

4
Universidad de Granada
Facultad de Ciencias



Estudio de la resistividad eléctrica, densidad
y porosidad de los productos obtenidos en el
proceso de oxidación, en frío, del grafito ultrapuro

EUGENIO FERNANDEZ DURAN

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias

ENTRADA

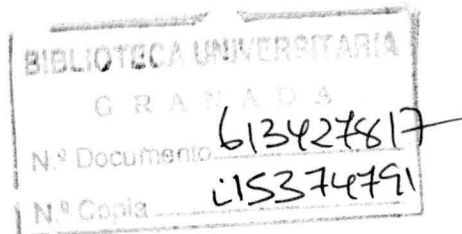
Fecha **24 JUN. 1972**

Número 1.903

2/74

R=24.580

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS



**Estudio de la resistividad eléctrica, densidad
y porosidad de los productos obtenidos en el
proceso de oxidación, en frío, del grafito ultrapuro**

EUGENIO FERNANDEZ DURAN

Tesis Doctoral

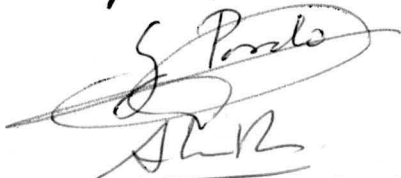
Departamento de Física

Publicaciones de la Facultad de Ciencias.- Granada 1972

ESTUDIO DE LA RESISTIVIDAD ELECTRICA, DENSIDAD APARENTE Y PO
ROSIDAD DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN EL PROCESO DE OXIDACION
EN FRIIO DEL GRAFITO ULTRAPURO

Visado en Granada a 10
de Junio de 1.972.

Directores de la Tesis



Firmado: Próf. Dr. D.

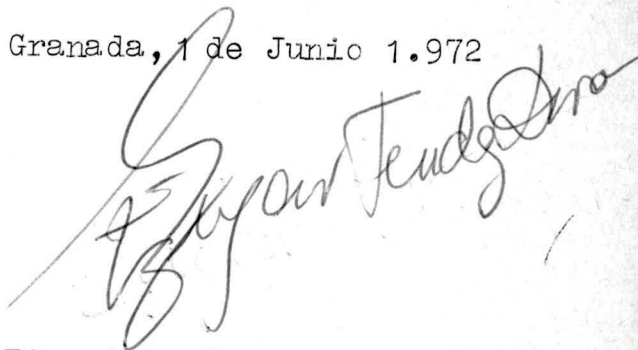
Juan de Dios López-Gon
zález, Catedrático--Jefe
del Departamento de Quí
mica Inorgánica.

Prof.Dr.D. Gerardo Par
do Sánchez, Catedrático
Jefe del Departamento
de Física, y

Dr.D.Agustin Martín Ro
driguez, Profesor Adjun
to de Química Inorgáni
ca.

Trabajo presentado para
aspirar al Grado de DOC
TOR EN CIENCIAS.

Granada, 1 de Junio 1.972



Firmado: Eugenio Fernán
dez Durán. Licenciado en
Ciencias, Sección de Quí
micas.

Facultad de Ciencias de
la Universidad de Grana
da.

A mi mujer

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Prof.Dr.D. Gerardo Pardo Sánchez, al Prof.Dr.D. Juan de - Dios López González y al Dr.D. Agustín Martín Rodríguez , sin cuya acertada dirección, continuos consejos y estímulos no hubiese sido posible la realización de este trabajo.

También quiero agradecer a D. Cristóbal Calvente Medina, a D. Miguel Jiménez Yanguas y al Dr.D. José Peinado Garcia su valiosa colaboración.

Por último, deseo hacer constar mi agradecimiento al Plan de Formación de Personal Investigador con cuya ayuda ha sido posible la realización de este trabajo.

INDICE

	<u>Pàgs.</u>
1.- <u>INTRODUCCION</u>	1
1.1.- Grafito	8
1.2.- Compuestos de Grafito	12
1.2.1.- Compuestos no conductores	13
1.2.2.- Compuestos laminares	14
1.3.- Acido Grafítico	16
1.3.1.- Preparaciòn	17
1.3.2.- Composición química	18
1.3.3.- Estructura	20
1.4.- Ideas actuales acerca del proceso de gra fitizaciòn	24
1.4.1.- Estructura	25
1.4.2.- Textura	28
1.5.- Resistividad de muestras pulverulentas de grafito	33
2.- <u>MATERIALES Y DISPOSITIVOS UTILIZADOS</u>	37
2.1.- Grafito	37
2.2.- Reactivos	42
2.3.- Sistema para el control de humedad	43
2.3.1.- Càmara seca	44

2.3.2.- Preparaciòn de las pastillas	45
2.4.- Aparatos del montaje potenciòmetrico .	46
2.4.1.- Aparatos de medida	46
2.4.1.1 Potenciòmètrico	46
2.4.1.2 Galvanòmetro	46
2.4.1.3 Amperìmetros.....	48
2.4.1.4 Resistencias	48
2.4.2.- Alimentaciòn	49
2.4.2.1 Pila patròn	49
2.4.2.2 Acumuladores	49
2.5.- Portamuestras	49
2.6.- Material auxiliar	51

3.- METODOS EXPERIMENTALES

3.1.- Proceso de oxidaciòn	53
3.1.1.- Mètode de Staudenmaier	53
3.1.2.- Modificaciòn del mètode de Staudenmaier	55
3.2.- Medidas de resisitividad	57
3.2.1.- Condiciones en que se han realizado las medidas de resistividad	57
3.2.1.1 Pastillas preparadas a alta presiòn ..	58
3.2.1.2 Pastillas preparadas a baja presiòn ..	62

	<u>Pàgs.</u>
3.3.- Medida de la densidad	67
3.3.1.- Densidad en benceno	67
3.3.2.- Densidad aparente	69
4.- <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	
4.1.- Oxidaciòn del grafito	70
4.1.1.- Nomenclatura	70
4.1.2.- Serie Mineralògica	72
4.1.3.- Serie Artificial	73
4.2.- Medida de la resistividad	74
4.2.1.- Serie "H"	74
4.2.2.- Serie "S"	75
4.3.- Densidad	116
4.3.1.- Densidad en benceno	116
4.3.2.- Densidad aparente	117
5.- <u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS</u>	
5.1.- Oxidaciòn del grafito	127
5.2.- Resistividades	129
5.2.1.- Muestras de la serie "H"	131
5.2.1.1 Muestras procedentes de grafito mineralò gico	131
5.2.1.2 Muestras procedentes de grafito artifi-- cial	132

5.2.2.- Muestras de la serie "S" 132

5.2.2.1 Muestras procedentes de grafito mineralò-
gico 133

5.2.2.2 Muestras procedentes de grafito artificial 134

5.2.3.- Intervalos de resistividades 135

5.2.4.- Inversiones 136

5.3.- Anàlisis de las curvas a la luz de la T.
de contactos 139

5.3.1.- Muestras de la serie "H" 140

5.3.1.1 Muestras procedentes de grafito mineralò-
gico 140

5.3.1.2 Muestras procedentes de grafito artificial 142

5.3.2.- Muestras de la serie "S" 143

5.3.2.1 Muestras procedentes de grafito mineralò-
gico 143

5.3.2.2 Muestras procedentes de grafito aritificial 144

5.3.3.- Comparaciòn de las dos series 145

5.4.- Densidad 149

5.4.1.- Densidad aparente 149

5.4.2.- Densidad en benceno 155

5.4.3.- Comparaciòn de la densidad real con la apa-
rente, determinada a la presiòn de 160
kg x cm⁻² 156

5.5.- Porosidad total 158

	<u>Pàgs.</u>
5.5.1.- Serie Mineralògica	161
5.5.2.- Serie Artificial	163
5.5.3.- Comparaciòn de ambas series	165
5.6.- Justificaciòn de las anomalías en los <u>va</u> lores de la resistividad	168
6.- <u>CONCLUSIONES</u>	183
7.- <u>BIBLIOGRAFIA</u>	191

INTRODUCCION

1.- INTRODUCCION

Es bien conocido el hecho de que las aplicaciones del carbón y del grafito han aumentado de forma considerable, en número, volumen, e importancia, desde el comienzo de nuestro siglo, siendo en la actualidad múltiples y muy variadas.

Para dar una idea aproximada de su importancia, damos a continuación la siguiente Tabla, referente al consumo medio anual de los mismos en la década de los años 1960 a 1970, referidos a sus aplicaciones en metalurgia, industria química, electrónica, industria nuclear, etc., excluyendo - el carbón utilizado como combustible:

TABLA I-1

Carbones	3.898.000 Tm.
Grafitos	282.500 Tm.
Carbones y Grafitos especiales	<u>70.000 Tm.</u>
Total	4.250.500 Tm.

Comercialmente, los términos "carbón" y grafito no tienen un significado estricto. Dichos términos se usan para indicar la temperatura a la que han sido tratados (car

bones, a 1.000°C; grafitos, a temperatura superior a 2.500°C), sin tener en cuenta su grado de cristalización o grafitización. Esto conduce a que existan carbones, en términos comerciales, en los que el principal constituyente - sea grafito natural y, por el contrario, grafitos técnicos de bajo grado de grafitización.

El empirismo, frecuente precursor de la teoría y promotor de la investigación científica, hizo del carbono una de las bases fundamentales de nuestra civilización industrial, debido a sus notables propiedades (elevada conductividad térmica y eléctrica, carácter refractario, poder moderador de neutrones, etc. etc.) y a su insustituible papel como fuente de calor, reductor en metalurgia, etc.etc.

Su extenso campo de aplicaciones, así como la posibilidad de transformación de algunos carbones en grafitos ha acaparado la atención de muchos investigadores. Están elevado el número de investigaciones que se están llevando a cabo, que ya existen revistas especializadas en estas sustancias y una amplia bibliografía, -trabajos monográficos y tratados magistrales- que intentan cubrir una doble vertiente; por una parte, se ocupan de la preparación de productos de más elevada calidad técnica y de incrementar el campo de sus aplicaciones y, por otra, se abordan aspec

tos teóricos que permitan conocer de forma más profunda las más relevantes propiedades de este singular elemento.

No obstante todo esto, los estudios ya realizados revelan numerosos aspectos difíciles de aclarar. Hoy día, tanto físicos como químicos, indagan y buscan explicación a muchas de sus propiedades peculiares. Así, por ejemplo, el proceso de grafitización del carbono es único en su género y aún permanecen desconocidos, prácticamente en su totalidad, los mecanismos por los que tal transformación se lleva a cabo. Ni las técnicas de investigación más refinadas han permitido desvelar el mecanismo completo de grafitización ni las causas de las diferentes propiedades electrónicas que esta sustancia presenta. El estudio de una reacción tan simple como la combustión del grafito exige de todos los recursos de la cinética de los procesos heterogéneos.

A nuestro modo de ver, las dificultades que plantea el estudio teórico de las formas alotrópicas del carbono se encuentran ligadas a su plural comportamiento, del cual ya da una idea la posición de este elemento en la clasificación periódica.

