

Estudio cinético de la eliminación de magnesio en las aleaciones de aluminio mediante la inyección de polvos de sílice^(*)

J.C. Escobedo*, J.F. Hernández**, S. Escobedo**, A. Flores* y D.A. Cortés*

Resumen Se presenta un estudio cinético de la eliminación de magnesio de una aleación base aluminio líquida, utilizando la técnica de inyección de agentes sólidos base SiO₂ transportados por un gas inerte. Las variables estudiadas son: la composición de los agentes sólidos, la temperatura del baño metálico, la velocidad de inyección y el tamaño de partícula de los agentes sólidos. Se logró disminuir el contenido de magnesio en la aleación, desde 1,2 hasta 0,02 % en peso, encontrándose que, debido a que el mecanismo que gobierna la cinética de eliminación de magnesio es de carácter difusivo, la velocidad de reacción aumenta al incrementarse la temperatura y la velocidad de inyección y al disminuirse el tamaño de partícula. También, se determinó que el proceso de eliminación de magnesio es de primer orden, evaluándose, además, las constantes de velocidad del proceso global a las diferentes condiciones experimentales empleadas.

Palabras clave Aleaciones base aluminio. Eliminación de magnesio. Inyección de agentes sólidos. Reciclaje de chatarra de aluminio. Cinética de reacciones.

A kinetic study on the magnesium removal from molten aluminium alloys using submerged SiO₂ powders injection

Abstract A kinetic study on the magnesium removal from molten aluminium alloys using submerged SiO₂ powders injection is presented. The variables analysed were the chemical content and the particle size of the solid agents, the melt temperature and the injection rate. It was possible to decrease the magnesium content from 1.2 to 0.02wt %, with a low inclusions content. As the main mechanism of the magnesium removal process is of diffusive type, the global process rate increases as the temperature and the injection rate are increased, while decreasing particle size. In all the cases studied, a first order global process was determined and the global rate constants were also evaluated.

Keywords Aluminium alloys. Demagging. Submerged powders injection. Aluminium scrap recycling. Reaction kinetics.

1. INTRODUCCIÓN

El reciclaje de aluminio se ha convertido en una necesidad económica para todos los países consumidores de este metal, más aún, para aquellos que no cuentan con yacimientos minerales apropiados y en los que el costo de la energía eléctrica es elevado^[1]. Sin embargo, el reciclaje de la chatarra enfrenta diversos problemas relacionados con la contaminación química de la misma ya que, debido a la falta de un adecuado sistema de clasificación y manejo de chatarras, se obtienen productos con contenidos de elementos aleantes (Fe, Mg, Mn,

Cr, Sb, Sn, Zn, etc.) por encima de las especificaciones establecidas^[1].

Las aleaciones Al-Si A380 (AlSi8Cu3Fe), A319 (AlSi6Cu4), A360 (AlSi10Mg) y 443 (AlSi5), entre otras, se obtienen, comúnmente, a partir de aluminio reciclado, lo que disminuye considerablemente los costos de elaboración de las mismas al no emplear aluminio primario como materia prima. El contenido de magnesio en la chatarra varía del 0,5 al 4,5 % en peso, por lo que la eliminación del exceso de este elemento se ha convertido en una prioridad para estas aleaciones^[2 y 3].

(*) Trabajo recibido el día 28 de junio de 2002 y aceptado en su forma final el día 28 de marzo de 2003.

(*) CINVESTAV Unidad Saltillo, Carretera Saltillo-Monterrey Km. 13.5 Apdo. Postal 663, 25000, Saltillo, Coahuila, México.

(**) Instituto Tecnológico de Saltillo, Blvd. V. Carranza s/n, Apdo. Postal 84-C, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

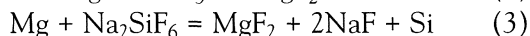
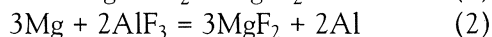
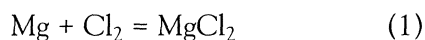
La eliminación de magnesio de baños de aleaciones de aluminio puede efectuarse por el método de cloración, por el método electroquímico o por el método de adición de reactivos sólidos.

En el método de cloración, que es el más ampliamente empleado, se inyecta cloro en el seno del metal líquido y el cloruro de magnesio formado se retira con la escoria. Sin embargo, el cloro no reaccionado y el desprendimiento de $AlCl_3$ gaseoso constituyen una fuente de contaminación que limita el uso del método^[4 y 5].

El método electroquímico produce magnesio de alta pureza, sin contaminación alguna, pero los altos costos de la energía eléctrica hacen prohibitivo su uso en muchos países^[6 y 7].

En el método de adición de reactivos sólidos, se utilizan, entre otros, compuestos tales como el fluoruro de aluminio, el aluminofluoruro de potasio, el silicofluoruro de sodio y de potasio^[8]. Estos agentes sufren un cierto grado de descomposición en el baño, produciendo como resultado emisiones gaseosas contaminantes.

Las reacciones de eliminación de magnesio son de tipo oxidante, siendo las más estudiadas las siguientes:



Recientemente se planteó el uso de SiO_2 como alternativa, el cual podría oxidar al magnesio de acuerdo a:



Debido a que la cinética de las reacciones entre los reactivos sólidos y el metal líquido son relativamente lentas, se requiere del uso de técnicas que mejoren el proceso, tales como la inyección sumergida de polvos. Con el uso de la técnica de inyección, se aumentan significativamente las áreas y los tiempos de contacto entre metal y agente reactivo y las condiciones de mezclado, lográndose resultados de eliminación superiores al 90 %, en tiempos más cortos^[9-14].

En vista de lo anterior, el proceso de eliminación de magnesio de aleaciones base aluminio líquidas mediante la inyección de sílice (o mezclas base sílice) acarreada por un gas inerte, se presenta como una alternativa muy atractiva, tanto desde el punto de vista tecnológico como desde el punto de vista ecológico.

