

32
2e



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PROCESO DE FORMACION DE LA
FERRITA DE NIQUEL

T E S I S
Que para obtener el Titulo de
F I S I C O
p r e s e n t a

FRANCISCO NOVELO BURBANTE



México, D. F.

1994

TELIS C N
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE
Jefe de la División de Estudios Profesionales
Facultad de Ciencias
Presente

Los abajo firmantes, comunicamos a Usted, que habiendo revisado el trabajo de Tesis que realiz(ó)ron EL pasante(s) FRANCISCO NOVELO BURBANTE

con número de cuenta 7387128-4 con el Título: "PROCESO DE FORMACION DE LA FERRITA DE NIQUEL".

Otorgamos nuestro **Voto Aprobatorio** y consideramos que a la brevedad deberá presentar su Examen Profesional para obtener el título de FISICO

GRADO	NOMBRE(S)	APELLIDOS COMPLETOS	FIRMA
	DR. RAUL ALEJANDRO	VALENZUELA MONJARAS	
Director de Tesis	FIS. MARIA LUISA	MARQUINA FABREGA	
	DR. LUIS FERNANDO	MAGAÑA SOLIS	
	M. EN C. FRANCISCO	MORALES LEAL	
Suplente	FIS. ESTEBAN	AMANO TOYOMOTO	
Suplente			

Fe de erratas

Página	Referencia	Dice	Debe decir
s/n	AGRADECIMIENTOS	Departamento de Materiales Cerámicos	Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos
31	Segundo renglón de la tabla "Composición del Óxido de Níquel"	Purez a (%)	Pureza (%)
34	Fig. 8, eje α	α (%)	α
35	Ec. (2)	$(\alpha, t) \rightarrow [\ln t, \ln(\alpha/t)]$	$(\alpha, t) \rightarrow [\ln(\alpha/t), \ln t]$
40	Fig. 11, nombre de la	recta para el ...	Recta para el...
42	Párrafo 5	...pequeñas muestras (50-60 mg.).	...pequeñas muestras (50 mg.).

A MIS PADRES:

HERNÁN NOVELO VEGA⁹
MARÍA TERESA BURBANTE JAMET

A MIS HERMANOS:

ARTURO Y MARÍA TERESA

A MI ESPOSA

MARIELA

A MI HIJO

FRANCISCO LEONARDO

Para ellos con amor y gratitud

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Materiales Cerámicos del Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M., por las facilidades prestadas para la realización de este trabajo.

Al Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás, por su dirección.

Al Dr. Luis Fernando Magaña Solís, a la Fís. María Luisa Marquina Fábrega, al M. en C. Francisco Morales Leal, al Fís. Esteban Amano Toyomoto; por la revisión de esta tesis.

PROCESO DE FORMACIÓN DE LA FERRITA DE NÍQUEL

ÍNDICE

	Pág.
Resumen	1
Introducción	2
CAPITULO I	
Aspectos generales sobre ferritas y reacciones de sólidos	5
1. Estructura espinela	6
2. Reacciones de sólidos	8
3. Reacciones de un solo sólido	9
4. Reacciones de descomposición térmica	10
5. Características cinéticas de de las reacciones de descomposición en fase sólida	13
6. Ecuaciones deceleratorias	18
7. Efecto del tamaño de microcristal en la cinética de la reacción	20
8. Parámetros de Arrhenius	21
9. Polvos reactivos	22
10. Reacciones sólido-sólido	23
CAPITULO II	
Desarrollo experimental	26
1. Construcción de la curva patrón	26
2. Materiales	31
3. Procedimiento	31

CAPÍTULO III

Resultados experimentales y análisis	33
1. Resultados	33
2. Análisis de los resultados	35

CAPÍTULO IV

Conclusiones	42
Referencias	44
Bibliografía	45



RESUMEN

En el presente trabajo se investiga la formación de la ferrita de níquel (NiFeO_4) a partir de mezclas estequiométricas de óxidos de níquel (NiO) y férrico (Fe_2O_3). En particular se determina la cantidad de ferrita de níquel formada a diferentes temperaturas ($850 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$) y tiempos ($1 \leq t \leq 64$ min).

La cantidad de ferrita de níquel formada se determina por interpolación de datos logrados por difracción de rayos x, en una curva patrón previamente construida. El intervalo de concentraciones en el que se obtiene una correlación lineal es 20% a 80%. Las cantidades de ferrita encontradas después de la reacción se tratan estadísticamente y se obtiene una ecuación que las ajusta mejor que las reportadas en la literatura.



INTRODUCCIÓN

Estamos rodeados por materiales magnéticos que juegan un papel crucial en muchos aditamentos de la vida diaria: motores ac y dc que realizan diversas operaciones (un automóvil puede llegar a tener más de 20 motores); sistemas de distribución de energía eléctrica, basados en transformadores de potencia, que proporcionan energía para usos casero e industrial; aplicaciones de audio y video (cintas, cabezas de escritura/lectura) que proporcionan información y entretenimiento a escala masiva; teléfono y sistemas de telecomunicaciones (dispositivos de microondas) que unen continentes a velocidades cercanas a la de la luz; sistemas de almacenamiento de datos (discos) que se encuentran presentes en virtualmente toda actividad humana.

La historia de los materiales magnéticos es casi tan antigua como el hombre; las singulares propiedades de la magnetita (una cerámica magnética) han sido relacionadas con acontecimientos militares atribuidos al emperador chino Huang - Ti (2600 A.C.).

El término magnético se deriva de una palabra griega empleada para denominar a los depósitos de magnetita en el distrito de Magnesia, Grecia. El primer estudio sobre magnetismo es el libro *De Magnete* de W. Gilbert publicado en 1600. El siguiente paso significativo sobre magnetismo ocurrió en 1825 cuando H. C. Oersted demostró que los campos magnéticos pueden ser producidos por medio de corrientes eléctricas. Este descubrimiento abrió el camino para las primeras aplicaciones del magnetismo. Descubrimientos, modelos y teorías se han desarrollado desde entonces a ritmo creciente. Es un hecho sorprendente que la inmensa variedad de materiales magnéticos y sus propiedades se originen principalmente de tres elementos que son ferromagnéticos a temperatura ambiente: fierro, cobalto y níquel.

Las cerámicas magnéticas o ferritas forman un grupo bien definido de materiales magnéticos. La investigación sobre las ferritas, especialmente intensa en los últimos 50 años, ha conducido a la formulación de múltiples teorías y modelos adicionales o complementarios a los obtenidos en la investigación de materiales metálicos. Las cerámicas magnéticas participan en casi todas las áreas prácticas; en algunos casos, no existe otro material alternativo cuyo empleo resulte práctico.

En el desarrollo de nuevos materiales magnéticos, tales como tierras raras intermetálicas extraduras o los listones amorfos extrasuaves, las ferritas constituyen un material de referencia.

Aunque las cerámicas magnéticas son bien conocidas, continúan siendo tema de intensos estudios (Valenzuela, 1994). Constantemente se encuentran en desarrollo mejoras e innovaciones, nuevas teorías, aplicaciones y métodos de preparación. Por ejemplo, en la más reciente reunión científica dedicada totalmente a las ferritas, la 6ª Conferencia Internacional sobre Ferritas en Japón (Octubre, 1992) más de 550 trabajos de investigación fueron presentados por 1159 autores.

La complejidad de las ferritas radica en el hecho de que combinan dos áreas de por sí complejas: microestructuras cerámicas y fenómenos magnéticos. Las microestructuras cerámicas que resultan de procesos físico-químicos como el sinterizado del estado sólido, son influenciadas por un gran número de variables interactuantes; la naturaleza cuántica de sus propiedades magnéticas dificulta su comprensión ya que resultan completamente diferentes de la experiencia macroscópica cotidiana. El estudio de las ferritas, que incluye su síntesis/fabricación, la relación entre su estructura cristalina, textura y propiedades físicas, la modelación de propiedades magnéticas; es necesariamente interdisciplinario.

En el presente trabajo se presenta el estudio del proceso de formación de la ferrita de níquel ($\text{Ni Fe}_2\text{O}$) a partir de considerar la cinética de la reacción entre dos polvos.

Primeramente se exponen conceptos sobre las reacciones de sólidos y se revisan los resultados de trabajos similares, donde se han estudiado los procesos de formación de ferritas y otros compuestos cristalinos. Posteriormente se presentan los resultados obtenidos y su análisis.



CAPITULO I

ASPECTOS GENERALES SOBRE FERRITAS Y REACCIONES DE SÓLIDOS

Ferrita es un óxido magnético cuyo componente principal es el óxido de hierro, independientemente de su estructura cristalina (Smith & Wijn, 1959).

Las ferritas de mayor importancia técnica son derivados cristalográficos de tres compuestos naturales: la espinela, el granate y la magnetoplumbita. La estructura cristalina de la ferrita espinela es cúbica con arreglo compacto de iones oxígeno, donde algunos de los espacios vacantes los ocupan iones metálicos más pequeños (radio iónico del oxígeno mayor que el de los metales, $r_o = 1.4 \text{ \AA}$).

El arreglo compacto de iones oxígeno consiste de una capa de esferas B colocadas sobre otro arreglo compacto de esferas A (Fig. 1.a). Como el número de intersticios es dos veces mayor que el de esferas B, cada segundo intersticio permanece vacío. La tercera capa puede tener dos posiciones. Si es idéntica a la capa A, la distribución de capas tendrá simetría hexagonal y se denomina estructura con arreglo hexagonal compacto. El arreglo vertical está caracterizado por la secuencia ...ABABAB... (Fig. 1.c). De la Fig. 1.a puede notarse que los iones oxígeno pueden ocupar una tercera posición C. En tal caso, la estructura será trigonal y el resultado será una estructura cúbica centrada en las caras, que se repite cada cuatro capas (Fig.1.b). La caracterización está dada por ...ABCABCABC... (Fig.1.d). Las ferritas espinela tienen red de oxígeno en arreglo compacto cúbico centrado en las caras.

