Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1341-1346

MODIFICACIÓN DE LA FASE EUTÉCTICA Al-Si MEDIANTE LA INYECCIÓN SUMERGIDA DE POLVOS DE SrO

C. Moreno Molina, A. Flores Valdés, J. Torres Torres*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1341-1346

MODIFICACIÓN DE LA FASE EUTÉCTICA Al-Si MEDIANTE LA INYECCIÓN SUMERGIDA DE POLVOS DE SrO

C. Moreno Molina, A. Flores Valdés, J. Torres Torres*

Cinvestav - Unidad Saltillo, Carretera Saltillo-Monterrey Km. 13.5, A.P. 663, C.P. 25000, Saltillo, Coahuila, México.

** E-mail: camilo.moreno@cinvestav.edu.mx*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Las aleaciones Al-Si para vaciado son las más usadas en la industria automotriz, siendo la modificación de su microestructura un factor muy importante para incrementar sus propiedades mecánicas. Se ha comprobado en esta investigación a nivel experimental, la viabilidad de recuperar estroncio a partir de SrO para modificar el eutéctico de silicio en aleaciones Al-Si que contienen magnesio a través de una reducción metalotérmica, utilizando el proceso de inyección sumergida de polvos, obteniendo una morfología clase 5, la cual corresponde al silicio eutéctico fibroso. Los factores experimentales y sus niveles fueron los siguientes: temperatura del baño de aluminio, granulometría del polvo de SrO, contenido inicial de magnesio en la aleación y el tiempo de inyección. Se estableció que el magnesio es parte esencial del mecanismo de reacción para reducir el SrO a través del aluminio líquido durante el tratamiento. La velocidad global del proceso se incrementa en el momento que la temperatura y la concentración de magnesio incrementa, así como con el uso de partículas finas de SrO. Los resultados fueron ajustados a una ecuación cinética general la cual permitió obtener parámetros cinéticos, tales como el orden de reacción y energía de activación del proceso.

Palabras Claves: *Aleaciones Al-Si, Modificación eutéctica, Estroncio, Reducción metalotérmica*

Abstract

Al-Si casting alloys are the most used in the automotive industry, being the modification of its microstructure an important factor to increases the mechanical properties. It has been probed in this work the feasibility of Sr uptake from SrO to modify the silicon eutectic in magnesium containing molten Al-Si alloys, through a metallothermic reduction, using the process of powder injection, obtained a morphology class 5, which corresponds to fibrous silicon eutectic. The experimental factors and their levels were the following ones: aluminum bath temperature, SrO powder grain, initial magnesium content in the alloy and injection time. Initial magnesium content in the molten aluminum alloy is a key factor of reaction mechanism to reduce the SrO during treatment. The global process rate increases as the temperature and the initial amount of the magnesium increased, as well as with the use of fine SrO particles. The results were fitted to a general kinetic equation, which allowed obtain the kinetic parameters, such as order of reaction and activation energy of the process.

Keywords*: Al-Si alloys, Eutectic modification, Strontium, Metallothermic reduction*

1. INTRODUCIÓN

La microestructura del silicio en las aleaciones binarias Al-Si cercanas a la composición eutéctica se caracteriza por tener una morfología en forma de hojuelas y agujas irregulares (silicio acicular) distribuidas uniformemente en la matriz del aluminio alfa primario. Este tipo de microestructuras ha sido objeto de considerables estudios en los que se ha establecido que esta morfología es perjudicial para las propiedades mecánicas de este tipo de aleaciones, las cuales dependen de la forma, tamaño y distribución de las partículas de silicio, debido a que estas, se comportan como concentradores de esfuerzos, provocando aumentó en la fragilidad de la pieza. Este tipo de factores ya mencionados, restringe el uso de estas aleaciones para la fabricación de componentes críticos sujetos a esfuerzos grandes o a condiciones de trabajo severas [1].

