UNIVERSIDAD DE CHILE DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS CATEDRA DE PIROMETALURGIA

PIROMETALURGIA AVANZADA - MI 78A

Diagramas de fases aplicados al cobre

Profesor Gabriel Riveros Urzúa Marzo 2011

EQUILIBRIO DE FASES APLICABLES A FUSION DE CONCENTRADOS DE COBRE

El sistema pertinente a analizar en la fusión de concentrado es el quinario Cu-Fe-S-O-SiO₂. Dado que es muy complejo representar un sistema quinario geométricamente, se recurre a simplificaciones.

1. Para el caso de las matas como el contenido de SiO₂ es pequeño se puede representar por el sistema Cu-Fe-S-O, y si se hace abstracción del contenido de oxígeno se puede utilizar el ternario Cu-Fe-S.

2.- para representar las escorias se debe considerar la sílice, aquí es útil estudiar el sistema Cu-Fe-O-SiO₂, para escorias oxidadas que generalmente tienen bajo contenido de azufre disuelto, pero en las cuales la solubilidad del cobre a la forma de óxidos es bastante alta.

3. Para una buena comprensión de los diagramas de sistemas complejos es útil estudiar desde los binarios constituyentes, siguiendo con los ternarios.

El cuaternario de interés es el Cu-Fe-S-O. Dentro de él los ternarios de interés son el Cu-Fe-S, Cu-Fe-O y Fe-S-O. Los binarios a estudiar en orden de importancia son: Cu-S, Cu-O, Fe-O y Fe-Cu.

Sistema binario Cu-S

En la Figura 1 se ha representado el sistema binario Cu-S en la zona de temperaturas de interés para la fusión. Este diagrama es válido para una presión total de 1 atm. Entre el Cu líquido y el Cu₂S líquido existe una región de inmiscibilidad. A ambos lado de la laguna hay en equilibrio cobre líquido (con hasta 3 % at S (1,5 % peso) a 1350 °C con Cu₂S líquido, el cual es deficiente en azufre a todas las temperaturas, teniendo entre 32 y 33 at % S, mientras que el · Cu₂S sólido tiene en su forma estequiométrica 33,33 at % S. la laguna de miscibilidad termina en una línea monotéctica a 1378 K (1105 °C)

El compuesto Cu_2S sólido funde en forma congruente, y su rango de estabilidad como sólido va entre una composición estequiométrica y composiciones ricas en azufre hasta cerca 35 at %S. El cu₂S líquido tiene un rango de estabilidad que va entre la línea límite de la laguna de miscibilidad y el equilibrio con S₂ gaseoso, cuando la presión se limita a 1 atm.



Figura 1. Diagrama de fases Cu-S

En la Figura 1 se pueden observar isobaras de azufre, líneas de iso presión ó iso actividad de azufre. Se puede ver que el Cu líquido y el Cu₂S líquido están en equilibrio a una presión de S₂ de aproximadamente 10⁻⁶ atm, la que varía entre 10⁻⁵ y 10^{-6,5} atm para el rango de temperatura de 1100 a 1350 °C. Las isobaras tienen pendientes negativas, lo que indica que la solubilidad del azufre disminuye con la temperatura, característica que es bastante común en los gasea disueltos en metales, y es debido a la mayor tendencia a vaporizar a medida que se incrementa la temperatura.

La fase covelita CuS no aparece en el diagrama de alta temperatura y baja presión, por lo que para estudiar esta fase se necesita el diagrama de alta presión de la Figura 2. En el se aprecia que el CuS existe como fase estable sólo a bajas temperaturas, descomponiéndose a en S líquido y Cu₂S sólido a 780 K (507 °C). La línea rotulada como 10° es la isóbara de azufre de 1 atm, que corresponde a la línea indicada como log $p_{S2} = 0$ en la Figura 1.

En la Figura 2 se puede ver que al no estar limitada a la presión de 1 atm, aparece una nueva región de miscibilidad entre Cu_2S líquido y azufre líquido. Esta zona es interesante pero de poca aplicabilidad en la fundición de cobre, pues sólo existe a latas presiones.

