

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS,
FÍSICAS Y NATURALES

ESCUELA DE INGENIERÍA AERONÁUTICA

**Recuperación pulvimetalúrgica de
aleación de magnesio AZ91D con fines
estructurales**

RODRIGO MILNE

INGENIERÍA AERONÁUTICA

DIRECTOR: ING. GRINSCHPUN LUCIANO

CÓRDOBA, OCTUBRE DE 2015

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 baja densidad. La reducción de peso se considera la mejor opción para disminuir el consumo de combustible y las emisiones de CO₂. Este Proyecto Integrador tuvo como objetivo el desarrollo de un método de recuperación de la viruta de aleación de magnesio AZ91D producto del mecanizado de carcasas de cajas de velocidades mediante técnicas de pulvimetalurgia con la finalidad de poder aplicarse en componentes estructurales aeroespaciales. Mediante la evaluación y ajuste empírico de cada una de las variables involucradas en el proceso y el agregado de partículas de refuerzo se lograron propiedades mecánicas de hasta el 80 % con respecto al material de fundición.

Índice general

Resumen	II
Tabla de Contenidos	IV
Lista de Figuras	VI
Lista de Tablas	VIII
Agradecimientos	X
1. Introducción	1
1.1. Aspectos generales que motivaron la tesis	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Hipótesis de trabajo	2
1.4. Actividades y metodologías de Tesis	3
1.4.1. Limpieza de la viruta	3
1.4.2. Estudio de las variables involucradas	3
1.4.3. Refuerzo mediante el agregado de partículas	3
1.4.4. Caracterización física y química	3
1.4.5. Evaluación Final de los Resultados	4
2. Reciclado	5
2.1. Generalidades	5
2.1.1. Historia	5
2.1.2. Descripción General Del Magnesio	5
2.1.3. Designación de las aleaciones de Magnesio	7
2.1.4. Composición química, Propiedades mecánicas y Físicas de la aleación AZ91D	7
2.1.5. Cualidades de la aleación AZ91D	8
2.1.6. Aplicaciones Aeronáuticas	9
2.1.7. Origen De La Viruta	11
2.1.8. Importancia Del Reciclado	13
3. Pulvimetalurgia	15
3.1. Generalidades	15
3.2. Procesos en la Pulvimetalurgia	16
3.2.1. Producción de polvos Metálicos	16
3.2.1.1. Forma, tamaño y distribución de las partículas	16

3.2.2.	Compactado	17
3.2.2.1.	Densificación	18
3.2.2.2.	Distribución de densidad	20
3.2.3.	Sinterizado	22
3.3.	El proceso de sinterizado	23
3.3.1.	Fuerza motriz de la sinterización	24
3.3.2.	Etapas de la sinterización	27
3.3.3.	Mecanismos de sinterización	29
3.3.3.1.	Difusión superficial de vacancias	31
3.3.3.2.	Sinterizado en presencia de fase líquida	32
3.3.3.3.	Evaporación - condensación	33
3.3.4.	Película de óxido	34
3.3.5.	Atmósfera de sinterizado	34
4.	Materiales y métodos	37
4.1.	Materiales	37
4.1.1.	Viruta	37
4.1.2.	Partículas de refuerzo	38
4.2.	Método	39
4.2.1.	Lavado y secado de la viruta	39
4.2.2.	Molienda mecánica	39
4.2.3.	Tamizado	40
4.2.4.	Prensado	41
4.2.5.	Tratamiento térmicos	42
4.2.6.	Ensayos mecánicos, micrografía y espectroscopia	43
5.	Resultados y discusión	47
5.1.	Matriz AZ91D	47
5.1.1.	Propiedades Mecánicas	47
5.1.2.	Micrografías	55
5.1.3.	Análisis del polvo	58
5.2.	Refuerzo mediante agregado de partículas	59
5.2.1.	Propiedades mecánicas	59
5.2.2.	Micrografías	62
5.3.	Comparación con otros métodos de reciclado	71
6.	Conclusiones	75
6.1.	Conclusiones finales	75
6.2.	Trabajo futuro	76
A.	Porosidad superficial con MATLAB	77

Índice de figuras

2.1. Diagrama de fase Al-Mg	9
2.2. Aplicaciones Aeronáuticas de aleaciones de magnesio	10
2.3. Aplicaciones Aeronáuticas de aleaciones AZ91D	11
2.4. Cajas de velocidades	13
3.1. Características de las partículas	17
3.2. Tipos de compactado	18
3.3. Curva de densidad en verde Vs. presión de compactación	19
3.4. Distribución axial de la densidad en verde	20
3.5. Distribución radial de la densidad en verde	21
3.6. Etapas del sinterizado	22
3.7. Proceso de pulvimetalurgia	22
3.8. Energía superficial	25
3.9. Etapas del sinterizado	28
3.10. Evolución de la densidad en el tiempo	28
3.11. Mecanismos y caminos de transporte	30
3.12. Concentración de vacancias	31
3.13. Sinterizado en fase líquida	32
3.14. Sinterizado supersólidos	33
3.15. Evaporación - Condensación	34
4.1. Briquetas y viruta	38
4.2. Molienda	40
4.3. Tamizado	41
4.4. Matrices	42
4.5. Horno	43
4.6. Micrografía y Espectroscopia	44
4.7. Binarización de imágenes	45
5.1. Densidad en verde en función de la granulometría del polvo	48
5.2. Matriz con y sin lubricación	49
5.3. Curva granulométrica	50
5.4. UCS Vs. tamaño de grano +g	51
5.5. UCS Vs. tiempo de sinterización, polvo de grano +g	53
5.6. UCS Vs. tiempo de sinterización, polvo de grano -g	54
5.7. Fractura	55
5.8. Micrografías: probetas de grano $< 90\mu\text{m}$	56
5.9. Porosidad Vs. tiempo de sinterización	57

5.10. Polvo de grano $-90\mu\text{m}$	58
5.11. UCS Vs. porcentaje en peso de refuerzo	60
5.12. Dureza	61
5.13. Micrografías del material compuesto	62
5.14. Micrografías realizadas con microscopio FE-SEM Σ	63
5.15. Micrografías del ataque químico	65
5.16. Micrografías realizadas con Espectrómetro EDS	66
5.17. Micrografías realizadas con Espectrómetro EDS	67
5.18. Espectrografía	68
5.19. Espectrografía de zonas Spectrum8 y Spectrum9	69
5.20. Micrografía de zona Map Data 2	70
5.21. Espectrografía de zona Map Data 2	70

Índice de cuadros

2.1. Composición química de la aleación AZ91D	7
2.2. Propiedades mecánicas de la aleación AZ91D	8
2.3. Otras propiedades de la aleación AZ91D	8
2.4. Clasificación de la chatarra de magnesio según Magnesium Elektron	12
3.1. Tipos y mecanismos de sinterización	29
5.1. Comparación con otros métodos de reciclado	72

Agradecimientos

A mi familia...

Agradezco a Carlos, Matías y Luciano por su apoyo y consejos ...

Capítulo 1

Introducción

1.1. Aspectos generales que motivaron la tesis

Las aleaciones de magnesio son las de menor densidad dentro de las aleaciones metálicas 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 mecánicas, 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 de vehículos aeroespaciales y terrestres. La de mayor uso es la denominada AZ91D compuesta por un 9% de aluminio y un 1% de zinc. Su baja densidad, un 30% menor a la del aluminio, permite desarrollar estructuras más livianas acompañado, como consecuencia, de una disminución de 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. A principios de la década del 30, la fábrica Volkswagen empezó incluir en sus vehículos piezas de magnesio colado [3]. En nuestro país se busca aumentar el porcentaje de piezas de aleaciones de magnesio de industria nacional [4]. Los volúmenes de viruta que se producen en los centros de mecanizado de nuestro país son de aproximadamente 400 toneladas al año [5]. Tienen principalmente su origen en la necesidad de cumplir con las tolerancias dimensionales que el conjunto exige. Esta creciente demanda de piezas de aleaciones de magnesio trae aparejado la dificultad que implica el almacenamiento de la viruta y el impacto medio ambiental. A tal efecto es que la legislación vigente Nacional y Provincial enmarcan al magnesio como material peligroso, prohibiendo su almacenamiento en las instalaciones industriales y su enterramiento a cielo abierto [6].

Esto es debido principalmente a dos razones. El contenido de diferentes metales como así de aceites, provenientes de la refrigeración durante el mecanizado, pone en riesgo de contaminación a los suelos y napas acuíferas. Por otro lado, el magnesio es un material altamente ávido de oxígeno y por lo tanto pirofórico. Además, reacciona con la humedad de aire liberando hidrógeno gaseoso aumentando el riesgo de incendio. En respuesta a estas dificultades es que surge la necesidad de la recuperación de la viruta AZ91.

Trabajos anteriores trataron esta temática por caminos diferentes. Una línea fue la recuperación mediante fusión en baño de sales [5]. Lucci (2015) demostró que la recuperación es posible pero con algunos resultados no deseados como: mayor presencia de poros e inclusiones respecto de la aleación estandarizada, menores propiedades mecánicas que la estipulada por norma y cambios en la composición química. Por otro lado, Prudencio (2014) desarrolló una metodología para la recuperación mediante pulvimetalurgia [7]. El método propuesto permitió recuperar la viruta pero con muy pobres propiedades mecánicas.

1.2. Objetivos

Este Proyecto Integrador tiene por objetivo desarrollar un método que permita la recuperación de la viruta de aleación de magnesio AZ91D, producto del mecanizado de carcasas de cajas de velocidades, mediante técnicas de pulvimetalurgia con la finalidad de poder aplicarse en componentes estructurales aeroespaciales. Se propone estudiar el efecto que poseen las variables más importantes del proceso sobre las propiedades mecánicas de la pieza final. Esto permitirá determinar el valor óptimo de cada variable. Luego, utilizar este material como matriz para la fabricación de un material compuesto de matriz metálica (MMC) utilizando como refuerzo materiales cerámicos y/o metálicos.

1.3. Hipótesis de trabajo

Tomando como punto de partida trabajos anteriores, se plantea lo siguiente: *“Es posible la recuperación de la aleación AZ91D mediante proceso de pulvimetalurgia; lavado de la viruta, secado, molienda, compactación del polvo obtenido con el agregado de partículas de refuerzo y, por último, sinterizado en atmósfera controlada para evitar la oxidación”* . Se obtendrán propiedades mecánicas tales que permitan la fabricación de piezas estructurales.

1.4. Actividades y metodologías de Tesis

1.4.1. Limpieza de la viruta

Se propusieron distintos métodos para lograr el desengrase de la viruta. El objetivo fue lograr un suficiente desengrase que permita la correcta molienda de la viruta y posterior tamizado del polvo.

1.4.2. Estudio de las variables involucradas

Se procedió a la evaluación de la influencia de las distintas variables involucradas en el proceso de pulvimetalurgia; granulometría del polvo, presión de compactación del verde y tiempo de sinterizado. La temperatura se fijó en un valor determinado según resultado del trabajo de Prudencio (2014) [7].

1.4.3. Refuerzo mediante el agregado de partículas

Con el objetivo de incrementar las propiedades mecánicas y una vez determinadas, en valor, las variables involucradas que mejores propiedades mecánicas brindaban se procedió al agregado, previo a la compactación del polvo, de partículas de distinta naturaleza.

1.4.4. Caracterización física y química

Ensayos físicos

Se evaluaron las propiedades mecánicas de la aleación reciclada según técnicas estandarizadas. Se realizaron ensayos de compresión siguiendo la norma ASTM E9-89a [8] y ensayos de microdureza (Bailey [9]).

Metalografías y ensayos químicos

Se prepararon muestras metalográficas según técnicas recomendadas [10]. Se utilizó un programa de procesamiento digital de imágenes para estimar la porosidad superficial de las muestras. Distintos ataques químicos fueron llevados a cabo para la identificación de constituyentes de la aleación (ver detalles de ataques en [11]). Además de los ataques químicos se recurrió al análisis por microscopía electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) en los laboratorios LAMARX (UNC-Facultad de Matemática, Astronomía y Física). Se utilizó el detector de energía dispersa o EDS (por sus siglas en inglés) el cual permitió realizar un análisis espectrográfico de la composición de

la muestra. También se realizaron imágenes con el microscopio confocal con la finalidad de caracterizar el polvo metálico.

1.4.5. Evaluación Final de los Resultados

De manera de poder evaluar la aptitud del método propuesto es que se comparó las características del compuesto (AZ91D sinterizado con el agregado de partículas) obtenido con resultados de trabajos anteriores, publicados en artículos en revistas de investigación y con los valores establecidos por la Norma ASTM B94-94 [12].

Capítulo 2

Reciclado

2.1. Generalidades

2.1.1. Historia

El origen del nombre del elemento magnesio proviene de "Magnesia", antigua Grecia, que es donde se encontraron grandes depósitos de este elemento. El magnesio fue descubierto como un óxido en 1808 por Humphrey Davy en Inglaterra . El primer científico en lograr obtenerlo en estado puro fue Antoine Alexander Bussy . Por otro lado Michael Faraday fue el primero que lo obtuvo por vía electrolítica en 1833 . A mediados del siglo XIX en Inglaterra, Alemania y Francia se produjo de forma comercial a baja escala [13] . La primera aleación de magnesio se produjo a principios del siglo XX bajo el nombre de *Elektron*, producida por la compañía *Británica Magnesium Elektron Limited* [14].

2.1.2. Descripción General Del Magnesio

El magnesio es un metal de aspecto blanco grisáceo, es un elemento químico con símbolo Mg (en la tabla periódica) y número atómico 12. Se encuentra en el Grupo II de la tabla periódica; elementos alcalinotérreo. El magnesio es el cuarto elemento más común de la tierra, lo que se traduce en un 13% de la masa del planeta. El magnesio es el metal de uso estructural de menor densidad; 1,74g/cm³.

La fuente más abundante del mineral es el agua de mar. Esto es debido a la alta solubilidad del ión magnesio en el agua, es el tercer elemento más abundante disuelto en agua de mar.

Se conocen tres diferentes formas del mineral; Magnesita, Dolomita y Carnalita. Se lo extrae electrolíticamente del cloruro de magnesio. La estructura atómica del magnesio es la hexagonal compacta, haciéndola menos dúctil que la del aluminio. Sus aleaciones tienen cierta ductilidad, ya que la aleación aumenta el número de planos activos de deslizamiento. Su temperatura de fusión es de 650°C. Es relativamente inestable químicamente y extremadamente susceptible a la corrosión. Cuando se lo manipula en forma de polvo se debe tener especial cuidado debido a su alta inflamabilidad. En estado puro es raramente usado, su mayor potencial está en alearlo con otros elementos para maximizar sus propiedades. Lo más común es alearlo con aluminio, zinc, cerio, plata, torio, itrio y zirconio. También puede ser aleado con tierras raras. Estos elementos le confieren mejor resistencia mecánica a altas temperaturas.

Las ventajas del magnesio y sus aleaciones se pueden listar de manera general como se indica a continuación:

- Baja densidad
- Alta resistencia específica
- Buena colabilidad, adecuada para colada a alta presión
- Puede ser molido fácilmente
- Buena soldabilidad en atmósfera controlada
- Comparado con materiales poliméricos:
 - Mejores propiedades mecánicas
 - Mejor conductor eléctrico y térmico
 - Mayor resistencia a la degradación
 - Reciclable

Por otro lado, las desventajas del magnesio y sus aleaciones son

- Módulo elástico bajo
- Deformación en frío limitada
- Baja resistencia mecánica a elevadas temperaturas
- Alto coeficiente de expansión térmica
- Alta reactividad química
- En algunas aplicaciones, baja resistencia a la corrosión (ambientes marinos)

2.1.3. Designación de las aleaciones de Magnesio

Con el objetivo de estandarizar la nomenclatura de las aleaciones de magnesio la “American Society for Testing Materials” (ASTM) desarrolló un método muy simple. Las dos primeras letras indican los principales elementos aleantes. Las letras son ordenadas en forma decreciente según sus porcentajes, o alfabéticamente si los elementos se encuentran en igual proporción. El conjunto de letras va seguido por los porcentajes (redondeados al entero más próximo) respectivos de cada elemento. La designación termina con una letra que hace referencia a alguna variación en la composición química [15]. Las letras para representar los elementos aleantes se describen a continuación [ASTM]:

A - Aluminio	B - Bismuto	C - Cobre	D - Cadmio
E - Tierras Raras	F - Hierro	G - Magnesio	H - Torio
K - Circonio	L - Litio	M - Manganeso	N - Níquel
P - Plomo	Q- Plata	R - Cromo	S - Silicio
T - Estaño	Y - Antimonio	Z - Zinc	

Dentro de las aleaciones de magnesio las de mayor uso son:

Aleaciones Mg-Al-Zn (AZ91)

Aleaciones Mg-Zr-Zn

Aleaciones Mg-Zr-Zn-Tierras Raras

Aleaciones Mg-Zr-Zn-Th

Aleaciones Mg-Zr-RE-Th-Ag

Aleaciones Mg-Zr-RE-Y

La aleación de Mg-Al más común y utilizada comercialmente es la AZ91D abarcando aproximadamente el 95 % de los productos fundidos de magnesio comercial [5].

2.1.4. Composición química, Propiedades mecánicas y Físicas de la aleación AZ91D

Las normas ASTM B94-94 [12] establece que la composición química de las piezas fabricadas por inyección a presión (Die castings, de ahí la terminación D) deben mantenerse bajo las siguientes especificaciones:

Designación	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Otros	Mg
AZ91D	8,3–9,7	0,35–1,0	Min.0,10	0-0,10	0-0,005	0-0,030	0-0,002	0-0,01	resto

CUADRO 2.1: Composición química de la aleación AZ91D

Para las propiedades mecánicas ¹ establece lo siguiente:

Propiedad	Tracción [MPa]		Compresión [MPa]		Dureza
	Tensión máxima	Limite elástico	Tensión máxima	Limite elástico	Brinell
AZ91D	230	160	310-430	160	63

CUADRO 2.2: Propiedades mecánicas de la aleación AZ91D

Otras propiedades mecánicas y físicas según La Asociación Norteamericana De Inyección A Presión (NADCA) son:

Modulo elástico [GPa]	45
Resistencia al corte [MPa]	140
Elongación % en 51 mm	3
Densidad [g/cm ³]	1,81
Modulo de Poisson	0,35
Resistencia al impacto [J]	2,2
Resistencia a la fatiga (para 5×10^7 ciclos, DIN50113)[Mpa]	70
Calor latente de fusión [KJ/Kg]	373
Línea de Solidus	470
Línea de Liquidus	595
Calor específico [J/Kg C]	1050
Coefficiente de expansión térmica [$\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{K}$]	25,0
Conductividad térmica [W/m K]	72
Resistividad eléctrica [$\mu\text{ohm-cm}$]	14,1

CUADRO 2.3: Otras propiedades de la aleación AZ91D

2.1.5. Cualidades de la aleación AZ91D

La aleación AZ91D tiene una buena relación entre resistencia y ductilidad a temperatura ambiente. El aluminio constituye el principal aleante debido a su bajo precio, disponibilidad, baja densidad y por los efectos positivos respecto a la resistencia mecánica y resistencia a la corrosión. La excelente resistencia a la corrosión es esencialmente debido al control del nivel de impurezas como Hierro, Níquel y Cobre [17].

El diagrama de fase binario $Mg - Al$ se puede ver en la figura 2.1. La aleación AZ91D al contener un porcentaje de aluminio de 9% cae dentro del rango de 1% a 12,9% de

¹Valor de UCS no especificado por norma, tomado de Magnesium Elektron[16]

aluminio donde las aleaciones se solidifican para producir una solución sólida de una sola fase α (con estructura cristalina hexagonal compacta, hcp); sin embargo, a medida que la aleación continua enfriándose, ocurre una reacción de estado sólido, permitiendo que precipite una segunda fase sólida γ . La fase α es una solución sólida (SS) de aluminio en magnesio. La solubilidad del aluminio en la fase α es limitada. La máxima solubilidad del aluminio en magnesio es de 12,7% y se da a la temperatura eutéctica 437°C. A temperatura ambiente la solubilidad desciende hasta aproximadamente un 2,1%. La fase γ es un compuesto intermetálico (fase dispersa) con una composición química estequiométrica $Mg_{17}Al_{12}$.

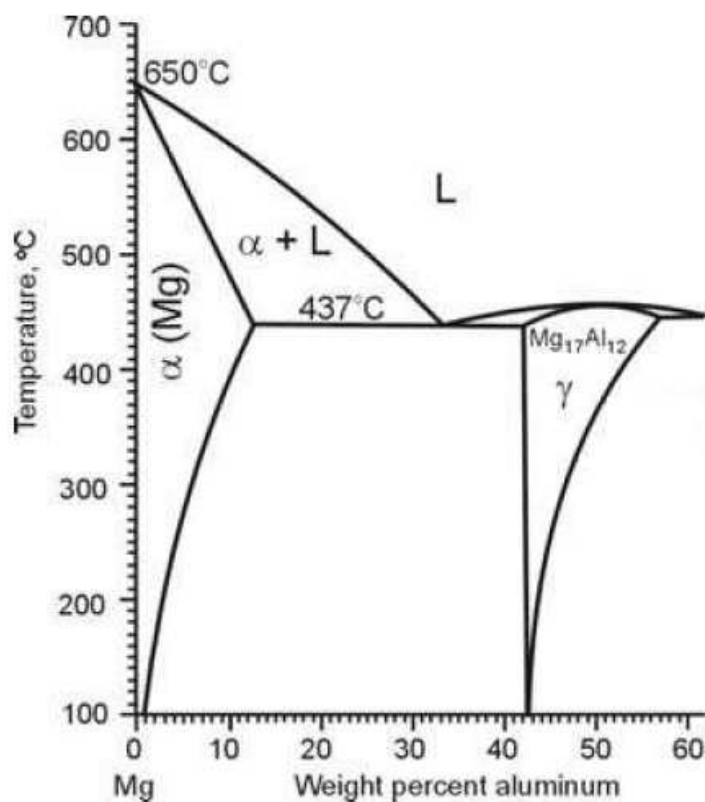


FIGURA 2.1: Diagrama de fase Aluminio-Magnesio [18].

2.1.6. Aplicaciones Aeronáuticas

Puede decirse que el mayor desarrollo de las aleaciones de magnesio a sido impulsado tradicionalmente por las necesidades de la industria aeroespacial buscando aleaciones livianas que operen en condiciones cada vez mas exigentes. El magnesio ha sido usado en la industria aeronáutica desde la década del 30. Tuvo su auge durante la década del 50 cuando fue incluido en componentes y piezas estructurales de aeronaves. Aviones y helicópteros militares se han fabricado con varios cientos de kilogramos de magnesio durante este periodo. Tal fue así que la empresa Norteamericana Northrop fabricó en

el año 1943 el XP56 y por su lado la Lockheed fabricó el F-80C en el año 1950, ambos completamente en magnesio (ver figura 2.2). Las razones del fracaso de estas aeronaves se debió fundamentalmente a los riesgos de incendio (alta inflamabilidad del magnesio), la tendencia a la corrosión y la falta de disponibilidad [13].



(a)



(b)

FIGURA 2.2: Fotografías de dos aviones construidos íntegramente en magnesio. a) Lockheed F-80C [19] y b) Northrop XP-56 [20].

A pesar de estos inicios fallidos, los desarrollos continuaron. Actualmente se comercializan, en el campo aeronáutico, una gran variedad de piezas (ver figura 2.3).



FIGURA 2.3: a) Caja de accesorios del motor turbofan JT8D [21]. b) Carter del motor Lycoming 540 [22]. c) Helicóptero Sikorsky S-92, caja reductora [23]. d) Pedales de comando [24]. e) Helicóptero Sikorsky CH-53 Sea Stallion, caja reductora [25].