Para solucionar este problema, se aplica un método muy efectivo para mejorar las propiedades mecánicas en las aleaciones Al-Si para productos vaciados, el cual consiste en modificar la

microestructura del silicio eutéctico, mediante la adición de estroncio, el cual es comercializado en forma de aleaciones maestras Al-Sr y Al-Si-Sr, siendo una práctica bien conocida actualmente en la industria de la fundición de aluminio. Esas adiciones son usualmente llevadas a cabo a lo largo de la olla de transporte antes del vaciado. Consecuentemente, tal procedimiento es relativamente costoso, para el caso del estroncio, debido al alta perdida por oxidación que ocurre a lo largo del proceso de producción, y la limitada recuperación del nivel de estroncio en productos vaciados [2]. Sin embargo este método resulta ser más ventajoso comparado con tratamientos térmicos de productos vaciados, debido a la disminución de costos y consumo de tiempo.

Se ha comprobado la factibilidad de la reducción aluminotérmica de óxidos de estroncio usando aleaciones Al-Si-Mg como agente reductor a temperaturas de operación que van desde los 700 a 1000°C, modificando de esta forma el eutéctico de silicio. Por esa razón en este trabajo, se presentan las condiciones de operación óptimas para modificar el eutéctico de silicio mediante la técnica de inyección sumergida de polvos además de algunos parámetros cinéticos de gran importancia.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se utilizo como unidad de fusión un horno de inducción electromagnética equipado con un crisol de SiC con capacidad de carga de 13 kg. de aluminio líquido. El equipo de inyección de polvos, cuyo esquema es presentado en la Figura 1, permitió la alimentación continua y controlada del material sólido (SrO) a través del gas transportador inerte, que en este caso fue argón de alta pureza (99.99%). El diseño del equipo de inyección de polvos utilizado para la experimentación consiste básicamente en una cámara presurizada, dentro de la cual se encuentra un contenedor cilíndrico para depositar el polvo reactivo. Este contenedor está provisto de un tornillo sinfín en su parte interior, el cual se hace rotar por medio de un motor eléctrico que esta conectado a un controlador de voltaje ubicado en el tablero de control, el cual permite variar la velocidad de giro del tornillo sinfín, y por consiguiente, la velocidad de alimentación del polvo.

El polvo dispersado de esta manera cae por gravedad en un embudo de vidrio conectado a la línea de alimentación hacia la lanza, donde, al encontrarse en el punto de salida de la cámara presurizada, es arrastrado hacia la misma por medio del gas acarreador. Al final del proceso se hace una mezcla polvo/gas la cual se introduce en el seno del fluido mediante una lanza de grafito con las siguientes dimensiones: longitud, 60cm; diámetro externo 3.54cm; diámetro interno 1cm. Dicha lanza se encuentra en el interior del baño metálico a una profundidad del 85% de la altura del metal líquido. La localización de la lanza de inyección con respecto a la geometría del horno juega un papel muy importante en la cinética de reacción [3]. La composición química del aluminio empleado corresponde a la aleación comercial A339 para los ensayos en que fue variado el contenido de Mg en 0.6 y 1.2% e.p. Para los ensayos en que se manejo bajo contenido de Mg (0.1% e.p.) se utilizó una aleación A380. Es importante mencionar que para aislar el baño metálico de la atmósfera se utilizó una tapa de acero inoxidable recubierta de material refractario en su interior, la cual fue colocada en la boca del crisol. Dicha tapa cuenta con entradas de alimentación para el gas argón y la lanza de inyección. Una vez colocada la tapa y estabilizada la temperatura y el flujo de gas argón, se procedió a introducir la lanza en el aluminio líquido para posteriormente ajustar la velocidad de alimentación del polvo, iniciando de esta forma el tratamiento. Este equipo ha sido usado frecuentemente en el proceso de remoción de Mg y Sb en aleaciones de aluminio líquidas [4,5].