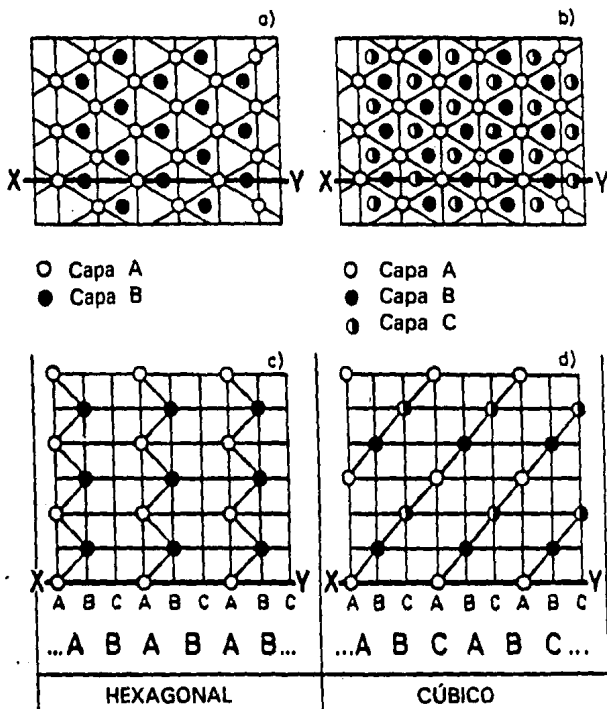


Figura 1.- Apilamiento vertical de capas en estructuras de arreglo compacto hexagonal y cúbico. (a) Proyección horizontal de capas ABABAB...; (b) proyección horizontal de capas ABCABC...; (c) apilamiento vertical de (a) sobre la línea XY; (d) apilamiento vertical de (b) sobre la línea XY.

1. Estructura espínela

La espínela cristaliza en forma cúbica y contiene en la celda unitaria los

ocho componentes de la fórmula $Mg Al_2O_4$, de la cual se deriva la ferrita espinela, al sustituir Fe^{III} por Al. Casi cualquier catión divalente puede sustituir a Mg de acuerdo con la fórmula $Me^{II} Fe_2^{III} O_4$ donde Me^{II} puede ser Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Zn, Mn ó Cd. En la red espinela existen disponibles dos clases de sitios para los cationes (Fig.2): sitios tetraédricos (sitios A rodeados por cuatro iones oxígeno situados en los vértices de un tetraedro, con sólo ocho sitios ocupados de los 64 disponibles en cada celda unitaria) y sitios octaédricos (sitios B, rodeados por ocho iones oxígeno situados en los vértices de un octaedro, con 16 sitios ocupados de los 32 en la celda unitaria).

La estructura de las ferritas no es una espinela perfecta. Los espacios disponibles en un arreglo compacto ideal de aniones oxígeno rígidos sólo podría aceptar iones en los sitios tetraédricos cuyo radio máximo fuera $r_{tet} \leq 0.30 \text{ \AA}$, y en los sitios octaédricos sólo aquellos de radio máximo $r_{oct} \leq 0.55 \text{ \AA}$. En este caso, se obtiene para la arista de la celda el valor $a = 7.747 \text{ \AA}$. Para incorporar los cationes mencionados la red debe expandirse. La diferencia de expansión entre los intersticios tetraédricos y los octaédricos está caracterizada por el parámetro de oxígeno u . Para una red ideal los intersticios tetraédricos y octaédricos se incrementan en la misma proporción. La distancia entre el sitio tetraédrico (0,0,0) y el sitio oxígeno ($\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$) es $u_{ideal} = \frac{3}{8}$. Sin embargo al incorporar los cationes divalentes, u_{obs} es siempre mayor que u_{ideal} debido a una mayor expansión de los intersticios tetraédricos a expensas de los octaédricos.

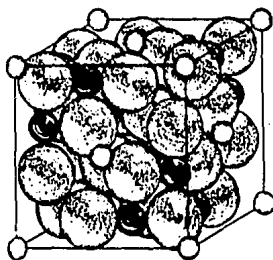


Figura 2.- Celda unitaria de la estructura espinela. Esferas grandes, aniones oxígeno; esferas medianas oscuras, cationes en sitios octaédricos; esferas pequeñas, cationes en sitios tetraédricos.

2. Reacciones de sólidos

El estudio de la cinética de los procesos químicos que ocurren en fase homogénea ha demostrado que, a menudo, la rapidez de reacción es directamente proporcional a la concentración de moléculas reactantes elevada a una potencia (orden de la reacción). Por ejemplo, cuando la rapidez de la reacción es directamente proporcional al número de moléculas disponibles, se dice que la reacción es de primer orden. Sin embargo, se conocen muchas excepciones a esta generalización. En general las reacciones de sólidos obedecen a ecuaciones en las que la rapidez de reacción depende de una potencia de la concentración del reactante. (Garner, Jacobs & Tompkins, 1955)

En las reacciones en fase sólida, destacan tres aspectos:

i) Es común que la reacción ocurra en la interfaz reactante-producto, y su comportamiento resulte en características cinéticas particulares.

ii) La reactividad de una sustancia sólida depende de la historia del cristal en estudio. Sus partículas conservan marcas o huellas del manejo o preparación que pueden influenciar *a posteriori* su reactividad. Superficies externas dañadas, imperfecciones superficiales de la red cristalina, rayones, etc., son frecuentemente más reactivos que otras áreas no dañadas. La actividad química de tales sitios puede ser el factor que determina la actividad catalítica de superficies sólidas. Se cree que los cambios químicos en los sólidos pueden ocurrir con mayor facilidad en regiones de la red con deformaciones o defectos. Por lo tanto, la reactividad de una muestra depende de la concentración total de estos sitios.

iii) La rapidez de reacción en un sólido es controlada por el área de

en las superficies donde se encuentran las regiones de contacto entre un par de reactantes. La cinética de la reacción de un proceso puede entonces ser influenciada por el tamaño promedio de cristalización y la distribución del tamaño de partícula en torno de este valor.

En consecuencia, al reportar y discutir resultados sobre la cinética de una reacción en fase sólida, se debe especificar la forma de la muestra (monocristal, polvo, etc), y cualquier tratamiento que se le haya dado (molido, cribado, recristalización, etc.). La obtención de ecuaciones generales que relacionan la fracción transformada con el tiempo, ha resultado en expresiones matemáticamente complicadas. Sin embargo, es posible simplificarlas considerablemente para sistemas particulares, y ello ha facilitado las mediciones cinéticas de muchas reacciones que ocurren en fase sólida. En el presente, gran parte de las investigaciones realizadas en este campo se relacionan con sistemas que son más accesibles a las mediciones experimentales y a la interpretación cinética. Estos incluyen reacciones de descomposición térmica que producen un gas cuando un sólido es calentado, y la reacción de un sólido con un gas.

3. Reacciones de un sólido

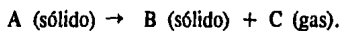
Al calentar un sólido puede experimentar cambios físicos y químicos como: el sinterizado, la fusión y la descomposición térmica. El sinterizado resulta del crecimiento en el área de contacto entre cristales adyacentes (a expensas de uno de ellos), de modo que los cristales se enlazan y el tamaño promedio del cristal se incrementa. El sinterizado ocurre un poco abajo del punto de fusión y sucede como consecuencia de la movilidad de algunos componentes (típicamente los cationes) de la red cristalina. Estos constituyentes tienden a migrar a través de las superficies, hacia posiciones tales que el área de la superficie total, y por lo tanto la energía superficial, se reduce.

A mayores temperaturas, cuando la energía térmica es comparable con la energía de enlace del cristal ocurre la fusión. En los cristales esta temperatura está muy bien determinada debido a que la energía de enlace es única, como consecuencia de la periodicidad atómica. Esto contrasta con el comportamiento de los vidrios (amorfos) durante la fusión. En ellos, la ausencia de orden de largo alcance conduce a una gran variedad de arreglos atómicos, y por lo tanto a una distribución de energías de enlace. Por ello la fusión se extiende en un amplio intervalo de temperaturas.

4. Reacciones de descomposición térmica

Si bien la reacción de formación de la ferrita de níquel es diferente de una descomposición térmica, el estudio de estas reacciones resulta bastante ilustrativo sobre las reacciones de estado sólido. Por esta razón se presenta el tema.

En ciertos sólidos el calentamiento abajo del punto de fusión puede producir una reacción química entre los constituyentes de la malla unitaria. *El estudio de esas reacciones es quizá uno de los campos más ampliamente explorados de las reacciones entre sólidos.* Ha merecido especial atención el estudio de la cinética de las reacciones



Estas reacciones son experimentalmente simples ya que el avance de la reacción, denotado α (fracción transformada) puede ser directamente medido a partir de la presión del gas producido o de la pérdida de peso del reactante. Las relaciones típicas de α -tiempo para algunas descomposiciones térmicas de sólidos se muestran en la Fig.3.

