

# Capítulo 6

## Solidificación de caldos ricos en Cu

El que se enamora de la práctica sin ciencia es como el marino que sube al navío sin timón ni brújula, sin saber con certeza hacia dónde va.

Leonardo da Vinci

### 6.1 Introducción

En el presente capítulo se hace un análisis de la solidificación de aleaciones de Cu-O-Pb, Cu-O-H y Cu-O-Pb-H para caldos ricos en Cu de composiciones que presentan interés industrial.

En el caso del sistema Cu-O-Pb se hace un análisis de la solidificación a través de secciones isoterma indicando sobre las mismas las composiciones de algunos caldos representativos de las diferentes regiones de solidificación establecidos en el capítulo 5. Este tipo de representación será de utilidad como complemento para la visualización de los diagramas para los caminos de solidificación del sistema Cu-O-Pb-H, ya que como hemos visto, la proyección de los equilibrios monovariantes del sistema Cu-O-Pb-H sobre el plano Cu-O-Pb resulta igual al diagrama de los equilibrios monovariantes del sistema Cu-O-Pb. El camino de solidificación correspondiente al caldo del sistema Cu-O-H se analizará como un caso particular del sistema Cu-O-Pb-H en el que el contenido de Pb es nulo.

En el caso de aleaciones correspondientes al sistema Cu-O-Pb solamente aparecen en los equilibrios las fases condensadas. Como se explicó anteriormente, la fase gaseosa, constituida sólo por  $O_2$ , se podría introducir sin ningún cambio en los equilibrios con la condición de que la presión no se encuentre fija.

En el sistema Cu-O-H y Cu-O-H-Pb la fase gaseosa juega un papel importante en la solidificación a través de la reacción de formación de vapor de agua que puede ocasionar problemas de porosidad en la palanquilla, por lo que la fase gaseosa ha sido tomada en cuenta al estudiar los caminos de solidificación. Se ha considerado que inicialmente toda la masa que constituye el sistema se encuentra en estado líquido y se estudia la evolución de las fases líquidas, gaseosa y sólidas a medida que disminuye la temperatura. Para ello se han trazado los caminos de composición para las distintas fases a medida que avanza la solidificación y, como complemento, se incluyen los diagramas que dan la composición en función de la temperatura. También se analiza la proporción de las distintas fases a medida que progresa la solidificación. Para el estudio se han considerado composiciones que tienen interés en la producción industrial de semielaborados de cobre por medio de refino térmico (cobre FRHC) para utilizarlos como conductores eléctricos. De esta manera se ha tomado un contenido de 200 ppm de O en el caldo líquido inicial; mientras que se han considerado varias composiciones de Pb inicial, que van desde 0 hasta 600 ppm, y que abarca el rango de composiciones que se utilizan en la práctica para la fabricación de conductores eléctricos. Se ha considerado una presión total,  $P = P_{O_2} + P_{H_2} + P_{H_2O}$ , constante e igual a 1 atm. El contenido inicial de O del caldo líquido impone en el equilibrio, a través del potencial químico, la presión de  $O_2$  y, con ello queda fijada también la presión de  $H_2$  y el potencial químico de H. De esta manera la composición inicial de H en el caldo líquido queda fijada por la presión total impuesta y la condición de equilibrio termodinámico. El sistema se ha considerado como cerrado, de modo que la fase gaseosa se genera completamente en el proceso de solidificación. En la parte final del capítulo se hace una interpretación del proceso de solidificación a través de la microestructura resultante en los productos de colada.

## 6.2 Sistema Cu-O-Pb

En esta sección se hace un análisis a través de secciones isotermales de la solidificación de caldos con un contenido de 200 ppm de O y diferentes contenidos de Pb pertenecientes a las distintas regiones que quedan determinadas por el invariante  $II_1$  y que fueron descritas en la sección 5.3.2. Los caldos a considerar son:

**A** con un contenido de 5 ppm de Pb pertenece a la región I,

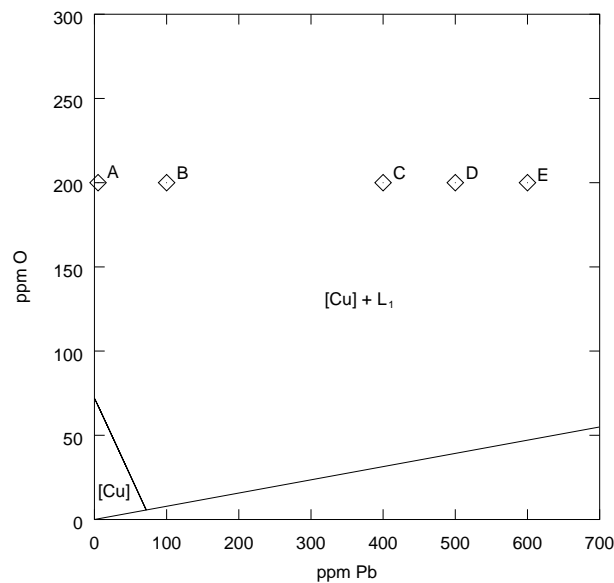
**B** con un contenido de 100 ppm de Pb pertenece a la región II,

**C** con un contenido de 400 ppm de Pb pertenece a la región II,

**D** con un contenido de 500 ppm de Pb pertenece a la región III, y

**E** con un contenido de 600 ppm de Pb pertenece a la región IV.

En la Figura 6.1 aparecen indicadas las composiciones de los cinco caldos considerados. El diagrama corresponde a la sección isoterma a 1330 K (1057°C). A esta

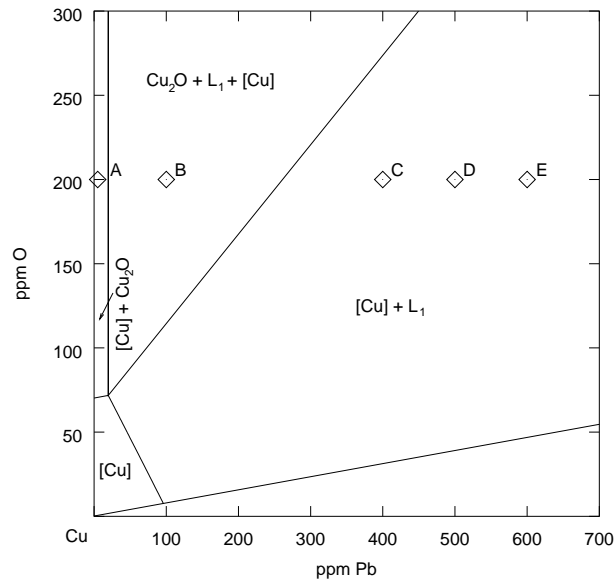


**Figura 6.1:** Sección isoterma a 1330 K (1056°C). La precipitación primaria de [Cu] ya ha comenzado para todos los caldos. Todos los caldos se encuentran en la región de equilibrio entre [Cu] y  $L_1$ .

temperatura ya ha comenzado la precipitación de [Cu] a partir del líquido  $L_1$  para todos los caldos considerados. Puede observarse que dichos caldos se encuentran todos en la región correspondiente al equilibrio entre la fase [Cu] y  $L_1$ .

A la temperatura de 1320 K (1046°C) (Figura 6.2) ya no queda fase líquida en el binario Cu-O. El caldo A se encuentra en la región de equilibrio entre las fases [Cu] y  $\langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$ , por lo tanto, la solidificación ya ha terminado quedando como producto de la solidificación estas dos fases sólidas. No se produce formación de PbO y el contenido de Pb es tan pequeño que queda incorporado en disolución en la fase [Cu].

Para el caldo B ya ha comenzado la precipitación de  $\langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$  a partir del líquido  $L_1$  y se encuentra en la región de equilibrio entre las fases [Cu],  $\langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$  y  $L_1$ , mientras que los caldos C, D y E aun se encuentran en la zona de equilibrios entre las fases [Cu] y  $L_1$ . La región de coexistencia de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $L_1$  y [Cu] va invadiendo la región de



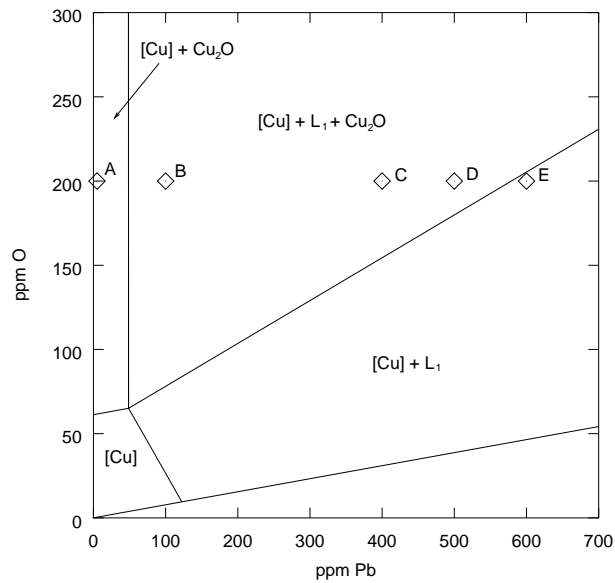
**Figura 6.2:** Sección isoterma a 1320 K (1047°C). La solidificación ha concluido para el caldo A, mientras que para el caldo B ha comenzado la precipitación de  $\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$ .

composiciones ternarias, ya que la fase líquida  $L_1$  se enriquece en Pb. Las regiones de equilibrio entre dos fases como las zonas  $[\text{Cu}] + \text{Cu}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}] + L_1$

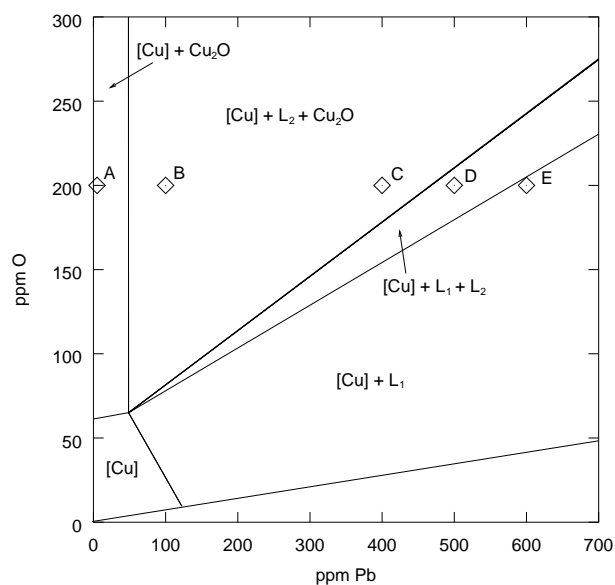
corresponden a equilibrios bivariantes y por esa razón, tanto la composición de las fases como su cantidad relativa dependerá de la composición del caldo. La región monovariante  $\text{Cu}_2\text{O} + L_1 + [\text{Cu}]$  tiene forma triangular correspondiendo sus vértices a la composición de cada una de las fases. De esta manera, todos los caldos que se sitúen en el interior de una región monovariante se descomponen en tres fases cuyas composiciones serán las mismas independientemente de la composición global del caldo, mientras que la cantidades relativas de las fase dependerán de la composición inicial del caldo y vendrán dadas por la ley de conservación de masa.

La Figura 6.3 muestra la sección isoterma a 1308.8 K (1035.7°C). A dicha temperatura se produce la reacción monovariante  $II_1$  y hace su aparición una segunda fase líquida,  $L_2$ , inmisible con la fase  $L_1$ . La situación representada en el diagrama es la que se tiene justo antes de que aparezca el líquido  $L_2$ . Los caldos B, C y D quedan dentro de la región monovariante, mientras que para el caldo E no se produce la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

En la Figura 6.4 aparece representada la sección isoterma a 1308 K (1035°C). La temperatura está levemente por debajo de la correspondiente a la reacción invariante  $II_1$ , por lo que la situación representada es la que se encuentra al acabar dicha reacción. Como ya se ha visto, la reacción  $II_1$  viene dada por la ecuación 5.3, y



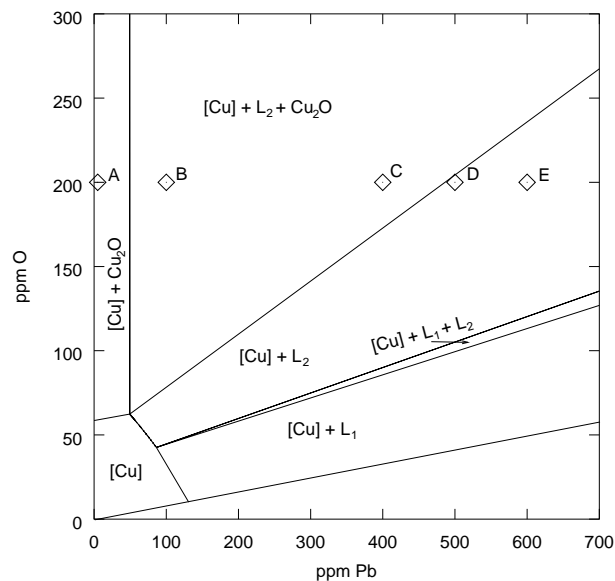
**Figura 6.3:** Sección isoterma a 1308.8 K (1035.7°C). Temperatura correspondiente al invariante  $II_1$ . La situación representada es la correspondiente al comienzo de la aparición de la fase  $L_2$  (aun ausente). Los caldos B, C y D experimentarán la transformación  $II_1$ .



**Figura 6.4:** Sección isoterma a 1308 K (1035°C). El diagrama muestra la situación que se encuentra al acabar la reacción  $II_1$ .

como producto de la reacción quedará parte del reactivo  $L_1$  o  $\text{Cu}_2\text{O}$  dependiendo de la composición global del caldo. En el diagrama quedan claramente diferenciadas las cuatro regiones determinadas por el invariante  $II_1$ . Para los caldos B y C las fases sólidas [Cu] y  $\text{Cu}_2\text{O}$  pasan de estar en equilibrio con el líquido  $L_1$  antes de la reacción  $II_1$  a estar en equilibrio con el líquido  $L_2$ , más rico en O y Pb que el líquido  $L_1$ , después de la reacción; quedando  $\text{Cu}_2\text{O}$  como remanente. El caldo D se encuentra en una región de equilibrio entre [Cu] y los dos líquidos inmiscibles, siendo  $L_1$  el reactivo remanente. El caldo E no experimenta la reacción invariante  $II_1$  y continúa en la región de equilibrio [Cu] +  $L_1$ .

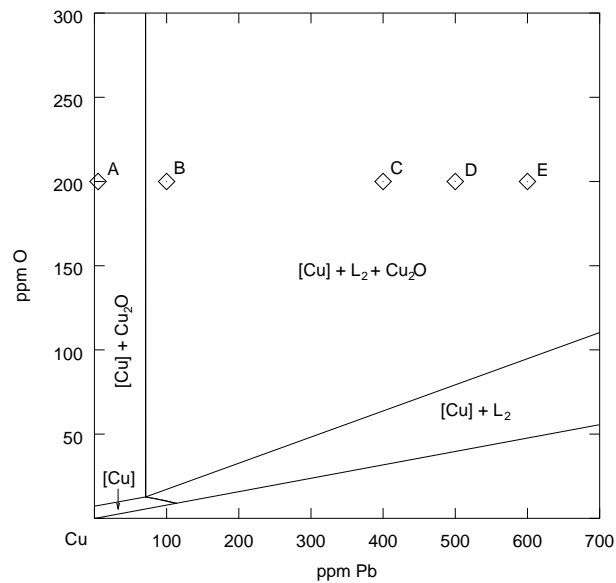
A medida que baja la temperatura aparece una zona de equilibrio entre las fases [Cu] y  $L_2$ , esta región se encuentra entre las dos zonas de equilibrio monovariantes ([Cu] +  $L_2$  +  $\text{Cu}_2\text{O}$  y [Cu] +  $L_1$  +  $L_2$ ). Esto puede observarse en la Figura 6.5 correspondiente a la sección isoterma a 1305 K (1032°C) para la que la zona mencionada ya está bastante extendida. Al igual que el caldo D, el caldo E pasa por una región



**Figura 6.5:** Sección isoterma a 1305 K. Aparece una región de precipitación primaria de [Cu] a partir del líquido  $L_2$ .

