



Theme: Ferrous Metallic Products

COMPORTAMIENTO DE COBRE CONTENIENDO PLOMO*

Horacio Destailat¹
 Alfredo Carlos González²
 Ernesto Gustavo Maffia³

Resumen

Desde hace aproximadamente 15 años se encontró por experiencia empírica que se puede “neutralizar” el efecto del plomo sobre la maleabilidad en caliente de cobre proveniente de la refinación térmica de chatarras mediante control de la composición química. Este hallazgo ha resultado de aplicación industrial. Si bien el contenido porcentual de plomo se reduce por refinación convencional y con cierta facilidad hasta 0,02 – 0,03 %, este valor es elevado [1] para laminar en caliente. Bajar el nivel de plomo hasta los valores exigibles por normas, requiere procedimientos especiales y costosos. La técnica cuyo mecanismo aquí se investiga, consiste en ajustar el contenido de plomo y estaño dentro de ciertas proporciones, ya que el balance de estos elementos, permite proceder sin problemas de fisuraciones a la colada y laminación en línea del cobre. Con el control de la composición química del sistema se logra que el plomo y el estaño se adhieran [2] sobre las partículas de eutéctico Cu-Cu₂O. Esta disposición micro estructural en borde de grano explica la acción favorable del estaño en la maleabilidad. El procedimiento que aquí se describe no es aplicable a cualquier caso pues no funciona en materiales con contenido elevado de oxígeno (“Tough pitch”) ni en cobres desoxidados. Solamente lo hace en formas de baja sección que hayan sufrido enfriamiento rápido.

Palabras claves: Cobre; Plomo; Estaño; Laminación; Alambrones.

BEHAVIOR OF COPPER CONTAINING LEAD

Abstract

An empirical experience that can "neutralize" the effect of lead on hot workability of fire refined copper by controlling the chemical composition was found about 15 years ago. This finding has proved industrial applicability. While the percentage of lead is reduced by conventional refining and with relative ease to 0.02 - 0.03%, this value is high for hot rolling. Lowering lead level values to the applicable standards requires special and costly procedures. The mechanism investigated by this technique consists of adjusting the content of lead and tin in the right proportion, as the balance of these elements enable casting and rolling without cracking in copper. With control of the chemical composition it is possible to adhere Pb and Sn on the particles of Cu-Cu₂O eutectic successfully. This microstructural disposition on grain boundary explains the favourable action of tin in malleability. The method described here does not apply to any case; it does not work in materials with high oxygen content (Tough pitch) or in deoxidized copper. It only works on low section forms with quench section solidification.

Keywords: Copper; Lead; Tin; Rolling; Lowering lead.

¹ Doctor en Química, Asesor privado, Universidad de Buenos Aires, BA, Argentina; hdestailats@gmail.com.

² Doctor en Ingeniería, Profesor Titular, LIMF (Laboratorio de Investigaciones en Metalurgia Física), Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), BA, Argentina.

³ Doctor en Ingeniería, Profesor Adjunto, LIMF, Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), BA, Argentina; ernesto.maffia@ing.unlp.edu.ar.

* Technical contribution to the 69th ABM International Annual Congress and to the ENEMET, July 21st-25th, 2014, São Paulo, SP, Brazil.



1 INTRODUCCIÓN

1.1 Normas y Tolerancias

Desde mucho tiempo atrás se ha fabricado “alambrón” de cobre destinado a conductores eléctricos por laminación de “wire-bars”: especificados en la norma ASTM B 5, aún vigente. Las tolerancias de impurezas (elementos concomitantes) correspondientes están fijadas en las normas UNS C10100 a C12500. Para el plomo, la tolerancia es de entre 10 y 40 p.p.m, valor determinado por generar fragilidad en el cobre al ser laminado, si se sobrepasa estos valores [3].