En el presente artículo, se presentan los resultados de un estudio cinético llevado a cabo para estudiar el efecto de diversos parámetros operacionales sobre el proceso de eliminación de magnesio de una aleación de aluminio líquida. Dicho estudio ha permitido determinar, tanto los mecanismos del proceso como las mejores condiciones de operación.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos se realizaron en un horno eléctrico de resistencias, marca LINDBERG, con control automático de temperatura ($\pm 5^\circ C$), equipado con un crisol de carburo de silicio de 10 Kg de capacidad en aluminio líquido. El equipo de inyección de polvos, cuyo diagrama esquemático se presenta en la figura 1, permitió la alimentación continua y controlada, tanto de material sólido como de gas transportador inerte, al seno del líquido. El tipo de gas transportador utilizado en los ensayos fue N_2 de alta pureza (99,99 %). La composición química de la aleación empleada y las composiciones y características principales de los polvos inyectados, se presentan en las tablas I y II, respectivamente.

Los experimentos se llevaron a cabo en base a dos diseños experimentales factoriales. Los factores experimentales probados y sus niveles fueron:

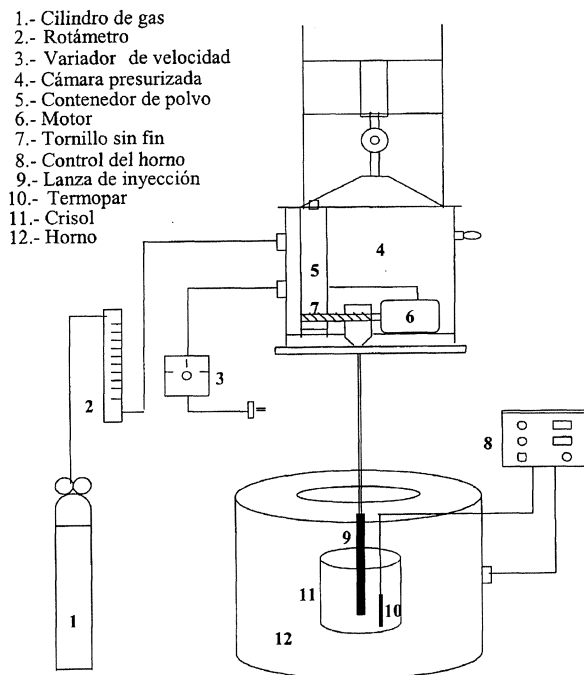


Figura 1. Diagrama esquemático del equipo de inyección utilizado.

Figure 1. Scheme of the powders injection equipment.

Tabla I. Composición química de la aleación A380 según la norma ANSI y composición química de la aleación utilizada

Table I. Chemical composition of the A380 alloy according to ANSI and of the alloy employed in this work

Composición química	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti
Aleación utilizada	7,7	0,663	3,28	0,29	0,20	0,676	0,078
Requerida por la norma	7,5 - 9,5	2,0	3,0 - 4,0	0,5	0,10	3,0	-

Tabla II. Propiedades físicas y químicas de los polvos

Table II. Physical and chemical properties of the powders

Tipo de polvo	Ángulo de reposo	Densidad (gr/ml)	Composición	Tamaño (malla)	Tamaño (μm)
Polvos base sílice	33°	2,63	30 % Al + 70 % SiO ₂	-40 + 100	425 - 150
Sílice malla -40+70	35°	2,85	Cuarzo	-40 + 70	425 - 212
Sílice malla -70+140	39°	2,83	Cuarzo	-70 + 140	210 - 106
Sílice mala -200+250	43°	2,84	Cuarzo	-200 + 250	75 - 60

temperatura (923 y 1.023 K), tamaño de partícula (rangos de tamaño entre 425 y 212 μm , 210 y 106 μm y 75 y 60 μm), relación entre el flujo de polvo y el flujo de gas (10 g SiO₂/min / 8 l N₂/min y 18,5 g SiO₂/min / 12 l N₂/min) y composición de los polvos (polvos base sílice y sílice pura). Se diseñaron un total de 16 experimentos sin réplica, repitiéndose sólo aquellos que presentaron problemas técnicos durante su desarrollo.

Durante todos los experimentos se mantuvieron constantes la concentración inicial de magnesio (1,2 \pm 0,05 % en peso), la cantidad de la aleación (8 \pm 0,1 kg de aleación de aluminio), el material, forma y dimensiones de la lanza de grafito, así como la profundidad a la que ésta se sumergió (85 % de la profundidad del baño).

El procedimiento llevado a cabo en cada uno de los experimentos fue el siguiente:

- Fusión de la carga y, una vez alcanzada la temperatura de prueba, adición del magnesio 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 un flujo mínimo de gas para evitar la obstrucción de ésta por el aluminio líquido.
- Estabilización de la temperatura del baño y colocación exacta de la lanza de grafito. Ajuste de los valores del flujo de gas y de polvo e inicio del tiempo de inyección.

- Toma de muestras del baño metálico a los intervalos de tiempo establecidos durante el periodo de tiempo necesario para inyectar la cantidad estequiométrica necesaria para eliminar el magnesio, más el 25 % de exceso, de sílice o polvos base sílice.
- Inyección de nitrógeno puro por 15 min (periodo de sobre inyección), tomando muestras del baño metálico y de la escoria al final del proceso.

No se toma en cuenta el tiempo de fusión de la aleación, ya que el ajuste del contenido inicial de magnesio se realiza, justo, cuando se alcanza la temperatura de prueba, como se comentó anteriormente. Es importante señalar que, pruebas preliminares manteniendo la aleación líquida por periodos de, hasta 2 h, a 700 °C, indicaron que las pérdidas de magnesio por oxidación o evaporación no son significativas, por lo que se puede asignar la pérdida de magnesio, solamente, a la inyección de sílice o polvos base sílice. Esto se ha corroborado en otros trabajos de investigación^(15 y 16).

Las muestras metálicas obtenidas durante los ensayos realizados se analizaron por Espectrometría de Emisión Atómica por Chispa, mientras que las muestras de escoria se analizaron por Difracción de Rayos X. Las muestras metálicas se prepararon metalográficamente y se analizaron por microscopía óptica cuantitativa en un analizador de imágenes para cuantificar porcentaje de inclusiones, midiéndose 10 campos por muestra.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados de los experimentos realizados se presentan en las figuras 2 a 5.