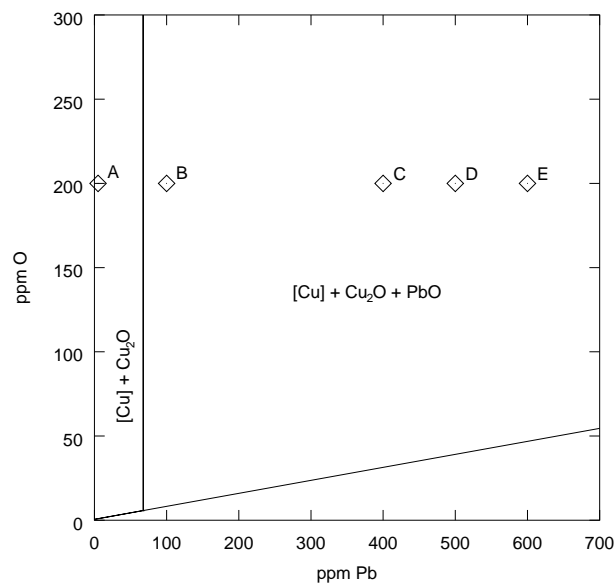
de equilibrio con la presencia de los dos líquidos inmiscibles. A esta temperatura ya no queda líquido  $L_1$  para ninguno de los casos analizados.

En la Figura 6.6 está representada la sección isoterma a 1140 K (867°C). A esta temperatura ya ha comenzado la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  para los caldos D y E. la región [Cu] +  $L_2$  +  $\text{Cu}_2\text{O}$  abarca una gran región de composiciones como resultado del enriquecimiento en Pb del líquido  $L_2$ . El líquido  $L_2$  continuará se irá agotando como



**Figura 6.6:** Sección isoterma a 1140 K.

resultado de la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  hasta llegar a la reacción eutéctica ternaria  $E_2$  dada por 5.4 en la que precipita  $[\text{Cu}]$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{PbO}$  a partir del líquido  $L_2$ , agotándose este último como resultado de la reacción. En la Figura 6.7 se muestra la sección isoterma a la temperatura de 952 K ( $679^\circ\text{C}$ ), levemente inferior a la temperatura eutéctica ternaria. Para todos los caldos, con excepción del caldo A, las fases sólidas de equilibrio son:  $[\text{Cu}]$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{PbO}$ .



**Figura 6.7:** Sección isoterma a 952 K. Temperatura levemente inferior a la eutéctica ternaria por lo que ya no queda fase líquida en el sistema.

## 6.3 Sistemas Cu-O-H y Cu-O-H-Pb

### 6.3.1 Camino de solidificación

En esta sección se analizan los caminos de solidificación para caldos ricos en Cu del sistema Cu-O-H-Pb. El subsistema Cu-O-H se analiza como un caso particular para el que el contenido de Pb es nulo. Equivalentemente, los caminos de solidificación del subsistema Cu-O-Pb resultan iguales a las proyecciones sobre el plano Cu-O-Pb de los caminos de solidificación del sistema cuaternario.

En las Figuras 6.8 a 6.11 se encuentran representados los caminos recorridos en composición para aleaciones de diferentes composiciones iniciales de Pb (0, 5, 100, 400, 500 y 600 ppm). Para facilitar la lectura se han representado las vistas laterales y superior (subfiguras (b), (c) y (d)).

La Figura 6.8 muestra el camino en composición seguido por el líquido ( $L_1$ ) en la primera etapa de la solidificación. Las condiciones iniciales corresponden al equilibrio entre el líquido  $L_1$ , [Cu] sólido y la fase gaseosa, con una cantidad nula de estas dos últimas fases. El contenido inicial de Pb y de O está fijado, al igual que la presión total del sistema (1 atm.), de esta manera el contenido inicial de H en el caldo se determina de manera que se ajuste a la condición de equilibrio.

Al iniciarse la solidificación el líquido se encuentra en una zona con dos grados de libertad (equilibrio bivariante) y, a medida que la temperatura disminuye, el líquido realiza un recorrido en composición sobre una superficie. Diferentes composiciones iniciales de Pb tendrán un recorrido distinto sobre dicha superficie. Como puede observarse en la Figura 6.8 estos caminos se van separando a medida que la solidificación avanza, precipitando [Cu] hasta que el sistema se encuentra con la línea correspondiente a un equilibrio monovariante en la que hace su aparición una nueva fase. A partir de esa temperatura todos los caldos seguirán el camino marcado por un monovariante. Una situación análoga puede describirse para la fase sólida [Cu]. En la Figura 6.9 están representados los caminos de composición seguidos por dicha fase, mientras que la Figura 6.10 se representa el camino en composición seguido por el líquido  $L_2$  y en la Figura 6.11 el camino correspondiente a la fase gaseosa.

De los caldos estudiados los correspondientes a 0, 5, 100, 400 y 500 ppm de Pb encontrarán al monovariante  $e'_1 - II'_1$  (indicados en Figura 5.27 y Figura 5.28), mientras que el correspondiente a 600 ppm de Pb arribará al monovariante  $II'_1 - S'_2$ .

Como ya se ha indicado en el capítulo anterior podemos distinguir cuatro regiones según el contenido inicial de Pb para los que la solidificación presenta un



comportamiento diferente. Para caldos con un contenido inicial de O de 200 ppm las regiones estarán definidas por:

### **Caldos con un contenido inicial menor a 48.5 ppm de Pb (Tipo 1)**

De los caldos indicados en las figuras, entran dentro de esta categoría los de 0 y 5 ppm de Pb. La temperatura a la que comienza la solidificación es de 1355.96 K tanto para el caldo de 0 ppm de Pb como para el de 5 ppm de Pb y el contenido inicial de H es de 0.903 ppm para el caldo que no contiene Pb y 0.905 ppm para el caldo de 5 ppm de Pb.

La solidificación comenzará con la precipitación de [Cu] a partir del líquido  $L_1$  y en equilibrio con la fase gaseosa. Cuando arriba al equilibrio monovariante definido por la línea  $e'_1 - II'_1$  comienza a precipitar óxido de cobre  $\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$  a expensas del líquido mientras continúa la precipitación de [Cu]. El líquido se consume antes de llegar al invariante  $II'_1$ . A partir de entonces las únicas fases condensadas que quedan son sólidas ([Cu] y  $\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$ ). La solidificación finaliza antes de los 1308 K (1035°C).

### **Caldos con un contenido inicial de Pb entre 48.5 ppm y 467 ppm (Tipo 2)**

De los caldos indicados en las figuras, los correspondientes a esta categoría son los de 100 y 400 ppm de Pb. El caldo de 100 ppm de Pb comienza a solidificar a 1355.92 K y el contenido inicial de H en el caldo es de 0.938 ppm. El caldo de 400 ppm de Pb comienza a solidificar a 1355.8 K y el contenido inicial de H es de 1.05 ppm.

En este caso el líquido  $L_1$  no se agota antes de arribar al invariante  $II'_1$  y, al llegar a este punto se produce la reacción  $II'_1$  indicada en el esquema de la Figura 5.26. En este punto se encuentran 5 fases en equilibrio ( $L_1 + L_2 + [\text{Cu}] + \langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle + \text{Gas}$ ) y, por ser un invariante, sólo coexistirán a una única temperatura; por debajo de esta temperatura una de las fases desaparece. El balance de materia hace que la fase que deba desaparecer sea el líquido  $L_1$  que, junto con parte del  $\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$  reaccionan para formar  $L_2$  y [Cu] sólido. La Figura 6.10 muestra el camino en composición seguido por el líquido  $L_2$ , que es el mismo para todos los caldos del tipo 2, y corresponde al monovariante  $II'_1 - E'_2$  en el que coexiste el líquido  $L_2$  con las fases [Cu],  $\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle$  y Gas. La solidificación finaliza a temperaturas inferiores que para caldos del tipo 1 llegando el líquido  $L_2$  hasta la temperatura 947.8 K (674.8°C) correspondiente al eutéctico cuaternario  $E'_2$ , punto en el que comienza a precipitar PbO.

### Caldos con un contenido inicial de Pb entre 467 ppm y 579 ppm (Tipo 3)

El caldo de 500 ppm de Pb es el único de los analizados que está dentro de esta categoría. Para este caldo la solidificación comienza a 1355.76 K y el contenido inicial de H es de 1.11 ppm.

En principio el camino seguido por este caldo es similar a los correspondientes a los caldos del tipo 2, con la diferencia que como producto de la reacción  $II'_1$  queda un remanente de líquido  $L_1$  y la fase que se agota es  $\text{Cu}_2\text{O}$ . De esta manera, por debajo de la temperatura del invariante  $II'_1$ , hay una coexistencia de la fase sólida [Cu] junto con los dos líquidos inmiscibles mientras el sistema sigue la línea monovariante  $II'_1 - S'_2$ . Cuando el líquido  $L_1$  se agota el sistema ingresa en una zona bivariante de equilibrio entre [Cu] y  $L_2$  enriqueciéndose en O hasta que se encuentra con la línea monovariante  $II'_1 - E'_2$  y comienza la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . El sistema continúa por dicha línea monovariante hasta la temperatura eutéctica cuaternaria en la que precipitan las fases sólidas [Cu],  $\text{Cu}_2\text{O}$  y PbO y termina la solidificación.

### Caldos con un contenido inicial mayor a 579 ppm de Pb (Tipo 4)

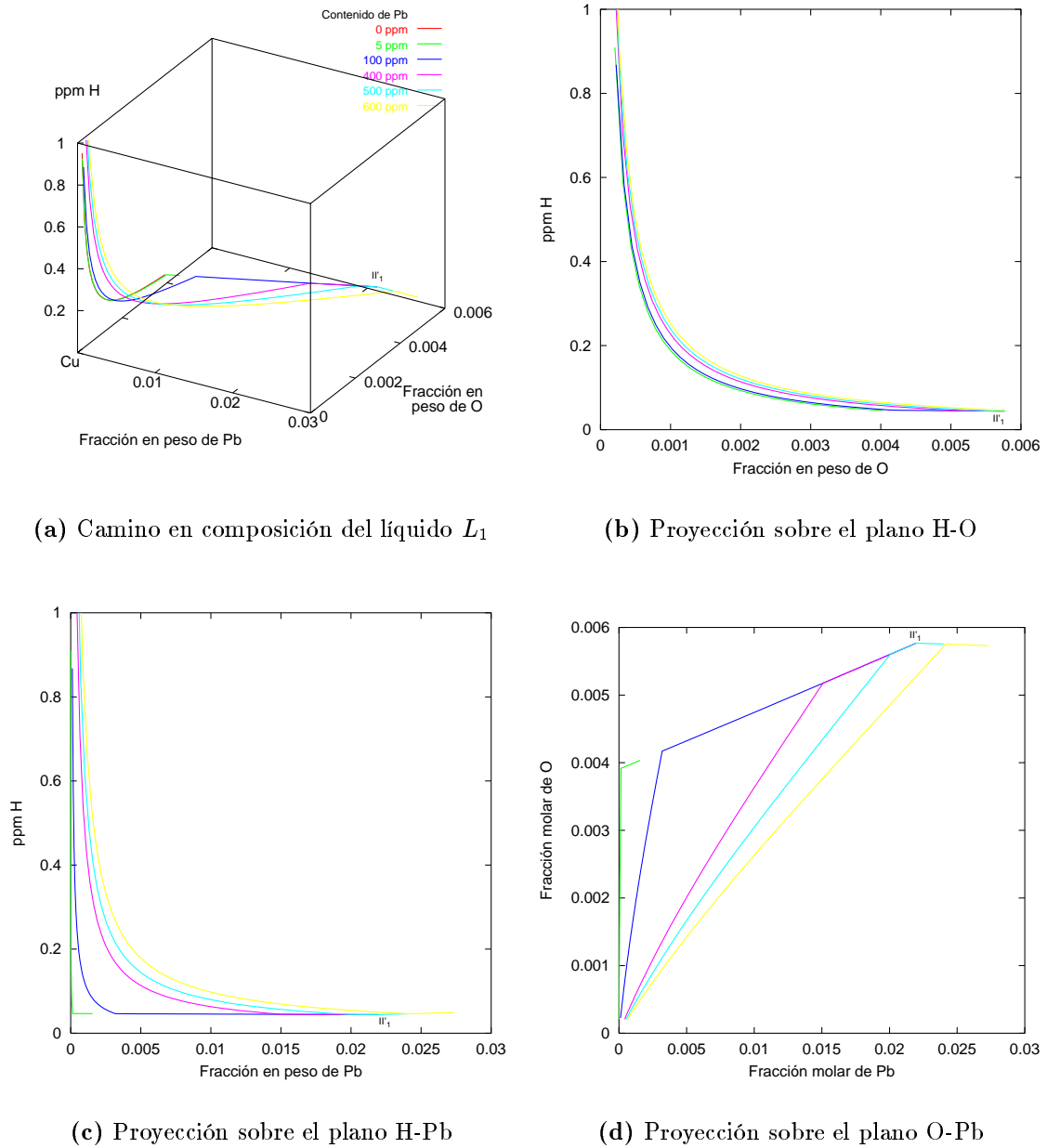
De los caldos indicados en las figuras entra en esta categoría el de 600 ppm de Pb. La solidificación comienza a 1355.72 K y el contenido de H en el caldo al iniciarse la solidificación es de 1.16 ppm.

A diferencia de los otros tres casos el sistema nunca encuentra el monovariante  $e_1 - II'_1$ . En este caso no se produce la precipitación de  $\langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$  a partir del líquido  $L_1$ , el sistema encuentra al monovariante  $II'_1 - S'_2$  en el que coexisten en equilibrio las fases  $L_1 + L_2 + [\text{Cu}] + \text{Gas}$ . Existe un rango de temperaturas muy pequeño en el que coexisten los dos líquidos inmiscibles hasta que el líquido  $L_1$  se agota y la solidificación avanza en una zona bivariante en el que coexisten el líquido  $L_2$ , [Cu] sólido y la fase vapor. La precipitación de  $\langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$  comienza a temperaturas inferiores que para los caldos de tipo 2, cuando el sistema arriba al monovariante  $II'_1 - E'_2$ , cerca de los 1273 K (1000°C).

Los tramos monovariantes de la solidificación corresponden a los que aparecen en las figuras 5.27 a 5.29 puesto que las condiciones de presión son las mismas.

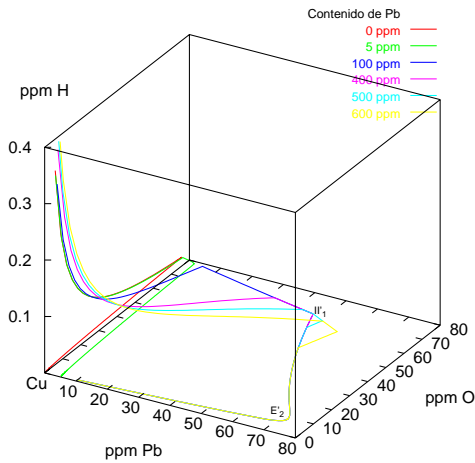
Los valores del contenido de Pb dados como límites de los tres tipos de caldos mencionados dependen del contenido de O en el caldo; así, los valores mencionados corresponden a un contenido de 200 ppm de O en el caldo inicial. Si se aumenta el contenido de O también se desplazarán hacia valores mayores los contenidos de Pb

que marcan los límites de las regiones y viceversa, si baja el contenido de O bajará también el de Pb.

