

## EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESION DE CLORO SOBRE LOS CLORUROS DE ALUMINIO OBTENIDOS POR CLORACION DIRECTA DE LA ALEACION 6061

Fabiola J. Alvarez<sup>a</sup>, Ana E. Bohé<sup>b</sup>, Daniel M. Pasquevich<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Comisión Nacional de Energía Atómica, Complejo Tecnológico Pilcaniyeu, Centro Atómico Bariloche, S. C. de Bariloche (8400), Argentina.

<sup>b</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Centro Atómico Bariloche.  
e-mail: [alvarezf@cab.cnea.gov.ar](mailto:alvarezf@cab.cnea.gov.ar), [bohe@cab.cnea.gov.ar](mailto:bohe@cab.cnea.gov.ar), [pasquev@cab.cnea.gov.ar](mailto:pasquev@cab.cnea.gov.ar)

Una de las formas de síntesis del cloruro de aluminio es vía la cloración directa del aluminio, de acuerdo a la siguiente reacción:  $\text{Al (s)} + 3/2\text{Cl}_2 \text{ (g)} = \text{AlCl}_3 \text{ (s,g)}$

El presente trabajo se focaliza en la preparación de cloruros de aluminio por dos métodos: reacción de una aleación de aluminio en flujo de cloro y preparación de cápsulas de la misma aleación con el gas. Se analizó la incidencia de las presiones parciales y las temperaturas del tratamiento térmico sobre las características del producto formado. Las técnicas de caracterización empleadas fueron espectroscopía dispersiva en energía (EDE) y difracción de rayos x (DRX), la evolución de la estructura fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (MEB).

**Palabras claves:** Aluminio, cloración, síntesis, cloruros.

### 1. INTRODUCCION

Entre los métodos más empleados para la obtención del cloruro de aluminio anhidro a partir de aluminio metálico se encuentra la cloración del metal fundido colocado en crisol de material refractario con cloro rociado sobre su superficie, al tratarse de una reacción exotérmica el calor liberado permite mantener al metal fundido y volatilizar al cloruro generado. [1] Otra vía de preparación es la reacción del polvo con cloruro de hidrógeno gaseoso en un tubo Vycor dentro de un horno eléctrico. [2] También se lo obtuvo por inyección de aluminio y cloro en cámara de alta temperatura (680-760°C) y finalmente el producto se combustiona con una mezcla H<sub>2</sub> – aire, para recogerlo como alúmina finamente dividida. [3] La cloración del metal mezclado con rutilo en lecho fluidizado con corriente de nitrógeno, entre 200° y 300°C, permite obtener una mezcla no aglomerada de cloruro de aluminio. [4]

En el presente trabajo los métodos utilizados para la síntesis del cloruro fueron por reacción a bajas temperaturas de la aleación de aluminio en flujo de cloro y en sistemas sellados con cierta presión de cloro, persiguiéndose como objetivo la correlación entre el efecto de la cantidad de cloro presente y la temperatura de la reacción, con la conversión alcanzada, las características del residuo remanente y el producto resultante.

Estas vías llevadas a cabo para la producción del cloruro de aluminio anhidro, constituyen procedimientos sencillos en lo que respecta a las bajas temperaturas de trabajo, ya que a pesar de la complejidad que involucra la selección de los materiales adecuados para el trabajo con gases corrosivos, se logró la hermeticidad del sistema que permitió obtener el producto deseado en las condiciones experimentales estipuladas.

Se estudia el efecto de las condiciones experimentales sobre el producto resultante su caracterización morfológica e identificación de las fases formadas.

### 2. EXPERIMENTAL

#### 2.1 Materiales

El gas utilizado fue Cloro 98.9% pureza (Indupa, Argentina). El reactivo sólido utilizado fue la aleación de Aluminio 6061, cuya composición se detalla a continuación: Mg: 0.80-1.20 % peso, Si: 0.40-0.80 %, Cu: 0.15-0.40 %, Cr: 0.04-0.35 %, Fe: 0.70 %, Zn: 0.25 %, Mn: 0.15 %, Ti: 0.15 %, Al: Resto.

Se cortaron placas rectangulares con un área superficial promedio de 108 mm<sup>2</sup> en el caso de las muestras del reactor y entre 5 y 17 mm<sup>2</sup> para las muestras de las cápsulas, estas fueron pulidas con lija al agua N°600.

