

# ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE LA SACAROSA MEDIANTE LA FUSIÓN ZONAL CON GRADIENTE DE TEMPERATURA

Luis Falcón Rodríguez

Pedro V. Pérez González

Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras (ICINAZ)

## RESUMEN

Se exponen los primeros resultados obtenidos al aplicar la técnica conocida con el nombre de Fusión Zonal con Gradiente de Temperatura (FZGT) al estudio de la cristaliza-

ción de la sacarosa, específicamente en la determinación de la relación existente entre la velocidad de traslación de la zona líquida ( $v$ ) y el ancho de la misma ( $\ell$ ), así como con la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), en los rangos:  $50 < \ell < 350 \mu\text{m}$  y  $30 < T_c < 60^\circ\text{C}$ .

Del análisis de estas dependencias experimentales se concluye que el comportamiento del proceso se halla en concordancia con la Teoría de Tiller, pudiendo de esta manera calcular la "energía de activación", del proceso de traslación de la zona líquida (7,3 Kcal/mol) y de difusión de la molécula de sacarosa en la solución acuosa (6,8 Kcal/mol).

#### ABSTRACT

First results using the technique known as Zone Melting with temperature gradient (ZMTG) are shown applied to the study of sucrose crystallization kinetics, in regards to the determination of the existing relation between the translational velocity of the liquid zone ( $v$ ) and its width ( $\ell$ ), as well as the crystallization temperature ( $T_c$ ), in the range:

$$50 < \ell < 350 \mu\text{m} \quad \text{y} \quad 30 < T_c < 60^\circ\text{C}$$

From the analysis of the experimental relations it is concluded that the process is in accordance with Tiller's Theory, which allows the calculation of the "activation energy" of the liquid zone migration (7,3 Kcal/mole) as

well as of the diffusion of the sucrose molecule in aqueous solution (6,8 Kcal/mole).

#### INTRODUCCIÓN

La Fusión Zonal con Gradiente de Temperatura (FZGT) se utiliza en el crecimiento de cristales y capas epitaxiales de materiales semiconductores, así también como método de realización de investigaciones físico-químicas en gran cantidad de estos sistemas (1-9).

En este artículo se muestran los resultados de las investigaciones llevadas a cabo sobre la traslación de zonas líquidas de  $\text{H}_2\text{O}$  sacarosa en monocristales de sacarosa mediante la FZGT.

El uso de la sacarosa permite la introducción en la práctica de las investigaciones con la FZGT de materiales cristalinos orgánicos cuya obtención de lleva a cabo a partir de soluciones acuosas. Además cabe destacar la importancia que posee el estudio básico de la cinética de cristalización de la sacarosa, teniendo en cuenta su interés económico. El sistema  $\text{H}_2\text{O}$  sacarosa posee un diagrama de fases eutéctico (10), lo cual facilita la interpretación de los resultados de las investigaciones experimentales sobre la cinética de traslación de la zona líquida en el monocristal de sacarosa.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la realización de la FZGT se utilizó  $H_2O$  bidestilada y monocristales de sacarosa obtenidos en nuestros laboratorios a partir de azúcar refino comercial. Las muestras poseían forma de paralelepípedos rectangulares de espesor 3-4 mm y área  $\approx 1 \text{ cm}^2$ , cortados por el plano (100).

La zona líquida (solución de  $H_2O$ -sacarosa) se colocaba entre dos de éstas pastillas, una de las cuales, durante la FZGT, se disuelve mientras la otra actúa de sustrato para la cristalización.

La FZGT se llevó a cabo en un equipo diseñado con este fin y que permitía la realización simultánea de 4 experimentos. Las muestras eran colocadas entre una lámina metálica que actuaba como elemento de calefacción y otra con enfriamiento mediante un flujo de agua. La temperatura y el gradiente de temperatura fueron medidos con termopares de Cu-constantan.

En estos experimentos se utilizó un intervalo de temperaturas de cristalización entre 30-60°C. Investigaciones previas demostraron que al aumentar la temperatura media de cristalización, aumenta también el gradiente de temperatura en la muestra. En el diapason de temperatura de 30-60°C el gradiente de temperatura aumentó casi linealmente desde 20 hasta 70°C/cm. El ancho de la zona líquida en estos experimentos quedaba fijado mediante una junta monohoradada de

polietileno que separaba ambas pastillas monocristalinas y en cuyo interior se encontraba la solución saturada de  $H_2O$  y sacarosa.

La FZGT se realizó en condiciones tales que eliminarán en la mayor medida posible el efecto negativo de la convección.

La dependencia existente entre la velocidad de traslación de la zona y su espesor se ha estudiado para dos valores de la temperatura de cristalización: 40 y 60°C y gradientes de temperatura de 30 y 70°C/cm respectivamente.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

El resultado de estos experimentos se muestra en las curvas 1 y 2 del gráfico #1, en el cual, en el eje de las abscisas, se denota el ancho de la zona líquida.

Durante el proceso de la FZGT la zona se trasladaba a través del cristal nunca más de 350  $\mu m$ . En esta distancia la temperatura no variaba en más de 2°C y por ello la composición de la zona líquida no cambia apreciablemente. Como puede observarse en el gráfico, en la región de anchos  $< 320 \mu m$  se observa una disminución gradual de la velocidad de traslación de la zona al disminuir  $l$  tanto para la temperatura de 40 como de 60°C.

En el gráfico #2 se representa la dependencia térmica de la velocidad de traslación de una zona de ancho aproximado

de  $300 \mu m$ . A medida que la zona líquida se adentra en la zona del cristal con mayor temperatura su velocidad de traslación aumenta. Con el fin de disminuir el error en la medición de la velocidad de traslación introducido por este factor, la velocidad media de traslación de la zona fue medida en intervalos de espesor no mayores de  $300 \mu m$ .

Como puede verse en el gráfico 2, la dependencia térmica de la velocidad de traslación de la zona líquida es fuerte. Para un cambio de temperatura de  $30$  a  $60^\circ C$  dicha velocidad aumentó en 4 veces.

Como puede verse en la fig. 1, la dependencia entre la velocidad de traslación de la zona y su espesor se corresponde con la expuesta por Tiller (3).

La dependencia entre la velocidad de traslación de la zona líquida y la temperatura media en la misma en el intervalo de temperaturas utilizado para  $l < 300 \mu m$  se aproxima bastante a la forma exponencial. Esto también se encuentra en concordancia con la Teoría de Tiller (3). Dicha dependencia exponencial puede ser expresada en la forma:

$$V = V_0 e^{-U/RT}$$

donde  $V_0$  depende del gradiente de temperatura,  $R$  es la constante universal de los gases,  $U = 7,3$  Kcal/mol. La magnitud  $U$ , de acuerdo a la Teoría de Tiller, puede ser representada como la suma de dos términos: la energía de acti-

vación del proceso de difusión en la fase líquida  $U_d$  y cierta magnitud  $U_c$  relacionada con el diagrama de fases del sistema binario utilizado. Si el intervalo utilizado en la línea de "liquidus" del sistema se aproxima a una exponencial, entonces  $U_c$  se puede interpretar como el término energético de la dependencia exponencial. En nuestro trabajo ha sido tomada tal aproximación, dando  $U_c = 0,5$  Kcal/mol. En tal caso  $U_d - U_c = 6,8$  Kcal/mol. Aunque en la literatura no se reportan datos suficientes para soluciones similares a las utilizadas en nuestro trabajo, los valores hallados se encuentran dentro de los límites esperados.

#### CONCLUSIONES

1. Ha sido realizado el proceso de Fusión Zonal con gradiente de temperatura (FZGT) en un material orgánico que cristaliza a partir de soluciones líquidas (sacarina) con resultados que permiten afirmar la posibilidad de realización del mismo con resultados satisfactorios.
2. Con la disminución del espesor de la zona líquida desde  $350$  hasta  $50 \mu m$  la velocidad de traslación de la zona líquida disminuye monótonamente desde  $7,5$  hasta  $2,5 \mu m/h$  para  $T_c = 60^\circ C$  y  $G = 70^\circ C/cm$  y desde  $4,8$  hasta  $1,3 \mu m/h$  para  $T_c = 30^\circ C$  y  $G = 20^\circ C/cm$ .
3. Con el aumento de la temperatura la velocidad de migra-

ción de la zona líquida para  $\ell > 300 \mu\text{m}$  aumenta exponencialmente. La "energía de activación" del producto de traslación de la zona es igual a 7,3 Kcal/mol.

Este dato corresponde al régimen de difusión de la FZGT y se correlaciona con la energía de activación del proceso de difusión de la molécula de sacarosa en soluciones acuosas (6,8 Kcal/mol) y con el carácter del diagrama de fases  $\text{H}_2\text{O}$ -sacarosa.

4. Los resultados obtenidos se hallan en concordancia con la Teoría de Tiller.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Pfann W.G., J. Metals, 7, 961, 1955.
2. Pfann W.G., USA Patent, No. 270, 1326, P-1955.
3. Tiller W.A., J. Appl. Phys. 34, 2757, 1963.
4. Lozovskii V.N. "Fusión zonal con gradiente de temperatura como método de investigaciones físicas". Trudi Novochoerkasskovo politejnicheskovo inst. T. 180, Novochoerkassk, 1969. (en ruso).
5. Wernick J.H. J Chem Phys. 25, 27, 1957.
6. Navon D., Chernykhov V., J. Appl. Phys. 28, 823, 1957.
7. Mlavsky A.I., J. Electrochem. Soc. 108, 2630, 1961.
8. Udyanskaya A.I., Investigación sobre la FZGT en el sistema Si-Al. Trudi Novochoerkasskovo Politejnicheskovo inst., T. 170, Novochoerkassk, 1967.

9. Nikolaeva E.A., FZGT en el sistema Si-Ag. Trudi Novochoerkassk, 1867.
10. Honig. P. Principios de Tecnología Azucarera. T.I. Ed. Ciencia y Técnica, Ed. Continental, 1969.
11. Lozovskii V.N., "Fusión Zonal con Gradiente de Temperatura". Ed. "Metalurgia", Moscú 1972. (en ruso).

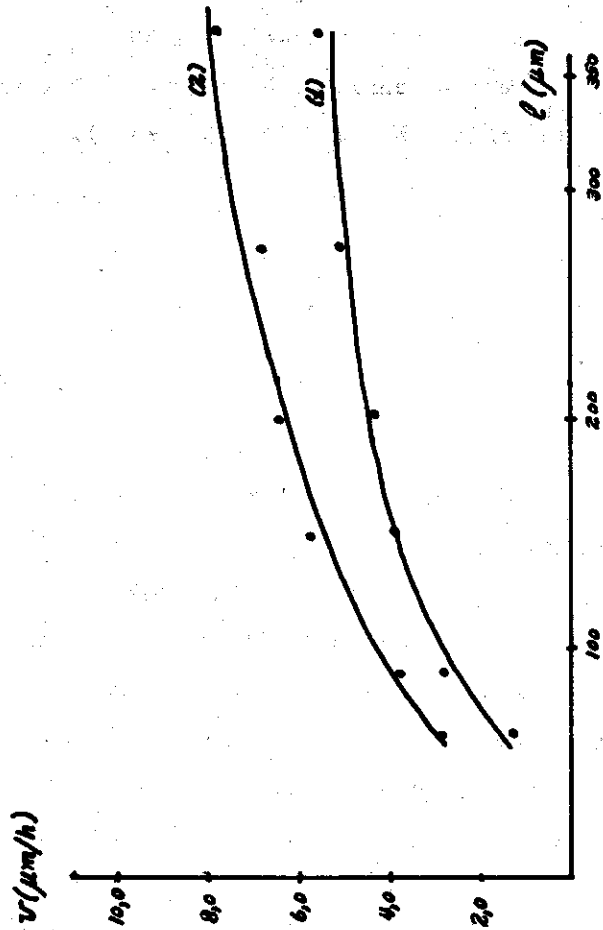


Figura 1. Gráfico que muestra la dependencia existente entre la velocidad de traslación de la zona líquida ( $v$ ) y el ancho ( $l$ ) de la misma, para las condiciones:

curva 1:  $T_0 = 40^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T/\Delta x = 30^\circ\text{C/cm}$

curva 2:  $T_0 = 60^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T/\Delta x = 70^\circ\text{C/cm}$

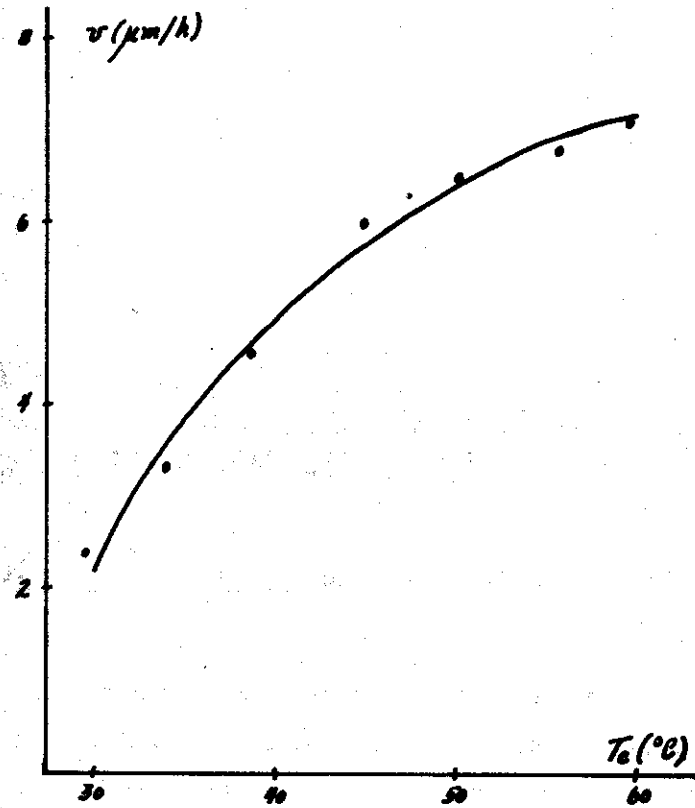


Figura 2. Dependencia térmica de la velocidad de traslación de la zona líquida.

## ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE LA SACAROSA MEDIANTE LA FUSIÓN ZONAL CON GRADIENTE DE TEMPERATURA (II)

Federico L. Falcón  
Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras (ICINAZ)

### RESUMEN

Como continuación de un trabajo precedente se exponen los primeros resultados obtenidos al aplicar la técnica conocida con el nombre de Fusión Zonal con Gradiente de Temperatura (FZGT) al estudio de la cristalización de la sacarosa, específicamente en la determinación del mecanismo cinético mediante el cual se lleva a cabo el proceso de cristalización, utilizando para ello el análisis de las curvas experimentales propuesto por Lozovskii et al.

También, siguiendo este procedimiento, han sido determinados los coeficientes átomo-cinéticos de cristalización ( $\mu_{\pi}$ ) para las direcciones cristalográficas [100] ( $\mu_{\pi} = 7,3 \cdot 10^{-8}$  cm/seg $^{\circ}$ C $^2$ ) y [001] ( $\mu_{\pi} = 2,6 \cdot 10^{-7}$  cm/seg $^{\circ}$ C $^2$ ), los cuales son inferiores a los hallados en experimentos semejantes con materiales de carácter metálico o semiconductor.

#### ABSTRACT

As a continuation from a previous paper it is shown the first results obtained using Zone Melting with Temperature Gradient (ZMTG) applied to the study of sucrose crystallization, specifically the determination of the kinetic mechanism of this process using the analysis of the experimental curves proposed by Lozovskii et al.

Also, following this procedure the atom kinetics crystallization coefficients were determined ( $\mu_{\pi}$ ) for the crystallographic directions [100] ( $\mu_{\pi} = 7,3 \cdot 10^{-8}$  cm/seg $^{\circ}$ C $^2$ ) y [001] ( $\mu_{\pi} = 2,6 \cdot 10^{-7}$  cm/seg $^{\circ}$ C $^2$ ), which are lower than those found in similar experiments with metallic or semiconductor materials.

#### INTRODUCCIÓN

La Fusión Zonal con Gradiente de Temperatura (FZGT) se utiliza en el crecimiento de cristales y capas epitaxiales de materiales semiconductores, así también como método de realización de investigaciones físico-químicas en gran cantidad de estos sistemas (1-9).

En este artículo se muestran los resultados de las investigaciones llevadas a cabo sobre la traslación de zonas líquidas de H $_2$ O-Sacarosa en monocristales de sacarosa mediante la FZGT. El mismo constituye la continuación de un trabajo previamente presentado. (10).

El uso de la sacarosa permite la introducción en la práctica de las investigaciones con la FZGT, de materiales cristalinos orgánicos cuya obtención se lleva a cabo a partir de soluciones acuosas. Además cabe destacar la importancia que posee el estudio básico de la cinética de cristalización de la sacarosa; teniendo en cuenta su interés económico. El sistema H $_2$ O-SACAROSA posee un diagrama de fases eutéctico (11), lo cual facilita la interpretación de los resultados de las investigaciones experimentales sobre la cinética de traslación de la zona líquida en el monocristal de sacarosa.

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la realización de la FZGT se utilizó agua bidestilada y monocristales de sacarosa obtenidos en nuestros laboratorios a partir de azúcar refinado comercial. Las muestras poseían forma de paralelepípedos rectangulares de espesor 3-4 mm y área  $\approx 1$  cm $^2$ , cortados por los planos (100), (001) y (110) que constituyen los planos cristalográficos fundamentales del sistema cristalino propio de este material.

La zona líquida (solución de H $_2$ O-sacarosa) se colocaba



entre dos de estas pastillas, una de las cuales, durante la FZGT, se disuelve mientras la otra actúa de substrato para la cristalización.

La FZGT se llevó a cabo en un equipo diseñado con este fin y que permitía la realización simultánea de 4 experimentos. Las muestras eran colocadas entre una lámina metálica que actuaba como elemento de calefacción y otra con enfriamiento mediante un flujo de agua. La temperatura y el gradiente de temperatura fueron medidos con termopares de Cu-constantan.

En estos experimentos se utilizó un intervalo de temperaturas de cristalización entre 30-60°C. Investigaciones previas demostraron que al aumentar la temperatura media de cristalización, aumenta también el gradiente de temperatura en la muestra. En el diapason de temperatura de 30-60°C, el gradiente de temperatura aumentó casi linealmente desde 20 hasta 70°C/cm.

El ancho de la zona líquida en estos experimentos quedaba fijado mediante una junta monohoradada de polietileno que separaba ambas pastillas monocristalinas y en cuyo interior se encontraba la solución saturada de H<sub>2</sub>O y sacarosa.

La FZGT se realizó en condiciones tales que eliminaron en la mayor medida posible el efecto negativo de la convección.

La dependencia existente entre la velocidad de traslación de la zona y su espesor se ha estudiado en detalle pa-

ra la temperatura de cristalización de 60°C y gradiente de temperatura de 70°C/cm para cada dirección cristalográfica. El resultado de estos experimentos se muestra en las curvas del gráfico No. 1, en el cual en el eje de las abscisas se denota el ancho de la zona líquida. Durante el proceso de la FZGT la zona se trasladaba a través del cristal nunca más de 350 μm. En esta distancia la temperatura no varía en más de 2°C y por ello la composición de la zona líquida no cambia apreciablemente. Como puede observarse en el gráfico, en la región de anchos de zona estudiados se observa una disminución gradual de la velocidad de traslación de la zona al disminuir  $\ell$ .

#### ELABORACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las dependencias encontradas entre la velocidad de traslación de la zona y su espesor se corresponden con la expuesta por Tiller (3). En el citado artículo se estudian tres posibles mecanismos de cristalización en la frontera de la zona que se encuentra a inferior temperatura: cristalización por gérmenes bidimensionales, por dislocaciones helicoidales y el llamado mecanismo homogéneo o normal de cristalización.

En todos estos casos la teoría predice la disminución de la velocidad de traslación de la frontera de la zona a menor temperatura ( $v$ ) para valores inferiores que determinado ancho de zona ( $\ell_c$ ) crítico, así como la existencia de un plateau para esta dependencia para valores mayores de  $\ell$ . Sin

embargo, el diapasón de valores de  $\ell$ , en el cual se destaca esta dependencia entre la velocidad de traslación de la zona y su espesor, así como su carácter, es diferente para cada uno de estos mecanismos. Gracias a esto la FZGT puede utilizarse para la determinación del mecanismo de cristalización que ocurre en cada caso particular. Debe estimarse como más probable aquel mecanismo de cristalización, para el cual su dependencia teórica entre  $V$  y  $\ell$  se ajusta mejor a los valores experimentales. Tal comparación para el sistema Ge - Al aplicado a los resultados experimentales de Wernick (12) la llevó a efecto Tiller (3). Sin embargo el método de confrontación directa de las curvas teóricas y experimentales mediante la evaluación de las constantes y parámetros que forman parte de las mismas es enormemente difícil y sus resultados pueden resultar no concluyentes.

Lozovskii et al (13) han propuesto una variante más sencilla y poderosa para realizar este análisis y que igualmente se fundamenta en la dependencia experimental entre la velocidad de traslación de la zona y su ancho.

Expresando la fórmula que denota la dependencia entre  $V$  y  $\ell$  obtenida por Tiller (3), en la siguiente forma:

$$\frac{G}{V} = \frac{C_I - C_{II}}{D \frac{dC}{dT}} + \frac{\beta}{\ell V^\alpha} \quad (1)$$

donde:

$G, T$  - Gradiente de temperatura y temperatura media en la zona.

$\ell$  - Ancho de la zona líquida.

$D$  - Coeficiente de difusión de los átomos de la fase sólida, disueltos en la zona.

$C_I$  y  $C_{II}$  - Concentración de átomos de la fase sólida en las capas cristalizadas y la zona líquida en las imbediciones del frente de cristalización respectivamente.

$\alpha = 1, \frac{1}{2}, 0$ , respectivamente para la cristalización por gérmenes bidimensionales, dislocaciones helicoidales y crecimiento normal.

La magnitud  $\beta$  incluye los coeficientes átomo-cinéticos para el proceso de cristalización ( $\mu_{II}$ ) y disolución ( $\mu_0$ ). Por ejemplo, en el caso de cristalización por dislocaciones helicoidales.

$$\beta = \mu_{II}^{-\frac{1}{2}} + V_0^{\frac{1}{2}} (V \mu_0)^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

donde:

$V_0$  - Velocidad de traslación de la frontera a mayor temperatura ( $V_0 \approx V$ ).

Como puede observarse de la ecuación (1) a cada mecanismo de cristalización corresponde diferente argumento

( $1/\ell$ ,  $1/\ell\sqrt{V}$ ,  $1/\ell V$ ), respecto al cual  $G/V$  varía lineal-

mente. En el caso de que predomine alguno de los mecanismos de cristalización citados la dependencia experimental entre  $G/V$  y el argumento correspondiente debe corresponder gráficamente a una recta.

Este análisis fue aplicado a los experimentos anteriormente descritos. Los datos experimentales obtenidos fueron representados gráficamente en forma de dependencias entre  $G/V$ , y  $1/e$ ,  $1/e\sqrt{v}$ ,  $1/ev$ . Las curvas típicas obtenidas se muestran en los gráficos No. 2, 3 y 4. Como se puede observar, la dependencia que mejor concuerda con una recta en los gráficos 2 y 3, es la existente entre  $G/V$  y  $1/e\sqrt{v}$ , el cual corresponde al mecanismo de cristalización mediante dislocaciones helicoidales en las direcciones  $[100]$  y  $[001]$ , en la dirección  $[110]$  (gráfico 4) los resultados son de carácter más dudoso, siendo difícil decidir entre los mecanismos de dislocaciones o el de gérmenes bidimensionales.

Resultados análogos fueron obtenidos para valores diferentes de temperatura y gradientes de temperatura. Sobre esta base puede afirmarse que la cristalización de sacarosa en las condiciones impuestas en este experimento, se lleva a cabo fundamentalmente mediante el mecanismo de dislocaciones helicoidales.

La dependencia experimental obtenida  $G/V$  VS  $1/e\sqrt{v}$  permite evaluar la magnitud del parámetro átomo-cinético  $\beta$ , el cual es igual a la tangente del ángulo de la pendiente de las curvas (1) en los gráficos.

Este valor es de  $\beta \approx 0,37 \cdot 10^4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{1/2}/\text{cm}^{1/2}$  para la dirección  $[100]$  y  $\beta \approx 0,19 \cdot 10^4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{1/2}/\text{cm}^{1/2}$  para la dirección  $[001]$ . Dado el carácter dudoso de la dependencia para la dirección  $[110]$  se prefirió no evaluar  $\beta$  para el mismo. Si, de acuerdo con Tiller, suponemos que  $\mu_\pi \ll \mu_0$ , entonces conociendo  $\beta$  podemos determinar el valor de  $\mu_\pi$ . En los casos mostrados en los gráficos tenemos para  $\mu_\pi$  en la dirección  $[100]$ ,  $\mu_\pi [100] \approx 7,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm/s. } ^\circ\text{C}^2$  y  $\mu_\pi [001] \approx 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm/s. } ^\circ\text{C}^2$  para la dirección  $[001]$ . Los valores encontrados para estos coeficientes son inferiores a los hallados en experimentos semejantes realizados en materiales de carácter metálico o semiconductor ( $10^{-5} < \mu_\pi < 0,1$ ) (3).

#### CONCLUSIONES

1. Ha sido realizado el proceso de Fusión Zonal con Gradiente de Temperatura (FZGT) en un material orgánico que cristaliza a partir de soluciones líquidas (sacarosa) con resultados que permiten afirmar la posibilidad de realización del mismo con resultados satisfactorios.
2. En la elaboración de la data experimental ha sido utilizado el método de análisis elaborado por Lozovskii et al, llegando a la conclusión que el mecanismo cinético de cristalización más probable en las direcciones cristalográficas  $[100]$  y  $[001]$  es el de dislocaciones helicoidales, mientras que los resultados encontrados en la direc

ción [110] son dudosos, no permitiendo hacer una conclusión al respecto.

3. Continuando con el análisis anteriormente mencionado ha sido posible evaluar la magnitud de los coeficientes átomo-cinéticos de cristalización  $\mu_{\eta}$  para las direcciones [100] ( $\mu_{\eta} = 7,3 \cdot 10^{-8}$  cm/seg  $^{\circ}\text{C}^2$ ) y [001] ( $\mu_{\eta} = 2,6 \cdot 10^{-7}$  cm/seg  $^{\circ}\text{C}^2$ ) los cuales resultan inferiores a los hallados en experimentos semejantes realizados en materiales de carácter metálico o semiconductor ( $10^{-5} < \mu_{\eta} < 0,1$ ).
4. Los resultados obtenidos se hallan en concordancia con la Teoría de Tiller.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Pfann W. G., J. Metals, 7, 961, 1955.
2. Pfann W.G., USA Patent, No. 270, 1326, 1955.
3. Tiller W.A., J. Appl. Phys. 34, 2757, 1963.
4. Lozovskii V.N. "Fusión zonal con gradiente de temperatura como método de investigaciones físicas". Trudi Novocherkasskovo politejnikeskovo Inst. T. 180, Novocherkassk, 1969 (en ruso).
5. Wernick J.H., J. Chem. Phys. 25, 27, 1957.
6. Navon D., Chernyehov V., J. Appl. Phys. 28, 823, 1957.
7. Mlavsky A.I., J. Electrochem. Soc. 108, 2630, 1961.
8. Udyanskaya A.I., Investigación sobre la FZGT en el sistema Si-Al. Trudi Novocherkasskovo politejnikeskovo Inst., T. 170. Novocherkassk, 1967.