1.2 Segregación y Distribución del Plomo y el Oxígeno [4]

Los wire-bars especificados tienen una sección de aproximadamente 110 cm² mientras que la sección de una barra de colada continua puede oscilar entre 10 y 20 cm². Debido al enfriamiento rápido a que es sometido el material en las máquinas continuas, el tamaño de grano obtenido allí es mucho menor y por lo tanto la superficie total intergranular medida en cm²/g resulta hasta cien veces mayor que en el caso de wire-bars. Una misma cantidad de plomo segregado al solidificar resulta así más dispersa en el caso de barras de colada continua que en formas de mayor espesor. Esta ventaja está además apoyada por el hecho de que en la colada continua transcurre un tiempo muy corto (menos de medio minuto) entre el momento de la solidificación y el comienzo de la laminación en caliente, lo cual evita la posible coalescencia de las partículas de plomo segregadas para formar “lagunas” de tamaño mayor, fenómeno que ocurre cuando se precalientan lingotes para su laminación. El plomo genera puntos de descohesión intergranular por estar en estado de fusión al momento de la operación de laminación o forjado en caliente.

El plomo, ubicado en los límites de grano, solidifica recién cuando el sistema llega por debajo de los 326°C. Normalmente aparece como partículas de aspecto redondeado, distribuidas en forma de rosario. Cuando la cantidad es considerable, estas partículas pueden coalescer formando otras de tamaño mayor. El plomo no afecta mayormente a la conductividad eléctrica por encontrarse precipitado y fuera del sistema. El diagrama de equilibrio del sistema Cu-O muestra que para contenidos de oxígeno hasta 0,39% en peso, se separa eutéctico cobre-óxido cuproso (Cu-Cu₂O), el cual migra hacia los límites de grano de manera similar a la que lo hace el plomo [5].

1.3 Sistema Pb–Sn

En la tecnología de tratamiento del cobre llamada comúnmente “Refinación a Fuego” la mayoría de los elementos presentes, (“impurezas”) se oxidan selectivamente y se separan por flotación en estado de óxidos o silicatos hacia las escorias. El plomo es uno de los más difíciles de eliminar por este procedimiento debido a factores previsibles por las reglas de la termoquímica. El contenido porcentual de plomo se puede reducir de esta manera con cierta facilidad, desde 0,30 ó 0,50 % inicial hasta 0,02 – 0,03%, valor todavía elevado para la laminación en caliente. Para bajar hasta los valores exigibles por normas se deben aplicar procedimientos especiales, costosos en tiempo y en pérdidas de material. Algo similar ocurre con el estaño, impureza indeseable por su efecto negativo sobre la conductividad eléctrica y sobre la ductilidad. Desde hace ya no menos de 15 años se ha encontrado empíricamente que en determinadas condiciones se puede “neutralizar” el efecto del plomo sobre la

* *Technical contribution to the 69th ABM International Annual Congress and to the ENEMET, July 21st-25th, 2014, São Paulo, SP, Brazil.*



maleabilidad en caliente mediante control de la composición química del sistema. Este hecho, que se podría considerar como un comportamiento anormal (aunque en cierto modo positivo) del cobre con un contenido de plomo muy superior a lo que las normas indican, ha resultado de aplicación industrial. Las condiciones en que se da el fenómeno mencionado son:

1. Contenido de plomo hasta 500 - 600 p.p.m.
2. Contenido de estaño en relación atómica 1:1 Pb/Sn ó 1,75:1 en peso
3. Contenido de oxígeno entre 200 y 300 p.p.m.

El objetivo de este trabajo es demostrar mediante un estudio microestructural que el ajuste en el contenido de plomo y estaño conjuntamente con una alta velocidad de enfriamiento, permiten obtener una fina distribución de partículas en borde de grano de estaño y plomo sobre partículas de eutéctico Cu-Cu₂O. Esta distribución de fases permite la colada y laminación en línea de alambro de cobre así "corregido" sin problemas de fisuraciones o cortes. El procedimiento que aquí se describe no es aplicable a cualquier caso. El mismo no funciona en cobres desoxidados por requerirse la presencia del eutéctico que funciona como sustrato. Tampoco es aplicable a procesos de forjado ni en la laminación abierta de lingotes. Solamente funciona en formas de baja sección con enfriamiento rápido.

No existe en la bibliografía una explicación racional de este proceso, el que por otra parte no ha sido divulgado, entre otros motivos porque puede no cumplir con las especificaciones de composición química en vigencia.