La reacción mostrada en la Fig. 3 (a) es deceleratoria, esto es decrece

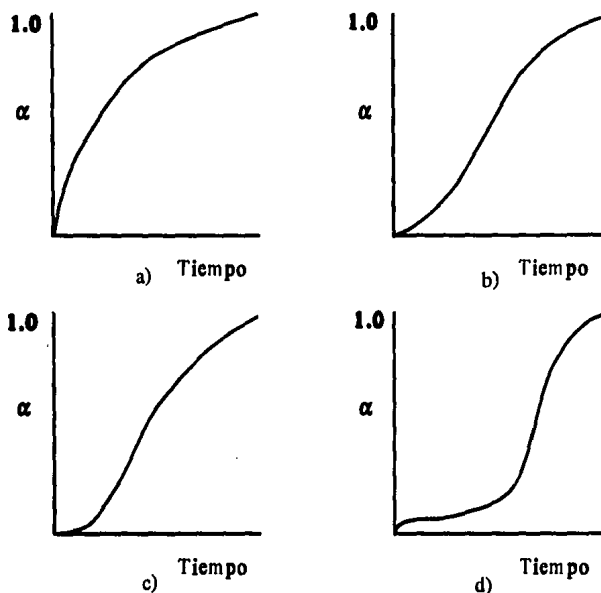


Figura 3.- Gráficas características del avance de la reacción de descomposición térmica de la fase sólida. a).- Deceleratoria; b).- Con un corto inicio aceleratorio; c).- Con un prolongado inicio aceleratorio; y d).- Con un corto inicio deceleratorio seguido de comportamiento sigmoide.

progresivamente conforme se agota el reactante. En la Fig. 3 (b) se aprecia un pequeño período aceleratorio en el que la rapidez de la reacción se incrementa y después se torna deceleratorio. La Fig. 3 (c) muestra un período aceleratorio más pronunciado, seguido por un período deceleratorio. La Fig. 3 (d), muestra una reacción compleja compuesta de dos etapas: i) una reacción inicial

deceleratoria, que genera una pequeña cantidad de producto, probablemente a partir de una reacción limitada a las superficies de las partículas reactantes, seguida por ii) una curva α -tiempo sigmoide similar a la mostrada en la Fig. 3 (c).

Los procesos de cambio químico que producen gráficas α -tiempo sigmoides [Fig. 3 (c)], se originan en reacciones que ocurren en la interfaz reactante-producto. Al formarse microcristales del producto, esta interfaz se establece inicialmente en un número limitado de puntos sobre la superficie del cristal reactante (núcleo). A partir de ahí, la reacción avanza dentro del área de contacto de la interfaz producto-reactante. Durante la formación inicial del núcleo, en el período que sigue al calentamiento del reactante, el área de esa interfaz es pequeña de modo que la reacción es muy lenta. Para la mayoría de los sólidos existe un intervalo significativo de tiempo, desde que el reactante alcanza la temperatura de reacción hasta que se detecta la formación del producto, este tiempo se denomina *período de inducción*. Durante este intervalo (Fig. 4), se desarrollan núcleos de producto sólido en un determinado número de puntos en las superficies reactantes.

Cuando la reacción en el sólido es a temperatura constante, una vez establecido un núcleo hay un constante incremento en la rapidez de reacción en la interfaz. A partir de la Fig. 4, puede verse que el crecimiento del núcleo resulta en un incremento en el área de contacto entre la superficie núcleo-reactante. Sucede entonces un incremento en la rapidez de formación de producto y la reacción es aceleratoria. Esto se esquematiza en la Fig. 4 (a) y (b). A medida que continua el crecimiento de núcleos se alcanza un punto en el que la reacción en interfaces de diferentes núcleos empieza a traslaparse, cuando esto ocurre la reacción de interfaz ha concluido. Al principio el efecto del traslape es reducir la rapidez de expansión de la interfaz (esto es, se reduce la formación de producto). Después, este efecto se incrementa progresivamente y la reacción se

torna deceleratoria. Cuando se alcanza el punto en el que el producto de la reacción se ha incorporado al crecimiento de núcleos, las interfaces existentes pueden continuar creciendo hacia las regiones centrales del cristal que aún no han reaccionado (Fig. 4 c). Mientras esto ocurre existe un decremento progresivo en el área interfacial y la rapidez de reacción disminuye hasta que la descomposición total del reactante ha ocurrido.

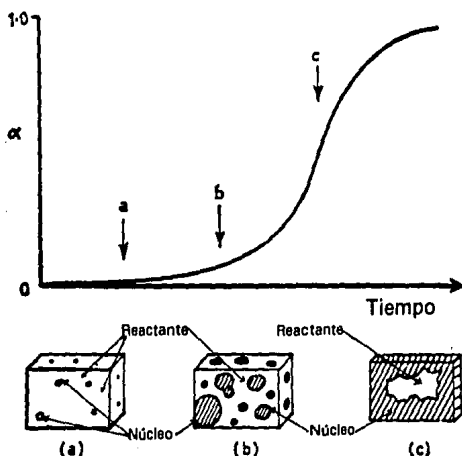


Figura 4.- Interpretación de una curva sigmoide α -tiempo, en términos de nucleación y crecimiento de la fase producto sobre un cristal de reactante.

5. Características cinéticas de las reacciones de descomposición en fase sólida

Nucleación.- La nucleación ocurre cuando una descomposición molecular produce un núcleo estable que inmediatamente crece; esto es, se inicia la

descomposición de las moléculas reactantes que rodean a la molécula producto, de modo que se genera una esfera de producto cuyo radio se incrementa conforme avanza la reacción.

En muchos sólidos, la formación de núcleos sólo puede ocurrir en un número limitado de sitios, típicamente regiones con desorden local. En estos sólidos, la rapidez de nucleación (que se denomina "inhomogénea") es directamente proporcional al número de sitios en los que ocurre formación de núcleos, esto es un proceso de primer orden:

$$\text{Rapidez de nucleación} = \frac{dN}{dt} = k(N_1 - N)$$

N_1 es el número de sitios posibles en los que se forman núcleos y N los núcleos presentes a un tiempo t . Esta ecuación puede reescribirse como:

$$\frac{dN}{dt} = k N_1 e^{-kt}$$

De aquí puede verse que cuando k es pequeña, la rapidez de formación de núcleos es aproximadamente constante durante el período inicial de la reacción ($dN/dt \approx kN_1$). Para sistemas en los que k es grande, todos los núcleos posibles se forman rápidamente al principio de la reacción y no ocurre nucleación posteriormente.

La ecuación anterior y las aproximaciones derivadas de ella, se obtuvieron al suponer que una reacción química simple puede resultar en la formación de núcleos estables. Si la reacción requiere más de una etapa, la formación de núcleos se describe por una expresión de la forma $N=k't^b$. Por ejemplo, se ha observado experimentalmente que la descomposición térmica de cristales de la azida (BaN_3) de bario obedece la ecuación, $N=k't^2$.

Crecimiento.- El crecimiento de un núcleo es el movimiento de la interfaz reactante-producto, en dirección normal a su superficie debido a la reacción de descomposición térmica que ocurre en la región de contacto entre fases adyacentes.

En la ilustración empleada para explicar la curva sigmoide, Fig. 4, se supuso que el núcleo crece en tres dimensiones. Esto se ha observado en varias sustancias, pero no es una conclusión general. Observaciones experimentales para otros compuestos han demostrado que el crecimiento de núcleos en otras sustancias puede ser confinado a los planos de una malla determinada. El crecimiento de estos núcleos puede producir una lámina semicircular de producto, seguida por el crecimiento de un punto particular en la superficie del cristal (crecimiento bidimensional). También es posible observar crecimiento de núcleos confinado a una sola línea o grupo de líneas de los constituyentes del cristal donde el crecimiento puede no abarcar líneas adyacentes y queda, por lo tanto confinado a una dimensión. Usualmente se emplea λ para representar el número de dimensiones en que los núcleos crecen.

La expresión general para la rapidez de descomposición en fase sólida, en la que la rapidez de nucleación obedece a una ley de potencia y los núcleos crecen en λ dimensiones, es:

$$\alpha = k_1 t^{2+\lambda} = k_1 t^n$$

Esta expresión se aplica a la etapa inicial de la reacción, antes de que se aprecie traslape de núcleos. Se ha observado que esta ley es obedecida, a bajos valores de α , por la descomposición térmica del óxido de plata ($n=3$) y por la azida de bario ($n=6$).

Mediciones cinéticas para un monocristal reactante, han mostrado que la ecuación $\alpha=k_1 t^n$, es obedecida con $n=6$, $\beta=\lambda=3$. La medición de la relación

α -tiempo, representa a la reacción a lo largo del proceso de nucleación y crecimiento en todo el ensamble de cristales reactantes. Estas conclusiones pueden ser sustentadas y, hasta cierto grado, confirmadas por observación directa de la formación y crecimiento de núcleos. Por ejemplo, la azida de bario produce partículas de metal que pueden ser directamente observadas durante la reacción empleando un dispositivo de calentamiento que posea una ventana transparente para observación de la muestra al microscopio. Para esta sal: i) la nucleación obedece a una ecuación de potencia: $N = kt^3$ (esto es $\beta=3$); ii) existe formación tridimensional de núcleos ($\lambda=3$); y iii) la rapidez la que progresa la interfaz a través del material no reactante es constante a temperatura constante.

Lo anteriormente expuesto justifica el empleo de las mediciones α -tiempo para obtener información sobre los valores correspondientes a β y λ de una reacción en particular.

Cuando se pretende ajustar un conjunto de datos (α, t) a una ecuación de la forma $\alpha = kt^n$, puede existir incertidumbre para determinar el momento en el que $t=0$ por el desorden térmico que sigue a la introducción del reactante en la zona de calentamiento. Por otra parte, existe evidencia de que muy pequeños núcleos de producto, crecen con rapidez menor que la que subsecuentemente alcanzan cuando el tamaño del microcristal producto se ha incrementado.