9. Nikolaeva E.A., FZGT en el sistema Si-Ag. Trudi Novocherkasskovo politejnikeskovo Inst., T. 170, Novocherkassk, 1967.
10. Falcón Rodríguez F.L., "Estudio de la cinética de cristalización de la sacarosa mediante la FZGT. I" Conferencia Científica Universidad de La Habana, 1979.
11. Honig P., "Principios de Tecnología Azucarera" T.I., Ed. Ciencia y Técnica, Ed. Continental, 1969.
12. J.H. Wernick, J. Metals, 9, 10, 1169, 1957.
13. Lozovskii V.N., Udyanskaya A.I., Kristalografía, Akad. Nauk, URSS, T. 13, 565, 1968.

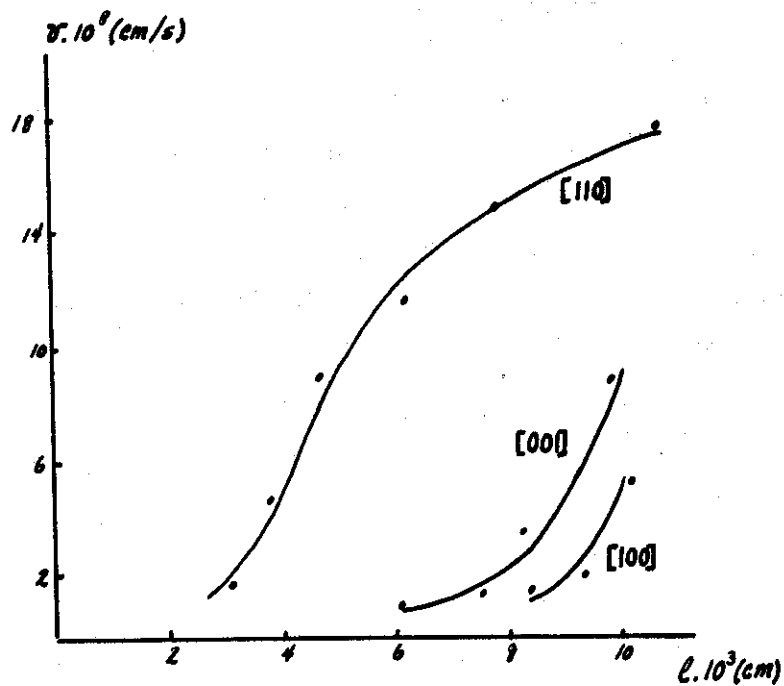


Fig. 1 Dependencia  $v(l)$  para pequeños anchos de la zona líquida en las tres direcciones cristalográficas estudiadas y con  $G = 70^\circ\text{C}/\text{cm}$ ,  $T_c = 60^\circ\text{C}$ .

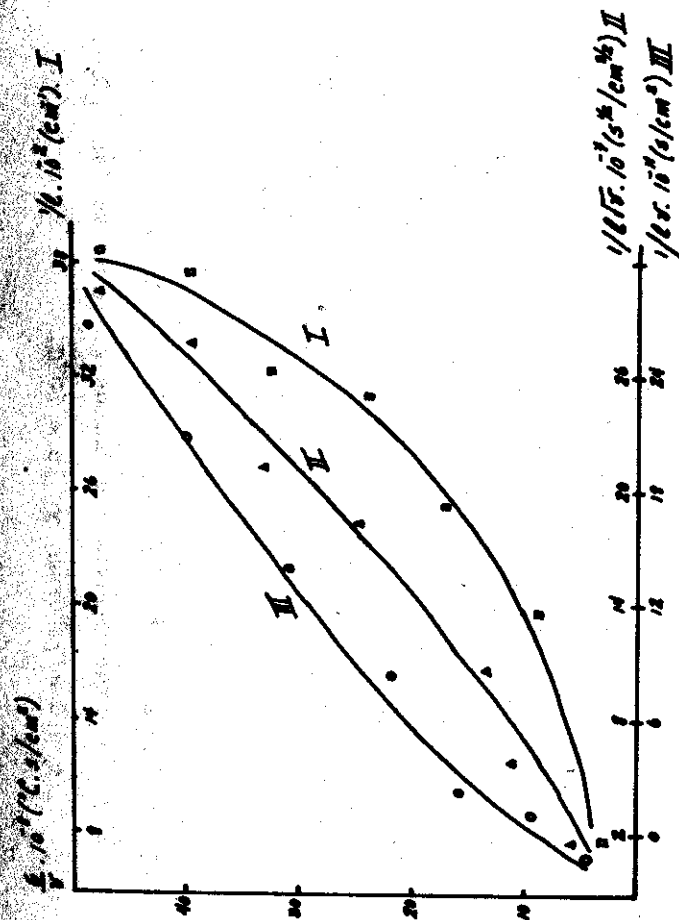


Fig. 2 Dependencias  $G/v$  vs  $l$  en  $l/v$  y  $l/v$  según los experimentos realizados en la dirección [100], con  $G = 70^\circ\text{C}/\text{cm}$  y  $T_c = 60^\circ\text{C}$ .

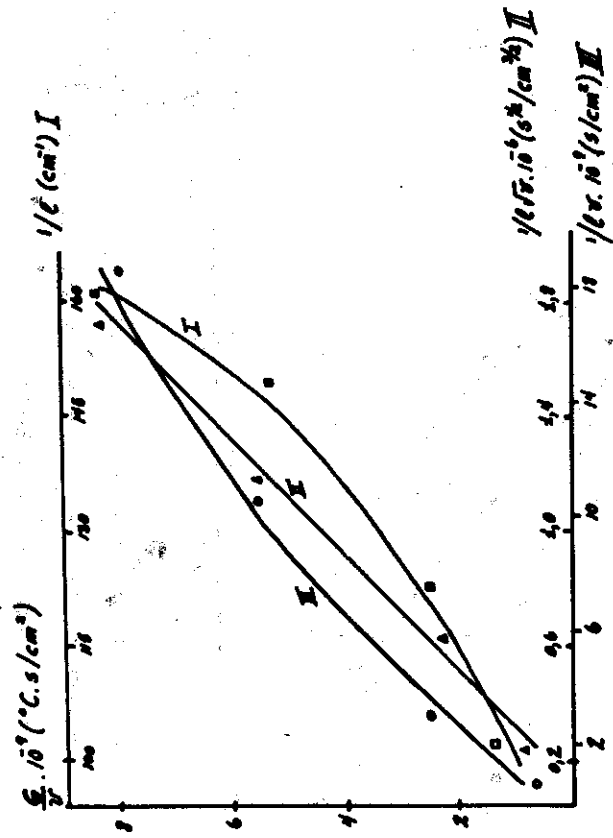


Fig. 3 Dependencias  $G/v$  vs ( $1/l$ ,  $1/l\sqrt{v}$  y  $1/lv$ ) según los experimentos realizados en la dirección [001], con  $G = 70^\circ\text{C}/\text{cm}$  y  $T_c = 60^\circ\text{C}$ .

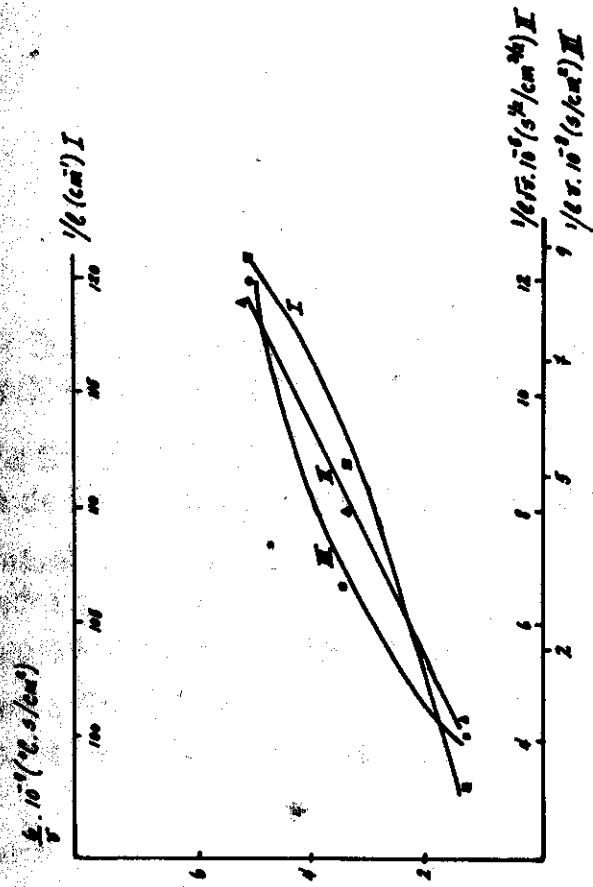


Fig. 4 Dependencias  $G/v$  vs ( $1/l$ ,  $1/l\sqrt{v}$  y  $1/lv$ ) según los experimentos realizados en la dirección [110], con  $G = 70^\circ\text{C}/\text{cm}$  y  $T_c = 60^\circ\text{C}$ .

**ESTUDIO PRELIMINAR DEL PROCESO DE NITRURACIÓN  
DE ACEROS CON ALTO CONTENIDO DE NÍQUEL**

**Daniel Codorníu Pujals**

**Dpto de Física de los Metales. Universidad Central**

**Dr. Alexei V. Belotski**

**Cátedra de Física de los Metales**

**Instituto Politécnico de Kiev, URSS**

**Leandro Botana Beltrán**

**Dpto. de Física General. Universidad Central**

**RESUMEN**

Se estudian los resultados de la nitruración de dos tipos de aceros especiales que contienen más de 20% en peso de níquel y están además aleados con aluminio, titanio y niobio.

El análisis metalográfico y la difracción de Rayos X demuestran que bajo determinadas condiciones se obtienen capas nitruradas de espesor apreciable que poseen valores elevados de la microdureza y que por consiguiente, pueden justificar la nitruración en este tipo de acero.

Se constatan además diferencias en los resultados obtenidos para muestras que poseen diferentes estados fásicos iniciales, lo cual se logra aprovechando la transformación martensítica directa e inversa que tienen lugar en este sistema.

#### ABSTRACT

The results of nitriding of two different alloy steels which contain more than 20% weight of nickel and are also alloyed with aluminium, titanium and niobium Metalographic analysis and X-Ray diffraction show that under certain conditions, we can obtain layers of nitriding with considerable thickness and high values of microhardness which may justify application of this kind of steel.

Differences in the results obtained in samples with different initial phase-states, which we get using direct and inverse martensitic transformation that takes place in this system were reported.

#### INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha estado trabajando en la fabricación de aceros especiales sobre la base del sistema Fe-Ni, con el objetivo de utilizar la transformación martensítica inversa que exhibe el mismo en el logro de altas propiedades mecánicas (1,2).

Es de suponer que el estado defectuoso que presenta la red de la austenita obtenida después de un ciclo  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$  conduzca a la elevación de los coeficientes de difusión de los elementos intersticiales en el metal, por la gran posibilidad de utilización de las líneas de dislocaciones y otros defectos como vías efectivas del movimiento migratorio de los átomos. Esta circunstancia, unida a la necesidad de elevar las propiedades superficiales (dureza, resistencia al desgaste, etc.) de los aceros en los que se logra el endurecimiento fásico mediante el ciclo de transformaciones martensíticas directa e inversa, han conducido a la idea de estudiar la difusión superficial del nitrógeno en este tipo de acero y analizar de esta forma sus posibilidades de nitruración en gran escala.

Las características de dureza necesarias en las capas difundidas no estarían garantizadas por la sola presencia del níquel, que como se sabe no forma nitruros en estos casos (3); sin embargo dichas características pueden obtenerse perfectamente gracias a pequeñas adiciones de elemen-



tos formadores de nitruros como el Ti, Al y Nb. La presencia de estos elementos introduce por otra parte, interesantes fenómenos de envejecimiento, tanto en la martensita como en la austenita.

El presente trabajo es por tanto, un primer reporte de los resultados obtenidos en la nitruración de estos aceros, con dos métodos de saturación diferentes y sobre todo con dos estados fásicos esencialmente distintos al inicio de la nitruración: austenítico y martensítico.

#### MATERIALES Y MÉTODOS

Los aceros utilizados en este estudio tienen la siguiente composición química: el que llamaremos 6534 contiene menos del 0,04% de C, 22,2% Ni, 0,1% Al, 0,17% Nb y 2,65% Ti. El otro acero que designaremos como 6539 se diferencia del anterior solamente en el contenido de Al que en este caso es de 2,1%.

Las aleaciones fueron fundidas en barras, las cuales fueron homogeneizadas y posteriormente laminadas en chapas de las cuales se prepararon muestras planas alargadas con dimensiones 35 x 3 x 0,5 mm.

Las muestras del acero 6534 eran fundamentalmente austeníticas, mientras que las del 6539 eran austenito-martensíticas. Una parte de las muestras se enfrió en nitrógeno líquido, con lo que se obtuvieron estructuras con un 80% ó

más de martensita. El acero 6534 tanto en estado austenítico como martensítico fue nitrurado por el método de calentamiento eléctrico en la cámara especial descrita en (5) utilizando una atmósfera de amoníaco y a las temperaturas de 550, 600 y 750°C. Además, un grupo de muestras de este acero fueron nitruradas a 500°C por el método de horno tradicional, utilizando para ello un horno mufla al cual se le adaptó una caja de nitruración especialmente construída.

El acero 6539 fue nitrurado solamente en horno a la temperatura de 500°C.

Después de nitruradas las muestras fueron analizadas por Rayos-X en el difractómetro del equipo TUR-61M con radiación de hierro.

Para el análisis metalográfico, las muestras fueron cortadas por su parte media y pulida mecánicamente su sección transversal, después de lo cual fueron atacadas con Nital al 4%.

Las microfotografías se tomaron con una cámara de 24 X 36 mm en el microscopio metalográfico NEOPHOT-21.

La microdureza se midió en el equipo Microduromet "Leitz", tomando huellas en diferentes líneas de la sección transversal.

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Los resultados más significativos del presente trabajo

son los obtenidos en la nitruración del acero 6534 por el método eléctrico. La nitruración en horno de este propio acero y del 6539 se utilizan como puntos de comparación.

En la tabla 1 se pueden observar los parámetros fundamentales de las muestras nitruradas en la cámara de altas temperaturas. Con respecto a ellos se pueden destacar los siguientes aspectos: En todas las muestras que se nitruran con estado inicial austenítico, la fase  $\gamma$  forma parte de la capa nitrurada, sin embargo ésta prácticamente no aparece en las capas de las muestras nitruradas desde el estado martensítico. Esto es un índice de que cada fase  $\gamma$  presente en la capa es remanente desde el inicio del proceso y no es una fase que se forma en el proceso de nitruración.

La fase  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) está presente en mayor o menor grado en todas las muestras y en la mayoría de los casos es el constituyente fundamental de las capas más superficiales.

La fase  $\epsilon$  se encontró solamente a  $550^\circ\text{C}$ -6h para muestras nitruradas desde el estado austenítico y en las muestras tratadas en frío a  $600^\circ\text{C}$ -4h. Esto último es significativo, ya que a esta temperatura está ocurriendo la transformación  $\alpha \rightarrow \gamma$  pero es probable que al existir todavía martensita, ésta favorezca la formación de  $\epsilon$  según la secuencia de transformaciones que se observa en la nitruración del hierro ( $\alpha \rightarrow \gamma' \rightarrow \epsilon$  o bien  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$ ) (3).

A primera vista parece que las muestras que parten del

estado inicial martensítico por debajo de la temperatura de inicio de la transformación inversa ( $A_s$ ), siguen la secuencia  $\alpha \rightarrow \gamma'$ ; sin embargo la presencia de  $\gamma$  en muestras nitruradas a 6h, tanto de 6534 como de 6539, en muchos casos mayoritaria, indica que es más razonable suponer que el nitrógeno hace descender  $A_s$  y que por consiguiente, en las capas superficiales se produce la transformación inversa  $\alpha \rightarrow \gamma$ , y que después  $\gamma'$  se forma a partir de  $\gamma$ .

El comportamiento del acero 6539 nitrurado en horno encaja bien con los razonamientos anteriores, aunque en este caso hay siempre martensita en el estado inicial. No obstante hay una tendencia a que predomine  $\gamma'$  sobre  $\gamma$  en aquellas muestras que contienen mayor % de martensita.

Es importante comparar los resultados obtenidos para dos muestras nitruradas en las mismas condiciones de tiempo y temperatura ( $750^\circ\text{C}$ -3h) pero con diferentes estados iniciales. El espesor de la capa nitrurada es de  $150\mu$  para el estado inicial austenítico (A) y de  $100\mu$  para el estado inicial martensítico (M). Sin embargo, la fase  $\gamma'$  es mayoritaria en la capa superficial para el estado (M), mientras que es minoritaria en el (A). (Ver Fig. 1). Esto puede explicarse mediante el siguiente razonamiento: La muestra con estado inicial martensítico al ser calentada sufre la transformación inversa  $\alpha \rightarrow \gamma$ , pero este proceso se produce simultáneamente con la difusión, por lo que es

probable que una parte de la fase en la capa superficial sufra la transformación  $\alpha \rightarrow \gamma'$  y después se produzca además la transformación  $\gamma \rightarrow \gamma'$ . Las zonas de  $\gamma'$  que se forman de  $\alpha$  en las primeras etapas de nitruración constituyen embriones que no están presentes en la muestra en estado (A).

Desde el punto de vista de las propiedades de las capas, los mejores resultados se obtuvieron en la 6534 nitrurada en la cámara de altas temperaturas en los tratamientos de 550°C 6h desde el estado austenítico (Fig. 2 y Fig. 3); 750°C-3h desde el mismo estado (Fig. 4 y Fig. 5), así como con 750°C-3h desde el estado martensítico (Fig. 6 y Fig. 7). Este primer tratamiento es de los realizados, el que arrojó mejores propiedades por presentar un tamaño aceptable de capa con una dureza elevada a lo largo de la misma ( $> 1000 \text{ Kg/mm}^2$  en las primeras capas) y propiedades aceptables de la matriz.

La nitruración en horno de este mismo acero, aunque arrojó resultados semejantes en cuanto a fases presentes, tamaños de capa, etc., no permitió lograr propiedades de dureza semejante a las obtenidas en la nitruración por calentamiento eléctrico.

En nuestro criterio, las diferencias fundamentales están dadas por las distintas condiciones de enfriamiento después de la nitruración.

En la nitruración del acero 6539, aunque no se lograron grandes espesores de capas, se obtuvieron algunos resultados aceptables. Véanse por ejemplo, los resultados de la nitruración a 500°C-3h en estado austenítico (Figs. 8 y 9) y en estado martensítico (Figs. 10 y 11).

No se pudo correlacionar los valores de la dureza con la presencia y proporción de  $\gamma'$ , sin embargo es característico que las mayores durezas obtenidas coinciden con la aparición en los patrones correspondientes de una línea que corresponde al valor  $\frac{d}{n} = 2,11$ . Este valor coincide con el de la línea más intensa del compuesto TiN, que indudablemente debe estar presente en nuestras capas, dada la gran capacidad del titanio para formar nitruros.

Por último deseamos señalar que en nuestro caso se corrobora lo planteado en (5) acerca de que los elementos aleantes aumentan la zona de homogeneidad de  $\gamma'$ . En varias de las muestras se obtuvieron por R-X, parámetros de la red para esta fase, aumentados con respecto a la red  $\text{Fe}_4\text{N}$  del sistema binario Fe-N.

#### CONCLUSIONES

1. Se demuestra la posibilidad de obtener buenas propiedades superficiales mediante la nitruración de aceros especiales austeníticos y austenito-martensíticos con alto contenido de níquel, aleados con pequeñas cantidades de elementos formadores de nitruros.

2. Se obtuvieron las mejores propiedades en la nitruración por calentamiento eléctrico del acero 6534 a 550°C durante 6 horas en estado austenítico y en el propio acero tratado previamente en nitrógeno líquido, con saturación de 3 horas a 750°C.
3. Se puso de manifiesto la influencia del estado inicial de fase en el resultado de la nitruración, en aquellos aceros que tienen la misma fase durante el transcurso de la misma. Esto pone en evidencia la suposición inicial acerca de la influencia que debe tener en el proceso difusivo la diferencia entre la austenita original y la obtenida después del ciclo  $\delta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta$ .

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Gorbach V.G. Informe de investigación. Instituto de Metalofísica. Academia de Ciencias de Ucrania, URSS (1972).
2. Kokorin V.V., Gorbach V.G., Samsonov YuI, Gunko L.P. Metaloviedienie i termicheskaya obrabotka metalov, No. 11, 32 (1979).
3. Lajtin Yu.M., Kogan Ya.D. Azotirovanie stali Mashinostraienie. URSS. (1976).

4. Zemtsova N.D., Malishev K.A. Memorias de la Conferencia Internacional de transformación martensítica - 77, págs. 238 - 242, URSS, (1977).
5. Belotski A.V., Pajarenko O.G. Bisokotemperaturnaya rentgerenografía protsessov termicheskoi obrabotki metalov, K.P.I., URSS (1979).

TABLA 1

(ALEACIÓN 6534.- NITRURACIÓN EN CÁMARA DE ALTAS TEMPERATURAS)

ESTADO AUSTENÍTICO		ESPESOR DE LA CAPA (m)		FASES PRESENTES EN LA CAPA SUPERFICIAL		MICRODUREZA (kg/mm <sup>2</sup> )	
TEMPERATURA	TIEMPO	DE LA CAPA	DE LA CAPA SUPERFICIAL	MAX. CAPA	MIN. CAPA	METAL BASE	METAL BASE
550C	6h	120	$\epsilon, \delta', \delta$	1050	700	400	400
550C	3h	20	$\delta, \delta'$	700	700	300	300
750C	3h	150	$\delta, \delta'$	1000	600	400	400
ESTADO MARTENSÍTICO							
500C	6h	25	$\delta'$	450	450	300	300
600C	4h	50	$\delta', \epsilon$	450	450	300	300
750C	3h	100	$\delta', \delta$	1000	800	500	500
750C	2h	25	$\delta$	1000	1000	350	350

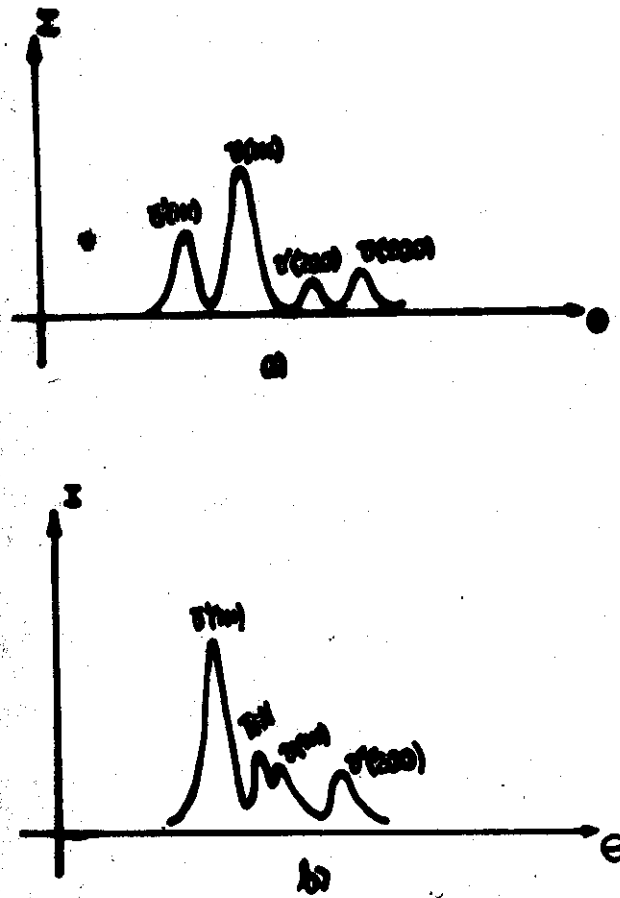


Fig. 1. Comparación de los patrones de difracción de R-X del acero 6534 nitrurado a 750°C durante 3 horas  
 a) estado inicial austenítico  
 b) estado inicial martensítico

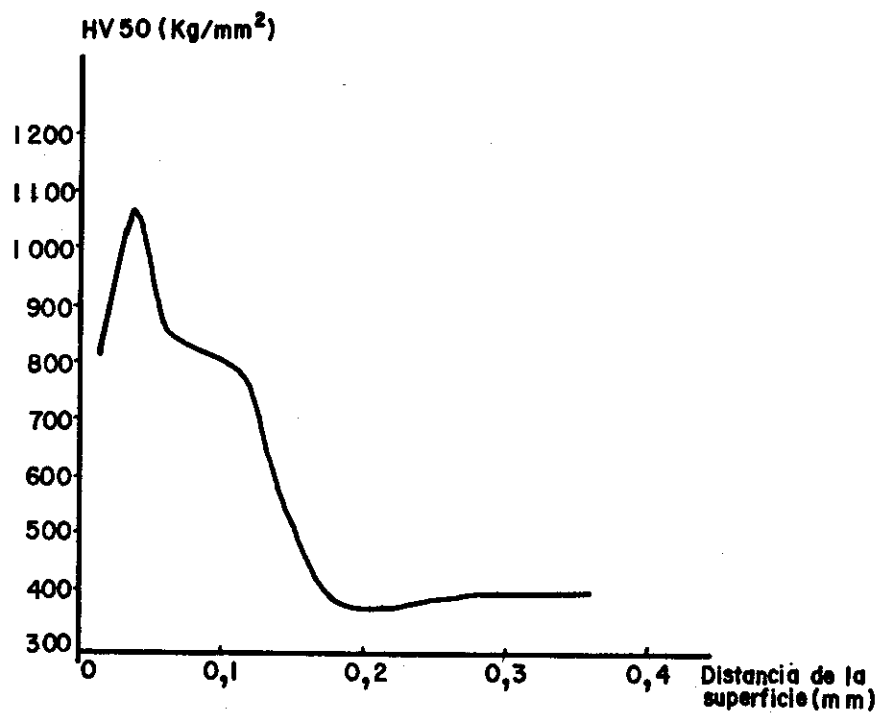


Fig. 2. Variación de la microdureza a partir de la superficie.