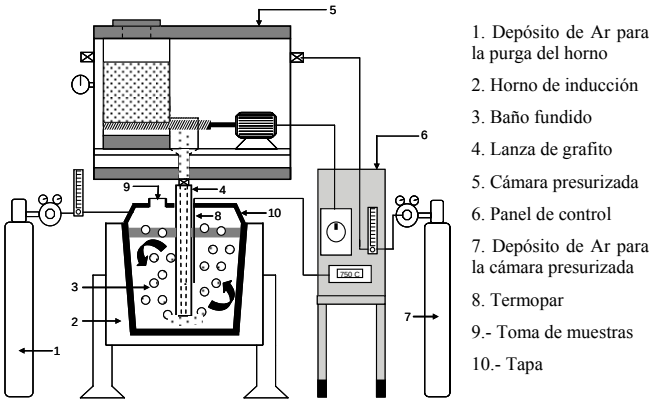


Figura 1. Esquema del equipo de inyección de polvos.

Los factores experimentales seleccionados y sus niveles fueron la temperatura (700, 750 y 800°C), contenido de magnesio inicial en la aleación (0.1, 0.6, 1.2 % e.p.), granulometría de los polvos reactivos (grueso entre 300 y 600 μm, medio entre 150 y 300 μm. y fino entre 53 y 150 μm.) y tiempo

de inyección (5, 10, 15, 20, 25, 30 minutos).

Para simplificar el proceso, los siguientes parámetros se mantuvieron constantes: cantidad de aleación liquida (8 Kg.) y relación flujo de polvo-gas acarreador (6.15 gr. de SrO/min con 12 Lts de Ar/min). La variable de respuesta fue la cantidad de estroncio recuperada en la aleación con respecto al tiempo de inyección y el grado de modificación morfológica que el silicio eutéctico gradualmente fue obteniendo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Pruebas de inyección

En relación a los resultados obtenidos en el análisis químico (ver Fig.2), se observa que el óxido de estroncio está siendo reducido por la aleación de aluminio líquido a través de un mecanismo metalotérmico, debido a que el contenido de estroncio presente en la aleación se incrementa al transcurrir el tiempo de inyección. Es importante mencionar que los resultados obtenidos en los ensayos correspondientes a la aleación con bajo contenido de magnesio (0.1% e.p.) dio como resultado una recuperación de estroncio nula, mostrando la importancia que tiene el contenido de magnesio dentro del baño de aluminio para que se lleven a cabo las reacciones de reducción del óxido de estroncio.

Es posible observar también en las gráficas de la Fig. 2, el efecto de la temperatura del aluminio durante el tratamiento de inyección de SrO, factor que al ser incrementado favorece la rapidez de recuperación de estroncio en la aleación, resultando el tratamiento a 800°C el más efectivo, debido a q los procesos que controlan la reacción son térmicamente activados. Respecto al tamaño de las partículas del óxido de estroncio que fueron inyectadas en el seno del aluminio líquido y los resultados obtenidos, se deduce que la granulometría que dio mejores resultados en cuanto a la rapidez y recuperación de estroncio, fueron las partículas de tamaño fino que se encuentran entre un rango de 53 y 150μm. de diámetro. Esto se debe a que las partículas finas ofrecen mayor superficie de contacto de reacción con el aluminio líquido comparado con las de mayor tamaño, llevándose a cabo la reacción más rápidamente.