#### 2.2 Procedimiento

La reacción de cloración directa de placas de AA6061 en un reactor con flujo de cloro y en cápsulas selladas a presión de cloro constante, se llevó a cabo de dos maneras:

##### 2.2.1 Sistema en flujo

Las muestras de aproximadamente 608 mg fueron colocadas en navetas dentro de un reactor de vidrio y luego introducidas en un horno eléctrico horizontal. El reactor fue purgado en una corriente de cloro de 2 l/h a presión atmosférica durante 1 hora, período después del cual se comenzó a calentar con una rampa de 19°C/ minuto, hasta alcanzar las respectivas temperaturas del experimento, a partir de allí los calentamientos se efectuaron isotérmicamente en atmósfera de cloro. La reacción se llevó a cabo a 150°,

200°, 250°, 300° y 400°C, durante períodos que iban desde los 35 min. a las 2 horas.

Debido a que los productos de reacción son higroscópicos, los polvos provenientes del reactor fueron aislados en caja de guantes y preparados en portamuestras especiales de rayos x, para evitar su hidratación.

### 2.2.2 Sistema Cerrado

En este caso las placas con una masa de 6 a 32 mg se situaron en crisoles que fueron ubicados en contenedores de vidrio cargados en el equipo de encapsulado con cloro gaseoso con presiones desde 0.8 a 74 kPa. Estos pequeños reactores sellados se sometieron a tratamientos térmicos en el rango de temperaturas entre 200° y 500°C, en un horno vertical eléctrico por intervalos que iban desde las 5 h hasta los 10 días.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1 Análisis preliminares

Debido a las diferencias respecto de los tamaños de muestras y del número de variables estudiadas en las dos formas de síntesis de los cloruros de aluminio, se analizan separadamente las condiciones consideradas en ambos casos.

#### 3.1.1 Sistema en flujo

El grado de avance de la reacción fue superior a 0.95 para todas las temperaturas de cloración. El producto fue recolectado en distintas secciones del reactor, clasificándose al mismo por zonas de diferentes temperaturas, mientras que el residuo constituido por las cenizas de la lámina de aluminio más otros subproductos, se recogía de la navecilla.

#### 3.1.2 Sistema cerrado

La conversión alcanzada no superaba el 83 % y en algunos casos no se detectaba reacción apreciable. El producto estaba constituido por una serie de polvos depositados sobre las paredes de la cápsula, cerca de la zona superior de esta, es decir en la región más fría del sistema. En el recipiente que inicialmente contenía a la aleación se recuperan los restos de la plaquita y otros subproductos.

## 3.2 Los productos de la reacción

### 3.2.1 Sistema en flujo

El cloruro de aluminio pertenece al sistema cristalino monoclinico y su hábito es pseudo hexagonal. [5] Cuando se lo obtiene puro es blanco, pero en su forma comercial puede tener una coloración amarillo o naranja. Este producto es muy delicuescente y después de un cierto tiempo en contacto con la atmósfera y la humedad ambiente empieza a formarse el hexahidrato, perteneciente al sistema cristalino romboédrico, constituido por cristales blancos a ligeramente amarillos.

Los productos que fueron recolectados en zonas de diferentes temperaturas presentaban una coloración

amarilla de diferente intensidad según la zona de donde provenían. Su caracterización por difracción de rayos x, en portamuestras cerrados, demostró que se trataba del cloruro de aluminio anhidro y en algunos experimentos aparecía el cloruro hexahidratado en los depósitos de baja temperatura (a menos de 100°C). Las mismas muestras puestas en contacto con el aire y obtenidos los difractogramas el mismo día, no exhibían hidratación importante.

Usando los parámetros de celda del cloruro anhidro; a: 5.914, b: 10.234, c: 6.148 y  $\beta$ : 108.3° [6] y después de realizar un Rietveld, se pudo compatibilizar a los productos con una estructura que exhibía un efecto muy importante de orientación preferencial en los planos del tipo (001) [7] y en los del tipo (002). En la figura 1 se presentan los difractogramas de los polvos provenientes de los experimentos a distintas temperaturas. Como se expresó anteriormente el cloruro hallado exhibía una marcada orientación preferencial en las reflexiones (001) y (002), resultando estas en todos los casos mucho más intensas que la (131), la que correspondería al 100% en intensidad relativa si no se viera dicho efecto.

