

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA

DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"ANÁLISIS DEL PROCESO DE FABRICACIÓN PARA EL CONTROL MICROESTRUCTURAL DE ALAMBRÓN DE COBRE"

T E S I S QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE: INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO PRESENTA LUIS ANTONIO GONZÁLEZ BÁRCENAS



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor: EUSEBIO CANDIDO ATLATENCO TLAPANCO
VOCAL:	Profesor: <u>ANTONIO HUERTA CERDÁN</u>
SECRETARIO:	Profesor: <u>CARLOS GONZÁLEZ RIVERA</u>
1er. SUPLENTE:	Profesor: MARCO AURELIO RAMÍREZ ARGÁEZ
2° SUPLENTE:	Profesor: ADRIÁN MANUEL AMARO VILLEDA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

PLANTA DE ALAMBRÓN, MEXICANA DE COBRE, GRUPO MÉXICO. NACOZARI, SONORA.

ASESOR DEL TEMA: DR. CARLOS GONZÁLEZ RIVERA

SUSTENTANTE: LUIS ANTONIO GONZÁLEZ BÁRCENAS

Resumen1
Capítulo 13
1.0 Introducción
1.1 Antecedentes
1.2 Planteamiento del problema15
1.3 Objetivo:
Capítulo 2
2.0 Proceso de fabricación del alambrón de cobre por colada continua
2.1 Fusión
2.2 Moldeo
2.3 Laminación
Capítulo 327
3.0 Metodología Experimental27
3.1 Obtención de barras27
3.2 Muestras de alambrón28
3.3 Análisis de oxígeno para las muestras de alambrón
3.4 Dureza Rockwell F en muestras de alambrón de cobre
3.5 Ensayo de tensión
Capítulo 4
4.0 Análisis y discusión de resultados
4.1 Efecto de las materias primas usando una mezcla de cobres ETP y ESDE
sobre la presencia de macroporosidades en barras moldeadas a 8.0; 9.0 y 9.5
m/min
4.1.1 Efecto de las materias primas usando una mezcla de cobres ETP y ESDE
cobre porosidades y macroestructura de barra moldeada a 10.0 m/min
4.1.2 Efecto de las materias primas usando una mezcla de cobres ETP y ESDE
sobre porosidades y macroestructura de barra moldeada a 10.5 m/min 40
4.2 Efecto de la materia prima usando únicamente cobre ETP sobre porosidades
y macroestructura de barra moldeada a 9.0 m/min43

INDICE

4.2.1 Efecto de la materia prima usando únicamente cobre ETP sobre 4.3 Tamaños de granos y óxidos de muestras de alambrones a diferentes 4.3.1 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 225 ppm de O₂ moldeado a 10.5 4.3.2 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 242 ppm de O₂ y moldeado a 4.3.3 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con un contenido de O₂ de 247 ppm y moldeado a 10.0 m/min, obtenido usando únicamente cobre ETP. 50 4.3.4 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 252 ppm de O₂ y moldeado a 4.3.5 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 265 ppm de O₂ y moldeado a 4.3.6 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 291 ppm de O₂ y moldeado a 10.2 m/min, obtenido usando únicamente cobre ETP......55 4.3.7 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 362 ppm de O₂ moldeado a 9.0 m/min, obtenido usando únicamente cobre ETP......56 4.3.8 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 401 ppm de O₂ moldeado a 9.0 m/min, obtenido usando únicamente cobre ETP......57 4.3.9 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 564 ppm de O₂ moldeado a 9.0 4.3.10 Tamaño de grano y óxidos de alambrón con 706 ppm de O₂ moldeado a 9.0 m/min, obtenido usando únicamente cobre ETP...... 59

Resumen

Uno de los aspectos que afecta en mayor medida la aceptación del alambrón de cobre como materia prima para la producción de alambre conductor es la capacidad para ser conformado mecánicamente por trefilado, presentando el mejor comportamiento posible durante la deformación. Lo anterior a su vez depende de la calidad metalúrgica del alambrón, directamente relacionada con sus características macro y microestructurales.

Por lo tanto, en este trabajo se exploró la presencia eventual de macroporosidad en barras de cobre rectangulares producidas mediante el proceso de colada continua, que es la materia prima para producir alambrón, y se reveló su macroestructura para establecer los efectos que pudieran producir cambios en: (1) materias primas de cátodo electrolítico y cátodo ESDE, (2) velocidad de moldeo, (3) presión de inyección de aire en cobre líquido, (4) contenido de oxígeno disuelto (ppm O_2) y (5) flujo de agua de enfriamiento.

También se observó la formación de óxidos y se determinó el tamaño de grano ASTM en muestras de alambrón de cobre de 8 mm de diámetro, considerando las 5 variables y parámetros operativos más importantes que se nombran en el párrafo anterior.

Debido a la influencia directa que tiene el tamaño de grano sobre las propiedades mecánicas, éstas, también fueron analizadas entre lo que destaca el esfuerzo máximo a la ruptura, esfuerzo de fluencia, el porcentaje de elongación y la dureza HRF presentes en este producto intermedio.

Es de gran importancia industrial el establecer los efectos de diferentes variables del proceso de fabricación de alambrón de cobre sobre las características macro y microestructurales de este tipo de producto, ya que esto repercute directamente en el procesamiento posterior que realizan con nuestro producto todos nuestros

clientes en diferentes procesos como lo es el trefilado, estirado y multiestirado para la fabricación de cables, alambre magneto, componentes destinados a las industrias automotrices, de la aviación y la industria aeroespacial, los cuales requieren altos estándares de calidad, lo cual ha sido objeto de estudio durante el presente trabajo.

Capítulo 1

1.0 Introducción.

Manufactura de Alambrón

La manufactura de alambrón de metales no ferrosos comenzó con la colada continua de Properzi y equipado en línea con una laminadora en el año de 1940 para la producción de alambrón de plomo y zinc y muy pronto también el alambrón de aluminio. A parte de los desarrollos de Properzi, la compañía Southwire hizo contribuciones importantes a la colada continua y laminado en caliente de alambrones de cobre y aluminio en los años 60. La producción Contirod de colada continua de alambrón de cobre evolucionó en los años 70, esta máquina conocida como caster de dos bandas, fue comercializada en 1973 por Metallurgie Hoboken - Overpelt en Olen, Bélgica. La sección de moldeo está basada sobre el concepto de un molde de doble banda moviéndose continuamente, iniciado por Hazelett en los años 50.

Sus principios básicos fueron determinados por la gran experiencia en el pasado a través de las propiedades del cobre y la comprensión en el comportamiento de transformación de la barra de cobre a alambrón y alambre.

El sistema tenía que ser continuo moldeando una barra con una sección transversal grande para una alta reducción y obtener el alambrón, con una estructura de grano fina y simétrica obtenida por un rápido enfriamiento. La idea fue producir un alambrón de alta calidad, útil para un amplio rango de aplicaciones, incluyendo los más severos y sofisticados procesos.

Casi todos los alambrones de cobre están manufacturados sobre máquinas de colada continua operados en línea con rodillos de laminación y algunos de estos sistemas de colada continua en el mundo son SCR, Properzi y Contirod los cuales tienen las capacidades más altas de producción alrededor de 55 toneladas por hora.

La producción de alambrón se ha incrementado gradualmente hace ya varias décadas y algunos casters continuos han alcanzado una capacidad máxima de 60 toneladas cortas por hora. Durante este mismo periodo numerosas mejoras tecnológicas han sido alcanzadas y fueron incorporadas dentro del "estado del arte". Esto incluye un incremento en la automatización de la fusión, de los niveles de metal líquido y control de flujo, remoción de escoria, quemadores con ruido reducido, ajuste automático de mezclas aire–gas usando control digital, reemplazo de baños ácidos inorgánicos con mezclas de alcohol para reducir la capa de óxido superficial, medición continua en línea de defectos sobre la superficie del alambrón usando equipo de ensayo de corriente de Eddy (defectomat-ferromat), rodillos sin ranuras, probetas de oxígeno para proveer el contenido disuelto de O_2 en el cobre líquido, y sistemas de enfriamiento de agua más exactos y controlables para mejorar la extracción de calor de la barra moldeada.

Además la curvatura de la barra de cobre es un punto característico de todas las maquinas de moldeo de rueda y banda desde que la solidificación ocurre hasta la deformación que se aplica a la barra en la mesa curva, lo cual podría causar agrietamiento transversal si la temperatura o contenido de impurezas del cobre es demasiado alto. Los casters de Hazelett fueron originalmente desarrollados para evitar ésta posibilidad, siendo una nueva generación de máquinas de colada continua de bandas gemelas, en las cuales este proceso ha sido comercializando con el nombre de "Contirod"[1].

Consideraciones Metalúrgicas

Uno de los dos tipos de alambrones de cobre de alta pureza son fabricados ahora por colada continua; algunos libres de oxígeno (menos de 10 ppm), pero más ampliamente con cobre ETP (Electrolytic Tough Pitch) y es preferido más que el cobre libre de oxígeno, para fabricar alambre magneto y otras aplicaciones de alambre debido a que usualmente tiene mejor recocibilidad. Con esta necesidad en mente, las bandas del caster fueron diseñadas específicamente para trabajar con cobre ETP [2].

El cobre ETP es aquel obtenido por electrorrefinación de los ánodos de cobre impuro, lo cual consiste en la disolución electroquímica del cobre y el consecuente depósito selectivo de éste cobre disuelto en forma pura sobre cátodos de cobre. La electrorrefinación tiene el objetivo de eliminar las impurezas que dañan las propiedades eléctricas y mecánicas del cobre. La pureza del cobre electrorrefinado es mayor del 99.9% de Cu, con menos de 0.004% de impurezas metálicas (incluyendo azufre) y con un contenido de oxígeno de alrededor de 0.07% en forma de óxido cuproso. Este método de electrorrefinación abarca el 95% de la producción de cobre y, el cátodo ESDE es producido por la separación electrolítica a partir de soluciones de lixiviación o soluciones de extracción por disolventes de minerales de baja ley (in situ, en terreros y pilas, en tanque o por agitación) que contribuye con el 5% de la producción de cobre.

Sin embargo el contenido de oxígeno tiene que estar bien controlado en un bajo intervalo de concentraciones para así combinar la alta ductilidad con una recocibilidad buena y consistente.

La cantidad de esta adición de oxígeno es cuidadosamente mantenida para proveer el comportamiento de recocido requerido, la conductividad eléctrica y dureza. Desde el proceso de fusión se involucran reacciones gas-metal entre oxígeno, azufre e hidrógeno en el cobre líquido, el vapor de agua y el dióxido de azufre tienden a formarse [3]. Si el proceso de solidificación es mantenido bajo control, de cualquier forma, burbujas de gas microscópicas son distribuidas uniformemente y ellas conforman regularmente el cuatro por ciento en volumen, el cual ocurre durante la transformación de cobre líquido a sólido.

Por otro lado, problemas de picado o macroporosidad puede elevarse cuando la evolución de gas toma lugar ya sea prematuramente o muy tarde en el proceso de solidificación. Aunque la densidad (8.92 g/cm³) de cobre moldeado por colada continua es apreciablemente más alta que la que se encuentra en barras convencionales, la completa densificación es usualmente alcanzada después del segundo paso del proceso de laminado en caliente a través de la compactación de poros, al mismo tiempo, la estructura dendrítica de colada es destruida y es

5

reemplazada con granos cercanamente equiaxiales. La subsecuente deformación de la laminadora proporciona una disminución uniforme en el tamaño de grano en cada paso.

Metalurgia Física de Conductores Eléctricos de Cobre

Al día de hoy mucho del alambre de cobre comercial es producido por barras de colada continua que es subsecuentemente laminada en caliente para fabricar alambrón, y después ya sea laminada en frio o trefilado a través de una serie de dados diametrales progresivamente más pequeños.

Ya que el cobre tiene una red cristalina cúbica centrada en las caras, éste posee una excelente formabilidad y ductilidad, y fácilmente puede ser trefilado de alambrón a alambre muy fino sin la necesidad de un proceso de recocido intermedio [4].

