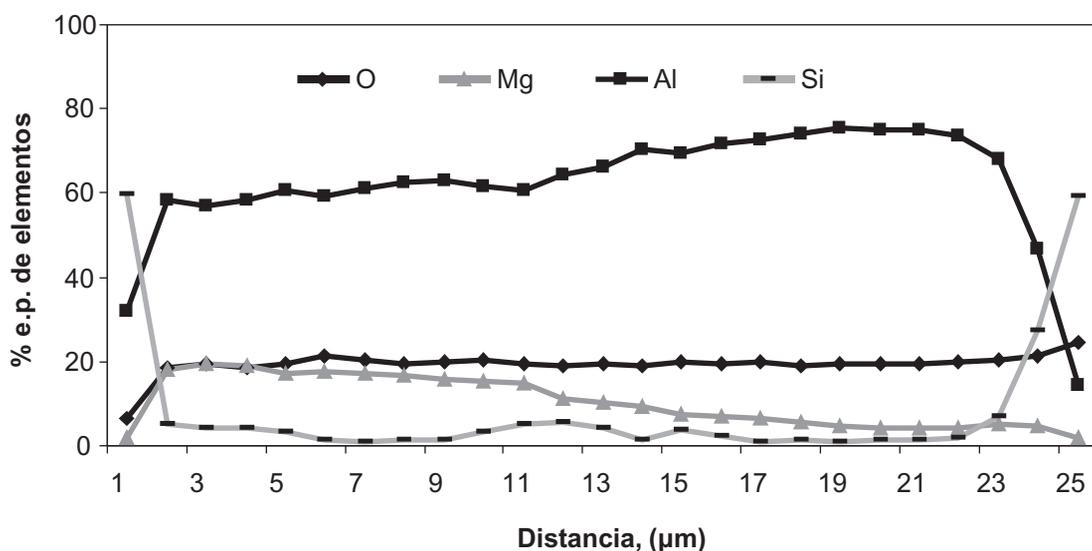
El incremento en la cantidad de la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se justifica debido a que para el tiempo de reacción de 10 min, la concentración de magnesio ha disminuido



**Figura 7.** Micrografía de electrones secundarios con ángulo de inclinación de 70° de una partícula que ha reaccionado durante 10 min dentro del baño a 750  $^{\circ}\text{C}$ .

*Figure 7. Secondary electron micrograph with a 70° tilt angle of a  $\text{SiO}_2$  particle that has been immersed 10 minutes inside the molten bath at 750  $^{\circ}\text{C}$ .*

considerablemente tanto en el baño metálico como en la interfase sólido ( $\text{SiO}_2$ )-fundido, como lo indica la figura 5 y la tabla III, respectivamente. Dicha disminución debería afectar la proporción de  $\text{MgO}$  que pudiera formarse. Por el contrario, dado que el contenido de aluminio es siempre constante, este elemento podrá seguir difundiendo a través de la porosidad de las capas de productos de reacción. De acuerdo con el



**Figura 8.** Resultados del análisis lineal dentro de la capa de productos correspondientes a la partícula mostrada en la figura 7.

*Figure 8. Line scan results obtained inside the layer corresponding to the particle shown in figure 7.*

diagrama de estabilidad de óxidos del sistema Al-Mg mostrado en la figura 1 [14], para un contenido de magnesio por debajo de 0,49 % e.p., la fase estable es Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en todo el rango de temperaturas, lo que indicaría una disolución del MgO en la misma.

Dada la constante disminución del magnesio de la solución líquida y debido a la formación de los compuestos identificados por EBSD, es posible establecer que tanto la reacción (5) y (7) tienen lugar.

Las partículas que estuvieron en contacto con el baño metálico por tiempos muy largos, superiores a 20 min, fueron básicamente núcleos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rodeados de una pequeña capa de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, de espesor promedio similar al de las partículas originales. Dado que no hay cambios significativos a tiempos de permanencia mayores a 20 min, se omite en la discusión el análisis de partículas correspondientes a muestras obtenidas a tiempos superiores a este período.

