



13^{er} Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales 2013

SIMPOSIO INTERNACIONAL SOBRE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS

REFINACIÓN DE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ91 OBTENIDA EN EL RECICLADO DE VIRUTAS DE MECANIZADO

Roberto O. Lucci⁽¹⁾, Roger M. López Padilla⁽¹⁾, Raúl Bariles⁽¹⁾, Santiago Cantero⁽¹⁾ y Carlos R. Oldani⁽²⁾

⁽¹⁾Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro M. López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

⁽²⁾Departamento de Materiales y Tecnología. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina.

Correo Electrónico: robertolucci@conicet.gov.ar

Palabras claves: Virutas, Reciclado, Refinación, Aleación de Magnesio AZ91.

RESUMEN

En los últimos años se incrementó el interés por el reciclado y reutilización de las aleaciones de magnesio. La aleación de magnesio AZ91 es la de mayor aplicación. Ésta se utiliza en la industria automotriz para la fabricación de cajas de velocidades, obteniéndose en su mecanizado una gran cantidad de virutas como residuo.

Las aleaciones recicladas tienen diferentes inconvenientes para su reutilización, como ser la contaminación con inclusiones no metálicas, presencia de porosidades y desajustes en la composición química.

En este trabajo se presentan resultados conseguidos en la refinación de la aleación AZ91 obtenida previamente en el reciclado de virutas.

El rendimiento del proceso de refinación permite recuperar un 90% del metal fundido. Las sales utilizadas permiten una refinación parcial de las aleaciones, ya que la estructura metalográfica presenta una disminución notable de inclusiones y porosidades, pero la composición química de las aleaciones obtenidas no coincide con los valores normalizados.

Keywords: Chips, Recycled, Refining, AZ91 Magnesium Alloy.

ABSTRACT

In the last years the interest in the recycling and re-use of magnesium alloys was increased.

AZ91 magnesium alloy is the most widely applied. In the automotive industry for manufacture gear boxes this alloy is used, resulting large amount of chips as residue.

Recycled magnesium alloys have different disadvantages for your re-use, such as contamination with non-metallic inclusions, porosities and mismatches in chemical composition.

This paper presents results obtained in the refining of AZ91 alloy, previously obtained in recycling of machining chips.

The percentage recovery of refined process is 90%. Fluxes used permit a partial refined, since the microstructures presents a notable decrease of inclusions and porosities, but the chemical compositions of refined alloys does not match with the normalized values.

1. INTRODUCCIÓN

Mundialmente, se producen aproximadamente 70 millones de vehículos cada año. El interés por incorporar elementos de confort y seguridad en el vehículo promedio, provocó que el peso de los mismos se incremente considerablemente, generando no sólo más residuos sino también un mayor consumo de combustible.

Con el objeto de crear un auto más liviano, el magnesio ha sido introducido por los productores automotrices, aumentando su presencia en la industria desde 1990. Este material ofrece amplias ventajas sobre otros metales de uso estructural. Posee una densidad 33% menor que el aluminio y 77% menor que el acero, lo cual permite obtener buenos valores de resistencia mecánica con un ahorro importante de peso que redundará en un menor consumo de combustible y menores emisiones de CO₂ a la atmósfera [1]. Las aleaciones de magnesio se utilizan en componentes individuales como llantas, cajas de cambio, volantes, paneles de instrumentos, algunas partes de los asientos, alerones y reflectores. Adicionalmente, las mayores productoras europeas están investigando intensivamente aplicaciones en motores y en trenes de transmisión. La aleación de magnesio de mayor aplicación es la de alta pureza AZ91D (Al: 9%, Zn: 1%, Mn: 0,17% mín., Mg: Resto) [2].

En los últimos años se ha incrementado el interés por el reciclado del magnesio por diferentes motivos, entre los que se destacan el reaprovechamiento de los recursos no renovables, menores costos en la producción de aleaciones a partir de la industria secundaria, ahorro de energía de hasta un 95% respecto a la utilizada para obtener el metal en la industria primaria, y disminución del impacto ambiental. Para un manejo eficiente del magnesio se han clasificado los diversos tipos de chatarra como muestra la Tabla 1. La clasificación está basada en el grado de limpieza y la dificultad relativa de su reciclado [3].