Se observa una reducción significativa de ambos efectos cuando en la expresión cinética se modifica el punto en el que se toma el cero de la escala de tiempo. Efectuando una corrección de tiempo, t_1 , al tiempo medido, t , las ecuaciones de potencia pueden escribirse como:

$$\alpha = k_1(t - t_1)^n$$

El valor de t_1 puede ser determinado para un conjunto particular de

mediciones graficando $\log \alpha$ contra $\log (t-t_1)$, usando diferentes valores de t_1 hasta obtener el mejor ajuste para los resultados. El valor de n es la pendiente de la recta.

Aunque la expresión anterior se ajusta bien a las etapas iniciales de muchos procesos de descomposición, se han desarrollado otras ecuaciones que incluyen el efecto de traslape por crecimiento de núcleos. Conforme el núcleo crece, la rapidez de la reacción puede verse reducida por: (i) término de la reacción en las áreas de contacto formadas por coalescencia de las interfaces de reacción donde el crecimiento de dos núcleos adyacentes ha generado una frontera común; y (ii) incorporación de sitios formadores de núcleos a núcleos ya existentes.

Al analizar matemáticamente el cambio de la interfaz de reacción en el tiempo, en procesos de nucleación y crecimiento (en los cuales se ha hecho una reducción significativa de los dos efectos antes mencionados) se obtienen ecuaciones complicadas. Sin embargo, estas pueden ser simplificadas para algunas sales, haciendo las suposiciones adecuadas. Tales cálculos han mostrado que una reacción de este tipo puede ser expresada por la ecuación general:

$$-\log(1-\alpha) = (kt)^n$$

esta relación es conocida como ecuación de Avrami-Erofeyev (Avrami, 1939).

La cinética de la descomposición térmica del permanganato de potasio obedece la ecuación:

$$\log \left[\frac{\alpha}{1-\alpha} \right] = kt + c$$

tal expresión se conoce como ecuación de Prout & Tompkins (Prout & Tompkins, 1945). Las bases teóricas de esta ecuación, en términos de un mecanismo de

reacción, no están completamente establecidos. No obstante, ha sido exitosamente aplicada en estudios de reacciones de descomposición caracterizadas por una curva α -tiempo sigmoide. Cualitativamente, la razón puede explicarse considerando una ecuación diferencial de la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k'\alpha(1-\alpha)$$

donde la rapidez de reacción es proporcional a la fracción transformada α , (este factor es dominante en la etapa inicial de la reacción, en el período aceleratorio) y a la fracción que no se ha transformado $(1-\alpha)$, que es de mayor significancia en la fase final. La ecuación muestra los períodos aceleratorio y deceleratorio de manera comparable al comportamiento del proceso de nucleación y crecimiento. El formiato de níquel, el oxalato de plata y el perclorato de amoníaco son sales cuya curva α -tiempo obedece la ecuación de Prout & Tompkins. Al emplear esta ecuación debe tenerse en mente que no proporciona un buen ajuste en los extremos, sin embargo produce regresiones lineales en el intervalo $0.05 < \alpha < 0.9$.

6. Ecuaciones deceleratorias

En las reacciones de descomposición en fase sólida descritas anteriormente, la atención se ha enfocado hacia aquellas sustancias para las cuales se ha observado un período inicial aceleratorio. Tal comportamiento no es característico de todas las reacciones de descomposición en fase sólida (Fig. 4). Se han encontrado dos ecuaciones a las que obedecen las reacciones que son siempre deceleratorias, estas son: el "cubo contráctil" y la ecuación de primer orden, también denominada "ley del decaimiento unimolecular".

Ecuación del cubo contráctil.- Cuando la etapa inicial de nucleación sucede rápidamente en todas las superficies de un cubo reactante y la interfaz establecida

avanza hacia el centro del cristal, la reacción es deceleratoria en toda su extensión ya que la reacción de interfaz decrece progresivamente (Fig. 5).

Si las aristas del cubo inicial son de longitud x , y después de reaccionar un tiempo son $(x-2k't)$, se tiene que:

$$\alpha = \frac{x^3 - (x - 2k't)^3}{x^3}$$

o bien:

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - 2k't/x$$

o como usualmente se escribe la ecuación del cubo contráctil:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$$

donde $k = 2k'/x$

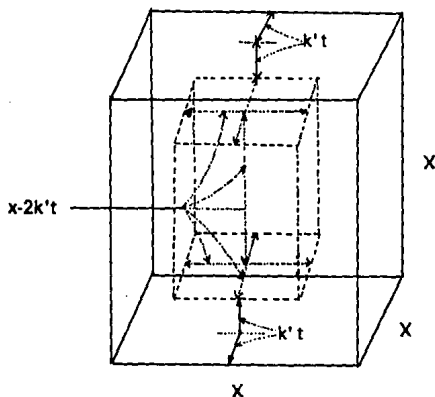


Figura 5.- Ilustración de la derivación de la ecuación del "cubo contráctil"

La descomposición térmica de: carbonato de calcio, perclorato de amoníaco y sulfato de cobre pentahidratado obedecen esta ecuación cinética.

Ecuación de primer orden (ley del decaimiento unimolecular).- La descomposición de algunos sólidos, cuando la muestra es un polvo finamente molido, obedece la ecuación de primer orden. La reacción de cada cristal resulta de la formación de un núcleo sobre la superficie de esa partícula en especial. De este modo, la rapidez de descomposición es controlada por un proceso de nucleación y dado que cada partícula tiene la misma probabilidad de ser nucleada, la rapidez de descomposición obedece la ecuación de la cinética de primer orden:

$$-\log(1-\alpha) = kt$$

Las reacciones de descomposición de varios carbonatos y de las azidas de calcio, bario y plomo (la forma β), obedecen a esta ecuación.

7. Efecto del tamaño de microcristal en la cinética de la reacción

Cuando se obtienen ecuaciones para la descomposición de muestras formadas por un conjunto de microcristales con diferentes tamaños, se presenta la dificultad de incluir cuantitativamente la distribución del tamaño de partícula. Aún no se ha obtenido una fórmula general que incluya la distribución del tamaño de partícula en la cinética de la reacción; pero, dos ejemplos pueden ilustrar los efectos posibles:

(i) Considérese una reacción que se desarrolla de acuerdo con el mecanismo del cubo contráctil en un conjunto de partículas cúbicas, cuyas aristas se encuentran entre las longitudes a_1 y a_2 ($a_1 > a_2$). Debe recordarse que la fórmula fue deducida considerando una reacción que ocurre en una sola partícula cúbica. La reacción de interfaz avanza hacia el exterior de

las superficies de los microcristales a la misma rapidez en todas las partículas y la reacción se completará en todos los cubos de arista a_2 antes que en los cubos de arista a_1 . El modelo que sirvió de base para derivar esta ecuación no es, por lo tanto, estrictamente aplicable y puede notarse que el comportamiento cinético debe depender de la distribución de tamaño de partícula en el reactante.

(ii) El tamaño de microcristal también puede influir en la cinética del proceso de nucleación y crecimiento. La nucleación se favorece por el incremento del área superficial del reactante, de modo tal que al inicio, la rapidez de reacción se ve incrementada con la reducción del tamaño de partícula. Sin embargo, después de que el microcristal alcanza cierto tamaño continua la nucleación en el microcristal.

8. Parámetros de Arrhenius

El avance de la reacción de interfaz a través del sólido está expresado por dos parámetros, (i) el factor preexponencial de Arrhenius vC , que representa la concentración terminal en la interfaz, y (ii) la energía de activación E , que representa la barrera de energía de la reacción. Ambos términos se encuentran incluidos en la ecuación de Polanyi-Wigner, para la rapidez de avance de la interfaz, que es

$$\text{rapidez de reacción} = \frac{da}{dt} = vC e^{-E/RT}$$

donde $R = 8.31 \text{ joule/}^\circ\text{K mol}$

Factor preexponencial de Arrhenius.- Se denomina así al factor vC donde v es la frecuencia de vibración y C es una medida de la concentración de moléculas reactantes por unidad de área de la interfaz. La magnitud estimada de

v es del orden de 10^{12} - 10^{13} s^{-1} . Valores experimentalmente determinados a partir de reacciones de deshidratación de sulfato de cobre y alumbre de potasio han concordado con el teórico de v , dentro de un factor de 10; lo que se considera satisfactorio, teniendo en cuenta (i) que la precisión con la que $\log_{10} A$ puede ser determinado no es mejor que ± 0.5 [$\log_{10} A$ es el término que contiene a v]; y (ii) que es difícil establecer una estimación precisa de v para moléculas o iones en la interfaz sólido- sólido.

En contraste con estos ejemplos, se han desarrollado reacciones en las cuales los valores de v son mayores por varios órdenes de magnitud que los teóricos. Con objeto de explicar estas diferencias, se han propuesto planteamientos teóricos que sugieren la formación de fases o de productos intermedios, pero no existe aún un acuerdo general sobre la validez de tal argumento.

Energía de activación de Arrhenius.- Es la energía necesaria para que se inicie la reacción (barrera de energía). Los factores que determinan la altura de esta barrera no han sido claramente determinados, pero según información obtenida en reacciones de sólidos iónicos, puede estar asociada a un proceso de transferencia de electrones. Se ha sugerido que en la descomposición de ciertos sólidos, la transferencia electrónica puede ser el paso inicial del proceso químico.