Sus propiedades y comportamientos son muy sensibles a cantidades extremadamente pequeñas de impurezas residuales, a la historia del procesamiento termo-mecánico y son dependientes de su microestructura (tamaño de grano), por esto la importancia de estudiar el proceso de fabricación de alambrón de cobre por colada continua (Contirod Fig.1).



Fig. 1 Layout del Proceso Contirod para la fabricación de alambrón de cobre de 8 mm de diámetro.

1.1 Antecedentes.

La porosidad de gas es un problema en el moldeo de cobre y sus aleaciones. El gas disuelto de mayor importancia es el hidrógeno. Pero además los componentes gaseosos tales como el vapor de agua, monóxido de carbono y dióxido de azufre pueden también evolucionar durante la solidificación.

La evolución de una sola parte por millón de hidrógeno resulta en una evolución de gas en 44 por ciento de volumen del metal. Si el contenido de azufre excede el 0.05%, la evolución de dióxido de azufre también puede contribuir a la porosidad de gas. Únicamente si el contenido de oxígeno excede el 0.01% es considerado el monóxido de carbono para hacer la causa de la porosidad. Como el fósforo desoxida al cobre significativamente, el contenido de oxígeno de cobre fosforizado es muy bajo y, el agua, monóxido de carbono y dióxido de azufre no contribuyen a la porosidad; únicamente el hidrógeno es contemplado.

Uno de los métodos para disolver los gases en el cobre es la oxidación-reducción. La porosidad resulta de reacciones con el ambiente o la evolución de gases durante la solidificación. Para determinar si la evolución de gas puede causar porosidad, la presión termodinámica para las reacciones debe ser favorable. Las solubilidades de los gases comunes y las reacciones durante la solidificación ya han sido discutidas. Debido al enriquecimiento durante la solidificación, la concentración de los elementos incrementa la presión termodinámica de los gases disueltos y pueden llegar a exceder 1 atm de presión. Además de la termodinámica, factores cinéticos y energías interfaciales determinan si los gases evolucionarán o no.

El hidrógeno puede entrar directamente al cobre desde el hidrógeno que se encuentra en la atmósfera, pero éste entra de acuerdo a las ecuaciones:

$$2Cu_{(l)} + H_2O_{(g)} = Cu_2O_{(s)} + 2H_{(g)}$$
(1)

$$H_2O_{(g)} = 2H_{(g)} + O_{(g)}$$
 (2)

Las ecuaciones anteriores están favorecidas por el cobre con bajos contenidos de oxígeno. Si hay altas concentraciones de elementos aleantes con óxidos estables más que el óxido cuproso, tal como el estaño, el elemento aleante puede reaccionar para poner al hidrógeno en solución, por ejemplo:

$$Sn_{(l)} + H_2O_{(g)} = SnO_{(s)} + 2H_{(g)}$$
 (3)

La principal causa de porosidad en el moldeo resulta de la evolución del hidrógeno o del vapor de agua durante la solidificación. Los contenidos de hidrógeno y oxígeno se incrementan debido al enriquecimiento durante la solidificación. Como las concentraciones se incrementan hacia el final de la solidificación, el hidrógeno o el vapor de agua es desarrollado por las reacciones reversibles de las ecuaciones (1) y (2), las cuales llegan a ser termodinámicamente favorables porque los contenidos de hidrógeno y oxígeno en el último líquido para solidificar son altos. Este mecanismo esta soportado por la observación de que los huecos en el moldeo están normalmente distribuidos a lo largo de las fronteras de grano, las cuales son las últimas partes en solidificar.

Otros gases que pueden causar porosidad son el dióxido de azufre y el monóxido de carbono, los cuales también se forman durante la solidificación de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$S_{(g)} + 2O_{(g)} = SO_{2(g)}$$
 (4)

$$C_{(g)} + O_{(g)} = CO_{(g)}$$
 (5)

La presión termodinámica del gas de monóxido de carbono puede ser muy alta incluso a contenidos de oxígeno y carbón moderados debido a que la solubilidad de carbón en cobre está limitada y además su actividad química es alta [3].

Si el contenido de oxígeno es mantenido bajo control, burbujas microscópicas serán formadas y bajo las condiciones ideales esta contracción en volumen será

de aproximadamente el 4% asociada con la transformación líquido-sólido. Si los poros resultantes no son muy grandes, serán completamente eliminados durante la laminación en caliente, pero si son muy grandes traerán problemas de reventones comúnmente llamados "macroporosidades" o "inclusiones ausentes" (ver anexo 2), durante el trefilado y multiestirado.

El oxígeno es adicionado intencionalmente en pequeñas cantidades para controlar el nivel de impurezas y mejorar la conductividad eléctrica. Las propiedades finales y el comportamiento del proceso están íntimamente relacionadas a los contenidos de impurezas y oxígeno [5].

El oxígeno reacciona con muchas de las impurezas las cuales tienen sus más potentes efectos sobre las propiedades físicas y la respuesta del recocido cuando estén disueltas en la matriz de cobre. En contraste efectos dañinos pueden ser modificados cuando las impurezas están atrapadas como óxidos insolubles [4].

Valores de oxígenos bajos usualmente son evitados durante la colada continua debido a la propensidad del agrietamiento en caliente resultante de las impurezas sin combinar. Por otro lado, la respuesta del recocido es más lento. En contraste valores de oxígeno en exceso no son muy comunes debido al efecto adverso sobre la formabilidad. Los altos contenidos de oxígeno disminuyen el trefilado, reducción de área y número de torsiones para la falla del alambrón, combinado con un incremento en el número de reventones del alambre, también conocidos como reventones centrales o internos. Las fracturas tipo copa y cono ocurren al centro del alambre debido a los excesivos esfuerzos tensiles hidrostáticos, y un incremento en las inclusiones de óxido de cobre atribuidas a contenidos de oxígenos más altos que ayudan a actuar como sitios potenciales de nucleación para la iniciación de la grieta.

Un valor óptimo del contenido de oxígeno para obtener 0.2 reventones por tonelada es de 375 ppm sin embargo, valores menores de 200 y mayores a 600 reportan hasta 0.7 reventones por tonelada.

El número de vueltas, para la fractura del alambrón en la prueba de torsión disminuye linealmente al incrementar el contenido de oxígeno de 58 vueltas a 100 ppm a solo una vuelta con 600 ppm.

El menor porcentaje de reventones copa cono (10%) se tiene en el rango de 180 a 320 ppm de oxígeno.

Se alcanza estructura de grano fino cuando el enfriamiento sea bastante rápido, pero cuidando otras características de calidad superficial en el alambrón, por ejemplo evitar el agrietamiento en caliente y capas de óxido altas fuera de norma (mayores a 750 angstroms). Al contrario, partiendo de un alambrón a alta temperatura y enfriándolo lento y gradualmente será adecuado para obtener máximas reducciones de la capa de óxido menores a 100 angstroms.

La máxima conductividad del alambrón de cobre ETP ocurre a aproximadamente a 200 ppm de oxígeno [4].

Lo peligroso de los elementos no deseados es que puede disminuir significantemente la conductividad eléctrica, incrementar la dureza mecánica del alambre recocido, retardar la recristalización y algunas veces existirá una ligera disminución de la temperatura durante la laminación en caliente.

Como quiera que sea, los efectos dañinos sobre la conductividad, son minimizados cuando las impurezas se presentan como precipitados u óxidos insolubles que en solución sólida.

Aparte de los óxidos formados de impurezas metálicas, los óxidos de cobre en equilibrio pueden presentarse disueltos o precipitados en una matriz de cobre. Este tipo de reacciones en estado sólido también pueden influenciar al tamaño de grano final debido a que las inclusiones de óxido de cobre ayudan a promover un tamaño de grano uniforme pequeño durante la recristalización.

11

La velocidad de enfriamiento desde alta temperatura también puede influenciar las propiedades mecánicas a alta temperatura, particularmente cuando los niveles de impurezas están en solución sólida. Por otra parte, enfriamientos lentos permiten la interacción entre impurezas y oxígeno, los cuales conllevan a una precipitación subsecuente de la solución sólida.

Un módulo elástico alto y bajo esfuerzo de cedencia son propiedades deseadas debido a que ambas son indicativos de un mínimo de reventones.

La recocibildad del cobre es una característica compleja que está gobernada por grandes inhomogeneidades locales las cuales pueden cambiar con la deformación y la historia térmica, pureza del metal y contenido de oxígeno. Las impurezas juegan un rol mucho más pequeño afectando el comportamiento del recocido cuando ellas han precipitado, sucedería lo contrario si estuvieran en solución sólida [6].

Las impurezas residuales encontradas en el cobre comercial pueden ser divididas en 3 categorías:

Dañinas: Bi, Se, Te, S Moderadas: Ag, Pb, As, Sb, Sn Inofensivas: Ni, Fe, Zn

Lo perjudicial de estos elementos es que incrementa la resistencia mecánica del alambre recocido, frecuentemente disminuyen la conductividad eléctrica y también puede retardar la recristalización, particularmente si los niveles de Bi o S llegan a ser excesivos.

Es importante notar que aunque el límite máximo permitible del Bi es 1 ppm, la propensidad para la generación de agrietamiento en caliente puede comenzar a valores ligeramente más bajos.

Muy pequeñas adiciones de elementos de soluto pueden incrementar la resistividad eléctrica del cobre en una manera lineal. En contraste a la resistividad muchas impurezas incrementan la temperatura de recristalización media-dura en una relación no lineal. Donde la temperatura media-dura es donde el 50% de la recristalización ocurre después de una hora de recocido y sus resultados experimentales manteniendo bajos niveles de impurezas dieron como resultado la siguiente regresión lineal:

Donde O₂ está en ppm.

Algunas posibles reacciones en estado sólido incluyen la formación de óxidos metálicos y componentes intermetálicos hechos de diferentes impurezas por ejemplo el Pb puede interactuar con el S, Se, Sb, As, Te y Bi en el cobre ETP.

Aparte de los óxidos formados de impurezas metálicas, lo óxidos de cobre en equilibrio pueden estar ya sea en forma de precipitados o disueltos de una matriz de cobre alterando la historia térmica. Estos tipos de reacciones en estado sólido pueden tener también una profunda influencia sobre el tamaño de grano final debido a que las inclusiones de óxido de cobre ayudan a promover un tamaño de grano pequeño y uniforme durante la recristalización [7]. Por otro lado, la recristalización secundaria (crecimiento de grano anormal) es asociada con una estructura de grano dúplex causada por la disolución de óxidos durante una alta temperatura de recocido. La propensidad para granos gruesos y dúplex es atribuida a las temperaturas de solución en exceso de 500°C y a concentraciones de oxígeno menores a 600 ppm [8].

El níquel tiene un moderado efecto en bajar la conductividad, cayendo debajo de 101% IACS por alrededor de 70 ppm. En contraste el zinc casi no tiene algún efecto adverso sobre la conductividad incluso a composiciones en exceso de 700 ppm.

Muchas de las inclusiones intermetálicas son frágiles y actúan como sitios de iniciación y propagación de grieta en el trefilado de alambre.

La mínima temperatura de recristalización a reducciones cercanas a 90% está asociada con una fuerte textura del alambre preferida en el plano (111), aunque hay una concurrente orientación sobre el plano (100).

Debido a que el cobre tiene una considerable anisotropía, su módulo elástico varía ampliamente variando del rango de un máximo de 190 GPa en la dirección [111] a un valor mínimo de 67 GPa en la dirección [100] [9].

La valencia de un elemento soluto es un importante parámetro que afecta el recocido por la afinidad que puedan llegar a tener entre los mismos elementos no deseados y formar compuestos intermetálicos en forma de precipitados, llegan a retardar el tiempo de recocido así como elevar la temperatura del mismo, y en cambio, el oxígeno tiene un rol benéfico en acelerar la respuesta del recocido y disminuir el tiempo de recocido; estas reducciones son atribuidas al efecto del oxígeno sobre los elementos metálicos residuales.

