

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA  
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Tesis Doctoral



Reciclado de magnesio: recuperación de la aleación  
AZ91 a partir de virutas de mecanizado

Autor

Roberto Oscar Lucci

Director

Dr. Carlos Rodolfo Oldani

Abril de 2015

Reciclado de magnesio: recuperación de la aleación  
AZ91 a partir de virutas de mecanizado

por

Ing. Roberto Oscar Lucci

Comisión Asesora

Dr. Carlos Rodolfo Oldani

Dra. Patricia Mónica Dardati

Dr. Luis María Rodolfo Fabietti

Tribunal

Dra. Silvia Elena Urreta

Dr. Enrique Eduardo Vicente

Dr. Fernando Diego Carazo

Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la  
Universidad Nacional de Córdoba para cumplimentar los requerimientos de  
obtención del grado académico de Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Córdoba, Argentina, abril de 2015



**ACTA DE EXAMENES**

Libro: 00001 Acta: 03046 Hoja 01/01  
LLAMADO: 1 26/05/2015  
CATEDRA - MESA:

DI002 TESIS DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

NUMERO	APELLIDO Y NOMBRE	DOCUMENTO	INGRESO	COND.	NOTA	FIRMA
30788036	LUCCI, Roberto Oscar	DNI: 30788036	2010	T	1	

CARAZO RODRIGUEZ, Fernando - VICENTE, Enrique - URRETA, Silvia - FABIETTI, Luis - DARDATI, Patricia M

Observaciones:

*Fernando Diego Carazo*

Córdoba, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_.

Certifico que la/s firma/s que ha/n sido puesta/s en la presente Acta pertenece/n a: \_\_\_\_\_

1      0      1      0      1  
Inscriptos   Ausentes   Examinados   Reprobados   Aprobados  
19/05/2015 10:34:25      (0-3)      (4-10)

*A mis padres Oscar y Olga...*

*A mis hermanos Silvana, Soledad y Carlos...*

*A mis sobrinos Sol, Tomás, Agustina y Matilda...*

## **Agradecimientos**

De manera especial quiero agradecer a mi familia. A mis queridos padres por haberme dejado volar con libertad y elegir el camino a tomar, mostrando su amor, sin prejuicios ni decepciones por los fracasos. A mi hermana Silvana que me acompañó siempre desde la distancia con sus consejos y su cariño. A mi hermana Soledad y mi hermano Carlos que fueron compañeros en Córdoba durante mi formación, compartiendo alegrías y tristezas. A mis estimados abuelos Vido, Carmela, Juan y Gladys que ya no están, que dejaron su impronta de sabiduría y profundo amor por la familia.

A aquellos que me acompañaron antes y durante el desarrollo de este trabajo, colaborando con sus conocimientos, a veces simplemente escuchando y comprendiendo las dificultades presentes, y otras veces viviendo el momento justo para ayudarme a levantar la cabeza.

A mi pareja y compañera María Paula, quien soportó distancias, me escuchó y abrazó de manera inigualable.

A mis amigos y compañeros de vida, personas únicas que dio mi Reconquista natal, con quienes conocí una forma única de crecer y ser feliz.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por la financiación de este trabajo.

Al Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, por el espacio de trabajo y la financiación brindada. Especialmente al Ing. Pedro Ángel Nicola, Ing. Oscar Eduardo Marín e Ing. Daniel Molina.

Al Dr. Carlos Rodolfo Oldani, quien dirigió este trabajo, depositando desde un comienzo confianza y libertad para su desarrollo.

Al Dr. Roger Marcio López Padilla, quien co-dirigió este trabajo, guiándome de cerca y compartiendo los espacios de trabajo a diario.

A la Dra. Patricia Mónica Dardati y especialmente al Dr. Luis María Rodolfo Fabietti, quienes fueron parte de la Comisión Asesora del Doctorado, viéndose involucrados fuertemente con mi trabajo, colaborando para que se produzca el avance y la finalización del mismo.

A la Dra. Silvia Elena Urreta, quien se preocupó y colaboró incondicionalmente para poder mejorar y finalizar este trabajo.

Y a todos ellos, cuyos nombres sería difícil hacer constar, expresa el autor, ahora, su reconocimiento.

## Resumen

El magnesio es el metal más ligero de uso estructural. Posee una densidad 33 % menor que el aluminio y 77 % menor que el acero, lo que representa un gran atractivo para la fabricación de piezas con ahorro importante en peso. Su baja densidad ha promovido su uso en la industria aeronáutica y en los últimos años en la automotriz.

La aleación de magnesio de mayor utilización es la AZ91 (aluminio: 9 %; cinc: 1 %; magnesio: resto), la cual es usada principalmente en forma de productos fundidos.

Durante el proceso de fusión y colada, como en la etapa de mecanizado de las piezas fundidas, se genera gran cantidad de chatarra, que presenta distintos grados de dificultad para su reciclado. El reciclado se puede realizar sin inconvenientes cuando se trata de residuos de gran tamaño, limpios y secos. El reciclado de virutas de magnesio, como las que provienen de la aleación AZ91 contaminadas con aceite de mecanizado, es mucho más complejo y representa un desafío el estudio y desarrollo de un proceso adecuado para el tratamiento de las mismas. El reciclado de virutas por métodos convencionales de fusión se ve restringido debido a la contaminación con aceite y a su reducido tamaño, que favorece su oxidación con la consecuente disminución en el porcentaje de recuperación.

Las virutas de mecanizado presentan además distintos tipos de complicaciones en su almacenamiento, manipulación y traslado. Dado su carácter altamente reactivo, no pueden ser almacenadas a la intemperie porque reaccionan con la humedad del medio ambiente, produciendo hidrógeno que origina riesgo de incendios. Su disposición final en enterramientos a cielo abierto está prohibida por las legislaciones existentes.

Los procesos existentes para el reciclado de aleaciones de magnesio por fusión, se dividen en dos grandes grupos. Los que utilizan mezclas de sales para proteger el metal frente a la oxidación durante la fusión y los que emplean gases activos como el  $\text{SO}_2$  y  $\text{SF}_6$  para formar una capa protectora de  $\text{MgS}$  que impide la oxidación. Los primeros presentan la ventaja de ser económicos y poder realizarse en instalaciones de baja complejidad. Su desventaja es que requieren, principalmente en el reciclado de virutas, una elevada cantidad de sales, cuya disposición enfrenta problemas ambientales. El segundo grupo de métodos tiene como desventaja que los gases utilizados son contaminantes y tóxicos para los seres vivos. Esta tesis tuvo como objetivo desarrollar un proceso integral de reciclado de virutas de magnesio de la aleación AZ91 que supere los inconvenientes que presentan los métodos descritos anteriormente, que permita obtener una buena recuperación de la aleación, con una calidad apropiada para su reutilización en la industria.

En este trabajo, se analizaron características de las virutas como su forma, tamaño y área superficial. Se desarrollaron procesos de preparación previa a la fusión; como ser limpieza, secado y compactación. Se desarrolló un método de reciclado por fusión, basado en la utilización de argón y mezclas de sales como protección contra la oxidación.

Los principales resultados obtenidos indican que el método desarrollado permite obtener recuperaciones del metal del  $73 \pm 9 \%$  y una calidad de la aleación encuadrada dentro de la AZ91(B), apta para su reutilización.

**Palabras claves:** reciclado, virutas, magnesio, mecanizado, aleación de magnesio AZ91.

## Abstract

Magnesium is the lightest structural metal used. It has a density 33 % lower than aluminium and 77 % lower than steel, which represents a great attraction for the manufacture of parts with significant savings in weight. Its low density has promoted its use in the aerospace industry and in recent years in the automotive.

The greater magnesium alloy for industrial application is AZ91 (Aluminium: 9 %; Zinc: 1 %; Magnesium: Rest), which is used mainly in the form of cast products.

During the process of melting and casting, as in the stage of machining of the castings, large amount of scrap is generated, which has different degrees of difficulty for its recycling. Recycling can be performed without difficulty when it comes to big size, clean and dry residues. The recycling of chips, such as those which come from AZ91 alloy contaminated with machining oil, is much more complex, and the study and development of a suitable process for their treatment represents a challenge. Chips' recycling with conventional fusion methods is restricted due to their reduced size and contamination with oil, which contributes to their oxidation with the consequent decrease in recovery percentage.

Storage, handling and transportation of machining chips imply different problems. Due to their highly reactive nature, they can not be stored outdoors, because they react to ambient humidity producing hydrogen, which originate risk of fire. Its final disposal in open sky burials is prohibited by existing laws.

There are two great groups of processes for magnesium alloys recycling by melting. Those using fluxes to protect the metal from oxidation during the merger and other which use active gases such as  $\text{SO}_2$  and  $\text{SF}_6$  to form a protective layer of  $\text{MgS}$  that prevents oxidation. The first group has the advantage of being economic and able to carry on in low complexity installations. Their disadvantage is the requirement, mainly in the recycling of chips, of a high quantity of salts, which layout is facing environmental problems. The gases used in the second group are polluting and toxic for living beings, as main disadvantages. This thesis aimed to develop a comprehensive recycling process of AZ91 magnesium alloy chips which overcomes the drawbacks from the methods described above, which allows obtaining a good recovery of the alloy, with an appropriate quality for reuse in the industry.

In this work, characteristics of chips were analyzed, such as shape, size and surface area. Processes of preparation prior to the merger were developed; such as cleaning, drying and compaction. A method of recycling by fusion based on the use of argon and fluxes as protection against oxidation was developed.

The main results obtained indicate that the developed method enables obtaining a metal recovery of  $73 \pm 9$  % and a quality of alloy framed within the AZ91(B), suitable for reuse.

**Keywords:** recycling, chips, magnesium, machining, AZ91 magnesium alloy.

## Resumo

O magnésio é o metal de uso estrutural mais leve. Possui uma densidade 33 % menor que a do alumínio e um 77 % menor que a do aço, o qual representa um grande atrativo para a fabricação de peças com poupança importante em peso. Sua baixa densidade tem promovido seu uso na indústria aeronáutica e nos últimos anos na automotriz.

A liga de magnésio de maior aplicação industrial é a AZ91 (Alumínio: 9 %; Zinco: 1 %; Magnésio: restante), a qual é usada principalmente em forma de produtos fundidos.

Durante o processo de fusão e colada, como na etapa de usinagem das peças fundidas, se gera grande quantidade de sucata, que apresenta diferentes graus de dificuldade para a reciclagem. A reciclagem pode ser feita sem dificuldade se os resíduos forem de grandes dimensões, limpos e secos. A reciclagem de cavacos de magnésio, como as que provem da liga AZ91 contaminadas com óleo de usinagem, é bem mais complexa e representa um desafio o estudo e desenvolvimento de um processo adequado para o tratamento das mesmas. A reciclagem de cavacos por métodos de fusão convencional é restrita devido à contaminação com óleo e o tamanho reduzido, que favorece sua oxidação, trazendo como consequência baixa porcentagens de recuperação. Os cavacos de usinagem apresentam ademais diferentes complicações em seu armazenamento, manipulação e traslado. Dado seu caráter altamente reativo, não podem ser armazenadas porque reage com a umidade do ambiente, causando liberação de hidrogênio, o que aumenta o risco de acidentes causado pelo fogo. Sua disposição final em aterros a céu aberto é proibida pela legislação.

Os processos existentes para a fusão de magnésio dividem-se em dois grandes grupos. Os que utilizam misturas de sais para proteger o metal em frente à oxidação durante a fusão e os que empregam gases ativos como o  $\text{SO}_2$  e  $\text{SF}_6$ , que têm como princípio a formação de uma camada protetora de  $\text{MgS}$  no metal líquido, impedindo a oxidação. Os primeiros apresentam a vantagem de ser econômicos e poder ser realizado em instalações de baixa complexidade. Sua desvantagem é que requerem uma elevada quantidade de sais, principalmente no reciclado de cavacos, cuja disposição enfrenta problemas ambientais. O segundo grupo tem como desvantagem que os gases utilizados são contaminantes e tóxicos para os seres vivos.

Esta tese teve como objetivo desenvolver um processo integral de reciclagem de cavacos de magnésio da liga AZ91 que supere os inconvenientes que apresentam os métodos descritos anteriormente, que permita obter uma boa recuperação da liga, com uma qualidade apropriada para sua reutilização na indústria.

Neste trabalho, se analisaram características dos cavacos como sua forma, tamanhos e área superficial. Desenvolveram-se processos de preparação prévia à fusão; como a sua limpeza, secagem e compactação. Desenvolveu-se um método de fusão, baseado na utilização de gás inerte argônio, adicionando misturas de sais, para efetuar a proteção contra a oxidação.

Os principais resultados obtidos indicam que o método desenvolvido permite obter recuperações do metal dos  $73 \pm 9$  % e uma qualidade da liga enquadrada dentro da AZ91(B), apta para sua reutilização.

**Palavras Chaves:** reciclagem, cavaco, magnésio, usinagem, liga de magnésio AZ91.



# Contenido

## Capítulo 1: Introducción general y objetivos

<b>1.1 Magnesio</b>	<b>4</b>
1.1.1 Designación de las aleaciones de magnesio	6
1.1.2 Aleación de magnesio AZ91	7
1.1.2.1 Composición química de la aleación AZ91	7
1.1.2.2 Propiedades mecánicas de la aleación AZ91	9
1.1.2.3 Estructuras metalográficas características de la aleación AZ91	9
<b>1.2 Antecedentes del reciclado de magnesio</b>	<b>12</b>
1.2.1 Reciclado de magnesio	12
1.2.2 Reciclado de virutas de la aleación AZ91	14
<b>1.3 Motivación y alcance de la tesis</b>	<b>23</b>
<b>1.4 Objetivos generales y específicos</b>	<b>24</b>
<b>1.5 Hipótesis de trabajo</b>	<b>25</b>
<b>1.6 Actividades y metodología de la tesis</b>	<b>25</b>
1.6.1 Evaluación de la metodología de reciclado	26
1.6.2 Caracterización y preparación de las virutas previa a la fusión	26
1.6.3 Reciclado por fusión de las virutas	26
1.6.4 Ensayos metalográficos de las aleaciones obtenidas en el reciclado	27
1.6.5 Ensayos químicos de las aleaciones obtenidas en el reciclado	27
1.6.6 Ensayos mecánicos de las aleaciones obtenidas en el reciclado	27
<b>1.7 Contenido de la tesis</b>	<b>28</b>

## Capítulo 2: Métodos y experiencias

<b>2.1 Caracterización de las virutas</b>	<b>29</b>
2.1.1 Determinación de la forma	30
2.1.2 Determinación del tamaño	30
2.1.3 Determinación del área superficial	31
<b>2.2 Limpieza de las virutas</b>	<b>31</b>
2.2.1 Lavado con acetona	33
2.2.2 Lavado con éter de petróleo	33
2.2.3 Lavado con detergente	33
<b>2.3 Compactación de las virutas</b>	<b>34</b>
<b>2.4 Preparación de las virutas previo a la fusión</b>	<b>35</b>

<b>2.5 Reciclado por fusión de virutas .....</b>	<b>36</b>
2.5.1 Preparación de las instalaciones para la fusión .....	36
2.5.2 Procedimiento general de fusión de las virutas de la aleación AZ91 .....	41
2.5.2.1 Fusión de virutas de la aleación de magnesio AZ91 .....	41
2.5.2.2 Refusión de la aleación AZ91 a partir de trozos grandes, limpios y secos .....	42
2.5.3 Designación y descripción de los métodos de reciclado desarrollados .....	43
2.5.3.1 Reciclado de virutas por el método FV1 .....	43
2.5.3.2 Reciclado de virutas por el método FV2 .....	44
2.5.3.3 Reciclado de virutas por el método FV3 .....	44
2.5.3.4 Purificación y desgasificación por el método FV3-PyD .....	45
2.5.4 Mezclas de sales utilizadas en la fusión .....	48
2.5.5 Diseño de los experimentos de fusión .....	49
2.5.5.1 Número de experiencias .....	49
2.5.5.2 Temperatura de trabajo y de colada .....	50
2.5.5.3 Tipo y caudal de gas protector .....	50
2.5.5.4 Cantidad y tipo de sales .....	50
2.5.5.5 Materiales de los crisoles, moldes e implementos auxiliares .....	51
2.5.5.6 Tiempo del proceso de fusión .....	51
2.5.6 Métodos de análisis .....	51
2.5.6.1 Recuperación del metal .....	51
2.5.6.2 Análisis metalográfico .....	52
2.5.6.3 Análisis de la composición química .....	53
2.5.6.4 Análisis de las propiedades mecánicas .....	54

## Capítulo 3: Resultados y discusiones

<b>3.1 Caracterización y preparación de las virutas .....</b>	<b>56</b>
3.1.1 Forma de las virutas .....	56
3.1.2 Tamaño de las virutas .....	56
3.1.3 Área superficial de las virutas .....	58
3.1.4 Lavado de las virutas .....	58
3.1.4.1 Lavado con acetona .....	58
3.1.4.2 Lavado con éter de petróleo .....	58
3.1.4.3 Lavado con detergente .....	59
3.1.5 Compactación de las virutas .....	62
3.1.6 Conclusiones de la caracterización y preparación previa a la fusión .....	65
<b>3.2 Reciclado de virutas por el método FV1 .....</b>	<b>65</b>
3.2.1 Recuperación del metal .....	65
3.2.2 Análisis metalográfico .....	67
3.2.3 Análisis de la composición química .....	72
3.2.4 Análisis de las propiedades mecánicas .....	73
3.2.5 Conclusiones del método FV1 .....	74

<b>3.3 Reciclado de virutas por el método FV2</b>	<b>74</b>
3.3.1 Recuperación del metal	74
3.3.2 Análisis metalográfico	78
3.3.3 Análisis de la composición química	81
3.3.4 Análisis de las propiedades mecánicas	81
3.3.5 Conclusiones del método FV2	82
<b>3.4 Reciclado de virutas por el método FV3</b>	<b>83</b>
3.4.1 Recuperación del metal	83
3.4.2 Análisis metalográfico	86
3.4.3 Análisis de la composición química	90
3.4.4 Análisis de las propiedades mecánicas	91
3.4.5 Conclusiones del método FV3	91
<b>3.5 Purificación y desgasificación por el método FV3-PyD</b>	<b>92</b>
3.5.1 Recuperación del metal	92
3.5.2 Análisis metalográfico	94
3.5.3 Análisis de la composición química	97
3.5.4 Análisis de las propiedades mecánicas	98
3.5.5 Conclusiones del método FV3-PyD	99
<b>3.6 Análisis comparativo de los métodos de reciclado</b>	<b>100</b>
3.6.1 Comparación de la recuperación del metal	100
3.6.2 Comparación de la composición química	101
3.6.3 Comparación de las propiedades mecánicas	103
3.6.4 Conclusiones de la comparación de los diferentes métodos de reciclado	105
<b>3.7 Selección de la metodología de reciclado</b>	<b>106</b>

## Capítulo 4: Conclusiones

<b>4.1 Resumen de los principales desarrollos</b>	<b>111</b>
<b>4.2 Conclusiones finales</b>	<b>114</b>
4.2.1 Conclusiones específicas	114
4.2.2 Conclusiones generales	116
<b>4.3 Recomendaciones para estudios futuros</b>	<b>117</b>
<b>Referencias</b>	<b>119</b>
<b>Anexo I</b>	<b>125</b>
Resultados de la fusión a partir de trozos grandes, limpios y secos de carcasa de la aleación AZ91 (chatarra clase 1), mediante los métodos FV1, FV2 y FV3	125
<b>Anexo II</b>	<b>127</b>
A. Error en los patrones de calibración por espectrometría de chispa	127
B. Informe de Calibración del Espectrómetro del Laboratorio Central de Volkswagen Argentina Centro Industrial Córdoba	128

# Capítulo 1

## Introducción general y objetivos

### 1.1 Magnesio

En 1808, Sir Humphrey Davy descubrió el proceso de producción de magnesio metálico por reducción electrolítica de su óxido, usando un cátodo de mercurio para formar amalgamas. Sin embargo, durante muchos años el metal fue una curiosidad de laboratorio. En 1886, se emprendió en Alemania la fabricación de magnesio por electrólisis del cloruro de magnesio fundido y hasta 1915 fue Alemania el único productor. Cuando escaseó el magnesio en los Estados Unidos a consecuencia del bloqueo de Alemania por Inglaterra en 1915 y el precio del magnesio subió, tres productores iniciaron la fabricación y así se dio inicio a la industria del magnesio en los Estados Unidos.

El magnesio es un metal blanco brillante, relativamente blando. Es el octavo elemento en abundancia en la corteza terrestre. Como polvo, es extremadamente reactivo. El magnesio, de símbolo químico Mg, se encuentra en el grupo II del sistema periódico, posee número atómico 12 y peso atómico 24,32. El magnesio tiene una densidad de 1,74 g/cm<sup>3</sup>, un punto de fusión de 650 °C y es el material metálico estructural más ligero. En sus diversos compuestos, está muy diseminado en la naturaleza. Sus principales minerales son la dolomita, la magnesita y la carnalita, pero en mayor abundancia se encuentra disuelto en el agua de mar. A modo sintético, los métodos de mayor utilización para obtener el magnesio primario son:

- Electrólisis del cloruro de magnesio obtenido a partir del agua de mar.
- Reducción metalotérmica del magnesio contenido en el mineral dolomita (carbonato doble de magnesio y calcio), en presencia de ferrosilicio.

El magnesio primario es el metal de uso estructural que mayor consumo energético demanda para su obtención. Sin embargo, el magnesio es reciclable en un 100 % y el proceso de fabricación secundario mediante el reciclado consume solamente entre 3 a 5 % de la energía necesaria para obtenerlo de forma primaria. En la Tabla 1.1 se muestra la comparación entre los consumos teóricos de energía para los procesos de reciclado de algunos metales y la energía necesaria para producir dichos metales a través de sus minerales [1].

Tabla 1.1. Comparación de los consumos de energía para producir y reciclar metales [1].

Metal	Primario [GJ/t]	Secundario [GJ/t]	Ahorro de energía [%]
Magnesio	372	10	97
Aluminio	353	13	96
Hierro	116	19	84
Cobre	68	14	58
Plomo	28	10	64

Para las aplicaciones de ingeniería, el magnesio se alea con uno o varios elementos de un grupo que comprende el cinc, aluminio, manganeso, circonio, cerio, torio, tierras raras y otros, para producir aleaciones que tienen buenas relaciones de resistencia/peso, entre los materiales metálicos estructurales más usados [1].

De forma general, las principales aplicaciones del magnesio se encuentran en:

- Aleaciones de magnesio para fabricar piezas fundidas para la industria aeronáutica, aeroespacial, naval y más recientemente del automóvil. Este último caso, con un muy alto crecimiento anual.
- Como aleante en las aleaciones Al-Mg.
- Elemento desulfurizante del acero.
- Agente nodulizante en las fundiciones de hierro nodulares.
- Ánodo de sacrificio en protección catódica de estructuras de acero.
- Reductor en la obtención de metales como el Ti, Zr, U, Be.
- En forma de compuestos, sales y óxidos es utilizado en productos químicos y farmacéuticos, cerámicos y refractarios y en forma de aleación, en prótesis y equipos para discapacitados.
- Fabricación en la industria del ciclismo, motociclismo y de competición automovilística.
- En la industria militar (pólvora, cohetes, bengalas, elementos portátiles para soldados, partes de helicópteros, de buques y aeronaves).
- Fabricación de piezas y carcasas para la industria electrónica (celulares, computadoras portátiles, relojes, cámaras fotográficas, televisores planos).

Su consumo mundial es de aproximadamente 1000000 t/año. Los porcentajes de utilización en los diferentes campos son:

El 40 % como aleante del aluminio; el 30 % en aleaciones de magnesio (el 90 % en la industria automotriz); el 12 % como agente desulfurante de acero; el resto como: ánodos de sacrificios, compuestos químicos, reductor del titanio o del circonio por metalotermia, nodulizante de fundiciones de hierro y otras aplicaciones.

Las ventajas fundamentales que hacen al magnesio y sus aleaciones potencialmente utilizables para fabricar piezas y elemento de máquinas mediante los métodos de fundición son:

- Baja temperatura de fusión (650 °C).
- Baja entalpía de solidificación que produce una rápida solidificación y ciclos de colada cortos.

- Baja viscosidad y alta fluidez que permite fabricar piezas intrincadas o con paredes delgadas (1 mm).
- Bajo desgaste de las matrices de acero utilizadas para los procesos de inyección a presión.
- Alta velocidad de maquinado para lograr las dimensiones y tolerancias de las piezas [1].

### 1.1.1 Designación de las aleaciones de magnesio

Las aleaciones de magnesio son designadas por un sistema establecido por la A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials). Las primeras dos letras de la designación identifican los dos elementos aleantes presentes en mayor cantidad. Las letras son ordenadas en forma decreciente según porcentajes, o alfabéticamente si los elementos se encuentran en igual proporción. Las letras son seguidas de los respectivos porcentajes de los elementos redondeados a los números enteros más cercanos, seguidos por una letra final de serie. Esta letra de serie indica alguna variación en composición química de algún constituyente aleante menor o impurezas. Las letras que designan los constituyentes aleantes más comunes son:

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

Los sufijos A, B, C, entre otros, se refieren a variaciones en la composición dentro de los rangos especificados, mientras que la letra X indica una aleación experimental. Una limitación de este método es que no se da la información referida a otros elementos aparte de los dos principales aleantes. Por ejemplo, la aleación de magnesio AZ91 (A) contiene 9 % de aluminio (código de letra A) y 1 % de zinc (código de letra Z), estando la composición real entre el 8,3-9,7 Al y 0,4-1,0 Zn para productos fundidos [2, 3, 4], y el sufijo (A) corresponde a un grado de pureza determinado, especificado por norma [5, 6].

De manera general, las familias de aleaciones de magnesio más utilizadas son las siguientes:

- Aleaciones Mg-Al-Zn
- 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

### 1.1.2 Aleación de magnesio AZ91

La aleación de magnesio de mayor utilización es la designada como AZ91. Es utilizada fundamentalmente para grandes producciones de piezas fabricadas por inyección a presión. Su consumo anual es del orden de 270000 t. Hay más de 60 tipos de componentes diferentes e individuales donde se utiliza la aleación AZ91, siendo su principal consumidor la industria automotriz. Los componentes más populares son:

- Cajas de transmisión.
- Paneles de instrumentos.
- Marcos de asientos.
- Componentes de la carrocería.
- Cubiertas de las válvulas del motor.
- Colectores de admisión.

La situación de la industria aeronáutica es similar a la de la industria automotriz. El tamaño de los aviones, las regulaciones sobre emisiones y las consideraciones económicas en la construcción y operación de las aeronaves están obligando a los diseñadores de aviones a utilizar diferentes componentes de aleaciones de magnesio en su fabricación. Hoy en día, las aleaciones de magnesio se utilizan generalmente para los sistemas de transmisión y sus componentes auxiliares. En algunos casos, se han utilizado grandes piezas de la aleación AZ91 en las zonas frías del motor, como por ejemplo, el alojamiento intermedio.

Mientras la industria automotriz domina en términos del peso total de magnesio consumido, ciertas aplicaciones no automotrices se hacen cada vez más considerables. La mayoría de estas nuevas aplicaciones tienen características peculiares como ser paredes delgadas, tamaños relativamente pequeños, y se encuentran generalmente en ordenadores portátiles, teléfonos celulares y varios tipos de cámaras. Aquí, el magnesio aporta una combinación única de ventajas sobre el plástico; es 100 % reciclable, tiene una buena disipación térmica, no interfiere con las ondas electromagnéticas y posee mayor resistencia mecánica a igual peso de material [7].

#### 1.1.2.1 Composición química de la aleación AZ91

La composición química de las aleaciones de magnesio se encuentra estandarizada por normas internacionales. Las normas clasifican la composición química de manera general en dos grupos; el primer grupo comprende la composición química de los lingotes de las aleaciones de magnesio, utilizados como materia prima para la fabricación de productos fundidos. El segundo grupo, incluye la composición química exigida para las aleaciones una vez que se encuentran conformadas por las diferentes técnicas de fundición (colada por gravedad en arena, colada por gravedad en coquilla metálica, colada por inyección a presión, entre otras). En la Tabla 1.2 se detalla la composición química de la aleación AZ91 que se utiliza como materia prima en forma de lingotes para la fabricación de productos

fundidos. Por otra parte, la Tabla 1.3 muestra la composición química de la aleación AZ91 requerida en los productos fundidos [5].

Tabla 1.2. Composición química de los lingotes de la aleación AZ91 [5].

Designación	% en peso (mín. - máx.)								
	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Otros	Mg
AZ91(A)*	8,5-9,5	0,45-0,90	mín. 0,17	0-0,05	0-0,004	0-0,025	0-0,001	0-0,001	resto
AZ91(B)*	8-10	0,3-1,0	-	0-0,3	0-0,03	0-0,20	0-0,01	0-0,01	resto

Nota: \*(A), (B): diferentes grados de pureza en la aleación AZ91.

Tabla 1.3. Composición química de productos fabricados con la aleación AZ91 [5].

Designación	% en peso (mín. - máx.)									
	Proceso	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Otros	Mg
AZ91(A)	D*	8,3-9,7	0,35-1,0	mín. 0,1	0-0,10	0-0,005	0-0,030	0-0,002	0-0,01	resto
AZ91(A)	S, K, L*	8,3-9,7	0,4-1,0	mín. 0,1	0-0,20	0-0,005	0-0,030	0-0,001	0-0,01	resto
AZ91(B)	D, S, K, L*	8-10	0,3-1,0	-	0-0,30	0-0,03	0-0,20	0-0,01	0-0,05	resto

Nota: \*D: inyección a presión. S: colada en arena. K: colada en coquilla. L: colada a baja presión.

Respecto a los elementos de aleación que forman parte de la AZ91, se debe tener especial cuidado en las exigencias respecto al control de los elementos Fe, Cu y Ni, que tienen gran influencia en la resistencia a la corrosión de estas aleaciones.

La solubilidad del hierro en el magnesio puro es del 0,018 % en peso a 650 °C incrementándose aproximadamente a 0,04 % en peso a 750 °C [8]. El magnesio puro comercial presenta usualmente un contenido de 200 – 400 ppm de hierro. El hierro pasa al magnesio por difusión desde las paredes del crisol y posterior disolución en el magnesio líquido [7]. El método utilizado para la remoción del hierro se basa en la utilización del manganeso y del aluminio, lo cual mejora notablemente la resistencia a la corrosión de estas aleaciones [9, 10]. El manganeso es agregado en las aleaciones que contienen aluminio para reducir la solubilidad del hierro en magnesio a valores por debajo de los especificados como contenido máximo en los lingotes (0,004 % en peso). El porcentaje necesario de manganeso para este propósito depende de la solubilidad del manganeso en la aleación en estado líquido y de la temperatura de trabajo para el método de colada seleccionado. A mayores temperaturas de trabajo, será necesaria una mayor cantidad de manganeso. La mínima cantidad de manganeso especificada como límite inferior en los lingotes está estipulada para la mínima temperatura de fusión de los lingotes. Los principios metalúrgicos de remoción del hierro por adición de manganeso han sido extensamente discutidos. Varios autores revelan que el exceso de hierro puede removerse por formación y decantación de partículas intermetálicas conteniendo hierro y manganeso, en combinación con otros elementos de aleación, como por ejemplo el aluminio [11, 12]. Es recomendable mantener el contenido de manganeso lo más bajo posible, debido a que en exceso es perjudicial para la resistencia a la corrosión de la aleación [5]. Las aleaciones de magnesio son procesadas generalmente en equipamientos fabricados con acero. La temperatura de fusión de los lingotes debe elegirse idealmente para adaptarse a la composición final del producto, según el proceso de fusión. La



utilización de elevadas temperaturas de trabajo puede contaminar el metal con hierro, mientras que bajas temperaturas de trabajo promueven la precipitación de compuestos con elevado contenido de manganeso [5].

El cobre como impureza, tiene un efecto adverso frente a la resistencia a la corrosión de las familias de aleaciones AZ y AM pero es considerablemente menos peligroso que el Ni y el Fe [8, 13]. La solubilidad del cobre en magnesio a 650 °C es del 70 % en peso [14]. En la actualidad no existe proceso industrial que permita remover el cobre de las aleaciones comerciales de magnesio, excepto por dilución con aleaciones libres de cobre obtenidas por destilación [7].

El níquel como impureza, es más perjudicial que el cobre respecto a la corrosión en aleaciones de fundición por inyección a presión y de colada por gravedad en molde permanente, tal como la AZ91 [8] y la AZ81 [14]. La solubilidad del níquel en el magnesio líquido a 650 °C es muy alta, del orden del 32 % en peso, por lo que a las temperaturas de trabajo se encontrará disuelto [14]. Sin embargo, aleándolo con elementos tales como el aluminio, es posible reducir la solubilidad del níquel considerablemente debido a la formación de la fase Al<sub>3</sub>Ni [15]. La solubilidad del níquel puede reducirse hasta un 0,15 % a 650 °C con la adición de 3 % en peso de aluminio. Si además, se agrega manganeso, la solubilidad del níquel decrece aún más [16]. Al igual que en el caso del Cu, no existe en la actualidad un proceso industrial que permita remover el níquel de las aleaciones comerciales de magnesio, excepto por dilución con aleaciones libres de níquel obtenidas por destilación [17].

#### 1.1.2.2 Propiedades mecánicas de la aleación AZ91

En la Tabla 1.4 se muestran los valores de las propiedades mecánicas a temperatura ambiente, estandarizadas para la aleación de magnesio AZ91 obtenida por los diferentes procesos de fundición [5].

Tabla 1.4. Propiedades mecánicas de la aleación AZ91 según el proceso de fundición [5].

Proceso de fundición	Propiedades mecánicas				
	$\sigma_{\text{máx}}$ [MPa]	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	A [%]	Dureza [HB]	Impacto [J]
Colada en arena	$\geq 160$	$\geq 90$	$\geq 2$	50-65	3-6
Colada en coquilla	$\geq 160$	$\geq 110$	$\geq 2$	55-70	3-6
Inyección a presión	200-260	140-170	3-6	65-85	3-6

#### 1.1.2.3 Estructuras metalográficas características de la aleación AZ91

El principal objetivo de la metalurgia física de las aleaciones de magnesio fundido es determinar el efecto de la composición química y el tratamiento térmico sobre las propiedades mecánicas. Mejorar la resistencia a la tracción es el principal objetivo en el diseño de las aleaciones de magnesio, ya que el magnesio puro es mecánicamente débil, y por lo tanto, no suele utilizarse para aplicaciones estructurales.

Los sistemas de aleación más comunes fueron desarrollados sobre la base de Mg-Al, Mg-Zn y Mg-Al-Zn. Con la adición de 9 % de aluminio y 1% de Zn se logra la mejor combinación de resistencia y ductilidad. El Al y el Zn mejoran no sólo las propiedades mecánicas, sino que también benefician la colabilidad. Estas aleaciones también contienen ciertas cantidades de Mn para mejorar la resistencia a la corrosión. La máxima solubilidad en estado sólido del aluminio en el Mg es de 12,7 % en peso, a la temperatura eutéctica de 437 °C (lado derecho del diagrama Al-Mg en la Figura 1.1). El intermetálico formado en el eutéctico tiene una composición estequiométrica de  $Mg_{17}Al_{12}$ . La solubilidad cae suavemente a un valor de 2,1 % a temperatura ambiente, lo que es utilizado para los tratamientos térmicos de endurecimiento por envejecimiento [18].

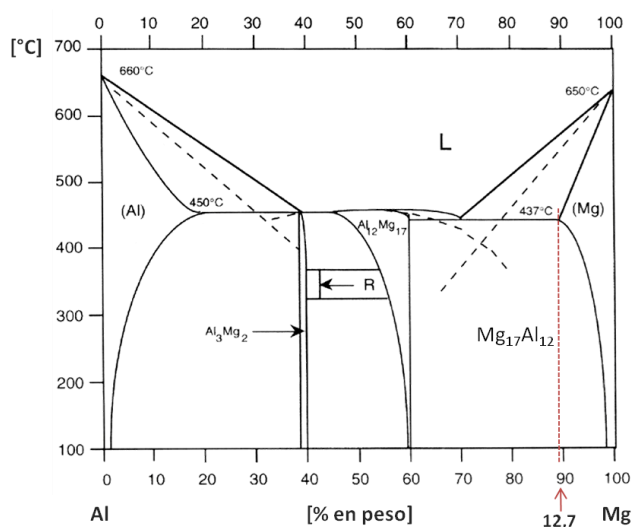


Figura 1.1. Diagrama de fases Mg-Al [19].

La aleación AZ91 contiene 9 % de aluminio y, según el diagrama de equilibrio, debe solidificarse en una matriz homogénea de magnesio con aluminio en solución sólida [7]. Esto, sin embargo, no es el caso. La estructura de solidificación de la aleación AZ91 depende en gran medida de la velocidad de enfriamiento. Con una velocidad de enfriamiento lenta (0,03-0,4 °C/s, típica para fundición en arena) la microestructura consiste de una estructura compuesta parcialmente por eutéctico [ $Mg(\alpha)+Mg_{17}Al_{12}(\beta)$ ] más  $Mg_{17}Al_{12}(\beta)$  precipitados en forma laminar [19]. La formación del eutéctico bajo condiciones de no equilibrio es un proceso secundario, seguido de la solidificación primaria. Se cree que la estructura laminar eutéctica  $Mg_{17}Al_{12}$  se forma después de la solidificación, a través de una precipitación discontinua del  $Mg(\alpha)$  sobresaturado. Estos precipitados laminares no aparecen en especímenes con velocidades de solidificación más elevadas. A velocidades más altas de solidificación (procesos de fundición por gravedad en coquilla y alta presión), se forma un eutéctico [ $Mg_{17}Al_{12}(\beta)$ ]. Esto es apoyado por el hecho de que la tendencia a formar estructuras eutécticas aumenta a tasas más altas de solidificación, en la cual los granos de  $Mg(\alpha)$  están rodeados por la fase de  $Mg_{17}Al_{12}(\beta)$  [7]. La Figura 1.2 muestra la microestructura típica de las aleaciones de fundición AZ91 [20]. En la Tabla 1.5 se muestra la microdureza de las diferentes fases [7].

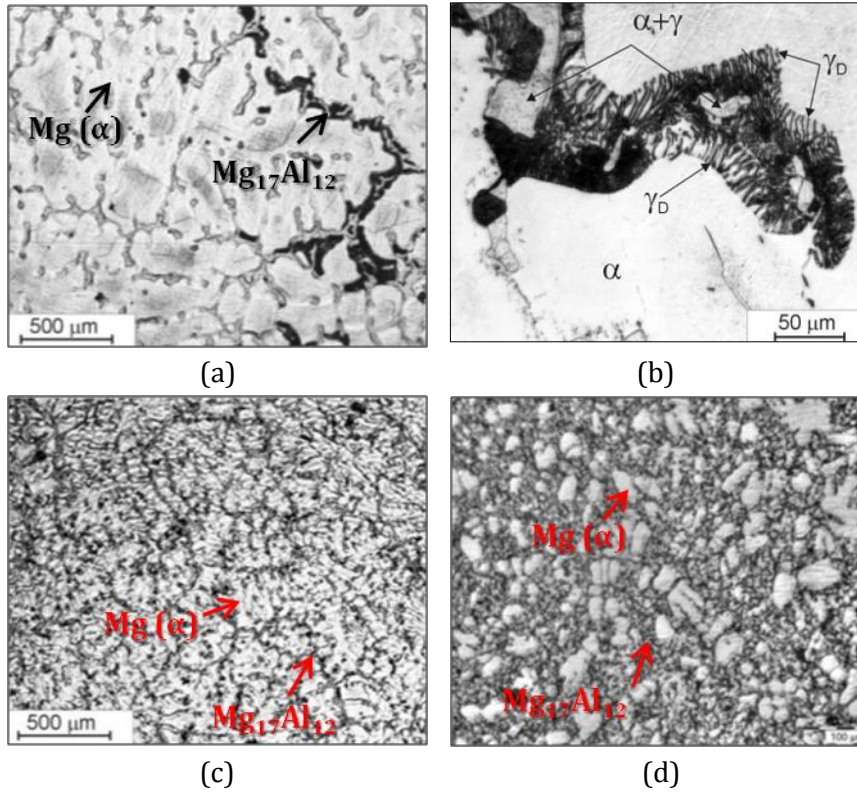


Figura 1.2. Microestructura de la aleación AZ91. (a) Colada por gravedad en arena. (b) Ídem (a) con un detalle del eutéctico laminar  $Mg_{17}Al_{12}$ . (c) Colada por gravedad en molde de acero. (d) Colada en matriz por inyección a presión [20].

Tabla 1.5. Microdureza de las diferentes fases en la aleación AZ91 [7].

Fase	Microdureza (HV 1/10)
Matriz [ $Mg(\alpha)$ ]	66,5
Fase $\beta$ [ $Mg_{17}Al_{12}(\beta)$ ]	145,0
Eutéctico [ $Mg(\alpha) + Mg_{17}Al_{12}(\beta)$ ]	140,0

## **1.2 Antecedentes del reciclado de magnesio**

### **1.2.1 Reciclado de magnesio**

Mundialmente, se produjeron más de 87 millones de vehículos en el año 2013 [21]. En los últimos años, el interés por incorporar elementos de confort y seguridad en el vehículo promedio, provocó que el peso de los mismos se incrementara considerablemente, generando no sólo más residuos sino también un mayor consumo de combustible que llevan consigo una mayor emisión de gases de efecto invernadero. Las demandas para la reducción de las emisiones de carbono impuestas por los órganos legislativos y tratados internacionales han dado un impulso importante al uso del magnesio y sus aleaciones en la fabricación de productos [22]. Con el objeto de contrarrestar este efecto, el magnesio ha sido introducido por los principales productores automotrices, aumentando su presencia en la industria desde 1990 [23].

A nivel global, la Unión Europea limita la generación de residuos procedentes de vehículos, fomentando la reutilización, el reciclado y otras formas de valorización de los residuos de la fabricación de vehículos y sus componentes. Para alcanzar estos objetivos, estableció nuevas exigencias para los constructores europeos, quienes deberán diseñar vehículos fáciles de reciclar. La directiva 2000/53/CE se aplica a los vehículos al final de su vida útil, incluidos sus componentes y materiales. La Directiva tiene por objeto disminuir la cantidad de residuos procedentes de vehículos. Anima a los fabricantes o importadores de vehículos de la Unión Europea a reducir el uso de sustancias peligrosas en sus vehículos nuevos; diseñar y construir vehículos que faciliten su reutilización y reciclado. Además, fomenta el uso de materiales reciclados en la fabricación de los nuevos vehículos [24].

Para el caso del magnesio y sus aleaciones, el manejo ambientalmente racional y rentable para aplicaciones automotrices supone un circuito de reciclado cerrado y eficiente, donde la chatarra, como ser retornos de la fundición, recortes de metal, virutas de mecanizado, escorias y los restos pos-consumo son recuperados para nuevas aplicaciones. Básicamente, el circuito de reciclado cerrado, se define como el reciclaje de chatarra a los niveles de calidad necesarios para producir la misma pieza que se fabricó originalmente [25, 26, 27].

El proceso de reciclado cerrado es muy importante para la industria del magnesio, ya que al igual que la industria del aluminio, este mercado es utilizado para abastecer la demanda y equilibrar los precios del metal. Esto obliga a generar procesos de reciclado que permitan una buena eficiencia en la recuperación y que logren mantener las propiedades originales de la aleación. Además, permite que la industria minimice costos luego del fin de ciclo de vida útil de las piezas, y con ello disminuya el consumo energético y las emisiones de CO<sub>2</sub>. Desde el punto de vista medioambiental, es importante para la industria del magnesio efectuar una mejora continua de las tecnologías aplicadas, mediante el uso de tecnologías “verdes” que disminuyan el impacto en el medio ambiente. Además, es necesario desarrollar nuevas aleaciones que favorezcan su recuperación, tanto

a través de tecnologías más eficientes para el reciclado, como para la promoción del consumo de aleaciones fabricadas a partir de chatarra [26].

Basados en evaluaciones respecto al ciclo de vida de un producto típico de magnesio, puede estimarse el consumo de energía para su producción. Producir una pieza a partir de una mezcla de aleaciones primarias y secundarias (recicladas), representa un 50-70 % del consumo de energía. En caso de fabricar piezas solamente con aleaciones recicladas, el consumo energético representa un 30-40 % del consumo que representaría producir la pieza a partir de aleaciones primarias [7].

El crecimiento en el consumo de aleaciones de magnesio está siendo impulsado en los últimos años principalmente por una creciente demanda en aplicaciones automotrices [28]. La industria automotriz representa el 90 % de la demanda de aleaciones de magnesio para fundición. Este consumo genera grandes cantidades de desechos de los procesos de fabricación de productos. A la larga, se generarán también importantes cantidades de desechos pos-consumo de magnesio. Por lo tanto, se observa la necesidad de crecimiento en la capacidad de reciclaje del magnesio tanto de la chatarra generada en los procesos de producción, como de los productos de magnesio al final de su vida útil. Este desafío deberá ser enfrentado tanto por los productores primarios, como por los recicladores independientes [29].

Para cumplimentar las legislaciones internacionales para el reciclado, la valorización y reutilización de vehículos al fin de su vida útil y durante su fabricación, existe una fuerte tendencia a instalar pequeños centros de tratamiento de residuos que permitan una gestión completa de la chatarra [24]. Por lo tanto, es importante trabajar en conjunto y adelantarse con una visión a largo plazo en este tipo de tratamientos.

En las operaciones típicas de fundición por inyección a presión de aleaciones de magnesio, alrededor del 50 % de los lingotes utilizados como materia prima pasan a formar parte del producto fundido finalizado, el resto es chatarra. La chatarra en forma de virutas producida por el maquinado de productos fundidos representa actualmente un 3 % de la chatarra total generada en la fabricación de piezas de magnesio, la cual se estima en un peso de aproximadamente 9000-10000 t/año [30]. En el esquema de la Figura 1.3 se puede ver la distribución de la chatarra de magnesio generada a nivel global [7].

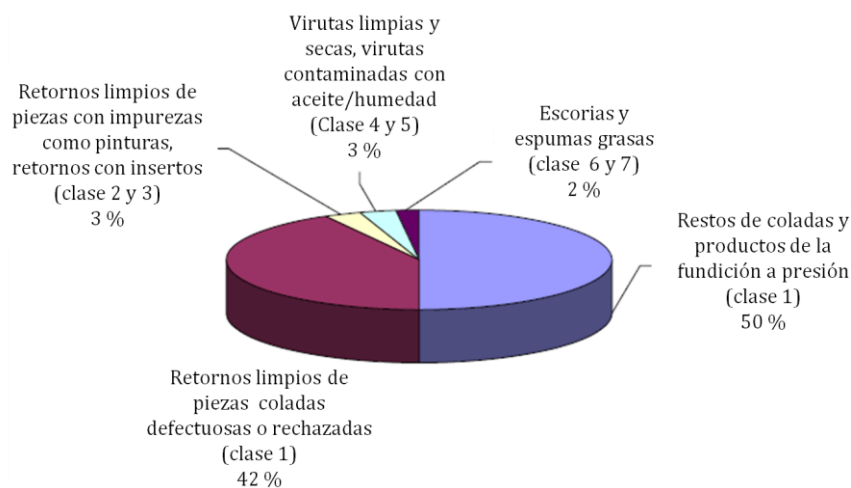


Figura 1.3. Distribución de la chatarra de magnesio generada en el mercado global [7].

Para comercializar y clasificar la chatarra de magnesio se han ideado diferentes sistemas, los cuales se basan principalmente en la dificultad que presentan para ser reciclados. Un sistema de clasificación general para materiales reciclables típicos fue elaborado por Hydro Magnesium [31, 32, 33] y otro sistema bastante similar fue generado por Magnesium Elektron [34, 35]. Un tercer sistema fue desarrollado por Dow [36], mientras que otras variantes también han sido sugeridas por diferentes empresas o autores [37]. En la Tabla 1.6 se expone el sistema de clasificación aplicado por Hydro Magnesium, el cual divide a la chatarra de magnesio en diferentes clases, según el grado de contaminación y la dificultad de ser recicladas.

Tabla 1.6: Productos secundarios de magnesio [33].

