

Recuperación pulvimetalúrgica de viruta de aleación de magnesio AZ91D

Rodrigo Milne¹, Luciano Grinschpun¹, Matías Schneiter^{1,2} y Carlos Oldani¹

¹Departamento de Materiales y Tecnología, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina ²Instituto de Astronomía Teórica y Experimental

> Fecha de recepción del manuscrito: 11/10/2015 Fecha de aceptación del manuscrito: 28/06/2016 Fecha de publicación: 30/09/2016

Resumen—En los últimos tiempos se ha experimentado un aumento en la demanda de aleaciones de magnesio en la industria aeroespacial y automotriz debido a su bajo peso. La reducción de peso se considera la mejor opción para disminuir el consumo de combustible y las emisiones de CO₂. El presente trabajo tuvo como objetivo el desarrollo de un método que permita la recuperación de la viruta de aleación de magnesio AZ91D, producto del mecanizado de autopartes mediante técnicas de pulvimetalurgia, con la finalidad de poderlo aplicar en componentes estructurales aeroespaciales. Las variables analizadas fueron: granulometría del polvo, presión de compactación y condiciones del sinterizado. Se determinó experimentalmente el valor óptimo de cada variable evaluando la resistencia máxima a la compresión del producto final. Luego se utilizó este material como matriz para la fabricación de un material compuesto de matriz metálica fue de 220MPa y corresponde a probetas fabricadas con polvo de granulometría -90µm, compactadas a 575Mpa, sinterizadas a 600°C durante 2hs. Por su lado, el material compuesto que mejores propiedades brindó fue aquel con un 10% en peso de hidruro de titanio como refuerzo. Esto permitió obtener una resistencia máxima a la compresión de 315MPa.

Palabras clave-Pulvimetalurgia, aleaciones de magnesio, viruta, reciclado.

Abstract—In recent years there has been an increase in demand for magnesium alloys in the aerospace and automotive industry due to their low weight. Weight reduction is considered the best option to reduce fuel consumption and CO_2 emissions. This study aimed to develop a process for the recovery of shaving chips of AZ91D magnesium alloy, from auto parts machining products, throwgh powder metallurgy techniques for the application to aerospace structural components. The variables analyzed were: granulometry of the powder, compactation pressure and sintering conditions. The optimum value of each variable was determined experimentally by evaluating the maximum compressive strength of the final product. This material was then used for making a metal matrix composite which was reinforced with ceramic and metallic materials. The maximum compressive strength obtained, for the metal matrix, was 220MPa and corresponds to samples made with powder granulometry -90µm, compacted at 575MPa, sintered at 600 °C for 2 hours. In turn, the composite material that gave better properties was the one reinforced with 10% in weight of titanium hydride. The maximum compressive strength obtained was 315MPa.

Keywords- Powder metallurgy, magnesium alloys, shaving chips, recycled

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de magnesio son las de menor densidad dentro de las aleaciones metálicas estructurales que se comercializan en la actualidad. Por esta razón son una excelente opción para los diseños de ingeniería en donde el peso es una variable crítica [1]. Las aleaciones de magnesio son las más demandadas por la industria aeronáutica y aeroespacial debido a sus excelentes propiedades mecánicas: baja densidad, buena resistencia mecánica, buena resistencia a la corrosión, actúa como blindaje electromagnético y excelente conductividad térmica. Todas estas características colocan a las aleaciones de magnesio como la mejor opción al momento de diseñar componentes

Dirección de contacto:

de vehículos aeroespaciales y terrestres. La de mayor uso es la denominada AZ91D compuesta por un 9% de aluminio y un 1% zinc. Su baja densidad, un 30% menor a la del aluminio, permite desarrollar estructuras más livianas acompañado, como consecuencia, de una disminución del consumo de combustible y por lo tanto de emisiones de gases de efecto invernadero [2]. Por su parte, la industria automotriz también hace uso de las aleaciones de magnesio. En nuestro país se busca aumentar el porcentaje de piezas de aleaciones de magnesio de industria nacional [3]. A principios de la década del 30, la fábrica Volkswagen empezó incluir en sus vehículos piezas de magnesio colado. Los volúmenes de viruta que se producen en los centros de mecanizado de nuestro país son de aproximadamente 400 toneladas al año [4]. Tienen principalmente su origen en las operaciones de mecanizado que se llevan a cabo para el terminado de las piezas o conjuntos. La creciente demanda de piezas de aleaciones de magnesio trae aparejado la dificultad que implica el almacenamiento de la viruta y el