2 CONSIDERACIONES GENERALES

La experiencia resultante de haber aplicado el procedimiento que aquí se describe en máquinas del tipo Properzi o similares plantea incógnitas respecto del mecanismo actuante. Se encontró que resulta de absoluta necesidad la presencia de estaño. Cabe preguntarse: ¿cuál es la forma de actuar de este elemento, que según surge del diagrama de equilibrio correspondiente debería estar en solución en la matriz de cobre? ¿Por qué el sistema sólo funciona si además, el contenido de oxígeno residual está dentro de límites establecidos? ¿Por qué la conductividad del cobre resulta afectada por el estaño en un valor mucho menor a lo esperable?

Los resultados conocidos han llevado a pensar en la formación de algún compuesto de alto punto de fusión donde el plomo quedaría en estado sólido a temperaturas del orden de 800°C. Esto se descarta por no conocerse tal tipo de compuesto. Otra alternativa que se consideró fue la posibilidad de ubicación del plomo en solución intersticial dentro de la red deformada del cobre por efecto de la incorporación sustitucional de estaño a la misma. Las conocidas reglas empíricas de Hume-Rothery "prohibirían" esta incorporación, que por otra parte sería causa de una fuerte disminución de la conductividad, cosa que no ocurre.

Las normas para cobres de distintas calidades admiten como máximo para plomo entre 10 y 40 p.p.m. Se hace pues necesaria una explicación basada en otros mecanismos de la metalurgia física que expliquen el funcionamiento de este sistema complejo Cu-Pb-Sn-O

3 ENSAYOS REALIZADOS

* *Technical contribution to the 69th ABM International Annual Congress and to the ENEMET, July 21st-25th, 2014, São Paulo, SP, Brazil.*



3.1 Caracterización Microestructural por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se realizó un estudio de caracterización de las microestructuras resultantes de un material extraído de colada continua (barras para laminación por sistema Properzi) con la siguiente composición química: 250 ppm de oxígeno, 647 ppm de plomo y 303 ppm de estaño. Este estudio se realizó en el laboratorio de investigaciones en metalurgia física (LIMF) de la Universidad de La Plata (Argentina). El examen se efectuó mediante el microscopio electrónico con micro-sonda (Modelo ESEM-FEI-QUANTA 200) con que cuenta la Institución sobre muestras extraídas de procesos en planta.

En los cortes metalográficos se encontró la presencia de tres tipos de partículas de distintas morfologías. Se obtuvieron los espectros correspondientes a cada tipo de fase presente y también de la zona intragranular (matriz).

En la micrografía de la figura 1 se muestran las partículas encontradas en la muestra, en las cuales se presentan diferencias en cuanto a intensidad de tono, reveladas mediante un sistema con que cuenta el equipo utilizado. Esto permite ver que hay partículas constituidas por diferentes elementos: aquellas con pesos atómicos mayores se presentan más claras en la micrografía.

Como el cobre estudiado contiene oxígeno, se observa la presencia de eutéctico $\text{Cu}_2\text{O-O}$ en borde de grano (partículas oscuras A en la figura 1-A y 1-B). Estas presentan morfología equiaxial, con bordes continuos. También se observan partículas blancas (de metales pesados) sobre las partículas de eutéctico.

* *Technical contribution to the 69th ABM International Annual Congress and to the ENEMET, July 21st-25th, 2014, São Paulo, SP, Brazil.*

