

Departament de Física
UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Equilibrio termodinámico y caminos de solidificación del sistema Cu-O-H-Pb

Memoria presentada por

José Luis Tourón Rivadulla

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Director: Prof. Dra. Maria Teresa Mora
Catedrática de Física Aplicada
Universitat Autònoma de Barcelona

Mayo de 2001

A mis padres

Agradecimientos

En primer lugar quisiera expresar mi gratitud a la Dra. M. T. Mora, catedrática de Física Aplicada y directora del grupo de Física de Materiales I de la UAB, por la confianza depositada en mí al proponerme el presente trabajo y haber llevado con eficacia e interés la dirección de esta tesis.

Este trabajo ha sido posible gracias a un convenio de colaboración entre la empresa La Fraga Lacambra S. A. y la Universidad Autónoma de Barcelona.

Deseo agradecer al *Commissionat per a Universitats i Recerca* (CIRIT - *Generalitat de Catalunya*) por la concesión de la beca TDOC, gracias a la cual este trabajo se pudo llevar a cabo.

Agradezco al Sr. Oriol Guixà, Director General de La Farga Lacambra, y al Sr. Miquel García, Director Técnico, por el apoyo brindado y por haber contribuido con su experiencia en las muchas reuniones que se realizaron mientras se desarrolló este trabajo.

Parte del financiamiento de este trabajo ha estado a cargo del proyecto MAT96-0769 (CICYT).

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Javier Rodríguez y al Dr. Narcís Clavaguera, así como a todos los compañeros del Grupo de Física de Materiales I por los consejos, la camaradería y el buen clima de trabajo imperante en el grupo.

Gracias a Diana por apoyarme y darme aliento en los momentos más aciagos.

Índice General

1	Introducción	1
1.1	Motivación y objetivos del estudio	1
2	Fundamentos teóricos	7
2.1	Variables termodinámicas	7
2.2	Primera y segunda ley de la Termodinámica	8
2.3	Regla de las fases	12
2.4	Relación entre energía libre molar y molar parcial	12
2.5	Método de cálculo de los equilibrios de fase: Thermo-Calc	13
2.6	Tratamiento analítico de las fases	16
2.6.1	Componentes puros	17
2.6.1.1	Gases ideales	17
2.6.1.2	Fases condensadas	18
2.6.2	Modelización de disoluciones	18
2.6.2.1	Disoluciones ideales	18
	Mezclas de gases ideales	20
	Fases condensadas: disoluciones muy diluidas	20
2.6.2.2	Disoluciones reales	20
	Disoluciones regulares	22
	Inmiscibilidad	24
2.6.2.3	Disoluciones asociadas	25
	Disolución asociada ideal	28
	Disolución asociada regular	29
3	Información disponible sobre los subsistemas	31
3.1	Formas en la que se encuentra disponible la información termodinámica	31
3.1.1	Energía libre estándar de los elementos	32

3.1.2	Energía libre de compuestos a partir de la energía libre de formación	33
3.1.3	Energía libre a partir de la capacidad calorífica	33
3.2	Notación utilizada para indicar las fases	34
3.3	Sistemas de un componente	34
3.3.1	Cobre puro	35
3.3.1.1	Cobre sólido (FCC)	35
3.3.1.2	Cobre líquido	35
3.3.2	Oxígeno puro	36
3.3.3	Hidrógeno puro	37
3.3.4	Plomo puro	37
3.3.4.1	Plomo sólido	38
3.3.4.2	Plomo líquido	39
3.3.5	Oxido cuproso (Cu_2O)	40
3.3.5.1	Fase sólida	40
3.3.5.2	Fase líquida	41
3.3.6	Monóxido de plomo (PbO)	42
3.3.6.1	Fase sólida	42
3.3.6.2	Fase líquida	42
3.3.7	Vapor de agua (H_2O)	42
3.4	Sistemas binarios	44
3.4.1	Sistema Cu-O	44
3.4.2	Sistema Cu-Pb	47
3.4.3	Sistema Pb-PbO	47
3.4.4	Sistema Cu_2O -PbO	47
3.4.5	Sistema binario Cu-H	49
3.5	Sistema ternario Cu-Pb-O	49
4	Modelización de los equilibrios	53
4.1	Introducción	53
4.2	Modelización de las fases que compiten en el equilibrio	53
4.2.1	Fase gaseosa (O_2 , H_2 , H_2O)	56
4.2.2	Fase líquida {Cu, O, H, Pb}	59
4.2.2.1	Subsistema binario Cu- Cu_2O	60
4.2.2.2	Subsistema pseudobinario Cu-PbO	62
4.2.2.3	Subsistema cuasibinario Cu_2O -PbO	63