Rodrigo Milne, Avenida Vélez Sarsfield 1611 Ciudad Universitaria, X5016 CGA. Tel: 4334414, rodrigomilne@gmail.com

impacto medio ambiental. A tal efecto es que la legislación vigente Nacional y Provincial enmarcan alas virutas de magnesio como material peligroso, prohibiendo su almacenamiento en las instalaciones industriales y su enterramiento a cielo abierto [5]. Esto es debido principalmente al contenido de los líquidos utilizados como refrigerantes durante el mecanizado de piezas, que pone en riesgo de contaminación a los suelos y napas acuíferas. Por otro lado, el magnesio es un material altamente ávido de oxígeno y esta reacción es fuertemente exotérmica, lo que lo hace pirofosfórico cuando la viruta es fina. Además, reacciona con la humedad del aire liberando hidrógeno gaseoso, aumentando el riesgo de incendio.

En este trabajo se propone una vía pulvimetalúrgica de recuperación de la viruta. Esta consta de varias etapas (limpieza, molienda, prensado, sinterizado) que son estudiadas y definidas las condiciones óptimas de cada una. Si bien este proceso ya fue utilizado por varios autores [6-10], estos estudios se hicieron a partir de polvos puros de magnesio o sus aleaciones. No se encontraron antecedentes para la recuperación de viruta de AZ91.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Lavado de la viruta

La viruta de AZ91 utilizada como materia perima, viene contaminada con aceites minerales livianos resultado del proceso de mecanizado y se presenta en la forma de briquetas. El aspecto de las virutas es de laminillas de pequeño espesor (fig.1).



Fig. 1: Viruta utilizada como materia prima.

La primera etapa de lavado de la viruta fue primordial debido a que la presencia de líquidos lubricantes impiden una correcta molienda, provocando un aglutinamiento del polvo y dificultando su tamizado. Se utilizaron distintos métodos de limpieza con agitación mecánica y con agitación por ultrasonido. En ambos casos se probó con distintos solventes: alcohol, nafta, acetona y agua con detergente no iónico.

Molienda

La molienda se realizó en un molino a barras en atmósfera de argón. Los tiempos de molienda fueron de una hora, con cargas de 15gr de viruta limpia. Esto se corresponde a una relación masa rodillos: viruta de 400:1. Volúmenes mayores de viruta resultaban en un abarrotamiento del molino.

Una de las variables que se examinó con detalle fue la granulometría del polvo resultante de la molienda. Específicamente se estudió el efecto de esta variable en las propiedades mecánicas del material final. La caracterización del polvo se realizó mediante tamices normalizados con aperturas de: 500µm, 250µm, 125µm y 90 µm. Se realizaron muestras con el polvo con granulometría mayor a un determinado tamiz, entre dos tamices consecutivos, que nombraremos como +g, donde la g representa la apertura del tamiz donde quedó el polvo. También se hicieron muestras con todo el polvo pasante a un determinado tamiz, nombrándolos como -g.

Compactación

Con las diferentes granulometrías, se procedió a la compactación del polvo. La matriz utilizada consistió en dos pistones que se deslizan coaxialmente dentro de una matriz con cavidad cilíndrica. Por razones constructivas la presión máxima admisible de la matriz es de 600MPa.

Para la compactación del polvo la matriz se cargó con 0,8gr de polvo en cada oportunidad. La longitud final de las muestras obtenidas variaba según la presión de compactación. La compactación se realizó con una maquina universal de ensayos marca AMSLER 57/480 de 20Tn de capacidad. De manera de poder determinar la densidad en verde de las probetas se midieron sus dimensiones y su peso. Las dimensiones fueron relevadas con un micrómetro analógico marca: MITUTOYO, Resolución 0,001mm. El pesado de la probeta se realizó en una balanza electrónica marca: OHAUS, Mod: Pioneer, Resolución 0,01gr.