2.1.7. Origen De La Viruta

La creciente demanda de aleaciones livianas para la industria implica una creciente generación de desperdicios de estas aleaciones y las aleaciones de magnesio no son la excepción. Los procesos de fabricación de piezas de aleación de magnesio como el post-consumo de estos productos dejan grandes volúmenes de chatarra. El tipo de chatarra

que hoy se genera se puede clasificar según su tipo. La clasificación de la chatarra de magnesio desarrollada por Magnesium Elektron (MEL)² se muestra en la tabla 2.4

Tipo de chatarra	Definición
Tipo 1	Grandes trozos limpios
Tipo 1B	Trozos limpios de gran área
Tipo 2	Trozos limpios con insertos de acero/aluminio. Sin contaminación de bronce y latón
Tipo 3	Trozos de fundición pintados, con o sin insertos de Fe/Al
Tipo 4	Trozos contaminados con aceites
Tipo 5A	Viruta de maquinado. Limpias, Secas y sin contaminación
Tipo 5B	Viruta de maquinado. Contaminadas con aceites
Tipo 6A	Fundentes libres de residuos, ej: escoria. Seca y libre de sílice
Tipo 6B	Fundentes con residuos, ej: escoria. Seca y libre de sílice

CUADRO 2.4: Clasificación de la chatarra de magnesio según Magnesium Elektron

La viruta de maquinado, elemento de partida de este trabajo, tiene su origen en la industria automotriz, mas específicamente en Volkswagen Argentina (Centro Industrial Córdoba). Allí se fabrican cajas de velocidades para vehículos.

Esta Planta produce hoy 3640 transmisiones por día. Los tres modelos que se comercializan se denominan: SQ200, MQ200 y MQ 250. Las dos primeras son fabricadas con la aleación de magnesio AZ91D (ver figura 2.4).

El proceso de fabricación comienza en Brasil donde se encuentra la planta de fundición y producción de magnesio RIMA Industrial S.A (grupo RIMA). El método de fabricación de las carcasas es mediante inyección a presión de la aleación de magnesio de alta pureza AZ91D. Luego, las piezas en bruto son enviadas a Volkswagen Argentina (Centro Industrial Córdoba) donde se las mecaniza (arranque de viruta) para cumplir con las tolerancias y terminaciones requeridas de diseño. Debido a la posibilidad de reacción violenta del magnesio con el oxígeno es que el mecanizado se realiza acompañado de aceites lubricantes. Los residuos en forma de viruta (tipo 5B) se calculan en 400 Toneladas/año.

²Magnesium Elektron Ltd es un compañía Británica que produce magnesio, Zirconio y materiales compuestos.

Finalmente las virutas embebidas en aceite son compactadas en una prensa hidráulica con el fin de poder extraer el aceite de corte para luego ser purificado y reutilizado. Las briquetas resultantes se almacenan de forma provisoria en contenedores cerrados que se envían nuevamente a la planta RIMA (Brasil) la cual se encarga de reinsertarla dentro del proceso productivo. El precio actual de la tonelada de la aleación de magnesio AZ91D ronda los U\$D 3000, por lo cual se genera chatarra por un valor aproximado de U\$D 1200000 anuales.

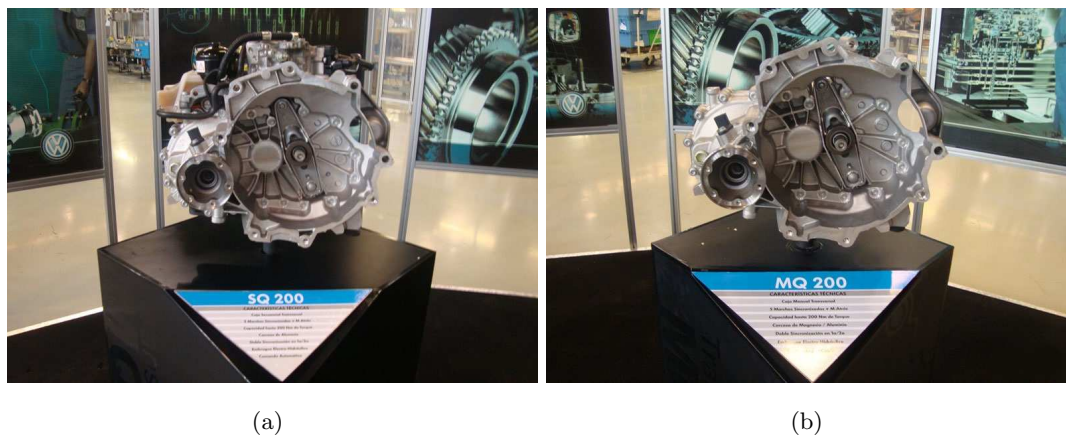


FIGURA 2.4: a) Caja modelo SQ200. b) Caja modelo MQ200

2.1.8. Importancia Del Reciclado

Los principales inconvenientes que se plantean son:

- Los riesgos de incendio y la potencial contaminación del medio ambiente. Las leyes de nuestro país prohíben el almacenamiento o desecho en depósitos a cielo abierto de este tipo de residuo [6].
- La falta de plantas de tratamiento o reciclado de virutas de magnesio en la Argentina.
- La prohibición según la legislación actual de Brasil del ingreso de residuos de magnesio. Este inconveniente se subsana a través de convenios bilaterales.
- El residuo presenta problemas de seguridad que hacen necesario de una logística adecuada para el transporte y almacenamiento seguro. Lo cual se refleja en costos que debe asumir la empresa.
- La utilización de gases nocivos para el ambiente en el proceso de reciclado. La empresa RIMA industrial S.A. reinserta el residuo en sus procesos de fusión, los cuales se basan en la protección con gases activos que contienen SO_2 o SF_6 . Por

otra parte, se desconocen los aspectos técnicos del proceso y el rendimiento en la recuperación del metal por formar parte del “Know-How” de la empresa.

La preocupación por el curso del medio ambiente se ha intensificado en la última década y consecuentemente la importancia de métodos como el reciclado se han hecho más evidentes. De esta manera, en un plano general, englobando a toda la industria, debemos considerar lo siguiente:

- Los procesos de obtención y fusión de magnesio utilizan como protección frente a la oxidación mezclas de gases con contenidos de dióxido de azufre (SO_2) o hexafluoruro de azufre (SF_6), los cuales presentan el inconveniente de ser tóxicos y contaminantes para el medio ambiente si son eliminados a la atmósfera.
- El magnesio es un material altamente reciclable. Métodos convencionales de reciclado consumen sólo el 5% de la energía requerida para producir el metal partiendo de sus formas minerales.
- La creciente demanda de aplicaciones de magnesio implica mayores cantidades de desechos.
- El tratamiento de la chatarra no es sólo una necesidad ecológica sino que también ofrece un potencial económico a la empresa.

Hasta aquí hemos presentado al magnesio y su aleación de mayor uso en la industria, las ventajas de su uso como así también sus desventajas. Presentamos el diagrama de fases Mg-Al, herramienta indispensable para el diseño de tratamientos térmicos. Se detallaron las aplicaciones aeronáuticas de la aleación AZ91D. Luego, y ya acercándose al motivo del presente trabajo, se presentó la clasificación de la chatarra de magnesio adoptada por Magnesium Elektron donde se pudo encuadrar la viruta, origen de este trabajo, como tipo 5B (viruta de maquinado, contaminada con aceites). Se nombraron los inconvenientes legales y ambientales del almacenaje y transporte de la viruta a través de nuestras fronteras y se generalizó el problema, para la industria en general, quedando claro la necesidad de reciclado de la viruta, tratado en el capítulo 3.

Capítulo 3

Pulvimetalurgia

Luego de haber hecho evidente la necesidad de reciclar la viruta de maquinado de la aleación AZ91D se presentará el entorno teórico del proceso propuesto. El proceso alternativo a los ya utilizados, como por ejemplo refundido en baños de sales, es la pulvimetalurgia. En este capítulo se describirán, sintéticamente, los métodos de producción de polvos metálicos (§3.2.1), los fenómenos que ocurren durante el compactado (§3.2.2) y por último, con mayor detalle, los mecanismos y tipos de sinterizado (§3.3).

3.1. Generalidades

La pulvimetalurgia o metalurgia de polvos consiste en la producción de piezas útiles a partir de polvo metálicos o mezcla de polvos metálicos y no metálicos como los cerámicos. Básicamente se desarrolla en tres etapas; producción del polvo metálico, compactado de dicho polvo para darle la forma adecuada (en esta etapa se lo denomina verde) y, por último, sinterizado del verde en una atmósfera controlada. A veces es necesario un mecanizado posterior para cumplir con tolerancias dimensionales.

Los avances y desarrollos vinculados a esta técnica de producción han permitido grandes mejoras e innovaciones, produciendo piezas de alta calidad y con complejidades que otras técnicas de producción no permiten.

Debido a que no se produce el refundido de la viruta, en principio no se modificaría los límites de composición química de la aleación fijados por norma. Por esta razón la pulvimetalurgia se encuadra perfectamente como método candidato de reciclado de la viruta de aleación de magnesio AZ91D.

3.2. Procesos en la Pulvimetalurgia

3.2.1. Producción de polvos Metálicos

Los polvos pueden ser obtenidos por varias vías. Cada una de ellas determinará la forma y tamaño de las partículas, haciéndolas adaptables a cada necesidad. Básicamente podemos resumir los métodos de obtención del polvo metálico en los siguientes:

- Atomización en estado líquido: el metal fundido se vierte a través de un embudo refractario en una cámara de atomización, haciéndola pasar a través de chorros de agua pulverizada.
- Método electrolítico: el ánodo, material que interesa pulverizar, se encuentra sumergido en un electrolito. El cátodo suele ser de acero inoxidable. Controlando las variables del proceso (concentración del electrolito, voltaje, amperaje y temperatura de baño) es posible formar un depósito esponjoso en el cátodo. Luego se lo lava, tritura, tamiza y desoxida en atmósfera reductora.
- Reducción de óxidos metálicos: Se reducen los óxidos metálicos a polvos metálicos poniéndolos en contacto con gas reductor (monóxido de carbono o hidrógeno) a una temperatura inferior a la de fusión.
- Molienda mecánica: Útil en metales frágiles. Se realiza en un molino a bolas o a barras, las partículas que se obtienen son de formas irregulares y angulosas.

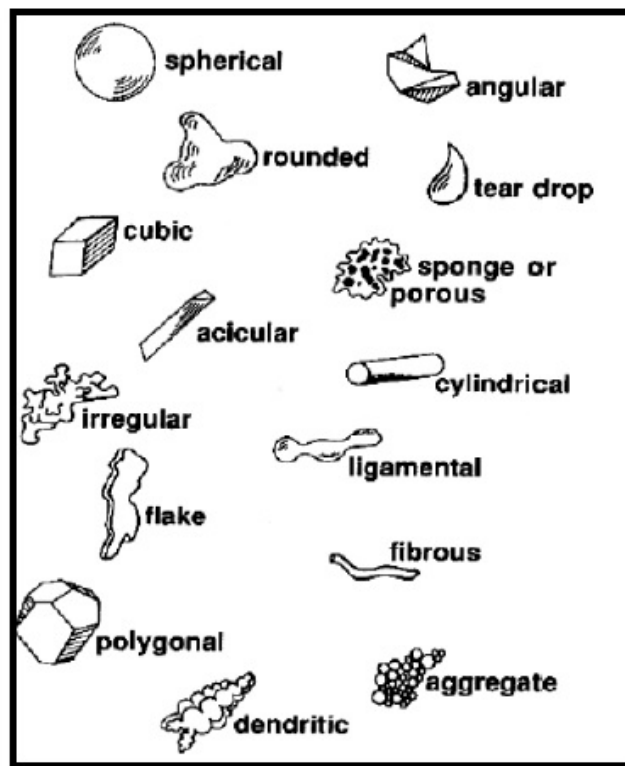
3.2.1.1. Forma, tamaño y distribución de las partículas

Estas tres características de los polvos metálicos tienen gran influencia en las propiedades de la pieza final. La forma de la partícula depende fuertemente del modo de producción del polvo metálico. Formas típicas de las partículas obtenidas durante la molienda se pueden ver representadas en la figura 3.1. Podemos vincular estas tres características con la densidad y decir que en forma general aumenta con:

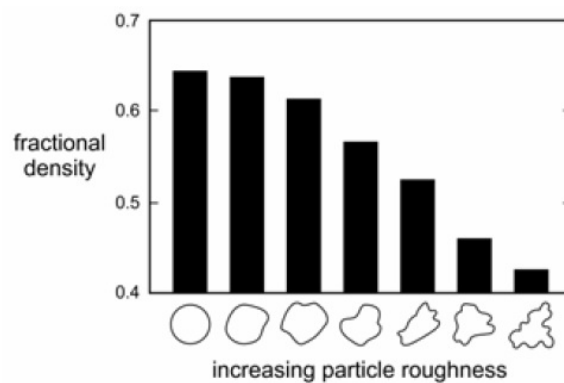
- el tamaño de las partículas
- con la esferoidización de las partículas
- con la distribución de tamaño de las partículas

La mayor densidad se obtiene con partículas de forma esférica, ver figura 3.1. Por su lado, las partículas de forma irregular poseen mayor resistencia en verde debido a como se

entrelazan entre ellas durante el compactado. Con partículas pequeñas se logran poros pequeños pero con densidades finales menores. Esta dificultad se puede subsanar con polvos constituidos por partículas de distinto tamaños.



(a)



(b)

FIGURA 3.1: a) Formas mas comunes de partículas. b) Influencia de la irregularidad de la partícula en la densidad.

3.2.2. Compactado

El compactado tiene como objetivo darle la forma y resistencia mecánica a la probeta, en esta etapa se la denomina resistencia en verde. Básicamente consiste en la aplicación

de elevada presión a la masa de polvo que se encuentra confinada en una matriz que le imprimirá la forma deseada. El objetivo es conseguir la forma, la densidad requerida y el contacto suficiente entre partículas para optimizar el sinterizado en la operación posterior.

Los métodos de compactado se pueden clasificar en dos; prensado isostático y prensado uniaxial. A su vez, el prensado uniaxial puede llevarse a cabo con el movimiento de un pistón (simple efecto) o con el movimiento de dos pistones (doble efecto), como se representa en la figura 3.2. El prensado isostático consiste en encerrar el polvo en moldes herméticos típicamente de goma, látex o PVC, aplicándoles presión hidrostática mediante un fluido que puede ser agua o aceite. Las piezas en verde obtenidas de esta manera presentan distribuciones de densidad más homogéneas. Por su lado, el prensado uniaxial es más simple pero posee algunas desventajas no despreciables que explicaremos a continuación. La presión es transmitida al polvo en una sola dirección. Una limitación es la relación longitud/diámetro que puede lograrse debido a la distribución de densidad en el eje axial de la pieza.

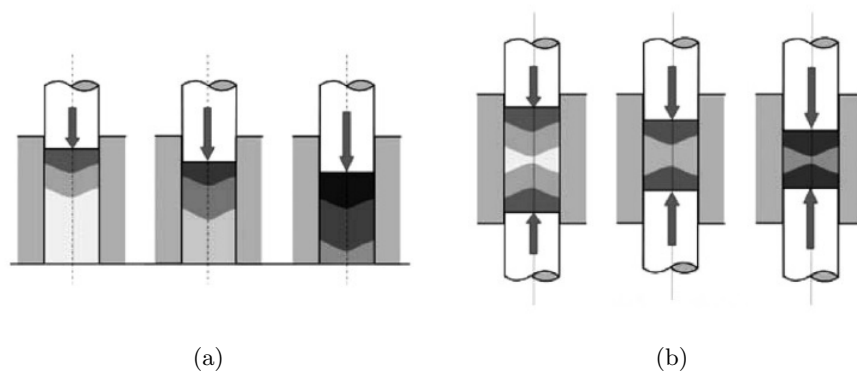


FIGURA 3.2: Compactados uniaxiales, (a) Simple efecto, (b) Doble efecto.

En esta etapa es necesario explicar dos fenómenos: 1) el proceso de densificación, y 2) la distribución de densidad en el eje axial de la probeta.

3.2.2.1. Densificación

Las propiedades mecánicas de la pieza sinterizada guardan relación con la densidad en verde lograda durante el compactado. La variable sujeta a modificación en este proceso es justamente la presión de compactación. El interrogante que surge es: ¿Qué relación guarda la presión de compactación con la densidad en verde?. A modo de ejemplo se presentan en la figura 3.3 dos curvas de compactación para dos distintos tipos de polvo de hierro.

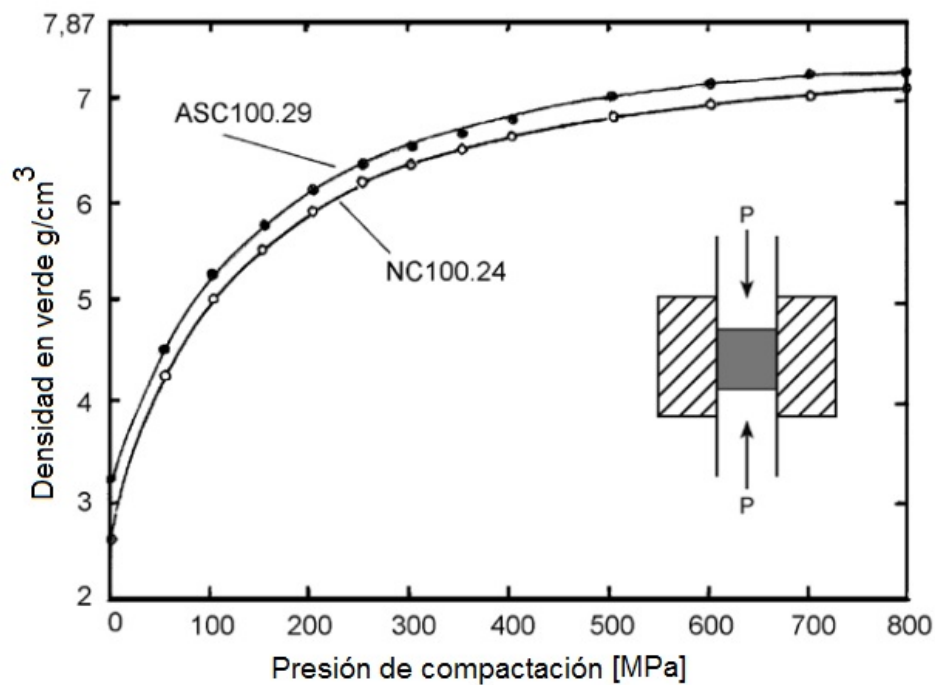


FIGURA 3.3: Curva de densidad en verde Vs. presión de compactación para dos tipos de polvos de hierro.[26]

Puede observarse que a medida que la presión de compactación aumenta la pendiente de la curva decrece y la densidad teórica no se alcanza. Esto hace pensar que existe un límite para el proceso de densificación. Sin considerar el rozamiento del polvo metálico contra la matriz, podemos reconocer que el problema del límite de densificación es atribuible a dos procesos que se dan en simultáneo:

- 1. las partículas son deformadas plásticamente y por lo tanto se endurecen por deformación plástica (aumenta la tensión de fluencia).
- 2. el área de contacto de las partículas crece y consecuentemente la tensión de corte efectiva dentro del compacto decrece. Por lo tanto, a una presión de compactación constante, tensiones de corte decrecientes se encuentran con tensiones de fluencia crecientes hasta el punto en que no existe más deformación y el proceso de densificación termina.

El efecto de mayores presiones de compactación se traduce en mayores velocidades de densificación durante el sinterizado (asistida por mayor concentración de dislocaciones), mejor control dimensional ya que el cambio volumétrico es menor por partir de un verde más denso y mejores propiedades mecánicas.

3.2.2.2. Distribución de densidad

Este es, quizás, el mayor problema dentro de la compactación. Las zonas donde la compactación de las partículas no haya sido efectiva serán disparadores de sinterizados incompletos y por lo tanto de pobres propiedades mecánicas. Así también, la manipulación del verde se hace dificultosa debido al riesgo de rotura.

Las fuerzas de fricción entre la matriz y las partículas metálicas actúan contra la presión externa del pistón de compactación. La tensión axial disponible para densificaciones locales del polvo metálico disminuye a medida que nos alejamos del pistón móvil. Este es el motivo por el cual aparecen en la probeta zonas de muy baja resistencia en verde. En la figura 3.4 se puede ver esquemáticamente este fenómeno para el caso particular de compresión uniaxial de simple efecto.

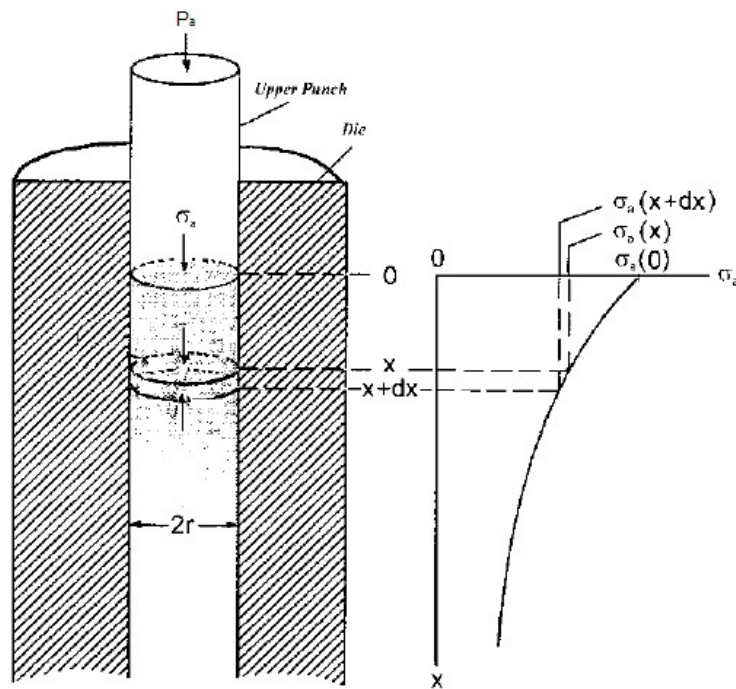


FIGURA 3.4: Distribución axial de la densidad en verde.[26]

La relación entre la tensión axial disponible y el eje axial de la probeta se puede obtener mediante equilibrio de fuerzas y resulta en la siguiente expresión:

$$\sigma_a(x) = \sigma_a(0)e^{\frac{-2\mu x}{r}} \tag{3.1}$$

donde:

- $\sigma_a(x)$: tensión axial disponible
- $\sigma_a(0)$: tensión axial en la coordenada $x=0$
- μ : coeficiente de fricción entre polvo y matriz
- r : radio del pistón

Podemos concluir, en base a la ecuación 3.1, que para la compactación uniaxial de efecto simple la presión axial de compactación disminuye exponencialmente con respecto a la distancia al pistón en movimiento. Se puede asumir además que, para el caso de compactación uniaxial de doble efecto la curva de presión axial disponible se desarrolla simétricamente respecto de la sección transversal ubicada a la mitad de la longitud de la probeta. Este resultado se puede comprobar midiendo dureza a lo largo del eje axial de la probeta.

Además de variar la densidad en el eje axial del verde, también lo hace, de forma mas compleja, en el sentido radial disminuyendo a medida que nos alejamos del centro. Esto es debido a que la presión axial no se transforma 1:1 en presión radial como en el caso de los líquidos, solamente una porción se transforma en presión radial. La figura 3.5 es una representación de este fenómeno para el caso de un polvo metálico compactado por el método uniaxial.

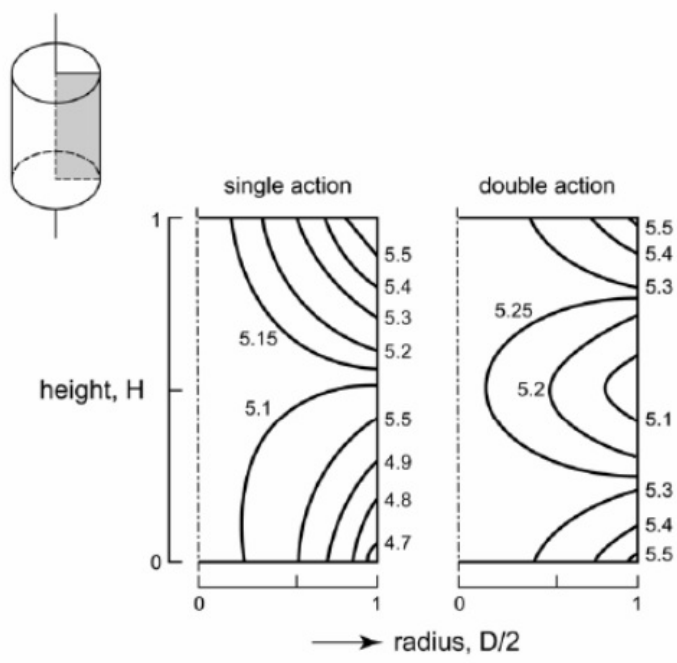


FIGURA 3.5: Distribución radial de la densidad en verde de un polvo metálico compactado por el método uniaxial de simple y doble efecto. [27]

El conocimiento de la distribución de densidad en el verde es de suma importancia ya que es esta propiedad la que prácticamente define las distorsiones geométricas que

sufrirá el verde durante el sinterizado. La figura 3.6 pone en evidencia lo antes mencionado. Las zonas de mas baja densidad sufrirán mayores contracciones y si existen variaciones de densidad, los cambios volumétricos serán anisotrópicos. Si al densidad en el verde es constante, propio de compactacion hidrostática, los cambios volumétricos serán isotrópicos.