4.2.2.4	Subsistema binario Cu-H	63
4.2.2.5	Expresión de los potenciales químicos en el sistema Cu-Cu ₂ O-PbO-H	64
4.2.3	Fase sólida [Cu;O,H,Pb]	68
4.2.3.1	Estado de referencia para [CuO _{1/2}]	68
4.2.3.2	Estado de referencia para [Pb _{1/3} O _{1/3}]	69
4.2.3.3	Estado de referencia para [H]	71
4.2.3.4	Potenciales químicos del sistema Cu-Cu ₂ O-PbO-H	72
5	Cálculo de los diagramas de fases	75
5.1	Introducción	75
5.2	Sistemas binarios	76
5.2.1	Sistema Cu-Cu ₂ O	76
5.2.2	Sistema pseudo binario Cu-PbO	79
5.2.3	Sistema cuasi binario Cu ₂ O-PbO	79
5.2.4	Sistema binario Cu-H	80
5.3	Previsión de los sistemas multicomponentes	82
5.3.1	Sistema ternario Cu-O-H	82
5.3.1.1	Secciones isotermas	85
	Sección isoterma a 1650 K (1377°C)	85
	Sección isoterma a 1600 K (1327°C)	87
	Sección isoterma a 1490 K (1217°C)	88
	Sección isoterma a 1450 K (1177°C)	88
	Sección isoterma a 1340 K (1067°C)	88
	Sección isoterma a 1320 K (1047°C)	91
5.3.2	Sistema pseudo ternario Cu-Cu ₂ O-PbO	92
5.3.2.1	Proyecciones isotérmicas	92
	Sección isoterma a 1473 K (1200°C)	92
	Sección isoterma a 1330 K (1057°C)	95
	Sección isoterma a 1315 K (1042°C)	97
	Sección isoterma a 1308.8 K (1035.6°C)	99
	Sección isoterma a 1305 K (1032°C)	102
	Sección isoterma a 1140 K (867°C)	103
	Sección isoterma a 1100 K (827°C)	103
	Sección isoterma a 953 K (680°C)	105
5.3.3	Sistema cuaternario Cu-Cu ₂ O-PbO-H	105

6	Solidificación de caldos ricos en Cu	113
6.1	Introducción	113
6.2	Sistema Cu-O-Pb	114
6.3	Sistemas Cu-O-H y Cu-O-H-Pb	120
6.3.1	Camino de solidificación	120
	Caldos con un contenido inicial menor a 48.5 ppm de Pb (Tipo 1)	121
	Caldos con un contenido inicial de Pb entre 48.5 ppm y 467 ppm (Tipo 2)	121
	Caldos con un contenido inicial de Pb entre 467 ppm y 579 ppm (Tipo 3)	122
	Caldos con un contenido inicial mayor a 579 ppm de Pb (Tipo 4)	122
6.3.1.1	Dependencia de la composición con la temperatura	127
6.3.2	Cantidad relativa de fases	133
6.3.2.1	Caldos del tipo 1	133
	Caldo de 0 ppm Pb (Sistema Cu-O-H)	133
	Caldo de 5 ppm Pb	134
6.3.2.2	Caldos del tipo 2	135
	Caldo de 100 ppm Pb	135
	Caldo de 400 ppm Pb	139
6.3.2.3	Caldos del tipo 3	141
	Caldo de 500 ppm Pb	141
6.3.2.4	Caldos del tipo 4	143
	Caldo de 600 ppm Pb	143
6.4	Análisis microestructural	146
7	Conclusiones	153
8	Perspectivas	157
A	Lista de símbolos	163

