

FUNDICION DE COBRE AL VACIO

María Isabel PEREZ*

RESUMEN

Se analizan las ventajas de la fundición al vacío, en lo que se refiere a los fenómenos de oxidación y desgasificación, particularmente en el cobre. Así mismo se establecen los mecanismos de eliminación de gases en vacío. Por otra parte, se estudian aquellos defectos de fundición que se acentúan por la inexistencia de atmósfera, principalmente rechupes internos y poros, y las soluciones para eliminarlos. Estas consideraciones se aplican a la obtención de lingotes de cobre electrolítico fundidos y colados al vacío.

INTRODUCCION

La fundición al vacío tiene como principal ventaja reducir el contenido de gases en los metales, tales como H_2 , N_2 , O_2 y SO_2 . Estos son absorbidos en pequeñas cantidades, difíciles de detectar, que producen grandes cambios en las propiedades mecánicas de aquéllos. Pueden ser eliminados por medio de un tratamiento térmico apropiado o bien, principalmente por condiciones adecuadas de fundido.

La fundición al vacío, que constituye un método relativamente nuevo, posee además las siguientes ventajas: evita la oxidación y mantiene sin variación los constituyentes de las aleaciones. No obstante, se ha demostrado que la simple reducción de la presión sobre el metal fundido no asegura una eliminación total de la porosidad debida a los gases, que, como se dijo, son la causa de los cambios en las características mecánicas. Se puede asegurar que el porcentaje de gases disueltos en el metal en general disminuye, pero en algunos casos, como en el acero y el cobre, se produce la disociación de los óxidos, debido a que las presiones de disociación de algunos de ellos en el fundido y en el revestimiento

*Investigador Sección Metales, IDIEM.

refractario son muy cercanas a las presiones a que se efectúa la fundición, aumentando así el porcentaje de oxígeno disuelto en el metal.

En el presente trabajo se trata de obtener lingotes de cobre electrolítico desoxidados y sin defectos, fundiendo y colando al vacío.

Gases presentes en cobre

Los gases que ocasionan problemas en la fundición del cobre son: vapor de agua, H_2 , CO y SO_2 , de los cuales los de efecto más severo son H_2 y el vapor de agua.

El hidrógeno que se encuentra en la atmósfera en forma molecular al pasar en solución al cobre se disocia en hidrógeno atómico¹ según la ecuación:



en que la constante de equilibrio K' de la reacción está dada por:

$$K' = \frac{[H]^2}{P_{H_2}} \quad (2)$$

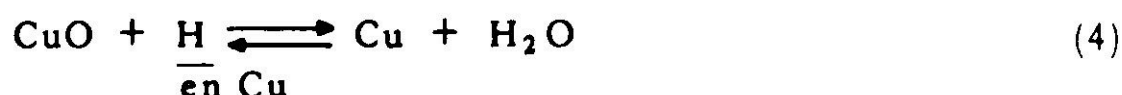
siendo P_{H_2} la presión parcial de hidrógeno en la atmósfera y $[H]$ la concentración de hidrógeno en el metal, es decir, la concentración de hidrógeno en el metal será:

$$[H] = K \sqrt{P_{H_2}} \quad (3)$$

en que se ha sustituido K' por K^2 .

Si se analiza el diagrama de solubilidad de hidrógeno en cobre, Fig. 1, se observa que en equilibrio a una atmósfera, la solubilidad a $1083^\circ C$ es de $5.5 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ en el estado líquido y $2.0 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ de metal en el estado sólido a la misma temperatura. Esta diferencia de concentración causa porosidad durante la solidificación, debido a que el hidrógeno va concentrándose en la fracción no solidificada, produciéndose así una sobresaturación, lo que induce a la formación de burbujas, algunas de las cuales escapan, pero otras quedan atrapadas. Ahora si se encuentran presentes simultáneamente hidrógeno y oxígeno, el efecto es mucho más severo ya que se producirá una reacción entre el hidrógeno disuelto y el oxígeno combinado (en forma de óxidos), dando inmediatamente origen a vapor de agua. Las curvas del diagrama de la Fig. 2 ilustran tal efecto. En ellas se presentan diferentes cantidades de oxígeno e hidrógeno disueltos en cobre en equilibrio con diferentes atmósferas a una temperatura de $1083^\circ C$. El oxígeno se encuentra presente en el cobre en forma de CuO .

La reacción correspondiente al CuO (con el hidrógeno disuelto) es:



*El hidrógeno está en estado atómico disuelto en el metal líquido.