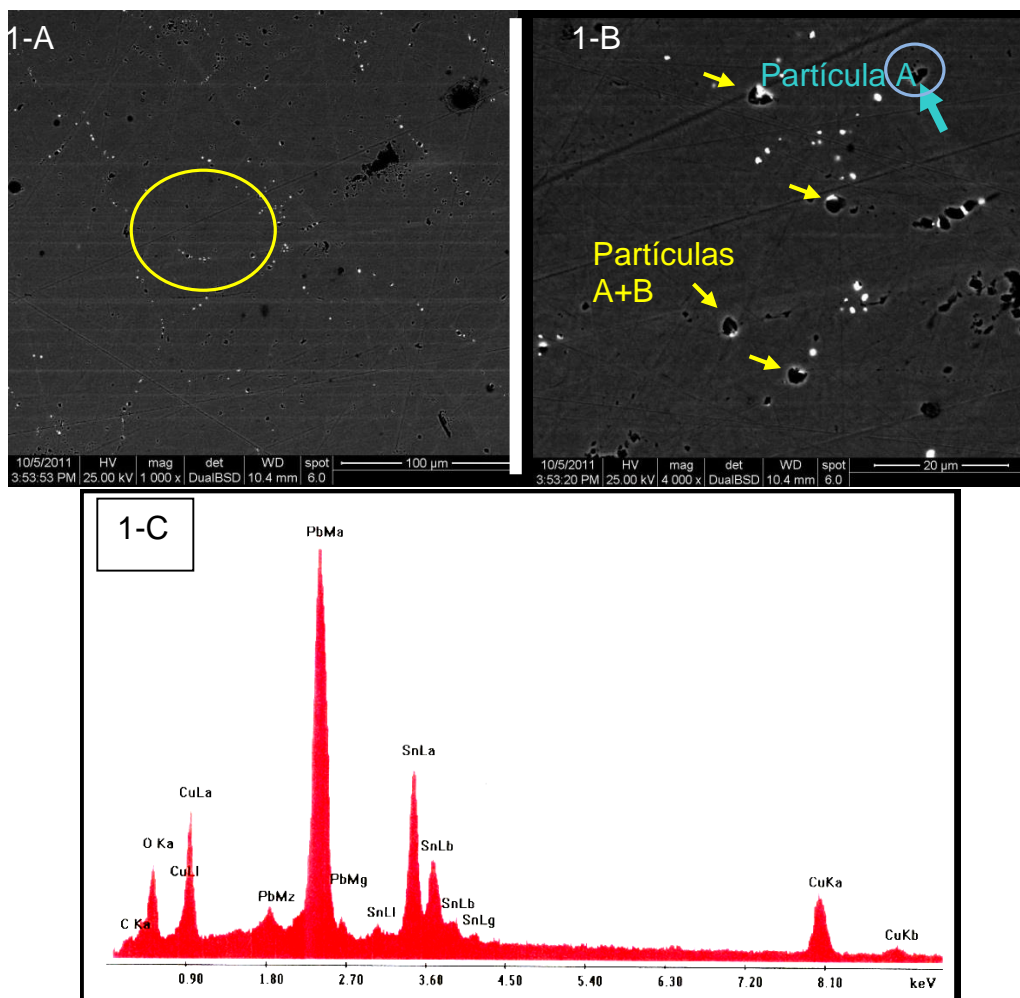


Figura 1 –En la fig 1-A se observa una distribución de partículas de segunda fase en limite de grano, 1000x. Figura 1-B: zona ampliada a 4000x, Figura 1-C: espectro correspondiente a partículas de segunda fase marcadas en figura 1-B.

Hay tres sistemas en juego en el momento de la solidificación: Cu-Cu₂O, Pb-PbO y Sn-Sn_xO_y, que se ponen en contacto con el último líquido a solidificar. Como la temperatura del eutéctico Cu-Cu₂O (1060°C) es la mayor de todos, este sistema actuaría inicialmente como catalizador heterogéneo para la nucleación de los sistemas mencionados.