De las figuras 2 y 3, en las que todos los parámetros de operación son iguales, a excepción de la temperatura, es posible observar el efecto de ésta sobre el proceso de eliminación de magnesio de la aleación. Claramente, se observa que, en todos los casos, el aumento en la temperatura incrementa la velocidad de reacción obteniéndose niveles finales de magnesio más bajos, en la aleación. Este comportamiento se explica debido a que los mecanismos que gobiernan la cinética del proceso, difusión en la capa límite, difusión en la capa de productos y reacción química, son térmicamente activados. Un análisis semejante se puede realizar comparando las figuras 4 y 5.

De la figura 2 es posible observar el efecto del tamaño de partícula sobre el proceso de eliminación de magnesio de la aleación. El menor tamaño de partícula debería resultar el más eficiente, debido a que presenta la mayor área superficial de reacción. Sin embargo, las partículas de sílice de menor tamaño tienden a aglomerarse, eliminando este efecto, resultando que las partículas de sílice de tamaños entre 210 y 106 μm tienen un comportamiento similar al de las partículas de sílice más pequeñas. Por otra parte, se aprecia una diferencia significativa en la velocidad de eliminación de magnesio para las partículas de sílice de mayor tamaño y para la mezcla base sílice respecto a los polvos de sílice de menor tamaño. Cabe señalar que para tiempos de largos de inyección, la eficiencia de eliminación de magnesio es muy similar

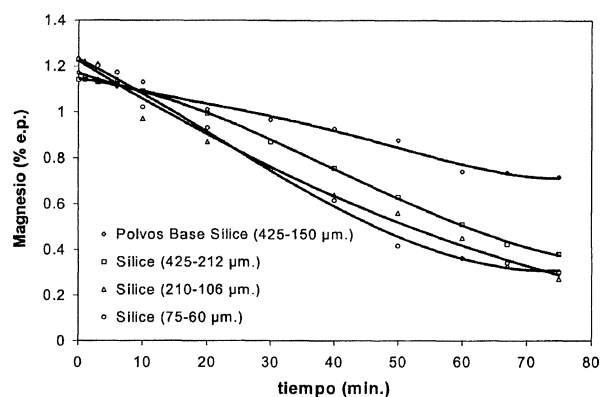


Figura 2. Eliminación del magnesio. Temperatura 650 °C, velocidad de inyección 10 g SiO₂/min / 8 l N₂/min.

Figure 2. Demagging reaction. Temperature 650 °C, injection rate 10 g SiO₂/min / 8 l N₂/min.

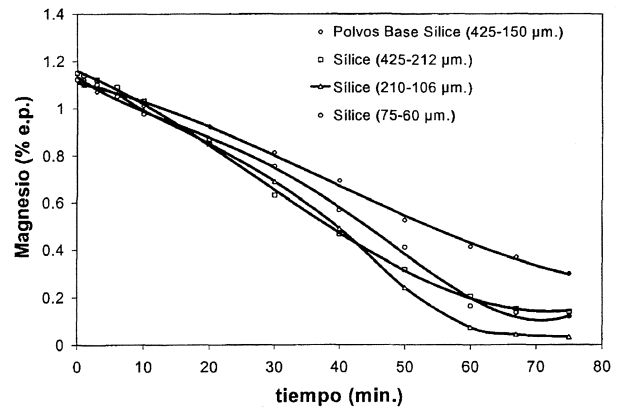


Figura 3. Eliminación del magnesio. Temperatura 750 °C, velocidad de inyección 10 g SiO₂/min / 8 l N₂/min.

Figure 3. Demagging reaction. Temperature 750 °C, injection rate 10 g SiO₂/min / 8 l N₂/min.

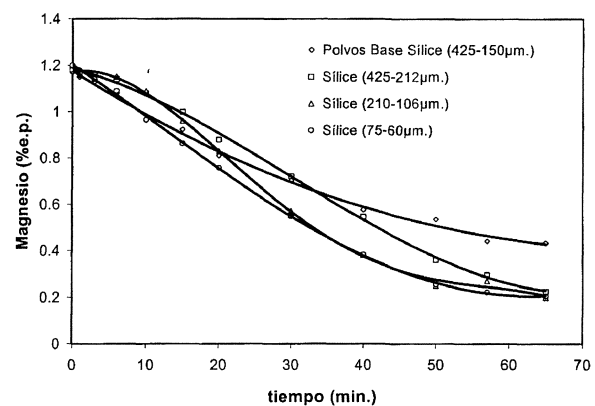


Figura 4. Eliminación del magnesio Temperatura 650 °C, velocidad de inyección de 18,5 g SiO₂/min / 12 l N₂/min.

Figure 4. Demagging reaction. Temperature 650 °C, injection rate 18.5 g SiO₂/min / 12 l N₂/min.

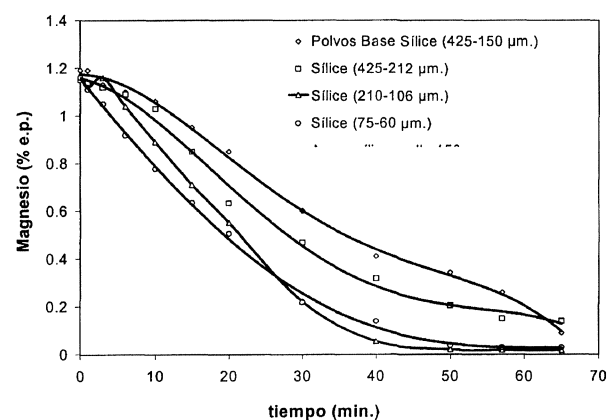


Figura 5. Eliminación del magnesio. Temperatura 750 °C, velocidad de inyección de 18,5 g SiO₂/min / 12 l N₂/min.

Figure 5. Demagging reaction. Temperature 750 °C, injection rate 18.5 g SiO₂/min / 12 l N₂/min.

para los tres tamaños de la sílice utilizada. El mismo comportamiento se observa en las figuras 3 a 5.

La velocidad de inyección contempla el efecto combinado de los flujos de polvo y de gas transportador. Para la realización de los experimentos se emplearon condiciones de flujo tales que se obtuvo un régimen de inyección de chorro en todos los ensayos. El análisis de las figuras 2 a 5 indica que los flujos más altos aumentan la velocidad de eliminación de magnesio debido, por un lado, a la mayor cantidad de polvo inyectado y, por otro, a la generación de condiciones hidrodinámicas más favorables para ese proceso.