Las inclusiones pueden ser definidas como no metálicas y algunas veces fases intermetálicas incrustadas en una matriz metálica. Ellas son usualmente óxidos simples, sulfuros, nitruros, o sus complejos en aleaciones ferrosas y pueden incluir fases intermetálicas en aleaciones no ferrosas. En casi todas las instancias del metal moldeado, ellas son consideradas por ser detrimentales para el desempeño del componente de moldeo [10].

1.2 Planteamiento del problema.

Los estándares conocidos para la fabricación de alambrón de cobre por colada continua son necesarios para poder entregar al cliente un producto regido bajo norma, y esto se cumple de manera rutinaria en las plantas de alambrón industriales. Sin embargo, para mejorar el proceso hoy en día es importante conocer más a fondo qué pasa internamente en el alambrón durante las diferentes etapas de su procesamiento.

Las propiedades mecánicas del alambrón de cobre son dependientes de la microestructura final obtenida así como también de la historia del proceso de fabricación, por lo anterior mencionado es importante controlar el tamaño de grano en el alambrón de cobre dentro de los límites establecidos por los diferentes clientes en términos del tamaño de grano ASTM que requiere cada uno de sus procesos. También es del conocimiento de los operadores del proceso, que es importante evitar la macroporosidad en la barra obtenida por colada continua por colada continua ya que esto afecta negativamente al producto, el cual presenta problemas durante su trefilado.

Por esto mismo, el interés particular en este trabajo es conocer en primera instancia si la porosidad en la barra de cobre solidificada en la máquina de moldeo por colada continua cambia cuando se emplean diferentes velocidades de moldeo. Aunque la velocidad mínima de moldeo para poder laminar la barra de cobre es de 9 m/min y la máxima es de 11.5 m/min; en el presente trabajo se obtuvieron muestras a partir de 8 m/min, posteriormente a 8.5, 9.0, 9.5, 10.0 y hasta 10.5 m/min.

De estas mismas muestras se realizaron metalografías para poder revelar los granos columnares y conocer la macroestructura en sección transversal y longitudinal y así conocer si existe un efecto del flujo de agua en el sistema de enfriamiento del caster (máquina de moldeo).

15

También, con muestras de la misma colada de las barras estudiadas, se realizó un seguimiento del alambrón producido y se determinó el tamaño de grano, considerando las variables y parámetros operativos más importantes. Estas variables son: (1) las materias primas como son cátodo electrolítico y cátodo ESDE, (2) la velocidad de moldeo, (3) la presión de inyección de aire, (4) el contenido de oxígeno disuelto (ppm O_2) y (5) el flujo de agua de enfriamiento que ya se había comentado anteriormente.

Se exploró la existencia de relaciones entre cambios en las variables mencionadas y las propiedades mecánicas resultantes del alambrón como son resistencia máxima a la tensión, porcentaje de elongación, esfuerzo de fluencia y dureza, lo cual es muy importante para los procesos posteriores como es el trefilado, estirado y multiestirado para la fabricación de cables, alambre magneto, componentes automotrices, de la aviación y la industria aeroespacial, los cuales requieren altos estándares de calidad.

1.3 Objetivo:

Explorar el efecto de (1) las materias primas, (2) la velocidad de moldeo, (3) la presión de inyección de aire, (4) el contenido de oxígeno disuelto (ppm O_2) y (5) el flujo de agua de enfriamiento sobre la macro porosidad y granos columnares en barras de colada continua y también sobre el tamaño de grano y óxidos presentes en el alambrón de 8 mm y las propiedades mecánicas asociadas (tensión, elongación, esfuerzo de fluencia y dureza).

Capítulo 2

2.0 Proceso de fabricación del alambrón de cobre por colada continua.

La primera planta Contirod inició su producción en 1972 y fue comisionada en 1973 y fue decidido comercializar este proceso. En 1994, ya había 28 instalaciones Contirod operando en 20 países. La capacidad total de todas estas líneas Contirod está por arriba de las 3 millones de toneladas por año.

Este proceso consta de tres principales subprocesos: Fusión, Moldeo y Laminación.

2.1 Fusión.

El subproceso de fusión inicia con el cargado de cobre electrolítico ETP (Electrolytic Tough Pitch) el cual consiste de una alta pureza de cobre mínima de 99.90% que ha sido aleado con oxígeno en el rango entre 0.01% (100ppm) y 0.065% (650ppm) y algunas veces es referido como aleación C11040 designado por el sistema de numeración unificado (UNS: Unified Numbering System), el cual es transportado en un elevador (fig.2) con una capacidad de carga máxima de 3200 kg hacia la boca de un horno tipo flecha (Shaft) de capacidad de 25 ton/hr que consta de 17 quemadores distribuidos en tres filas: fila "A" con siete quemadores; fila "B" con ocho quemadores y la fila "C" con cuatro quemadores ciclónicos. El tipo de combustible usado actualmente es el gas natural pero también puede ser utilizado el gas propano o butano.



Fig. 2. Elevador de cátodos.

En este horno Shaft (fig. 3) se cuenta con un sistema automático de control de monóxido de carbono de 1.2% para las filas A y B y de 1.5% para la fila C, para mantener una atmósfera reductora la cual pueda controlar el contenido de oxígeno final en el alambrón de cobre de acuerdo a la siguiente reacción:

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$
 (6)

Fig. 3 Horno Shaft (Asarco).

El cobre líquido sale por el tap hole a través de la canal 1 (la cual tiene 19 quemadores) en donde está una trampa de escoria y luego pasa al horno de retención (fig.4) para mantener el cobre fundido protegido del aire con un control de 1.5 CO%, y tiene una capacidad de 15 ton y su función es mantener el cobre líquido a una temperatura de 1140 °C y abastecer la colada continua. Después es transportado por la canal 2 (fig. 5 que consta de 5 quemadores) para llegar a la máquina moldeadora (caster).



Fig. 4 Horno de Retención.



Fig. 5 Canal # 2 con el tundish y entrada al caster.

2.2 Moldeo.

El cobre líquido que llega de la canal 2 pasa a través de un ladrillo dosificador al tundish (cuchara de moldeo) a una temperatura de 1115-1125°C y entra al caster (fig. 6 máquina de moldeo) con una inclinación de 15° para minimizar la turbulencia, también está equipado con un indicador de nivel electromagnético (EMLI) para el control automático del nivel de cobre líquido y donde se solidifica una barra de sección transversal de 60 mm de alto por 75 mm de ancho enfriada primeramente por convección forzada del cobre líquido hacia las paredes que forman el molde (cadenas de aleación bronce silicio, y por bandas de acero al carbón) después por conducción a través de éstas paredes y nuevamente por convección del agua que es suministrada a través de manifolds que se encuentran a todo lo largo dentro del caster.

Un punto clave de esta máquina de moldeo es su extracción de calor eficiente y estable de las cuatro caras del molde. Ambas bandas de acero están soportadas por rodillos ranurados llamados back up rolls que son espreados con agua a alta velocidad a través de los manifolds. Las cadenas operan a una temperatura promedio de 100 grados centígrados a la entrada del molde. Las cadenas son recubiertas con grafito y las bandas de acero con aceite para prevenir que se adhiera el cobre líquido, y para promover el calor deseado de transferencia de calor, además son enfriadas con agua en una caja con dos manifolds y espreas.



Fig.6. Máquina de moldeo (Caster) de colada continua.

Para finalizar la solidificación a la salida del caster, donde la barra de cobre en su centro aún va líquida, pasa inmediatamente a través de un enfriamiento secundario (fig. 7) compuesto por 8 manifolds con un total de 46 espreas.



Fig. 7 Salida del Caster y Enfriamiento Secundario.

Después pasa por la mesa curva cuya principal función es pasar de los 15° de inclinación a 0°, es decir hasta que la barra esté completamente horizontal y con una temperatura de 930 °C en el pinch roll # 1 (fig. 8) el cual controla la velocidad que esta sincronizada con la máquina de moldeo y la laminadora; inmediatamente se encuentra la cortadora de péndulo que sirve para cortar las barras al inicio de un arranque de planta o cuando se tiene que revizar la laminadora por algún problema de calidad. Luego la barra sigue su camino a través del puente elevadizo y la cortadora de aristas (fig.9) de la barra de cobre que son cortadas a 45° con ayuda de dos cabezales con navajas.



Fig. 8 Pinch Roll # 1 y cortadora de péndulo.



Fig. 9 Puente elevadizo y cortadora de aristas.

2.3 Laminación.

Al salir de la cortadora de aristas inicia el proceso de deformación de la barra de cobre pasando de una sección transversal de 60 por 75 mm hasta obtener un alambrón de 8 mm de diámetro. Esto se logra dentro del tren de laminación que consta de 12 castillos (fig. 10) ordenados en pares iniciando con ranuras ovaladas e intercalándose con rodillos que tienen ranuras redondas. Los rodillos de laminación son de acero H13 para trabajado en caliente y son enfriados con una solución compuesta por un aceite sintético (rodshield 37) a 1.2% diluido en agua a través de espreas, ya que la temperatura de la barra a la entrada de la laminadora es de 860°C y a la salida es de 540°C promedio. De los pasos 1 al 5 los rodillos tienen dos ranuras para incrementar el tiempo de producción entre cambio de rodillos y tienen un diámetro original de 220 mm de diámetro. En general, cada cambio completo de rodillos de los pasos 1 al 12 se realiza cada 1600 toneladas laminadas.



Fig. 10 Laminadora con sus 12 castillos de laminación.

Dentro del tren de laminación la barra de cobre es limpiada con la misma solución de rodshield 37 pero usando espreas de alta presión a 110 bars para retirar las

cascarillas de óxidos de cobre formados durante el proceso a alta temperatura y así obtener acabados superficiales que cumplan con los estándares de calidad establecidos.

Posteriormente el alambrón de cobre ya formado pasa por la línea de decapado (fig. 11) para su limpieza y control de capa de óxido la cual se maneja en un rango de 30 a 750 angstroms según norma ASTM B-49, utilizando una solución de decapado de agua y alcohol isopropílico de 0.6 a 1.2% de concentración.



Fig. 11. Tren de Laminación y línea de decapado.

Para evitar una posterior oxidación, el alambrón de cobre es espreado con una solución de cera de 8% de concentración y así pasar al embobinador de rollos con un peso promedio de 3.3 toneladas, una altura de 1.10 m, un diámetro exterior de 1.65 m y diámetro interior de 1.0 metros.

Finalmente el rollo de alambrón sale a una temperatura promedio de 90 °C y es compactado como se muestra en la figura 12, para colocarle 8 flejes de plástico y dejarlos enfriar a temperatura ambiente para empacarlos en bolsas de plástico.



Fig. 12 Compactadora de rollos.

Ver anexo 1 para la especificación de los elementos residuales en el alambrón de cobre.

Capítulo 3

3.0 Metodología Experimental.

3.1 Obtención de barras.

Con el fin de obtener durante una misma colada muestras de barra de colada continua y muestras del alambrón producido se siguió el siguiente procedimiento: se inició el proceso y a la salida del molde de colada continua, mediante el uso de la cortadora de péndulo, se obtuvieron muestras de barras, una vez que se había estabilizado el proceso, justo antes de que entrara a laminado.

Se obtuvieron muestras de barras a diferentes velocidades de moldeo (8.0, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5 m/min) con diferentes condiciones y parámetros operativos que se verán más adelante en este capítulo.

Estas muestras fueron seccionadas en una máquina de corte marca Leco CM-244 con un disco de corte de alúmina, para obtener muestras de sección transversal y longitudinal en la dirección de la colada.

Después cada muestra fue lijada en un equipo Leco DS-20, pasando a través de lijas no. 80, 120, 180, 240 y 400 para finalmente revelar la macroestructura de cada muestra utilizando una solución de ácido nítrico al 80%, sumergiendo las muestras por 8 segundos e inmediatamente enjuagadas en agua [11 y 12].

Al tener revelada la macroestructura, cada muestra se llevó a un microscopio estereoscópico Olympus modelo SZX12, ver fig. 13, y otro microscopio de aumento Olympus Leco PMG3 con una cámara electrónica integrada modelo PL-A642 para proceder a tomar las fotografías de las porosidades.