Sinterizado

Luego de compactado el polvo y obtenido el verde se procedió al tratamiento térmico. El horno que se utilizó fue de tipo mufla marca: O.R.L con control automático de temperatura, al que se le adaptó una tapa que permitía la introducción de la cámara (retorta) con las muestras. El sinterizado se realizó siempre a una temperatura de 600 °C y con tiempos variables entre 1 y 3 horas. La atmósfera de tratamiento consistió en un barrido continuo de argón de alta pureza (Linde 5.0).

Reforzamiento

En una segunda etapa del estudio, se procedió a incorporar partículas de refuerzo a la matriz de AZ91 con el fin de mejorar las propiedades mecánicas del material. Para esto, se utilizaron polvos de TiH₂ (tamaño de partícula menor a 40 μ m, Sigma Aldrich), SiC (tamaño de partícula menor a 15 μ m) y Al₂O₃ (tamaño de partícula menor a 1 μ m, Boheler).

Caracterización

El material se caracterizó mediante ensayos de compresión y micro dureza y metalografía. Para esta última se utilizó un microscopio confocal, marca OLYMPUS LEXT OLS4000 y un microscopio de barrido electrónico (SEM) con EDS, marca: FE-SEM Σigma, ambos del laboratorio LAMARX, FAMAF-UNC.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Lavado

Los mejores resultados se obtuvieron por agitación mecánica con agua y detergente [4].

La secuencia fue la siguiente:

- agitación mecánica (de 15gr de viruta) en 500cm³ de agua más 20cm³ de detergente durante 1.5 minutos.
- escurrido en malla metálica para retirar la emulsión.
- agitación mecánica en 500cm³ de agua durante 1.5 minutos.
- Repetición de pasos 2 y 3.
- secado en horno ventilado durante 2 horas a 60°C

Molienda y compactación

En la fig. 2 se presenta la relación entre apertura nominal del tamiz [µm] y la densidad en verde [g/cm³] para distintas presiones de compactación. Las presiones de compactación que se utilizaron fueron de575MPa, 478MPa y 382MPa que se corresponden, según el área del pistón de la matriz, a cargas de 30000N, 25000N y 20000N respectivamente. Como se ve en la fig. 2, las probetas fabricadas con partículas de granulometrías mayores o iguales al valor indicado (+g) experimentan una disminución de la densidad a medida que las partículas se hacen más pequeñas, para iguales presiones de compactación. Esto puede atribuirse a que partículas más pequeñas poseen un área total de puntos de contacto mucho mayor y por lo tanto mayor rozamiento entre partículas lo cual dificulta la densificación. Distinto es el comportamiento de la curva para granulometrías menores o iguales al valor indicado (-g), donde la densidad se mantiene prácticamente constante con la disminución del tamaño de partícula. La mayor densidad (1,63g/cm³) se obtuvo con partículas de granulometría -90µm y presión de compactación de 575MPa. Esto representa el 93% de la densidad teórica. De la fig. 3 se concluye que presiones de compactación mayores se traducen en densidades en verde mayores.

Es de hacer notar la influencia que las condiciones ambientales, específicamente la humedad, tiene sobre la molienda y posterior tamizado. Se pudo determinar que el porcentaje de polvo que pasó un determinado tamiz fue susceptible a las condiciones de humedad ambiente. La humedad ambiente causa que las partículas más finas se aglutinen. El porcentaje de polvo, resultado de una molienda con viruta previamente secada, pasó, en promedio, un 15% más cada tamiz. Por tal motivo, a la viruta se le realizaba un secado a 50°C durante 10 minutos antes de comenzar la molienda. En la fig.3 se pueden observar los porcentajes de polvo que pasan un determinado tamiz para dos condiciones: con secado y sin secado.

Con motivo de mejorar la densificación del verde se probó lubricar la matriz antes de introducir el polvo. En la fig. 4 se presenta la evolución de la densidad para distintas presiones de compactación, para dos condiciones: matriz lubricada y matriz sin lubricar, ambas de doble efecto. Los ensayos se realizaron con un polvo de granulometría $+120\mu m$. La lubricación de la matriz no muestra un efecto significativo que justifique su uso.