Clase	Características de la chatarra	Problemas
1	Trozos grandes, limpios y secos	Sin grandes dificultades.
2	Limpia con insertos de otros metales	Contiene Fe, Cu, Ni y Si.
3	Contaminada con aceite o pinturas	Emanación de gases tóxicos. Formación de porosidades. Contaminación con Fe.
4	Virutas secas	Pérdidas por fusión. Contiene óxidos. Contaminación con Fe, Si, Cu y Ni.
5	Virutas aceitadas/húmedas	Riesgos de incendio. Pérdidas por fusión. Contiene óxidos. Contaminación del metal con Fe, Si, Cu y Ni.
6	Escorias y espumas grasas libre de sales	Contiene óxidos y Fe.
7	Escorias con contenidos de sales	Alto porcentaje de óxidos, cloruros y fluoruros.
8	Mezclas y otros grados de chatarras	Bajo contenido de magnesio. Contaminación con Al, Fe, Si y óxidos.

La chatarra clase 1 contempla los trozos grandes, limpios y secos generados en las plantas de fundición, como por ejemplo, vertederos, pulmones de colada, canales, mazarotas, piezas rechazadas, etc. La mayoría de los desechos producidos por inyección a presión pertenecen a la clase 1. La chatarra clase 2 está compuesta por chatarra limpia con insertos de diferentes metales. La chatarra clase 3 está compuesta por piezas con acabados de pinturas o aceitadas. Las tres primeras clases no requieren precauciones especiales para el almacenamiento y transporte, excepto que el material debe mantenerse alejado de la humedad. Las clases 4 y 5 necesitan una atención especial y están sometidas a ciertas regulaciones de transporte y tratamiento. Éstas deben ser embaladas en tambores de acero ventilados. Las clases 6 y 7 son clasificadas como peligrosas. Otros desechos o materiales segregados pertenecen a la clase 8 [7].

### 1.2.2 Reciclado de virutas de la aleación AZ91

La chatarra en forma de virutas (clase 4 y clase 5), la de mayor complejidad para su reciclado, se considera como chatarra nueva (*new scrap*), puesto que no proviene de los productos de magnesio al final de su vida útil, como restos de piezas o productos en

desuso, que son considerados como chatarra vieja (*old scrap*) [38]. Debido a la pequeña cantidad de consumidores de chatarra nueva de magnesio como las virutas clase 4 y clase 5, éstas son destinadas a la industria como aleantes del aluminio, para la desulfuración del acero o como nodulizante para la fundición de hierro nodular, donde los requisitos no presentan grandes exigencias de composición química, pero si de forma y tamaño del producto [39, 40, 41]. Actualmente, el incremento en el uso de aleaciones de magnesio está sobrepasando rápidamente esos mercados, surgiendo la necesidad de reciclar las aleaciones por el beneficio económico, energético y medioambiental que presentan. Sin embargo, este mercado se encuentra en un lugar donde no existe la capacidad potencial e industrial de dar una rápida respuesta a las demandas y estándares necesarios para las aleaciones de magnesio recicladas a partir de chatarra de alto grado de complejidad [41].

Debido a que el magnesio posee una gran reactividad con el oxígeno durante su reciclado, deben tomarse ciertos recaudos. En el reciclado de magnesio, la forma y la limpieza de la chatarra son los dos factores más importantes; el reciclado se puede realizar sin dificultad y con baja inversión energética cuando se trata de trozos macizos, preferentemente limpios y secos, por ejemplo: restos de canales de coladas, mazarotas, piezas rechazadas y restos de lingotes. El equipamiento y los métodos utilizados en estos casos suelen ser los convencionales para refusión del metal, como los hornos de crisol o de cámara calentados preferentemente por acción indirecta, con el uso de sales fundentes que tienen el objeto de limpiar y proteger el metal líquido [7]. Sin embargo, a medida que la chatarra es de menor tamaño y posee mayor contaminación, su reciclado se dificulta. El costo del reciclado de la chatarra de menor tamaño y mayor complejidad podría igualar el valor del metal recuperado sólo si se recupera como mínimo un 50 %. Cualquier recuperación con una concentración del metal menor a 50 % no sería rentable [42].

Para que la recuperación sea alta, se debe mantener una uniformidad en la chatarra, de esta manera, se puede evitar la clasificación o selección previa, además, es importante acceder a chatarra de gran tamaño, sin restos de aceite o humedad. Cuando la chatarra se encuentra en forma de virutas, contaminadas con aceite, puede suceder lo siguiente [42]:

- El calor generado al quemarse el aceite de la chatarra puede afectar el porcentaje de recuperación de la chatarra. Esto es más preocupante cuando los restos son muy finos, porque el calor generado por la combustión del aceite puede promover la ignición de las virutas y la consecuente pérdida de magnesio por oxidación.
- La relación entre el superficie/volumen de la chatarra puede afectar la cantidad de metal recuperado. Por ejemplo, virutas largas y finas tendrían mayor índice superficie/volumen, que facilita la reacción de oxidación del magnesio.
- La chatarra con mayor índice superficie/volumen contendría mayor contenido de óxido de magnesio en su superficie. El óxido de magnesio no se fundiría y formaría residuos, haciendo necesario mayores contenidos de sales para promover la separación entre el óxido y el metal.
- Cualquier grado de humedad presente en la chatarra va a descomponerse en el horno y producirá hidrógeno, que es un gran contaminante de las fundiciones de magnesio. Además, puede formarse gas hidrógeno y causar pequeñas explosiones o riesgos de incendio.

La presencia de hidrógeno elemental en magnesio fundido tiene efectos no deseados, porque causa porosidad en las piezas fundidas. Existen muchas fuentes posibles de hidrógeno en el reciclado de magnesio, incluyendo residuos de varios lubricantes dejados en la chatarra, el agua ligada químicamente en compuestos higroscópicos como las sales, y una atmósfera con elevado porcentaje de humedad relativa ambiente. Para mejorar el porcentaje de recuperación de magnesio, se debería considerar procesos de limpieza y de separación previos de la chatarra. La limpieza disminuiría la posibilidad de contaminación con hidrógeno y reduciría la contaminación (humo y hollín) durante la fusión [42].

La AZ91 es la aleación de magnesio de mayor aplicación [18, 40], y como resultado de su mayor utilización produce cada vez más chatarra que debe ser reciclada [43]. En Argentina, actualmente se generan aproximadamente 400 t/año de virutas de la aleación AZ91 contaminadas con aceite (chatarra clase 5), producidas en centros de mecanizado de la industria automotriz. Esa cantidad podría incrementarse en los próximos años, porque se prevé que se ampliaría al doble la capacidad productiva de la industria que produce este residuo. Las virutas provienen de carcasas de cajas de velocidades (*gearbox*), fundidas por inyección a presión, que luego son maquinadas para lograr las tolerancias dimensionales requeridas (Figura 1.4). Desde el punto de vista económico, el costo actual en el mercado internacional para 1 tonelada de magnesio primario ronda los U\$D 3000, es decir, que anualmente se genera un residuo con un valor potencial como metal de aproximadamente U\$D 1200000, que podría incrementarse en los próximos años.

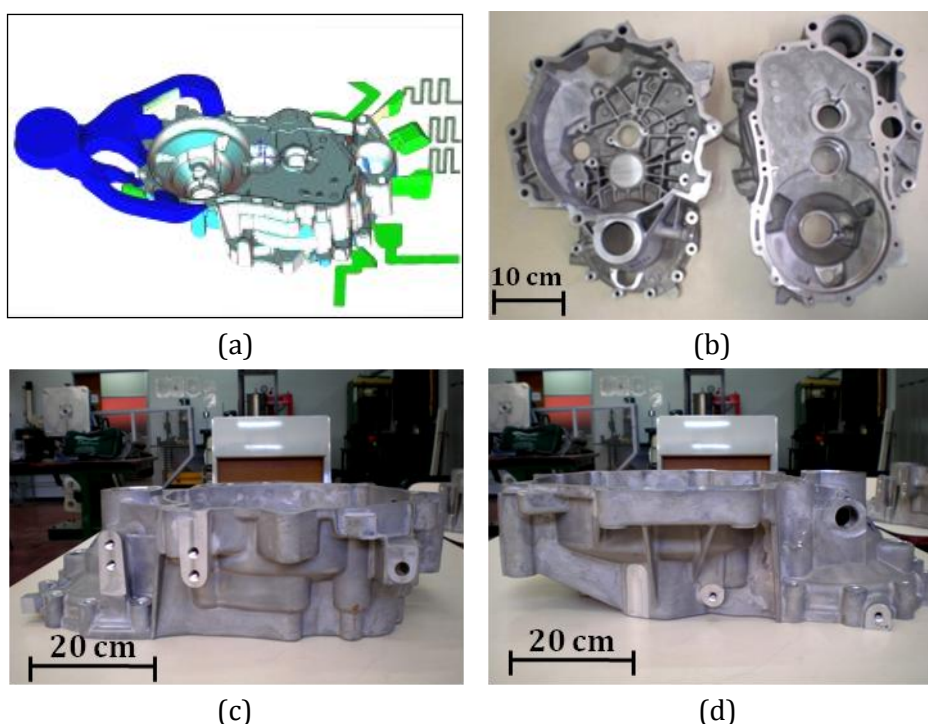
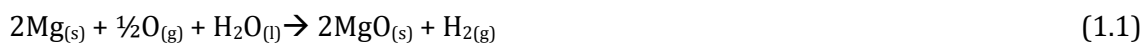


Figura 1.4. Carcasas de cajas de transmisión de velocidades. (a) Esquema de la pieza luego de la inyección (pieza en bruto). (b) Parte superior e inferior mecanizada. (c) Lateral izquierdo mecanizado. (d) Lateral derecho mecanizado. *Cortesía del Grupo Volkswagen Argentina, Centro Industrial Córdoba.*



La industria que realiza el maquinado de las piezas de magnesio en Argentina, utiliza aceite mineral liviano para refrigerar las herramientas, alargar su vida útil y aumentar la productividad. De esta forma, se genera un residuo industrial formado por virutas muy pequeñas, contaminadas con aceite mineral de corte. Este tipo de residuo, presenta características muy diferentes respecto de la chatarra generada al final de la vida útil de un producto, como ser restos grandes de piezas o partes de un automóvil en desuso (*old scrap*), los cuales son acopiados y almacenados para su reciclado en lugares que requieren mínimas condiciones de seguridad.

Por el contrario, la chatarra generada en forma de virutas contaminadas con aceite, forma parte de un residuo industrial, producido a partir de un proceso de manufactura (*new scrap*). Este tipo de chatarra requiere ciertos cuidados en su almacenamiento, tratamiento y disposición final. La legislación nacional y provincial vigente enmarca este desecho industrial como un residuo peligroso [44]. No determina la manera en que debe ser tratado para su reciclado o recuperación y solo estipula que no puede ser almacenado en las instalaciones industriales o dispuesto en enterramientos a cielo abierto [45]. Esto es debido a dos motivos principales, en primer lugar, el riesgo de contaminación de los suelos y napas acuíferas debido al contenido de diferentes metales junto a su contenido de aceite mineral (derivado de hidrocarburos). En segundo lugar, el magnesio es un metal combustible y tiene tendencia a reaccionar con el agua del ambiente y el oxígeno del aire mediante la reacción 1.1, que es fuertemente exotérmica y libera hidrógeno gaseoso que incrementa el riesgo de accidentes por incendio.



En Argentina, no existen plantas de tratamiento o reciclado de magnesio. Debido a que las leyes de nuestro país prohíben el almacenamiento o desecho en depósitos a cielo abierto de este tipo de residuo, la empresa que genera este residuo debe superar diferentes barreras en su manipulación, transporte y disposición para su tratamiento, lo que conlleva a un incremento en los costos de producción. La empresa productora de magnesio primario, RIMA Industrial S.A., que se encuentra en Brasil, permite reinsertar el residuo en forma de virutas en parte de su proceso productivo. Por lo tanto, la empresa automotriz que genera las virutas en Argentina, debe enviar este residuo a Brasil para su tratamiento. Las leyes medioambientales de Brasil prohíben el ingreso de ese tipo de residuos, lo que obliga a generar convenios bilaterales y una gestión adecuada para insertar los residuos para su tratamiento. Además, el residuo en forma de virutas contaminadas con aceite presenta problemas de seguridad que hacen necesario de una logística adecuada para el almacenamiento y transporte seguro desde la Argentina hasta el Brasil. Lo cual incrementa los costos de producción. Al mismo tiempo, para el tratamiento de las virutas en Brasil, la empresa productora de magnesio primario, RIMA Industrial S.A., reinserta el residuo en parte de su proceso productivo de obtención de magnesio a partir del mineral. La tecnología de fusión del magnesio, utilizada para esta recuperación, emplea como protección frente a la oxidación, mezcla de gases activos que contienen  $\text{SO}_2$  o  $\text{SF}_6$ , que presentan inconvenientes para el medio ambiente y se desconoce el rendimiento en la recuperación de la chatarra en forma de virutas [46].

En la Figura 1.5 se muestra un diagrama general de los pasos utilizados para el reciclado de chatarra de magnesio de fácil recuperación, como la chatarra clase 1 y clase 2, que podría ser utilizado para chatarra de mayor dificultad [7].

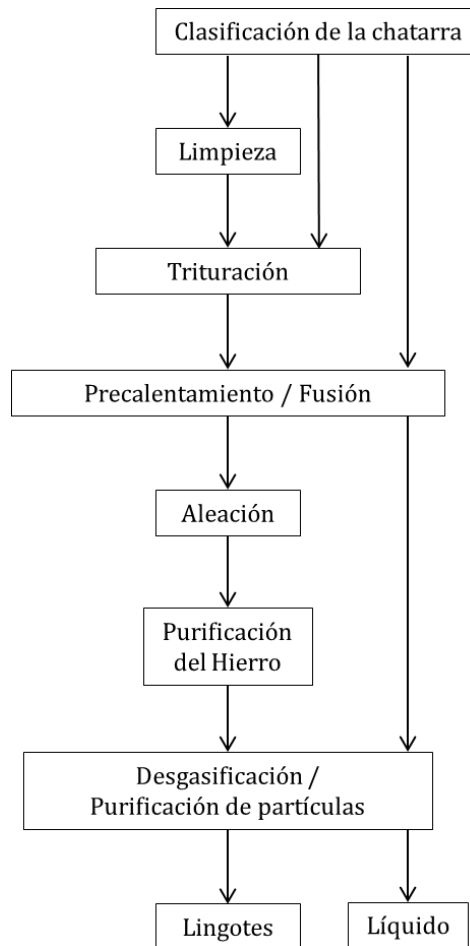


Figura 1.5. Diagrama general del proceso de reciclado de aleaciones de magnesio [7].

Muchos de los métodos existentes actualmente a nivel global [7], utilizados para reciclar chatarras de fácil recuperación (clase 1 y clase 2), podrían ser adaptados para el reciclado de chatarra de mayor dificultad como las virutas (chatarra clase 4 y clase 5). Algunos de ellos fueron considerados para su aplicación industrial. La adecuación de estos métodos presenta diferentes ventajas y desventajas tecnológicas que siguen siendo motivo de estudio y desarrollo.

Para realizar el reciclado de magnesio mediante su fusión, uno de los métodos más empleados es el que utiliza mezcla de sales que permiten la protección frente a la oxidación y favorecen la limpieza del metal [7]. La protección y refinación del metal basado en sales (*fluxes*) ha sido el método más utilizado y probablemente aún sigue siendo el más importante [36].

Estudios efectuados a nivel global para la aplicación de sales en el reciclado de virutas de magnesio, indicaron que es un método adecuado, ya que permite proteger de forma eficiente a las virutas frente a la oxidación a elevadas temperaturas. Sin embargo, los porcentajes de sales empleados para lograr una recuperación del metal aceptable por este método son muy elevados, del orden de 50-60 % respecto al peso del metal a reciclar, produciéndose gran cantidad de residuos en forma de escoria, que contienen elevados porcentajes de sales cloradas o fluoradas, que necesitan de un posterior tratamiento [47]. Además, otros estudios basados en la fusión de virutas mediante protección con sales, indicaron que los valores de tenacidad del metal recuperado fueron bajos debido al alto nivel de poros e inclusiones ocluidas en el metal [48].

Por otra parte, se ha desarrollado recientemente la protección del metal mediante el uso de atmósferas de gas  $\text{SO}_2$  o  $\text{SF}_6$ , asistido por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  o Ar. Estas tecnologías están basadas en la fusión de la chatarra de magnesio libre de sales [49-50].

Los procesos libres de sales, aplicados a la fusión de virutas, utilizan una protección del metal líquido mediante atmósferas gaseosas que trabajan de forma activa como inhibidores de la oxidación. Éstas emplean combinaciones de gases como el argón (Ar), nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) o anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ), mezclados con dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) o hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ), que tienen como principio activo la formación de sulfuro de magnesio y fluoruro de magnesio respectivamente en la superficie del baño líquido que protege al metal de la oxidación. Es un método eficiente para la fusión de virutas, y deben realizarse refinación con sales en una etapa posterior o filtración de las aleaciones obtenidas para eliminar las impurezas presentes en el metal, obteniéndose aleaciones de buena calidad. Sin embargo, estos gases tienen el inconveniente de ser tóxicos, corrosivos y nocivos para el medio ambiente, principalmente el  $\text{SF}_6$ , por ser considerado como un potencial gas de efecto invernadero [51, 52, 53].

Otros estudios efectuados por Hydro Magnesium, lograron el desarrollo de un método de reciclado para escorias en contacto con sales fundidas que podría aplicarse a virutas de magnesio. El método trabaja por etapas en diferentes celdas de un horno de lecho continuo, permitiendo una gran productividad en el reciclado. El costo de este equipo es elevado respecto a los utilizados para la refinación, por la complejidad del horno. También, son necesarias grandes cantidades de sales para llevar adelante el proceso, produciendo gran cantidad de residuos en forma de escoria y de sales. Por ejemplo, se necesitan 13 t de sal para fundir 1 t de magnesio. En caso de no usarse sales para la fusión, debe emplearse una protección con gases. Esto es un problema, puesto que actualmente la industria del magnesio está buscando disminuir lentamente el uso del  $\text{SO}_2$  y  $\text{SF}_6$  que son altamente tóxicos y nocivos para el medio ambiente [42].

Por otro lado, para el reciclado de virutas de magnesio, se ha investigado el proceso de destilación, que aprovecha la elevada presión de vapor y el bajo punto de ebullición del magnesio, comparado con otros metales. En el punto de fusión del magnesio, la presión de vapor es la más elevada de todos los metales (3 torr). Sin embargo, la afinidad química entre el magnesio y el aluminio, y la formación de óxidos superficiales, ocasionan una separación pobre. Estudios realizados sobre aleaciones de magnesio AZ91, AM60 y AZ31, muestran que es difícil reducir los residuos de la separación entre el magnesio y aluminio a valores por debajo del 60 %. Además el zinc, que si bien tiene una menor presión de

vapor a la temperatura de fusión del magnesio, tiene un punto de fusión menor y su presión de vapor hace que se destile junto al magnesio y aparezca luego como impureza en la aleación [54]. La principal desventaja de esta metodología radica en la necesidad de utilizar tecnologías complejas, con baja productividad, que incrementan los costos del reciclado. Además, las aleaciones obtenidas deben ser fundidas nuevamente para generar aleaciones con utilidad comercial. Sin embargo, este método sigue estudiándose actualmente como una alternativa de reciclado, porque permite obtener aleaciones libres de contaminantes como el Cu, Ni y Fe, que son indeseables para algunas aleaciones de magnesio como la AZ91.

Otra alternativa propuesta para el reciclado de virutas es un proceso hidrometalúrgico desarrollado en Alemania, que se utiliza para reciclar escorias y espumas obtenidas como residuos de la industria primaria del magnesio (clase 6 y clase 7) [42]. Ésta metodología consiste en una reacción entre ácido clorhídrico acuoso y el magnesio, lo que genera cloruro de magnesio y otros compuestos. El magnesio es reciclado al pasar a formar parte del cloruro de magnesio que posteriormente sirve como alimentación para las celdas electrolíticas de obtención de magnesio utilizados en la industria primaria. Las ventajas de este tratamiento están en que es posible procesar desechos sucios como las virutas. Sin embargo, el principal inconveniente es que los costos de procesamiento son altos, haciendo el tratamiento antieconómico si el residuo contiene una cantidad insuficiente de metal. Además, el valor del magnesio metálico se pierde con este proceso porque el  $MgCl_2$  es un producto de bajo costo, que luego debe ser reinsertado a la célula de electrólisis como  $MgCl_2$ , donde el consumo energético es elevado. Por ejemplo, para producir 1 kg de magnesio es necesario invertir 35 kW/h, mientras que para producir 1 kg de magnesio por refusión se necesitan tan solo de 1 a 2 kW/h [55].

A pesar de la existencia de diversos métodos actuales de reciclaje de magnesio, todavía hay espacio para seguir mejorando. El desarrollo de métodos de reciclaje se está convirtiendo en un desafío en los ámbitos técnicos, económicos y ambientales [56].

Luego de analizar los métodos desarrollados hasta el presente, se puede establecer desde el punto de vista tecnológico, que la posibilidad de reciclado de las virutas por métodos convencionales de fusión se ve restringida, debido principalmente a cuestiones medioambientales, energéticas y económicas. Asimismo, la contaminación con aceite y el tamaño reducido de las virutas (gran superficie expuesta a la oxidación) impiden una recuperación eficiente respecto a la cantidad y calidad del material, lográndose sólo una recuperación eficiente para la chatarra de fácil reciclado, como es el caso de trozos grandes, limpios y secos [33]. Por lo tanto, debería desarrollarse una metodología aplicada a la chatarra de alto grado de dificultad para su reciclado, como lo son las virutas de la aleación AZ91, contaminadas con aceite de corte mineral.

Estudios informados en la bibliografía [57], muestran la necesidad de eliminar el aceite contenido en las virutas de mecanizado, dado que de no hacerlo, se producen grandes emanaciones de humos y gases durante el proceso de fusión. Se indica además que el contenido de aceite mineral de las virutas, puede disminuirse por procesos de centrifugación o compactación pero no es posible su reducción por debajo del 10 %.

Una alternativa para la remoción del aceite de las virutas es el uso de desengrasantes alcalinos, a través de un lavado, centrifugado y secado. Sin embargo, este tipo de tratamiento no es muy eficiente para los lubricantes utilizados para mecanizados de alta velocidad y generalmente se necesitan solventes fuertes como la acetona o el cloroetano para su eliminación [58, 59].

Otros trabajos proponen la eliminación del aceite mediante el calentamiento de las virutas a temperaturas por encima del punto de ebullición del aceite, pero por debajo del punto de inflamación del magnesio (430 °C). El calentamiento se realiza de manera indirecta, en cilindros rotatorios, donde el gas generado es captado y las virutas calientes son arrojadas a recipientes cerrados para su enfriamiento, puesto que el magnesio no debe entrar en contacto con el oxígeno del aire por su peligro de combustión y oxidación [60]. Este método es una alternativa a los procesos de centrifugado y limpieza por solvente; sin embargo, requiere equipamientos especiales, aprobados para su funcionamiento por los municipios donde se instalan, y deben controlarse eficientemente las variables de calentamiento para evitar riesgos de incendio y los gases producidos deben ser tratados posteriormente para no ser eliminados al medio ambiente.

Trabajos previos de reciclado de virutas de la aleación AZ91 contaminadas con aceite, llevados a cabo en el Laboratorio de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, en los que participó el autor de esta tesis, muestran que el aceite de lubricación actúa de forma desfavorable en el momento de reciclar el metal, debido a que su ignición durante la fusión favorece la reacción de oxidación del magnesio, lo que origina bajos porcentajes de recuperación [61].

Otros estudios mostraron que el lavado de las virutas con acetona elimina la mayor parte del aceite de mecanizado, mejorando el rendimiento. Sin embargo, debido a la imposibilidad de usar acetona a escala industrial se debería emplear un solvente acuoso, que no origine problemas de contaminación [62].

Trabajos recientes realizados en Alemania [55], proponen la fusión de las virutas a partir de su limpieza con acetona y su compactación en forma de briquetas, seguida de un precalentamiento de las briquetas en una solución hirviendo de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), el cual se utiliza para inhibir su oxidación. Posteriormente se efectúa una fusión que consiste en incorporar las briquetas dentro de un crisol que contiene la aleación AZ91 en estado líquido, la cual ha sido fundida previamente a modo de pie de baño a partir de trozos grandes, limpios y secos (chatarra clase 1), utilizando una protección con una mezcla de Aire- $CO_2$ - $SF_6$ . Los estudios revelan elevados porcentajes de recuperación (~ 90 %). Además, presentan una gran disminución en el consumo de sales, respecto a métodos convencionales. Sin embargo, se utiliza una relación entre el metal fundido a partir de la aleación AZ91 como pie de baño y la carga de virutas compactadas del doble de peso (peso del pie de baño de la aleación AZ91/peso de virutas compactadas igual a 2), que hace necesario instalaciones de mayor capacidad y un gasto energético extra para fundir previamente la aleación AZ91 que actuará como pie de baño. Además, los resultados del análisis de la composición química de las aleaciones recicladas muestran grandes desajustes, que sacan la aleación fuera de los rangos estipulados por norma. Se detectan tenores de aluminio superiores al 15 % en peso, de hierro cercanos a 0,2 % en peso, de cobre vecinos al 0,5 % en peso y de silicio superior al 1 % [55]. Este incremento podría

deberse a la falta de selección de las virutas o su contaminación con virutas de aleaciones de aluminio o acero. Asimismo, para este método se utiliza como protección frente a la oxidación una mezcla de gases que contienen  $SF_6$ , el cual es perjudicial para el medio ambiente [51, 52, 53].

Otros trabajos realizados por el Laboratorio de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, estudiaron la posibilidad de reciclar las virutas de magnesio mediante la limpieza con acetona y posterior reciclado por fusión mediante el uso de gas  $N_2$  como una alternativa de protección frente a la oxidación. Sin embargo, se demostró que el nitrógeno reacciona con el magnesio fundido produciendo gran cantidad de compuestos de  $Mg_2N_3$ , que contaminan el metal y deterioran sus propiedades mecánicas [63].

Como alternativa a los métodos de fusión tradicionales que emplean sales o gases activos, algunos investigadores han estudiado la posibilidad de recuperar las virutas de la aleación AZ91 en estado sólido, mediante una compactación, seguida de un sinterizado por debajo del punto de fusión y una posterior extrusión del metal, obteniendo de esta manera excelentes características mecánicas, pero recuperando un metal con elevado contenido de inclusiones, principalmente óxidos laminares que provienen de la superficie de las virutas, los cuales no pueden ser eliminados mediante este proceso y deberían ser refinados mediante una posterior fusión [64, 65].

Por otro lado, otros investigadores estudiaron el reciclado de virutas de la aleación de magnesio AZ91 mediante la limpieza con etanol, seguido de una extrusión angular de las virutas, para obtener briquetas de mayor densidad, con valores de  $1,74 \text{ g/cm}^3$ , respecto al sistema de briqueteado convencional, donde se consiguen valores de  $1,4 - 1,5 \text{ g/cm}^3$ . De esta manera, se realizó la fusión de las briquetas obtenidas mediante extrusión angular y briqueteado convencional. La misma se llevó a cabo en horno de vacío con atmósfera de Argón. Los principales resultados arrojan una recuperación del metal del 68 % para las briquetas compactadas de forma tradicional y del 92 % para las briquetas obtenidas por extrusión angular. En este estudio se obtuvo un elevado porcentaje de recuperación a partir de las briquetas obtenidas por extrusión angular, pero no se reportaron datos de la composición química o propiedades mecánicas del material recuperado. Además, se debería estudiar una vía para efectuar la extrusión angular de manera continua como es posible para el caso del briqueteado tradicional. Por otra parte, el sistema de fusión mediante vacío y atmósfera de argón es muy eficiente para realizar la protección del metal frente a la oxidación durante su fusión. Sin embargo, su utilización implica instalaciones de mayor complejidad, mayores costos y menor capacidad de fusión que aquellas que no precisan realizar vacío en el horno [66, 67].

Otros trabajos han utilizado como alternativa tecnologías de reciclado mediante destilación en vacío, obteniendo magnesio de alta pureza. Sin embargo, los elementos de aleación que conforman la aleación AZ91 se pierden en el proceso de destilación, excepto el zinc, el cual es destilado junto al magnesio y pasa a formar parte del metal obtenido, haciendo necesario preparar y ajustar nuevamente la composición química de la aleación de magnesio AZ91 para su utilización de manera comercial [41, 67].

También, se ha estudiado una alternativa para la reutilización de las virutas de magnesio en la fabricación de hidrógeno, que podría ser utilizado como fuente de energía alternativa. Generalmente, este proceso es utilizado cuando existe chatarra con un bajo contenido de magnesio que hace antieconómico su reciclado por otros métodos, pero en este caso, se pierde el magnesio metálico, el cuál es costoso de obtener, y la fabricación de componentes estructurales quedaría descartada con la aplicación de este método [68].

En resumen, actualmente el estado del arte en el reciclado de la aleación de magnesio AZ91, la más utilizada a nivel global, está asociado, principalmente, con los procesos de refusión de la chatarra consistente de retornos limpios, grandes y secos de las operaciones de fundición de piezas (chatarra clase 1 y clase 2) [7, 33]. Tradicionalmente, el reciclado por sales es el proceso más utilizado para esta chatarra, emergiendo cada vez más las soluciones libres de sales, que utilizan gases activos como el SO<sub>2</sub> y SF<sub>6</sub> [7].

El desafío en el corto plazo es reciclar chatarra de calidad mucho menor, tales como virutas contaminadas con aceite y humedad (chatarra clase 5). Al mismo tiempo, las soluciones deben permitir obtener nuevamente aleaciones que sean de utilidad en aplicaciones a gran escala, como es el caso de la industria automotriz, dando cumplimiento no solo a estándares técnicos y comerciales, sino también a las legislaciones medioambientales [7].

### 1.3 Motivación y alcance de la tesis

A partir de los antecedentes analizados, se detecta la necesidad tecnológica actual de la industria del magnesio para reciclar grados de chatarra de mayor dificultad, como las virutas de aleación de magnesio AZ91, contaminadas con aceite y humedad (clase 5), las cuales provienen de residuos de la industria automotriz. De esta forma, surge la motivación para realizar este trabajo de tesis, abocado al desarrollo de una metodología de reciclado para chatarra de magnesio de gran dificultad de reciclado. De esta manera, no solo se espera contribuir al desarrollo tecnológico del área, sino que se espera contribuir, dentro de las legislaciones vigentes a nivel nacional e internacional, al cuidado del medio ambiente, al ahorro de energía y a la preservación de los recursos no renovables.

La alternativa a investigar para el reciclado por fusión de las virutas tendrá como principales diferencias, frente a los métodos informados en la bibliografía, tanto los existentes y otros propuestos, las siguientes premisas:

- Buscar una optimización previa de las virutas con el menor impacto ambiental posible, estudiando principalmente técnicas alternativas de limpieza de las virutas.
- Utilizar una mezcla de sales que permita reducir la cantidad de sales utilizada en relación con otros métodos de fusión, los cuales trabajan entre un 50-60 % de sales respecto al peso del metal a reciclar.
- Estudiar la posibilidad de usar Ar o mezcla de gases como protección durante la fusión, en reemplazo del SO<sub>2</sub> y SF<sub>6</sub> que son tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente.
- Investigar la posibilidad de fundir solamente las virutas, sin la utilización de mezclas con chatarra de fácil reciclado que podría facilitar su fusión.

- Obtener una recuperación del metal en cantidad cercana a la recuperada a partir de otros métodos de reciclado, los cuales superan el 90 %, esperando contribuir de esta forma a la eficiencia en la recuperación del metal.
- Obtener una aleación con características químicas y mecánicas que permita encuadrarla dentro de las aleaciones estandarizadas por norma, apta para su posterior reutilización en otros procesos de fabricación.

De esta manera, el alcance de esta tesis será desarrollar una metodología de reciclado, que permita en un primer orden de aproximación, lograr condiciones tecnológicas y de proceso básicas, mediante el uso y modificaciones de métodos existentes, de manera tal de conseguir como principal objetivo la recuperación de la aleación de magnesio AZ91 a partir de chatarra clase 5.

No serán objeto de estudio detallado en el presente trabajo las relaciones entre las propiedades químicas, físicas o microestructurales de las aleaciones obtenidas, o la sensibilidad de las mismas, y los parámetros o variables del proceso, dado que es necesario establecer en primer lugar la metodología técnica de reciclado, que garantice la recuperación del metal a partir de la chatarra de elevada complejidad. Estudios más específicos deberán ser considerados en investigaciones futuras para lograr la mejora tecnológica integral de la metodología de reciclado, propuesta en este trabajo.

## 1.4 Objetivos generales y específicos

### *Objetivo general*

En esta tesis se trata el problema del reciclado de chatarra de magnesio de alta complejidad. El principal objetivo de este trabajo es desarrollar una metodología para el reciclado de virutas de mecanizado de la aleación de magnesio AZ91, contaminadas con aceite de corte mineral, provenientes de la industria automotriz.

### *Objetivos específicos*

- Caracterización de la chatarra en forma de virutas que se utilizará como materia prima de estudio.
- Desarrollo de un método de preparación previa de las virutas para facilitar su posterior fusión, que presente las siguientes características:
  - Lograr una limpieza de las virutas para disminuir el contenido de aceite contaminante.
  - Conseguir virutas secas, para evitar la generación de hidrógeno.
  - Reducir la relación superficie/volumen de las virutas para disminuir el riesgo de oxidación durante su fusión.



- Desarrollo de un método de fusión para reciclar la aleación AZ91 a partir de las virutas, que presente las siguientes características:
  - Conseguir una disminución en el uso de sales, respecto a métodos convencionales que utilizan mezclas de sales para el reciclado.
  - Reemplazar el uso de gases activos durante la fusión, por otros gases o mezcla de gases.
  - Alcanzar una recuperación del metal considerable, comparable con las cantidades recuperadas a partir de otros métodos de reciclado.
  - Lograr una aleación con la composición química y las propiedades mecánicas adecuadas, para ser aceptada por los estándares internacionales de la aleación AZ91.
- Caracterización de las aleaciones obtenidas.
- Comparación de los métodos alternativos de reciclado por fusión desarrollados y selección de una metodología que permita el reciclado de la aleación de magnesio AZ91 partiendo de virutas contaminadas con aceite mineral.

## 1.5 Hipótesis de trabajo

A partir de los antecedentes recopilados, se plantea la siguiente hipótesis de trabajo: *“es posible lograr el reciclado de virutas de la aleación AZ91 contaminadas con aceite de mecanizado, mediante métodos alternativos de reciclado de magnesio”*. De esta manera, se espera obtener una aleación con características químicas y mecánicas que permita encuadrarla dentro de las exigidas por los estándares internacionales para su reutilización.

## 1.6 Actividades y metodología de la tesis

Una vez que se analizaron diversos métodos investigados y ya conocidos actualmente, tanto para la recuperación de chatarra de fácil reciclado (clase 1), como para el reciclado de chatarra de elevada complejidad, como las virutas contaminadas con aceite (clase 5), se encontraron las mejores condiciones a partir del uso y modificaciones de los métodos existentes, principalmente, aquellos que se basan en el reciclado por fusión. Para ello, se propondrá trabajar en dos grandes etapas.

En una primera, se desarrollará un método de optimización de la chatarra, que permita disminuir el aceite presente, obtener una viruta seca y reducir la relación superficie/volumen que permita su posterior fusión.

En una segunda etapa, se buscará desarrollar un método alternativo para posibilitar el reciclado de virutas de la aleación AZ91 por fusión, mediante la combinación del uso de sales y gas protector, con el fin de facilitar su fusión y evitar la oxidación a elevadas temperaturas.

Durante el desarrollo de la tesis se llevaron a cabo las actividades que se detallan a continuación.

### **1.6.1 Evaluación de la metodología de reciclado**

La eficiencia de la metodología de reciclado desarrollado se evaluó sobre la base de los porcentajes de recuperación logrados y la calidad del producto obtenido. Para esto, se determinaron los porcentajes de metal reciclado por diferentes métodos desarrollados en este trabajo, que luego fueron comparados con las recuperaciones logradas por otros métodos existentes para el reciclado de virutas de magnesio de la aleación AZ91. Para determinar la calidad del metal recuperado, se efectuó una comparación entre la composición química y las propiedades mecánicas de la aleación reciclada, en relación a los valores establecidos por la norma para la aleación AZ91 [5]. Para este fin, se efectuaron las actividades que se describen a continuación.

### **1.6.2 Caracterización y preparación de las virutas previa a la fusión**

Se evaluaron determinadas características de las virutas de la aleación AZ91, como ser: la forma, mediante observación con métodos ópticos de macroscopía; el tamaño y distribución de tamaño mediante tamizado; y el área superficial a través de adsorción de gases. Por otra parte, se desarrollaron diferentes métodos de limpieza y se estudió la influencia de distintos solventes para la eliminación del aceite. Además, se realizó una compactación de las virutas previa a su fusión, donde se analizó la variación de la densidad de las virutas compactadas respecto a la carga de compactación aplicada. Por último, a partir del análisis de los resultados obtenidos en las experiencias de limpieza, secado y compactación, se seleccionó un método de optimización de las virutas para ser utilizadas en las experiencias posteriores de fusión.

### **1.6.3 Reciclado por fusión de las virutas**

En esta parte del trabajo se desarrollaron y estudiaron diferentes métodos de fusión de las virutas, mediante la protección del metal con mezclas de sales, junto con gas inerte o mezcla de gases. Para el desarrollo de las experiencias de reciclado por fusión se diseñaron diferentes implementos, equipos e instalaciones auxiliares, como ser crisoles para contener la chatarra durante su calentamiento y fusión; adecuación del horno de calentamiento por resistencia eléctrica, instalaciones de captación de gases emitidos, sistema de colada de la aleación reciclada e implementos de manipulación y seguridad para los procesos de fusión de magnesio. Además, se exploraron diferentes alternativas de fusión, mediante la modificación de algunos parámetros y variables como la cantidad y la composición química de las sales, el tipo de gas protector, las temperaturas y tiempos de trabajo, modalidades alternativas de colada del metal, como ser material de moldes y crisoles, o técnicas de limpieza por desescoriado previo a la colada.

#### **1.6.4 Ensayos metalográficos de las aleaciones obtenidas en el reciclado**

En esta etapa se utilizaron distintas técnicas de preparación de muestras para el estudio macrográfico y micrográfico de las aleaciones que se obtienen en los métodos de reciclado por fusión desarrollados [20]. Luego, se realizaron las observaciones metalográficas por medio de ojo desnudo, lupa estereoscópica, microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido para determinar la estructura metalográfica de las aleaciones recicladas con el fin de ajustar los procesos de fusión desarrollados.

La relación entre las variables de los diferentes procesos de fusión desarrollados, como los detalles finos de la microestructura resultante, no son de mucha relevancia para este trabajo, dado que la norma de referencia utilizada para lingotes, no especifica las características microestructurales. Así, la presencia de poros, diferentes fases, sus composiciones y distribuciones en el volumen de las piezas recicladas, solo están controladas por la composición química y las propiedades mecánicas exigidas a las aleaciones recicladas. Esto se debe al hecho que los lingotes son refundidos posteriormente para la fabricación de piezas o productos por diferentes técnicas, los que sí deberán cumplir características microestructurales, químicas y mecánicas propias del diseño de cada producto. Sin embargo, en este trabajo se analiza de manera cualitativa la estructura metalográfica para contribuir a la mejora operativa del método de fusión desarrollado para el reciclado.

#### **1.6.5 Ensayos químicos de las aleaciones obtenidas en el reciclado**

Se analizaron los elementos químicos que componen la aleación recuperada a partir de los métodos de reciclado por fusión desarrollados. Para ello, se utilizó análisis mediante espectrometría por emisión de chispa [69]. Por medio de este análisis se determinó si la composición química de las aleaciones obtenidas en el reciclado puede ser encuadrada dentro de los estándares internacionales, siendo este análisis el de mayor relevancia para este trabajo, puesto que para lograr las condiciones exigidas en las normas, éstas especifican principalmente las tolerancias de los elementos químicos admisibles en la aleación para cada uno de los usos comerciales.

#### **1.6.6 Ensayos mecánicos de las aleaciones obtenidas en el reciclado**

Se emplearon técnicas estandarizadas para realizar ensayos de tracción, dureza e impacto, que permitieron la caracterización de diferentes propiedades mecánicas de las aleaciones obtenidas en el reciclado [70]. Se utilizaron máquinas y herramientas normalizadas, junto con distintas técnicas de preparación de muestras [71]. A través de los resultados obtenidos se evaluó en parte la calidad de la aleación resultante, tomando como valores de referencia las propiedades mecánicas correspondientes a la aleación AZ91 original, esto es, no reciclada, por lo que dichos valores constituyen en realidad cotas superiores para las aleaciones recicladas. Asimismo, en este trabajo se analizaron las

propiedades mecánicas para contribuir a la mejora operativa del proceso de reciclado y de la calidad de la aleación obtenida en el mismo.

### **1.7 Contenido de la tesis**

Esta tesis está dividida en cinco partes. La primera parte (capítulo 1) expone el estado del conocimiento actual sobre el tema, los antecedentes y las motivaciones de este trabajo, los objetivos, hipótesis de trabajo, las actividades y metodologías a efectuar. La segunda parte (capítulo 2) presenta los materiales y métodos experimentales, tanto aquellos desarrollados como los adoptados para este trabajo. La tercera parte (capítulo 3) expone los resultados y discusiones de las experiencias realizadas y la selección de la metodología de reciclado. La cuarta parte (capítulo 4) presenta un resumen de los principales desarrollos, las conclusiones finales y las recomendaciones para estudios futuros. Por último, la quinta parte exhibe las referencias bibliográficas y los anexos del trabajo.

## Capítulo 2

### Métodos y experiencias

#### 2.1 Caracterización de las virutas

Las virutas de la aleación AZ91, contaminadas con aceite mineral, son suministradas en forma de compactos o briquetas, de aproximadamente 800 g de peso. Éstas son generadas por compactación de las virutas en los centros de maquinado para recuperar y reutilizar el aceite de corte.

Las virutas se pueden clasificar como virutas gruesas, provenientes de las operaciones de mecanizado de desbaste grueso, y virutas finas, provenientes de las operaciones de mecanizado de terminación superficial. En la Figura 2.1 se muestra el aspecto de las briquetas que fueron utilizadas para el desarrollo del trabajo experimental.

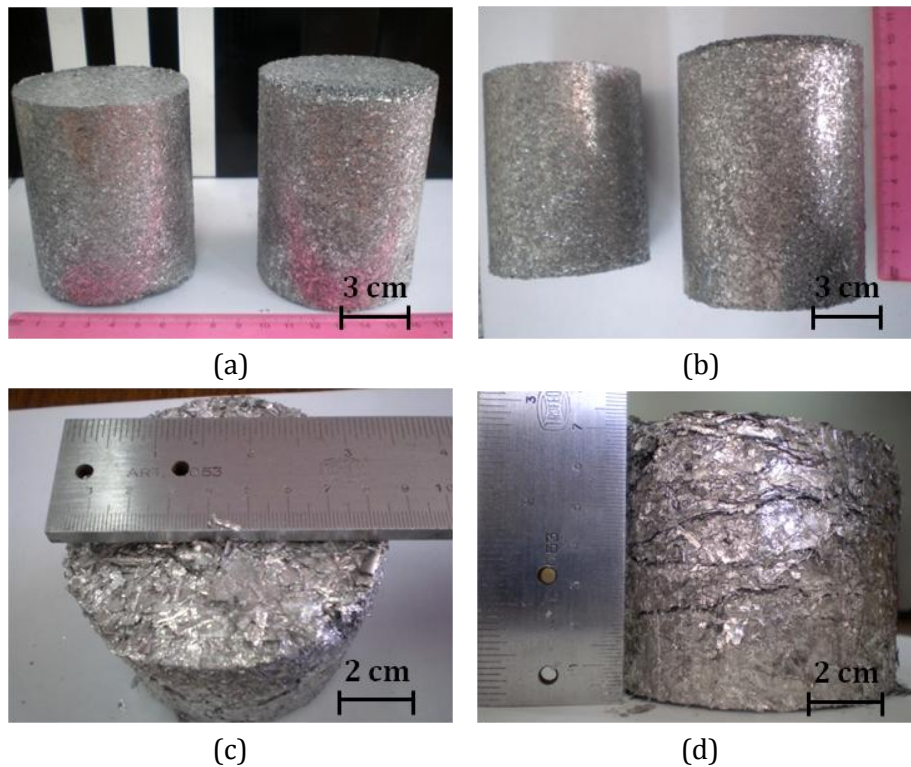


Figura 2.1. Residuo industrial proveniente de los centros de maquinado en forma de compactos de virutas contaminadas con aceite. (a) y (b) Virutas finas. (c) y (d) Virutas gruesas. *Cortesía del Grupo Volkswagen Argentina, Centro Industrial Córdoba.*

### 2.1.1 Determinación de la forma

Las virutas compactadas que provienen de los centros de maquinado se disgregaron manualmente para obtener virutas a granel y se conformó una mezcla entre las virutas gruesas y finas para el estudio del aspecto de las mismas. Para la determinación de la forma de las virutas se utilizó inspección visual mediante lupa estereoscópica. Se utilizó una lupa binocular estereoscópica marca Biotraza, modelo XTD-217 (Figura 2.2).



(Figura 2.2). Lupa binocular estereoscópica. *Cortesía del Laboratorio de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba.*

### 2.1.2 Determinación del tamaño

Para determinar el tamaño de las virutas se realizó un tamizado. Las muestras utilizadas fueron previamente lavadas con acetona. Se utilizó un tamizador estándar (Figura 2.3), con tamices de apertura 3,36 mm, 1,68 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,35 mm y 0,15 mm. Para las experiencias, se pesaron muestras de 100 g con una balanza analítica marca Mettler Toledo Modelo PB1502 (peso máx.: 1510 g; precisión: 10 mg). En cada una de ellas se realizó el proceso de tamizado durante un tiempo suficiente para que se efectúe una correcta separación por tamaños de las virutas. Luego, se pesó la cantidad retenida en cada tamiz para determinar los porcentajes retenidos.

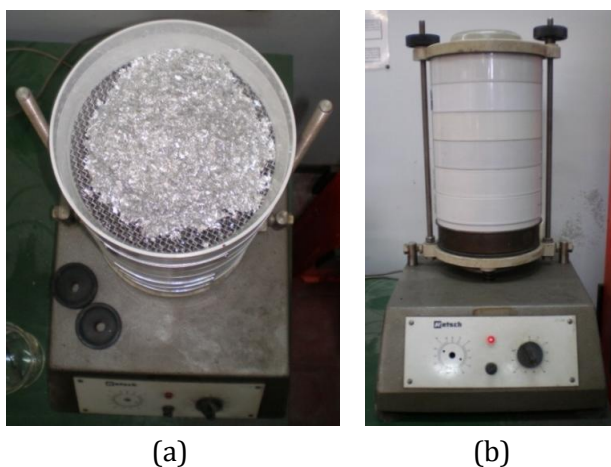


Figura 2.3. Tamizadora. (a) Muestra de virutas para tamizar. (b) Tamizador con juego de tamices estándar. *Cortesía del Laboratorio de Ingeniería Metalúrgica, UTN-FRC.*

### 2.1.3 Determinación del área superficial

Para la determinación del área superficial de las virutas se utilizó la técnica de adsorción de gases. El equipo utilizado fue un analizador ASAP 2000, marca Micromeritics (Figura 2.4). El ensayo se realizó con virutas previamente lavadas con acetona y secadas con corriente de aire caliente a 30 °C. Se utilizaron 10 muestras aleatorias de 5 g de peso, extraídas de 1000 g de virutas. El análisis de área superficial se efectuó a 200 °C por 1 hora.