La variación del contenido inicial de magnesio en la aleación de aluminio, permitió observar el efecto que este elemento tiene sobre la recuperación de estroncio (ver Fig. 2), obteniendo los niveles más altos de recuperación de estroncio cuando el contenido de magnesio es de 1.2% e.p. Este comportamiento ha sido estudiado por Langlais et al. [6, 7], quien explica que este fenómeno se debe a la naturaleza tensoactiva del magnesio, ya que los valores de tensión superficial de este elemento son menores a los de aluminio puro (γAl = 914 dinas/cm, γMg = 559 dinas/cm), por lo tanto, el magnesio disminuye la tensión superficial del baño de aluminio líquido lo que hace mejorar la mojabilidad entre el reactivo sólido y el metal líquido, aumentando así la cinética de las reacciones que se llevan a cabo en la interfase sólido-líquido. Este mecanismo explica la relación entre el aumento de la velocidad de recuperación del estroncio en el aluminio, con el aumento en el contenido inicial de magnesio, debido a que el proceso de inyección de sólidos involucra la interacción de la interfase sólido-líquido con los fenómenos de química de superficies y mojabilidad ya que las velocidades químicas de reacción dependen de la naturaleza de dicha interfase así como de los mecanismos de reacción. Dichas condiciones nos indican que sin una buena mojabilidad, las velocidades química y de transporte son ampliamente reducidas. En el caso extremo donde la mojabilidad entre el óxido sólido (SrO) y el reductor líquido (Al-Mg) no existe, la reacción simplemente no ocurriría [8].

3.2 Modificación

Las micrografías mostradas en la Fig. 3. corresponden al grado de modificación que adquiere el silicio eutéctico con respecto al contenido de estroncio recuperado en el aluminio, de una serie de muestras sometidas a las siguientes variables de operación: temperatura 700°C y granulometría del polvo entre un rango de 300 y 600 μm, parámetros correspondientes al nivel de recuperación de estroncio más bajos respecto al tiempo de inyección, permitiéndonos observar la evolución de la microestructura más detalladamente.

La posibilidad de usar SrO como agente modificador en las aleaciones Al-Si se ve proyectada en las micrografías de la Figura 3, en las cuales se comparan las imágenes con el sistema de valoración de la AFS [1], observando en (a) la muestra inicial, la cual presenta una microestructura típica de silicio no modificada, con agujas y placas aciculares denominada clase 1, en (b) después de 5 minutos de tratamiento, cuando el nivel final de Sr es de 0.0091% e.p. la microestructura presenta una

combinación de morfología fibrosa y laminar denominada clase 3 o modificación parcial, en (c) después de 10 minutos de inyección, cuando el nivel de Sr alcanza 0.0236% e.p. se obtiene una microestructura fibrosa, la cual corresponde a la clase 4, (d) después de 15 minutos, cuando el nivel de Sr alcanza los 0.04% e.p. la microestructura exhibe una morfología de silicio eutéctico completamente fibroso clase 5. Cabe mencionar que a condiciones de operación optimas, ese resultado puede ser alcanzado en 3 minutos de tratamiento.