#### 4. DISCUSIÓN

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo respecto a la velocidad de conversión de partículas de SiO<sub>2</sub> en capas de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, podría aplicarse el modelo de núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño constante. Solo faltaría por establecer si el control es por reacción química o por difusión a través de las capas de productos de reacción. Experimentalmente, se puede determinar el tiempo al cual el diámetro del núcleo de material

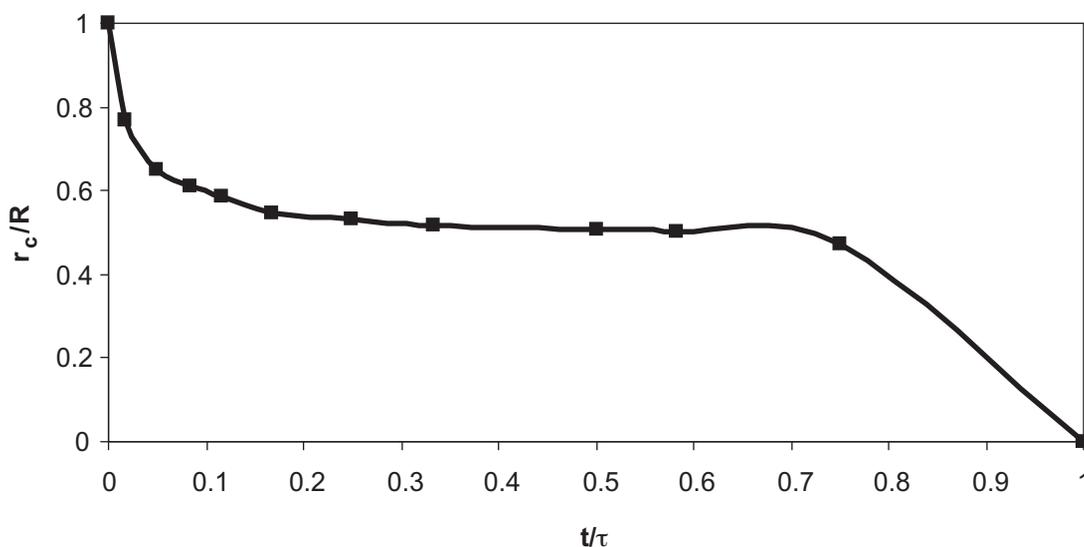
reactivo se vuelve cero, encontrándose entonces el tiempo de conversión total de una partícula. La expresión aplicable es la siguiente [16]:

$$\tau = \frac{a\rho_{esc}R_p^2}{24\rho_{Al}D_{efec}C_{Mg}} \quad (8)$$

El significado y las unidades de los parámetros incluidos en esta ecuación son.

- $\tau$  = tiempo de conversión total de una partícula (seg).
- $a$  = factor estequiométrico que depende de la ecuación de reducción considerada.
- $\rho_{esc}$  = densidad de la escoria (kg.m<sup>-3</sup>).
- $R_p$  = radio promedio de la partícula (m).
- $\rho_{Al}$  = densidad del aluminio (kg.m<sup>-3</sup>).
- $D_{efec}$  = coeficiente de difusión efectivo del Mg a través de la capa de productos (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).
- $C_{Mg}$  = concentración actual de magnesio en la interfase sólido (SiO<sub>2</sub>)-fundido (mol.m<sup>-3</sup>).

Los datos mostrados en la tabla II pueden servir para calcular los valores de las relaciones  $r_c/R$  y  $\tilde{t}/\tau$ . Posteriormente, se puede representar la dependencia entre ambas relaciones lo que sirve para establecer la etapa que controla la velocidad de reacción. La figura 9 es la representación gráfica de dicha dependencia para los datos experimentales de este trabajo, correspondientes a 750 °C. De acuerdo con la forma de la gráfica, la cinética debe estar gobernada



**Figura 9.** Representación gráfica de la dependencia  $r_c/R$  vs  $t/\tau$  para la conversión de una partícula de SiO<sub>2</sub> en productos de reacción a la temperatura de 750 °C.