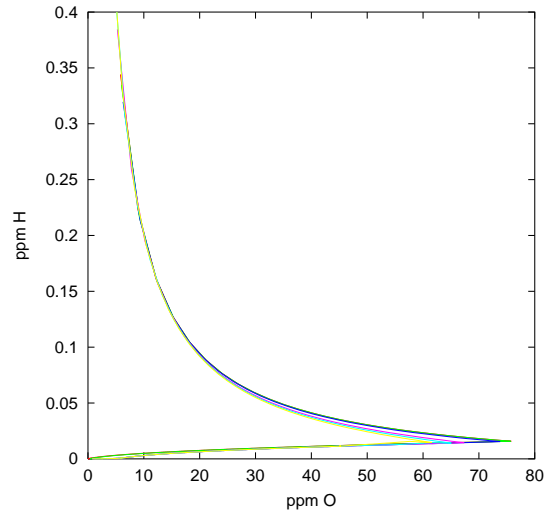


**Figura 6.8:** Camino en composición del líquido  $L_1$  en la solidificación de caldos de diferentes composiciones iniciales de Pb, 200 ppm O y presión total de 1 atm.

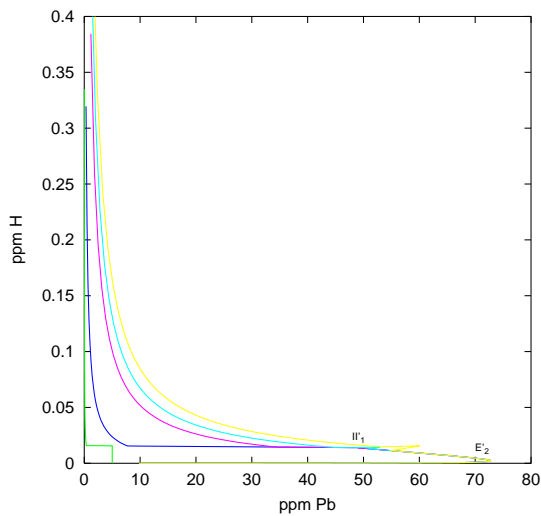
Las presiones parciales de  $O_2$  y  $H_2$  durante la solidificación están representadas en la Figura 6.11. Por comparación con la Figura 5.29 pueden apreciarse los tramos bivariantes y monovariantes del camino. Las presiones parciales de  $O_2$  y  $H_2$  resultan



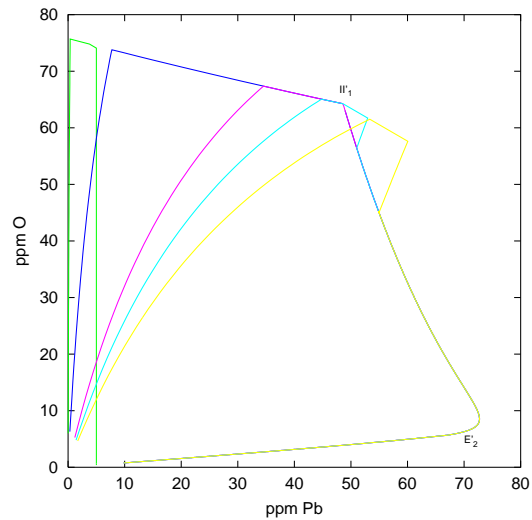
(a) Camino en composición de cobre sólido FCC



(b) Proyección sobre el plano H-O

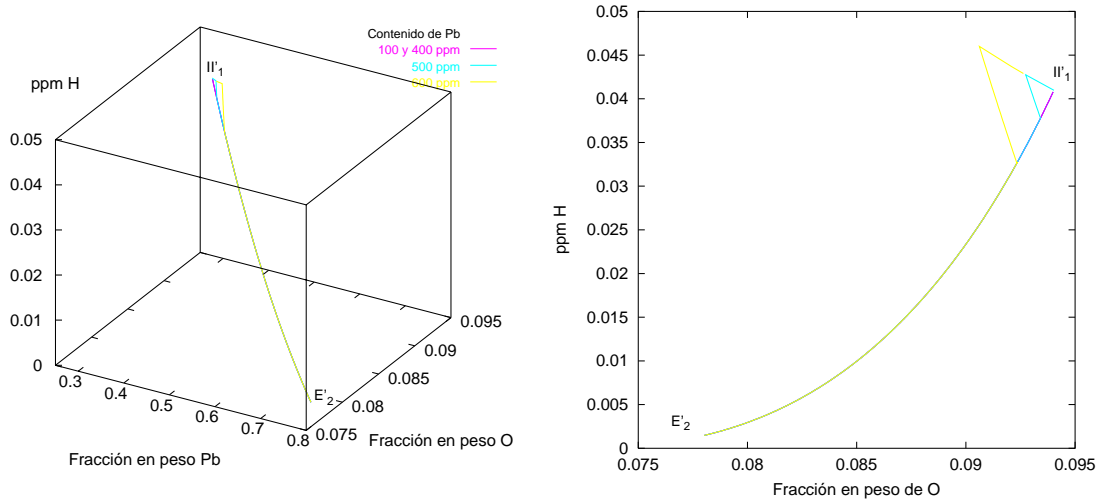


(c) Proyección sobre el plano H-Pb



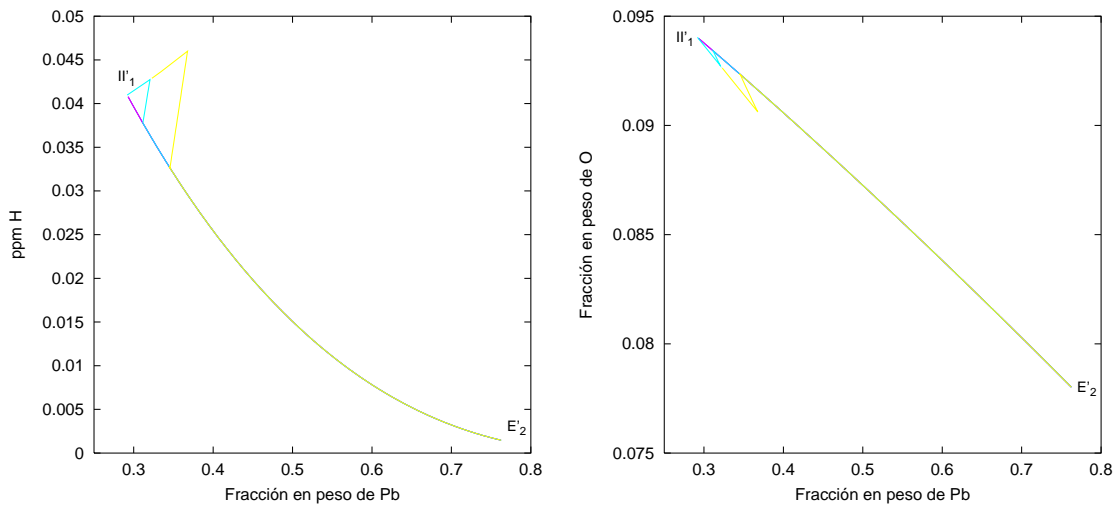
(d) Proyección sobre el plano O-Pb

**Figura 6.9:** Camino en composición de [Cu] sólido en la solidificación de caldos de diferentes composiciones iniciales de Pb, 200 ppm O y presión total de 1 atm. Los caldos de 100, 400, 500 y 600 ppm de Pb pasan por el invariante  $E_2'$ , el hecho de que solo aparezca impreso el color correspondiente a la composición de 600 ppm se debe a que las otras líneas quedan sobreimpresas.



(a) Camino en composición del líquido  $L_2$

(b) Proyección sobre el plano H-O

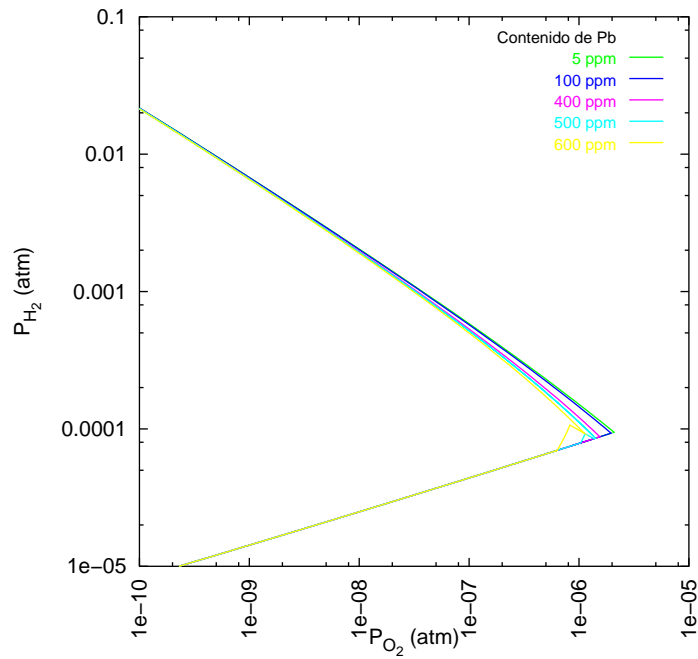


(c) Proyección sobre el plano H-Pb

(d) Proyección sobre el plano O-Pb

**Figura 6.10:** Recorrido en composición del líquido  $L_2$  para los distintos caldos. En este caso, al igual que en la Figura 6.9, la línea correspondiente al caldo de 600 ppm de Pb sobreimprime a las otras al recorrer el mismo camino de composición hasta el eutéctico  $E'_2$ .

muy pequeñas estando la fase gaseosa constituida casi en su totalidad por vapor de agua.

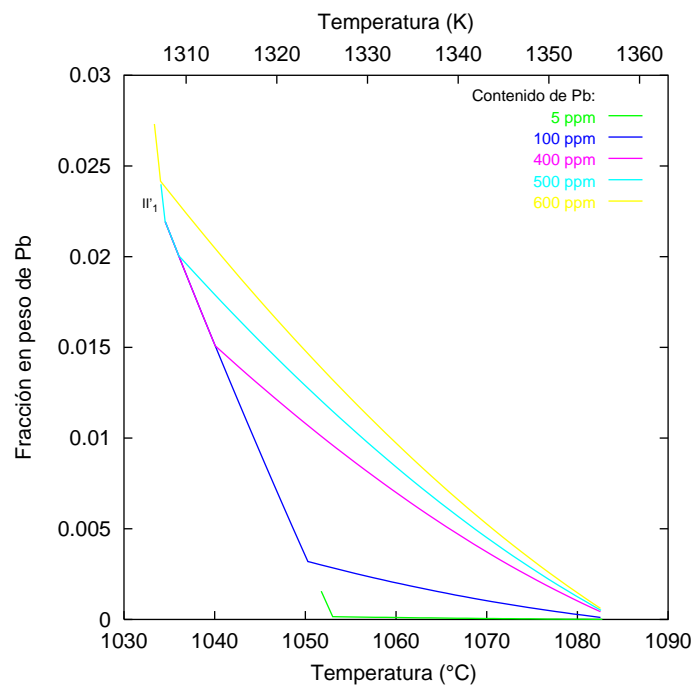


**Figura 6.11:** Presiones parciales de  $O_2$  y  $H_2$  durante la solidificación de los diferentes caldos ( $P_{O_2} + P_{H_2} + P_{H_2O} = 1$  atm).

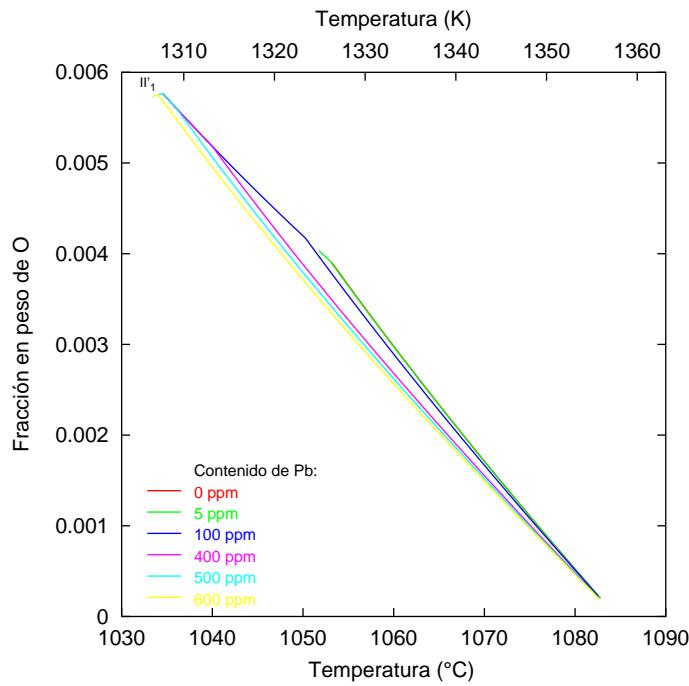
### 6.3.1.1 Dependencia de la composición con la temperatura

En los gráficos del camino de solidificación presentados hasta aquí la temperatura no aparece en forma explícita. En esta sección se presentan los gráficos que muestran la dependencia de la composición con la temperatura y que pueden considerarse complementarios a los caminos en composición vistos hasta ahora.

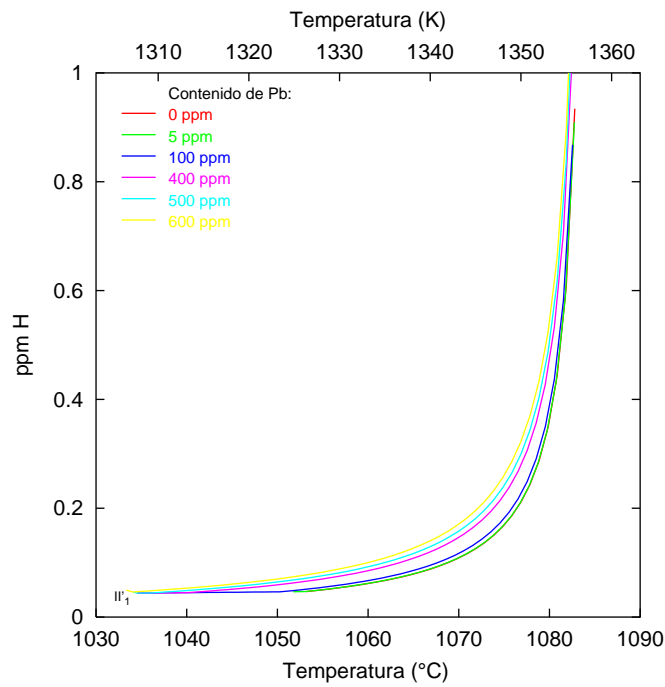
En las figuras 6.12, 6.13 y 6.14 están representadas las composiciones en Pb, O y H respectivamente en función de la temperatura para el líquido  $L_1$ . Las figuras 6.15, 6.16 y 6.17 corresponden a la fase [Cu] sólido. Las figuras 6.18, 6.19 y 6.20 presentan el camino en composición en función de la temperatura para el líquido  $L_2$ . La variación de la presión parcial de  $O_2$  en función de la temperatura está representada en la Figura 6.21 y la correspondiente gráfica para la presión parcial de  $H_2$  en la Figura 6.22.