Figura 2.4. Analizador ASAP 2000, marca Micromeritics. *Cortesía de CITEQ-UTN-FRC.*

## 2.2 Limpieza de las virutas

Las experiencias se realizaron usando diferentes solventes de acción desengrasante. Se trabajó bajo campana de extracción de gases. Para facilitar y agilizar la limpieza se utilizó agitación mecánica. En la Figura 2.5 se muestra un esquema de las instalaciones utilizadas. Las muestras de virutas contaminadas con aceite se pesaron con una balanza analítica marca Mettler Toledo Modelo AB204 (peso máx.: 210 g; precisión: 0,01 mg). Por otro lado, se midió el volumen de los solventes con probetas de laboratorio (capacidad máx.: 500 ml, precisión: 0,5 ml). Posteriormente, las virutas y el solvente se colocaron en un vaso de precipitados, donde se produjo el proceso de limpieza (Figura 2.6). Luego de un tiempo determinado de limpieza, se retiró el vaso, se produjo una filtración para separar las virutas y las mismas se secaron mediante corriente de aire caliente o mufla eléctrica. De esta forma, se consiguió la muestra seca para su pesado final, lo que permitió determinar por diferencia en peso la cantidad de aceite eliminado en la limpieza y calcular el porcentaje de aceite eliminado. Los datos obtenidos en las experiencias fueron analizados estadísticamente [72].

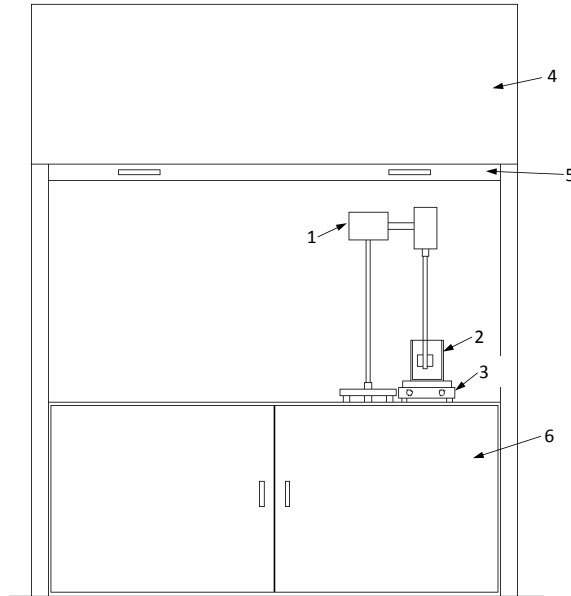


Figura 2.5. Esquema de las instalaciones utilizadas. 1- Agitador mecánico. 2- Vaso de precipitado. 3- Calentador. 4- Campana extractora. 5- Cierre de la campana. 6- Depósitos de solventes.

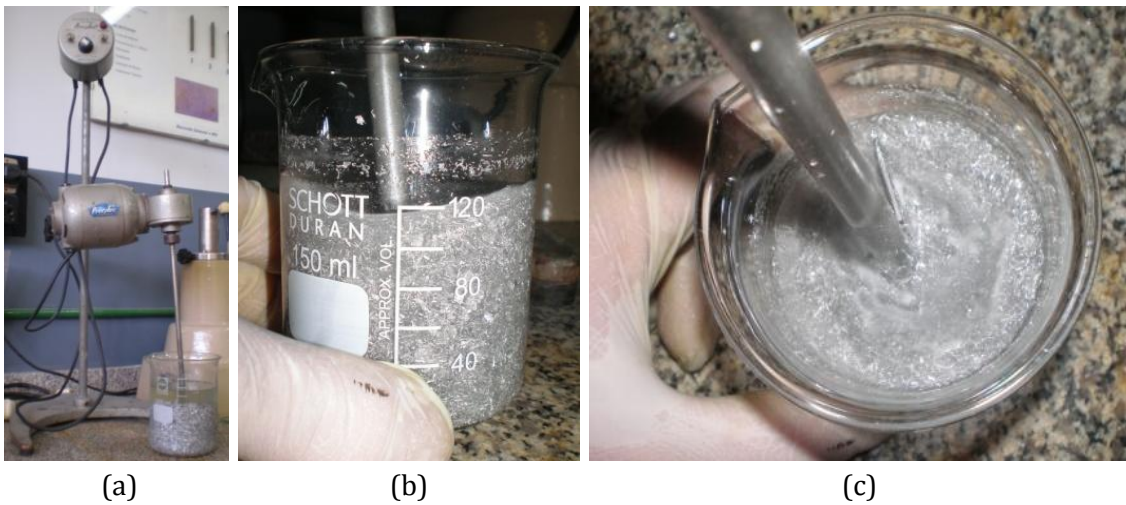


Figura 2.6. Limpieza de las virutas. (a) Fotografía del dispositivo de agitación. (b) Vista lateral del recipiente durante el lavado. (c) Vista superior del recipiente durante el lavado.

Las diferentes experiencias de limpieza de las virutas fueron llevadas a cabo con los siguientes solventes y métodos:

- Lavado con acetona.
- Lavado con éter de petróleo.
- Lavado con detergente:
  - *Lavado a temperatura ambiente.*
  - *Lavado a 80 °C.*
  - *Doble lavado a temperatura ambiente.*



Para efectuar la limpieza de las virutas, se trató de efectuar el mayor número de experimentos posibles con la cantidad limitada de material de estudio y el tiempo disponible. Para ello, se decidió tomar un número de experiencias igual a 10. Luego, para el análisis de los resultados, se consideró una distribución t de Student, apropiada para el análisis estadístico cuando el número de experiencias es pequeño (< 30) y se efectuaron los cálculos como se expone en la sección 2.5.6.1, estableciendo un intervalo de confianza del 95 % para los mismos (IC 95 %).

### **2.2.1 Lavado con acetona**

Las experiencias de lavado con acetona se realizaron a temperatura ambiente. Se pesaron 10 muestras de 10 g cada una, las cuales se lavaron por separado con 100 ml de acetona en dos etapas. Se efectuó un primer lavado con un tiempo de 5 min de agitación, posteriormente se filtró la mezcla para separar las virutas y se llevó a cabo un segundo lavado por un tiempo de 5 min de agitación, se volvió a separar las virutas por filtración y se secaron con corriente de aire a 30 °C. El tiempo de secado promedió unos 33 min hasta obtener un peso constante en cada muestra. Luego, las virutas limpias y secas se pesaron para determinar la pérdida en peso debida a la eliminación del aceite que poseían.

### **2.2.2 Lavado con éter de petróleo**

Las experiencias de lavado con éter de petróleo se realizaron a temperatura ambiente. Se pesaron 10 muestras de 10 g cada una, las cuales se lavaron por separado con 100 ml de éter de petróleo en dos etapas. Se efectuó un primer lavado con un tiempo de 5 min de agitación, posteriormente se filtró la mezcla para separar las virutas y se llevó a cabo un segundo lavado por un tiempo de 5 min de agitación, se volvió a separar las virutas por filtración y se secaron con corriente de aire a 30 °C. El tiempo de secado promedió unos 36 min. Luego, las virutas limpias y secas se pesaron para determinar la pérdida en peso debida a la eliminación del aceite que poseían.

### **2.2.3 Lavado con detergente**

Las experiencias de lavado se realizaron con detergente no iónico de grado industrial. Se utilizó una dilución del 10 % de detergente disuelto en agua corriente y se emplearon tres variantes para el proceso de limpieza:

- *Lavado a temperatura ambiente.*
- *Lavado a 80 °C.*
- *Doble lavado a temperatura ambiente.*

Para estas experiencias se pesaron 10 muestras de  $10 \pm 0,5$  g cada una. Se emplearon, según la variación de cada técnica, etapas de lavado y enjuague de las virutas. Para la etapa de lavado se utilizó una solución de 100 ml de detergente y agua por muestra, se trabajó con un tiempo de 10 min de agitación. Para separar las virutas de la solución se utilizó filtración por gravedad. En la etapa de enjuague de las virutas se utilizó 100 ml de agua corriente por muestra y se trabajó con un tiempo de 10 min de agitación.

Una vez que se llevó a cabo el lavado y enjuague de las virutas, se procedió al secado de las mismas a  $120$  °C mediante una plancha calentada a resistencia eléctrica. El tiempo de secado se determinó como aquél que permitía obtener peso constante en las muestras. Por último, se pesaron para determinar la pérdida en peso debida a la eliminación del aceite que poseían.

### 2.3 Compactación de las virutas

Previo a las experiencias de compactación, las virutas fueron lavadas con detergente mediante el método de doble lavado a temperatura ambiente. Sin embargo, a partir de esta etapa de los estudios efectuados, se utilizó una mayor cantidad de virutas durante el proceso de lavado. La cantidad de virutas utilizadas en cada lavado estuvo comprendida entre 800 a 1000 g. Posteriormente, se secaron a una temperatura de  $120 \pm 5$  °C en un horno tipo mufla, calentado por resistencia, marca Lindberg (temperatura máx.:  $1100$  °C, precisión:  $5$  °C), durante un tiempo de 1 hora, como se muestra la Figura 2.7.

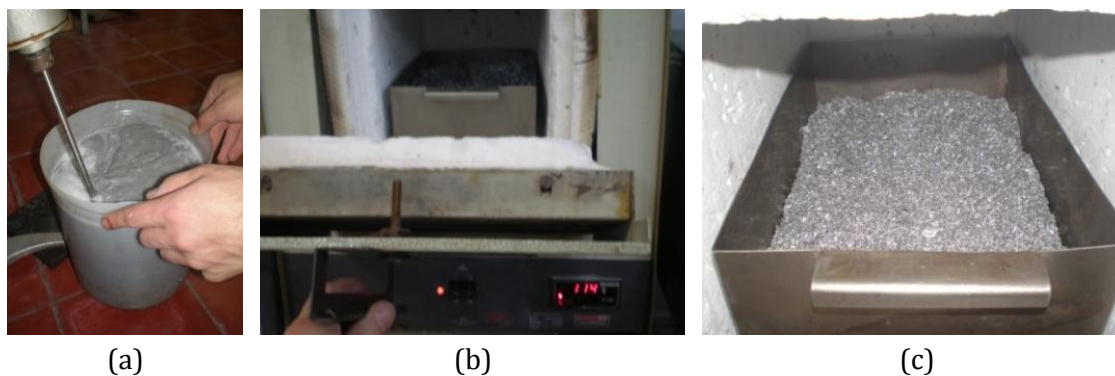


Figura 2.7. Limpieza y secado de virutas en grandes cantidades. (a) Cuba de lavado con agitación mecánica. (b) Vista exterior de la mufla de secado. (c) Virutas en la bandeja de secado durante el proceso de secado.

A partir de las virutas limpias y secas, las experiencias de compactación se realizaron mediante la aplicación de diferentes cargas con una prensa hidráulica. Se utilizó una matriz de acero SAE 4140 nitrurado para contener las virutas durante su compactación. Los ensayos se realizaron mediante la aplicación de diferentes cargas de compactación (15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 y 80 t, precisión: 1 t). En la Figura 2.8 se observa una de las prensas utilizadas para compactar, con capacidad de 30 t, junto a la matriz de compactación. Una vez que se obtuvieron las briquetas (virutas compactadas), se masaron con una balanza analítica marca Mettler Toledo Modelo PB1502 (peso máx.: 1510 g;

precisión: 0,01 g). Luego, se midió el diámetro de cada briqueta mediante dos mediciones diametralmente opuestas y la altura de las mismas en tres puntos con un micrómetro digital de exteriores milesimal marca Insize, serie 3108 (resolución: 0,001 mm). Por último, se calcularon las densidades de las briquetas con los datos obtenidos mediante la ecuación 2.1.

$$\delta = \frac{M}{V} \quad (2.1)$$

Donde  $\delta$  es la densidad en g/cm<sup>3</sup>; M es la masa en g; y V es el volumen en cm<sup>3</sup> de la briqueta.

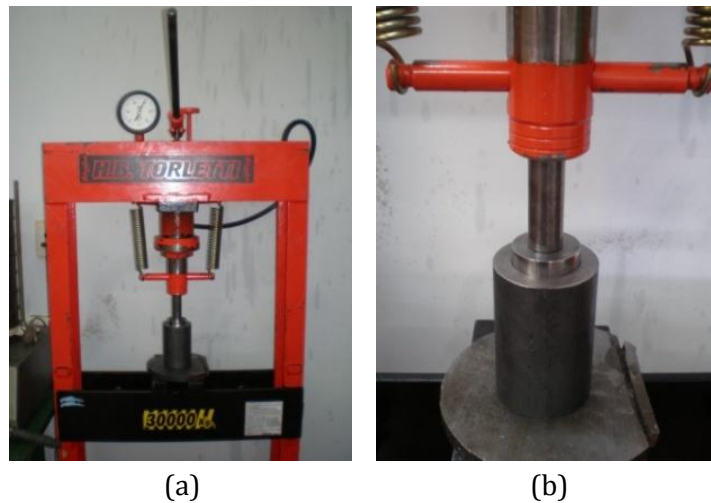


Figura 2.8. Sistema de compactación. (a) Prensa hidráulica hasta 30 t. (b) Matriz de compactación. *Cortesía del Laboratorio de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba.*

Posteriormente, se analizaron las densidades obtenidas con las diferentes cargas de compactación respecto a la densidad teórica de la aleación original AZ91, se graficó la densidad obtenida en las virutas compactadas en función de la carga de compactación, y se estableció de esta manera una carga de compactación adecuada para las experiencias posteriores de reciclado por fusión.

La compactación de las virutas tuvo los siguientes objetivos:

- Disminuir la relación superficie/volumen de las virutas que queda expuesta frente a la oxidación a elevadas temperaturas.
- Mejorar la manipulación operativa de las virutas en los procesos de fusión.

## 2.4 Preparación de las virutas previo a la fusión

Antes de comenzar con las experiencias de reciclado por fusión, se estandarizó el proceso de preparación de las virutas de la aleación de magnesio AZ91 a ser utilizadas en los procesos de reciclado por fusión. Para ello, se establecieron los parámetros de

limpieza, secado y compactación, de manera que en la preparación se mantengan las mismas condiciones para todas las experiencias.

De forma sintética, los pasos para la preparación previa de las virutas fueron:

1. *Lavado de las virutas*, mediante agitación mecánica, como se describió en las experiencias de lavado de las virutas. El método de lavado seleccionado es aquél que utiliza doble lavado a temperatura ambiente con el uso de detergente no iónico.
2. *Secado de las virutas*, mediante mufla por calentamiento eléctrico a  $120 \pm 5$  °C durante  $60 \pm 5$  min.
3. *Compactación de las virutas*, mediante prensado hidráulico en matriz metálica. La carga de compactación elegida fue de  $70 \pm 1$  t, con la que se obtiene una densidad promedio de  $1,50 \pm 0,05$  g/cm<sup>3</sup> en las briquetas.

En la Tabla 2.1 se observa un resumen de las características del lavado, el secado y la compactación de las virutas utilizadas en los métodos de fusión.

Tabla 2.1. Características del proceso de preparación de virutas previo a la fusión.

Cantidad de detergente [ml]*	200,0 ± 0,5
Cantidad de agua [l]*	5,000 ± 0,001
Tiempo del primer lavado [min]*	10,0 ± 0,5
Tiempo del primer enjuague [min]*	10,0 ± 0,5
Tiempo del segundo lavado [min]*	10,0 ± 0,5
Tiempo del segundo enjuague [min]*	10,0 ± 0,5
Tiempo de secado [min]*	60 ± 5
Temperatura de secado [°C]	120 ± 5
Carga de compactación [t]	70 ± 1
Densidad promedio de las briquetas [g/cm <sup>3</sup> ]	1,50 ± 0,05

\*Las cantidades están en relación a 1 Kg de virutas.

## 2.5 Reciclado por fusión de virutas

### 2.5.1 Preparación de las instalaciones para la fusión

Previo a los ensayos de reciclado por fusión, se acondicionaron instalaciones, se diseñaron dispositivos adecuados y se adaptaron herramientas y los elementos de trabajo.

Entre los principales dispositivos utilizados para la protección gaseosa se encuentra el conjunto formado por un tubo contenedor del gas, con válvula reductora de presión y flujómetro para regular el caudal (Figura 2.9).



Figura 2.9. Instalación de tubo de gas, reductor de presión y flujómetro.

En las experiencias de fusión, se utilizó una derivación “Te” desde el flujómetro, de manera de conectar una salida de gas a la tapa del crisol para la protección gaseosa durante la fusión y otra derivación se conectó en una lanza de acero inoxidable para inyectar gas dentro del metal líquido en los procesos de purificación y desgasificación (Figura 2.10).

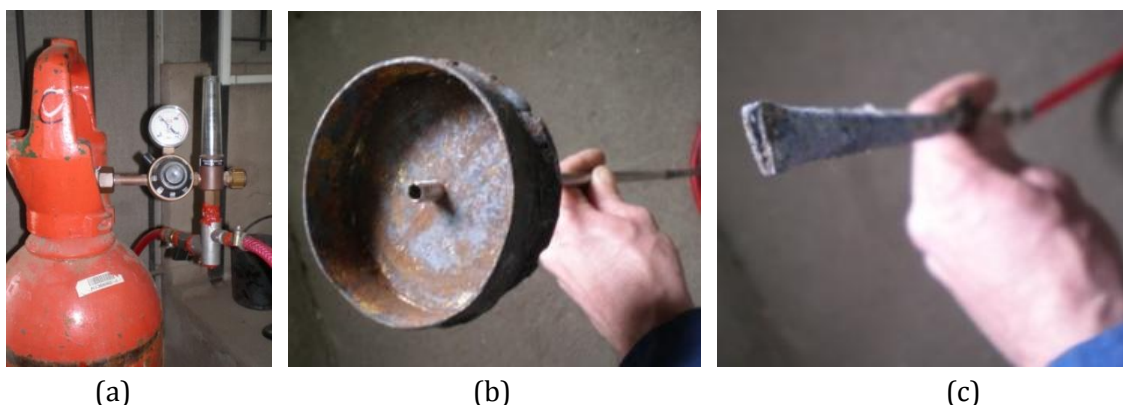


Figura 2.10. Instalaciones para la protección gaseosa durante la fusión. (a) Derivación en “Te” para la conexión de lanzas inyectoras del gas, con conexión al reductor de presión y flujómetro. (b) Tapa del crisol con lanza inyectora de gas. (c) Lanza para inyección de gas en el metal líquido durante los procesos de purificación y desgasificación.

Para permitir el ingreso de los gases dentro del horno se fabricó una tapa que permite el ingreso de las lanzas de inyección de gas (Figura 2.11).

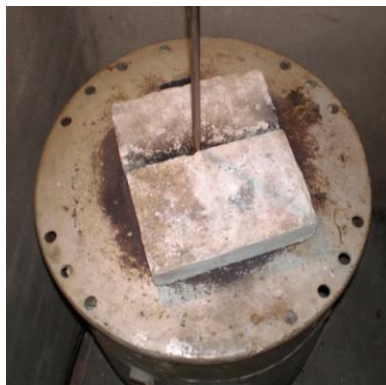


Figura 2.11. Horno con tapa adaptada para el ingreso de gas durante el proceso de fusión.

Por otro lado, se fabricaron distintos tipos de crisoles que fueron utilizados para las experiencias de reciclado por fusión. En primera instancia fueron fabricados de acero de bajo contenido de carbono (SAE 1010) y luego se los reemplazó por crisoles de acero inoxidable refractario AISI 310 (Figura 2.12). El acero de bajo contenido de carbono es utilizado generalmente en los procesos de refusión de aleaciones de magnesio para evitar reacciones o contaminación del metal líquido como sucede al utilizar crisoles refractarios o cerámicos y es el recomendado por la bibliografía [7]. El crisol de acero inoxidable se construyó para evitar la contaminación con hierro en el metal recuperado por el uso de crisoles de acero de bajo contenido de carbono.

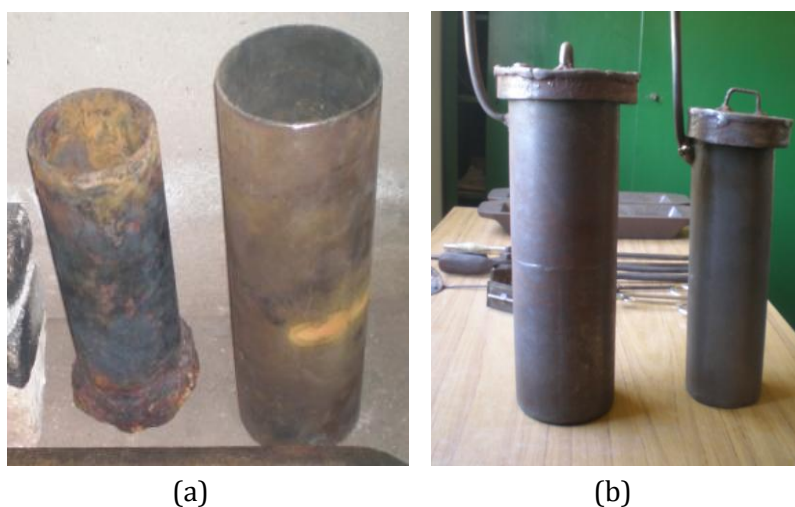


Figura 2.12. Crisoles de fusión. (a) Crisoles de acero al carbono SAE 1010. (b) Crisoles de acero inoxidable AISI 310.

Además, se fabricaron una serie de moldes o coquillas utilizados para colar el metal. Los mismos fueron fabricados de grafito y fundición de hierro. Los moldes de grafito fueron utilizados en las primeras experiencias de fusión para colar diversas preformas de probetas para la caracterización de propiedades metalográficas, análisis químico, ensayos de dureza, choque y tracción. Luego, se fabricaron moldes de fundición de hierro gris de mayor capacidad, que se utilizaron para lingotear la aleación reciclada, determinar los porcentajes de recuperación y extraer muestras para los ensayos y estudios efectuados (Figura 2.13).

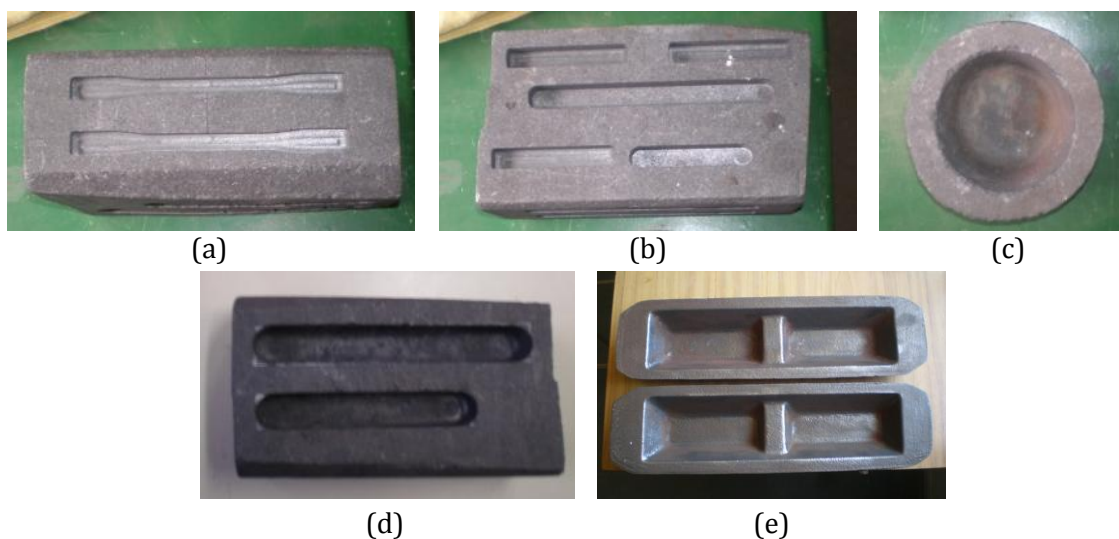


Figura 2.13. Moldes utilizados para colar el metal reciclado y caracterizar sus propiedades. (a) Molde de grafito con preforma de probeta de tracción. (b) Molde de grafito con preforma de probetas de tracción y choque. (c) Molde de grafito para probeta de análisis químico, durometría y metalografía. (d) Molde de grafito para lingotear. (e) Molde de fundición de hierro para lingotear.

Para efectuar la manipulación de los crisoles se fabricaron diferentes modelos de pinzas para carga y descarga del horno, pinzas de agarre para colar el metal, espumadera o desescoriador, y varillas para pudelar o mezclar el metal líquido (Figura 2.14).

Por otro lado, se consideraron las precauciones que se deben tomar durante estos procesos, ya que el magnesio es un metal combustible, reacciona exotérmicamente en presencia de oxígeno y temperatura, pudiendo generar accidentes por incendio. Además, puede ser explosivo cuando reacciona con el agua o humedad ambiente al entrar en combustión. Por lo tanto, se tomaron recaudos durante los procesos de fusión, tanto para la manipulación operacional, cuidando el bienestar del operario, como para las instalaciones del lugar de trabajo. Para ello, se utilizaron los elementos de seguridad contra incendio establecidos para este tipo de fuego (matafuegos tipo D para metales combustibles), elementos de protección personal como guantes de kevlar, delantal de tela ignífuga, delantal de cuero, botines de seguridad, tobilleras y canilleras de cuero, barbijo, máscara con filtro para gases y protector visual (Figura 2.15). Por otro lado, las instalaciones para realizar la fusión de magnesio fueron restringidas para su uso solamente en este trabajo y se encontraron equipadas con campana y sistema de extracción de gases (Figura 2.16).



Figura 2.14. Herramientas de fusión y manipulación utilizadas durante las experiencias. De izquierda a derecha: crisol y lanza para refusión, crisol y lanza para reciclado, pinza para colar, pinza para manipular crisoles, barra de pudelar, lanza para desgasificación, espumadera para desescoriar, lingoteras de fundición de hierro para colar.



Figura 2.15. Elementos de seguridad e higiene utilizados durante los ensayos de fusión. De izquierda a derecha y de arriba hacia abajo: guantes de cuero, guantes de kevlar, botines de seguridad, máscara para gases, máscara para polvo, delantal de cuero, matafuegos.



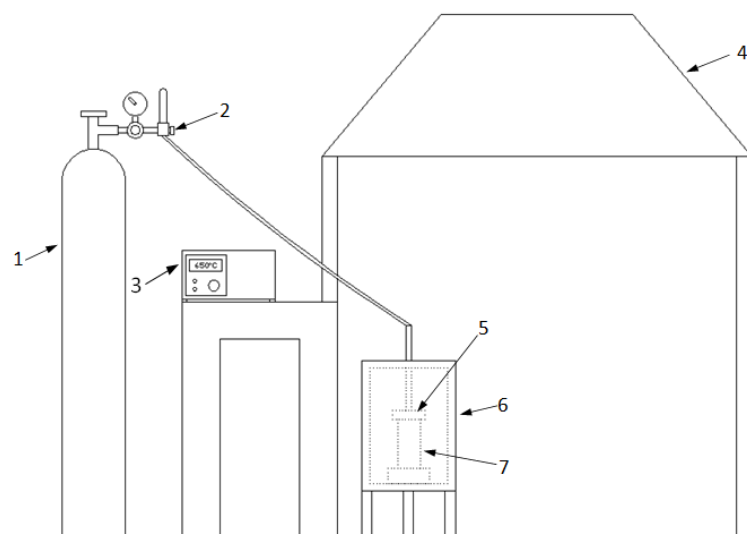


Figura 2.16. Esquema de las instalaciones para las experiencias de fusión. 1- Tubo de argón. 2- Reguladores de presión y caudal. 3- Regulador y controlador de la temperatura. 4- Campana extractora. 5- Tapa de crisol y lanza para ingreso de gas protector. 6- Horno. 7- Crisol.

## 2.5.2 Procedimiento general de fusión de las virutas de la aleación AZ91

### 2.5.2.1 Fusión de virutas de la aleación de magnesio AZ91

Las experiencias de fusión de las virutas se realizaron cargando las briquetas de virutas compactadas dentro de un crisol, junto con una cantidad dada de sales, la cual fue determinada a partir de experiencias propias y citadas en la bibliografía [1, 7, 48, 61, 62, 73]. El crisol preparado se tapaba y se introducía en el horno, el cual se encontraba a una temperatura que variaba según el método de fusión y estaba determinada mediante la temperatura de fusión de la aleación AZ91 [18]. Además, se establecía la temperatura de cada método desarrollado a través de experiencias de puesta a punto realizadas previamente, mediante criterios técnicos surgidos durante el avance de las experiencias, como ser la pérdida de calor de los crisoles durante la colada, y aquellas temperaturas de trabajo recomendadas por los antecedentes [1, 7, 48, 61, 62, 73]. Luego, se tapaba la boca del horno, como se ilustra en la Figura 2.17. Una vez que transcurría un tiempo determinado, el cual dependía del método empleado, la temperatura de trabajo, la cantidad de material que se fundía y la mezcla de sales utilizada. Una vez que se lograba la fusión de las virutas se mantenía el metal en estado líquido para homogenizar la aleación y promover la acción de las sales. Luego, se cerraba el paso de los gases, se retiraba el crisol del horno y se procedía al colado del metal líquido; el cual solidificaba dentro de los moldes y se mantenía allí hasta llegar a temperatura ambiente. La cantidad de experiencias efectuadas fueron de 10 experiencias por cada método de fusión, como se detalla en la sección 2.5.5.

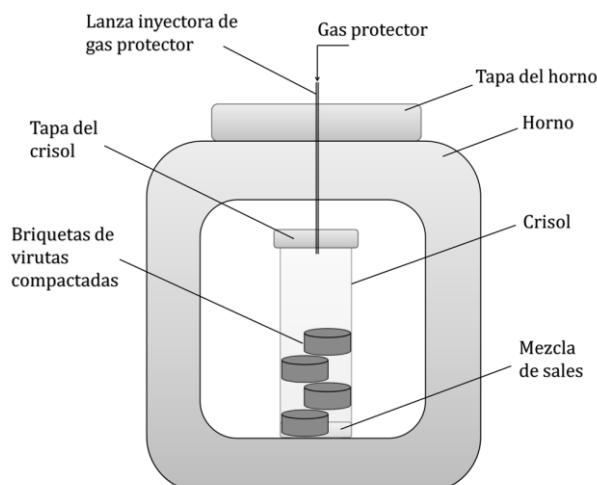


Figura 2.17. Diagrama esquemático del horno de fusión durante el reciclado.

### 2.5.2.2 Refusión de la aleación AZ91 a partir de trozos grandes, limpios y secos

Luego de realizar las experiencias de reciclado de las virutas a través de cada método, como se describe en el punto 2.5.3, se llevó a cabo la refusión de la aleación AZ91 a partir de trozos grandes, limpios y secos de la carcasa de la cual provienen las virutas (Figura 2.18). La cantidad de experiencias efectuadas fueron 10, como se detalla en la sección 2.5.5.1.

La refusión de la aleación original se utilizó por dos razones especiales. En primer lugar, para evaluar la cantidad porcentual de metal reciclado a partir de chatarra de fácil reciclado (chatarra clase 1), es decir, en condiciones favorables de fusión, respecto a condiciones de mayor dificultad, como aquellas que presentan las virutas contaminadas. En segundo lugar, esta fusión se efectuó para comparar las propiedades químicas y mecánicas obtenidas en la aleación reciclada a partir de las virutas y aquellas obtenidas a partir de la aleación original, de la cual provienen dichas virutas. Este procedimiento se realizó con la misma metodología utilizada para el reciclado de las virutas, de modo tal que sea comparable con los resultados de cada método de reciclado que se describen en la sección 2.5.3.



Figura 2.18. Trozos grandes, limpios y secos de la carcasa de aleación AZ91 utilizados para la refusión y comparación con el método de reciclado de las virutas.

### 2.5.3 Designación y descripción de los métodos de reciclado desarrollados

Para identificar los diferentes métodos experimentales de reciclado estudiados, se utilizó la nomenclatura que se indica a continuación:

- FV1: fusión de virutas de la aleación AZ91, utilizando como protección contra la oxidación una atmósfera de gases Ar – 20 % CO<sub>2</sub> y mezcla de sales.
- FV2: fusión de virutas de la aleación AZ91, utilizando como protección contra la oxidación una atmósfera inerte de gas Ar (grado 4.8) y mezcla de sales.
- FV3: fusión de virutas de la aleación AZ91, utilizando como protección contra la oxidación una atmósfera de gas Ar (grado 5.0) y mezcla de sales alternativas a las usadas en FV1 y FV2.
- FV3-PyD: purificación y desgasificación de las aleaciones obtenidas en el reciclado de virutas por el método FV3.

#### 2.5.3.1 Reciclado de virutas por el método FV1

La primera metodología de reciclado estudiada, consistió en la fusión de las virutas de la aleación de magnesio AZ91, mediante la utilización de una mezcla de gases Ar-20% CO<sub>2</sub>, junto al agregado de mezclas de sales, para la protección del metal contra la oxidación a elevadas temperaturas. Se utiliza un crisol de acero SAE 1010. Se cargaron virutas compactadas en un peso aproximado de 200 g, junto con la mezcla de sales descritas en la sección 2.5.4 (Figura 2.19). El caudal de gas que se usó fue de 6 l/min. La temperatura de trabajo fue de 800 °C [1, 74].

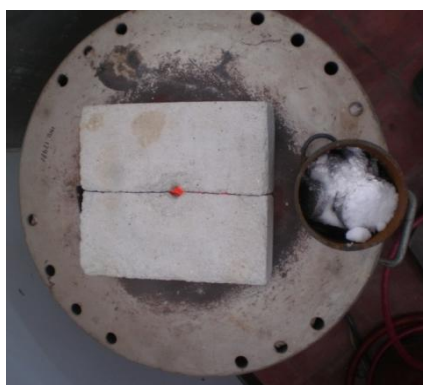


Figura 2.19. Crisol con la carga de briquetas y sales para su ingreso al horno de fusión.

A los 30 minutos de haber comenzado el proceso de fusión, las virutas se encontraban en estado líquido. En ese momento, se realizó un mezclado del metal para formar una masa líquida homogénea. Esta operación era realizada manualmente con una varilla de acero SAE 1010, destapando el horno y retirando la protección gaseosa. Luego, se volvía a tapar y se dejaba homogeneizar la temperatura. Posteriormente, se cerraba el paso de los gases, se retiraba la tapa del horno y el crisol para efectuar un desescoriado con espumadera de acero SAE 1010. Finalmente, se procedía al colado del metal en lingotera

de grafito de diferentes dimensiones que serían utilizadas posteriormente para el maquinado de probetas de ensayos mecánicos, estudios químicos y metalográficos. El tiempo de operación promediaba los 40 minutos.

### *2.5.3.2 Reciclado de virutas por el método FV2*

La segunda metodología de reciclado, consistió en la fusión de las virutas de la aleación de magnesio AZ91, mediante la utilización de gas Ar grado 4.8 (Ar: 99,998 % mínimo en volumen), junto al agregado de mezclas de sales para la protección del metal contra la oxidación a elevadas temperaturas.

Se preparaba el crisol de acero SAE 1010 con la carga de briquetas de virutas de magnesio compactadas, en un peso de aproximadamente 400 g, junto a la mezcla de sales. El caudal de gas varió entre 5 y 6 l/min. La temperatura de trabajo era de 800 °C [75]. Una vez que se fundieron las virutas, se realizaba una mezcla del baño líquido, se volvía a proteger el baño con el ingreso de gas inerte, y se llevaba a 850 °C para su colado en lingotera de fundición de hierro. Este incremento en la temperatura de colada se debía a que se determinaron problemas de separación entre las sales y el metal fundido en el método FV1 durante la colada y la posterior solidificación. Sin embargo, previo a la colada del metal, se trabajaba de dos maneras diferentes:

- En algunos casos se realizaba un desescoriado previo a la colada.
- En otros casos se colaba directamente sin desescoriado previo.

El proceso llevaba un tiempo que promediaba los 37 minutos hasta que se procedía a la colada del metal. El cual estaba determinado por el tiempo necesario para lograr la fusión de las sales y las virutas, junto al tiempo necesario para que actuaran las sales en el baño metálico y promovieran su limpieza [47].

### *2.5.3.3 Reciclado de virutas por el método FV3*

La tercera metodología de reciclado, consistió en la fusión de las virutas de la aleación de magnesio AZ91, mediante la utilización de gas Ar grado 5.0 (Ar: 99,999 % mínimo en volumen), junto al agregado de mezclas de sales alternativas a las utilizadas en los métodos FV1 y FV2, para la protección del metal contra la oxidación a elevadas temperaturas.

Se preparaba el crisol de acero inoxidable AISI 310 con la carga de virutas de magnesio compactadas en el orden de los 400 g, junto a mezcla de sales. El caudal del gas protector era de 6 l/min. La temperatura de trabajo era de 850 °C, la cual se determinó como necesaria para fundir la nueva mezcla de sales y las virutas [76]. Además, el incremento de la temperatura se efectuó para mejorar inconvenientes detectados en los análisis metalográficos de las aleaciones obtenidas en los métodos FV1 y FV2, donde existía una deficiente separación entre la escoria formada y el metal fundido. El tiempo del proceso promediaba los 30 min, el cual estaba determinado por el tiempo necesario para lograr la fusión de las sales y las virutas, junto al tiempo necesario para que actuaran las sales en el

baño metálico y promovieran su limpieza [73]. El metal líquido se vertía en un molde de fundición de hierro sin realizar desescoriado previo del baño líquido, ya que la escoria presente actuaba de forma favorable en la protección contra la oxidación del metal durante la solidificación del lingote.

#### 2.5.3.4 Purificación y desgasificación por el método FV3-PyD

Las aleaciones de magnesio recicladas por los métodos descritos presentaban diferentes inconvenientes. Entre los problemas más destacados se encontraba la presencia de porosidades e inclusiones, junto a diferentes desajustes en la composición química, principalmente de los elementos Fe, Cu, Ni y Si. Para establecer una solución a este problema se realizaba la purificación y desgasificación de las aleaciones recicladas con el método FV3.

El proceso de purificación y desgasificación por el método FV3-PyD consistía en la fusión con protección de Ar (grado 5.0) y mezclas de sales que favorecen la purificación de esta familia de aleaciones [7, 73, 77, 78]. Conjuntamente, se efectuaba una desgasificación mediante la inyección de Ar (grado 5.0) en el interior del metal líquido. Las aleaciones que se utilizaban fueron aquellas obtenidas previamente por el método de reciclado de virutas FV3 y se las denominaba lingotes de primera fusión (Figura 2.20).



Figura 2.20. Restos de lingotes de las aleaciones recicladas por el método FV3 utilizados para las experiencias de purificación y desgasificación.

Se preparaba el crisol de acero inoxidable AISI 310 con la carga de lingotes de la primera fusión (obtenidas del reciclado de virutas), junto a mezcla de sales. Se abría el paso del gas protector con un caudal de 6 l/min. La temperatura de trabajo era de 850 °C. Una vez que transcurría el tiempo necesario para la fusión del metal y las sales, se procedía a inyectar Ar dentro del metal líquido mediante una lanza de acero inoxidable (Figura 2.21). El caudal insuflado era de 1 a 2 l/min durante un tiempo de 2 min [79].

El insuflado de Ar se utilizaba en primer lugar para producir la disminución del contenido de gases disueltos en el metal líquido que generaban porosidades durante su solidificación. Además, la inyección de Ar servía para generar un movimiento de agitación

del metal líquido, lo que beneficiaba al contacto y mezcla íntima entre el metal y las sales que se utilizaban para la purificación de la aleación.

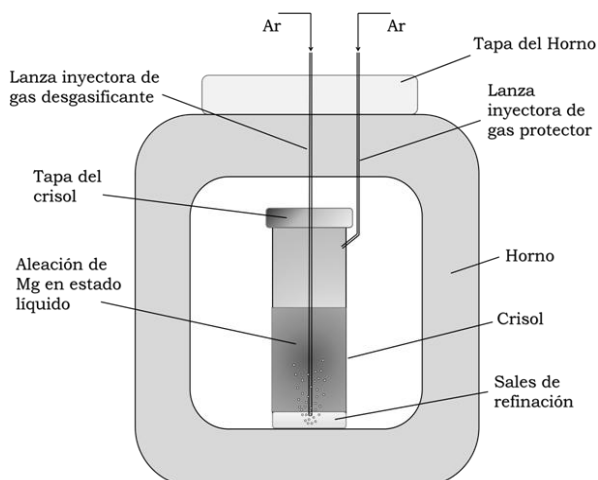


Figura 2.21. Esquema representativo del horno de fusión durante el proceso de desgasificación y refinación.

Una vez que se realizaba el insuflado de Ar, se retiraba la lanza, se dejaba homogeneizar y actuar por un tiempo de 10 min la mezcla de sales con el baño líquido [78]. Luego, se procedía a colar el metal en moldes de fundición de hierro sin la realización de un desescoriado previo del baño líquido, ya que la escoria presente actuaba de forma favorable en la protección contra la oxidación del metal durante la solidificación del lingote, y la mayor parte de ella, quedaba en el fondo del crisol sin ser vertida en el molde. El tiempo promedio de trabajo del proceso era de 30 minutos. En la Figura 2.22 se muestra un diagrama de flujo simplificando el proceso de reciclado completo. Estas experiencias de purificación y desgasificación se efectuaron con un número de 6 ensayos, debido a que el contenido de aleación reciclada a partir del método FV3 era limitado, ya que se generaron pérdidas de material en el mecanizado de las muestras para los análisis químicos, metalográficos y mecánicos efectuados en los lingotes.

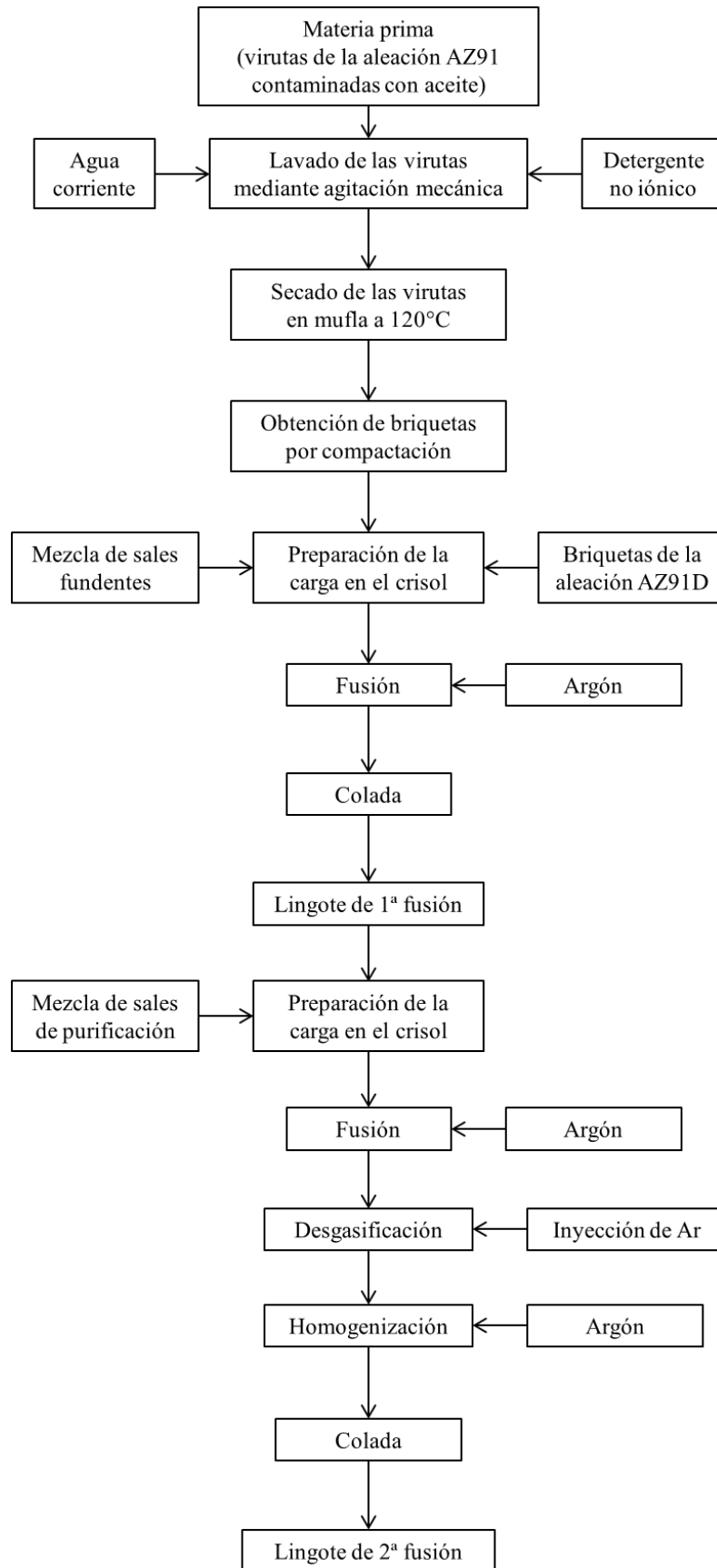


Figura 2.22. Síntesis del proceso de reciclado, purificación y desgasificación.

#### 2.5.4 Mezclas de sales utilizadas en la fusión

Para realizar la fusión de las virutas se utilizaron mezclas de sales, estudiadas en experiencias previas propias y citadas en la bibliografía [1, 7, 48, 61, 62, 73, 76, 79].

Las características y efectos generales que presentan estas mezclas de sales son:

- Bajo punto de fusión, para que fundan antes que las virutas de magnesio y puedan protegerlas durante su fusión. Para ello fue necesario utilizar mezclas de sales que hacen descender el punto de fusión de las virutas.
- Densidad controlada, para elegir el modo de protección durante la fusión, mediante la protección con las sales por debajo del metal líquido o por encima del mismo.
- Promueven la separación del óxido metálico, para que no exista contaminación del baño y pueda recuperarse el contenido del metal en la chatarra.
- Actúan como desescoriantes, para promover la limpieza del metal líquido y la formación de escoria.
- Promueven la coalescencia, es decir, la unión de las gotas metálicas formadas por la fusión de cada viruta y lograr así un único lingote o masa líquida.
- Presentan alto punto de ebullición, para que las pérdidas por evaporación y emanación de gases sea mínima.
- Poseen baja toxicidad y alta reciclabilidad, para obtener desechos neutralizados y un proceso amigable ambientalmente.

Las principales ventajas del uso de sales son su baja incidencia en el costo del proceso, junto a la buena eficiencia en la protección y limpieza del metal durante la fusión. Por otra parte, las desventajas que presenta el uso de sales radican en dos cuestiones, la primera, referida a los desechos que producen este tipo de sales, potencialmente perjudiciales para el medio ambiente si no son tratados correctamente. En segundo lugar, los elementos alcalinos y alcalinotérreos que poseen las sales pueden quedar atrapados en el metal una vez que solidifica; y si la cantidad que queda atrapada es considerable, se pueden generar problemas graves de corrosión en la aleación, junto al decaimiento en las propiedades mecánicas.

Para las experiencias de fusión se probaron diferentes mezclas de sales, las cuales tienen distintas propiedades y cumplen distintas funciones en los procesos de fusión. Las sales utilizadas y las principales características fueron:

- El cloruro de potasio (KCl) es de baja densidad y es la base de la mezcla por su bajo costo, además, favorece la limpieza y escorificación del metal líquido.
- El cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ) ayuda con la coalescencia del metal y evita la formación de óxido de magnesio.
- El fluoruro de calcio ( $CaF_2$ ) es un fundente que otorga baja viscosidad a la escoria fundida, además de favorecer la protección contra la oxidación del baño líquido, ya que el flúor gaseoso que se forma, reacciona con la superficie del magnesio líquido,



formando una capa protectora de fluoruro de magnesio compacta y protectora a elevadas temperaturas.

- El cloruro de manganeso ( $\text{MnCl}_2$ ) es un agente purificador y formador de escoria, actúa disminuyendo la solubilidad del hierro en el magnesio líquido [73].
- El cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) es un fuerte formador de escorias, atrapando impurezas del baño, además de ser el que regula la densidad de la mezcla de sales [80].
- El tetraborato de sodio o bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), es una sal fundente y purificadora, principalmente aporta boro al baño líquido, el cual reacciona con el hierro disuelto para formar boruro de hierro que pasa a formar parte de la escoria [78].

Para las diferentes experiencias de reciclado por fusión, se utilizaron mezclas de sales en proporciones y composición química definidas en trabajos anteriores, algunos de ellos en los que participó el autor de esta tesis, donde se estudiaron mezclas de diferentes sales, con el fin de favorecer la fusión, proteger al metal durante el proceso de reciclado, promover la limpieza y formación de escoria [1, 7, 48, 61, 62, 73, 76, 79]. En la Tabla 2.2 se resumen los tipos de sales y las cantidades utilizadas para cada método de fusión.

