

Capítulo 7

Conclusiones

Alguien observará que la conclusión precedió a las “pruebas”. ¿Quién se resigna a buscar pruebas de algo no creído por él o cuya prédica no le importa?

Jorge Luis Borges, Tres versiones de Judas. Ficciones.

El estudio realizado se puede considerar como el primer paso en la construcción de una base de datos termodinámica fiable del sistema Cu-O-H-Pb, de especial utilidad en el análisis de la solidificación de aleaciones ricas en Cu.

Desde el punto de vista experimental, el estudio parte de la información existente y disponible sobre datos termodinámicos de los elementos y compuestos estequiométricos, de los equilibrios entre sistemas binarios Cu-O, Cu-H, Cu-Pb, PbO-Cu₂O y O-H; y del sistema ternario Cu-O-Pb.

La base de datos termodinámicos elaborada introduce parámetros de interacción entre componentes y/o especies en fase líquida. Dichos parámetros son los necesarios para reproducir el equilibrio en los sistemas binarios. Se optó por describir la fase líquida mediante un modelo regular totalmente asociado entre especies. La estequiometría de las especies viene determinada por el criterio de neutralidad eléctrica, mientras que su tamaño se ajusta para obtener un buen acuerdo entre los equilibrios calculados y los observados experimentalmente en los sistemas binarios. Las fases sólida Cu₂O y PbO se consideran estequiométricas, mientras que el [Cu,O,H,Pb] se considera una disolución ideal entre especies con referencia a una disolución infinitamente diluida. La fase gaseosa se considera una mezcla ideal de O₂, H₂ y H₂O.

Los diagramas de fase fueron calculados mediante la utilización del programa Thermo-Calc. Los diagramas binarios obtenidos resultan satisfactorios teniendo en

cuenta las limitaciones del modelo empleado. La modelización de los equilibrios en el sistema ternario Cu-O-Pb se realizó con el compromiso de tratar la fase líquida con el modelo más simple posible que fuera, a la vez, capaz de reproducir los equilibrios observados experimentalmente al solidificar aleaciones ricas en Cu.

No se dispone de datos experimentales para el sistema cuaternario Cu-O-H-Pb. En consecuencia, se ha optado por realizar una previsión de los equilibrios en el sistema Cu-Cu₂O-PbO-H₂O-H. Con ello se facilita el estudio de la formación de fase gaseosa durante la solidificación. Se han obtenido los equilibrios invariantes y monovariantes del sistema ternario Cu-Cu₂O-H a las presiones de 0,2 y 1 atm y de los sistemas Cu-Cu₂O-PbO y Cu-Cu₂O-PbO-H₂O-H a la presión de 1 atm.

Debido a la dificultad existente para la visualización de los diagramas de fase ternarios y cuaternario se han empleado proyecciones politérmicas de los equilibrios monovariantes y secciones isotermas para la representación, por ser importantes para la visualización de los caminos de solidificación, pero la base de datos desarrollada permite obtener la representación que se desee de las propiedades termodinámicas del sistema.

Se han obtenido los caminos de solidificación en condiciones de equilibrio termodinámico para aleaciones ricas en Cu de aplicación industrial y asimismo las proporciones de las distintas fases a medida que progresa la solidificación.

En la práctica industrial se observa que el Pb, incorporado en muy pequeñas cantidades, juega un papel importante en las propiedades de la palanquilla obtenida por colada continua. Si bien el presente trabajo es solamente el comienzo de un estudio detallado de la solidificación del sistema Cu-O-H-Pb, creemos que sirve para comenzar a entender un poco mejor el papel del Pb. Se puede establecer que la importancia del Pb en la solidificación viene dada por el papel que desempeña como modificador del camino de solidificación.

Se han encontrado cuatro zonas de composición con diferentes caminos de solidificación (llamadas I, II, III y IV en el presente trabajo). En la región I, la solidificación del Cu procede de manera equivalente a como sucede en el sistema Cu-Cu₂O-H. En la región II, la precipitación eutéctica de [Cu] + Cu₂O no consume todo el líquido. El invariante II'_1 interviene como consecuencia de la laguna de miscibilidad en fase líquida. También, las composiciones correspondientes a la región III llegan al invariante II'_1 . Ambas regiones se distinguen por el hecho de que en la región III una parte de la solidificación sigue con precipitación primaria de [Cu] mientras que en la región II se sigue produciendo la precipitación eutéctica de [Cu] + Cu₂O. Finalmente, en la región IV, la precipitación eutéctica de [Cu] + Cu₂O se

demora hasta temperaturas inferiores a 1300 K.