**Figura 6.12:** Evolución con la temperatura del contenido de Pb en el líquido  $L_1$ .

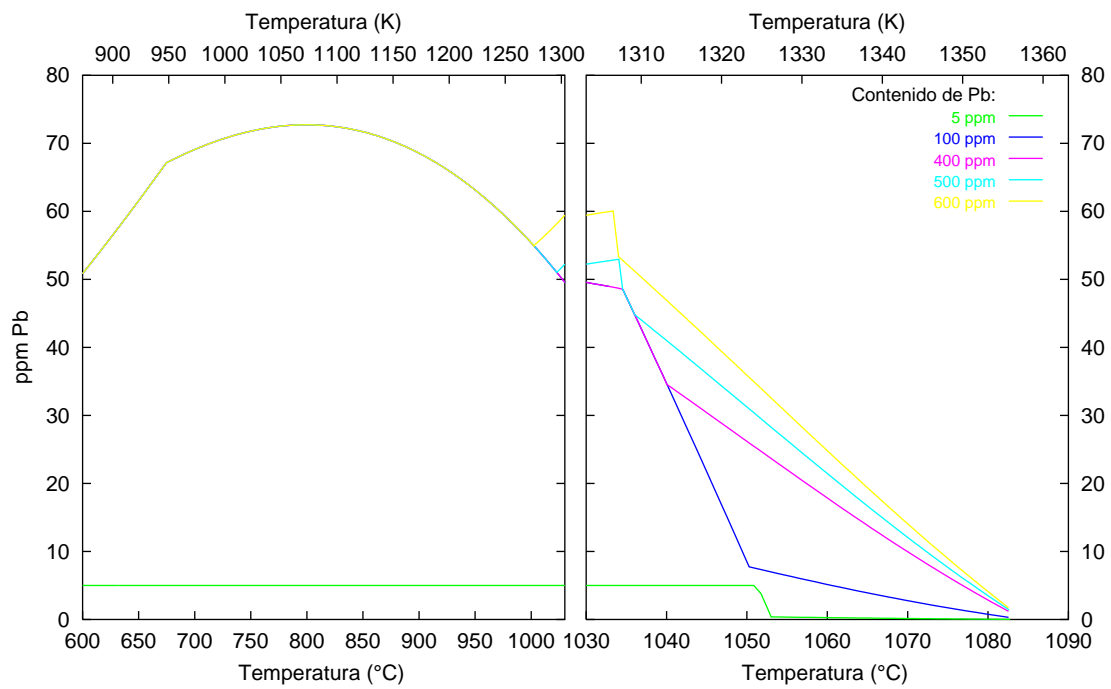


**Figura 6.13:** Evolución del contenido de O del líquido  $L_1$  con la temperatura para los distintos caldos.

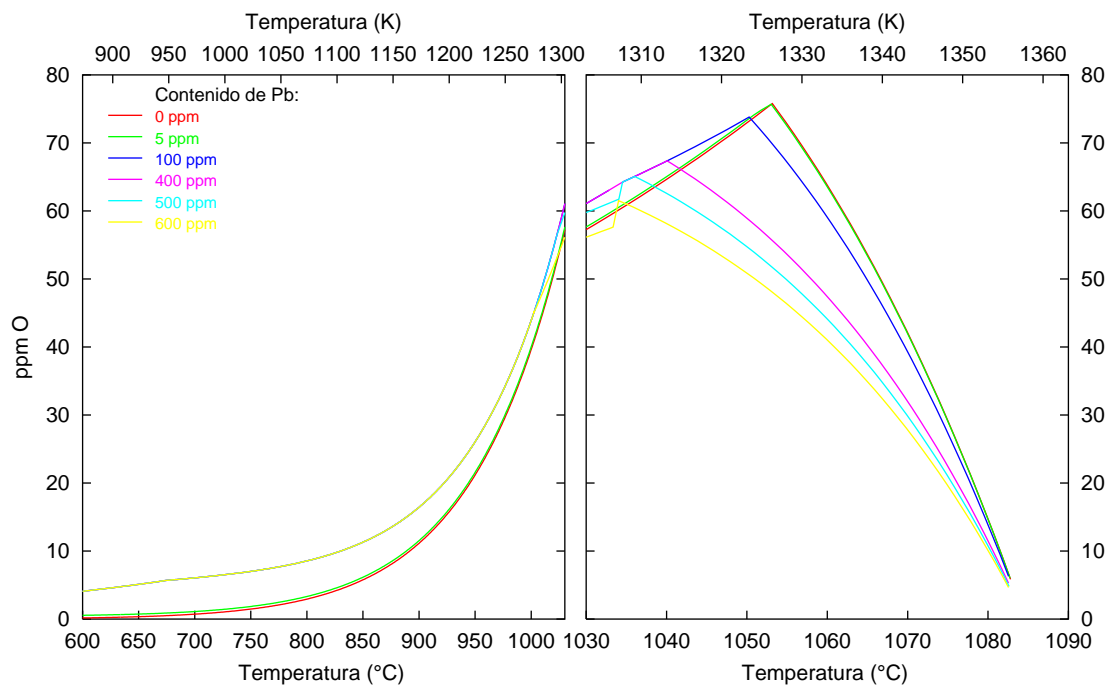


**Figura 6.14:** Evolución del contenido de H del líquido  $L_1$  con la temperatura para los distintos caldos.

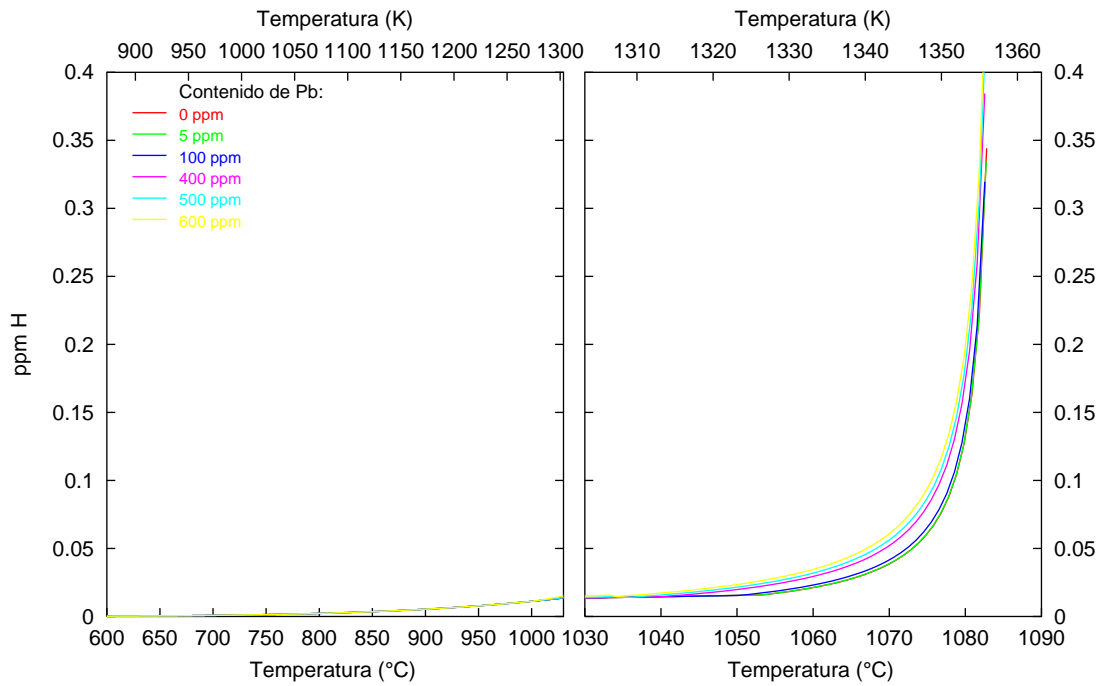




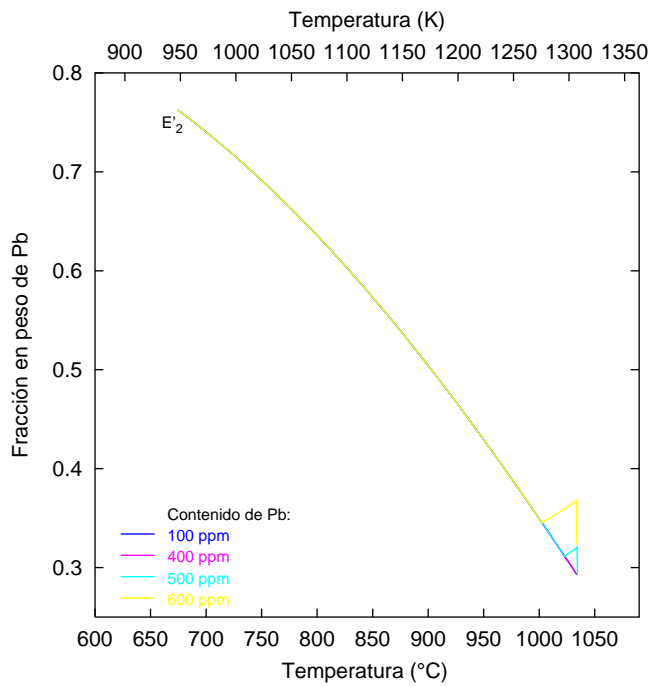
**Figura 6.15:** Evolución del contenido de Pb en [Cu] (sólido) con la temperatura para los distintos caldos.



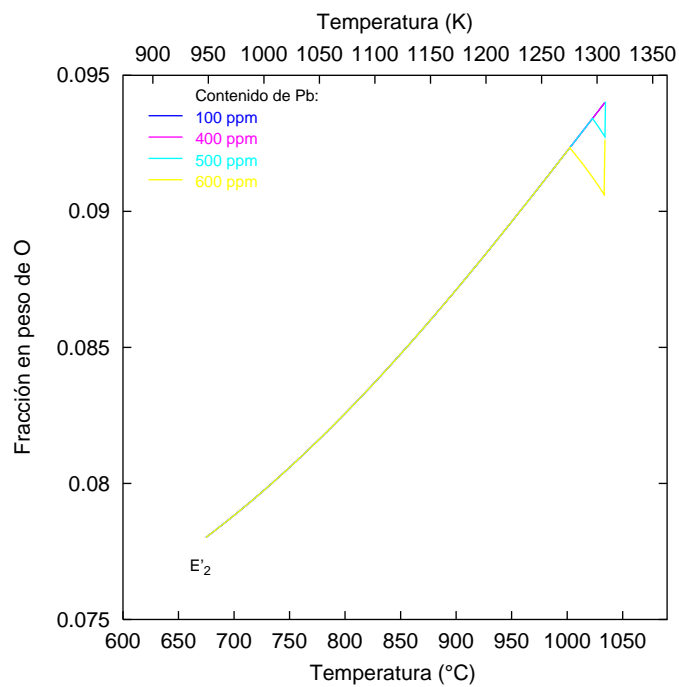
**Figura 6.16:** Evolución del contenido de O en [Cu] (sólido) con la temperatura para los distintos caldos.



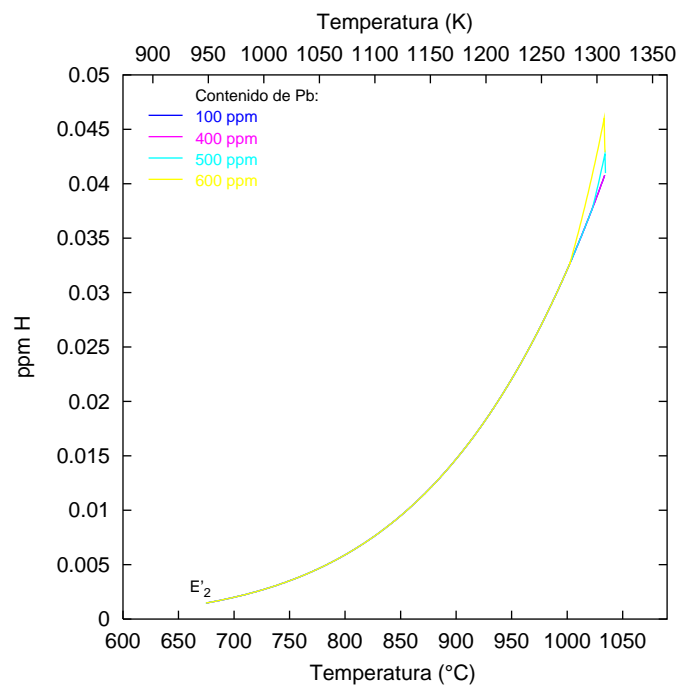
**Figura 6.17:** Evolución del contenido de H en [Cu] (sólido) con la temperatura para los distintos caldos.



**Figura 6.18:** Evolución del contenido de Pb del líquido  $L_2$  con la temperatura para los distintos caldos.



**Figura 6.19:** Evolución del contenido de O del líquido  $L_2$  con la temperatura para los distintos caldos.



**Figura 6.20:** Evolución del contenido de H del líquido  $L_2$  con la temperatura para los distintos caldos.

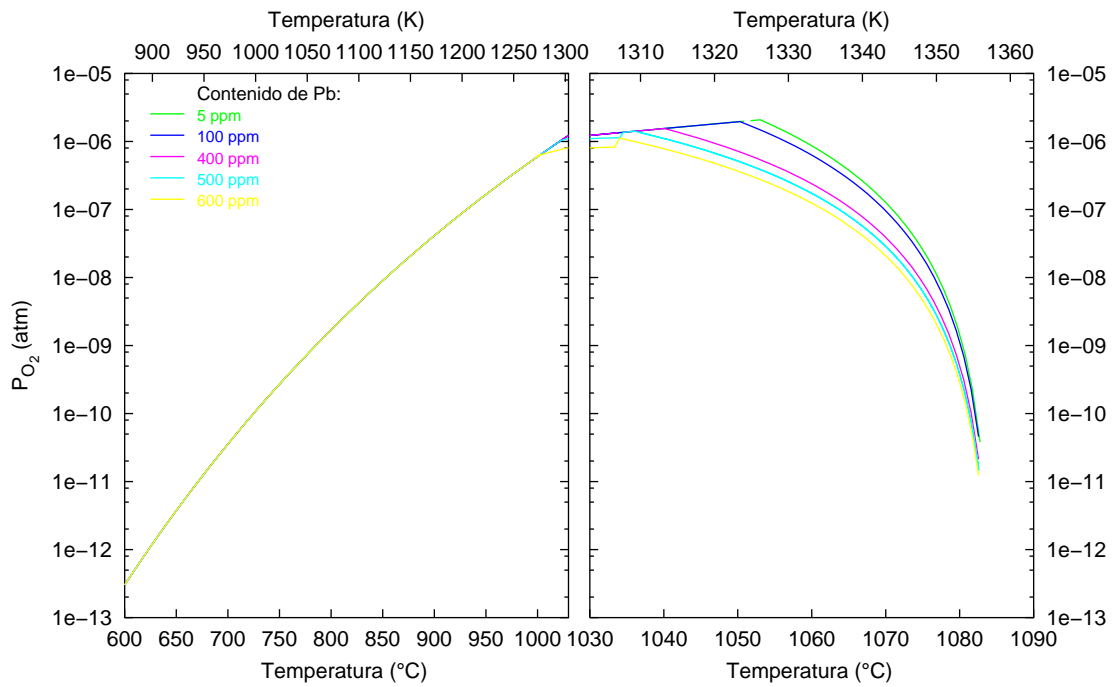


Figura 6.21: Variación de la presión parcial de  $O_2$  con la temperatura.

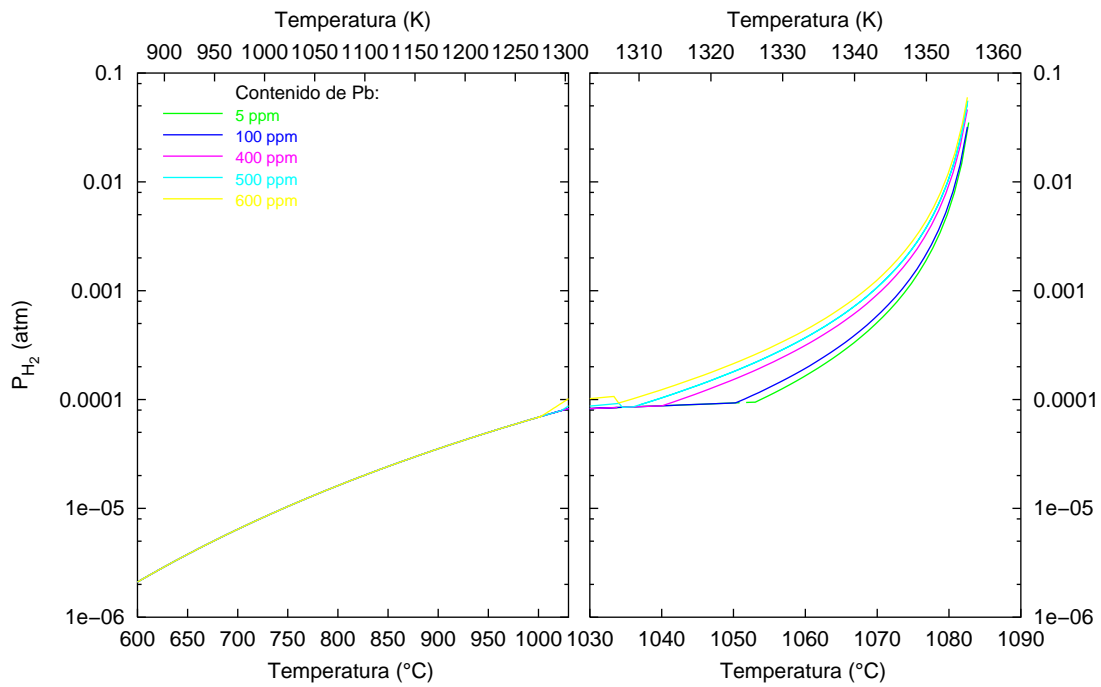


Figura 6.22: Variación de la presión parcial de  $H_2$  con la temperatura.