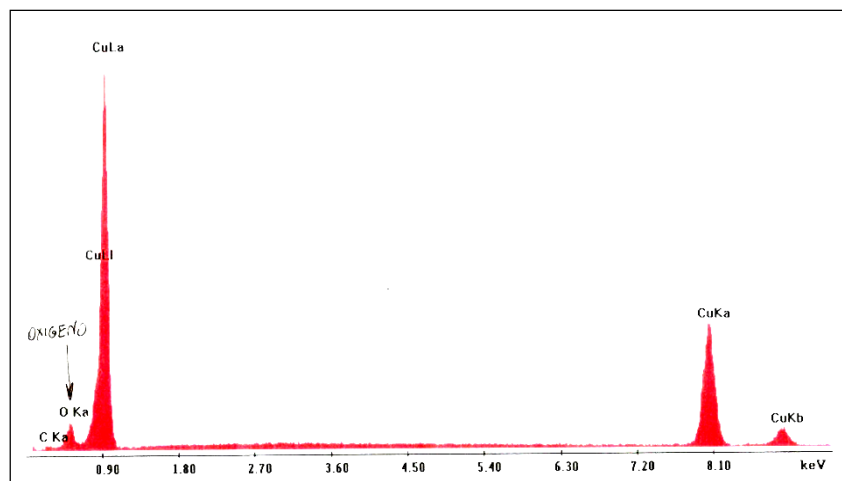


Figura 2- Espectro de partículas "A" (Cu-Cu₂O conteniendo 0.39% de oxígeno)

* Technical contribution to the 69th ABM International Annual Congress and to the ENEMET, July 21st-25th, 2014, São Paulo, SP, Brazil.

Las partículas “A” de la figura 2 son precipitados de eutéctico Cu-Cu₂O que aparentemente han llegado a tomar contacto con el plomo y con el estaño. Estas partículas están marcadamente en los límites de grano, coincidiendo con lo esperable. El análisis muestra que se trata de lo antedicho, sin presencia de otros elementos metálicos pero con cantidad importante de oxígeno (figura 2). El interior de los granos aparece libre de plomo, estaño u oxígeno según se ve en la figura 3.

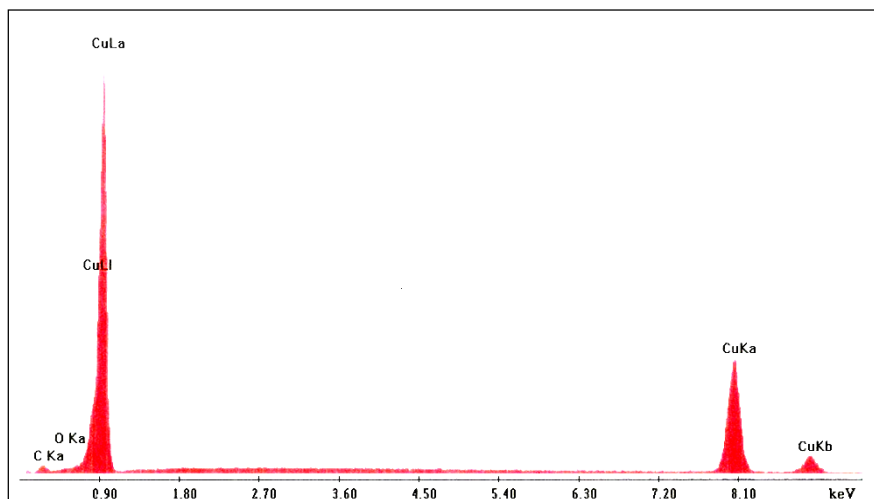


Figura 3- Espectro de partículas en el interior de los granos

3.2 Otras Partículas de Segunda Fase de Morfología Diferente

Se realiza un estudio adicional con altos aumentos (más de 8000x y hasta 30000x). Todas las partículas encontradas de este tipo presentan una forma irregular resultado de la unión de pequeños fragmentos, formando colonias tipo “archipiélago”. En la figura 4 se presentan las micrografías de las partículas estudiadas. Los espectros resultantes presentan al Fe como elemento extraño, siendo éste, posiblemente, un catalizador de nucleación heterogénea para el Sn y Pb. Esta conjunción de elementos siempre está en conjunto con oxígeno, por lo cual es posible inferir que tanto el Sn como el Pb podrían estar en forma de óxidos. En cuanto a su localización, estas micrografías no precisan si están en borde o dentro de los granos, siendo sus tamaños medios < 3µm.

* Technical contribution to the 69th ABM International Annual Congress and to the ENEMET, July 21st-25th, 2014, São Paulo, SP, Brazil.

