

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 construidos 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.

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 ( $30 - 500^{\circ}\text{C}$ ) 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.

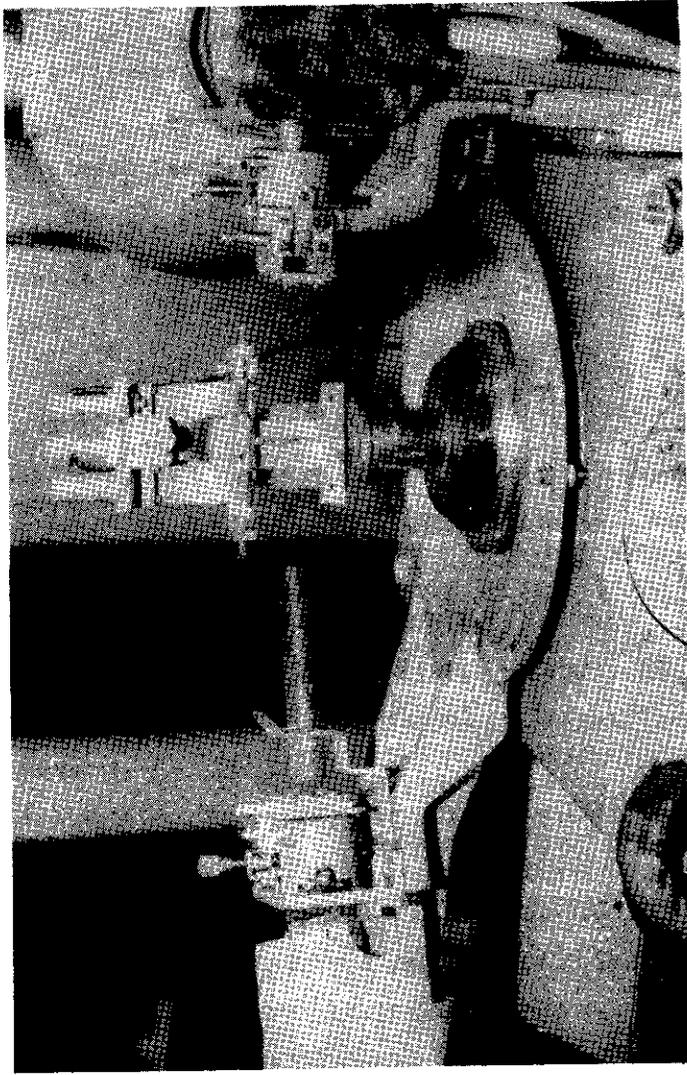


Fig. 1. Aditamento para el estudio roentgenográfico a altas temperaturas.

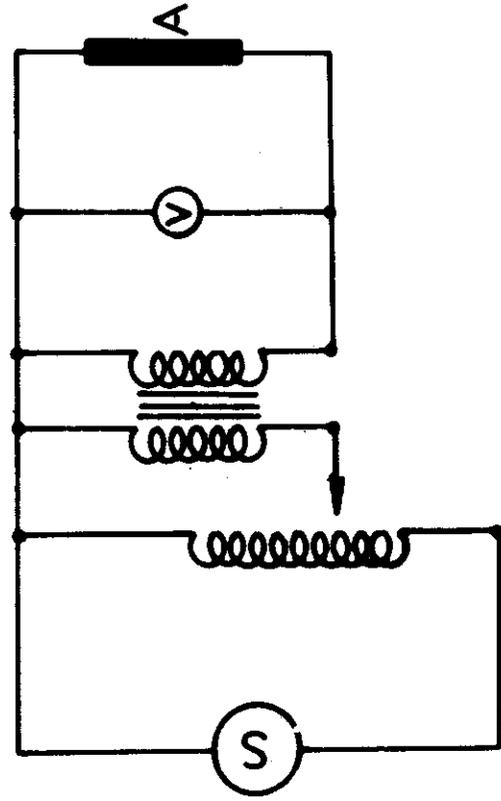


Fig. 2. Esquema de las partes fundamentales del aditamento para el estudio roentgenográfico a altas temperaturas.