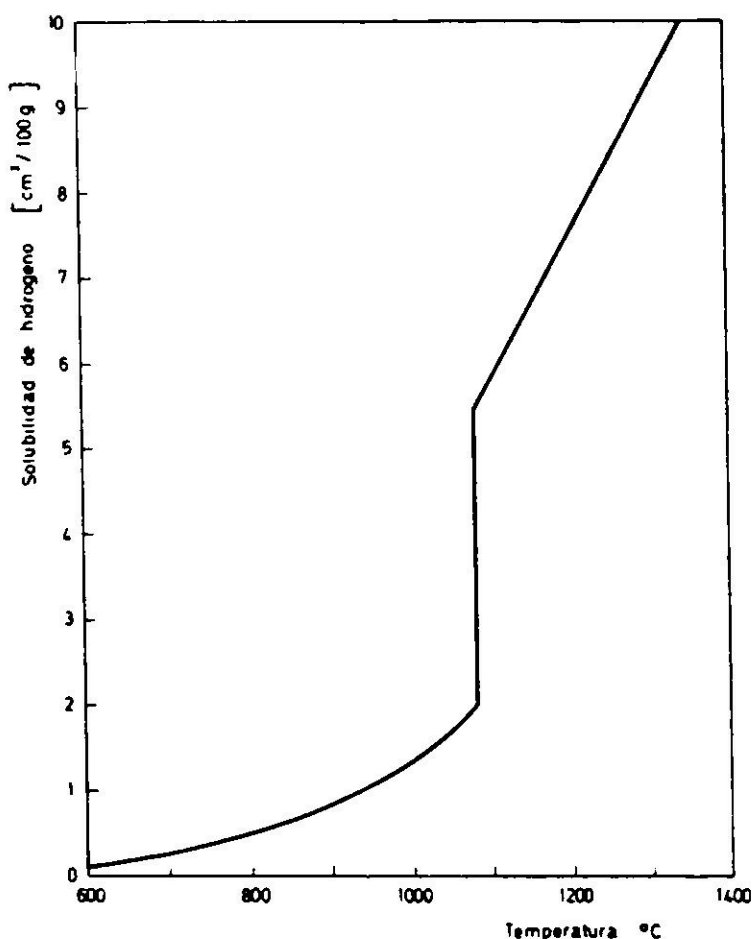
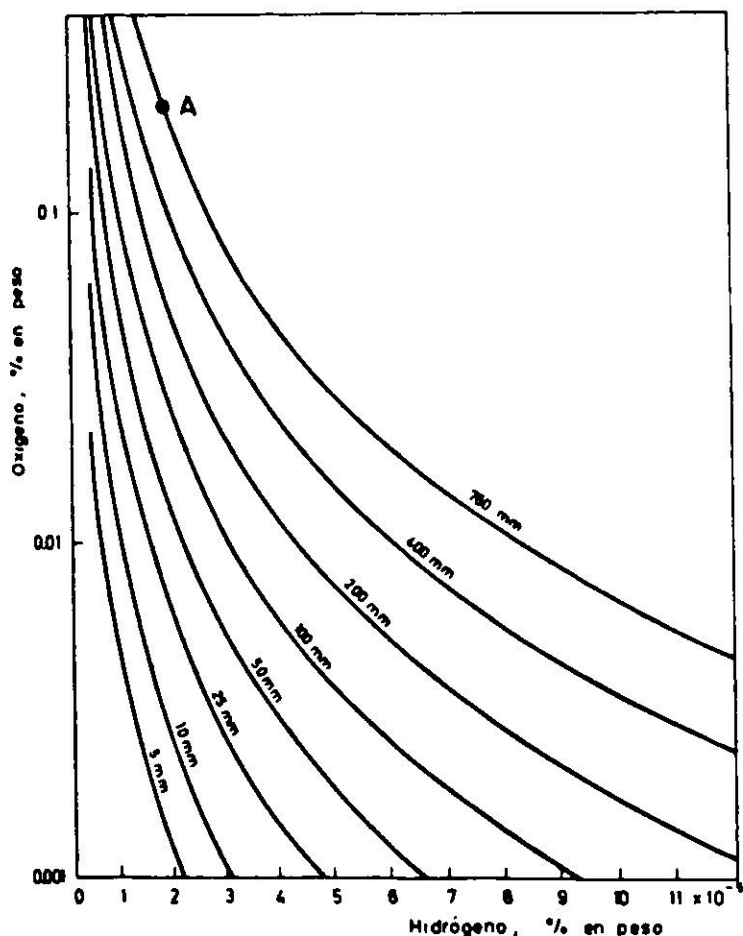


Fig. 1. Solubilidad de hidrógeno en cobre². — Fig. 2. Equilibrio vapor de agua-cobre fundido a 1083°C².

Por la ecuación 3 y conociendo la solubilidad de hidrógeno en Cu, diagrama Fig. 1, se puede establecer que una presión parcial de hidrógeno que exceda a 0.125 at a 1083°C, causa porosidad en la solidificación.

Una presión parcial de hidrógeno de 0.132 at produce un contenido de hidrógeno en el líquido de 2 cm³/100 g. La constante K a 1083°C es² de 5.5 cuando la presión está dada en at y la concentración en cm³/100 g.