La influencia de la composición de los polvos se observa, también, en las cuatro figuras. Si se comparan las curvas correspondientes a la sílice de tamaño entre 425 y 212 μm con las de la mezcla base sílice, que tiene aproximadamente el mismo tamaño, se encuentra que la velocidad de eliminación es mayor cuando se usa sílice pura que cuando se utiliza la mezcla base sílice. Esto se debe, exclusivamente, a que el contenido de sílice en la mezcla es de solo, aproximadamente, 70 %.

3.1. Análisis estadístico

La primera serie de experimentos se realizó de acuerdo a un diseño de experimentos factorial 2^k , usando como factores la composición de los polvos (C), la relación de flujo de polvo a flujo de gas transportador (R) y la temperatura (T). Los resultados de este análisis se presentan en la tabla III. A partir del valor de efecto estimado, se concluye que el efecto más importante es el de la temperatu-

ra (estadísticamente, significativo). Como la variable de respuesta es el contenido de magnesio en el baño metálico, el signo negativo de los efectos estimados para C, R y T indica que, al incrementarse los valores de C, R o T, el contenido de magnesio disminuye. Para estudiar el efecto del tamaño de partícula (P), la segunda serie de experimentos se realizó de acuerdo a un diseño factorial completo, usando como factores R, T y P. A partir de los valores de la tabla IV, se concluye, de nuevo, que la temperatura es el factor más importante, seguido por la relación de flujos y el tamaño de partícula.

3.2. Estudio cinético

De acuerdo con la cinética clásica (método diferencial), la velocidad de eliminación de magnesio durante la inyección de SiO_2 puede determinarse con la siguiente ecuación general:

$$-V \frac{dC_{Mg}}{dt} = K(C_{Mg} - C_{Mg(eq)})^n S_p \quad (5)$$

donde:

C_{Mg} = concentración de magnesio en el baño metálico a una temperatura dada (% en peso)

$C_{Mg(eq)}$ = concentración de magnesio en equilibrio a la temperatura dada (% en peso)

K = constante de velocidad de reacción ($\text{cm}(\% \text{ en peso})^{1-n}/\text{s}$)

t = tiempo (s)

n = orden de la reacción

S_p = área total de reacción (cm^2)

V = volumen de la aleación (cm^3)

Tabla III. Análisis de varianza (ANOVA) para los efectos principales e interacciones. C es la composición de los polvos, R la relación de flujo de polvo a flujo de gas acarreador y T la temperatura. El efecto marcado en negritas es significativo estadísticamente

Table III. ANOVA for the main effects and interactions. C is the powders composition, R is the injection rate and T is the temperature. Marked values are statistically significant

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	p	Efecto estimado
1 (C)	0,0660	1	0,0660	58725,4	0,00262	-0,18175
2 (R)	0,6498	1	0,6498	57760,1	0,00264	-0,18025
3 (T)	0,1690	1	0,1690	150285,4	0,0016	-0,29075
12 (CR)	0,0114	1	0,0114	10201,0	0,0063	0,07575
13 (CT)	0,0201	1	0,0201	17866,8	0,0047	0,10025
23 (RT)	0,0047	1	0,0047	4225,0	0,0097	0,04875
Residual	0,0001	1	0,0001			

Tabla IV. Análisis de varianza (ANOVA) para los efectos principales e interacciones. R es la relación de flujo de polvo a flujo de gas acarreador, T la temperatura y P el tamaño de partícula. El efecto marcado en negritas es significativo estadísticamente

Table IV. ANOVA for the main effects and interactions. R is the injection rate, T is the temperature and P the particle size. Marked values are statistically significant

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Error	Error	Error	F	p
1 (R)	0,0549	1	0,0549	0,2412	10	0,00262	2,277	0,162
2 (T)	0,1845	1	0,1845	0,1116	10	0,00264	16,52	0,002
3 (P)	0,0026	2	0,0013	0,2935	9	0,0016	0,039	0,961
12 (RT)	-	-	0,0196	-	-	-	-	-
13 (RP)	-	-	0,0020	-	-	-	-	-
23 (TP)	-	-	0,0086	-	-	-	-	-
123	-	-	0,0064	-	-	-	-	-

La ecuación anterior puede simplificarse tomando en cuenta las siguientes consideraciones. El valor de $C_{Mg(eq)}$ es muy próximo a cero en el rango de temperaturas y a la presión a las cuales se llevó a cabo la reacción de eliminación de magnesio. Los efectos del tamaño de partícula y el volumen del metal líquido pueden ser tomados en cuenta dentro del valor de una constante de proporcionalidad K_p . Con las consideraciones hechas anteriormente, la ecuación (5) puede escribirse de la siguiente manera:

$$-\frac{dC_{Mg}}{dt} = K_p (C_{Mg})^n \quad (6)$$

Es posible relacionar las mediciones cinéticas de los experimentos con los parámetros de la ecuación cinética general. La ecuación (6) puede ser transformada en una relación lineal, obteniéndose:

$$\ln \left[\frac{dC_{Mg}}{dt} \right] = \ln(-K_p) + n \ln(C_{Mg}) \quad (7)$$

El orden de la reacción n y el valor de K_p pueden obtenerse de los resultados experimentales mediante una gráfica lineal de $\ln(dC_{Mg}/dt)$ contra $\ln(C_{Mg})$. La tabla V presenta, en la segunda columna, los valores del orden de reacción para todas las pruebas calculados empleando la ecuación (7) así como, en la tercera columna, los valores correspondientes del coeficiente de correlación r^2 , obtenido al realizar el ajuste lineal. El orden de reacción varía entre 0,528 y 1,121, siendo el promedio general de cerca de 0,85.

Si se supone que el orden de reacción es igual a 1, es posible resolver analíticamente la ecuación (6), obteniéndose:

$$C_{Mg} = C_{Mg}^0 \exp[(-K_p)t] \quad (8)$$

El valor de la constante $(-K_p)$ se obtiene de la ecuación (8), la cual puede ser transformada en una relación lineal, donde la función $\ln(C_{Mg})$ contra tiempo representa una línea recta de pendiente $(-K_p)$. En la cuarta columna de la tabla V, se presentan los valores de la constante $(-K_p)$ para todas las pruebas y, en la quinta columna, los valores correspondientes del coeficiente de correlación r^2 obtenido al realizar el ajuste lineal. Como era de esperar, el valor de K_p aumenta al aumentar la temperatura y el flujo de inyección. En cuanto al efecto del tamaño de partícula sobre K_p , esta constante aumenta al disminuir el tamaño de partícula hasta antes del tamaño mas fino.