9. Polvos reactivos

A partir de un modelo similar al del "cubo contráctil", con la suposición adicional de que una reacción gas-sólido puede ser controlada por la rapidez de difusión del gas a través de una capa de producto, se obtiene la ecuación (Jander, 1927)

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt$$

esta es una reacción tipo "Ley Parabólica", para un gas con partículas de polvo, y es una modificación de la ecuación del "cubo contráctil".

La derivación de esta ecuación ha sido revisada, sobre las bases siguientes (Carter 1961):

(i) La relación entre el área superficial de los microcristales parcialmente oxidados y el área de la interfaz no es constante a lo largo de la reacción.

(ii) El volumen atómico del reactante y el volumen molecular del producto no son iguales (sea esta razón = $1/z$).

Con estas consideraciones se dedujo la ecuación:

$$\{1+(z-1)\alpha\}^{2/3} + (z-1)(1-\alpha)^{2/3} = z + 2(1-z)kt/r_0^2$$

la cual ha mostrado que ajusta los datos de la oxidación homogénea de esferas de níquel que tienen un radio inicial r_0 , hasta un valor de α muy cercano a 1.00.

Se han reportado otras ecuaciones en la literatura; el ejemplo anterior fue seleccionado para mostrar la creciente complejidad de las ecuaciones cinéticas que resultan de tratamiento cuantitativos más detallados de los factores que intervienen o tienen influencia en la rapidez de reacción.

10. Reacciones sólido - sólido

Todas las reacciones consideradas hasta ahora, involucran al menos un reactante homogéneo con la característica de fácil migración para cubrir todas las superficies del sólido reactante. Los gases o las moléculas absorbidas muestran

movilidad superficial, y por lo tanto, migran hacia la interfaz activa de la reacción. De este modo, al menos un reactante en cada sistema puede variar su distribución con respecto a la geometría del segundo reactante, fijo. Sin embargo, cuando la reacción involucra dos sólidos y no ocurre licuefacción, el avance del cambio químico es un proceso complejo que depende del área y de los defectos de la estructura de las áreas de contacto entre los reactantes y los productos. La formación de producto en la interfaz tiende a limitar el contacto entre los reactantes y reduce la rapidez de la reacción. El avance de estos cambios se encuentra fuertemente influenciado por dos factores: (i) El área de contacto interfacial. En general la rapidez de la reacción no depende de la masa del reactante (como a menudo ocurre en las reacciones homogéneas), sino que es controlada por el área de contacto interfacial. Dos cristales grandes en contacto en una pequeña área, después de un tiempo a temperatura constante, producen una cantidad de producto más pequeña que la que se lograría a partir de polvos finos compactados, donde el área de contacto es mayor. (ii) La difusión de los reactantes a través de una capa de producto depende de la temperatura; de los defectos estructurales de la(s) capa(s) de producto, que actúan como una barrera entre los reactantes; de la concentración de grano en la frontera; de la presencia de impurezas y la efectividad de los contactos en fase frontera. Como ya se ha visto, algunos de estos factores dependen de la historia de la muestra, ya que la microestructura del cristal puede ser modificada por esfuerzo, sinterizado, etc. De modo que la rapidez de reacción para el cambio químico, puede variar considerablemente entre diferentes muestras de reactantes, que han estado sujetas a diferentes condiciones de preparación.

En la elucidación de los mecanismos de cualquier reacción, la identificación de compuestos intermedios es un importante tema de estudio. Para la mayoría de las reacciones sólido-sólido, esta es una tarea particularmente compleja ya que las fases producto pueden tener propiedades distintas respecto de aquellas preparadas por otros métodos químicos debido a concentraciones de defectos y

diferentes estructuras de los microcristales. Además, los reactantes sólidos no son siempre puros, si no que muchos forman soluciones sólidas con una fase producto. Debido a la dificultad para obtener datos satisfactorios sobre reacciones de este tipo, han sido emprendidos comparativamente pocos estudios metódicos de las reacciones sólido-sólido.

Lo expuesto sobre el análisis cinético de la reacción en fase sólida ha sido relacionado con la derivación teórica de fórmulas cinéticas a partir de la variación del área de la interfaz durante su avance en el sólido. Esto puede verse como un problema de geometría del espacio, en el que son necesarias aproximaciones para obtener una expresión analítica general que facilite las comparaciones entre las mediciones cinéticas y las predicciones de un modelo. Se debe enfatizar en que la concordancia entre datos y fórmula no necesariamente significa que el modelo sea aplicable y cuando sea posible, se debe obtener información suplementaria para confirmar las conclusiones obtenidas a partir de los datos cinéticos. Esta información adicional puede ser: observación microscópica directa del crecimiento de núcleos, confinamiento de la reacción a ciertas caras del cristal, etc.



CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental del estudio de la formación de la ferrita de níquel. Ya que la reacción que produce la ferrita es $\text{NiO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiFe}_2\text{O}_4$, el primer paso es la preparación de una mezcla estequiométrica de óxidos de níquel y ferrico, de la cual se toman muestras para someterlas a calentamiento y así producir la ferrita. La cantidad de ferrita producida se determina de acuerdo con el procedimiento: i) El material obtenido después del calentamiento se pulveriza y criba (para controlar el tamaño de partícula). ii) Se somete a difracción de rayos X con el fin de detectar las cantidades relativas de ferrita y óxido férrico y determinar el avance de la reacción de formación de la ferrita). iii) Los datos obtenidos se interpolan en una curva patrón, cuyo fin es proporcionar la cantidad de ferrita formada.

1. Construcción de la curva patrón

Para determinar la fracción de ferrita formada se construyó una curva patrón de la manera siguiente:

- Se tomó como referencia una ferrita de níquel grado reactivo (Pureza 99.98%).
- La ferrita fue molida en mortero de ágata y cribada en una malla¹ de 200 mesh, para obtener un tamaño de partícula $<75 \mu\text{m}$.
- Para la ferrita pulverizada se buscó el pico de difracción (104) de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sin que se manifestara, lo que se interpreta como la ausencia de

¹TYLER Sieve

este compuesto y por lo tanto la confirmación de la pureza de la ferrita.

- Se prepararon muestras de 50 mg con concentraciones de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y NiFe_2O_4 en las proporciones que se indican en la Tabla 1.

Tabla 1.- Proporciones de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y NiFe_2O_4 en las muestras para la construcción de la curva patrón

Muestra	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (%)	NiFe_2O_4 (%)
1	10	90
2	20	80
3	40	60
4	60	40
5	80	20
6	90	10

Para determinar las cantidades de ferrita y óxido férrico, se seleccionaron los picos (104) de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y (220) de NiFe_2O_4 por ser los que con mayor intensidad se manifiestan, y cada muestra fue sometida a difracción de rayos² X. Estos picos se encuentran en regiones del ángulo 2θ en las que se resuelven individualmente (32.5° para el óxido férrico y 29.5° para la ferrita de níquel), por lo que son indicativas de la concentración relativa del reactivo y del producto, respectivamente. Las condiciones del difractómetro en las que se realizaron todos los difractogramas fueron: $I=30$ mA, $V=30$ kV, $\text{imp/s}=2 \times 10^3$ y $\tau=2$.

La Fig. 6 muestra los difractogramas obtenidos para la curva patrón. Para cada pico se midió la intensidad (altura) y se calculó el logaritmo natural del cociente $I[(220) \text{NiFe}_2\text{O}_4]/I[(104) \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]$; $I[]$ es la intensidad del pico. De

²Difractómetro SIEMENS D-500

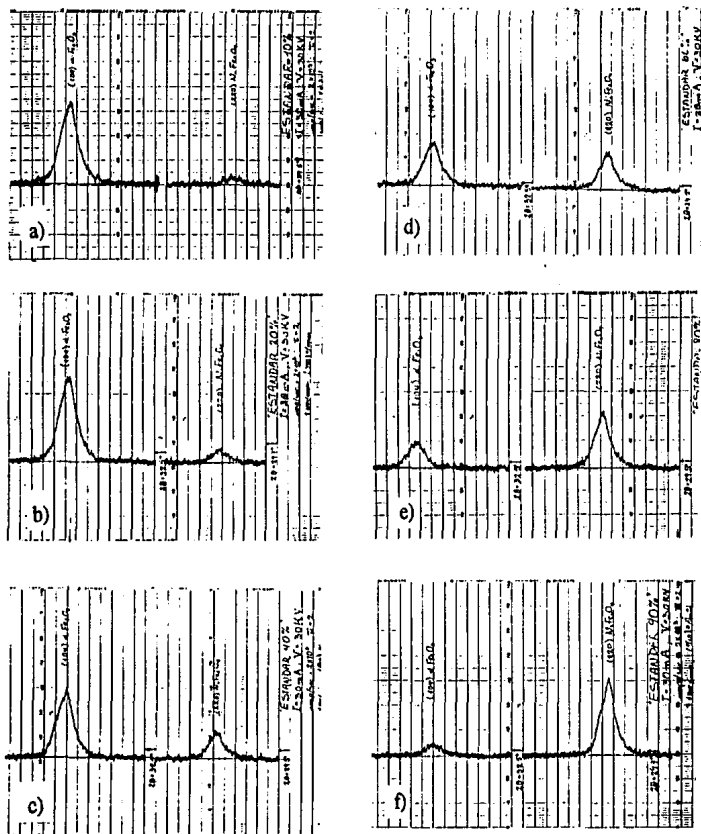


Figura 6.- Difractogramas para los puntos de la curva patrón. Con referencia en la Tabla 1: a) para la muestra 1, b) para la muestra 2, ..., f) para la muestra 6.

manera análoga, para cada pico se midió -con planímetro digital¹- el área bajo la curva y se calculó el logaritmo natural del cociente $A[(220) \text{ NiFe}_2\text{O}_4] / A[(104) \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]$, donde $A[]$ representa al área bajo el pico de difracción.