Capítulo 1

Introducción

En última instancia uno tiene que hacerlo todo *por sí mismo* para saber algunas cosas: es decir, ¡uno tiene *mucho* que hacer! —Pero una curiosidad de mi especie no deja de ser el más agradable de todos los vicios, —¡perdón!, he querido decir: el amor a la verdad tiene su recompensa en el cielo e incluso en la tierra.—

F. Nietzsche, Más allá del bien y del mal

1.1 Motivación y objetivos del estudio

Desde su inicio, el estudio desarrollado en esta memoria respondía a una doble motivación: formativa y de utilidad práctica. Se ha pretendido aunar ambas motivaciones desarrollando unos objetivos comunes: profundizar en el equilibrio termodinámico para obtener información de utilidad sobre los caminos de solidificación.

Desde el punto de vista del sistema elegido, las consideraciones previas que han dictado dicha elección se presentan a continuación.

El alambre de cobre es la elección preferente en la industria del transporte de la electricidad por su alta conductividad, tanto eléctrica como térmica. Tanto el cobre como la plata y el oro poseen una alta conductividad eléctrica, debido a la alta movilidad de los electrones de conducción.

Si bien existen metales buenos conductores eléctricos más livianos que el cobre, no se utilizan debido a que necesitan una mayor sección para transportar la misma intensidad de corriente. Sólo en casos donde el peso es un factor determinante, como en pequeños motores, suelen utilizarse también otros materiales como el aluminio. Respecto a la plata, aún siendo un excelente conductor su uso es muy restringido

debido a su alto costo. El cobre resulta la opción que posee las mejores características para la gran mayoría de aplicaciones comerciales. Para obtener propiedades óptimas, se utiliza cobre de alta pureza. Comercialmente existen más de cuarenta aleaciones con un contenido mínimo de 99.3% en masa de cobre –en este caso son designadas como "Cobres"–, aunque sólo unos pocos de estos cobres son usados industrialmente como conductores.

Entre los cobres utilizados como conductores eléctricos se encuentra el designado como FRHC (siglas en inglés correspondientes a Fire-Refined High Conductivity), que debe tener un contenido mínimo de cobre (incluyendo plata) de 99.90%. Este tipo de cobre es fabricado en Cataluña por la empresa La Farga Lacambra S. A. por el método de colada continua. Una característica del proceso utilizado es que se parte del reciclado de chatarra para obtener cobre de alta calidad. El sistema de fabricación es el Properzi [1], que consiste en un conjunto de rueda y banda. El cobre fundido es vertido en el hueco formado entre la rueda y la banda y, a medida que la rueda avanza, se produce la solidificación del cobre obteniéndose una barra (palanquilla) de una sección aproximada de 2000mm². La palanquilla luego es deformada en caliente hasta transformarla en un alambón de 8mm de diámetro.

Si bien el porcentaje de impurezas que contiene este tipo de cobre es muy bajo, se sabe que éstas juegan un papel importante tanto en el proceso de fabricación como en la calidad del producto final obtenido, siendo a veces beneficiosas algunas y perjudiciales otras.