De la ecuación 3 entonces:

$$P_{H_2} = \frac{2^2}{5.5^2} = 0.132 \text{ at}$$

Pero en presencia de un porcentaje de O₂ de 0.39% basta una presión parcial de H₂ de 0.00134 at (o un contenido de 2 x 10⁻⁵ % en peso de H disuelto) para producir una presión total de 1 at de H₂O, punto A en el diagrama de la Fig. 2.

Si observamos el diagrama Cu-O, Fig. 3, vemos que un contenido inicial de 0.01% de O₂ aumentará a 0.39% en la última fracción líquida durante la solidificación. Luego, pequeños contenidos de oxígeno e hidrógeno, que disueltos separadamente en el metal no

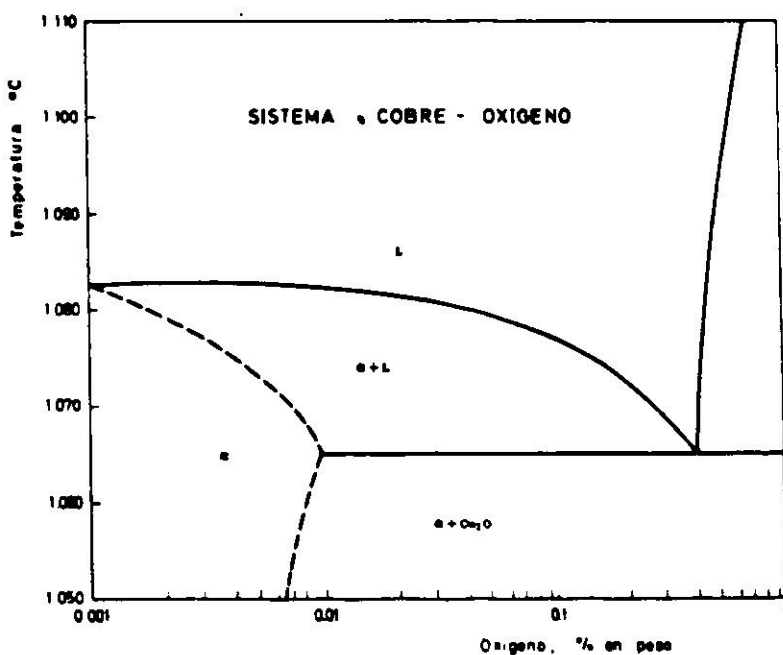


Fig. 3. Diagrama de equilibrio² Cu-O.

causarían daño, disueltos simultáneamente producen un efecto muy severo.

La eliminación de gases puede hacerse por medios físicos o fisicoquímicos, siendo este último un problema de equilibrio entre la fase metal líquido y la fase gaseosa que rodea al metal. La cantidad de gas disuelto por un metal varía con la temperatura y con la presión parcial de gas en la atmósfera, como ya vimos en la ecuación 3. De esto resulta que, disminuyendo la presión parcial del gas sobre el fundido, se disminuye el porcentaje disuelto por el metal.

Durante el proceso de fundición al vacío, la desgasificación se produce por dos mecanismos:

a) Por difusión atómica resultante de la diferencia entre la presión parcial de un determinado gas en la atmósfera y en el metal líquido.

b) Por ebullición de burbujas formadas por gases resultantes de la diferencia de presión "total" de dichos gases en el metal y la presión externa sobre el fundido.

Hacemos notar que en cuanto a la formación de burbujas, la concentración específica de un cierto elemento gaseoso en el metal no es tan importante como lo es la presión total sobre el metal líquido. Las burbujas se formarán cuando la suma de las presiones parciales de gas en el metal líquido exceda a la que debería estar en equilibrio con la presión total sobre el fundido⁴, es decir, para el caso que la presión de los gases presentes en el Cu cumplan con la siguiente condición:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{SO}_2} + P_{\text{M}} > P_{\text{ext}} \quad (5)$$

donde $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{H_2} , P_{CO} , P_{SO_2} , P_{M} son las presiones parciales de agua, hidrógeno, óxido de carbono, anhídrido sulfuroso y presión de vapor de metal respectivamente.

En particular el oxígeno en el Cu se elimina por medios químicos. El proceso es una reacción de reducción con carbono, con hidrógeno o con un metal de alta afinidad con él⁵. En Cu electrolítico fundido al vacío, la reducción puede producirse con carbono, o con hidrógeno disuelto en el cobre, el que al reaccionar con el oxígeno origina el vapor de agua, que a su vez es eliminado por burbujas.

En el caso del carbono, éste proviene de la pared del crisol, debido a que la solubilidad de carbono en cobre es muy baja⁶ (a 1 200°C es de 0.0001% en peso); se considera que la reacción ocurre solamente en la interfase crisol-metal.

