

ESTUDIO TERMODINAMICO DEL SISTEMA SiO₂-NiO-Cu₂O

Alejandro Cruz-Ramírez^{1*}, Antonio Romero-Serrano¹, Federico Chávez-Alcalá¹, Marissa Vargas-Ramírez²

1: Departamento de Ingeniería Metalúrgica - E.S.I.Q.I.E. – I.P.N. MEXICO

2: Centro de Investigación en Metalurgia y Materiales - UAEM. MEXICO

* E mail: alcruzr@ipn.mx

Recibido: Nov-2008; Revisado: 12-Sept-2009; Aceptado: 21-Sept-2009

Publicado On-Line el 15-Jun-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

En el presente trabajo, se llevó a cabo una evaluación de las propiedades termodinámicas y diagramas de fase de los sistemas NiO-SiO₂, Cu₂O-SiO₂ y SiO₂-NiO-Cu₂O mediante la aplicación del modelo estructural de escorias para la fase líquida. Este modelo termodinámico considera que cada óxido metálico produce una reacción de depolimerización de la red de SiO₂ involucrando un cambio en la energía libre de Gibbs del sistema. Un programa que lleva a cabo una optimización por mínimos cuadrados, permite que todos los datos termodinámicos y diagramas de fases sean optimizados simultáneamente para los sistemas binarios. De esta forma, los datos de estos sistemas binarios han sido analizados y representados con un número pequeño de parámetros de ajuste. El modelo estructural para sistemas binarios se extrapoló para sistemas ternarios considerando una mezcla aleatoria de cationes Cu⁺ y Ni²⁺, debido a que los sistemas binarios Cu₂O-SiO₂ y NiO-SiO₂ presentan comportamientos termodinámicos distintos, el sistema ternario SiO₂-NiO-Cu₂O se propone como diagrama de fase tentativo.

Palabras Claves: Modelo Estructural, Escorias, Actividad

Abstract

In this work, the evaluation of the thermodynamic properties and phase diagrams of the NiO-SiO₂, Cu₂O-SiO₂ and SiO₂-NiO-Cu₂O systems is presented in which a structural model is used for the liquid phase. This thermodynamic model is based on the assumption that each metallic oxide produces the depolymerization reaction of silica network with a characteristic Gibbs free energy change. A least squares optimization program permits all available thermodynamic and phase diagram data to be optimized simultaneously for the binary systems. In this manner, data for these binary systems have been analyzed and represented with a small number of parameters. The binary structural model is extended to the ternary system assuming a random mixing of cations Cu⁺ and Ni²⁺, since the Cu₂O-SiO₂ and NiO-SiO₂ binary systems exhibit dissimilar thermodynamic behavior, the SiO₂-NiO-Cu₂O ternary system is proposed as a tentative phase diagram.

Keywords: Structural Model, Slags, Activity

1. INTRODUCCION

Las pérdidas de metal en las escorias durante los procesos de metalurgia no ferrosa son de gran interés económico en la industria, especialmente en la actualidad ya que la ley de los metales en los concentrados es cada vez menor por lo que se ha incrementado el volumen de las escorias que se manejan en los procesos de producción. Durante la fusión y refinación de matas de cobre y níquel, se tienen pérdidas de estos metales en la escoria en forma de óxido en las etapas finales de soplo. Las

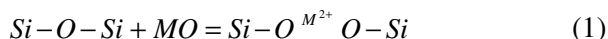
pérdidas de estos metales en las escorias es de gran interés (Wang *et al.*[1]), por lo que la disolución de níquel y cobre puede ser estimada basándose en datos de solubilidad para escorias libres de azufre (Nagamori [2]). Los factores que afectan la disolución del metal en la escoria son: la actividad del compuesto que contiene al metal en la fase de escoria, la composición química, el potencial de oxígeno en la escoria y la temperatura del sistema (Wang *et al.* [3]). Si se requiere mejorar la recuperación de cobre y níquel de las escorias, existe la necesidad obvia de tener un mejor entendimiento de estos factores experimentales

sobre las pérdidas de estos metales en la escoria en los procesos de fusión (Sridhar *et al.* [4]). Se han desarrollado modelos termodinámicos para la representación de sistemas de silicatos líquidos binarios y ternarios del tipo $\text{SiO}_2\text{-AO-BO}$, donde A y B son metales con valencia dos. El modelo estructural (Gutiérrez *et al.*[5], Romero y Pelton[6]) considera que cada óxido metálico produce una reacción de depolimerización con una energía libre característica. Este modelo ha sido usado para calcular las actividades de los componentes en silicatos complejos tales como $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$. El entendimiento del comportamiento termodinámico de los sistemas de escorias en los procesos es importante porque proporciona información fundamental del equilibrio entre el metal y la escoria, además de que existe una carencia de datos termodinámicos para sistemas de escorias. En base a la revisión bibliográfica que se ha efectuado, se tiene poca información encaminada a determinar las propiedades termodinámicas de escorias que contienen NiO y en ocasiones los resultados obtenidos son contradictorios. Exclusivamente se han reportado trabajos experimentales para estudiar las solubilidades del cobre y del níquel en escorias fayalíticas en forma separada, es decir, no hay estudios en donde se relacione al cobre con el níquel en estos sistemas de escorias y los estudios se limitan a la temperatura de 1300°C . En este trabajo se utilizó el modelo estructural de escorias que en base a información termodinámica disponible en la literatura, permitió obtener los subsistemas binarios NiO-SiO₂ y Cu₂O-SiO₂ que conforman el sistema ternario SiO₂-NiO-Cu₂O.