Como producto de la práctica industrial se desprende que entre los elementos que parecen jugar un papel esencial en el proceso de fabricación de cobre FRHC se encuentran O, H y Pb. El oxígeno controla la formación de mezcla eutéctica, que garantiza la maleabilidad en caliente de la palanquilla. El oxígeno también actúa como agente de: (i) la formación de vapor de H₂O al reducirse la solubilidad en H, que juega un papel importante en la formación de porosidad; y (ii) formando óxidos con otras impurezas metálicas, aportando en consecuencia una purificación de los cristales de Cu a expensas de partículas de óxidos en junta de grano. Con respecto al Pb el conocimiento sobre su contribución en el proceso es problemática. Por una parte el Pb aumenta la resistividad eléctrica del cobre, pero por otro es necesario agregarlo en pequeñas cantidades para poder garantizar las propiedades mecánicas que permitan la producción en el proceso de colada continua descrito más arriba.

Una vez establecido el sistema objeto de estudio, queda abierta la puerta a los posibles beneficios de utilidad práctica que podrían derivarse de un mejor conocimiento del papel que juegan los porcentajes de impurezas, tanto en el proceso de fabri-

cación como en la calidad del producto obtenido.

Desde el punto de vista del tipo de estudio realizado vamos a destacar a continuación su valor formativo e informativo. Como punto de partida está el estudio del equilibrio termodinámico entre varias fases (sólida, líquida y gaseosa) en un sistema de cuatro componentes. El hecho de partir del equilibrio termodinámico es crucial, por cuanto el comportamiento real es consecuencia del compromiso o la competición entre diferentes situaciones energéticamente posibles y sólo la aplicación del segundo principio de la Termodinámica permite seleccionar aquella que elegiría espontáneamente el sistema.

La complejidad de la tarea aparece al considerar que se trata de un sistema polifásico y multicomponente.

La modelización es uno de los recursos que la física tiene para describir los sistemas naturales. Se intenta de esta forma describir los procesos que se observan en la naturaleza a través de un modelo físico-matemático que represente lo más fielmente posible al sistema real. Un modelo es siempre una simplificación con la que se trata de reproducir matemáticamente los aspectos más esenciales que caracterizan al sistema real. Un modelo será más satisfactorio que otro si puede reproducir mejor el comportamiento del sistema real.

Uno de los campos de la Ciencia de Materiales en el que la modelización juega un papel preponderante es el de las propiedades termodinámicas de sistemas multicomponentes. Mediante una modelización de tipo energético se puede determinar qué fases se encontrarán en equilibrio bajo determinadas condiciones físicas y qué tipo de transformaciones se producirán a partir del cambio de dichas condiciones. Se pueden definir de esta manera campos de estabilidad para las diferentes fases que aparezcan en el sistema. La representación gráfica de dichos campos de estabilidad se denomina diagrama de fases y constituye el "mapa de ruta" del estudio de cualquier material. Así como un marino necesita un mapa para salir a navegar, quien desee estudiar o diseñar un material necesita del diagrama de fases como punto de partida.

Podría pensarse que los diagramas de fases no han sido utilizados ampliamente sino hasta hace poco tiempo y que su uso ha estado limitado fundamentalmente al ámbito académico. Nada más lejos de la realidad, puesto que los diagramas de fases tipo temperatura-composición no son más que una de las posibles formas de representar el resultado de la competición entre diferentes soluciones energéticamente posibles de equilibrios entre fases mediante gráficas temperatura-composición. Otras formas equivalentes de diagramas de fases pueden ser y a veces son, de hecho, más

fáciles de obtener experimentalmente y, también, puede ser más conveniente dar los resultados de la competición energética en forma de tablas de energía libre de formación, lo que no invalida el uso generalizado de las consideraciones termodinámicas en el procesado de materiales. No obstante, hay que reconocer que se ha avanzado mucho en la presentación sistemática de datos termodinámicos y, más aún, en aunar esfuerzos para llegar a métodos rigurosos de validación de compatibilidad entre datos experimentales de diferente procedencia, lo que en inglés recibe el nombre de "*critical assessment*". En la actualidad es posible calcular las propiedades de sistemas multicomponentes gracias a la capacidad de cálculo brindada por las computadoras, aunque la fiabilidad de la similitud entre los resultados del cálculo y el comportamiento real depende críticamente de las interacciones energéticas que se han definido entre los componentes del sistema.