Del estudio realizado se concluye que la presencia de Pb no es determinante en cuanto al gas que se desprende en la solidificación y en todo caso el gas desprendido aumenta con el contenido de Pb. El gas producido en la solidificación es fundamentalmente vapor de agua y se genera casi todo durante la etapa en que se produce la precipitación primaria de [Cu].

Para la modelización aquí realizada se ha considerado la presión total constante. Bajo estas condiciones el volumen de gas generado es muy grande y cabe esperar que solamente una fracción muy pequeña de ese gas quede atrapado en el sólido. Para profundizar en la formación de porosidad es necesario tener en cuenta variables cinéticas que intervienen en el proceso de solidificación. En el actual esquema se ha considerado la fase gaseosa generada en condiciones de equilibrio y sin hacer ninguna hipótesis sobre los mecanismos de formación de porosidad. De todas maneras los datos obtenidos pueden indicar una tendencia y, por supuesto, resultarán de gran importancia a la hora de modelar la formación de porosidad.

Capítulo 8

Perspectivas

There comes a time when the mind takes a higher plane of knowledge but can never prove how it got there. All great discoveries have involved such a leap. The important thing is not to stop questioning.

Albert Einstein

La industria de la fundición tiene una tradición muy larga en Cataluña, la continuidad de la misma depende de la incorporación de nuevas tecnologías y de un continuo aumento de los conocimientos sobre el proceso de fabricación y las propiedades producto obtenido. Las exigencias de calidad cada vez son mayores y un conocimiento científico de las propiedades del material se hace ineludible. La empresa La Farga Lacambra S. A. es una de las empresas que ha forjado esa tradición y está comprometida con el desarrollo tecnológico y la mejora de la calidad de sus productos. Como parte del mencionado compromiso la empresa ha sido uno de los promotores del presente estudio y, al momento de escribir este trabajo, ya ha firmado un nuevo convenio con la UAB para continuar con el desarrollo de la base de datos y avanzar en el estudio del sistema.

Entre las posibles líneas de investigación que quedan planteadas a partir de aquí se pueden mencionar:

- Avanzar en el estudio experimental con objeto de validar la base de datos desarrollada y mejorarla. Entre los datos que resultarán de gran valor se puede mencionar la solubilidad de Pb en [Cu] del que no existen datos fiables en bibliografía.

-
- Estudio cuantitativo de la microestructura, sobre todo en la junta de grano para poder determinar la dependencia del tamaño de los mismos con la composición del caldo. También se pueden realizar medidas de cantidad y tamaños de poros en función de la composición del caldo.
 - Mejora de la base de datos termodinámica a través de la incorporación de nuevos datos experimentales y la modificación del modelo. Se pueden incorporar parámetros ternarios y cuaternarios al sistema a medida que se obtengan nuevos datos.
 - Incorporación de efectos cinéticos en la modelización. En particular para la modelización de la formación de poros resulta determinante tener en cuenta la forma en la que se desarrolla el proceso de fabricación.
 - Incorporación de otros componentes al sistema y análisis de la influencia de los mismos. El sistema estudiado sólo tiene en cuenta cuatro componentes por ser considerados como los determinantes en los fenómenos que se querían analizar, pero el sistema real tiene más componentes (en pequeñas cantidades) y su influencia podría resultar importante.

Bibliografía

- [1] American Society for Metals, Metals Park, Ohio. *Metals Handbook, Vol. 15, Casting*, 8 edición, 1973.
- [2] A. D. Pelton. *Phase Diagrams*. En R. W. Cahn y P. Haasen, editores, *Physical Metallurgy*, tomo 1, capítulo 7, páginas 327–383. Elsevier, 3 edición, 1983.
- [3] T. B. Massalski. *Phase Diagrams in Materials Science*. Metallurgical Transactions A, **20A**:1295–1323, 1989.
- [4] N. Saunders y A. P. Miodownik. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, tomo 1 de *Pergamon Materials Series*. Pergamon Materials Series, 1998.
- [5] B. Sundman, B. Jansson y J. O. Andersson. *The Thermo-Calc Databank System*. Calphad, **9**(2):153–190, 1985.
URL <http://www.thermocalc.se>
- [6] M. Hillert. *Some viewpoints on the use of a computer for calculating phase diagrams*. Physica, **103B**:31–40, 1981.
- [7] H. L. Lukas, J. Weiss y E. T. Henig. *Strategies for the calculation of phase diagrams*. Calphad, **6**(3):229–251, 1982.
- [8] J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz y R. L. Scott. *Regular and Related Solutions*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
- [9] M. T. Clavaguera-Mora y N. Clavaguera. *Phase Diagram Calculations in Glass-Forming Systems. I*. J. Phys. Chem. Solids, **43**(10):963–972, 1982.
- [10] R. Schmid y Y. A. Chang. *A thermodynamic study on an associated solution model for liquid alloys*. Calphad, **9**:363–382, 1985.