Fig. 13 Microscopio Olympus modelo SZX12.

Para tomar las fotografías completas de las caras transversales y longitudinales, se utilizó una cámara fotográfica modelo Kodak C671.

3.2 Muestras de alambrón.

Una vez obtenidas las muestras de barras, cuando no hubo restricciones de producción, se realizó un seguimiento del alambrón producido durante la misma colada en varias de las muestras de alambrón obtenidas para el presente trabajo.

Otras muestras de alambrón se seleccionaron por tener condiciones especiales para su estudio como por ejemplo son muestras con altos contenidos de oxígeno, muestras obtenidas al inicio de un arranque de planta, donde las soluciones de emulsión y decapado están frías y también una muestra de alambrón producida a alta velocidad de moldeo de 11 m/min.

Las muestras de alambrón obtenidas presentaban pequeñas variaciones en su composición química, ver Tabla 1, así como también de la materia prima con la que se fabricaron, dígase cátodo electrolítico y/o ESDE y todo se encuentra dentro de rango como lo marca la norma ASTM B49-08^a [13]:

Cátodo y	Ag	Pb	Zn	Fe	S	As	Sb	Bi	Sn	Те	Со	Ni	Se
Rollos	MAX 25	MAX 5	NA	MAX 10	MAX 15	MAX 5	MAX 4	MAX 1	MAX 5	MAX 2	NA	MAX 10	MAX 2
L-585	13.39	0.82	0.10	2.29	2.27	0.22	1.28	0.05	0.10	0.15	0.40	0.22	0.31
ESDE 9858	2.60	2.38	0.24	4.61	2.15	0.01	0.52	0.06	0.05	0.02	0.14	0.53	0.01
R-14812	14.11	1.19	0.21	1.58	4.00	0.28	1.71	0.09	0.19	0.10	0.11	0.37	0.37
R-14814	14.11	1.19	0.21	1.58	4.00	0.28	1.71	0.09	0.19	0.10	0.11	0.37	0.37
L-627	13.50	0.49	0.14	1.02	2.34	0.17	1.42	0.23	0.11	0.40	0.59	0.17	0.22
ESDE 9900	1.34	1.50	0.12	4.01	2.21	0.04	0.20	0.12	0.12	0.29	0.70	0.49	0.10
15877	11.63	0.66	0.14	2.94	4.00	0.15	0.95	0.13	0.11	0.30	0.40	0.33	0.21
L-389	8.50	2.20	0.25	1.23	2.96	0.55	1.51	0.23	0.11	0.38	0.01	0.15	0.61
R-12539	8.67	1.08	0.11	2.69	3.34	0.68	1.86	0.19	0.17	0.24	0.01	0.30	0.30
R-12543	8.67	1.08	0.11	2.69	3.34	0.68	1.86	0.19	0.17	0.24	0.01	0.30	0.30
L-397	7.31	1.20	0.26	2.64	3.38	0.32	1.93	0.33	0.15	0.32	0.01	0.16	0.34
12860	6.34	1.49	0.28	1.19	4.21	0.50	1.84	0.10	0.07	0.11	0.01	0.35	0.35
L-396	7.32	1.08	0.11	1.03	3.38	0.12	1.72	0.36	0.14	0.33	0.01	0.13	0.28
R-12775	7.03	1.69	0.27	1.09	2.52	0.68	2.43	0.12	0.13	0.29	0.01	0.39	0.60
R-12777	7.03	1.69	0.27	1.09	2.52	0.68	2.43	0.12	0.13	0.29	0.01	0.39	0.60
R-12781	7.03	1.69	0.27	1.09	2.52	0.68	2.43	0.12	0.13	0.29	0.01	0.39	0.60
R-12784	7.03	1.69	0.27	1.09	2.52	0.68	2.43	0.12	0.13	0.29	0.01	0.39	0.60
R-12788	7.03	1.69	0.27	1.09	2.52	0.68	2.43	0.12	0.13	0.29	0.01	0.39	0.60

Tabla 1. Análisis químico de las materias primas (cátodo ETP y ESDE) y de los rollos de alambrón.

En la tabla 2 se muestran algunos parámetros operativos más importantes con los que fueron obtenidas las muestras de alambrón. Se incluye la información asociada con los rollos 14812 y 14813 (producidos a una velocidad de moldeo de 10.5 m/min), 14814 (producido a 10.0 m/min), obtenido el día 17 de octubre del 2009; así como también la muestra del rollo 15877 (velocidad de colada a 10.5 m/min) producido el día 6 de noviembre del 2009.

Después el día 13 de julio del 2010 se obtuvieron las muestras de alambrón de los rollos 12539 y 12543 a 10 y 9 m/min respectivamente. El día 16 de julio de 2010 se recolectaron 6 muestras más de los rollos 12775, 12777, 12781, 12784, 12788 y 12860, por tener las primeras cinco muestras un contenido alto de oxígeno, de 291 hasta 706 ppm de oxígeno; la última muestra se seleccionó exclusivamente por haber sido producida a 11.0 m/min ya que es una velocidad alta de moldeo para la producción de alambrón.

Los parámetros operativos más importantes del proceso con las que fueron obtenidas las muestras de barras y alambrones para su estudio se presentan en la tabla 2.

	ALAMBRÓN (Vel. m/min)											
Velocidades de las						8.0			10.0	10.0		
barras						0.0			10.0	10.0		
analizadas en	9.0					9.0			10.5			
m/min												
de alambrón	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.5	9.5	9.5	9.5	10.00	10.2	11.0
MUESTRAS DE												
	12543	12775	12777	12781	12784	14812	14813	14814	15877	12539	12788	12860
Promedio de % CO en H. A.	2.1	1.9	1.9	1.9	1.9	1.6	1.6	1.6	1.5	1.3	2.0	1.4
Presión Inyección de Aire (lb/plg2)	8.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.0	20.0	20.0	8.0	10.0	0.0	4.0
Temp del Cobre en el tundish ºC	1118.0	1117.0	1117.0	1117.0	1113.0	1124.0	1124.0	1124.0	1118.0	1123.0	1120.0	1115.0
Temp. Cobre en Pinch Roll # 1 (°C)	906.0	952.0	952.0	952.0	944.0	952.0	952.0	952.0	942.0	907.0	926.0	915.0
Temperatura Agua a Caster ºC	28.6	30.1	30.1	30.1	31.8	34.0	34.0	34.0	31.8	36.2	33.0	34.1
Presión Agua a Caster (Bars.)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.2	5.2	5.2	5.2	5.6	5.6	5.6
Flujo Agua a Caster (m ³ / hr)	330.0	331.0	331.0	331.0	331.0	312.0	312.0	312.0	311.0	330.0	329.0	330.0
Flujo Agua Enfriamiento Secundario Lado Ote. m3/h	70.0	18.0	18.0	18.0	18.0	50.0	50.0	50.0	70.0	70.0	50.0	70.0
Flujo Agua Enfriamiento Secundario Central m3/h	26.0	25.0	25.0	25.0	25.0	24.0	24.0	24.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Flujo Agua Enfriamiento Secundario Lado Pte. m3/h	48.0	25.0	25.0	25.0	25.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Temp. Decapado(°C)	39.0	33.0	33.0	33.0	37.0	33.0	33.0	33.0	34.0	43.0	40.0	45.0
Apertura Valvula # 1 del Decapado	35.0	10.0	10.0	10.0	10.0	17.0	17.0	17.0	30.0	35.0	24.0	48.0
Apertura Válvula # 2 del Decapado	40.0	16.0	16.0	16.0	16.0	23.0	23.0	23.0	37.0	40.0	30.0	55.0
Presión Manóm 1 Decapado (Bars)	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.4	0.6	0.7	0.6
Presión Manóm 2 Decapado (Bars)	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0.8	0.8	0.8	1.0	2.0	3.3	3.8
Presión Manóm 3 Decapado (Bars)	1.8	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	1.6	1.7	1.4	1.9
Presión Manóm 4 Decapado (Bars)	2.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.0	1.0	1.0	1.7	2.0	2.0	2.6
Presión Manóm 5 Decapado (Bars)	2.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.2	1.2	2.0	2.2	1.5	2.8
Presión Manóm 6 Decapado (Bars)	2.8	2.6	2.6	2.6	2.6	2.0	2.0	2.0	2.6	2.7	3.2	3.3
Presión Manóm 7 Decapado (Bars)	2.9	2.5	2.5	2.5	2.5	2.2	2.2	2.2	2.0	2.8	3.0	3.4
Presión Manóm 8 Decapado (Bars)	2.8	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0	2.0	2.0	3.0	2.6	3.0	4.0
Presión Manóm 9 Decapado (Bars)	3.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0	2.0	2.0	2.7	3.0	3.0	4.0
Presión Manóm 10 Decapado (Bars)	2.9	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.6	2.6	3.0	4.1
Presión Manóm 11 Decapado (Bars)	3.1	2.5	2.5	2.5	2.5	2.6	2.6	2.6	3.0	3.1	3.0	4.0
Presión Manóm 12 Decapado (Bars)	3.0	2.6	2.6	2.6	2.6	2.0	2.0	2.0	2.3	2.9	3.0	4.0
Presión Manóm 13 Decapado (Bars)	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	0.6	0.6	0.6	1.5	1.2	1.3	1.6
Temperatura Final del alambrón (°C)	80.0	66.0	66.0	66.0	75.0	86.4	86.4	86.4	80.0	106.0	92.0	89.0
Presión Pinch Roll # 2 (Bars)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	70.0	70.0	70.0	40.0	40.0	40.0	40.0
Temp. Emulsión Gruesos (°C)	39.0	34.0	34.0	34.0	40.0	46.0	46.0	46.0	47.0	46.0	43.0	48.0
Temp. Emulsión Finos (°C)	48.0	42.0	42.0	42.0	48.0	44.0	44.0	44.0	42.0	51.0	47.0	48.0
Bomba alta presión	110.0	105.0	105.0	105.0	105.0	110.0	110.0	110.0	90.0	110.0	105.0	110.0
Temp. Decapado (°C)	40.0	62.0	62.0	62.0	62.0	37.0	37.0	37.0	37.0	40.0	62.0	44.0

Tabla 2. Resumen de variables y parámetros operativos de las barras y alambrones de cobre estudiados.

Todas las muestras de barra mencionadas en la tabla anterior son detalladas en el capítulo 4 de resultados en orden de las materias primas utilizadas y para los alambrones en orden ascendente de concentración de oxígeno disuelto.

Todas las muestras de alambrón obtenidas fueron seccionadas en una máquina de corte marca Leco CM-244 con un disco de corte de alúmina, para obtener muestras de sección transversal de aproximadamente 1cm de largo para ser montadas en un equipo modelo Leco PR-32 usando polvo de lucita y después, cada muestra fue lijada en un equipo Leco DS-20, pasando a través de lijas no. 240, 360, 400 y 600, para finalmente ser pulidas en un equipo modelo VP-60 (fig. 14) a 350 RPM usando paño de nylon y alúmina de 0.3 micrones y luego alúmina de 0.05 micras para dar el acabado espejo.



Fig. 14 De izq. a derecha. Equipo para lijar Leco DS-20, pulidora VP-60 y montadora Leco PR-32.

Luego cada muestra se llevó a un microscopio de aumento Olympus Leco PMG3 con una cámara electrónica integrada modelo PL-A642 para proceder a tomar las fotografías de los óxidos formados antes de ser atacada cada muestra.
Después, para revelar la macroestructura se utilizó una solución de ácido nítrico al 50% durante cuatro segundos e inmediatamente enjuagadas con agua [11].

Luego cada muestra se llevó nuevamente al mismo microscopio de aumento Olympus Leco PMG3 con la cámara electrónica y proceder a tomar las fotografías de la microestructura y así determinar el tamaño de grano ASTM a 10X con ayuda de un patrón de comparación.