En la Figura 3 se presenta un diagrama de estabilidad para el binario Cu-S, que describe el sistema en términos de regiones de estabilidad de las diferentes fases condensadas en las coordenadas log p_{S2} y reciproco de la temperatura absoluta (1/T). La información que entrega este diagrama está en gran parte contenida en la Figura 1.



Figura 2. Diagrama de fases Cu-S a alta presión



Figura 3. Diagrama de estabilidad Cu-S Log p_{S2} vs 1/T



Figura 3. Diagrama de estabilidad Cu-S Log p_{S2} vs 1/T

Sistema binario Cu-O

Aunque para el estudio de las matas este diagrama no juega un papel preponderante, es de gran importancia en la pirometalúrgia por cuanto relaciona los elementos principales en el proceso, esto es, el Cu que es el metal a extraer y el oxígeno que es el reactivo que se usa en todo el proceso para transformar los concentrados en cobre refinado.

En la Figura 4 se muestra el sistema binario Cu-O. Se observará que este diagrama tiene gran similaridad con el correspondiente a C-S, ya que ambos tienen un compuesto con fusión congruente (Cu_2O , Cu_2S) y otro que funde en forma incongruente CuO, CuS). Además ambos presentan al lado izquierdo del compuesto congruente un monotéctico y un eutéctico.

Las principales diferencias, además de las obvias en cuanto a temperatura y composiciones, son que la brecha de miscibilidad entre Cu y O (o´ bien entre Cu y Cu₂O) se cierra a una temperatura de 1340 °C, mientras que en el diagrama Cu-S ello no se observa que ocurra, a pesar que debería cerrar a temperaturas más altas. Otra diferencia es que es que el Cu₂O es prácticamente un compuesto estequiométrico, mientras que el Cu₂S presenta bastante desviación de la composición estequiométrica (20,15 % S) hacia el lado más rico en azufre. Otra diferencia entre los dos sistemas: Cu_2O y CuO forman un eutéctico (13,9 % O, 1082 °C) el diagrama parcial Cu_2S -S tiene un monotéctico a 1082 K una transformación incongruente del CuS y Cu_2S a 780 K.

El binario Cu-O tiene un gran aumento de la solubilidad del O en Cu(l), desde 0,44 % en el eutéctico hasta 6,3 % en el punto crítico de la brecha de miscibilidad (1064 a 1340 °C). También debe notarse que a pesar de ser el punto de fusión del Cu₂O 1232 °C, en equilibrio con cobre líquido baja a 1220 °C.

Las isóbaras de oxígeno permiten visualizar como varía la presión o potencial de oxígeno para los distintos equilibrios. Así, en el caso de Cu y Cu₂O a 1300 °C, la presión de oxígeno corresponde a $3,2x10^{-4}$ (log $p_{O2} = -3,5$). Sobre el punto crítico de la brecha de miscibilidad no hay dos líquidos separados, y es posible disolver oxígeno en forma continua, sin que se separe una segunda fase hasta llegar a una composición más rica en oxígeno que el Cu₂O, en equilibrio con oxígeno puro.

La información sobre potencial de oxígeno versus temperatura se presenta en el diagrama de estabilidad de la Figura 5. En cada región del diagrama hay una fase, cada línea representa un equilibrio de dos fases, y cada punto de intersección de líneas un equilibrio de tres fases. Los puntos marcados guardan correspondencia con los del diagramas de fases Figura 4. El punto J representa un equilibrio de tres fases, dado que la ordenada en log $p_{02}=0$ representa una línea de equilibrio de dos fases, en este caso con el gas.



Figura 4. Diagrama de fases sistema binario Cu-O

12



Figura 4. Diagrama de estabilidad del sistema Cu-O

Sistema binario Fe-O

El diagrama de fases para este sistema se presenta en la Figura 5, en que se tiene un diagrama parcial en (a) para p = 1 atm, y un diagrama completo Fe-O en (b), que corresponde a una presión alta. Este diagrama se caracteriza por 3 compuestos intermedios FeO (wustita) Fe₃O₄ (magnetita) y Fe₂O₃ (hematita). El primero es altamente no estequiométrico, correspondiendo la composición en equilibrio con Fe sólido a Fe_{0,94}°; además funde en forma incongruente.