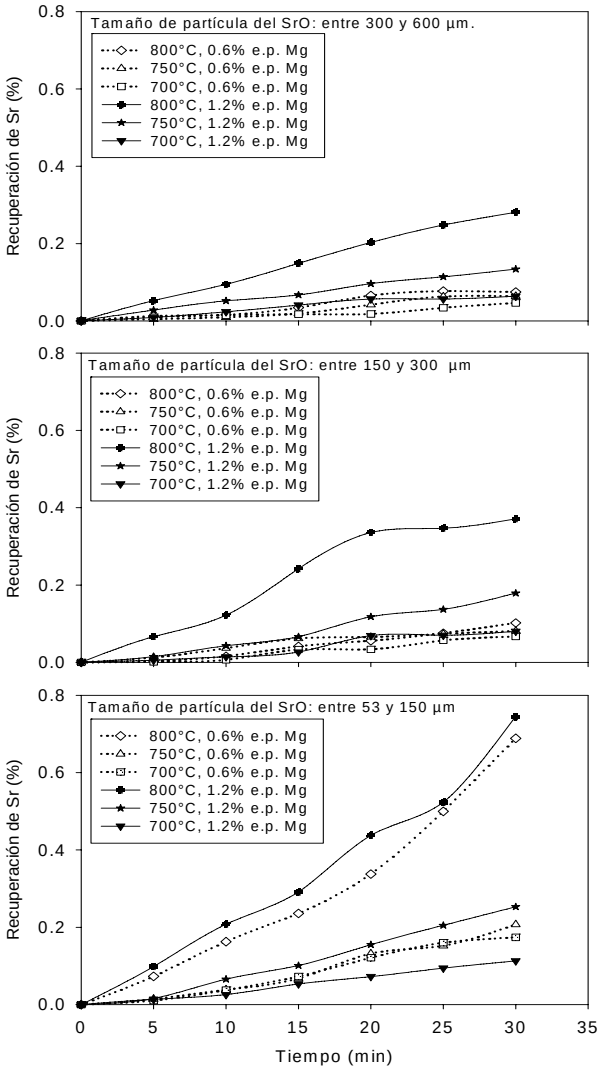
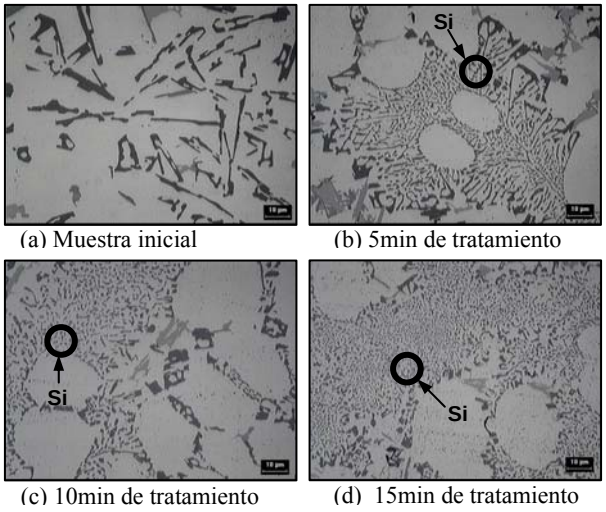


Figura. 2. Porcentaje de recuperación de Sr en función del tiempo de inyección, para las temperaturas, concentración inicial de Mg y tamaño de partícula indicado.



(a) Muestra inicial (b) 5min de tratamiento

(c) 10min de tratamiento (d) 15min de tratamiento

Figura. 3. Micrografías (1000X), mostrando la modificación microestructural del silicio eutéctico conforme aumenta la concentración de Sr en la aleación.

3.3 Estudio cinético

Como las leyes de velocidad son ecuaciones diferenciales que proporcionan la rapidez del cambio de concentración en cualquier etapa de la reacción, la integración proporciona una expresión para las concentraciones reales en un instante cualquiera. Diferentes leyes de velocidad pueden dar lugar a diferentes dependencias de la concentración respecto al tiempo, por lo que se puede encontrar la ley de velocidad real ajustando diversas predicciones a las concentraciones observadas.

Se ha establecido que la principal reacción que toma lugar durante la inyección de SrO es la siguiente:

$$SrO + Mg = MgO + Sr \qquad (1)$$

Las concentraciones de las especies son [SrO], [Mg], [MgO] y [Sr]. Recordando que la variable de respuesta es la concentración de estroncio [Sr], la velocidad de reacción *r* puede expresarse como la velocidad de cambio de concentración de estroncio o de cualquiera de las especies de interés. Considerando lo anterior, la ecuación puede escribirse como sigue:

$$d[SrO]/dt = d[Sr]/dt \qquad (2)$$

Considerando que la reacción es de primer orden:

$$-r_{Sr} = -\frac{d[Sr]}{dt} = k[Sr] \qquad (3)$$

Donde *k* es un coeficiente independiente de las

concentraciones, pero generalmente depende de la temperatura, se llama coeficiente de velocidad. La ecuación 3 se reorganiza de la siguiente forma:

