

## **IMPUREZAS EN COBRE CATÓDICO: ESTUDIO DE SU INFLUENCIA EN LA DUCTILIDAD DE ALAMBONES Y DESARROLLO DE ENSAYOS MECÁNICOS SENSIBLES A TALES IMPUREZAS**

**C.G. Camurri<sup>(1)</sup>, C.A. Carrasco<sup>(1)</sup>, J.A. Pagliero<sup>(2)</sup> y S. Albrecht<sup>(1)</sup>**

(1) Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Concepción, CHILE.

(2) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, CHILE.

E-mail (autor de contacto): ccamurri@udec.cl

### **RESUMEN**

*Una de las características relevantes del cobre catódico es su concentración de impurezas ya que de ellas dependen propiedades mecánicas fundamentales del material como su ductilidad. La certificación de la concentración de las impurezas en los cátodos de cobre se realiza mediante análisis químicos y por medio de ensayos mecánicos a alambres obtenidos por fusión de los cátodos y colada y posterior trefilación de los alambres resultantes. Los ensayos clásicos para determinar la ductilidad de los alambres muestran que no existe una relación clara entre la concentración de impurezas en los cátodos y la ductilidad resultante en los alambres, desconociéndose cual o cuales de esas impurezas son las causantes de sus fracturas prematuras. Así, es común encontrar cátodos con altos niveles de impurezas que resultan en alambres altamente dúctiles o notorias diferencias de ductilidad medidas por diferentes laboratorios en alambres de cobre provenientes de los mismos cátodos. Adicionalmente, los ensayos mecánicos utilizados en la actualidad no son capaces de discriminar diferencias de ductilidad en los alambres de cobre asociadas a variaciones de impurezas del orden de las ppm a nivel de cátodos.*

*Con el objetivo de contribuir a aclarar las incongruencias anteriormente señaladas, en el presente trabajo se colaron lingotillos de cobre catódico de 20 mm de diámetro los que se trefilaron a alambres de 8 mm de diámetro. Tanto a los cátodos como a los lingotillos se les determinó su composición química mediante fluorescencia de RX y, en el caso del oxígeno, mediante un equipo LECO. Para este elemento se obtuvo para los cátodos y lingotillos valores promedios de 20 ppm y 364 ppm respectivamente. Luego se diseñó una nueva geometría de probeta de tracción, con un diámetro de trabajo y longitud de referencia de 5 y 10 mm respectivamente, la que permite una notoria mejor discriminación del efecto de las impurezas en la ductilidad de los alambres. Ensayos de tracción a probetas obtenidas de los cátodos y la observación y análisis de sus superficies de fractura mediante SEM y EDS revelan que en estos el oxígeno y el azufre son los principales elementos deletéreos desde el punto de vista de la ductilidad. En lo que respecta a los alambres sería sólo el oxígeno, incorporado durante la fusión de los cátodos y colada de los lingotillos, el causante de su pérdida de ductilidad. Las otras impurezas no tendrían mayor influencia en la ductilidad de los alambres de cobre.*

**Tópico 2:** Materiales Metálicos

**Palabras clave:** cobre catódico, impurezas, alambre, ductilidad.

## 1. INTRODUCCIÓN

El cobre catódico es el material base para la elaboración de alambres destinados a usos eléctricos. En tal sentido el nivel máximo de sus impurezas se encuentra estandarizado por ejemplo por las normas ASTM B115 o sus equivalentes 1978-1998, siendo para cátodos grado A la máxima concentración total de impurezas admisible de 132 ppm, de las cuales 100 corresponden al contenido máximo de oxígeno, como puede apreciarse en tabla 1[1]. Esas concentraciones máximas de impurezas aceptables a nivel de cátodos obedecen más a condiciones propias de la operación de las refinерías de cobre o a las crecientes restricciones de tipo medioambiental más que a problemas reales de falta de ductilidad durante la trefilación de los alambres de cobre. Lo anteriormente señalado se corrobora al notar de la tabla 1 que para los alambres de cobre catódico de 8 mm de diámetro obtenidos por colada continua el nivel máximo de impurezas admisible es notoriamente superior a su equivalente a nivel de cátodos.