Resulta sorprendente comparar la dureza, poder aislante y carácter abrasivo del diamante con las propiedades del grafito, utilizado como lubricante y conductor. Es

tos hechos nos hacen ver que, cuando se utilizan las generalizaciones teóricas establecidas acerca del enlace y la estructura de las sustancias químicas, sólo es posible justificar aspectos parciales del comportamiento de este elemento. Pero, incluso refiriéndonos solamente al grafito, encontramos en él propiedades tan opuestas que permiten su utilización como combustible y a la vez excelente material refractario (que lo hace único en motores y cohetes de aeronaves). Tampoco puede entonces resultar extraño que, para explicar por ejemplo su comportamiento electrónico se exijan recursos teóricos tan dispares como los modelos planos (gas bidimensional)(1) y el modelo tridimensional (2).

También es posible pensar que algunas de las dificultades planteadas al abordar el estudio teórico del comportamiento del grafito se deba a que, desde un punto de vista técnico, se han considerado como idénticos aquellos grafitos que presentaban una determinada propiedad con igual intensidad, prescindiendo de su origen y del tratamiento a que fueron sometidos los materiales utilizados en su preparación.

Al llevar a cabo un estudio detallado de las propiedades físico-químicas de grafitos mineralógicos y artificiales se encuentran algunas diferencias entre ellos, que,

en ciertos casos, son bastantes notables. Para comprobar lo basta contrastar los resultados de algunos trabajos publicados, referentes a la actividad físico-química superficial del grafito natural o mineralógico (3)(4)(5) y del artificial (6)(7)(8)(9). Los estudios referentes a la densidad (10)(11)(12), microscopía óptica (13)(14)(15), microscopía electrónica (16)(17)(18)(19), análisis químico (20)(21)(22), susceptibilidad magnética (23) (24), etc., también reflejan sensibles diferencias entre los dos tipos de grafito mencionados.

En la bibliografía consultada hemos observado que no se presta atención a las discrepancias en las propiedades, las cuales suelen ser atribuidas a errores experimentales o a otras causas no definidas claramente, cuando en realidad tienen un origen más profundo, según se ha demostrado en trabajos relativamente recientes (5). Estos hechos han sido confirmados posteriormente al investigar el mecanismo de oxidación en frío de grafitos mineralógicos y artificiales, en el proceso de formación del ácido grafitico (25) y al llevar a cabo el estudio de algunas de las propiedades de los productos de oxidación intermedia (26). Por otra parte, también se han encontrado diferencias al estudiar los procesos de grafitización de car

bones blandos dopados, especialmente con Bromo (27)(28)(29)
(30)(31)(32)(33).

Se ve pues que el empleo de vías indirectas, como son las investigaciones realizadas sobre los procesos de formación de grafitos o las de oxidación a que hemos hecho referencia anteriormente, han resultado más eficaces a la hora de mostrar diferencias entre los grafitos de distinto origen o los ácidos grafiticos preparados por oxidación de los mismos, que aquellas otras cuyo objetivo era el análisis directo de alguna propiedad en productos totalmente elaborados. Así, por ejemplo, en las investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de esta Universidad se ha podido comprobar que si bien es posible obtener ácidos grafiticos con propiedades tales como densidad, espaciados basales (determinados por difracción de rayos X), diagramas de difracción de electrones, capacidad de retención de etilenglicol, superficie específica, etc., muy parecidos, partiendo de grafitos de distinto origen, y con propiedades técnicas también muy parecidas (tales como grado de grafitización, densidad, etc.), los productos con grado de oxidación intermedia han mostrado diferencias más acusadas, que sólo podrían ser justificadas si se tiene en cuenta el distinto origen de los grafitos de partida.

Nosotros hemos seguido esta línea de investigación, eligiendo otra propiedad, -la resistividad- que si bien ha sido ampliamente estudiada en grafitos de distinta naturaleza, existen escasos antecedentes bibliográficos - acerca de su estudio en el ácido grafitico, sin que se ha ya prestado atención al origen del grafito de partida. No hemos encontrado, en la bibliografía consultada por nosotros, datos acerca de la resistividad de los productos de oxidación intermedia.

Para tal fin, se han utilizado un grafito mineralógico y otro artificial, ambos ultrapuros, a partir de los cuales se han preparado productos con grado de oxidación creciente, siendo el último término de cada serie el ácido grafitico. Se han realizado medidas de la resistividad de estos productos, siendo las variables tenidas en cuenta, además del tiempo de ataque oxidante a que fueron sometidos los materiales de partida, la presión a la que se realizaron las medidas de las diferentes muestras, el tamaño de partícula y el contenido de humedad de las mismas.

Los trabajos que hemos realizado han tenido como objetivo fundamental, por una parte, determinar el valor de la resistividad de los diversos productos resultantes de la oxidación en frío del grafito en el proceso de formación

del ácido grafitico, observar nuevas diferencias en el comportamiento físico-químico del grafito mineralógico y del artificial, así como entre las propiedades de los ácidos grafiticos procedentes de uno y otro grafito; y, por otra, conocer con más detalle el proceso de oxidación del grafito, mediante el estudio de los productos intermedios de dicha oxidación.

Antes de comenzar la exposición de nuestro trabajo experimental consideramos conveniente tratar, de forma resumida, aquellas propiedades del grafito y sus compuestos más directamente relacionados con nuestras investigaciones, así como las teorías más recientes acerca del mecanismo de grafitización de los carbones blandos.

1.1.- GRAFITO

El diamante, grafito y carbones naturales (considerados durante mucho tiempo como carbono amorfo) son las formas alotrópicas más importantes del carbono, con propiedades netamente diferenciadas. Tales diferencias se pueden interpretar si se tiene en cuenta la naturaleza del enlace que une los átomos constituyentes y la estructura de cada una de estas sustancias.

El diamante presenta una red tridimensional donde de cada átomo de carbono se encuentra unido tetraédricamente a otros cuatro mediante enlaces tipo σ formados por superposición de orbitales atómicos híbridos (sp^3). Las uniones C-C en la macromolécula de diamante, formadas por pares electrónicos localizados, son de gran fortaleza y tienen carácter dirigido como corresponde a un enlace covalente típico, responsable en este caso de las propiedades más características: transparencia, dureza, fragilidad, índice de refracción, inercia química, etc.

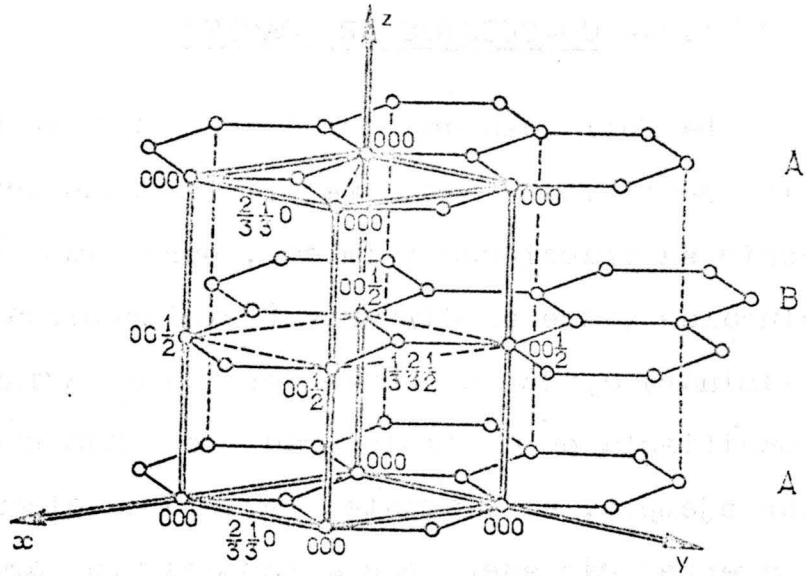
La "molécula" de grafito está constituida por una red bidimensional, en donde cada átomo de carbono se une a otros tres mediante enlaces tipo σ por superposición de orbitales atómicos híbridos (sp^2). Dentro de la macromolécula los orbitales atómicos p_z semillenos, de cada átomo de carbono, dan lugar a un enlace deslocalizado, tipo π , que aumenta la fortaleza del enlace sencillo σ y es responsable, en gran parte, de las propiedades específicas de esta forma alotrópica del carbono, tales como estructura, color, brillo, conductividad, etc.

Las láminas de carbono se unen entre sí mediante fuerzas de dispersión de Van der Waals, para formar un cristal hexagonal o romboédrico, según que la secuencia de las

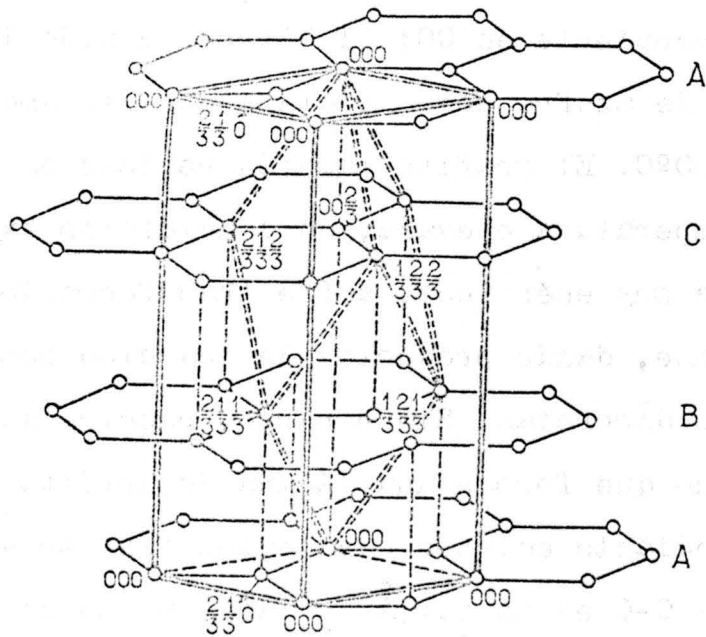
láminas sea ABABA ..., ó ABCABCA..., como se observa en la Figura 1-1. De estas dos formas cristalinas del grafito, la romboédrica es la más rica en energía; sin embargo, la diferencia entre ambas es tan pequeña que fácilmente se puede pasar de una a otra por tratamiento mecánico o térmico muy suave (34).

Se ha podido comprobar que en muchos carbones naturales los átomos de carbono presentan estructura grafítica. Estudios crystalográficos (35) han puesto de manifiesto que ciertos carbones grafitizables poseen láminas hexagonales de muy escasa extensión, los cuales se agrupan formando pequeños e imperfectos microcristales distribuidos de forma estadística, en todas las direcciones posibles, dando lugar a un conjunto con apariencia amorfa.

Los carbones naturales se diferencian del grafito no sólo en la estructura, sino también en la textura y aunque muchas propiedades recuerdan a las del grafito, manifiestan un brillo y conductividad eléctrica notablemente inferior mientras que su actividad química y superficial se encuentra notablemente exaltada.