Al graficar en cada caso los datos así obtenidos, contra el contenido de ferrita (Fig. 7), se observa un comportamiento lineal en el intervalo 10-80%. (El punto correspondiente a la muestra #6 fue desechado por encontrarse notoriamente fuera de la recta, previamente se repitieron la preparación de la muestra y la difracción de rayos X, habiéndose obtenido prácticamente los mismos datos). También se aprecia mayor dispersión de los puntos respecto de la recta de ajuste en el caso de las intensidades que en el caso de las áreas, lo que se corrobora con el coeficiente de correlación para la primera es $r^2=0.997$ y para la segunda es $r^2=0.999$. Sin embargo el criterio para discernir entre ambas rectas es que la "recta de intensidades" subestima la cantidad de ferrita formada con respecto de la "recta de áreas". Puede considerarse que al tomar el área bajo el pico en lugar de su intensidad, se está tomando en cuenta la influencia de la formación de microcristales. Por lo tanto se elije el ajuste de mínimos cuadrados para los puntos calculados con base en las áreas de los picos de difracción, que produce la recta:

$$y = 0.044 x - 2.818 \quad (1)$$

donde:

x = contenido de ferrita de níquel;

$y = \ln \{A[(220) \text{ NiFe}_2\text{O}_4] / A[(104) \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]\}$

En el estudio de formación de la ferrita de níquel se procedió de la manera siguiente:

¹Tamaya Digital Planimeter. PLANIX

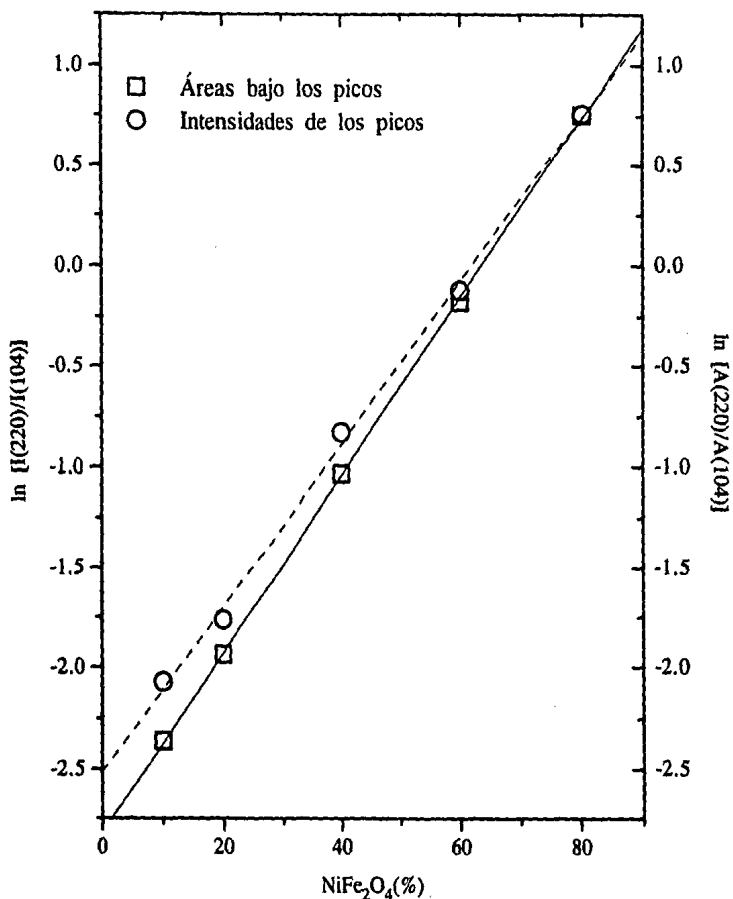


Figura 7.- Curva patrón para la determinación de ferrita de níquel a partir de $\ln[A(220)/A(104)]$.

2. Materiales

Se emplearon óxido de níquel (NiO) y óxido férrico (α -Fe₂O₃), grado reactivo, cuyas composiciones, según el fabricante⁴, fueron:

Composición del óxido de níquel							
Pureza (%)	Sales solubles en agua (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Cu (%)	Mn (%)
99.7	0.2	0.05	0.001	0.01	0.05	0.001	0.01

Composición del óxido férrico									
Pureza (%)	Compuestos de nitrógeno (%)	Cl (%)	SO ₄ (%)	Pb (%)	Fe (%)	Alcalis y tierras alcalinas (%)	Cu (%)	Co (%)	Zn (%)
99.2	0.002	0.002	0.015	0.02	0.002	0.07	0.005	0.01	0.005

3. Procedimiento

Se mezclaron cantidades estequiométricas de los óxidos en medio líquido (alcohol isopropílico) por agitación mecánica durante 24 horas; luego la mezcla se dejó secar a temperatura ambiente por 72 horas y se cribó a través de una malla de 200 mesh. Así se formó un lote de 50 g.

Con balanza analítica⁵ se formaron muestras de 50 mg que fueron colocadas en un pequeño portamuestras de hoja de platino con forma de crisol, para ser

⁴J.T. Baker Chemical Company, North Phillipsburg, N.J., U.S.A.

⁵ Bosh S-2000

sometidas a calentamiento en un analizador térmico diferencial⁶ (ATD), siempre a la misma rapidez de calentamiento $v = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar 850, 900, 950 y 1000 $^{\circ}\text{C}$. Las diferentes muestras permanecieron en esas temperaturas por 1, 2, 4, 8, 16, 32 y 64 minutos.

De manera completamente análoga a la seguida en la construcción de la curva patrón, cada muestra procedente del ATD fue molida en mortero de agata y cribada a través de malla de 200 mesh; el polvo resultante se sometió a difracción de rayos X para determinar los picos (104) de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y (220) de NiFe_2O_4 . En cada caso se midió el área bajo el pico y se calculó el logaritmo natural del cociente $A[(220) \text{NiFe}_2\text{O}_4] / A[(104) \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]$, el cual se interpoló en la ec. (1).



⁶ Du Pont Instruments, series 99 Thermal Analyzer

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

1. Resultados

Como se indica en el Capítulo 2, se realizaron experimentos a 850, 900, 950 y 1000 °C y tiempos de 1, 2, 4, 8, 16, 32 y 64 min. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2.- Fracción de NiFe_2O_4 para distintas temperaturas y tiempos de calentamiento.

T (°C)	t (min)						
	1	2	4	8	16	32	64
850	-----	-----	0.109	0.175	0.230	0.303	0.411
900	0.231	0.308	0.304	0.361	0.407	0.500	0.598
950	0.422	0.433	0.503	0.534	0.655	0.713	0.801
1000	0.583	0.588	0.599	0.685	0.766	0.850	-----

Los datos anteriores se presentan gráficamente en la Fig. 8, donde se observa que el desarrollo de la reacción $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO} \rightarrow \text{NiFe}_2\text{O}_4$ decrece conforme se incrementa la fracción de ferrita, lo que es indicativo de una reacción no autocatalítica. También se nota con claridad que para un mismo intervalo de tiempo, una mayor temperatura aumenta significativamente la fracción de ferrita. Las curvas obtenidas corresponden a una reacción deceleratoria. [Fig. 3(a)]

Con este mismo procedimiento pero empleando las intensidades de los picos de difracción -en lugar del área bajo ellos- se estimó la fracción de ferrita,

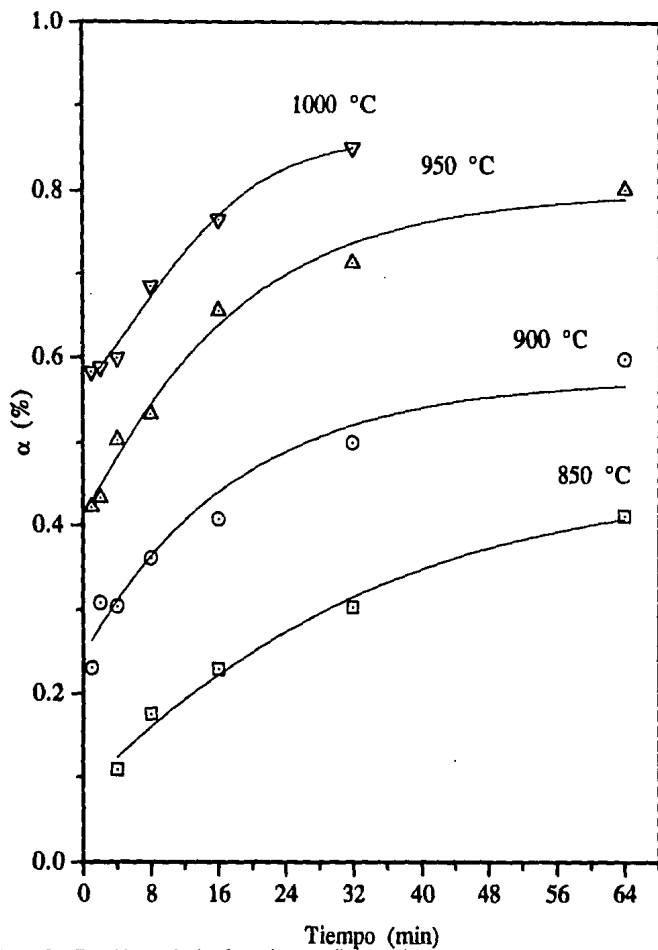


Figura 8.- Fracción de ferrita formada para distintos tiempos y temperaturas.

obteniéndose siempre valores inferiores a sus correspondientes logrados por medio de la razón entre áreas. Tal subestimación resulta explicable ya que al considerar las áreas bajo los picos se está incorporando al proceso de cálculo la contribución realizada por pequeños núcleos de microcristales, lo que no se manifiesta en la intensidad de los picos.