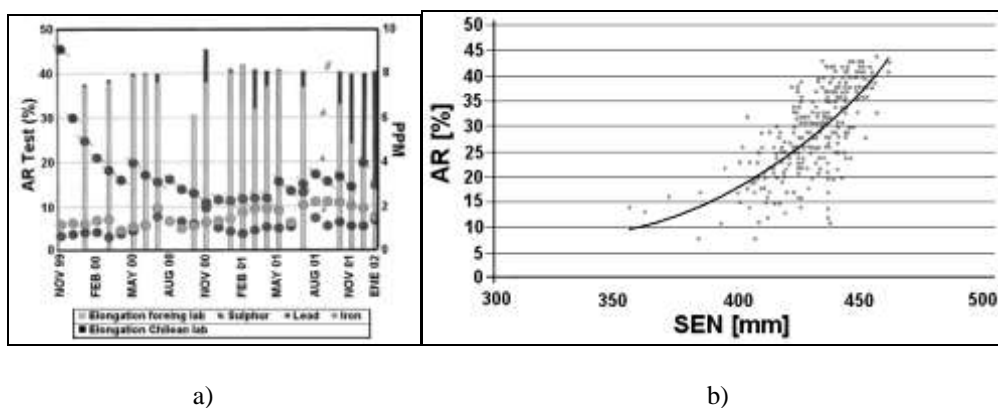
**Tabla 1.** Nivel de impurezas aceptables para cátodos de cobre grado A y para alambres de cobre de 8 mm.

Impureza	Cobre Catódico		Alambres de Cobre
	Norma Internacional (max. ppm – LME)	Norma Codelco (max. ppm – Chile)	8 mm diámetro (max ppm)
Selenio (Se)	0,5	0,01	2,0
Telurio (Te)	1,0	0,05	2,0
Bismuto (Bi)	0,1	0,005	1,0
Antimonio (Sb)	0,5	0,02	4,0
Arsenico (As)	0,5	0,005	5,0
Estaño (Sn)	10	1,8	Sin información
Plomo (Pb)	0,1	0,01	5,0
Fierro (Fe)	3,0	3,4	10,0
Niquel (Ni)	2,0	0,19	Sin información
Azufre (S)	12,0	3,4	15,0
Plata (Ag)	10,0	0,22	25,0
Oxígeno (O)	100,0	10	500,0

Desde hace más de una veintena de años se conoce el efecto deletéreo que impurezas tales como selenio, bismuto, antimonio, plomo, oxígeno y otras, en forma individual y en concentraciones superiores a las que tiene el cobre catódico [2-5], producen en la ductilidad alambres y planchas de cobre. Por ejemplo, el bismuto en concentraciones por sobre las 20 ppm produce una severa fragilidad en el cobre, manifestada por una pérdida de cohesión de la matriz al segregar preferentemente a los límites de grano. Similar efecto producen el antimonio y el plomo, al ser prácticamente insolubles a temperatura ambiente en el cobre y quedar por tanto segregados en los límites de grano. Respecto del oxígeno, contenidos por sobre 36 ppm producen segregación de óxido cuproso a los límites de grano, disminuyendo la ductilidad del cobre. Sin embargo, cuando una mayor concentración de oxígeno, 175 a 450 ppm, va acompañada de presencia de otras impurezas, se produce un efecto benéfico asociado a la presencia del oxígeno ya que controla las reacciones gaz-metal durante la fusión, forma óxidos insolubles con las otras impurezas e induce un menor tamaño de grano durante la recristalización del cobre cuando se lamina de tochos a alambres para su posterior trefilación [6]. Por otro lado si los contenidos de oxígeno en el cobre exceden las ~500 ppm, el excedente que no formó óxidos con las otras impurezas segrega a los límites de grano bajo la forma de óxido cuproso, causando severos problemas de falta de ductilidad

durante el trefilado de los alambres [6-8]. Sin embargo para los contenidos totales las impurezas presentes en el cobre catódico señalados en la tabla 1, no existen estudios concluyentes ni experimentales ni menos teóricos que muestren el efecto de las mismas en la ductilidad de los alambres de cobre.