Tabla 1. Clasificación de los productos secundarios del magnesio

Chatarra	Caracterización	Problemas
1	Limpia en trozos grandes	Sin grandes inconvenientes
2	Limpia, trozos grandes con insertos	Contaminación con Fe, Cu y/o Al
3	Residuos con pintura o aceites	Contaminación con gases e inclusiones
4	Virutas limpias y secas	Alta superficie, contiene óxidos
5	Virutas aceitadas y/o húmedas	Perdida por fusión, contiene óxidos
6	Escorias y espumas libres de sales	Contiene óxidos e inclusiones
7	Lodos y escorias con sales	Contiene óxidos e inclusiones de gran tamaño
8	Residuos de grados varios	Contiene óxidos, cloruros, fluoruros e inclusiones

Debido a que el magnesio posee una gran reactividad con el oxígeno, deben tenerse ciertos recaudos para su reciclado. Éste puede realizarse sin dificultad y con baja inversión energética cuando se trata de trozos macizos de chatarra, 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 la 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. Otro método de protección del metal es a través de atmósferas protectoras. En la metalurgia del magnesio se aplican combinaciones de gases como el argón o el anhídrido carbónico (CO₂) mezclado con dióxido de azufre (SO₂) o hexafluoruro de azufre (SF₆) que tienen como principio activo la formación de un sulfuro de magnesio (MgS) que protege al metal de la posterior oxidación. Estos gases tienen el inconveniente de ser tóxicos (SO₂) y nocivos para el medio ambiente (SF₆) [4].

En nuestro país, se generan grandes cantidades de virutas de la aleación AZ91D producidas en centros de mecanizado de la industria automotriz. La mayoría son virutas que provienen de piezas fundidas que deben ser mecanizadas para lograr las tolerancias dimensionales requeridas [5, 6].

Trabajos anteriores han demostrado la eficiencia de reciclado de las virutas de magnesio mediante la fusión con protección de Ar y mezclas de sales fundentes [7, 8, 9]. Sin embargo, las aleaciones recuperadas por estos métodos presentan altos niveles de porosidades e inclusiones no metálicas que exigiría una posterior refinación para ser reutilizadas [10, 11, 12].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL / METODOLOGÍA

Previo al proceso de refinación, los lingotes utilizados fueron obtenidos mediante el reciclado de virutas de la aleación AZ91D, proveniente del mecanizado de piezas fundidas por inyección a presión, las cuales salen del circuito productivo como residuo contaminadas con aceite mineral. Los lingotes obtenidos en el reciclado de las virutas se denominan lingotes de primera fusión. En la figura 1 se muestra la síntesis del procedimiento utilizado para obtener los lingotes de primera fusión [10, 11, 12].