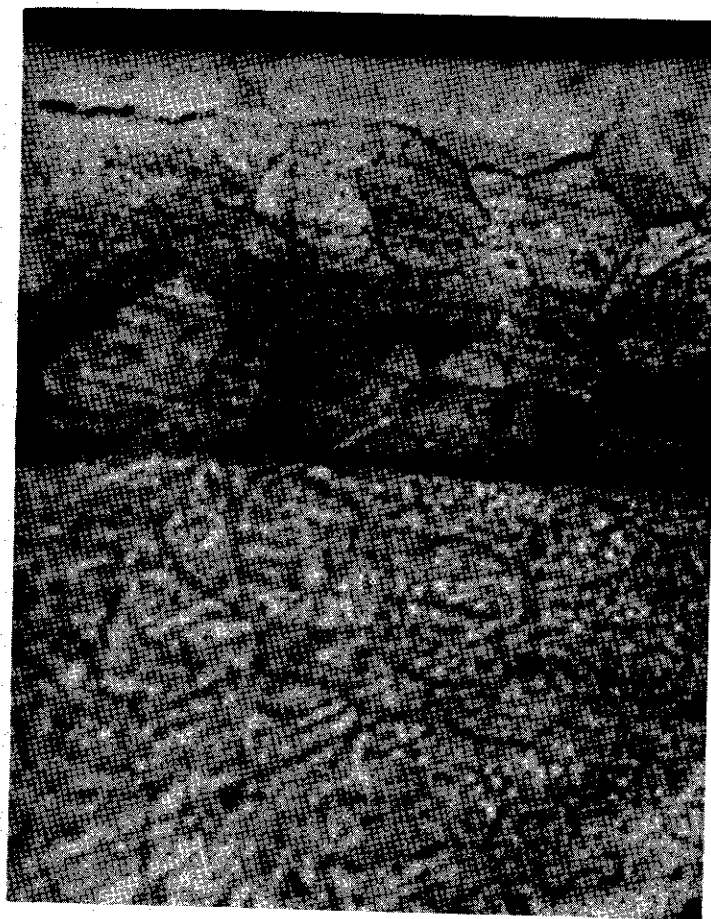


Fig. 3. 6534 6 horas 550°C Mn = 63X

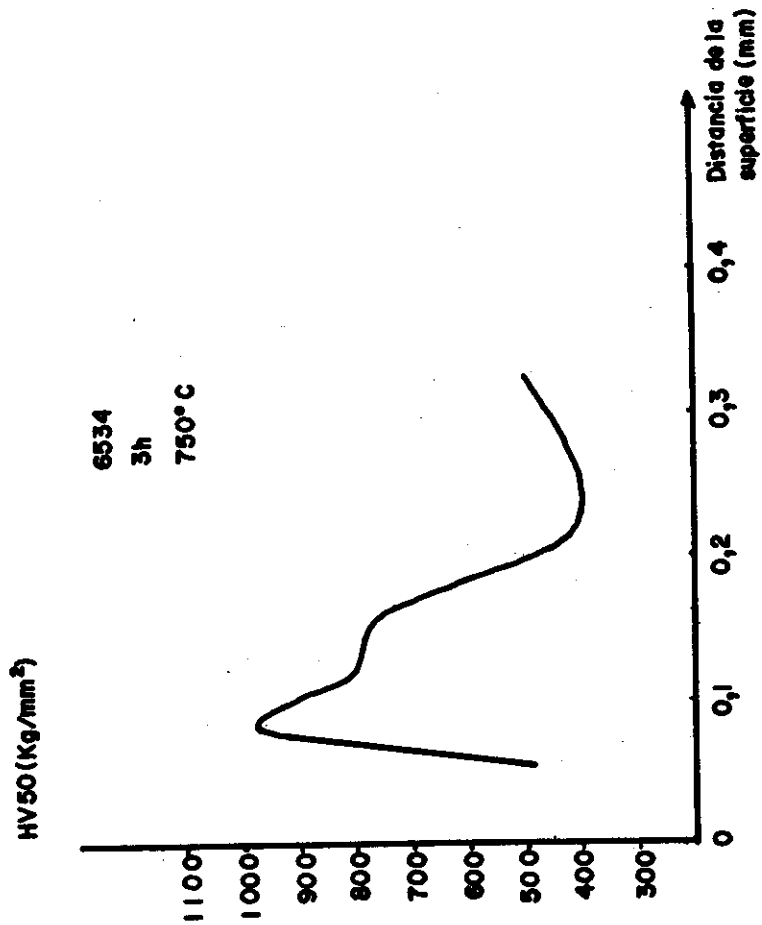


Fig. 4. Variación de la microdureza a partir de la superficie.

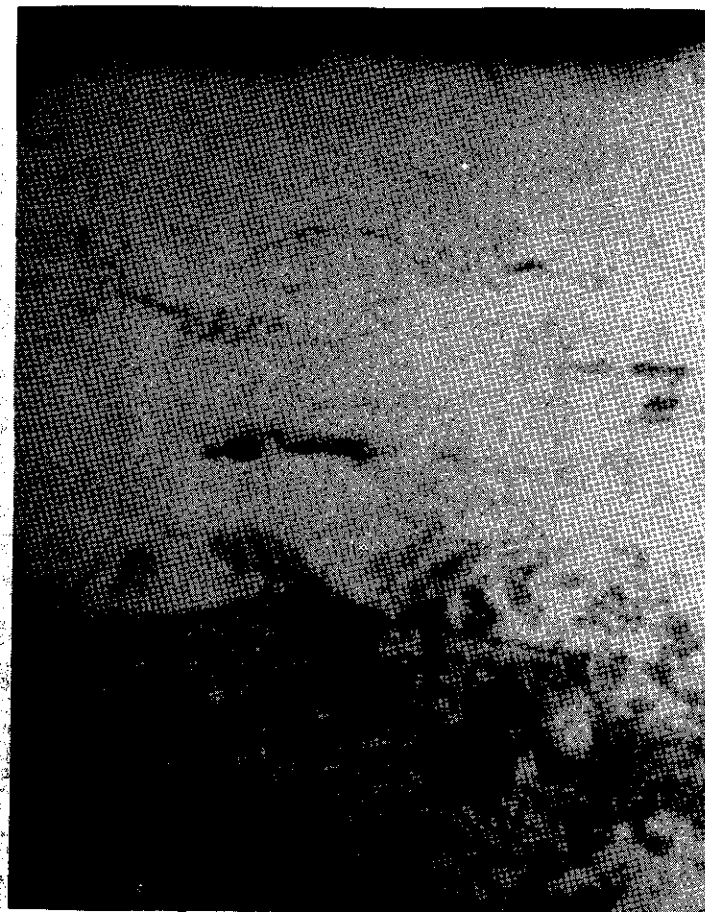


Fig. 5. 6534 3 horas 750°C Mn = 80X.

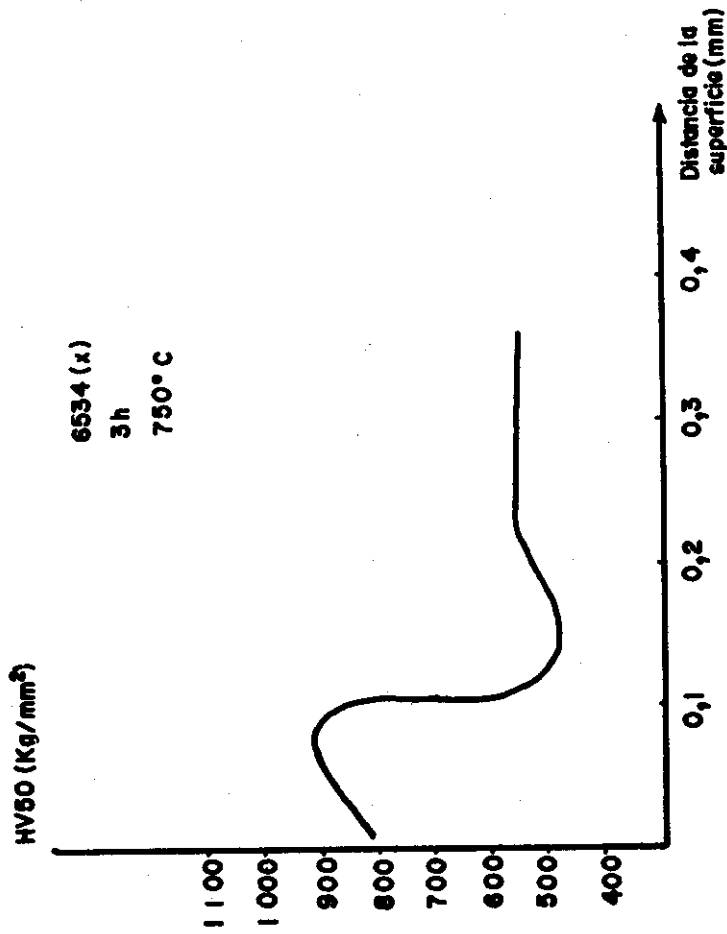


Fig. 6. Variación de la microdureza a partir de la superficie.

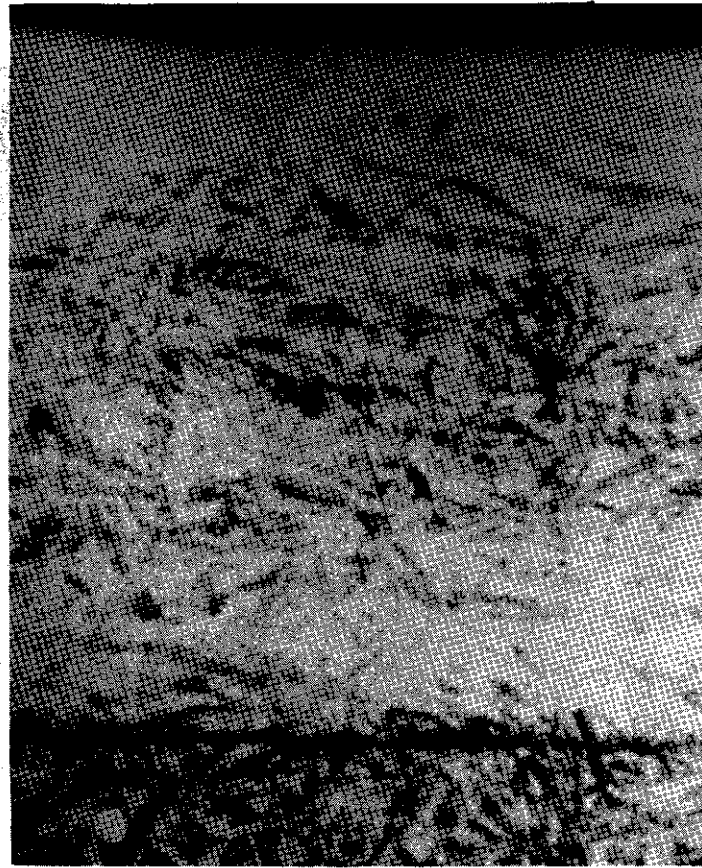


Fig. 7. 6534 (X) 3 horas 750°C Mn = 150M



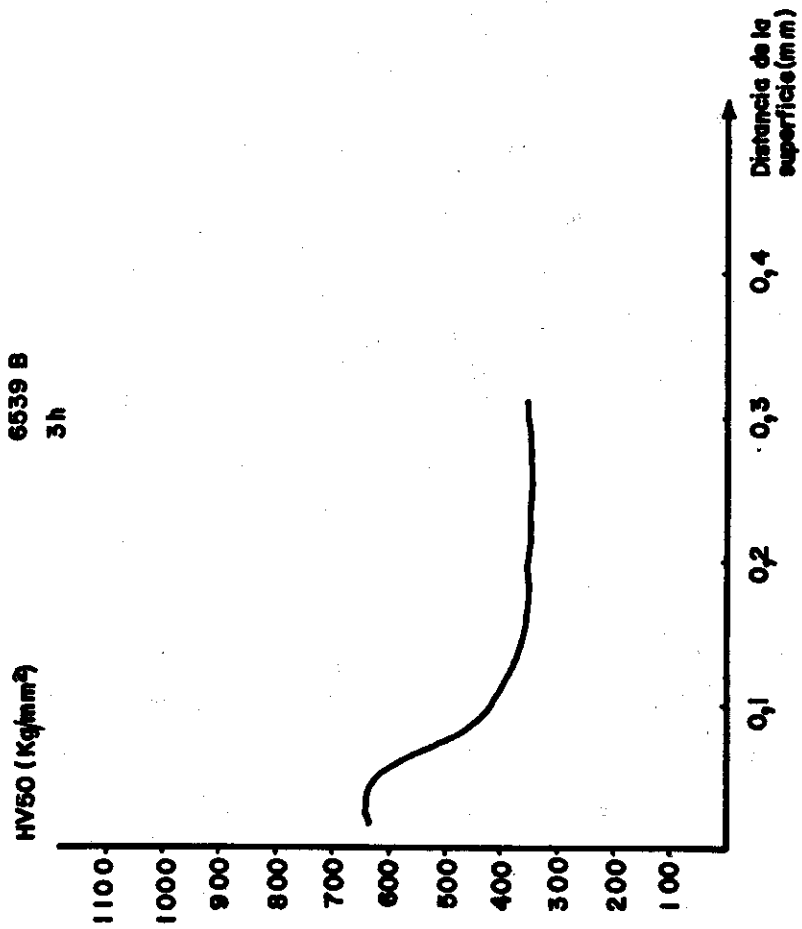


Fig. 8. Variación de la microdureza a partir de la superficie.



Fig. 9. 6539 3 horas 500°C Mn = 125X

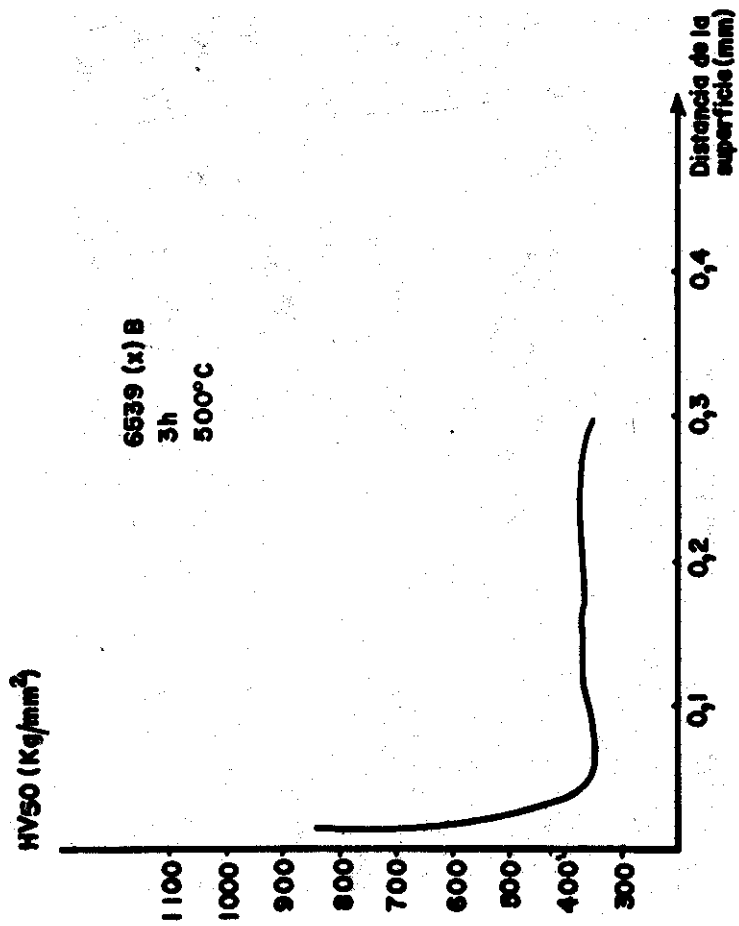


Fig. 10. Variación de la microdureza a partir de la superficie.



Fig. 11 6539(X) 3 horas 500°C Mn = 125X

ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \delta$   
EN ACEROS CON ALTO CONTENIDO DE NÍQUEL

Daniel Codornú Pujals  
Dpto. de Física de los Metales. Universidad Central De  
Las Villas

Dr. Alexei V. Belotski  
Cátedra de Física de los Metales  
Instituto Politécnico de Kiev. URSS.

RESUMEN

Se estudiaron las transformaciones de fase durante el calentamiento de un grupo de aceros aleados en cuya composición entra el níquel en un 20 y un 26% en peso, utilizando métodos dilatométricos, magnetométricos y la difracción de Rayos-X en una cámara de altas temperaturas.

Durante el calentamiento de las muestras previamente enfriadas en nitrógeno líquido la martensita sufre la transformación inversa  $\gamma \rightarrow \alpha$  entre los 550 y 700°C. El enfriamiento ulterior de la austenita no provoca nuevos cambios de fases. Se establecen diferentes combinaciones de tratamiento térmico para obtener distintos estados fásicos iniciales.

#### ABSTRACT

Phase transformations in a group of alloy steels which contain nickel in the range of 20 to 26% wt. were studied using dilatometric and magnetometric methods, and also X-ray diffraction in a high-temperature camera.

During heating of samples previously cooled in liquid nitrogen, martensite undergoes inverse transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  from 550 to 700°C. Further cooling of austenite doesn't produce new phase transformations. There were established some combinations of heat treatment (that are necessary) in order to obtain different initial phase states.

#### INTRODUCCIÓN

La utilización de las amplias posibilidades del proceso de tratamiento químico térmico para la obtención de materiales con buenas propiedades mecánicas tiene un gran significado para el desarrollo de las ramas fundamentales de la moderna construcción de maquinaria. En relación con esto la investigación de nuevos aceros especiales para la nitrura-

ción constituye un problema de gran importancia a nivel mundial.

Dentro de esta línea de investigación se ha iniciado el estudio de las posibilidades de nitruración de un grupo de aceros con alto contenido de níquel con vistas a combinar sus buenas propiedades de resistencia y plasticidad con altos valores de dureza y resistencia al desgaste. Sin embargo para poder iniciar dicho estudio fue necesario investigar los cambios de fase que es posible obtener con estos materiales en el calentamiento y enfriamiento. El resultado de esta investigación constituye el contenido del presente trabajo.

A principios de la década del 70 se comenzaron a ensayar en la URSS aceros de bajo carbono con un contenido de níquel entre 20 y 30% en peso con vistas a aprovechar las posibilidades de la transformación martensítica inversa observada en el sistema Fe-Ni para contenidos de Ni cercanos al 30%. Estos aceros contienen además pequeñas cantidades de otros elementos aleados como Al, Ti, Nb y otros.

La literatura reporta <sup>(2)</sup> que los aceros de este tipo se caracterizan porque después de su enfriamiento hasta la temperatura ambiente conservan la estructura austenítica. Bajo la influencia de relativamente pequeñas deformaciones, parte de la austenita puede transformarse en martensita. Como regla el punto de inicio de la transformación martensítica

( $M_s$ ) para estos aceros se encuentra en la región de las temperaturas negativas.

Durante el calentamiento estos aceros en estado martensítico no exhiben los fenómenos normales del revenido, sino que sufren la transformación inversa  $\alpha \rightarrow \gamma$  por un mecanismo martensítico que presenta características semejantes a la transformación de austenita a martensita durante el enfriamiento. Esta transformación inversa reviste en este caso un gran interés teórico y práctico, ya que la fase que se forma como resultado de la misma, resulta endurecida y se diferencia esencialmente de la austenita de recocido. (Este fenómeno ha recibido el nombre de "endurecimiento fásico").

Otra interesante característica de estos aceros es que ellos sufren cambios estructurales significativos durante el envejecimiento (3) como resultado de la precipitación de compuestos intermetálicos.

Gracias a la presencia de este conjunto de transformaciones fásicas y estructurales en estos aceros, se pueden obtener diferentes estados iniciales para la nitruración; siendo necesario para ello la determinación de los intervalos de transformación.

#### MATERIAL Y MÉTODO

Fueron investigados 3 aceros, con la siguiente composición química :

	Ni	Al	Nb	Ti	C
6534	22,2	0,1	0,4	2	$\leq 0,04$
6539	22,2	1,9	0,4	2	$\leq 0,04$
6540	25,0	1,9	0,4	2	$\leq 0,04$

Las aleaciones fueron fundidas en barras de las cuales se obtuvieron chapas mediante laminado de donde se prepararon las diferentes muestras de ensayo.

El estudio del estado inicial de fase se realizó con muestras planas de dimensiones 10 x 8 x 1 mm, obteniéndose roentgenogramas de cada acero con ayuda del aparato URS-55 y la cámara RKD con radiación no filtrada de hierro. El cálculo de los debyeogramas demostró que las tres aleaciones en el estado inicial (después del laminado) constituían una mezcla de fase  $\gamma$  y fase  $\alpha$ . En la propia cámara, pero usando la toma de ángulos grandes, se obtuvieron los parámetros de la red (por extrapolación de  $a$  vs  $\cos^2 \Theta$ ) obteniéndose :

	$a_\gamma$	$a_\alpha$
6534	3,585	2,868
6539	3,580	2,882
6540	3,560	2,857

Posteriormente, con ayuda del difractómetro DRON-2,0 fueron obtenidas los difractogramas de las líneas  $\gamma$  (111) y  $\alpha$  (110) sobre la base de los cuales determinamos la relación cuantitativa de fases.

Esta tarea se realizó por el método de comparación directa, <sup>(4)</sup> utilizando las fórmulas:

$$C_{\gamma} = \frac{1}{\frac{R_{\gamma}}{R_{\alpha}} \left( \frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}} \right) + 1}$$

$$C_{\alpha} + C_{\gamma} = 1$$

donde,

$C_{\alpha}$ ,  $C_{\gamma}$  - cantidad de las fases  $\alpha$  y  $\gamma$  respectivamente.

$I_{\alpha}$ ,  $I_{\gamma}$  - intensidades integrales de las líneas de dichas fases

y

$$R = \left( \frac{1}{V^2} \right) \left[ |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \left( \frac{e^{-2M}}{2} \right) \right]$$

donde,

$V$  - volumen de la celda unidad

$F$  - factor de estructura

$p$  - factor de multiplicidad

$\theta$  - ángulo de Bragg

$e^{-2M}$  - factor de temperatura

Teniendo en cuenta que los ángulos de Bragg para las líneas analizadas son muy cercanos, consideramos el factor de temperatura aproximadamente independiente del ángulo y por tanto lo cancelamos al tomar la relación.

El cálculo arrojó la siguiente composición inicial de fases:

	$C_{\alpha}$ (%)	$C_{\gamma}$ (%)
6534	9	91
6539	66	34
6540	9	91

Para el estudio de las transformaciones de fase durante el calentamiento fueron empleados tres métodos: dilatométrico, magnetométrico y difracción de Rayos X de altas temperaturas.

El dilatómetro utilizado fue el llamado "dilatómetro de redadera" descrito en <sup>(5)</sup>. Para el dilatómetro fueron preparadas muestras de dimensiones 35 x 3 x 0,5 mm; las cuales se insertaron en un pequeño cilindro guía de acero al carbono especialmente preparado para evitar que las muestras se curvaran durante el calentamiento. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue aproximadamente de 10°C/min.

Para los ensayos magnetométricos se utilizó un magnetómetro diferencial sobre la base del anisómetro de Akulov y que se encuentra igualmente descrito en <sup>(5)</sup>. En calidad de patrón se utilizó una muestra de hierro ARMCO (punto de Curie 760°C). Las muestras se prepararon con dimensiones de 15 x 2 x 1 mm. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue del orden de los 15°C/min.

El estudio por Rayos X fue llevado a cabo en una cámara especial que se ha construido en la cátedra de Física de los Metales del Instituto Politécnico de Kiev. La vista general de la cámara se muestra en la Fig. 1. El cuerpo de la cámara 5 es un cilindro de enfriamiento por agua sujeto a la base 36. El haz primario de R-X pasa a través de la ventana de berilio 20, del colimador 22 y cae en la muestra 26.

La radiación difractada, a través de la ventana de berilio 7, se registra en una placa fotográfica colocada en un sobre de papel negro 6. El sobre se aprieta a la superficie del cuerpo mediante bandas de goma y puede moverse a lo largo del eje de la cámara por un mecanismo consistente del tornillo 10, la tuerca 9, los cojinetes 1 y 11, la manivela 12, el anillo 33, el soporte 35 y los tornillos 34. Este mecanismo permite obtener diferentes patrones en distintos tiempos sin cambiar la placa fotográfica. La muestra que en nuestro caso tenía dimensiones de  $40 \times 5 \times 0,4$  mm se fija en los agarres 25 y 27 y es calentada por el paso de corriente eléctrica. Para compensar la dilatación térmica de la muestra, el agarre 27 está unido a un muelle. A través del casquillo aislado 17 entra en el interior de la cámara un termopar de chromel-alumel que está soldado directamente a una de las caras de la muestra. El otro extremo del termopar está conectado a un circuito electrónico que regula la temperatura de la muestra a través del control de la corriente que pasa por la muestra. Mediante un potenciómetro se fija

la temperatura deseada para el experimento la cual se mantiene constante en un rango no mayor de 2 a  $3^{\circ}\text{C}$ .

Los canales 16 y 30 sirven para la circulación del gas que se necesite. En nuestro caso se usó una mezcla de propano-butano en calidad de gas inerte. Este gas, antes de iniciar el calentamiento, se introduce a presión por el canal 16 y con el canal 30 abierto se deja circular algunos segundos para que evacue el aire que estaba dentro de la cámara, después de lo cual se cierran ambos canales. La velocidad de calentamiento en este caso es del orden de los  $400-500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Con vistas a obtener un estado martensítico las muestras fueron introducidas en nitrógeno líquido por un período de 3 a 5 min.

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se señaló anteriormente, los aceros en el estado inicial, es decir, después del laminado y el corte, estaban constituidos por una mezcla de austenita y martensita. En los aceros 6534 y 6540 la cantidad de martensita es menor del 9 %; mientras que en el 6539 es mayoritaria la martensita.

No obstante, en los tres casos se obtuvieron estados esencialmente martensíticos mediante el enfriamiento hasta la temperatura del nitrógeno líquido. En la Tabla 1 se observa la comparación entre los debyeogramas a  $T_{amb}$  para el

acero 6534 en el estado inicial ( $\alpha$ ) y después de enfriadas en nitrógeno líquido.

Los resultados de las medidas dilatométricas mostradas en las Figs. 2, 4 y 6 evidencian que estos aceros presentan la transformación inversa  $\alpha \rightarrow \gamma$ , lo cual aparece en el dilatograma como un cambio en la pendiente de la curva. En los tres casos la temperatura de inicio de la transformación ( $A_g$ ) se localiza entre los 560 y los 580°C, mientras que entre los 680° y los 700°C se observa un retorno a la dependencia lineal lo que indica que en este intervalo se encuentra la temperatura del final de la transformación ( $A_f$ ).

La validez de la suposición fue corroborada con la curva dilatométrica para el 6539. Sobre la base de la existencia de dos fases ( $\alpha$  y  $\gamma$ ) en el estado inicial, puede plantearse (6):

$$\alpha_m = C_\alpha \alpha_\alpha + C_\gamma \alpha_\gamma \quad (I)$$

donde:

$\alpha_m$  - coeficiente de dilatación lineal del sistema  
(mezcla  $\alpha + \gamma$ )

$\alpha_\alpha$  - coeficiente de dilatación lineal de la martensita

$\alpha_\gamma$  - coeficiente de dilatación lineal de la austenita

$C_\alpha$  - fracción de la fase  $\alpha$

$C_\gamma$  - fracción de la fase  $\gamma$

Además, del gráfico (Fig. 2) tenemos que :

$$\tan \theta_1 = k \alpha_m \quad (II)$$

donde  $k$  es un coeficiente de proporcionalidad

Si ahora suponemos que por encima de 700°C la aleación consta solamente de austenita, entonces :

$$\tan \theta_2 = k \alpha_\gamma \quad (III)$$

Luego de (I), (II) y (III) obtenemos :

$$\frac{1}{k} \tan \theta_1 = C_\alpha \alpha_\alpha + \frac{1}{k} \tan \theta_2 C_\gamma \quad (IV)$$

y en consecuencia :

$$k \alpha_\alpha = \frac{\tan \theta_1 - C_\gamma \tan \theta_2}{C_\alpha} \quad (V)$$

En nuestro caso  $\tan \theta_1 = 0,500$ ;  $\tan \theta_2 = 0,807$ ;

$C_\gamma = 0,34$  y  $C_\alpha = 0,66$  (fracción de cada fase de acuerdo al dilatograma).