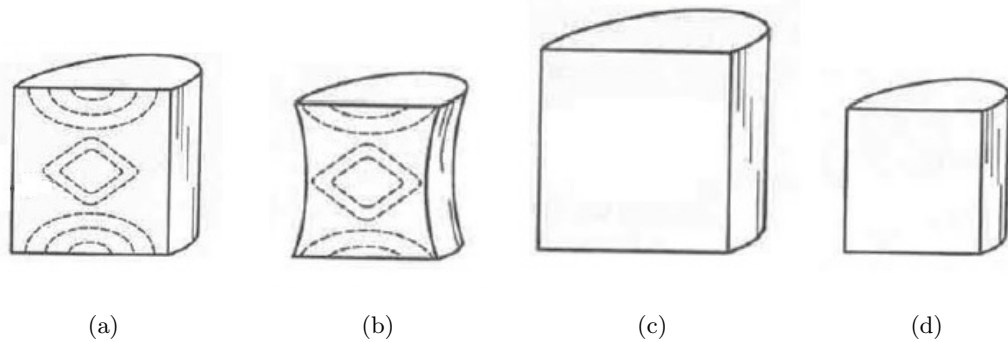


FIGURA 3.6: a) y b) compactado uniaxial de doble efecto, en verde y sinterizada respectivamente. c) y d) compactado hidrostático, en verde y sinterizada respectivamente.[28]

3.2.3. Sinterizado

Una vez compactado el polvo metálico a la forma deseada y generado el contacto entre las partículas, es necesario que estas se unan. Esto le confiere al compacto integridad y, por tanto, mejores propiedades mecánicas.

El sinterizado es, entonces, el tratamiento térmico a alta temperatura que provoca la coalescencia de las partículas, reduciendo de manera gradual el volumen del espacio entre ellas. Se realiza a una temperatura de entre un 70 % y un 90 % del punto de fusión del metal (en escala absoluta). Este rango de temperaturas hace que aparezca, en algunas aleaciones, fases liquidas que aceleran el proceso de disminución de tamaño de poros.

Lo hasta aquí comentado se puede ver gráficamente en la figura 3.7.

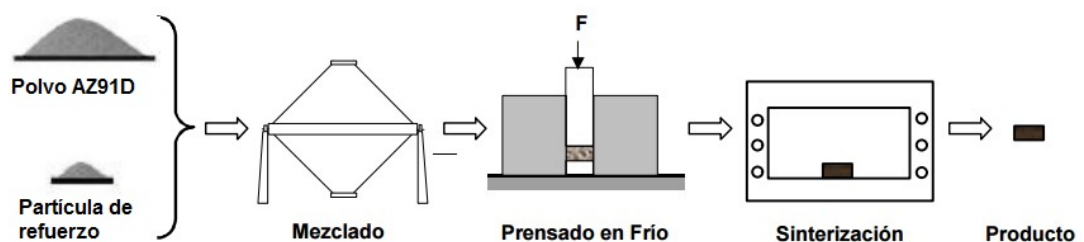


FIGURA 3.7: Esquematización del proceso de pulvimetalurgia.

La descripción completa del proceso de pulvimetalurgia nos permite listar las siguientes variables involucradas:

- tamaño promedio de las partículas
- distribución del tamaño de las partículas
- forma de las partículas
- tipo de compactado (isostático o uniaxial)
- presión de compactación
- la temperatura de sinterizado (T_s)
- atmósfera
- tiempo de sinterizado (t_s)
- enfriamiento

Debido a lo extenso y complejo que resulta la etapa de sinterizado es que se dedica la siguiente sección.

3.3. El proceso de sinterizado

El sinterizado es un proceso irreversible en donde la energía superficial, asociada a pequeñas partículas, es liberada para generar la unión entre estas últimas. Desde un punto de vista termodinámico, la unión entre partículas es conducida por una reducción de la energía superficial. Pequeñas partículas poseen mayor energía superficial que partículas más grandes y por lo tanto sinterizan más rápidamente. Así como los movimientos atómicos se incrementan con la temperatura, el sinterizado se acelera con el aumento de temperatura.

La fuerza motriz del sinterizado proviene de la energía superficial y de la curvatura de las superficies de las partículas inherente a un polvo. La etapa inicial del sinterizado corresponde al crecimiento de cuellos entre las partículas en contacto donde generalmente los gradientes en la curvatura de las partículas dictan el comportamiento del proceso. La etapa intermedia consiste en un redondeamiento de los poros e inicio de crecimiento de grano. Durante esta etapa los poros permanecen interconectados, por lo tanto, la pieza no es hermética. La fase final ocurre cuando los poros colapsan en esferas cerradas. Generalmente el inicio de la etapa final se corresponde a un 92% de la densidad final. Durante estas tres etapas los átomos se mueven mediante distintos mecanismos de transporte.

3.3.1. Fuerza motriz de la sinterización

Para que cualquier sistema evolucione deberá existir una energía motriz que lo impulse de un estado de alta energía a otro de menor. La energía total de un sistema puede decrecer como resultado de:

- Disminución del área de la partícula debido al crecimiento del cuello de contacto
- Disminución del volumen de poros o la esferoidización de los mismos
- Disminución de la concentración de defectos de red (dislocaciones provenientes del propio proceso de producción de polvo como la molienda mecánica)

La principal fuerza motriz que permite explicar el fenómeno es la reducción de la energía superficial. Esta disminución de la energía superficial proviene de la disminución del área de las superficies y de la eliminación de las interfaces sólido-vapor. Las nuevas interfaces que se forman durante el proceso son interfaces sólido-sólido de más baja energía que las sólido-vapor. La condición necesaria para que el sinterizado ocurra es la siguiente:

$$\Delta G_T = \Delta G_{SV} + \Delta G_{SS} = \gamma_{SV} \cdot \Delta A_{SV} + \gamma_{SS} \cdot \Delta A_{SS} < 0 \quad (3.2)$$

donde:

ΔG_T : cambio total de energía libre del sistema

ΔG_{SV} : variación de energía libre debido a la variación de la interfase sólido-vapor de área A_{SV}

ΔG_{SS} : cambio de energía libre del sistema debido a la formación de las nuevas interfaces sólido-sólido de áreas A_{SS}

γ_{SV} : energía específica de superficie sólido-vapor

γ_{SS} : energía específica de superficie sólido-sólido

$\Delta A_{SV} < 0$

$\Delta A_{SS} > 0$

La ecuación 3.2 indica que la variación de la energía libre viene dada por dos términos: el primero, debido al cambio en el área de contacto sólido-vapor, negativo, y el segundo debido al cambio en el área de contacto sólido-sólido, positivo. Cuando la suma de ambos términos es negativa hay sinterización.

Una manera de conceptualizar la energía superficial es pensar en un cristal ideal como el de la figura 3.8 donde cada átomo ocupa un lugar específico y el arreglo se repite. Entre los átomos están las uniones representadas por líneas. Si ahora cortamos en un

plano cualquiera ese cristal, se generará una superficie con enlaces atómicos libres. Estos enlaces libres sobre la superficie son los causantes de la energía superficial.

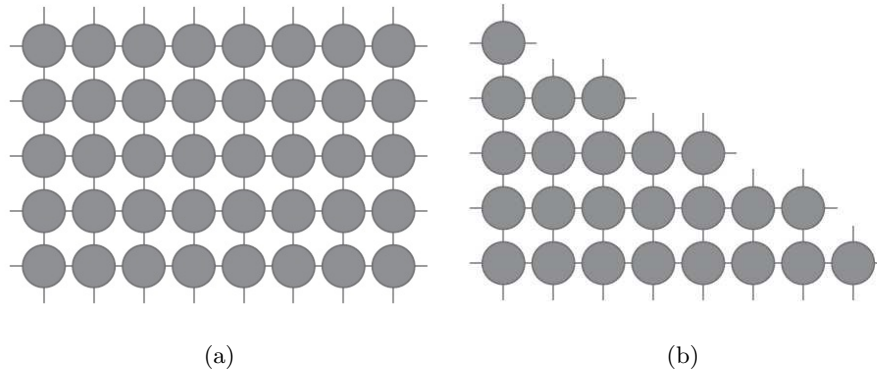


FIGURA 3.8: a) Ilustración de un cristal perfecto donde cada átomo ocupa un lugar específico, repitiéndose el arreglo. b) El mismo cristal pero con un superficie interrumpida de uniones atómicas; los enlaces libres son los causantes de la energía superficial. [29]

Para revelar de que manera se puede manifestar la energía superficial, podemos hacer uso de la ecuación de Laplace y obtener la tensión asociada a la superficie curva de una partícula, esto es:

$$\sigma = \gamma(1/R_1 + 1/R_2) \tag{3.3}$$

donde γ es la energía superficial (sólido-líquido, sólido-vapor o líquido-vapor) y R_1 y R_2 son los radios de curvatura de la partícula. Cuando la tensión exceda la tensión crítica, el cuello crecerá por algún mecanismo de transporte de masa. Además de esto, pero íntimamente asociado, tenemos el exceso de concentración de vacancias respecto de una superficie plana. La tensión asociada a la curvatura de la superficie de las partículas generan concentraciones de vacancias, esto conduce a la difusión de vacancias con objetivo de igualar las concentraciones. La concentración de vacancias debajo de una superficie curva depende de la curvatura local según:

$$C = C_0[1 - \frac{\gamma\Omega}{KT}(1/R_1 + 1/R_2)] \tag{3.4}$$

donde: C_0 : concentración de equilibrio de vacancias asociado a una superficie plana

Ω : volumen de átomos

K: constante de Boltzman

T: temperatura en Kelvin

Al igual que se modifica localmente la concentración de vacancias, también se modifica la presión de vapor con el radio de curvatura del cuello según:

$$\Delta P/P_0 = \gamma V_0/RT\rho \quad (3.5)$$

donde:

P_0 : presión de vapor asociada a una superficie plana

V_0 : volumen molar

R: constante de los gases perfectos

T: temperatura en Kelvin

ρ : radio de curvatura del cuello

De esta manera se presentan los tres desequilibrios que el sinterizado buscará disipar. Por tanto, el objetivo de la sinterización es la eliminación de las tensiones de tracción asociada a la curvatura de la superficie de las partículas, la disminución de las zonas con exceso de vacancias y la igualación de las presiones de vapor con el transporte de átomos. Sin embargo, estas consideraciones termodinámicas no incluyen la cinética de transporte de material.

Recapitulando, podemos resumir que la pieza en verde consiste en muchas partículas que tienen su propia superficie, por tanto, el área total de las superficies de las partículas que integra el verde y su energía superficial asociada es elevada (partículas más pequeñas poseen mayor energía superficial). Bajo la influencia de calor, el área se reduce por la formación y crecimiento de las uniones entre las partículas (cuellos), esto implica la reducción de la energía superficial. Mientras más fino sea el polvo inicial, más grande será el área de la superficie total y más grande la fuerza que mueve el proceso. Granulometrías más finas traen una dificultad adicional; al haber mayor superficie disponible hay mayor posibilidad de oxidación. Las películas de óxido pueden impedir o dificultar la difusión de materia obteniendo como resultado sinterizados incompletos. Estos cuellos que se forman entre las partículas en contacto se constituyen debido a la transferencia de materia desde una zona de las partículas hacia otras. Esta transferencia de materia puede producir: 1) un cambio en la forma de los poros y 2) un cambio en la dimensión del poros. Estos dos casos de evolución de poros están asociados con distintos mecanismos de transporte de materia.

3.3.2. Etapas de la sinterización

Una vez generado el contacto de las partículas entre sí durante el compactado, las etapas del procesos de sinterizado se pueden dividir en las tres siguientes:

1. Etapa Inicial: las partículas en contacto comienzan a formar los denominados cuellos; ocurre en los puntos de contacto entre partículas donde puede estar presente algún mecanismo de transporte de masa y donde la energía superficial es más alta. Las experiencias en laboratorio han demostrado que el crecimiento de los cuellos sigue una ley exponencial respecto del tiempo [30]. La densificación es muy baja, alrededor del 3% de la densidad final.
2. Etapa Intermedia: los cuellos formados en la etapa anterior comienzan a aumentar su ancho, la distancia entre los centros de las partículas comienzan a disminuir y por lo tanto aumenta la densificación. Las partículas comienzan a perder su forma original. Los poros, inicialmente interconectados, disminuyen su tamaño y quedan aislados. Los límites de grano comienzan a moverse de tal forma que una partícula empieza a crecer a expensas de la partícula adyacente. En esta etapa la densidad es aproximadamente el 90% de la densidad final alcanzada.
3. Etapa Final: caracterizada por el crecimiento de los granos. Los poros contenidos entre las partículas buscan unirse y se esferoidizan. En el caso que se hayan formado gases, estos no podrán difundir quedando atrapados en los poros y la densidad final no será la teórica.

En la figura 3.9 pueden verse esquemáticamente las tres etapas del sinterizado, seguido de la figura 3.10 donde se puede ver la evolución de la densidad con el tiempo de sinterizado discriminado para las tres etapas.

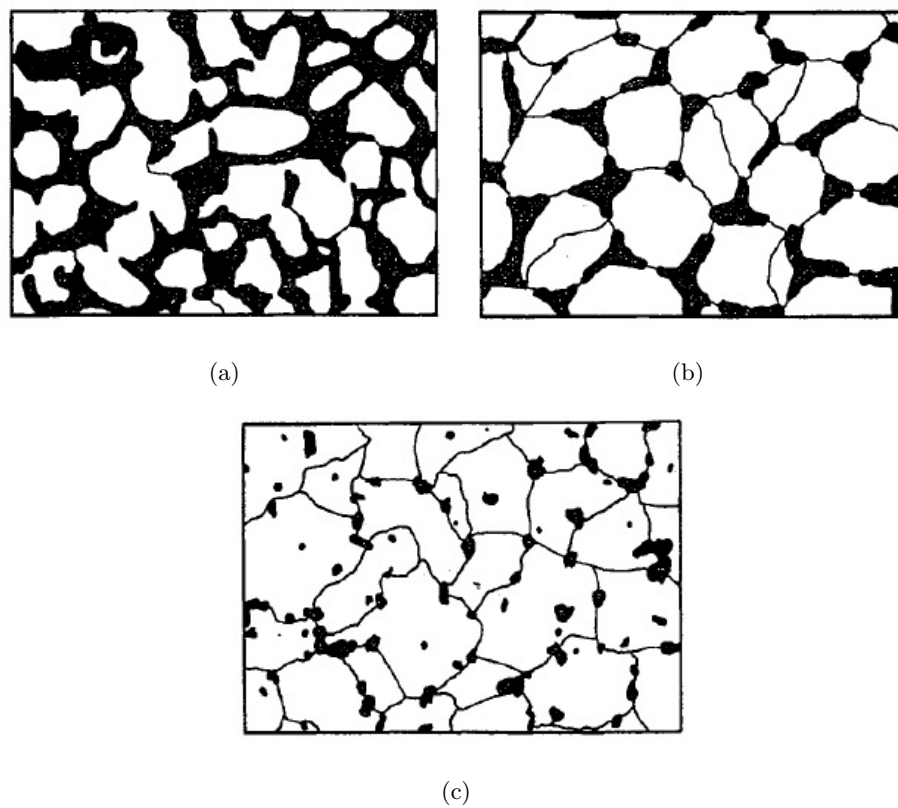


FIGURA 3.9: a) Etapa inicial, b) Etapa intermedia, c) Etapa final.[30]

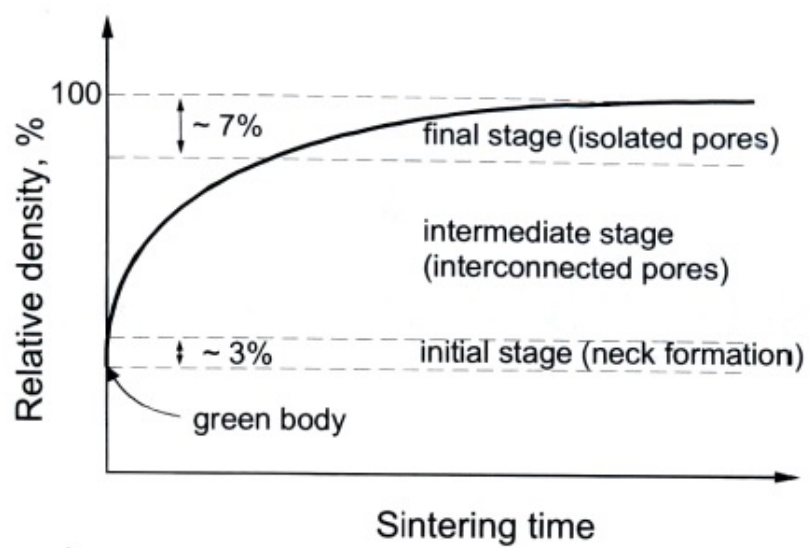


FIGURA 3.10: Evolución de la densidad con el tiempo de sinterizado discriminado para las tres etapas.[31]

3.3.3. Mecanismos de sinterización

La fuerza impulsora de la sinterización es la misma para todos los sistemas. Las diferencias en la evolución de cada sistema radican en la fase o fases presentes durante el sinterizado y en los mecanismos que se activan según las fases presentes. La tabla 3.1 resume los tipos de sinterización que se pueden dar y los respectivos mecanismos que se activan. En los sinterizados convencionales se pueden presentar uno o varios mecanismos. En la figura 3.11 se representan esquemáticamente estos mecanismos.

Tipo de sinterización	Mecanismo de transporte de materia	Origen de la materia	Destino de la materia	Contracción
Fase sólida	Difusión por volumen	(2)Superficie	Cuello	no
		(5)Borde de grano	Cuello	si
		(6)Dislocaciones	Cuello	si
	(1)Difusión por superficie	Superficie de la partícula	Cuello	no
	(4)Difusión por limite de grano	Bordes de grano	Cuello	si
Fase Liquida	Difusión y flujo viscoso	Borde de grano	Cuello	si
Fase Vapor	(3)Evaporación - Condensación	Superficie	Cuello	no

CUADRO 3.1: Tipos y mecanismos de sinterización

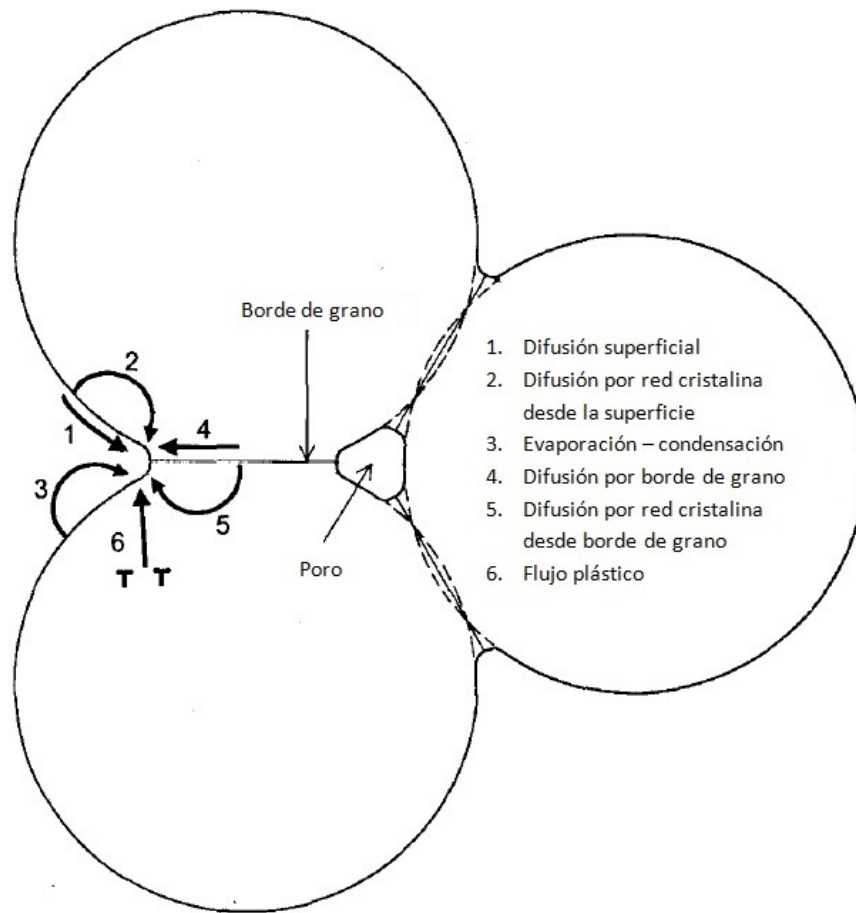


FIGURA 3.11: Mecanismos y caminos de transporte

Básicamente el flujo de masa tiene dos posibles caminos: 1) a través del volumen de la partícula o 2) sobre la superficie de la partícula. Los poros son grandes acumulaciones de vacancias, los mecanismos de sinterización describen como estas vacancias son aniquiladas. Las vacancias y átomos se mueven a lo largo de las superficies de las partículas (difusión superficial), a través de los poros (evaporación-condensación), a través de los bordes de grano (difusión por borde de grano) y a través de la red cristalina (difusión en volumen).

El transporte de masa a lo largo de la superficie de la partícula no conduce a la densificación, los centros de las partículas no se acercan siempre que el origen de la materia sea la misma superficie de la partícula. La difusión superficial es dominante en la primera etapa del sinterizado.

El transporte de masa a través del volumen promueve el crecimiento del cuello y el acercamiento de los centros de las partículas y, por lo tanto, la densificación solo ocurrirá si la materia proviene del interior de la partícula. Los mecanismos de transporte de masa por el volumen incluye a la difusión a través del volumen, difusión a través de borde

de grano, flujo plástico y flujo viscoso. El flujo plástico es importante en el periodo de calentamiento especialmente en polvos con gran concentración inicial de dislocaciones. El flujo viscoso es importante en materiales que presentan una fase líquida en borde de granos. La difusión a través de borde de grano es muy importante en materiales cristalinos y domina la densificación.

Los modelos propuestos en la bibliografía aceptan como mecanismo de transporte de masa a la difusión superficial durante las tres etapas del sinterizado. Especial importancia se le presta a los mecanismos de sinterización en fase líquida y fase vapor debido a las temperaturas a las cuales se sinteriza la aleación de magnesio AZ91D.

3.3.3.1. Difusión superficial de vacancias

Para la primera etapa del sinterizado se considera como mecanismo preponderante a la difusión superficial de vacancias. Kelvin y Thompson demostraron que en la proximidad de las superficies cóncavas ($r < 0$, los radios de curvatura son positivos cuando apuntan hacia el interior de la fase condensada y negativos en caso contrario) existía un exceso de vacancias con respecto a la concentración de vacancias en la superficie plana y que en la proximidad de las superficies convexas ($r > 0$) existía un defecto de vacancias con respecto a la concentración de vacancias de la superficie plana. Este exceso (o defecto) de vacancias no es más que un gradiente de concentraciones que generarán un flujo (o difusión) de vacancias desde las superficies cóncavas (cuellos) a las convexas (superficie de las partículas) a lo que corresponderá un flujo de átomos en sentido contrario. Este mecanismo no produce densificación (ver figura 3.12).

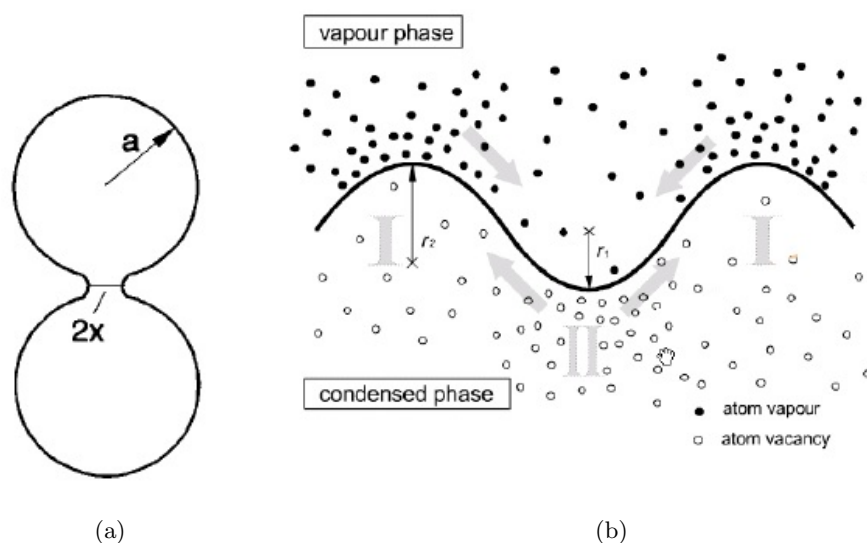


FIGURA 3.12: Representación del origen del gradiente de concentración de vacancias.