En la actualidad la caracterización y certificación del contenido de impurezas en el cobre catódico producido en Chile se realiza mediante análisis químico, por lo general en las propias refinерías y mediante ensayos mecánicos efectuados en laboratorios del extranjero tales como el test de alargamiento rápido (AR) y el test de alargamiento del resorte (SEN), a alambres obtenidos por fusión de los cátodos, colada continua de alambrones, trefilación de alambres y posterior recocido a 270°C. Los resultados de los análisis químicos y de los ensayos mecánicos realizados en diferentes laboratorios muestran que no existe una correlación clara entre el nivel de impurezas presente en los cátodos y la ductilidad de los alambres resultantes, desconociéndose cual o cuales de las impurezas presentes son la causa de fracturas prematuras durante la trefilación de alambres de cobre. De ese modo es frecuente encontrar cátodos con altos niveles de impurezas que se traducen en alambres altamente dúctiles, como lo muestra la figura 1-a, y también la situación inversa, es decir, que de cátodos extra puros se obtengan alambres poco dúctiles e incluso frágiles. También, los resultados mecánicos a alambres obtenidos de un mismo cátodo y efectuados por diferentes laboratorios pueden mostrar importantes diferencias en los resultados entregados. Finalmente poca o ninguna correlación se obtiene entre los datos de los dos ensayos mecánicos, AR y SEN, que en principio debieran medir la misma propiedad, ductilidad de los alambres de cobre, ver figura 1-b [9].

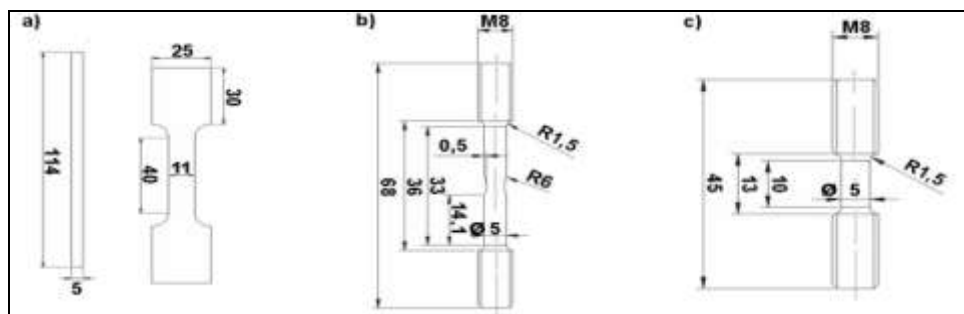


**Figura 1.** a) Resultados de ductilidad de alambres en función del contenido de impurezas. B) Correlación entre resultados de los tests de alargamiento, rápido (AR) y del resorte (SEN).

Todo lo anteriormente señalado permite concluir que, desde el punto de vista de la trefilabilidad de sus alambrones derivados, se desconoce cual debe ser la concentración máxima de impurezas admisible a nivel de cobre catódico. Más aún, los ensayos mecánicos utilizados actualmente, AR y SEN, no permiten discriminar diferencias de ductilidad en los alambres de cobre asociadas a diferencias de concentración de sus impurezas del orden de las ppm. En tal sentido los objetivos del presente trabajo, en el marco de un proyecto de investigación en curso, son los de determinar cuales de las impurezas presentes producen realmente pérdida de ductilidad en los alambres de cobre y el de desarrollar algún ensayo mecánico simple con la sensibilidad suficiente como para poder asociar variaciones de ductilidad a cambios a nivel de ppm en las impurezas contenidas en el cobre.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material de entrada para nuestra investigación es cobre catódico grado A proveniente de refineras chilenas, de espesores variando entre 5 y 8 mm el cual fue analizado química y mecánicamente, extrayendo muestras en a lo largo de las diagonales de los cátodos, en concordancia con la norma internacional ASTM B115. Una vez analizados los cátodos, las muestras se fundieron en un horno de inducción bajo una atmósfera protectora de nitrógeno y con carbón seco en la superficie del baño, para ser coladas en un molde permanente de acero inoxidable obteniéndose lingotillos de cobre de 27 mm de diámetro y 100 mm de alto. Posteriormente los lingotillos fueron trefilados en tres matrices hasta obtener alambrones de cobre de 8 mm de diámetro, a los cuales se les efectuó también análisis mecánicos y químicos utilizando fluorescencia de rayos X y, para el control del oxígeno, un analizador LECO. Los tests mecánicos consisten en ensayos de tracción a probetas, de tres diferentes formas y dimensiones en el caso de los cátodos para encontrar el mejor diseño que permita discriminar pequeñas diferencias de ductilidad asociadas a variaciones de concentración de impurezas a nivel de ppm. Las tres formas de probeta identificadas como estándar, estándar con estricción y de longitud referencia reducida se muestran en figura 2.