Tabla 2.2. Mezclas de sales utilizadas en el reciclado por fusión [1, 7, 48, 61, 62, 73, 76, 79].

Método de reciclado	Porcentaje de la mezcla de sales utilizada en relación al peso de virutas cargadas en crisol [%]	Tipo de sal y cantidad relativa utilizada en la mezclas de sales [%]					
		KCl	MgCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
FV1	15	55	34	9	2	-	-
FV2	20, 10, 5	55	34	9	2	-	-
FV3	10, 12	23	-	2,5	2,5	72	-
FV3-PyD	10	55	24	15	5	-	1

## 2.5.5 Diseño de los experimentos de fusión

### 2.5.5.1 Número de experiencias

Debido a la complejidad del problema y al número de parámetros y variables que se consideran, se trató de realizar el mayor número de experimentos compatible con la cantidad limitada de material de estudio y el tiempo disponible para la investigación. De esta manera, se decidió tomar un número de experiencias igual a 10. Posteriormente, en el análisis de los resultados, se consideró una distribución t de Student, apropiada para el análisis estadístico cuando el número de experiencias es pequeño (< 30) [72]. Para la determinación del error en los valores medios se estableció un intervalo de confianza del 95 % (IC 95 %).

#### 2.5.5.2 Temperatura de trabajo y de colada

La temperatura de trabajo es aquella que se utiliza para el reciclado de la aleación, la cual debe garantizar la fusión de la mezcla de sales y de las virutas. La temperatura de colada, es aquella a la cual se vierte el metal líquido en el molde luego de su fusión.

Las temperaturas de trabajo y de colada se eligieron en un primer momento, sobre la base de experiencias preliminares, que recomiendan el uso de valores en el intervalo entre 740 °C y 830 °C [62, 63]. Posteriormente, la temperatura de trabajo y la temperatura de colada se fijaron, para cada uno de los métodos de reciclado, considerando la pérdida de calor en el horno o la pérdida de calor en el crisol durante la colada, los efectos observados visualmente dentro del baño líquido durante la fusión, como la combustión del metal, la falta de fluidez o de separación entre la escoria y el metal líquido, y motivos operativos como la manipulación del metal hasta su colada. Una vez elegidas las temperaturas, éstas se mantuvieron invariables en cada método de reciclado.

#### 2.5.5.3 Tipo y caudal de gas protector

El tipo de gas protector se eligió de manera tal de tener un gas alternativo a los utilizados en los procesos de fusión convencionales de magnesio, tales como el SO<sub>2</sub> y SF<sub>6</sub>, que son tóxicos y nocivos para el medio ambiente. Para este fin, se optó en una primera instancia por el uso de Ar – 20 % CO<sub>2</sub>, mezcla de gases que es relativamente económica y fácil de conseguir. Posteriormente, en las variantes en los métodos de fusión estudiadas, se decidió la utilización de gas inerte Ar de diferentes grados de pureza. El caudal de protección del gas se eligió considerando los caudales utilizados para protección de magnesio con otros gases indicados en la bibliografía [63].

#### 2.5.5.4 Cantidad y tipo de sales

Como se describió en el punto 2.5.4, se utilizaron diferentes mezclas de sales, según el método empleado. La composición química y la cantidad de sales utilizadas en las experiencias de fusión fueron estudiadas previamente en investigaciones realizadas por el autor de esta tesis y por otros autores [1, 7, 48, 61, 62, 73, 76, 79]. En las experiencias de fusión de este trabajo se realizaron algunas variantes respecto a los valores informados en la bibliografía, principalmente con el objeto de utilizar la menor cantidad posible de sales, para disminuir el consumo de las mismas respecto a otras técnicas conocidas y favorecer la reducción de residuos en forma de escorias. Como se demostrara más adelante en algunas experiencias exploratorias del método FV2, variaciones del 50 % en la relación masa de viruta/masa de sales, dan lugar a una variación de solo el 10 % en la cantidad de metal recuperado, que es comparable al observado para el método FV2 en muestras coladas en condiciones similares entre sí. Por lo tanto, se optó por usar la menor cantidad de sales compatible con la protección el baño frente a la oxidación del metal. Este

contenido fue de alrededor del 10-12 % y se utilizó posteriormente para el método FV3 y FV3-PyD.

#### *2.5.5.5 Materiales de los crisoles, moldes e implementos auxiliares*

La mayor parte de la bibliografía recomienda el uso de acero de bajo contenido de carbono para los crisoles e implementos auxiliares, el uso de crisoles o elementos cerámicos no son recomendables, puesto que reaccionan químicamente con el magnesio [7]. Sin embargo, según la variante de fusión estudiada, se utilizaron crisoles de acero de bajo contenido de carbono (SAE 1010) y crisoles de acero inoxidable refractario (AISI 310). Estos últimos, presentaron mayor resistencia a la corrosión frente a las sales a elevada temperatura, extendiendo de esta forma la vida útil del crisol.

#### *2.5.5.6 Tiempo del proceso de fusión*

Se denomina tiempo de proceso de fusión al lapso necesario para que se produzca la fusión de la mezcla de sales y de las virutas, más el tiempo de permanencia u homogenización del metal fundido hasta su colada. Los tiempos de fusión y de homogenización pueden variar según la cantidad de material a fundir, el tamaño y material del crisol, la composición química o cantidad de sales utilizadas, u otras variantes del proceso, como realizar un desescoriado o un colado directo del metal. Si bien no se realizó un estudio riguroso de la influencia del tiempo en los porcentajes de recuperación, se llevaron a cabo diferentes pruebas exploratorias, donde se observó que el tiempo de proceso no influye de manera notable en los resultados de recuperación del metal.

Más adelante, cuando se adopte una metodología definida para una planta piloto o de mayor escala para el reciclado, se deberá estudiar con más detalle la relación entre los tiempos de proceso y el porcentaje de recuperación, y su relación con las características físicas y químicas de la aleación obtenida en el reciclado. De manera general, se tomó como tiempo de trabajo en cada método de reciclado el promedio del tiempo en que se efectuaron las diferentes experiencias de fusión.

### **2.5.6 Métodos de análisis**

#### *2.5.6.1 Recuperación del metal*

Para evaluar la cantidad de metal recuperado se pesó la carga de virutas cargadas en el crisol antes de la fusión y el metal obtenido posteriormente a la fusión. Se pesó con una balanza analítica marca Mettler Toledo Modelo PB1502 (peso máx.: 1510 g; precisión: 10 mg). Luego, mediante la relación entre el peso inicial y final se calculó el porcentaje de recuperación, denominado como rendimiento en el reciclado, mediante la Ecuación 2.2.

$$\text{Rendimiento en el reciclado [\%]} = \frac{\text{Peso del metal obtenido en la fusión [g]}}{\text{Peso de briquetas cargadas en el crisol [g]}} \times 100 [\%] \quad (2.2)$$

Para cada uno de los métodos de limpieza estudiados, reciclado estudiados (FV1, FV2, FV3 y FV3-PyD), se determinó el promedio del rendimiento en el reciclado y la desviación estándar típica de la media aritmética mediante las ecuaciones 2.3 y 2.4 [72].

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (2.3)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2.4)$$

Siendo:

$\bar{x}$  la media muestral,  $S$  la desviación estándar típica de la muestra y  $n$  el número de elementos en la muestra.

Posteriormente, utilizando la distribución t de Student, se determinó el intervalo de confianza del 95 % (IC 95 %), para la media mediante la ecuación 2.5 [72].

$$\bar{X} \pm t_{\alpha/2, n-1} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.5)$$

Siendo:

$t_{\alpha/2, n-1}$  el nivel de significancia o confianza para n-1 grados de libertad, que son determinados en la tabla t de Student de dos colas [72].

### 2.5.6.2 Análisis metalográfico

Con los lingotes de las aleaciones recicladas, se confeccionaron probetas para su análisis metalográfico; mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio metalográfico invertido marca Olympus, modelo PME, con sistema de captura y análisis de imágenes Motic Image Plus 2.0, y un microscopio electrónico de barrido marca Zeiss, modelo Sigma con módulo EDS Oxford (Figura 2.23).

Como se comentó anteriormente en la sección metodología y actividades de tesis (sección 1.6), no es necesario caracterizar la microestructura de los lingotes exhaustivamente, dado que la norma de referencia no especifica las características microestructurales, ya que los lingotes de las aleaciones obtenidas son refundidos para ser utilizados en la fabricación de piezas o productos por diferentes técnicas de fundición. No obstante esto, es bien conocida la relación entre las propiedades mecánicas y detalles microestructurales como la presencia de diferentes fases y defectos en general [7]. Por lo

que se hace un relevamiento cualitativo de inclusiones y poros. La finalidad de este estudio metalográfico es contribuir a la mejora operativa del método de fusión desarrollado.

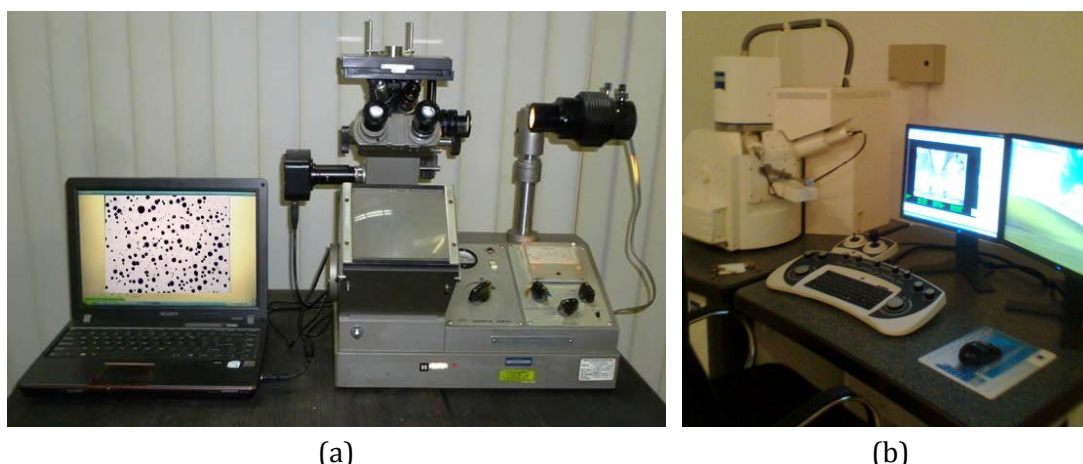


Figura 2.23. Microscopios utilizados en la observación metalográfica. (a) Microscopio óptico. *Cortesía del Laboratorio de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba.* (b) Microscopio electrónico de barrido. *Cortesía del Laboratorio de Microscopía y Análisis por Rayos X (LAMARX), Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Matemática, Astronomía y Física.*

### 2.5.6.3 Análisis de la composición química

Para la determinación de la composición química se utilizó espectrometría por emisión de chispa. Las muestras se prepararon mediante mecanizado de los lingotes obtenidos por fusión y de los trozos de carcasa. Se realizó un mínimo de 10 chispazos en diferentes zonas de la misma muestra (Figura 2.24). Se utilizó un espectrómetro de chispa marca Spectro, modelo Spectrolab-M8 (Figura 2.25).

Por medio de este análisis se determinó si la composición química de las aleaciones obtenidas en el reciclado puede ser encuadrada dentro de los estándares internacionales. Este análisis es el que presenta mayor relevancia para este trabajo, ya que indicará si las aleaciones recicladas obtenidas bajo las distintas condiciones experimentales estudiadas, cumplen con las exigencias de las normas que especifican principalmente las tolerancias de los elementos químicos admisibles en la aleación para su utilización comercial.



Figura 2.24. Fotografía de una muestra luego del análisis de composición química.



Figura 2.25. Espectrómetro de emisión de chispa marca Spectro, modelo Spectrolab-M8. Cortesía del Laboratorio Central de Volkswagen Argentina - Centro Industrial Córdoba.

#### 2.5.6.4 Análisis de las propiedades mecánicas

Para el estudio de las propiedades mecánicas se maquinaron muestras a partir de los lingotes obtenidos en la fusión. Se extrajeron probetas para ensayos de tracción, impacto y dureza (Figura 2.26). Se utilizó una máquina de tracción universal marca Shimadzu, modelo AG-25TB. La máquina de impacto que se utilizó fue una de ensayo por péndulo Charpy. El durómetro usado fue un Brinell, marca Petri, modelo F26/1 (Figura 2.27).



(a)



(b)



(c)

Figura 2.26. Muestras para ensayos mecánicos. (a) Tracción. (b) Impacto. (c) Dureza.

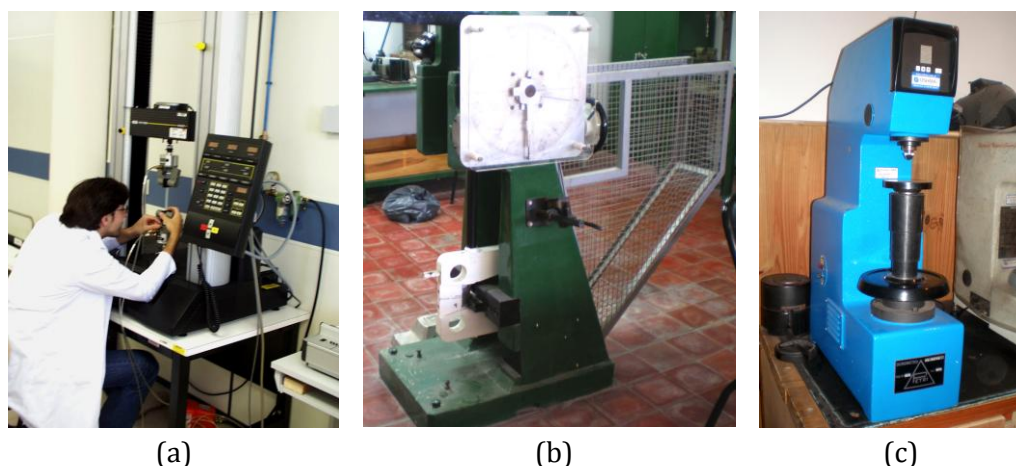


Figura 2.27. Máquinas utilizadas para los ensayos mecánicos. (a) Tracción. *Cortesía del Laboratorio Central de Volkswagen Argentina - Centro Industrial Córdoba.* (b) Impacto. (c) Dureza Brinell. *Cortesía del Laboratorio de Ingeniería Metalúrgica, UTN - FRC.*

Los ensayos de tracción se realizaron en el Laboratorio de Volkswagen Argentina Centro Industrial Córdoba, en una máquina de ensayos universal, certificada para el control de calidad de materiales. Dado que la misma está programada para experiencias estándares y de rutina, no fue posible acceder a las curvas fuerza/elongación originales, por lo que los valores registrados fueron los provistos por el software del equipo. El ensayo se efectuó a temperatura ambiente, la velocidad de deformación fue de 10 mm/min. La tensión de fluencia corresponde al  $\sigma_{0,2}$  (límite práctico de fluencia) y la máxima tensión uniforme  $\sigma_{m\acute{a}x}$ , asociada a la máxima elongación uniforme porcentual ( $A = \epsilon \cdot 100 \%$ ), corresponde a las coordenadas del máximo en el gráfico tensión-deformación ingenieril, como se muestra de manera ilustrativa en la Figura 2.28.

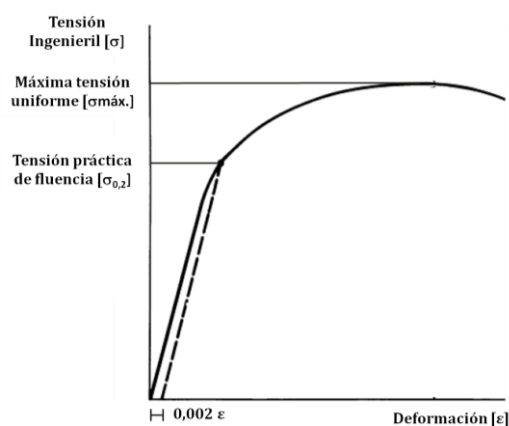


Figura 2.28. Diagrama de tracción ingenieril [18].

Como se indicara en la sección metodología y actividades de tesis (sección 1.6), los resultados obtenidos se compararon con los valores de referencia para las propiedades mecánicas correspondientes a la aleación AZ91 original [5], esto es, no reciclada, por lo que dichos valores constituyen en realidad cotas superiores para las aleaciones recuperadas. El estudio de las propiedades mecánicas contribuyó a la mejora operativa del método de reciclado desarrollado.

## Capítulo 3

### Resultados y discusiones

#### 3.1 Caracterización y preparación de las virutas

##### 3.1.1 Forma de las virutas

En la Figura 3.1 se observa la morfología de las virutas, que en su mayoría presentaron un aspecto de laminillas de superficie rectangular de pequeño espesor (en forma de pequeños bastones).

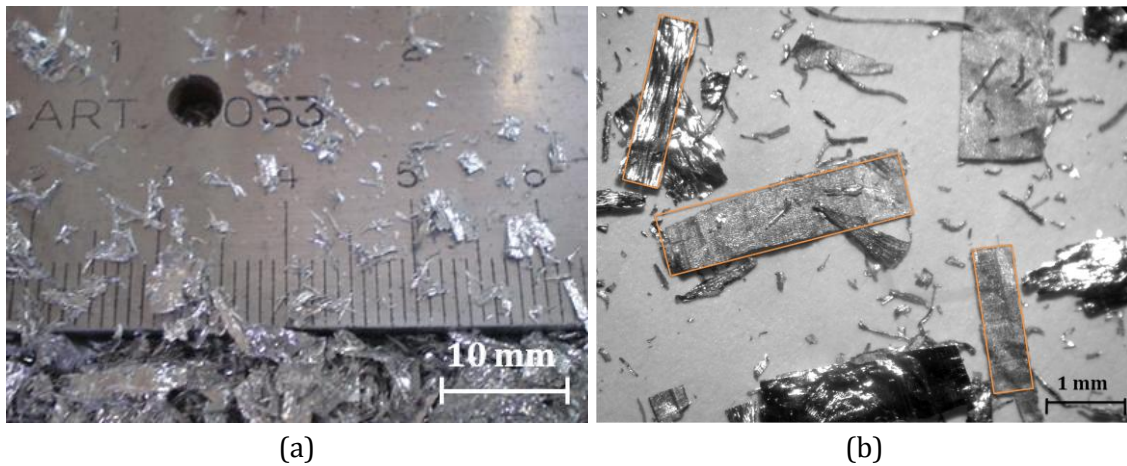


Figura 3.1. Forma y aspecto de las virutas de la aleación AZ91. (a) Aspecto de las virutas. (b) Aproximación de la forma de las virutas mediante superficies rectangulares.

##### 3.1.2 Tamaño de las virutas

Para la determinación del tamaño de viruta, los parámetros de trabajo y los resultados arrojados se muestran en la Tabla 3.1.



Tabla 3.1. Parámetros y resultados del análisis de tamaño de las virutas.

Apertura del cedazo [mm]	Peso retenido en cada cedazo [ $\pm 0,01$ g]	Porcentaje retenido en cada cedazo [ $\pm 0,01$ %]	Porcentaje acumulado [ $\pm 0,01$ %]
3,36	2,70	2,70	2,70
1,68	22,10	22,10	24,80
1,00	23,70	23,70	48,50
0,50	19,90	19,90	68,40
0,35	16,50	16,50	84,90
0,15	13,60	13,60	98,50
< 0,15	0,70	0,70	99,20

En la Figura 3.2 se observa la distribución de tamaños de las virutas, determinada mediante la relación entre la masa de las virutas que son retenidas por los cedazos de diferentes aperturas utilizados. En la Figura 3.3 se muestra el porcentaje retenido acumulado en los diferentes cedazos, donde se puede observar que aproximadamente un 50 % de las virutas pasan por los cedazos de tamaño entre  $3,36 \pm 0,01$  mm y  $0,50 \pm 0,01$  mm. El 50 % restante de las virutas son menores a  $0,50 \pm 0,01$  mm ( $500 \pm 10$   $\mu$ m).

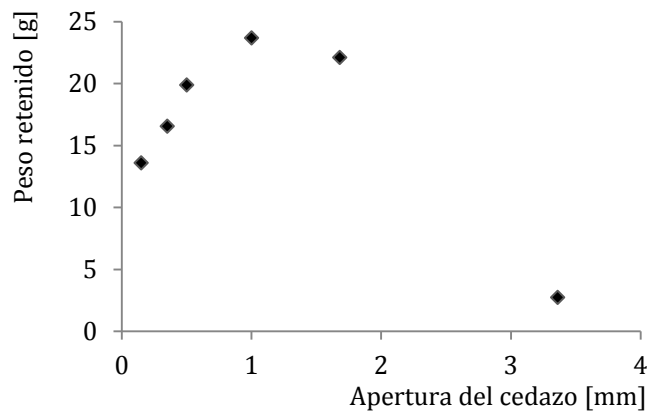


Figura 3.2. Distribución de la fracción de tamaño de las virutas, observado mediante el porcentaje retenido de virutas en función del tamaño de la apertura de los cedazos.

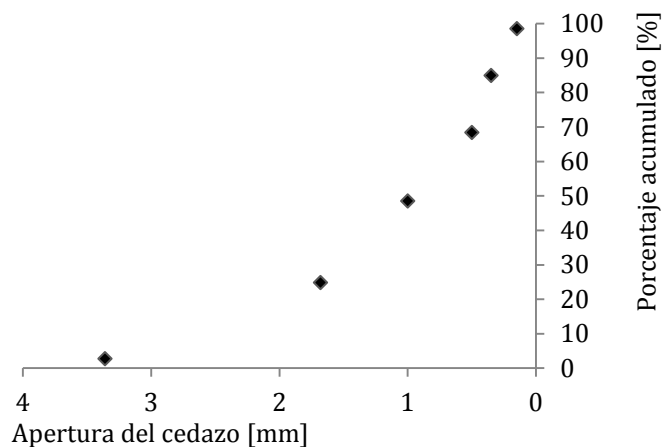


Figura 3.3. Porcentaje acumulado de virutas en los diferentes cedazos.

### 3.1.3 Área superficial de las virutas

El valor de área superficial promedio arrojado en las experiencias fue de  $22 \pm 2$  m<sup>2</sup>/g. Lo cual se corresponde con valores obtenidos para partículas de elevada superficie activa conseguidos en residuos por maquinado [81].

### 3.1.4 Lavado de las virutas

#### 3.1.4.1 Lavado con acetona

En la Figura 3.4 se pueden ver los resultados obtenidos respecto a los porcentajes de aceite eliminados en las diferentes experiencias y la dispersión respecto a la media aritmética. Podemos observar que el promedio de aceite eliminado con acetona fue del  $7,8 \pm 0,1$  %, evidenciando una limpieza eficiente, que se condice con antecedentes existentes en el uso de este solvente [61].

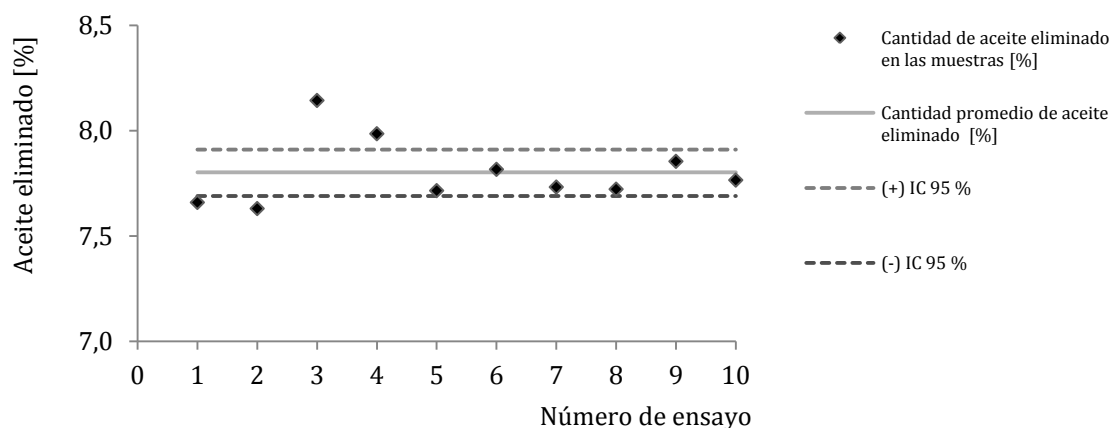


Figura 3.4. Porcentaje de aceite eliminado mediante el lavado con acetona.

#### 3.1.4.2 Lavado con éter de petróleo

En la Figura 3.5 se pueden ver los resultados obtenidos respecto a los porcentajes de aceite eliminados y la dispersión respecto a la media aritmética. Podemos observar que el promedio de aceite eliminado con éter de petróleo fue del  $7,0 \pm 0,1$  %, evidenciando una limpieza eficiente, aunque con menor grado de efectividad que la limpieza con acetona.

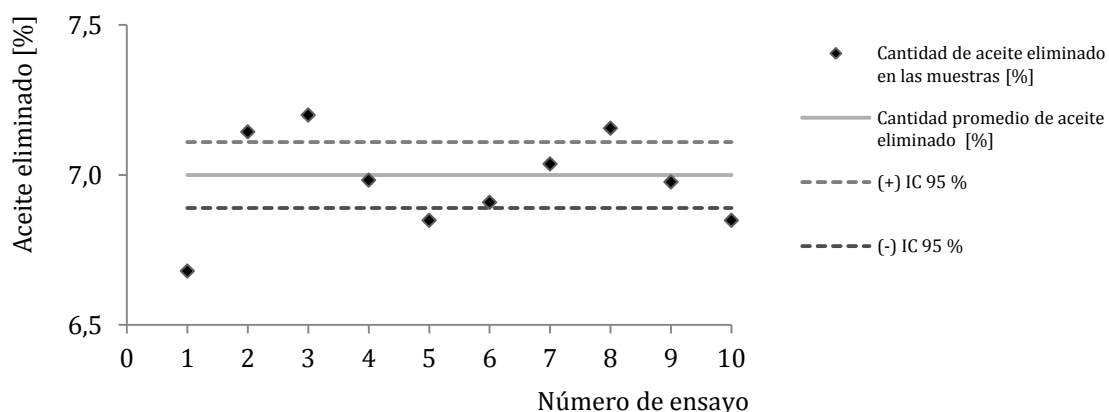


Figura 3.5. Porcentaje de aceite eliminado mediante el lavado con éter de petróleo.

### 3.1.4.3 Lavado con detergente

En la Figura 3.6 se pueden ver los resultados obtenidos respecto a los porcentajes de aceite eliminados y la dispersión respecto a la media aritmética. Podemos observar que el promedio de aceite eliminado fue del  $4,0 \pm 0,7$  %, evidenciando una limpieza menor que para los casos donde se utilizaron acetona o éter de petróleo como solventes para la limpieza.

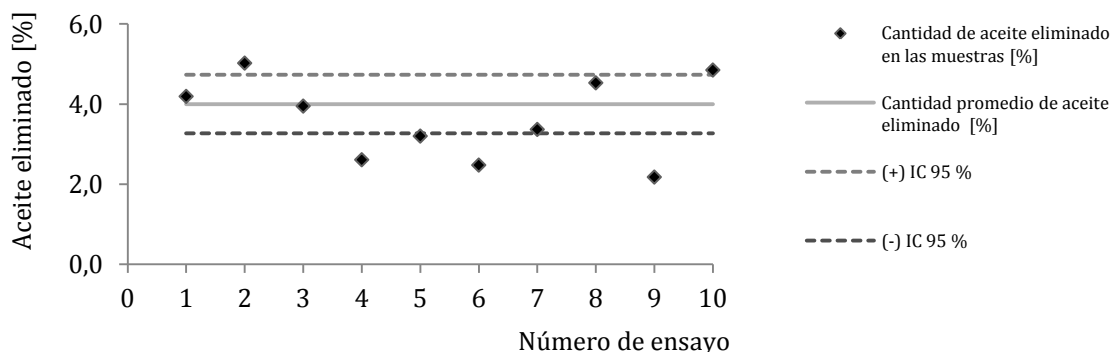


Figura 3.6. Porcentaje de aceite eliminado mediante un lavado con detergente a temperatura ambiente.

### Lavado a 80 °C

En la Figura 3.7 se pueden ver los resultados obtenidos. Podemos observar que el promedio de aceite eliminado fue del  $4,0 \pm 0,5$  %, evidenciando una limpieza similar a la realizada a temperatura ambiente, sin embargo, la dispersión de los resultados obtenidos en las experiencias mejoró respecto al lavado con detergente a temperatura ambiente.

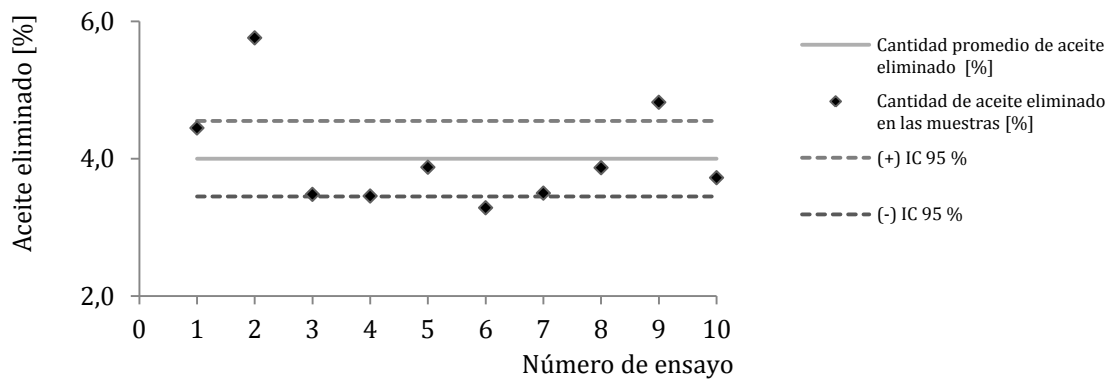


Figura 3.7. Porcentaje de aceite eliminado mediante un lavado con detergente a 80 °C.

*Doble lavado a temperatura ambiente*

En la Figura 3.8 se pueden ver los resultados obtenidos. Podemos observar que el promedio de aceite eliminado fue del  $5,1 \pm 0,2$  %. Mostrando así una limpieza más eficiente que los lavados con detergente utilizados anteriormente.

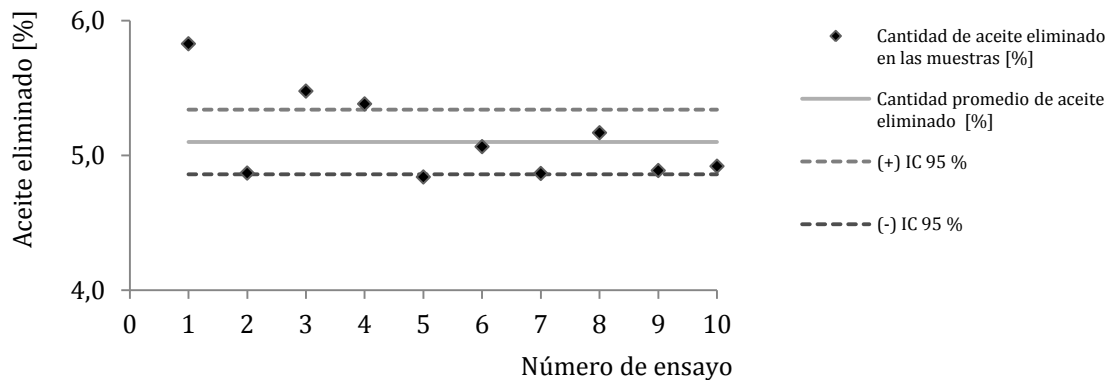


Figura 3.8. Porcentaje de aceite eliminado mediante doble lavado con detergente a temperatura ambiente.

En la Figura 3.9 se muestra una síntesis de los resultados obtenidos respecto al porcentaje de aceite eliminado con los diferentes métodos de limpieza de las virutas, junto a su desviación estándar respecto al promedio.

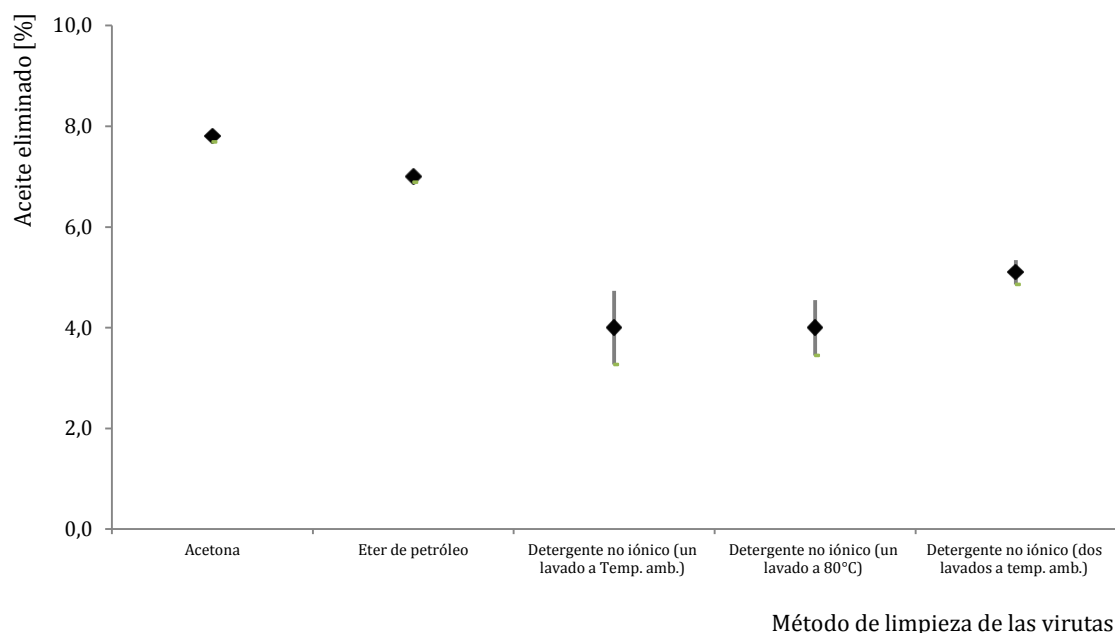


Figura 3.9. Porcentaje de aceite eliminado por los diferentes métodos de limpieza de las virutas de la aleación AZ91 contaminadas con aceite mineral. En algunos casos los intervalos de confianza son menores al tamaño del símbolo y no se distinguen.

Podemos ver que el lavado con acetona fue el más eficiente de los métodos de limpieza utilizados. Por diferencia en peso se obtuvo un “grado de limpieza” del orden del  $7,8 \pm 0,1$  %, estando de acuerdo con trabajos previos que utilizaron acetona como agente de limpieza [61]. La acetona es un agente desengrasante fuerte y eliminó en buen grado el aceite que contienen las virutas. Sin embargo, debido al costo y la dificultad de uso industrial de este solvente, se limitó su utilización a aquellos casos donde se precisa una limpieza de virutas que demande la menor cantidad posible de aceite como contaminante.

El lavado con éter de petróleo demostró una buena respuesta en el lavado de las virutas, eliminando alrededor del  $7,0 \pm 0,1$  % de aceite. Sin embargo, de forma similar a la acetona, presenta ciertas dificultades, como ser su baja temperatura de evaporación, su bajo punto de inflamabilidad y sus vapores irritantes, que imposibilitarían su uso en escala industrial para este fin. Al igual que la acetona, este agente desengrasante es una buena alternativa cuando se busca lavar las virutas para aplicaciones que demanden bajo contenido de aceite.

El lavado con detergente a temperatura ambiente presentó una menor acción desengrasante respecto a los anteriores, del orden de  $4,0 \pm 0,7$  %, con una gran dispersión en los resultados obtenidos.

El lavado con detergente a 80 °C mostró el mismo grado de limpieza respecto al utilizado a temperatura ambiente, del orden de  $4,0 \pm 0,5$  %, pero disminuyó la dispersión de los valores obtenidos en los ensayos. Sin embargo, debido a la necesidad de utilizar instalaciones para el calentamiento del agua, con gastos extras de energía, se descarta como un método potencial de limpieza.

El doble lavado a temperatura ambiente presentó un grado de limpieza del orden de 5,1  $\pm$  0,2 %. Además, mostró una disminución considerable de la dispersión de los valores obtenidos. Si bien su eficiencia para la limpieza es menor que los métodos de lavado que utilizaron acetona o éter de petróleo, este proceso de lavado se adecuó para la obtención de virutas lo suficientemente limpias para evitar inconvenientes en los procesos de fusión, tales como la combustión de las virutas debido a la ignición del aceite residual. Asimismo, se consideró apropiado este método de limpieza respecto a los que utilizaron acetona o éter de petróleo porque:

- Se utilizó detergente no iónico, que frente al magnesio presenta neutralidad química.
- Se utilizó en cantidades pequeñas, respecto al peso de virutas lavadas.
- Es biodegradable.
- Es económico para aplicaciones en gran escala.
- No produce vapores perjudiciales.
- No presenta riesgos de incendio.
- El agua puede reciclarse por métodos convencionales de neutralización, decantación y depuración, para ser luego reutilizada en el proceso de limpieza.

### **3.1.5 Compactación de las virutas**

En la Figura 3.10 se presentan los resultados de densidad de las briquetas determinados para las diferentes cargas de compactación aplicadas, junto a la desviación respecto a la media aritmética de la densidad calculada. Se puede observar que la dispersión es más acotada a medida que aumenta la carga de compactación. Este fenómeno se debe a que el acomodamiento de las virutas dentro de la matriz mejora con la carga de compactación, lográndose un menor error en las mediciones y cálculo de la densidad.

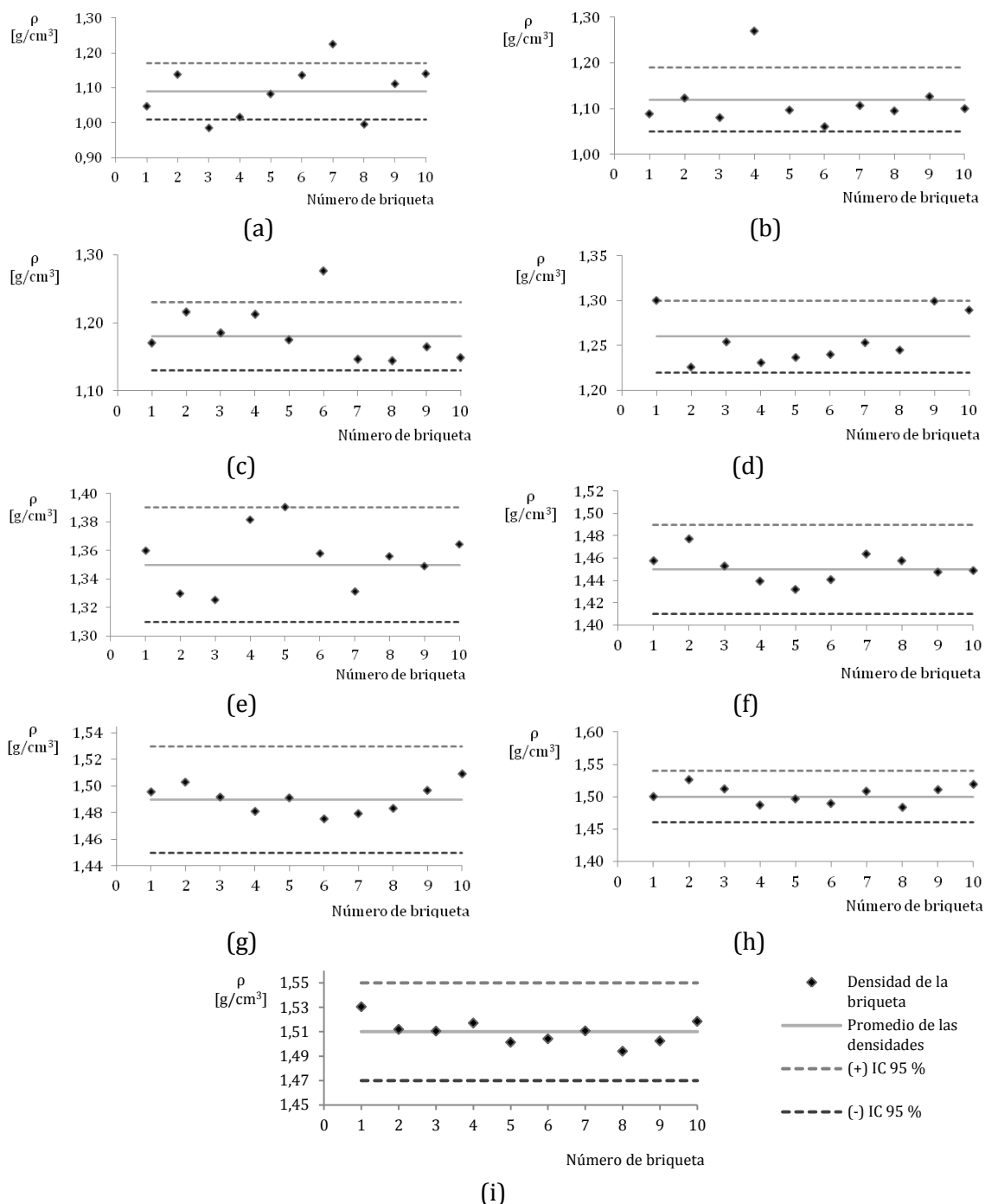


Figura 3.10. Densidades obtenidas en las briquetas de virutas compactadas en función de la carga de compactación y su desviación respecto a la media aritmética. (a) 15 t. (b) 20 t. (c) 25 t. (d) 30 t. (e) 40 t. (f) 50 t. (g) 60 t. (h) 70 t. (i) 80 t.

En la Figura 3.11 se muestran los resultados obtenidos con las diferentes cargas de compactación y las densidades calculadas. Se puede observar como varía la densidad de las briquetas con la carga de compactación, donde se aprecia un incremento de la densidad de las briquetas con el incremento de la carga de compactación. Se podría estimar de manera aproximada que el valor óptimo de trabajo para obtener una briqueta con una resistencia suficiente para manipularla en los procesos de fusión, es aquel donde la densidad aumenta escasamente para incrementos muy grandes de carga. Esto se observó

entre los valores de 60 a 80 toneladas de carga, donde la densidad promedió los  $1,50 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ . Esta densidad es del orden del 80 % respecto a la densidad teórica de la aleación AZ91, la cual se encuentra entre  $1,81\text{-}1,84 \text{ g/cm}^3$  [18].

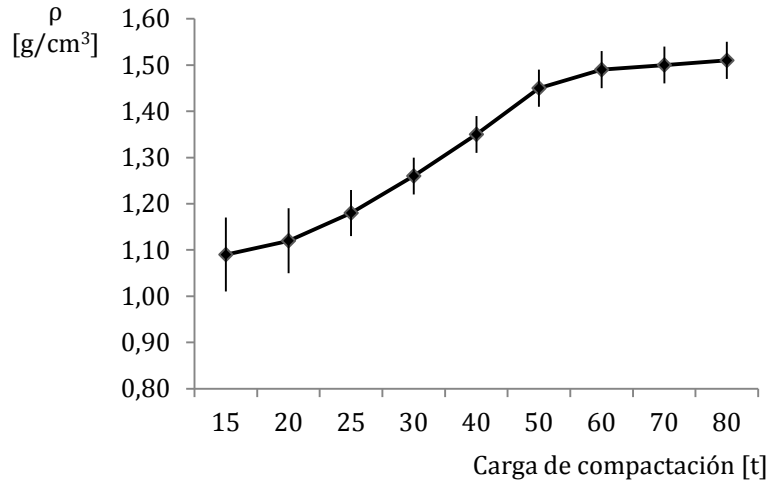


Figura 3.11. Comparación entre las cargas de compactación y las densidades obtenidas en las briquetas.

A modo comparativo, se puede ver en la Figura 3.12 la diferencia del aspecto existente entre las briquetas obtenidas con 30 y 70 t de carga de compactación.

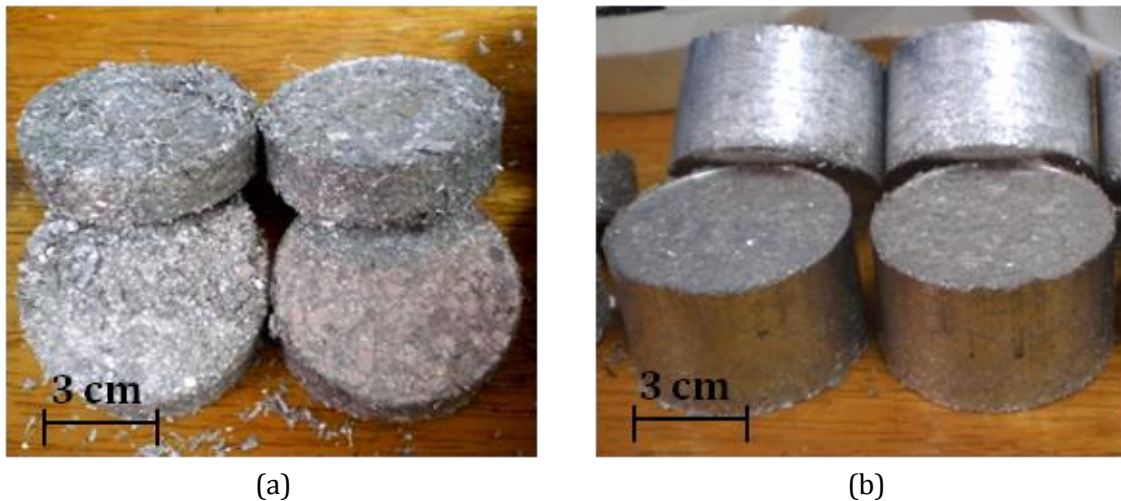


Figura 3.12. Aspecto de las briquetas obtenidas en la compactación. (a) 30 t. (b) 70 t.



### 3.1.6 Conclusiones de la caracterización y preparación previa a la fusión

La caracterización y preparación de las virutas previa a su fusión, permitió lograr una materia prima controlada que facilitó el desarrollo del método de reciclado posterior, principalmente debido a:

- Obtención de virutas limpias mediante un método controlado de limpieza, disminuyendo así el grado de contaminación con aceite que es perjudicial en la fusión.
- Obtención de virutas secas mediante secado, disminuyendo el riesgo de incendio por la liberación de hidrógeno que produce la reacción del magnesio con el agua.
- Disminución mediante compactación de la superficie expuesta de las virutas frente a la oxidación a elevadas temperaturas.
- Mejor manipulación operativa de las virutas en las etapas de pesaje y carga en los crisoles para la fusión debido al control de la densidad de las virutas compactadas.

## 3.2 Reciclado de virutas por el método FV1

### 3.2.1 Recuperación del metal

En la Tabla 3.2 se presentan las principales variables, parámetros y resultados que se obtuvieron en las experiencias de fusión con este método. La mezcla de sales utilizada fue del 15 % del peso de virutas cargadas en el crisol y su composición química se detalló en la Tabla 2.2.

Tabla 3.2. Variables, parámetros y resultados de las experiencias de fusión.

Número de ensayo	Carga del crisol		Tiempo de operación [min]	Peso de metal obtenido [± 0,01 g]	Rendimiento en el reciclado (calculado) [± 0,1 %]
	Briquetas de magnesio [± 0,01 g]	Mezcla de sales [%]			
1	210,75	15	38	152,89	72,5
2	196,78	15	43	135,58	68,9
3	205,82	15	42	142,94	69,5
4	189,24	15	37	133,75	70,7
5	213,54	15	38	144,97	67,9
6	197,93	15	40	141,83	71,7
7	206,81	15	41	143,17	69,2
8	195,24	15	42	136,53	69,9
9	221,15	15	39	156,37	70,7
10	212,33	15	40	151,20	71,2
Rendimiento promedio del reciclado para un intervalo de confianza del 95 %					70 ± 1 %

En la Figura 3.13 se muestran los resultados del rendimiento del reciclado en cada experiencia, junto a la dispersión respecto a la media aritmética de los valores obtenidos para las diferentes experiencias de fusión mediante el método FV1. Los valores de recuperación promediaron un  $70 \pm 1$  %.