El origen termodinámico de los diagramas de fase ha sido muy bien ilustrado por A.D. Pelton [2] al mostrar que las características más importantes de los diagramas de fase binarios se pueden obtener, al menos cualitativamente, de la aplicación de la teoría de soluciones regulares.

Para hacer el cálculo de equilibrios multifásicos es necesario conocer las energías de Gibbs de todas las fases del sistema para cada valor de temperatura y presión a la que se desee estudiar el sistema. La fase estable (o combinación de fases) será aquella que presente el mínimo valor de la energía de Gibbs para las condiciones de temperatura y presión dadas. Podemos decir entonces, parafraseando a Massalski [3], que los diagramas de fase son "el resultado gráfico de la batalla por la supervivencia de fases que compiten entre sí".

Este método de calcular la estabilidad relativa entre fases está hoy bien asentado y es conocido como método CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) o termodinámica computacional [4]. Utilizando este método se han logrado importantes éxitos en predecir el comportamiento de sistemas multicomponentes a partir de las propiedades de los subsistemas binarios que lo constituyen. La importancia de este hecho radica en la posibilidad de elaborar bases de datos termodinámicas que se puedan seguir utilizando aunque se añada un nuevo elemento al sistema o se intercambie por otro; de otra manera resultaría imposible el estudio de sistemas multicomponentes por la complejidad que presentaría y por la gran cantidad de sistemas posibles independientes unos de otros. De todas maneras, si bien hay varios intentos de elaborar bases de datos completamente generales, la situación dista de ser la óptima debido a que los parámetros que aparecen en las bases de datos son dependientes del modelo utilizado para calcularlos, y por lo tanto, algunas bases

de datos son incompatibles con otras. La elección del modelo depende muchas veces del sistema que vaya a estudiarse y algunas incluso a elecciones más o menos subjetivas. La aplicación de modelos basados en cálculos *ab initio* aún no resulta posible debido a la incapacidad para tomar en cuenta el efecto de la temperatura en la energía de Gibbs y a la inexistencia de un modelo que trate la fase líquida. Los modelos que suelen aplicarse (Subredes, Cuasi-químico, Asociado, etc.) tienen un carácter semiempírico y es necesario contar con medidas experimentales para ajustar los parámetros de la energía de Gibbs de las diferentes fases. En las regiones de composición y/o temperatura donde la fase resulta inestable no se puede contar con medidas experimentales y se recurre a la extrapolación de la energía de Gibbs usando los datos experimentales de las regiones en las que la fase es estable (o metaestable). Es en este recurso donde descansa la capacidad predictiva del método CALPHAD.

En el presente trabajo se aborda la modelización termodinámica del sistema Cu-O-H-Pb con el fin de que sea de utilidad en la producción industrial de cobre. Con este objetivo se ha implementado un modelo simplificado basado en el modelo de disolución asociada y se ha restringido el estudio a la región de composiciones de interés industrial. Para el cálculo de los equilibrios se ha utilizado el programa Thermo-Calc^(R) [5].¹

El trabajo está dividido en dos partes (Revisión bibliográfica y Modelización). En la primera parte se introduce la base teórica de la modelización y los cálculos de equilibrios de fase (capítulo 2), además se incluyen las expresiones analíticas de las energías libres de los componentes puros recabadas en la bibliografía (capítulo 3). En la segunda parte se presentan los resultados de la modelización en el sistema Cu-O-H-Pb. Los equilibrios de fase del sistema cuaternario y los subsistemas correspondientes se presentan en el capítulo 4 y el análisis de la solidificación de caldos ricos en Cu se analiza en el capítulo 6.

Por último se extraen algunas conclusiones del trabajo realizado (Capítulo 7) y dejaremos planteadas algunas de las posibles líneas de investigación que se abren para el futuro (Capítulo 8).

¹Thermo-Calc es una marca registrada de Thermo-Calc Software.