Luego, sustituyendo en (III) y en (V) :

$$k \alpha_\alpha \approx 0,342$$

$$k \alpha_\gamma \approx 0,800$$



y la relación es:

$$\frac{\alpha_{\gamma}}{\alpha_{\alpha}} = 2,34, \text{ lo que concuerda con el rango de valores de la relación } \frac{\bar{\alpha}_{\text{aust}}}{\bar{\alpha}_{\text{mart}}} \sim 2 - 2,5 \text{ ya}$$

que según la literatura (7)  $\bar{\alpha}_{\text{aust}} = 23$  y  $\bar{\alpha}_{\text{mart}} = 9 - 11,5$

Luego es válido asumir, que por encima de los  $700^{\circ}\text{C}$ , la aleación vuelve a ser de nuevo prácticamente austenítica, además los resultados del análisis cuantitativo por Rayos X coinciden con el dilatograma.

Durante el enfriamiento no se observaron cambios apreciables del coeficiente de dilatación, sin embargo las muestras después del ensayo son ferromagnéticas, lo que evidencia la presencia de una pequeña cantidad de fase  $\alpha$  después del enfriamiento.

Los resultados del análisis magnético (Figs. 3, 5 y 7) también coinciden en demostrar que la temperatura de inicio de la transformación inversa ( $A_p$ ) se encuentra entre los  $560$  y  $580^{\circ}\text{C}$  al observarse en este rango una caída brusca de la magnetización de las muestras en este intervalo; sin embargo por razones experimentales el método magnético no permite precisar el valor de  $A_p$ .

Como complemento de lo anterior los resultados de la investigación con ayuda de los Rayos X a altas temperaturas corroboran la existencia de la transformación inversa  $\alpha \rightarrow \gamma$ .

Como se ve en la Tabla 2 correspondiente a los patrones de rayos X de las aleaciones previamente tratadas en frío,

los mismos prácticamente no varían en el intervalo de la  $T_{\text{amb}}$  hasta los  $500^{\circ}\text{C}$  presentando un aspecto básicamente martensítico con algunas líneas de austenita residual. A los  $600^{\circ}\text{C}$  aparece ya un aspecto que corresponde a una cantidad de fase  $\gamma$  entre un 50 y un 60 %. Ya en los  $700^{\circ}\text{C}$  el patrón es esencialmente austenítico. A altas temperaturas aparecen algunas líneas débiles en la zona de los ángulos pequeños que parecen corresponder a óxidos, las que a pesar del medio protector, siempre aparecen sobre la superficie en pequeña cantidad.

Se puede observar que las líneas de la austenita a altas temperaturas aparecen ensanchadas lo que demuestra que la red está altamente distorsionada, correspondiendo al tipo de austenita descrito en la literatura como austenita de endurecimiento fásico,  $\gamma$  e.f (2).

Los resultados experimentales nos permiten conocer los regímenes adecuados de tratamiento para obtener diferentes estados iniciales. Así, las aleaciones presentan estado austenítico a la temperatura ambiente. Este estado puede obtenerse lo más puro posible por un recocido a  $1000-1100^{\circ}\text{C}$  de 2 h. El estado esencialmente martensítico puede obtenerse enfriando las muestras desde la  $T_{\text{amb}}$  hasta la temperatura del nitrógeno líquido.

Si se desea obtener un estado austenítico pero en que la austenita sea de endurecimiento fásico es necesario entonces el calentamiento por encima de  $700^{\circ}\text{C}$  digamos 10 min

(mayor tiempo pudiera provocar envejecimiento) y después enfriamiento en agua. Los estados intermedios pueden obtenerse con el calentamiento en el intervalo  $A_s$ - $A_f$  o bien haciendo el enfriamiento a temperaturas negativas superiores a la del nitrógeno líquido.

La coincidencia del intervalo de transformación inversa con métodos que poseen tan diversas velocidades de calentamiento como la difracción de Rayos X y el dilatómetro ( $400^\circ\text{C}/\text{min}$  y  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  respectivamente) muestran que en este caso los puntos  $A_s$  y  $A_f$  no son muy susceptibles a la velocidad de calentamiento al menos en este rango.

#### CONCLUSIONES

1. En los aceros estudiados puede obtenerse un estado esencialmente martensítico por enfriamiento de las muestras desde la temperatura ambiente hasta la temperatura del nitrógeno líquido.
2. La martensita obtenida (bien sea por enfriamiento o temperaturas negativas o por deformación) sufre transformación inversa durante el calentamiento, lo cual fue determinado por los resultados de los análisis dilatométricos, magnetométricos y de Rayos X.
3. Se determinó que los puntos  $A_s$  y  $A_f$  se encuentran en los intervalos  $550 - 580^\circ\text{C}$  y  $680 - 700^\circ\text{C}$  respectivamente, y que los mismos no dependen en lo esencial de la velocidad de calentamiento.

#### BIBLIOGRAFÍA

- (1) Golovchineri Ya. M. "Voprosi metaloviedenie i fizika metalov". Selección No. 2. Moscú. Metalurgizdat, 1119, (1951).
- (2) Gorbach V. G., Samsonov Yu I. y Avetisian Yu. A. Informe de investigaciones. Academia de Ciencias de Ucrania (1972).
- (3) Kokorin V. V., Gorbach V.G. Samsonov Yu. I. Gunko L.P. "Metaloviedenie i termicheska obrabotka metalov". No. 11 32. (1979).
- (4) Cullity B.D. Elements of X-Ray Diffraction - EdR. (1967)
- (5) Cherepin V.T., Mallik A.K. Experimental techniques in Physical Metallurgy. (1968).
- (6) Belous M.V., Cherepin V.T., Vasilievich M.A. Pribrashenia pri otpuske stali. Metalurgia, URSS (1973).
- (7) Lifshitz B.G. "Fisicheskie svoistva metalovi splavov" URSS, (1959).

TABLA 1  
LÍNEAS EN EL PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA EL ACERO  
6534 (ÁNGULOS GRANDES) A TEMPERATURA AMBIENTE

	LÍNEAS	INTENSIDAD
ESTADO INICIAL	$\alpha(220)_\alpha$	muy débil
	$\gamma(222)_\alpha$	débil
	$\gamma(311)_\alpha$	muy fuerte
	$\alpha(211)_\alpha$	media
	$\gamma(311)_\beta$	débil
	$\gamma(220)_\alpha$	media
ENFRIADO PREVIA- MENTE EN NITRÓ- GENO LÍQUIDO	$\alpha(220)_\alpha$	fuerte
	$\gamma(311)_\alpha$	débil
	$\alpha(211)_\alpha$	muy fuerte

TABLA 2  
VARIACIÓN DE LAS LÍNEAS DE LAS FASES  $\alpha$  Y  $\gamma$  EN FUNCIÓN DE LA  
TEMPERATURA

(el calentamiento se realiza después del enfriamiento en ni-  
trógeno líquido)

Aleación	Patrones A Tamb- 100-200-300-400- y 500°C		Patrón A 600°C		Patrones A 700 y 750°C	
	Líneas pres.	intensi- dad	Líneas pres.	intensi- dad	Líneas pres.	intensi- dad
6534	$\alpha(110)_\beta$	m.	$\gamma(111)_\beta$	d.	$\gamma(111)_\beta$	m.
	$\gamma(111)_\alpha$	m.	$\alpha(110)_\beta$	d.	$\gamma(111)_\alpha$	m.f.
	$\alpha(110)_\alpha$	m.f.	$\gamma(111)_\alpha$	f.	$\gamma(200)_\alpha$	f.
	$\gamma(200)_\alpha$	d.	$\alpha(110)_\alpha$	f.	$\gamma(311)_\alpha$	m.
	$\alpha(200)_\alpha$	m.d.	$\gamma(200)_\alpha$	m.		
	$\alpha(211)_\alpha$	f.	$\alpha(211)_\alpha$	m.d.		
	$\gamma(311)_\alpha$	m.d.	$\gamma(311)_\alpha$	m.		
	$\alpha(220)_\alpha$	d.				
6539	$\alpha(110)_\beta$	m.	$\gamma(111)_\beta$	m.d.	$\gamma(111)_\beta$	d.
	$\gamma(111)_\alpha$	d.	$\alpha(110)_\beta$	m.d.	$\gamma(111)_\alpha$	f.
	$\alpha(110)_\alpha$	m.f.	$\gamma(111)_\alpha$	f.	$\gamma(200)_\alpha$	m.
	$\gamma(200)_\alpha$	m.d.	$\alpha(110)_\alpha$	m.	$\gamma(311)_\beta$	m.
	$\alpha(200)_\alpha$	d.	$\gamma(200)_\alpha$	m.		
	$\alpha(211)_\alpha$	f.	$\alpha(211)_\alpha$	m.		
	$\gamma(311)_\alpha$	d.	$\gamma(311)_\alpha$	m.		
	$\alpha(220)_\alpha$	d.				

TABLA 2 (Continuación)

Aleación	Patrones A Tamb- 100-200-300-400- y 500°C		Patrón A 600°C	Patrones A 700 y 750°C		
	Líneas pres.	intensi- dad	Líneas pres.	inten- sidad	Líneas pres.	inten- sidad
6540	$\alpha(110)\beta$	m.	$\gamma(111)\beta$	m.d.	$\gamma(111)\beta$	d.
	$\gamma(111)\alpha$	m.	$\alpha(110)\beta$	m.d.	$\gamma(111)\alpha$	m.f.
	$\alpha(110)\alpha$	m.f.	$\gamma(111)\alpha$	f.	$\gamma(200)\alpha$	f.
	$\gamma(200)\alpha$	d.	$\alpha(110)\alpha$	f.	$\gamma(311)\alpha$	d.
	$\alpha(211)\alpha$	f.	$\gamma(200)\alpha$	m.		
			$\alpha(211)\alpha$	d.		
			$\gamma(311)\alpha$	m.d.		

Guía: m.d.-muy débil, d.-débil, m.-media, f.-fuerte, m.f.-  
muy fuerte.

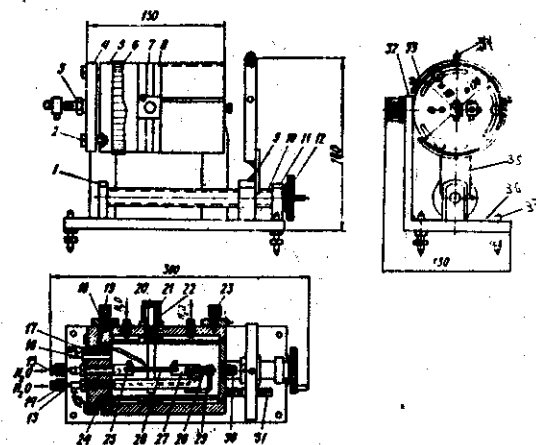


FIG. 1

Vista de la cámara de rayos X de altas temperaturas.

- |                         |                          |
|-------------------------|--------------------------|
| 1,11 - cojinetes        | 15,16,30 - estrangulador |
| 2 - perno               | 17 - termopar            |
| 3 - tuerca              | 18,32 - soporte          |
| 4 - brida               | 19,23 - tornillos        |
| 5 - cuerpo de la cámara | 21,22 - colimador        |
| 6 - sobre-cassete       | 24 - junta               |
| 7,20 - ventana          | 26 - muestra             |
| 8 - junta               | 28 - muelle              |
| 9 - tuerca              | 29 - barra               |
| 10 - tornillo           | 31 - regla graduada      |
| 12 - manivela           |                          |
| 13 - electrodo          |                          |
| 14 - tubo               |                          |

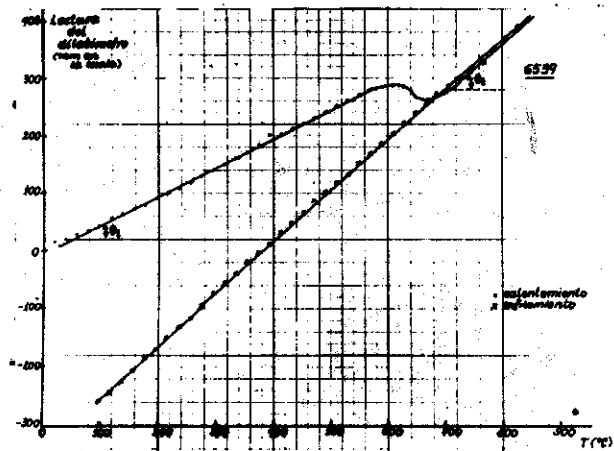


Fig. 2 Curva dilatométrica para el acero 6539

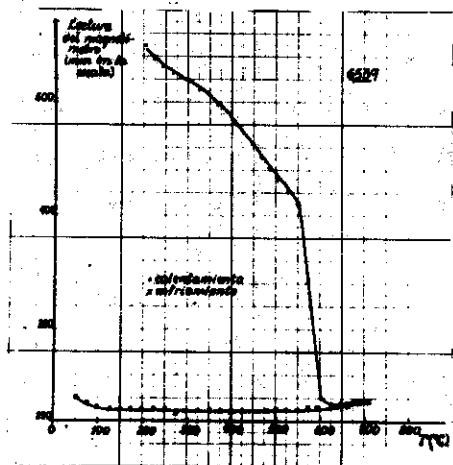


Fig. 3 Curva magnetométrica para el acero 6539

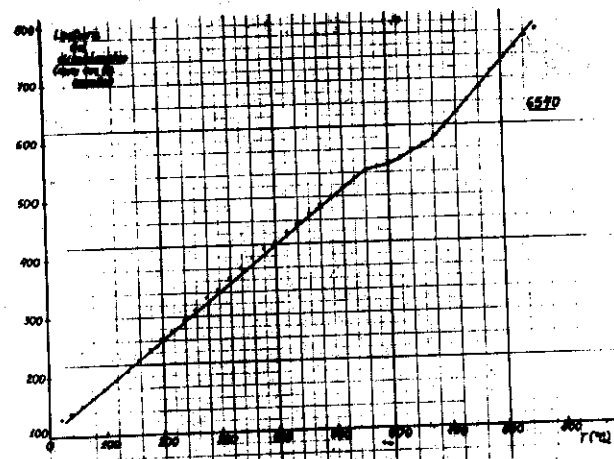


Fig. 4 Curva dilatométrica para el acero 6540

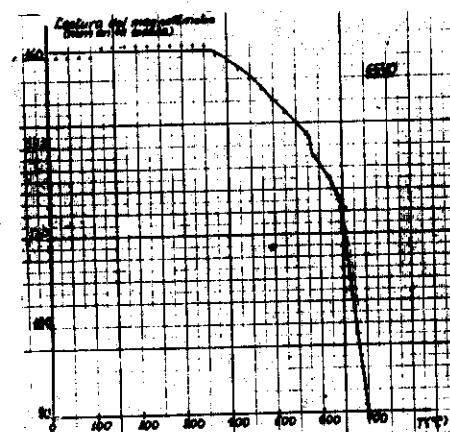


Fig. 5 Curva magnetométrica para el acero 6540

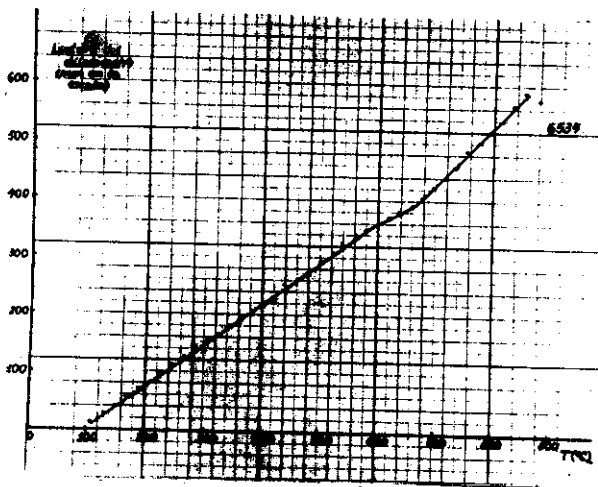


Fig. 6 Curva dilatométrica para el acero 6534

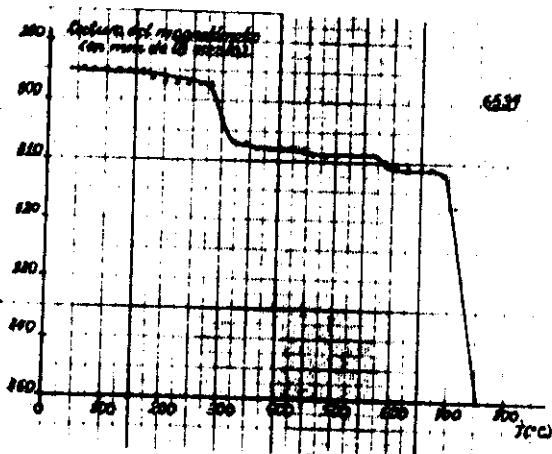


Fig. 7 Curva magnetométrica para el acero 6534

ADITAMENTO PARA EL ESTUDIO TERMOROENTGENO-  
GRÁFICO DE POLVOS Y TRANSFORMACIONES  
TÉRMICAS DEL CARBONATO DE NÍQUEL INDUSTRIAL  
( $\text{CO}_3\text{Ni}$ ) DE LA EMPRESA CDTE. RENÉ RAMOS LATOUR

O. Durruthy, F. Fajardo y R. Pomés  
Dpto. Física de los Rayos X  
Facultad de Física Matemática  
Universidad de Oriente

RESUMEN

En el presente trabajo se hace una descripción de un aditamento para realizar estudios a altas temperaturas de muestras laminares o que puedan hacerse polvo. Además se da una aplicación de la misma en el estudio de las transforma-

ciones de fases que experimenta el carbonato de níquel industrial de la empresa Cdte. "René Ramos Latour", al aumentar la temperatura.

#### ABSTRACT

In the present work a description is made of a dispositive to study powder sample or thin laminar specimen at high temperatures. Furthermore, an application of it to the study of nickel carbonate of the industry René Ramos Latour is made.

#### INTRODUCCIÓN

Los datos difractométricos obtenidos a altas temperaturas son necesarios para estudiar los cambios de fases y para investigar los coeficientes de dilatación lineal de los compuestos.

Para la investigación de los cristales en los difractómetros a temperaturas superiores a la temperatura ambiente es necesario en general, calentar y termostatar la muestra, medir y regular la temperatura, en algunos casos hacer vacío en los alrededores del material objeto de estudio, irradiar la muestra con los Rayos X y registrar el cuadro de difracción. Estas condiciones deben lograrse en los aditamentos a altas temperaturas, es decir su construcción debe permitir la ejecución de estas operaciones.

Generalmente el calentamiento de la muestra se realiza por uno de los siguientes métodos, en dependencia del intervalo de temperaturas a estudiar, de los objetivos de la investigación y de las propiedades de la muestra: mediante un hornillo eléctrico, paso de una corriente eléctrica a través de la muestra y el metal que sirve de portamuestra, por calentamiento inductivo de la muestra con corrientes de alta frecuencia, por calentamiento a distancia colocando el calentador en el centro de un reflector que se enfoca sobre la muestra o por medio del bombardeo electrónico.  
/1/.

En algunos casos se colocan pantallas auxiliares y los aditamentos constituyen cuerpos cerrados que logran mantener constante la temperatura o en otros casos se pueden enfriar las partes de la cámara aledañas a la muestra por diversos métodos, por ejemplo, mediante el paso de agua por tubos enfriadores.

Existen en la literatura /2-10/ descripciones detalladas de diferentes aditamentos para el estudio difractométrico a altas temperaturas.

La medición de la temperatura se realiza por diversos medios; termopares, curvas de calibración, etc. Para temperaturas superiores a 1500°C se usan pirómetros ópticos. Es posible regular automáticamente la temperatura con ayuda de un esquema eléctrico apropiado.



En ocasiones para evitar la oxidación de la muestra, se coloca el aditamento de altas temperaturas en una atmósfera de un gas inerte.

En el caso de cámaras que constituyen un cuerpo cerrado se utilizan ventanas que absorben un mínimo de la radiación X, incidente y reflejada, generalmente láminas finas de berilio o aluminio.

Todos los aditamentos contruidos por diferentes firmas y con diferentes principios de funcionamiento tienen como característica común un alto costo (en ocasiones superiores a los 10 000 pesos), estas razones y por no poseer en nuestro laboratorio de un aditamento de esta índole, unido a la necesidad de la realización de estudios termoroentgenográficos como el reportado en el presente trabajo, nos dimos a la tarea de la construcción de un equipo de esta naturaleza que fuese capaz de permitirnos realizar investigaciones a altas temperaturas, el cual se describe en el presente trabajo.

Entre los aditamentos descritos en la literatura consideramos necesario destacar dos de ellos: el construido por Howska y Keplin /11/ que permiten obtener temperaturas hasta  $2000^{\circ}\text{C}$  y el descrito por Cornish y Burke /12/, que es capaz de medir los parámetros de las redes cristalinas con una exactitud de  $\frac{1}{20\ 000}$  en un intervalo de temperaturas hasta  $1000^{\circ}\text{C}$ .

## EQUIPOS UTILIZADOS Y MÉTODOS

En la fig. 1 se muestra una foto del aditamento construido y en la fig. 2 un esquema de las partes fundamentales del aditamento de altas temperaturas, como puede verse en dicho esquema al circular la corriente por la lámina A, ésta se calienta y la temperatura que adquiere está en dependencia de la corriente que se establezca a través de la misma. Esto nos permite estudiar difractométricamente el comportamiento, al elevar la temperatura, de muestras en forma de láminas metálicas las cuales pueden ser colocadas en el aditamento, por lo general estas láminas tienen un grosor de décimas de milímetros y anchura de 2 a 3 milímetros, lo cual está en dependencia de las características resistivas de la lámina, el largo de la lámina depende del tamaño del aditamento en sí. Cuando la muestra objeto de estudio no se posee de la forma antes descrita pero es posible tenerla en forma de polvo, el estudio también se puede realizar depositando una capa muy fina de ésta sobre una lámina previamente calibrada que permita conocer la temperatura en cualquier momento, la lámina sobre la cual se deposita la muestra objeto de estudio debe poseer ciertas cualidades como son; entre otras, no reaccionar con la muestra y debe conocerse su patrón de difracción. Estas láminas se usan preferentemente de Pt, Au y Ag.

En ocasiones para evitar la oxidación de la muestra, se coloca el aditamento de altas temperaturas en una atmósfera de un gas inerte.

En el caso de cámaras que constituyen un cuerpo cerrado se utilizan ventanas que absorben un mínimo de la radiación X, incidente y reflejada, generalmente láminas finas de berilio o aluminio.

Todos los aditamentos contruidos por diferentes firmas y con diferentes principios de funcionamiento tienen como característica común un alto costo (en ocasiones superiores a los 10 000 pesos), estas razones y por no poseer en nuestro laboratorio de un aditamento de esta índole, unido a la necesidad de la realización de estudios termoroentgenográficos como el reportado en el presente trabajo, nos dimos a la tarea de la construcción de un equipo de esta naturaleza que fuese capaz de permitirnos realizar investigaciones a altas temperaturas, el cual se describe en el presente trabajo.

Entre los aditamentos descritos en la literatura consideramos necesario destacar dos de ellos: el construido por Howska y Keplin /11/ que permiten obtener temperaturas hasta 2000°C y el descrito por Cornish y Burke /12/, que es capaz de medir los parámetros de las redes cristalinas con una exactitud de  $\frac{1}{20\ 000}$  en un intervalo de temperaturas hasta 1000°C.

## EQUIPOS UTILIZADOS Y MÉTODOS

En la fig. 1 se muestra una foto del aditamento construido y en la fig. 2 un esquema de las partes fundamentales del aditamento de altas temperaturas, como puede verse en dicho esquema al circular la corriente por la lámina A, ésta se calienta y la temperatura que adquiere está en dependencia de la corriente que se establezca a través de la misma. Esto nos permite estudiar difractométricamente el comportamiento, al elevar la temperatura, de muestras en forma de láminas metálicas las cuales pueden ser colocadas en el aditamento, por lo general estas láminas tienen un grosor de décimas de milímetros y anchura de 2 a 3 milímetros, lo cual está en dependencia de las características resistivas de la lámina, el largo de la lámina depende del tamaño del aditamento en sí. Cuando la muestra objeto de estudio no se posee de la forma antes descrita pero es posible tenerla en forma de polvo, el estudio también se puede realizar depositando una capa muy fina de ésta sobre una lámina previamente calibrada que permita conocer la temperatura en cualquier momento, la lámina sobre la cual se deposita la muestra objeto de estudio debe poseer ciertas cualidades como son; entre otras, no reaccionar con la muestra y debe conocerse su patrón de difracción. Estas láminas se usan preferentemente de Pt, Au y Ag.

Para la determinación de la temperatura se usa una curva de calibración como la mostrada en la fig. 3, la cual se construye como sigue: Se seleccionan una serie de sustancias de pto. de fusión conocido que abarquen toda la zona de interés; posteriormente se van colocando pequeñas cantidades de cada una de estas sustancias sobre la lámina y determinándose el voltaje aplicado a ésta para que la sustancia funda; con esta información es posible construir la curva de calibración. La forma de obtener la curva de calibración permite determinar la temperatura con una exactitud de hasta  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

Como se puede ver, las posibilidades de análisis a altas temperaturas que puede brindar el aditamento son amplias; además este puede ser construido muy fácilmente a un costo muy bajo.

#### RESULTADOS

En la actualidad se acomete la automatización en el control y funcionamiento de los hornos rotatorios de la planta "Cdte. René Ramos Latour" en los cuales ocurre el proceso de calcinación del carbonato de Níquel /13/ para la ejecución de dicho trabajo es necesario conocer temperatura de cambio de fase de dicho carbonato de Níquel a óxido de Níquel, ya que ésto permite un considerable ahorro en petróleo.

En este trabajo se realiza un estudio termoroentgenográfico (utilizándose en el experimento un difractor URS-50IM, radiación  $K\alpha$  Fe filtrada) dinámico con la cámara construida por los autores del proceso de cambio de fase del carbonato a óxido, este método es superior al método estático, debido a que se estudia el comportamiento del compuesto a un régimen de calentamiento semejante al que sufre en el proceso industrial.

En el experimento se utilizó una lámina de Tantalio de 0,1 mm de grosor comprobándose que en el rango de temperatura objeto de estudio (30 - 500°C) la misma no sufre ningún tipo de transformación, además no existe superposición de los máximos de ésta con los del Carbonato de Níquel industrial y el óxido de Níquel resultante, aprovechándose los máximos del Tantalio como patrón interno para la calibración de la cámara.