**Figura 2.** Tres diferentes diseños de probetas para ensayos de tracción. a) estándar, b) estándar con cuello, c) de longitud de referencia reducida.

En los ensayos de tracción de los alambrones de 8 mm se utilizó el diseño de probeta correspondiente al de figura 2-c ya que resultó ser el más discriminante desde el punto de vista de la ductilidad. Las probetas se recocieron previamente a 270°C por 10 minutos tal y como se efectúa en los AR y SEN tests. Todos los ensayos de tracción se realizaron en una máquina INSTRON a una velocidad de deformación de  $10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ , reportándose el porcentaje de alargamiento a la fractura como predictor de la ductilidad.

Finalmente, las superficies de fractura de las probetas fracturadas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía por dispersión de energía (EDS) para determinar los focos que pudieron generarse durante los ensayos de tracción y en los cuales pudieran localizarse las impurezas causantes de las fracturas.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Análisis Químico

Los resultados de composición química de los cátodos de cobre y de los alambrones son similares, a excepción del oxígeno, incorporado durante la fusión de los cátodos y colada de los lingotillos de cobre, tal como se aprecia en la tabla 2 (el cátodo fue seccionado horizontalmente y muestreado en las zonas superior, media e inferior) .

**Tabla 2.** Composición química en cátodos y alambrones.

Medida Número	O en Cobre catódico			O en Alambión
	Zona inferior	Zona media	Zona superior	
1	26	61	21	360
2	26	79	18	368
Promedio	26	70	20	364

Elemento	ppm
Fe	≤ 2
Pb	≤ 2
As	≤ 0.2
Sb	≤ 0.2
Bi	≤ 0.05
S	≤ 25

### 3.2 Mecánicos en cátodos de cobre

Del cátodo de cobre se maquinaron probetas de tracción de las formas y dimensiones indicadas en la figura 2 de modo de poder determinar el mejor diseño capaz de discriminar pequeñas variaciones de ductilidad en los ensayos de tracción correspondientes. La tabla 3 muestra las longitudes de referencia  $L_0$  y los porcentajes de alargamiento a la fractura obtenidos para los tres diseños de probeta traccionadas.

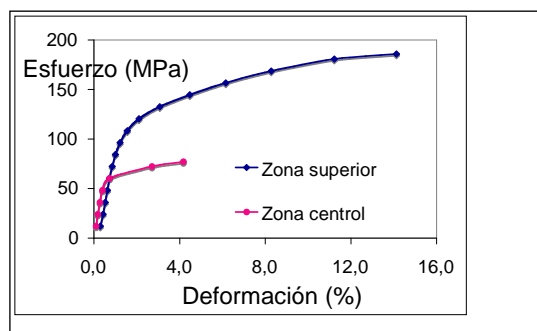
**Tabla 3.** Longitud de referencia y alargamiento a la fractura para los tres diseños de probeta.

Probeta	$L_0$ [mm]	Elongación a la fractura (%)
Estándar	25	29.6
Estándar con estricción	5	27.0
Con $L_0$ reducida	10	55.1

De la tabla 3 aparece que la probeta de 5 mm de diámetro y de longitud de referencia reducida a 10 mm tiene un notorio mayor alargamiento a la fractura que las otras dos y en consecuencia es más discriminante desde el punto de vista del efecto de las impurezas en la ductilidad del cobre. En razón de lo anterior en todos los ensayos de tracción que se efectúen a alambrones de cobre catódico se utilizará ese diseño de probeta.

Dado que como señala la tabla 2, existe notorias diferencias en la concentración de oxígeno del cátodo según sea la zona en estudio, se realizó ensayos de tracción en dos zonas del mismo. La figura 3 muestra las curvas correspondientes, en donde se infiere el efecto deletéreo de las impurezas en la ductilidad del cobre catódico. El análisis de las superficies de fractura mediante SEM evidencia también el efecto negativo de las impurezas en la ductilidad del cobre catódico. La tabla 4 muestra los análisis EDS y la figura 4 indica las micrografías de esas superficies de fractura. De los datos de tabla 4 aparece claro que un incremento en las concentraciones de oxígeno