*Figure 9. Graphic representation of the dependence of  $r_c/R$  vs  $t/\tau$  for the conversion of a SiO<sub>2</sub> particle into reaction products at 750 °C.*

por la difusión de especies químicas a través de las capas de productos de reacción, ya que si la cinética estuviera controlada por la reacción química, la forma de la gráfica sería la de una línea completamente recta entre los puntos  $r_c/R = 1,0$  y  $t/\tau = 1,0$  [16].

Por otra parte, de los resultados obtenidos en esta investigación y teniendo en cuenta los de los diferentes investigadores citados, se presenta el siguiente análisis para describir los mecanismos de reacción que ocurren en la formación de las fases presentes, a temperatura y grado de agitación constantes.

La explicación que más se aproxima a los resultados de la presente investigación ha sido establecida por Zhong<sup>[17]</sup>, quien ha descrito el mecanismo de una reacción sólido-líquido de la siguiente manera. La formación del  $MgAl_2O_4$  es fuertemente dependiente del contenido inicial de magnesio, tal como se ha calculado termodinámicamente y demostrado experimentalmente en el trabajo. Entonces, para contenidos de magnesio inferiores al 3 % en peso, la fase estable a las temperaturas de trabajo es la espinela, lo cual se soporta en el diagrama de estabilidad de óxidos  $MgO$ - $MgAl_2O_4$ - $Al_2O_3$  mostrado en la figura 1. Sin embargo, para el sistema  $SiO_2$ - $[Mg]_{Al}$ - $Al_{(l)}$ , la reacción termodinámicamente favorable será aquella entre la sílice con el magnesio disuelto y el aluminio líquido, como se indica por la reacción global (6).

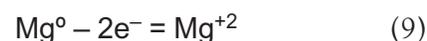
En el presente trabajo no se detectó la fase  $MgO$ , lo cual, de acuerdo a los trabajos citados anteriormente, puede ocurrir con altos contenidos iniciales de magnesio en la aleación, por ejemplo, mayores al 3,5 % en peso. No obstante, dicha concentración se encuentra presente en la interfase sólido ( $SiO_2$ )-fundido que rodea a las partículas de sílice, como se aprecia en las figuras 4 y 8, asegurando así la formación de  $MgO$ , aunque el  $MgO$  debe ser consumido en su totalidad durante la formación de la espinela. En algunas investigaciones se ha establecido que la reacción entre el magnesio líquido y la sílice sólida es muy favorable y se lleva a cabo tan rápidamente que es imposible observar la etapa de nucleación. No obstante, la formación espontánea del óxido de magnesio debe dar como resultado núcleos de esta especie sobre las partículas de  $SiO_2$ , mucho antes de que por reacción con aluminio se formen núcleos de  $Al_2O_3$  sobre las mismas. El trabajo de microscopía electrónica de transmisión de Molins *et. al.*<sup>[13]</sup> ha mostrado que, durante las reacciones interfaciales entre una aleación  $Al$ -4 % en peso  $Mg$ /fibras de  $Al_2O_3$ , los núcleos de  $MgO$  permanecen muy pequeños, formando capas de algunos nanómetros de espesor, a través de cuyos límites difunden los cationes  $Mg^{+2}$ , mediante un mecanismo de infiltración. El proceso de crecimiento de la capa de  $MgO$  continúa hasta que los granos que están cercanos a la interfase matriz/zona

de reacción hayan crecido lo suficiente como para cerrar los espacios intergranulares existentes. Entonces, en esta etapa la cinética es controlada por el mecanismo de difusión a través de la capa de productos de reacción. Esta conclusión se soporta con base en la explicación que llevó a la elaboración de la grafica mostrada en la figura 9.