Sobre la lámina de Tantalio se depositó una capa fina de Carbonato de Níquel por evaporación de una disolución de este polvo en acetona, obteniéndose un patrón de difracción a la temperatura ambiente, observándose que dicho Carbonato es roentgeno - amorfo, presentando sólo en la región de  $2\theta = 43^{\circ}$  una banda de una amplitud angular de aproximadamente  $5^{\circ}$ , siguiendo el proceso de cambio de fase a través del comportamiento de esta banda, que corresponde al máximo 104 del  $\text{CO}_3\text{Ni}/14/$  y para el óxido de Níquel se estudiaron

los máximos 111, 200 y 220/15/ por ser los más intensos.

Se registraron 16 difractogramas a diferentes temperaturas. En la fig. 4 se tabulan para las temperaturas más representativas, en el eje vertical la altura de las líneas corresponden a la intensidad de los máximos de difracción observados, consignándose en el eje horizontal las posiciones angulares de éstos.

Como se observa a la temperatura de 184°C comienza a ocurrir un cambio de fase, apareciendo indicios del óxido de Níquel, ésto se explica debido a la poca estabilidad del Carbonato de Níquel. Con el aumento paulatino de la temperatura la banda del Carbonato se va agudizando y disminuyendo la intensidad máxima de la misma, apareciendo los picos más importantes del óxido de Níquel, hasta la temperatura de 470°C, para la cual no se observa la presencia del máximo del Carbonato, estando presente solamente los máximos del óxido de Níquel. Esto está en correspondencia con los datos de literatura para el Carbonato de Níquel puro en que reporta el cambio de fase a la temperatura de aproximadamente 460°C/16/.

#### CONCLUSIONES

Del estudio realizado podemos concluir:

- a) El proceso de cambio de fase del Carbonato de Níquel industrial a óxido de Níquel ocurre en el rango de temperatura de 194 a 470 ± 5°C.

- b) La cámara construida para el estudio termoroentgenográfico adaptada al difractor de Rayos X URS-50 permite obtener resultados satisfactorios y la misma puede ser utilizada en cualquier otro difractor de polvo, montándola en una base adecuada para el goniómetro que se disponga.

#### RECOMENDACIONES

Si se garantiza un gradiente de temperatura tal que toda la del Carbonato de Níquel industrial en el interior del horno se encuentre a una temperatura de 470°C, todo el producto es transformado en óxido de Níquel.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Rukovodstvo po rentgenovskomu issledovaniyu mineralov, pod Redaktsiei V.A. Frank - Kamenetskii, Leningrad, Nedra, 1975.
2. Goldsmicht H.J., Bibliography on High temperature X-Ray diffraction Techniques, International Union of Crystallography, 1964.
3. Goldsmicht H.J., Cunningham J., Journal of Scientific Instruments, 27, 177, 1950.

4. Jeiker D.M., Zevin L.S., Rentgenovskaia Difractometria, Moskva, Fiz. Mat. Izd., 1963.
5. Finkel V.A., Visokotemperaturaia Roentgenografia Metallov, Moskva, Metalurgia, 1968.
6. Umanskii M.M., Aparatura Roentgenostrukturnix issledovani, Moskva, Fiz. Mat. Izd., 1960.
7. Zhdanov G.S., Fizika Tverdovo Tela, Moskva, Izd. M.G.U. 1962.
8. Kitaigorodskii A.I., Molekuliarnie Kristalli, Moskva, nauka, 1971.
9. H. Lipsch, H. Steepte, Interpretation of X-Ray powder diffraction patterns, McMillan, London, St. Martins Press. 1970.
- 10.- Campbell, W.J., Tecura S., Grain C., Advances in X-Ray Analysis, Vol. 5, Plenum Press, New York, 1962.
11. Houska C.R., Keplin E.J., Journal of Scientifical Instrument, 41, 23, 1967.
12. Cornish A.J., Burke J., Journal of Scientific Instrument., 42, 212, 1965.
13. Hernández S.E., Castellanos J. Granda O., Cisnero M. y Costes R., "Metalurgia extractiva de los Minerales Oxidados del Níquel, Instituto Cubano del Libro, La Habana 1972, pág. 191.

14. Powder Diffraction File, A.S.T.M. (Versión 1963), E.U.A.
15. Mijeev V.I., Roentgenometricheskii opredelitel Mineralov, Moskva, 1957, pág. 370.
16. Mellor J.W., "Inorganic and Theoretical Chemistry" Volume IV, Longmans 1970 P. 374 - 375.

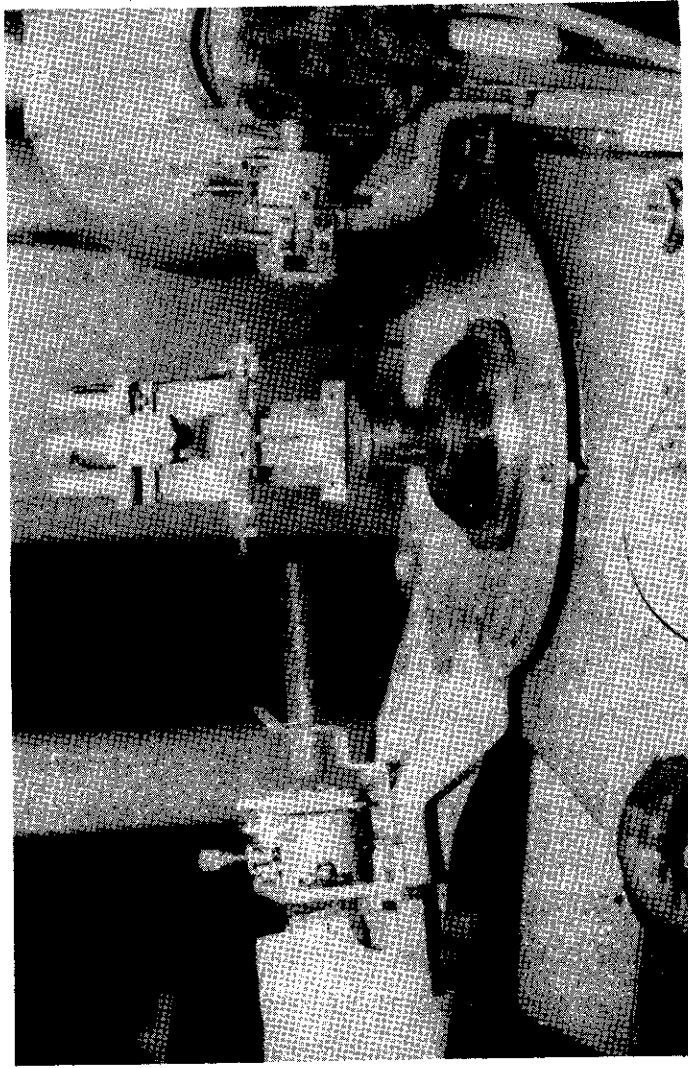


Fig. 1. Aditamento para el estudio roentgenográfico a altas temperaturas.

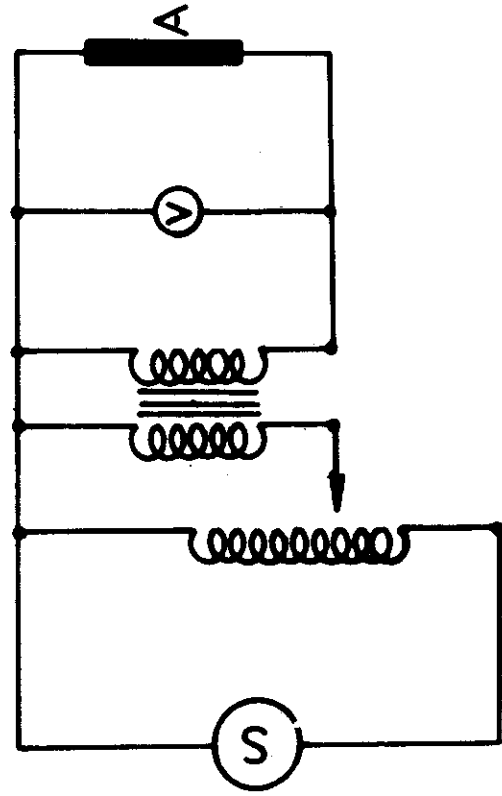


Fig. 2. Esquema de las partes fundamentales del aditamento para el estudio roentgenográfico a altas temperaturas.

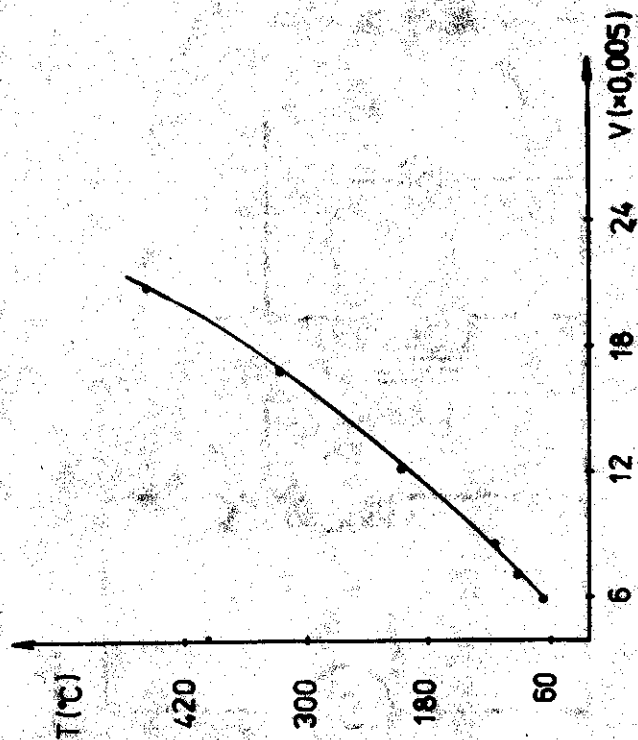


Fig. 3. Curva de calibración obtenida en el experimento para las determinaciones de las temperaturas.

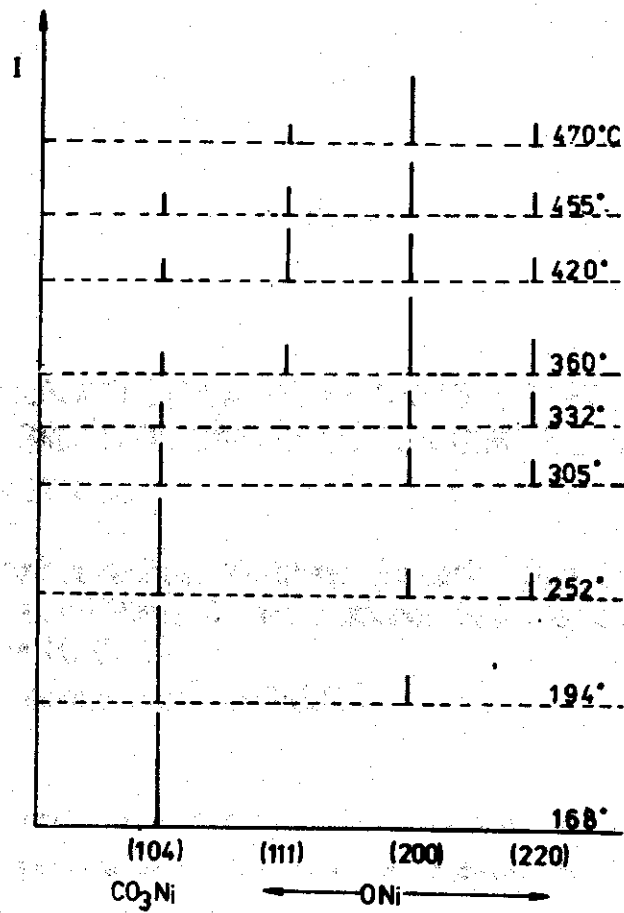


Fig. 4. Esquema de los patrones de difracción más representativos del carbonato de níquel.

## DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA EFECTIVA DEL PLASMA UTILIZANDO EL Fe COMO ELEMENTO TERMOMÉTRICO

Jorge González Alonso. Ministerio Educación Sup. (MES)  
Fernando Berti Pérez. Centro Nacional de Investigaciones  
Científicas (CENIC)  
Elieser González Pérez (ISPEJV)

### RESUMEN

Con la ayuda de un modelo de arco, se analizan teóricamente las temperaturas efectivas que se determinarían con líneas de Fe. Se comprobó experimentalmente la posible autoabsorción en el rango de 0,5 a 55 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , para 130 líneas de Fe, a las que se le asignan valores de probabilidades de transición reportados por C.H. Corliss y J.L. Tech.



Se propone un grupo de líneas de Fe que pueden utilizarse para la determinación de la temperatura del plasma en muestras con una concentración máxima de un 55 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### ABSTRACT

With the aid of an arc model, the effective temperatures that would be obtained with Fe spectral lines are analyzed. The possible selfabsorption is experimentally proved in the concentration range from 0,5 to 55 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for 130 Fe spectral lines. Transition probability values are ascribed according to G. H. Corliss and J. L. Tech. A group of Fe spectral lines is proposed for the plasma temperature determination in samples with a maximal concentration of 55 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### INTRODUCCIÓN

La determinación espectrográfica de la temperatura del plasma resulta necesaria para investigar los procesos físico-químicos que se operan en éste, y por ende se ha convertido en una técnica habitual en la preparación de los diferentes métodos que utilizan el análisis espectral de emisión.

La validez del valor de la temperatura determinado de esta forma se basa en que puede considerarse la existencia de equilibrio térmico local. Esta consideración es válida para el arco de corriente directa y alterna a presión atmosférica normal. (1,2,3)

Los criterios para la selección de un par termométrico han sido bien establecidos, así como la interpretación de los resultados de tales determinaciones espectrográficas de la temperatura, a partir del denominado valor efectivo de la misma. (4)

El objetivo de este trabajo es la investigación sistemática, tanto teórica como experimental, de las particularidades del Fe como especie termométrica.

La utilización de este elemento puede resultar de importancia en el estudio de diferentes materiales geológicos, ya que posee un potencial de ionización relativamente alto (7,87 eV), es relativamente abundante en la mayor parte de las rocas ígneas, (5) y sus probabilidades de transición han sido determinadas con relativa precisión. (6,7) Se han recomendado también algunas líneas de este elemento para ser utilizadas en el rango de concentración de 0,2 a 23 % del mismo (8).

En el caso particular de los minerales cubanos resulta de interés la investigación sistemática de la posibilidad de aplicación del Fe como especie termométrica para un rango de concentración de hasta un 50% por lo menos.

#### PARTE TEÓRICA

La utilización de un modelo de arco para el cálculo de la temperatura efectiva ha sido descrito con todo detalle por Boumans (4).

En el presente trabajo se utilizó como modelo de arco el propuesto por Krinberg y utilizado por Smirnova para la determinación de la relación entre los parámetros efectivos del plasma de la descarga y sus valores sobre el eje<sup>(9,10)</sup>.

Mediante el modelo puede calcularse la temperatura a una distancia dada del centro del arco, si se conoce en éste, mediante la expresión :

$$T(r) = T_0 \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right) \quad 1)$$

donde:

$r$  es la distancia al centro del arco,

$T_0$  es la temperatura en el centro del arco, y

$R$  es la distancia a la cual la temperatura es la mitad de la temperatura en el centro del arco.

La esencia del cálculo consiste en hallar la dependencia del poder emisor, de una línea de un elemento dado, de la distancia  $r$ , a partir de :

$$\log J_{qp} = \log C_{qp} + \log n_j + \log (1 - \alpha_j) - \frac{5040}{T} V_q - \log Z_{aj} \quad 2)$$

donde :

$J_{qp}$  es el poder emisor por unidad de volumen y ángulo sólido para la transición del nivel  $q$  al  $p$ ,

$n_j$  es la concentración de partículas del elemento  $j$ ; en este caso se supone que el elemento está distribuido uniformemente a lo largo de cualquier sección transversal del arco<sup>(11)</sup>.

$\alpha_j$  es el grado de ionización del elemento  $j$ ,

$V_q$  es el potencial de excitación de la línea,

$T$  es la temperatura del plasma,

$Z_{aj}$  es la función de partición del átomo del elemento  $j$ ,

$C_{qp}$  es una constante dada por:

$$C_{qp} = \frac{1}{4\pi} g_p A_{qp} h \nu_{qp}, \text{ donde:}$$

$g_q$  es el peso estadístico para los estados superiores del átomo,

$A_{qp}$  es la probabilidad relativa de transición espontánea de  $q$  a  $p$ ,

$h$  es la constante de Planck, y

$\nu_{qp}$  es la frecuencia de las líneas espectrales emitidas por transiciones electrónicas del estado  $q$  al  $p$  del átomo.

El problema consiste, por tanto, en calcular las dependencias  $\alpha_j(r)$ ,  $T(r)$  y  $Z_{aj}(r)$ .

La primera de ellas se calcula a partir de la conocida expresión:

$$\log \frac{\alpha_j}{(1 - \alpha_j)} = - \log n_e + \frac{3}{2} \log T - \frac{5040}{T} V_{ij} + \log \frac{Z_{ij}}{Z_{aj}} + 15,684 \quad 3)$$

donde :

$n_e$  es la concentración de electrones,

$V_{ij}$  es el potencial de ionización del elemento  $j$ , y

$Z_{ij}$  es la función de partición del ión del elemento  $j$ .

La dependencia  $n_e(r)$  se calcula a partir del modelo propuesto por Boumans, en el cual

$$n_e(r) = n_e(0) \exp(-c (d - T_0)r^2) \quad (4)$$

con  $c = 10^{-4} \text{ mm}^{-2} \text{ grad}^{-1}$  y  $d = 7500^\circ\text{K}$ .

Las constantes  $c$  y  $d$  se calculan, teniendo en cuenta que  $n_e(r)$  disminuye a  $\frac{1}{10} n_e(0)$  para  $4000^\circ\text{K}$ . (4)  
 $T(r)$  se calcula a partir de la fórmula 1).

El cálculo de  $Z_{e_j}(r)$  y  $Z_{i_j}(r)$  representa un obstáculo, que puede obviarse si se consideran los factores de corrección que se derivan de los conceptos de potencial de ionización y excitación aparentes (12).

Una vez calculado  $J_{qp}(r)$ , se obtienen los valores de las intensidades de las líneas para los dos tipos de enfoque del arco fundamentales, a partir de la expresión :

$$I_h = 2 \int_0^\infty J(r) dr \quad (5)$$

para el arco enfocado en la hendidura del espectrógrafo, y de :

$$I_c = 2\pi \int_0^\infty rJ(r) dr \quad (6)$$

para el arco enfocado en el lente colimador del espectrógrafo (4,13).

Con los valores para las intensidades de un par de líneas se calcula la temperatura efectiva del plasma, a partir de la expresión usual :

$$T = \frac{5040 (V_{qa} - V_{qb})}{\log \frac{(gq A_{qp})_a}{(gq A_{qp})_b} - \log \frac{(\lambda_{qp})_a}{(\lambda_{qp})_b} - \log \frac{I_a}{I_b}} \quad (7)$$

En la figura 1. se representan los valores calculados de  $J_{qp}$  para la línea 307,6 nm de Zn y una línea hipotética de Fe a los 300,0 nm y con 4,00 eV de potencial de excitación, para las temperaturas de  $6500^\circ\text{K}$  y  $5500^\circ\text{K}$ . Del gráfico se obtiene, que a una temperatura de  $6500^\circ\text{K}$  en el centro, el poder emisor máximo de la línea de Fe, a diferencia del comportamiento de la de Zn, se desplaza del centro.

En la fig. 2 se representa  $T(r)$  calculado de acuerdo con la expresión 1). Se indican, además, los valores de temperatura efectiva calculados con el par de líneas de Zn 307,2/307,6 nm y un par de líneas hipotéticas de Fe de 300,0 nm (4,00 eV) y de 300,5 nm (7,00 eV).

En la tabla 1 se presentan los resultados numéricos de este cálculo. En esta tabla observamos, que los valores de la temperatura efectiva del plasma calculados con el Fe re-

sultan siempre menores; aunque, para las temperaturas en el eje inferiores a  $6000^{\circ}\text{K}$ , no resultan diferencias de consideración.

El resultado obtenido confirma el hecho de que un elemento termométrico particular suministra información en cuanto a la temperatura de la zona en la cual se excita. A temperatura elevada, el Zn con alto potencial de ionización se excita en el centro del plasma, mientras que el Fe, con potencial de ionización menor, lo hace alejado del centro.

#### PARTE EXPERIMENTAL

De la tabla de líneas espectrales<sup>(14)</sup>, se le asignaron valores de las probabilidades de transición<sup>(7)</sup> a 645 líneas, en el rango de 336,0 a 253,0 nm.

Los espectros se tomaron y evaluaron con los siguientes equipos y condiciones experimentales :

- Espectrógrafo PGS-2 de la Karl Zeiss, Jena, con red de 650 cortes por mm, sistema de iluminación de 3 lentes (enfoque en el colimador) y ancho de hendidura de 20 micras.
- Excitación: 10 Amperes, corriente directa, tiempo de exposición 2 min.
- Registro: Placas ORWO WU-3, revelador fotográfico fórmula KODAK D-19, tiempo de revelado 5 min a  $18 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , fijándose las placas en fórmula KODAK F-5.
- Fotometría: Fotómetro rápido G-II de la Karl Zeiss, Jena.

- Electrodo con diámetro interno del canal de 3 mm, profundidad 6 mm, ancho de pared 1 mm y largo de la parte torneada 7 mm.

- Muestras. Se prepararon muestras patrones para concentraciones de Fe en el rango de 0,5 a 55%, con polvo de grafito y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  espectralmente puro.

De los experimentos realizados se seleccionó un grupo de 43 líneas con potencial de excitación entre 4 y 5 eV y valores de las probabilidades de transición entre 0,03 y 0,49; y se tomaron 87 líneas con potencial de excitación de 6,4 eV o mayor y probabilidades de transición mayores de 10.

Para éstas 130 líneas se confeccionaron los gráficos de graduación, determinando la posible autoabsorción, rango útil, correlación, y realizando la prueba de linealidad según Nalimov<sup>(15)</sup>. De acuerdo con esto, en la tabla 2 se recomienda un grupo de líneas que pueden utilizarse para muestras con concentración de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el rango de 5 a 55%.

En la tabla 3 se brindan los resultados para la determinación de la temperatura del plasma para las muestras con concentración de 10,25 y 50% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En este caso se determinó, para 12 espectros de cada muestra, la temperatura con el par de líneas de Zn 307,2/307,6. Para evitar la interferencia con las líneas de Fe a alta concentración, se utilizó el espectrógrafo PGS-2 con el doble paso.

En la tabla 3 se puede observar que las diferencias entre las temperaturas determinadas experimentalmente con Zn y Fe resultan algo mayores que las obtenidas teóricamente. Esto resulta comprensible si se considera, además de las simplificaciones indicadas del modelo teórico, que éste no tiene en cuenta los fenómenos de transporte.

Para la obtención de los valores de temperatura que aparecen en esta tabla se utilizaron solo las líneas con longitudes de onda de 261,28; 263,26; 289,38; 305,31, 325,44; 315,63 nm. De igual forma pueden utilizarse pares de líneas como: 315,63/261,87 ( $5490 \pm 70$  °K para 50 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 315,63/261,28 ( $5250 \pm 80$  °K para 50 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

#### CONCLUSIONES

Hemos presentado un cálculo con un modelo teórico de arco que permitió obtener el poder emisor para un par de líneas de Fe, con potenciales de excitación de 4 y 7 eV y compararlo con el par termométrico habitual de Zn (307,2/307,6 nm).

Los cálculos realizados permiten concluir :

- Para una temperatura de 6500 °K en el centro del arco, con las líneas de Fe se determinarían temperaturas de 6060 °K, para el enfoque del arco sobre la hendidura del espectrógrafo, y de 5770 °K para el enfoque en la lente del colimador. Estas temperaturas resultan menores que las que se determinarían con el Zn, en ambos casos:

Para temperaturas en el eje de 6000 °K y 5500°K, la diferencia entre las temperaturas que se determinarían con las líneas de Zn y Fe resultaría despreciable. Tal característica se justificó al comparar los poderes emisivos de las líneas de ambos elementos para 6500, 6000 y 5500°K.

- Aunque el modelo utilizado no considera todas las complejidades de la excitación y el transporte, si nos brinda un criterio para conocer el rango posible en que pueden obtenerse diferentes temperaturas efectivas con ambos elementos.

- El trabajo experimental realizado permite recomendar, en el rango de 253,0 a 336,0 nm, un grupo de líneas de Fe libres de autoabsorción, de las que pueden combinarse diferentes pares termométricos, o utilizarse un grupo de ellas para la determinación de la temperatura efectiva del plasma en muestras con contenido de hasta un 55 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En la tabla 3 se puede observar que las diferencias entre las temperaturas determinadas experimentalmente con Zn y Fe resultan algo mayores que las obtenidas teóricamente. Esto resulta comprensible si se considera, además de las simplificaciones indicadas del modelo teórico, que éste no tiene en cuenta los fenómenos de transporte.

Para la obtención de los valores de temperatura que aparecen en esta tabla se utilizaron solo las líneas con longitudes de onda de 261,28; 263,26; 289,38; 305,31, 325,44; 315,63 nm. De igual forma pueden utilizarse pares de líneas como: 315,63/261,87 (5490  $\pm$  70 °K para 50 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 315,63/261,28 (5250  $\pm$  80 °K para 50 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### CONCLUSIONES

Hemos presentado un cálculo con un modelo teórico de arco que permitió obtener el poder emisor para un par de líneas de Fe, con potenciales de excitación de 4 y 7 eV y compararlo con el par termométrico habitual de Zn (307,2/307,6 nm).