Una vez obtenidos todos los datos requeridos por el modelo presentado en la ecuación (8), éste, puede emplearse, con las reservas debidas a que el orden no es exactamente 1, para predecir el contenido de magnesio con respecto al tiempo. Se llevó a cabo un estudio estadístico para correlacionar los datos experimentales con los datos obtenidos con el modelo para cada ensayo. La correlación calculada fue la de producto-momento de Pearson. Los resultados de este análisis se presentan en la última columna de la mencionada tabla V. A partir del valor de la correlación r , puede concluirse que la correlación entre los datos experimentales y los

Tabla V. Valores del orden de reacción, constante ($-K_p$) (mostrando los valores del coeficiente de correlación r^2 obtenido al realizar el ajuste lineal correspondiente) y valores de la correlación r (correlación producto-momento de Pearson) entre los datos experimentales y los datos obtenidos con el modelo para cada ensayo

T(1)=650 °C, T(2)=750 °C, R(1)=10 g SiO₂/min / 8 l N₂/min, R(2)=18,5 gr SiO₂/min / 12 l N₂/min, C(1)=polvo base sílice, C(21)=sílice 425-212 μm, C(22)=sílice 210-106 μm, C(23)=sílice 75-60 μm

Table V. Values of the order of reaction, the constant ($-K_p$) (showing the values of the correlation coefficient r^2 obtained after linear adjustment) and the values of correlation r (product-momentum Pearson correlation) between experimental and calculated data for each experiment

T(1)=650 °C, T(2)=750 °C, R(1)=10 gr SiO₂/min / 8 lt N₂/min, R(2)=18.5 gr SiO₂/min / 12 lt N₂/min, C(1)=polvo base sílice, C(21)=sílice 425-212 μm, C(22)=sílice 210-106 μm, C(23)=sílice 75-60 μm

ENSAYO	Orden de reacción	r^2_{orden}	$(-K_p)$ [1/seg]	r^2_{Kp}	$r_{Pearson}$
C(1)	0,966	0,983	-1,1201e-4	0,979	0,99
T(1) C(21)	0,879	0,971	-2,4530e-4	0,971	0,98
R(1) C(22)	0,921	0,940	-3,1488e-4	0,979	0,99
C(23)	0,952	0,959	-3,3265e-4	0,988	0,99
C(1)	0,871	0,974	-2,8609e-4	0,973	0,98
T(2) C(21)	0,822	0,979	-4,9582e-4	0,979	0,98
R(1) C(22)	0,528	0,908	-7,8497e-4	0,908	0,93
C(23)	0,685	0,926	-5,1163e-4	0,927	0,96
C(1)	1,121	0,991	-2,2653e-4	0,991	0,99
T(1) C(21)	1,110	0,943	-3,5126e-4	0,943	0,95
R(2) C(22)	1,075	0,964	-4,0912e-4	0,964	0,93
C(23)	0,898	0,978	-4,1164e-4	0,978	0,98
C(1)	0,652	0,960	-4,5921e-4	0,882	0,96
T(2) C(21)	0,789	0,988	-6,2852e-4	0,978	0,98
R(2) C(22)	0,559	0,965	-10,532e-4	0,946	0,95
C(23)	0,681	0,977	-8,7944e-4	0,959	0,98

obtenidos del modelo es cercana a la unidad para la mayor parte de los ensayos.

3.3. Difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Óptica

El patrón de difracción de rayos X de una escoria típica se muestra en la figura 6. Los resultados de este análisis indican la presencia de MgAl₂O₄ (espinela), SiO₂, Al, Si y CaAl₂Si₂O₈. La sílice detectada es sílice parcialmente reaccionada, que ascendió a la escoria, después de atravesar el baño metálico; el Al y Si metálicos provienen de gotas de la aleación que se encuentran atrapadas en la escoria y el CaAl₂Si₂O₈ es un contaminante asociado a la arena sílice empleada. La presencia de MgAl₂O₄ sugiere que la reacción que ocurre durante la inyección de SiO₂ es la descrita por la ecuación (9) y no la descrita por la ecuación (4).

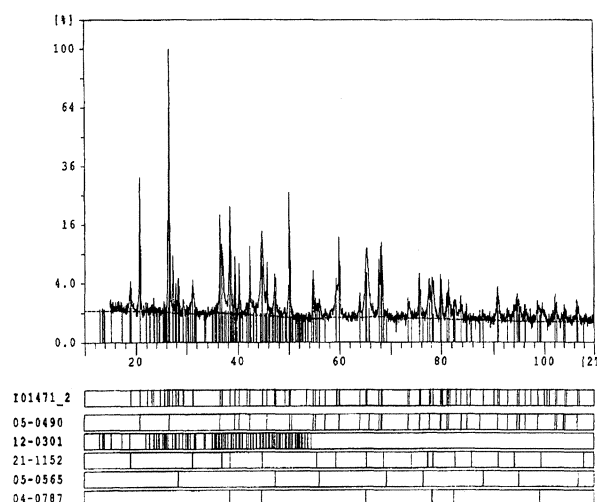


Figura 6. Patrón de difracción de rayos X de la escoria producida en el experimento con sílice tamaño entre 425 y 212 μm a 750 °C y velocidad de inyección de 18,5 g SiO₂/min / 12 l N₂/min.

Figure 6. X-ray diffraction pattern of a slag produced from an experiment using SiO₂ sizes between 425-212 μm at 750 °C and an injection rate of 18.5 g SiO₂/min / 12 l N₂/min.

El silicio formado como producto, de acuerdo a la reacción (9), se disuelve en el baño metálico. El análisis químico de las 16 aleaciones después de los tratamientos de eliminación de magnesio, es decir, en muestras obtenidas al final del cada periodo de sobre inyección, indicó que el contenido de silicio en la aleación subió del inicial de 7,7269 % e.p. (desviación estándar, 0,1252) al final de 9,3412 % e.p. (desviación estándar, 0,4296).