La reacción es:

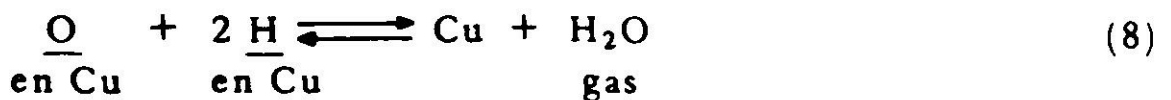


La constante de equilibrio está dada por:

$$K = \frac{P_{\text{CO}}}{[\underline{\text{O}}]} \quad (7)$$

donde P_{CO} es la presión parcial de CO en la atmósfera y $[O]$ la concentración de oxígeno disuelto en Cu. El carbono no interviene en la constante de equilibrio ya que se encuentra en forma de grafito y por lo tanto su concentración es constante. El producto puede ser CO y CO₂ pero en los casos en que se trabaja con una presión muy baja, la razón CO₂/CO es también muy baja, considerándose sólo la formación de CO.

El oxígeno se reduce en una atmósfera de hidrógeno, previa absorción de éste por el cobre.



donde la constante de equilibrio K está dada por:

$$K = \frac{P_{H_2O}}{[H]^2 [O]} \quad (9)$$

TRABAJO EXPERIMENTAL

El equipo usado en el presente estudio, fue un horno de inducción de alto vacío "Balzers" tipo VSG 10, en el cual se pueden fundir cargas hasta de 1.5 litros que equivalen aproximadamente a 10 kg de acero. Este horno opera con una frecuencia de 10 kHz y entrega una potencia máxima de 35 kW. Con el sistema de alto vacío se consiguen presiones de trabajo de hasta 10⁻⁵ mm de Hg.

La Fig. 4 muestra algunos detalles del equipo. El molde empleado en la fundición fue hecho en grafito. Este fue de forma cilíndrica con dimensiones determinadas por la probeta o pieza que se necesitaba y por las condiciones de colada dentro del horno. Como carga se usó Cu electrolítico, refinado en la planta de Chuquicamata (Compañía Minera Chuquicamata), previamente decapado con ácido nítrico.

Se dan a continuación los porcentajes de impurezas que contenía el cobre después de ser refinado, dados por el fabricante.

Impurezas totales (excluyendo Ag y O ₂).....	35	ppm
O ₂	250-350	ppm
Ag.....	13	ppm

El contenido de hidrógeno no fue determinado.

En todos los casos se buscó trabajar con presión constante, la cual, de todas maneras, fluctuó entre 1 y 2 x 10⁻⁴ mm de Hg.

Las coladas se hicieron en el molde térmicamente aislado, esto es, colocado sobre un aislante térmico. Puesto que se trabajó en vacío, el enfriamiento por convección es despreciable. En algunos casos, no obstante, se usó un frente de enfriamiento a fin de producir una solidificación dirigida.