3.3 Análisis de oxígeno para las muestras de alambrón.

A cada una de estas muestras de alambrón se les realizó análisis de oxígeno (en ppm) para lo cual se utilizó un equipo Leco modelo RO-600, ver fig. 15, donde se requiere de una muestra de cobre de aproximadamente un gramo, la cual es cortada de la muestra de alambrón y luego cortada con las pinzas cortapernos y pesándola en una báscula digital en un rango de 0.3 a 1.0 gramo.



Fig. 15. Equipo analizador de oxígeno Leco.

3.4 Dureza Rockwell F en muestras de alambrón de cobre.

A cada una de las muestras de alambrón se les realizó la prueba de dureza HRF y para la obtención de ésta, cada muestra de alambrón de 8 mm de diámetro fue rolada en frío de acuerdo a la norma ASTM B49-08a Nota X1.4 [13], para obtener una sección plana y un espesor que sea igual al 30% del diámetro original del alambrón después es calentada a 275°C por 15 minutos en un baño de temperatura constante y templado inmediatamente en agua a temperatura ambiente. Para realizar el ensayo de dureza se usó una máquina INSTRON Wilson Rockwell SERIES 2000 (fig. 16) la escala HRF utiliza un penetrador esférico con un diámetro de 1/16 plg cuyo material es acero, la carga primaria es de 10 Kg y la carga secundaria es de 50 Kg para una carga total de 60 Kg, midiendo a lo largo de la línea central de la muestra recocida, repitiendo el análisis cuatro veces y sacando el promedio para el valor final de cada muestra.



Fig. 16 Equipo medidor de dureza Rockwell F.

3.5 Ensayo de tensión.

Para la prueba de tensión se utilizó una máquina universal de tensión modelo Tinius Olsen H50K-S como se observa en la figura 17, y la muestra de alambrón es colocada entre ambas mordazas de la máquina a una distancia de 25 cm de longitud.



Fig. 17. Máquina de tensión.

Capítulo 4

4.0 Análisis y discusión de resultados.

Se realizó lo descrito en la metodología obteniéndose los resultados que se presentan a continuación. Cabe señalar que se detecto que el efecto de las materias primas y del contenido de oxígeno eran muy relevantes por lo cual en este capítulo los resultados y discusión se mostraran tomando como referencia principal a las materias primas en el caso de barras y al contenido de oxígeno para los alambrones. Al final de cada una de estas secciones se incluye el efecto del resto de las variables estudiadas.

4.1 Efecto de las materias primas usando una mezcla de cobres ETP y ESDE sobre la presencia de macroporosidades en barras moldeadas a 8.0; 9.0 y 9.5 m/min.

Las primeras muestras de barras que se presentan en la fig. 18 fueron producidas con mezcla de cátodo electrolítico y cátodo ESDE, ver tabla 1, y son a tres distintas velocidades de moldeo: 8.0, 9.0 y 9.5 m/min obtenidas en el 2009, donde se observan las porosidades en la parte superior de la sección transversal de cada muestra señaladas con las flechas negras (inicialmente la velocidad de colada fue de 9.5 m/min y al obtener la primera muestra se bajó la velocidad de moldeo a 9.0 m/min y finalmente a 8.0 m/min).

El porcentaje de monóxido de carbono promedio en el horno Asarco para estas muestras fue de 1.58% y una inyección alta de aire en la canal No.2 de 20 psi, con un contenido de 242 ppm de oxígeno.

Las condiciones de colada para la obtención de estas muestras fueron con una temperatura del cobre líquido en el caster de 1124°C; con un temperatura de agua de enfriamiento de entrada al caster de 34°C con 5.2 bars de presión y un flujo de 312 m³/hr, y la temperatura de la barra a la salida del caster medida en el pinch roll No. 1 fue de 952°C.



8.0 m/min parte superior izquierda



8.0 m/min parte superior media



9.0 m/min esquina parte superior derecha



9.0 m/min parte superior de área central



9.5 m/min esquina superior izquierda



9.5 m/min zona media, parte superior

Fig.18 Macroestructuras de barras de cobre de sección transversal (60X75mm) moldeadas a diferentes velocidades con 20 psi de aire inyectado al cobre y un contenido de oxígeno de 242 ppm, las flechas indican las porosidades. Tomadas a 10.5 aumentos.

Las muestras de barra obtenidas a 8.0, 9.0 y 9.5 m/min en la figura 1, presentaron una porosidad pequeña, y aunque lo esperado era que a baja velocidad de moldeo no se obtuviera casi nada de porosidad, la presencia de ésta puede ser debido a que estas barras fueron moldeadas con una alta inyección de aire en la canal no. 2 de 20 psi y una presión y flujo de agua de enfriamiento bajos de 5.2 bars y 312 m³/hr respectivamente y, también fueron producidas con mezcla de cátodos electrolítico y ESDE.

En la figura 19 se presenta la forma en que fueron cortadas las muestras de barras de cobre, primeramente en sección transversal (60mm alto X 75mm ancho) en la dirección de la barra; después se hicieron dos cortes longitudinales: el primero al centro de la barra (50%) y el segundo a un 25% del ancho de la barra, esto con el fin de encontrar más evidencia de la presencia de porosidad en el sentido de la barra moldeada, como se muestra en la siguiente fotografía.



Fig. 19. Esquema de los cortes transversal y longitudinales en las muestras de barra. Fotos tomadas con cámara fotográfica modelo Kodak C671.

4.1.1 Efecto de las materias primas usando una mezcla de cobres ETP y ESDE cobre porosidades y macroestructura de barra moldeada a 10.0 m/min.

La siguientes imágenes correspondientes a la figura 20 son de la barra de cobre obtenida en el 2009 a una velocidad de moldeo de 10.0 m/min con un promedio de 1.48% de CO y 8 psi de aire inyectado en la canal No. 2 con un contenido de 225 ppm de O₂; y la temperatura de colada del cobre líquido fue de 1118°C y la temperatura del agua de enfriamiento al caster de 31.8°C y presión constante de 5.2 bars y un flujo de 311 m³/hr. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 942°C y producidas con mezcla de cátodo electrolítico y cátodo ESDE.

En la fig. 20 a) y b) se muestra la sección transversal de la barra lijada para poder observar la porosidad que se obtuvo la cual está marcada con la flecha negra y a la derecha (b) se presenta la misma cara pero atacada con ácido nítrico al 80% donde se revelan la microestructura de granos columnares. En la fig. 20 c) y d) se presentan las fotografías de las secciones longitudinales al centro de la barra y en las figuras 20 e) y f) también se presenta la vista longitudinal en dirección de la barra pero al 25% de distancia de la cara de enfriamiento (tal como se presentó en la figura 19).



a)

b)



c)

d)



e)

f)

Fig. 20 Muestras de barra de cobre moldeada a 10.0 m/min y con 8 psi de aire inyectado a la canal 2 y un contenido de oxígeno de 225 ppm: a) porosidad en sección transversal; b) macroestructura de sección transversal; c) porosidades vistas desde un corte longitudinal al centro de la barra (50%); d) macroestructura de vista longitudinal al 50%; e) porosidad observada al 25% de corte longitudinal y f) macroestructura vista longitudinalmente al 25% del ancho de la barra. Fotos tomadas con cámara fotográfica modelo Kodak C671.

4.1.2 Efecto de las materias primas usando una mezcla de cobres ETP y ESDE sobre porosidades y macroestructura de barra moldeada a 10.5 m/min.

La figura 21 muestra las imágenes de la barra de cobre obtenida a una velocidad de moldeo de 10.5 m/min, producidas con mezcla de cátodos electrolítico y ESDE, conteniendo un promedio de 1.48% de CO y 8 psi de aire inyectado en la canal No. 2 con un contenido de 225 ppm de O_2 ; y la temperatura de colada del cobre líquido fue de 1118°C y la temperatura del agua de enfriamiento al caster de 31.8°C y presión constante de 5.2 bars y un flujo de 311 m³/hr. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 942°C.



a)

b)



c)

d)



Fig. 21 Muestras de barra de cobre moldeada a 10.5 m/min y con 8 psi de aire inyectado a la canal 2 y un contenido de oxígeno de 225 ppm: a) porosidad en sección transversal; b) macroestructura de sección transversal; c) porosidades vistas desde un corte longitudinal al centro de la barra (50%); d) macroestructura de vista longitudinal al 50%; e) porosidad observada al 25% de corte longitudinal y f) macroestructura vista longitudinalmente al 25% del ancho de la barra. Fotos tomadas con cámara fotográfica modelo Kodak C671.

Al incrementar la velocidad de moldeo de las barras a 10.0 y 10.5 m/min producidas en el 2009, se observa un incremento mayor en la porosidad de la barra tanto en la sección transversal como en la longitudinal (figs. 20 y 21), y este incremento aún más grande a la velocidad de 10.5 m/min puede ser debido a que las barras fueron producidas con una mezcla de cátodos, tanto electrolítico como ESDE, existiendo una cantidad mayor de impurezas que no alcanzan a reaccionar con el oxígeno disuelto, quedando éstas en solución; y aunque el oxígeno es aleado con el cobre intencionalmente para actuar como consumidor del hidrógeno y el azufre disuelto para formar $H_2OY SO_2$ en la fusión y así mejorar la solidez de la barra de cobre moldeada en el caster, cierta cantidad de este gas forma burbujas que tienden a salir hacia la superficie pero no lo logran quedando atrapadas como porosidades, y las obtenidas en estas barras son más dañinas porque son más grandes y en mayor cantidad y la mayoría de éstas se quedan atrapadas muy cerca de la superficie de la barra, que al ser laminada tienden a reventarse causando imperfecciones en la superficie del alambrón con el defecto conocido como "escama" que son desprendimientos en forma de laminillas.

A lo anterior mencionado también se le suma la baja presión y flujo de agua para poder solidificar la barra homogéneamente, ya que al analizar la macroestructura se distingue ligeramente un desplazamiento del centro de la barra hacia la derecha de las fig.21 (b) debido a una posible deficiencia en el enfriamiento de ese lado de la barra, y también los granos columnares superiores se tienen más grandes, significado de una ligera deficiencia de enfriamiento en esa parte, a diferencia de los granos inferiores donde no se permitió en su totalidad el alargamiento de los granos, siendo un poco más severo el enfriamiento; esto puede ser corroborado más claramente en las figuras 21 d) y f) donde se revelan las macroestructuras en sentido longitudinal.

Aunque el contenido de oxígeno para éstas dos barras a las velocidades de 10.0 y 10.5 m/min fue de 225 ppm, es de observar que la inyección de aire al cobre líquido en la canal # 2 fue (media alta) de 8 psi, lo cual colabora a la mayor generación de gas atrapado dentro del cobre líquido.

4.2 Efecto de la materia prima usando únicamente cobre ETP sobre porosidades y macroestructura de barra moldeada a 9.0 m/min.

En el 2010 se obtuvo otra barra de cobre a una velocidad de moldeo de 9.0 m/min presentada en la figura 22, producida exclusivamente con cátodo electrolítico, ver tabla 1, con un promedio de 2.13% de CO y 8 psi de aire inyectado en la canal No. 2 con un contenido de 252 ppm de O_2 ; y la temperatura de colada del cobre líquido fue de 1118°C y la temperatura del agua de enfriamiento al caster de 28.6°C y presión constante de 5.6 bars y un flujo de 330 m³/hr. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 906°C.



a)

b)



c)





Fig. 22 Muestras del 2010 de barra de cobre moldeada a 9.0 m/min y con 8 psi de aire inyectado a la canal 2 y un contenido de oxígeno de 252 ppm: a) porosidad en sección transversal; b) macroestructura de sección transversal; c) porosidades vistas desde un corte longitudinal al centro de la barra (50%); d) macroestructura de vista longitudinal al 50%; e) porosidad observada al 25% de corte longitudinal y f) macroestructura vista longitudinalmente al 25% del ancho de la barra. Fotos tomadas con cámara fotográfica modelo Kodak C671.