2. MODELO ESTRUCTURAL

2.1 Modelo estructural para sistemas binarios

El modelo ha sido explicado previamente con detalle (Romero y Pelton [6,7]), en este trabajo solo se presenta una breve descripción. El modelo se basa en la reacción de depolimerización de la sílice, de acuerdo a la reacción (1).



o en forma simplificada



Donde O^0 representa los puentes de oxígeno enlazados a dos átomos de silicio, las especies O^{2-} son los iones de oxígeno libres y O^- son los

oxígenos unidos a un átomo de silicio. Se considera que cada átomo de silicio está enlazado a cuatro átomos de oxígeno. Por lo tanto, el balance de masa requiere que.

$$N_{\text{O}^0} = 2 X_{\text{SiO}_2} - \frac{N_{\text{O}^-}}{2} \quad (3)$$

$$N_{\text{O}^{2-}} = X_{\text{MO}} - \frac{N_{\text{O}^-}}{2} \quad (4)$$

Donde X_{MO} y X_{SiO_2} son las fracciones mol de los componentes y N_{O^0} , N_{O^-} y $N_{\text{O}^{2-}}$ son el número de moles de las diferentes especies de oxígeno por mol de solución. La entropía configuracional se calcula considerando una red tetrahedral en donde los sitios están ocupados por iones O^{2-} y átomos de silicio (cada uno asociado con cuatro átomos de oxígeno). La entropía configuracional de mezclado está dada por:

$$\Delta S^C = -R \left[X_{\text{SiO}_2} \ln \left(\frac{X_{\text{SiO}_2}}{X_{\text{SiO}_2} + N_{\text{O}^{2-}}} \right) + N_{\text{O}^{2-}} \ln \left(\frac{N_{\text{O}^{2-}}}{X_{\text{SiO}_2} + N_{\text{O}^{2-}}} \right) \right] - R \left[N_{\text{O}^0} \ln \left(\frac{N_{\text{O}^0}}{N_{\text{Si-Si}}} \right) + (N_{\text{Si-Si}} - N_{\text{O}^0}) \ln \left(\frac{N_{\text{Si-Si}} - N_{\text{O}^0}}{N_{\text{Si-Si}}} \right) \right] \quad (5)$$

Donde $N_{\text{Si-Si}}$ es el número de moles de pares vecinos Si-Si por mol de solución y está dado por:

$$N_{\text{Si-Si}} = 2X_{\text{SiO}_2} \left(\frac{X_{\text{SiO}_2}}{X_{\text{SiO}_2} + N_{\text{O}^{2-}}} \right) \quad (6)$$

El modelo estructural asume que la reacción (1) está asociada con un cambio en la energía libre de Gibbs conteniendo un término entálpico (ω) y entrópico (η).

$$\Delta H = \left(\frac{N_{\text{O}^-}}{2} \right) \omega \quad (7)$$

$$S^{\text{NC}} = \left(\frac{N_{\text{O}^-}}{2} \right) \eta \quad (8)$$

Donde el término S^{NC} expresa la entropía no configuracional y finalmente, ω y η se expresan mediante una función polinomial que depende de la composición del SiO₂ y los cuales son obtenidos mediante la optimización de los datos termodinámicos.

$$\omega = \omega_0 + \omega_1 X_{\text{SiO}_2} + \omega_2 X_{\text{SiO}_2}^2 + \dots \quad (9)$$

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 X_{\text{SiO}_2} + \eta_2 X_{\text{SiO}_2}^2 + \dots \quad (10)$$

Dada una composición X_{SiO_2} y los valores de los parámetros ω_i y η_i , el valor actual de N_{O^-} puede ser calculado mediante la minimización de la energía libre de Gibbs manteniendo constante X_{SiO_2} , ω y η .

$$\Delta G = \Delta H - T(\Delta S^C + S^{NC}) \quad (11)$$

$$2 \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial N_{O^-}} \right]_{X_{SiO_2}, \omega, \eta} = (\omega - \eta T) - RT \left[\ln \left(\frac{N_{O^{2-}}}{1 - X_{MO} + N_{O^{2-}}} \right) + \ln \left(\frac{N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) + \right. \\ \left. - \left(1 + \frac{N_{Si-Si}}{1 - X_{MO} + N_{O^{2-}}} \right) \ln \left(\frac{N_{Si-Si} - N_{O^0}}{N_{Si-Si}} \right) \right] = 0 \quad (12)$$

Substituyendo las ecuaciones (3), (4) y (6) en (12) se obtiene una ecuación en términos de X_{MO} (o X_{SiO_2}) y N_{O^-} , la cual se resuelve numéricamente a una composición fija (X_{SiO_2}) y para determinados valores de ω_i y η_i , para obtener N_{O^-} , el cual puede ser sustituido en las ecuaciones (3), (4), (5), (7) y (8) para obtener ΔS y ΔH . Debido a que todas las propiedades parciales e integrales están expresadas en términos de los mismos parámetros (ω_i y η_i), todos los datos disponibles (diagramas de fases, actividades, entalpías, etc.) pueden ser consideradas en una optimización simultánea por mínimos cuadrados.