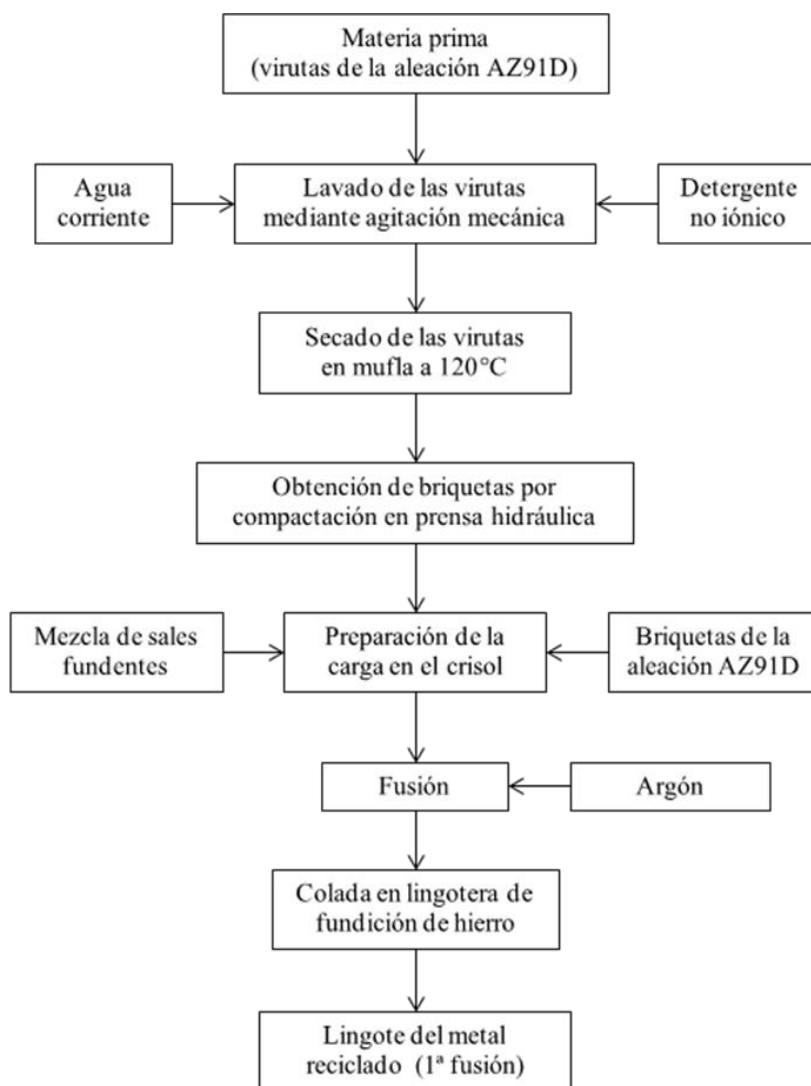


Figura 1. Síntesis del proceso de reciclado de las virutas.

El proceso de refinación se realizó mediante una refusión con protección de argón y mezclas de sales fundentes que favorecen el refinamiento de esta familia de aleaciones. Además, se efectuó una desgasificación mediante la inyección de gas argón en el interior del metal líquido.

En la tabla 2 se muestra la composición de la mezcla de sales utilizadas en las próximas experiencias. El principio activo de refinación lo efectúa el $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ según [13].

Tabla 2. Mezcla de sales fundentes utilizada durante el refinamiento.

Peso utilizado para la fusión	Composición química de la mezcla de sales fundentes				
	% KCl	% MgCl_2	% BaCl_2	% CaF_2	% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
10% del peso del metal de 1ª fusión cargado en el crisol	55	24	15	5	1

Para llevar a cabo el procedimiento de refinación, se prepara el crisol de acero inoxidable AISI 310 con la carga de lingotes de la primera fusión o primera recuperación (obtenidas del reciclado de virutas), junto a mezcla de sales. Luego, el crisol junto a la carga ingresan al horno de fusión, el cual es calentado por resistencia eléctrica y se encuentra a una temperatura de aproximadamente 950 °C, de forma tal que la caída de temperatura debida al ingreso de la carga fría no sea tan brusca. Al colocar el crisol dentro del horno se abre el paso del gas protector con un caudal aproximado de 6 l/min (Ar de calidad 5.0), para desplazar el oxígeno existente y evitar la oxidación del metal. Se estabiliza la temperatura a 850 °C, y se la mantiene constante durante el proceso de fusión. El tiempo de fusión se comienza a contar a partir que la temperatura se estabiliza a 850 °C, la cual es denominada como temperatura de trabajo.

Una vez transcurrido el tiempo necesario para la fusión del metal, se procede a inyectar gas argón mediante una lanza porosa de acero inoxidable que ingresa al seno del metal líquido (figura 2). El caudal de insuflado es de 2 l/min durante un tiempo de 2 minutos. El insuflado de argón favorece en la disminución del contenido de gases disueltos en el metal líquido que generan porosidades durante su solidificación. Por otra parte, la inyección de argón genera un movimiento de agitación del metal líquido, lo que beneficia el contacto la mezcla íntima entre el metal y las sales que se utilizan para el refinamiento de la aleación. Una vez realizado el insuflado de argón, se retira la lanza, se sigue protegiendo el metal con atmosfera inerte y se deja actuar por un tiempo determinado la mezcla de sales fundentes, con el fin de producir el refinamiento de la aleación, separando las impurezas (inclusiones y elementos químicos no deseados) que son atrapadas y pasan a formar parte de la escoria, que en este caso, es de mayor densidad que el metal en estado líquido y se deposita en el fondo del crisol por diferencia de densidades. Transcurrido cierto tiempo de homogenización del líquido, se procede a colar el metal en moldes de fundición de hierro sin realizar desescoriado previo del baño líquido, ya que la escoria presente actúa de forma favorable en la protección contra la oxidación del metal durante la solidificación del lingote, y la mayor parte de ella, queda en el fondo del crisol sin ser vertida en el molde. La temperatura de colada es de 850 °C. En la figura 3 se muestra un diagrama de flujo simplificando el proceso de refinación completo.