3.3.3.2. Sinterizado en presencia de fase líquida

El sinterizado por fase líquida incluye la presencia de líquidos viscosos a la temperatura de sinterizado. Hay presencia de una fase sólida para asegurar la estabilidad de forma. En el sinterizado de polvos metálicos, se mezclan por lo menos dos polvos de distinto punto de fusión. El que se encuentra en menor proporción debe ser el de menor punto de fusión, para que cuando sea alcanzada la temperatura (su temperatura de fusión) moje a las partículas del otro polvo. Es por lo tanto condición necesaria que la fase líquida moje por completo las partículas sólidas. Bajo esta circunstancia, el mecanismo de sinterizado es el de flujo viscoso (ver figura 3.13).

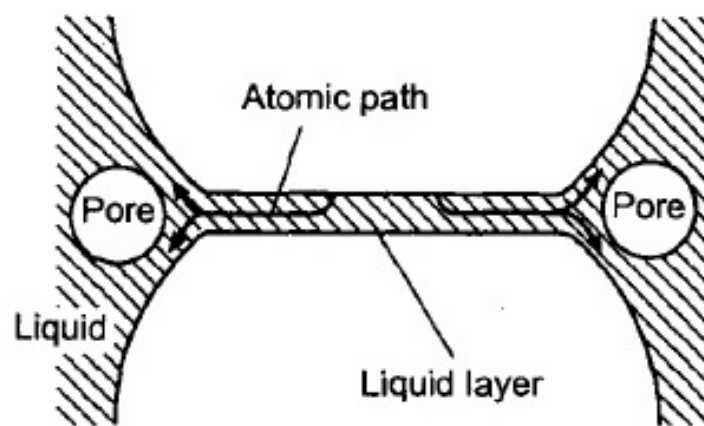


FIGURA 3.13: Las partículas de menor punto de fusión cambian a fase líquida rodeando a las partículas de mayor punto de fusión, sin perderse la integridad del compacto.

Por otro lado existe una variante del sinterizado en fase líquida y se denomina sinterización supersólida. En este caso el polvo que se quiere sinterizar está pre-aleado y la temperatura de sinterizado es lo suficientemente alta para que se encuentre entre la línea de solidus y liquidus. De esta manera se forma una fase líquida preferentemente en los bordes de grano y en regiones de las partículas en contacto. El principal mecanismo en este tipo de sinterización es el flujo viscoso y es el responsable de las fuerzas de capilaridad. La figura 3.14 ilustra las etapas asociadas a la sinterización supersólida. En secuencia las etapas son:

- Formación del líquido.
- Fragmentación de las partículas.
- Reordenamiento de los fragmentos.
- Re-empaqueamiento y deslizamiento de granos con la consiguiente eliminación de poros.

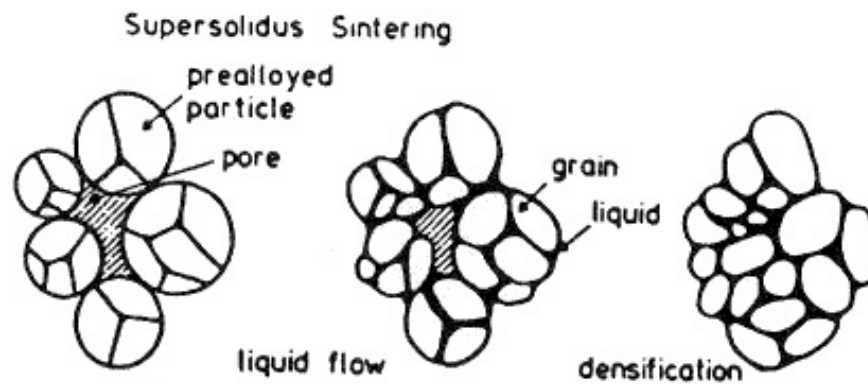


FIGURA 3.14: Las tres etapas de la sinterización supersólida.

La principal ventaja del sinterizado supersólido es que da lugar a una sinterización rápida, ya que el líquido proporciona una mayor difusión atómica en relación a otros mecanismos de sinterización. Un problema común es el hundimiento del compacto que se caracteriza por una distorsión en la forma del compacto, y que suele deberse a un exceso de líquido.

3.3.3.3. Evaporación - condensación

La sinterización en fase vapor solo es importante en procesos efectuados a elevada temperatura, próxima a la de fusión de las partículas que constituyen el aglomerado poroso. Según el diagrama de fase de la aleación Al-Mg (ver figura 2.1) y el caso particular de la aleación AZ91D, puede verse que a temperaturas de aproximadamente 500°C ya existe una fase líquida. En este tipo de sinterización la energía que impulsa al proceso es la diferencia de presiones de vapor debido a las curvaturas superficiales de las partículas. Este mecanismo corresponde al número tres de la figura 3.11.

El material es transportado desde las superficies de las partículas, las cuales tienen un radio positivo de curvatura y una presión de vapor mayor a la de una superficie plana, a las regiones de contacto entre las partículas, las cuales tienen un radio negativo de curvatura y una presión de vapor menor que la correspondiente a una superficie plana. Cuando más pequeñas sean las partículas, su radio de curvatura y su fuerza motriz para el transporte por fase vapor serán mayores. Esta diferencia en las presiones de vapor tiende a transferir materia hacia el cuello entre las dos partículas (ver figura 3.15).

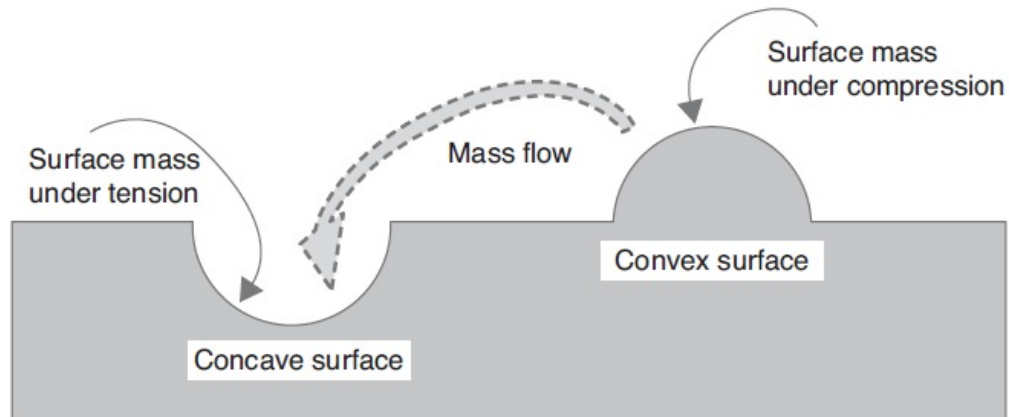


FIGURA 3.15: Ilustración del movimiento de masa desde las zonas convexas hacia las zonas cóncavas.

3.3.4. Película de óxido

Toda superficie metálica en contacto con el aire atmosférico está recubierta por una película de óxido, excepto algunos metales nobles. Cuanto mayor sea la superficie de un polvo metálico, mayor será su contenido de óxido, esto puede influir en el producto final sinterizado. Óxidos con una alta energía de formación (ejemplo Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3) son estables bajo sinterizados en vacío o en atmósferas inertes. Estas películas de óxido pueden inhibir localmente el sinterizado debido a que la difusión a través de ellas es reducida o nula. Cuando partículas de metales con bajo punto de fusión (Al o Mg) son cubiertas de óxido con un alto punto de fusión, la temperatura de sinterizado del metal, en relación a la de su óxido, es insuficiente para que los átomos de metal difundan a través de la capa de óxido. El camino para lograr sinterizados en estos casos es introducir una fase líquida que destruya la película de óxido o deformaciones (extrusión) para generar superficies libres de óxido.

3.3.5. Atmósfera de sinterizado

En metales puros y aleaciones, la atmósfera de sinterizado se elige de forma de evitar la oxidación y promover la óxido-reducción para obtener superficies limpias. Sin embargo el papel de las atmósferas de sinterizado es mucho más amplio ya que pueden tener influencia en el modo en que es eliminado el lubricante, como se transfiere el calor, la reducción de óxido, control de elementos químicos intersticiales, etc. Todos estos aspectos influyen en la microestructura y por lo tanto en las propiedades mecánicas. Las atmósferas más comúnmente utilizadas son las siguientes:

- Hidrógeno
- Amoníaco disociado
- Gas inerte
- Nitrógeno
- Vacío
- Gas natural

La elección de una u otra atmósfera será determinada por los requerimientos del proceso.

A partir de los fenómenos presentados y del material de partida de este trabajo, podemos adelantar las siguientes conclusiones:

- Tamaño de partícula: piezas con tamaños de partícula muy pequeños pueden sinterizarse mas rápidamente que piezas con tamaños de partículas muy grandes. Una pieza conformada por partículas muy pequeñas tienen mayor superficie expuesta y mayor posibilidad de oxidarse. La película de óxido puede dificultar la difusión y empeorar las propiedades mecánicas. Partículas pequeñas no implica densidades en verde mayores.
- Distribución del tamaño de las partículas: tamaños de partículas de tamaño variado resultan en un verde de mayor densidad, con poros de menor tamaño y mayor punto de contacto entre partículas.
- Forma de las partículas: partículas producidas por molienda mecánica de materiales con estructura frágil presentarán formas irregulares con factores de forma muy bajos y por tanto logrando menor densificación que partículas esféricas. Muy altas concentraciones de partículas alargadas pueden provocar la formación de puentes durante la sinterización produciendo poros alargados e irregulares que son muy difíciles de remover.
- Tipo de compactado, presión de compactación y distribución de densidad: compactados hidrostáticos resultan en distribuciones de densidad mas homogénea y en distorsiones geométricas isotrópicas de la pieza sinterizada. La distribución de densidad en los compactados uniaxiales es tal que pueden aparecer zonas de muy baja densidad, dificultando el sinterizado y comprometiendo las propiedad mecánicas. Presiones de compactación creciente resultan en mayores densidades y por lo tanto en mayores puntos de contacto entre las partículas como así en mayores velocidades de densificación durante el sinterizado debido a la mayor concentración de

dislocaciones. En caso de que el polvo metálico de partida contenga una película de óxido, una suficiente presión de compactación puede fracturarla y favorecer el posterior sinterizado.

- Temperatura y tiempo de sinterizado: mayores temperaturas de sinterizado promueven el movimiento atómico y por tanto el sinterizado, acortando los tiempos de permanencia en el horno para lograr un sinterizado completo.

Capítulo 4

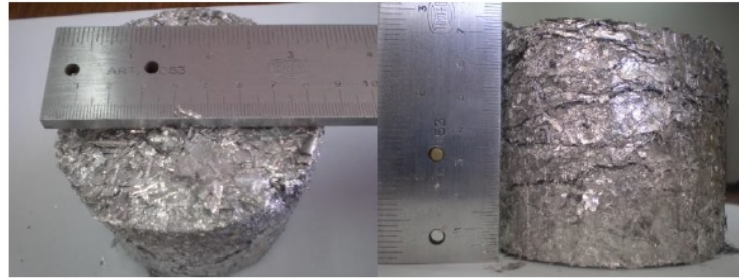
Materiales y métodos

En este capítulo se describe brevemente el material de partida y su posterior procesamiento así como el material de refuerzo utilizado (en la sección §4.1) para mejorar las propiedades mecánicas del material. Luego, en la sección 4.2 se explican los pasos utilizados para la obtención del producto final. Por otro lado es importante destacar que el método puede variar, especialmente el proceso de lavado de viruta, dependiendo de los procesos utilizados durante la producción de viruta.

4.1. Materiales

4.1.1. Viruta

La viruta viene contaminada con aceites resultado del proceso de mecanizado. Se presenta en la forma de briquetas. El aspecto de las virutas es de laminillas de pequeño espesor (ver figura 4.1).



(a)



(b)

FIGURA 4.1: a) Briqueta, b) viruta

4.1.2. Partículas de refuerzo

Las partículas cerámicas y metálicas empleadas para refuerzo de la matriz AZ91D en busca de un material compuesto de matriz metálica fueron las siguientes:

- Alúmina: el óxido de aluminio tipo alfa (corindón, color blanco), Al_2O_3 , que se utilizó como refuerzo es el que se utiliza comúnmente para pulido metalográfico. La granulometría del óxido de aluminio utilizado fue de $1\mu m$.
- Carburo de silicio: El carburo de silicio utilizado fue de un tamaño de grano de $15\mu m$. Se utiliza comúnmente en acabado superficial de piezas de tolerancias muy ajustadas.
- Hidruro de titanio: El hidruro de titanio, TiH_2 , utilizado es de la empresa SIGMA-ALDRICH. El tamaño de grano es de $44\mu m$ con una pureza del 98%. El titanio se obtiene exponiendo al hidruro de titanio a temperaturas superiores a $200^\circ C$.

4.2. Método

4.2.1. Lavado y secado de la viruta

La primera etapa dentro del método propuesto es el lavado de la viruta. El lavado de la viruta fue primordial debido a que la presencia de líquidos lubricantes impedían una correcta molienda, provocando un aglutinamiento de la viruta y dificultando su tamizado. Para ello se probaron distintos métodos. Se realizaron pruebas por agitación mecánica y por ultrasonido. En ambos casos se probó con distintos solventes. Los solventes utilizados fueron: alcohol, nafta, acetona (método propuesto por trabajo anterior [7]) y agua con detergente de uso doméstico. La forma de corroborar la limpieza de la viruta era en su posterior molienda. Los mejores resultados se obtuvieron por agitación mecánica con agua y detergente. La secuencia fue la siguiente:

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

4.2.2. Molienda mecánica

La molienda se realizó en un molino a barras en atmósfera de argón. Ver figura 4.2. Los tiempos de molienda fueron de una hora, siendo la carga de 15gr de viruta limpia. Esto se corresponde a una relación masa rodillos viruta: 400 : 1. Volúmenes mayores de viruta resultaban en un abarrotamiento del molino.

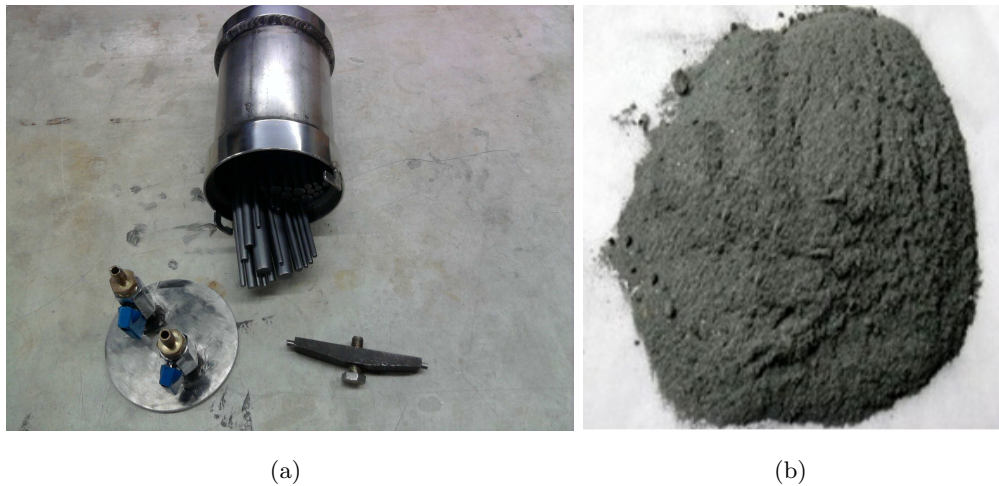


FIGURA 4.2: a) Molino a barras, b) Polvo

4.2.3. Tamizado

Una de las variables que se examinó con detalle fue la granulometría del polvo resultante de la molienda. Específicamente se investigó el efecto de esta variable en las propiedades mecánicas del producto sinterizado. La caracterización del polvo se realizó mediante tamices normalizados. La siguiente tabla presenta la equivalencia entre el número de malla del tamiz con su apertura nominal, equivalente al tamaño de partícula. Los tamices utilizados fueron los siguientes:

Apertura nominal [μm]	Equivalente malla N°
500	35
250	60
125	120
90	170

Debido a que el recogido de la viruta en la planta de manufactura no fue selectivo, esta presentaba otro tipo de materiales, por ejemplo viruta de acero. Por esta razón el polvo retenido en la malla $N^\circ 35$ no se utilizó.

De modo de aclarar como fue realizado el tamizado y la selección del polvo para el compactado es que se presenta la figura 4.3 con el esquema de los dos primeros tamices.

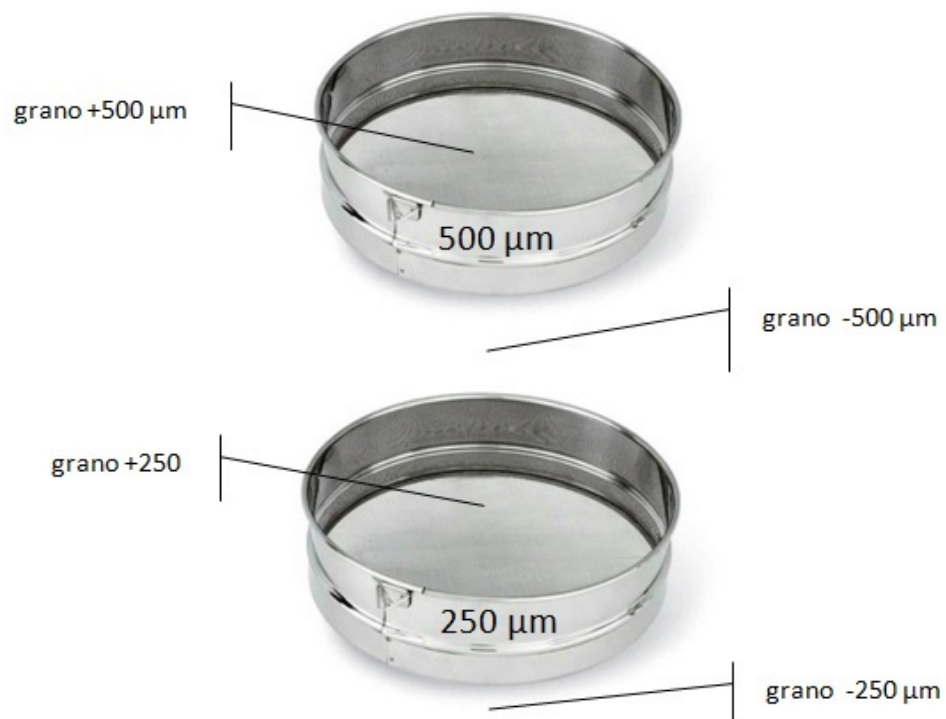


FIGURA 4.3: Disposición de los tamices y nomenclatura de los polvos

Por ejemplo; el polvo que se denomina $+250\mu\text{m}$ contiene partículas que son mayores a $250\mu\text{m}$ y menores a $500\mu\text{m}$, pero el polvo denominado $-500\mu\text{m}$ contiene estrictamente partículas menores a $500\mu\text{m}$.

4.2.4. Prensado

Luego que se seleccionó la granulometría del polvo, se procedió a la compactación. La matriz consiste en dos pistones que se deslizan coaxialmente dentro de una cavidad cilíndrica. Por razones constructivas la presión máxima admisible de la matriz es de 600 MPa. En la imagen 4.4 se puede ver la matriz desensamblada en sus dos mitades y la máquina hidráulica universal de ensayos mecánicos donde se realizó el compactado.

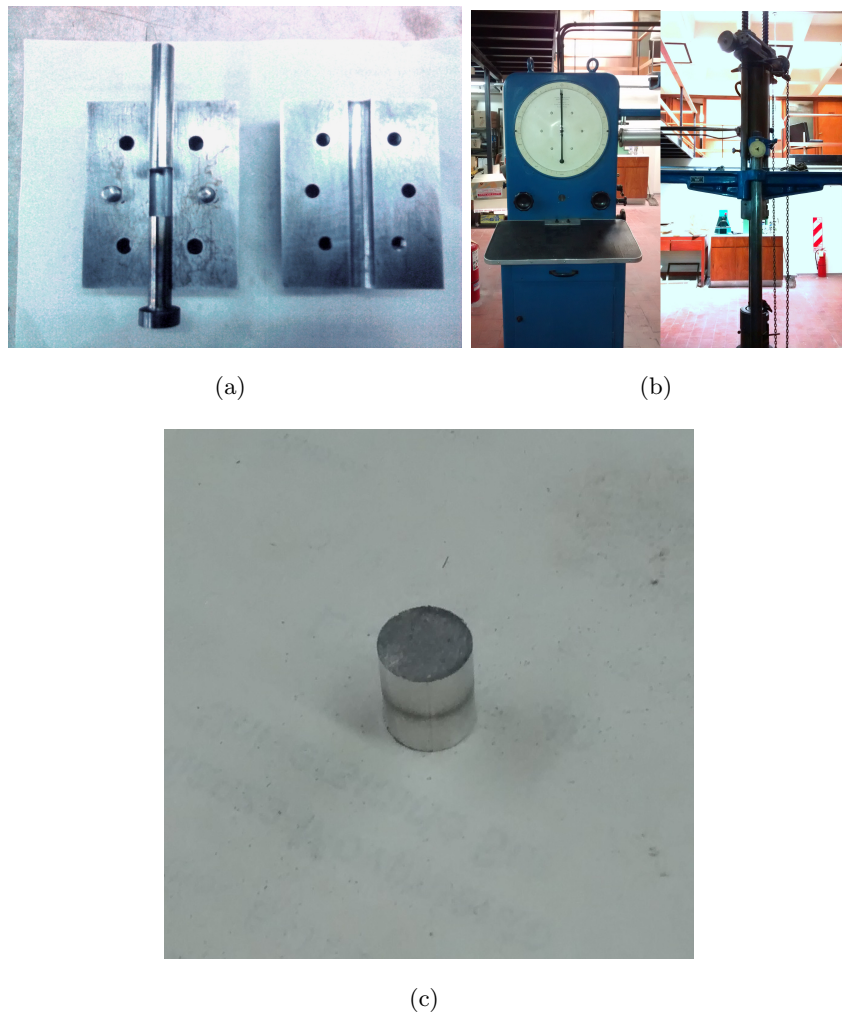
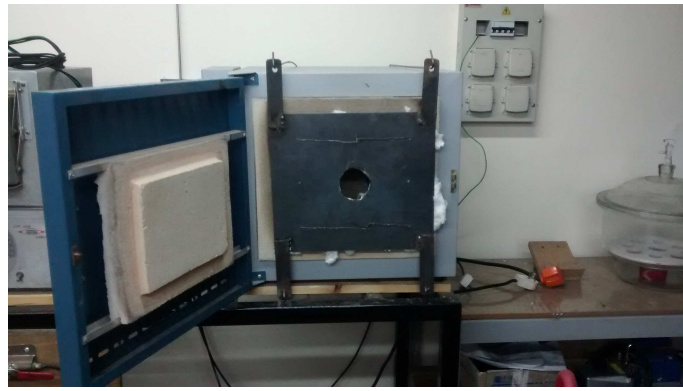


FIGURA 4.4: a) Matriz de doble efecto, b) máquina de ensayos mecánicos universal, b) probeta.

Para la compactación del polvo la matriz se cargaba con 0,8gr de polvo en cada oportunidad. La longitud final de las probetas variaba según la presión de compactación. De manera de poder obtener la densidad en verde de las probetas es que se relevaron sus dimensiones y su peso. Las dimensiones fueron relevadas con un micrómetro analógico con resolución 0,001mm. El pesado de la probeta se realizó en una balanza electrónica con resolución 0,01gr.

4.2.5. Tratamiento térmicos

Luego de compactado el verde se procedió al tratamiento térmico. El horno que se utilizó fue de tipo mufla. Se le adaptó una tapa que permita la introducción de la cámara de tratamiento térmico (ver figura 4.5).