La magnetita es un compuesto de fusión congruente (1597 °C) y puede existir con exceso de oxígeno, mientras que la hematita es estrictamente estequiométrica de composición definida y descompone a Fe_3O_4 y oxígeno a 1457 °C. Se puede observar que la temperatura menor a la que se produce un líquido es 1371 °C, por lo que a las temperaturas normales de la fundición de cobre sólo hay fases sólidas.

En la Figura 6 se muestra un diagrama de fases con las isóbaras de oxígeno. En el rango de presiones de fundición de cobre (10^{-12} a 1 atm, 1150 - 1200 °C) las fases estables en el sistema son wustita y magnetita. Se puede observar además que la wustita no es estable bajo los 560 °C, oxidándose en este caso el Fe directamente a Fe₃O₄. Por otra parte, la solubilidad de oxígeno es mucho menor que la del cobre líquido (0,24 % <u>O</u> en Fe(l) a 1600 °C.

DIAGRAMAS DE FASES APLICABLES A MATAS



Figura 5. Diagrama de fases sistema binario Fe-O



Figura 6. Diagrama de fases sistema binario Fe-O

Sistema binario Cu-Fe

En la Figura 7, (a), (b) y (c) se muestran secciones del sistema binario Cu-Fe a las temperaturas de interés para el caso del cobre. El sistema se caracteriza por la existencia de dos peritécticos, o sea tanto γ como ε funden con descomposición peritéctica.

Recordar que una reacción peritéctica es aquella en que una fase sólida se descompone al elevar la temperatura, en un líquido y otra fase sólida. En otras palabras, la fase sólida funde en forma incongruente, es decir, con descomposición.

 $L + \alpha \frac{\text{enfriamien to} \rightarrow}{\leftarrow \text{ calentamie nto}} \beta$

Otra característica es que la solubilidad del hierro (γ) en cobre líquido en el rango de interés para la fundición, 1200 – 1300 °C es limitada, variando de entre 6 y 10 % en peso. Estos metales son muy poco solubles al estado sólido.

La fase γ se descompone según un eutectoide a 850 °C en hierro y cobre (ε).



Figura 7. Diagrama de fases sistema binario Cu-Fe

Sistema ternario Cu-Fe-S

Este es el sistema fundamental en el estudio de las matas de cobre. Sin embargo, dicho sistema es complejo ya que presenta fases líquidas a temperaturas tan bajas como 800 °C, además de fases sólidas altamente no estequiométricas y que pueden tener distintas formas cristalinas. No obstante, a las temperaturas de fusión de cobre el sistema es relativamente simple.

En las Figuras 8 y 9 se presentan isotermas del ternario a 1200 y 1300 °C. Las matas son completamente líquidas entre Cu_2S y FeS a ambas temperaturas. Además, existen en una zona relativamente estrecha pero cuyo ancho aumenta de 1200 a 1300 °C, entre equilibrio con el metal (Cu líquido ó Fe sólido). y equilibrio con S gaseoso a 1 atm. El ancho de la zona de líquido aumenta desde Cu_2S al FeS, dado que este último es bastante deficiente en azufre en equilibrio con hierro sólido.

Es notoria también la variación entre 1200 y 1300 °C de la solubilidad de Fe y S en el cobre líquido en equilibrio con mata. Así, el punto de equilibrio triple Cu(l)-Fe(s) – mata líquida, aumenta con el contenido de Fe y S en el cobre hasta aproximadamente 27 % Fe y 5 % S a 1300 °C.

Los diagramas no tienen isóbaras de S (exceptuando $p_{S2} = 1$ atm).

DIAGRAMAS DE FASES APLICABLES A MATAS



Figura 8. Diagrama de fases sistema ternario Cu-Fe-S a 1200 °C



Figura 9. Diagrama de fases sistema ternario Cu-Fe-S a 1300 °C

En las Figuras 10 y 11 se presentan los diagramas de estabilidad para el sistema Cu-Fe-S a 1200 y 1300 °C, respectivamente. La variable composición W_{Fe} está definida por:

$$W_{Fe} = \frac{PesoFe}{pesoFe + pesoCu} = \frac{\% Fe}{\% Fe + \% Cu}$$

Esta variable toma valores desde 0 a 1 cuando se va del binario Cu-S al binario Fe-S, y tiene valores constantes a lo largo de las líneas que pasan por el vértice del azufre del diagrama de fases, Figuras 8 y 9. O sea, esta es una variable que mide las proporciones relativas de los metales cobre y hierro en el sistema, haciendo abstracción del contenido del no metal, azufre. Una variable análoga se podría definir utilizando las fracciones molares.