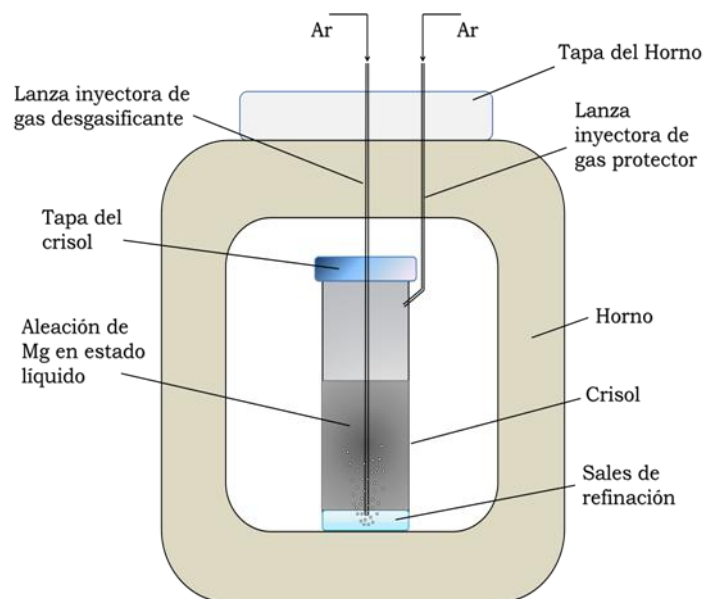


Figura 2. Esquema representativo del horno de fusión durante el proceso de refinación.

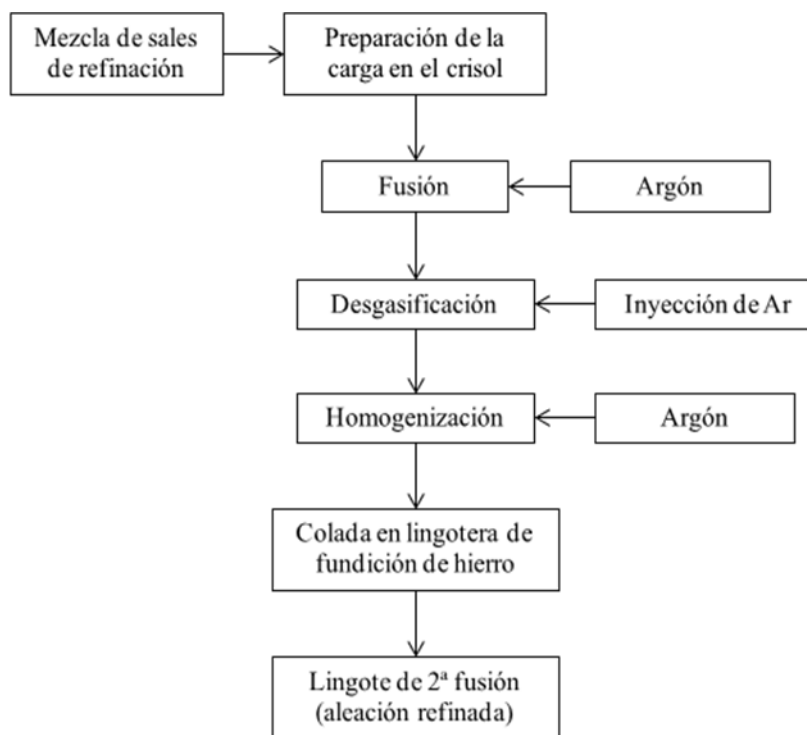


Figura 3. Síntesis del proceso de refinación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Recuperación del metal

El metal que se obtiene se pesa para determinar el porcentaje recuperado. Los valores obtenidos en las experiencias de refinación, promediaron el 90% de metal recuperado. En la figura 4 se muestra una fotografía del aspecto de los lingotes obtenidos en la técnica de refinado.



Figura 4. Fotografía de un lingote del metal refinado.