Observando el alto valor de la energía libre de Gibbs de la reacción (7), la reducción de sílice por aluminio también ocurre, toda vez que los cationes  $Al^{+3}$  pueden difundir a través de los huecos dejados por el silicio liberado por la reducción de sílice. El silicio liberado difunde a través de los límites de grano de las capas de  $MgO$  y  $Al_2O_3$  que se están formando y tiende a ser parte de la matriz de aluminio. Como se mostró en la figura 6 a), la región interfacial exterior de cada partícula original de sílice se rodea de silicio, lo que demuestra, indirectamente, que las reacciones (5) a (7) tienen lugar.

Cuando se acumula la cantidad estequiométrica de  $MgO$  y  $Al_2O_3$  y se cumplen las condiciones de equilibrio indicadas en la figura 1, la reacción (1) tiene lugar. De esta manera, la formación de la espinela a partir de  $MgO$  y  $Al_2O_3$  y la interdifusión de  $Al^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$  y  $Si^{+4}$  ocurren simultáneamente. Una vez que el contenido de magnesio de la aleación cae por debajo del 0,30 % en peso, el aluminio sigue reaccionando con el núcleo de sílice formando  $Al_2O_3$ , cuyo crecimiento sigue siendo constante y es controlado por la velocidad de difusión de los cationes  $Al^{+3}$  a través de la capa de productos, ya sea alumina o espinela. A su vez, cierta cantidad de magnesio sigue reaccionando con la sílice, estando controlada la formación de  $MgAl_2O_4$  por la difusión de los cationes  $Mg^{+2}$  a través de los límites de grano de la espinela y alumina. Por debajo del 0,30 % en peso de  $Mg$ , todo el  $MgO$  formado se disuelve en la fase alumina, como muestra el diagrama de la figura 1.

Las reacciones entre  $Al_{(l)}$  o  $Mg_{(dis; Al)}$  con  $SiO_2$  sólida implican la difusión de iones, aunque la difusión de los iones  $O^{2-}$  es despreciable debido a su mayor tamaño iónico. La relación de los radios iónicos del  $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ , y  $Si^{+4}$  con respecto al del  $O^{2-}$  es 0,47, 0,34 y 0,28, respectivamente<sup>[17]</sup>. De esta forma, sólo es posible cinéticamente la interdifusión de  $Mg^{+2}$  y  $Al^{+3}$  entre el esqueleto de los iones  $O^{2-}$  o de los cationes  $Si^{+4}$  resultantes de la descomposición de la sílice. Dichas reacciones son:



Cuando los cationes Mg<sup>2+</sup> ocupan sitios intersticiales en la red de SiO<sub>2</sub>, las posiciones de los aniones O<sup>2-</sup> deben reajustarse para poder retener la neutralidad eléctrica y disminuir la energía de distorsión de la red. El resultado es un cambio en la estructura cristalina. Los procesos involucrados están gobernados por el potencial químico de las reacciones parciales, en este caso, (5) y (7). La espinela es el producto de reacción final, pudiendo aceptarse la reacción global (6) ya que ésta se satisface con el mecanismo descrito. No obstante, para minimizar la energía interfacial, la espinela debe formar productos de reacción intermedios. Por ejemplo, la espinela puede aparecer en la forma xMgO-yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la siguiente manera: cuando x=1 e y=13, la fórmula de la espinela sería MgAl<sub>26</sub>O<sub>40</sub>; cuando x=1 e y=1, la fórmula sería MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (espinela estequiométrica); y cuando x=1 e y=0, la fórmula sería MgO. La relación x-y de la espinela asegura además la neutralización eléctrica en el óxido.

Una condición cinética necesaria para que la difusión tenga lugar es la existencia de nanoporosidad continua, ya que los iones de los elementos involucrados deben moverse a través de las capas de productos de reacción. Zhong *et al.*<sup>[6]</sup> han calculado que la formación de MgO sobre SiO<sub>2</sub> involucra una contracción en volumen de 13,6 %, mientras que la de la espinela es de 27 %. Debido a estos cambios, las fases formadas rompen su unión con las partículas originales de sílice, casi instantáneamente, fragmentándose en miles de pequeñísimos cristales y dejando los huecos necesarios para que la difusión de elementos se mantenga. Los rompimientos son sucesivos, cada vez que tenga lugar la nucleación y crecimiento de fases nuevas sobre las anteriores. La excepción la constituye las últimas etapas de la reducción de sílice por magnesio o aluminio, ya que cuando el contenido de magnesio cae por debajo del 0,3 % en peso, el MgO que pueda formarse se solubiliza en la alúmina que aún sigue formándose, con los cambios volumétricos correspondientes para la formación de alúmina. Cuando esto sucede, los cristales de alúmina que se forman pueden crecer hasta desarrollar un tamaño micrométrico, obstruyendo los canales de difusión formados en etapas anteriores y frenando, así, la cinética de reacción.