Se puede observar que los diagramas de estabilidad (Figuras 10 y 11) son simulares a diagramas de fases binarios, es decir, hay zonas de coexistencia de dos fases y zonas de una fase. Ello se debe al haber incluido una variable de composición, la cual no es igual para dos fases en equilibrio. En las zonas de dos fases, existen líneas de unión horizontales que indican el valor de log p_{S2} que corresponde al equilibrio entre las fases cuya composición en términos de W_{fe} , está dada por los puntos a los extremos de la línea.

Dado que tanto los diagramas de fases como de estabilidad están construidos para una presión total de 1 atm, los diagramas de estabilidad (Figuras 10 y 11) llegan por la parte superior hasta log $p_{S2} = 0$, línea en que terminan, correspondiendo a la línea de equilibrio con S_2 (g) de los diagramas de fases correspondientes (Figuras 8 y 9).

Se ve así que las matas, a pesar de existir en una zona estrecha en cuanto a composición, lo hacen en un amplio rango de condiciones de presión de S_2 , (10⁻⁶ a 1 atm).

Es interesante además, conocer las condiciones de presión de S_2 en que existe el pseudobinario Cu_2S -FeS, las que están dadas a 1200 °C en la parte superior del diagrama de estabilidad (Figura 10) que se ha dibujado en escala más reducida.



Figura 10 Diagrama de estabilidad Cu-Fe-S a 1200°C



Figura 11. Diagrama de estabilidad Cu-Fe-S a 1300 °C

Sistema ternario Fe-S-O

Este sistema es de bastante importancia para una buena compresión de conducta termodinámica de las matas, ya que la mayor parte del oxígeno contenido en la mata se debe a la afinidad del hierro por el oxígeno, encontrándose por tanto el oxígeno asociado al hierro y no al cobre.

Una isoterma del sistema se muestra en la Figura 12 a 1200 °C. Nótese que los lados binarios del triángulo corresponden a los sistemas Fe-O y Fe-S, en que se presentan las fases ya vistas al revisar esos binarios.

La característica más notoria es la alta solubilidad del oxígeno en el FeS líquido, o dicho de otra forma, la alta solubilidad de wustita y magnetita en el FeS. Del diagrama se observa también que la zona de oxisúlfuro líquido está rodeada por líneas de saturación con Fe (γ), FeO, Fe₃O₄ y gas (S₂ + SO₂) a 1 atm. El campo de líquido mencionado va creciendo con la temperatura, como se puede observar en la Figura 13, a 1300 °C, hasta llegar al binario Fe-O sobre el rango de fusión del FeO (1400 °C).

En la Figura 14 se presenta el diagrama de estabilidad del sistema Fe-S-O. En este caso, dado que hay un metal y dos no metales, interesa conocer dos variables termodinámicas, los potenciales de oxígeno y azufre.

Las coordenadas del diagrama son por lo tanto, log p_{S2} y log p_{O2} . Se indican también isóbaras de SO₂, calculadas a partir de la constante de equilibrio de la reacción:

 $\frac{1}{2}S_2 + O_2 = SO_2$.

Se puede observar que la fase líquida oxisúlfuro esta rodeada por las líneas de saturación. Se debe notar, que en el rango de presiones de O_2 y S_2 relevante a la fusión y conversión (P_{O2} 10⁻¹² atm , p_{S2} 10⁻⁴ atm) se pueden formar tanto wustita como magnetita como producto de la oxidación del hierro líquido. Si consideramos la oxidación a lo largo de la línea de p_{S2} constante se causa la saturación con FeO y con Fe₃O₄ dependiendo si la línea mencionada está por encima ó debajo del punto C, que corresponde a $p_{SO2} = 3,54x10^{-2}$ atm.