Forma Hexagonal



Forma Romboédrica

Figura 1-1 Estructura del Grafito

1.2.- COMPUESTOS DE GRAFITO

La fortaleza de los enlaces C-C en el diamante y grafito justifican la resistencia de estas sustancias a intervenir en reacciones químicas, pero las diferencias estructurales entre el diamante (tridimensional) y el grafito (laminar) ayudan a comprender que esta inercia química se manifiesta en distinto grado en cada uno de ellos. Así, por ejemplo, el diamante resiste el ataque químico de los agentes más enérgicos a temperatura ambiente; una mezcla de cromato potásico y ácido sulfúrico lo oxida muy lentamente a 200°C, formando CO₂; el carbonato sódico fundido lo convierte en CO; el hierro fundido lo disuelve y el vapor de azufre sólo lo ataca muy lentamente por encima de 1000°C. El grafito también resiste el ataque químico. A temperatura elevada, en condiciones extremas y con reactivos muy enérgicos, sufre transformaciones análogas al diamante, dando productos de reacción constituidos por moléculas discretas. Sin embargo, puesto que los átomos de carbono que forman una lámina de grafito se mantienen unidos mediante enlaces covalentes fuertes -en los que la distancia C-C es de 1.41Å- y las láminas se encuentran unidas entre sí por débiles fuerzas de Van der Waals, con un espaciado interlaminar de 3.36Å, es posible, por acción

de reactivos adecuados y en circunstancias menos enérgicas, formar compuestos de intercalación, expansionando la red, sin llegar a destruir los enlaces C-C entre los átomos que constituyen una lámina.

Todos los compuestos de intercalación del grafito están caracterizados por la facilidad con que se puedan descomponer, dando nuevamente el grafito de partida, modificado solamente en el tamaño y forma de los cristales.

Teniendo en cuenta el tipo de enlace predominante entre la sustancia intercalada y las láminas de carbono, los compuestos de grafito se clasifican en dos grandes grupos, que comentaremos muy brevemente:

- a) Compuestos no conductores
- b) Compuestos laminares

1.2.1.- COMPUESTOS NO CONDUCTORES

Cuando los elementos que se intercalan entre las láminas del grafito poseen una electronegatividad elevada, se originan enlaces covalentes entre los átomos de carbono y los del elemento en cuestión. Gran parte de los electrones π de las bandas de conducción del grafito se fijan (36)(37)

y se alteran notablemente las propiedades del mismo. La estructura laminar ya no es tan perfecta, debido a que los átomos de carbono orientan sus enlaces en forma tetraédrica, alaveándose ligeramente las láminas (38)(39). Los compuestos covalentes del grafito no son conductores, presentan colores más claros y son bastante menos estables que el grafito original, ya que se descomponen con facilidad al calentarlos, y absorben moléculas de vapores o líquidos polares, en condiciones normales.

Entre los compuestos covalentes del grafito se encuentran el ácido grafitico y los fluoruros de grafito. Más adelante prestaremos una mayor atención al ácido grafitico por ser el último término de la serie de productos de la oxidación en frío del grafito que vamos a estudiar.

1.2.2.- COMPUESTOS LAMINARES

Es el grupo de compuestos del grafito más numeroso y más ampliamente estudiado. A este pertenecen las sales del grafito, los compuestos de grafito con los metales alcalinos y los compuestos moleculares de grafito. En todos ellos se conserva la estructura plana del grafito original, alojándose, entre las capas del mismo, monocapas de reactivo distribuidas de una manera regular y con secuencias per

fectamente definidas, de acuerdo con la concentración de sustancia intercalada.

Hennig (40) ha mostrado, a partir de medidas eléctricas, que solamente se pueden formar compuestos de este tipo si se verifica una transferencia electrónica entre el reactivo y el grafito. Dicha transferencia se puede llevar a cabo mediante la cesión de electrones, por parte del reactivo, a las bandas de conducción semillenas del grafito, o bien, cediendo éste electrones correspondientes a los más altos niveles de energía de sus bandas electrónicas, al reactivo. A estos compuestos se les suele llamar del tipo n o p, de acuerdo con la terminología adecuada a semiconductores.

Las medidas eléctricas han puesto también de manifiesto la concentración del aceptor o del dador para la mayoría de los compuestos laminares del grafito y, por comparación con la concentración del reactivo, obtenida por métodos analíticos, se ha podido ver que el reactivo no se encuentra nunca completamente ionizado.

1.3.- ACIDO GRAFITICO

El ácido grafitico, llamado tambien óxido grafitico o hidróxido de grafito es un sólido de color variable, desde blanco amarillento a negro parduzco. El color depende del grado de cristalinidad del grafito original, de la relación C/O en el producto final, del contenido de agua, etc.

Al contrario que el grafito, el ácido grafitico es un cuerpo muy hidrófilo, que presenta muchas propiedades características de las sustancias coloidales (41)(42). Este hecho está en relación con la gran capacidad para absorber líquidos polares, los cuales penetran entre las capas del óxido hasta que las láminas son dispersadas finalmente como moléculas gigantes bidimensionales. Se ha comprobado (43)(25) que las láminas son birrefringentes, ópticamente activas, uniáxicas y negativas, de índice de refracción muy parecido al del grafito.

Diversos investigadores han deducido, de la observación del ácido grafitico al microscopio electrónico, que el citado compuesto está formado por láminas de aparente flexibilidad, arrugadas y plegadas (44)(45)(46).

1.3.1.- PREPARACION

Fué preparado por primera vez por Brodie (47) tratando una suspensión de grafito con agentes oxidantes enérgicos. Posteriormente, se ha obtenido por procedimientos diversos, pero todos ellos requieren la acción de un oxidante fuerte. El método de obtención mejor conocido y más usado es el de Staudenmaier (48) que consiste en la adición de clorato potásico sólido a una suspensión de grafito en una mezcla nitrosulfúrica concentrada, en el transcurso de varios días o semanas.

Hummers y Offeman (49) han aportado un método rápido, adicionando permanganato potásico a una suspensión de grafito en una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y nitrato sódico a 0°C, mantenida a baja temperatura mientras se agrega el permanganato. Brown y Storey (50) lo han preparado por vía electrolítica. También es de interés el método de Bottomley y Blackman (51), consistente en la oxidación de compuestos aromáticos.

En la preparación del ácido grafitico, el punto final de la reacción se aprecia por un cambio de color del grafito, apareciendo una masa de color variable, entre amarillo brillante y marrón. Esta masa ha de lavarse con

abundante agua, a fin de eliminar el ácido y el agente oxidante, retenidos muy fuertemente por el producto de la reacción.

1.3.2.- COMPOSICION QUIMICA

Los resultados del análisis químico del ácido grafitico obtenido por diferentes métodos, a partir de grafitos de diversa procedencia, son siempre diferentes. No se ha encontrado una composición definida para esta sustancia. Este problema se encuentra acentuado debido a su extraordinario poder adsorbente y pequeña estabilidad térmica, la cual no permite su deshidratación total antes de que se inicie su descomposición (52).

En la Tabla 1-2 se recopilan las fórmulas propuestas por algunos investigadores para los productos por ellos preparados. Como se puede apreciar, se ha preferido acudir a la relación C/O para la caracterización de los mismos. Esta variabilidad nos induce a creer que el ácido grafitico no se puede considerar como un compuesto estequiométrico, si bien, aunque no se le pueda asignar una composición química definida, al menos debe variar entre límites más estrechos que los indicados en la anterior relación (53).

TABLA 1-2

Autor	Fórmula	Relación C/O
Brodie (54)	$C_{11}O_5H_4$	2,2
Cottschalk (55)	$C_{11}O_6H_4$	1,83
Balbiano (56)	$C_{11}O_4H_7$	2,75
Thiele (57)	$O_8(OH)_3$	2,66
Franklin (58)	C_4O_2H	2,0
De Boer (59)	$C_7O_4H_2$	2,75
Hoffman (60)	C_4O_2H	2,0
Lyon (61)	$C_7O_{3,3}H_{1,6}$	2,12
Alexanian (62)	$C_6O_4H_2$	1,5
Cano (53)	$C_4O_2H \cdot \frac{1}{2}H_2O$	2,0
Martin-Rodríguez (25)	$C_4O_{1,8}H_2$ (⊖)	2,2
" "	$C_4O_{2,1}H_2$ (⊖⊖)	1,9
Dominguez-Vega (26)	$C_4O_2H_{1,7}$ (⊖)	2
" "	$C_4O_{2,1}H_{1,4}$ (⊖⊖)	1,8
(⊖) procedentes de grafito mineralógico		
(⊖⊖) " " " artificial		

1.3.3.- ESTRUCTURA

En los diagramas de difracción de rayos X de muestras en polvo de esta sustancia, aparecen líneas (0, 0, 1) correspondiente a la estructura laminar y algunas - (h, k, 0) relativas a las distancias C-O dentro de la lámina. Con las primeras se determinan el espaciado basal que, en general, varía con el grado de hidratación de la muestra, como puede verse en la Tabla 1-3 (63).

TABLA 1-3

% H ₂ O	d(002) (Å)
95	11,3
60	11,3
38	10,5
31	8,2
15	7,9
7	6,4

Al interpretar estos datos, Hoffmann y colaboradores, suponen que las láminas son planas y que guardan entre sí una disposición análoga a la del grafito. En realidad no ocurre

así sino que se observa una tendencia a la disposición te-
traédrica, con el consiguiente plegamiento de capas. Los valores registrados por los difractogramas $-1,44 \text{ \AA}$ - corres-
ponden a las proyecciones planas de las distancias reales C-C, $-1,53 \text{ \AA}$ - análogas a las de los carbonos alifáticos so-
bre planos (0, 0, 1). A continuación de esto, Ruess (64) y posteriormente Hoffmann y colaboradores (60) propusieron la estructura de la Figura 1-2.

Los diagramas de rayos X nos indican que el áci-
do grafitico es también un compuesto laminar, que el espa-
ciado basal del grafito se modifica lo suficiente para per-
mitir la intercalación del oxígeno y del hidrógeno y que la topografía de las capas no se altera o se ha alterado muy poco, pero nada se puede afirmar de la naturaleza de las uniones del oxígeno y del hidrógeno. El comportamiento químico del compuesto nos permite abordar este problema (Figura 1-3).

La estructura de Ruess y Clauss es la que mejor responde a las propiedades físico-químicas del ácido grafiti-
co. Estos investigadores determinaron el contenido de grupos -
OH al metilar con una disolución alcohólica de hidróxido só-
dico, encontrando que era del orden de 1,050 meq / 100 gr .

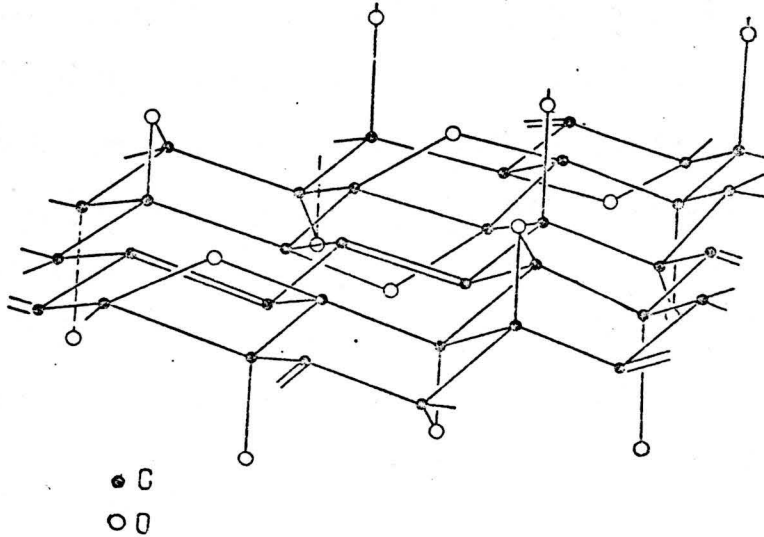


Figura 1-2

Estructura del ácido grafitico Ruesch-Hoffmann

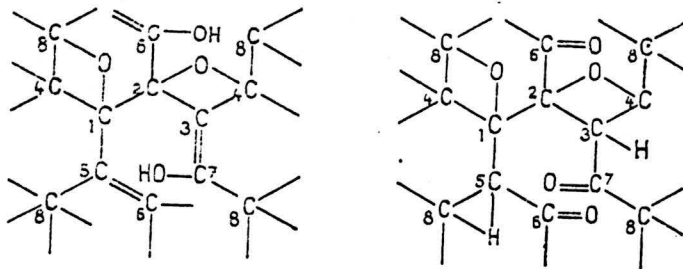


Figura 1-3

Funciones enólica y cetónica en una capa de óxido grafitico
(Reuss-Clauss)

de muestra seca (63). También observaron que el ácido grafítico metilado con dioxano o dioxometano aumenta el espaciado basal en unos 3\AA , siendo posible afirmar que los grupos metoxilo, y por tanto, los oxhidrilos, están situados interiormente. Por otra parte, no se produce hinchamiento de las láminas al metilar con alcohol metílico y cloruro de hidrógeno, siendo probable que estos grupos (95 meq/100gr.) (60) se encuentren en los bordes de los mismos, más bien como carboxilos, dada su facilidad de hidratación.