3.2 Análisis macrográfico

En primer lugar, el análisis macrográfico se realizó mediante observación a simple vista, mediante preparación superficial de desbaste y pulido (figura 5).



Figura 5. Macrografía a simple vista de la sección transversal del lingote.

En la figura 6 se observa la macrografía con ataque químico, que revela la presencia de la estructura dendrítica característica de esta aleación y pone en evidencia la escasa presencia de macroporosidades e inclusiones.

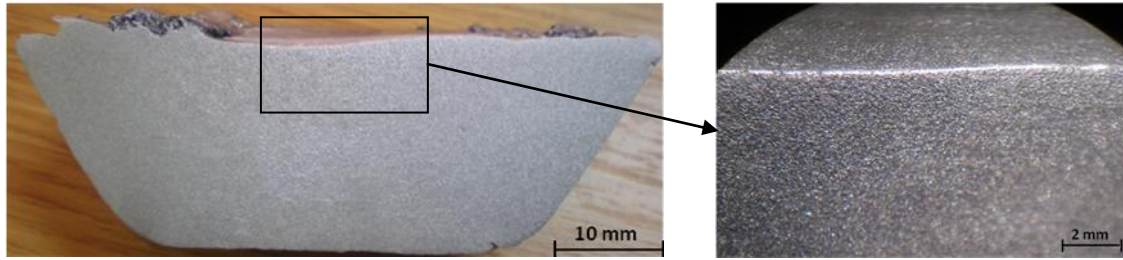


Figura 6. Macrografía de la sección transversal del lingote. Ataque: Etilen Glycol.

3.3 Análisis micrográfico

En la microestructura se puede ver la morfología dendrítica característica de la aleación AZ91. En la figura 7 se muestra una microfotografía óptica de la aleación AZ91 normalizada [14]. En la figura 8 se muestra una microfotografía óptica de la zona cercana a la superficie del lingote de la aleación AZ91 refinada, en la cual suelen acumularse la mayor cantidad de poros e inclusiones debido a que es la última zona del lingote que solidifica, permitiendo arrastrar los compuestos y fases de menor densidad o menor punto de fusión para acumularse en dicha zona, donde además, suele producirse el rechufe por contracción durante la solidificación. En esta zona se observa que la matriz de $Mg(\alpha)$ aparece de color claro enriqueciéndose de Al (zona levemente más oscura) al acercarse al borde de grano dendrítico. De color más oscuro se observa el eutéctico $Mg_{17}Al_{12}$. Además, se observan algunas inclusiones y compuestos. En la figura 9 se muestra una microfotografía óptica de la zona central de la sección transversal del lingote de la aleación AZ91 refinada. Esta es la zona que solidifica con mayor velocidad y pueden quedar atrapados en ella microporosidades o inclusiones de alta densidad o elevado punto de fusión. Aquí se observa la presencia de algunos compuestos intermetálicos de gran tamaño, probablemente de composición cercana a $Al_{49}Mg_{32}$. Además, se observan compuestos de $MnAl_4$ en menor cantidad que las aleaciones recicladas sin refinar [10, 11, 12].

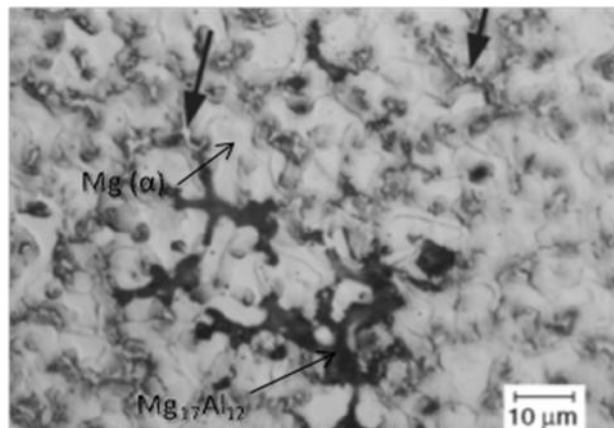


Figura 7. Aleación AZ91 normalizada (ASM Metals HandBook Volume 9, Metallography And Microstructures, The Materials Information Society 2004, pp. 1964).