De la muestra de barra en la fig. 22 producida en el 2010 a una velocidad de 9.0 m/min no se observa porosidad alguna en ninguno de los tres cortes realizados a las muestras de barra tanto transversal como los dos longitudinales, y las diferencias entre la barra de la misma velocidad de moldeo del 2009 se tiene que el agua del sistema de enfriamiento estaba limpia y la presión de agua en el caster aumentó de 5.2 a 5.6 bars de presión y de igual forma el flujo de agua de enfriamiento se incremento de 312 a 330 m³/hr, también hay que recalcar que es una baja velocidad de moldeo lo que permite un tiempo de residencia más grande para la solidificación, además que la invección de aire en el cobre líquido fue menor, reduciéndose de 20 a 10 psi); y una observación importante es que además esta barra fue producida con puro cátodo de la electrorefinería, lo cual no genera exceso de escoria por mantener un nivel medio de impurezas en este tipo de cátodo. Y respecto a la macroestructura revelada, ésta se observa más regular, es decir, el punto donde coinciden todos los granos columnares está muy bien centrado, reflejo de un enfriamiento igual por ambas caras laterales de la barra y, por las caras superior e inferior están un poco disparejas, ya que en el corte al 50% longitudinal, se observa que la parte superior tiene los granos columnares delgados, reflejo de un buen enfriamiento y, en la parte inferior un poco más gruesos, pero esta ligera diferencia puede ser debido al aumento en la severidad del enfriamiento en la cara inmediata de la banda inferior del caster, que produce una rápida solidificación, lo que encierra el cobre líquido permitiendo así el crecimiento de los granos columnares haciéndolos más anchos como se observa en la figuras 22 b), d) y f).

4.2.1 Efecto de la materia prima usando únicamente cobre ETP sobre porosidades y macroestructura de barra moldeada a 10.0 m/min.

Las imágenes de la figura 23 son de la barra de cobre obtenida a una velocidad de moldeo de 10.0 m/min con un promedio de 1.30% de CO y 10 psi de aire inyectado en la canal No. 2 con un contenido de 247 ppm de O₂; y la temperatura de colada del cobre líquido fue de 1123°C y la temperatura del agua de enfriamiento al caster de 36.2°C y presión constante de 5.6 bars y un flujo de 330 m³/hr. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 907°C.

45



a)

b)





d)



Fig. 23 Muestras del 2010 de barra de cobre moldeada a 10.0 m/min y con 10 psi de aire inyectado a la canal 2 y un contenido de oxígeno de 247 ppm: a) porosidad en sección transversal; b) macroestructura de sección transversal; c) porosidades vistas desde un corte longitudinal al centro de la barra (50%); d) macroestructura de vista longitudinal al 50%; e) porosidad observada al 25% de corte longitudinal y f) macroestructura vista longitudinalmente al 25% del ancho de la barra. Fotos tomadas con cámara fotográfica modelo Kodak C671.

En la barra del 2010 a una velocidad de moldeo de 10.0 m/min de la fig. 23, solo se observó porosidad en la sección transversal pero de menor dimensión y en los cortes longitudinales no se encontró ninguna porosidad en comparación con la muestra de barra a la misma velocidad pero del 2009 indicio de que la porosidad ha disminuido y las más notables diferencias han sido de igual manera la materia prima que solo fue con cátodo electrolítico, la presión y flujo fueron los mismos que de la barra de 9.0 m/min del 2010 de 5.6 bars y 330 m³/hr, pero con una temperatura del agua de enfriamiento de 36.2 °C en comparación con los 28.6°C y un ligero incremento en la temperatura del cobre líquido de 1118 a 1123°C, lo que pudiera haber afectado en esa porosidad encontrada solamente en el corte transversal.

Los granos columnares se ven muy parejos, centrados y delgados y esto se debe a un buen enfriamiento por las cuatro caras que conforman el molde de la barra, aunado a que la velocidad de moldeo fue a 10.0 m/min lo que reduce el tiempo de residencia dentro del moldeador y evita el crecimiento de los granos.

De todo lo anterior se desprende lo siguiente con respecto los efectos de las variables consideradas sobre la porosidad y la macroestructura de las barras de colada continua:

En cuanto al efecto de las materias primas es claro que la porosidad aumenta cuando se emplean mezclas de cátodos ETP y ESDE.

Los resultados obtenidos en este estudio sugieren que un incremento en la velocidad de moldeo provoca un incremento en la porosidad y cambios relativamente pequeños en la macroestructura.

Con respecto a la presión de inyección de aire, un incremento provoca un aumento en la porosidad.

El contenido de oxigeno disuelto no presento un efecto apreciable sobre la presencia de porosidad ni tampoco sobre la macroestructura

Finalmente y con respecto al efecto del flujo de agua de enfriamiento, un bajo flujo de esta provoca mayor cantidad de porosidad. La macroestructura cambia al variar el flujo de agua lo cual modifica la eficiencia del enfriamiento.

47

4.3 Tamaños de granos y óxidos de muestras de alambrones a diferentes concentraciones de oxígeno.

Para tener un orden en el análisis de las muestras, éstas se colocaron en forma ascendente de concentración de oxígeno para analizar el efecto que tiene el O₂ sobre el tamaño de grano y óxidos que interactúan con las diferentes impurezas de las materias primas, además de analizar otros parámetros operativos y también sus propiedades mecánicas que se verán más adelante.

4.3.1 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 225 ppm de O₂ moldeado a 10.5 m/min, obtenido usando una mezcla de cobre ETP y ESDE.

La primera muestra de alambrón es del rollo 15877 fabricado en el 2009 con el lote 627 ETP y lote ESDE 9900; que se presenta en la fig. 24a) con un tamaño de grano ASTM No. 6.9 y en la fig. 24b) se observan los óxidos. Esta muestra fue obtenida a una velocidad de moldeo de 10.5 m/min con un promedio de 1.48% de CO y 8 psi de aire inyectado en la canal No. 2 con un contenido de 225 ppm de O_2 ; y la temperatura de colada del cobre líquido fue de 1118°C y la temperatura del agua de enfriamiento al caster de 31.8°C y presión constante de 5.2 bars y un flujo de 311 m³/hr. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 942°C.



Fig. 24 Muestra de alambrón de cobre fabricados en noviembre del 2009 a una velocidad de moldeo de 10.5 m/min y con 8 psi de aire inyectado a la canal 2 y un contenido de oxígeno de 225 ppm: a) tamaño de grano No 6.9 ASTM; b) óxidos. 10X.

4.3.2 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 242 ppm de O_2 y moldeado a 9.5 m/min , obtenido usando una mezcla de cobre ETP y ESDE.

Las muestras de alambrones de los rollos 14812 y 14814 de la figura 25 se fabricaron con el lote 585 ETP y lote 9858 ESDE. A la izquierda de la Fig. 25 se presentan los granos con un tamaño ASTM No. 6.8 ambas y a la derecha se observan los óxidos. Estas muestras fueron obtenidas a una velocidad de moldeo de 9.5 m/min con un promedio de 1.58% de CO y 20 psi de aire inyectado en la canal No. 2 con un contenido de 242 ppm de O_2 ; y la temperatura de colada del cobre líquido fue de 1118°C y la temperatura del agua de enfriamiento al caster de 34.0°C y presión constante de 5.2 bars y un flujo de 312 m³/hr. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 952°C.



a) 14812

b) 14812



c) 14814

d) 14814

Fig. 25 Muestras de alambrones de cobre 2009 fabricados a una velocidad de moldeo de 9.5 m/min y con 20 psi de aire inyectado a la canal 2 y un contenido de oxígeno de 242 ppm: a) tamaño de grano No.6.8 ASTM del rollo 14812; b) óxidos del rollo 14812; c) tamaño de grano No.6.8 ASTM del rollo 14814 y d) óxidos del rollo 14814. 10X.

La muestras obtenidas en el 2009 son las que obtuvieron un tamaño de grano más grande (ASTM No. 6.8 y 6.9, figs. 24 y 25) y, se observan gran cantidad de óxidos aunque tienen el contenido de oxígeno más bajo (225 y 242 ppm), pero es de notar que estas muestras fueron producidas con mezcla de materias primas como son cátodo electrolítico y cátodo ESDE y aunque es importante recalcar que todos los rollos están dentro de norma en el análisis químico; el cátodo ESDE genera mayor cantidad de escoria durante la fusión y algunas impurezas pueden generar un retardo durante la recristalización; además de haber tenido una solidificación con baja presión (5.2 bars) y bajo flujo (312 m³/hr) de agua al caster y una velocidad de moldeo alta de hasta 10.5 m/min, aunado a la alta temperatura de salida del caster de 952° C, dando con esto un mayor tiempo para crecimiento de grano por la falta de un eficiente enfriamiento.

4.3.3 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con un contenido de O_2 de 247 ppm y moldeado a 10.0 m/min, obtenido usando únicamente cobre ETP.

A continuación se presentan las imágenes del rollo 12539 fabricado en 2010 únicamente con el lote 389 ETP como se presenta en la tabla 1. En la parte superior de la Fig. 26 se presenta la microestructura con un tamaño de grano promedio ASTM No. 7.9, en a) imagen de la periferia del alambrón y b) tomada al centro del alambrón. En la parte inferior se observan los óxidos, c) periferia y d) centro. Esta muestra fue obtenida a una velocidad de moldeo de 10.0 m/min con un promedio de 1.30% de CO y 10 psi de aire inyectado al cobre líquido en la canal No. 2 con un contenido de 247 ppm de O₂; y la temperatura de colada fue de 1123°C y la temperatura del agua de enfriamiento al caster de 36.2°C y presión constante de 5.6 bars y un flujo de 330 m³/hr. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 907°C.



a) Periferia





c) Periferia

d) centro

Fig. 26 Muestras del rollo 12539 con 247 ppm de oxígeno producidos en 2010 a una velocidad de moldeo de 10.0 m/min y con 10 psi de aire inyectado a la canal 2: imágenes del tamaño de grano No. 7.9 ASTM y óxidos. Micrografías a 10X.

En general, las muestras de alambrón del 2010 se nota un cambio significativo en el tamaño de grano, porque a diferencia de las muestras del 2009, el tamaño de grano fue más pequeño cambiando de un tamaño ASTM de 6.8 hasta 8.0 en condiciones dentro de especificación para entrega al cliente, como es el contenido de oxígeno principalmente entre los rangos de 180 – 320 ppm ya que, como se sabe el oxígeno reacciona con muchas de las impurezas, las cuales tienen sus más potentes efectos sobre las propiedades y recocido cuando son disueltas en la matriz de cobre pero también bajos contenidos de oxígeno usualmente son evitados debido a ser propenso a tener grietas en caliente, resultado de tener impurezas sin combinar y altos contenidos de oxígeno afectan la formabilidad del cobre. Ya en rangos más altos de oxígeno de 362 hasta 706 ppm de O_2 se obtuvieron tamaños de grano de 8.1 hasta 8.5 ASTM.

4.3.4 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 252 ppm de O_2 y moldeado a 9.0 m/min, obtenido usando únicamente cobre ETP.

Las micrografías de la fig. 27 son del rollo 12543 fabricado también con puro cátodo ETP del lote 389 pero obtenido después de un arranque de planta donde la temperatura del agua de enfriamiento fue menor con 28.6 ° C. En la parte superior se presenta el tamaño de grano ASTM No. 8.0 tanto de la periferia como del centro de la muestra (a y b respectivamente). Esta muestra fue obtenida a una velocidad de moldeo de 9.0 m/min con un promedio de 2.13% de CO y 8 psi de aire inyectado en la canal No. 2 con un contenido de 252 ppm de O_2 ; y la temperatura de colada del cobre líquido fue de 1118°C y presión constante de 5.6 bars y un flujo de 330 m³/hr en el sistema de enfriamiento. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 906°C.



a) Periferia







d) centro

Fig. 27 Muestras del rollo 12543 con 252 ppm de oxígeno a una velocidad de moldeo de 9.0 m/min y con 8 psi de aire inyectado a la canal 2: imágenes de tamaño de grano No. 8.0 ASTM y óxidos. Todas las micrografías fueron tomadas con 100 aumentos.