Dado que en le gas de convertidor la presión de SO_2 resultante al soplar con aire es aproximadamente mayor de 0,1 atm, se formará magnetita. A una mayor temperatura el punto C se corre hacia arriba, como se puede ver en la Figura 15, por lo que a una misma presión de SO_2 se favorece la formación de FeO respecto a la magnetita. En ella para $p_{SO2} = 0,1$ atm, al oxidar el sulfuro la fase de equilibrio sería "FeO".

Como contrapartida, en la mata no hay FeS puro, sino que este se encuentra diluido en la mata, a menor actividad. Por lo tanto, según la reacción del equilibrio correspondiente al punto C:

 $FeS + 3 Fe_3O_4 = 10 FeO + SO_2$

Cuya constante de equilibrio es:

$$K = \frac{a_{FeO}^{10} p_{SO_2}}{a_{Fe_3O_4}^3 a_{FeS}}$$

Se puede ver que al disminuir a_{FeS} también disminuirá p_{SO2} , por lo que se ve favorecida la formación de magnetita.



Figura 12. Diagrama de fases sistema ternario Fe-S-O a 1200 °C



Figura 13. Diagrama de fases sistema ternario Fe-S-O a 1300 °C



Figura 14. Diagrama de estabilidad Fe-S-O a 1200 °C



Figura 15. Diagrama de estabilidad Fe-S-O a 1300 °C

Sistema ternario Cu - S - O

Aunque este sistema no es de tanta importancia para el estudio de las matas, sí es relevante en la etapa de soplado de metal blanco ó blister y en la refinación a cobre anódico.

En la Figura se presenta una isoterma esquemática para este sistema a una temperatura de aproximadamente 1200 °C (bajo el punto de fusión del Cu_2O). La Figura 16 (a) isoterma a una presión alta, en donde se puede ver la brecha de miscibilidad entre Cu () y oxisúlfuro líquido (mezcla de Cu_2S y Cu_2O), además de los equilibrios de estas dos fases con el Cu_2O .

Cuando la presión total se limita a 1 atm., se origina el diagrama de fases de la Figura 16 (b), en que el campo de las fases líquidas se ve limitado con su extensión respecto a la Figura 16 (a) por el aumento de la presión de SO_2 . Así, la zona de equilibrio de cobre líquido con SO_2 corta el campo de estabilidad del oxisulfato y lo separa en dos, uno correspondiente a Cu_2S () y el otro correspondiente a Cu_2O (). Un diagrama cuantitativo a 1200 °C se muestra en la Figura 17.

El diagrama de estabilidad correspondiente a 1200 °C se puede ver en la Figura 18 a 1200 °C. La principal característica de este sistema es que es posible oxidar el sulfuro de cobre a presiones de SO_2 hasta de 1 atm y mayores, pasando a cobre metálico líquido sin producir óxido. Si se sigue oxidando, eventualmente se llegará a Cu_2O , pero esto es regulable.



Figura 16. Diagrama de fases esquemático sistema Cu-S-O (~1200°C)



Figura 17. Diagrama de fases sistema Cu-S-O , parcial $(1200^{\circ}C)$



Figura 18. Diagrama de estabilidad sistema Cu-S-O (1200°C)

DIAGRAMAS DE FASES APLICABLES A MATAS Sistema ternario Cu-Fe-O

Este sistema es útil para ilustrar la diferencia de oxidabilidad entre hierro y cobre. Una isoterma a 1200 °C se muestra en la Figura 19. los lados binarios del triángulo corresponden a los sistemas Cu-Fe, Fe-O y Cu-O. Trazando horizontales a 1200 °C, en dichos binarios se puede ver las fases que aparecen en el ternario, es decir, Fe (γ), "FeO", Fe₃O₄, Fe₂O₃, O₂, Cu₂O (e) y Cu (e). Además existe a esta temperatura la ferrita cúprica CuFe₂O₄, la que forma una serie continua de soluciones sólidas del tipo "espinel " con la magnetita (Fe₃O₄). En el binario Cu-O se origina el óxido cuproso líquido, que se extiende hacia el interior del ternario hasta saturarse con la solución sólida espinel. La escoria puede también estar en equilibrio con Cu₂O (s), con Cu () y con O₂ (g). El diagrama esta dibujado a una presión total de 1 atm.