(a)



(b)

(c)

FIGURA 4.5: a) Horno de TT, b) cámara, c) contenedor de muestras

4.2.6. Ensayos mecánicos, micrografía y espectroscopia

Se realizaron ensayos de compresión bajo la Norma ASTM E9-89a [8], obteniendo la tensión máxima a la compresión (UCS) y ensayos de micro dureza vickers (HV) [9]. Los ensayos de micro dureza vickers se realizaron con 200 gr de carga durante 30 segundos.

Se prepararon muestras metalográficas según técnicas recomendadas [ver 10]. Tres técnicas de microscopia fueron utilizadas. Se utilizó un microscopio óptico invertido Leica modelo DM ILM con sistema de captación de imágenes MOTICAM 2300, microscopio confocal OLYMPUS LEXT OLS4000 y un microscopio de barrido electrónico. FE-SEM Σ . Ver figura 4.6.

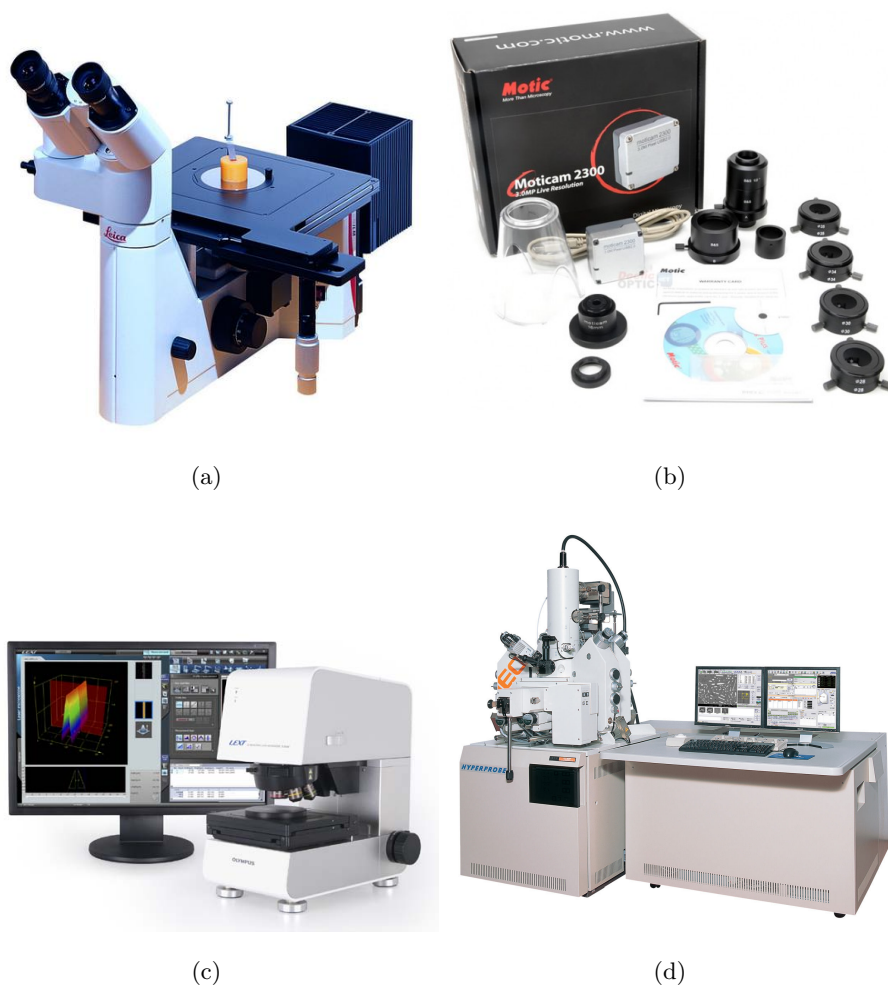


FIGURA 4.6: a) Microscopio óptico invertido Leica modelo DM ILM. b) Sistema de captación de imágenes MOTICAM 2300. c) Microscopio confocal OLYMPUS LEXT OLS4000. d) Microscopio de barrido electrónico FE-SEM Σ

Mediante el sistema de captación de imágenes MOTICAM 2300 fue posible tomar imágenes digitales. Mediante el programa MATLAB (versión estudiante) se pudo estimar la porosidad superficial (ver anexo A). La herramienta que se utilizó capta la imagen, la transforma a escala de grises y luego la binariza (imagen formada solo por dos valores o etiquetas; 0 para el negro y 1 para el blanco). La imagen resultante está formada solamente por los colores blanco y negro. El umbral de división se fijó a la mitad de escala (128), los píxeles cuyo nivel de gris no superen el valor establecido serán considerados como poro (de color negro) y los píxeles que superen este umbral serán considerados como matriz (blanco). Luego se computan los píxeles negros en relación al total de píxeles de la imagen y de esta manera se estima la porosidad. Cabe aclarar que éste método es susceptible a las condiciones de iluminación, entre otros, en las cuales fueron tomadas las imágenes. En la figura 4.7 puede verse un ejemplo de esta técnica.

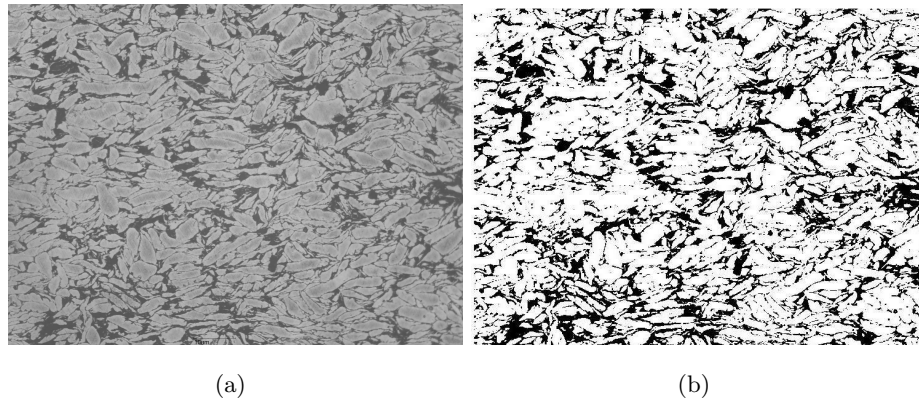


FIGURA 4.7: Ejemplo de binarización de imágenes

Por su lado, el microscopio confocal OLYMPUS LEXT OLS4000 ubicado en El LAMARX permitió analizar el polvo de aleación de magnesio. Permite hacer imágenes en 3D y realizar mediciones en alta resolución de micro-geometría de superficies rugosas. Su resolución espacial en el plano (x,y) está definida por la longitud de onda del Laser, y su resolución en el eje Z alcanza a los 10 nm. Pueden caracterizarse todo tipo de superficies inclusive aquellas muy blandas, como los materiales biológicos.

Finalmente, el microscopio de barrido electrónico FE-SEM Σ de alta resolución posee un espectrómetro EDS. El análisis EDS es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra hasta con tamaño tan pequeño como de algunos micrómetros cúbicos. El material de muestra es bombardeado con electrones de un SEM y los rayos X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos X. Cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado por esta. La técnica permite detectar los elementos químicos en el rango desde el Sodio hasta el Uranio.

Capítulo 5

Resultados y discusión

El presente capítulo está organizado en dos secciones. En la sección primera se presentan los resultados del desarrollo de una matriz de aleación AZ91D. En función de los resultados anteriores se presenta el mejor valor para cada variable que mejores propiedades brinda. Estos datos son acompañados de micrografías de las probetas y de las partículas. En sección segunda se presentan los resultados de la combinación de la matriz desarrollada anteriormente con distintos porcentajes de otros polvos de manera de obtener un material compuesto de mejoradas propiedades mecánicas. Se acompañan estos resultados de micrografías y espectrografías.

5.1. Matriz AZ91D

5.1.1. Propiedades Mecánicas

En la figura 5.1 se presenta la relación entre apertura nominal del tamiz [μm] y la densidad en verde [g/cm^3] para distintas presiones de compactación. Las aperturas de tamiz utilizadas fueron $250\mu\text{m}$, $125\mu\text{m}$ y $90\mu\text{m}$. Las presiones de compactación que se utilizaron fueron 575MPa , 478MPa y 382MPa que se corresponden, según el área del pistón de la matriz, a cargas de 30KN , 25KN y 20KN respectivamente. Se adoptó como presión máxima a la presión admisible de diseño de la matriz. 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. Distinto es el comportamiento de la curva para granulometrías menores o iguales al valor indicado (-g), donde la densidad tuvo un leve aumento para la granulometría de $-90\mu\text{m}$. La mayor densidad se obtuvo con partículas de granulometría $-90\mu\text{m}$ y presión de compactación de 575MPa , la cual fue de $1,63\text{g}/\text{cm}^3$.

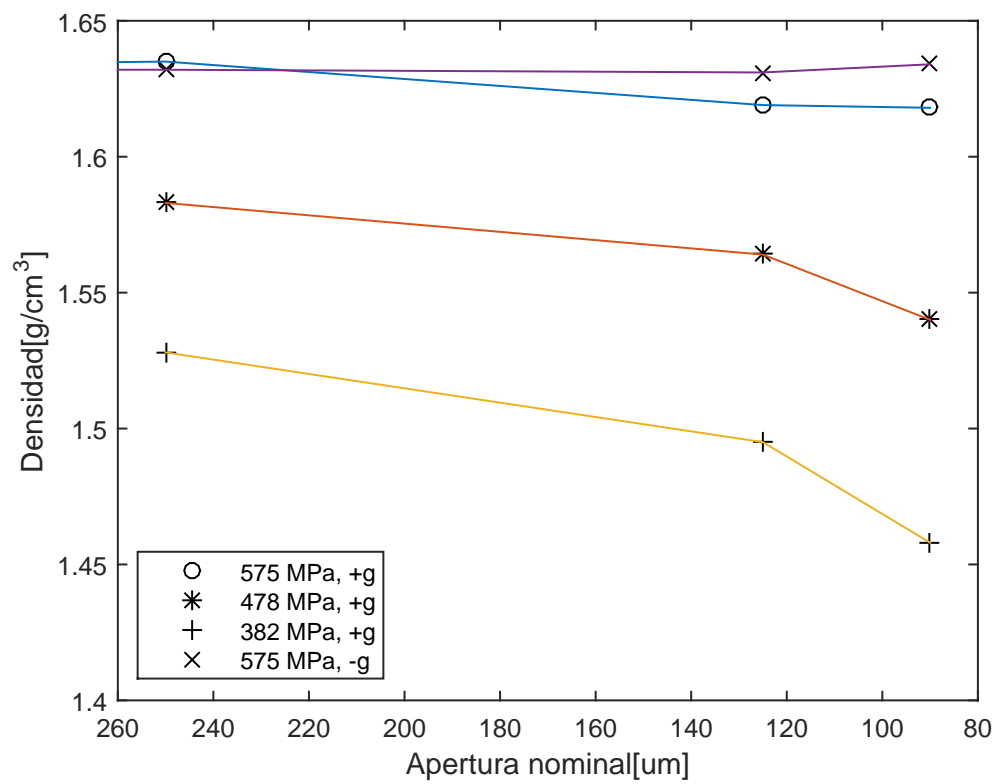


FIGURA 5.1: Densidad en función del tamaño de grano [μm]. Cada curva representa una determinada presión de compactación.

Con motivo de mejorar la densificación del verde es que se probó lubricando la matriz antes de introducir el polvo. En la figura 5.2 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. La granulometría del polvo fue de un grano $+120\mu\text{m}$.

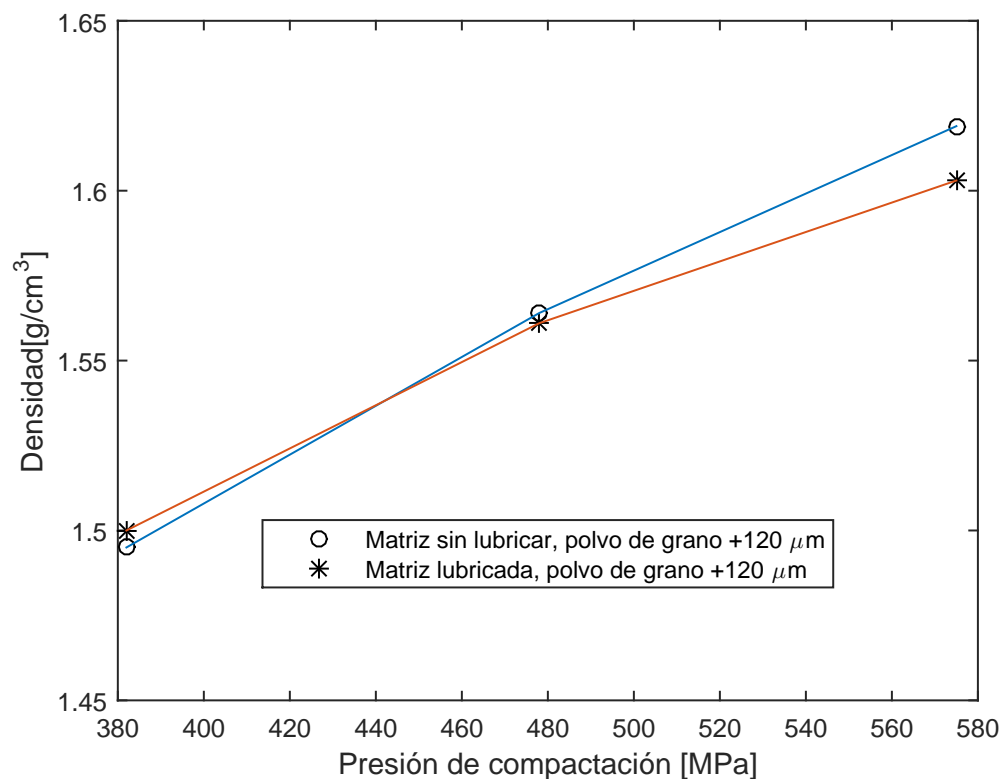


FIGURA 5.2: Efecto de la lubricación de la matriz en la densidad en verde, para un polvo de granulometría +120 μm a distintas presiones de compactación.

En base a los resultados obtenidos de densidad en función de presión de compactación y granulometría del polvo, se pudo determinar lo siguiente:

- Los polvos con granulometrías +g presentaron una disminución de la densidad a medida que las partículas se hacían mas pequeñas para iguales presiones de compactación. Esto puede atribuirse a que partículas mas pequeñas poseen un área total de puntos de contacto mucho mayor y por lo tanto mayor rozamiento entre partículas lo cual dificulta la densificación. También podría atribuirse al mayor porcentaje de soldaduras en frio que pueden darse por fractura de la capa de óxido. El polvo con granulometría -g presentó un leve aumento de la densidad con la disminución de el tamaño de partícula para presiones de compactación constante. Una distribución de tamaño de partículas variada ayudaría a que se ocupen mejor los espacios.
- Por otro lado, presiones de compactación mayores se tradujeron en densidades en verde mayores. Los valores que se obtuvieron muestran un comportamiento casi lineal, pero se espera que la densidad tienda asintóticamente a un valor máximo.

El tamizado del polvo y posterior pesado de cada granulometría obtenida permitió confeccionar la curva granulométrica. Cada molienda se llevó a cabo con 15gr de viruta limpia. Se pudo observar la influencia que las condiciones ambientales, específicamente de humedad, tiene sobre la molienda y posterior tamizado. Por tal motivo, antes de comenzar la molienda a la viruta se le realizaba un secado a 50°C durante 10 minutos. En la figura 5.3 se pueden observar los porcentajes de polvo que pasan un determinado tamiz para dos condiciones: con secado y sin secado.

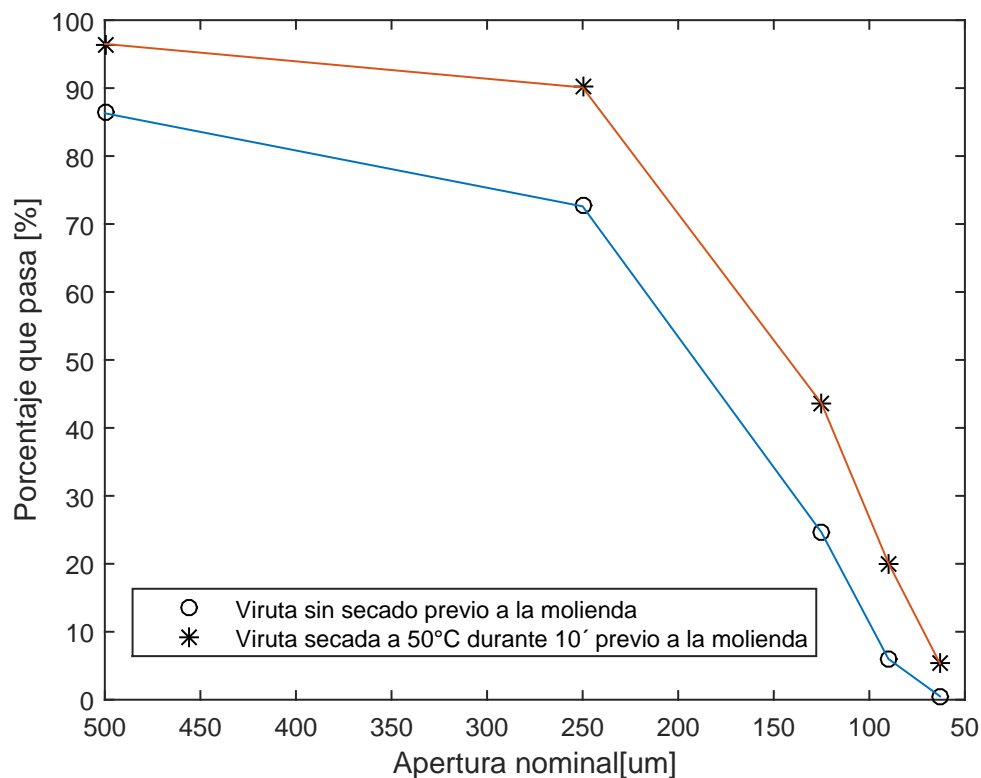


FIGURA 5.3: Curva granulométrica.

La curva granulometría permitió determinar lo siguiente:

- El porcentaje de polvo que pasó un determinado tamiz fue susceptible a las condiciones de humedad ambiente. La humedad ambiente causa que las partículas se aglutinen dificultando su paso en las mallas de los tamices.
- El porcentaje de polvo, resultado de una molienda con viruta previamente secada, pasó, en promedio, un 15 % más cada tamiz.

Otra propiedad importante, y objetivo de este trabajo fue la tensión máxima en compresión (UCS) de la probeta. La figura 5.4 representa la variación de la tensión máxima

en compresión [MPa] con la apertura del tamiz [μm]. Las aperturas de tamiz utilizadas nuevamente fueron $250\mu\text{m}$, $125\mu\text{m}$ y $90\mu\text{m}$. Las condiciones de sinterizado fueron: temperatura de 600°C (temperatura adoptada como resultado de trabajo anterior, Prudencio [7]), tiempo de sinterizado 1 hora. Cada curva se corresponde a un valor específico de presión de compactación. Las curvas de 478MPa y 382MPa experimentan una disminución de la UCS a medida que la partícula disminuye su tamaño. La curva de presión de compactación de 575MPa tiene pendiente positiva hasta un tamaño de partícula $+125\mu\text{m}$ donde, luego, comienza a decaer la UCS. El mejor comportamiento se obtuvo para una presión de compactación de 575MPa , donde el valor de UCS fue de 199MPa y corresponde a una granulometría de $+125\mu\text{m}$.

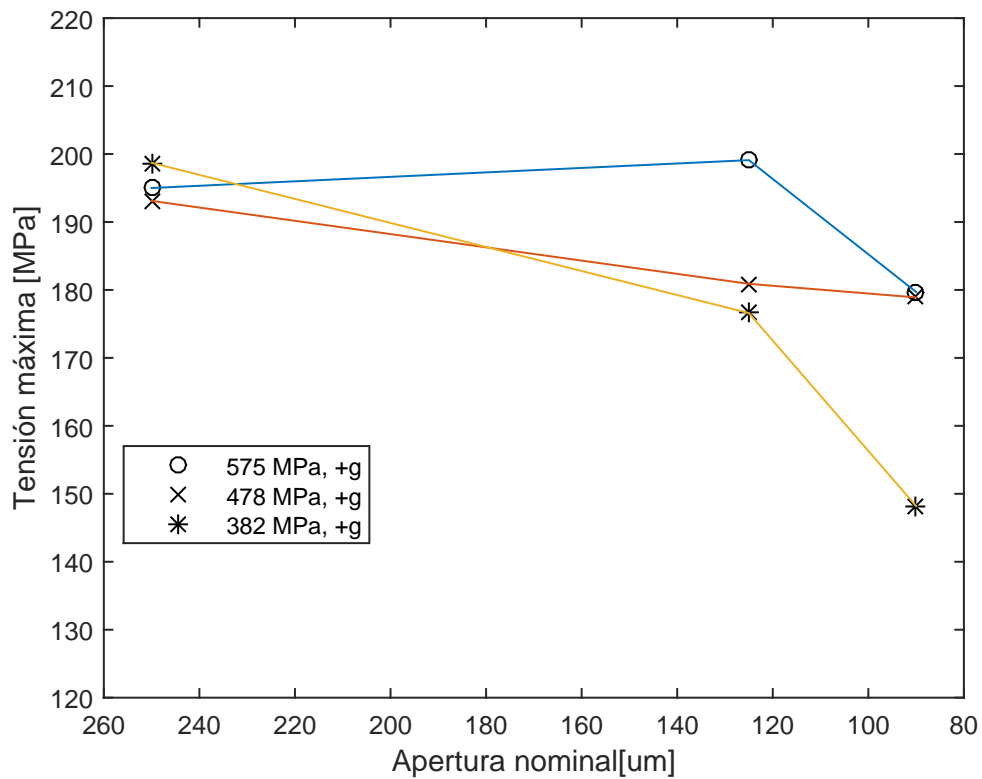


FIGURA 5.4: Variación de la tensión máxima en compresión con el tamaño de grano para distintas presiones de compactación

La evaluación de la UCS para probetas fabricadas con polvos de distinta granulometría y presiones de compactación permitió determinar lo siguiente:

- En general, probetas fabricadas con polvo de granulometría +g presentaron una disminución de la UCS con la reducción del tamaños de partícula. Esto podría atribuirse a que a medida que la partícula disminuye en tamaño, aumenta el área expuesta (para igual masa de partículas) y la posibilidad de oxidarse es mayor. La

película de óxido es una barrera para la difusión. En particular, para una presión de compactación de 575MPa y un polvo de grano +120, se tuvo un aumento de la UCS. Esto podría deberse a que la combinación de esa presión de compactación y granulometría fue suficiente para fracturar la capa de óxido. Granulometrías menores y presiones de 575MPa no serían suficientes para fracturar la capa de óxido.

- 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 y forme cuellos entre las partículas.

Con el objetivo de determinar la influencia del tiempo de sinterizado en las propiedades mecánicas de las probetas es que se realizó el barrido de dicha variable en el rango de 1h-3hs. Se adoptó como temperatura de sinterizado un valor de 600°C y una presión de compactación, como resultado del análisis anterior, un valor de 575MPa. En la figura 5.5 se puede observar la variación de la tensión máxima en compresión con el tamaño de grano para los distintos tiempos de sinterizado propuestos. Nuevamente los tamaños de grano corresponden a valores mayores o iguales del indicado en el gráfico (+g). Para tiempos de 1hs y 2hs el comportamiento es el mismo, aumenta la UCS con la disminución del tamaño de la partícula hasta un tamaño de +125 μ m para luego descender. Distinto es el comportamiento mecánico de las probetas sinterizadas 3hs; se observa que la UCS aumenta proporcionalmente con la disminución de tamaño de partícula. El máximo valor de UCS es 222MPa y corresponde a un tamaño de partícula +90 μ m.