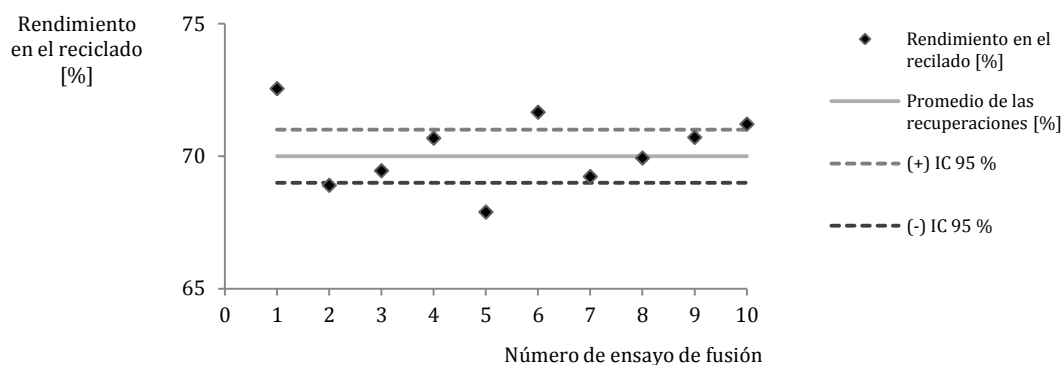


Figura 3.13. Resultados del rendimiento porcentual en la recuperación de la aleación mediante el método de reciclado FV1. IC 95 % es el intervalo de confianza del 95 % de la media.

En la Figura 3.14 se muestra el aspecto visual de algunos lingotes obtenidos en las experiencias de fusión. Los lingotes con menor longitud fueron destinados a estudios metalográficos y químicos, mientras que con los de mayor longitud se preveía fabricar probetas de tracción y choque, sin embargo, fueron descartados para tal fin debido a los inconvenientes detallados en la sección 3.2.4. La coloración oscura que presentan en su superficie se debe a restos de sales y escoria que quedan atrapados durante la solidificación del lingote. Se observan fisuras a simple vista que aparecen una vez que solidificaron los lingotes. Además, se observan zonas de fracturas que fueron inducidas posteriormente, como se describe en el punto 3.2.2.

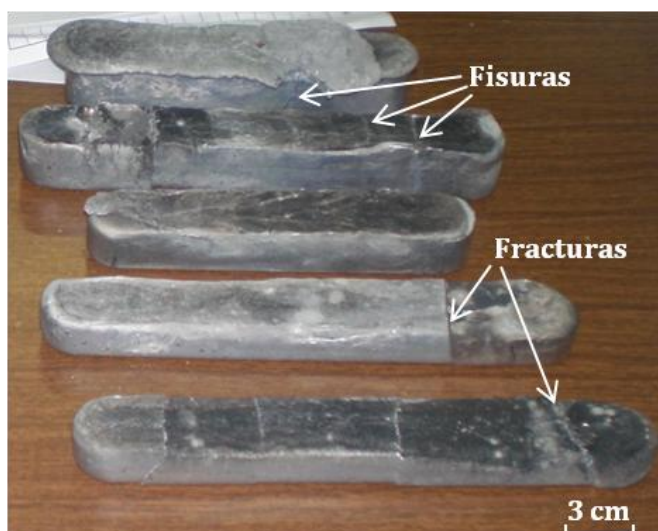


Figura 3.14. Aspecto visual de algunos lingotes de la aleación reciclada a partir de virutas.

Posteriormente, mediante el método de fusión FV1 se efectuó la fusión a partir de trozos grandes, limpios y secos de la carcasa de aleación AZ91. Se llevó a cabo con el tiempo promedio que resultó de las experiencias de fusión de las virutas (40 min), un porcentaje de sales respecto al metal del 15 % y se efectuaron 10 experiencias de fusión. Se obtuvo un rendimiento en la cantidad porcentual de metal recuperado de  $92 \pm 1$  % (ver anexo I). Este resultado muestra que el método de fusión es útil para chatarra de fácil reciclado. Por lo tanto, la diferencia en los porcentajes de recuperación existentes entre el reciclado de trozos grandes, limpios y secos (clase 1), respecto a las virutas contaminadas con aceite (clase 5), puede asociarse a la complejidad que presentan estas últimas para su reciclado. En la Figura 3.15 se muestra el aspecto de algunos lingotes obtenidos en la fusión de trozos grandes, limpios y secos. Se observa una superficie con menor contenido de sales y escoria respecto a los lingotes obtenidos por fusión de las virutas. Además, no se observan fisuras superficiales a simple vista.



Figura 3.15. Aspecto visual de algunos lingotes de la aleación fundida a partir de trozos grandes, limpios y secos de la aleación original AZ91.

### 3.2.2 Análisis metalográfico

En la Figura 3.16a se presenta una macrografía de la superficie, pulida y sin ataque químico, de un lingote obtenido por el método de reciclado FV1, obtenida con lupa estereoscópica, con una magnificación de 10X; se observan macroporos distribuidos de manera homogénea en toda la superficie transversal del lingote, con tamaños apreciables ( $\sim 0,5$  a 3 mm).

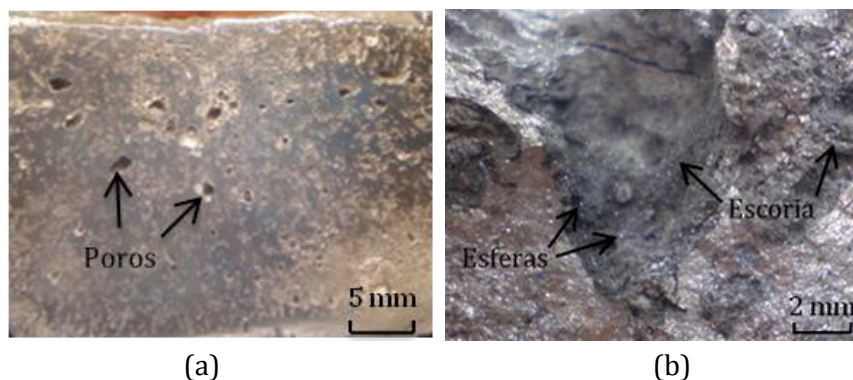


Figura 3.16. Macrográficas de los lingotes reciclados a partir de las virutas. (a) Muestra pulida; se observa gran contenido de poros. (b) Muestra fracturada; se observan inclusiones de escoria y esferas del metal que no forman parte de la masa del lingote.

En la Figura 3.16b se presenta una macrografía de la misma muestra, sin pulido y sin ataque químico, que muestra fisuras en la superficie de los lingotes a simple vista (Figura 3.14). Los lingotes con fisuras fueron fracturados por golpe suave de martillo y observados con lupa estereoscópica, con una magnificación de 25X. Se detectó la presencia de inclusiones, posiblemente escoria que queda atrapada durante la solidificación del lingote. Además, se observan pequeñas esferas metálicas dentro de la masa del lingote, que podrían deberse a la falta de coalescencia de las virutas en estado líquido por la falta de ruptura de la capa de óxido de magnesio, la cual cubriría a las virutas fundidas e impediría que se unan entre sí para formar parte de la misma masa del lingote.

En la Figura 3.17 se observa una muestra pulida sin ataque químico, observada con lupa estereoscópica, con una magnificación de 10X, obtenida mediante la refusión de la aleación original a partir de trozos grandes, limpios y secos. Se observan poros con tamaños menores ( $\approx 2$  mm), respecto a las aleaciones recicladas a partir de virutas.



Figura 3.17. Aleación fundida a partir de trozos grandes y limpios de la aleación AZ91.

Una vez que se realizó el análisis macrográfico de los lingotes, se prepararon muestras metalográficas de las zonas de mayor interés para su estudio mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. En la Figura 3.17 se muestra la microestructura de la aleación AZ91 fundida, tomada como referencia de la bibliografía [20]. Se observa que está formada por una estructura de tipo dendrítica, compuesta por la fase de  $Mg_{(\alpha)}$  que aparece de color gris claro y la fase eutéctica de composición  $Mg_{17}Al_{12}$  ligeramente más oscura. Además, se puede observar microporosidad interdendrítica.

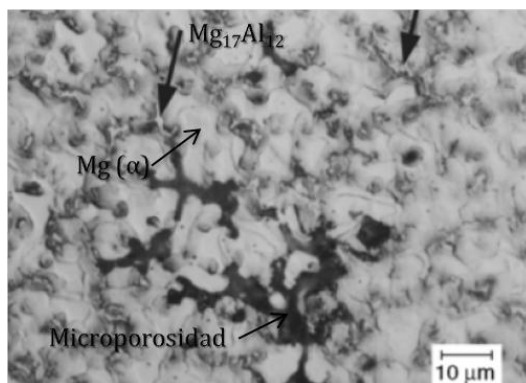


Figura 3.18. Micrografía óptica de la aleación AZ91 de referencia [20].

En la Figura 3.19a y Figura 3.19b, se muestra la microestructura de la aleación reciclada a partir de las virutas, donde se observa una estructura dendrítica similar a la que muestra la bibliografía. Sin embargo, se observa un elevado contenido de poros, microporos e inclusiones, principalmente en forma de óxidos pelliculares [7].

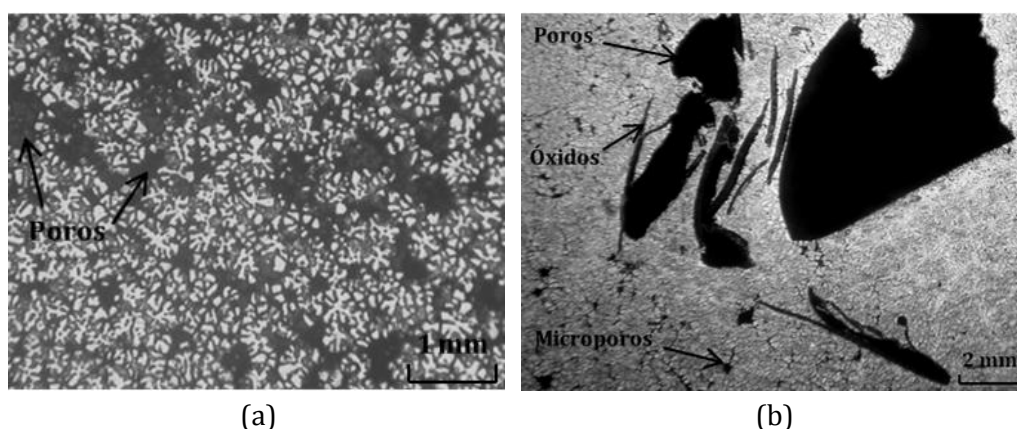


Figura 3.19. Micrografías de la aleación reciclada a partir de las virutas. (a) Micrografía óptica. Ataque: acetic glycol. (b) Micrografía óptica. Ataque: acetic glycol.

Las Figuras 3.20a y 3.20b, muestran una esfera de metal que proviene de la fusión de una o varias virutas, pero que ha solidificado de forma aislada dentro de la escoria ocluida, sin coalescer con el resto del metal en la fusión. Este fenómeno sucede cuando la chatarra de la aleación de magnesio cubierta con una capa de óxido está en contacto con sales fundidas, donde las propiedades de tensión superficial y adherencia del sistema promueven la separación de los óxidos, siendo estos transferidos a la fase de sal, dejando la superficie del metal libre de óxidos para realizar su fusión. Cuando se produce la refinación con sales, el principio es usar una cantidad de sal suficiente para absorber todos los óxidos presentes en el metal fundido. Para ello, la sal se debe mezclar íntimamente con el metal para lograr una gran área de contacto de manera tal que todo el metal se ponga en contacto con la sal. Luego, la sal, saturada con la fracción de óxidos, se separa como parte de la escoria y permite su extracción para la colada.

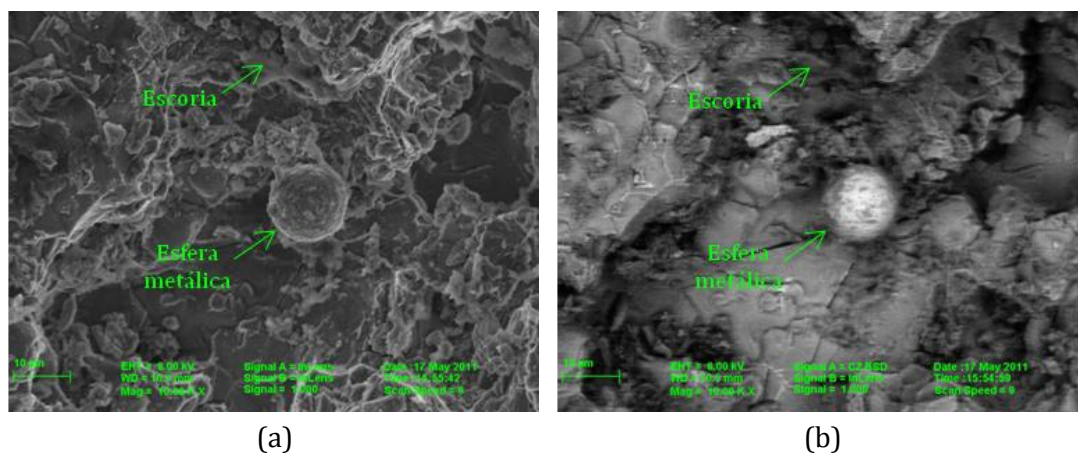


Figura 3.20. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM). (a) Tomada con detector de electrones retrodifundidos. (b) Ídem imagen (a), tomada con detector de electrones secundarios.

La película de óxido de magnesio que cubre la chatarra constituye un obstáculo para la coalescencia durante la fusión. En el aluminio, los sistemas de sales utilizados contienen iones de flúor que facilitan la ruptura y extracción de los óxidos presentes en la superficie de las gotas del metal líquido [82, 83]. Dicha eliminación de óxidos de las gotitas debe ocurrir antes de que se produzca la coalescencia de las gotas para formar una masa de metal y evitar así que permanezcan luego como discontinuidades en el metal. El decapado de óxido no es un proceso termodinámico espontáneo y no se comprenden completamente las razones de cómo sucede este fenómeno. Los gradientes de tensión interfacial, la disolución electroquímica y modificación de superficies en el óxido han sido sugeridos como modelos [83]. Cuando se eliminan los óxidos, se puede demostrar que la coalescencia de las gotas de metal es termodinámicamente espontánea [82].

La temperatura utilizada para la refinación es un factor importante. A temperaturas menores a 700 °C se produce un incremento de la entrada de sales y otras impurezas dentro del metal líquido, mientras que temperaturas mayores producen una oxidación excesiva y una reducción de la vida útil del crisol [36]. La refinación puede llevarse a cabo con el uso de 2-3 % de sales, con un tiempo de aproximadamente 15 minutos de íntimo contacto entre la mezcla de sales y el metal líquido. En chatarras más contaminadas se necesita mayor cantidad de sales para una refinación satisfactoria para lograr una escoria seca que permita una separación eficiente de ésta con el metal. Sin embargo, cuando las sales poseen gran cantidad de óxidos se ve afectada su viscosidad y por lo tanto la habilidad para que la escoria se separe del metal líquido.

Por otro lado, para casos en que la chatarra presenta un tamaño crítico, se produce la fusión formando gotas que no coalescen para formar una masa líquida y uniforme, lo cual produce un lingote deficiente [84]. Esto se presenta en algunas chatarras, principalmente en escorias y virutas. Cuando este tipo de chatarra es fundida, la superficie libre restringe la transferencia de calor para la fusión, dando como resultado pequeños glóbulos o gotas que no coalescen en el magnesio líquido y quedan envueltas con el óxido original. Por lo tanto, el uso de sales para este tipo de chatarras es un prerrequisito fundamental,

favorecen la ruptura del óxido formado en la superficie libre de la chatarra y promueven su fusión y posterior coalescencia.

La densidad de la sal es un factor importante para la separación entre el metal y la escoria. El  $\text{CaCl}_2$  o  $\text{BaCl}_2$  son utilizados para incrementar la densidad de las sales [85, 86].

En la Figura 3.21a se muestra la aleación fundida obtenida a partir de trozos grandes y limpios de la aleación AZ91. Se observa la estructura dendrítica de esta aleación, similar a la estructura tomada como referencia, compuesta por la fase  $\text{Mg}_{(\alpha)}$  (gris claro) y la fase eutéctica de composición  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  ligeramente más oscura. En la Figura 3.21b se observa la presencia de poros e inclusiones en forma de óxidos peliculares.

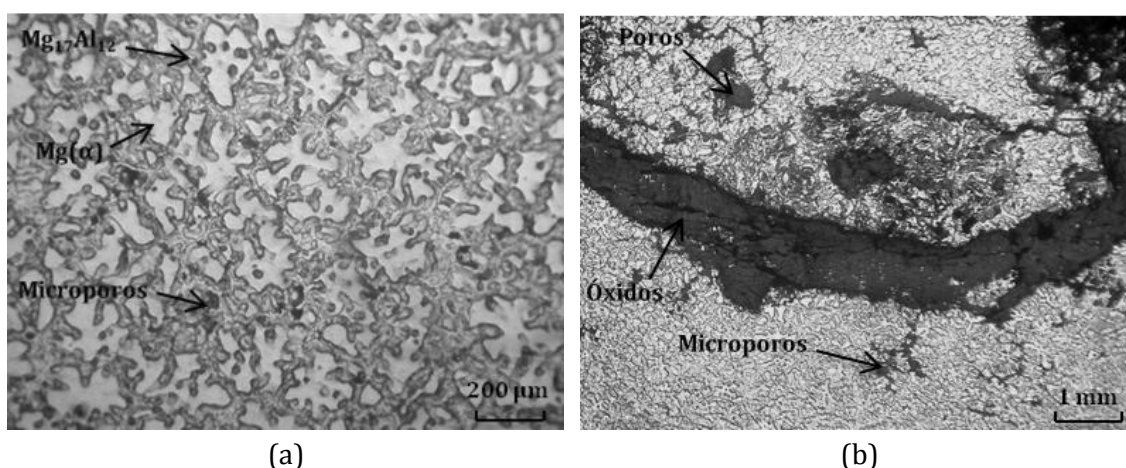


Figura 3.21. Micrografía óptica de la aleación AZ91 fundida a partir de trozos grandes y limpios. (a) Zona central del lingote, ataque: acetic glycol. (b) Zona cercana a la superficie del lingote, ataque: acetic glycol.

La presencia de porosidad, tanto para las aleaciones recicladas a partir de virutas, como aquellas obtenidas a partir de trozos grandes y limpios, puede deberse a la disolución de hidrógeno gaseoso en el metal líquido; que luego queda atrapado dentro del lingote durante la solidificación. El hidrógeno puede provenir de diferentes causas, por ejemplo, del agua de la humedad ambiente, de restos de agua en las virutas, humedad absorbida por la mezcla de sales utilizada, restos de lubricantes u otras suciedades. El magnesio tiene una solubilidad mayor de hidrógeno que el aluminio. Cuando se realiza la purificación con gases, puede reducirse el hidrógeno fácilmente para el caso del Al o el sistema de aleaciones base Al-Mg, pero no es el caso en el magnesio fundido porque la termodinámica del proceso no es favorable [87, 88].

En la Figura 3.22 se muestra un diagrama de solubilidad de hidrógeno en magnesio en función de la temperatura, donde se observa que a la temperatura de fusión ( $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), el incremento en la solubilidad del hidrógeno en el metal se da de manera abrupta. Posteriormente, el incremento sigue con el aumento en la temperatura del líquido [77].

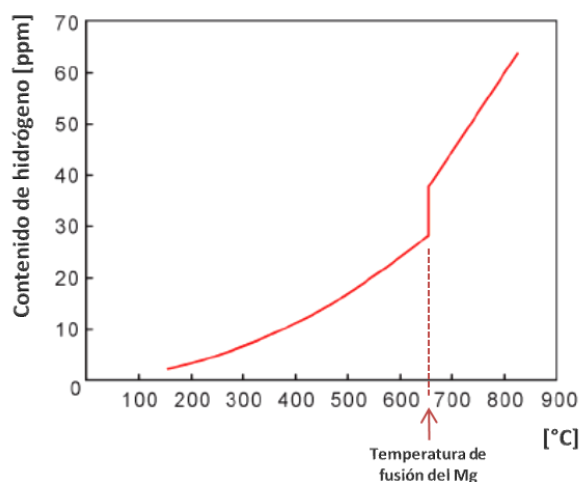


Figura 3.22. Solubilidad del hidrógeno en magnesio puro [52].

El impacto de las inclusiones en forma de óxido y otros defectos internos sobre las propiedades mecánicas de los productos de magnesio fundido es muy difícil de cuantificar. Además de los óxidos pueden existir otros defectos como las inclusiones intermetálicas o porosidades por hidrógeno [89, 90]. Los estudios muestran que la presencia de defectos de fundición deteriora considerablemente las propiedades mecánicas [91, 92].

El contenido de inclusiones en forma de escoria u óxidos, puede deberse a alguna de las siguientes causas, de manera independiente o en conjunto:

- Protección con atmósfera gaseosa inadecuada. Dónde el uso de CO<sub>2</sub> en la mezcla de gases posiblemente promovió la oxidación del metal.
- Falta de temperatura y/o tiempo de permanencia para homogeneizar y separar por diferencia de densidad el metal líquido de la escoria.
- Falta de fluidez de la escoria.
- Falta de fluidez de la mezcla de sales.
- Poca cantidad de sales y/o composición química inadecuada.
- Método de desescoriado y/o colada incorrecto, que produjo la introducción de inclusiones dentro del metal.

### 3.2.3 Análisis de la composición química

En la Tabla 3.3 se muestran los valores de composición química de la aleación AZ91 (A) y AZ91 (B) especificadas por norma [5], los valores promedios obtenidos en la aleación reciclada, y los valores de la refusión de aleación de la carcasa a partir de trozos grandes, limpios y secos. A partir de los valores obtenidos en los ensayos, se observa que el promedio de la composición química de las aleaciones recicladas es similar en cuanto a los principales aleantes de la aleación (Mg, Al y Zn), sin embargo, no cumple con los valores de Si, Mn, Fe, Cu y Ni especificados por norma. Estos elementos son importantes por diferentes razones. Por ejemplo, la resistencia a la corrosión de la aleación AZ91 decrece con el incremento de Fe, Cu y Ni. Con un porcentaje mayor al 0,5 % en peso de Si decrece la elongación y disminuye la fluidez del metal en estado líquido. En caso de que el



contenido de Fe exceda el 0,005 %, el exceso se compensa con la presencia de Mn, como se indicó anteriormente, siempre y cuando la relación Fe/Mn que no exceda el 0,032, como esta estipulado por norma [5].

Tabla 3.3. Composición química de las aleaciones recicladas, inicial y según norma [5].

Condición de la Aleación	Elementos (mín. - máx.) (% en peso)								
	Al (± 0,06)	Zn (± 0,016)	Mn (± 0,009)	Fe (± 0,001)	Si (± 0,007)	Cu (± 0,001)	Ni (± 0,0006)	Otros	Mg
AZ91(A) normalizada	8,5-9,5	0,45-0,90	mín. 0,17	0-0,004	0-0,05	0-0,025	0-0,001	0-0,01	resto
AZ91(B) normalizada	8-10	0,3-1,0	-	0-0,03	0-0,3	0-0,20	0-0,01	0-0,01	resto
Recicladas*	8,51	0,554	0,152	0,012	0,130	0,031	0,0040	0,01	90,56
Fusión de original a partir de trozos grandes limpios y secos*	8,98	0,550	0,174	0,005	0,050	0,026	0,0010	0,01	90,20

\*Valores promedios de 10 chispas por muestra. El error en la medición está basado en el error de los patrones utilizados para la calibración del equipo (ver anexo II).

### 3.2.4 Análisis de las propiedades mecánicas

Los ensayos mecánicos en las aleaciones recicladas por el método FV1 fueron omitidos debido a la dificultad para obtener muestras por mecanizado a partir de los lingotes. Esto se produjo principalmente por el elevado contenido de poros e inclusiones que fragilizaron los mismos. Una prueba sencilla que se realizó para determinar la baja tenacidad de las aleaciones recicladas por este método, pudo verificarse mediante el impacto manual de las aleaciones con un martillo. La aleación original soportó el impacto mientras que las recicladas se fracturaron fácilmente (Figura 3.23).

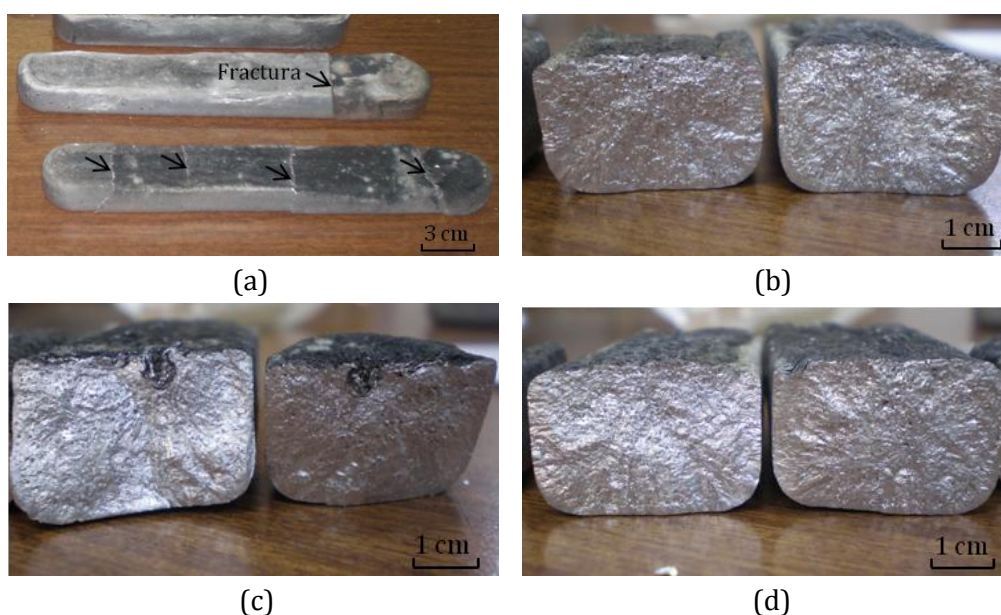


Figura 3.23. Lingotes de la aleación reciclada fracturados mediante impacto manual. (a) Zonas de fractura en los lingotes. (b), (c) y (d) Aspecto visual de algunas superficies de fractura. Se pueden observar a simple vista los poros e inclusiones.

### 3.2.5 Conclusiones del método FV1

Los resultados alcanzados en el reciclado de virutas de la aleación de magnesio AZ91 contaminadas con aceite, mediante protección frente a la oxidación con atmósfera de gases Ar – 20 % CO<sub>2</sub> y mezclas de sales (ver Tabla 2.2), permitió determinar lo siguiente:

- La técnica de fusión para reciclar virutas de magnesio permitió una recuperación de metal de  $70 \pm 1$  %. Utilizando la misma técnica de fusión con trozos grandes, limpios y secos (chatarra clase 1), se obtuvo una recuperación del  $92 \pm 1$  %, lo cual refleja que el método de fusión es funcional para chatarra de fácil reciclado y la diferencia en los porcentajes de recuperación puede asociarse a la complejidad que presentan las virutas contaminadas para su reciclado.
- La estructura metalográfica de las aleaciones recicladas a partir de las virutas presentó gran cantidad de discontinuidades en forma de poros, los cuales se consideraron como de gran tamaño ( $\sim 0,5$  a 2 mm), dado que imposibilitaron su maquinado para ensayos mecánicos porque presentaron gran fragilidad.
- La composición química de la aleación reciclada a partir de virutas fue similar a la aleación AZ91(A) respecto a los principales aleantes (Al y Zn), teniendo un desajuste en los elementos de aleación que afectan a las propiedades de resistencia a la corrosión, como ser Fe, Mn, Cu y Ni; y aquéllos que afectan a la fluidez, tal como el Si.
- Debido principalmente al elevado contenido de poros presentes, no se logró fabricar probetas para ensayos mecánicos y las propiedades mecánicas de las aleaciones recicladas a partir de las virutas no pudieron ser determinadas con precisión. Como ensayo de taller, se realizó una fractura por impacto manual con martillo, con lo cual se logró poner en evidencia la fragilidad de las aleaciones recicladas a partir de las virutas.

### **3.3 Reciclado de virutas por el método FV2**

#### **3.3.1 Recuperación del metal**

A partir de los resultados correspondientes al método FV1, se decidió la utilización de gas Ar grado 4.8 (Ar: 99,998 % mínimo en volumen) y una mezcla de sales, con la misma composición química que se utilizó en el método FV1, para la protección del metal contra la oxidación a elevadas temperaturas. Esta modalidad de protección mixta, efectuada a presión atmosférica no registra antecedentes en la literatura. En los ensayos realizados se llevaron a cabo algunas variaciones exploratorias para evaluar la sensibilidad del porcentaje de reciclado a cambios en la relación entre cantidades de sal y virutas, tiempos de trabajo y operaciones de colada con y sin desescoriado del líquido previo a la colada.

En la Tabla 3.4 se presentan las principales variables, parámetros y resultados obtenidos en diferentes experiencias de fusión. En este método se aumentaron las cantidades de virutas a fundir por cada experiencia, respecto al método FV1. Podemos observar que, aún con las variaciones introducidas en el proceso de reciclado, el valor

medio de la recuperación presenta una incerteza de  $\pm 7\%$  (con un intervalo de confianza del 95 %).

Tabla 3.4. Variables, parámetros y resultados de las experiencias de fusión.

Número de ensayo	Carga del crisol		Tiempo de operación [min]	Limpieza por desescoriado previa al colado	Peso de metal obtenido [ $\pm 0,01$ g]	Rendimiento en el reciclado (calculado) [ $\pm 0,1$ %]
	Briquetas de magnesio [ $\pm 0,01$ g]	Mezcla de sales [%]				
1*	453,84	20	50	SI	187,06	41,2
2	392,75	10	50	SI	249,01	63,4
3	343,53	10	42	NO	251,35	73,2
4	352,87	5	50	SI	178,30	50,5
5	225,30	5	40	NO	192,89	85,6
6	436,00	5	47	NO	326,01	74,8
7	410,72	5	34	SI	271,50	66,1
8	387,40	5	30	SI	242,49	62,6
9	398,00	10	26	SI	262,00	65,8
10	376,49	10	44	NO	245,47	65,2
Rendimiento promedio del reciclado para un intervalo de confianza del 95 %						67 $\pm$ 7 %

\*Ensayo descartado para el análisis debido a fallas durante la colada.

Podemos ver que existieron algunas variantes en los contenidos de sales de las experiencias. Esta variación se realizó para evaluar de manera exploratoria el desempeño con contenidos de sales cada vez menores, de manera de disminuir su utilización respecto a otros métodos de fusión conocidos. Se probó en una primera instancia con un 20 % de sales, donde no se observaba visualmente oxidación durante la fusión, por ese motivo, se decidió bajar al 10 % de sales. De la misma manera, con el 10 % de sales no se observaba visualmente una oxidación durante la fusión; por ese motivo se decidió bajar nuevamente a un 5 % de sales; si bien esta nueva proporción de sales no produjo variaciones significativas en el rendimiento del reciclado, en los ensayos efectuados se podía observar en algunas ocasiones la combustión del magnesio líquido, que produce oxidación y peligros de accidentes por incendio, por lo tanto se volvieron a usar valores cercanos al 10 % de sales durante los ensayos posteriores. De la misma manera, se varió el tiempo de trabajo en algunas experiencias, pero no se detectaron cambios importantes en el rendimiento del reciclado; por ejemplo, para los ensayos número 2 y número 9, donde el tiempo operativo se reduce a la mitad (50 min a 26 min), los valores de rendimiento difieren en solo aproximadamente 3 %, mientras que en las experiencias número 3 y número 10, para tiempos similares (42 min y 44 min) y demás condiciones comparables, se registran valores de 73.2 % y 65.2 % respectivamente, que difieren en más del 7 %.

Por otra parte, se procedió a colar el metal con dos variantes, aplicando en algunos casos un desescoriado previo a la colada y en otros casos se realizó la colada sin desescoriado previo. Estas variantes tuvieron como objetivo mejorar la separación entre metal y escoria, fenómeno que generó inconvenientes en el método de reciclado FV1. Los resultados sugieren que el desescoriado reduciría la fracción recuperada (por arrastre de metal líquido al quitar la escoria), pero las diferencias observadas en el rendimiento del reciclado no tienen significación (ver ensayos número 2 y número 10).

En la Figura 3.24 se muestran los resultados del rendimiento promedio del reciclado, junto a la dispersión de los valores obtenidos en relación a la media aritmética, para las diferentes experiencias de fusión con el método FV2. Los valores de recuperación promediaron un  $67 \pm 7 \%$  (con un intervalo de confianza del 95 %), por lo que no resulto un proceso conveniente para el reciclado de virutas.

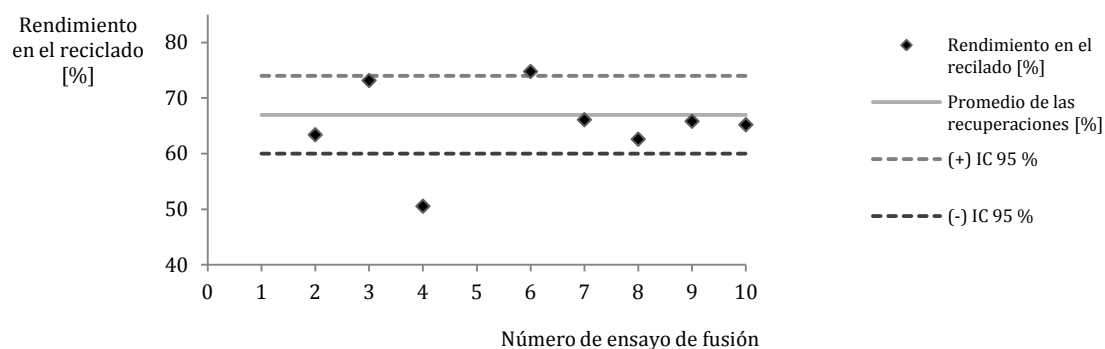


Figura 3.24. Resultados del rendimiento porcentual en la recuperación de la aleación mediante el proceso FV2. IC 95 % es el intervalo de confianza del 95 % de la media.

Durante las experiencias de fusión, se encontraron ciertos factores que influyeron en la dispersión de los resultados experimentales, los cuales fueron ajenos a las variables y parámetros utilizados durante la fusión. Como se muestra en la Tabla 3.4, el ensayo número 1, no presentó un valor de recuperación del metal cercano a los resultados obtenidos en el resto de las experiencias. Esto se debió a una falla operativa durante la experiencia. En la Figura 3.25 se muestra el derrame y la combustión por oxidación del metal líquido durante la colada (ensayo número 1 - Tabla 3.4), lo cual repercutió en los resultados finales del metal recuperado, debido a la pérdida del mismo por oxidación.

Si bien el proceso de fusión representa una parte importante del proceso de reciclado. Hay que destacar que los valores obtenidos en la fusión pueden modificarse por fallas o logros en las operaciones posteriores a la fusión, por ejemplo, durante la manipulación en la colada. Por ese motivo, el ensayo número 1 fue descartado para el análisis de los resultados.

Como mejora a dicho problema, los lingotes obtenidos en el resto de los ensayos de fusión del método FV2 fueron colados en lingotera de fundición de hierro, que poseía mayor capacidad y facilitó la operación de colada con los recaudos necesarios para evitar derrames del metal líquido. Además, estas lingoteras permitieron la extracción de las muestras para los ensayos de caracterización a partir de un mismo lingote. En la Figura 3.26 se observa el aspecto de algunos lingotes obtenidos con las lingoteras de hierro fundido.



Figura 3.25. Proceso de colada con fallas en el procedimiento experimental (ensayo número 1 - Tabla 3.3). Se observa MgO (blanco) junto a las llamas incandescentes producto de la oxidación.



(a)



(b)

Figura 3.26. Aspecto de la parte inferior de los lingotes de la aleación reciclada. (a) Con desescoriado previo a la colada. (b) Sin desescoriado previo a la colada.

De igual manera que en el método de reciclado FV1, luego de realizar las experiencias de reciclado de las virutas, se llevó a cabo la refusión de la aleación AZ91 a partir de trozos limpios y secos de la carcasa de la cual provienen las virutas. Este procedimiento se realizó con la misma metodología empleada anteriormente para el reciclado de las virutas con el método FV2, utilizando únicamente la variante que no efectúa un desescoriado previo a la colada. Se llevó a cabo con el tiempo promedio que resultó de las experiencias de fusión de las virutas (37 min). Además, se utilizó una cantidad de sales del 10 % respecto al peso del metal a fundir y se efectuaron 10 experiencias de fusión. Se obtuvo un rendimiento en la cantidad recuperada del  $95 \pm 2$  % en peso (ver anexo I). Este resultado muestra que el método de fusión es útil para chatarra de fácil reciclado, y que la diferencia en los porcentajes de recuperación existentes entre el reciclado de trozos grandes, limpios y

secos (clase 1), respecto a las virutas contaminadas con aceite (clase 5), puede asociarse a la complejidad que presentan estas últimas para su reciclado por fusión.

En la Figura 3.27 se muestra el aspecto de un lingote obtenido en la refusión de la aleación original AZ91. Se observa un lingote con buen aspecto, libre de restos de escoria en su superficie.

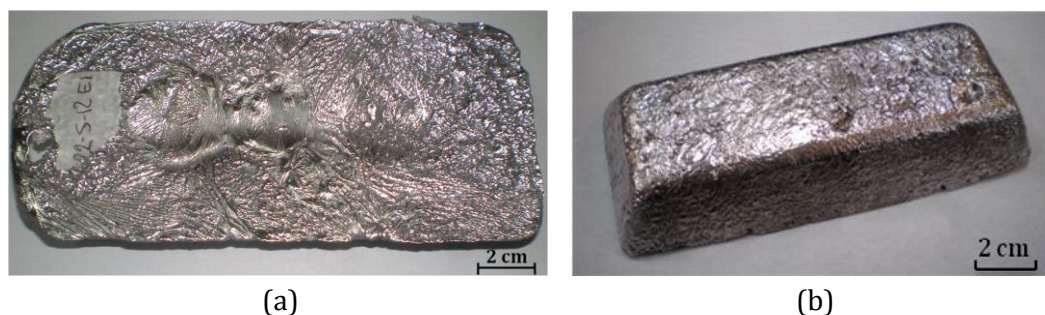


Figura 3.27. Aspecto de un lingote de la aleación original AZ91 fundida a partir de trozos grandes y limpios. (a) Vista de la parte superior. (b) Vista de la parte inferior.

### 3.3.2 Análisis metalográfico

En la Figura 3.28 se presentan el aspecto visual y la zona de seccionamiento para extraer las muestras en los lingotes. Puede observarse cómo varía el aspecto superficial del lingote según la técnica de fusión. Para el caso de la aleación de magnesio obtenida sin desescoriado previo a la colada (Figura 3.28a), se observa la presencia de escoria en la superficie, con una piel irregular. En el caso de la colada con desescoriado previo a la colada (Figura 3.28b), se observa una mejora sustancial de la superficie, con menor contenido de escoria. Por último, en la aleación refundida a partir de trozos grandes, limpios y secos (Figura 3.28c), se observa un lingote con superficie libre de escoria.

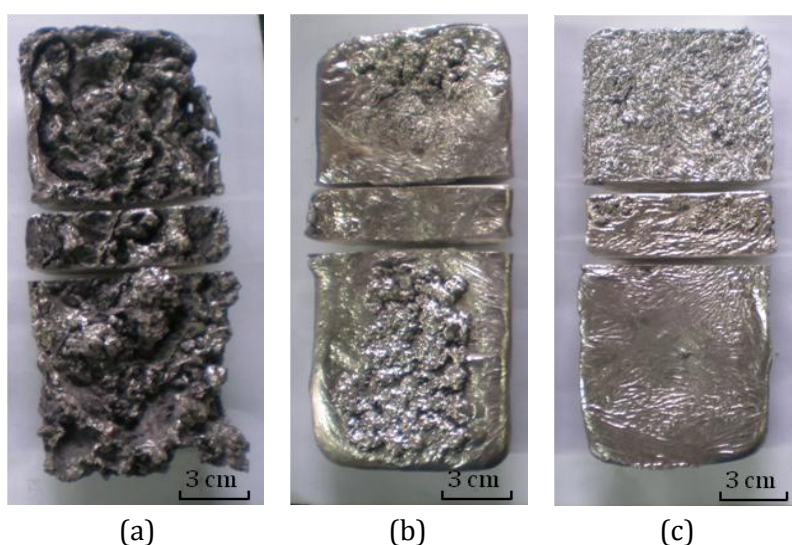


Figura 3.28. Aspecto en la parte superior del lingote. (a) Sin desescoriar antes de la colada. (b) Con desescoriado previo a la colada. (c) Refusión de la aleación original.

En la Figura 3.29a se muestra una macrografía de la aleación sin realizar un desescoriado previo a la colada. Se evidencia una gran cantidad de discontinuidades en forma poros e inclusiones distribuidos principalmente en la superficie de los lingotes, con tamaños grandes, apreciables a simple vista ( $\sim 0,5$  mm a 7 mm), los cuales aparecen por la insuficiente limpieza del metal líquido antes de la colada. En la Figura 3.29b se muestra una macrofotografía de la aleación reciclada con desescoriado previo a la colada. Se observa una disminución de la cantidad de poros e inclusiones en la sección transversal del lingote respecto a la anterior, pero existen algunas discontinuidades de tamaño apreciable ( $\sim 1$  mm a 7 mm, grandes), distribuidos de forma heterogénea en la superficie. En las aleaciones fundidas a partir de trozos grandes y limpios de la aleación AZ91, no se observaron porosidades e inclusiones de gran tamaño (Figura 3.29c).

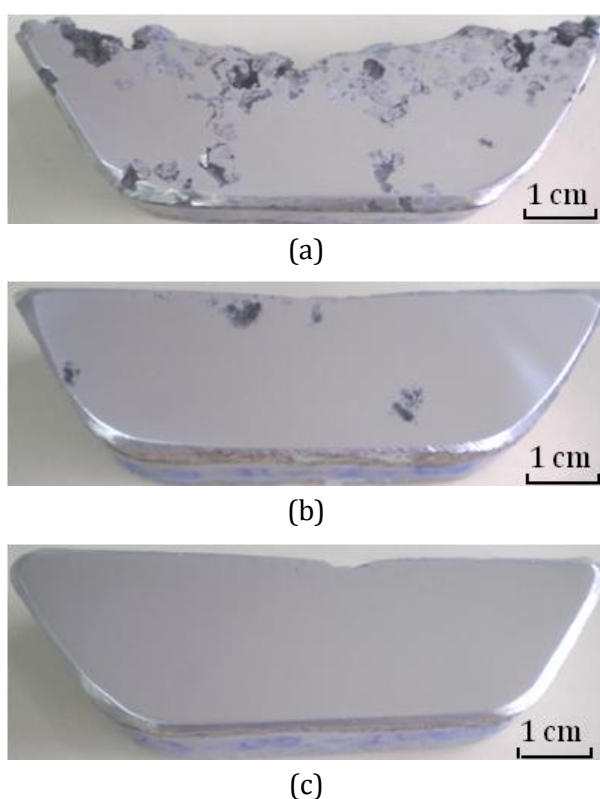
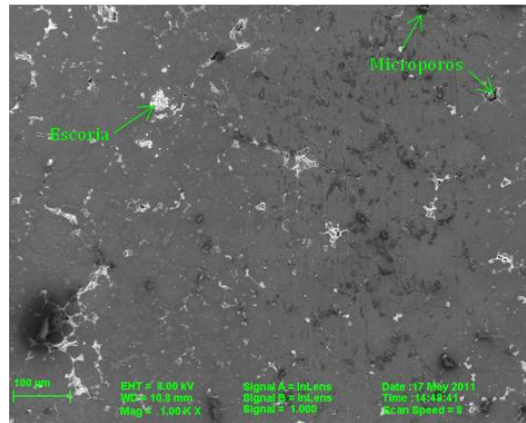


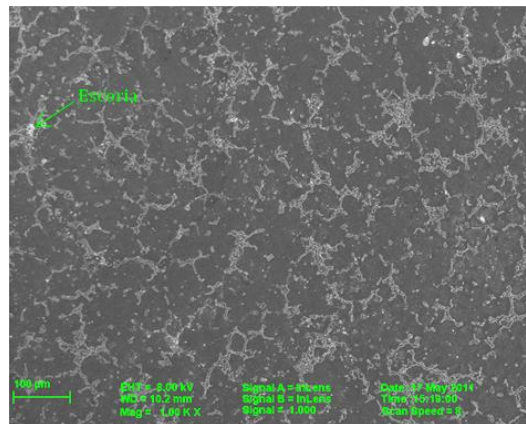
Figura 3.29. Macrografía de las aleaciones recicladas. (a) Sin desescoriar antes de la colada. (b) Con desescoriado previo a la colada. (c) Fusión de la aleación original.

En la Figura 3.30 se muestran microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Se observa una microestructura característica de esta familia de aleaciones (ver Figura 3.17). En las aleaciones recicladas sin realizar un desescoriado previo, se observa una microestructura con discontinuidades en forma de microporos e inclusiones de forma irregular, posiblemente en forma de escoria atrapada por la falta de limpieza del metal, distribuidas homogéneamente en la superficie, con tamaños del orden de  $10 \mu\text{m}$  a  $50 \mu\text{m}$  (Figura 3.30a). En las aleaciones recicladas, donde se realizó un desescoriado previo a la colada del metal líquido se observa una microestructura similar a la AZ91 original, con presencia de pequeñas cantidades de inclusiones, con tamaños menores a  $10 \mu\text{m}$ , distribuidas heterogéneamente en la superficie (Figura 3.30b). En las aleaciones

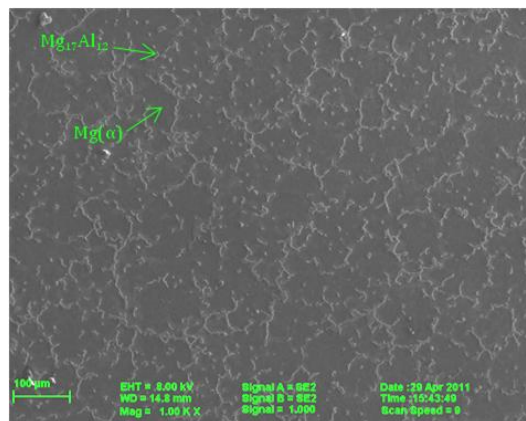
refundidas a partir de la original no se observaron poros e inclusiones en forma apreciable, pudiendo distinguir claramente la estructura característica de la aleación AZ91 (Figura 3.30c).



(a)



(b)



(c)

Figura 3.30. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido para las aleaciones recicladas. (a) Sin desescoriado previo a la colada del metal. (b) Con desescoriado previo a la colada del metal. (c) Fusión de la aleación original AZ91.



### 3.3.3 Análisis de la composición química

En la Tabla 3.5 se muestran los valores de composición química de la aleación AZ91 (A) y AZ91 (B) especificadas por norma [5], los valores promedios obtenidos en la aleación reciclada, y los valores de la refusión de aleación de la carcasa a partir de trozos grandes, limpios y secos.

Tabla 3.5. Composición química de las aleaciones recicladas y según norma [5].

Condición de la Aleación	% en peso (mín. - máx.)								
	Al (± 0,06)	Zn (± 0,016)	Mn (± 0,009)	Fe (± 0,001)	Si (± 0,007)	Cu (± 0,001)	Ni (± 0,0006)	Otros	Mg
AZ91(A) normalizada	8,5- 9,5	0,45- 0,90	min. 0,170	0- 0,004	0-0,05	0-0,025	0-0,001	0-0,01	resto
AZ91(B) normalizada	8-10	0,3-1,0	-	0-0,03	0-0,3	0-0,20	0-0,01	0-0,01	resto
Recicladas*	8,80	0,627	0,230	0,017	0,334	0,124	0,009	0,014	89,84
Fusión de original a partir de trozos grandes, limpios y secos*	8,73	0,593	0,233	0,011	0,052	0,012	0,0002	0,017	90,35

\*Valores promedios de 10 chispas por muestra. El error en la medición está basado en el error de los patrones utilizados para la calibración del equipo (ver anexo II).