En la Figura 20, se presenta el diagrama de estabilidad de este sistema a 1200 °C, en términos de W_{Fe} y log p_{O2} . Se puede ver aquí que mientras el Fe se oxida a $p_{O2} = -12$, el cobre sólo lo hace cuando log $p_{O2} = -4$, o sea, hay una diferencia de 8 ordenes de magnitud en la presión de oxígeno necesaria para oxidar ambos elementos. Esta es realmente la base termodinámica fundamental de todos los métodos pirometalúrgicos de extracción del cobre desde sus minerales. Puede estar en equilibrio el cobre líquido con Fe (γ), con "FeO" y con magnetita, sin llegar a formarse el óxido de cobre.



Figura 19. Diagrama de fases Cu Fe-O a 1200 °C



DIAGRAMAS DE FASES APLICABLES A MATAS

Figura 20. Diagrama de estabilidad Cu-Fe-O a 1200 °C

Sistema cuaternario Cu-Fe-S-O

Si se desea describir el comportamiento del azufre y el oxígeno en las matas, se debe estudiar este sistema cuaternario. Así como un sistema ternario se puede representar en dos dimensiones a temperatura constante, un sistema cuaternario debe representarse en tres dimensiones. Se usa para esta representación un tetrahedro regular ó pirámide de base triangular. Así, en el cuaternario Cu-Fe-S-O tenemos los ternarios Cu-Fe-S, Cu-S-O, Fe-S-O y Cu-Fe-O.

En la Figura 21 se muestran los diagramas ternarios a 1200 °C, yuxtapuestos, que corresponden a los lados abatidos del tetrahedro que tiene como base el sistema CU-Fe-S. al juntar las puntas de la Figura se genera el tetrahedro deseado. El resultado la hacer esto se muestra en las Figuras 22 y 23, haciendo resaltar sólo el volumen del oxisúlfuro líquido ó mata y sus superficies de saturación . En la Figura 22 se muestra además otras características de los ternarios Cu-Fe-S (atrás) y Fe-S-O (en el plano basal). Se ha dibujado también, en línea punteada la intersección del volumen líquido con un plano en que la razón Cu/Fe, y por tanto, W_{Fe} son constantes.

En la Figura 23, se muestra solamente el volumen líquido, indicando las superficies de saturación de Fe (γ), "FeO", Fe₃O₄, gas (1 atm) y Cu ().

Se puede observar de la Figura 23 la gran disminución de la solubilidad del oxígeno que se produce al aumentar la ley de la mata, es decir, al ir del ternario Fe-S-O al ternario Cu-S-O. Así, la línea CK, de equilibrio con FeO y Fe_3O_4 , disminuye entre 23 y 1% de oxígeno. Esto reafirma la probabilidad de precipitación de magnetita a medida que la ley de mata aumenta.

De igual forma que el diagrama de fases, el diagrama de estabilidad cuaternario debe representarse en tres dimensiones. En la Figura 24 se han yuxtapuesto los correspondientes diagramas de estabilidad ternarios utilizando las variables W_F log p_{O2} y log p_{S2} , como coordenadas. Así, el diagrama de estabilidad para Cu-Fe-S está en la base de la figura, el Cu-Fe-O en el respaldo, Cu-S-O en el plano del frente y Fe-S-O en el plano posterior. Las líneas punteadas representan el volumen del oxisúlfuro liquido dentro del cuaternario.

En la Figura 25 se representa solamente el volumen de mata líquida y sus superficies de saturación.. Puede observarse aquí el efecto antes discutido de disminución de la presión de SO_2 para el equilibrio mata-"FeO"-Fe₃O₄. Además puede verse que existe una delgada franja, al acercarse la composición de la mata a metal blanco, en que al oxidar ya no se produce magnetita sino que cobre líquido (superficie JKLGH).