2.2 Modelo estructural para sistemas ternarios

El modelo ha sido explicado previamente con detalle (Gutiérrez et al. [5]) en este trabajo solo se presenta una breve descripción. Considerando el sistema ternario SiO₂-AO-BO, donde A y B son cationes divalentes y asumiendo que estos cationes se mezclan aleatoriamente en una cuasi-red. Las consideraciones tomadas en el balance de masa de las ecuaciones (3) y (4) requieren ahora que:

$$N_{O^0} = 2 X_{SiO_2} - \frac{N_{O^-}}{2} \quad (13)$$

$$N_{O^{2-}} = (X_{AO} + X_{BO}) - \frac{N_{O^-}}{2} \quad (14)$$

La entropía configuracional total debe contener dos términos, el primero para la subred aniónica (S_{ani}^c) y el segundo para la subred catiónica (S_{cat}^c). La expresión para S_{ani}^c en el modelo ternario es

parecido al de la ecuación (5), el cual es usado para los sistemas binarios. Sin embargo, $N_{O^{2-}}$ depende ahora de X_{AO} y X_{BO} . La entropía para la subred catiónica es obtenida considerando una mezcla aleatoria de A y B.

$$S_{cat}^c = (1 - X_{SiO_2}) \left\{ -R \left[\frac{X_{AO}}{X_{AO} + X_{BO}} \ln \left(\frac{X_{AO}}{X_{AO} + X_{BO}} \right) + \frac{X_{BO}}{X_{AO} + X_{BO}} \ln \left(\frac{X_{BO}}{X_{AO} + X_{BO}} \right) \right] \right\} \quad (15)$$

En la solución ternaria, la depolimerización de SiO₂ es debida a AO y BO. Cada reacción de depolimerización está asociada con un cambio en la energía libre de Gibbs representada por $(\omega - \eta T)_{AO-SiO_2}$ y $(\omega - \eta T)_{BO-SiO_2}$. Existen ecuaciones geométricas empíricas para estimar las propiedades de los sistemas ternarios a partir de los subsistemas binarios, tales como los desarrollados por (Topp [8], Kohler [9]), los cuales son asimétricos y simétricos con respecto a los componentes respectivamente. En este trabajo la aproximación asimétrica fue utilizada porque el SiO₂ es considerado diferente de los óxidos metálicos. Los términos de energía de interacción $(\omega - \eta T)$ para cada reacción son conocidos para los dos sistemas binarios de las optimizaciones binarias. Entonces se considera en la solución ternaria que $(\omega - \eta T)_{AO-SiO_2}$ y $(\omega - \eta T)_{BO-SiO_2}$ pueden ser linealmente combinadas.

$$(\omega - \eta T)_{tot} = \left(\frac{X_{AO}}{X_{AO} + X_{BO}} \right) (\omega - \eta T)_{AO-SiO_2} + \left(\frac{X_{BO}}{X_{AO} + X_{BO}} \right) (\omega - \eta T)_{BO-SiO_2} \quad (16)$$

La energía en exceso del sistema binario AO-BO debe ser multiplicado por $(1 - X_{SiO_2})$ para considerar su efecto en el sistema ternario. Además de la entropía configuracional y las propiedades en exceso se obtiene la energía libre de mezclado del sistema ternario líquido.

3. MODELO CUASIQUIMICO

La teoría cuasiquímica (Sano *et al.* [10]) es una aproximación bien conocida de fases en solución con un ordenamiento de corto alcance. El modelo considera una mezcla simple binaria de dos líquidos puros, MO-SiO₂, en donde las partículas M y Si se

distribuyen en una cuasi-red catiónica. Considerando M como la partícula 1 y Si por la partícula 2, las cantidades relativas de los pares vecinos (1-1, 2-2 y 1-2) son dependientes de la energía de intercambio asociada a la formación de pares 1-2 a partir de pares 1-1 y 2-2. Por ejemplo, el número de pares $[1-1] + [2-2] = 2[1-2]$ se puede representar por la ecuación (17).

$$[Si-Si] + [M-M] = 2[Si-M] \quad (17)$$

Los pares $[Si-Si]$ representan el enlace Si-O-Si (especie O^0), $[M-M]$ representa M-O-M (especie O^{2-}) y $[Si-M]$ representa Si-O-M (especie O^-). De esta forma, si la energía de intercambio es cero, la solución presenta una mezcla al azar de las partículas 1 y 2. Cuando la energía es negativa se favorece la formación de pares 1-2 y si es positiva se promueve la formación de pares 1-1 y 2-2. Si n_1 y n_2 representan el número de moles de partículas 1 y 2, y n_{11} , n_{12} y n_{22} son los números de moles de cada tipo de par, la fracción molar de 1 y 2 y la fracción de pares se define por:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 1 - X_2 \quad (18)$$

$$X_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_{11} + n_{22} + n_{12}} \quad (19)$$

La composición en la que en un sistema “está más ordenado” puede variarse en el modelo utilizando las fracciones equivalentes:

$$Y_1 = \frac{b_1 X_1}{b_1 X_1 + b_2 X_2}, \quad Y_2 = \frac{b_2 X_2}{b_1 X_1 + b_2 X_2} \quad (20)$$

donde b_1 y b_2 son parámetros constantes.