Fig. 2: Influencia de la granulometría del polvo en la densificación



Fig. 3: Influencia del secado en la molienda





Análisis del polvo

En la fig. 5 se ven las características de las partículas de polvo de grano $-90 \mu m$, vistas con microscopía confocal.



Las partículas sonde forma irregular, algo característico de la molienda mecánica. Se pudo observar que coexisten partículas de muy bajo espesor (tipo láminas) con partículas equiaxiales. El hecho de que existan partículas de distinto espesor podría atribuirse a soldaduras en frío que se podrían producir durante la molienda.

Resistencia a la compresión

La fig.6muestra la variación de la tensión máxima en compresión (UCS) con la apertura del tamaño de tamiz $[\mu m]$. Las condiciones de sinterizado fueron: temperatura de 600°C (temperatura adoptada como resultado de trabajos anteriores [11]), tiempo de sinterizado 1 hora. Cada curva se corresponde a un valor específico de presión de compactación. Se puede ver que, en general, las curvas experimentan una disminución de la UCS a medida que la partícula disminuye su tamaño. La curva para 575 MPa muestra en la parte inicial que la UCS prácticamente no varía y luego decae como en los otros casos.

Esto podría atribuirse a que a medida que la partícula disminuye en tamaño, aumenta el área expuesta (para igual masa de partículas) incrementando la posibilidad de oxidación. La película de óxido podría ser barrera para la difusión, dificultando la sinterización del polvo.

Sí se observa cierta influencia de la presión de compactación ya que los valores más elevados de UCS se obtuvieron con las muestras prensadas a 575 MPa. La disminución de la UCS con la disminución de la presión de compactación se debería a que presiones mayores aumentan los puntos de contacto entre las partículas y mejoran las posibilidades para que el material difunda, formando cuellos entre las partículas durante la sinterización.



Fig. 6: Variación de la UCS con la granulometría.

Con el objetivo de determinar la influencia del tiempo de sinterizado en las propiedades mecánicas de las probetas, se realizó el barrido de dicha variable en el rango de 1-3hs. Se adoptó como temperatura de sinterizado un valor de 600°C y una presión de compactación de 575 MPa. La fig. 7 muestra la variación de la UCS con el tamaño de grano para los distintos los tiempos de sinterizado. Los tamaños de grano corresponden a valores mayores o iguales del indicado en el gráfico (+g). Para tiempos de 1y 2hs el comportamiento es el mismo, aumenta la UCS con la disminución del tamaño de la partícula hasta un tamaño de 125µm para luego descender. Distinto es el comportamiento mecánico de las probetas sinterizadas 3hs; se observa que la UCS aumenta con la disminución de tamaño de partícula, alcanzando un máximo de 222 MPa, correspondiente a un tamaño de partícula +90µm.



De igual manera se procedió para probetas fabricadas con tamaños de partícula igual o menor al valor indicado en la gráfica, tratadas en las mismas condiciones anteriores. La fig.8 representa la relación entre la UCS y tamaño de partícula. El comportamiento de las probetas sinterizadas a lh, 2h y 3h es similar. La UCS prácticamente no varía para partículas grandes para luego aumentar para partículas de -90µm. La máxima UCS obtenida fue de 227 MPa para probetas fabricadas con polvo de tamaño-90 μ m y sinterizadas a 600°C durante 2 o 3 h.



FCEFYN Pricula de A2910 100 µm 1 h 2 h 100 µm 3 h

REVISTA

Los resultados muestran que, en general, mayores tiempos de sinterizado aumentan las propiedades mecánicas. Esto se corresponde con el mayor tiempo que tienen las partículas para la difusión durante el sinterizado, generando un material más compacto. Probetas de granulometría -g mostraron un mejor comportamiento para partículas más finas. Polvos de granulometrías -g, están compuestos por partículas de una gran variedad de tamaños y por tanto los puntos de contacto son mayores. Además de haber más puntos de contacto para la formación de cuellos, durante la compactación existen mayores posibilidades de que la capa de óxido se fracture.