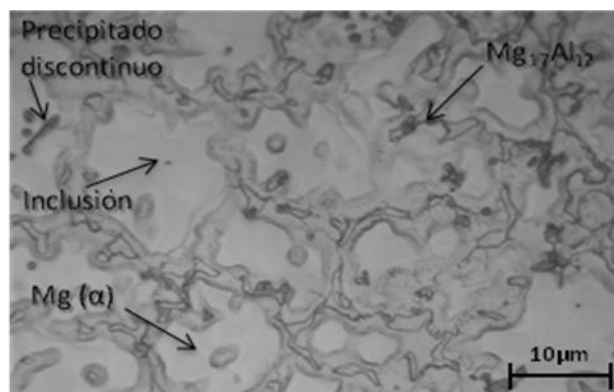


Figura 8. Aleación AZ91 refinada (zona cercana a la superficie del lingote).

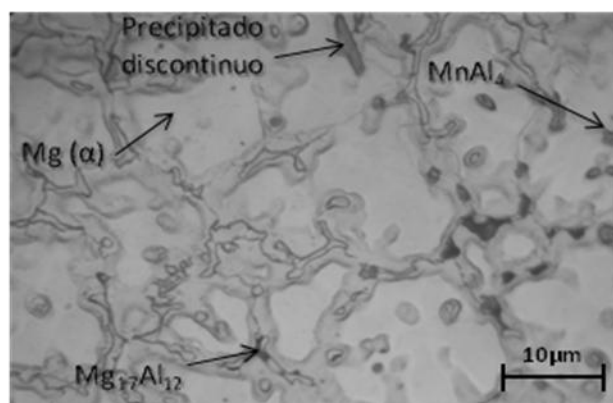


Figura 9. Aleación AZ91 refinada (zona central del lingote).

3.4 Análisis de composición química

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en el análisis químico de la aleación refinada, en comparación con los valores de composición química de los lingotes de primera fusión (virutas recicladas) y los valores de composición química normalizados [15].

Tabla 3. Composición química de las aleaciones recicladas y especificada por Norma DIN EN 1753.

Condición de la Aleación	Elementos (mín. - máx.) (% en peso)								
	Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Ni	Otros	Mg
AZ91D 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
Recicladas (1ª fusión)	8,52	0,62	1,03	0,0129	0,25	0,076	0,002	0,01	90,26
Aleación Refinada (2ª fusión)	8,50	0,67	0,63	0,009	0,27	0,072	0,004	0,013	89,83

Podemos observar que las aleaciones recicladas (primera fusión) no se encuentran dentro de las especificaciones de la norma, principalmente en los elementos Fe, Si, Cu y Ni. Los cuales tienen influencia sobre la velocidad de corrosión (Fe, Cu y Ni) y sobre la fluidez (Si) de estas aleaciones.

Este desajuste en la composición puede deberse a varias causas, una causa probable puede ser la oxidación y pérdida de Mg durante el proceso de reciclado, que modifica la composición relativa del resto de los elementos químicos. Otro factor que puede influir en el desbalance químico es la composición química de los crisoles utilizados en los procesos de fusión, que pueden contaminar el baño líquido con productos de corrosión seca o mediante la difusión de ciertos elementos solubles en el metal líquido a la temperatura de trabajo. Por otra parte, existe la posibilidad que las virutas de magnesio utilizadas como materia prima para los procesos de reciclado, provenga contaminada 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.

Respecto a la composición química obtenida en el proceso de refinación (segunda fusión), podemos observar principalmente una disminución de Fe y Cu, pero un aumento en el Si y Ni. Por lo tanto, se debería seguir estudiando las técnicas que permitan una refinación eficiente para las aleaciones recicladas.

4. CONCLUSIONES

Mediante la técnica utilizada en las experiencias de refinación de las aleaciones recicladas de magnesio, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La técnica de fusión estudiada es eficiente ya que permite obtener un porcentaje considerable de metal recuperado, valores cercanos al 90% de recuperación.
- El tiempo de operación de esta técnica promedia los 32 minutos.
- La estructura metalográfica de la aleación refinada revela la estructura característica de esta familia de aleaciones. Se ha logrado disminuir considerablemente el contenido de porosidades respecto a los lingotes obtenidos en procesos de reciclado (primera fusión). Además, se logró disminuir el contenido de inclusiones no metálicas, por ejemplo, las fases dispersas de $MnAl_4$ que aparecían en mayor cantidad en las virutas recicladas. En algunos casos se observan inclusiones de compuestos intermetálicos de gran tamaño y pequeñas inclusiones no metálicas, probablemente óxidos o restos de escoria.