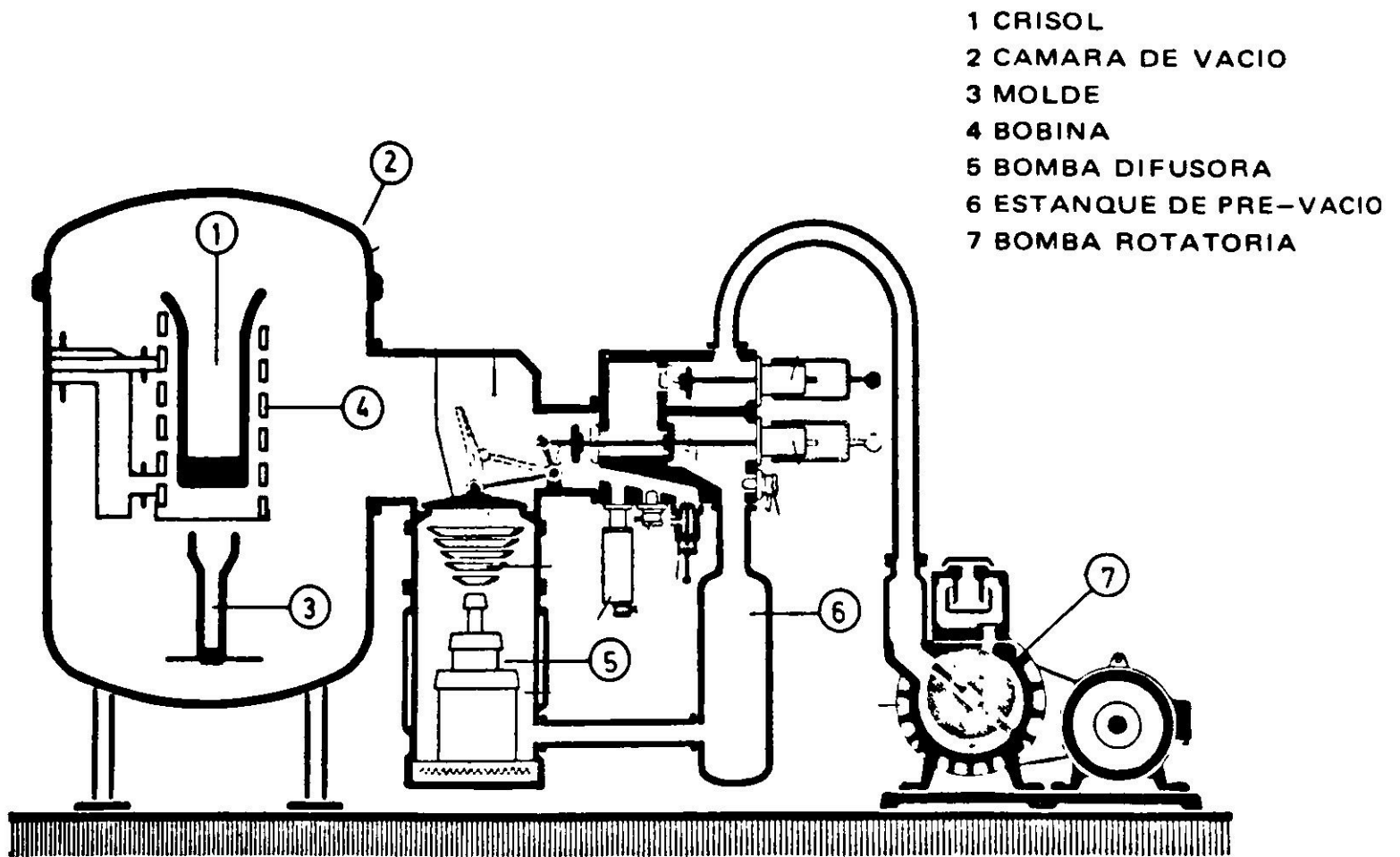


Fig. 4. Esquema del horno de alto vacío.

Durante la experiencia se fueron variando las condiciones de trabajo para determinar la influencia de las variables tiempo y temperatura en la desgasificación y desoxidación del metal.

Resultados y observaciones generales

Al fundir el cobre electrolítico a una presión de 2×10^{-4} mm de Hg, se observó que se producía una notoria desgasificación, manifestada por un fuerte burbujeo en el crisol al sobrepasar la temperatura de fusión (aproximadamente 1100°C). Se comprobó, así mismo, que el número de inclusiones de óxido en las probetas que se obtuvieron empleando un corto tiempo de desgasificación, fue mayor que en las probetas en que el tiempo de desgasificación fue más largo. Esto demostraría que junto con la desgasificación del metal también se produce una desoxidación. Esta desoxidación se produciría primordialmente por una reacción de reducción con carbono del crisol ya antes mencionada. La reacción ocurre en la interfase crisol-metal y el equilibrio está dado por la ecuación 6. El valor numérico de la constante K , da una idea del sentido de desplazamiento de la reacción. Para una temperatura determinada, si el valor de la constante es menor que el valor de la constante en el equilibrio, la reacción se desplazará hacia la derecha, o sea, se formará CO; ahora, si el valor numérico es mayor que el valor de equilibrio, se formará óxido.

Para una temperatura dada^{5,7} el valor de la constante K en el equilibrio se determina por la siguiente relación:

$$\Delta G_o = R T \ln K \quad (10)$$

donde ΔG_0 es la variación de energía libre de la reacción, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

Un valor menor de la presión de CO , o un valor mayor del contenido de oxígeno que los valores de equilibrio a una cierta temperatura, harán que el equilibrio se desplace hacia la formación de CO .

También se observó que las probetas que se obtuvieron empleando un corto tiempo de desgasificación (10 min) y una temperatura de fundido muy baja (1 130-1 180°), presentaron poros, además del mayor número de inclusiones de óxido. Dichos poros que se muestran en la Fig. 5, se identifican claramente porque aparecen en la parte superior de la probeta, la superficie tiende a tomar una forma convexa y presenta aspecto opaco.

Esto indica que el tiempo que se mantuvo líquido el cobre no fue suficiente para una desoxidación y una desgasificación eficientes, por lo tanto, a una menor temperatura el tiempo de desgasificación y desoxidación debe ser mayor.

Esto se explica porque al aumentar la temperatura de la masa fundida, se incrementa la velocidad de difusión de las impurezas a través del metal líquido⁸, lo que a su vez produce un aumento de la velocidad de la reacción de reducción del óxido con carbono, porque el oxígeno difunde más rápidamente hacia la interfase crisol-metal. Al mismo tiempo al incrementarse la fluidez del metal, aumenta la facilidad de escape de las burbujas de gas. En consecuencia aumenta a su vez el grado de agitación del baño. Un mayor grado de agitación ayuda a disminuir el tiempo de desgasificación y consecuentemente la desoxidación del metal³.