De la ecuación (9) podría suponerse que el orden de la reacción es función de la concentración de tres reactivos (Al, SiO₂, Mg). Sin embargo, la

concentración de aluminio es muy elevada y el cambio de ésta con el tiempo es despreciable, mientras que la sílice se está alimentando continuamente mediante la inyección, por lo que siempre está presente en exceso. Debido a lo anterior es posible esperar que la reacción sea de primer orden ya que depende principalmente de la concentración de magnesio en el metal líquido.

La figura 7 muestra la fotomicrografía de una partícula de sílice parcialmente reaccionada observada en el microscopio electrónico de barrido. Los resultados del análisis químico micropuntual

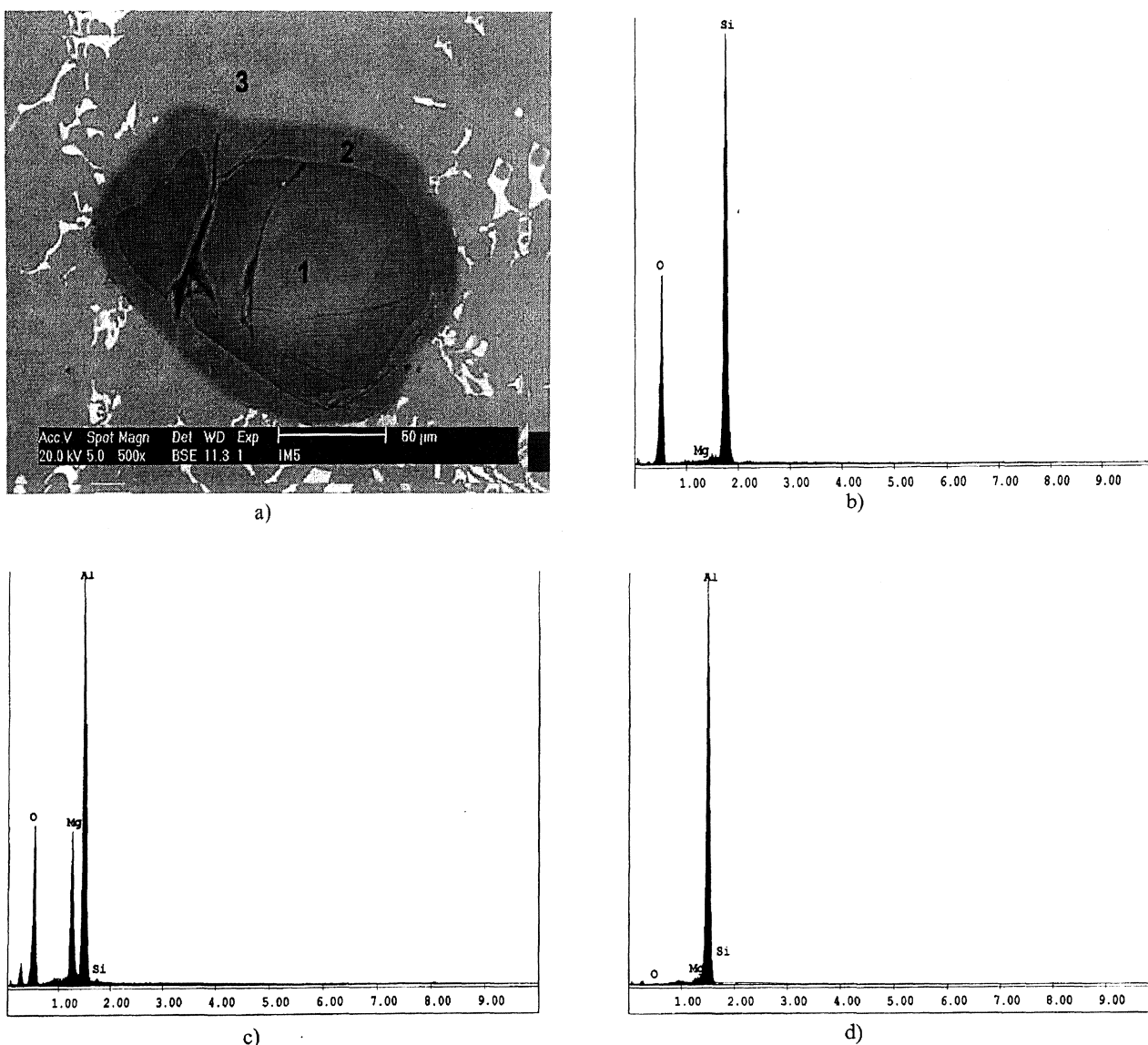


Figura 7. Partícula de sílice parcialmente reaccionada y patrones EDS correspondientes a cada una de las regiones indicadas. (a) Partícula de sílice: 1. Núcleo de SiO₂, 2. Capa de productos, 3. Capa límite. (b) Espectro EDS de la zona 1. (c) Espectro EDS de la zona 2. (d) Espectro EDS de la zona 3.

Figure 7. Partially reacted SiO₂ particle and the EDS patterns of the different regions observed. (a) SiO₂ particle: 1. Nucleus of SiO₂, 2. Products layer, 3. Boundary layer. (b) EDS pattern of the zone 1. (c) EDS pattern of the zone 2. (d) EDS pattern of the zone 3.

indican que el centro de la partícula solo presenta silicio y oxígeno, lo cual es un indicativo de que la sílice aún no ha reaccionado. La capa que rodea a la sílice contiene magnesio, aluminio y oxígeno, lo que en relación a los resultados de rayos X de la escoria indica la presencia de espinela como un producto de reacción. Por último, la capa límite que rodea a la partícula de sílice parcialmente reaccionada está constituida, principalmente, de aluminio con trazas de magnesio el cual ha difundido desde el volumen del líquido, debiendo atravesar la capa de productos de reacción formados para continuar consumiéndose mediante la reacción presentada en la ecuación (9).