2. Análisis de los resultados

Los resultados fueron analizados empleando las ecuaciones que aparecen en la Tabla 3 ajustándolos a cada una de ellas por regresión lineal. Los coeficientes de correlación se ilustran en la Tabla 4 y son en su mayoría elevados (> 0.950), el máximo promedio es $r^2 = 0.995$ y corresponde a la transformación,

$$(\alpha, t) \rightarrow [\ln t, \ln(\alpha/t)] \quad (2)$$

donde α es la fracción de ferrita al tiempo t . Esta transformación es de carácter empírico, y fue desarrollada para las condiciones particulares de este experimento. En segundo lugar se encuentra $r^2 = 0.993$ logrado mediante la ec. B y posteriormente siguen los obtenidos por las ecuaciones D_3 , D_4 , D_2 y D_5 , con similares valores de r^2 . De estos modelos únicamente la ec. (2) [también Nueva en la Tabla 3] y B son empíricos y tienen la característica común de haber sido formulados para la ferrita de níquel, los restantes fueron deducidos teóricamente para reacciones de estado sólido con fundamento en el proceso de difusión.

El empleo de la transformación (2) condujo a las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \alpha &= 6.18 t^{0.462} && \text{para } T = 850 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \alpha &= 24.35 t^{0.208} && \text{para } T = 900 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \alpha &= 40.22 t^{0.162} && \text{para } T = 950 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \alpha &= 54.63 t^{0.122} && \text{para } T = 1000 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (3)$$

que describen el proceso de formación de la ferrita de níquel a las temperaturas indicadas. Ahora bien la forma general de estas ecuaciones es $\alpha = kt^b$ con k y b constantes, siendo esta ecuación típica de la cinética de un proceso de descomposición. Se observa que los coeficientes de t en las ecs.(3) presentan una relación lineal con respecto de la temperatura (Fig.9), y que los exponentes y los coeficientes se encuentran también relacionados (Fig. 10).

Tabla 3.- Ecuaciones sobre la cinética de reacciones de estado sólido

Símbolo	Tipo de proceso	y	x	Ref.
ϕ	Orden cero	α	t	(Sharp, et al, 1966)
D1	Difusión unidimensional	α^2	t	(Sharp, et al, 1966)
D2	Difusión bidimensional	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$	t	(Sharp, et al, 1966)
D3	Difusión (Jander)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	t	(Jander, 1927)
D4	Difusión(Ginstling & Brounstein)	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	t	(Ginstling & Bronstein, 1950)
D5	Difusión (Carter)	$(1+\alpha)^{2/3}+(1-\alpha)^{2/3}$	t	(Carter, 1961)
F1	Cinética de primer orden (empírica)	$-\ln(1-\alpha)$	t	(Sharp, et al, 1966)
R2	Fase frontera (disco)	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	t	(Sharp, et al, 1966)
R3	Fase frontera (esfera)	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	t	(Sharp, et al, 1966)
A2	Nucleación (Avrami)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	t	(Sharp, et al, 1966)
A3	Nucleación (Erofe'ev)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	t	(Sharp, et al, 1966)
A4	Nucleación (Avrami-Erofe'ev)	$\ln \ln[1/(1-\alpha)]$	$\ln t$	(Jander, 1927)
T3(i)	Nucleación (Hulbert & Klawitter)	$-\ln(1-\alpha)^{2/3}$	$\ln t$	(Hulbert & Klawitter, 1967)
T3(ii)	Nucleación (Hulbert & Klawitter)	$-\ln(1-\alpha)^{2/3}$	t	
T4	Austin-Rickett	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$	$\ln t$	(Austin-Rickett, 1939)
T5	Prout & Tompkins	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$	t	(Proul&Tompkins, 1944)
L	log	α	$\ln t$	
B	Blum & Lee	αt	t	(Blum & Lee, 1961)
Nueva	Empírica	$\ln(\alpha/t)$	$\ln t$	

Por otra parte, la energía de activación E se calcula a partir de la ecuación de Arrhenius $d\alpha/dt = vC \exp(-E/RT)$, que también puede escribirse de la forma $K = A \exp(-E/RT)$. Primeramente se calcula K para las diferentes temperaturas (850, 900, 950 y 1000 °C) en la ecuación de Jander $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = Kt$.

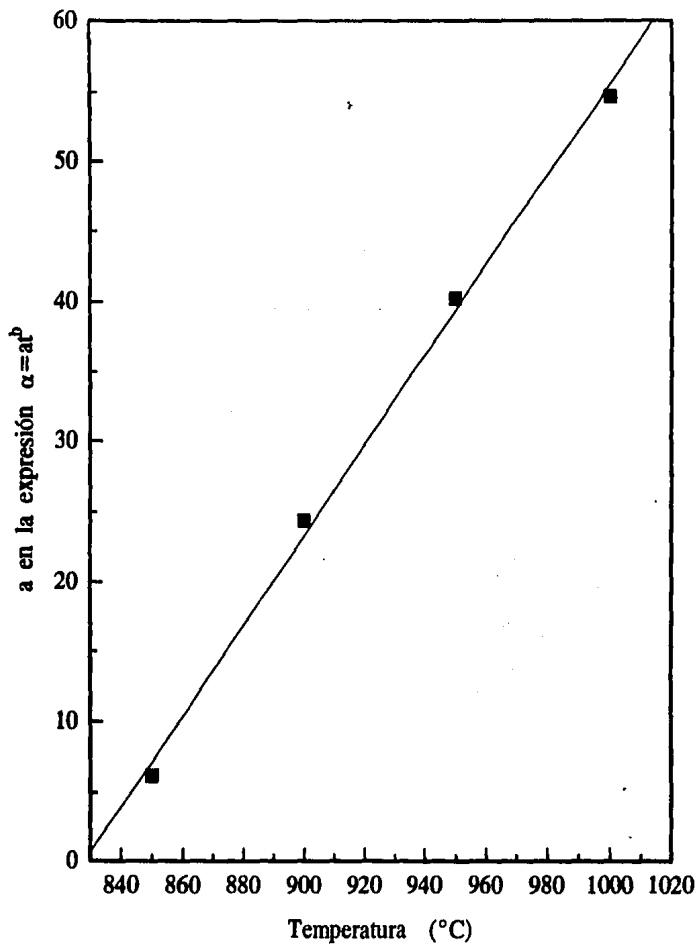


Figura 9.- Relación lineal entre los coeficientes de las ecs. (3) y la temperatura.

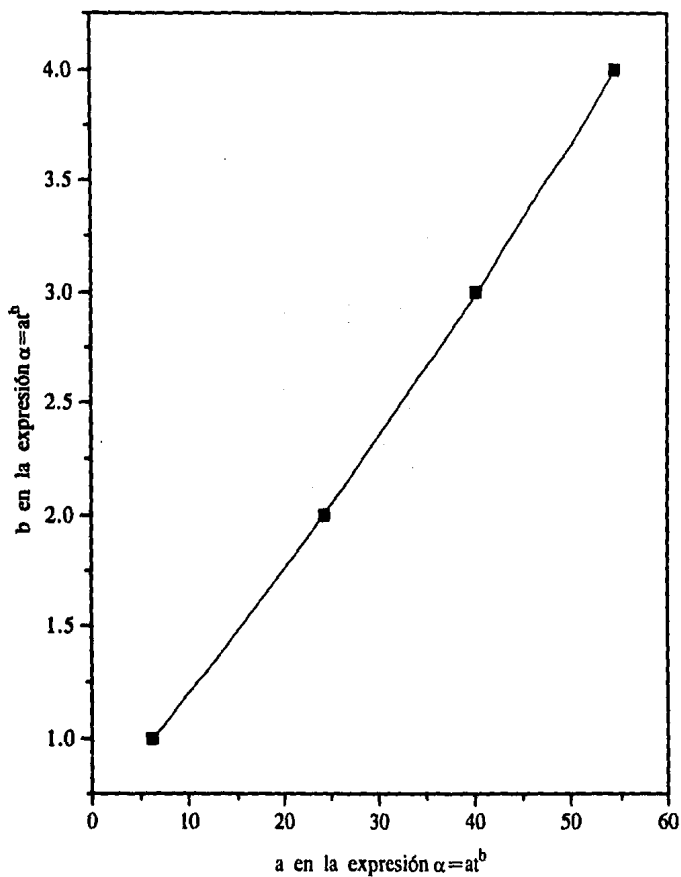


Figura 10.- Relación entre los coeficientes y los exponentes de las ecs.(3).

Tabla 4.- Coeficientes de correlación de $f(\alpha)$ para cada ecuación de la Tabla 3.