Tal como se deduce de los datos de la Tabla 3.5, las aleaciones recicladas presentaron valores que salen fuera de los rangos especificados por la norma. Probablemente algunas de las causas de forma individual o en conjunto, podrían atribuirse a:

- La pérdida por oxidación del magnesio durante el proceso de fusión produjo un incremento relativo del resto de los elementos de aleación.
- La composición química de los crisoles utilizados en los procesos de fusión (SAE 1010), pudo contaminar el baño líquido con productos de corrosión o mediante la difusión de ciertos elementos solubles en el metal líquido a la temperatura de trabajo. Ese factor podría estar relacionado con el incremento en Fe durante el reciclado.
- Se produzca contaminación con el aceite residual que puede contener compuestos a base de siliconas.
- Exista la posibilidad que las virutas de magnesio utilizadas como materia prima para los procesos de reciclado, provengan contaminadas con otros residuos sólidos, tales como virutas de aluminio o acero, que son producidas en los mismos centros de mecanizado que las aleaciones de magnesio. Esto podría estar relacionado con el incremento de Fe, Si, Cu y Ni.

### 3.3.4 Análisis de las propiedades mecánicas

En la Tabla 3.6 se presentan los valores promedio de las propiedades mecánicas, obtenidos para las virutas recicladas, aquellas refundidas con la aleación original a partir de trozos grandes, limpios y secos de las carcasas, junto a los valores especificados por norma para productos fundidos por gravedad en molde metálico [5]. Se puede observar que las aleaciones recicladas presentan valores por debajo de los especificados. Estos

bajos valores pueden ser atribuidos a la presencia de las porosidades e inclusiones, tal como fueron reveladas en el análisis metalográfico.

Tabla 3.6. Propiedades mecánicas de las aleaciones recicladas y según norma [5].

Aleación	Propiedades mecánicas <sup>†</sup>				
	$\sigma_{m\acute{a}x}$ [MPa] [ $\pm 0,5$ MPa]	$\sigma_{0,2}$ [MPa] [ $\pm 0,5$ MPa]	A [%] [ $\pm 0,02$ %]	HB [ $\pm 1$ HB]	Impacto [J] [ $\pm 0,1$ J]
AZ91 normalizada para colada por gravedad en coquilla metálica	$\geq 160$	$\geq 110$	$\geq 2$	55-70	3-6
Recicladas sin desescoriado	119,0	51,0	1,06	41	1,4
Recicladas con desescoriado	122,0	54,0	1,07	42	2,4
Fusión de original	162,0	110,0	2,02	65	3,1

<sup>†</sup> Los valores de referencia corresponden a la aleación AZ91 original, esto es, no reciclada, por lo que constituyen en realidad cotas superiores para las aleaciones recuperadas.

Para el caso de las aleaciones recicladas sin desescoriado previo se lograron mecanizar escasas muestras para ensayos mecánicos, debido principalmente al contenido de poros e inclusiones presentes en el metal. La Figura 3.31 muestra de forma ilustrativa la superficie de una probeta fracturada por impacto de un lingote obtenido con el método FV2 sin desescoriado previo. A simple vista se observan inclusiones de gran tamaño (~ 3 - 4 mm) (color negro), debido a la escoria que queda atrapada en el metal debido a la falta de limpieza, como la falta de separación entre el metal líquido y la escoria durante el proceso de fusión.



Figura 3.31. Superficie de fractura de una muestra ensayada por impacto para un lingote obtenido a partir del reciclado de virutas por el método FV2 sin desescoriado previo. A simple vista se observan inclusiones de gran tamaño (color negro).

### 3.3.5 Conclusiones del método FV2

Los resultados alcanzados en el reciclado de virutas de la aleación de magnesio AZ91 contaminadas con aceite, mediante protección frente a la oxidación con atmósfera de gas inerte Ar (grado 4.8) y mezclas de sales (ver Tabla 2.2), permitió determinar lo siguiente:

- La técnica de fusión permitió reciclar las virutas de la aleación de magnesio AZ91, la recuperación del metal promedió el  $67 \pm 7$  %. Realizando la fusión de trozos grandes, limpios y secos se obtuvo un rendimiento en la cantidad recuperada del 95

$\pm 2$  % en peso. La diferencia en los porcentajes de recuperación existentes, está asociado a la complejidad que presentan las virutas para su reciclado.

- Cuando no se efectuó un desescoriado del metal líquido previo a la colada, se obtuvo una estructura metalográfica con discontinuidades en forma de poros e inclusiones de gran tamaño ( $\sim 0,5$  mm a 7 mm), principalmente en la zona cercana a la superficie del lingote; mientras que en las muestras obtenidas con un desescoriado previo a la colada se observó que la cantidad de poros e inclusiones disminuyen notablemente.
- La composición química de la aleación reciclada a partir de virutas fue similar a la aleación de partida respecto a los principales aleantes (Al, Zn y Mn), teniendo un desajuste en los elementos de aleación Fe, Cu, Ni y Si.
- Las propiedades mecánicas obtenidas en las aleaciones recicladas estuvieron por debajo de las especificaciones normalizadas, lo cual se atribuye a las inclusiones y poros presentes.
- El método FV2 permitió explorar algunas variantes que posibilitaron mejorar el proceso operativo en las experiencias que se detallan a continuación mediante la fusión de virutas por el método FV3.

### 3.4 Reciclado de virutas por el método FV3

#### 3.4.1 Recuperación del metal

Una vez finalizada la exploración en el método FV2, se decidió efectuar algunas modificaciones para la fusión, que generaron un nuevo método de reciclado de virutas, denominado FV3. En este método se volvió a trabajar con la combinación de gas y sales como protección frente a la oxidación. Sin embargo, como gas protector se utilizó Ar de mayor pureza (Ar: 99,999 % mínimo en volumen) que aquél utilizado para el método FV2. Al mismo tiempo, se realizó un cambio en la composición química de las sales. Usando una nueva mezcla de sales que poseen mayor densidad que el magnesio líquido y este flota por encima de las sales fundidas. De esta manera, se buscó favorecer la separación entre el metal fundido y la escoria. Al mismo tiempo, se efectuó la incorporación de Mn por medio del uso de  $MnCl_2$  en la mezcla de sales, con el fin de controlar los niveles de Fe que contaminaron el metal reciclado en los métodos anteriores. Asimismo, se decidió incrementar la temperatura de trabajo a 850 °C, que además fue la misma que se utilizó para colar el metal, con el fin de mejorar la separación entre la mezcla de sales y el metal fundido. En la Tabla 3.7 se presentan algunas variables, parámetros y resultados obtenidos en diferentes experiencias de fusión por el método FV3. Se observa un incremento en los valores de recuperación del metal respecto a los procesos anteriores. Además, los tiempos de proceso disminuyen considerablemente. Esto se debió al incremento en la temperatura de trabajo, a la disminución en los tiempos de homogenización del material previo a la colada y al colado directo del metal sin desescoriado previo.

Tabla 3.7. Variables, parámetros y resultados de las experiencias de reciclado por fusión.

Número de ensayo	Carga del crisol		Tiempo de operación [min]	Peso de metal obtenido [ $\pm 0,01$ g]	Rendimiento en el reciclado (calculado) [ $\pm 0,1$ %]
	Briquetas de magnesio [ $\pm 0,01$ g]	Mezcla de sales [%]			
1	419,18	10	40	341,97	81,6
2	451,52	10	35	382,02	84,6
3	420,00	10	27	317,42	75,6
4	496,00	12	19	407,80	82,2
5	471,50	10	41	349,91	74,2
6	490,05	10	32	394,86	80,6
7	552,92	12	32	451,90	81,7
8	332,38	12	28	299,95	90,2
9	330,57	10	17	255,12	77,2
10	499,00	12	35	449,11	90,0
Rendimiento promedio del reciclado para un intervalo de confianza del 95 %					82 $\pm$ 4 %

Podemos ver que existieron algunas variantes en los contenidos de sales de las experiencias. Esta variación en los contenidos de sales se realizó para ajustar el porcentaje a utilizar, de manera tal de disminuir su uso respecto a otros métodos de fusión conocidos. Se probaron contenidos del 12 % y 10 %. Con ambos porcentajes de sales no se observaba visualmente oxidación durante la fusión. De la misma manera, se buscó disminuir el tiempo de trabajo en algunas experiencias; inicialmente se usó un tiempo mayor, pero al trabajar con tiempos menores no se observaron variaciones considerables en el porcentaje de reciclado.

En la Figura 3.32 se muestran los resultados del rendimiento del reciclado, junto a la dispersión de los valores obtenidos para las diferentes experiencias de fusión mediante el método FV3. Los valores de recuperación promediaron un 82  $\pm$  4 %. Se observa un promedio en el rendimiento mayor, junto a una dispersión de los valores más confiable respecto al método FV2.

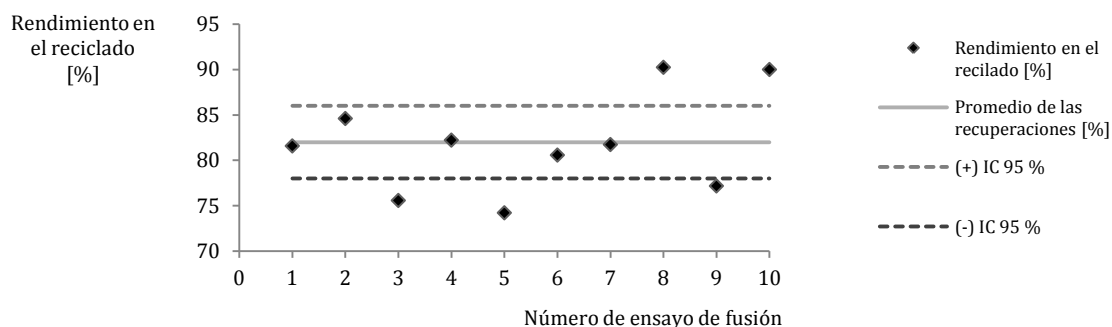


Figura 3.32. Resultados del rendimiento porcentual en la recuperación de la aleación mediante el proceso FV3. IC 95 % es el intervalo de confianza del 95 % de la media.

En la Figura 3.33 se muestra el aspecto visual de los lingotes obtenidos. Se observa una superficie del lingote con presencia de algunos restos de escoria adheridos.

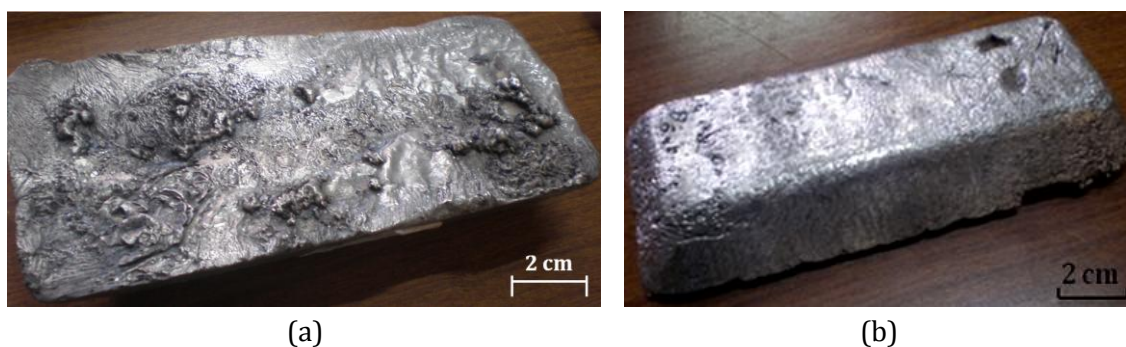


Figura 3.33. Aspecto visual de un lingote obtenido durante el reciclado por el método FV3. (a) Vista de la parte superior del lingote. (b) Vista de la parte inferior del lingote.

De la misma manera que en el método de reciclado FV1 y FV2, luego de realizar las experiencias de reciclado de las virutas, se llevó a cabo la refusión de la aleación AZ91 a partir de trozos grandes, limpios y secos de la carcasa de la cual provienen las virutas. Este procedimiento se realizó con la misma metodología utilizada para el reciclado de las virutas por el método FV3, se efectuaron 10 ensayos de fusión, se utilizó un 10 % de sales como protección y un tiempo de 30 min, correspondiente al tiempo promedio del método FV3. De esta manera se obtuvo un rendimiento en la cantidad recuperada del  $96 \pm 2$  % en peso (ver anexo I). Este resultado muestra que el método de fusión es útil para chatarra de fácil reciclado. Asimismo, la diferencia en los porcentajes de recuperación existentes entre el reciclado de chatarra clase 1, respecto a las virutas contaminadas con aceite (chatarra clase 5) se mostró más estrecha respecto a los métodos FV1 y FV2, dejando como evidencia una mejora sustancial en el método de reciclado de virutas.

En la Figura 3.34 se muestra el aspecto de un lingote obtenido en la fusión de la aleación original AZ91. Se observa un lingote con buen aspecto superficial, libre de sales u óxidos superficiales, con la presencia de algunos rechupes por contracción.

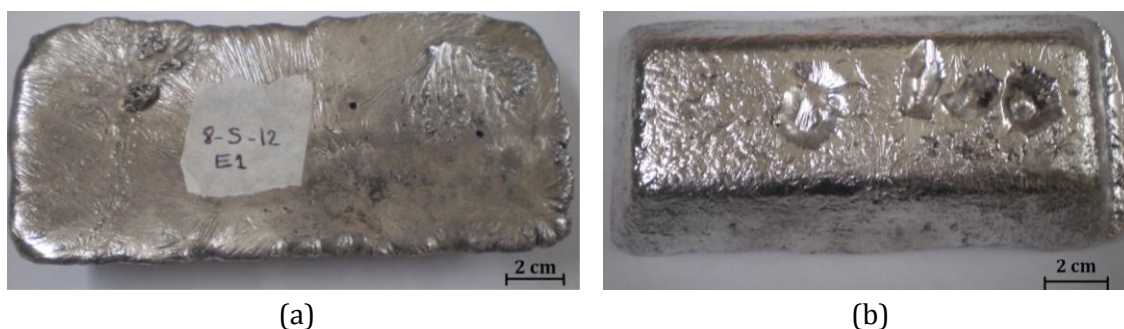


Figura 3.34. Aspecto visual de un lingote obtenido en la fusión de la aleación original AZ91. (a) Vista de la parte superior del lingote. (b) Vista de la parte inferior del lingote.

### 3.4.2 Análisis metalográfico

En la Figura 3.35 se muestran macrográficas de las aleaciones obtenidas. En la Figura 3.35a se muestra la macrografía de la aleación reciclada a partir de las virutas, donde se puede observar de forma particular la zona superior del lingote (región de *rechupe*), la cual muestra una acumulación de poros e inclusiones cerca de la superficie. En la Figura 3.35b y Figura 3.35c, se pone de manifiesto la presencia de poros e inclusiones (tamaño  $\leq 1$  mm) en la zona superior del lingote, mediante un ataque químico selectivo. La presencia de estas inclusiones y poros en la zona superior del lingote está relacionada con el proceso de solidificación, debido a que esta zona es la última en solidificar, produciéndose un *rechupe* por contracción, que puede arrastrar los compuestos y fases de menor densidad o menor punto de fusión para acumularse. Las muestras de aleaciones recicladas a partir de trozos grandes, limpios y secos de la aleación original de las virutas, presentaron poros e inclusiones aisladas sin acumularse en la zona superior del lingote (Figura 3.35d). Por lo tanto, puede pensarse que durante el proceso de reciclado de las virutas no se produce una buena desgasificación y limpieza eficiente del metal.

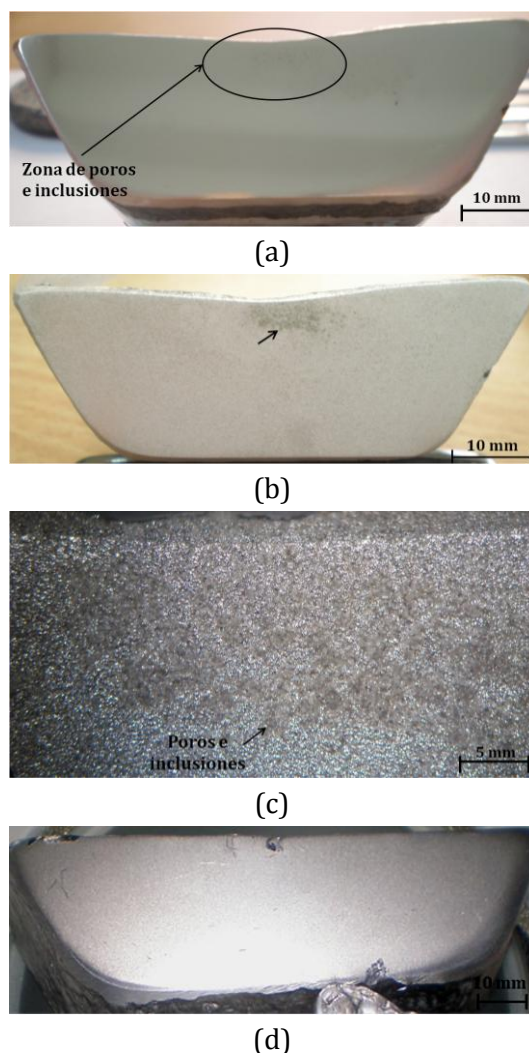


Figura 3.35. Macrografía de las aleaciones recicladas. (a) Observación a simple vista de la sección transversal del lingote. (b) Observación a simple vista, ataque: acetic glycol. (c) Ídem a (b), observada con lupa estereoscópica en la zona superior y central del lingote. (d) Sección transversal del lingote obtenido por refusión de trozos grandes, limpios y secos de la aleación original AZ91, ataque: acetic glycol.

En la Figura 3.36 se muestran micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido. En la Figura 3.36a se muestra la microestructura en la zona cercana a la superficie del lingote. Se observa la mayor concentración de microporosidades e inclusiones observadas previamente en forma macroscópica. En la Figura 3.36b se muestra la zona central de la sección transversal del lingote. Se observa la microestructura característica de la aleación AZ91, formada por la matriz de Mg ( $\alpha$ ) en color gris oscuro y el constituyente eutéctico formado por el compuesto  $Mg_{17}Al_{12}$  en color gris claro [20]. En la Figura 3.36c una zona correspondiente a la micrografía de la Figura 3.36b, donde se efectuó un análisis mediante espectrometría de rayos X con una sonda EDS. Se puede observar una línea de sondeo que muestra la variación de la composición química de la estructura a lo largo de la misma. La línea tiene un largo de 180  $\mu m$ , atravesando la matriz de Mg ( $\alpha$ ) (gris oscuro) y el eutéctico que rodea la matriz, conteniendo Mg, Al y Zn. Por

otra parte, a la distancia de 80  $\mu\text{m}$ , la línea corta una partícula que produce un pico en los elementos Mn y Al.

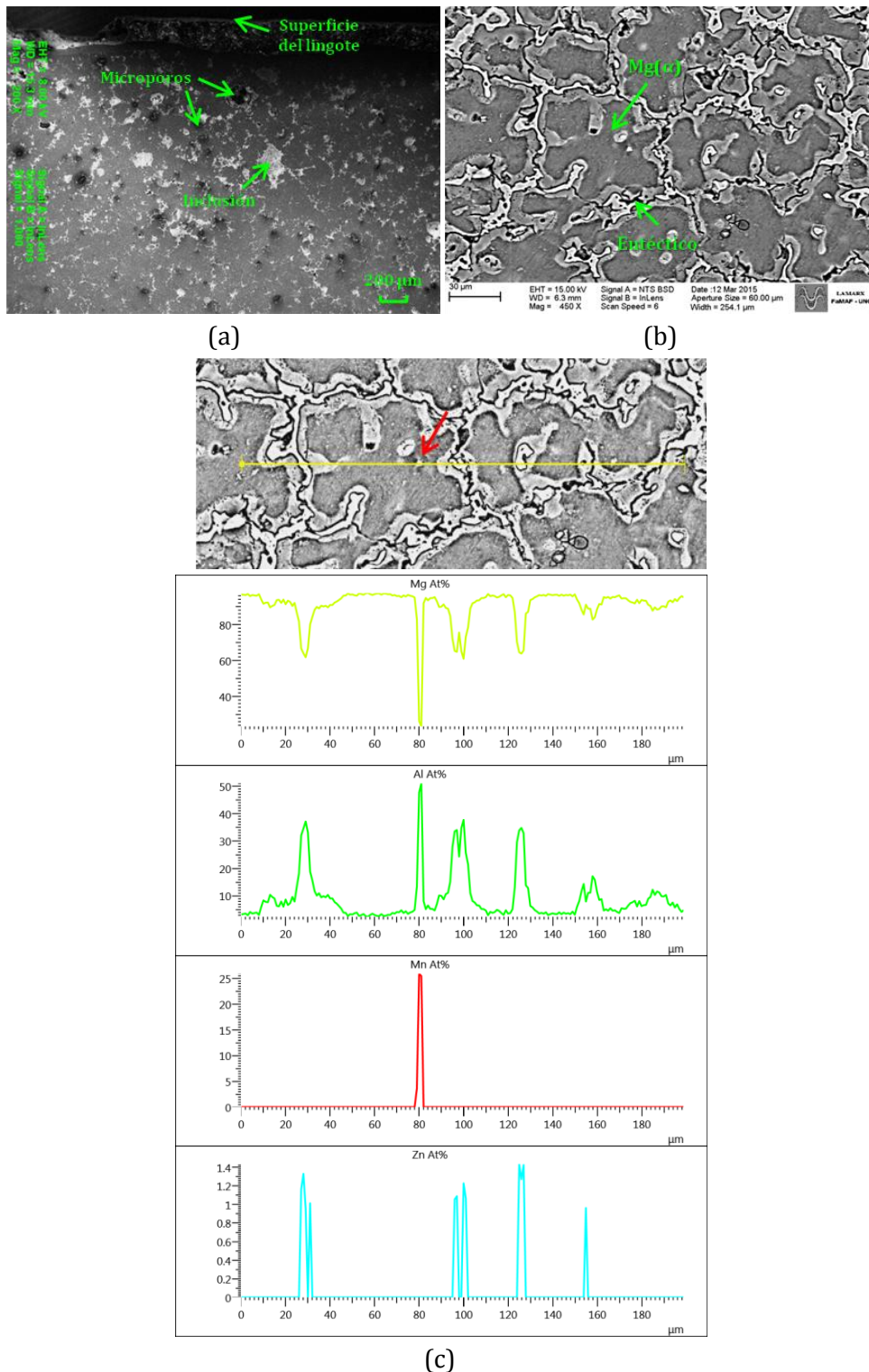


Figura 3.36. Aleación reciclada observada por microscopía electrónica de barrido y sonda de análisis por rayos X (SEM-EDS). (a) Zona cercana a la superficie del lingote. (b) Zona central de la sección transversal del lingote. (c) Ídem a (b), donde se efectuó un análisis de composición química mediante el sondeo en la trayectoria de una línea.



En la Figura 3.37a se muestra una microfotografía SEM de la zona central de la sección transversal del lingote. Podemos observar la presencia una fase dispersa que mediante una comparación morfológica podrían corresponderse con una fase de  $\text{Al}_4\text{Mn}$ , la cual es posible encontrar en algunas condiciones de enfriamiento rápido (enfriamiento fuera del equilibrio), que ha sido reportado y estudiado microscópicamente por otros autores [93]. En la Figura 3.37b se muestra una partícula observadas en la Figura 3.37a, y el espectro de rayos X obtenido con una sonda EDS adosada al microscopio electrónico. Allí se pone de manifiesto la composición química de la partícula, donde los principales elementos observado son Al y Mn, que podrían corresponder a la fase de no-equilibrio  $\text{Al}_4\text{Mn}$ . En la Figura 3.37c, se muestra un mapa de composición química de la partícula, donde se puede observar la composición química y la distribución de los elementos Al y Mn en la fase observada.

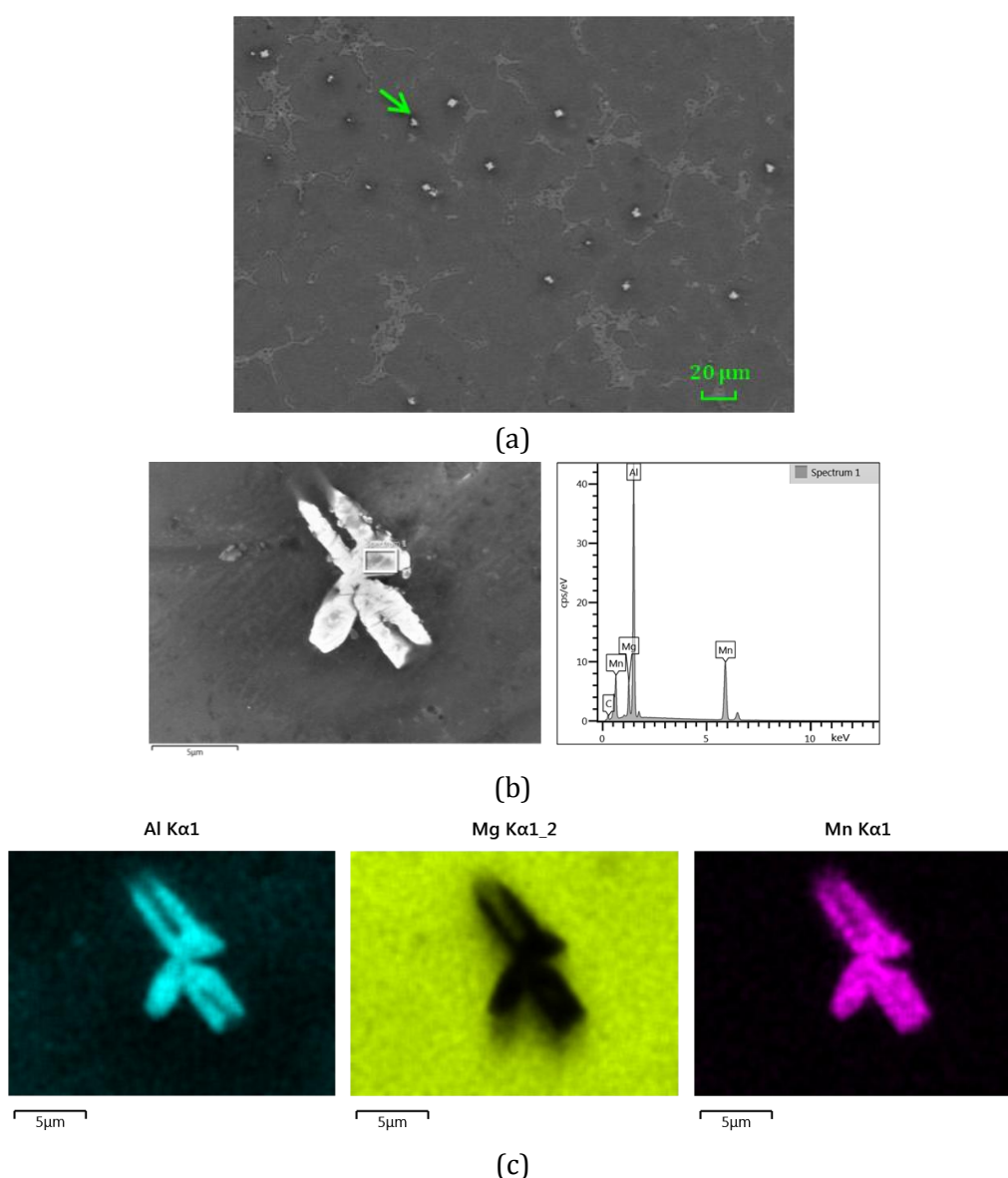


Figura 3.37. Aleación reciclada analizada mediante SEM-EDS. (a) Zona central de la sección transversal del lingote. (b) Imagen de la partícula de interés junto al espectro de análisis por rayos X de la misma. (c) Mapa de composición química de la partícula de interés.

En la Figura 3.38 podemos ver la microestructura de la aleación original refundida, obtenida por microscopía electrónica de barrido. Se observa la estructura característica de la aleación AZ91, compuesta por la matriz de Mg ( $\alpha$ ) (gris oscuro) y el eutéctico (color gris claro) [20]. Además, puede observarse una superficie libre de inclusiones o microporos.

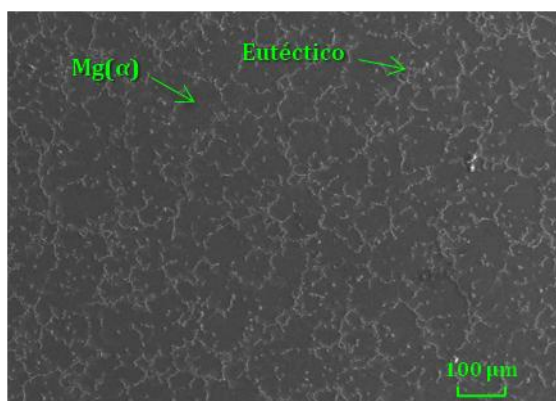


Figura 3.38. Aleación original AZ91 refundida a partir de trozos grandes, limpios y secos.

### 3.4.3 Análisis de la composición química

En la Tabla 3.8 se muestran los valores de composición química de la aleación AZ91 (A) y AZ91 (B) especificadas por norma [5], los valores promedios obtenidos en la aleación reciclada, y los valores de la refusión de aleación a partir de trozos grandes, limpios y secos.

Tabla 3.8. Composición química de las aleaciones recicladas y especificada por norma [5].

Condición de la Aleación	Elementos (mín. - máx.) (% en peso)								
	Al ( $\pm 0,06$ )	Zn ( $\pm 0,016$ )	Mn ( $\pm 0,009$ )	Fe ( $\pm 0,001$ )	Si ( $\pm 0,007$ )	Cu ( $\pm 0,001$ )	Ni ( $\pm 0,0006$ )	Otros	Mg
AZ91(A) normalizada	8,5-9,5	0,45-0,90	mín. 0,17	0-0,004	0-0,05	0-0,025	0-0,001	0-0,01	resto
AZ91(B) normalizada	8-10	0,3-1,0	-	0-0,03	0-0,3	0-0,20	0-0,01	0-0,01	resto
Recicladas*	8,53	0,650	1,100	0,005	0,050	0,031	0,0010	0,01	89,62
Fusión de original a partir de trozos grandes, limpios y secos*	8,73	0,590	0,230	0,011	0,053	0,012	0,0002	0,017	90,35

\*Valores promedios de 10 chispas por muestra. El error en la medición está basado en el error de los patrones utilizados para la calibración del equipo (ver anexo II).

Se observa que la composición química de las aleaciones recicladas no se encuentra completamente dentro de los valores especificados. Existe un desajuste principalmente en el Cu. Por otro lado, se puede observar el elevado contenido de Mn, el cual podría atribuirse al íntimo contacto de la superficie de las virutas con el  $MnCl_2$  que contiene la mezcla de sales utilizadas para la fusión, la cual tuvo como objetivo disminuir el contenido de Fe.

Por otra parte, la aleación refundida a partir de trozos grandes, limpios y secos presenta un elevado contenido de Fe. Además, si bien se observa un incremento en el

contenido de Mn respecto a la norma, es menor que las aleaciones recicladas a partir de las virutas. Este incremento en el Fe y el valor más bajo de Mn, podría deberse a que los trozos grandes refundidos, poseen menor superficie de contacto con las sales, y podrían estar reaccionando de manera menos eficiente que en el caso de las virutas, que poseen mayor superficie de contacto con las sales fundidas.

### 3.4.4 Análisis de las propiedades mecánicas

La Tabla 3.9 muestra valores promedio de las propiedades mecánicas de las diferentes aleaciones recicladas, obtenidos en ensayos de tracción, dureza y choque, junto a los especificados por norma para aleaciones de magnesio coladas por gravedad en coquilla metálica [5].

Tabla 3.9. Propiedades mecánicas de las aleaciones recicladas y según norma [5].

Aleación	Propiedades mecánicas <sup>†</sup>				
	$\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] [ $\pm 0,5$ MPa]	$\sigma_{0,2}$ [MPa] [ $\pm 0,5$ MPa]	A [%] [ $\pm 0,02$ %]	HB [ $\pm 1$ HB]	Impacto [J] [ $\pm 0,1$ J]
AZ91 normalizada para colada por gravedad en coquilla metálica	$\geq 160$	$\geq 110$	$\geq 2$	55-70	3-6
Recicladas	152,0	99,0	1,70	55	2,8
Fusión de original	161,0	110,0	2,00	67	3,0

<sup>†</sup> Los valores de referencia corresponden a la aleación AZ91 original, esto es, no reciclada, por lo que constituyen en realidad cotas superiores para las aleaciones recuperadas.

Como se observa en la Tabla 3.9, las aleaciones obtenidas a partir de la refusión de trozos grandes, limpios y secos de la aleación AZ91 cumplen con las especificaciones por norma. Sin embargo, las aleaciones recicladas presentan valores por debajo de los especificados. Estos bajos valores pueden ser atribuidos a la presencia de las porosidades e inclusiones, tal como fueron reveladas en el análisis metalográfico.

### 3.4.5 Conclusiones del método FV3

Los resultados alcanzados en el reciclado de virutas de la aleación de magnesio AZ91 contaminadas con aceite, mediante protección frente a la oxidación con atmósfera de gas inerte Ar (grado 5.0) y mezcla de sales alternativas (ver Tabla 2.2), permitió determinar lo siguiente:

- La técnica de fusión estudiada fue eficiente ya que permitió obtener un porcentaje considerable de metal recuperado, que se ha incrementado hasta valores que promediaron el  $82 \pm 4$  % de recuperación. Los cuales fueron superiores a los obtenidos en los métodos FV1 y FV2. Al mismo tiempo, la refusión de la aleación original a partir de trozos grandes, limpios y secos presentó un rendimiento en la

cantidad recuperada del  $96 \pm 2$  % en peso. Este resultado muestra una menor diferencia en los porcentajes de recuperación existentes entre el reciclado de chatarra clase 1, respecto a las virutas que el obtenido en los métodos FV1 y FV2, evidenciando una mejora sustancial en el método de reciclado de virutas.

- El tiempo de operación de esta técnica promedió los 30 minutos. En técnicas anteriores los tiempos rondan los 37-40 minutos. Esta mejora se debió al incremento en la temperatura de trabajo ( $850$  °C), a la disminución del tiempo de homogenización, ya que había una rápida separación entre el metal y la escoria por diferencia de densidad, así como a la colada directa del metal sin previo desescoriado.
- La estructura metalográfica de la aleación reciclada reveló una estructura característica de esta familia de aleaciones. Sin embargo, se observó una concentración de poros e inclusiones no metálicas en la zona central y superior del lingote (región de *rechupe*), con tamaños  $\lesssim 1$  mm. Además, se detectó la presencia de inclusiones que podría corresponder con la fase  $MnAl_4$ , la cual se ha encontrado en ciertas condiciones de enfriamiento rápido [93].
- El análisis de la composición química mostró un incremento en el contenido de Mn, posiblemente por la composición química de las sales utilizadas. Además, se observó una disminución de los contenidos de Fe, Cu y Ni respecto a las técnicas de reciclado FV1 y FV2; pero la composición química de la aleación reciclada por el método FV3 se encontró fuera de los rangos especificados según norma para lingotes de la aleación AZ91(A).
- El análisis de las propiedades mecánicas reveló que las aleaciones obtenidas a partir de la refusión de trozos grandes, limpios y secos de la aleación AZ91 cumplen con las especificaciones por norma. Sin embargo, las aleaciones recicladas presentan valores por debajo de los especificados. Estos bajos valores pueden ser atribuidos a la presencia de las porosidades e inclusiones, tal como fueron reveladas en el análisis metalográfico.

### 3.5 Purificación y desgasificación por el método FV3-PyD

#### 3.5.1 Recuperación del metal

A partir del análisis de los resultados del método FV3, se decidió realizar una limpieza de las impurezas y porosidades que se detectaron en la estructura metalográfica de las aleaciones recicladas. Para ello, se llevó a cabo, el método combinado FV3-PyD. Este método consistió en la purificación y desgasificación por refusión de las aleaciones recicladas por el método de fusión FV3 bajo una atmósfera protectora de gas Ar (Ar: 99,999 % mínimo en volumen), y se utilizó una mezcla de sales diferente a la utilizada en los métodos FV1, FV2 y FV3, donde se incorporó tetraborato de sodio o bórax ( $Na_2B_4O_7$ ), la cual es considerada como una sal fundente y purificadora, aporta boro al baño líquido, el cual reacciona con el hierro disuelto para formar boruro de hierro que pasa a formar parte

de la escoria [78]. La cantidad y la composición química de las sales están definidas en la Tabla 2.2 y es una mezcla de sales desarrollada y probada por primera vez en esta tesis.

El número de experiencias de fusión con el método FV3-PyD fue menor que en los métodos anteriores, porque parte de los lingotes de la aleación obtenida con el método FV3 se mecanizó para obtener muestras, produciendo nuevamente virutas, las cuales no se utilizaron en la purificación y desgasificación. Es decir, solo se utilizaron restos de lingotes obtenidos previamente por el método FV3, como se puede ver en la Figura 2.20.

En la Tabla 3.10 se presentan algunas variables, parámetros y resultados obtenidos en diferentes experiencias de purificación y desgasificación de las aleaciones que fueron recicladas mediante el método FV3. Se observa que los valores de recuperación del metal se incrementaron respecto a los procesos anteriores, lo cual puede atribuirse a que en estas experiencias se utilizaron trozos grandes, limpios y secos de los lingotes obtenidos en el método de reciclado FV3.

Tabla 3.10. Variables, parámetros y resultados en la purificación y desgasificación.

Número de ensayo	Carga del crisol		Tiempo de operación [min]	Peso de metal obtenido [± 0,01 g]	Rendimiento en la purificación y desgasificación (calculado) [± 0,1 %]
	Lingotes reciclados [± 0,01 g]	Mezcla de sales [%]			
1	519,33	10	43	469,64	90,4
2	589,68	10	36	528,20	89,6
3	578,72	10	30	509,70	88,1
4	404,80	10	31	331,56	81,9
5	394,84	10	25	350,50	88,8
6	399,14	10	27	389,42	97,6
Rendimiento promedio en la etapa de purificación y desgasificación para un intervalo de confianza del 95 %					89 ± 4 %

En la Figura 3.39 se muestran los resultados del rendimiento en la etapa de purificación y desgasificación en las diferentes experiencias. Se observa una recuperación que promedió un 89 ± 4 %, junto a una dispersión de los valores igual a la obtenida en el método FV3 (± 4 %). Considerando la recuperación obtenida en el método FV3 y en la etapa posterior de purificación y desgasificación, puede estimarse como rendimiento global del proceso combinado FV3-PyD un porcentaje del orden del 73 ± 9 %, calculado mediante la ecuación 3.1 y la ecuación 3.2. En la Figura 3.40 se muestra el aspecto visual de los lingotes obtenidos. Se observa un lingote con buen aspecto visual, sin presencia de escorias o sales en su superficie.

$$\text{Rendimiento FV3 - PyD [\%]} = \frac{\text{Rendimiento FV3 [\%]} \times \text{Rendimiento etapa PyD [\%]}}{100 [\%]} \quad (3.1)$$

$$\text{IC FV3 - PyD} = \left( \frac{\text{IC FV3}}{\text{Rendimiento FV3}} + \frac{\text{IC PyD}}{\text{Rendimiento PyD}} \right) \times 100 [\%] \quad (3.2)$$

Donde IC FV3, es el intervalo de confianza del porcentaje de reciclado obtenido con el método FV3 e IC PyD es el intervalo de confianza del porcentaje recuperado en la etapa de purificación y desgasificado.

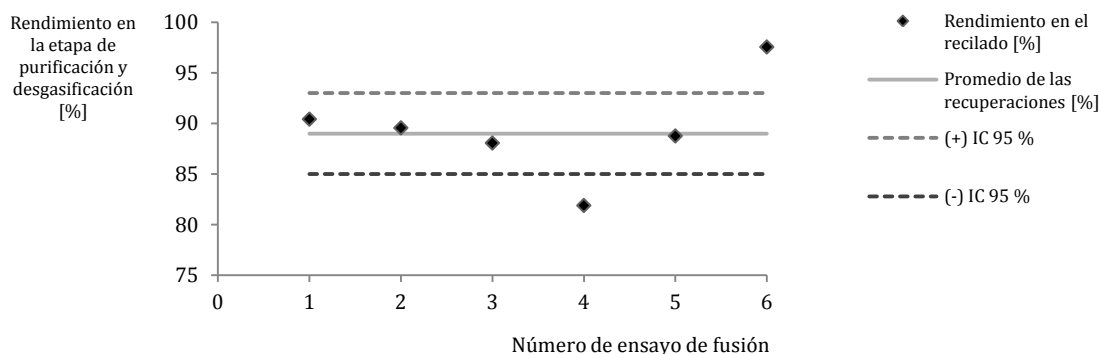


Figura 3.39. Resultados del rendimiento porcentual en la recuperación de la aleación mediante la etapa de purificación y desgasificación del método combinado FV3-PyD. IC 95 % es el intervalo de confianza del 95 % de la media.



(a)



(b)

Figura 3.40. Aspecto visual de un lingote obtenido durante el proceso de purificación y desgasificación. (a) Vista de la parte superior. (b) Vista de la parte inferior.

### 3.5.2 Análisis metalográfico

En la Figura 3.41 se muestra la macrografía de la sección transversal de un lingote obtenido luego de la purificación y desgasificación. En la Figura 3.41a se muestra una macrografía a simple vista de la sección transversal del lingote. Se observa una superficie libre de poros e inclusiones macroscópicas. En la Figura 3.41b se muestra la misma macrografía de la Figura 3.41a, utilizando un ataque químico selectivo, donde se observa que la superficie sigue libre de poros e inclusiones que puedan apreciarse a simple vista.

La Figura 3.41c muestra una magnificación mediante lupa estereoscópica de la zona superior y central del lingote. Se observa una macroestructura donde se evidencia la ausencia de porosidades e inclusiones grandes.

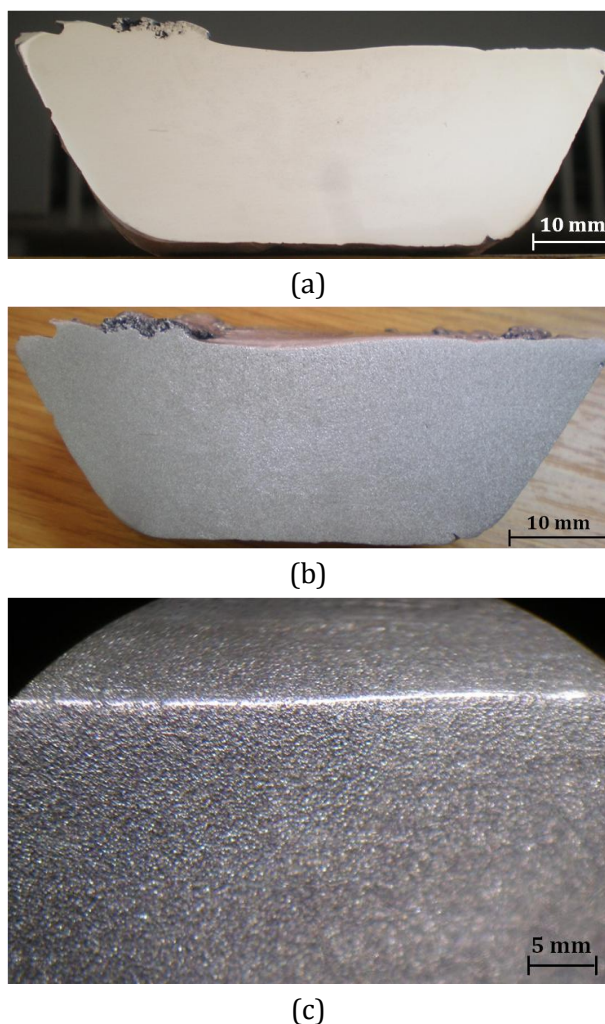
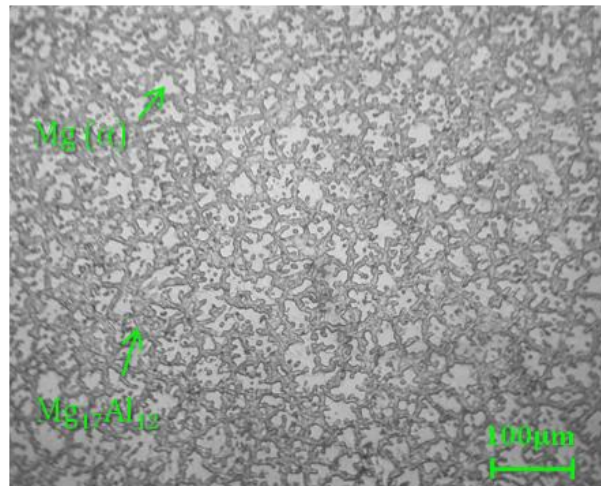
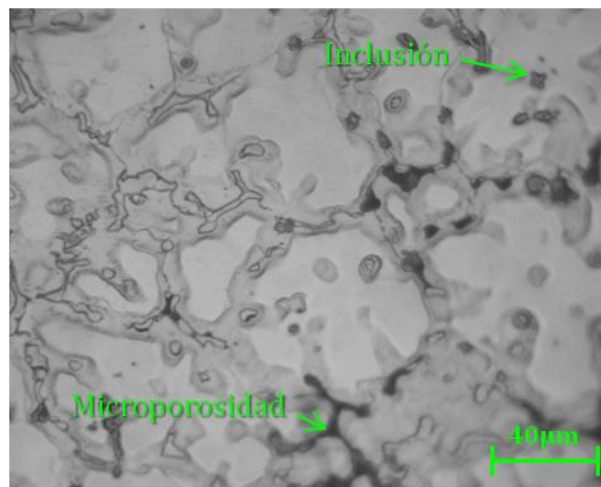


Figura 3.41. Macrografía de la aleación purificada y desgasificada. (a) Macrografía a simple vista de la sección transversal del lingote. (b) Ídem a imagen (a), con ataque químico de acetic glycol. (c) Zona superior y central del lingote, ataque: acetic glycol.

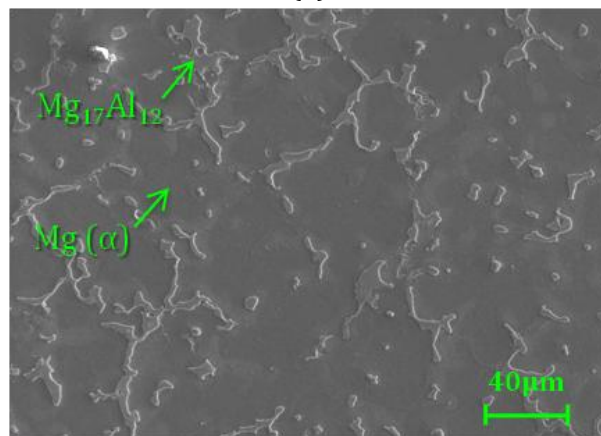
En la Figura 3.42 se muestra la microestructura de la aleación purificada y desgasificada. La Figura 3.42a muestra la microestructura en la zona cercana a la superficie del lingote con baja magnificación, obtenida por microscopía óptica. Se observa una estructura homogénea, característica de la aleación AZ91 (ver Figura 3.17). En la Figura 3.42b se muestra la misma zona que la Figura 3.42a con mayor magnificación. Se observa algunos microporos interdendríticos e inclusiones como el  $MnAl_4$  en menor cantidad que los observados en las aleaciones recicladas por el método FV3. La Figura 3.42c muestra una micrografía obtenida por microscopía electrónica de la zona central del lingote. Se puede ver la estructura dendrítica característica de la aleación AZ91, compuesta por la matriz de Mg ( $\alpha$ ) (color gris oscuro) y de color más claro se observó el constituyente eutéctico ( $Mg_{17}Al_{12}$ ). En esta zona del lingote no se observaron microporos ni inclusiones.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.42. Aleación purificada y desgasificada. (a) Micrografía óptica de la zona cercana a la superficie del lingote con baja magnificación, ataque: acetic glycol. (b) Ídem a imagen (a) con mayor magnificación. (c) Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido en la zona central del lingote.



### 3.5.3 Análisis de composición química

En la Tabla 3.11 se muestran los resultados obtenidos en el análisis químico de las aleaciones purificadas y desgasificadas, en comparación con los valores de composición química de los lingotes de primera fusión (reciclados por el método FV3) y los valores de composición química estandarizados [5].

Tabla 3.11. Composición química de las aleaciones recicladas, purificadas y estándares [5].