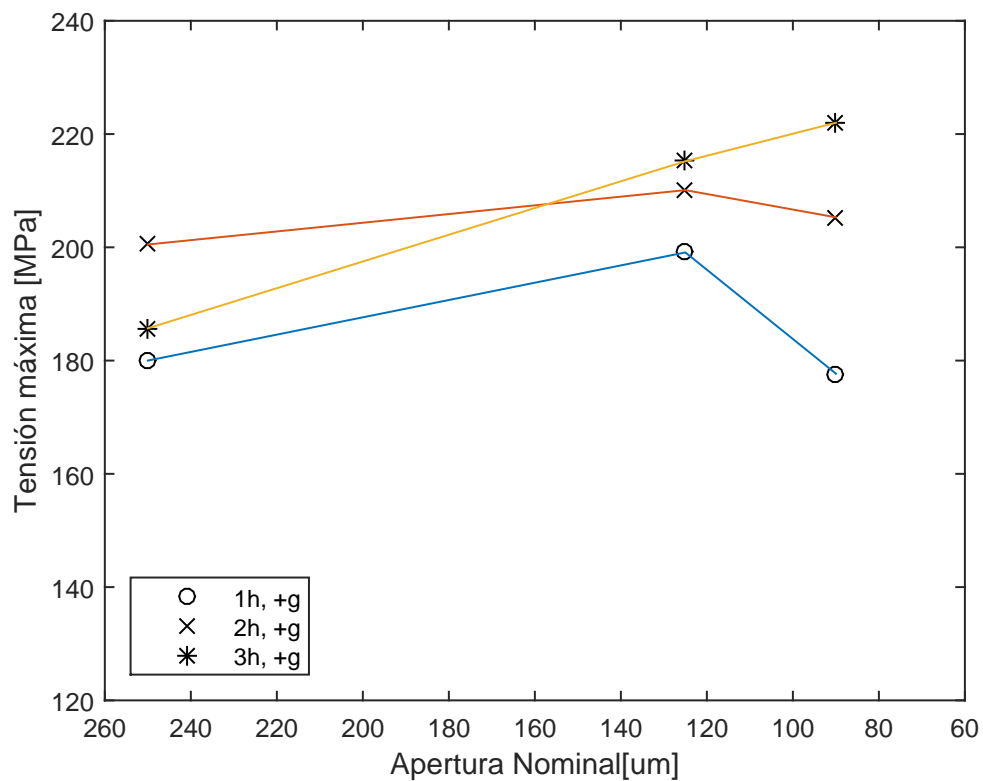


FIGURA 5.5: Variación de la tensión máxima en compresión con el tamaño de grano (+g) para distintos tiempos de sinterizado

De igual manera se procedió para probetas fabricadas con tamaños de partícula igual o menor al valor indicado en la gráfica (-g). Se adoptó una temperatura de 600°C y una presión de compactación de 575MPa . La figura 5.6 representa la relación entre la UCS y tamaño de partícula [μm]. El comportamiento de las probetas sinterizadas a 1h, 2hs y 3hs es similar en los tres casos. La UCS disminuye hasta partículas de grano $-125\mu\text{m}$ para luego aumentar para partículas de $-90\mu\text{m}$. La máxima UCS obtenida fue de $226,8\text{MPa}$ para probetas fabricadas con polvo de tamaño $-90\mu\text{m}$ y sinterizadas a 600°C durante 2hs.

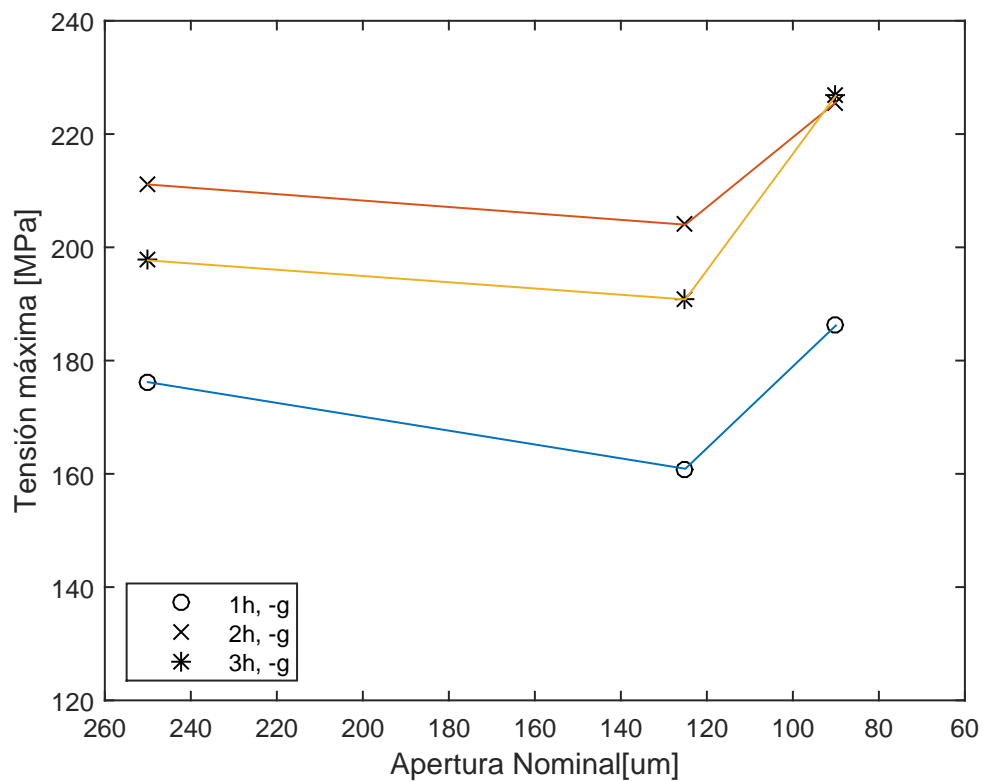


FIGURA 5.6: Variación de la tensión máxima en compresión con el tamaño de grano (-g) para distintos tiempos de sinterización.

A continuación se muestra dos fotografías de dos probetas (Ver figura 5.7). Ambas sinterizadas a una temperatura de 600°C. La probeta a) es de grano +90μm, compactada a 382Mpa y sinterizada durante 1h, la probeta b) es de grano -90μm, compactada a 575MPa y sinterizada durante 2hs. La probeta a) muestra un desgranado producto de un sinterizado incompleto y por ello la forma de la fractura. La probeta b) no se desgranó, muestra una fractura a 45° y un abarrilamiento asociado a grandes deformaciones plásticas (fractura dúctil).

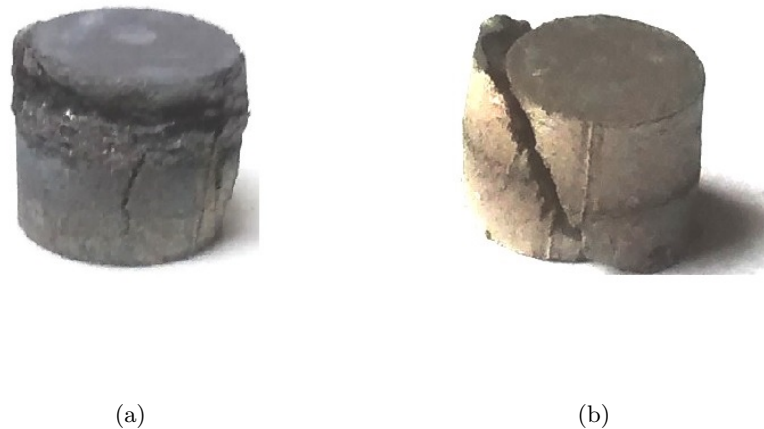


FIGURA 5.7: Probetas ensayadas a compresión. Ambas sinterizadas a 600°C . a) grano $+90\mu\text{m}$, sinterizada durante 1h, b) grano $-90\mu\text{m}$, sinterizada durante 2hs.

De la variación del tiempo de sinterizado se pudo establecer lo siguiente:

- En general, tiempos de sinterizado mayores aumentan las propiedades mecánicas. Esto se correspondería con el mayor tiempo que tienen las partículas para difundir material y fortalecer el conglomerado de partículas.
- Probetas de polvos con granulometría +g muy fina, acompañadas de tiempos de sinterizados cortos mostraron una disminución de las propiedades mecánicas. Esto podría explicarse, nuevamente, por la mayor posibilidad de oxidación de las partículas. Tiempos mayores de sinterizados (2hs-3hs) son suficientes para que difunda material a través de la capa de óxido o por las ocasionales grietas de esta debido a la dilatación de las partículas durante el calentamiento o durante la compactación.
- 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.

5.1.2. Micrografías

Con el objetivo de poder relacionar las propiedades mecánicas con la microestructura es que se realizó una serie de micrografías.

Surge entonces, ver figura 5.8, la comparación de las micrografías para las probetas que se fabricaron con granulometrías $-90\mu\text{m}$ y fueron sinterizadas durante 1h, 2hs y 3hs a 600°C . Se observó que las probetas que fueron sinterizadas 2hs y 3hs presentaron prácticamente la misma porosidad, distinto el caso de la sinterizada durante 1h, la cual presentó una mayor porosidad. Ver figura 5.9. Estas observaciones concuerdan con los datos de ensayos de UCS obtenidos en la figura 5.6, donde las probetas sinterizadas 2hs y 3hs presentan similares UCS y mayores a la sinterizada 1h. La micrografía a) muestra poros con tamaños comparativos al de las partículas, algunos interconectados y de formas irregulares. No se observa integridad en la matriz producto de un sinterizado incompleto. Luego de 2hs de sinterizado los poros resultan de menor tamaño y distribuidos aisladamente. Finalmente, 3hs de sinterizado no muestra cambios.

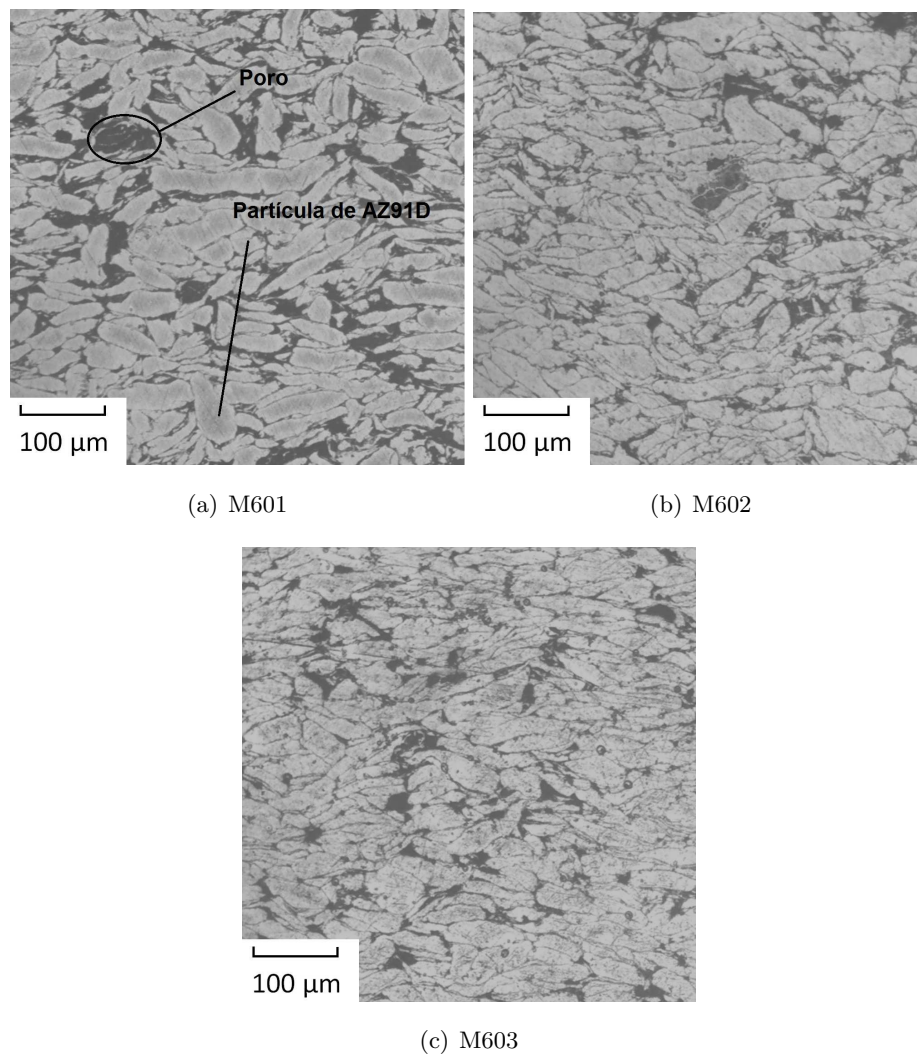


FIGURA 5.8: Aumento X100 Microscopio óptico Leika con sistema de captación de imágenes. Las micrografías (a), (b) y (c) corresponden a probetas fabricadas con granulometrías $-90\mu\text{m}$, compactadas a 575MPa , sinterizadas 1h, 2hs y 3hs a 600°C respectivamente.

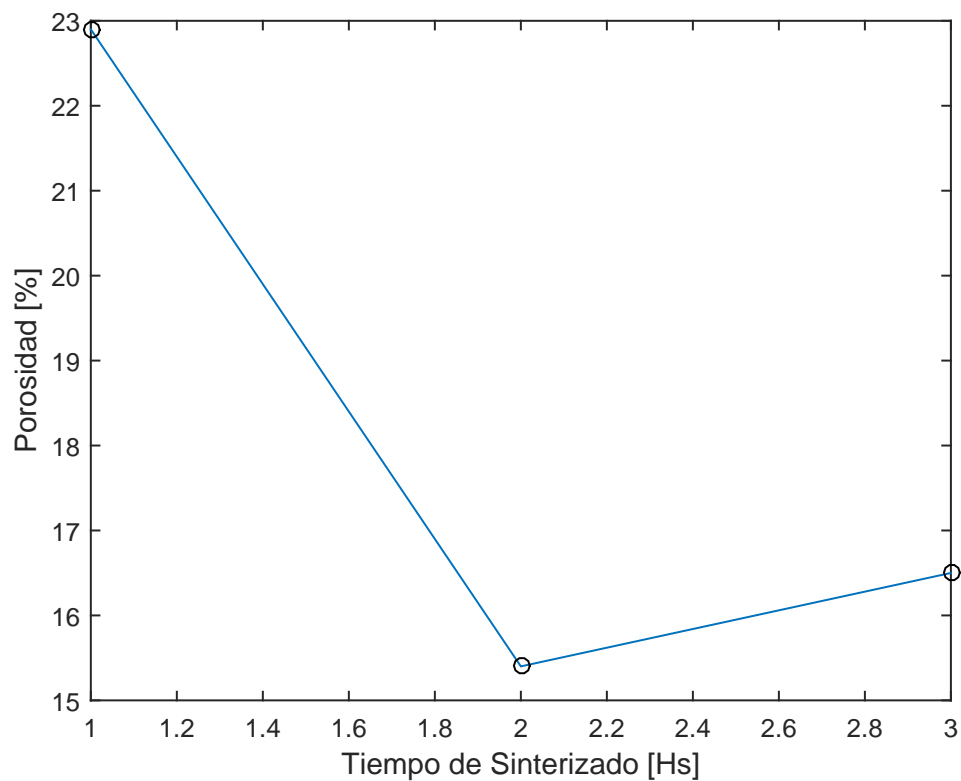


FIGURA 5.9: Variación de la porosidad con el tiempo de sinterizado.

El análisis de las micrografías permitió establecer lo siguiente:

- Para probetas fabricadas con polvos de grano -g y muy fino tiempos de sinterizado de 2hs resultan suficientes (tiempos menores a 2hs no garantizan un sinterizado completo).

En base a los resultados hasta aquí obtenidos es que se adoptó como valores para cada variable estudiada en el proceso de pulvimetalurgia a las siguientes:

- 1 Temperatura de sinterizado: 600°C
- 2 Tiempo de sinterizado: 2hs
- 3 Tamaño de partícula: -90 μm
- 4 Presión de compactación: 575MPa

5.1.3. Análisis del polvo

Del apartado anterior surgió el tamaño óptimo de partícula. Es por ello que a continuación se presentan micrografías de las partículas que mejores propiedades mecánicas brindaron. Se realizaron con microscopio confocal ubicado en laboratorios LAMARX. Las imágenes corresponden a partículas de grano $-90\mu\text{m}$. ver figura 5.10

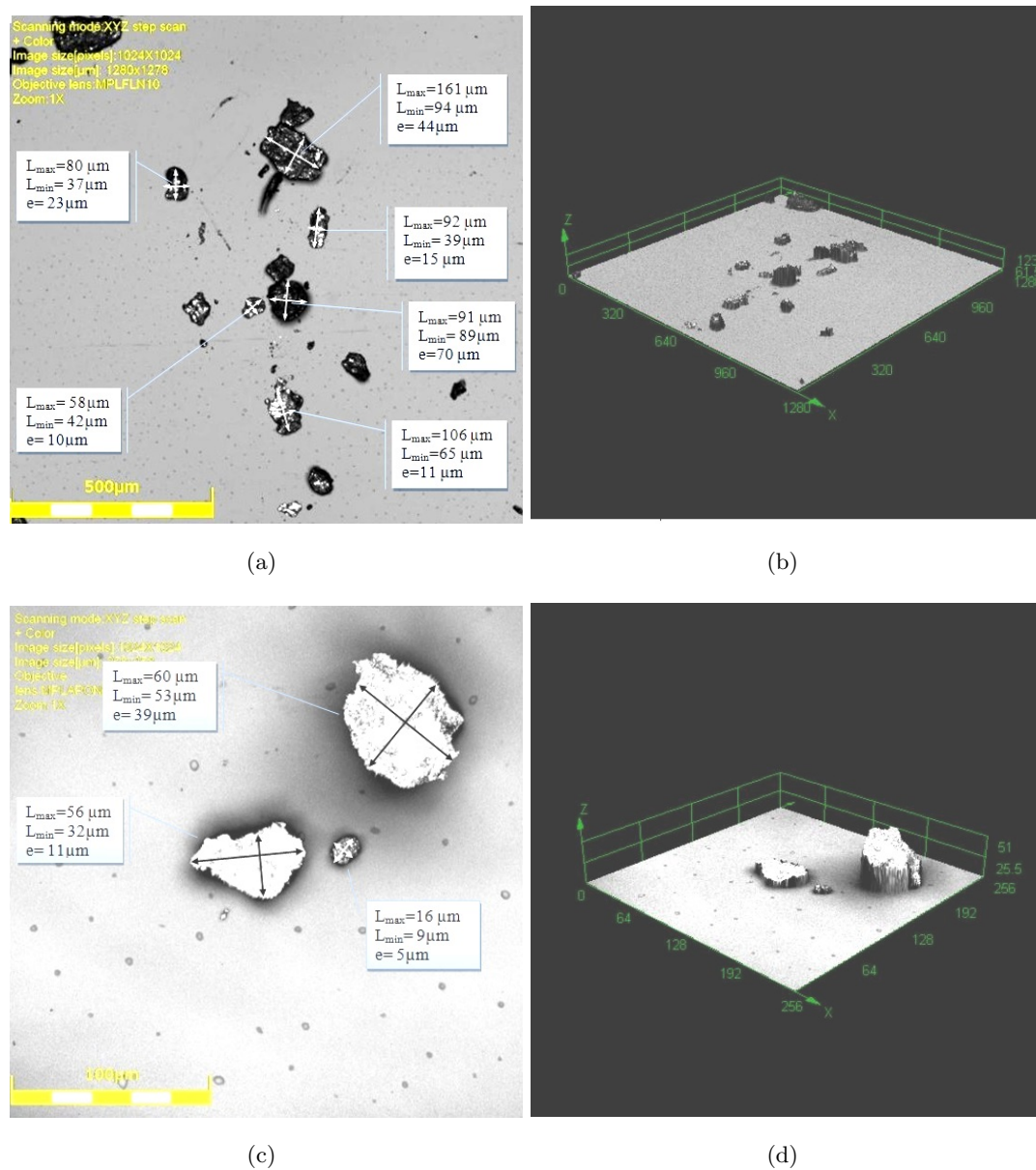


FIGURA 5.10: Imágenes tomadas con microscopio confocal OLYMPUS LEXT OLS4000 al polvo de aleación AZ91D con granulometría $-90\mu\text{m}$. a) y b) aumento 216X. c) y d) aumento 1070X.

De la observación de las micrografías del polvo surgió lo siguiente:

- Las partículas resultaron de forma irregular, algo característico de la molienda mecánica. En la figura 5.10a se observa que coexisten partículas de muy bajo espesor, tipo laminas, y partículas donde el espesor es del mismo orden que el de las otras dos dimensiones principales. El hecho de que existan partículas de distinto espesor podría atribuirse a las soldaduras en frío que se darían durante la molienda.
- El mayor tamaño de partícula encontrado, en una muestra arbitraria (granulometría $-90\mu\text{m}$), fue de $94\mu\text{m} \times 161\mu\text{m} \times 44\mu\text{m}$ y el menor de $16\mu\text{m} \times 9\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ (ver figura 5.10a y 5.10c).
- La recuperación de la viruta para esta granulometría fue de un 6 %.

5.2. Refuerzo mediante agregado de partículas

5.2.1. Propiedades mecánicas

Una vez definidos los valores anteriores se procedió a la mezcla del polvo de aleación AZ91D con distintos porcentajes en peso de otros polvos con el objetivo de obtener un material compuesto de matriz metálica reforzado con partículas duras. Los polvos de los cuales se disponían fueron: hidruro de titanio, carburo de silicio y óxido de aluminio. El titanio se obtiene durante el sinterizado debido a la exposiciones del hidruro de titanio a temperaturas mayores a 200°C . Las mezclas se realizaron en porcentajes de 5 %, 10 % y 20 %. En la figura 5.11 se puede observar el comportamiento de la UCS en función del porcentaje en peso del agregado.

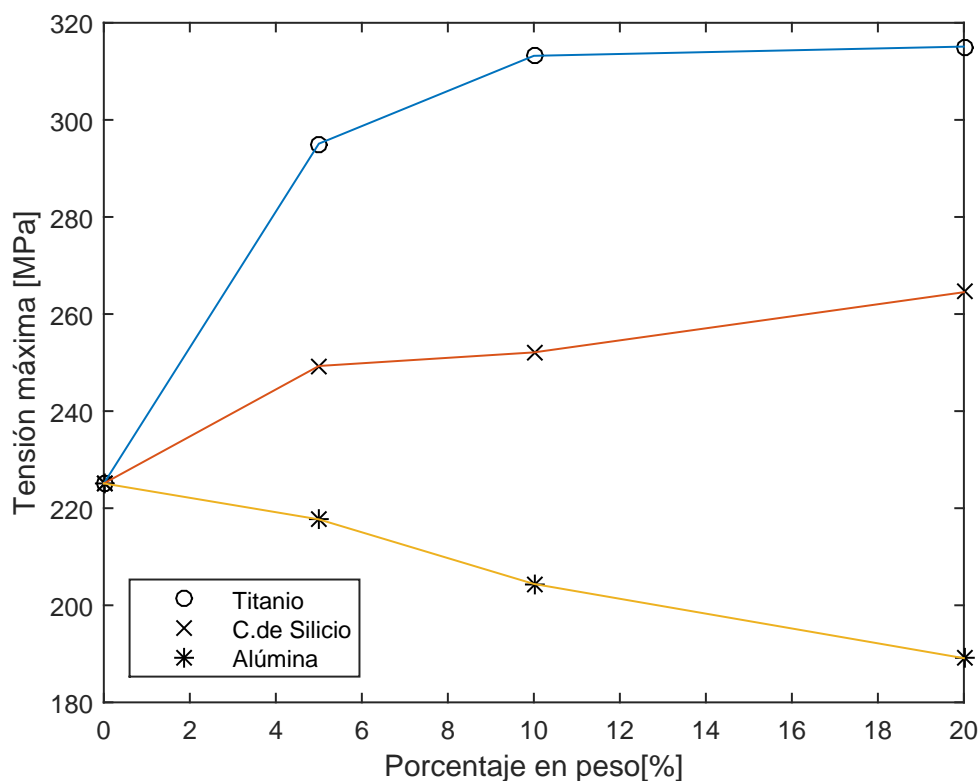


FIGURA 5.11: Tensión máxima en compresión Vs. porcentaje en peso de refuerzo

El refuerzo de la matriz metálica con distintos porcentajes en peso de partículas cerámicas y metálicas permitió señalar lo siguiente:

- Tanto el agregado de titanio como de carburo de silicio se traduce en un aumento de la UCS, mucho más marcada con el agregado de titanio. Por su lado el óxido de aluminio produce un disminución de la UCS. El mal desempeño que implica el agregado de óxido de aluminio podría atribuirse a la mala mojabilidad que poseen los óxidos; durante el sinterizado la fase líquida sería incapaz de mojar a las partículas de óxido generándose una mala unión entre matriz y refuerzo.
- El mayor valor de tensión máxima a la compresión que se obtuvo fue para un 20 % de titanio y corresponde a una UCS de 315,1MPa. Esto podría atribuirse al mayor tamaño de las partículas de titanio, ya que el refuerzo de titanio es relativamente grande, el mecanismo que debería actuar sería la transferencia de carga de la matriz al refuerzo y no tanto al anclaje de dislocaciones. Ambas contribuciones causan un gran endurecimiento que se traduce en elevadas propiedades mecánicas. La diferencia en UCS 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). Este criterio responde a la necesidad de reciclar el mayor

volumen de la aleación de magnesio. Usar menos porcentaje de titanio tiene un sentido económico.