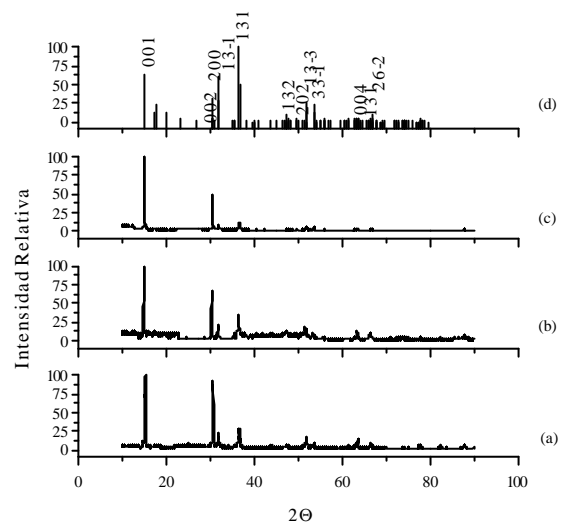


Figura 1: (a) Experimento de cloración a 150°C, (b) 250°C, (c) 400°C. (d) Patrón de difracción del  $\text{AlCl}_3$ . [8]

Haciendo uso de la técnica de espectroscopía dispersiva en energía (EDE), se efectuaron mediciones de las concentraciones de los elementos hallados en los productos de la cloración y se encontró que estaban formados en promedio por aluminio 32 % at., cloro 66 % at. y trazas de magnesio, cobre, silicio y azufre (en suma 2% at.). La composición de Al detectada era superior a la calculada para un cloruro anhidro (Al: 24.5% at., Cl: 73.5% at.), esto podría indicar que tales muestras tienen cierto grado de hidratación, que resulta similar para todas.

En el rango de temperaturas tomadas para el estudio de la reacción de cloración, la máxima temperatura a

la que se observó el primer depósito de producto sobre las paredes del reactor fue de 294°C, para una medición efectuada con una termocupla colocada externamente al reactor.

**3.2.2 Sistema Cerrado**

El producto extraído de las cápsulas era un polvo blanco, que se hidrolizaba rápidamente en contacto con la humedad ambiente. Estos depósitos fueron caracterizados por difracción de rayos x en portamuestras comunes a los fines de evaluar el grado de hidratación con la temperatura de reacción a tiempos de exposición al aire comparables.

En la Figura 2 se muestran productos obtenidos luego de diferentes tratamientos térmicos, para cápsulas cargadas con una presión de cloro de 59 kPa y para conversiones calculadas a partir de la pérdida de masa de la placa de aluminio ( $\alpha\%$ ) entre el 43% y el 58%. Del análisis de la misma puede decirse que para temperaturas superiores a 200° C siempre se detectaba una mezcla de los cloruros de aluminio: el anhidro monoclinico y la fase hidratada romboédrica. Conforme disminuía la temperatura y el grado de reacción aumentaba el producto se hidrataba más facilmente. Estas muestras exhibían el efecto de la orientación preferencial citado en los sistemas en flujo.

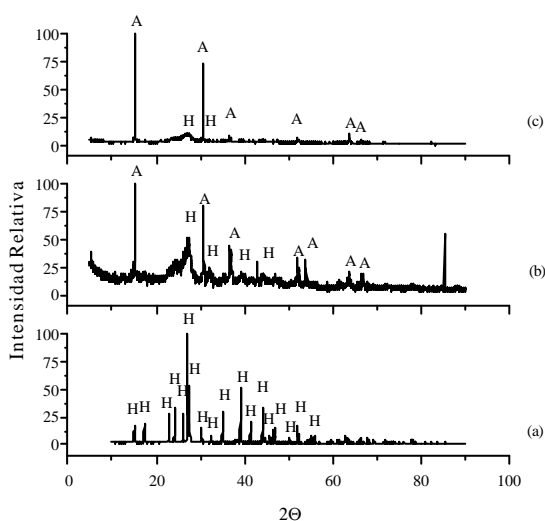


Figura 2: (a) 200°C-24 h, 52%. (b) 250°C-72 h, 51 %, (c) 350°C-24 h, 43%. A: AlCl<sub>3</sub>, H: AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O [9]

En el momento de la preparación de las cápsulas se calcularon las presiones de carga del gas cloro para un grado de conversión preestablecido de acuerdo al volumen del recipiente y a la masa del aluminio. En ninguno de los rangos de temperatura a los cuales se recogía algún producto (200°, 250°, 300°, 350° y 400°C), se detectó que la conversión superara el 86% del valor calculado. Para presiones de cloro entre los 57 y 60 kPa, se halló la máxima eficacia en la

reacción, mientras que en el intervalo de 15 a 30 kPa se lograba menor rendimiento.