- [11] O. Kubachebski. *Materials Thermochemistry*. Pergamon Press, 1993.
- [12] B. Predel. *Recent Trends and Developments of Experimental Methods for the Determination of Thermodynamic Quantities of Alloys*. Calphad, **6**(3):199–216, 1982.
- [13] D. R. Stull y H. Prophet. *JANAF Thermochemical Tables*. NSRDS, 2 edición, 1971.
- [14] A. T. Dinsdale. *SGTE Data for Pure Elements*. Calphad, **15**(4):317–425, 1991.
URL <http://www.sgte.org/sgtdb.html>
- [15] S. K. Saxena, N. Chatterjee, Y. W. Fei y G. Y. Shen. *An Assessment of Thermodynamics of Oxides and Silicates*. Springer-Verlag, New York, 1993.
- [16] J. Xue y R. Dieckmann. *The High Temperature Phase Diagram of the Cu-O System in the Stability Region of Cuprous Oxide Cu_{2-δ}O*. High Temperature-High Pressures, **24**:271–284, 1992.
- [17] J. Xue y R. Dieckmann. *The Non-Stoichiometry and the Point Defect Structure of Cuprous Oxide Cu_{2-δ}O*. J. Phys. Chem. Solids, **51**:1263–1275, 1990.
- [18] A. D. Mah, L. B. Pankratz, W. W. Weller y E. G. King. *Thermodynamic Data for Cuprous and Cupric Oxides*. Informe Técnico 7026, U. S. Bureau of Mines, Rep. Investigations, 1967.
- [19] D. R. B. Hallstedt y L. J. Gauckler. *Thermodynamic Assessment of the Copper-Oxygen System*. Journal of Phase Equilibria, **15**:483–499, 1994.
- [20] *Thermodata (Comunicación privada)*, 1995.
- [21] T. Massalski. *Binary Alloys Phase Diagrams*, tomo 1. Am. Soc. of Metals, Metals Park, Ohio, 1986.
- [22] R. Schmid. *A Thermodynamic Analysis of the Cu-O System with an Associated Solution Model*. Metallurgical Transactions B, **14**:473–481, 1983.
- [23] N. H. Santander y O. Kubaschewski. *The Thermodynamics of The Copper-Oxygen System*. High Temperatures-High Pressures, **7**:573–582, 1975.
- [24] A. Boudene, K. Hack, A. Mohammad, D. Neuschütz y E. Zimmermann. *Experimental Investigation and Thermochemical Assessment of the System Cu-O*. Z. Metallkd., **83**(9):663–668, 1992.

- [25] E. Gebhardt y W. Obrowski. *The Ternary System Copper-Lead-Oxygen*. Z. Metallk., **45**(6):332–338, 1954. (En Alemán).
- [26] D. J. Chakrabarti y D. E. Laughlin. Bull. Alloy Phase Diagram, **5**(5), 1984.
- [27] La Farga Lacambra S.A. . *Diagrama de fases del sistema binario Cu-Pb*. (comunicación privada).
- [28] O. Teppo, J. Niemela y P. Taskinen. *The Copper-Lead Phase Diagram*. Thermochimica Acta, **185**:155–169, 1991.
- [29] Y. A. Chang y K. C. Hsieh. *Phase Diagrams of Ternary Copper-Oxygen-Metal Systems*. ASM International, 1989.
- [30] J. Herenguel. *Metalurgia Especial*, tomo II (El Cobre y sus Aleaciones). URMO, 1971.
- [31] E. Kato, H. Ueno y T. Orino. *Solubility of Hydrogen in Liquid Copper Alloys*. Transactions JIM, **11**:351–358, 1970.
- [32] A. Sieverts. Ztch. Phys. Chem., **74**:277, 1910.
- [33] M. B. Bever y C. F. Floe. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **156**:149–159, 1944.
- [34] B. Hammer, D. Lenz, P. Reimers, T. Dudzus y B. F. Schmitt. *The solubility of Oxygen in Highest Grade Copper*. Metall, **38**(1):41–45, 1984.
- [35] Q. Zhang y W. W. Smeltzer. *Diffusivity and Solubility of Oxygen in Crystal Solid Copper*. Non Ferrous Metals (China), **39**(3):57–61, 1987. En Chino.
- [36] V. M. Horrigan. *The Solubility of Oxygen in Solid Copper*. Metallurgical Transactions A, **8A**:785–787, 1977.
- [37] M. T. Clavaguera-Mora, C. Comas, J. L. Touron, M. García, O. Guixà y N. Clavaguera. *Solidification Study of Cu-based Alloys Obtained by Continuous Casting*. Journal of Materials Science, **34**:4347–4350, 1999.