### 6.3.2 Cantidad relativa de fases

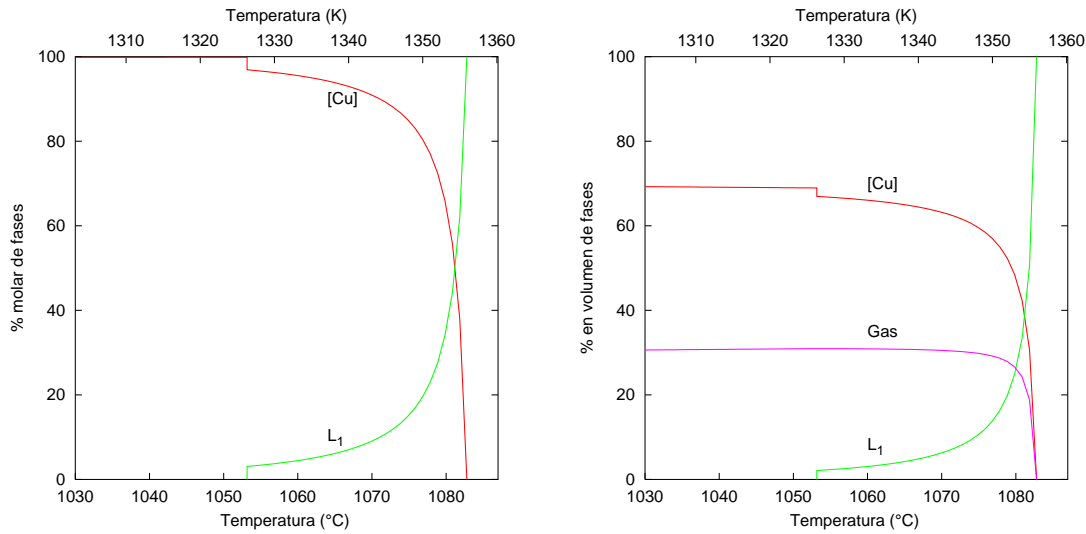
Los diagramas presentados en la sección 6.3.1 muestran el camino en composición que siguen los diferentes caldos bajo estudio a medida que progresa la solidificación, asimismo se puede determinar cuales son las fases que coexisten en equilibrio para cada temperatura. La información que no aparece en forma explícita en los diagramas es la cantidad relativa de cada una de las fases, esa información se encuentra escondida en la geometría de los diagramas y es posible determinarla a través de la llamada *regla de la palanca* generalizada para sistemas multicomponentes. Dicha regla es la aplicación del principio de conservación de la masa a los diagramas de fase. En esta sección se presentan los diagramas que muestran cómo evolucionan las diferentes fases a medida que disminuye la temperatura y que resultan complementarios a los diagramas de camino de solidificación presentados en la sección 6.3.1.

#### 6.3.2.1 Caldos del tipo 1

##### Caldo de 0 ppm Pb (Sistema Cu-O-H)

En el caso en que el contenido de Pb en el caldo inicial sea nulo, el sistema corresponde al ternario Cu-O-H. Inicialmente el sistema se encuentra en fase líquida en equilibrio como puede observarse en la Figura 6.23.a y a medida que disminuye la temperatura se produce la precipitación primaria de la fase sólida [Cu]. En la Figura 6.23.a están representados los porcentajes molares de las fases líquida,  $L_1$ , y sólida [Cu].

En esta primera etapa de la solidificación se produce un gran desprendimiento de gas en forma de vapor de agua. En porcentajes molares la cantidad de gas desprendido parece insignificante y, por ese motivo, no se encuentra representado en la Figura 6.23.a. Para poder apreciar la importancia del desprendimiento gaseoso en esta primera etapa resulta conveniente hacer la comparación del volumen de las fases. En la Figura 6.23.b se muestra el porcentaje en volumen de las fases en la primera etapa de la solidificación, donde puede apreciarse que el gas desprendido llega al 30% del volumen total. El hecho de que la generación de gas se produzca temprano en la solidificación facilita la expulsión de la mayor parte de los gases hacia el exterior antes de que se forme la capa sólida exterior de la palanquilla, en cuyo caso los gases quedarían atrapados en el interior produciéndose la formación de porosidad.



(a) Porcentaje molar de fases.

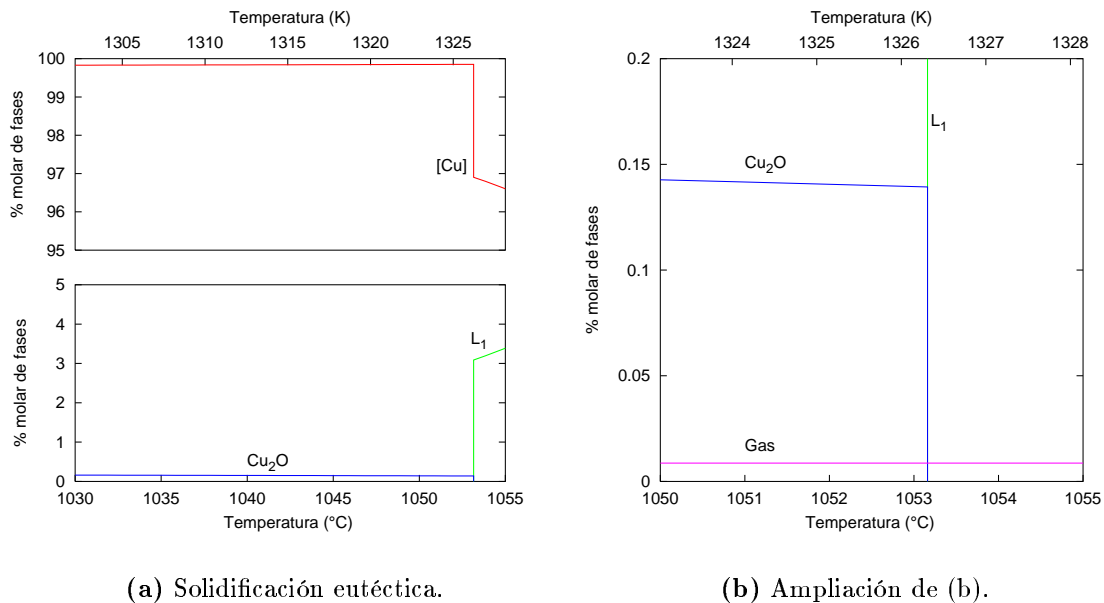
(b) Porcentaje volumétrico de fases.

**Figura 6.23:** Porcentaje de fases para un contenido global de 0 ppm Pb y 200 ppm O a una presión total de 1 atm. Los diagramas la precipitación primaria de [Cu] a partir de la fase líquida  $L_1$ . En esta etapa también se produce un gran desprendimiento de gas formado principalmente por vapor de agua.

A la temperatura de 1327.5 K (1054.4°C), el sistema encuentra al invariante ternario  $E_1$  y comienza la precipitación eutéctica de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . En la Figura 6.24 se encuentran representadas las proporciones de las diferentes fases antes y después de la transformación eutéctica en la que el líquido  $L_1$  se transforma en las fases sólidas [Cu] y  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La fase gaseosa interviene en la reacción pero su proporción no se ve modificada por la misma. Una vez acabada la reacción eutéctica a 1327 K (1054°C) no queda fase líquida en el sistema y la solidificación ha concluido.

### Caldo de 5 ppm Pb

El caldo de contenido inicial de 5 ppm de Pb también pertenece al tipo 1 y no experimenta la transformación invariante  $II'_1$  durante la solidificación. En la Figura 6.25 (a) y (b) se muestran los porcentajes molares y volumétricos, respectivamente, de las fases para un caldo de 5 ppm de Pb en la primera etapa de la solidificación que no presentan diferencias significativas respecto al caldo sin Pb. Puede observarse, sin embargo, que la variación de las fases no se producen en forma abrupta cuando se llega a la transformación eutéctica, sino que se realiza dentro de un rango de temperaturas (Figura 6.25.c y 6.25.d). Esto se debe a que, a diferencia del caldo



(a) Solidificación eutéctica.

(b) Ampliación de (a).

**Figura 6.24:** Porcentaje de fases antes y después de la transformación eutéctica ( $E_1$ ) del sistema Cu-O-H. Por debajo de la temperatura eutéctica ya no queda líquido en el sistema, la solidificación ha concluido.

que no contiene Pb, en este caso el sistema se encuentra en la región de composiciones cuaternarias y por lo tanto no se encuentra con el invariante ternario  $E_1$ , sino con la línea monovariante  $E_1 - II'_1$  (el sistema tiene un grado de libertad más) a la temperatura de 1326 K (1052°C). De esta manera la transformación no se realiza a una única temperatura, sino que abarca un rango de temperaturas mientras el sistema se mueve sobre la línea monovariante. Sobre dicha línea el líquido  $L_1$  se va enriqueciendo en Pb mientras se consume y se produce la precipitación de [Cu] y  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La solidificación termina a 1324.9 K (1051.7°C).

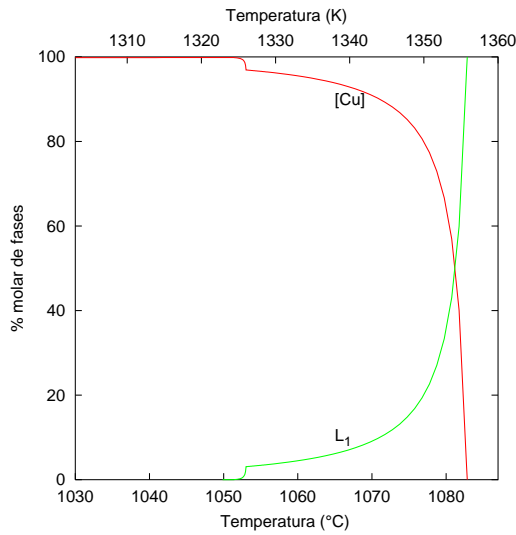
Tanto en este caso como en el anterior no se produce la precipitación de PbO. El contenido de Pb es suficientemente pequeño como para ser contenido en disolución por la fase [Cu].

### 6.3.2.2 Caldos del tipo 2

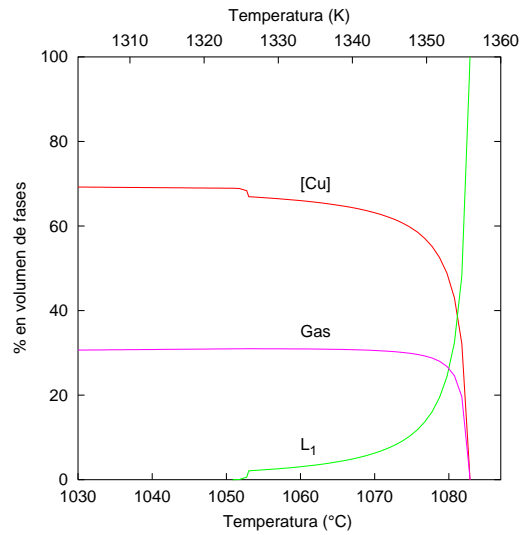
#### Caldo de 100 ppm Pb

En la Figura 6.26 se muestra la evolución de las fases en la primera etapa de la solidificación de un caldo con un contenido inicial de 100 ppm de Pb.

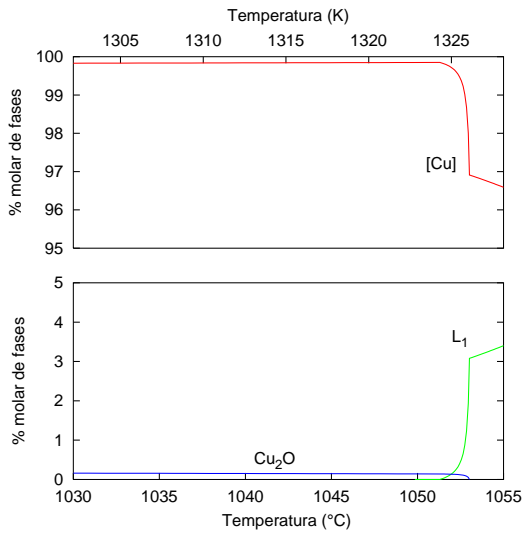
En el diagrama de la Figura 6.27.a se aprecia claramente el comienzo de la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que se produce cuando el sistema arriba a la línea monovariante



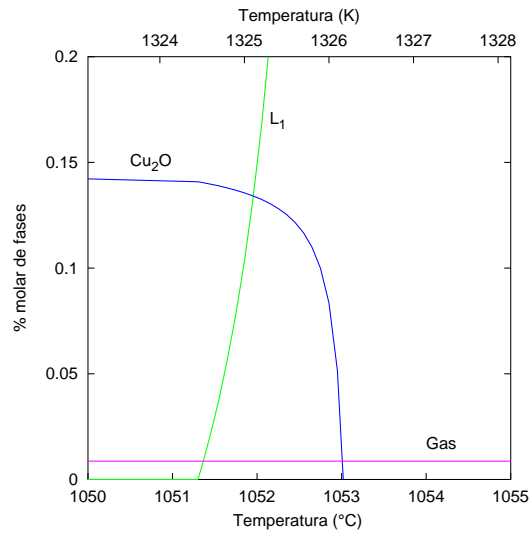
(a) Porcentaje molar de fases.



(b) Porcentaje volumétrico de fases



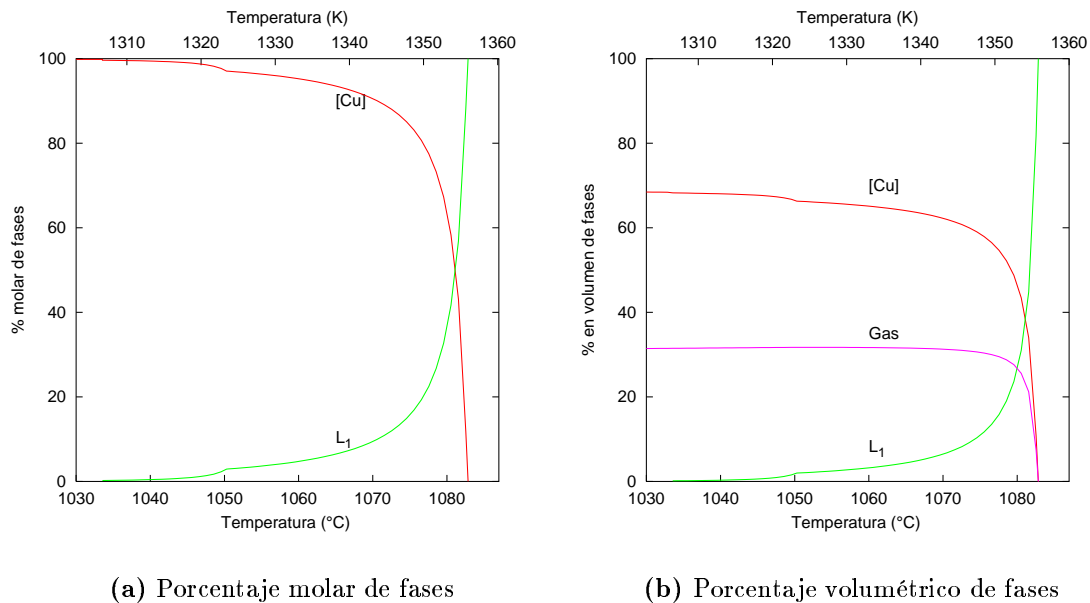
(c) Porcentaje molar de fases en la última parte de la solidificación.