Con el objetivo de poder relacionar las propiedades mecánicas con el grado de porosidad residual, en la fig.9 se muestra la comparación de las micrografías para las probetas que se fabricaron con granulometrías -90 μ m durante 1, 2 y 3h a 600°C. Se observa que las probetas que fueron sinterizadas 2hs y 3hs presentaron prácticamente la misma porosidad. Distinto es el caso de la sinterizada durante 1h, la cual presentó una mayor porosidad (fig. 9). Estas observaciones concuerdan con los datos de ensayos de UCS mostrados en la fig.8 donde las probetas sinterizadas 2h y 3h presentan similares UCS y mayores a la sinterizada 1h.

En base a los resultados hasta aquí obtenidos se puede decir que las mejores propiedades se obtienen con la siguiente combinación de variables:

- Temperatura de sinterizado: 600°C
- Tiempo de sinterizado: 2 h
- Tamaño de partícula: -90µm
- Presión de compactación: 575MPa

Refuerzo mediante agregado de partículas

Con la idea de mejorar la UCS del material, se procedió a la mezcla del polvo de aleación AZ91D con distintos porcentajes en peso de otros polvos. Los polvos usados fueron: hidruro de titanio, carburo de silicio y oxido de aluminio. El TiH2 se descompone a temperaturas mayores a 200 °C dejando como producto de la reacción, partículas de Ti (incorporadas a la matriz metálica) y la evolución del H2gaseoso. Las mezclas se realizaron en porcentajes de 5%,10% y 20%. En la fig.10 se puede observar el comportamiento de la UCS en función del porcentaje en peso del agregado.

Fig. 9: Micrografías de muestras sinterizadas a 1, 2 y 3 h.



Fig. 10: Variación de la UCS con el agregado de partículas reforzadoras.

Tanto el agregado de titanio como de carburo de silicio se traduce en un aumento de la UCS, mucho más marcada para el titanio. Por su lado el óxido de aluminio produce una disminución de la UCS. El máximo valor que se obtuvo fue de 315 MPa para un 20% de titanio. Esto podría atribuirse al mayor tamaño de las partículas de titanio, ya que el refuerzo de titanio es relativamente grande. El mecanismo actuante sería la transferencia de carga de la matriz al refuerzo y no tanto el anclaje de dislocaciones. Ambas contribuciones causan un gran endurecimiento que se traduce en elevadas propiedades mecánicas. La diferencia en tensión de rotura para agregados de 20% y 10% de titanio es menor al 1%, por lo tanto se adopta como valor recomendado un porcentaje de 10% (de ahora en más MMC10% ti).



Fig. 11: MicrodurezaVickers en un corte longitudinal de las probetas.

Con el objetivo de poder mensurar el endurecimiento alcanzado en las muestras MMC10%ti, se procedió a la medición de la dureza de la probeta. Para ello se realizó un corte, generando un plano, que contiene al eje axial de la probeta. Sobre ese nuevo plano se midió microdureza Vickers. Para poder contrastar este valor es que se procedió de igual manera con una probeta sin titanio (solo matriz AZ91D), utilizada como testigo. Los resultados se pueden ver en la fig. 11.

Las curvas dan cuenta de la mayor dureza en los extremos de la probeta, disminuyendo gradualmente hacia el centro. Esto se debe a la inhomogénea distribución de presiones durante el compactado. A pesar de que este paso se realiza en una matriz de doble efecto uniaxial, de la gráfica se puede ver que hay mayor compactación en los extremos y disminuye hacia el centro dejando un verde con mayor porosidad en esta zona.

Microscopía electrónica

A continuación se muestra un apilado de imágenes obtenidas con EDS-SEM indicando (en diferentes colores) los elementos químicos presentes y las regiones donde se encuentran (fig. 12).La referencia de cada elemento se encuentra detallado en la parte inferior izquierda de la imagen.

La fig. 13 corresponden al espectro de masa de la superficie de la muestra obtenida con el espectrómetro EDS del equipo MEB.

