

Abstract

Thermodynamic equilibrium of the multicomponent system Cu-O-H-Pb has scientific as well as industrial interest. In the present work, thermodynamic equilibrium and equilibrium solidification paths for the multicomponent system were studied. Liquid, solid and gaseous phases were taken into account. Particular emphasis was placed on concentrations involved in the fabrication of FRHC (Fire Refined High Conductivity) copper for electrical conduction applications. On account of this we could develop a simplified model for the description of interactions between chemical species.

As a result of industrial practice can be inferred that the most important solute elements in the casting of FRHC copper are O, H and Pb. Oxygen controls the formation of eutectic mix to ensure the hot drawability of the casting product and, on the other hand, forms oxides with other metallic impurities. Oxygen also acts, along with hydrogen, as an agent to form water vapor (H_2O), playing an important rôle in porosity formation. The relevance of lead comes from its very low solubility in copper. Pb contribution is troublesome: it deteriorates the conduction properties of copper, but it is necessary to warrant the mechanical properties to allow casting.

The methodology for equilibrium calculation is known as CALPHAD (CAL-culation of PHase Diagrams) or computational thermodynamics. The method consists in computing the relative stability for the different phases using their Gibbs free energy. To describe free energy for the liquid phase we used the strong associated regular solution model. We described the solid and gaseous phases using the strong associated ideal solution model. By this way we obtained a phenomenological description of the interactions between the components of the system. The model parameters were determined starting on thermodynamic data for the binary subsystems available in the literature. The ternary and quaternary system equilibria were computed by means of Thermo-Calc computer software as an extrapolation of binary properties over the multicomponent system composition range.

In the first part of this work the theoretical base for modeling and phase equilibrium computation are introduced, the experimental data obtained from the literature are also included. In the second part the results of modeling of Cu-O-H-Pb system are presented as polythermal and isothermal projections of the phase equilibrium and as solidification paths.

Resumen

El análisis de los equilibrios termodinámicos del sistema multicomponente Cu-O-H-Pb presentan un interés tanto científico como de aplicación a la práctica industrial. En el presente trabajo se han estudiado los equilibrios termodinámicos y los caminos de solidificación en condiciones de equilibrio termodinámico del mencionado sistema multicomponente, tomando en cuenta, tanto las fases condensadas —líquido y sólidos— como la fase gaseosa. En el estudio se ha hecho especial énfasis en las concentraciones que presentan mayor interés para la fabricación de cobre FRHC (*Fire Refined High Conductivity*) para ser utilizado como conductor eléctrico. Esto nos ha permitido adoptar un modelo simplificado para la descripción de las interacciones entre las especies químicas.

Como resultado 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 la mezcla eutéctica que garantiza la maleabilidad en caliente de la palanquilla y, además, formando óxidos con otras impurezas metálicas. El oxígeno también actúa, junto con el hidrógeno, como agente de la formación de vapor de agua (H_2O), que juega un rol esencial en la formación de porosidad. El plomo cobra importancia debido a que tiene una muy baja solubilidad en el cobre sólido, por otra parte, la contribución del Pb es problemática: por una parte deteriora las propiedades conductoras del cobre, pero por otra es necesario agregarlo en pequeñas cantidades para garantizar las propiedades mecánicas que permitan la colada.

La metodología utilizada para el cálculo de los equilibrios es conocida como método CALPHAD (*CALculation of PHase Diagrams*) o termodinámica computacional. El método consiste en calcular la estabilidad relativa de las diferentes fases a partir de la energía libre de Gibbs de las mismas. Para describir la energía libre de la fase líquida se adoptó un modelo regular totalmente asociado, mientras que el modelo que describe las fases sólidas y gaseosa es ideal totalmente asociado. Se obtiene de este modo una descripción fenomenológica de las interacciones intervinientes entre los componentes del sistema. Los parámetros del modelo se han determinado a partir de datos termodinámicos de los subsistemas binarios disponibles en la literatura. El cálculo de los equilibrios correspondientes a los sistemas ternarios y al cuaternario se realizó mediante el programa informático Thermo-Calc, de manera que los resultados obtenidos son el producto de una extrapolación de las propiedades de los binarios sobre el rango de composición del sistema multicomponente.

En la primera parte del trabajo se introduce la base teórica de la modelización y los cálculos de los equilibrios de fase y se incluyen los datos experimentales recabados en la bibliografía. En la segunda parte se presentan los resultados de la modelización del sistema Cu-O-H-Pb representados como proyecciones politérmicas e isotérmicas de los equilibrios de fase y los caminos de solidificación en función de la temperatura.