Existen numerosas hipótesis (65) sobre los enlaces C-O. Las posibilidades de modificar fácilmente el espaciado basal excluyen las uniones C-O-C, entre dos átomos de C pertenecientes a capas contiguas. Se admite, por lo general, que los oxígenos forman puentes tipo "epoxy" entre átomos de carbono de un mismo hexágono en posición 1-3, más probable que la 1-2 (66) ó 1-4.

En la Figura 1-3 se representa la estructura de Ruess-Clauss que, además de justificar bastante bien el comportamiento químico del ácido grafítico, muestra la posible existencia de formas tautoméricas cetoenólicas, transformación que podría servir para justificar el oscurecimiento del ácido grafítico por acción de la luz sin que su composición química sea afectada.

Se han propuesto también otras estructuras (67) (58) pero posteriores trabajos de espectroscopía infrarroja (68) las han descartado.

1.4.- IDEAS ACTUALES ACERCA DEL PROCESO DE GRAFITIZACION

La relativa escasez de yacimientos de grafito - económicamente explotables así como la creciente exigencia en la técnica moderna de grafitos con unas características específicas, dió lugar a la preparación de grafito artificial a partir de carbones naturales y de otras sustancias orgánicas fácilmente convertibles en carbones grafitizables.

En los finales del siglo anterior, Girard y d'Acheson encontraron que algunos carbones turbostráticos podían convertirse en grafito por tratamiento térmico a temperaturas superiores a 2000°C (69). Este fué el comienzo de una nueva era en la que los carbones grafitizables se emplearon como materia prima para la fabricación de grafito preparado artificialmente, pues la industria requiere cantidades crecientes, fundamentalmente las factorías electrolíticas (obtención de alcalinos, cloro, aluminio, magnesio, etc.), en las electrotérmicas (preparación de car-

buro de calcio y carburo de silicio) y en la fabricación de hornos eléctricos. Pero desde 1.942, cuando Fermi y su equipo utilizaron el grafito en alto estado de pureza como moderador de neutrones en los reactores nucleares, la preparación de grafito adquirió un nuevo impulso, y, al mismo tiempo, surgió una nueva era de progreso dentro del campo de la investigación tendente a conocer de forma más profunda el complicado mecanismo de la grafitización.

En los siguientes apartados, vamos a exponer muy brevemente los resultados más sobresalientes de estas investigaciones con el objeto de justificar mejor nuestro trabajo.

El proceso de grafitización se puede delimitar en dos apartados perfectamente diferenciables: la estructura y la textura de los grafitos obtenidos.

1.4.1.- ESTRUCTURA

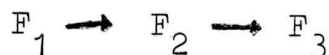
Está referida a la distribución regular de los átomos en una, dos, o tres dimensiones. Las investigaciones realizadas en este campo nos permiten exponer los siguientes hechos, relativos tanto a la transformación de un carbón blando en grafito, como a la purificación de un grafito natural.

a) La desaparición de defectos T (70) en los mo
nocristales. No obstante dichos defectos se encuentran -
siempre presentes en los grafitos artificiales y frecuen-
temente en los monocristales de grafito natural.

b) Una tendencia a la desaparición de los defectos
de apilamiento que se crean al principio del proceso
de grafitización (71).

c) Desaparición de impurezas, huecos e imperfecciones
laminares y átomos de carbón no acoplados en las -
láminas (71).

Un estudio muy completo del proceso de grafitiza
ción desde el punto de vista estructural ha sido realiza-
do por Mering y Maire, al interpretar los fenómenos de fi
jación de bromo en grafito y carbones grafitizables (72)
(73)(92). El proceso de grafitización lleva consigo importan
tes transformaciones que se reflejan en el siguiente -
esquema:



F_1 es la forma que aparece cuando un carbón grafitizable
se calienta a temperaturas del orden de los 1000°C . Supone
una red carbonosa no plana que implica átomos de carbo
no en distinto estado de hibridación de la que han desapara

recido las sustancias volátiles ocluidas o retenidas en los defectos reticulares pero que contiene todavía impurezas retenidas en distintos puntos activos de su superficie heterogénea.

Un tratamiento térmico a unos 1.300°C produce la transformación $F_1 \longrightarrow F_2$.

En esta segunda forma F_2 desaparecen los átomos de carbono que ocupaban posiciones fuera del plano gráfico por reordenación de los mismos dentro del plano. En esta nueva forma se ha perfeccionado la estructura plana del grafito, alterada solamente por numerosos defectos dentro del plano y las impurezas no volátiles adheridas a la superficie de dichos planos, las cuales impiden la ordenación de las láminas en estructuras tridimensionales.

A temperaturas de 2.000°C ó 2.500°C se produce la transformación $F_2 \longrightarrow F_3$ que supone la eliminación de impurezas no volátiles y el reagrupamiento de las láminas en microcristales tridimensionales.

Cabe destacar, según demuestran los trabajos de Mering y Maire que las transformaciones $F_1 \longrightarrow F_2$ y $F_2 \longrightarrow F_3$ son bruscas, es decir, una lámina F_1 , o pasa totalmente a la forma F_2 o no se transforma. Igual ocurre con la trans

formación $F_2 \rightarrow F_3$; pero no todas las láminas sufren la transformación a la misma temperatura por lo que el fenómeno estadístico se muestra con apariencia de continuidad.

1.4.2.- TEXTURA

Está referida al acoplamiento de los microcristales de una muestra policristalina que guarda relación con el tamaño y forma de los mismos.

Aunque existe una amplia bibliografía destinada a estudiar la textura de carbones y su influencia en las propiedades de los mismos, no existen trabajos suficientemente extensos y completos que muestren de forma asegurable la relación entre la textura y propiedades del grafito. Esta circunstancia nos hace pensar que no se le ha prestado una atención especial a tan importantes características.

No obstante la revisión bibliográfica que hemos realizado nos permite destacar los siguientes hechos, ya establecidos, que tienen una íntima relación con la textura de los grafitos.

a) Una de las características fundamentales de los carbones grafitizables es la licuación parcial, de tal

forma que los que no presentan dicha propiedad no son grafitizables (73)(74).

b) Incluso en los monocristales de gran perfección de grafito natural, que sólo han sufrido una purificación por ácidos, y para coordinar datos relativos a la resistividad, se ha postulado la existencia de dislocaciones en tornillo las cuales suponen la existencia de una hoja grafítica que se enrolla sobre todo el espesor del cristal en dirección al eje senario del grafito (75).

c) En la obtención de negros de carbón y gracias a los trabajos de Donnet, Bouland y Jaeger (76), se ha puesto de manifiesto una textura en la que se observan las capas que envuelven a los centros de crecimiento de los granos del negro, Figura 1-4.

Igualmente puede observarse en la Figura 1-5 como por efecto de la oxidación al aire de un negro, se va dejando al descubierto una especie de hoja grafítica que envuelve al grano (77).

Igual fenómeno parece tener lugar cuando se lleva a cabo la oxidación con ácido nítrico como agente oxidante, según puede verse en la Figura 1-6 (78). Este último proceso ha sido explicado por Donnet y Lahaye de acuerdo

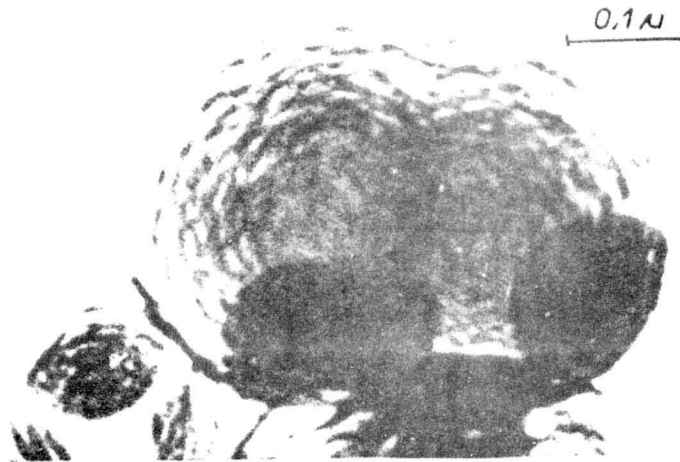


Figura 1-4 Partícula grafitizada con dos centros de crecimiento.

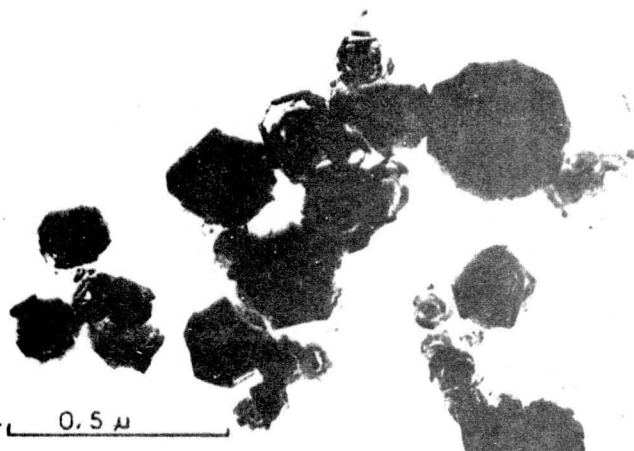
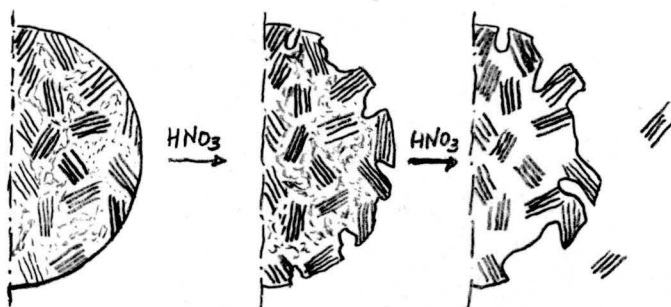


Figura 1-5 Negro térmico grafitizado a 2750°C oxidado al aire hasta una pérdida de peso del 58% . -



Figura 1-6 Negro térmico grafitizado y oxidado con ácido nítrico.

do con el siguiente esquema (79).



d) La existencia de la capa grafitica, análoga a la que presentan los negros, aparece también en los grafitos artificiales, envolviendo micro o policristales de geometría y dimensiones que dependen del tamaño de poro en donde tiene lugar la fusión parcial, según se observan en las Figuras 1-7, 1-8, 1-9, debidas a diversos investigadores (80)(81).