Si ω_Q y η_Q son la entalpía y entropía de la reacción de intercambio (ecuación 17), la entalpía y la entropía de mezclado serán:

$$\Delta H = (b_1 X_1 + b_2 X_2) \left(\frac{X_{12}}{2} \right) \omega_Q \quad (21)$$

$$S = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) - \left(\frac{zR}{2} \right) (b_1 X_1 + b_2 X_2) \left[X_{11} \ln \left(\frac{X_{11}}{Y_1^2} \right) + X_{22} \ln \left(\frac{X_{22}}{Y_2^2} \right) + X_{12} \ln \left(\frac{X_{12}}{2Y_1 Y_2} \right) \right] +$$

$$(b_1 X_1 + b_2 X_2) \left(\frac{X_{12}}{2} \right) \eta_Q \quad (22)$$

donde z es el número de coordinación igual a 2. A pesar de que esta hipótesis es lejana a la realidad, se consideró de esta forma por simplicidad matemática con el fin de extrapolar el modelo a sistemas multicomponentes. El modelo cuasiquímico es utilizado en el paquete de cómputo comercial FACT (Bale *et al.* [11]) y mediante la subrutina Equilib permite determinar la concentración de especies químicas cuando elementos o compuestos reaccionan parcial o totalmente para alcanzar un estado de equilibrio químico mediante el método de minimización de la energía libre de Gibbs.

4. SISTEMAS BINARIOS

La Tabla 1 muestra las propiedades termodinámicas de los óxidos puros (Barin *et al.* [12]). Para calcular los diagramas de fase es necesario definir la energía libre de cada fase en el sistema y mediante el tratamiento de las expresiones termodinámicas de todas las fases determinar la combinación de fases que genere la energía libre de Gibbs más baja del sistema.

Tabla 1. Propiedades termodinámicas de las especies consideradas a 298.15 K (Barin *et al.* [12])

$$H (Jmol^{-1}) = A + \int_{298.15}^T C_p dT$$

$$S (Jmol^{-1}K^{-1}) = B + \int_{298.15}^T \left(\frac{C_p}{T} \right) dT$$

Especie	A	B
SiO ₂ (l) (298 a 1996 K)	-896,795.9	50.82911
SiO ₂ (l) (> 1996 K)	-926,635.5	9.91714
SiO ₂ (Q) (848 a 1140 K)	-908,626.8	44.2068
SiO ₂ (Tr) (390 a 1738 K)	-907,045.1	45.5237
SiO ₂ (Cr) (535 a 1996 K)	-906,377.2	46.02880
NiO (s) (298 a 525 K)	-239,700.0	37.991
NiO (s) (525 a 565 K)	-235,494	48.795
NiO (s) (565 a 2228 K)	-239,687	37.07
NiO (l) (>2228 K)	-178,718	65.355
Ni ₂ SiO ₄ (s) (298-1818 K)	-1,403,439	110.04
Cu ₂ O (s) (298 a 1516 K)	-170,707	92.341
Cu ₂ O (l) (1516 a 2000 K)	-183,015	37.815

Tabla 1. Propiedades termodinámicas de las especies consideradas a 298.15 K (continuación).

$$C_p \text{ (} J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)} = a + b(10^{-3})T + c(10^5)T^{-2} + dT^{-1/2} + e(10^8)T^{-3}$$

Especie	a	b	c	d	e
SiO ₂ (l) (298 a 1996 K)	83.513	-	-24.553	-374.693	2.8007
SiO ₂ (l) (> 1996 K)	85.772	-	-	-	-
SiO ₂ (Q) (848 a 1140 K)	80.011	-	-35.466	-240.276	4.915
SiO ₂ (Tr) (390 a 1738 K)	75.372	-	-59.580	-	9.582
SiO ₂ (Cr) (535 a 1996 K)	83.513	-	-24.553	-374.693	2.800
NiO (s) (298 a 525 K)	-52.621	213.146	29.775	-	-
NiO (s) (525 a 565 K)	-33.724	168.4	-	-	-
NiO (s) (565 a 2228 K)	45.621	8.568	9.006	-	-
NiO (l) (>2228 K)	54.392	-	-	-	-
Ni ₂ SiO ₄ (s) (298-1818 K)	149.628	42.256	-16.899	-	-
Cu ₂ O (s) (298 a 1516 K)	58.955	-23.902	-2.727	-	-
Cu ₂ O (l) (1516 a 2000 K)	99.914	-	-	-	-

4.1 NiO-SiO₂

El diagrama de equilibrio del sistema NiO – SiO₂ se muestra en la Figura 1.

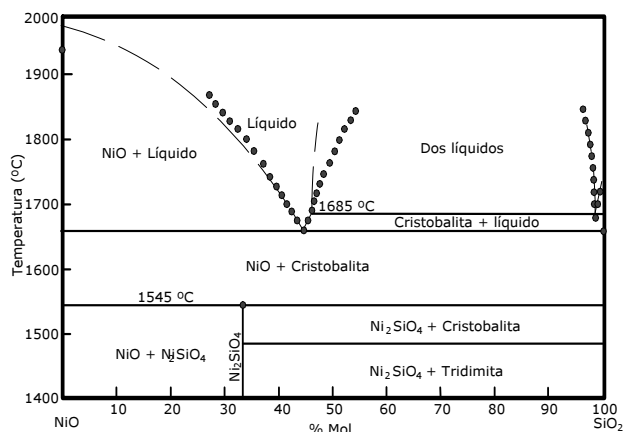


Figura 1. Diagrama binario NiO-SiO₂. Los puntos representan los valores calculados por el modelo estructural.