El tamaño de grano obtenido en el alambrón del rollo 12543 fue ASTM 8.0 (fig. 27), más fino que el del rollo 12539 (fig. 26) y las diferencias fueron que el rollo 12543 fue producido después de un arranque y aunque la presión y flujo de agua fueron los mismos, la temperatura del agua fue menor, con 28.6° C en comparación con los 36.2° C, también la temperatura del cobre líquido fue ligeramente más baja con 1118° C en lugar de los 1123°C y el contenido de oxígeno un poco más alto de 247 a 252 ppm y la última diferencia es que se moldeo a 9.0 m/min en vez de los 10.0 m/min del rollo 12539. Todos estos puntos son propicios para ir reduciendo el tamaño de grano promedio de 7.9 a 8.0 ASTM simplemente porque las condiciones de solidificación y conformado fueron con un enfriamiento más severo, es decir, en general temperaturas más bajas tanto de agua como de las soluciones.

4.3.5 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 265 ppm de O₂ y moldeado a 11.0 m/min, obtenido usando únicamente cobre ETP.

El rollo 12860 fue fabricado solamente con el lote 397 de la planta de refinería y en la Fig. 28, parte superior, se presenta el tamaño de grano ASTM No. 8.0 tanto de la periferia a), como del centro de la muestra b), y los óxidos se ven en c)periferia y d)centro. Esta muestra fue obtenida a una velocidad de moldeo de 11.0 m/min con un promedio de 1.37% de CO y 4 psi de aire inyectado en la canal No. 2 con un contenido de 265 ppm de O_2 ; y la temperatura de colada del cobre líquido fue de 1115°C y la temperatura del agua de enfriamiento al caster de 34.1°C y presión constante de 5.6 bars y un flujo de 330 m³/hr. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 915°C.





c) Periferia

d) centro

Para la muestra del rollo 12860 producido a una velocidad de moldeo de 11.0 m/min (velocidad alta), también se obtuvo un tamaño de grano ASTM 8.0 igual que el que se obtuvo con una velocidad baja de moldeo de 9.0 m/min y esto es reflejo de que durante el proceso de deformación el tiempo que se tiene para la recristalización y crecimiento de grano es menor, por ende la obtención de un grano más fino a pesar de manejar una alta velocidad de moldeo, e independientemente de contar con la misma presión (5.6 bars) y el mismo flujo (330 m³/hr) de agua, este material solo se fabricó con cátodo ETP (ver tabla 1) y, el contenido de oxígeno fue ligeramente más alto, conteniendo 265 ppm de O_2 , y la temperatura del cobre líquido fue tres grados más baja (1115° C).

Fig. 28 Muestras del rollo 12860 con 265 ppm de oxígeno a una velocidad de moldeo de 11.0 m/min con 4 psi de inyección de aire a la canal 2: imágenes de tamaño de grano No.8 ASTM y óxidos. Todas las micrografías fueron tomadas con 100X.

4.3.6 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 291 ppm de O_2 y moldeado a 10.2 m/min, obtenido usando únicamente cobre ETP.

El rollo 12788 fue fabricado solamente con el lote 396 electrolítico, en la Fig. 29 se presenta el tamaño de grano ASTM No. 8.0 de la periferia y el centro de la muestra. La muestra fue obtenida a una velocidad de moldeo de 10.2 m/min con un promedio de 1.98% de CO y sin inyección de aire en la canal No. 2 con un contenido de 291 ppm de O₂; y la temperatura de colada del cobre líquido fue de 1120°C y la temperatura del agua de enfriamiento al caster de 33.0°C y presión constante de 5.6 bars y un flujo de 329 m³/hr. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 926°C.



a) Periferia

b) centro



c) Periferia

d) centro

Fig. 29 Muestra del rollo 12788 con 291 ppm de oxígeno a una velocidad de moldeo de 10.2 m/min sin inyección de aire a la canal 2: imágenes del tamaño de grano No. 8.0 ASTM y óxidos. Todas las micrografías fueron tomadas con 100 aumentos.

4.3.7 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 362 ppm de O₂ moldeado a 9.0 m/min, obtenido usando únicamente cobre ETP.

Las siguientes imágenes (Fig. 30) son del rollo 12784 fabricado también con el lote 396 ETP. En la parte superior se presenta el tamaño de grano ASTM No. 8.2 tanto de la periferia como del centro de la muestra. Esta muestra fue obtenida a una velocidad de moldeo de 9.0 m/min con un promedio de 1.86% de CO sin inyección de aire en la canal No. 2 con un contenido de 362 ppm de O₂; y la temperatura de colada del cobre líquido fue de 1113°C y la temperatura del agua de enfriamiento al caster de 31.8°C y presión constante de 5.6 bars y un flujo de 331 m³/hr. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 944°C.



a) Periferia

b) centro



c) Periferia

d) centro

Fig. 30 Muestras del rollo 12784 con 362 ppm de oxígeno a una velocidad de moldeo de 9.0 m/min sin inyección de aire a la canal 2: imágenes del tamaño de grano No. 8.2 ASTM y óxidos. Todas las micrografías fueron tomadas con 100 aumentos.

4.3.8 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 401 ppm de O₂ moldeado a 9.0 m/min, obtenido usando únicamente cobre ETP.

El rollo 12781 fue fabricado únicamente con el lote 396 electrolítico, en la Fig. 31 se presenta el tamaño de grano ASTM No. 8.1 de la periferia y el centro de la muestra. La muestra fue obtenida a una velocidad de moldeo de 9.0 m/min con un promedio de 1.86% de CO y sin inyección de aire en la canal No. 2 con un contenido de 401 ppm de O₂; y la temperatura de colada del cobre líquido fue de 1117°C y la temperatura del agua de enfriamiento al caster de 30.1°C y presión constante de 5.6 bars y un flujo de 331 m³/hr. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 952°C.





c) Periferia

d) centro

Fig. 31 Muestras del rollo 12781 con 401 ppm de oxígeno a una velocidad de moldeo de 9.0 m/min sin inyección de aire a la canal 2: imágenes de tamaño de grano No. 8.1 ASTM y óxidos. Todas las micrografías fueron tomadas con 100 aumentos.

4.3.9 Tamaño de grano y óxidos en alambrón con 564 ppm de O₂ moldeado a 9.0 m/min, obtenido usando únicamente cobre ETP.

Las siguientes imágenes (Fig. 32) son del rollo 12775 fabricado con el lote 396 ETP. En la parte superior se presenta el tamaño de grano ASTM No. 8.4 tanto de la periferia como del centro de la muestra. Esta muestra fue obtenida a una velocidad de moldeo de 9.0 m/min con un promedio de 1.86% de CO sin inyección de aire en la canal No. 2 con un contenido de oxígeno alto de 564 ppm; y la temperatura de colada del cobre líquido fue de 1117°C y la temperatura del agua de enfriamiento al caster de 30.1°C y presión constante de 5.6 bars y un flujo de 331 m³/hr. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 952°C.



a) Periferia



b) centro



c) Periferia

d) centro

Fig. 32 Muestras del rollo 12775 con 564 ppm de oxígeno a una velocidad de moldeo de 9.0 m/min sin inyección de aire a la canal 2: imágenes del tamaño de grano No. 8.4 ASTM y óxidos. Todas las micrografías fueron tomadas con 100 aumentos.

4.3.10 Tamaño de grano y óxidos de alambrón con 706 ppm de O₂ moldeado a 9.0 m/min, obtenido usando únicamente cobre ETP.

El rollo 12777 fue fabricado únicamente con el lote 396 electrolítico, en la Fig. 33 se presenta el tamaño de grano ASTM No. 8.5 de la periferia y el centro de la muestra. La muestra fue obtenida a una velocidad de moldeo de 9.0 m/min con un promedio de 1.86% de CO y sin inyección de aire en la canal No. 2 con un contenido muy alto de oxígeno de 706 ppm; y la temperatura de colada del cobre líquido fue de 1117°C y la temperatura del agua de enfriamiento al caster de 30.1°C y presión constante de 5.6 bars y un flujo de 331 m³/hr. La temperatura de la barra a la salida del caster fue de 952°C.



a) Periferia

b) centro



c) Periferia

d) centro

Fig. 33 Muestras del rollo 12777 con 706 ppm de oxígeno a una velocidad de moldeo de 9.0 m/min sin inyección de aire a la canal 2: imágenes del tamaño de grano No. 8.5 ASTM y óxidos. Todas las micrografías fueron tomadas con 100 aumentos.

De las muestras a partir de 291 ppm de oxígeno hasta 706 ppm, no se inyecto aire en el cobre líquido debido a que estas muestras se obtuvieron al inicio de un arranque de planta en donde se inició con alto contenido de oxígeno y el objetivo era disminuir la concentración de O₂ para meterlo en rango con un valor promedio de 250 ppm.

En la muestra del rollo 12788 de la fig. 29 aún se tiene un tamaño de grano ASTM de 8.0 y óxidos en muy poca cantidad, pero a partir de una concentración de oxígeno de 362 ppm hasta 706 ppm (figs. 30, 31, 32 y 33), va aumentando el tamaño ASTM a 8.1, 8.2, 8.4 y 8.5 respectivamente como se observa en la gráfica 1. De igual forma la cantidad de óxidos se va incrementando con el aumento en el contenido de oxígeno el cual reacciona con las impurezas de la materia prima y hay que notar que como solamente se utilizó cátodo de la electrorefineria, los óxidos fueron aumentando pero la cantidad no fue tan grande a diferencia de cuando se utilizó mezclas de cátodos ETP y ESDE, debido a que éste último genera mayor cantidad de escoria y por ende al aumentar el contenido de oxígeno, la cantidad de óxidos hubiera sido en mayor proporción que las de las muestras de los rollos 15877 (fig. 24), 14812 y 14814 (fig. 25).

Una porción del diagrama binario oxígeno – cobre, muestra que en el eutéctico el último líquido a solidificar puede contener 0.39% de oxígeno a pesar de que la fusión inicial puede contener 100 ppm de oxígeno (0.01%). Sin embrago las inclusiones de óxido cuproso (Cu₂O) pueden ser mas predominantes en el moldeo (líquido rico en oxígeno debido a la lenta difusión) y podría también estar presente en las fronteras de grano.

Para evitar las inclusiones de Cu_2O , la clave es adicionar elementos que combinen con oxígeno disuelto (para formar óxidos con energías libres más bajas que el del Cu_2O). En la gráfica 1 se resume el comportamiento del tamaño de grano ASTM contra el contenido de oxígeno en las muestras de alambrón.



Gráfico 1. Resultados de tamaño de grano en alambrones a diferentes concentraciones de O₂.

Cabe subrayar que los tamaños de grano pequeños, del orden de 6.8 ASTM fueron obtenidos con mezclas de cátodos ETP y ESDE así como bajo flujo de agua de enfriamiento, lo cual aparentemente fue la causa del comportamiento que se observa en el Grafico 1 ya que aparentemente como resultado de utilizar solamente cátodo ETP e incrementando el flujo de agua, se obtuvieron tamaños de grano por encima de 7.9 ASTM. Por encima de las 350 ppm de oxígeno el tamaño de grano se refina aun mas, sin embargo el contenido máximo permitido por la norma es de 550 ppm.

De todo lo anterior se desprende lo siguiente con respecto a los efectos de las variables consideradas sobre los tamaños de grano y los óxidos en el alambrón:

En cuanto al efecto de las materias primas es claro que el tamaño de grano se tiene más grueso cuando se emplean mezclas de cátodos ETP y ESDE y la cantidad de óxidos aumenta considerablemente, a diferencia de utilizar solamente cátodo ETP.

Los resultados obtenidos en este estudio sugieren que un incremento en la velocidad de moldeo provoca una reducción relativamente pequeña en tamaño de grano y no afecta aparentemente al contenido de óxidos.

Con respecto a la presión de inyección de aire, esta afecta al tamaño de grano al modificar el contenido de oxigeno, afectando también a la cantidad de óxidos, la cual aumenta al incrementar la inyección.

El contenido de oxigeno disuelto tiene un efecto apreciable sobre el tamaño de grano. Un incremento en la cantidad de oxigeno disuelto provoca un refinamiento del grano. Un incremento en oxigeno disuelto incrementa la cantidad de óxidos.