Los cálculos realizados permiten concluir:

- Para una temperatura de 6500 °K en el centro del arco, con las líneas de Fe se determinarían temperaturas de 6060 °K, para el enfoque del arco sobre la hendidura del espectrógrafo, y de 5770 °K para el enfoque en la lente del colimador. Estas temperaturas resultan menores que las que se determinarían con el Zn, en ambos casos:

- Para temperaturas en el eje de 6000 °K y 5500°K, la diferencia entre las temperaturas que se determinarían con las líneas de Zn y Fe resultaría despreciable. Tal característica se justificó al comparar los poderes emisivos de las líneas de ambos elementos para 6500, 6000 y 5500°K.
- Aunque el modelo utilizado no considera todas las complejidades de la excitación y el transporte, si nos brinda un criterio para conocer el rango posible en que pueden obtenerse diferentes temperaturas efectivas con ambos elementos.
  - El trabajo experimental realizado permite recomendar, en el rango de 253,0 a 336,0 nm, un grupo de líneas de Fe libres de autoabsorción, de las que pueden combinarse diferentes pares termométricos, o utilizarse un grupo de ellas para la determinación de la temperatura efectiva del plasma en muestras con contenido de hasta un 55 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

TABLA 1

ENFOQUE	T <sub>0</sub> = 6500 °K		T <sub>0</sub> = 6000 °K		T <sub>0</sub> = 5500 °K	
	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe
Hendidura del Espectrógrafo	6250	6060	5780	5720	5260	5190
Lente del colimador	5980	5770	5550	5540	5150	5140

TABLA 2

λ (nm)	eV	sq A <sub>qp</sub>	Rango (% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
322,91	3,96	0,03	5 - 45
282,71	4,44	0,04	5 - 45
261,87	4,73	0,18	5 - 55
261,28	4,79	0,15	10 - 55
263,26	4,79	0,19	5 - 55
301,42	5,07	0,15	2,5- 55
289,38	5,27	0,12	10 - 55
305,31	6,49	13,3	5 - 65
289,45	6,56	30,8	5 - 55
299,04	6,87	582	5 - 35
294,84	6,93	40	5 - 35
319,06	6,93	13,7	2,5- 55
325,44	7,08	148	2,5- 55
270,86	7,13	113	5 - 35
315,63	7,17	51	10 - 55
314,04	7,19	35	10 - 45

TABLA 3

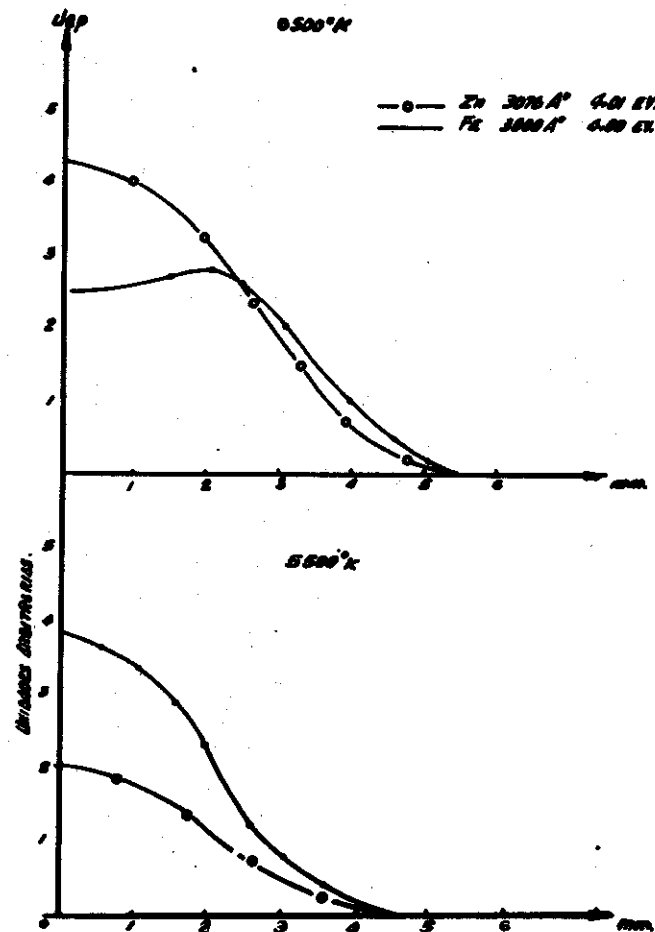
Concentración de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T (°K) Zn 307,2/307,6	Grupo de líneas de Fe (ver texto)
10	6250 ± 70	5640 ± 50
25	6250 ± 90	5780 ± 60
50	6090 ± 40	5470 ± 45

BIBLIOGRAFÍA

- (1) P.W.J.M. Boumans, XIV Coll. Spectrosc. Int. Debrecen, Hungary, 23 (1967).
- (2) K.H. Krysmanski, Ann. Phys. 7, 162 (1965).
- (3) D.V. Gurevich, I.V. Poimoshenski, Opt. i Spectroscopia 15, 587 (1963).
- (4) P.W.J.M. Boumans, "Theory of spectrochemical excitation", Hilger and Watts, L.T.D. London (1966).
- (5) K. Rankama, Th. G. Sahama, "Geochemistry", University of Chicago Press, Chicago (1950).
- (6) C.H. Corliss, W.R. Bozman, "Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements", Monograph 53, U.S. Govt. Printing Office, Washington D. C. (1962).
- (7) C. H. Corliss, J. L. Tech, "Oscillator Strengths and Transition Probabilities for 3288 Lines of Fe (I)", Monograph 108, U.S. Govt. Printing Office, Washington D. C. (1968).
- (8) D. W. Golightly, A. F. Dorzopf Jr., C.P. Thomas, Spectrochimica Acta 32 B, 313 (1977).
- (9) I. A. Krinberg, E.V. Smirnova, Nauka Sib Otd, Novosibirsk, Serie Técnica 13, 8 (1968).
- (10) E. V. Smirnova, Spektrosk. Be Primen Geofiz Khim, Nauka Sib Otd, Novosibirsk, 54 (1975).
- (11) L. De Galan, J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer 5, 735 (1965).

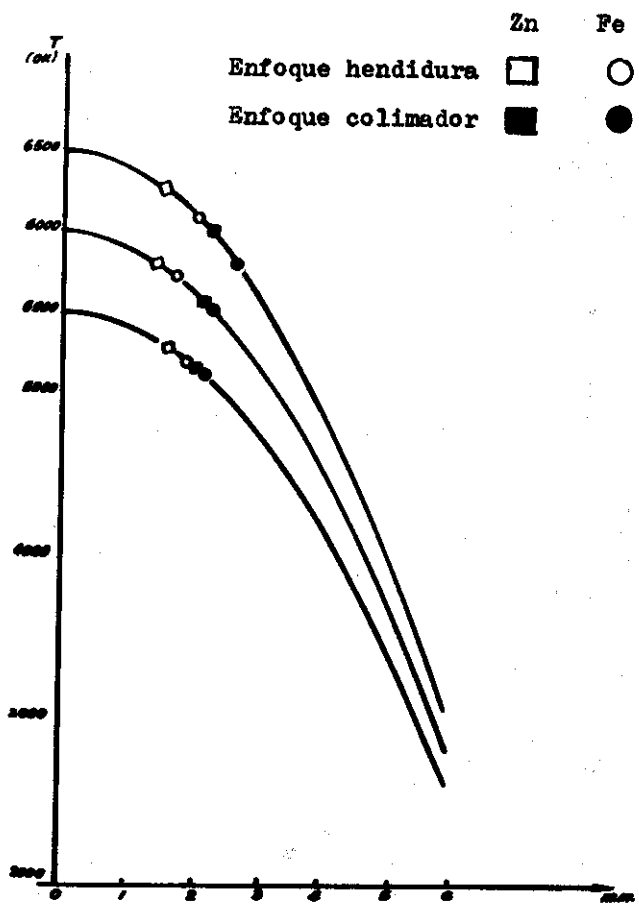


- (12) P. W. J. M. Boumans, *Spectrochimica Acta* 23 B, 559 (1968).
- (13) Ya. D. Reichbaum, "Análisis espectral de emisión en Geoquímica" (en ruso), Nauka, Novosibirsk, 1976.
- (14) A. N. Zaidel, V. K. Prokofiev y otros, "Tabla de líneas espectrales", Nauka, Moscú, 1969.
- (15) U.V. Nalimov, "The application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis", Addison Wesley, Massachusetts, 1963.



Distancia r al centro del arco.

Fig. 1 Distribución radial del poder emisivo para líneas atómicas de Zn y Fe.



Distancia r al centro del arco.

Fig. 2 Distribución radial de la temperatura de acuerdo con el modelo de arco (Fórmula 1)

## ESTUDIO SOBRE LA APLICACIÓN DE LA REACCIÓN DE DISPERSIÓN INELÁSTICA DE NEUTRONES PARA LA DETERMINACIÓN DE HIERRO

M. González y R. Espinosa  
Dpto. de Física Nuclear  
Universidad de Oriente

### RESUMEN

Se realizan investigaciones preliminares sobre la posible aplicación de la reacción  $(n, n' \gamma)$  para la determinación de Hierro, mediante el empleo de una fuente de neutrones de Am-Be y una instalación  $\gamma$ -espectrométrica monocanal con un cristal de centelleo de NaI (Tl) de 70 x 70 mm.

Se analiza el espectro de la radiación gamma que acompaña a los neutrones dispersados, inelásticamente identificándose el 1er. nivel de excitación del núcleo de  $Fe^{56}$  y estudiándose la variación de la intensidad de conteos gamma correspondientes a la desexcitación de este nivel con la variación de la concentración de Fe en muestras sintéticas preparadas. Se obtiene un grado de exactitud satisfactorio en las curvas de calibración para el rango de las macroconcentraciones (27-76 % de  $Fe_2O_3$ ) de Hierro.

#### ABSTRACT

Preliminary investigations were made about the application of the reaction  $(n,n'\gamma)$  in order to determine Iron by means of a neutrons source of Am-Be and a  $\gamma$ -ray one canal-spectrometer with a Na I (Tl) scintillator from 70 x 70 mm.

It has been analyzed the  $\gamma$ -ray spectrum that accompanied the inelastic neutrons, it was identified the first excited level of the nucleus from  $Fe^{56}$  and studied the variation of the  $\gamma$ -ray counting rate in correspondence to the decay from this level with the variation of the concentration of Iron in synthetical patterns. It has been obtained a satisfactory accuracy by the standard curves in the interval from the macroconcentrations (27-76 % de  $Fe_2O_3$ ) of Iron.

#### INTRODUCCIÓN

La reacción nuclear de dispersión inelástica de los neutrones ha sido investigada para emplearla en el análisis de elementos químicos habiéndose aplicado fundamentalmente en la industria minera para las investigaciones sobre la hulla /1/. Este procedimiento no exige destrucción de la muestra permitiendo una evaluación muy rápida y sobre todo, da la posibilidad de trabajar con grandes cantidades de material.

A semejanza de la reacción de captura de neutrones térmicos la dispersión inelástica puede ser empleada para la determinación del contenido de Hierro, en régimen continuo, en distintos procesos industriales /2/.

En el presente trabajo se hace un estudio previo sobre la posibilidad del empleo de la dispersión inelástica de los neutrones para la determinación de Hierro con vistas a incorporar un ventajoso método de análisis en las tareas de explotación y procesamiento de los minerales lateríticos cubanos.

Se ha seguido un procedimiento sencillo, empleando una fuente radioisotópica de neutrones y un analizador monocanal gamma espectral con detector de centelleo. Esto contribuye a mantener en niveles bajos el costo de la investigación.

## FUNDAMENTOS

La dispersión inelástica es el proceso predominante en la interacción de los neutrones rápidos con los núcleos de índice de masa intermedios /3/. El valor de la sección eficaz de reacción para la disp. inelástica de los neutrones rápidos para el Hierro es relativamente grande comparado con el de otros elementos presentes en las lateritas cubanas /4/.

Las características de la dependencia de la sección eficaz de reacción para la dispersión inelástica con la energía de los neutrones /5/ posibilita el empleo de fuentes de neutrones radioisotópicas.

Para el registro de la reacción se emplean en general dos variantes /4,6/:

- Análisis de los espectros energéticos de los neutrones dispersados
- Análisis de los espectros energéticos de los cuantos gamma "instantáneos" emitidos en el proceso simultáneamente con el neutrón dispersado.

En general es más compleja la primera vía de análisis por lo que en este trabajo se siguió el procedimiento basado en el registro de los cuantos gamma emitidos. En el caso de Hierro aparecen, entre otros, cuantos gamma de energía iguales a 847 Kev correspondientes al primer nivel de excitación del núcleo de  $Fe^{56}$ .

En el trabajo se investiga la posibilidad de desarrollar un método comparativo para la determinación de Hierro midiendo la intensidad de la radiación gamma correspondiente al 1er. nivel de excitación del Hierro 56.

## EXPERIMENTOS Y RESULTADOS

Se empleó una geometría anular según se indica en la fig. 1 y una fuente de Am-Be cuya salida es de  $1.3 \times 10^6$  neutrones/seg. Para el registro de los cuantos gamma fue empleada una instalación gamma-espectrométrica monocanal con un cristal de centelleo de 70 x 70 mm.

Un primer conjunto de experimentos se dedicó a la identificación de la reacción de disp. inelástica  $Fe^{56} (n,n' \gamma)$   $Fe^{56}$ .

Para esto fueron empleados como muestras un disco de Hierro de 15 kg. y un patrón de  $Fe_2O_3$  químicamente puro con un volumen de  $3,300 \text{ cm}^3$ . Se obtuvo un máximo bien definido correspondiente a la energía de 847 Kev, el que unívocamente se identificó como producido por la desexcitación del 1er nivel excitado del núcleo de  $Fe^{56}$ .

En una segunda parte se pasó a realizar el estudio de las características de la variación de la intensidad de cuantos registrados en el canal correspondiente a una energía de 847 Kev con la variación del contenido de Hierro en muestras de patrones sintéticos.

Se prepararon 6 patrones con un peso promedio de 4 kg. y un volumen constante de 3 300 cm<sup>3</sup>, compuestos de una mezcla de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> químicamente puro y azúcar blanca cubriéndose un rango de concentración en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 27 y 76 %. La irradiación del azúcar con neutrones rápidos presentó un espectro de radiaciones gamma con bajas intensidades de conteo.

Se realizaron 3 mediciones a cada patrón. Los ensayos se repitieron 3 veces variándose los tiempos de medición para un patrón, tomándose 2, 3 y 5 min. Un ensayo adicional se efectuó para el tiempo de medición de 5 min. Como ejemplo ilustrativo en la fig. 2 se muestran los resultados para un tiempo de medición, de un patrón, de 5 min.

El análisis estadístico de los resultados /8/ mostró que las curvas de la dependencia de la intensidad de conteos con la variación de la concentración de Hierro, pueden considerarse líneas rectas, para el caso de tiempos de medición de 3 y 5 min. Las desviaciones relativas de los valores de la concentración, según la recta de los mínimos cuadrados, respecto a los valores reales conocidos, fueron menores para el tiempo de medición de 5 min. observándose desviaciones máximas de 10%.

## CONCLUSIONES

Es posible la determinación de macroconcentraciones (27-76 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de Hierro en muestras de grandes dimensiones, midiendo la radiación gamma correspondiente a 847 Kev al producirse la reacción nuclear de dispersión inelástica de los neutrones procedentes de una fuente de Am-Be.

## BIBLIOGRAFÍA

- /1/ Allan, D. y otros. Anal Chim Acta Vol 53 No. 2 (1971).
- /2/ Ljunggren, F. y Christell, R. Nuc. Tech in Geochem and Geophy. Proc of a Panel, IAEA, Vienna (1976).
- /3/ Segré, E. Exp. Nuc. Phy. Tomo I Pergamon Press (1959)
- /4/ Pasechnik, M. Acta Conf. Intern. sobre la Utilización de la Energía Atómica con fines Pacíficos. Vol. II Public de Naciones Unidas, Ginebra (1955).
- /5/ Walt, M. Acta Conf Intern sobre la Utilización de la Energía Atómica con Fines Pacíficos. Vol. II Public de Naciones Unidas, Ginebra (1955)
- /6/ Hughes, D. Neutron Cross Sections. Pergamon Press (1957).
- /7/ Day, R. Acta Conf. Intern sobre la Utilización de la Energía Atómica con Fines Pacíficos. Vol. II Publicación de Naciones Unidas, Ginebra (1955).
- /8/ González-Posada, M. Trabajo de Diploma, Universidad de Oriente (1981).

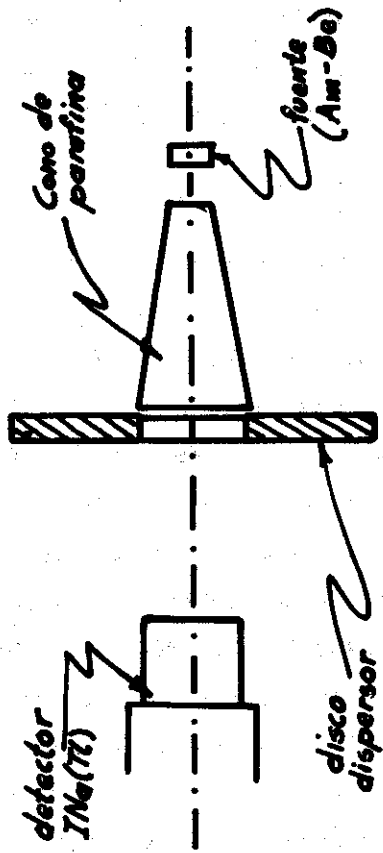


Figura 1: Geometría para la medición

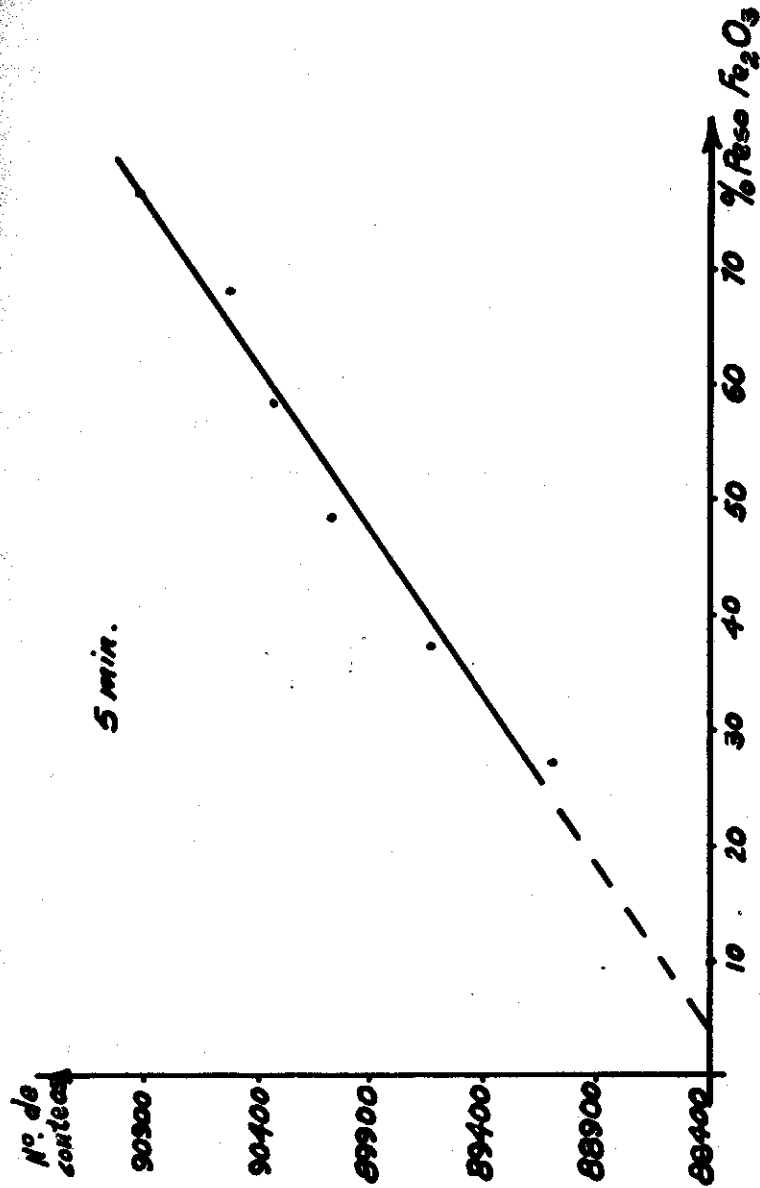


Figura 2: Dependencia del número de conteos con la variación de la concentración de Hierro.

## ANÁLISIS NUMÉRICO DE UN GENERADOR-DE HALL UTILIZADO EN CIRCUITOS INTEGRADOS

Luis Diego Méndez García

Manuel Hernández Calviño

Instituto Central de Investigación Digital. INSAC.

### RESUMEN

Este trabajo está dedicado al análisis del comportamiento de un generador de Hall bajo la condición de extracción de corriente por los electrodos de Hall, que es la forma usual de operación cuando forma parte de un circuito integrado.

Partiendo de la Ecuación de Transporte de Boltzmann y de las condiciones de frontera, se obtienen las relaciones entre la corriente y el potencial para cada una de las regiones de un generador de geometría cuadrada. Usando el método de las diferencias finitas se resuelve la Ecuación de



Laplace en el dominio. En el trabajo se describen el método numérico, el criterio de convergencia y se muestra un diagrama de bloques del programa.

Finalmente, los resultados obtenidos para un generador de Hall de dimensiones micrométricas son analizados.

#### ABSTRACT

This work is devoted to the analysis of the behavior of a Hall generator under the condition of current flow through the Hall contacts, which is the usual operating mode when it forms part of an integrated circuit.

Starting from the Boltzmann transport equation and the boundary conditions, the relations between the current and potential for each of the regions of a rectangular-shape generator are obtained. Using the method of finite differences the Laplace equation is solved in the domain. In this paper the numerical method, the convergence criterium and the block diagram of the program are described.

Finally, the results obtained for a silicon Hall generator with micrometric dimensions are shown.

#### INTRODUCCIÓN

Las técnicas de fabricación de circuitos integrados bipolares han permitido integrar en un mismo dado a un generador de Hall y a un circuito que es capaz de detectar el voltaje de Hall y amplificarlo. Circuitos de este tipo se utilizan como medidores de intensidad de campo magnético, de-

tectores de proximidad y teclas sin contacto mecánico. En todos estos casos el generador de Hall funciona en un régimen de trabajo en el que se extrae una corriente de valor moderado por los electrodos de Hall, lo que impide aplicar la fórmula clásica que predice el valor del voltaje de Hall a circuito abierto. (1)

$$V_H = \alpha \mu_H B V_{CC} \quad [1]$$

donde:  $\mu_H$  movilidad de Hall de los portadores

B intensidad del campo magnético aplicado

$V_{CC}$  voltaje de la batería de alimentación

$\alpha$  factor dependiente de la geometría

Existen dos formas de utilizar el generador de Hall, tal como muestra la fig. 1. En (a) la resistencia de carga  $R_L$  se conecta entre ambos electrodos, lo que implica que la corriente que sale por un electrodo entra por el otro. En (b) la corriente que sale por cada electrodo es diferente. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar numéricamente la dependencia del voltaje de Hall con relación a la corriente que se extrae por los electrodos, con el fin de lograr un modelo circuital simple que pueda ser utilizado durante la etapa de diseño y dentro de programas de simulación eléctrica.

#### Planteamiento del problema.

Para encontrar  $V_H$  como una función de  $i_H$ , es necesario encontrar la distribución estacionaria de potenciales en el

generador de Hall. Supongamos que se aplica un campo magnético uniforme de valor  $B$  perpendicular al plano de la fig. 1 y que éste es independiente del tiempo. Entonces :

$$\nabla \times \vec{E} = 0 \quad [2]$$

$$\text{por lo que: } \vec{E} = -\nabla V \quad [3]$$

Por otro lado, la Ecuación de Transporte de Boltzman en el caso de un campo magnético débil ( $\mu_d B \ll 1$ ) es:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} + \mu_d \sigma \vec{E} \times \vec{B} \quad [4]$$

donde:  $\sigma$  conductividad eléctrica

$\mu_d$  movilidad de arrastre de los portadores

Puesto que el fenómeno que estamos analizando es estacionario en el tiempo, debe cumplirse que:

$$\nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad [5]$$

Tomando  $\text{div} (\nabla \cdot)$  en [4] y teniendo en cuenta que  $\vec{B}$  es uniforme se llega a que:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad [6]$$

lo que combinado con [3] nos da el conocido resultado:

$$\nabla^2 V = 0 \quad [7]$$

Por otra parte si combinamos [3] y [4] se obtiene:

$$\vec{J} = -(\sigma \nabla V + \mu_d \sigma \nabla V \times \vec{B}) \quad [8]$$

Es decir, para encontrar el valor de  $V$  en cada punto es necesario resolver la Ecuación de Laplace [7]. La condición de frontera en los bordes del generador que forman los electrodos donde se conecta la batería de alimentación es de primer tipo, porque el potencial es allí conocido. La ecuación [8] al ser integrada permite calcular la corriente que llega a ambos electrodos. Para las otras fronteras y los electrodos de Hall se procede a la inversa. Mediante [8] e imponiendo el valor de  $\vec{J}$ , se obtiene el valor de  $\nabla V$  o sea, es una condición de frontera de segundo tipo.

A continuación se presenta un resumen de las condiciones de frontera utilizadas. En la fig. 2 se identifican las diversas zonas que componen la frontera del dominio.

Zonas 1, 3, 5, 7

$$J_y = 0 \quad E_y = \mu_d B_z E_x \quad [9]$$

Zonas 4

$$V = 0 \quad [10]$$

Zona 8

$$V = V_{CC} \quad [11]$$

La densidad de corriente que llega a ambos electrodos se obtiene por medio de la expresión siguiente:

$$J_x = \frac{-\left(\tan \theta \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x}\right)}{\rho(1 + \tan^2 \theta)} \quad [12]$$

Zonas 2, 6 (electrodos de Hall)

$$J_y = -\frac{\left(-\tan \theta \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y}\right)}{\rho(1 + \tan^2 \theta)} \quad [13]$$

donde:  $\tan \theta = \mu_d B_z$

### Solución numérica.

Las ecuaciones [7] a [12] fueron expresadas en diferencias finitas, Para lograr una convergencia rápida se utilizó el método de Gauss-Seidel con parámetro de aceleración. (2) El parámetro de aceleración no fue optimizado y se escogió igual a 1,9 que según la referencia consultada (3), resulta un valor conveniente para un dominio cuadrado. En el caso analizado se escogió  $a=b$  porque es la geometría más apropiada para aplicaciones en circuitos integrados, ya que gene

radores con  $a \gg b$  producen un voltaje de Hall pequeño y si  $b \gg a$  entonces la disipación de potencia es elevada.

El dominio fue dividido en una red de 29 filas por 29 columnas lo que da un total de 784 puntos, que se consideró adecuado para la precisión requerida. Las dimensiones de los electrodos de Hall son pequeñas en comparación con las del generador y sólo contienen un punto de la red. El criterio de convergencia utilizado consistió en detener el cálculo cuando la máxima diferencia entre dos iteraciones sucesivas fuese menor que  $30 \mu V$ . El programa para llevar a cabo los cálculos fue realizado utilizando el lenguaje Fortran IV y se corrió en una máquina IRIS 50.

A continuación se muestra un resumen de las expresiones utilizadas para el cálculo del potencial en cada zona en la forma de diferencias finitas. El sentido de recorrido de la red durante el cálculo es para una  $j$  dada desde  $k=1$  hasta 29. Debe señalarse que las dimensiones reales del generador en este caso son de  $290 \mu m \times 290 \mu m$ , por lo que la distancia según los ejes coordenados entre dos puntos de la red se corresponde con  $10 \mu m$ . (Ver fig. 3).