$$-\frac{1}{[Sr]}d[Sr] = kdt \qquad (4)$$

Esta ecuación se integra de forma directa. Teniendo en cuenta que a t=0, la concentración de Sr es $[Sr]_0$ y a un tiempo posterior t es $[Sr]_t$ tenemos:

$$-\ln[Sr]_t = kt + \ln[Sr]_0 \qquad (5)$$

En la Figura 4, se muestran las gráficas de t(seg.) contra -ln[Sr] de los resultados obtenidos en las pruebas de inyección con polvo de granulometría fina y las 3 diferentes temperaturas de operación en la aleación con 0.6 y 1.2 % e.p. de Mg, que de acuerdo a los resultados es de primer orden, siendo este valor la potencia a la cual se elevó la concentración de un componente en la ley de velocidad (ec. 3), y la pendiente según la ecuación de cada grafica en la Figura 4, corresponde al valor del coeficiente de velocidad *k* [8].

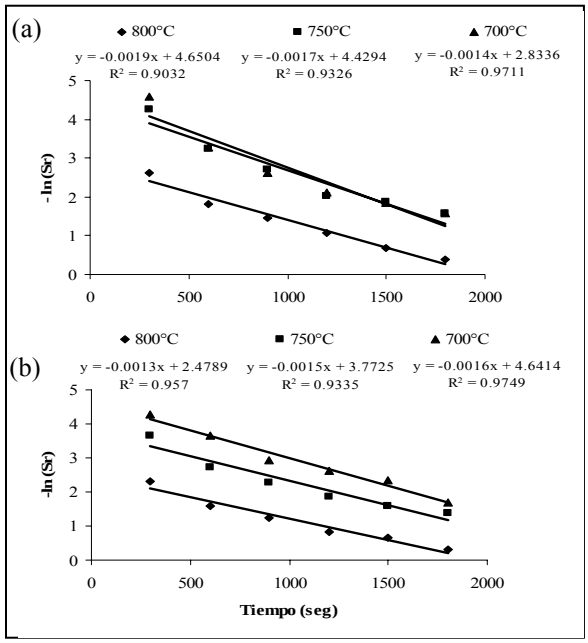


Figura. 4. Determinación del coeficiente de velocidad para una reacción de primer orden. (a) Aleación con 0.6% e.p. Mg y (b) con 1.2% e.p. Mg.

3.3.1 Energía de activación

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción esta representada por la energía de activación *E* y por el nivel de temperatura *T*. Después de calcular el efecto de la concentración sobre la velocidad de reacción, se puede calcular la variación del coeficiente cinético *k* con la temperatura por la relación de Arrhenius, ecuación 6, que se determina graficando *ln k* frente a *1/T*.

$$k = k_0 e^{-E/RT} \qquad (6)$$

Donde *E* es la energía de activación para la reacción ($Jmol^{-1}$) y R es la constante universal de los gases ($8.314\ mol^{-1}K^{-1}$).

En la Figura 5, se graficó *ln k* contra *1/T*, de las cuales se obtuvieron las pendientes de inclinación, necesarias para calcular la energía de activación mediante la relación de Arrhenius. Los resultados se muestran en la Tabla 1, estos valores indican que la variación de la temperatura afecta directamente la velocidad de reacción, además que el proceso esta dentro un rango donde la difusión es la etapa controlante [9]. También, es posible observar que la reacción en la aleación con 0.6% e.p. de Mg es más sensible a la temperatura, debido a que tiene una energía de activación mayor que la de 1.2% e.p. de Mg.