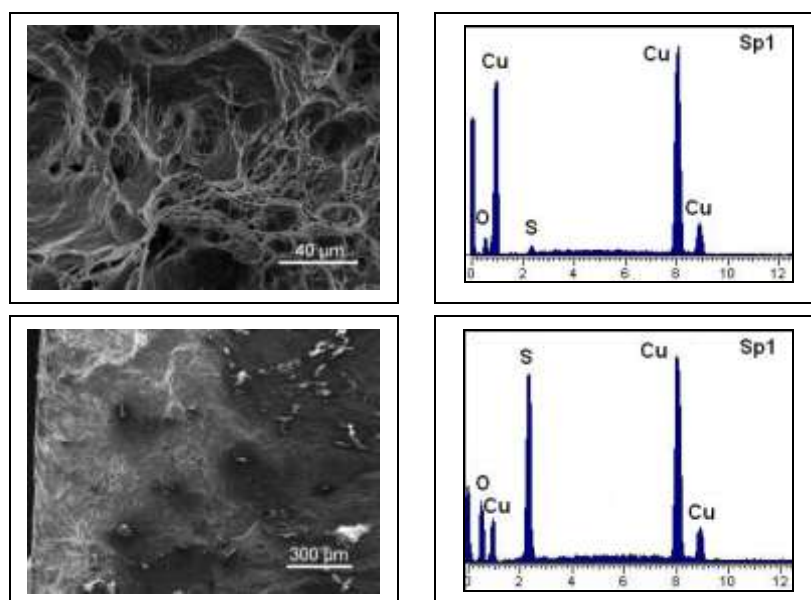
y azufre en el cátodo, como el que corresponde a su zona central, promueve su comportamiento frágil en tracción.



**Figura 3.** Curvas esfuerzo deformación correspondientes a dos zonas de un mismo cátodo.

**Tabla 4.** Análisis EDS de las superficies de fractura de probetas de cátodos de cobre.

Zona del cátodo	% O	% S	% Cu
Superior	7.13	1.53	91.34
Central	23.27	14.50	62.23



**Figura 4.** Imágenes SEM de superficies de fractura. Superior: zona superior del cátodo, fractura dúctil. Abajo: zona central del cátodo, fractura frágil.

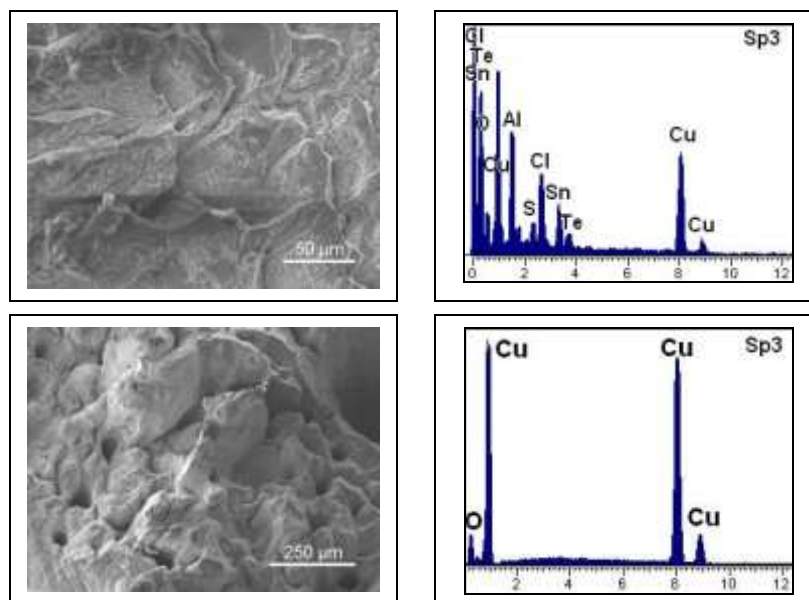
### 3.3 Ensayos mecánicos a alambrones de cobre.

Los resultados de los alargamientos a la fractura en tracción a probetas de largo de referencia reducido obtenidas de alambrones de cobre con los contenidos de oxígeno listados en tabla 2 se

indican en tabla 5 y los análisis de las respectivas superficies de fractura mediante SEM-EDS se muestran en la figura 5.