En el siguiente esquema, propuesto para el proceso de oxidación de los grafitos artificiales (82), va implícita la existencia de dichas capas.



e) No disponemos de información bibliográfica en la que se menciona dicha capa para los grafitos de origen natural ni hemos encontrado microfotografías en las que se observe.



Figura 1-7 Microfotografía óptica de una superficie pulimentada de grafito (x100; reducida en la reproducción a $\frac{1}{2}$)



Figura 1-8 Microfotografía electrónica de grafito (x10.000 reducida en la reproducción a $\frac{2}{3}$)

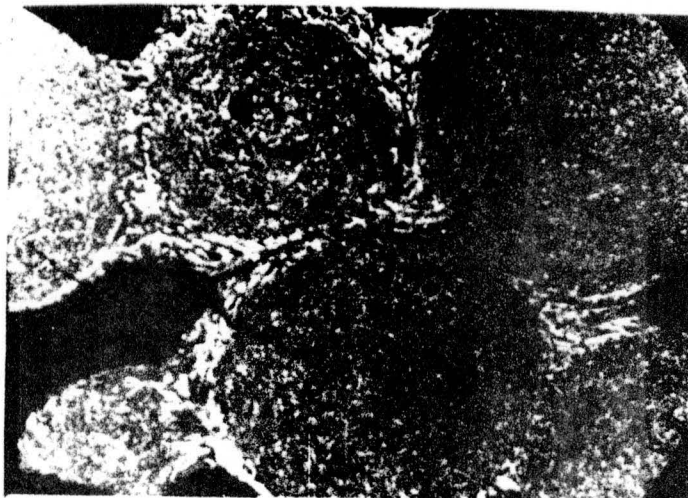


Figura 1-9 Microfotografía de grafito obtenida en lecho fluido (x150)

1.5.- RESISTIVIDAD DE MUESTRAS PULVERULENTAS DE GRAFITO

El estudio de la resistividad de los grafitos - en forma pulverulenta, debido fundamentalmente a Mrozowski y colaboradores, pone de manifiesto que esta magnitud se encuentra ligada a numerosas variables.

Las expresiones más simples relacionan la resistividad como una función de la presión según las ecuaciones:

$$\rho = p^{-2} \quad (83)$$

$$\rho = sp^{-1} + b, \quad \text{para partículas duras y esféricas} \\ (84)(85).$$

$$\rho = sp^{-\frac{1}{2}} + c, \quad \text{para partículas deformables (85)}.$$

Dichas ecuaciones muestran, como es lógico esperar, que el aumento de presión disminuye la resistividad ya que aumenta la cohesión del polvo y disminuye el volumen ocupado por el mismo. Por otra parte la existencia de varias expresiones para relacionar estas variables indica que dicha dependencia no es tan simple. Efectivamente, los hechos experimentales confirman esta idea. Cuando se relacionan los datos de resistividad con la presión a que ha sido sometido una muestra se observa que existe una presión por encima de la cual la resistividad deja de ser una

función de la presión. Dicha presión límite ha sido establecida en unos 350 kg. cm^{-2} para los carbones tiernos (83) y de unos 1000 kg. cm^{-2} para los grafitos. También se ha visto que cuando a un polvo se le somete a compresiones y descompresiones sucesivas aparece una histéresis (83) obteniéndose siempre resistividades menores que la correspondiente a la primera compresión e incluso en la primera descompresión.

Por este motivo se han realizado estudios en los que se han analizado las más diversas variables tales como temperatura de tratamiento de la muestra, tiempo que dura la compresión, forma en que se ha triturado y tamaño de las partículas (83), densidad aparente, naturaleza del material (84), etc. Tales estudios han permitido establecer los hechos siguientes:

- a) Para un mismo material la resistividad disminuye al decrecer el tamaño de la partícula.
- b) La presión puede modificar el tamaño de la partícula y, en consecuencia, alterar la función simple $\rho = f(p)$ por hacer intervenir nuevas variables que influyen de manera más decisiva que la presión, por ejemplo: tamaño de grano y densidad aparente.

- c) Por otra parte, la densidad aparente no es una función simple de la presión según ha propuesto de manifiesto Blanchard (86).

- d) Finalmente, el número de partículas rotas no es tampoco una función simple de la presión, sino que depende, además, del tamaño original y de la cantidad de muestra sometida a presión.

Todo lo anterior ha permitido establecer que la resistividad es una función del número de contactos, los cuales vienen determinados por las variables anteriormente mencionadas.

De acuerdo con este criterio, Mrozowski, apoyándose en la teoría de contactos de Holm (87) ha propuesto las dos expresiones siguientes que ligan las distintas variables en forma tal que es proporcional a la modificación que introducen en los contactos (83):

$$\rho = 0,34\rho_0 \sqrt{\frac{E}{P}} \times \frac{1}{\psi}$$

para un material que sufre deformación puramente elástica y,

$$\rho = 0,445 \rho_1 \sqrt{\frac{H}{P} \sqrt{\varphi^3}}$$

para deformación puramente inelástica, Siendo,

E = Módulo de Young

P = Presión

ρ_1 = La resistividad verdadera

ρ = Resistividad eléctrica

H = Coeficiente de dureza

φ = Fracción de volumen ocupado por las partículas.

Como se puede observar estas deducciones, de gran interés cuando se intenta justificar la resistividad de muestras pulverulentas, como las utilizadas en nuestras investigaciones nos manifiestan que es necesario considerar un gran número de variables.

MATERIALES Y DISPOSITIVOS UTILIZADOS

II.- MATERIALES Y DISPOSITIVOS UTILIZADOS

2.1.- GRAFITO

Para realizar nuestras investigaciones hemos utilizado dos tipos diferentes de grafito como materiales de partida: un grafito de origen mineralógico y otro preparado artificialmente.

El grafito mineralógico es una muestra procedente de Degussa (Alemania), la cual nos fué suministrada por la Junta de Energía Nuclear (Madrid).

El grafito artificial, también suministrado por la Junta de Energía Nuclear fué preparado por "Sigri - Elecktrographit Gmbh, (Alemania).

La pureza de ambos tipos de grafito, determinada espectrográficamente, dió los resultados que se recogen en la Tabla 2-1. En dicha tabla se muestra que la totalidad de las impurezas es similar a la de los grafitos nucleares de alto grado de pureza. Por este motivo no hemos

efectuado ninguna purificación posterior de las muestras.

TABLA 2-1

CONTENIDO DE IMPUREZAS DEL GRAFITO UTILIZADO

Impureza	Mineralógico P.P.M.	Artificial P.P.M.
S	0.8	0.95
Ca	< 20	276
Fe	< 100	24
Ti	10	24
V	10	8

En la preparación de las diversas fracciones de grafito (de uno u otro origen) que han sido sometidos al ataque oxidante, hemos controlado cuidadosamente las características granulométricas con el fin de procurar que el proceso de oxidación siga un camino paralelo, ya que , como es sabido, si el tamaño de partícula es excesivamente grande, la oxidación se lleva a cabo de forma incompleta. Por el contrario, cuando las partículas son muy pequeñas, se llega a la formación de ácido mellítico, en proporción que depende del contenido de partículas de pequeño diámetro y que enmascararía, en parte, las propiedades de nuestros productos.

Por este motivo, de acuerdo con lo que aconseja la bibliografía hemos tomado un intervalo de tamaño de partícula comprendido entre 88 y 54 micras, que corresponde a la fracción retenida entre las mallas 70 y 350 de la norma DIN. Con el fin de evitar transformaciones cristalinas que suelen ocurrir durante el proceso de tamizado, éste lo hemos realizado con un vibrador mecánico, manteniendo constante el tiempo de tamizado en todas las muestras.

Para comprobar la pureza y estabilidad de ambos grafitos, se obtuvieron los correspondientes diagramas de difracción de rayos X que aparecen en la Figura 2-1. Junto a ellos aparece también, a efectos comparativos, un difractograma de grafito ultrapuro muy cristalino, de origen mineralógico, cedido por el National Bureau of Standards, Washington, D.C., U.S.A. En las Tablas 2 - 2 - se expresan los valores de los espaciados y de la intensidad de las líneas correspondientes a los citados diagramas.

Como se puede apreciar en los debyeogramas de la Figura 2-1, la cristalinidad del grafito mineralógico de Degussa es similar a la del grafito del National Bureau of Standards y algo superior al grafito artificial Sie--

mens. Las correspondientes reflexiones de primer orden - son muy nítidas en los tres casos y las de orden superior son menos intensas en el grafito Siemens.

TABLA 2-2

VALORES DE d EN EL GRAFITO MINERALOGICO DE DEGUSSA

Línea	d (en Å)	Intensidad
1	3,36	m.f.
2	3,13	d
3	2,05	m.d.
4	2,02	m
5	1,79	m.d.
6	1,67	m
7	1,54	m.d.
8	1,23	d
9	1,15	d

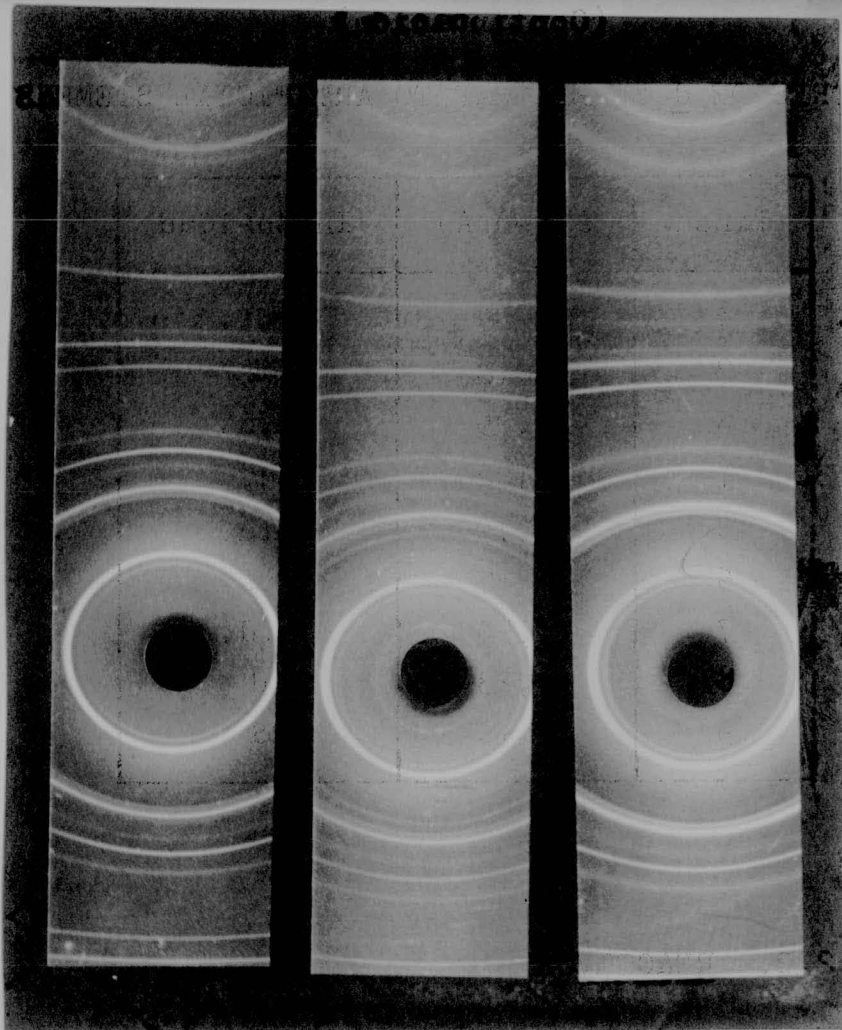


Figura 2-1
Diagramas de difracción de Rayos X
a) **Grafito mineralógico de Degussa**
b) **Grafito N.B.S.**
c) **Grafito artificial Siemens.**