Las anteriores explicaciones son de importancia desde el punto de vista tecnológico, ya que el atrapamiento de partículas de sílice sin reaccionar, que quedan como inclusiones, es una desventaja del método propuesto. Por otra parte, conocer la naturaleza de los productos de reacción y la forma en que cambia la estequiometría en función de la disminución en el contenido de magnesio podría ayudar en la formulación de fundentes adecuados para eliminar

las partículas parcialmente reaccionadas. Finalmente, aún cuando no se ensayaron diferentes tamaños de partícula, es posible inferir que la velocidad de reacción puede ser incrementada significativamente disminuyendo el tamaño medio de las partículas de SiO<sub>2</sub>, tratando, de esta forma, de minimizar el tamaño de los núcleos sin reaccionar.

En cualquier caso, deben investigarse efectos negativos como la aglomeración de partículas muy pequeñas, tal como ha sido observado por Escobedo *et al.*<sup>[4]</sup>. La figura 10 muestra, esquemáticamente, el mecanismo de reacción propuesto, describiendo las etapas y reacciones entre las especies químicas participantes.

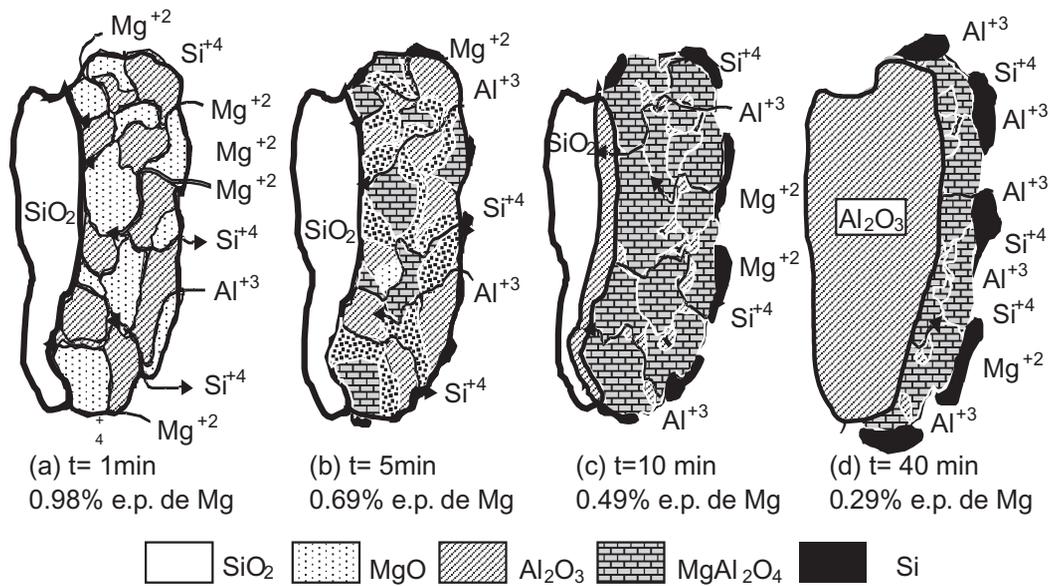
## 5. CONCLUSIONES

La reacción química entre partículas de SiO<sub>2</sub> con el magnesio disuelto en aluminio líquido y el aluminio líquido mismo, presenta un mecanismo de reacción controlado por la difusión de iones de aluminio, magnesio y silicio a través de la porosidad existente entre las capas de productos de reacción. Se determinaron, como productos de reacción, solamente el MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que permite inferir que la reacción estudiada es muy rápida al no detectarse trazas de MgO.