Condición de la Aleación	Elementos (mín. - máx.) (% en peso)								
	Al (± 0,06)	Zn (± 0,016)	Mn (± 0,009)	Fe (± 0,001)	Si (± 0,007)	Cu (± 0,001)	Ni (± 0,0006)	Otros	Mg
AZ91(A) normalizada	8,5-9,5	0,45-0,90	mín. 0,17	0-0,004	0-0,05	0-0,025	0-0,001	0-0,01	resto
AZ91(B) normalizada	8-10	0,3-1,0	-	0-0,03	0-0,3	0-0,20	0-0,010	0-0,01	resto
Recicladas (método FV3)*	8,53	0,650	1,100	0,005	0,050	0,031	0,0010	0,01	89,62
Purificadas y desgasificadas*	8,51	0,640	0,660	0,009	0,070	0,032	0,0040	0,01	90,06

\*Valores promedios de 10 chispas por muestra. El error en la medición está basado en el error de los patrones utilizados para la calibración del equipo (ver anexo II).

Se puede observar que la composición química obtenida en el proceso de purificación y desgasificación mediante una refusión de las aleaciones recicladas por el método FV3, mostraron una disminución del contenido de Mn. Por otro lado, los contenidos de Fe, Cu, Ni y Si sufrieron un pequeño incremento respecto al método FV3. Asimismo, el contenido de Al se encontró en el límite inferior. El incremento de Cu puede considerarse indistinguible respecto al error en la medición, por lo tanto su variación no representa un aumento sustancial. El incremento de Fe, Ni y Si puede asociarse a dos factores. Un factor podría asociarse al material utilizado en el crisol (AISI 310) que contiene dichos elementos como parte de la aleación y podrían estar difundiendo hacia el metal líquido. Otro factor que podría generar el incremento de Fe, Cu, Ni y Si, es la disminución relativa del Mn a valores de prácticamente la mitad, respecto al método FV3, que pudo modificar el porcentaje relativo del resto de los elementos de la aleación.

En caso de que el contenido de Fe exceda el 0,005 % en peso, se permite una relación entre Fe/Mn que no exceda el 0,032, como está estipulado por norma [5]. Para este caso tenemos  $0,009 \% / 0,660 \% = 0,014$ , lo cual cumpliría con la normativa vigente.

### 3.5.4 Análisis de las propiedades mecánicas

En la Tabla 3.12 se presentan valores promedio de las propiedades mecánicas de las diferentes aleaciones recicladas por el método FV3 (primera fusión) y los valores obtenidos para las aleaciones purificadas y desgasificadas (método FV3-PyD), conseguido en ensayos de tracción, dureza y choque, junto a los especificados por norma para fundición por gravedad en molde metálico [5].

Tabla 3.12. Propiedades mecánicas de aleaciones recicladas, purificadas y estándares [5].

Aleación	Propiedades mecánicas <sup>†</sup>				
	$\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] [ $\pm 0,5$ MPa]	$\sigma_{0,2}$ [MPa] [ $\pm 0,5$ MPa]	A [%] [ $\pm 0,02$ %]	HB [ $\pm 1$ HB]	Impacto [J] [ $\pm 0,1$ J]
AZ91 normalizada para colada por gravedad en coquilla metálica	$\geq 160$	$\geq 110$	$\geq 2$	55-70	3-6
Recicladas de primera fusión (método FV3)	152,0	99,0	1,70	55	2,8
FV3-PyD (purificadas y desgasificadas)	162,0	111,0	2,00	68	3,2

<sup>†</sup> Los valores de referencia corresponden a la aleación AZ91 original, esto es, no reciclada, por lo que constituyen en realidad cotas superiores para las aleaciones recuperadas.

Como se observa, las aleaciones recicladas por el método FV3 presentaron valores por debajo de los especificados, estos valores podrían ser atribuidos a la presencia de las porosidades e inclusiones no metálicas, tal como fueron reveladas en los análisis metalográficos (sección 3.4.2). Por otra parte, las aleaciones que han sido purificadas y desgasificadas, presentaron valores de las propiedades mecánicas dentro de las especificaciones. Esta mejora puede atribuirse a la disminución de porosidades e inclusiones que se produjo con la purificación y desgasificación de las aleaciones recicladas. Sin embargo, los valores obtenidos se encuentran cerca de los límites inferiores y debería estudiarse la influencia de algunas variables o parámetros, tales como la velocidad de enfriamiento durante la colada; la cantidad, tamaño y distribución de discontinuidades presentes (poros e inclusiones); y la influencia de los desajustes en la composición química con los valores de las propiedades mecánicas.

### 3.5.5 Conclusiones del método FV3-PyD

Luego de realizar las experiencias de purificación y desgasificación de las aleaciones recicladas en el método FV3, mediante protección frente a la oxidación con atmósfera de gas inerte Ar (grado 5.0), el uso de sales (ver Tabla 2.2) y la inyección de Ar, permitió determinar lo siguiente:

- La etapa de purificación y desgasificación estudiada fue eficiente, ya que permitió obtener un rendimiento del proceso de fusión considerable ( $89 \pm 4$  % de recuperación). Lo cual representa de forma global un 73 % de recuperación del metal para el método combinado FV3-PyD.
- El tiempo de operación de esta técnica promedió los 32 minutos. Lo cual, por ejemplo, se encuentra dentro de los tiempos utilizados en procesos similares para la purificación en la industria del magnesio secundario (2 a 35 min) [94]. Asimismo, otros trabajos muestran que el caudal de insuflado de Ar de 2 l/min es el óptimo para la purificación de la aleación AZ91 [95].
- La estructura metalográfica de las aleaciones purificadas y desgasificadas revelaron la estructura característica de esta familia de aleaciones. Se logró disminuir considerablemente el contenido de poros respecto a los procesos anteriores. Además, se logró disminuir el contenido de inclusiones que se observaban en mayor cantidad en el método FV3. En algunos casos se observaron inclusiones de compuestos intermetálicos de gran tamaño y microporosidades interdendríticas.
- El análisis de la composición química mostró una mejora en cuanto a la disminución del contenido de Mn, no así para el caso del Fe, Cu, Ni y Si que se incrementaron levemente en relación a la composición química inicial de los lingotes obtenidos en el reciclado por el método FV3. Sin embargo, la norma permite una relación máxima Fe/Mn que se cumple en este método [5].
- El análisis de las propiedades mecánicas puso en evidencia un incremento de los valores obtenidos, respecto a los de la aleación de partida, obtenida en el reciclado de las virutas. Las propiedades mecánicas, tales como resistencia máxima a la rotura ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ), límite práctico de fluencia ( $\sigma_{0,2}$ ), dureza, alargamiento porcentual y la resistencia al impacto, se encontraron dentro de las especificaciones. El incremento de los valores puede atribuirse a la disminución de porosidades e inclusiones que produjo la purificación y desgasificación. Si bien los valores obtenidos se encuentran cerca de los límites inferiores, debe considerarse que los valores de referencia corresponden a la aleación AZ91 original (no reciclada).

### 3.6 Análisis comparativo de los métodos de reciclado

La comparación se realizó para evaluar los métodos de reciclado desde una perspectiva técnica, determinando así la eficiencia del método que mejor se adecuó al reciclado de las virutas de magnesio de la aleación AZ91 para satisfacer la cantidad y calidad del material recuperado. La cantidad se mide por el porcentaje de recuperación de la aleación. La calidad, por otra parte se determina por las características químicas y mecánicas exigidas por los estándares internacionales.

#### 3.6.1 Comparación de la recuperación del metal

En la Figura 3.43 se muestra una comparación entre los porcentajes de recuperación del metal por cada método de reciclado y aquellos obtenidos por estudios de otros autores [55, 66]. Además, en la Figura 3.43 se exponen los valores de los porcentajes de recuperación obtenidos por cada método reciclado estudiado en el presente trabajo, pero realizando la fusión de chatarra grande, limpia y seca (clase 1), mostrando que los métodos son adecuados para reciclar magnesio y que las diferencias en los porcentajes de recuperación deben atribuirse a la chatarra que se encuentra contaminada con aceite y en forma de virutas. El método de reciclado que menor porcentaje de reciclado de virutas logró, fue el FV2. Por otra parte, el método FV1 fue el que tuvo una recuperación del metal con la incertidumbre más estrecha ( $70 \pm 1 \%$ ); sin embargo, el método FV3 es aquél que mostró el mayor porcentaje de recuperación ( $82 \pm 4 \%$ ). Asimismo, se determinó posteriormente que el método combinado FV3-PyD, con una recuperación del  $73 \pm 9 \%$  es aquél que arrojó resultados de composición química y propiedades mecánicas que logra encuadrar la aleación obtenida dentro de la norma.

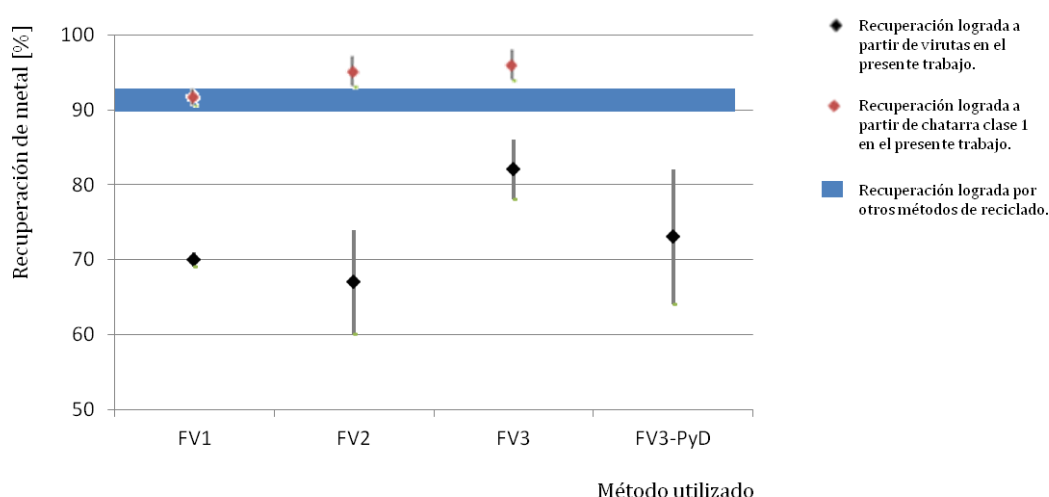


Figura 3.43. Comparación de la recuperación porcentual de metal en cada método de reciclado y valores obtenidos por otros autores para el reciclado de virutas usando otra metodología, que implica utilización de acetona, gases nocivos, pie de baño y tecnologías de fusión de mayor complejidad [55, 66].

### 3.6.2 Comparación de la composición química

En los diagramas de la Figura 3.44 puede verse la variación de los elementos químicos de las aleaciones recicladas por los diferentes métodos y los estandarizados por norma. Se observa que los porcentajes principales que definen la aleación de magnesio AZ91 (Al y Zn) se encuentran dentro de los valores estandarizados para la aleación AZ91(A) *para todos los métodos de reciclado*. Si se aplica un criterio más exigente en el caso del método FV3-PyD el valor del Al se encuentra muy cerca del límite inferior, no obstante esto, debemos rescatar que este valor cumple ampliamente con la norma para la aleación AZ91(B).

El contenido de Mn y Fe en los diferentes métodos varió notablemente. El método FV3 cumple con la norma para los contenidos de Fe, pero no cumple para el manganeso. Sin embargo, si los contenidos de Fe exceden el 0,005 % en peso, se permite una relación entre Fe/Mn que no exceda el 0,032. De esta forma, la relación Fe/Mn en el método FV3-PyD ( $0,009\% / 0,660\% = 0,014$ ) cumple con la norma [5]. Por otro lado, el contenido de Si solo se cumplió en el método FV3 para la norma de la aleación de alta pureza AZ91(A). Pero, en el caso del método FV3-PyD, el contenido de Si cumple para la normativa de la aleación AZ91(B).

El Cu y el Ni mostraron un incremento en todos los métodos de reciclado, respecto a la norma para la aleación de alta pureza AZ91(A), excepto para el método FV3, donde el Ni se mantuvo invariante. Como se estudió en los antecedentes, tanto el Cu como el Ni no pueden ser eliminados por métodos convencionales y la única manera de disminuir sus contenidos es por dilución con aleaciones de magnesio libre de Cu y Ni, obtenidas por destilación [7, 17]. A pesar de ello, los contenidos de Ni y Cu obtenidos en las aleaciones recicladas por los distintos métodos, cumplen con lo especificado para la aleación de menor pureza AZ91(B).

Para la suma de las trazas de diferentes elementos considerados como “otros” en la norma, se cumplió con lo exigido en todos los métodos de reciclado. El resto de la aleación está compuesta por magnesio, que se encuentra próximo al 90 % en peso para todas aleaciones obtenidas.

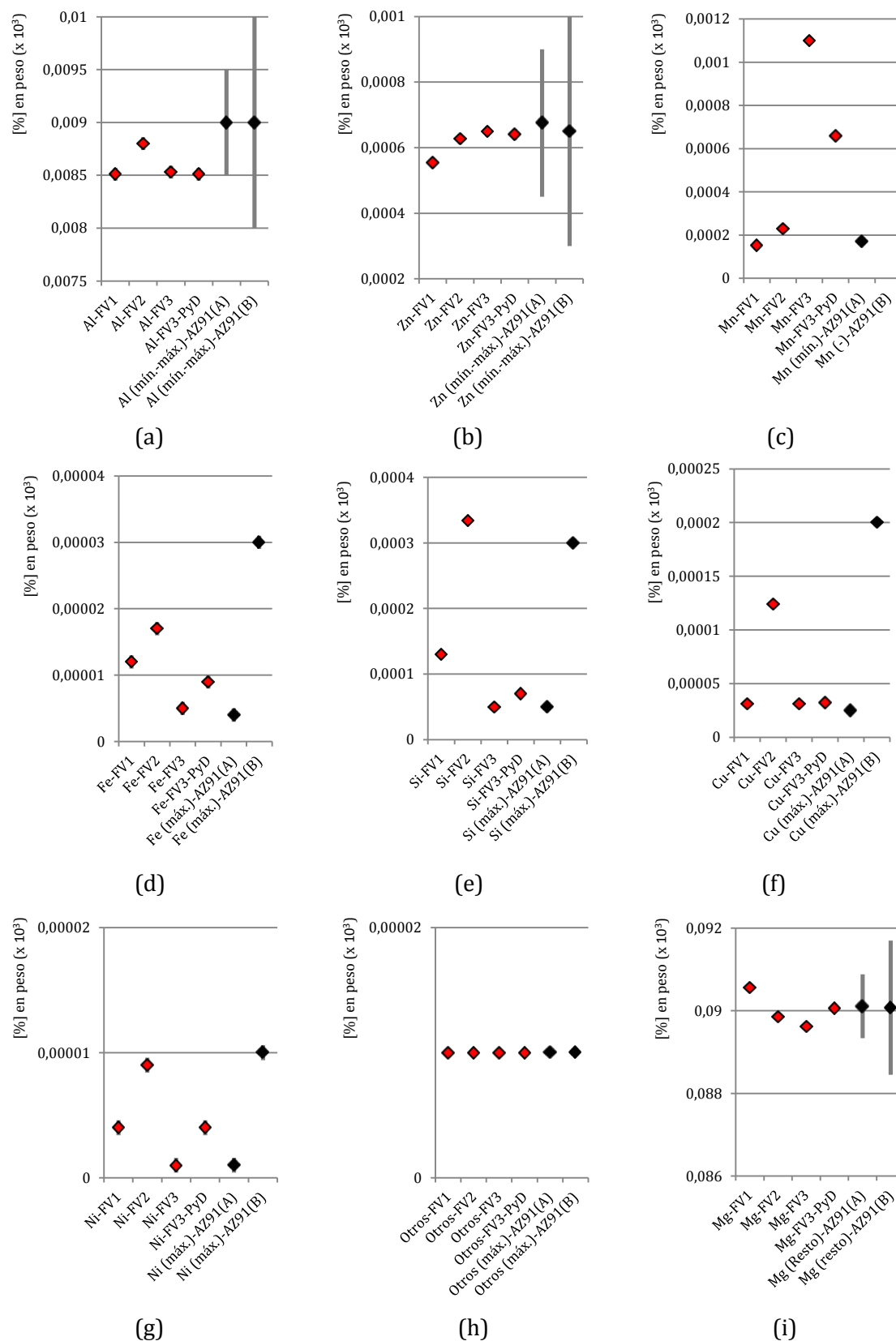


Figura 3.44. Variación del contenido de los elementos químicos en las aleaciones recicladas por los diferentes métodos y los correspondientes por norma. (a) Al. (b) Zn. (c) Mn. (d) Fe. (e) Si. (f) Cu. (g) Ni. (h) Otros. (i) Mg. En algunos casos los intervalos de confianza son menores al tamaño del símbolo y no se distinguen.

En la Tabla 3.13 se resumen los valores de la composición química de las aleaciones recicladas en los diferentes métodos y aquellas estipuladas por norma.

Tabla 3.13. Composición química de las aleaciones recicladas y estandarizadas [5].

Método	% en peso (mín. - máx.)								
	Al (± 0,06)	Zn (± 0,016)	Mn (± 0,009)	Fe (± 0,001)	Si (± 0,007)	Cu (± 0,001)	Ni (± 0,0006)	Otros	Mg
AZ91(A) normalizada	8,5-9,5	0,45-0,90	mín. 0,17	0-0,004	0-0,05	0-0,025	0-0,001	0-0,01	resto
AZ91(B) normalizada	8-10	0,3-1,0	-	0-0,03	0-0,3	0-0,20	0-0,010	0-0,01	resto
FV1	8,51	0,554	0,152	0,012	0,130	0,031	0,0040	0,01	90,56
FV2*	8,80	0,627	0,230	0,017	0,334	0,124	0,0090	0,01	89,85
FV3	8,53	0,650	1,100	0,005	0,050	0,031	0,0010	0,01	89,62
FV3-PyD	8,51	0,640	0,660	0,009	0,070	0,032	0,0040	0,01	90,06

\*Los valores de la composición química del método FV2 se consideraron como el promedio de los resultados de composición química de las variantes del método utilizando un desescoriado y un colado sin desescoriado previo a la colada.

### 3.6.3 Comparación de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas no se midieron para el método FV1, porque se dificultó el mecanizado de las probetas a partir de los lingotes obtenidos, ya que encontraban frágiles por la gran presencia de macroporos e inclusiones. En los esquemas de la Figura 3.45, se observa la variación de las propiedades mecánicas de las aleaciones recicladas en comparación con los valores estandarizados para la aleación AZ91 colada por gravedad en coquilla metálica. Se observa que los valores de resistencia máxima a la tracción, límite práctico de fluencia, elongación porcentual, dureza y resistencia al impacto han sido menores a los valores estandarizados para los métodos de reciclado FV2 y FV3. Sin embargo, se observa un incremento sustancial de los valores al pasar del método FV2 al método FV3. Lo cual pone de manifiesto una mejora importante en la calidad de las aleaciones obtenidas por el método FV3. Cuando se efectuó el método combinado FV3-PyD, los valores de las propiedades mecánicas se pueden encuadrar dentro de la norma, aunque, los mismos se encuentran en los límites inferiores establecidos.

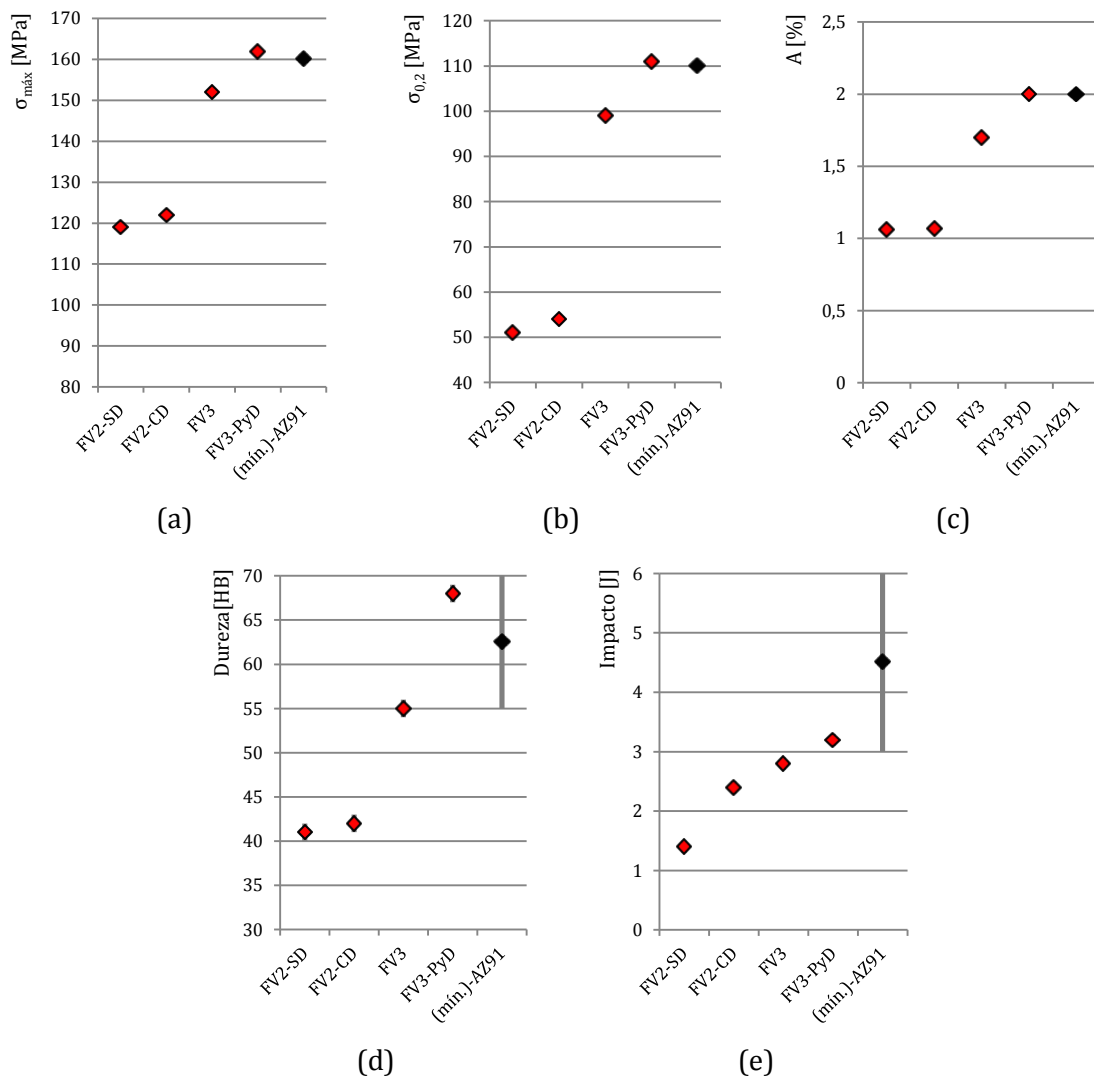


Figura 3.45. Variación de las propiedades mecánicas de las aleaciones recicladas por los diferentes métodos y los correspondientes por norma para la aleación AZ91 colada por gravedad en coquilla metálica. (a) Resistencia máxima a la tracción. (b) Límite práctico de fluencia. (c) Alargamiento porcentual. (d) Dureza Brinell. (e) Resistencia al impacto. En algunos casos los intervalos de confianza son menores al tamaño del símbolo y no se distinguen.

En la Tabla 3.14 se resumen los valores de las propiedades mecánicas de las aleaciones recicladas en los diferentes métodos y aquellas estipuladas por norma.



Tabla 3.14. Propiedades mecánicas de aleaciones recicladas y estandarizadas [5].

Aleación	Propiedades mecánicas <sup>†</sup>				
	$\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] [ $\pm 0,5$ MPa]	$\sigma_{0,2}$ [MPa] [ $\pm 0,5$ MPa]	A [%] [ $\pm 0,02$ %]	HB [ $\pm 1$ HB]	Impacto [J] [ $\pm 0,1$ J]
AZ91 normalizada para colada por gravedad en coquilla metálica	$\geq 160$	$\geq 110$	$\geq 2$	55-70	3-6
FV1	-	-	-	-	-
FV2 (sin desesoriado)	119,0	51,0	1,06	41	1,4
FV2 (con desesoriado)	122,0	54,0	1,07	42	2,4
FV3	152,0	99,0	1,70	55	2,8
FV3-PyD	162,0	111,0	2,00	68	3,2

<sup>†</sup> Los valores de referencia corresponden a la aleación AZ91 original, esto es, no reciclada, por lo que constituyen en realidad cotas superiores para las aleaciones recuperadas.

### 3.6.4 Conclusiones de la comparación de los diferentes métodos de reciclado

Este trabajo intentó aportar, en un primer orden de aproximación, un método de reciclado de virutas de la aleación de magnesio AZ91, contaminadas con aceite de mecanizado (chatarra clase 5), buscando un proceso que se adecue al reciclado, dando lugar a la formación de nuevas preguntas y líneas de trabajo para mejorar y optimizar los resultados obtenidos en el presente estudio. No se estudiaron de manera específica y detallada las relaciones o la sensibilidad de la microestructura con los parámetros o variables de trabajo, que sin duda afectan las condiciones químicas, físicas y metalográficas de las aleaciones obtenidas. Estos estudios deberán ser considerados con detalle en un futuro, cuando se defina la metodología del proceso de reciclado en una mayor escala. Además, no se consideraron costos o análisis financieros para determinar la viabilidad económica de los diferentes métodos, los que deberán ser llevados a cabo en estudios futuros.

A modo comparativo, en la Tabla 3.14 se observa un resumen de los principales parámetros, variables, características y resultados que se consideraron para los diferentes métodos de reciclado estudiados. Se puede ver que los métodos que dieron mejores resultados técnicos son el método FV3 y el método (FV3-PyD), los cuales en conjunto pueden considerarse como una metodología de reciclado eficiente desde el punto de vista técnico, ya que se logró una recuperación considerable del metal a partir de la chatarra en forma de virutas por el método FV3, sumando buenas características microestructurales y mecánicas en el método FV3-PyD. Si bien existió un desajuste en la composición química, que generó incrementos en elementos como el Fe, Cu, Ni y Si, respecto a la aleación de alta pureza AZ91(A), la normativa existente permitió encuadrar la aleación de magnesio AZ91 obtenida en el reciclado en otra categoría, de menor pureza, denominada AZ91(B), que puede ser reutilizada [5].

Tabla 3.13. Comparación de los resultados obtenidos por los diferentes métodos de fusión.

Variables y resultados técnicos	Métodos de reciclado			
	FV1	FV2	FV3	FV3-PyD
Recuperación de metal [%]	70 ± 1	67 ± 7	82 ± 4	73 ± 9
Temperatura de trabajo [°C]	800	800-850	850	850
Tiempo promedio de proceso [min]	40	37	30	62
Consumo promedio de gas [m <sup>3</sup> ]	0,24	0,185	0,180	0,375
Consumo de sales promedio [%/Kg de virutas]	15	5-10	10-12	20-22
Estructura metalográfica (análisis cualitativo)	NO APTO	NO APTO	NO APTO	APTO
Composición química respecto a la norma para la aleación AZ91 (A)	NO APTO	NO APTO	NO APTO	NO APTO
Composición química respecto a la norma para la aleación AZ91 (B)	NO APTO	NO APTO	APTO	APTO
Resistencia máxima a la tracción para colada en coquilla metálica [MPa] <sup>†</sup>	NO APTO	NO APTO	NO APTO	APTO
Resistencia a la fluencia para colada en coquilla metálica [MPa] <sup>†</sup>	NO APTO	NO APTO	NO APTO	APTO
Elongación porcentual a la fractura para colada en coquilla metálica [%] <sup>†</sup>	NO APTO	NO APTO	NO APTO	APTO
Dureza para colada en coquilla metálica [HB] <sup>†</sup>	NO APTO	NO APTO	NO APTO	APTO
Resistencia al impacto para colada en coquilla metálica [J] <sup>†</sup>	NO APTO	NO APTO	NO APTO	APTO

<sup>†</sup> Los valores de referencia corresponden a la aleación AZ91 original, esto es, no reciclada.

### 3.7 Selección de la metodología de reciclado

A modo comparativo entre los procesos utilizados o propuestos para el reciclado de magnesio a partir de chatarras y el proceso estudiado en el este trabajo de tesis, se presentan los distintos diagramas de flujo de los procesos usados o propuestos en la bibliografía y el desarrollado en este trabajo.

En la Figura 3.46 un esquema de una metodología de reciclado de virutas, la cual utiliza como limpieza de las virutas un método de centrifugado y evaporación del aceite remanente, seguido de una compactación y posterior fusión mediante protección con gran cantidad de sales, o gases activos SO<sub>2</sub> o SF<sub>6</sub> en su reemplazo como protección durante el reciclado [7, 42, 47, 57, 58, 59, 60].

En la Figura 3.47 se muestra un esquema de un proceso hidrometalúrgico, el cual podría ser aplicado al reciclado de virutas, que es utilizado frecuentemente en el reciclado de escorias y espumas (chatarra clase 6 y clase 7) que se producen en la industria primaria del magnesio. El proceso consiste en una disolución del magnesio mediante ácido clorhídrico (HCl), para obtener cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>) y otros compuestos. El MgCl<sub>2</sub> puede ser utilizado posteriormente como carga de las celdas electrolíticas para obtención de magnesio mediante electrólisis en sales fundidas [42].

Por otra parte, en el esquema de la Figura 3.48, se muestra un método de reciclado de virutas de la aleación AZ91 que utiliza una limpieza con etanol, seguido de una compactación por extrusión angular y posterior fusión en horno mediante vacío y atmósfera de Argón para su protección frente a la oxidación [66].

En la Figura 3.49 se muestra un esquema de otra alternativa utilizada en el reciclado de magnesio y que puede ser aplicada a virutas, y consiste en una limpieza exhaustiva de las virutas con la posterior destilación en vacío y obtención de aleaciones de Mg-Zn [54, 67].

Por último, en la Figura 3.50 se observa un esquema de un proceso desarrollado recientemente en Alemania, el cual propone la fusión de las virutas a partir de su limpieza con acetona y su compactación en forma de briquetas, seguidas de un precalentamiento en una solución hirviendo de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), seguidas de una fusión que consiste en la incorporación de las briquetas dentro de un crisol, el cual contiene la aleación AZ91 en estado líquido, la cual ha sido fundida previamente a modo de pie de baño a partir de trozos grandes, limpios y secos (chatarra clase 1), utilizando una protección con una mezcla de Aire- $CO_2$ - $SF_6$  para la protección frente a la oxidación [55].

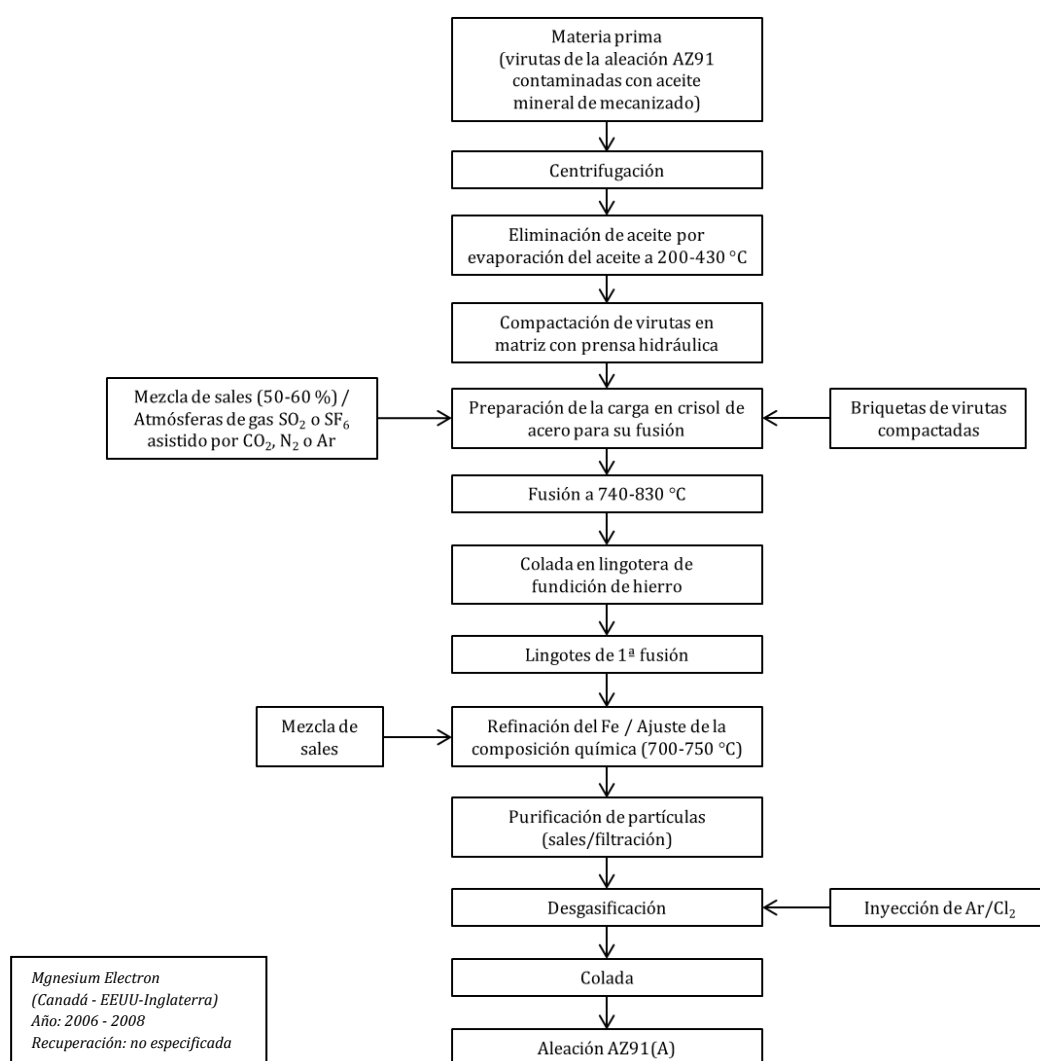


Figura 3.46. Metodología de reciclado utilizando centrifugado y evaporación del aceite remanente en las virutas, compactación y fusión mediante protección con gran cantidad de sales, o gases activos  $SO_2$  o  $SF_6$  en su reemplazo como protección durante el reciclado [7, 42, 47, 57, 58, 59, 60].

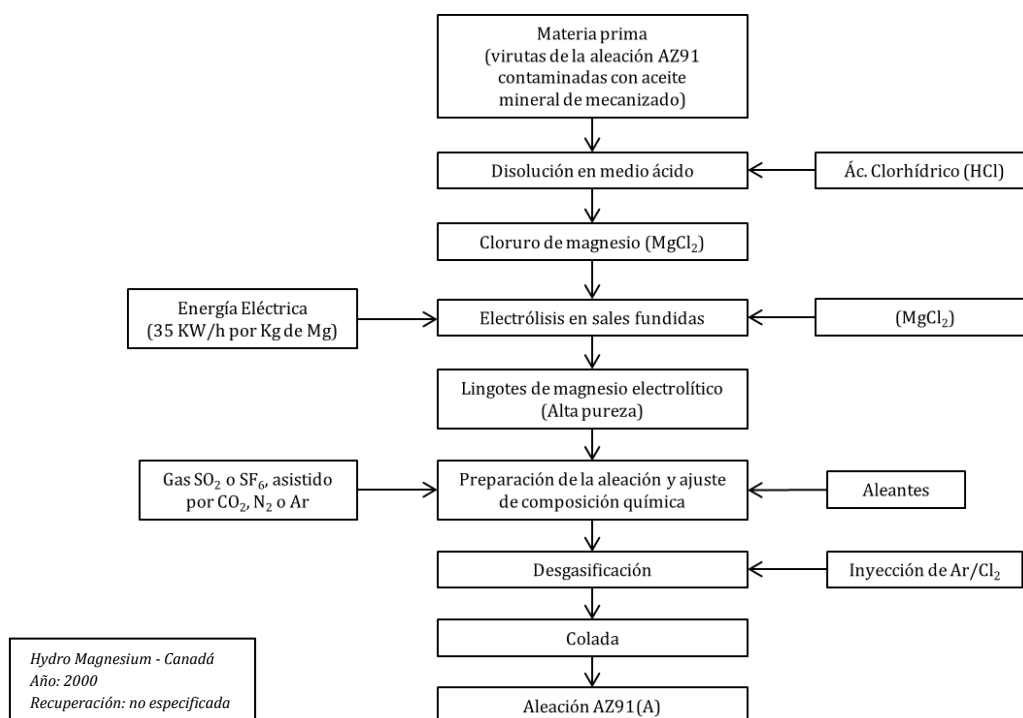


Figura 3.47. Proceso hidrometalúrgico, utilizado en el reciclado de escorias y espumas (chatarra clase 6 y clase 7) que se producen en la industria primaria del magnesio, el cual podría ser aplicado al reciclado de virutas. Consiste en una disolución del magnesio mediante HCl, y obtención de  $MgCl_2$ . Posteriormente, el  $MgCl_2$  es usado como carga de las celdas electrolíticas para obtención de magnesio mediante electrólisis [42].

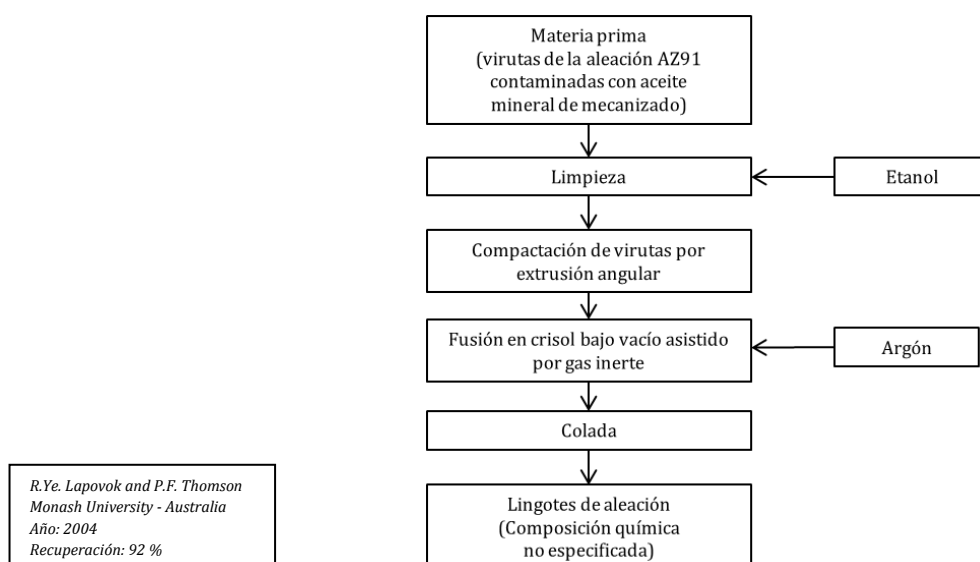


Figura 3.48. Esquema de una metodología estudiada para el reciclado de virutas de la aleación AZ91 utilizando una limpieza con etanol, seguido de una compactación por extrusión angular y posterior fusión en horno mediante vacío y atmósfera de Argón para su protección frente a la oxidación [66].

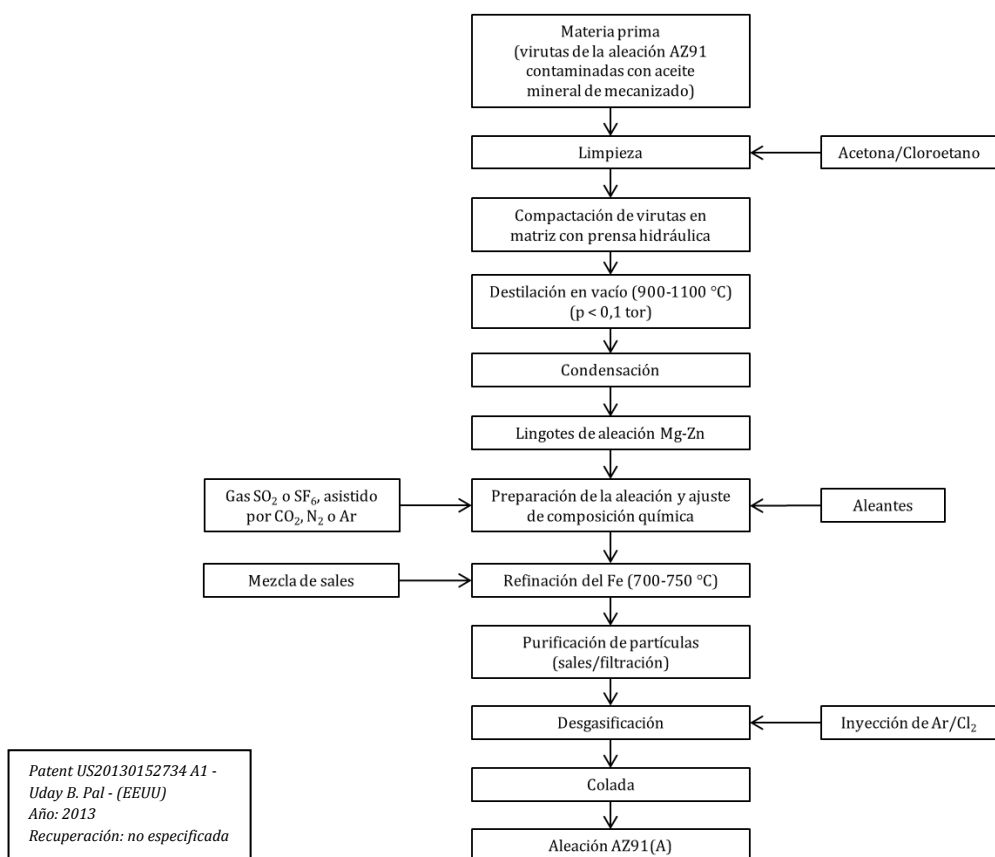


Figura 3.49. Esquema de reciclado aplicando una limpieza con acetona y una posterior destilación en vacío, obteniéndose aleaciones de Mg-Zn [54, 67].

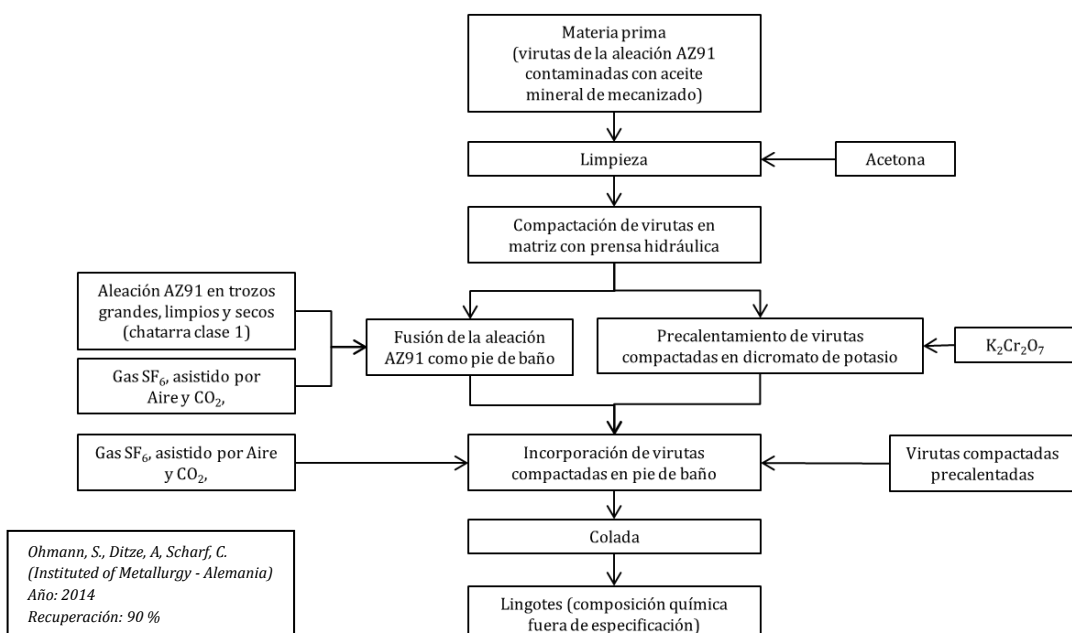


Figura 3.50. Fusión de virutas a partir de su limpieza con acetona y compactación, seguida de un precalentamiento en K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, y posterior fusión que consiste en la incorporación de las briquetas dentro de un crisol que contiene la aleación AZ91 en estado líquido, fundida previamente a modo de pie de baño (chatarra clase 1), utilizando una protección con una mezcla de Aire-CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub> para la protección frente a la oxidación [55].

Finalmente, a partir los métodos estudiados y seleccionados en el presente trabajo para la preparación previa de las virutas, junto al análisis de los principales resultados arrojados por los métodos de reciclado por fusión desarrollados, se eligió una metodología de reciclado alternativa a las existentes, mediante el uso y modificación de métodos convencionales de reciclado de magnesio, aplicado a virutas de la aleación de magnesio AZ91, contaminada con aceite de mecanizado (chatarra clase 5), las cuales provienen de la industria automotriz. En la Figura 3.51 se detalla de manera específica la metodología de reciclado planteada en el presente trabajo. Se puede observar el proceso de reciclado completo, partiendo de la chatarra utilizada como materia prima, hasta obtener el metal, en forma de lingote, que podría ser utilizado para fabricar otros productos o para procesos posteriores de refinación y preparación de aleaciones.

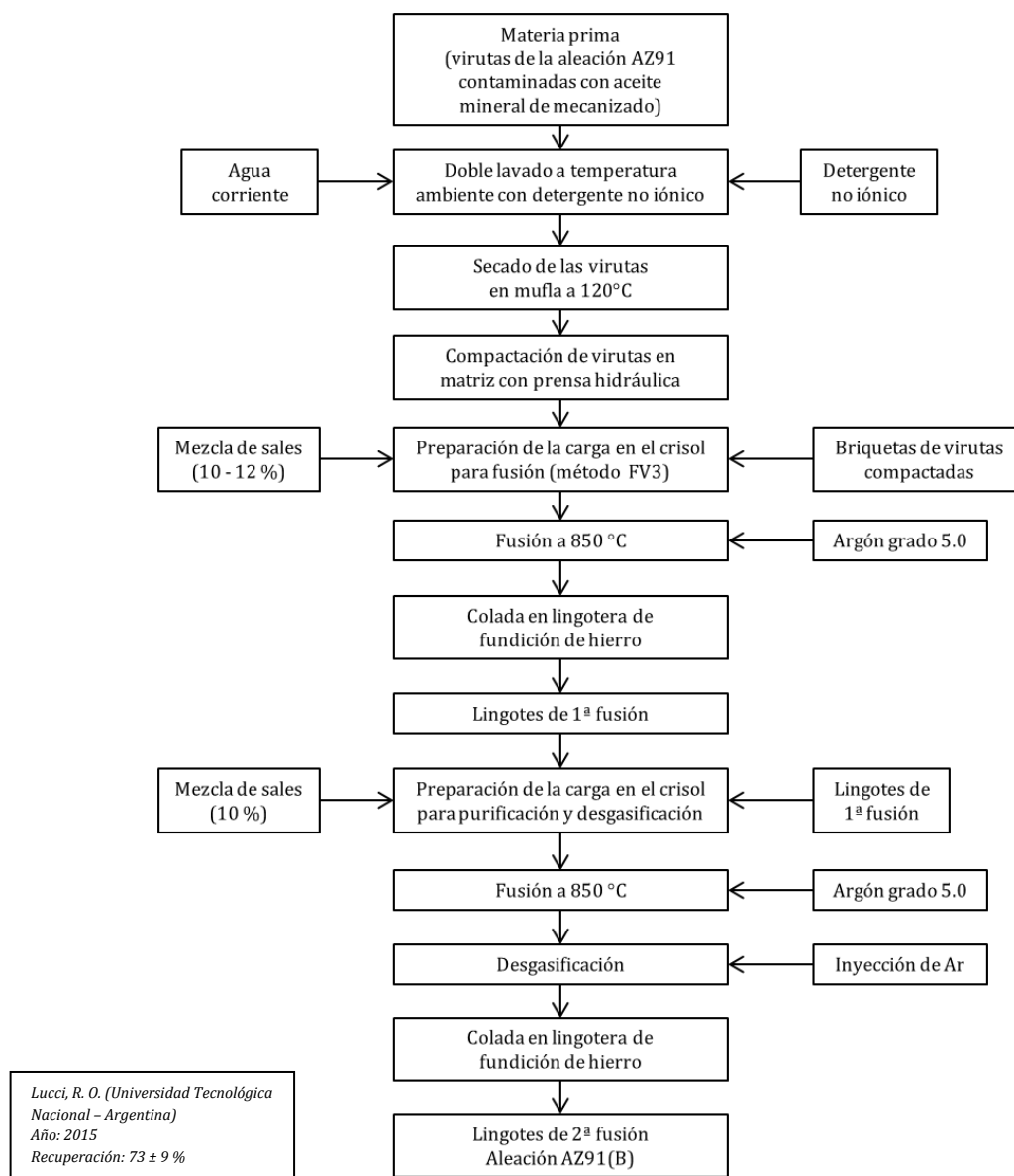


Figura 3.51. Detalles de la metodología propuesta en el presente trabajo para reciclar chatarra en forma de virutas de la aleación de magnesio AZ91, contaminada con aceite de mecanizado (chatarra clase 5).