Pero, en general, la solubilidad de los gases aumenta al elevar la temperatura del metal fundido². En el caso del hidrógeno disuelto en cobre esto se puede apreciar en la Fig. 1. En consecuencia, la presión parcial de los gases disueltos en el metal baja. Luego las dos vías de desgasificación anteriormente mencionadas se hacen menos eficientes. Por estas razones se calentó el metal fundido no más allá de 1 250°C. Luego se dejó solidificar dentro del crisol, repitiendo este ciclo de calentamiento-enfriamiento hasta que se observaba una eliminación total del burbujeo y la superficie totalmente limpia.

En la Tabla I se da, a título informativo, un resultado experimental obtenido por Hessenbruch⁹ de cantidad y composición de gas expulsados en Cu electrolítico fundido al vacío a 1 250°C.

Cuando la colada se hizo a alta temperatura, con el molde térmicamente aislado y velocidad de colada alta, se obtuvieron probetas con una buena super-

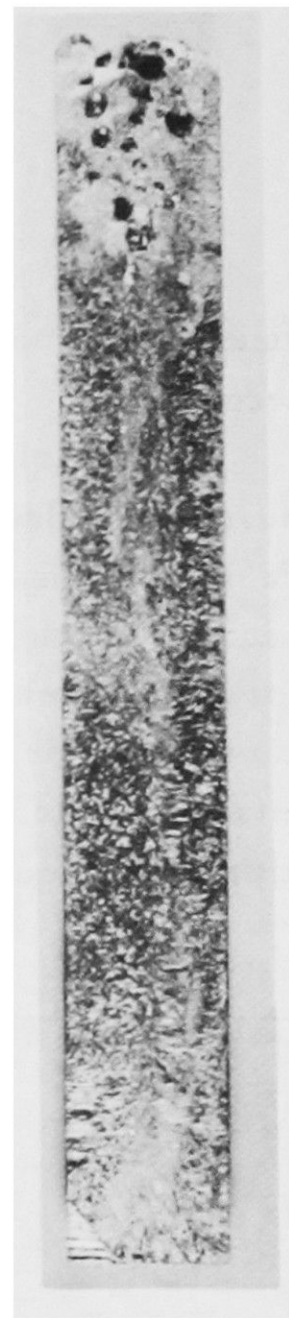


Fig. 5. Corte de un lingote mostrando poros debidos a gases retenidos.

TABLA I

GASES EXPULSADOS EN Cu ELECTROLITICO FUNDIDO AL VACIO A 1250°C

Volumen de gas en cm ³ , en condiciones normales, por 100 g de metal	Composición del gas % en volumen		
	SO ₂	H ₂	CO
7.97	10.9	39.52	49.7

ficie, pero con un gran rechupe central y en algunos casos también rechupes secundarios.

El mecanismo de formación de estos rechupes es el que se describe a continuación. En las paredes del molde se produce una nucleación, que es el comienzo de la solidificación, formándose una capa sólida que va creciendo radialmente hacia el interior. Este crecimiento continúa hasta que los frentes que avanzan se tocan en el centro de la probeta, Fig. 6. Al solidificarse el metal se produce una contracción de éste, ya que la densidad en el estado sólido es mayor que en el estado líquido, siendo esto la causa de que se formen una serie de vacíos en la última parte que solidifica, denominados rechupes. En la macrografía de la Fig. 7,