Los tratamientos térmicos por períodos de más de 3 días no mostraban que aumentara apreciablemente la cantidad de aluminio que reaccionaba con respecto a tratamientos de 24 a 72 horas, para una misma temperatura de calentamiento y presión de cloro.

**3.3 Los residuos de la reacción**

**3.3.1 Sistema en flujo**

En la navecilla de vidrio se recolectaron el residuo de la plaquita de aluminio y los subproductos generados por la cloración. Estos estaban constituidos por un conjunto de cenizas muy frágiles, que presentaban un aspecto de delgadas láminas de coloración gris -oscura, con suaves tonalidades fuscias sobre la cara más expuesta al flujo del cloro (cara superior). Para las temperaturas 150° y 200°C se detectó CrCl<sub>3</sub> y AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, tanto en el lado interno como en el externo de las láminas, mientras que a 300° y 400°C, se encontraron depósitos amorfos y trazas de CrCl<sub>3</sub>. En la Figura 3 se muestra la morfología encontrada sobre la cara interna del residuo de la cloración, que se observaba constituida por grupos extensos de hojuelas con una longitud promedio entre 15 y 39 μm, aspecto que también se repite a lo largo de toda la superficie externa.

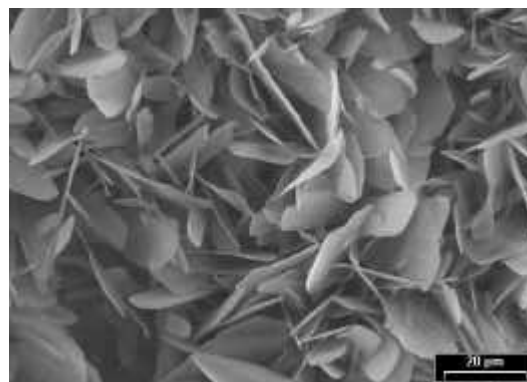


Figura 3: Restos y subproductos de la cloración a 200°C.

En la Tabla I pueden verse algunas concentraciones promedio encontradas a diferentes temperaturas, para análisis efectuados sobre hojuelas depositadas en ambas caras de las láminas, también se especifican los tamaños de estas, medidos sobre la mayor dimensión de las mismas.

	Al	Cl	Mg	Cr	Cu	L(μm)
150° C	40	54	1	2	3	33
200° C	42	53	3	1	1	26-39
250° C	50	48	-----	2	-----	15-31
300° C	49	47	1	3	-----	23-33

Tabla I: Composición de las placas en % atómico.

En otras zonas de la superficie externa se observaron crecimientos de morfología idéntica a la anterior pero con un tamaño promedio entre 2.5 y 10  $\mu\text{m}$ , con contenidos de cromo del orden del 19 % at., 7 % at. de Al, 71 % at Cl, 2% at. Mg y 1% at. de Si y Cu. Del análisis de estos resultados y de lo detectado por difracción de rayos x puede concluirse que el cromo estaba como  $\text{CrCl}_3$ , depositado sobre los restos de la lámina dándole una coloración rosácea característica de este compuesto.

### 3.3.2 Sistema Cerrado

En la muestra sometida a un calentamiento a 300° C por 48 h, se obtuvo una conversión del 18%, para una presión de cloro de 50 kPa. El aspecto era similar al observado en los materiales de la cloración del sistema en flujo a 200° y a 250° C, con la diferencia de que las hojuelas tenían menor longitud (un promedio de 7  $\mu\text{m}$ ) y estaban compuestas por : 36% at. Al, 58% at. Cl, 2% Cu y 4% at. Mg, Cr, Fe y S, formando depósitos más aislados y dejando expuestas zonas limpias del metal.