TABLA 2-2
(Continuación)

VALORES DE \underline{d} EN EL GRAFITO ARTIFICIAL SIEMENS

Línea	\underline{d} (en Å)	Intensidad
1	3,36	m.f.
2	2,13	d
3	2,05	m.d.
4	2,02	m
5	1,79	m.d.
6	1,67	m
7	1,54	m.d.
8	1,23	d
9	1,15	d

2.2.- REACTIVOS

Para la oxidación en frío de ambas muestras se utilizó ácido nítrico fumante y ácido sulfúrico y clorato potásico de la Casa PROBUS y grado de pureza R.A. La temperatura se controló a lo largo de todo el proceso de oxidación procurando mantenerla próxima a 0°C. Con este objeto, los recipientes en que se llevaron a cabo las distintas oxidaciones se mantuvieron sumergidas en un baño de hielo-agua,

que enfriaba exteriormente la mezcla.

Los productos resultantes, despues de ser sometidos a los procesos de lavado adecuados, se introdujeron en desecadores que contenían pentóxido de fósforo PROBUS, químicamente puro.

2.3.- SISTEMAS PARA EL CONTROL DE HUMEDAD

Frente al caracter hidrófobo del grafito, el ácido grafitico es una sustancia hidrófila, con una capacidad muy elevada para retener, entre sus láminas, moléculas de agua, o de otras sustancias polares. Parte de las sustancias sorbidas, pueden ser eliminadas por acción del vacío, pero debido a la naturaleza heterogénea de su superficie interlaminar, las moléculas retenidas no pueden ser totalmente eliminadas, ni aún con los medios más enérgicos. Aquellas muestras de ácido grafitico, cuyos diagramas de rayos X dan espaciados basales de $6.2\overset{\circ}{\text{A}}$, contienen todavía moléculas de agua fuertemente retenidas, en cantidades - que no han sido perfectamente estimadas (63).

Por este motivo, una de las dificultades mas grandes que hemos tenido que vencer, en la realización de nuestr

tro trabajo experimental, ha sido establecer aquellas condiciones que permitieran partir de unas muestras, cuyas medidas de resistividad fueran reproducibles y encontrar las técnicas adecuadas para llevar a cabo las medidas, de forma tal, que para distintas muestras de una misma sustancia, se obtuvieron valores de resistividad concordantes, aunque las medidas se realizaran en tiempos diferentes.

Para conseguir esto se han utilizado los siguientes aparatos:

2.3.1.- CAMARA SECA

Una vez normalizado el grado de humedad de la muestra, como se describirá en el próximo capítulo, el por las sustancias que lo contenía, se trasladó a una cámara se ca, para ulterior manipulación. Dicha cámara, del tipo usual para el trabajo en atmósfera controlada, dispone de una cámara compensatoria de presión que facilita la manipu lación de la muestra y un sistema de válvula a mercurio, que permite mantener una presión ligeramente superior a la atmosférica, para lo cual se mantuvo suministro continuo de nitrógeno, previamente purificado con "abstronlita".

2.3.2.- PREPARACION DE LAS PASTILLAS

Siguiendo la técnica usual, se intentó preparar pastillas a muy elevada presión; para ello empleamos una prensa de las utilizadas para preparar pastillas en espectroscopía infrarroja (Prensa A). Al seleccionar la presión de trabajo encontramos que esta variable debería ser tenida en cuenta. Por otra parte, la preparación de las pastillas, no se podía realizar dentro de la cámara seca, por lo que, durante la manipulación, las muestras adquirirían humedad, no controlada, a pesar de las precauciones que se tomaban, que restaban calidad a los resultados de muestras medidas.

Con el fin de soslayar las dificultades a que - hemos hecho referencia en el párrafo anterior y, a la vez, llevar a cabo un control de la presión a que se sometía la muestra y determinar el espesor de las pastillas formadas con una precisión adecuada a nuestros fines, éstas se confeccionaron utilizando un durómetro universal, de la casa Centaur y un portamuestras adecuado, que construimos para tal fin (Ap. 2.5). Dicho durómetro dispone de un micrómetro con precisión de una micra, un juego de pesas para establecer cargas hasta de 150 Kg y, además, está dotado de un sis

tema regulador de la velocidad de carga.

2.4.- APARATOS DEL MONTAJE POTENCIOMETRICO

En la preparación del montaje de medida (Figura 2-2) se han empleado los dispositivos que se describen a continuación.

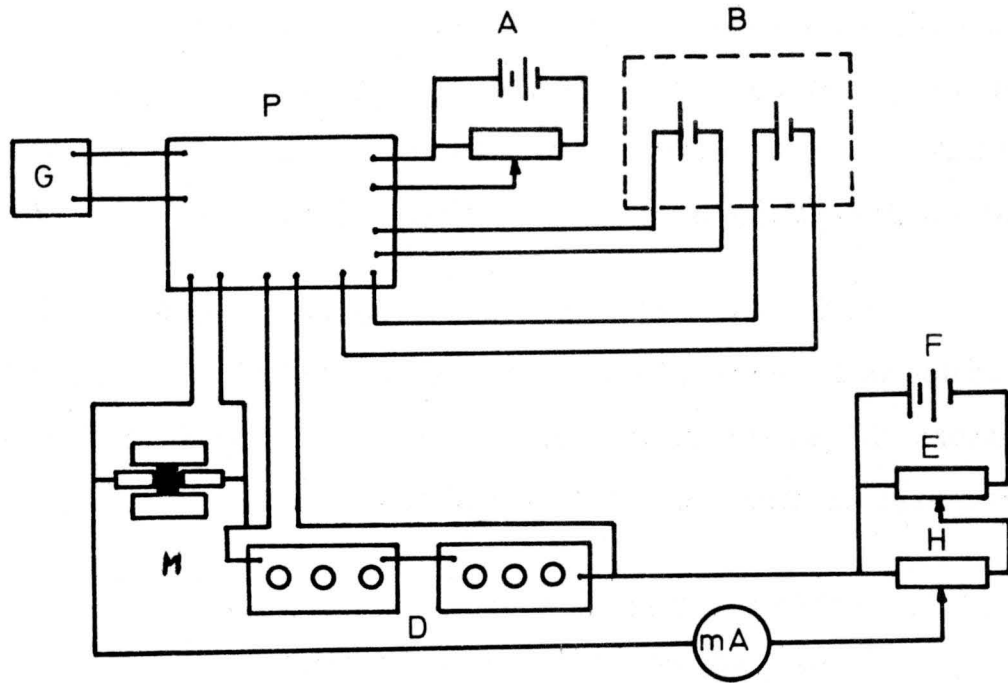
2.4.1.- APARATOS DE MEDIDA

2.4.1.1.- Potenciómetro

El potenciómetro utilizado, de la Casa PYE, modelo 7565, consta de dos diales con tres escalas cuyos alcances son 1750 milivolts., 175 milivolts. y 17,5 milivolts., respectivamente; shunts y resistencias para mantener constante la intensidad y asegurar el calibrado al cambiar de escala; célula patrón, con llave especial que permite el ajuste en cualquier momento. La precisión de las escalas es la siguiente: primera, 0,02%; segunda y tercera, 0,04% .

2.4.1.2.- Galvanómetros

El galvanómetro de espejo utilizado, es de la Casa Kipp, tipo K, con doble bobina de 50 y 300 ohmios de resistencia interna. Sensibilidad de 1 mm de desviación del haz de luz a 1 m. de distancia, con amortiguamiento crítico.



- A, B y F generadores de f.e.m.
- P potenciómetro
- G galvanómetro
- D resistencia patrón
- E y H divisores de tensión
- M portamuestras

Figura 2-2

co de 0.03 nanoamperios ó 0.03 microvoltios. Tiene un ajuste de campo magnético mediante shunt, para obtener el amortiguamiento crítico entre 1 y 15.000 ohmios de resistencia externa. Tiempo de amortiguamiento, 1.3 seg.

Un galvanómetro de aguja de la Casa PYE, de 100 ohmios de resistencia interna y sensibilidad 18 div./ μ A; resistencia de amortiguamiento crítico, 1.300 ohmios; tiempo de amortiguamiento, 6-8 segundos.

2.4.1.3.- Amperímetros

Un miliamperímetro radiométrico con alcance 0-100 mA., Precisión ± 1 mA.

Un microamperímetro SACI de 0-500 μ A y precisión ± 5 μ A.

Un microamperímetro SACI de 25-0-25 μ A de alcance y precisión ± 0.5 μ A.

2.4.1.4.- Resistencias

Se utilizaron dos cajas de resistencias de manganina de la Casa PYE, una de 11.111 ohmios y cuatro mandos; la otra, de 1.111 ohmios y tres mandos, siendo la precisión del 0.02%.

Una resistencia patrón de manganina, de 10.000 - ohmios, de la Casa PYE y precisión 0.02%.

Juego de resistencias, con error relativo de --
 $\pm 0.1\%$.

2.4.2.- ALIMENTACION

2.4.2.1.- Pila patrón

Una pila patrón tipo Weston, de la Casa TIVSLEU, con doble pila y tabla de corrección por el efecto de la temperatura. Su voltaje nominal era de 1.018,60 milivolts. absolutos, a 20°C.

2.4.2.2.- Acumuladores

Varios juegos de acumuladores Niquel-Cadmio, de la Casa VARTA, cuyo voltaje nominal era de 1.2 volts. y capacidad de 80 A.h.

2.5.- PORTAMUESTRAS

En la realización de las medidas hemos utilizado diversos tipos de portamuestras. Dos diferentes para medir la resistividad de las pastillas previamente preparadas - con la prensa A y un tercer modelo para llevar a cabo las

medidas de las muestras pulverizadas y sometidas a diferentes presiones.

El primer modelo (Figura 2-3), está construido sobre una lámina de material plástico de 18x15x1,5 cm (A) que lleva dos bloques de bronce (B) de 4x3,5x2 cm. sujetos mediante cuatro tornillos, los cuales permiten una alineación con precisión. Cada uno de los dos bloques lleva un cilindro de 1 cm² de sección; uno de estos cilindros (C₁) es fijo y el otro (C₂), móvil, el cual recupera su posición mediante un muelle.