De las micrografías y espectrografías anteriores se pudo establecer que además de los elementos principales correspondientes a la aleación (magnesio, aluminio y zinc), se encuentran presentes una pequeña fracción de partículas de otra naturaleza como hierro y bromo. El hierro se podría atribuir a contaminación del molino utilizado en la molienda y el bromo como constituyente del aceite utilizado en el mecanizado. El titanio, representado en color rojo, se puede ver ubicado en los bordes de las partículas de AZ91D. Esto muestra que las condiciones de mezcla de los polvos de AZ91D y titanio producen una distribución homogénea de las partículas del refuerzo en la matriz. Coincidiendo con las fronteras de las partículas originales de AZ91D se encuentra mayor concentración de oxígeno, que tendría su origen en las capas de óxido presentes en la superficie de las partículas de polvo originales.



Fig. 12: Micrografía color de la muestra MMC10% ti.



Fig. 13: Espectro de masa de la superficie de la muestra MMC10%ti.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de las experiencias realizadas en el presente trabajo permitieron extraer las siguientes conclusiones:

 Es posible la recuperación por vía pulvimetalúrgica de la virutas de aleación de magnesio AZ91D, producto de piezas de ese material.



- La granulometría del polvo que permite alcanzar los mejores valores de UCS consiste en partículas menores a 90 μm.
- Presiones de compactación de 575MPa se tradujeron en densidades de un 93% de la densidad teórica.
- Tiempos de sinterizado de 2h fueron suficientes para lograr un sinterizado completo.
- Con las mejores condiciones del proceso pulvimetalurgico actual, se alcanzó el máximo valor de UCS = 226 MPa para las muestras de aleación AZ91D.
- Las partículas de titanio incorporadas mediante el agregado de un 10% en peso de TiH₂, quedan homogéneamente distribuidas en la matriz de aleación de magnesio.
- El refuerzo de partículas de titanio produce un aumento de un 40% en la tensión máxima a la compresión, respecto del material sin refuerzo, alcanzando una UCS = 313MPa.

REFERENCIAS

- Hombergsmeier E. (2007) "Magnesium for aerospace applications".http://www.materials.manchester.ac.uk/pdf/research/la test/magnesium/elke_hombergsmeier_AEROMAG%20Paper_07.pd <u>f</u> (consulta: 7/07/2015)
- Ordóñez Jiménez J. (2015), "Magnesio: El material más ligero de la metalmecánica", <u>http://www.metalactual.com/revista/25/materiales_magnesio.pdf</u> (consulta: 7/7/2015)
- [3] Tecnología e Innovación Productiva. Ministerio de Ciencia y Tecnología. Plan operativo 2013-2016. <u>http://www.argentinainnovedora2020.mincyt.gob.ar/?wpfb_dl=58</u> (consulta: 25/7/2015)
- [4] Lucci R. (2015), "Reciclado de magnesio: recuperación por fundición de la aleación AZ91 a partir de virutas de mecanizado y evaluación de sus propiedades", en Tesis Doctoral, FCEFyN, Universidad Nacionald de Córdoba
- [5] Ley Nacional Nº 24.051 "Residuos Peligrosos", Boletín Oficial de la República Argentina. Buenos Aires, 17 enero de 1992.
- [6] Pérez P., Garcés G. y Adeva P. (2004), "Mechanical properties of a Mg-10 (vol.%) Ti composite", Composite Science and Technology, vol. 64, pp. 145-151
- [7] Cay H., Xu H. y Li Q. (2013), "Mechanical behavior of porous magnesium/alumina composites with high strength and low density", Materials Science ang Engineering A, vol. 574, pp. 137-142
- [8] Zhang Z., Yu H., Chen G., Yu H. y Xu C. (2011), "Correlation between microstructure and tensile properties in powder metallurgy AZ91 alloys", Materials Letters, vol. 65, pp. 2686-2689
- [9] Bettles C. (2008) "Magnesium Powder Metallurgy: Process and Materials Opportunities", Journal of Materials Engineering and Performance vol. 17, nº 3, pp. 297-301
- [10] Lee D., Suh B., Kim B., Lee J. y Lee C. (2007), "Fabrication, microstructures, and tensile properties of magnesium alloy AZ91/SiCp composites produced by powder metallurgy", Materials Science and Technology Vol. 13, nº 7, pp. 590-595
- [11] Oldani C., Schneiter M., Grinschpun L., Milne R. y Prudencio R.(2014), "Sinterizado de viruta de magnesio AZ91D", en Anales del IV Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica CAIM 2014, Resistencia, Chaco