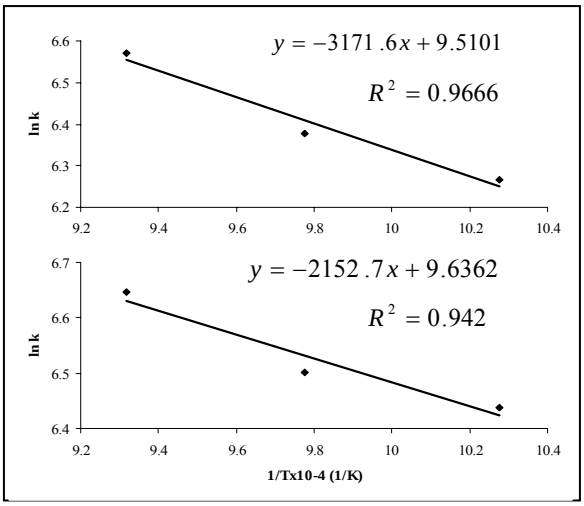


Figura. 5 Graficas de *ln k* contra *1/T* para la determinación de la energía de activación necesaria en la recuperación de estroncio para una aleación con: (a) 0.6% e.p. de Mg y (b) 1.2% e.p. de Mg.

Tabla 1. Energía de activación de la recuperación de estroncio dentro de los parámetros determinados anteriormente.

% e.p. Mg	Tamaño de partícula (μm)	Energía de activación (KJ/molK)
0.6	-150+53	26.369
1.2	-150+53	17.898

4. CONCLUSIONES

Se ha comprobado a nivel experimental, la viabilidad de recuperación de estroncio a partir de SrO para modificar el eutéctico de silicio en aleaciones Al-Si con una concentración inicial de magnesio de 0.6 y 1.2 % e.p. a través de un mecanismo de reducción metalotérmica, los cuales fueron adicionados mediante el proceso de inyección sumergida de polvos.

Se observó que los siguientes parámetros benefician la extracción de estroncio desde su óxido a través de un proceso metalotérmico obteniéndose velocidades de recuperación más altas cuando: (a) la temperatura es de 800°C, este comportamiento se explica debido a que los mecanismos que gobiernan la cinética del proceso, la difusión en la capa límite, la difusión en la capa de productos y reacción química son térmicamente activados, (b) tamaño de partículas de SrO finas (-150+53µm), debido a que estas proporcionan mayor área de contacto para la reacción.

El magnesio presente en la aleación beneficia la extracción de estroncio a partir del SrO, obteniéndose contenidos finales de Sr más altos a tiempos más cortos, con un contenido inicial de Mg en la aleación de 1.2% e.p. Se asume que el Mg esta directamente involucrado en el proceso de reducción de óxido de estroncio a estroncio metálico, razón por la cual es tan importante su presencia.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] J. E. Gruzleski, B. M. Closset, *The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys*, AFS USA (1990) pp. 1-102.

[2] Piet C. van Wiggen, *The Inventive Use of Advanced Al-Sr Rod for Accurate Modification in the Aluminum Foundry*, Transactions of the American Foundry Society, Vol. 109. 2001. pp.369-375.

[3] S. Ohguchi, D. Robertson, Kinetic model for refining by submerged powder injection: Part 1, Transitory and permanent-contact reactions, Ironmaking and Steelmaking, (1984), 11(5), pp. 262-273.

[4] R. Muñiz, Tesis de Maestría, Cinvestav-Unidad Saltillo, México, 2005.

[5] J. Castrejón, A. Flores, A Kinetic Study on the Antimony Removal of Molten Aluminum by CaSi Powder Injection, Light Metals (2000) pp. 705-710.

[6] J. Langlais and R. Harris. "Strontium Extraction by Aluminiothermic". Canadian Metallurgical Quartely. Vol. 31, No 2, 1991, pp. 127-131.

[7] J. Langlais, "Strontium Extraction by Aluminiumthermic Reduction", Thesis degree of master engineering, McGill University, Montreal Canada, 1991.

[8] O. Levenspiel; Ingeniería de las Reacciones Químicas, 2a. Edición. Editorial Reverté, Barcelona, España, 2002, pp. 393-436.

[9] J. Szekely, Rate Phenomena in Process Metallurgy". Jhon Wiley and Sons, Inc., 1971, pp. 369-371.