Con el objetivo de poder mensurar el endurecimiento de las probetas MMC10%Ti, además de la UCS, 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 de tal tarea se pueden ver en la figura 5.12.

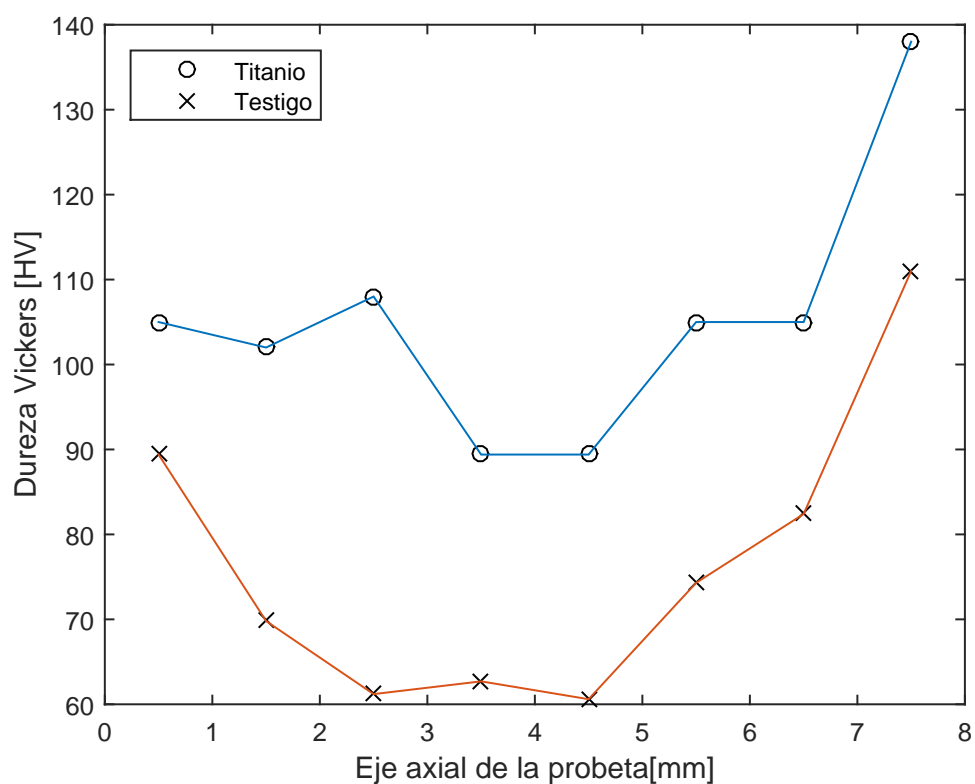


FIGURA 5.12: Comparación de microdureza Vickers de una probeta testigo y una probeta con un agregado de 10% de titanio.

El refuerzo mediante el agregado de partículas permitió señalar lo siguiente:

- Las curvas dan cuenta de la mayor dureza en los extremos de la probeta, disminuyendo gradualmente hacia el centro. Esto se debería a la distribución de densidad durante el compactado del verde, siendo en los extremos mayor la presión que en la parte central de la probeta.
- A pesar de realizarse la compactación del verde en una matriz de doble efecto uniaxial, es notable la mayor dureza de la probeta en una de las caras en particular.

Esto podría atribuirse a la diferencia de holguras que poseen ambos pistones de la matriz, siendo uno de ellos capaz de deslizarse en la matriz con menor energía.

5.2.2. Micrografías

En la figura 5.13 se pueden observar las micrografías correspondientes a las probetas utilizadas para confeccionar el gráfico 5.12 (Perfil longitudinal de microdureza Vickers). La micrografía a) corresponde a la probeta con un agregado de 10 % en peso de hidruro de titanio y la micrografía b) corresponde a la utilizada como testigo.

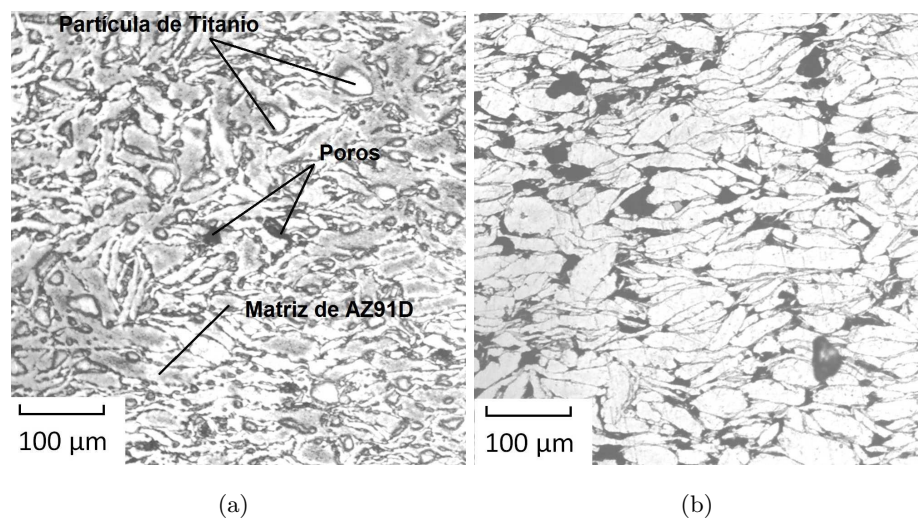
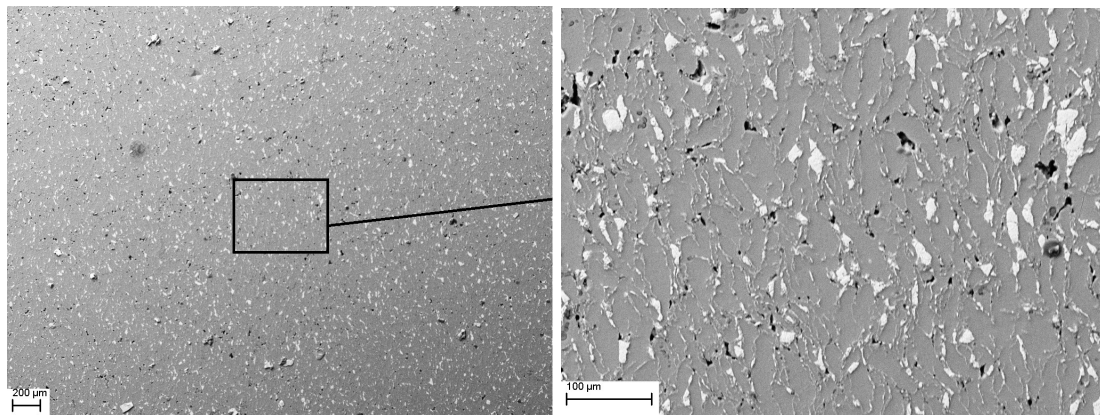


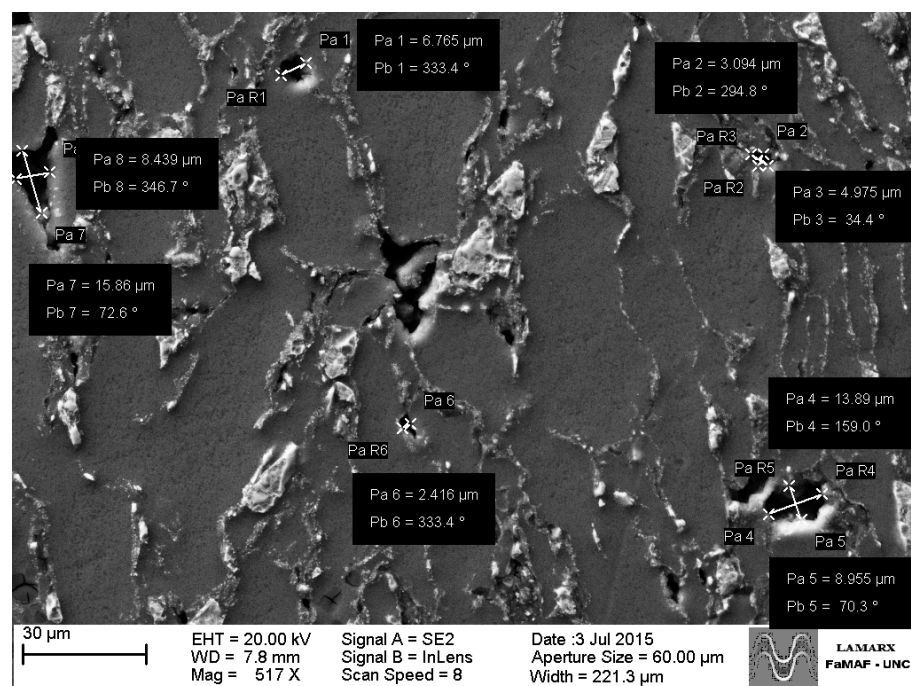
FIGURA 5.13: Aumento X100 microscopio óptico Leika con sistema de captación de imágenes. Ambas micrografías son de probetas fabricadas con granulometría $-90\mu\text{m}$, la probeta a) posee un 10 % en peso de hidruro de titanio, ambas compactadas a 575MPa, sinterizada 2hs a 600°C . La probeta de la micrografía b) se utilizó como testigo.

Las imágenes de la figura 5.14 fueron realizadas por microscopía de barrido electrónico, la cual permitió visualizar la muestra con mayor resolución. Corresponden a la misma probeta de la figura a) anterior.



(a)

(b)



(c)

FIGURA 5.14: Micrografías realizadas con microscopio FE-SEM Σ . Corresponden a probeta fabricada con granulometría $-90\mu\text{m}$, 10% en peso de hidruro de titanio, compactada a 575MPa y sinterizada 2hs a 600°C . Los aumentos son de 29X, 179X y 517X respectivamente.

El análisis de las micrografías anteriores permitió establecer lo siguiente:

- Se observó una disminución apreciable de porosidad. La porosidad calculada según el software de procesamiento digital de imágenes fue de un 12%. Los poros son de forma variada, coexisten poros de formas irregulares y poros de forma esférica de muy pequeño tamaño. Esto se debería a que la presencia de partículas de forma irregular podrían provocar la formación de puentes durante la sinterización

produciendo poros alargados e irregulares que son muy difíciles de remover durante el sinterizado. Los tamaños varían desde $16\mu\text{m}$ hasta los $2\mu\text{m}$.

- La disminución de porosidad se tradujo en aumento de la UCS. La densidad de la probeta sinterizada fue de $1,71\text{g}/\text{cm}^3$ (se pesó la probeta sinterizada y se relevó su geometría para hacer el cociente peso/volumen).

Con el objetivo de confirmar la presencia de titanio en las muestras es que se procedió al ataque químico y posteriormente al análisis espectrográfico de elementos químicos. Se buscó una solución que atacará a la partícula de titanio pero no a la matriz de aleación de magnesio. Para ello se prepararon distintas concentraciones de ácido fluorhídrico y agua [10, 11, 32]. Las concentraciones propuestas fueron de 2% y 10% de ácido fluorhídrico en agua. Los tiempos de exposición estuvieron en el intervalo 1s-60s. Luego de la aplicación de la solución con un hisopo durante el tiempo determinado, se procedió al lavado con alcohol y agua. Se evaluó la efectividad del método observando las muestras en el microscopio óptico en búsqueda de alguna modificación en la partícula de titanio. Los mejores resultados fueron para exposiciones de 12 segundos. La exposición durante dicho tiempo fue suficiente para disolver el titanio y generar un poro. Los resultados se pueden ver en la figura 5.15. Las tres micrografías corresponden a la probeta utilizada para confeccionar la gráfica 5.12. En la figura 5.15a se identificó una posible partícula de titanio de aproximadamente $40\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, tamaño que se corresponde con los datos brindados por el fabricante del polvo. Luego del ataque químico se pudo corroborar la presencia de un poro en el lugar de la partícula de titanio; figura 5.15b. En la figura 5.15c el foco se realizó en el poro, puede verse la partícula de titanio en el fondo del mismo.

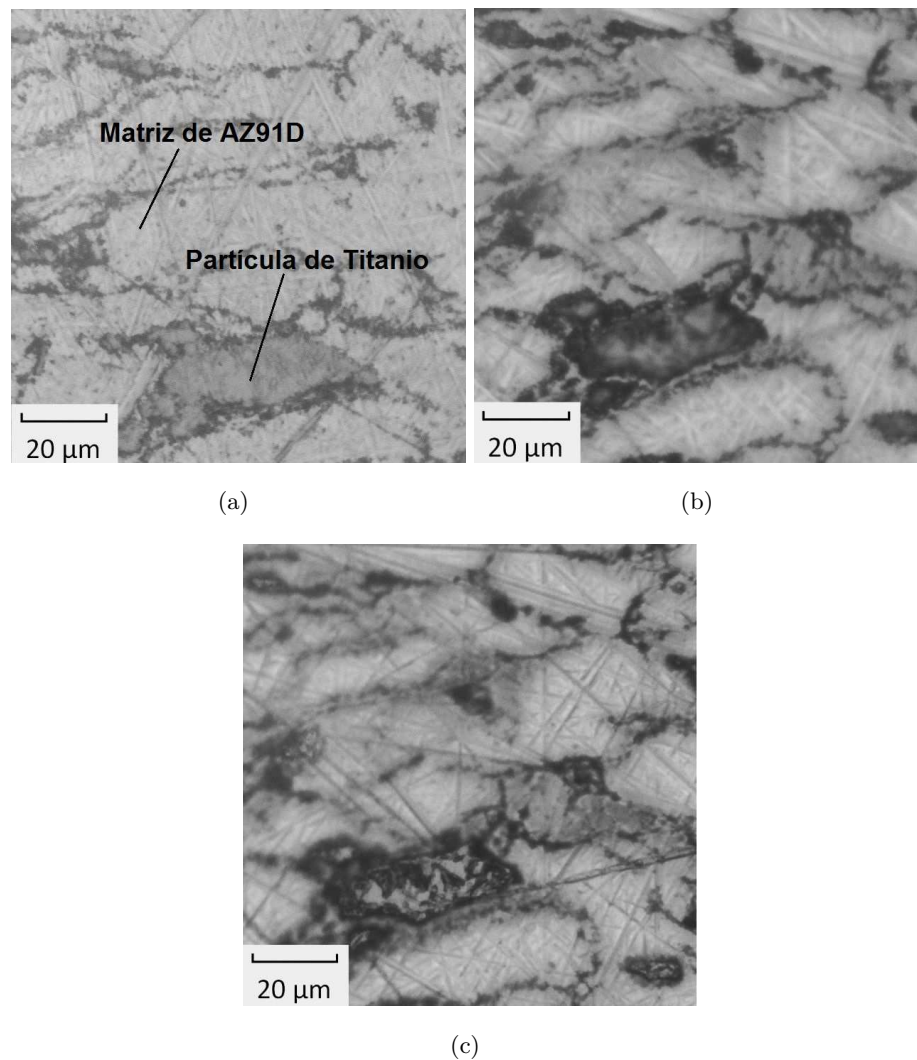


FIGURA 5.15: Aumento X500 microscopio óptico Leika con sistema de captación de imágenes. Las tres micrografías pertenecen a la misma probeta, fabricadas con granulometría $-90\mu\text{m}$ más un 10% en peso de hidruro de titanio, compactadas a 575MPa , sinterizadas 2hs a 600°C . La muestra a) no fue atacada químicamente, mientras que la b) y c) fueron atacadas con una solución de agua y un 10% de ácido fluorhídrico durante 12 segundos. En la micrografía c) el foco es fue puesto en los poros, pueden verse las partículas de titanio.

Como se mencionó anteriormente, se realizó un análisis de composición química mediante un espectrómetro EDS. El análisis permitió poner en evidencia la distribución de cada elemento en el área analizada coloreando la imagen. Además se obtuvieron los espectros de elementos químicos de la muestra en general y de cinco zonas particulares.

Las imágenes de las figuras a continuación son los resultados del análisis con el espectrómetro EDS. La imagen de la figura 5.16 es una micrografía coloreada según la presencia de cada elemento químico. Cada color se corresponde a un elemento en particular, la referencia se detalla en la misma imagen. Las imágenes de la figura 5.17 se

corresponde a la misma micrografía pero discriminada para cada elemento. Las figuras de las imágenes 5.18 y 5.19 corresponden a los espectros de masa de la superficie de la muestra en general, de la zonas indicadas como spectrum1 y de las dos zonas indicadas como spectrum8 y spectrum9 en la figura 5.16. La figura 5.20 corresponde al análisis de la zona indicada como Map Data 2 en la figura 5.16.

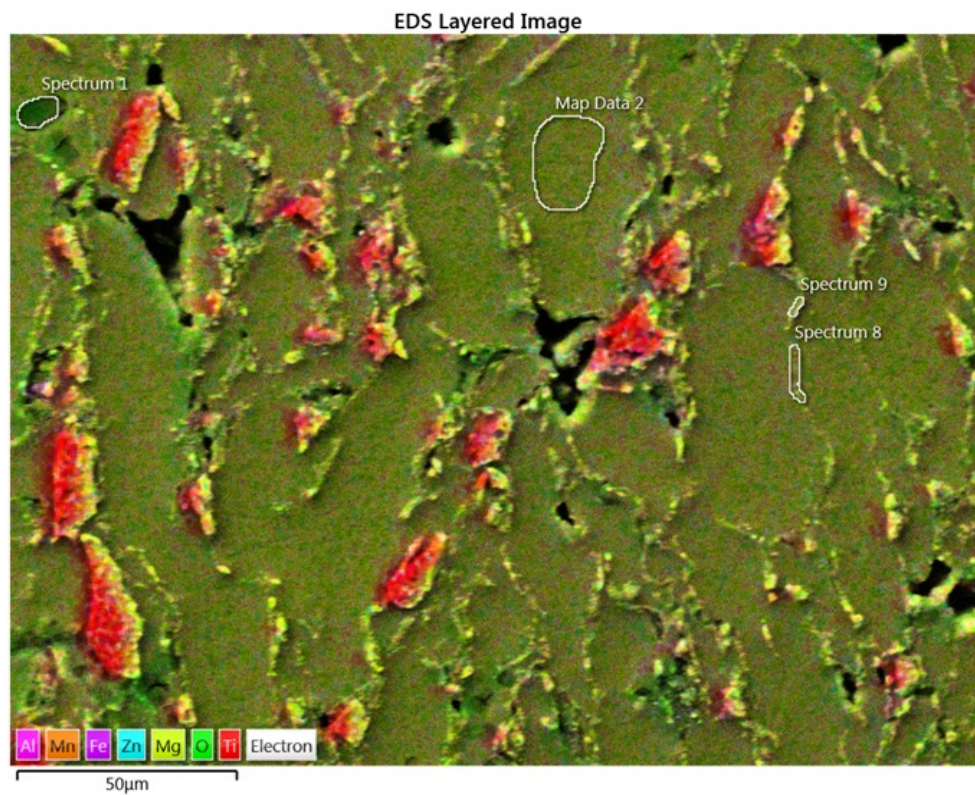


FIGURA 5.16: Micrografía coloreada como resultado del análisis con Espectrómetro EDS.

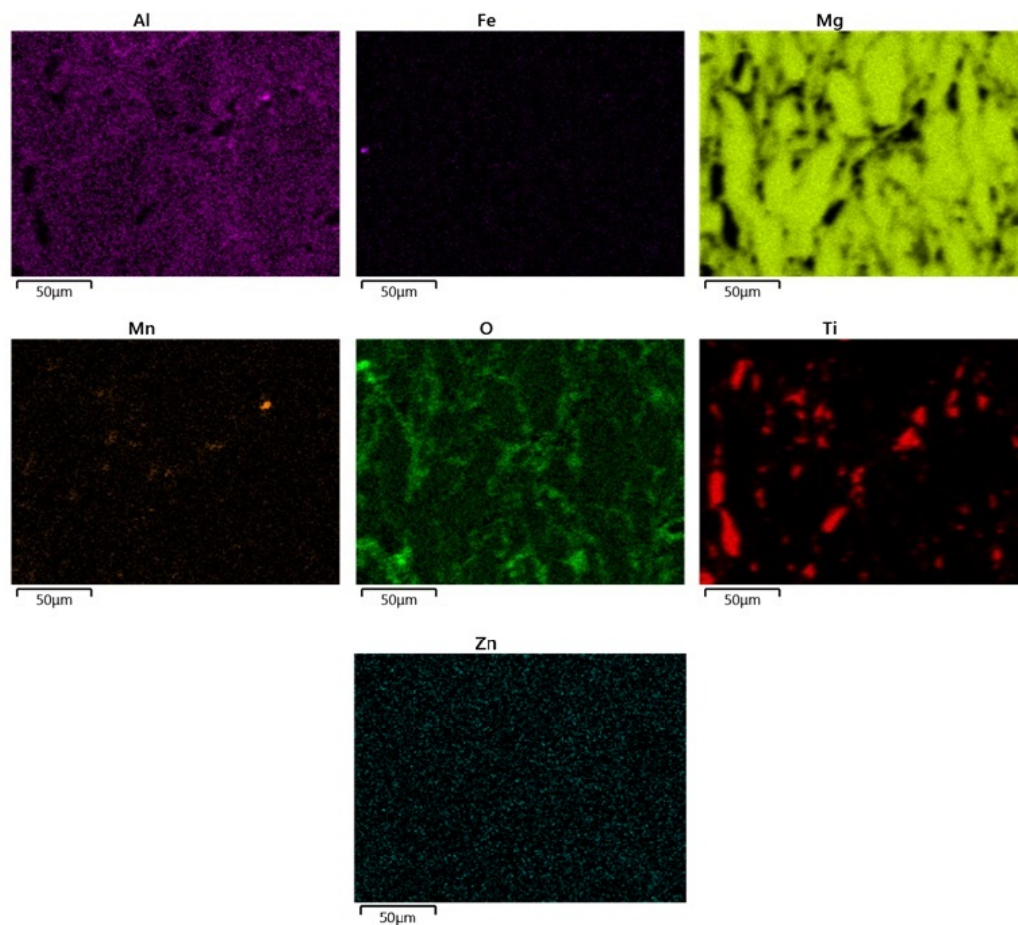
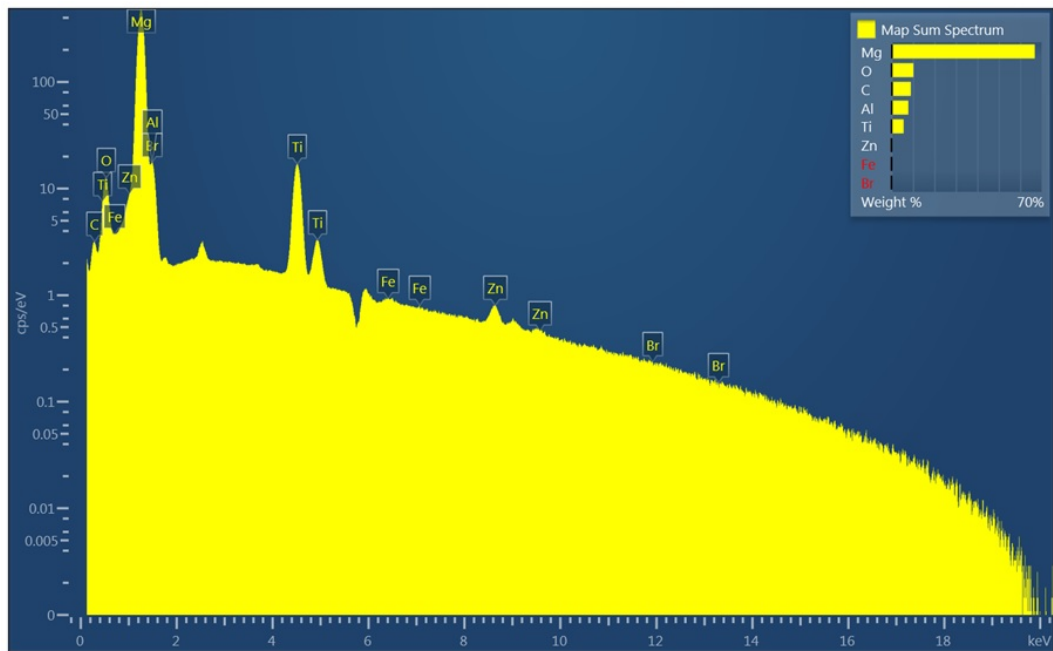
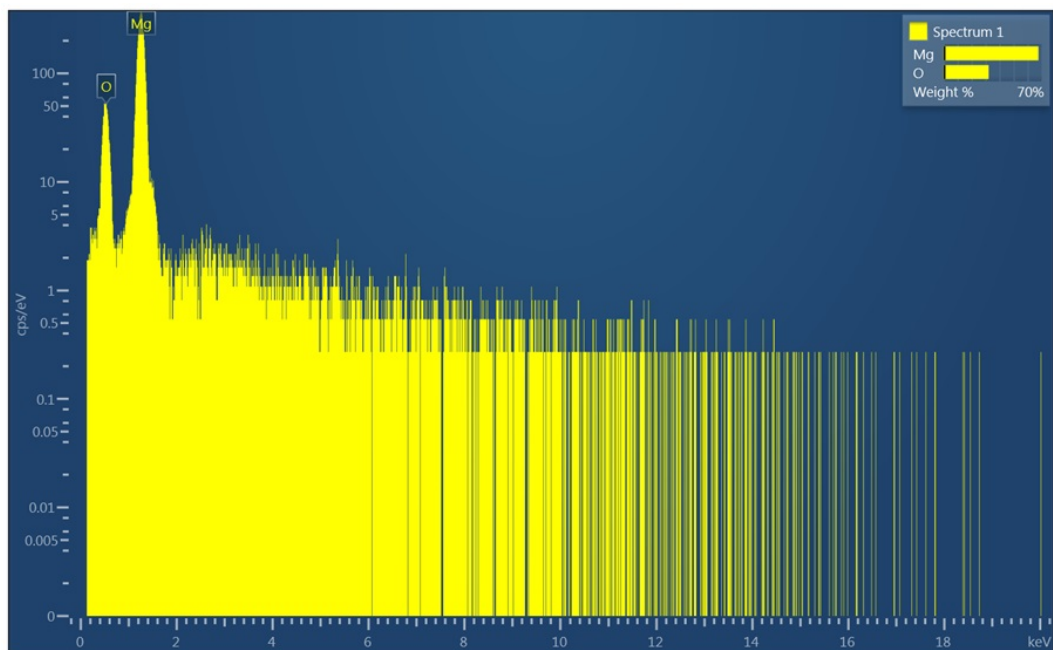


FIGURA 5.17: Micrografía coloreada según la presencia del elemento indicado en la cabeza de la imagen. Corresponden a la micrografía de la imagen 5.16.