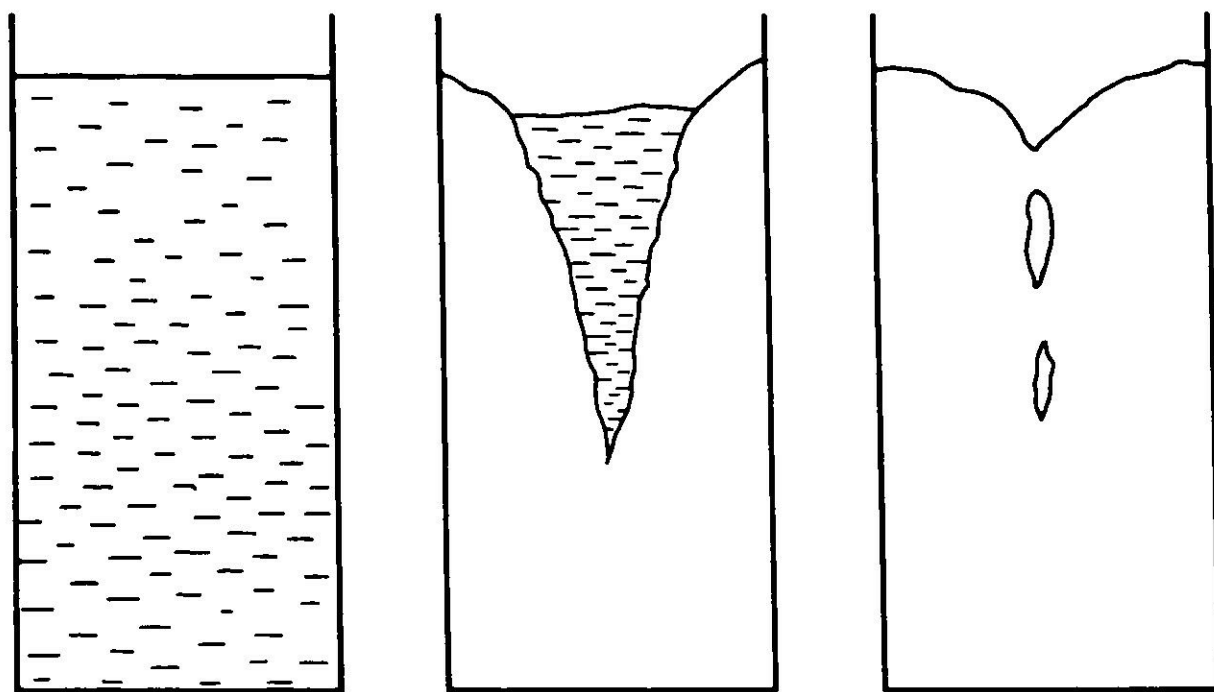


Fig. 6. Solidificación de aleaciones con corto intervalo de solidificación.

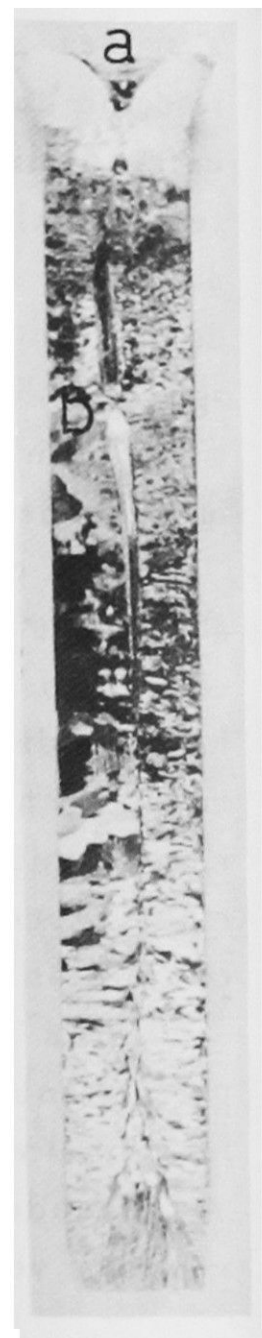


Fig. 7. Corte de un lingote mostrando rechupes, a: externo; b: interno.

se muestra claramente uno de estos rechupes, que en la mayoría de los casos fueron internos, y aparecen, a diferencias de los poros, totalmente brillantes.

Estos defectos pueden ser trasladados a zonas predeterminadas de manera que la pieza no sea afectada por ellos. Los montantes o zonas en donde aparecerán los rechupes son volúmenes adicionales diseñados de manera que alimenten la pieza con metal líquido durante la solidificación.

No obstante, cuando la colada se hace al vacío el montante no tiene el mismo efecto que en la colada normal, debido a que es solamente la gravedad y no la presión atmosférica la fuerza que hace desplazar al metal líquido hacia los lugares donde tienen tendencia a formarse los rechupes, siendo el efecto de la primera mucho menor, por lo que la posibilidad de que se formen los rechupes intracrystalinos* y rechupes secundarios es mucho más probable.

Para que un montante, calculado para una colada a presión atmosférica, tenga el mismo efecto en vacío, la altura de éste, para el caso del cobre puro, debe aumentarse en 1.3 m**, lo que hace su uso impracticable en estas condiciones. Además la tendencia a que el rechupe sea interno es más marcada en vacío. Esto se debe a que cuando está solidificando el metal, se forma una capa sólida delgada en la superficie, que a presión atmosférica se hunde, pero en vacío no, formándose el rechupe por debajo de ésta. Este efecto se ilustra en la Fig. 8. Otra forma de eliminar este defecto es producir una solidificación dirigida, que consiste en provocar el avance de un frente de solidificación en una dirección preferencial mediante el uso de una fuente fría, de esta manera nos aproximamos al caso ideal en que la pieza solidifica por capas paralelas infinitamente delgadas, caso en que no existirá rechupe.