Figura 21. Ternarios del cuaternario Cu-Fe-S-O



Figura 22. Diagrama de fases Cu-Fe-S-O a 1200 °C



Figura 23. Diagrama de fases Cu-Fe-S-O mostrando volumen de matas líquidas y sus superficies de saturación (1200 °C)



Figura 24. Yuxtaposición de diagrama de estabilidad ternarios para formar el cuaternario Cu-Fe-S-O (1200 °C)



Figura 25. Volumen de oxisúlfuro (mata) en el diagrama de estabilidad cuaternario Cu-Fe-S-O (indicando superficies de saturación.

Para el análisis de las escorias en la fusión a mata el sistema de mayor importancia es el ternario Fe-O-Si, más específicamente la porción FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 .

Sistema ternario FeO- Fe_2O_3 - SiO_2

La Figura 26 (a) se muestra el ternario Fe-Si-O con los compuestos de interés Fe, FeO, Fe_3O_4 ($FeO*Fe_2O_3$), Fe_2O_3 y SiO₂. Además se muestran las líneas de razón Fe/Si constante, es decir, los caminos de composición generados por adición de oxígeno al sistema. También se muestra el subsistema FeO- Fe_2O_3 -SiO₂, el que constituye un delgado triángulo dentro del sistema total. En la Figura 26 (b) se muestra el subsistema mencionado representado en forma separada con sus correspondientes líneas Fe/Si = constante.

En la Figura 27 se muestra una proyección de las superficies de liquidus de este diagrama de fases, indicando las fases que pueden estar en equilibrio con el líquido. También se muestran las líneas de equilibrio isotérmico con fases sólidas (1200, 1300, 1400 y 1500 °C), así como isóbaras de oxígeno correspondiente a las superficies de liquidus.

En la Figura 28 se pueden ver las isotermas en forma separada, apreciándose el aumento o crecimiento de la zona de escoria líquida, y por tanto, de la solubilidad de la magnetita en la escoria a medida que aumenta la temperatura



Figura 26. triángulos de composición (a) Fe-Si-O y (b) SiO₂-FeO-Fe₂O₃



Figura 27. Proyección de la superficie de liquidus del sistema SiO_2 -FeO-Fe $_2O_3$, mostrando las curvas límites como líneas sólidas y las isóbaras de oxígeno (en atm) como líneas segmentadas



Figura 28. Secciones isotermales a 1200, 1300, 1400 y 1500 °C a través del sistema SiO_2 -FeO-Fe $_2O_3$. (W = wustita, F = fayalita, M = magnetita, H = hematita, T = tridimita, C = cristobalita, y L = líquido.

Por otra parte, es importante además conocer las actividades del FeO y Fe_3O_4 en las escorias, para efectuar cálculos de equilibrio de reacciones.

En la Figura 29 (a) y (b) se entregan las curvas de isoactividad de FeO y de Fe_3O_4 sobre las isotermas del sistema $FeO-Fe_2O_3$ -SiO_2 a 1200 y 1300 °C, respectivamente. Nótese que a saturación con SiO_2 la actividad de FeO varía entre aproximadamente 0,30 y 0,42 a 1200 °C, y entre 0,25 y 0,40 a 1300 °C. Las líneas de isoactividad de magnetita son casi paralelas a la línea de saturación con Fe_3O_4 , y van entre 1,0 en dicha línea hasta <0,1 en equilibrio con Fe (γ).



Figura 29. Actividades del "FeO" y Fe_3O_4 en escorias de SiO_2 -FeO-Fe $_2O_3$ a 1200 y 1300 °C. Las líneas AB, BC, CD, DA corresponden a saturación de hierro, wustita, magnetita y sílice, respectivamente.

La cal, CaO, es frecuentemente un componente importante de las escorias ya que además de estar presente en la carga, muchas veces se agrega como fundente en la carga. Es también un componente importante en las escorias de conversión, particularmente en los procesos continuos y como agente escorificante de impurezas como As y Sb. Por ello es importante considerar los sistemas que contengan CaO.