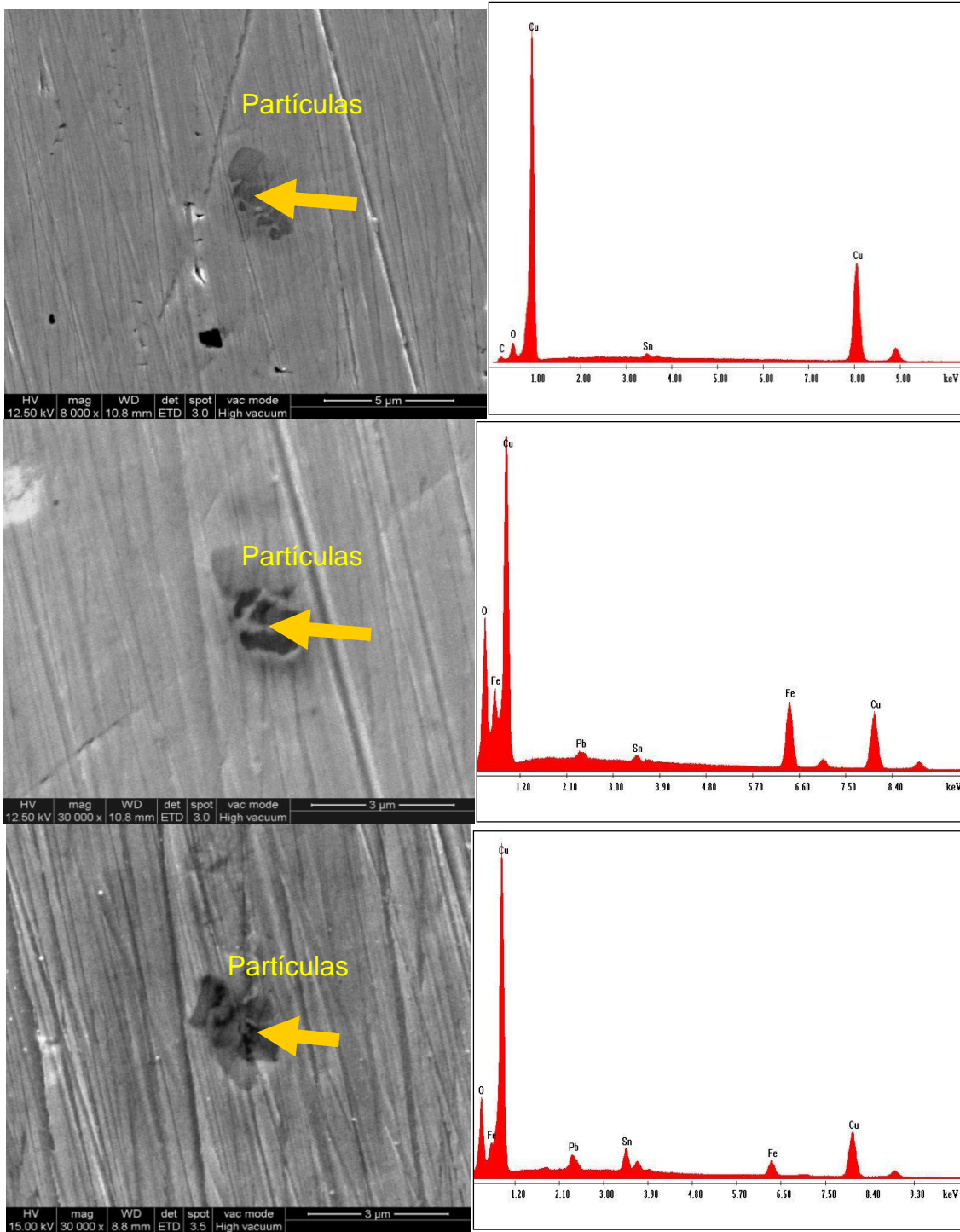


Figura 4 - Tres ejemplos de una partícula, conteniendo: Pb, Sn, O, Fe y Cu, (presumiblemente todas ellas están en forma de óxidos).

* Technical contribution to the 69th ABM International Annual Congress and to the ENEMET, July 21st-25th, 2014, São Paulo, SP, Brazil.