La Figura 4 muestra la plaquita de aluminio después del tratamiento térmico de las cápsulas. Para la cápsula tratada a 400° C durante 26 h, cargada con cloro a 4.5kPa, no se detectó grado de reacción apreciable del aluminio, pero pueden observarse fisuras en el metal, como consecuencia del ataque superficial, indicando que el cloro podría haberse disuelto en el aluminio. La composición medida sobre la superficie era de 93% at. de Al, 3.5% at. de Cl y 3.5% at. de Mg.

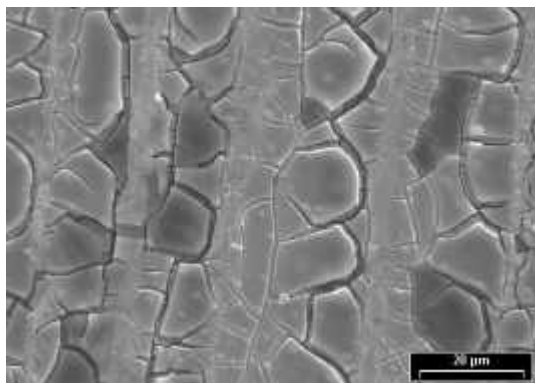


Figura 4: Superficie del metal después del contacto con  $\text{Cl}_2$  (4.5 kPa) a 400° C por 26 h.

## 4. CONCLUSIONES

Se encontró que para los sistemas en flujo, se depositaba la fase anhidra del cloruro de aluminio en las zonas del reactor cuyas temperaturas eran superiores a los 100° C, para todos los rangos de temperaturas de cloración. El residuo remanente estaba principalmente compuesto por cloruro crómico y por el hexahidrato del cloruro de aluminio, que se depositaba en forma de hojuelas, con menor tamaño a mayor concentración de cromo.

En los sistemas cerrados predominaba el cloruro de aluminio más fácilmente hidratable, sobre la forma

anhidra y para presiones de cloro inferiores a los 14 kPa o temperaturas menores a 250° C, no se formaba el cloruro. El tiempo máximo para la reacción podría considerarse de 72 horas, ya que períodos más prolongados no derivaban en una mayor conversión de aluminio. Los residuos resultaron ricos en aluminio, cloro y magnesio. En los casos en los que el grado de reacción era de más del 4% podían verse hojuelas de 7  $\mu\text{m}$  de longitud sobre zonas lisas de material que presentaban fisuras sobre la superficie.

De lo expuesto anteriormente puede concluirse que el sistema en flujo resultó ser más efectivo en lo que respecta a la producción del cloruro de aluminio anhidro, mientras que los sistemas cerrados permitieron seguir la evolución del ataque superficial de la aleación de AA6061, con el aumento de la presión parcial de cloro a temperaturas de más de 200° C, lo que marca una fuerte dependencia de la reactividad del sistema con la presión de cloro.

La menor temperatura de reacción en las cápsulas produciría cristales más pequeños, que presentarían mayor área superficial, haciendo al producto más fácilmente hidrolizable.

## 5. REFERENCIAS

- [1] C. Furnas, "Roger's Industrial Chemistry", Ed. Van Nostrand, New York, 1942, vol. 1, cap. II, p. 460.
- [2] Reporte extraído de la página de "Rhodium" en : [www.rhodium.ws](http://www.rhodium.ws).
- [3] L. S. Belknap, "Aluminum trichloride production", US Pat. 3721731, Cabot Corporation, Boston, Massachusetts, USA, 1973.
- [4] L. Piccolo, M. Ghirga, B. Calcagno, "Process for preparing aluminum trichloride", US Pat. 3812241, Societa Italiana Resine S. I. R. S. P. A., Milan, Italy, 1974.
- [5] Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, Ed. Wiley & Sons, New York, 1963, vol. 2, p.18.
- [6] S. I. Troyanov, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, **37**, 1992, pp.266-272.
- [7] A. J. C. Wilson, Structure Reports, Ed. Utrecht, IUC, 1947-1948, vol. 11, p.274.
- [8] Patrón de difracción del cloruro de aluminio anhidro simulado a partir de los parámetros de celda de la referencia [6], usando el Programa Carine Crystallography 3.0.
- [9] JCPDS, International Center for Diffraction Data. Powder diffraction File, 1997, Patrón N° 44-1473.