El segundo modelo se ha utilizado para medir también la resistividad de las pastillas obtenidas a elevadas presiones, utilizando la prensa A; está constituido (Figura 2-4) por un tubo de material plástico (A) de 3 centímetros de generatriz y 1,5 cm² de luz interior. Dos tapaderas con cilindros de metal (B) se enroscan en el tubo (A) proporcionando la estanqueidad del recinto y los contactos entre la pastilla (C) y el exterior para realizar las medidas.

El tercer modelo utilizado, (Figura 2-5), está constituido por un tubo de bronce de 3 cm. de generatriz recubierto interiormente de plástico, de alta resistencia

mecánica y eléctrica, con unos 0.95 cm^2 de luz, en el que se introducen dos cilindros de gran ajuste, entre los cuales se coloca la muestra en polvo a fin de realizar la medida a baja presión.

2.6.- MATERIAL AUXILIAR

Además de los desecadores de alto vacío, pesas-- sustancias, cristalizadores y otro material diverso adecuado para llevar a cabo las manipulaciones en condiciones perfectamente controladas, se han utilizado balanzas -- Mettler tipo H20t semimicro para las pesadas y un microscopio comparador de la Casa ZEISS, con precisión de $\pm 1 \text{ micra}$ para las medidas iniciales del espesor de las pastillas.

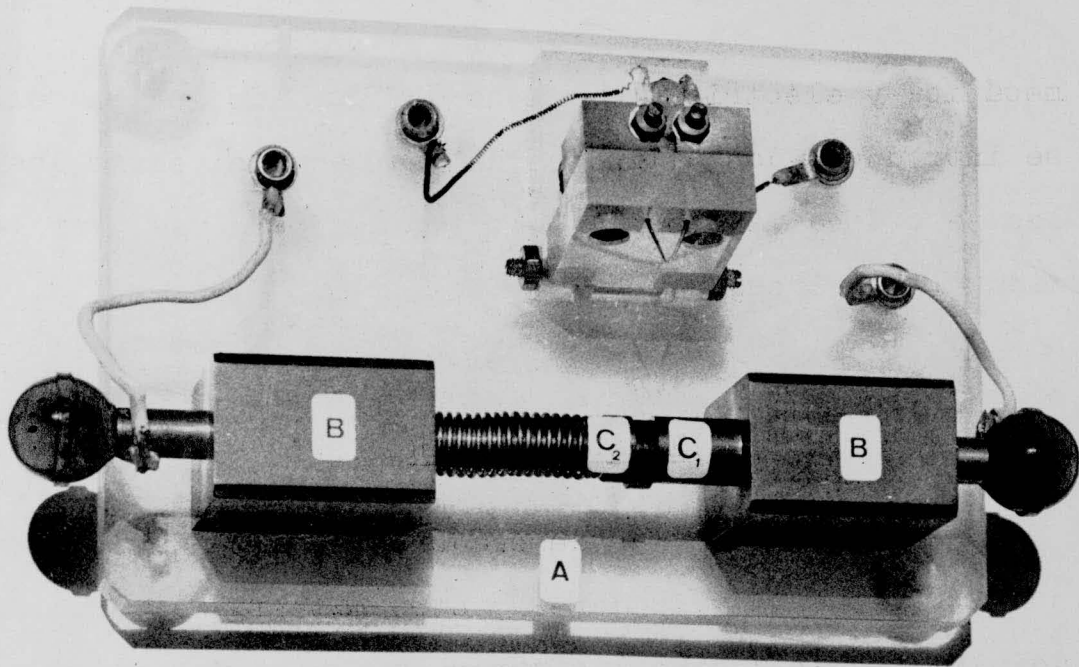


Figura 2-3

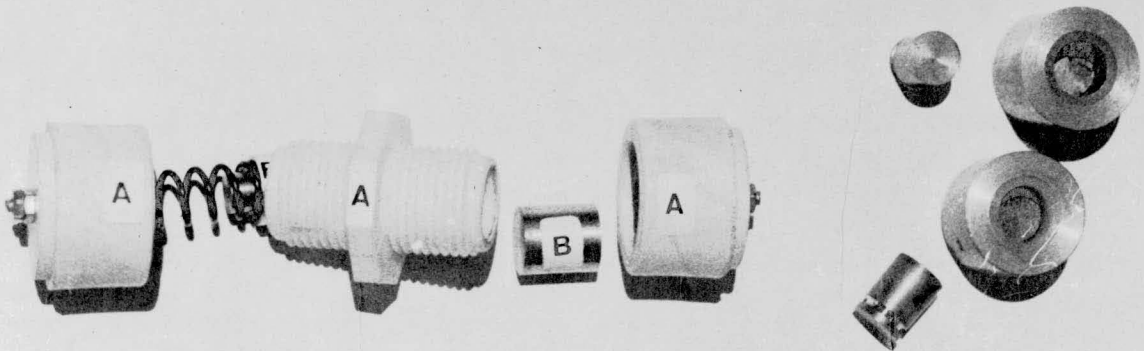


Figura 2-4

Figura 2-5

MÉTODOS EXPERIMENTALES

III.- MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.1.- PROCESO DE OXIDACION

Para la preparación de las diferentes muestras de ácido grafitico a partir de grafito mineralógico y artificial, hemos seguido el método de Staudenmaier (91)(88) con algunas modificaciones (25).

Las muestras de grafito se multizaron y se seleccionaron los tamaños de partículas entre 88 y 54 micras, que es el adecuado a nuestros propósitos, como ya hemos indicado anteriormente. Con este fin se colocaron diversas fracciones en una máquina de tamizar "Retac" 3D tipo LS10 nº 7521, provista de reloj eléctrico de regulación durante 20 minutos, recogiendo las fracciones comprendidas entre las mallas 70 y 350 de la norma DIN 1.171. Procuramos que la duración del tratamiento fuese idéntica en todos los casos y lo más breve posible, para evitar alteraciones de las muestras.

3.1.1.- MÉTODOS DE STAUDENMAIER

Se prepararon suspensiones de 10 gramos de grafi-

to en una mezcla de 350 cc de ácido sulfúrico concentrado y 180 cc de ácido nítrico fumante, agregando después 220 gr. de clorato potásico pulverizado a pequeñas dosis y a intervalos de tiempo determinados.

Los vasos que contenían los productos estaban sumergidos en un baño de hielo y agua y el sistema se mantiene en agitación continua al introducir el clorato potásico para prevenir elevaciones bruscas de temperatura.

Una vez sedimentada la suspensión, el producto obtenido se lava con las mismas cantidades de agua destilada, -unos cincuenta litros- hasta ausencia total de sulfatos. Al principio, los productos resultantes de la oxidación sedimentan con facilidad, pero en los lavados sucesivos se depositan de un modo más lento e incompleto. La suspensión adquiere caracter parcialmente coloidal y es necesario emplear una placa filtrante de pequeño diámetro de poros para continuar la purificación.

Realizadas todas las operaciones, los productos se someten a un secado previo exponiendolos a una débil corriente de aire a 40°C; se pulverizan y se vuelven a tamizar en las mismas condiciones y en el mismo aparato descrito anteriormente.

Tanto el proceso de lavado como el de deshidratación posterior de las muestras resultantes de la oxidación son muy lentos y su duración total suele ser de varios meses, dependiendo del grado de oxidación de las muestras.

3.1.2.- MODIFICACION DEL METODO DE STAUDENMAIER

En investigaciones anteriores se eligió, por ser el más conveniente para los objetivos propuestos, el método de oxidación de Staudenmaier. En general este procedimiento y el de Hummers (93) son los más utilizados en la preparación del ácido grafitico, ya que los dos conducen a idénticos resultados, aunque el segundo requiere solamente unas dos horas para completar el proceso de oxidación. No obstante, la mayor rapidez del procedimiento de Hummers, como nuestro trabajo está orientado al estudio de los productos de oxidación intermedia, seguimos el de Staudenmaier ya que, al ser mayor el intervalo de tiempo necesario para producir la transformación del grafito en ácido grafitico, es posible obtener, con buena reproductibilidad, compuestos parcialmente oxidados, como han indicado otros investigadores. Con el fin de hacer lo más elevada posible la reproductibilidad se mantuvieron las muestras, durante todo el tiempo que dura la oxidación de cada una de ellas con agitación continua, pa

ra lo cual fué necesario realizar un montaje especial que permitiera tal agitación, de forma adecuada.

Transcurrido el tiempo de oxidación la masa resul
tante se vierte en un vaso de 10 litros que contiene agua
destilada con hielo (preparado con agua destilada), a fin
de congelar la reacción. Una vez depositado el producto y
llevada a cabo la eliminación del líquido sobrenadante, se
pasa a un vaso de 2 litros, en donde se realizan sucesivos
lavados con agua destilada, hasta ausencia de sulfatos en
el líquido sobrenadante. El nº de lavados necesarios para
conseguir la ausencia de sulfatos ha sido mayor en las mues
tras más intensamente oxidadas; no obstante, a fin de homo
geneizar al máximo la preparación, se realizan entre 15 y
20 lavados en todos los casos.

Una vez desecadas, las muestras se molturan y ta
mizan en condiciones análogas a las que se utilizaron en
la preparación del grafito de partida y se almacenan en pe
sasustancias, mantenidos en desecadores con P_2O_5 , hasta pe
so constante. Conseguido esto, se mantuvieron en desecado
res en presencia de P_2O_5 , el cual era renovado todas las
semanas.

3.2.- MEDIDAS DE RESISTIVIDAD

Para la realización de las medidas de resistividad se ha elegido el método potenciométrico. La elección del método se ha llevado a cabo teniendo muy en cuenta, además de la rapidez y gran precisión con que se pueden realizar las mismas, las referencias bibliográficas acerca de las medidas de resistividad de carbones y grafitos en donde, salvo en los estudios realizados por Dutta (94) (95) aprovechando las corrientes de Foucault, todos los demás que hemos consultado, utilizan el método potenciométrico. Por otra parte, si se tiene en cuenta el amplio campo de medidas de resistencias que con él se puede cubrir, si se dispone de una gama amplia de patrones, se explica el que resulte ser el método más idóneo para este tipo de medidas.

3.2.1.- CONDICIONES EN QUE SE HAN REALIZADO LAS MEDIDAS DE RESISTIVIDAD

Como ya hemos indicado anteriormente (Ap. 1.5) las variables que intervienen en la determinación de la resistividad de una muestra pulverulenta son numerosas y en nuestro caso están incrementadas como se verá a lo largo de este apartado.

3.2.1.1.- Pastillas preparadas a alta presión

Una vez desecados los productos y preparadas las pastillas a elevada presión, utilizando la prensa A (Ap. 2.3.2) se sitúa la misma en el primer portamuestras preparado (Ap. 2.5 Figura 2-3) el cual se había introducido, previamente, en la cámara seca. Las medidas se realizaron sin utilizar las puntas de contacto.

De esta forma, se intenta determinar las condiciones previas de medidas según las técnicas usuales para otro tipo de sustancia problema, incluso de materiales pulverulentos. Dado el acentuado carácter higroscópico de las muestras no se logra la reproducibilidad mínima necesaria para determinar al tipo de error que influiría, en las medidas, puesto que las fluctuaciones de gran intervalo que se presentaban, enmascaraban las pequeñas fluctuaciones debidas a las medidas y los errores instrumentales. Puesto en claro que las fluctuaciones grandes provenían de las condiciones externas de la medida en relación a la muestra, se pasó a utilizar el segundo tipo de portamuestras (Figura - 2-4). En la Tabla 3-1, y para fines comparativos, se han recogido los resultados obtenidos que, si bien eran mejores que los obtenidos inicialmente no nos parecieron satisfactorios.