Finalmente y con respecto al efecto del flujo de agua de enfriamiento, los resultados analizados no proporcionan elementos de juicio suficientes para establecer alguna tendencia con respecto al tamaño de grano. Sin embargo la lógica indicaría que una macroestructura de solidificación más burda, obtenida con bajo flujo de agua, generaría una microestructura más gruesa en el alambrón y viceversa.

La cantidad de óxidos no se ve afectada por el flujo de agua.

4.4 Propiedades mecánicas de los alambrones y los tamaños de granos.

Los ensayos que se realizaron a las muestras de alambrón de cobre para determinar sus propiedades mecánicas fueron el de tensión y dureza Rockwell F.

De la prueba de tensión en los alambrones de cobre se obtuvieron los resultados de la resistencia máxima a la tensión, esfuerzo de fluencia y porcentaje de elongación como se muestra en las figuras 33 y 34.



Fig. 33 se presentan la gráfica común del ensayo de tensión para la muestra con 242 ppm de O₂ (rollo 14812).



Fig. 34 se presentan la gráfica común del ensayo de tensión para la muestra con alto contenido de O_2 de 401 ppm (rollo 12781).

En la tabla 3 se presentan los resultados de las pruebas mecánicas realizadas y el tamaño de grano en la escala ASTM de acuerdo al orden ascendente de contenido de oxígeno en las muestras de alambrón de cobre.

#	Oxígeno	Tensión	Esf. Fluencia	Elongación	Dureza	Tamaño de
ROLLO	(ppm)	(kg/mm2)	(kg/mm2)	%	HRF	grano ASTM
15877	225.00	22.90	16.50	40.80	49.70	6.50
14812	242.00	22.80	14.79	42.80	50.10	6.60
14814	242.00	22.70	14.18	42.80	50.41	6.50
12539	247.00	22.60	16.23	39.60	49.04	7.90
12543	252.00	22.90	15.71	42.00	49.22	8.00
12860	265.00	23.10	16.55	40.00	50.82	8.00
12788	291.00	23.10	16.59	40.00	51.08	8.00
12784	362.00	23.40	16.98	40.00	51.50	8.20
12781	401.00	23.50	16.76	40.00	52.45	8.10
12775	564.00	23.70	16.59	40.00	53.77	8.40
12777	706.00	24.00	17.63	40.00	54.65	8.50

Tabla 3. Se muestran los alambrones estudiados en orden ascendente de contenido de oxígeno y el resultado de sus propiedades mecánicas y tamaños de grano ASTM.

En los resultados de las propiedades mecánicas se observó que en los valores medios de concentración de oxígeno (225 a 247 ppm) la resistencia máxima a la tensión osciló entre 22.6 y 22.9 kg/mm², pero a partir de 252 hasta los 706 ppm de O₂, se observa la tendencia de irse incrementando, por el efecto que tiene el oxígeno de endurecimiento afectando su formabilidad en los subsecuentes procesos. La dureza aumentó al ir elevando el contenido de oxígeno disuelto por las mismas razones antes mencionadas y por ende puede ser atribuido al endurecimiento por deformación en el tren de laminación.

Respecto al esfuerzo de fluencia, los fluctuaron entre 14.18 y 17.13 kg/mm² y en la elongación prácticamente fue consistente a partir de 265 hasta 706 ppm de oxígeno obteniendo un valor de 40 % de elongación en todas estas muestras.

En la gráfica 2 se resume el comportamiento de las propiedades mecánicas y la tendencia del tamaño de grano en las muestras analizadas de los alambrones de

cobre de acuerdo al contenido de oxígeno. En el lado izquierdo esta gráfica se tiene la escala de la prueba de dureza Rockwell F (HRF) y el porcentaje de elongación; del lado derecho están las escalas de los resultados de tensión máxima y fluencia en kilogramos por milímetro cuadrado (kg/mm²) así como el tamaño de grano en la escala ASTM.



Gráfico 2. Resultados de propiedades mecánicas y tamaño de grano versus concentración de O2.

Las propiedades mecánicas pueden ser grandemente influenciadas por inclusiones, las cuales pueden incrementar el esfuerzo. No hay un grupo de patrón para este efecto, pero algunas propiedades son más sensibles a la presencia de inclusiones que otras. La elongación o reducción en área es generalmente modificada más significativamente que la fuerza máxima a la tensión. Como un resultado, las especificaciones de ductilidad, esfuerzo máximo a la tensión y dureza son más comunes que el módulo elástico y el esfuerzo de fluencia en los índices de control de calidad en productos por colada continua.

De todo lo anterior se desprende lo siguiente con respecto a los efectos de las variables consideradas sobre las propiedades mecánicas del alambrón:

En cuanto al efecto de las materias primas cuando se emplean mezclas de cátodos ETP y ESDE se provoca una disminución en la resistencia máxima a la tensión, el esfuerzo de fluencia y la dureza, así como, un incremento en la elongación.

Un incremento en el contenido de oxígeno disuelto tiende a aumentar la resistencia máxima a la tracción, la tensión de fluencia, la dureza, y disminuye la elongación.

Finalmente la información disponible no permite identificar algún efecto del resto de las variables sobre las propiedades mecánicas del alambrón.

5.0 Conclusiones.

En cuanto al efecto de las variables analizadas sobre las características de las barras de colada continua los resultados obtenidos en este estudio sugieren lo siguiente:

- Referente al efecto de las materias primas es claro que la porosidad aumenta cuando se emplean mezclas de cátodos ETP y ESDE.
- Un incremento en la velocidad de moldeo provoca un incremento en la porosidad y cambios relativamente pequeños en la macroestructura.
- Un incremento a la presión de inyección de aire provoca un aumento en la porosidad.
- El contenido de oxígeno disuelto no presentó un efecto apreciable sobre la presencia de porosidad ni tampoco sobre la macroestructura.
- Con respecto al efecto del flujo de agua de enfriamiento, un bajo flujo de ésta provoca mayor cantidad de porosidad. La macroestructura cambia al variar el flujo de agua lo cual modifica la eficiencia del enfriamiento.

Respecto a los efectos de las variables consideradas sobre los tamaños de grano y los óxidos en el alambrón se tiene lo siguiente:

- El efecto de las materias primas es claro, ya que el tamaño de grano se tiene más grueso cuando se emplean mezclas de cátodos ETP y ESDE y la cantidad de óxidos aumenta considerablemente, a diferencia de utilizar solamente cátodo ETP.
- Los resultados obtenidos en este estudio sugieren que un incremento en la velocidad de moldeo provoca una reducción relativamente pequeña en tamaño de grano y no afecta aparentemente al contenido de óxidos.
- Con respecto a la presión de inyección de aire, esta afecta al tamaño de grano al modificar el contenido de oxigeno, afectando también a la cantidad de óxidos, la cual aumenta al incrementar la inyección.
- El contenido de oxigeno disuelto tiene un efecto apreciable sobre el tamaño de grano. Un incremento en la cantidad de oxigeno disuelto provoca un refinamiento del grano. Un incremento en oxígeno disuelto incrementa la cantidad de óxidos.
- En el efecto del flujo de agua de enfriamiento, los resultados analizados no proporcionan elementos de juicio suficientes para establecer alguna tendencia con respecto al tamaño de grano. Sin embargo la lógica indicaría que una macroestructura de solidificación más burda, obtenida con bajo flujo de agua, generaría una microestructura más gruesa en el alambrón y viceversa.
- La cantidad de óxidos no se ve afectada por el flujo de agua.

De los efectos de las variables consideradas sobre las propiedades mecánicas del alambrón se deduce lo siguiente:

- Concerniente al efecto de las materias primas cuando se emplean mezclas de cátodos ETP y ESDE se provoca una disminución en la resistencia máxima a la tensión, esfuerzo de fluencia y la dureza, así como, un incremento en el porcentaje de elongación.
- Un incremento en el contenido de oxígeno disuelto tiende a aumentar la resistencia a la tracción, la tensión de fluencia y la dureza y, a su vez disminuye la elongación.
- Finalmente la información disponible no permite identificar algún efecto del resto de las variables sobre las propiedades mecánicas del alambrón.

- The Wire Association International. "Nonferrous Wire Handbook", Volume
 Principles and Practice, October 1995, Inc. Guilford, Connecticut, USA, págs. 183-192.
- Biswas, A. K.: "El Cobre, Metalurgia Extractiva", Editorial Limusa, 1993, págs.:363-397.
- 3) ASM International Handbook, "Casting", Volume 15, Chapter: Continuos Casting, 1992, USA, págs.: 687 -696.
- Pops, Horace: "Metallurgy and Technology of Commercial Copper Electrical Conductor Wire", Minerals, Metals and Materials Society, 1996, págs.: 43-61.
- Pops, Horace: "Effects of Oxigen Concentration on the Recrystallization Behavior of Copper Wire", Wire Journal International, Mayo, 1994, págs.: 70-83.
- 6) Torres, Mary; Cabello, Sandra: "Correlación Esfuerzo de Fluencia-Microestructura a Temperatura Ambiente de un Cobre Puro Proveniente de Laminación en Caliente", Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2009, págs.: 193-203.
- Muirhead, J; Cawley, A.: "Quantitative Aspects of Grain Size Measurement", Materials Science and Technology, Vol. 16, October 2000, págs.:1160-166.
- Torres Rodríguez, M.: "Comportamiento del Esfuerzo de Fluencia de un Cobre Puro Laminado", 8º Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, Octubre 2007.

- Askeland, Donald R. "Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Capitulo 6, International Thomson Editores, Universidad de Missouri, 1998, págs.:130– 168.
- 10) Avner, Sidney H.: "Introducción a la Metalurgia Física", Editorial MacGraw-Hill, México, 1997, págs.:115-129.
- 11) ASM International Handbook, "Metallography and Microestructures", Volume 9, USA, 2004, págs.:775 778.
- Weidmann, Elisabeth, Guesnier, Anne "Metallographic and preparation of copper and copper alloys", Struers A/S, <u>www.struers.com</u> (consultado el 22 de febrero del 2011).
- 13) "Standard Specification for Copper Rod Drawing Stock for Electrical Purposes", Standard B 49 08a, ASTM International, Philadelphia, PA, Diciembre, 2008, págs.:1-7.
- 14) "Standards Test Methods for Determining Average Grain Size E-118-88, ASTM International, Philadelphia PA, October, 1988, págs.:862-887.
- "Tentative Methods for Estimating the Average Grain Size of Wrought Copper and Copper-Based Alloys", Standard E-79-49T, Philadelphia PA, 1949. págs.:625-628.

Anexo 1

El análisis completo de los elementos que contiene el alambrón como impurezas residuales son los siguientes (Norma ASTM B- B49-08^a en su apartado 5 de la tabla 1 en partes por millón):

Pb	5	ppm máx.	As	5	ppm máx.	Sb	4	ppm máx.
Bi	1	ppm máx.	Se	2	ppm máx.	Те	2	ppm máx.
Ag	25	ppm máx.	S	15	ppm máx.	Fe	10	ppm máx.
Ni	10	ppm máx.	O ₂	100 a 650) ppm	Cu	99.90	%

(Cd, Co, Cr, Mn, P, Sn, Zn son otros elementos que no los marca la norma B-49-8^a pero que también se analizan en el laboratorio central del complejo metalúrgico).

Anexo 2

Nombre de los defectos clásicos nombrados en los reventones durante el estirado al momento de realizar las fractografías:

<u>"Macroporosidad"</u>: porosidad desde la barra moldeada.

<u>"Inclusión Presente"</u>: puede ser también por porosidad en la barra o partículas metálicas adheridas al alambrón por desprendimientos de los rodillos H13 de laminación ó por desprendimiento de refractario de las canales, cuchara de moldeo etc, que se puedan ir en el moldeo y que esto también puede provocar el siguiente defecto:

"Inclusión Ausente": reventón por hueco.

<u>"Copa-Cono"</u>: causado por desalineación de los dados o por baja resistencia a la tensión.