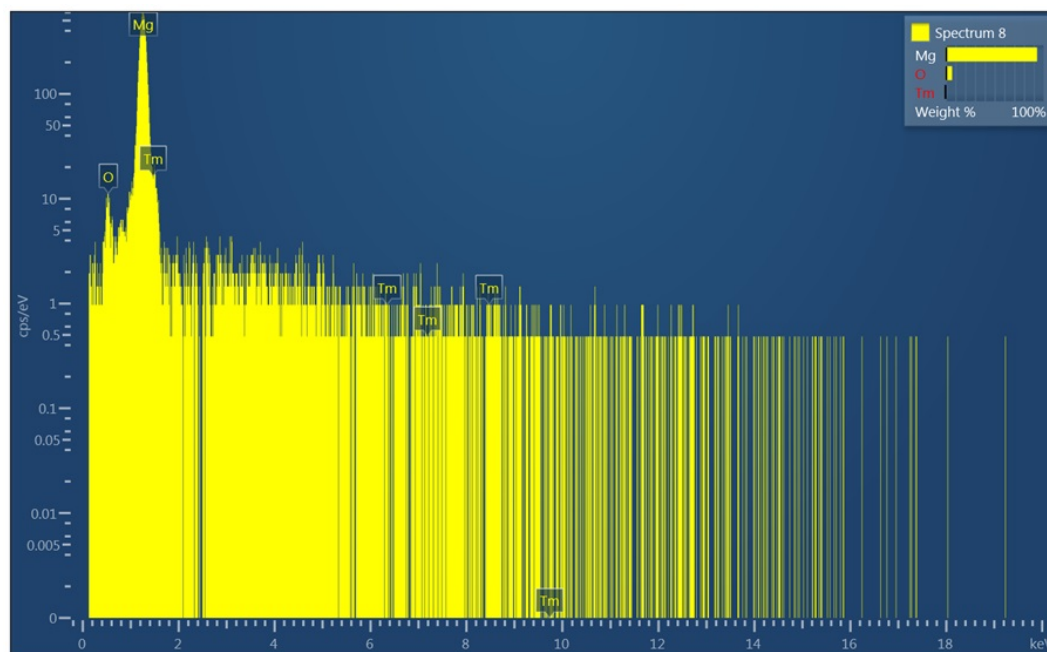


(a)

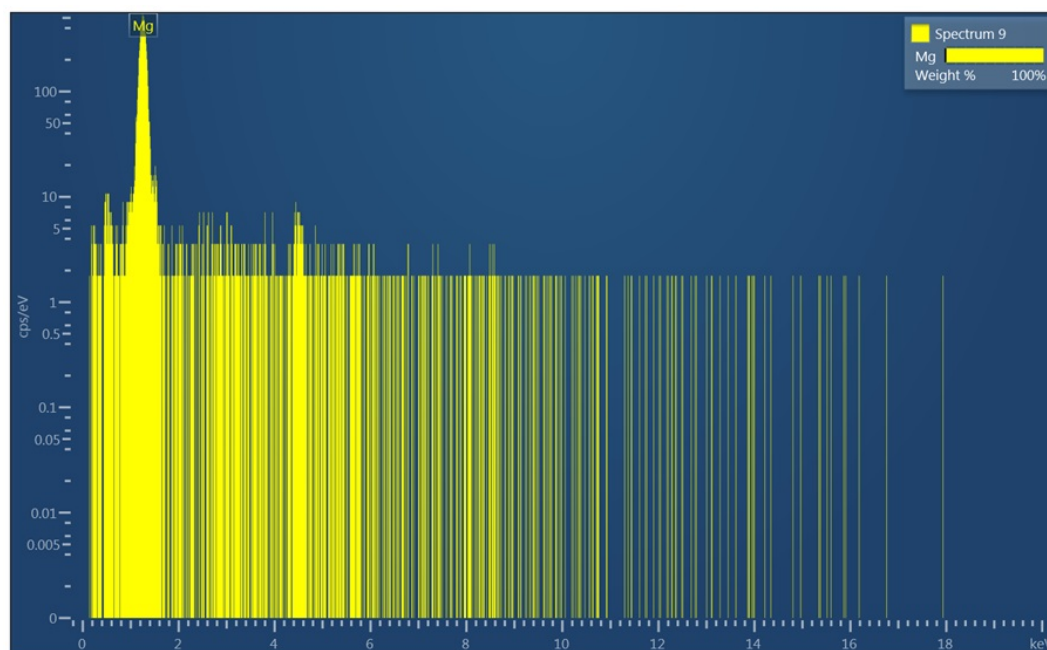


(b)

FIGURA 5.18: Espectro de elementos químicos. a) Espectros correspondientes a la superficie de la micrografía de la imagen 5.16. b) Espectro correspondiente a la zona indicada como Spectrum1 en la imagen 5.16.



(a)



(b)

FIGURA 5.19: a) y b) espectros de la zonas indicadas como Spectrum8 y Spectrum9 en la imagen 5.15 respectivamente.

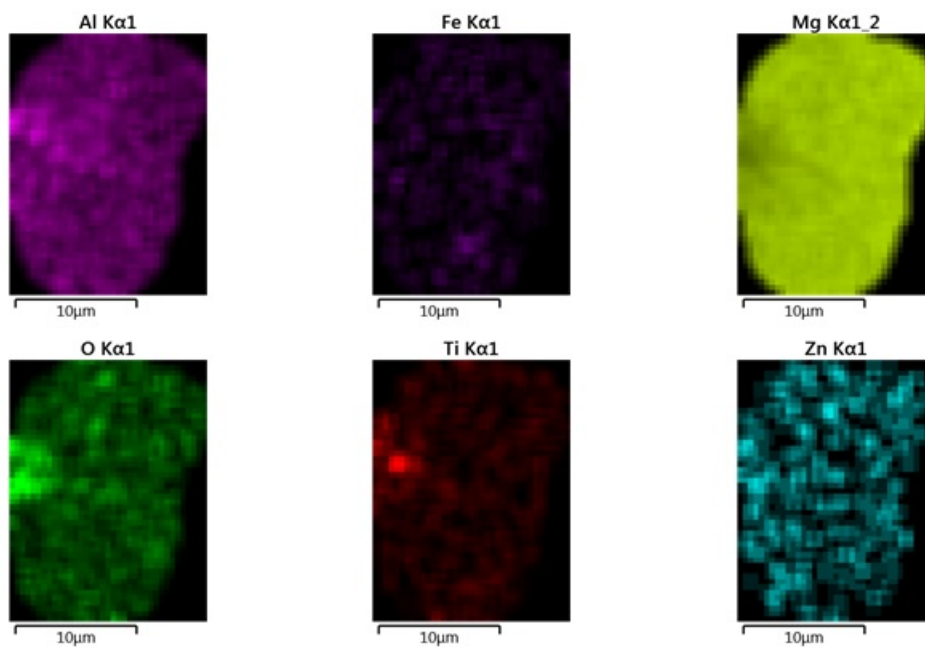


FIGURA 5.20: Micrografía solo de la zona denominada Map Data 2 de la imagen 5.16 coloreada según la presencia del elemento indicado en la cabeza de la imagen.

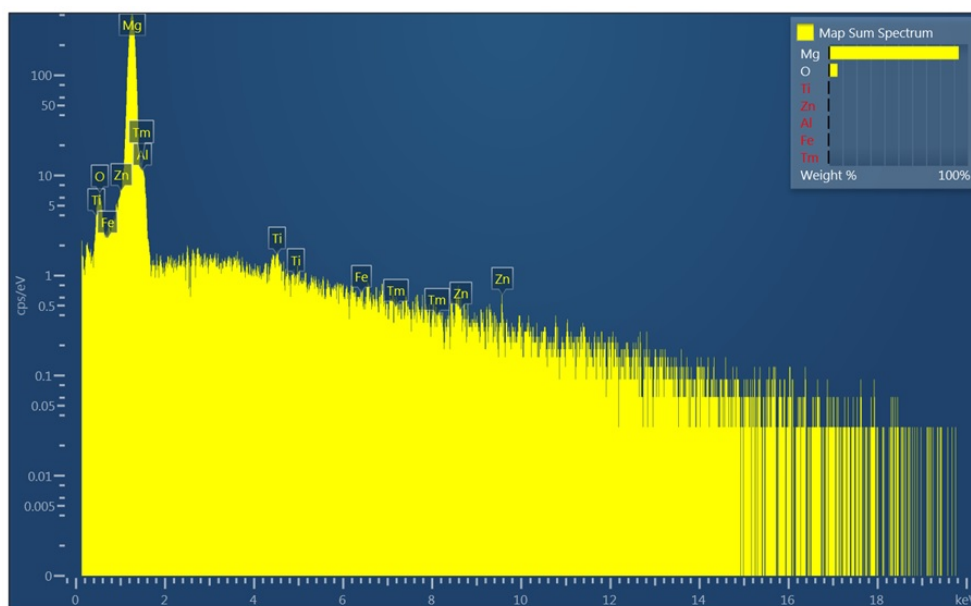


FIGURA 5.21: Espectro de elementos químicos de la zona denominada Map Data 2 de la imagen 5.16.

De las micrografías y espectrografías anteriores se pudo establecer lo siguiente:

- Los elementos presentes en mayor proporción fueron, como era de esperar, los principales constituyentes de la aleación; aluminio, magnesio y zinc. Además se encontró una pequeña fracción de partículas de otra naturaleza como hierro y bromo. El hierro se podría atribuir al molino a bolas 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. Se pudo comprobar 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.
- No se observa crecimiento de grano. Esto podría deberse a que durante la compactación y posterior calentamiento se fractura la capa de óxido que recubre las partículas de AZ91D. Ello, produce una dispersión de pequeñas partículas de óxido que se sitúan en las fronteras de las partículas originales de polvo. Estas partículas son las que anclarían el grano. La zona indicada como Spectrum1 presenta una fuerte concentración de oxígeno y magnesio. Las zonas spectrum8 y spectrum9 no revelan la presencia de titanio.

5.3. Comparación con otros métodos de reciclado

Debido a las dimensiones de las probetas fabricadas solo era posible su ensayo a compresión. En la bibliografía investigada el resultado informado generalmente es la tensión máxima a la tracción. La dificultad de la comparación radicó en la variable a comparar, idealmente las probetas tendrían que ensayarse a tracción. Sin embargo existe una relación que aproxima la relación entre microdureza Vickers y la tensión de fluencia de la aleación AZ91D [33]. Esto permitió comparar resultados y confeccionar el cuadro 5.1.

Ref.	Método	Resultados				
		UTS [MPa]	UCS [MPa]	YS [MPa]	Dureza	Densidad [g/cm ³]
[5]	Refundido en baño de sales	119-122	400	90	42HB	1,76
[7]	Compactado y sinterizado	-	100	-	-	-
[34]	Compactación de la viruta, pre-sinterizado y extrusión	305-322	-	-	-	-
[35]	Compactado y extrusión	285	-	202	94 HV*	-
[36]	Compactado y sinterizado	80	-	68	43 HV*	-
[37]	Compactado en caliente, extrusión a diferentes temperaturas y envejecimiento	394-518	-	360-448	153-187HV*	-
[38]	Compactado, sinterizado y extrusión	310-340	-	-	-	1,51-1,56
[39]	Compactación, sinterizado y extrusión	289	-	-	-	1,6
-	Actual tesis. Matriz AZ91D	-	226	-	72 HV	1,7
-	Actual tesis. MMC10 %ti	-	313	-	105 HV	1,7

*Valor calculado mediante $H_v=0,38(YS+45)$ ref.[33]

CUADRO 5.1: Comparación con otros métodos de reciclado

Comparando la UCS de este trabajo con los de Prudencio [7] se puede ver que hubo una mejora de un 213%. Respecto a lo que informa el fabricante Magnesium Elektron

[16], el valor medio logrado fue de un 80 % (igual relación guarda en comparación con el trabajo de Lucci [5]).

Los resultados promedio de dureza obtenidos para la matriz AZ91D fueron de 72HV, valor que iguala al establecido por la norma ASTM B 94 – 94 [12]. A su vez, la dureza media de MMC10%Ti (105HV) supera a la estimada (según Cáceres et al. [33]) en los trabajos YING et al. [35], Mabuchi et al. [36]. Sin embargo, la extrusión y un posterior envejecimiento realizadas en el trabajo Zhang et al. [37] arrojaron durezas (según [33]) de más de un 50 % superiores respecto a los resultados de este trabajo.

Con respecto a la densidad se observó que para la matriz AZ91D los valores obtenidos son cercanos a los trabajos de Hu et al. [38], Wang et al. [39]. Por su lado, la densidad de MMC10 % se aproxima a la del trabajo de Lucci [5].

Capítulo 6

Conclusiones

6.1. Conclusiones finales

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

- La recuperación por vía pulvimetalúrgica de la virutas de aleación de magnesio AZ91D producto del mecanizado de carcasas de cajas de velocidades es posible.
- Bajo las condiciones de molienda descritas en el trabajo y para la granulometría que mejor propiedad mecánica brindó (UCS de 226MPa, material sin refuerzo), la recuperación de la viruta fue de un 6 %.
- Presiones de compactación de 575MPa se tradujeron en densidades de un 93 % de la densidad teórica.
- Tiempos de sinterizado de 2hs fueron suficientes para lograr un sinterizado completo.
- El refuerzo mediante el agregado de un 10 % en peso de partículas de titanio produce un aumento de un 40 % en la tensión máxima a la compresión, respecto del material sin refuerzo.

Resumiendo, la obtención mediante vía pulvimetalúrgica de materiales compuestos de matriz AZ91D reforzados con un 10 % en peso de partículas de titanio genera condiciones adecuadas para obtener buenas propiedades mecánicas (UCS de 313MPa). La evaluación de la tensión máxima a la compresión y la microdureza Vickers indican la gran contribución del refuerzo en el endurecimiento del material.

6.2. Trabajo futuro

Con la finalidad de aumentar el porcentaje de material reciclado y las propiedades mecánicas del producto final es que se realizan las siguientes recomendaciones:

- Continuar mejorando el lavado de la viruta, probando otros solventes.
- Analizar la distribución granulometría para mayores tiempos de molienda y aumentar el porcentaje útil de polvo.
- Desarrollar una tamizadora de laboratorio para optimizar el tamizado.
- Trabajar en el desarrollo de una matriz para compactado hidrostático y lograr densificaciones homogéneas.
- Diseñar un dispositivo adaptable a la maquina universal de ensayos mecánicos de manera que permita el sinterizado y posterior extrusión.
- Analizar la posibilidad de realizar tratamientos térmicos de envejecimientos.
- Se debería evaluar la posibilidad de fabricar probetas que permitan ensayos de tracción.

Apéndice A

Porosidad superficial con MATLAB

Las siguientes líneas de código corresponden a la estimación de porosidad superficial utilizando la caja de herramienta para imágenes digitales de MATLAB.

```
input = imread('C:Nombreamagen.jpg')
input = rgb2gray(input)
[e,y] = size(input)
a = im2bw(input,0.5)
imshow(a)
p = sum(sum(a<=0))
t = e*y
porosidad = (p*100)/t
```


Bibliografía

- [1] Elke Hombergmeier. *Magnesium for Aerospace Application*. 2007.
- [2] J. Ordoñez. Magnesio: El material más ligero de la metalmecánica. *Metal Actual*, (22), 2015.
- [3] Ala A. Luo. Magnesium casting technology for structural applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, 1:2–22, 2013.
- [4] Tecnología e innovación Productiva Ministerio de Ciencia. Plan operativo 2013-2016. URL http://www.argentinainnovadora2020.mincyt.gob.ar/?wpfb_dl=58.
- [5] Roberto Lucci. *Reciclado de magnesio: Recuperación de la aleación AZ91 a partir de virutas de mecanizado y evaluación de sus propiedades*. PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2015.
- [6] Ley Nacional N° 24.051. Residuos Peligrosos. Boletín Oficial de la República Argentina. Buenos Aires, 17 de Enero de 1992.
- [7] Roberto Prudencio. Recuperación de la aleación de magnesio az91d mediante pulvimetalurgia, 2015.
- [8] ASTM E9-89a. Standar Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature, 2000.
- [9] John A. Bailey. *Mechanical Testing and Evaluation*, volume 8. 1998.
- [10] ASM Handbook. *Metallography and Microstructures*, volume 9. 2004.
- [11] László Erdey. *Gravimetric Analysis: International Series of Monographs in Analytical Chemistry Part 2, vol. 7*, volume 7. 1965.
- [12] ASTM B94-94. Standar Specification for Magnesium-Alloy Die Casting, 2000.
- [13] Neale R. Neelameggham Eric A. Nyberg Wim H. Sillekens Suveen N. Mathaudhu, Alan A. Luo. *Essential Readings in Magnesium Technology*. Wiley-TMS, 2014.

- [14] K.U. Kainer. *Magnesium Alloys and Technologies*. Wiley, 2006. ISBN 9783527605965. URL <https://books.google.com.ar/books?id=p7aGZ8dg-K0C>.
- [15] ASM Metals Handbook-Properties. Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials, vol. 2. *Metals Park (OH): ASM International*, 1990.
- [16] *Elektron Diecasting Alloys*. Magnesium Elektron, 2013.
- [17] Katarzyna N Braszczyńska-Malik. Precipitates of r-mg17al12 phase in az91 alloy.
- [18] ASM Handbook. *Alloy Phase Diagrams*, volume 3. 2004.
- [19] Patrimonio de la defensa. Avión lockheed f-80c-10-lo, 2015. URL <http://patrimoniodefensa.gob.cl/wp/avion-lockheed-f-80c-10-lo/>.
- [20] Aviastar. Avión northrop xp-56 black bullet, 2015. URL http://www.aviastar.org/air/usa/northrop_xp-56.php.
- [21] Pratt Whitney. Turbofan modelo jt8d, 2014. URL http://www.pw.utc.com/Content/JT8D_Engine/img/B-1-7_jt8d_cutaway_high.jpg.
- [22] Lycoming. Motor modelo 540, 2015. URL <http://www.lycoming.com/Lycoming/PRODUCTS/Engines/Certified/540Series.aspx>.
- [23] Wellman Dynamics. Sikorsky's ch53-e, 2015. URL <http://fansteel.com/folder/Wellman/html/CH53-E.html>.
- [24] Wellman Dynamics. Sikorsky's s-92, 2015. URL <http://fansteel.com/folder/Wellman/html/SikorskyS-92.html>.
- [25] *Planes, Trains and Motorcycles*, 2009.
- [26] Hoeganaes Corporation. The effects of compaction pressure on green properties, 2015. URL https://www.hoganas.com/globalassets/media/sharepoint-documents/HandbooksAllDocuments/Handbook2_Production_of_Sintered_Components_December_2013_0675HOG_interactive.pdf.
- [27] The University of Alabama. Mte 449 powder metallurgy, high-pressure powder compaction, 2015. URL <http://bama.ua.edu/~mweaver/courses/MTE449/Class15.pdf>.
- [28] Universidad de Navarra. Tema 7. sinterizado, 2015. URL <http://www4.tecnun.es/asignaturas/pulvimetal/docs/Tema7.pdf>.
- [29] Zhigang Zak Fang. *Sintering of Advanced Materials*. Woodhead Publishing, 2010. ISBN 9781613443736,1613443730.

- [30] R. Oberacker F. Thummler. *B0490 Introduction to powder metallurgy*. The Institute of Materials Series on Powder Metallurgy. Maney Materials Science, 1994. ISBN 0-901716-26-X,9780901716262.
- [31] Prof. Ricardo Castro y Dr.D. V. Quach. Early sintering stage, 2015. URL http://www.mawi.tu-darmstadt.de/media/fast/vortrge_2/09_Groza_-_Mechanism_during_FAST.pdf.
- [32] J. Paredes. El uso de la anodización en materiales.
- [33] C.H. Cáceres, J.R. Griffiths, A.R. Pakdel, and C.J. Davidson. Microhardness mapping and the hardness-yield strength relationship in high-pressure diecast magnesium alloy {AZ91}. *Materials Science and Engineering: A*, 402(1–2):258 – 268, 2005. ISSN 0921-5093. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.042>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509305004132>.
- [34] Mao liang HU, Ze sheng JI, Xiao yu CHEN, Qu dong WANG, and Wen jiang DING. Solid-state recycling of {AZ91D} magnesium alloy chips. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22, Supplement 1(0):s68 – s73, 2012. ISSN 1003-6326. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(12\)61685-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(12)61685-9). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632612616859>.
- [35] Tao YING, Ming yi ZHENG, Xiao shi HU, and Kun WU. Recycling of {AZ91} mg alloy through consolidation of machined chips by extrusion and {ECAP}. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, Supplement 2(0):s604 – s607, 2010. ISSN 1003-6326. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60547-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60547-X). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100363261060547X>.
- [36] Mamoru Mabuchi, Kohei Kubota, and Kenji Higashi. New recycling process by extrusion for machined chips of az91 magnesium and mechanical properties of extruded bars. *Materials Transactions, JIM*, 36(10):1249–1254, 1995.
- [37] Zhenya Zhang, Huashun Yu, Gang Chen, Hui Yu, and Changzheng Xu. Correlation between microstructure and tensile properties in powder metallurgy az91 alloys. *Materials Letters*, 65(17):2686–2689, 2011.
- [38] Maoliang Hu, Zesheng Ji, Xiaoyu Chen, and Zhenkao Zhang. Effect of chip size on mechanical property and microstructure of az91d magnesium alloy prepared by solid state recycling. *Materials Characterization*, 59(4):385–389, 2008.
- [39] Jian-Yih Wang, Ying-Nan Lin, Tien-Chan Chang, and Shyong Lee. Recycling the magnesium alloy az91d in solid state. *Materials transactions*, 47(4):1047–1051, 2006.