(d) Ampliación de (c).

**Figura 6.25:** Porcentaje molar de fases para un contenido global de 5 ppm Pb y 200 ppm O a una presión total de 1 atm.



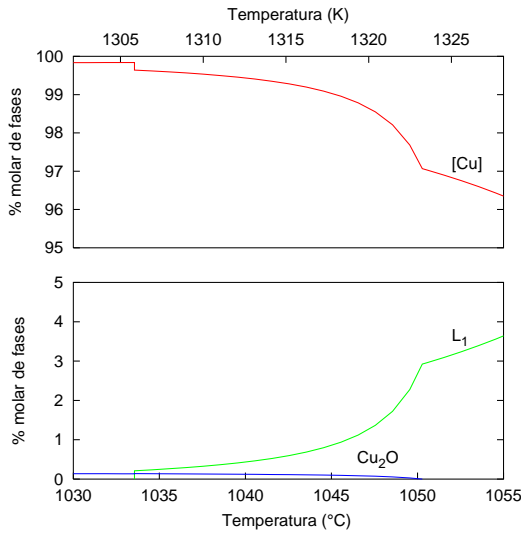


**Figura 6.26:** Porcentaje molar de fases para un contenido global de 100 ppm Pb y 200 ppm O a una presión total de 1 atm.

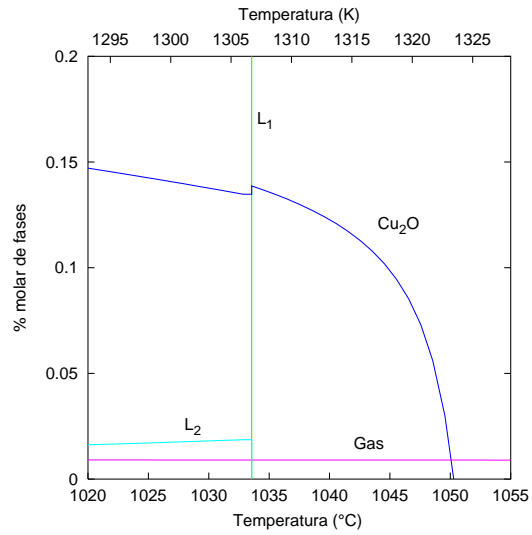
$E_1 - II'_1$ . Puede apreciarse que el proceso está más extendido en temperatura que en los casos analizados anteriormente, se observa que la variación de la cantidad de líquido y la fase [Cu] es más suave. En este caso el sistema llega al invariante cuaternario  $II'_1$ . En la Figura 6.27.b se aprecia una ampliación del intervalo de temperaturas cercanas al invariante. El líquido  $L_1$  se consume completamente en la reacción junto con parte de  $\text{Cu}_2\text{O}$  para formar el líquido  $L_2$  y [Cu]. La fase gaseosa participa de la transformación pero la proporción de la misma no se ve alterada por la reacción.

El líquido  $L_2$  recorrerá el camino trazado por el monovariante  $II'_1 - E'_2$  mientras progresa la solidificación y la ésta no concluye hasta que no se llega al punto eutéctico  $E'_2$ . La Figura 6.27.c muestra la evolución de las fases (sin incluir la fase [Cu]) en el tramos de temperaturas entre las dos transformaciones invariantes en las que se experimenta un aumento de la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  mientras el líquido  $L_2$  se va consumiendo.

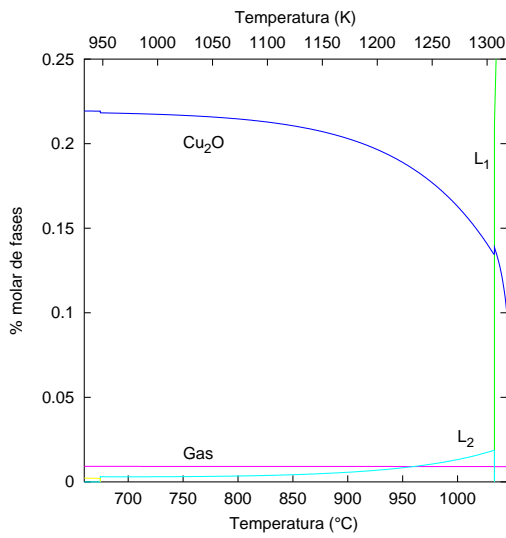
La solidificación finaliza en la transformación eutéctica  $E'_2$  a 947.8 K (674.6°C), en la que se produce la precipitación de las fases [Cu],  $\text{Cu}_2\text{O}$  y PbO. En la Figura 6.27.d puede apreciarse la variación experimentada por las distintas fases en la transformación.



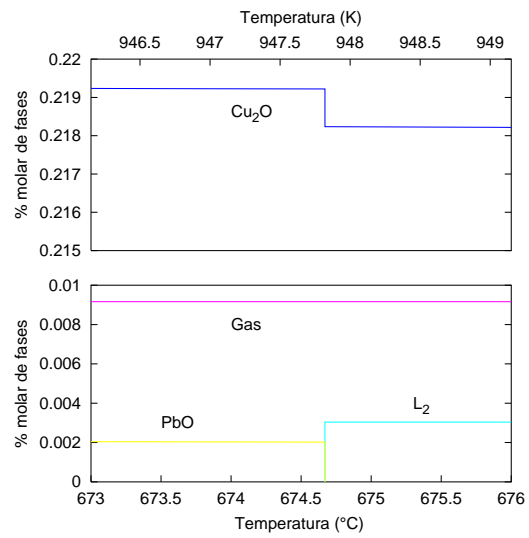
(a) Evolución en el tramo  $E_1 - II'_1$



(b) Transformación invariante  $II'_1$



(c) Evolución sobre el tramo  $II'_1 - E'_2$

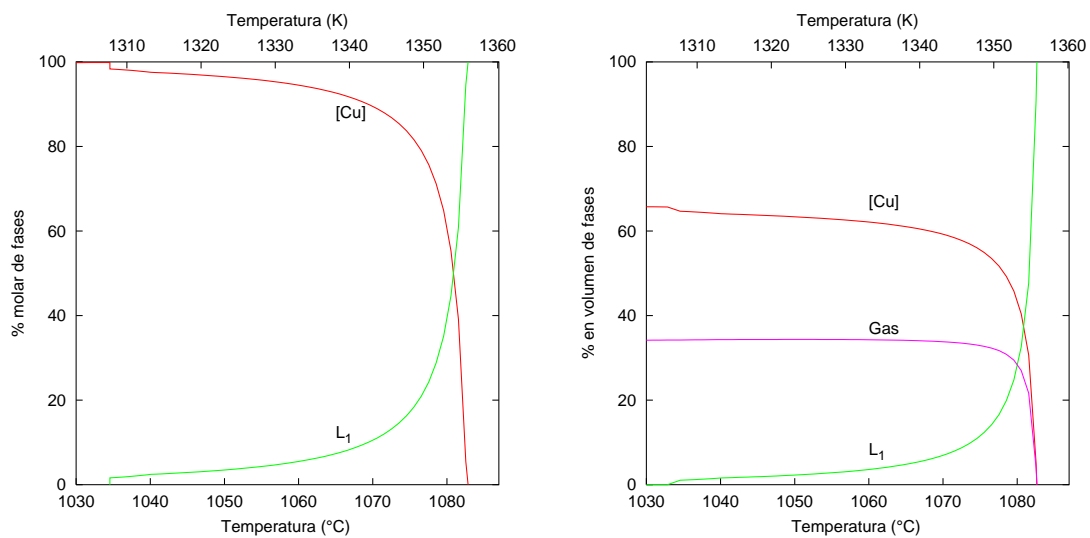


(d) Transformación eutéctica  $E'_2$

**Figura 6.27:** Evolución de las fases durante la solidificación de un caldo de 100 ppm de Pb (tipo 2).

### Caldo de 400 ppm Pb

Si bien el caldo con un contenido de 400 ppm de Pb es del tipo 2 al igual que el de 100 ppm de Pb, el comienzo de la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  comienza a temperaturas inferiores que en el caso anterior, siendo el recorrido sobre la línea monovariante  $E_1 - II'_1$  más corto. En la Figura 6.28 se presentan los diagramas que muestran la evolución de las fases en la primera etapa de la solidificación hasta el invariante  $II'_1$ .



(a) Porcentaje molar de fases durante la precipitación primaria de cobre FCC.

(b) Porcentaje volumétrico de fases

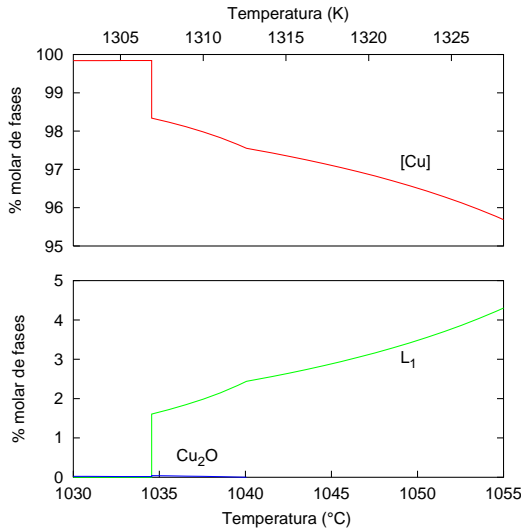
**Figura 6.28:** Porcentaje molar de fases para un contenido global de 400 ppm Pb y 200 ppm O a una presión total de 1 atm.

En la Figura 6.29.a se muestra la última parte de la precipitación primaria de [Cu] y la etapa en la que el sistema recorre el monovariante hasta llegar al invariante  $II'_1$ . La precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  comienza a la temperatura 1313 K (1040°C), muy cercana al invariante.

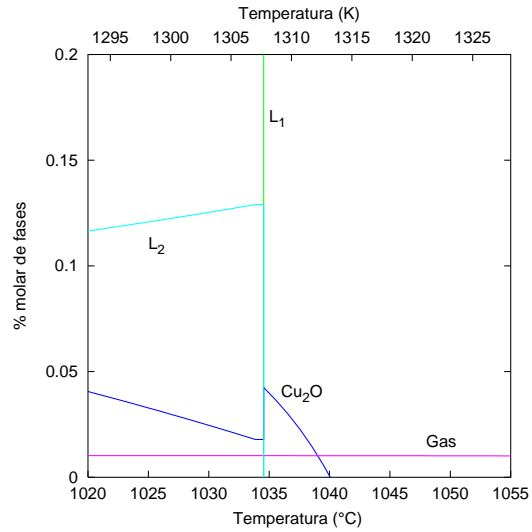
El sistema llega al invariante  $II'_1$  con una cantidad de líquido  $L_1$  mayor que en el caso del caldo de 100 ppm de Pb y, como resultado de la reacción también es mayor la cantidad de líquido  $L_2$  producido. Esto se puede apreciar en la Figura 6.29.b, donde también se observa una menor cantidad de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en el momento de la reacción que en el caldo de 100 ppm de Pb.

En la Figura 6.29.c se puede apreciar el gráfico que muestra la evolución de las fases en el tramo de temperaturas que va del invariante  $II'_1$  al eutéctico  $E'_2$  y en la

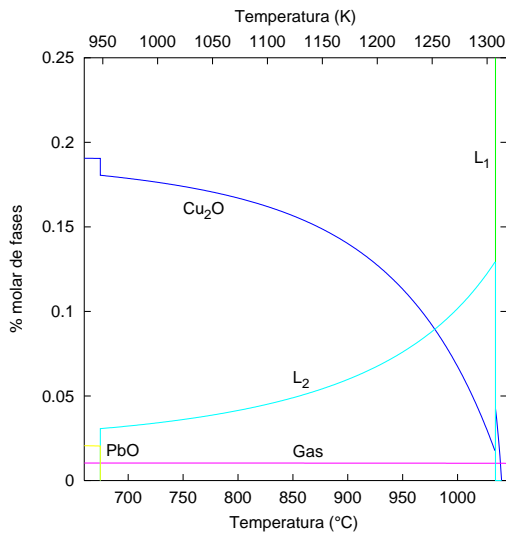
Figura 6.29.d están representados los porcentajes molares de fases antes y después de la reacción eutéctica  $E'_2$ .



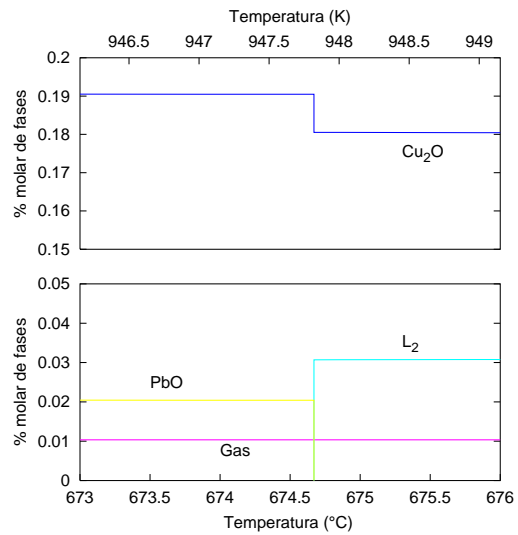
(a) Evolución en el tramo monovariante  $E_1 - II'_1$