Zonas 1,3

$$V(j,29) = \frac{(1 + \tan \theta)}{4} V(j+1,29) + \frac{(1 - \tan \theta)}{4} V(j-1,29) + \frac{1}{2} V(j,28)$$

donde: zona 1 :  $k = 29$  ;  $j = 2, 3, \dots, 14$

zona 3 :  $k = 29$  ;  $j = 16, 17, \dots, 28$

Zona 2

$$V^{(y+1)}(15, 29) = \frac{1}{2} \left\{ V^{(y)}(15, 28) + \frac{(1 - \tan \theta)}{2} V^{(y+1)}(14, 29) + \frac{(1 + \tan \theta)}{2} V^{(y)}(16, 29) + i_{H2} (1 + \tan^2 \theta) \frac{\rho}{t} \right\}$$

donde:  $i_{H2} > 0$  significa corriente entrando por el electrodo

Zona 4

$$V^{(y+1)}(29, k) = V^{(y)}(29, k) = 0 \quad k = 1, 2, \dots, 29$$

Zonas 5, 7

$$V^{(y+1)}(j, 1) = \frac{(1 - \tan \theta)}{4} V^{(y)}(j+1, 1) + \frac{(1 + \tan \theta)}{4} V^{(y+1)}(j-1, 1) + \frac{1}{2} V^{(y)}(j, 2)$$

donde: zona 5 :  $k=1$  ;  $j=16, 17, \dots, 28$

zona 7 :  $k=1$  ;  $j=2, 3, \dots, 14$

Zona 6

$$V^{(y+1)}(15, 1) = \frac{1}{2} \left\{ V^{(y)}(15, 2) + \frac{(1 - \tan \theta)}{2} V^{(y)}(16, 1) + \frac{(1 + \tan \theta)}{2} V^{(y+1)}(14, 1) + i_{H6} (1 + \tan^2 \theta) \frac{\rho}{t} \right\}$$

donde:  $i_{H6} > 0$  significa corriente entrando por el electrodo

Zona 8

$$V^{(y+1)}(1, k) = V^{(y)}(1, k) = V_{CC} \quad k = 1, 2, \dots, 29$$

Zona 9 (puntos interiores)

$$V^{(y+1)}(j, k) = \frac{1}{4} \left\{ V^{(y)}(j+1, k) + V^{(y+1)}(j-1, k) + V^{(y)}(j, k+1) + V^{(y+1)}(j, k-1) \right\}$$

Para obtener la corriente de consumo del generador de Hall se emplea la expresión:

$$I_p = \frac{[27 V_{CC} - \sum_{k=2}^{28} V^{(y+1)}(2, k)]}{(\frac{\rho}{t}) (1 + \tan^2 \theta)}$$

En todas las expresiones anteriores, se tiene que:

$y$ : orden de la iteración

$$\tan \theta = \mu_d B_z$$

$$R_g = \frac{\rho}{t}$$

Además, en cada zona después de calcular  $V^{(y+1)}(j, k)$  se hace:

$$V^{(y+1)}(j, k) = V^{(y)}(j, k) + 1.9 [V^{(y+1)}(j, k) - V^{(y)}(j, k)]$$

donde 1.9 es el valor del parámetro de aceleración. El valor del voltaje de Hall se calcula mediante:

$$V_{Hall} = V(15, 1) - V(15, 29)$$

El criterio de convergencia es :

$$ERR < EPSI$$

$$\text{donde: } ERR = \max [V(j,k)^{(y+1)} - V(j,k)^{(y)}]$$

Debe señalarse que el valor de EPSI no constituye una medida del error de la solución respecto al valor real, o sea, la diferencia entre el resultado del programa para un número dado de iteraciones y el verdadero valor del potencial en un punto.

Al final de este artículo se muestra un diagrama en bloques simplificado en la utilización de las expresiones anteriores para la solución del problema.

#### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

A continuación se presentan algunos de los resultados obtenidos mediante el programa confeccionado.

$$V_{CC} = 5V$$

B (Tesla)	$\mu_d$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	$R_s = \rho/t$ (ohm/ $\square$ )	$e$	$i_H$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{CC}$ (mA)	$V_{HALL}$ (mV)
0,08	1500	580	0,01414	0	8,315	47,6
0,08	1500	580	0,01414	10	8,315	31,6
0,16	1500	580	0,02827	0	8,321	95,3
0,16	1500	580	0,02827	20	8,321	63,3
0,08	1500	440	0,01414	0	10,960	47,6
0,08	1500	440	0,01414	20	10,960	23,4

Como puede apreciarse de los resultados anteriores, el valor obtenido para  $V_{HALL}$  cuando  $i_H = 0$  y  $B = 0,08$  T es de 47,6 mV que coincide con el valor obtenido mediante la ecuación [1] cuando se utiliza  $\mu_H = 1,18 \mu_d$  y  $\alpha = 0,65$  que es el valor adecuado para un generador cuadrado.

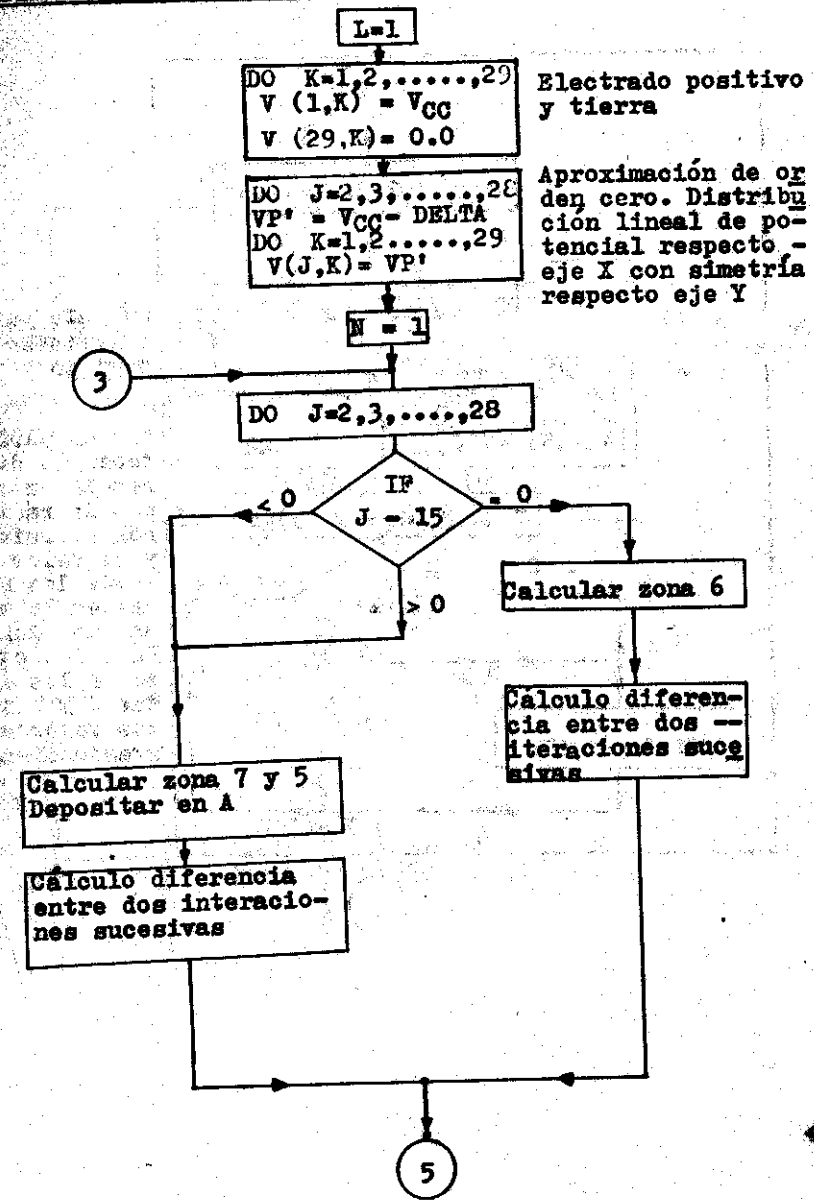
Los valores obtenidos para  $V_{HALL}$  cuando  $i_H = 10 \mu\text{A}$  y  $20 \mu\text{A}$  con un valor para  $R_s = 580 \Omega/\square$  y su comparación con el voltaje obtenido a circuito abierto arrojan que el generador tiene una resistencia interna cuyo valor es  $R_i = 1600$  ohm. Por otro lado cuando  $R_s = 440 \Omega/\square$  el valor obtenido para  $R_i = 1210$  ohm. Puesto que en ambos casos el cociente  $\frac{R_i}{R_s} = 2,75$  puede concluirse que para un generador cuadrado y con electrodos de Hall cuyas dimensiones son despreciables frente a las del generador, bajo la condición de campo magnético débil, es válido el circuito de la fig. 4 para representar al generador de Hall siendo  $V_{HO}$  el voltaje del generador a circuito abierto.

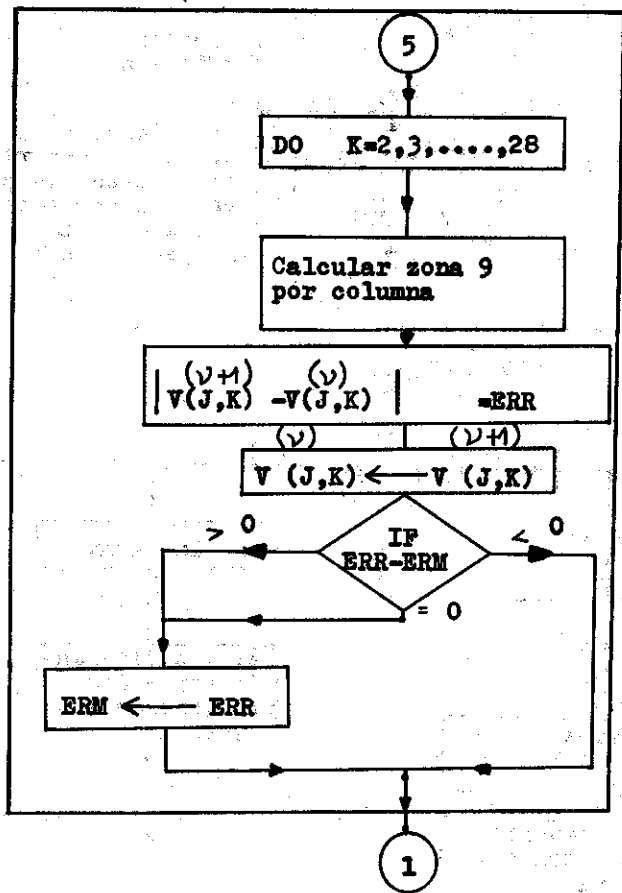
El programa permite calcular la sensibilidad del voltaje de Hall cuando se extrae una corriente de valor moderado por los electrodos de Hall respecto a las variaciones en  $B$ ,  $V_{CC}$ ,  $\mu_d$  y  $R_s$ .

**BIBLIOGRAFÍA**

- (1) A Hall Device in an Integrated Circuit. Solid State Electronics, No. 7, July, Vol. 11, 1968.
- (2) Eugene Isaacson, Herbert Keller. Analysis of Numerical Methods. Editorial Pueblo y Educación, Cuba, 1979.
- (3) Daniel Mc. Kracken. Análisis Numérico y Programación Fortran. Edición Revolucionaria, Edición 1967.

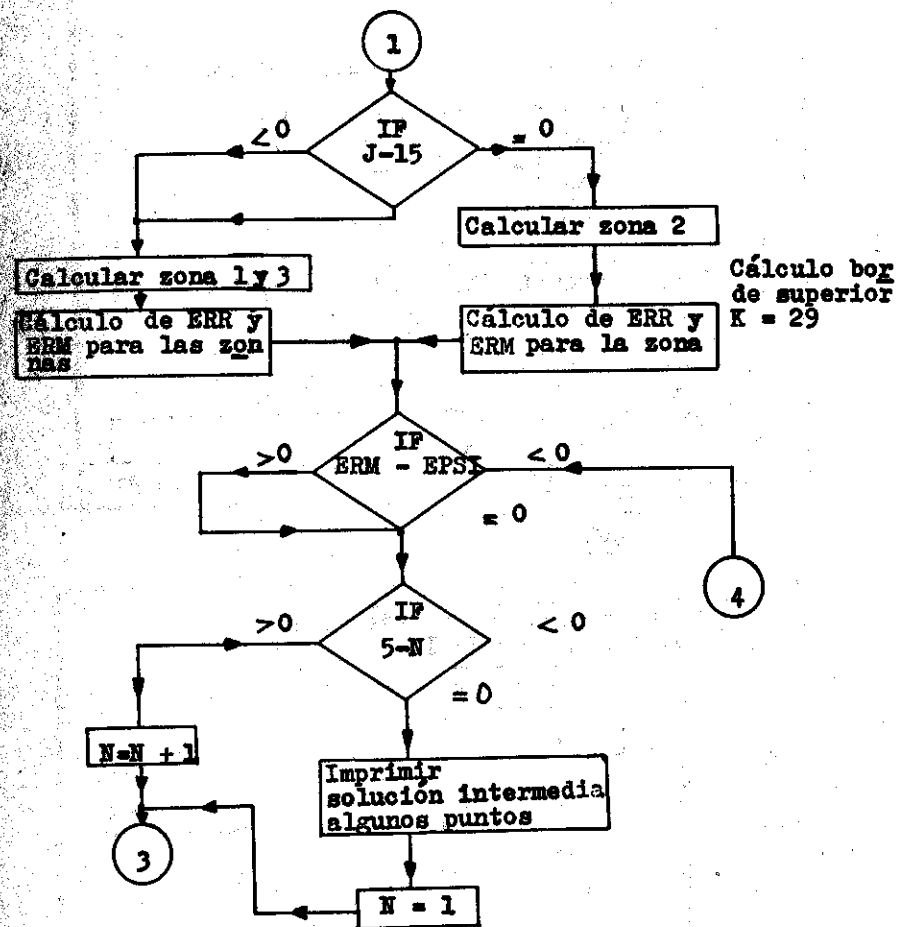
Programa en bloques simplificado del programa.



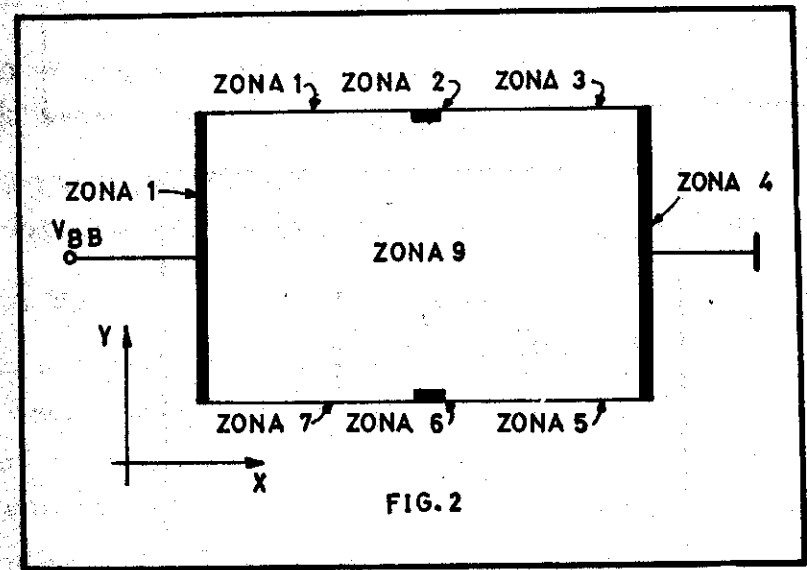
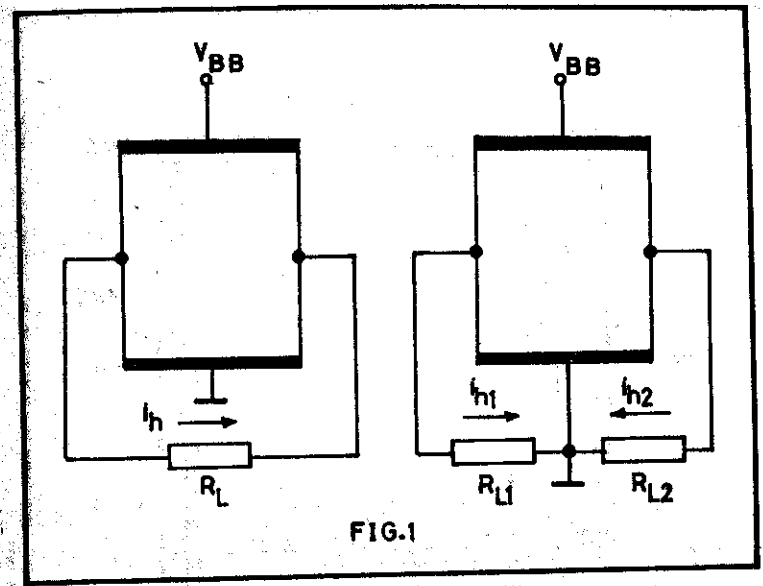
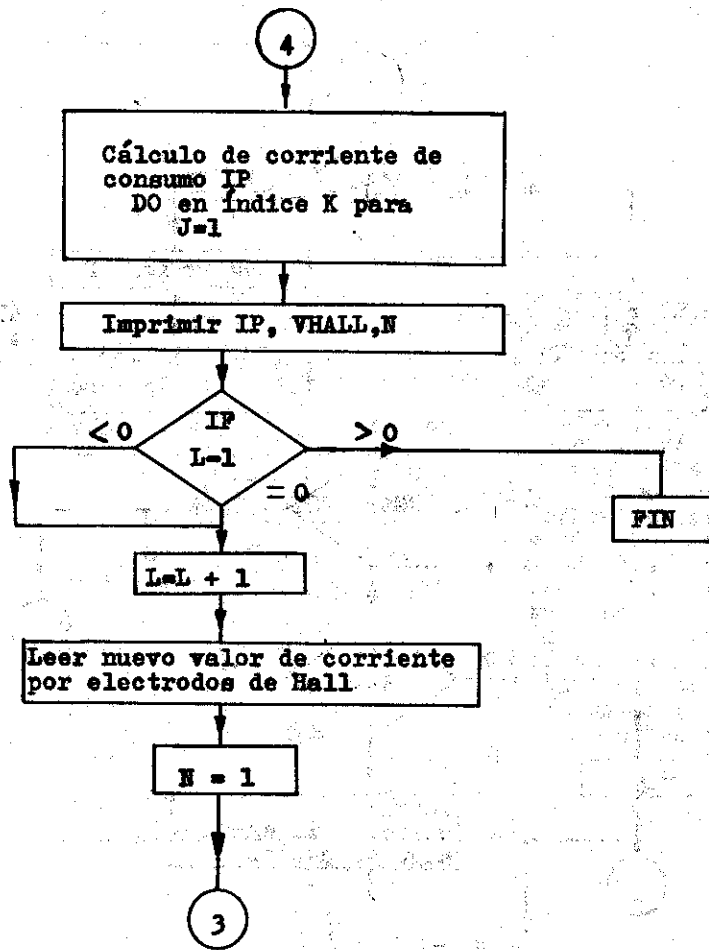


Cálculo puntos interiores del dominio

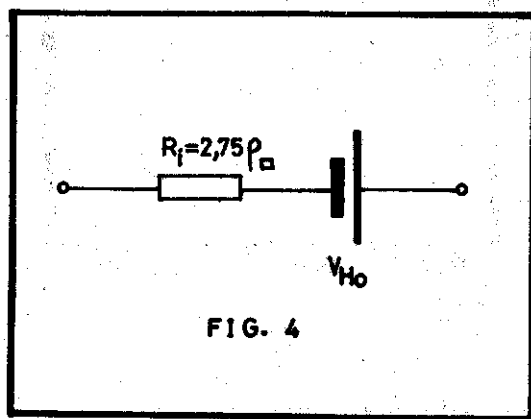
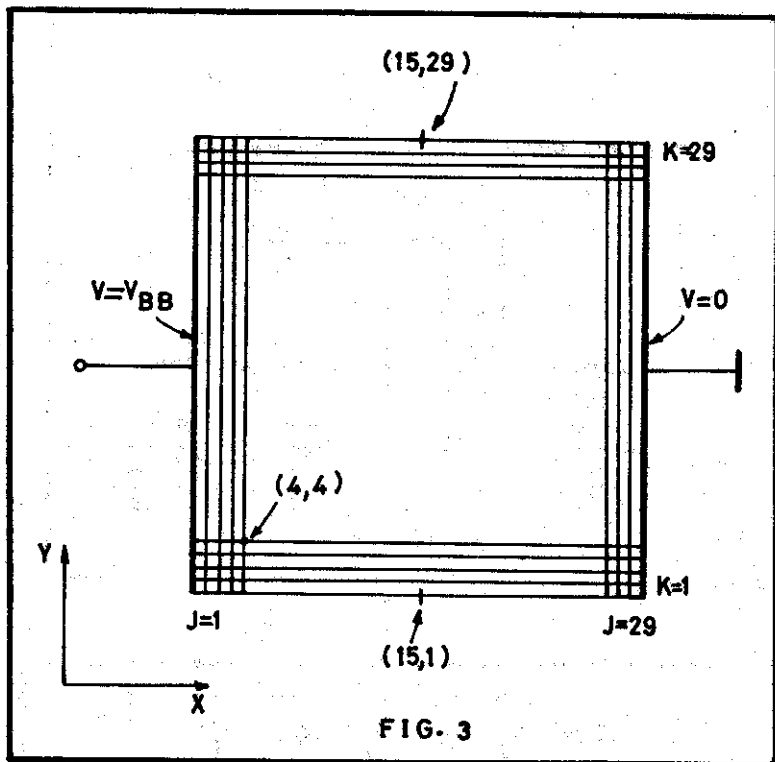
Bloque para obtener la diferencia entre dos iteraciones sucesivas y el valor máximo de las mismas en la zona en cuestión. Para las otras zonas los índices J y K toman los valores correspondientes.



Cálculo boy de superior K = 29







# DETERMINACIÓN ESPECTROGRÁFICA DE LAS VARIACIONES DE LA TEMPERATURA DEL PLASMA Y DE LA CONCENTRACIÓN DE ELECTRONES CERCA DEL LIMITE DE DETECCIÓN

Jorge González Alonso  
Ministerio de Educación Superior (MES)

Fernando Bertý Pérez  
Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CENIC)

## RESUMEN

Se prueba experimentalmente la factibilidad de la determinación de las variaciones de la temperatura del plasma y de la concentración de electrones para una pequeña cantidad de muestra ( $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  g) y durante tiempos de evaporación cortos ( $< 10$  segundos). De acuerdo con el procedimien-

to experimental descrito una selección apropiada de la altura de la hendidura del espectrógrafo y de la del fotómetro hace posible la fotometría de los pares termométrico y manométrico habituales de Zn y Mg.

#### ABSTRACT

The feasibility of determining the plasma temperature and the electron concentration variations is experimentally tested by a small sample amount ( $10^{-6}$  to  $10^{-7}$  g) and during a short evaporation period ( $< 10$  seconds). According to the experimental procedure described, a proper selection of the spectrograph and photometer slit height allows the photometry of Zn and Mg common thermometric and manometric lines pairs.

#### INTRODUCTION

In this paper is our aim to give experimental evidence of the feasibility to record plasma temperature and electron concentration near the detection limits and during a short evaporation period.

To carry out racking plate spectra experiments by a small sample amount is troublesome, in optical emission spectroscopy. Generally it is no possible to obtain good density values for the spectral line.

In a previous paper (1) was described and theoretically

explained a experimental procedure to record racking plate spectra in the emission spectral analysis of solutions (2). Evaporations curves for Ti, Zn ( $10^{-7}$  g), Al, Pb, Fe, Ni ( $5 \times 10^{-9}$  g) and Cu ( $10^{-9}$  g) were recorded.

The procedure consists in removing the shutter spring of the PGS-2 spectrograph slit (Carl Zeiss Jena). In this equipment it is also feasible to slide down the spectral plate with a constant speed ( $v$ ).

The evaporation curve for a time period  $t_1 \dots t_2$  may be represented by  $\Delta S(t)$ , where  $S$  is the density value of the spectral line.  $\Delta S(t)$  will be described generally by a distribution function with half width  $\Delta t^{1/2}$  and length  $t_b = t_2 - t_1$ .

The spectrographs slit height ( $h$ ) is of cardinal significance. This is due to the fact that as  $h$  increases the time resolution is reduced ( $\Delta t^{1/2}$  growth). In this case the exposure time is also extended and higher  $S$  value at the maximum of the evaporation curve will be obtained. The optimum spectrograph slit height ( $h_{opt}$ ) is given by

$$h_{opt} \approx t_b \cdot v$$

Fig. 1 illustrates the relationship of the spectrograph slit height ( $h$ ) with  $\Delta t^{1/2}$  and  $S$ , for Pb and Fe spectral lines. Thus, ( $h$ ) should be settle in order to obtain a good time resolution and an  $S$  value as high as possible.

A proper selection of the photometer slit height ( $h_{\text{phot}}$ ) allows also the photometry of the common thermometric and manometric line pairs. The estimated value of  $h_{\text{phot}}$  is:

$$h_{\text{phot}} \leq \alpha h_{\text{opt}}$$

where  $\alpha$  is the photometer amplification.

The photometer slit width can be selected as is usual in the optical emission spectroscopy.

The evaporation of Ni, Sn, Cd, Pb and As spectral lines ( $10^{-6}$  g) is showed in Fig. 2. The plasma temperature and electron concentration variation was obtained for a evaporation time of 6 seconds.

Fig. 2 makes evident the evaporation behaviour of the different spectral lines. The variations of the plasma temperature and the electron concentration values could be measure with a fair degree of accuracy.

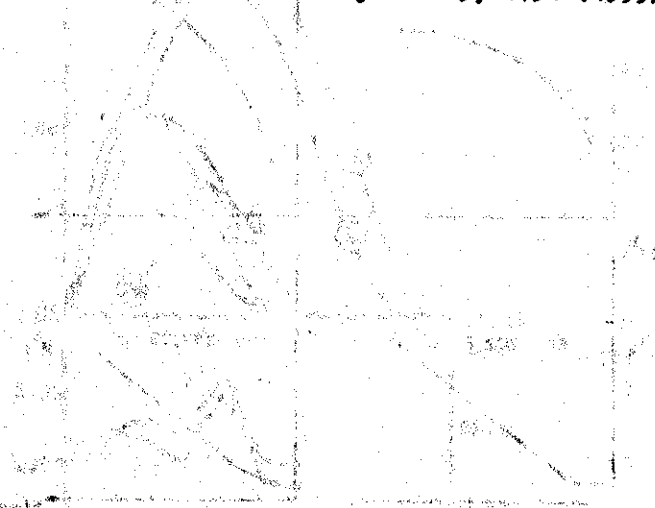
The plasma temperature determination was performed with Zn 307,6/328,2nm ( $\text{Zn } 5 \times 10^{-6}$  g). The electron concentration with Mg 279,5/ 278,0 nm ( $\text{Mg } 1 \times 10^{-6}$  g). Normal spectral plates for spectrographic purposes (WU.3.ORWO), were used.

The plasma parameters record during the evaporation, according to this procedure, may be useful for the interpretation of the evaporation mechanism, or carrier selec-

tion in the optical emission spectroscopy with small sample amounts and near the detection limits.