Los resultados calculados se representan por medio de puntos (Cruz *et al.* [13, 14]) y las líneas representan el diagrama binario obtenido experimentalmente (Phillips *et al.* [15], Muan y

Osborn [16]). Del diagrama se observa una buena concordancia entre las líneas experimentales y los puntos calculados a temperaturas inferiores a 1800 °C. La temperatura de fusión del NiO se determinó en 1948 °C, mientras que el cambio de fases de cristobalita a tridimita se obtuvo a 1469 °C y la temperatura donde se obtiene la transformación de cristobalita a líquido es de 1723 °C. El punto eutéctico se determinó en 1655 °C con $X_{SiO_2} = 0.44$. La reacción monotéctica ocurre a 1685 °C con $X_{SiO_2} = 0.984$ aproximadamente. Los parámetros optimizados de ω y η para la fase líquida son:

$$\omega = -93417 + 101537.5 X_{SiO_2} + 90582.5 X_{SiO_2}^2 \quad (J/mol)$$

$$\eta = -55.01 + 67.26 X_{SiO_2} \quad (J/mol K)$$

4.2 Cu₂O-SiO₂

El diagrama de equilibrio binario Cu₂O – SiO₂ se muestra en la Figura 2. Los resultados calculados por el modelo estructural se representan por medio de puntos y las líneas representan el diagrama experimental (Berezhnoi *et al.* [17], Muan y Osborn [16]).

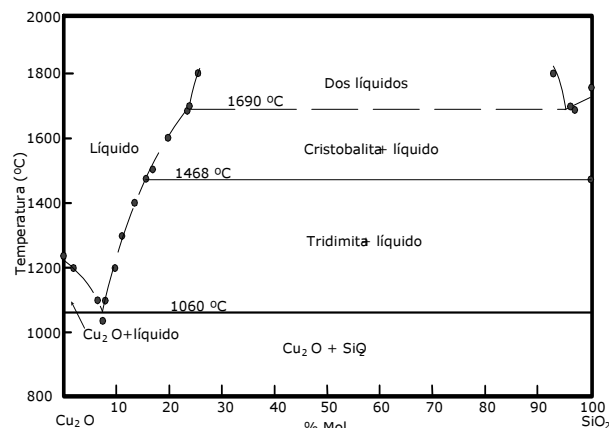


Figura 2. Diagrama binario Cu₂O-SiO₂. Los puntos representan los valores calculados por el modelo estructural.

Del diagrama se observa una buena concordancia entre las líneas experimentales y los puntos calculados en todo el intervalo de temperaturas considerado (1000 – 1800 °C). La temperatura de fusión del Cu₂O se consideró de 1239 °C y el punto de fusión de la SiO₂ fue de 1723 °C. En el diagrama experimental se observa la presencia de las fases tridimita y cristobalita. El punto eutéctico se determinó en 1023 °C a $X_{SiO_2} = 0.08$. La reacción monotéctica ocurre a 1687 °C y $X_{SiO_2} = 0.95$. Los

parámetros optimizados para la fase líquida son:

$$\omega = 122750.24 + 1136710.48 X_{\text{SiO}_2} - 214806.82 X_{\text{SiO}_2}^2 \quad (\text{J/mol})$$

$$\eta = 156.34 + 389.83 X_{\text{SiO}_2} \quad (\text{J/mol K})$$

4.3 NiO-Cu₂O

Para el último sistema binario (NiO-Cu₂O) no se encontró ningún dato reportado en la literatura asociado a este sistema, pero de acuerdo al diagrama binario considerando sólo los elementos metálicos que lo conforman (Ni-Cu), este sistema presenta total solubilidad al estado sólido y al estado líquido como se observa en la Figura 3 (Mas-Massalski [18]). Además por la cercanía de estos elementos en la tabla periódica, el sistema binario conformado por los óxidos de estos elementos se consideró ideal.

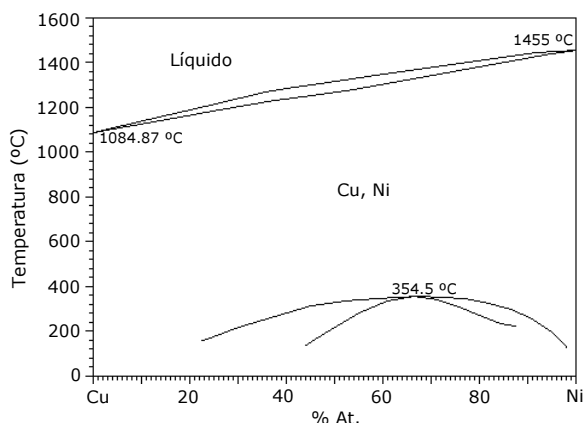


Figura 3. Diagrama binario del sistema Cu-Ni.

5. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE MEZCLADO PARA SISTEMAS BINARIOS

La energía libre de Gibbs de mezclado para los sistemas binarios SiO₂-NiO, y SiO₂-Cu₂O calculados en este trabajo a 1873 K se observan en la Figura 4.

Además de incluir el sistema SiO₂-FeO reportado previamente (Cruz *et al.* [13]). Esta figura muestra que los valores de energía de los sistemas binarios SiO₂-NiO y SiO₂-FeO son muy similares. La cercanía de las curvas de energía de los sistemas binarios SiO₂-NiO y SiO₂-FeO, demuestra que los cationes Fe²⁺ y Ni²⁺ presentan un comportamiento termodinámico similar en la red de silicatos. A diferencia del sistema binario SiO₂-Cu₂O, en donde el catión Cu⁺ puede actuar como un fuerte rompedor de la red de silicatos presentando una diferencia considerable en la energía de mezclado comparada con los otros cationes.