- El análisis de la composición química muestra una mejora en cuanto a la disminución de los contenidos de Fe y Cu, no así para el caso de Si y Ni, en relación a la composición química inicial de los lingotes de primera fusión utilizados para la refinación. De todas maneras, la composición química de la aleación refinada se encuentra fuera de los rangos especificados según norma. Por lo tanto, es necesario seguir estudiando las técnicas de refinación que permitan ajustar la composición química de las aleaciones obtenidas en el reciclado de las virutas de mecanizado.

REFERENCIAS

1. A. Luo, "Magnesium current and potential automotive applications"; JOM 2 2002, p. 42-48.
2. ASM Metals HandBook Volume 2, "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials"; 1998, The Materials Information Society.
3. Horst E. Friedrich and Barry L. Mordike, "Magnesium Technology"; 2006, Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik, Germany, Ed. Springer.
4. J. Ferreira Furtado Filho, S. Munhoz, "Aplicación de Atmósferas Protectoras para Producción de Magnesio"; Seminario de Magnesio y su Utilización; San Pablo, Brasil, 1999, p. 1-11.
5. P.A. Nicola, R. López Padilla, R.Garay, R.O. Lucci y C.F. Pérez, "Reciclado de virutas de magnesio. Comparación entre el uso de sales fundentes y atmósferas protectoras"; Actas del 7º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET, San Nicolás, Buenos Aires, Argentina, 2007.
6. R. O. Lucci, R. López Padilla. Recycling of the alloy AZ91D departing from scrap in the shape of shavings contaminated with mineral oil, Transaction Metallurgical Society TMS 2012, 141st Annual Meeting & Exhibition, Orlando, Florida, EEUU.
7. R.O. Lucci, R. López Padilla, P.A. Nicola y C.F. Pérez; Reciclado de virutas de magnesio. Recuperación de la aleación AZ91 mediante fusión con protección de atmósfera gaseosa. Actas del 11º Congreso IBEROMET XI - X CONAMET/SAM 2010, Viña del Mar, Chile.
8. R. O. Lucci, O. E. Marín, P. A. Nicola, "Reciclado de Virutas de Magnesio. Posibilidades Para la Recuperación de la Aleación AZ91 Mediante Fusión Con Protección de Con Gas Inerte Argón"; Actas del Tercer Taller Sobre Aluminio y Materiales Afines TALMA, La Plata, Argentina, 2011.
9. R.O. Lucci, R. López Padilla, P. Nicola, M. Meneses y C. R. Oldani, "Posibilidades Para la Recuperación de la Aleación de Magnesio AZ91 a Partir de Virutas de Mecanizado Contaminadas Con Aceite Mediante la Fusión con Protección de Gas Argón"; Actas del 11º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET, Rosario, Argentina, 2011.
10. R.O. Lucci, R. L. Padilla, P.A. Nicola, M. Meneses, C. R. Oldani, "Reciclado de la Aleación AZ91D Partiendo de Chatarra en Forma de Virutas Contaminadas con Aceite Mineral"; 12º Congreso Nacional de Materiales CNM e Iberoamericano IBEROMAT 12º, Alicante, España, 2012.
11. R. Lucci, R. López Padilla, P. Nicola, M. Meneses y C. Oldani, "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, Elsevier, 2012.
12. R. O. Lucci, M. Meneses, R. L. Padilla, P.A. Nicola y C. R. Oldani, "Reciclado de la aleación de magnesio AZ91D partiendo de virutas contaminadas con aceite mineral mediante la fusión con protección de Ar y sales fundentes"; 12º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM, Santa María, Chile, 2012.
13. WU Guo-hua, GAO Hong-tao, WANG Wei, DING Wen-jiang, "Effect of Na₂B₄O₇ on iron reduction in magnesium alloys AZ31 and AZ91"; Published in Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007.
14. ASM Metals HandBook Volume 9, "Metallography And Microstructures", 2004, The Materials Information Society.
15. DIN EN 1753:1997, "Magnesium alloy ingots and castings"; 1997, p. 1-14.