#### REFERENCES

1. K. Doerffel, W. Matzkowski y J. González. Z. Chem, 18, 225 (1978).
2. J.I. Silberstein. J. Fis Tejnika 25, 1491 (1955)



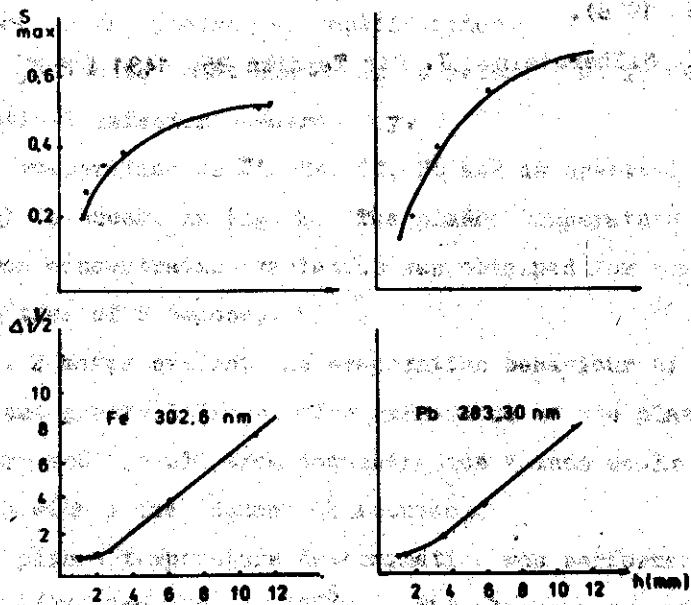


Fig. 1 Dependence of the spectrographs slit height with  $\Delta t^{1/2}$  and S.

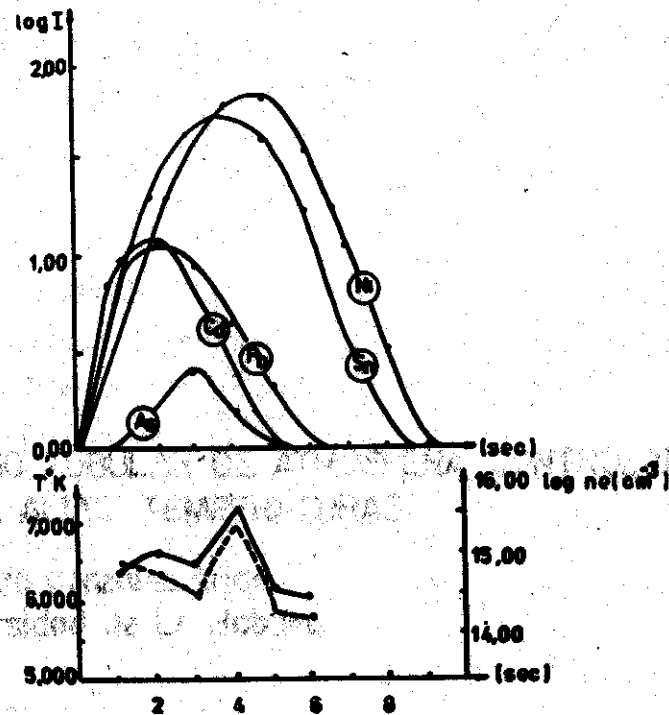
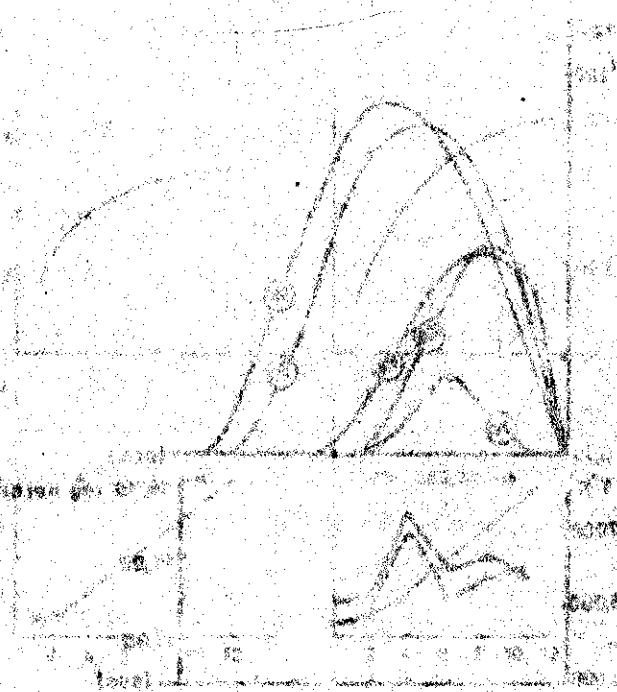


Fig. 2 Evaporation curves and plasma parameters variation

Fig. 2 Evaporation curves and plasma parameters variation



## HORNO TUBULAR DE ATMÓSFERA CONTROLADA PARA ALTAS TEMPERATURAS

Arnaldo González Arias  
Universidad de La Habana

### RESUMEN

Se describe un horno de laboratorio con barras de carburo de silicio como elementos calefactores y un sistema de control de gases que permiten trabajar a temperaturas del orden de  $1400^{\circ}\text{C}$ , regulando la presión parcial de uno de los componentes de la mezcla gaseosa entre 0.01 y 1 atmósfera, con un flujo total de 250 ml/min.

## ABSTRACT

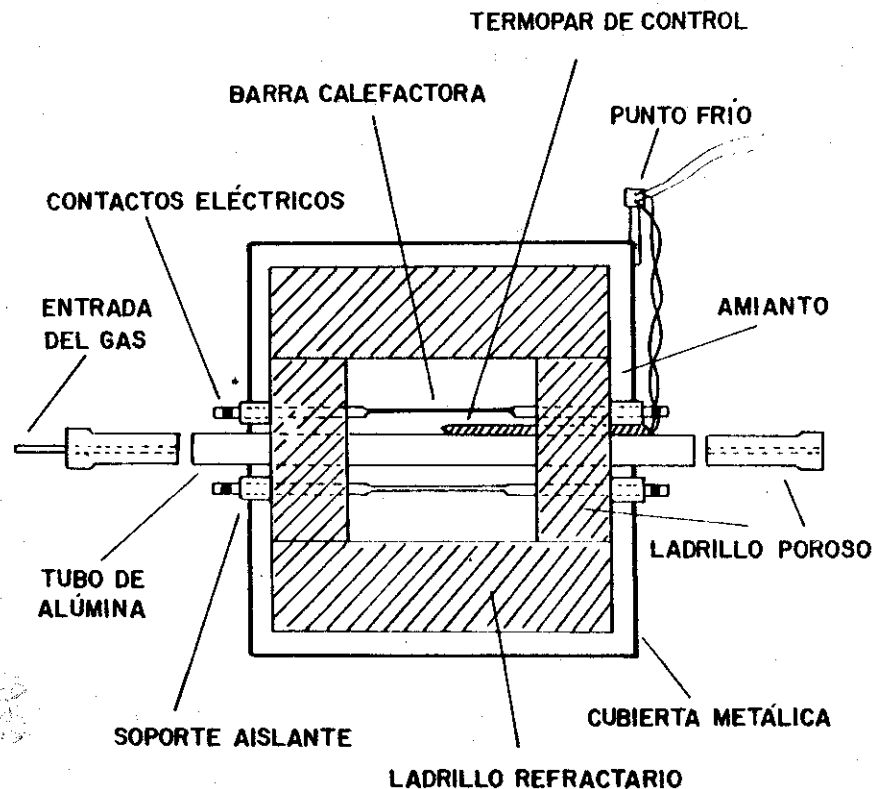
A laboratory furnace with silicon-carbide rods as heating elements and its system of gas control is described. It provides temperatures up to  $1400^{\circ}\text{C}$ , controlling the partial pressure of one of the components of the gas mixture between 0.01 and 1 atmosphere, with a total flux of 250 ml/min.

Durante el tratamiento térmico de muchos materiales a altas temperaturas es necesario controlar la atmósfera del horno, ya sea para evitar la oxidación de las muestras, para favorecerla, o para introducir algún reactivo en fase gaseosa a una presión parcial dada. El horno y el sistema de control de gases que se describen a continuación fueron diseñados específicamente para ser utilizados con mezclas de oxígeno y gas inerte, por lo que no fue necesario lograr una alta hermeticidad en la salida de los gases. En caso que se desee establecer un flujo utilizando gases tóxicos o corrosivos, se debe garantizar la hermeticidad del tubo de alúmina en los extremos, y proporcionar una salida adecuada para los gases.

En la figura 1 se muestra el horno en su sección transversal. La longitud de cada barra calefactora es de 37 cm, con una resistencia de 2.5 Ohms aproximadamente. El horno

posee seis barras colocadas simétricamente alrededor de un tubo de alúmina de diámetro interno 40 mm y 35 cm de longitud. La distancia de separación entre las barras y el tubo en los extremos es de 10 mm; esta distancia proporciona un fácil acceso para establecer los contactos eléctricos, a la vez que sitúa las barras lo suficientemente cerca del tubo de alúmina como para alcanzar temperaturas del orden de  $1400^{\circ}\text{C}$ .

Figura 1



El fondo y los laterales de la cámara refractaria del horno están constituidos por ladrillos refractarios duros, mientras que las tapas frontal, posterior y superior fueron confeccionadas con ladrillo refractario poroso, de poco peso y fácil de maquinar. El tubo de alúmina está sostenido por las cavidades practicadas en la parte frontal y posterior de la cámara refractaria (figura 2), mientras que las barras calefactoras se sostienen mediante secciones de tubo de alúmina de diámetro apropiado, que a la vez son utilizadas para prevenir el contacto de las barras con la envoltura metálica (ver figura 1). Las cavidades en el ladrillo refractario tienen un diámetro superior en 2 mm al diámetro de las barras.

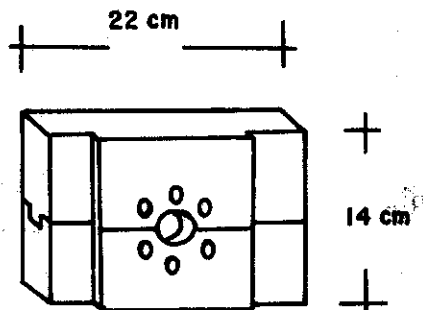


Figura 2

En la figura 3 se muestra la forma en que se colocaron los laterales de la cámara refractaria con el fin de que ésta quedara suficientemente rígida. El espacio entre la

cámara refractaria y la envoltura externa se rellamó con fragmentos de ladrillo refractario y amianto, humedecido este último previamente para facilitar su manipulación. El agua contenida en el amianto es expulsada totalmente durante el primer calentamiento del horno, quedando el amianto rígidamente colocado en su posición. Este calentamiento se debe llevar a cabo en forma progresiva, durante varias horas, antes de alcanzar la temperatura máxima.

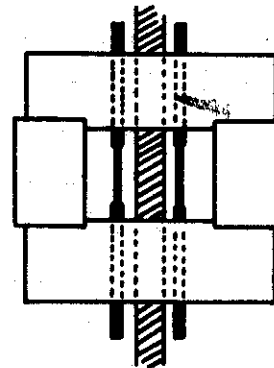


Figura 3

La longitud de los tapones utilizados para cerrar el horno es tal que, al ser introducidos en el tubo de alúmina, sus extremos más adelantados quedan al nivel de la pared interna de la cámara refractaria. De esta forma se evita la presencia de gradientes longitudinales de temperatura. La ubicación del termopar de control fuera del tubo de alúmina proporciona una respuesta más rápida del sistema de control, atenuándose notablemente las oscilaciones de la temperatura dentro del horno /1/. Este termopar pue-



de ser utilizado para medir la temperatura sólo previa calibración del instrumento: la diferencia de temperaturas en el interior y exterior del tubo de alúmina puede llegar a ser de decenas de grados. Para proporcionar energía a las barras se utilizó un sistema de control comercial del tipo ON-OFF, capaz de controlar 20A a 220 V. Las barras se conectaron en paralelo, por grupos de a dos conectadas en serie.

La atmósfera dentro del horno se controla estableciendo un flujo adecuado con el dispositivo que se muestra en la figura 4, utilizando medidores de flujo de diferentes sensibilidades. El más sensible permite detectar flujos de 2.5 - 60 ml/min, mientras que el menos sensible detecta flujos de hasta 250 ml/min. Es posible utilizar uno u otro a conveniencia, utilizando una llave de tres vías.

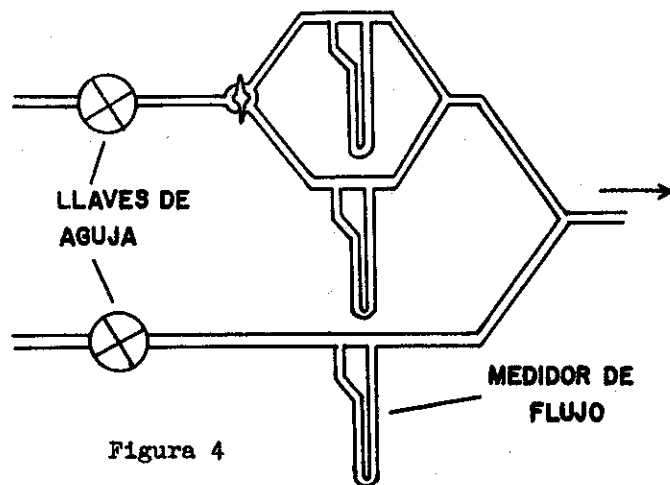


Figura 4

Mediante este dispositivo se pueden establecer flujos mixtos en una proporción mínima del orden del 1% en volumen, a la presión total de una atmósfera. Las características de los medidores de flujo y su calibración han sido descritos en detalle en otro lugar /2/. En el caso de mezclas de oxígeno y gases inertes, la hermeticidad del horno y el control de la salida de los gases se pueden garantizar sellando parcialmente la juntura entre el borde del tubo de alúmina y el tapón de ladrillo refractario, con amianto humedecido hasta formar una pasta, que se retira fácilmente una vez terminado el tratamiento térmico.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Garn: Thermoanalytical methods of investigation, Academic Press, London, 1965.
2. González Arias, A.; Rev. Soc. Cub. Fis. (en vías de publicación).

## MEDIDOR MANOMÉTRICO DE FLUJO PARA PEQUEÑOS VOLÚMENES DE GAS

Arnaldo González Arias

Universidad de La Habana

### RESUMEN

Se discute la conveniencia de utilizar flujos de pequeño volumen al controlar la atmósfera a altas temperaturas y se describe un medidor capaz de trabajar satisfactoriamente en estas condiciones.

### ABSTRACT

The convenience of using small gas fluxes when controlling atmosphere at high temperatures is discussed. A flux-meter able to work in such conditions is described.

En ocasiones, es indispensable medir pequeños flujos gaseosos en el laboratorio con determinada precisión. Por ej., durante la síntesis y tratamiento térmico de ciertos tipos de ferritas /1,2/ es necesario controlar el grado de oxidación de las muestras si se desea que el material obtenido como resultado de la síntesis tenga características determinadas. Este control se lleva a cabo regulando la presión parcial de oxígeno dentro del horno, y uno de los métodos más simples que se puede utilizar para obtener una presión parcial dada -y que necesita pocos recursos- consiste en establecer un flujo de gases de composición conocida a través de la cámara de trabajo del horno.

La influencia de la presión parcial de oxígeno durante la sinterización y el período posterior de enfriamiento de las muestras puede llegar a ser de gran importancia; las variaciones de la composición del gas dentro de un pequeño por ciento pueden originar variaciones apreciables en las propiedades del material producto. La composición óptima de la atmósfera durante el período de sinterización puede llegar a ser de solamente unas pocas partes de oxígeno por cada cien de gas inerte /3/. En el caso que la cámara de trabajo del horno sea pequeña y el gas se introduzca en la misma con una temperatura inicial del orden de la temperatura ambiente, como ocurre muchas veces en la práctica, el flujo total también debe ser pequeño; de lo contrario se

pueden originar gradientes de temperatura indeseables dentro del horno. Los medidores comerciales de flujo que aparecen en los catálogos más comunes no poseen generalmente sensibilidades por debajo de los 0.3-0.5 litros/minuto y, por ejemplo, para obtener una composición del orden del 5% de oxígeno en volumen en la cámara de trabajo, utilizando estos medidores a la presión de una atmósfera, es necesario añadir gas inerte hasta obtener un flujo total de 6-10 litros/min (un litro de gas cada 6-10 segundos). Se calcula fácilmente que la potencia necesaria para mantener el régimen dinámico de calentamiento del gas en estas condiciones, desde la temperatura ambiente hasta 1000 grados centígrados, es del orden de 0.12-0.2 kilowatts; si el gas es monoatómico el resultado es algo menor. Este valor no es despreciable si se tiene en cuenta que la energía no se consume de manera uniforme dentro del horno, sino en mucho mayor grado en la zona cercana a la entrada del gas.

Además de la ventaja de evitar los posibles gradientes de temperatura dentro del horno, el utilizar flujos de pequeña magnitud presenta ventajas manifiestas desde el punto de vista económico, sobre todo cuando es necesario llevar a cabo un gran número de determinaciones. A continuación se describen las características y comportamiento de un medidor capaz de detectar flujos de 0.02 litros/min y aún menores. Aunque el principio de funcionamiento está basado en medidas manométricas de la presión, éste difiere sustancial

mente de los métodos más comunes conocidos, en los que se utiliza la presión dinámica y no la estática como base del funcionamiento /4/.

Según Poiseuille /5/, el gasto del líquido que fluye a través de una tubería de radio  $r$  y longitud  $L$ , estando sometidos sus extremos a una diferencia de presión  $\Delta P$ , viene dado por

$$G = \frac{\pi \Delta P r^4}{8L \eta}$$

dónde  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad del líquido considerado. Esta expresión es válida solamente cuando el régimen es laminar, no turbulento, y no es válida para los gases, donde la variación de la densidad con la presión no es despreciable, como ocurre en el caso de los líquidos. Sin embargo, para pequeñas diferencias de presión, es posible obtener un estimado del comportamiento de un gas en condiciones similares a las que refleja la ley de Poiseuille. Sobre la base de estos razonamientos se ha diseñado el medidor que aparece en la figura 1.

Al establecerse una diferencia de presión  $\Delta P$  entre los extremos del capilar, ésta es detectada por el manómetro, cuya lectura puede calibrarse midiendo el tiempo que demora el gas que sale por el capilar en desplazar un volumen determinado de líquido. La diferencia del diámetro de los

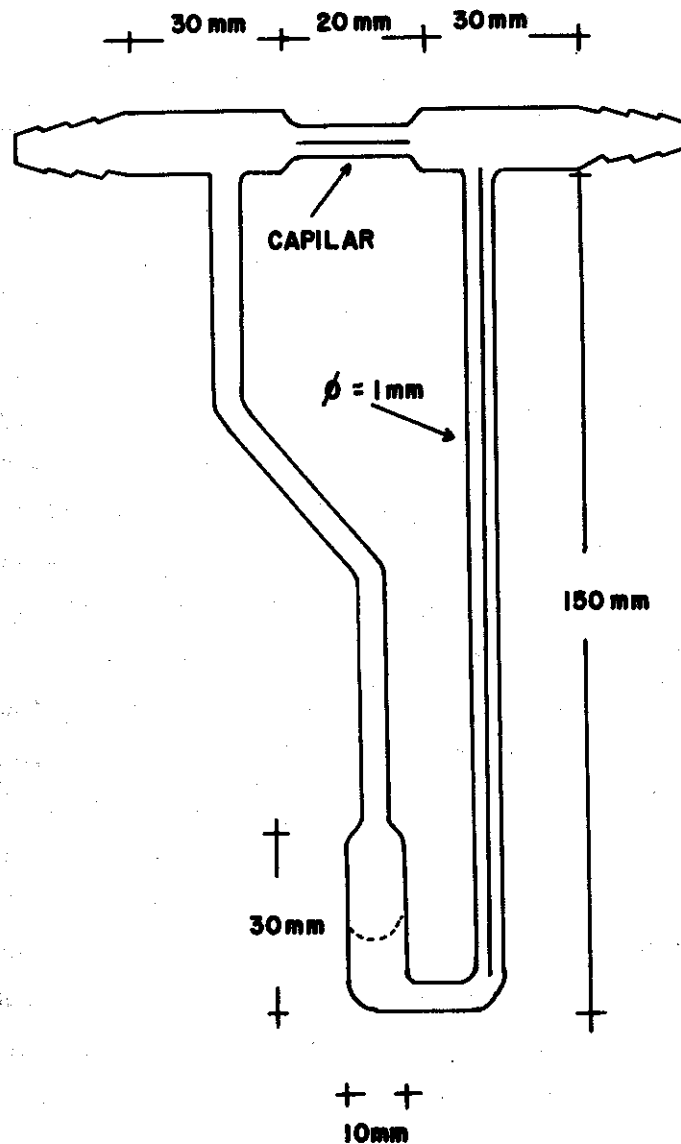


Figura 1

brazos del manómetro facilita las lecturas, ya que el nivel del líquido en el brazo de mayor diámetro prácticamente no se altera al variar la diferencia de presión en los extremos del capilar. En las figuras 2 y 3 se muestran las curvas de calibración para medidores de flujo con capilares de 0.6 y 0.4 mm de diámetro respectivamente, utilizando nitrógeno ( $\eta \approx 180$  micropoises a  $30^\circ\text{C}$ ) y aceite de silicona para bombas difusoras de alto vacío como líquido manométrico. Las lecturas presentan muy buena reproducibilidad, siempre y cuando se tome la precaución de esperar un tiempo prudencial entre lectura y lectura para que la presión se estabilice, así como para que el aceite alcance su posición de equilibrio. Para regular estos flujos tan pequeños es indispensable utilizar una llave de aguja de buena calidad.

En el gráfico de la figura 2 el orden de error máximo en las lecturas fue de 4-5 mililitros/min, que se corresponde con el límite de apreciación visual de la escala manométrica (aproximadamente 0.5 mm). Para un flujo de 200 ml/min esto representa entre un 2 y un 2.5% de error. En el caso del capilar de 0.4 mm de diámetro, cuya curva de calibración aparece en la fig. 3, los 0.5 mm de la escala manométrica se corresponden con 1 ml/min, lo que representa un error de un 5% para un flujo de 20 ml/min. No es posible disminuir el diámetro del capilar indefinidamente; en el caso del capilar de diámetro 0.4 mm la reproducibilidad fue deficiente por

encima de los 60 ml/min, debido posiblemente al establecimiento de un régimen de flujo turbulento en el capilar.

Se agradece la colaboración de P. Rodríguez, del taller de vidrio de la Facultad de Física-Matemática de la Universidad de La Habana, así como el interés mostrado en este trabajo por parte de los compañeros F. Quevedo y F. Calderón, del grupo de ferritas del Dpto. de Metales de esta Facultad.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Smit J., Wijn H.P.J.: Ferritas, Biblioteca Técnica Phillips, 1965.
2. Hagenmüller P., Preparative Methods in Solid State Chemistry, 487, Academic Press, 1972.
3. Takama et al., Journal de Physique 38, C1-349, 1977.
4. Streeter V. L., Mecánica de los fluidos, Ediciones del Castillo, Madrid, 1963.
5. Frisch S., Timoreva A.: Curso de Física General, tomo 1, Editorial Mir, 1967.

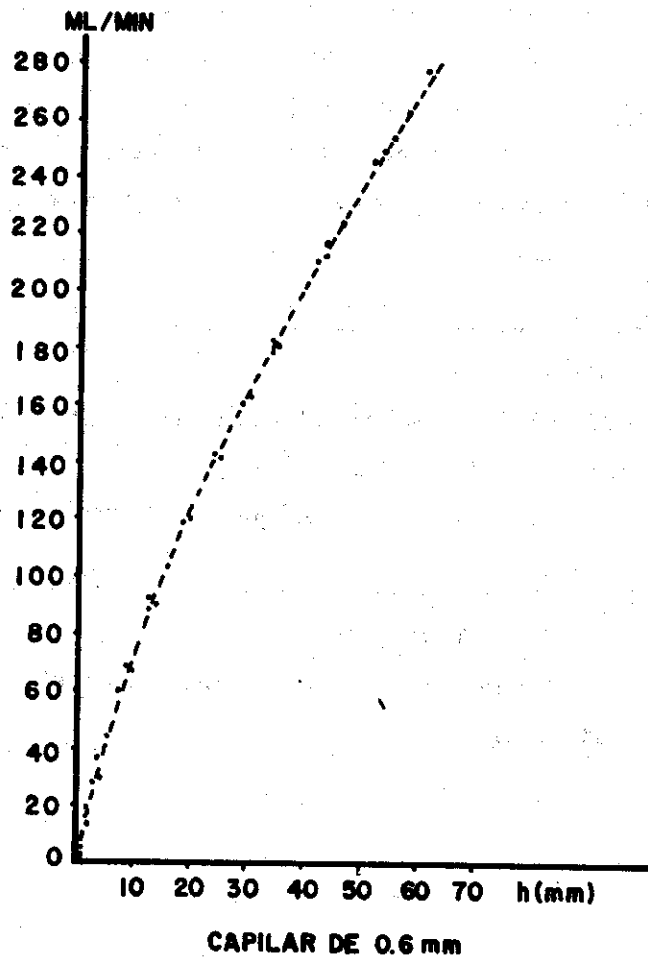


Figura 2

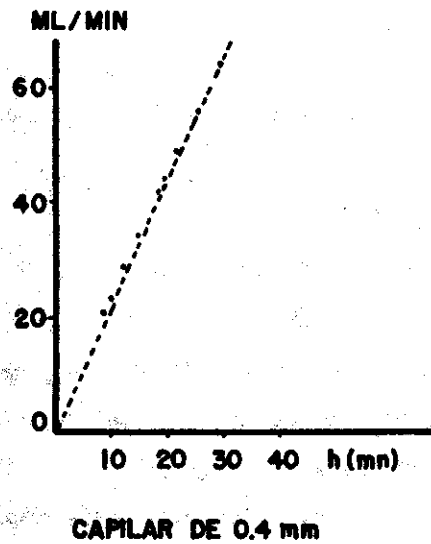


Figura 3

## II SIMPOSIUM NACIONAL DE LA SOCIEDAD CUBANA DE FÍSICA

En el próximo mes de Enero se celebrará el II Simposium de la Sociedad Cubana de Física en las temáticas:

- Física Nuclear
- Física Teórica
- Física de los dispositivos semiconductores.
- Geofísica
- Física de los Metales.
- Optica y Espectroscopia
- Enseñanza de la Física

En el evento se celebrarán conferencias y mesas redondas sobre temas de actualidad en la Física.

Participa como ponente o delegado.

Próximamente saldrá una información más amplia sobre el Evento.

## INSTRUCCIONES A LOS AUTORES

- Los artículos se presentarán en dos ejemplares mecanografiados a dos espacios en hojas de  $8\frac{1}{2} \times 11$  (cortas).
- Los gráficos se adjuntarán en papel alba, por separado, de esta forma se remitirán las fotos y las tablas, debiendo tener todos leyendas que los hagan comprensibles.
- Las citas se enumerarán por orden de aparición. Se relacionarán al final consignando el autor, título de la publicación, editora y fecha de edición. Por ejemplo:  
3. L. García Phys. Rev. A 13 1633 (1975).
- Por razones de espacio la longitud máxima de los artículos será de 14 páginas y las comunicaciones cortas de 4.
- Los artículos se estructurarán de la siguiente forma:  
Título, nombre de los autores, institución donde labora, resumen en español e inglés, título en inglés, introducción, desarrollo del tema, conclusiones, citas bibliográficas, fotos, tablas y gráficos.

Los artículos, pueden ser enviados, para su publicación a:

C.D. Juan Fuentes

Facultad de Física Matemática

Universidad de La Habana