Modelo	850°C	900°C	950°C	1000°C	prom.	orden
ϕ	0.9426	0.9034	0.8511	0.9430	0.9100	16
D1	0.9954	0.9665	0.9018	0.9619	0.9564	9
D2	0.9978	0.9786	0.9329	0.9781	0.9719	5
D3	0.9987	0.9882	0.9640	0.9927	0.9869	3
D4	0.9983	0.9822	0.9446	0.9839	0.9773	4
D5	0.9968	.9751	0.9317	0.9789	0.9706	6
F1	0.9698	0.9522	0.9356	0.9836	0.9610	7
R2	0.9564	0.9300	0.8939	0.9683	0.9377	13
R3	0.9606	0.9380	0.9102	0.9753	0.9310	14
A2	0.9165	0.9054	0.8968	0.9736	0.9231	15
A3	0.8932	0.8857	0.8822	0.9399	0.9003	18
A4	0.9918	0.9651	0.9662	0.8899	0.9533	10
T3(i)	0.9626	0.9042	0.9156	0.8468	0.9073	17
T3(ii)	0.9681	0.9521	0.9356	0.9863	0.9605	8
T4	0.9941	0.9565	0.9504	0.8701	0.9428	12
T5	0.8607	0.8727	0.8896	0.9742	0.8993	19
L	0.9824	0.9460	0.9628	0.8990	0.9476	11
B	0.9866	0.9915	0.9967	0.9972	0.9930	2
Nueva	0.9905	0.9978	0.9933	0.9983	0.9950	1

Después se grafica $\ln K$ contra $1/T$ y se toma la pendiente de la recta $\ln K = -E/RT + \ln A$. La Fig. 11, muestra la gráfica de la recta obtenida al ajustar por mínimos cuadrados los datos. La recta es $\ln K = 2.46 \times 10^4 T^{-1} + 14.07$ con $r^2 = 0.997$. De esta manera $E = 205 \text{ kJ/mol K}$. Este valor difiere significativamente del reportado por Tomlinson & Lilley (1977) $E = 97 \text{ kJ/mol K}$, y discrepa en 14.2% de $E = 234 \text{ kJ/mol K}$, dado por Economos & Clevenger (1960). En estos trabajos se reportan también pequeñas y grandes diferencias entre la energía de activación encontrada y las obtenidas por otros autores. La diferencia radica en distintas causas: pureza de reactivos, modo de preparación, forma de partícula,

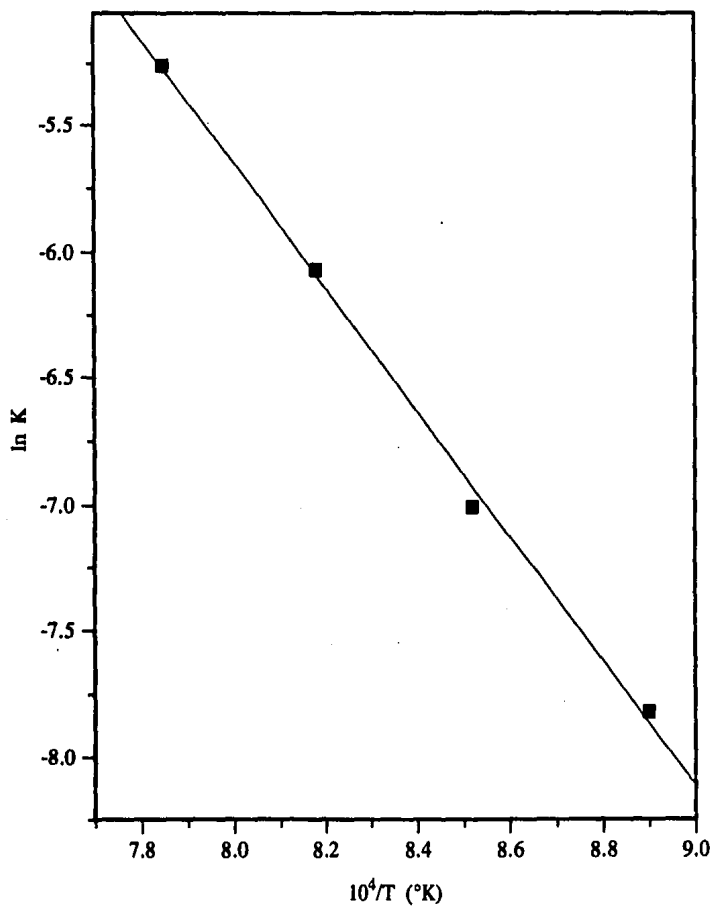


Figura 11.- recta para el cálculo de la energía de activación E.

distribución del tamaño de partícula y método de calentamiento.

Finalmente aunque fuera del alcance de este trabajo es de interés comentar que una ecuación de la forma $x=kt^{p+q}$ es la expresión general que describe la descomposición de una fase sólida en un proceso de nucleación regido por una ecuación de potencia y crecimiento de núcleos en q dimensiones. Luego entonces se establece la conveniencia de profundizar en el estudio de los antes presentado con el fin de determinar si efectivamente los exponentes de las ecuaciones (3) son expresables en la forma $p + q$. En caso afirmativo la conclusión sería que el proceso de formación de la ferrita de níquel es de nucleación y que ocurre en q dimensiones.



CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

- Se encontró una ecuación de la forma $\alpha = ar^b$ que, en términos del coeficiente de correlación, mejora el ajuste realizado con otras ecuaciones y también incrementa el valor de r^2 reportado para otras reacciones de estado sólido.

- Existe una relación lineal entre el coeficiente de la ecuación (3) y las temperaturas.

- El uso de la razón entre las áreas bajo los picos de difracción de rayos X (104) α -Fe₂O₃ y (220) NiFe₂O₄, generó una curva de calibración con un elevado valor de r^2 (0.9998) debido, principalmente, a que al tomar el área en lugar de la intensidad del pico, se está considerando la formación de microcristales.

- Con el empleo de un analizador térmico diferencial, se logró un control preciso del tiempo, de la temperatura y de la rapidez de calentamiento.

- El problema de transmisión de calor fue minimizado empleando pequeñas muestras (50 - 60 mg.).

- No se puede elegir entre las distintas ecuaciones empleadas aquella que represente el proceso de formación de la ferrita de níquel, aunque existe una que ajusta mejor los datos.

- La energía de activación E difiere en 14.2% de la reportada para otro experimento realizado en condiciones similares sobre todo en la pureza de los reactivos.



REFERENCIAS

- Austin, J.B. And Rickett, L.R. 1939. Kinetics of Descomposition of Artensite at Constant Temperature. *Trans AIME* 135 [8], 396-405
- Blum, S.L. And Li, P. C. 1960. Kinetics of Nickel Ferrite Formation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, 611-617.
- Carter, R. E. 1961. Kinetic Model for Solid State Reactions. *J. Chem. Phys.*, 34 [6], 2010-2015.
- Economos, G. And Clevenger, T. R. Jr. 1960. Magnetics Ceramics: VII, Effect of Iron Oxide Particle Size on Nickel Ferrite Formation. *J. Am. Ceram. Soc.* 43 [1], 48-52.
- Garner, W. E., Jacobs, P. W. M. And Tompkins, F. C. 1955. Chemistry of Solid State. Ed. Garner, W. E. Butterworths, London. Capítulo 7.
- Ginstling, A.M. And Brounshtein, B.I. 1950. Concerning the Diffusion Kinetics of Reactions in Spherical Particles. *J. Appl. Chem. U.S.S.R. (English Transl.)* 23 [12], 1327-1328.
- Hubert, S.F. And Klawitter, J.J. 1967. Kinetics and Mechanism of the Reaction Between Zinc Oxide and Barium Carbonate. *J. Am. Ceram. Soc.* 50 [9] 484-488
- Jander, W. 1927. Reaktionen im Festen Zustande bei Hohern Teperaturen. *Z. Anorg. Chem.* 163, 1-30.

Prout, E.G. And Tompkins, F.C. 1945. **The Thermal Descomposition Of Silver Permanganate.** *Trans. Faraday Soc.* 468

Sharp, J. H., Brindley, G.W. And Narahari Achar, B. N. 1966. **Numerical Data for some Commonly Used Solid State Reaction Equations.** *J. Am. Ceram. Soc.* 49 [7], 379-382.

Smit, J. And Wijn, H. P. J. 1959. **Ferrites,** Wiley, New York.

Tomlinson, W.J. And Lilley, J. 1977. **Kinetics of the Solid State NiFe₂O₄ Formation at 700 to 1400 °C.** *J. Mat. Sci.* 13 Letters. 1148-1150.

Valenzuela, R. 1994. **Magnetic Ceramics.** Cambridge University Press, 312 pp.



BIBLIOGRAFÍA

Beretka, J. 1984. Kinetics Analysis of Solid State Reactions Between Powered Reactants. *J. Am. Ceram. Soc.* 67 [9], 615-620.

Beretka, J. And Brown, T. 1983. Effect of Particle Size on the Knetics of the Reaction Between Magnesium and Aluminum Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* 66 [5], 383-388.

Beretka, J. And Marriage, A. J. 1964. Determination of the Initial Formantion of Nickel Ferrite Spinel. *Nature (London)* 203, 515.

Condit, R. H., Brabers, M. J. And Birchenal, C. E. 1960. Self-Difusion of Iron in Nickel Ferrite. *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* 218, 768.

Duncan, J.F. And Stewart, D.J. 1967. Kinectics and Mechanism of Formation of Zinc Ferrite. *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1031-1041.

Elwell, D., Parker, R. And Tinsley, C. J. 1966. The Formation of Nickel Ferrite. *Solid State Comm.*, 4, 69-71.

Fresh, D.L. Development of Ferrite Materials for Microwave Applications. *Proc. Symposium Microwave Research Inst.*, Polytechnic Inst. of Brooklyn, N. Y., 7, 233-243, 1957.

Winkler, G. 1971. Crystallography, Chemistry and Tecnology of Ferrites. En *Magnetic Properties of Materials*. Ed. J. Smit. Mc Graw Hill. London. 21-53
PP