(b) Transformación invariante  $II'_1$



(c) Evolución en el tramo  $II'_1 - E'_2$



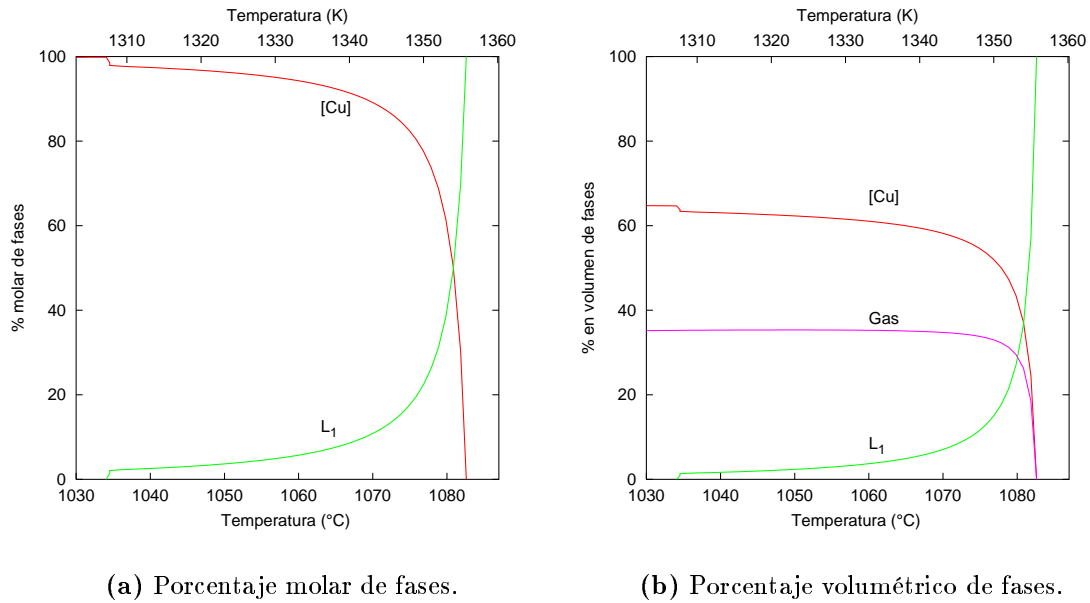
(d) Transformación eutéctica  $E'_2$

**Figura 6.29:** Evolución de las fases durante la solidificación de un caldo de 400 ppm de Pb (tipo 2).

## 6.3.2.3 Caldos del tipo 3

## Caldo de 500 ppm Pb

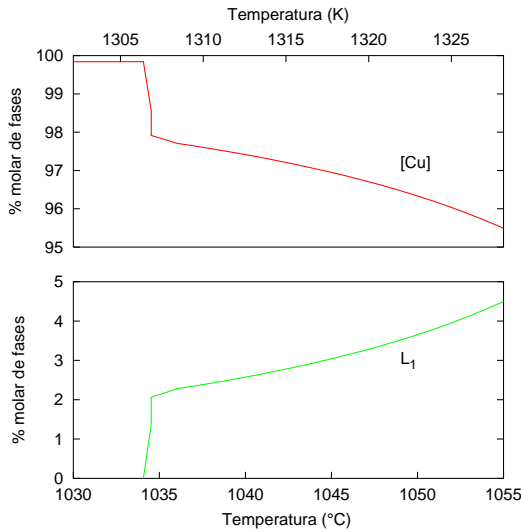
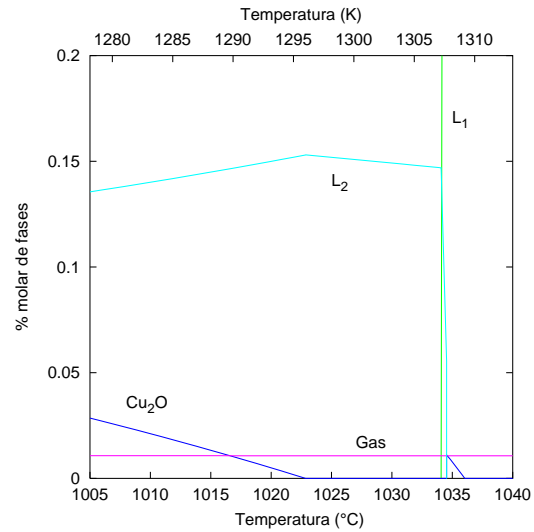
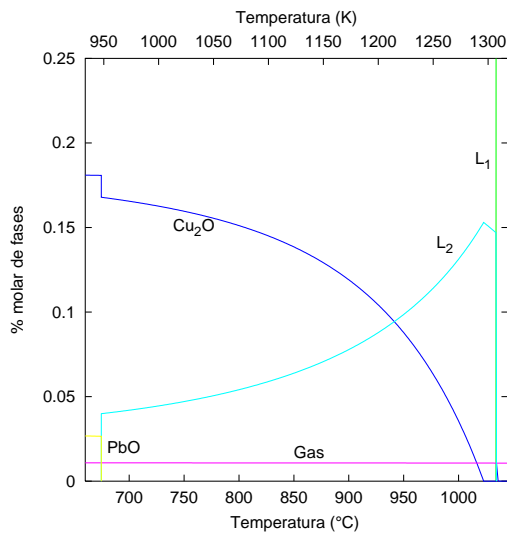
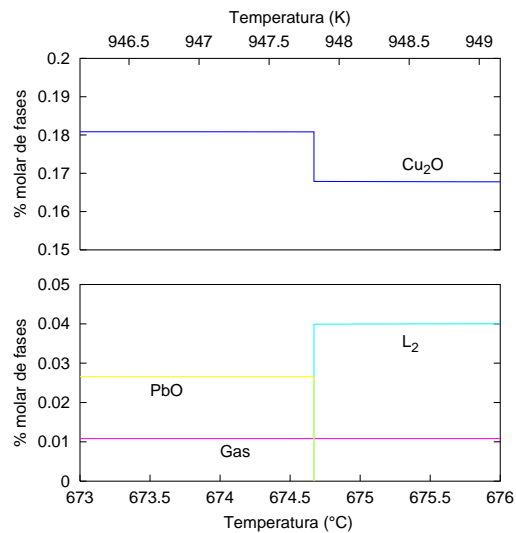
En la Figura 6.30 se presentan los gráficos con el porcentaje de fases (molar y volumétrico) en la primera etapa de la solidificación de un caldo con un contenido inicial de 500 ppm de Pb. La primera etapa de la solidificación resulta cualitati-



**Figura 6.30:** Porcentaje molar de fases para un contenido global de 500 ppm Pb y 200 ppm O a una presión total de 1 atm.

vamente similar a la de los caldos de tipo 2 (6.31.a). La diferencia radica en que encuentra al monovariante  $E_1 - II'_1$  más cerca del invariante  $II'_1$ , por lo que la cantidad de  $\text{Cu}_2\text{O}$  precipitado cuando llega al invariante es menor. El balance de masa provoca que, como resultado de la reacción  $II'_1$ , se consuma todo el  $\text{Cu}_2\text{O}$  quedando un remanente de líquido  $L_1$ . Una vez acabada la transformación  $II'_1$  el sistema continúa por el monovariante  $II'_1 - S'_2$  mientras se consume el líquido  $L_1$ , este tramo es muy corto en temperatura, del orden de un grado. Una vez consumido el líquido  $L_1$  el sistema ingresa en una región bivariante de equilibrio entre las fases  $L_2 + [\text{Cu}] + \text{Gas}$ . En esta región la cantidad de líquido  $L_2$  experimenta un leve aumento en detrimento de  $[\text{Cu}]$  como consecuencia de la conservación de masa y a que la solubilidad de O y Pb en  $[\text{Cu}]$  no es nula. El aumento de cantidad de líquido explica el hecho de que tanto en la fase líquida como en la sólida la concentración de Pb disminuya en esta región.

Cuando el sistema arriba a la línea monovariante  $II'_1 - E'_2$ , a la temperatura de 1296 K (102°C), comienza la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (6.31.c) y a la temperatura eutéctica precipita  $\text{PbO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}]$  (Figura 6.31.d).

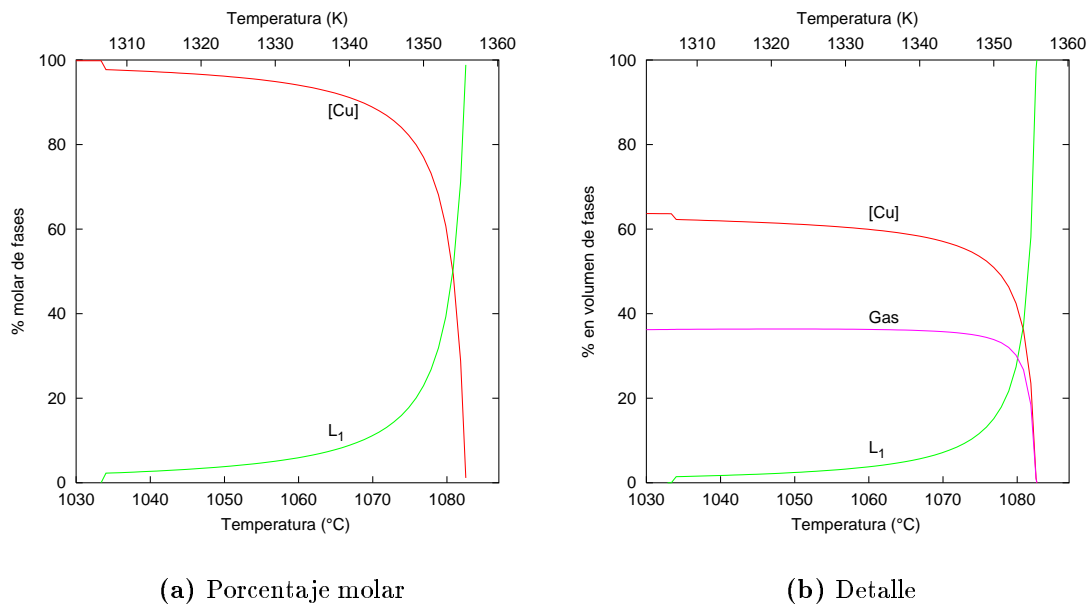
(a) Evolución en el tramo  $E_1 - II'_1$ .(b) Transformación invariante  $II'_1$ .(c) Evolución en el tramo  $II'_1 - E'_2$ .(d) Transformación eutéctica  $E'_2$ .

**Figura 6.31:** Porcentaje de fases en las diferentes etapas de solidificación del caldo de 500 ppm de Pb.

## 6.3.2.4 Caldos del tipo 4

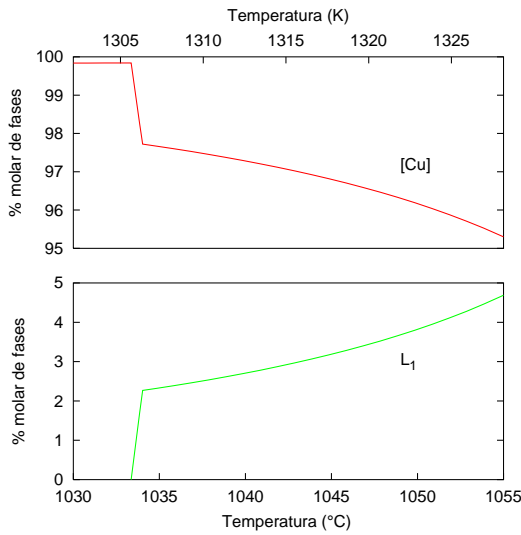
## Caldo de 600 ppm Pb

La primera etapa de la solidificación del caldo de 600 ppm de Pb está representada en la Figura 6.32. A diferencia de los otros tipos de caldo, los caldos de tipo 4 no llegan al monovariante  $E_1 - II'_1$ , por lo que no se produce la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  típica de esta etapa como puede apreciarse en la Figura 6.33. De la región bivariante de precipitación primaria de [Cu] el sistema pasa a la línea monovariante  $II'_1 - S'_2$ , y a partir de aquí la solidificación es similar a la de los caldos de tipo 3.

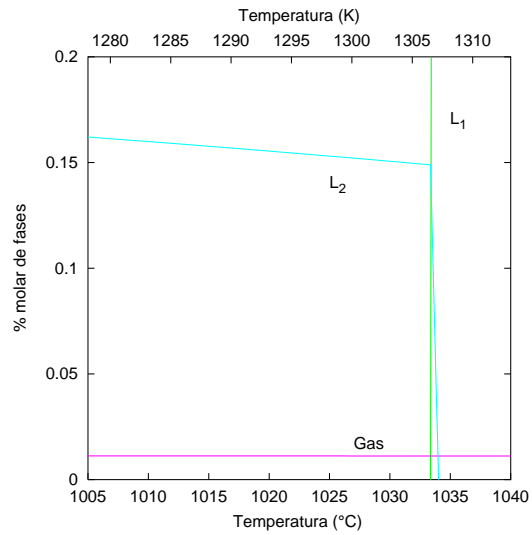


**Figura 6.32:** Porcentaje molar de fases para un contenido global de 600 ppm Pb y 200 ppm O a una presión total de 1 atm.

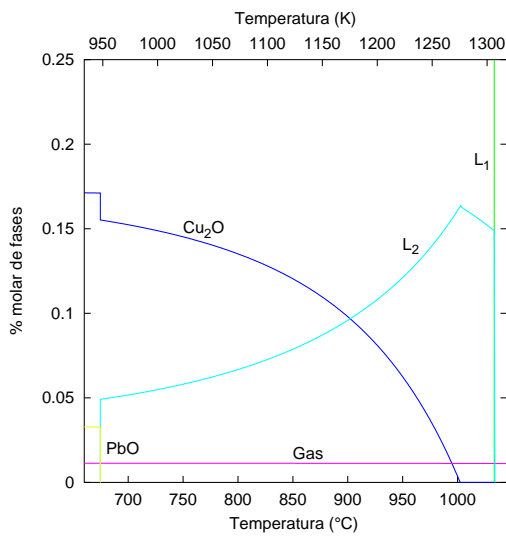
Es importante notar que el gas se desprende en la primera etapa de la solidificación cuando se produce la precipitación primaria de [Cu], como puede verse en la Figura 6.34. Este hecho sugiere que los mayores recaudos para evitar la formación de porosidad durante la solidificación deben tomarse en esta primera etapa facilitando la expulsión de los gases hacia la atmósfera y vitando que queden atrapados entre bordes de grano. Por otra parte la cantidad de gas generado aumenta levemente con el contenido de Pb.



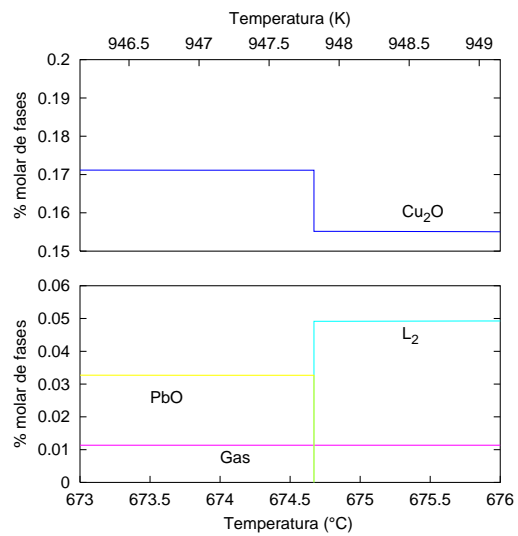
(a) Evolución en el tramo  $E_1 - II'_1$ .



(b) Transformación invariante  $II'_1$ .



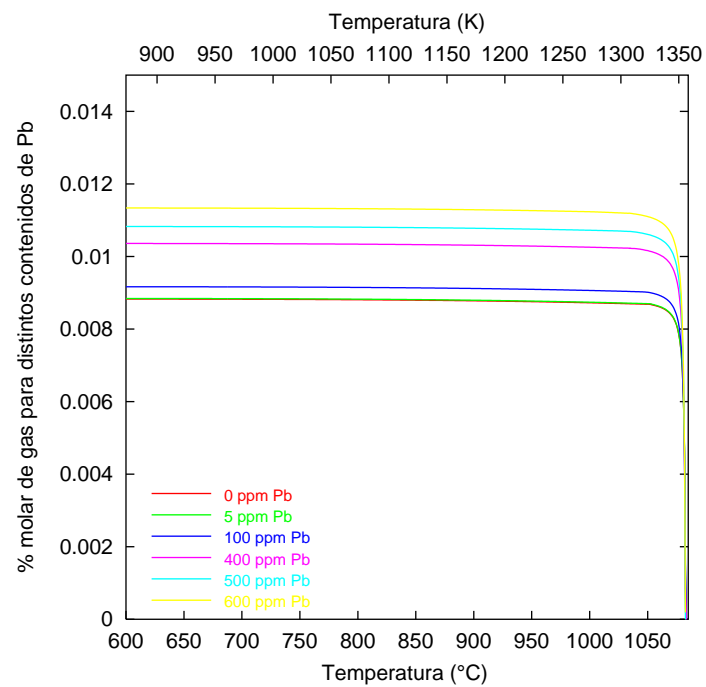
(c) Evolución en el tramo  $II'_1 - E'$



(d) Transformación eutéctica  $E'_2$ .

**Figura 6.33:** Porcentaje de fases en las diferentes etapas de solidificación del caldo de 600 ppm de Pb.

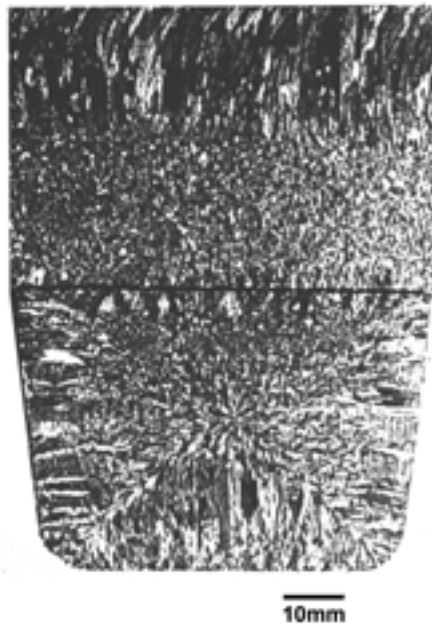




**Figura 6.34:** Porcentaje molar de gas generado en el proceso de solidificación para caldos de distinto contenido de Pb inicial.