Sistema ternario CaO-FeO-SiO₂

Aunque este sistema no puede explicar todas las escorias que contienen CaO, proporciona una estimación de gran utilidad. Las superficies de liquidus de este sistema se muestran en la Figura 30, en que se ha representado además las isotermas. sobre la superficies liquidus. Se indica en zona sombreada la zona líquida a 1200 °C, que define el campo de trabajo en este sistema para la fundición de cobre. Se observará que partiendo del lado binario FeO-SiO₂, entre fayalita y saturación con SiO₂, hay un valle relativamente amplio de escorias líquidas en que se puede disolver hasta un 30 % en peso de CaO. Por otro lado para fundir concentrados cuya ganga sea esencialmente SiO_2 y CaO, deben reaccionar con al menos 35 % de FeO para llegar a formar escorias fundidas de viscosidad adecuada. Cuando los óxidos de hierro no están presentes en la carga ó sólo en una pequeña cantidad, pueden producirse escorias muy viscosas que hacen la fusión lenta. En este caso es útil considerar el rol de la alúmina. 53



Figura 30. Relaciones de fase en el sistema SiO₂-CaO-FeO

Sistema ternario CaO-Al₂O₃-SiO₂

Las gangas de los concentrados son principalmente sílice y aluminosilicatos, mientras que el CaO viene de la ganga calcárea ó es agregado como fundente. Así las escorias producto de la fusión de un concentrado sin la presencia de óxidos de hierro en proporciones significativas puede ser considerado en función del sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂. Un diagrama de fases del sistema se muestra en la Figura 31, en que se puede apreciar las superficies liquidus e isotermas. En este sistema hay dos puntos eutécticos ternarios de interés como se muestra en la Tabla I. el primero de ellos es muy superior al otro como base de formación de escorias por cuanto funde a menor temperatura , requiere menos cal y· existe en una zona más amplia sin un incremento muy grande de la temperatura de fusión.

Eutéctico	CaO (%)	$Al_2O_3(\%)$	<i>SiO</i> ₂ (%)	T (°C)
1	23,3	14,7	62,0	1170
2	38,0	20.0	42,0	1265

Tabla I. Eutécticos	en el sistema	$CaO-Al_2O_2-SiO_2$
		Cuo m203 5102



Figura 31. Diagrama de fases del sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂

Este aspecto de separación de mata y escoria puede ser explicado muy bien a partir del diagrama de fases FeS-FeO-SiO₂, en que se demuestra que el sulfuro y óxido de hierro son completamente miscibles en fase líquida, y que su inmiscibilidad en fases de mata y escoria se produce por la influencia de la sílice. En la Figura 32 se muestra una isoterma a 1300 °C de dicho sistema . No obstante, una mejor explicación se encuentra utilizando el sistema cuaternario Cu_2S -FeS-FeO-SiO₂. En éste último se da el mismo fenómeno de separación de fases producido por la sílice, siendo mejor la separación de escoria que en el sistema FeS-FeO-SiO₂. Yazawa (1953) realizó algunos experimentos con respecto al cuaternario, los que se muestran en la Tabla II.

Se puede apreciar que cuando el sistema contiene Cu_2S , hay menos FeO en la mata, menos FeS en la escoria y el Cu₂S se va completamente a la mata. Un diagrama esquemático del cuaternario Cu₂S-FeS-FeO-SiO₂ se muestra en la Figura 33. La brecha de inmiscibilidad que se muestra en el diagrama ternario FeS-FeO-SiO₂ ó dada por la curva ACB que termina en los puntos A y B, se desplaza hacia el interior del sus puntos tetrahedro de manera que extremos, 0 composiciones conjugadas a saturación con sílice siguen los recorridos AE y BN, produciendo una mayor separación entre mata y escoria.

Tabla II. Composición de equilibrio de dos fases líquidas inmiscibles en sistemas mata – escoria

Sistema	Fase	% en peso			
		FeO	FeS	SiO ₂	Cu_2S
FeS-FeO-SiO ₂	Escoria	54,82	17,90	27,28	
	Mata	27,42	72,42	0,16	
Cu ₂ S-FeS-FeO- SiO ₂	Escoria	57,73	7,59	33,83	0,85
	Mata	14.92	54,69	0,25	30,14



Figura 32. Isoterma a 1300 °C sistema FeO-FeS-SiO₂



Figura 33. Sistema pseudocuaternario sistema Cu₂S-FeS-FeO-SiO₂ a 1200 °C.