Para el desarrollo de un proceso de refinación de chatarra como el descrito en este artículo, es necesario determinar los posibles efectos secundarios. Entre ellos, uno de los más importantes es la cantidad de sílice sin reaccionar o productos de reacción que quedan atrapados como inclusiones, ya que esto afecta a la calidad de la aleación a obtener. En este sentido, la figura 8 muestra el porcentaje en área de las inclusiones presentes en la aleación, respecto al tiempo de inyección de sílice a las condiciones de operación señaladas en la misma figura. Estas condiciones de operación fueron las mejores respecto a la velocidad de eliminación

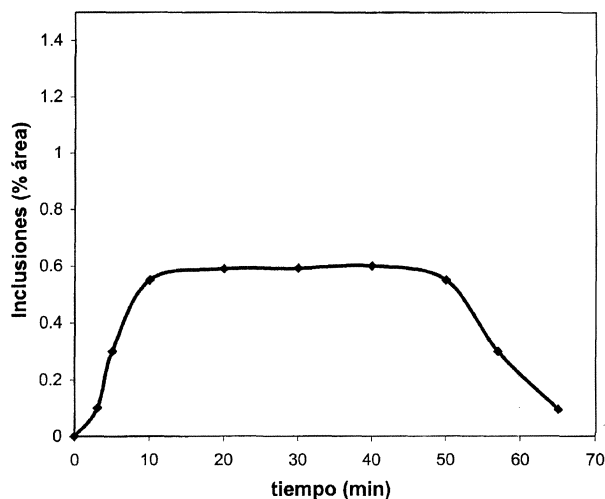


Figura 8. Variación en el contenido de inclusiones respecto al tiempo durante el proceso de eliminación de magnesio para las siguientes condiciones: Temperatura = 750 °C, flujo = 18,5 g de SiO₂/min / 12 l N₂/min, sílice tamaño entre 210 y 110 μm. Sobreinyección de nitrógeno puro a partir de los 50 min.

Figure 8. Variations in the inclusions content with time during demagging at: Temperature = 750 °C, injection rate = 18.5 g de SiO₂/min / 12 l N₂/min, SiO₂ sizes between 210-110 μm. Over-injection using pure nitrogen from t = 50 min.

de magnesio, es decir, empleo de sílice pura, alta temperatura, flujos de sílice y de gas transportador, altos. En cuanto al tamaño de partícula, representa un factor importante, especialmente en cuanto al nivel final de inclusiones se refiere. Como puede apreciarse, el máximo nivel de inclusiones alcanzado es alto, del orden de 0,6 % en área, disminuyendo a partir del inicio del período de sobreinyección que se aplica después de 50 min de inyección. El máximo nivel de inclusiones puede corroborarse con ayuda de la figura 9, que muestra la microestructura típica obtenida a las condiciones de operación señaladas, para un período de inyección de 30 min.

El período de sobreinyección es muy importante, ya que facilita la eliminación de las partículas de sílice que no reaccionaron, o las de los productos de reacción formados. La misma figura 8 muestra cómo al final del proceso la cantidad de inclusiones disminuyó hasta 0,1 % en área. La figura 10 muestra la microestructura típica obtenida al final del período de sobreinyección, en la cual, la cantidad de inclusiones no es apreciable.

La tabla VI muestra el nivel final de inclusiones medido para todas las condiciones experimentales usadas en este trabajo. De acuerdo a los valores reflejados en la tabla, solo es posible un nivel aceptable de inclusiones, menor a 0,1 % en área, empleando una granulometría pequeña de, al

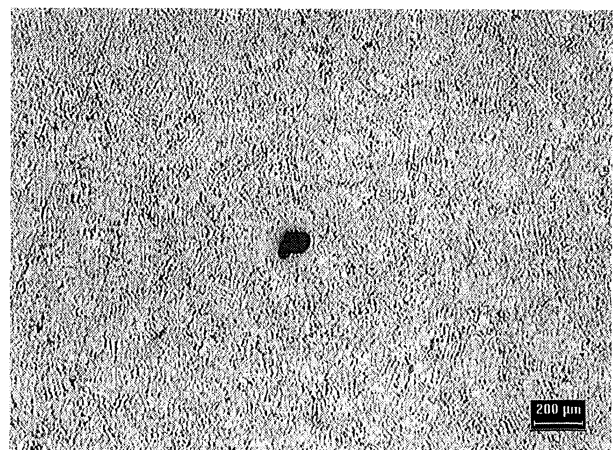


Figura 9. Aspecto general de la microestructura de una muestra metálica tomada a los 30 min de inyección a las siguientes condiciones: Temperatura = 750 °C, flujo = 18,5 g de SiO₂/min / 12 l N₂/min, sílice tamaño entre 210 y 110 μm.

Figure 9. General aspect of the microstructure of a metallic sample obtained at 30 min of injection under the following conditions: Temperature = 750 °C, injection rate = 18.5 g de SiO₂/min / 12 l N₂/min, silica sizes between 210 and 110 μm.

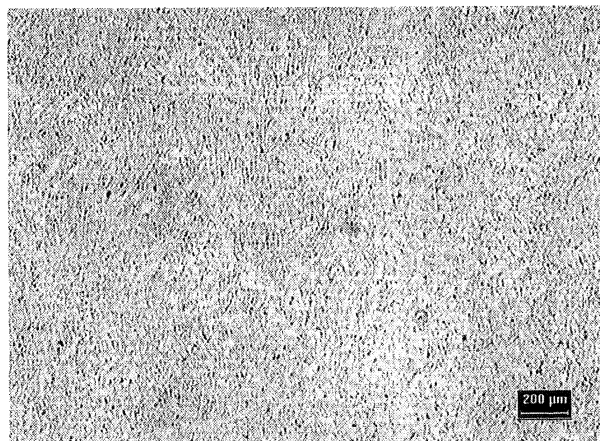


Figura 10. Aspecto general de la microestructura de una muestra metálica tomada a los 65 min (50 min de inyección a las siguientes condiciones: Temperatura = 750 °C, flujo = 18,5 g de SiO₂/min / 12 l N₂/min, sílice tamaño entre 210 y 110 μm, mas 15 min de sobreinyección con nitrógeno puro.