3.3 Estructura Final de Laminación

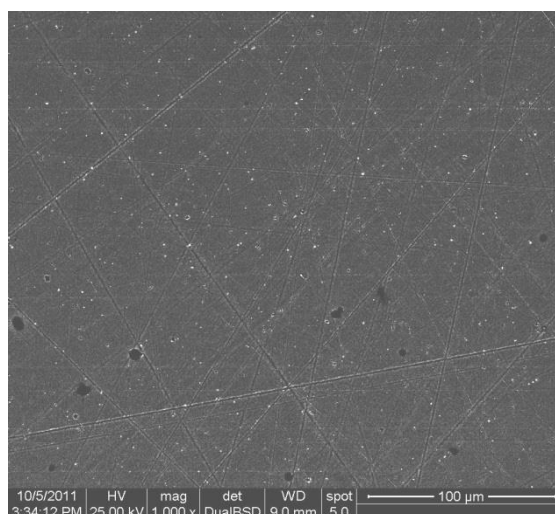


Figura 5- Micrografía final del alambro laminado en caliente

En la micrografía de la figura 5, se presenta la microestructura del material laminado en caliente, donde las partículas de Pb-Sn están disgregadas y diseminadas por efecto mecánico de la laminación. El tamaño medio de las mismas oscila en los 0,5 micrones. Esta estructura resulta apta para su deformación por trafilación hasta medidas compatibles con las dimensiones de las partículas incluidas.

3.4 Resumen

- El tamaño de grano medio de las muestras estudiadas oscila en los 100 micrometros.
- Las partículas presentes están mayormente alineadas en los límites de grano, separadamente y no forman “lagunas” o formas coalescidas.
- La mayoría de las partículas de eutéctico Cu-Cu₂O se encuentran adosadas o unidas íntimamente a las arriba mencionadas de Pb-Sn, las cuales son, probablemente, PbO + Sn_xO_y.
- Solamente se detecta la presencia de pequeñas cantidades de estaño (precipitado) en centro de granos.
- No aparece plomo en la matriz de cobre.

4 DISCUSIÓN - CONCLUSIONES

Las partículas “C” descritas en la figura 4, están formadas (como las A+B) por los mismos elementos Pb, Sn, O, Fe y Cu; estos posiblemente estén en forma de óxidos. En los cortes metalográficos se aprecia una forma muy particular de la unión entre estos elementos, con formas y dimensiones irregulares, y con un promedio de 2 a 3 µm, ubicados en muchos casos en los límites de grano.

La aparición de una fase diferenciada conteniendo plomo y estaño en una proporción que aparentemente conserva la relación determinada en el análisis correspondiente es difícil de explicar. Todo parece indicar que existe un coeficiente de partición respecto del estaño entre el cobre a la temperatura de solidificación y el plomo que segrega en ese momento, y que ese coeficiente es tendiente a cero o muy próximo a

* Technical contribution to the 69th ABM International Annual Congress and to the ENEMET, July 21st-25th, 2014, São Paulo, SP, Brazil.



este valor ($K = (Cu)/(Sn) = 0$). Esto describe la aparición del estaño en todos los casos asociado al plomo, pero no explica el mecanismo correspondiente. Un aspecto que llama la atención es la tendencia marcada a unirse entre las partículas de eutéctico Cu-Cu₂O y las partículas de plomo-estaño. Se ve una unión muy eficaz entre ambas partículas, la que se podría interpretar como un efecto similar al que tiene la aleación plomo-estaño cuando se la usa como soldadura. Esto llevaría a pensar en un fenómeno asociado a tensión superficial (en el caso se podría hablar de tensión interfásial).

Pensamos en una explicación basada en lo siguiente [5]: en el momento de la solidificación se produciría un fenómeno comandado por la energía que requiere la retención del estaño en solución sustitucional para llegar a deformar la red del cobre. Normalmente, el lattice así deformado es responsable de la disminución del “free path” de electrones y con ello de la disminución de la conductividad eléctrica del sistema. Esta situación lleva a pensar que al migrar los átomos de estaño hacia la fase plomo, segregada en el momento de la solidificación, forman un sistema con mucho menor energía involucrada ya que como se puede ver en el diagrama Pb–Sn, estos elementos no forman compuestos intermetálicos que pudieran retener energía química. La estructura f.c.c. del cobre quedaría así “liberada” de la deformación introducida por el estaño y esta sería la razón por la que su conductividad eléctrica no es afectada en este caso (al menos, no en la medida previsible)