# Capítulo 4

## Conclusiones

### 4.1 Resumen de los principales desarrollos

En esta tesis se propuso el desarrollo de un método de reciclado de virutas de mecanizado de la aleación de magnesio AZ91, contaminadas con aceite de corte mineral (chatarra clase 5). Este desarrollo se llevó a cabo a través de diferentes etapas, que se sucedieron de manera secuencial con el avance en los experimentos.

En una primera etapa, se estudiaron las características de la chatarra en forma de virutas contaminadas con aceite que serían utilizadas como materia prima. Se analizó la forma, tamaño y área superficial de las virutas. Se estudió la eficiencia de diferentes métodos de limpieza, tales como el lavado con acetona, éter de petróleo y detergente no iónico. Se desarrolló y evaluó un nuevo método de limpieza de las virutas amigable con el medio ambiente, diferente a los reportados por otros autores, mediante un doble lavado a temperatura ambiente con detergente no iónico. Además, se determinaron las condiciones apropiadas para el acondicionamiento de las virutas previo a su fusión a través de un método de secado y posterior compactación de las virutas limpias y secas, donde se estudió la densidad de las virutas compactadas en función de las cargas de compactación. Se seleccionó la relación óptima entre la carga de compactación y la densidad de las briquetas a utilizar en las experiencias posteriores. A partir del análisis de los resultados obtenidos en las experiencias de limpieza, secado y compactación, se seleccionó el proceso que optimiza estos pasos, previos a los estudios de reciclado por fusión de las virutas de la aleación de magnesio AZ91.

En una segunda etapa, se efectuaron experiencias de reciclado de las virutas por fusión. Para evaluar la eficiencia de las experiencias de fusión se determinaron las cantidades de metal recuperado y su estructura metalográfica, composición química, resistencia a la tracción, dureza y resistencia al impacto; que fueron comparadas con los valores estandarizados<sup>†</sup>.

En primer lugar, se inició el reciclado de las virutas con el método de reciclado FV1. Éste, consistió en la fusión de las virutas mediante un horno calentado por resistencia eléctrica, bajo una atmósfera protectora de gas Ar - 20 % CO<sub>2</sub>, en reemplazo a las protecciones basadas en SO<sub>2</sub> y SF<sub>6</sub>, junto a una mezcla de sales, con una cantidad y composición química definida en la Tabla 2.2 de la sección 2.5.4, que fue seleccionada

---

<sup>†</sup> Para el caso de las propiedades mecánicas, los valores de referencia corresponden a la aleación AZ91 original, esto es, no reciclada, por lo que constituyen en realidad cotas superiores para las aleaciones recuperadas.

mediante estudios realizados en investigaciones anteriores por el laboratorio de Ingeniería Metalúrgica, de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, y aquellas sales recomendadas por la bibliografía para métodos convencionales de fusión. La fusión se realizó en un crisol de acero SAE 1010, se trabajó a una temperatura de 800 °C y se coló el metal recuperado en lingotera de grafito para su estudio.

A partir del análisis de los resultados del método FV1, se decidió incorporar cambios en el método de fusión para evitar algunos inconvenientes surgidos en los ensayos. De esta manera, se llevó a cabo, en segundo lugar, el método de reciclado FV2.

El método FV2 consistió en una fusión de las virutas en un horno calentado por resistencia eléctrica, bajo una atmósfera protectora de gas Ar grado 4,8 (Ar: 99,998 % mínimo en volumen), como reemplazo de la mezcla de gases Ar-CO<sub>2</sub>, con la finalidad de evitar la oxidación de las virutas, junto a una mezcla de sales, con una cantidad y composición química definida en la Tabla 2.2 de la sección 2.5.4. La fusión se realizó en un crisol de acero SAE 1010. En este método se realizaron diferentes ensayos exploratorios. Se trabajó a una temperatura de 800 °C y se elevó la temperatura de colada del metal a 850 °C, tanto para mejorar la coalescencia de las virutas fundidas con la masa líquida e incrementar la fluidez de la escoria, como promover la separación del metal líquido por decantación. Además, para evitar fallas y accidentes en el proceso de colada del metal, se utilizaron lingoteras de hierro fundido de mayor capacidad, que permitieron no solo mejorar la colada, sino extraer muestras para ensayos químicos, metalográficos y mecánicos de un mismo lingote. También, con el fin de evitar la aparición de escoria atrapada en el metal colado, se ensayaron dos variantes de colada del metal en el método FV2. Una primera variante consistió en efectuar un desescoriado previo a la colada del metal, utilizando una espumadera de acero SAE 1010 (ver Figura 2.14, sección 2.5.1). La segunda variante, consistió en colar directamente el metal sin desescoriado previo.

A partir del análisis de los resultados del método FV2, se decidió incorporar cambios en el método de fusión. De esta forma, se llevó a cabo, en tercer lugar, el método de reciclado FV3.

El método FV3 consistió en la fusión de las virutas en un horno calentado por resistencia eléctrica, bajo una atmósfera protectora de gas Ar de mayor pureza al usado en el método FV2 (Ar: 99,999 % mínimo en volumen) para mejorar la protección frente a la oxidación. Al mismo tiempo, se utilizó una mezcla de sales diferente a la empleada en los métodos FV1 y FV2, donde se incorporó una mezcla de sales que posee mayor densidad que el magnesio fundido y trabaja en el fondo del crisol, permitiendo una mejor separación entre el metal y la escoria durante la colada. Además, la mezcla de sal incorpora Mn al baño líquido, que es usado para disminuir el hierro que aparece como impureza en la aleación AZ91. La cantidad utilizada y la composición química de las sales esta definida en la Tabla 2.2 de la sección 2.5.4. Esta técnica de protección combinada (gas Ar y mezcla de sales) para la fusión del metal es original, no habiendo antecedentes bibliográficos de su uso para este proceso de reciclado. Por otro lado, se decidió cambiar el crisol de acero SAE 1010 utilizado en los métodos FV1 y FV2 por un crisol de acero inoxidable AISI 310, para disminuir la corrosión del crisol por las sales y alargar su vida útil. Se trabajó a una temperatura de 850 °C, con el fin de facilitar la fusión y mejorar la



fluidez de la escoria y promover su separación del metal líquido por decantación. Se coló el metal recuperado en lingotera de hierro fundido, sin realizar un desescoriado previo a la colada.

A partir del análisis de los resultados del método FV3, se decidió realizar una limpieza de las inclusiones y porosidades que se detectaron en la estructura metalográfica. Así, se llevó a cabo, en cuarto lugar, el método de purificación y desgasificación FV3-PyD.

El método FV3-PyD consistió en una refusión de las aleaciones recicladas por el método de fusión FV3. Se efectuó en un horno calentado por resistencia eléctrica, bajo una atmósfera protectora de gas Ar grado 5.0 (Ar: 99,999 % mínimo en volumen), con la finalidad de evitar la oxidación durante la fusión. Al mismo tiempo, se utilizó una mezcla de sales diferente a la utilizada en los métodos FV1, FV2 y FV3. La mezcla de sales utilizadas para la purificación fue desarrollada y probada por primera vez en este trabajo de tesis. La mezcla de sales incorporó tetraborato de sodio o bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), el cual es una sal fundente y purificadora, aporta boro al baño líquido, el cual reacciona con el hierro disuelto para formar boruro de hierro que pasa a formar parte de la escoria [55]. La cantidad y la composición química de las sales esta definida en la Tabla 2.2 de la sección 2.5.4. Se utilizó un crisol de acero inoxidable AISI 310 para la fusión. Se trabajó a una temperatura de 850 °C y se efectuó un insuflado con gas Ar dentro del baño líquido para realizar la desgasificación del metal. Posteriormente, se coló el metal en lingotera de hierro fundido, sin realizar un desescoriado previo a la colada.

El número de experiencias de fusión con el método FV3-PyD fue menor que en los métodos anteriores, porque parte de los lingotes de la aleación obtenida con el método FV3 se mecanizó para obtener muestras, produciendo nuevamente virutas, las cuales no se utilizaron en la purificación y desgasificación. Es decir, sólo se utilizaron restos de lingotes obtenidos previamente por el método FV3, como se puede ver en la Figura 2.20.

A partir del análisis de los resultados obtenidos se estableció un método de reciclado por fusión con la combinación de los métodos de reciclado FV3-PyD.

Finalmente, a través de los métodos seleccionados de preparación y optimización previa de las virutas, junto a los métodos de reciclado por fusión desarrollados mediante el uso y modificaciones alternativas de métodos convencionales de reciclado de magnesio, se logró establecer una metodología adecuada para el reciclado de virutas de la aleación de magnesio AZ91, contaminada con aceite de mecanizado (chatarra clase 5), provenientes de la industria automotriz.

## 4.2 Conclusiones finales

### 4.2.1 Conclusiones específicas

A través del estudio de las diferentes etapas establecidas para el desarrollo de la metodología de reciclado de virutas de la aleación de magnesio AZ91, contaminadas con aceite mineral, se pudieron extraer las siguientes conclusiones específicas:

- Mediante la caracterización de las virutas utilizadas como materia prima para este trabajo, se estableció que las mismas presentan un aspecto de laminillas de superficie rectangular, el tamaño de las mismas se encontró distribuido como un 50 % en tamaños comprendidos entre  $3,36 \pm 0,01$  mm y  $0,50 \pm 0,01$  mm. El 50 % restante de las virutas son menores a  $0,50 \pm 0,01$  mm ( $500 \pm 10$   $\mu$ m). La superficie de las virutas fue de  $22 \pm 2$  m<sup>2</sup>/g.
- Se estudiaron diferentes métodos de limpieza de las virutas contaminadas con aceite mineral, se determinó el tipo y la cantidad de solvente a emplear para su lavado, se estableció la temperatura de lavado, el tiempo de lavado y el tiempo de enjuague. Se seleccionó un nuevo método propuesto como limpieza, que eliminó el  $5,1 \pm 0,2$  % de aceite de las virutas, efectuado mediante un doble lavado a temperatura ambiente con detergente no iónico. Este procedimiento, original del presente trabajo, tiene la ventaja de un impacto ambiental relativamente bajo, respecto a otros métodos reportados.
- Se estableció un método de secado de las virutas lavadas, mediante calentamiento en mufla eléctrica a temperatura de  $120 \pm 5$  °C durante 60 minutos. De esta forma se obtuvo virutas secas con un menor grado de aceite contaminante.
- Se estudiaron las condiciones de compactación de las virutas, para ello se analizó la relación entre las densidades de las briquetas con la carga de compactación aplicada; de esta forma se determinó una densidad de trabajo de las briquetas de  $1,50 \pm 0,05$  g/cm<sup>3</sup>, para una carga de compactación comprendida entre 60-80 t, que representa un 80 % de la densidad teórica de la aleación AZ91, la cual se encuentra entre 1,81-1,84 g/cm<sup>3</sup>. Esto permitió un manejo apropiado de la viruta en las operaciones de reciclado y una disminución de la relación superficie/volumen durante la fusión.
- Se desarrollaron y evaluaron cuatro métodos correlacionados entre sí para el reciclado:
  - a. FV1: fusión de virutas de la aleación AZ91, utilizando como protección contra la oxidación una atmósfera de gases Ar – 20% CO<sub>2</sub> y mezcla de sales.
  - b. FV2: fusión de virutas de la aleación AZ91, utilizando como protección contra la oxidación una atmósfera inerte de gas Ar (grado 4.8) y mezcla de sales.
  - c. FV3: fusión de virutas de la aleación AZ91, utilizando como protección contra la oxidación una atmósfera de gas Ar (grado 5.0) y mezcla de sales alternativas.

- d. FV3-PyD: purificación y desgasificación de las aleaciones obtenidas en el reciclado de virutas por el método FV3, utilizando como protección contra la oxidación una atmósfera de gas Ar (grado 5.0), como purificación se usó una mezcla de sales alternativas probadas por primera vez en esta tesis, y como desgasificación se utilizó el insuflado de gas Ar en el metal líquido.
- = Se determinaron las cantidades recuperadas por los diferentes métodos de reciclado y se caracterizaron las aleaciones recicladas a través de análisis químicos, metalográficos y mecánicos. De esta forma, se estableció la cantidad y la calidad de la aleación resultante que fue contrastada con los valores estandarizados. El análisis de estos resultados permitió extraer las siguientes conclusiones:
- El método de reciclado FV1 arrojó un porcentaje de recuperación de  $70 \pm 1 \%$ , pero las condiciones de operación durante la fusión generó aleaciones con desajustes químicos y de elevada fragilidad por la presencia de poros e inclusiones.
  - El método de reciclado por fusión FV2 dio los menores porcentajes de recuperación de virutas ( $67 \pm 7 \%$ ). Además, las aleaciones obtenidas presentaron desajustes en la composición química y las propiedades mecánicas estuvieron por debajo de las utilizadas como referencia. Sin embargo, este método se utilizó para explorar diferentes condiciones de fusión y colada que permitió ajustar la técnica de fusión de virutas y generar un nuevo método de fusión, denominado FV3.
  - El método de reciclado FV3 arrojó los mejores resultados respecto al porcentaje de metal recuperado a partir de virutas ( $82 \pm 4 \%$ ). Sin embargo, este método no permitió obtener una aleación con las características químicas y mecánicas esperadas.
  - Las aleaciones obtenidas mediante el método FV3-PyD mostraron una microestructura similar a la aleación de magnesio AZ91 de referencia.
  - El rendimiento del método FV3-PyD resultó del  $73 \pm 9 \%$ .
  - La composición química de las aleaciones recicladas mediante el método FV3-PyD presenta ligeras diferencias en los contenidos de Si, Fe, Cu y Ni, por encima de los valores máximos especificados para la aleación de alta pureza AZ91(A), pero dentro de los límites correspondientes a otra categoría designada como AZ91(B), de menor pureza, también apta para su reutilización.
  - Las propiedades mecánicas de las aleaciones recicladas mediante el método FV3-PyD cumplieron con las especificaciones correspondientes a la aleación AZ91 original (no reciclada) utilizada como referencia.

## 4.2.2 Conclusiones generales

En esta tesis se propuso el desarrollo de una metodología de reciclado de magnesio, a partir de virutas de mecanizado de la aleación AZ91, provenientes de la industria automotriz, contaminadas con aceite mineral. Las conclusiones más importantes de este trabajo fueron:

- = Se cumplieron con las expectativas previstas en los objetivos planteados como desarrollo de este trabajo de tesis, ya que se desarrolló una metodología para efectuar el reciclado de virutas de la aleación de magnesio AZ91, contaminadas con aceite mineral (chatarra clase 5). El proceso comprende dos etapas principales, una de preparación previa de la viruta que incluye la limpieza, secado y compactación, para su optimización; y una etapa posterior de fusión, purificación y desgasificación.
- = Se desarrolló un nuevo método de limpieza de las virutas, basado en un doble lavado a temperatura ambiente con detergente no iónico, que se presentó como una alternativa a aquellos que utilizan otros solventes fuertes de mayor impacto ambiental.
- = A diferencia de lo que reportan otros autores, se logró el reciclado por fusión mediante un método que recicla una carga compuesta en su totalidad por virutas, sin la necesidad de realizar una mezcla de virutas con trozos de metal de mayor tamaño como pie de baño para su fusión.
- = Se probó la eficacia de una protección combinada durante la fusión (gas inerte Ar y mezcla de sales) como protección contra la oxidación. De esta forma, se lograron resultados comparables (en rendimiento y calidad de la aleación reciclada) a aquellos obtenidos por otros métodos, potencialmente perjudiciales para el medio ambiente.
- = Se utilizó un porcentaje de sales del orden del 10-12 % respecto al peso de las virutas a reciclar, y un 10 % para el caso de sales para la etapa de purificación y desgasificación (~ 20 % en total). Esto representa una importante disminución en el consumo de estos compuestos frente a otros métodos de reciclado basados en sales, que utilizan entre el 50-60 % respecto al peso de chatarra a reciclar.
- = El método de reciclado seleccionado utiliza además de sales, gas inerte Ar de alta pureza como protección durante la fusión. El uso de Ar permitió reemplazar el uso de atmósferas protectoras con gases activos, tales como el SO<sub>2</sub> y SF<sub>6</sub>, que son utilizados en otros métodos de fusión, los cuales son tóxicos, corrosivos y nocivos para el medio ambiente.
- = A través del método de reciclado desarrollado para fundir las virutas, se logró un porcentaje de recuperación de  $82 \pm 4$  % en una primera etapa de fusión de las virutas (método FV3), de  $89 \pm 4$  % de recuperación para un proceso posterior de purificación y desgasificación, dando una tasa de recuperación global del  $73 \pm 9$  % para el método combinado FV3-PyD. Si bien estos valores son menores a los reportados por otros autores para el reciclado de virutas de magnesio (~ 90 %), este método presenta la

ventaja de usar instalaciones de baja complejidad, reemplazar agentes nocivos utilizados en otros procesos de reciclado y encuadrar la aleación obtenida dentro de los estándares internacionales. Por lo tanto, se puede considerar que la recuperación lograda es satisfactoria, dadas las características de este residuo que hacen que su tratamiento sea altamente complejo.

- = La composición química de la aleación reciclada resultante del proceso desarrollado no logró cumplir con las expectativas de los estándares más exigentes, establecidos para lingotes de alta pureza de la aleación AZ91(A). Sin embargo, la aleación obtenida en el reciclado pudo encuadrarse en una aleación con menor exigencia química, denominada AZ91(B), la cual es también apropiada para su reutilización.
- = Las aleaciones recicladas mediante la metodología desarrollada en este trabajo mostraron propiedades mecánicas comparables a aquellas correspondientes a la aleación original AZ91 (sin reciclar) que figuran en las normas.

### **4.3 Recomendaciones para estudios futuros**

En este trabajo se propuso desarrollar las características básicas de una metodología de reciclado que permita alcanzar porcentajes de recuperación y propiedades físico químicas compatibles con las normas de referencia. Los resultados indican que se alcanzó el objetivo propuesto y se estableció la factibilidad técnica del reciclado de virutas de la aleación de magnesio AZ91, utilizando los métodos combinados de reciclado por fusión de virutas FV3, junto a la aplicación posterior purificación y desgasificación (FV3-PyD). Sin embargo, para incrementar aún más el porcentaje de recuperación y obtener la aleación AZ91(A) (estándares más exigentes), es necesario continuar las investigaciones hasta aquí realizadas. Para ello, se plantean las siguientes recomendaciones:

- = Trabajar en la optimización del proceso de fusión, estudiando la sensibilidad de la cantidad y/o calidad del metal recuperado al tipo de sales y a la proporción de éstas con respecto al contenido de metal.
- = Trabajar en el desarrollo de la purificación y ajuste de la composición química de las aleaciones, para conseguir lo que demandan los estándares más exigentes.
- = Efectuar estudios de sensibilidad de las propiedades microestructurales, químicas y mecánicas a las variables del proceso de reciclado, como por ejemplo temperatura de proceso, temperatura de colada y condiciones de enfriamiento
- = Ajustar el proceso de reciclado y las propiedades obtenidas, correlacionando distintas variables de dicho proceso con la densidad de inclusiones, tamaño, fases y poros presentes.
- = Evaluar las propiedades de las aleaciones obtenidas a partir del método de reciclado frente a la corrosión con miras a diferentes posibles aplicaciones.

- = Realizar el estudio y diseño a escala piloto del proceso, para posibles implementaciones a mayor escala.
- = Realizar el análisis de viabilidad económica del método desarrollado, ya sea a escala piloto o a escala industrial, para posibles implementaciones.
- = Llevar a cabo estudios de impacto ambiental de los métodos de reciclado, a fin de establecer la factibilidad de su aplicación en este aspecto.
- = Efectuar estudios para el tratamiento, valorización y utilización de los residuos generados en los procesos de fusión, como ser los gases emitidos y las escorias generadas.

## Referencias

- [1]. Lucci, R. O., Aldet, L. R. (2009). *Diseño del proceso para reciclar scrap de magnesio*, Proyecto Final de Grado de la Carrera Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba.
- [2]. ASTM E527-12. (2012). *Standard Practice for Numbering Metals and Alloys in the Unified Numbering System (UNS)*, American Society for Testing and Materials.
- [3]. ASTM B951-07. (2007). *Standard Practice for Codification of Unalloyed Magnesium and Magnesium-Alloys, Cast and Wrought*, American Society for Testing and Materials.
- [4]. ASTM B275-05. (2005). *Standard Practice for Codification of Certain Nonferrous Metals and Alloys, Cast and Wrought*, American Society for Testing and Materials.
- [5]. Deutsches Institut für Normung. (1997). *Magnesium alloy ingots and castings*, DINEN 1753, pp. 1-14, Berlín.
- [6]. ASTM B 93/B 93M-03. (2003). *Standard Specification for Magnesium Alloys in Ingot Form for Sand Castings, Permanent Mold Castings, and Die Castings*, American Society for Testing and Materials.
- [7]. Friedrich, H. E., Mordike, B. L. (2006). *Magnesium technology, metallurgy, design data, applications*, Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik, Berlín.
- [8]. Bakke, P., Sannes, S., Albright, D. L. (1999). *Effects of Ni, Cu, Si and Co on the corrosion properties of permanent mould cast medallions and die cast plates of magnesium alloy AZ91*, SAE International - SAE Technical Paper 1999-01-0926, Warrendale.
- [9]. Bakken, H. E. (1926). *Magnesium-aluminium alloy*, US Patent 1,584,688, USA.
- [10]. Beck, A., Schimidt, W. (1929). *Verfahren zur Entfernung von suspendierten Teilchen von Eisen and ahnlichen fein verteilte Verureinungen von nicht salzartigem Charakter aus Magnesium and hochprozentigen Magnesiumlegierungen*. German Patent No. 604,580, Germany.
- [11]. Kainer, K. (2004). *Magnesium Alloys and Their Applications, Proceedings of the 6th International Conference*, © John Wiley & Sons (ed), march 2006, Germany, pp. 992.
- [12]. Holta, O., Westengen, H., Roen, J. (1996). High purity magnesium die casting alloy. Impact of metallurgical principles on industrial practice, In Lorimer GW (ed), *Proceeding of the 3rd Intl. Magnesium Conference*, Institute of Msterials, London, pp. 75-88.
- [13]. Höllrigl-Rosta, F., Just, E., Köhler, J., Melzer, H. J. (1980). Magnesium in Volkswagen, *37th IMA Conference*, pp. 38-45.
- [14]. Nayeb-Hashemi, A. A., Clark, J. B. (1988). Phase diagrams of binary magnesium alloys, *ASM Intl.*, Ohio.
- [15]. Tathgar, H. S., Bakke, P., Ovrelid, E., Fenstad, J., Frisvold, F., Engh, T. A. (2000). Solubility of nickel in molten magnesium-aluminium alloys above 650°C, *Magnesium Technology 2000-TMS-AIME*, pp. 181-189, Warrendale.
- [16]. Tathgar, H. S. (2001). *Solubility of Nickel in Mg-Al, Mg-Al-Fe, and Mg-Al-Mn systems*, Dr. Ing. Thesis, Institute of Metallurgy NTNU, Trondheim.

- [17]. Tathgar, H. (2001). *Solubility of Nickel in Mg-Al, Mg-Al-Fe, and Mg-Al-Mn Systems*, Dr. Ing. Thesis, Department of Materials Technology and Electrochemistry, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), IME-Rapport, pp. 15.
- [18]. The Materials Information Society. (1992). *Properties and selection: nonferrous alloys and special purpose materials*, ASM HandBook, vol. 2, pp. 1424-1589, Ohio.
- [19]. The Materials Information Society, (1992), *Alloy Phase Diagram*, ASM HandBook, vol. 3, Ohio, U.S.A., pp. 2.48.
- [20]. The Materials Information Society. (2004). *Metallography and microstructures*, ASM HandBook, vol. 9, pp. 1943-1986, Ohio.
- [21]. OICA.net. *International Organization of Motor Vehicle Manufacturers*. Recuperado el 16 de julio de 2014 de: <http://www.oica.net/category/production-statistics/>
- [22]. Ehrenberger, S., Friedrich, H. E. (2014). Assessment of Greenhouse Gas Emissions of Magnesium Use in Transport, 71st Annual World Magnesium Conference, International Magnesium Association's, June 1-3, 2014, Munich, Germany.
- [23]. Magnesium Vision 2020: A North American Automotive Strategic Vision for Magnesium, Southfield, MI: USCAR, 2006.
- [24]. Directiva 2000/53/CE (2000). Relativa a los vehículos al final de su vida útil, Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de septiembre de 2000.
- [25]. Albright, D. A., Haagensen, J.O. (1997). Life cycle inventory of magnesium, *54th IMA Conference*, 8 al 10 de junio de 1997, Toronto.
- [26]. Aune, T. K., Bakke, P., Westengen, H., Mellerud, T., Albright, D. A. (1997). Potential of improving the recycling friendliness of high purity magnesium die casting alloys, *NADCA 97*, November 1997, Minnesota.
- [27]. NADCA. (nn). Product Specification Standards for Die Castings, Die Casting Development Council, *NADCA*, La Grange, Illinois.
- [28]. Edgar, R. L. (2000). Global overview on demand and applications for magnesium alloys, *Magnesium Alloys and their Applications*, In Kainer KCU, Wiley VCH Verlag GmbH, pp. 3-8, Weinheim.
- [29]. Franke, G. (2000). Industrial recycling of magnesium alloys. *Automotive Light Metals*, vol. 1 (2), pp. 48-54.
- [30]. Edgar, R. L. (1999). Magnesium supply and demand 1998, *56th IMA Conference*, pp. 1-6, Rome.
- [31]. Brassard, C., Riopelle, L. (1997). Recycling of magnesium scrap a necessity. *Light Metals 1997 - TMS-AIME*, In Huglen R (ed), pp. 1111-1114, Warrendale.
- [32]. Mellerud, T., Andersen, P. K., Stromhaug, S.I., Lie, O. (1994). Hydro Magnesium opens a new plant for recycling of magnesium in Porsgrunn, Norway, *1st Intl. Conference on Recycling - ASM International*, October, Amsterdam.
- [33]. Hanko, G., Antrekowitsch, H., Ebner, P., (2002), Recycling automotive magnesium scrap, *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (JOM)*, vol. 2, pp. 51-54.
- [34]. King, J. F., Thistlethwaite, S. (1994). Magnesium recycling for the European die casting industry, *EFM-Aalen Magnesium Abnehmerzeminar*, September 1994, pp. 15-16, Aalen.



- [35]. King, J. F., Hopkins, A., Thistletwaite, S. (1996). Recycling of by-products from magnesium die casting, *Proceedings of the 3rd Intl. Magnesium Conference*, Institute of Materials, pp. 51-61, London.
- [36]. Waltrip, J. S. (1990). *Magnesium scrap and residual magnesium: Trash or treasure*, SAE International - SAE Technical Paper 900789, Warrendale.
- [37]. Ditze, A., Scharf, C. (2000). Utilization of residues from Fluxless remelting of Compact Magnesium Scrap, *Magnesium Alloys and their Applications*, Wiley VCH Verlag GmbH, pp. 753-760, Weinheim.
- [38]. Bouchard, M., Tremblay, P. (1990). Production, Refining, Fabrication and Recycling of Light Metals, *Proceedings of the International Symposium on Production, Refining, Fabrication and Recycling of Light Metals*, Hamilton, August 26-30, 1990, Canada.
- [39]. Ehrenberger, S. (2013). Life Cycle Assessment of Magnesium Components in Vehicle Construction, *IMA LCA Study*, German Aerospace Centre e.V., Institute of Vehicle Concepts, Stuttgart, Germany, pp. 67.
- [40]. Gesing, A., Dubreuil, A. (2008). Recycling of Post-Consumer Mg Scrap, *65th Annual World Magnesium Conference Proceedings*, may 18-20, Warsaw, Poland, pp. 131-142.
- [41]. Powell, A. (2012). Efficient One-Step Electrolytic Recycling of Low-Grade and Post-Consumer Magnesium Scrap, *Final Technical Report*, U. S. Department of Energy under Award No. DE-EE0003454, pp. 15.
- [42]. Bell, S., Davis, B., Javaid, A., Essadiqi E. (2006). *Final Report on Refining Technologies of Magnesium*, Report No. 2003-19(CF), Enhanced Recycling, Action Plan 2000 on Climate Change, Minerals and Metals Program, Government of Canada, Canada.
- [43]. Ehrenberger, S., Dieringa, H., Friedrich, H. E. (2013). *Life Cycle Assessment of Magnesium Components in Vehicle Construction*, German Aerospace Centre, Institute of Vehicle Concepts, Stuttgart, Germany.
- [44]. Artículo 41 de la Constitución Nacional de la República Argentina. (1992). *Capítulo I - Artículos I y II - Ley Nacional N° 24051 y anexos, Residuos peligrosos - Generación, manipulación, transporte y tratamiento*, Buenos Aires.
- [45]. Adhesión de la Provincia de Córdoba a la Ley Nacional N° 24051. (2004). *Ley Provincial N° 8973, Residuos peligrosos*, Córdoba.
- [46]. Ferreira Furtado Filho, J., Munhoz, S. (1999). Aplicación de atmósferas protectoras para producción de magnesio, *Seminario de magnesio y su utilización*, 1 de marzo de 1999, San Pablo, Brasil.
- [47]. Ditze, A., Scharf, C. (2008). *Recycling of Magnesium*, Papierflieger Verlag – Clausthal – Zellerfeld, pp. 109.
- [48]. Nicola, P. A., López Padilla, R., Garay, R., Lucci, R. O., Pérez, C. F. (2008). Reciclado de virutas de magnesio. Evaluación de propiedades mecánicas de las aleaciones obtenidas. *8º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM*, 28 al 31 de octubre de 2008, Santiago.
- [49]. Berkmortel, R., Wang, G. G., Bakke, P. (2000). Fluxless in-house recycling of high purity magnesium die cast alloys at Meridian operations, *57th IMA Conference*, May 2000, pp. 22-27. Vancouver BC.

- [50]. Oymo, D., Holta, O., Hustoft, O. M., Henriksson, J. (1992). Magnesium recycling in die casting shop. *Proceedings Of the Conference on the Recycling of Metals*, May 1992, ASM International, pp. 143-150, Düsseldorf.
- [51]. Ferreira Furtado Filho, J., Munhoz, S. (1999). Aplicación de atmósferas protectoras para producción de magnesio, *Seminario de magnesio y su utilización*, 1 de marzo de 1999, San Pablo.
- [52]. Climate Techbook. (2009). High Global Warming Potential (GWP) Gases, *Center For Climate and Energy Solutions – Pew Center on Global Climate Change*, pp. 3.
- [53]. Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990–2012. (2014). Industrial Processes, *United States Environmental Protection Agency*, april 15th, 2014, Washington DC, U.S.A., pp. 4.1.
- [54]. Powell, A. (2012). Efficient One-Step Electrolytic Recycling of Low-Grade and Post-Consumer Magnesium Scrap, *Final Technical Report*, U. S. Department of Energy under Award No. DE-EE0003454.
- [55]. Ohmann, S., Ditze, A, Scharf, C. (2014). Re-Melting of Magnesium Chips, *World of Metallurgy – Erzmetall*, vol. 67 (6), pp. 330-338.
- [56]. IMA. *International Magnesium Association*, recuperado el 22 de febrero de 2015 en: <http://www.intlmag.org/magnesiumsustainability/recycling.cfm>.
- [57]. Franke, G. (2000). Industrial recycling of magnesium alloys. *Automotive Light Metals*, vol. 1 (2), pp. 48-54.
- [58]. King, J., Hopkins, A., Thistletwaite, S. (1996). Recycling of by-products from magnesium die casting, *Proceedings of the 3rd Intl. Magnesium Conference*, Institute of Materials, pp. 51-61, London.
- [59]. RUF. (2000). From Waste materials to raw materials, *RUF GmbH & Co marketing material*, Zaisertshofen, Germany.
- [60]. Saxena, K. (1994). Method for treatment of oil contaminated filings of magnesium and magnesium alloys, *US patent 5338335 A*, August 1994.
- [61]. Manfredi, O., Schwender, G., Pérez, C., Nicola, P., López Padilla, R. (2000). Reciclado de virutas de magnesio; *Jornadas SAM, IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga*, 16 al 18 de agosto del 2000, Neuquén.
- [62]. Nicola, P. A., López Padilla, R., Garay, R., Lucci, R. O., Pérez, C. F. (2007). Reciclado de virutas de magnesio. Comparación entre el uso de sales fundentes y atmósferas protectoras, *7º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET*, 4 al 7 de setiembre de 2007, San Nicolás.
- [63]. Manfredi, O., García, G., Nicola, P., López Padilla, R. (2003). Posibilidades y límites del reciclado de virutas de magnesio mediante el uso de atmósferas protectoras de nitrógeno, *Jornadas SAM-CONAMET-Simposio Materia*, 17 al 21 de noviembre de 2003, Bariloche.
- [64]. Wang, J., Lin, Y., Chang, T., Lee, S. (2006). Recycling the Magnesium Alloy AZ91D in Solid State, *Materials Transactions*, vol. 47, (4), pp. 1047-1051.
- [65]. Hu, M., Ji, Z. Chen, X., Wang, Q., Ding, W. (2012). Solid-state recycling of AZ91D magnesium alloy chips, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22, pp. 68-73.

- [66]. Lapovok, R., Thomson, P. (2004). Production of dense rod from magnesium swarf for re-melting, *Magnesium Technology 2004*, Edited by Alan A. Luo TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), pp. 149-154.
- [67]. Bell, S., Davis, B., Javaid, A., Essadiqi, E. (2006). *Final Report on Refining Technologies of Magnesium, Enhanced Recycling*, Action Plan 2000 on Climate Change, Minerals and Metals Program, Report No. 2003-19(CF), The Government of Canada, March 2006.
- [68]. Uan, J., Cho, C., Liu, K. (2007). Generation of hydrogen from magnesium alloy scraps catalyzed by platinum-coated titanium net in NaCl aqueous solution, *International Journal of Hydrogen Energy* 32, pp. 2337-2343.
- [69]. ASTM E 88-91. (2001). *Standard Practice for Sampling Nonferrous Metals and Alloys in Cast Form for Determination of Chemical Composition*, American Society for Testing and Materials.
- [70]. Deutsches Institut für Normung. (1975). *Corpos de prova de tração para fundição por pressão de metais não-ferrosos*, DINEN 50148, pp. 1-3, Berlín.
- [71]. The Materials Information Society. (2000). *Mechanical testing and evaluation*, ASM HandBook, vol. 8, pp. 237-613, pp. 1270-1570, Ohio.
- [72]. Montgomery, D. C., Runger, G. C. (2003). *Applied statistics and probability for engineers*, Third edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [73]. Bray, J. L. (1968). *Metalurgia extractiva de los metales no ferrosos*, Segunda edición, Interciencia, Madrid.
- [74]. Lucci, R. O., López Padilla, R., Nicola, P., Pérez, C. (2010). Reciclado de virutas de magnesio. Recuperación de la aleación AZ91 mediante fusión con protección de atmósfera gaseosa, *10° Congreso Binacional Argentino Chileno SAM – CONAMET e Iberoamericano IEROMET*, Viña del Mar, Chile, del 2 al 5 de noviembre de 2010.
- [75]. Lucci, R., López Padilla, R., Nicola, P., Meneses, M., Oldani, C. (2012). Possibilities of recovering AZ91 magnesium alloy from machining shavings contaminated with oil, through their fusion with argon gas protection, *11th International Congress on Metallurgy & Materials SAM/CONAMET 2011*, Procedia Materials Science, Elsevier, India, pp. 44-49.
- [76]. Lucci, R. O., López Padilla, R., Bariles, R., Cantero, S., Oldani, C. R. (2012). Reciclado de la aleación de magnesio AZ91D partiendo de virutas contaminadas con aceite mineral mediante la fusión con protección de Ar y sales fundentes, *12° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales CONAMET – SAM*, Santa María, Chile, del 22 al 26 de octubre de 2012.
- [77]. Xu, S., Wu, S., Mao, Y., An, P., Gao, P. (2006). Variation of hydrogen level in magnesium alloy melt, *State Key Laboratory of Mould & Dies Technology, Huazhong University of Science and Technology*, vol. 3 (4), pp. 275-278, Wuhan.
- [78]. Wu, G., Gao, H., Wang, W., Ding, W. (2007). Effect of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> on iron reduction in magnesium alloys AZ31 and AZ91. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 17, pp. 452-456, Shanghai.
- [79]. Lucci, R., López Padilla, R., Bariles, R., Cantero, S., Oldani, C. (2014). Refining of AZ91 magnesium alloy obtained in machining chips recycling, *International Congress of*

- Science and Technology of Metallurgy and Materials, SAM - CONAMET 2013*, Procedia Materials Science, Elsevier, India.
- [80]. Lide, D. R. (1998). *CRC Handbook of chemistry and physics*, Edition 78, CRC Press, Florida.
- [81]. Hess, M. J., Komar Kawatra, S. (2011). Environmental Beneficiation of Machining Wastes – Part I: Material Characterization of Machining Swarf, *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. (49), pp. 207-212.
- [82]. Ho, F. K., Sahai, Y. (1990). Interfacial phenomena in molten aluminium and salt systems, *2nd Intl. Symposium – Recycling of Metal and Engineered Materials*, TMS-AIME, pp. 85-103, Warrendale.
- [83]. Ye, J., Sahai, Y. (1996). Interfacial behaviour and coalescence of aluminium props in molten salts, *Materials Trans - JIM*, vol. 37 (2), pp. 175-180.
- [84]. Clift, R., Grace, J. R., Weber, M. E. (1978). *Bubbles, drops and particles*, Academic Press, New York.
- [85]. Gribov, V. I., Belkin, N. A., Shaibakov, T. I., Belkin, M. I. (1998). Material balance for the processing of magnesium scrap and waste in a liquid salt bath, *Tsvetnye Metally: The Soviet Journal of non-ferrous metals*, pp. 63-65.
- [86]. Emely, E. F. (1996). *Principles of magnesium technology*, 1st edition, Pergamon Press, Oxford.
- [87]. Ovrelid, E. (1997). *Hydrogen in magnesium and magnesium alloys*, Dr. Ing. Thesis, Institute of Metallurgy NTNU, Trondheim.
- [88]. Bakke, P. (1992). *Measurement and removal of inclusions and hydrogen*, Dr. Ing. Thesis, Department of Metallurgy NTH, Trondheim.
- [89]. Bakke, P., Fuerst, C. D., Westengen, H. (2000). Solidification induced inhomogeneties in magnesium-aluminium alloy AZ91 ingots, *Magnesium Technology 2000*, TMS-AIME, pp.201-210,Warrendale.
- [90]. Bakke, P., Pettersen, K., Guldborg, S., Sannes, S. (2000). The impact of metal cleanliness on mechanical properties of die cast magnesium alloy AM50, *In Kainer KU (ed) Magnesium Alloys and their Applications*, pp. 739-745, Weinheim.
- [91]. Haerle, A. G., Mikucki, B. A., Mercer II, W. E. (1996). A new technique for quantifying non-metallic inclusion content in magnesium, *Light Metal Age*, August 1996, pp. 22-29.
- [92]. Hu, H., Luo, A. (1996). Inclusions in molten magnesium and potential assessment techniques, *Journal of Metals*, vol. 48 (10), pp. 47-51.
- [93]. Tamura, Y., Yagi, J., Haitani, T., Motegi, T., Kono, N., Tamehiro, H., Saito, H. (2003). Observation of manganese-bearing particles in molten AZ91 magnesium alloy by rapid solidification. *Materials Transactions, Special Issue on Platform Science and Technology for Advanced Magnesium Alloys II*, vol. 44(4), pp. 552-557, Sendai.
- [94]. Green, W., Mercer, W., Petrovich, V. (1993). Fluxless melting and refining of magnesium and/or magnesium alloys, *US Patent WO 1993017136 A1*, sep. 1993.
- [95]. Wu, G., Dai, J., Sun, M., Ding, W. (2010). Non-Flux purification behavior of AZ91 magnesium alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, july 2010, pp. 2037-2045.

## Anexo I

**Resultados de la fusión a partir de trozos grandes, limpios y secos de carcasa de la aleación AZ91 (chatarra clase 1), mediante los métodos FV1, FV2 y FV3.**

### Resultados de las experiencias de fusión por el método FV1

Número de ensayo	Carga en el crisol (Trozos grandes, limpios y secos de AZ91) [± 0,01 g]	Peso de metal obtenido [± 0,01 g]	Rendimiento en la fusión [± 0,1 %]
1	190,05	171,23	90,1
2	206,70	191,59	92,7
3	188,22	170,41	90,5
4	193,42	176,08	91,0
5	211,78	193,80	91,5
6	203,67	190,02	93,3
7	207,25	190,89	92,1
8	196,28	180,50	92,0
9	198,16	178,74	90,2
10	209,18	197,21	94,3
Rendimiento promedio de la fusión para un intervalo de confianza del 95 %			92 ± 1 %

### Resultados de las experiencias de fusión por el método FV2

Número de ensayo	Carga en el crisol (Trozos grandes, limpios y secos de AZ91) [± 0,01 g]	Peso de metal obtenido [± 0,01 g]	Rendimiento en la fusión [± 0,1 %]
1	416,60	361,32	87,8
2	383,11	358,91	93,7
3	375,29	358,41	95,5
4	426,72	402,04	94,2
5	380,60	371,79	97,7
6	434,27	420,02	96,7
7	369,92	347,84	94,0
8	391,54	383,50	97,9
9	409,11	380,21	92,9
10	376,38	359,20	95,4
Rendimiento promedio de la fusión para un intervalo de confianza del 95 %			95 ± 2 %

### Resultados de las experiencias de fusión por el método FV3

Número de ensayo	Carga en el crisol (Trozos grandes, limpios y secos de AZ91) [± 0,01 g]	Peso de metal obtenido [± 0,01 g]	Rendimiento en la fusión [± 0,1 %]
1	426,90	402,81	94,4
2	475,29	463,57	97,5
3	413,39	409,80	99,1
4	512,52	476,37	92,9
5	393,86	369,91	93,9
6	439,71	411,01	93,5
7	496,70	463,88	93,4
8	459,12	451,23	98,3
9	387,75	381,07	98,3
10	436,65	430,10	98,5
Rendimiento promedio de la fusión para un intervalo de confianza del 95 %			96 ± 2 %

## Anexo II

### A. Error en los patrones de calibración por espectrometría de chispa

<b>Analytical Data</b>						
<b>Percentage element by weight</b>						
<b>Sample</b>	<b>Al</b>	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>
1	9.02	0.70	0.14	0.005	-	0.004
2	8.88	0.685	0.158	0.0062	0.039	-
3	8.90	0.73	0.14	0.007	0.05	0.006
4	9.04	0.69	-	<0.01	-	<0.01
5	9.04	0.697	0.149	0.006	0.055	0.004
6	8.97	0.71	0.14	0.006	0.042	0.003
7	-	-	0.16	0.005	-	-
8	8.96	0.70	0.15	-	0.05	0.004
9	8.97	0.68	0.16	0.0080	-	-
<b>Mean</b>	<b>8.973</b>	<b>0.699</b>	<b>0.150</b>	<b>0.0062</b>	<b>0.047</b>	<b>0.0042</b>
<b>Std Dev</b>	<b>0.060</b>	<b>0.016</b>	<b>0.009</b>	<b>0.0011</b>	<b>0.007</b>	<b>0.0011</b>
<b>Sample</b>	<b>Ni</b>	<b>Ca</b>	<b>Sn</b>	<b>Pb</b>	<b>Be</b>	<b>Sr</b>
1	0.002	<0.001	0.002	0.005	0.0008	<0.001
2	-	0.0006	-	0.0032	0.0006	<0.0002
3	0.002	-	0.003	0.005	-	-
4	<0.01	0.0005	<0.01	0.003	0.0007	<0.0001
5	-	-	-	-	0.00068	-
6	0.001	0.0004	0.003	0.002	0.0007	<0.0001
7	<0.002	<0.002	0.002	-	0.0009	<0.002
8	0.001	-	0.003	-	-	-
<b>Mean</b>	<b>0.0015</b>	<b>0.0005</b>	<b>0.0026</b>	<b>0.0036</b>	<b>0.00073</b>	<b>&lt;0.0001</b>
<b>Std Dev</b>	<b>0.0006</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.0005</b>	<b>0.0013</b>	<b>0.0010</b>	<b>-</b>

65X MGA3 H  
Revision 1  
Page 3 of 4  
June 1999

## B. Informe de Calibración del Espectrómetro del Laboratorio Central de Volkswagen Argentina Centro Industrial Córdoba

Número de ID: <b>0051</b>	Equipo: <b>Espectrometro de chispa</b>									
<input type="button" value="Buscar ID"/>	Última Verificación: <b>05/12/12</b>	Frecuencia en meses: <b>12</b>	Fecha de Alerta: <b>05/11/13</b>							
Status: <b>OK</b>	Próxima Verificación: <b>05/12/13</b>	Anticipo en meses: <b>1</b>								
Marca: <b>Spectro</b>	BT N° <b>3853</b>	Última calibrado realizada por: <b>Laboratorio Central</b>								
Modelo: <b>Spectrolab-M8</b>	N° EPUS / N° Serie: <b>A10094</b>	Analista Responsable de Equipo: <b>AGUIRRE, D.</b>								
¿Posee patrones adecuados? <b>Si</b>	Ubicación: <b>Sala de Espectrometria</b>									
Insumos: <b>Patrones para calibración - insumos varios.</b>										
IE N°: <b>2.09-003</b>	Manual: <b>Si</b>									
¿Equipo sujeto a Inspección? <b>Si</b>	Fecha de Inspección: <b>05/12/13</b>	Frecuencia en meses: <b>6</b>	¿Requiere control de mediciones? <b>No</b>							
Comentario: <b>Type: LAVWA18A</b>										
Ordenes emitidas del equipo			Total de ordenes emitidas: <b>9</b>							
Orden N°	Estado	Tipo	Resultado	ID N°	Equipo	Responsable	Fecha de Aper	Fecha de Cierr	N° de informe	Observación
00110	Cerrada	V e I	Aprobado	0051	Espectrometro de chispa	AGUIRRE, D.	27/11/09	02/11/09	20695	
00241	Cerrada	Inspec.	Aprobado	0051	Espectrometro de chispa	AGUIRRE, D.	18/05/10	20/05/10	Sin informe	
00433	Cerrada	Verific.	Aprobado	0051	Espectrometro de chispa	AGUIRRE, D.	05/10/10	20/10/10	26878	
00561	Cerrada	Inspec.	Aprobado	0051	Espectrometro de chispa	AGUIRRE, D.	26/04/11	18/05/11	sin informe	
00766	Cerrada	Verific.	Aprobado	0051	Espectrometro de chispa	AGUIRRE, D.	07/11/11	30/11/11	34040	se retraso la verificación p
01007	Cerrada	Inspec.	Aprobado	0051	Espectrometro de chispa	AGUIRRE, D.	18/06/12	20/06/12	sin informe	
01137	Cerrada	Verific.	Aprobado	0051	Espectrometro de chispa	AGUIRRE, D.	27/11/12	05/12/12	40611	
01296	Cerrada	Inspec.	Aprobado	0051	Espectrometro de chispa	AGUIRRE, D.	04/06/13	05/06/13	..	..
01539	Cerrada	Modificac	Modificado	0051	Espectrometro de chispa	SCORZA, R.	27/09/2013	27/09/2013	Sin Informe	El día: 27/09/2013 Por el r