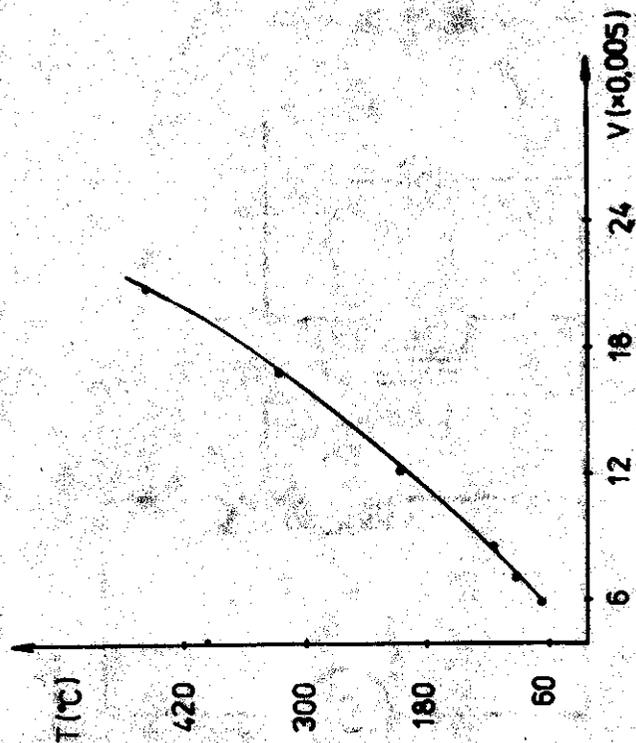


Fig. 3. Curva de calibración obtenida en el experimento para las determinaciones de las temperaturas.

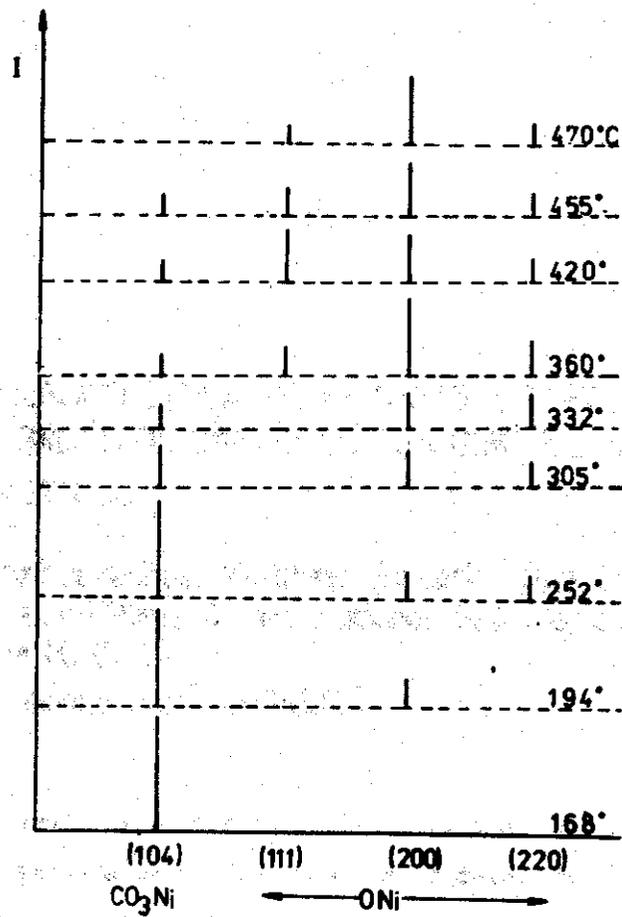


Fig. 4. Esquema de los patrones de difracción más representativos del carbonato de níquel.