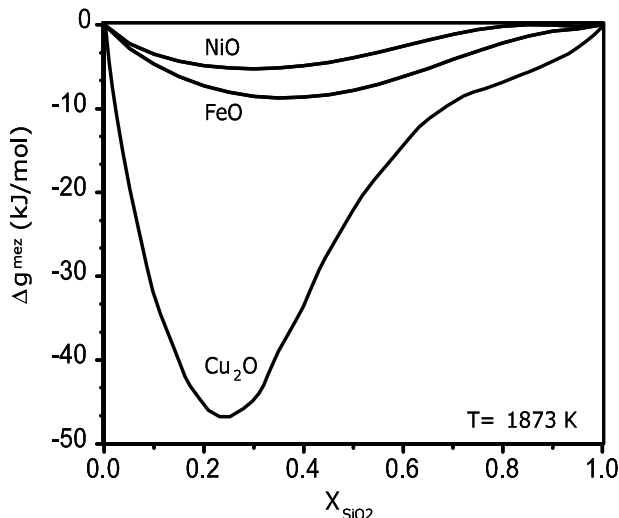


Figura 4. Energía libre de mezclado de los sistemas binarios MO-SiO₂ (M = Ni, Fe y Cu) a 1873 K.

6. EL SISTEMA SiO₂-NiO-Cu₂O

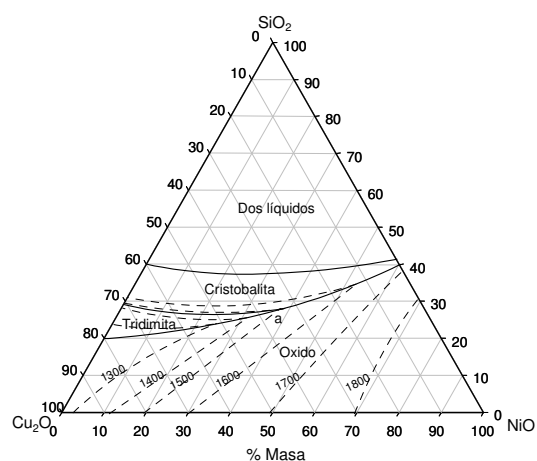
6.1 Diagrama de fase

Para calcular las propiedades termodinámicas y diagrama de fase de este sistema ternario, el método asimétrico fue utilizado sin términos de interacción ternarios; esto es, que los únicos datos considerados en el cálculo fueron los obtenidos en los subsistemas binarios. La Figura (5a) y (5b) muestran el diagrama ternario en % masa y % mol respectivamente. El sistema ternario es simple en apariencia, contiene las fases alotrópicas de la sílice, la tridimita y la cristobalita, dependiendo de la temperatura y una solución sólida CuO-NiO. Existe un punto invariante "a" (Figura 5a) localizado a 1520 °C con 28% SiO₂ y 34% Cu₂O en % masa. El diagrama muestra las isotermas determinadas en grados centígrados. En la literatura este sistema ternario no está reportado, por lo que en este estudio se propone como diagrama tentativo. Debido a que los sistemas binarios NiO-SiO₂ y Cu₂O-SiO₂ obtenidos por el modelo estructural fueron optimizados mediante la comparación con los diagramas reportados en la literatura obteniendo buenas similitudes, se puede afirmar que la confiabilidad del diagrama ternario SiO₂-NiO-Cu₂O es buena; sin embargo, deberá ser obtenido experimentalmente para tener plena confianza en su exactitud.

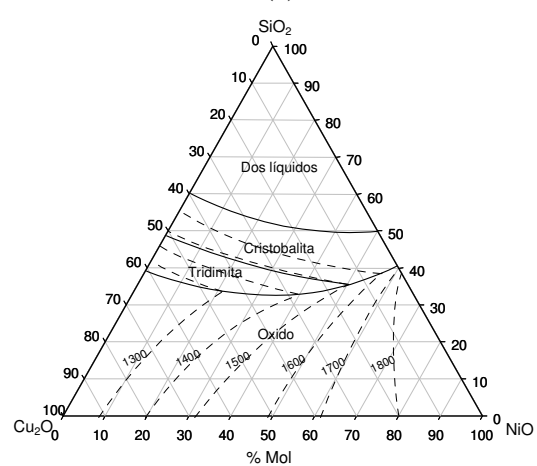
6.2 Actividades del NiO

Las actividades del NiO calculadas para el sistema SiO₂-NiO-Cu₂O por el modelo estructural se observan en la figura (6a) y (6b) para 1773 y 1973 K

respectivamente, referidas al sólido como estado estándar. El modelo estructural permite calcular las actividades de los componentes de los sistemas ternarios a diferentes temperaturas y composiciones. Mediante la utilización del modelo estructural se obtuvieron los valores de la actividad del NiO en el líquido como estado estándar; sin embargo, debido a que el NiO presenta una temperatura de fusión de 1948 °C, entonces se procedió a obtener las actividades del NiO en el sólido como estado estándar mediante la utilización de la energía libre de fusión. La unidad de concentración para representar las actividades del óxido de níquel en los sistemas ternarios está dada en % mol.