Apéndice A

Lista de símbolos

a	Coefficiente polinómico
a_i	Actividad del componente i
b	Coefficiente polinómico
b_{ki}	Componente ki de la matriz fórmula
c	Coefficiente polinómico
c	Número de componentes
C_p	Capacidad calorífica a presión constante
d_n	Coefficiente polinómico
δ_{ij}	Delta de Kronecker
E	Energía interna
E_m	Energía molar
E^ϕ	Energía interna de la fase ϕ
ε_{ij}	Energía de interacción entre primeros vecinos $i - j$
f	Número de fases en equilibrio
k	Constante de Boltzmann
K_i^f	Constante de equilibrio de formación de la especie i

G	Energía libre de Gibbs
G°	Energía libre estándar
G^ϕ	Energía libre de Gibbs correspondiente a la fase ϕ
G_i	Energía libre de Gibbs molar parcial de la especie i ($G_i = \mu_i$)
G_i^ϕ	Energía de Gibbs parcial para el componente i en la fase ϕ
G_m^ϕ	Energía de Gibbs molar de la fase ϕ
G_m	Energía libre por mol de átomos
G_m^E	Energía libre molar de exceso
ΔG_m^{id}	Energía libre molar ideal
ΔG_m^M	Energía libre molar de mezcla
\tilde{G}_m	Energía libre por mol de especies
ΔG_i^{of}	Energía libre estándar de formación de la especie i
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i
η_k	Multiplicador de Lagrange asociado al componente k
H°	Entalpía estándar
H^{SER}	Referencia de Elemento Estándar (<i>Standard Element Reference</i>)
ΔH_i^{ofus}	Entalpía estándar de fusión del componente i
H_m^M	Entalpía molar de mezcla
K^f	Constante de formación
l	Número de grados de libertad del sistema
L_i	Líquido i
\mathcal{L}	Función Lagrangiana
λ^ϕ	Multiplicador de Lagrange

m	Masa del sistema
μ	Potencial químico
μ°	Potencial químico estándar
μ_i	Potencial químico de la especie i ($\mu_i = G_i$). Multiplicador de Lagrange
μ_i^ϕ	Potencial químico del componente i en la fase ϕ
μ_i°	Potencial químico estándar del componente i
μ_i^*	Potencial químico de referencia del componente i
μ_i^∞	Potencial químico del componente i a dilución infinita
n	Número de moles del sistema
n^ϕ	Número de moles en la fase ϕ
n_i	Número de moles del componente i
n_i^ϕ	Número de moles del componente i en la fase ϕ
N_{Av}	Número de Avogadro
\tilde{n}_i	Número de moles de la especie i
\tilde{n}_i^ϕ	Número de moles de la especie i en la fase ϕ
Ω_{ij}	Parámetro regular entre las especies i y j en una disolución
P	Presión del sistema
P^ϕ	Presión de la fase ϕ
P°	Presión estándar
P_{ij}	Número de pares $i - j$ de primeros vecinos
R	Constante universal de los gases
s	Número de especies en disolución
S	Entropía

S_m	Entropía molar
S_m^ϕ	Entropía molar de la fase ϕ
S^E	Entropía de exceso
S°	Entropía estándar
ΔS_m^M	Entropía molar de mezcla
ΔS^M	Entropía de mezcla
ΔS_i^{ofus}	Entropía estándar de fusión del componente i
T	Temperatura del sistema
T_c	Temperatura crítica
T^ϕ	Temperatura de la fase ϕ
T_i^{fus}	Temperatura de fusión del componente i
V	Volumen
V_m	Volumen molar
V_m^ϕ	Volumen molar de la fase ϕ
w_i	Fracción en peso del componente i
x_i	Fracción molar del componente i
x_i^ϕ	Fracción molar del componente i en la fase ϕ
y_i	Fracción molar de la especie i
y_i^ϕ	Fracción molar de la especie i en la fase ϕ
Y_i^ϕ	Propiedad intensiva del componente i en la fase ϕ
z	Número de coordinación medio
Z_i^ϕ	Propiedad extensiva del componente i en la fase ϕ

Notación de paréntesis

()	gaseoso
{ }	líquido
[]	disolución sólida
⟨ ⟩	sólido estequiométrico