Por otra parte, la morfología de las partículas de eutéctico Cu-Cu₂O que se ubican en los límites de granos durante la solidificación toma la forma de un “rosario” de partículas pequeñas, no unidas entre sí. La retención del Pb-Sn adherido (soldado?) en estas partículas de eutéctico podría explicar que al resultar el plomo dividido en partículas muy pequeñas y formando un sistema estable de estas características, no tenga tendencia a coalescer y de esa manera producir fenómenos de descohesión localizados. Este sería el fenómeno explicativo de la acción favorable y de alguna manera indirecta del estaño agregado. O sea que la segregación del plomo en una forma muy dividida no afectaría la deformación en caliente del material, aún estando esas partículas en estado de fusión. Y por otro lado, la desaparición del estaño de su ubicación sustitutiva para pasar a formar una segunda fase, Cu-O-Pb-Sn tampoco afecta la conductividad eléctrica.

Observando un material laminado en caliente (alambrón, ver figura 5) se observan las partículas de Pb-Sn de muy pequeño tamaño (menos de 1 μm) disgregadas y diseminadas por el efecto mecánico de la laminación y separadas de las de eutéctico en casi su totalidad (todavía se pueden ver algunos puntos con la morfología original) lo que resulta en una configuración favorable en cuanto a la maleabilidad en frío necesaria para lograr que el alambrón pueda ser sometido a deformación plástica por trafilación. Sin embargo, no puede descartarse que aparezcan puntos de coalescencia que ocasionen roturas por concentración de tensiones al llegar a medidas finas. En este aspecto el método descrito tiene limitaciones. Un tenor de 0,03 % de Sn debería disminuir la conductividad en no menos de 2 % IACS, sin embargo esto no ocurre, al menos no en esa medida. El comportamiento diferente con fracturas del material cuando se pretende laminar en caliente lingotes de tamaño y sección mucho mayor que lo usual en colada continua, se puede explicar, a la luz de lo aquí expuesto como una distribución más concentrada de los compuestos Cu-O-Pb-Sn debido a menor relación Superficie intergranular / Volumen (mayor tamaño de grano) y también al tiempo de estadía a alta temperatura debido al precalentamiento para laminar. Estas condiciones serían las responsables de la fragilidad en este caso.

* *Technical contribution to the 69th ABM International Annual Congress and to the ENEMET, July 21st-25th, 2014, São Paulo, SP, Brazil.*



El método de trabajo descrito es de aplicación en refinерías de cobre destinado a la producción de conductores pero no se encuentra debidamente normalizado. Consideramos que, dado que el sistema aquí descrito tiene vasta aplicación en la producción de alambre de cobre para conductores eléctricos en la importante industria del reciclado del metal, sería necesario normalizar la composición química de este producto admitiendo los límites correspondientes. Por otra parte, es del caso señalar que el método contamina los rezagos de alambre de cobre fabricado por este sistema y ello debe ser tenido en cuenta cuando se quiere usar esa materia prima para otras aplicaciones.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Investigaciones en Metalurgia Física, (LIMF) de la Facultad de Ingeniería de La Plata (UNLP), por facilitar el uso de sus instalaciones y equipamientos y al Dr. Arnoldo Varsavsky por la realización de los análisis correspondientes.

REFERENCIAS

- 1 Butts Allison. Copper: The science and technology. New York: Reinhold Publishing Corporation; 1980.
- 2 Won YM, Oh KH. Effect of preheating on the mechanical properties of tough pitch copper made from copper scraps. Journal of Materials Science. 1992;32:2045-54.
- 3 American Society for Testing and Materials. ASTM 0.2.01: B5.West Conshohocken; 2012.
- 4 Destailats H. El Cobre, hoy. Buenos Aires: Ayesha Ediciones; 2012.
- 5 Mackowiak J. Físicoquímica para metalúrgicos. Madrid: Editorial Tecnos;1972.

* *Technical contribution to the 69th ABM International Annual Congress and to the ENEMET, July 21st-25th, 2014, São Paulo, SP, Brazil.*