Figure 10. General aspect of the microstructure of a metallic sample obtained at 65 min (50 min of injection under the following conditions: Temperature = 750 °C, injection rate = 18.5 g de SiO₂/min / 12 l N₂/min, silica size between 210 and 110 μm, plus 15 min of over-injection with pure nitrogen.

menos entre 210 y 106 μm. Es obvio que para granulometrías más finas la presencia de inclusiones es mínima, con un efecto menor de los valores de los otros parámetros de operación. No obstante, los costos de partículas muy finas, como las de tamaño entre 75 y 60 μm, y las dificultades para su manejo, deben influir en la elección de las mejores condiciones de operación para remover el magnesio de la chatarra de aluminio cuando se emplea sílice.

4. CONCLUSIONES

- Se comprobó, a nivel laboratorio, la viabilidad de eliminar magnesio mediante un proceso que no genera contaminantes, el cual emplea SiO₂ como agente oxidante.
- Se encontró que, para los cuatro polvos estudiados, las condiciones a las que se obtienen los mejores resultados son altas temperaturas (750 °C), razones de flujo altas (18,5 g de SiO₂/min/ 12 l N₂/min) y tamaños de partícula pequeños (entre 210 y 106 μm).
- Mediante el análisis estadístico, se confirmó que la variable más importante durante el proceso de eliminación de magnesio por inyección de polvos reactivos base sílice o sílice pura, es la

Tabla VI. Contenido final de inclusiones (porcentaje en área) después del periodo de sobre inyección, de las probetas metálicas obtenidas a todas las condiciones experimentales

T(1)=650 °C, T(2)=750 °C, R(1)=10 g SiO₂/min / 8 l N₂/min, R(2)=18,5 g SiO₂/min / 12 l N₂/min, C(1)=polvo base sílice, C(21)=sílice 425-212 μm, C(22)=sílice 210-106 μm, C(23)=sílice 75-60 μm

Table VI. Final content of inclusions (area %), after the over-injection period, for the metallic samples obtained for all the experimental conditions.

T(1)=650 °C, T(2)=750 °C, R(1)=10 g SiO₂/min / 8 l N₂/min, R(2)=18.5 g SiO₂/min / 12 l N₂/min, C(1)=silica based powder, C(21)=silica 425-212 μm, C(22)=silica 210-106 μm, C(23)=silica 75-60 μm

Condiciones Experimentales	% Final de inclusiones (área)	Desviación Estándar
R(1),T(1),C(1).	3,0567 %	4,2059 %
R(1),T(2),C(1)	1,4988 %	1,0119 %
R(2),T(1),C(1)	3,9165 %	2,5687 %
R(2),T(2),C(1)	2,9781 %	1,1963 %
R(1),T(1),C(2)	0,4039 %	1,0301 %
R(1),T(2),C(2)	0,2825 %	0,0817 %
R(2),T(1),C(2)	2,7100 %	1,8274 %
R(2),T(2),C(2)	0,1656 %	2,1541 %
R(1),T(1),C(3)	1,5462 %	1,2589 %
R(1),T(2),C(3)	0,2042 %	0,0971 %
R(2),T(1),C(3)	0,9889 %	0,0280 %
R(2),T(2),C(3)	0,0942 %	0,0760 %
R(1),T(1),C(4)	No se detectaron	–
R(1),T(2),C(4)	No se detectaron	–
R(2),T(1),C(4)	No se detectaron	–
R(2),T(2),C(4)	No se detectaron	–

temperatura. Sin embargo, para alcanzar los niveles de magnesio señalados en las normas, se requiere manejar adecuadamente las condiciones hidrodinámicas del sistema a través del incremento en las velocidades de inyección y el decremento del tamaño de las partículas de sílice.

- Las evidencias muestran que la reacción que se lleva a cabo produce espinela y silicio, indicando que, no solo se produce la oxidación del magnesio, sino también la del aluminio y que el contenido de silicio en la aleación se incrementa en, casi, un 2 %. Se encontró que el orden del proceso global de eliminación de magnesio es cercano a 1.
- Se recomienda el empleo de altas temperaturas, altos flujos de sílice y gas transportador, y las

más pequeñas granulometrías, para obtener la mínima cantidad posible de inclusiones en el producto final, independientemente de la necesidad de aplicar un periodo de sobreinyección al final del proceso.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT (México) el financiamiento recibido para la realización de este proyecto, así como el apoyo otorgado por el M. C. Eruviel Córdova Rivera durante la realización de la etapa experimental.

REFERENCIAS

- [1] J.E. GRUZLEZKI y B.M. CLOSSET, *The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys*, AFS, U.S.A., 1990, pp. 13-16.
- [2] D. ALTENPHOL, *Alum. Verlag* (1982) 23.
- [3] K.A. BOWMAN, *Int. Symp. Recycle and Secondary Recovery of Metals*, Part 2, AFS, Fort Lauderdale, Fla., Diciembre 1985, pp. 429-443.
- [4] B.L. TIWARI, *JOM*. 7 (1982) 54-58.
- [5] D.V. NEFF, *International Molten Aluminum*, AFS, California, Febrero 1986, pp. 341-353.
- [6] B.L. TIWARI y R.A. SHARMA, *JOM*. 7 (1984) 41-43.
- [7] B.L. TIWARI y B.J. HOWIE, *AFS Trans.* 94 (1986) 385-390.
- [8] D.V. NEFF, *Nonferrous Molten Metal Processes. Metals Handbook*, 9th Ed., Vol.15, ASM, USA, 1998, pp. 445-454.
- [9] G.A. IRONS, *International Symposium on Foundry Processes, Their Chemistry and Physics*, New York-London, 1988, pp. 303-328.
- [10] M.A. HINOJOSA SANMIGUEL, Tesis de Maestría, CINVESTAD, México, 1994.
- [11] C. MARTÍNEZ GALINDO, Tesis de Maestría, CINVESTAD, México, 1998.
- [12] E. TORRES CASTILLO, Tesis de Maestría, CINVESTAD, México, 1994.
- [13] N. SÁNCHEZ VALENCIA, Tesis de Maestría, CINVESTAD, México, 1997.
- [14] E. MACÍAS ÁVILA, Tesis de Maestría, CINVESTAD, México, 1996.
- [15] E. TORRES y A. FLORES, *124th TMS Annual Meeting. Light Metals 1995*, The Minerals, Metals & Materials Society, Las Vegas, U.S.A., Febrero 1995, pp. 809-814.
- [16] E. MACÍAS y A. FLORES, *Alum. Trans.* 1 (1999) 79-92.