(a)

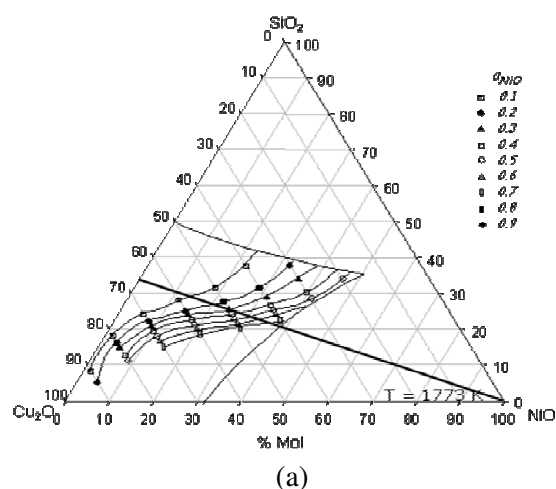


(b)

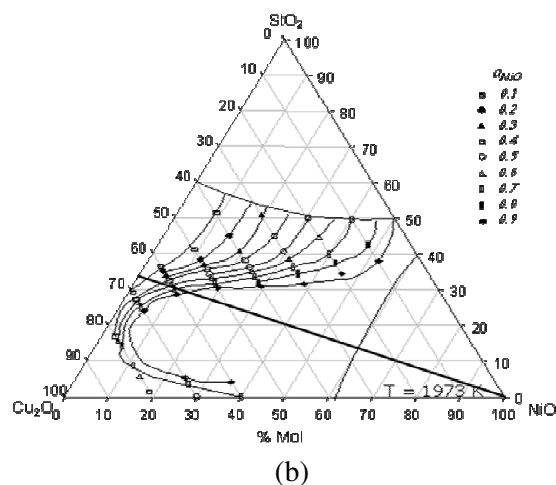
Figura 5. Sistema ternario SiO₂-NiO-Cu₂O calculado por el modelo estructural en a) % masa y b) % mol. Temperatura en °C.

La Figura (6a) muestra la isoterma correspondiente a 1773 K; mientras que para la temperatura de 1973 K (Figura 6b), se observa además el límite de fase entre la región del sólido y el líquido, ambas

obtenidas por el modelo estructural. Las líneas de isoactividad obtenidas presentan valores altos de actividad de NiO. Los valores de actividad de NiO oscilan entre 0.1 hasta 0.9 y se incrementan con el aumento de la temperatura y con el contenido de NiO en la escoria. Las líneas de isoactividad tienen un comportamiento particular para este caso ya que tienden a aglomerarse cuando el contenido de Cu₂O en la escoria aumenta. Al aumentar la temperatura las líneas de isoactividad tienden a formar curvas en forma de “c”, esto se observa claramente en las Figura (6b) para la temperatura de 1973 K.



(a)



(b)

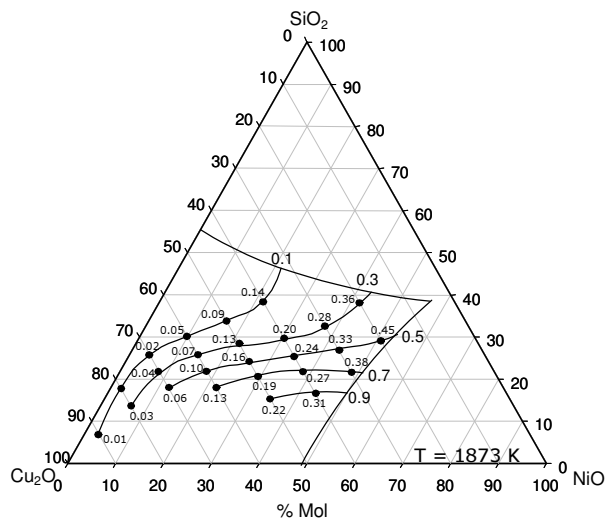
Figura 6. a_{NiO} para el sistema SiO₂-NiO-Cu₂O por el modelo estructural. Sólido como estado estándar para a) 1773 K y b) 1973K.

La forma de las líneas de isoactividad se relaciona directamente con la cantidad de puentes de oxígeno rotos (O_{Cu}^- y O_{Fe}^-) producidos por las reacciones de rompimiento de puentes. El efecto del Cu₂O en el sistema ternario es el de producir la ruptura de puentes de oxígeno generando en consecuencia una

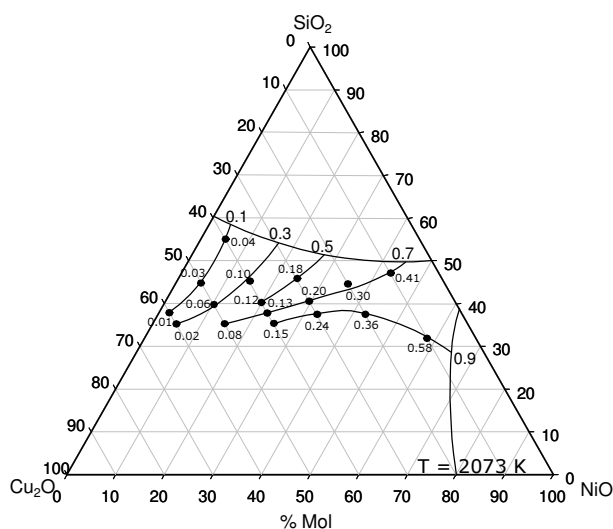
depolimerización de la red. Al aumentar la cantidad de Cu_2O se tiene una mayor ruptura de puentes y la estructura de la sílice empieza a contener polímeros más simples. Para la relación molar $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2$, esto es, una fracción mol de sílice de $X_{\text{SiO}_2} = 1/3$ y

$X_{\text{Cu}_2\text{O}} = 2/3$ se tiene la formación de un silicato de cobre (Cu_2SiO_4) y es en esta composición donde se presenta el cambio de pendiente de las líneas de isoactividad, este comportamiento lo reportó previamente (Richardson. [19]). Con el objeto de comparar las actividades del NiO obtenidas mediante el modelo estructural de escorias, se utilizó el programa comercial de cómputo FACT, módulo Equilib y base de datos FactsIag (Bale *et al.* [11]), el cual utiliza el modelo cuasiquímico de escorias para determinar la actividad del NiO a las mismas composiciones de escoria en equilibrio utilizadas por el modelo estructural.