De acuerdo al mecanismo de reacción descrito, la reacción podría acelerarse disminuyendo el tamaño medio de las partículas de SiO<sub>2</sub> mejorando las condiciones de dispersión de partículas mediante procesos como la inyección neumática, empleando agitación muy vigorosa o incrementando la temperatura. Conocer como cambia la composición química de los productos de reacción, conforme la concentración de magnesio en la interfase sólido-fundido disminuye, permitiría, además, la formulación de fundentes apropiados para la eliminación de partículas parcialmente reaccionadas que quedan atrapadas como inclusiones.

## 6. REFERENCIAS

- [1] H.A.OYE, N. MASON Y R.D. PETERSON, *JOM* 40 (1999) 29-42.
- [2] L. WANG AND M. MAKHLOUF, *Int. Mater. Rev.* 40 (1995) 221-238.
- [3] C. MARTÍNEZ, Tesis de Maestría, CINVESTAV, México, 1998.
- [4] J.C. ESCOBEDO, J.F. HERNÁNDEZ, S. ESCOBEDO Y A. FLORES, *Rev. Metal. Madrid*, 9 (2003) 171-182.



**Figura 10.** Esquema del mecanismo de reacción propuesto para la reacción de contacto permanente entre el magnesio disuelto en una aleación de aluminio líquida y las partículas de  $\text{SiO}_2$ , visto sobre un plano de corte. (a) Formación instantánea de  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (b) Formación de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . (c) Difusión hacia el líquido del silicio liberado por las reacciones de reducción. (d) Consolidación de las capas de productos de reacción que consisten en capas de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  separadas por capas de la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Figure 10. Scheme of the mechanism of reaction proposed for the permanent contact reaction between dissolved magnesium in molten aluminum and  $\text{SiO}_2$  particles. (a) Instantaneous formation of  $\text{MgO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (b)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  formation. (c) Silicon diffusion to the molten alloy. (d) Consolidation of the layers of reaction products consisting of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  separated by layers of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase.*

- [5] A. GHOSH, RITWIK SARKAR, B. MUKHERJEE Y S.K. DAS, *J. Eur. Ceram. Soc.* 1 (2003) 1-7.
- [6] W.M. ZHONG, G.L. ESPERANCE Y M. SUERY, *Metall. Mater. Trans. A* 26 (1995) 2.625-2.635.
- [7] M. FISHKIS, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 2.651-2.661.
- [8] B.C. PAI AND S. RAY, *Mater. Sci. Eng.* 24 (1976) 31-45.
- [9] M. PFEIFER, J.M. RIGSBEE Y K.K. CHAWLA, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 1.563-1.567.
- [10] J. CAMPBELL, *Castings*, Butterwoth-Heinemann Linacre House, 2nd Ed., Jordan Hill, Oxford, UK, 2001, pp. 4-5.
- [11] D.J. LLOYD, I. JIN Y G.C. WEATHERLY, *Scr. Metall.*, 31(1994) 393-396.
- [12] B. HALLSTEDT, Z.K. LIU Y J. AGREN, *Mater. Sci. Eng. A* 129 (1990) 135-145.
- [13] R. MOLINS, J.D. BARTOUT E Y. BIENBENU, *Mater. Sci. Eng. A* 135 (1991) 111-117.
- [14] A.D. MCLEOD Y C.M. GABRYEL, *Metall. Trans. A.* 23 (1992) 1.279-1.283.
- [15] R.I. SHELDON, T. HARTMANN, K.E. SICKAFUS Y A. IBARRA, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3.293-3.391.
- [16] O. LEVENSPIEL, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Editorial Reverté, 2a. Edición, Barcelona, España, 2002, pp. 406-415.
- [17] W.M. ZHONG, G.L. ESPERANCE Y M. SUERY, *Mater. Charact.* 49 (2003) 113-119.