**Tabla 5.** Elongación a la fractura en alambrones de cobre.

Alambrón N°	Elongación a la fractura (%)	Contenido de O (ppm)
1	48,4	360
2	49,3	368



**Figura 5.** Análisis SEM-EDS de las superficies de fractura de dos alambrones de cobre: superior, alambrón N° 1 e inferior, alambrón N° 2.

Nótese que las impurezas presentes en el alambrón 1, aluminio, cloro, estaño y telurio son típicas del cobre catódico y de sus alambres derivados. El hecho que tales impurezas no se encuentren en el alambrón 2 confirma nuevamente la inhomogeneidad composicional de los cátodos de cobre. Por otro lado todas esas impurezas presentes en el alambrón 1 no influyeron en su ductilidad puesto que el alambrón 2, sin la presencia de estas, presenta un alargamiento a la fractura equivalente al del alambrón 1. Adicionalmente el elevado contenido de oxígeno presente en los alambrones 1 y 2 no se refleja en bajas de su ductilidad, contrariamente a lo que ocurre para los cátodos de cobre en donde tenores mucho menores de oxígeno producen fragilidad, tal y como lo señalan las tablas 2 y 3 y la figura 3. Esa diferencia de comportamiento respecto de la influencia del oxígeno en cátodos y alambrones podría explicarse por el recocido previo a 270°C de las probetas de tracción provenientes de los alambrones trefilados, proceso en el cual el óxido cuproso actúa como centro de nucleación para los nuevos granos recristalizados y por tanto ese óxido dejaría de tener un efecto fragilizante [7-8,10]. Este y otros puntos son objeto actualmente de estudio por nuestro grupo de investigación.

#### 4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones del trabajo son:

-Los actuales ensayos mecánicos son absolutamente inadecuados para caracterizar alambres de cobre ya que no poseen ni la sensibilidad ni la repetitibilidad como para determinarles su ductilidad. En ese sentido se desarrolló un nuevo diseño de probeta de tracción, más discriminante desde el punto de vista del efecto de las impurezas en la ductilidad del cobre.

-A nivel de cátodos, la ductilidad se ve altamente influenciada por los contenidos de oxígeno y azufre.

-A nivel de alambres o alambres de cobre, la ductilidad dependería sólo del nivel de oxígeno y la presencia de otras impurezas no afectaría la ductilidad de los alambres, salvo si se tratara de alambres extra delgados.

-Dado que el recocido de los alambres inhibe el efecto fragilizante del oxígeno bajo la forma de óxido cuproso, se sugiere eliminar ese recocido de todos los ensayos mecánicos tendientes a determinar el efecto de las impurezas en la ductilidad del cobre. Con ello se logra tener una mejor representación del real efecto del O en la ductilidad de los alambres.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el auspicio y apoyo financiero de Conicyt, a través del Proyecto Fondecyt 1095090 para la realización del presente trabajo.

#### REFERENCIAS

1. M. Ignat, "Problems in fragilization and certification of copper". From Seminar Proceedings *Minor Contaminants in copper*, University of Concepcion, Chili, 2007, p.14-19.
2. M. Sánchez et al., "Influence des additions de Pb et de Sn sur la ductilité du cuivre OFHC"; *Mémoires et Études Scientifiques de la Revue de Métallurgie*, Vol. 78 (1981), p. 101-109.
3. E. Nieh et al., "Embrittlement of copper due to segregation of oxygen to grain boundaries"; *Metallurgical Transactions*, (1981), p. 893-901.
4. VJ. Keast and DB. Williams, "Quantitative compositional mapping of Bi segregation to grain boundaries in Cu"; *Acta Materialia*, (1999), p. 3999-4008.
5. S: Nakahara, "Microscopics mechanism of the hydrogen on the ductility of electroless copper"; *Acta Metallurgica*, Vol. 36, (1988), p. 1669-1681.
6. H. Pops, "The metallurgy of copper wire. Innovations", (1997). Available on-line <http://www.copper.org/publications/newsletters/innovations/1997/12/wiremetallurgy.html> visited march 2010.
7. C. Camurri et al, "Influence de la teneur en oxigène sur la ductilité du cuivre raffiné au feu entre la temperature ambiante et 800° C"; *Revue de Métallurgie*, (1994), p. 1797-1803.
8. C. Camurri et al, "Rheology and metal forming of fire refined copper"; *Materials Characterization*; -Vol. 47, (2001), p. 253-257,
9. Technical report from GMBH, (2002).