Las figuras (7a) y (7b) muestran los resultados de actividad del NiO determinadas mediante el modelo cuasiquímico para las temperaturas de 1873 y 2073 K respectivamente. En ambos casos se consideró al líquido como estado estándar. Los resultados de actividad del NiO del modelo cuasiquímico son menores que los obtenidos por el modelo estructural, esto es en general para las temperaturas consideradas. Los diagramas ternarios muestran que la actividad del NiO aumenta con el incremento del contenido de NiO en la escoria y con el incremento de la temperatura para ambos modelos termodinámicos. Sin embargo se observa claramente en la Figura (7a) para la temperatura de 1873 K que ambos modelos llegan a coincidir en los resultados de actividad de NiO, esto es para las líneas de isoactividad de 0.1 y 0.3 obtenidas por el modelo estructural, esto sucede cuando el contenido de Cu_2O se incrementa y se observa en el intervalo de composición de Cu_2O de 22 a 50 % mol. Comparando los resultados de actividad de NiO de ambos modelos, se determina que los resultados más confiables son los obtenidos por el modelo estructural, esto es debido a que el modelo estructural se validó con los diagramas de fases binarios y ternario reportados experimentalmente y en cambio el modelo cuasiquímico se encuentra limitado a su base de datos y a las consideraciones realizadas en el sistema de cálculo, las cuales difieren de las consideraciones tomadas en estos sistemas de estudio.



(a)



(b)

Figura 7. a_{NiO} del sistema $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$ por el modelo cuasiquímico (puntos) y estructural (líneas). Líquido como estado estándar para a) 1873 y b) 2073 K.

7. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo una evaluación y optimización de datos termodinámicos para la obtención de los diagramas de fases binarios $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ y $\text{SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ mediante la aplicación del modelo estructural de escorias. Los resultados de los subsistemas binarios se extrapolaron mediante el modelo estructural aplicado a sistemas ternarios de silicatos líquidos para la determinación del diagrama de fase ternario $\text{SiO}_2\text{-NiO-Cu}_2\text{O}$ y la actividad del NiO. Este diagrama se propone como tentativo. El modelo considera que existe una mezcla aleatoria de

cationes Ni²⁺ y Cu⁺, donde el catión Cu⁺ actúa como un fuerte rompedor de la red de silicatos lo cual se observa en la energía de mezclado.

8. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las instituciones CONACYT, SNI, COFAA e IPN por el apoyo permanente al grupo de Procesos Metalúrgicos y al Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la ESQIE

9. REFERENCIAS

- [1] Wang S., Kurtis A., Toguri J. Canadian Metallurgical Quarterly. 1973; 12, (4): 383-390.
- [2] Nagamori M. Metallurgical Transactions. 1974; 5: 539-548.
- [3] Wang S., Santander N., Toguri J. Metallurgical Transactions. 1974; 5: 261-265.
- [4] Sridhar R., Toguri J., Simeonov S. Metallurgical and Materials Transactions B, 1997; 28B: 191-200.
- [5] Gutiérrez J., Romero A., Plascencia G., Chávez F., Vargas. ISIJ International, 2000; 40, (7): 664-669
- [6] Romero A., Pelton A. ISIJ International, 1999; 39, (5): 399-408.
- [7] Romero A., Pelton A. Metallurgical Transactions B, 1995; 26B: 305-315.
- [8] Toop G. TMS-AIME, 1965; 233: 850
- [9] Kohler F. Mh. Chem., 1960; 91: 738
- [10] Sano N., Lu W., Riboud P., Maeda M.. Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy, Londres (Reino Unido): Academic Press, 1997, p.
- [11] Bale C., Pelton A., Thompson W. Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (FACT-Win), 1999. User's guide
- [12] Barin I., Knacke O., Kubaschewski. O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Weinheim, (Alemania): VCH, 1995.
- [13] Cruz A., Romero A., Vargas M., Hallen M. Journal of Non-Crystalline Solids; 2005, 351: 1359-1365.
- [14] Cruz A., Romero A., Rangel E., Ramírez A., Vargas M. Journal of Non-Crystalline Solids; 2008, 354 (30): 3533-3539.
- [15] Phillips B., Hutta J., Warshaw L. J. Am. Ceram. Soc., 1963; 46: 579-83.
- [16] Muan A., Osborn F. Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking. MA, (USA): Adison Wesley, 1965.
- [17] Berezhnoi A., Karyakin L., Dudavski I. Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1952; 83, (3): 401.
- [18] Mas-Massalski T.B., et al. Binary alloy phase diagrams. 2nd Ed., Oh. (USA): ASM Int. Materials Peak, 1990
- [19] Richardson F.D. The Physical Chemistry of Melts. Institution of Mining and Metallurgy, London, 1953