## 6.4 Análisis microestructural

En un trabajo publicado recientemente se hace un estudio de la solidificación de caldos ricos en Cu basado en un análisis de la microestructura de la palanquilla. Trataremos aquí de establecer una correlación entre el análisis de la solidificación hecho a partir de los diagramas de fase y la microestructura observada de la palanquilla obtenida por colada continua.



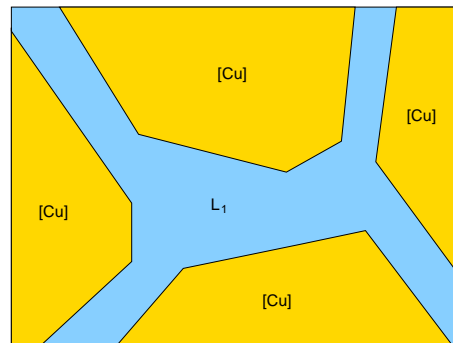
**Figura 6.35:** Vista de un corte transversal y otro longitudinal de una barra obtenida por colada continua (Gentileza La Farga Lacambra S. A.).

La Figura 6.35 muestra la fotografía de un corte transversal y longitudinal de palanquilla obtenida por el método de colada continua. Puede apreciarse que en la región de contacto con las paredes de la bandeja produce un crecimiento rápido en una dirección sentido contrario al flujo de calor dando origen a una estructura columnar. En la zona central se puede apreciar una región de estructura de tipo equiaxed. La tensión de tracción depende de las condiciones de colada.

En la etapa inicial de la solidificación todos los caldos estudiados tienen un comportamiento similar produciendo la precipitación primaria de cristales de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a partir del líquido 1, la diferencia fundamental estará en la cantidad

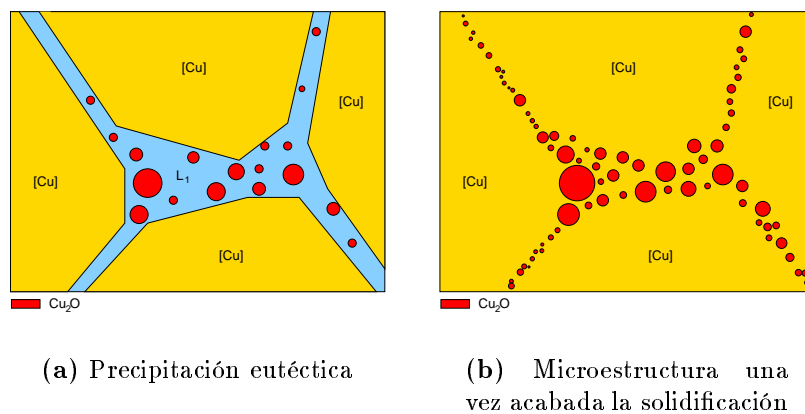
de Pb que incorporamos con unos esquemas que nos permitirán ilustrar las distintas etapas de la solidificación. Considerando un crecimiento de la estructura de la Figura 6.36 en la primera etapa de la solidificación se forma en esta etapa, quedando el líquido 1.

Los caldos de los tipos 1, 2 y 3 presentan la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a partir del líquido 1. En el caso de los caldos del tipo 1 la solidificación finaliza en esta etapa en la que precipita sobre la superficie de los cristales, mientras que el  $\text{Cu}_2\text{O}$  tiende a nuclear en



**Figura 6.36:** Esquema de la primera etapa de la solidificación correspondiente a la precipitación primaria de [Cu] a partir del líquido  $L_1$ .

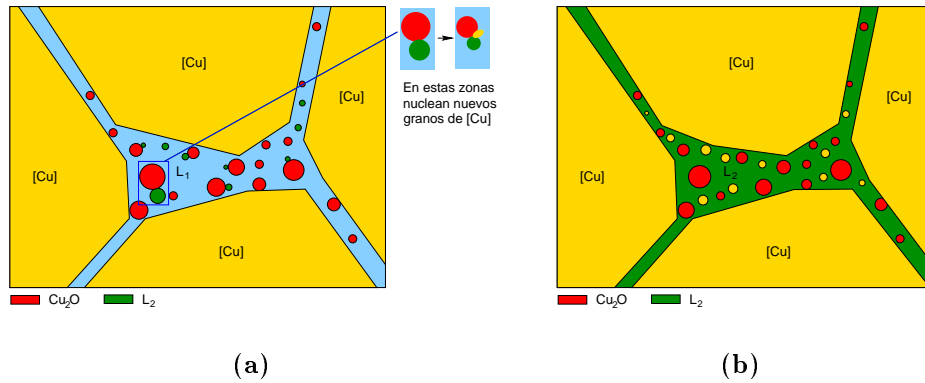
forma de granos esféricos envueltos, al menos en parte, por la fase líquida. Para un mismo contenido de O, el porcentaje de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que precipita decrece al aumentar el contenido de Pb. En la Figura 6.37 se muestra esquemáticamente el caso de caldos del tipo 1, la Figura 6.37.a muestra la situación que se presenta en la etapa de precipitación eutéctica de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , mientras que en la Figura 6.37.b puede apreciarse la situación después de agotarse el líquido en la que aparecen precipitados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en los bordes de los granos de [Cu].



**Figura 6.37:** Precipitación eutéctica de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y [Cu] a partir del líquido  $L_1$  en caldos del tipo 1.

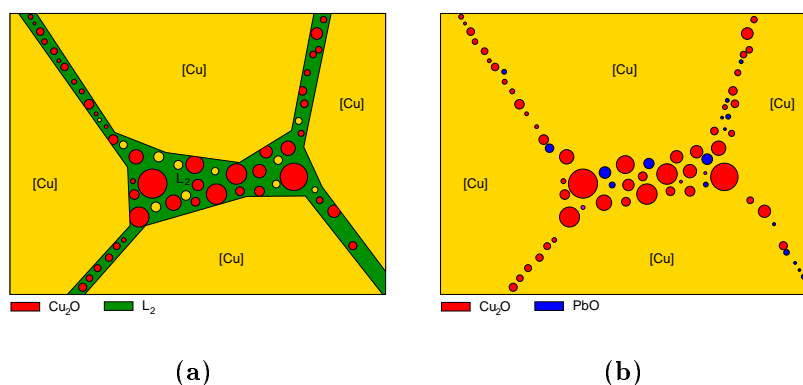
En los caldos de tipo 2 también se produce la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y [Cu] a partir del líquido  $L_1$ , pero éste no se agota antes de arribar al invariante  $III'_1$ , por lo que la reacción se produce. En la Figura 6.38.a aparece representada esquemáticamente la situación una vez comenzada la reacción. Sobre los precipitados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que se encuentran en contacto con el líquido  $L_1$  se produce la formación del líquido  $L_2$ , junto con nuevos granos de [Cu]. La reacción finaliza cuando se agota el líquido

$L_1$ , quedando un remanente de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y como fase líquida sólo  $L_2$  como muestra el esquema de la Figura 6.38.b.



**Figura 6.38:** Situación de un caldo de tipo 2 al comenzar la reacción invariante  $II'_1$  (a) y una vez finalizada la misma (b). Aparición del líquido  $L_2$  y aumento de la fase  $[\text{Cu}]$  a expensas del líquido  $L_1$  y parte de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

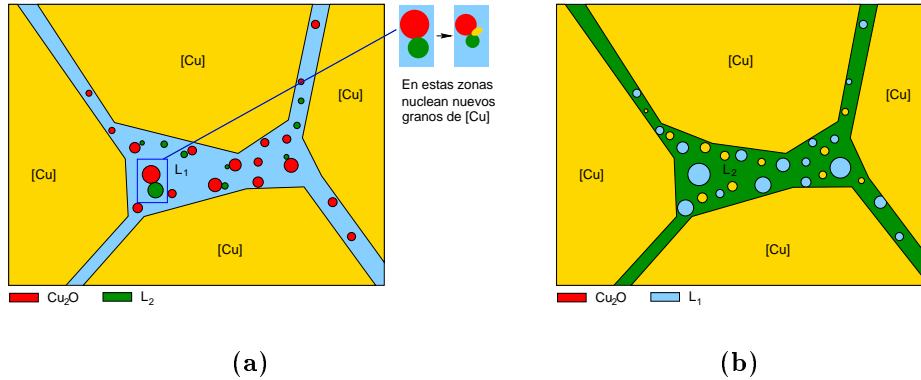
Una vez finalizada la reacción invariante los caldos del tipo 2 siguen el camino marcado por el monovariante  $II'_1 - E'_2$  durante el cual continúa precipitando  $\text{Cu}_2\text{O}$  a través de, fundamentalmente, aumentar el tamaño de los granos ya existentes (Figura 6.39.a). Al llegar al punto eutéctico cuaternario se produce la precipitación de  $\text{PbO}$  además de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}]$ , y a esta temperatura (948 K) finaliza la solidificación (Figura 6.39.b).



**Figura 6.39:** Crecimiento de los precipitados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  durante el recorrido del monovariante  $II'_1 - E'_2$  (a) y solidificación eutéctica cuaternaria en la que aparece la fase  $\text{PbO}$  (b).

La primera etapa de la solidificación de los caldos de tipo 3 es parecida a la de los caldos de tipo 2, aunque con una menor cantidad de fase  $\text{Cu}_2\text{O}$ , cuyos precipitados

tienen un menor tamaño al llegar el sistema al invariante  $II'_1$  (Figura 6.40.a). Al finalizar la reacción se habrá consumido todo el  $\text{Cu}_2\text{O}$  y coexistirán los dos líquidos inmiscibles en un pequeño rango de temperaturas (Figura 6.40.b).



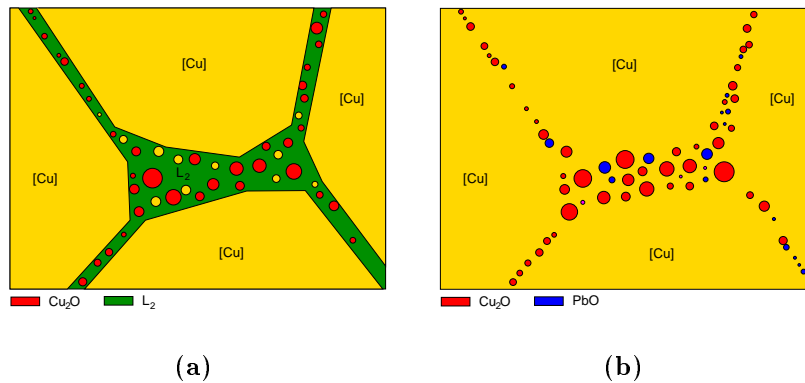
**Figura 6.40:** En el instante de desaparecer el líquido  $L_1$ , en los caldos de tipo 2 comienza la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , mayoritariamente sobre granos ya existentes. En los caldos de tipo 3 la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  no aparece sino hasta temperaturas inferiores.

Posteriormente, al agotarse el líquido  $L_1$  el sistema sólo queda formado por [Cu] y el líquido  $L_2$ , y la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  comienza a formarse a temperaturas inferiores ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) por lo que al llegar a la temperatura eutéctica los precipitados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  resultan de menor tamaño que en el caso de los caldos de tipo 2. En la Figura 6.41 se representa la última etapa en la solidificación e caldos de tipo 3, en la que se forman los precipitados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a partir del líquido  $L_2$ , y la microestructura sólida final.

Los caldos de tipo 4 solidifican de una manera muy parecida a los de tipo 3 con la única diferencia de que, en aquellos no se produce la primera precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a partir del líquido  $L_1$ , esto es así por no encontrar nunca al monovariante  $E_1 - II'_1$ . El sistema pasa de la etapa de precipitación primaria de [Cu] (Figura 6.36) a la formación de líquido  $L_2$  a partir del líquido  $L_1$  sin producirse precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a partir del líquido  $L_1$ . La secuencia posterior que sigue la solidificación de los caldos de tipo 4 es similar a la de los caldos del tipo 3.

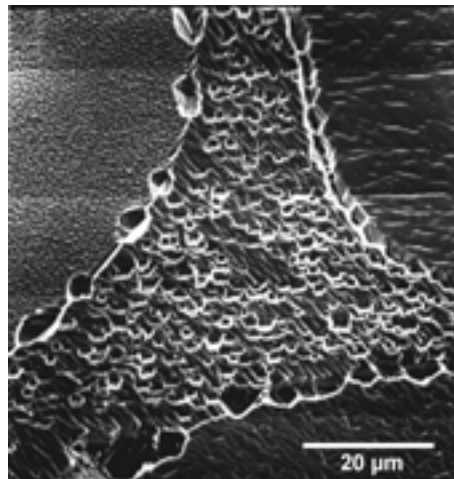
Las fotomicrografías de las Figuras 6.42, 6.43 y 6.44 muestran las regiones de bordes de grano en las que se aprecia la coexistencia de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formado a partir de  $L_1$  y a partir de líquido  $L_2$ . Pueden apreciarse la existencia de algunos precipitados de gran tamaño.

Dichas fotomicrografías corresponden a caldos con composiciones correspondientes a los caldos del tipo 2. Para estos caldos la precipitación primaria empieza a altas

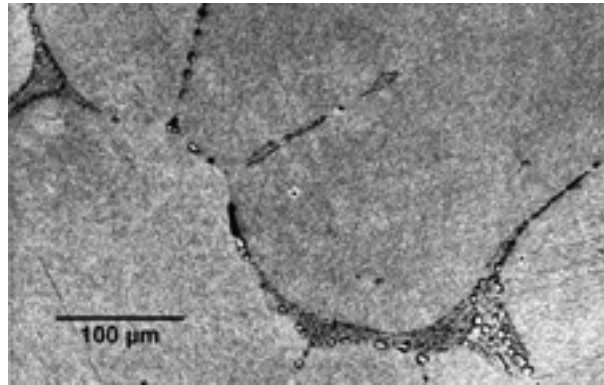


**Figura 6.41:** Última etapa en la solidificación de un caldo de tipo 3 con la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a partir del líquido  $L_2$  (a). Microestructura obtenida una vez finalizada la solidificación (b). Los precipitados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  resultan de menor tamaño que en los caldos de tipo 2.

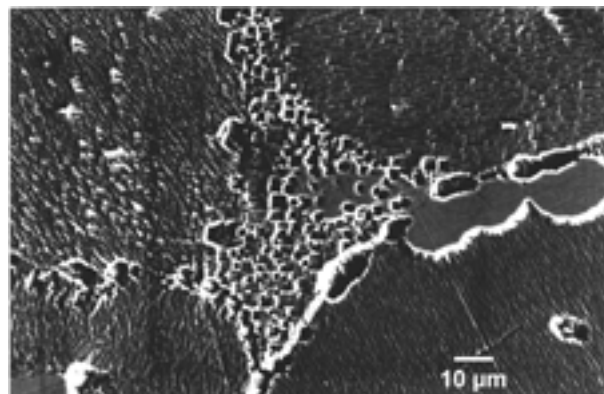
temperatura hasta el final de la solidificación, de manera que la precipitación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se produce en gran medida por el crecimiento de granos preexistentes. En consecuencia, se puede prever una gran dispersión en los tamaños de los precipitados de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , como efectivamente se observa en las microestructuras.



**Figura 6.42:** Fotomicrografía de SEM de una muestra con 80 ppm Pb y 240 ppm O. La fase eutéctica se forma entre granos de [Cu].



**Figura 6.43:** Fotomicrografía de SEM de una muestra con 160 ppm de Pb y 140 ppm de O. Precipitados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en los bordes de grano.



**Figura 6.44:** Fotomicrografía de SEM de una muestra con 160 ppm de Pb y 140 ppm de O. Puede apreciarse algunos precipitados de tamaño irregular.