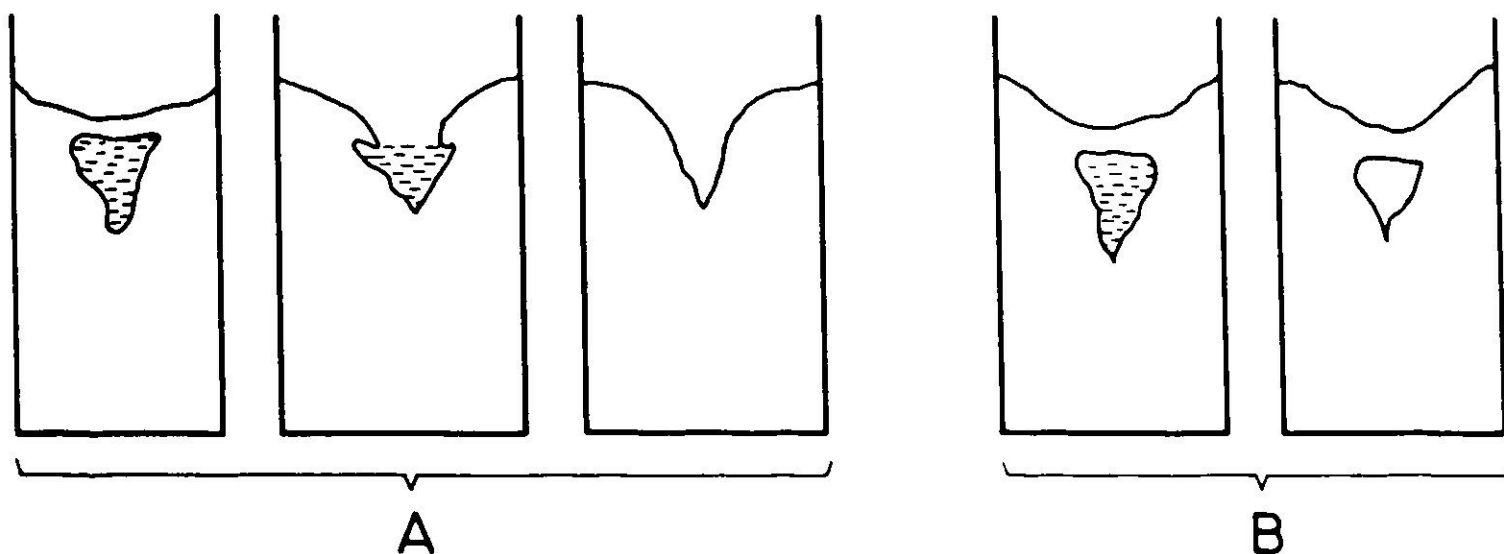


Fig. 8. A: formación de un rechupe externo. B: formación de un rechupe interno.

En vacío esto último da muy buenos resultados y en nuestro trabajo se logró eliminar gran parte de los rechupes combinando el efecto de un enfriador colocado en el fondo del molde y de una temperatura de colada baja (esto es, no más de 50°C por sobre el punto de fusión) y además usando una velocidad lenta de colada.

*Rechupe intracrystalino o microrrechupe formado dentro de un grano.

**Una columna de cobre líquido a 1083°C de 1.3 m equivale a una columna de Hg de 76 cm.

CONCLUSIONES

1. Para obtener una buena desgasificación del cobre fundido al vacío deberá realizarse una serie de ciclos de calentamiento-enfriamiento cuyos límites serán unos 1 250°C para el calentamiento y unos 100°C bajo el punto de fusión para el enfriamiento.
2. Si se quiere obtener una pieza fundida al vacío sin rechupes, lo más efectivo es provocar una solidificación direccional.
3. La temperatura adecuada de colada es unos 50°C por sobre el punto de fusión.

AGRADECIMIENTOS

La autora agradece en forma especial al señor Héctor Mora, por su valiosa colaboración durante el transcurso del trabajo experimental. A los investigadores, señor Ari Varschavsky por su constante apoyo y sugerencias para la realización del presente trabajo, y señor Thomas Löbel, por sus críticas constructivas.

BIBLIOGRAFIA

1. KRAUS, TH. *High Vacuum Report N° 10*. Fundamentals of vacuum metallurgy, marzo 1969.
2. FLINN, R. *Fundamental of metals casting*. Addison-Wesley Publishing Company, 1963, pp. 205.
3. WINKLER, O. The theory and practice of vacuum melting. *Metallurgical Reviews*, vol. 5, n° 17, (1960).
4. ZYAZEV, L., y FUROSHOVA, N.M. *Gases in cast metals*. B. Gulyaev Consultants Bureau. New York, 1965, pp. 25-154.
5. KUBASCHEWSKY, O., y EVANS, E. *Metallurgical thermochemistry*. Pergamon Press Ltda, 1965, pp. 6.
6. HERENGEL, J. *Metalurgia especial (Cu y sus aleaciones)*. Ediciones Urmo, 1971, pp. 59.
7. DARKEN, L., y GURRY, R. *Physical chemistry of metals*. Mc Graw Hill, 1965, pp. 212.
8. ELLIS, PH. *Conferencia de desarrollo práctico de la fundición de aleaciones de cobre*. Corporación del Cobre, septiembre 1969.
9. DUSHMAN, S., y LAFFERTY, J.M. *Scientific foundation of vacuum technique*. John Willey and Sons, 1961, pp. 516.

VACUUM CASTING OF COPPER

SUMMARY:

The advantages of vacuum casting with regard to phenomena of oxidation and gases elimination particularly in copper are exposed. The mechanism of gases elimination are also described. On the other hand those casting flaws that get worse due to lack of an atmosphere, i.e., pores and pipes are studied. The conclusions are made use of to prepare electrolytic copper ingots cast in vacuum.