Con el fin de conocer más a fondo aquellos facto

TABLA 3-1

MEDIDAS DE LA RESISTIVIDAD DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACION DEL GRAFITO A ELEVADA PRESION (EXPERIENCIAS PREVIAS)[‡], en $\Omega \cdot \text{cm}$
 ((1) en $M\Omega \cdot \text{cm}$)

SERIE MINERALOGICA			
T. ataque (horas)	Presión $3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$		Presión $6 \times 10^3 \text{ kp} \cdot \text{cm}^{-2}$
	ρ_1	ρ_2	
24	4.32	61,1	9.5
48	18.0	23.7	45.0
72	23.0	64.6	22.8
96	69.3	128	105
120 (1)	> 1000	> 2000	> 2000
SERIE ARTIFICIAL			
24	16.2	2.13	21.4
48	27.2	30.6	28.2
72	600	329	503
96 (1)	> 2000	> 2000	> 2000
120 (1)	> 2000	> 2000	> 2000

(‡) Estas muestras fueron preparadas por el procedimiento Staudenmaier con agitación intermitente de la suspensión a lo largo del proceso de oxidación.

La ρ_1 corresponde a las muestras manipuladas en primer lugar.

La ρ_2 corresponde a las muestras ultimamente manipuladas.

res que pudieran influir ampliamente en la resistividad de las diferentes muestras, se realizaron nuevas medidas con el portamuestras primitivo, pero utilizando las puntas de contacto. De esta forma se intentaba soslayar el "efecto de contacto" producido entre los contactores del portamuestras y la base de las pastillas, ya que como es inherente a dos superficies, metálica y conglomerado de material pulverulento, no metálico, cabe esperar una asimetría de potencial ó en todo caso, introducir resistencias de contacto. En la Tabla 3-2 y también con fines comparativos, se han recogido los resultados de una serie de medidas realizadas por este procedimiento.

La realización de determinaciones de la resistividad en las más diversas condiciones experimentales utilizando la técnica últimamente descrita nos permitió establecer la influencia decisiva, en el resultado de las medidas de pequeñísimas cantidades de humedad, recogida por la superficie libre de las pastillas.

También se realizaron determinaciones modificando la intensidad de corriente que atravesaba la muestra, observándose que ésta ejercía una influencia en el valor de la resistencia, sobre todo cuando se trabajaba a intensidades muy bajas y con las muestras poco oxidadas.

TABLA 3-2

MEDIDAS DE LA RESISTIVIDAD DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACION DEL GRAFITO A ELEVADA PRESION (EXPERIENCIAS PREVIAS)* en $\Omega \times \text{cm}$

SERIE MINERALOGICA			
T. Ataque (horas)	Presión $3.10^3 \text{ Kg. cm}^{-2}$		Presión $6.10^3 \text{ Kg. cm}^{-2}$
	R_1	R_2	
24	0.044	0.044	2.84
48	3.24	1.33	6.42
72	15.3	19.7	14.7
96	26.0	80.7	137
120	--	--	--
SERIE ARTIFICIAL			
24	0.65	0.76	1.07
48	8.64	7.73	21.4
72	1.490	714	820
96	--	--	--
120	--	--	--

(*) Estas muestras fueron preparadas por el procedimiento de Staudenmaier con agitación intermitente de la suspensión a lo largo del proceso de oxidación.

La R_1 corresponde a las muestras manipuladas en primer lugar.

La R_2 corresponde a las muestras últimamente manipuladas.

Con el fin de llevar a cabo estas investigaciones hasta sus últimas consecuencias, se realizó una deshidratación exhaustiva de las pastillas hasta peso constante, situándolas en un desecador, a vacío, en presencia de P_2O_5 que se cambiaba todas las semanas, y manteniendo el conjunto a una temperatura de $20 \pm 1^\circ C$. El proceso de deshidratación tuvo una duración de tres meses.

En estas condiciones se pudo observar, al comprobar el ajuste de las puntas y su alineación con el microscopio, que las mismas habían resultado alteradas. Por tal motivo se realizaron las nuevas medidas utilizando el portamuestras primitivo pero sin emplear las puntas de contacto. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.3.

La alteración de las puntas de contacto nos llevó a pensar que las rugosidades observadas en las bases de las pastillas preparadas con la prensa A podría ser el resultado de una alteración de la superficie del acero en contacto con las mismas durante el proceso de preparación de los aglomerados. Este hecho pudo ser comprobado.

3.2.1.2.- Pastillas preparadas a baja presión

Como consecuencia de las observaciones descritas en el apartado anterior decidimos utilizar un tercer modelo

TABLA 3-3

MEDIDAS DE LA RESISTIVIDAD DE LOS PRODUCTOS DE LA OXIDACION DEL GRAFITO A ELEVADA PRESION (EXPERIENCIAS PREVIAS)* en $\Omega \times \text{cm}$

SERIE MINERALOGICA			
T. ataque (horas)	Presión $3 \times 10^6 \text{ Kg. cm}^{-2}$		Presión $6 \times 10^3 \text{ Kg. cm}^2$
	P_1	P_2	
24	1.7	8.9	2.9
48	6.7	9.9	2.9
72	57	110	83
96	430	590	980
120	--	--	--
SERIE ARTIFICIAL			
24	2.9	11	8.4
48	8.3	37	17
72	1.400	1.500	1.300
96	--	--	--
120	--	--	--

(*) Estas muestras fueron preparadas por el procedimiento de Staudenmaier con agitación intermitente de la suspensión a lo largo del proceso de oxidación.

La P_1 corresponde a las muestras manipuladas en primer lugar.

La P_2 corresponde a las muestras últimamente manipuladas.

de portamuestras (Figura 2.5) con el que se pudieran eliminar el mayor número posible de los inconvenientes encontrados anteriormente.

Con el fin de evitar la alteración de las superficies de contacto, los portamuestras se construyeron en bronce, con una camisa interior de material aislante, como ya se ha descrito en el Ap. 2.5, de forma tal que fueran de fácil manejo y que sirvieran simultáneamente como recinto para conservar el polvo y cilindro de la prensa, a fin de reducir al mínimo las manipulaciones en que se exponían las muestras a condiciones de humedad incontrolada. Las experiencias previas utilizando este tipo de portamuestras nos han permitido asegurar que las resistividades se producen en diferentes muestras de un mismo producto de oxidación, en distintos tiempos, siempre que la medida se llevara a cabo a la misma presión.

Establecidas las condiciones experimentales de medida, se optó por preparar una gama más amplia y homogénea de productos con diversos grados de oxidación a fin de lograr variaciones menos bruscas de la resistencia eléctrica, sobre todo en los productos de oxidación intermedia. Con el fin de lograr una mayor rapidez y homogeneidad en

la preparación de las muestras mantuvimos, durante todo el tiempo que dura la oxidación, una agitación continua de la suspensión formada por el grafito y la mezcla oxidante.

Una vez desecadas las muestras al aire y tamizadas entre las mallas 70 y 350 de la norma DIN, se mantuvieron los pesasustancias que contenían los diversos productos de oxidación en un desecador con P_2O_5 , que se cambia todas las semanas, hasta que dichos productos adquieren peso constante.

Una vez conseguida la constancia de peso, cada una de las muestras fué sometida a las siguientes manipulaciones. Se sacan del pesasustancias unos 0.3 gr. de polvo y se colocan en el portamuestras. Ambos, pesasustancias y portamuestras se pasan a un desecador de vacío que está conectado a una bomba rotativa la cual permite alcanzar un vacío de 10^{-3} Torr. El desecador con la muestra se mantiene conectado con otro desecador de vacío que contiene P_2O_5 a 10^{-3} Torr. De esta forma se puede renovar diariamente el P_2O_5 sin modificar la presión a que está sometida la muestra objeto de las medidas. El cambio de P_2O_5 se hace cerrando la llave que une los dos desecadores, y llenándolo con N_2 exento de humedad y CO_2 . De esta manera se mantiene la

muestra durante dos semanas a presión de 10^{-3} Torr. Para llevar la muestra al sistema de medida se llenan ambos de secadores con N_2 exento de humedad y CO_2 y se cierra con rapidez el pesasustancias y portamuestras.

Mientras se pesa el pesasustancias, el portamuestras cerrado se mantiene en otro desecador en que se desplaza el aire con una corriente de N_2 deshidratado, exento de CO_2 . De la misma manera, mientras se realizan las medidas de resistividad se mantiene el pesasustancias en las condiciones que hemos descrito.

Para llevar a cabo las medidas de resistividad en las muestras preparadas en estas condiciones (serie "H"), se coloca el portamuestras con las piezas de conexión adecuadas para realizar las medidas en el durómetro y se somete a la presión menor hasta que no se aprecia en el micrómetro variación de las dimensiones en 5 minutos. Establecido el grosor de la pastilla por dos lecturas idénticas con el micrómetro, con un intervalo de 5 minutos, se realiza la conexión eléctrica y las lecturas del potenciómetro se efectúan dos minutos después, a fin de asegurar la estabilidad en el circuito. Siempre que fué posible se trabajó con una intensidad de corriente de 5 miliamperios, valor a partir del cual la intensidad afectaba muy debilmente el

de la resistencia medida. Después de efectuar la medida, se desconecta el circuito y se aumenta la presión observándose todas las precauciones que se han descrito anteriormente.

Una vez recorrida toda la escala de presiones a que hemos trabajado, se homogeneizan nuevamente y se tamizan las muestras del portamuestras; el conjunto, portamuestras y pesasustancias con la muestra residual, fué sometido, durante cuatro semanas, al mismo proceso de desecación a vacío que se ha descrito, realizándose después nuevas medidas (Serie "S").

3.3.- MEDIDA DE LA DENSIDAD

3.3.1.- DENSIDAD EN BENCENO

Para la determinación de la densidad de los diversos productos de la oxidación en frío del grafito se ha seguido un método picnométrico utilizando como líquido de inmersión el benceno. Se ha elegido el benceno teniendo en cuenta que se trata de un líquido prácticamente apolar, que no altera el espaciado basal de las muestras (96)(97)(98), según se ha podido comprobar por difracción de rayos X.

Los líquidos polares, penetran entre las lamini

llas de este compuesto, modificando considerablemente la separación de las mismas (99)(100)(101)(102)(103) dando entonces valores para esta magnitud que no serían comparables con los obtenidos para la densidad aparente, de acuerdo con las condiciones en que nosotros hemos operado.

Para llevar a cabo las determinaciones se han utilizado dos picnómetros de 10 ml., de enrase capilar; una vez llenos de agua destilada o benceno, se trasladaron a una cámara que se conectó a vacío, hasta que no se observó desprendimiento de burbujas de aire en el seno del líquido, para evitar errores al pesarlos.

Se han realizado tres determinaciones de la densidad del grafito mineralógico, del grafito artificial y de sus series oxidadas correspondientes. Para ello, se introdujeron unos 300 mg. de cada producto en los picnómetros, agregando con rapidez unos 2 ml. de benceno para cubrir la superficie de las muestras y preservarla del contacto del aire. Seguidamente se efectuó la evacuación previa, a fin de facilitar la salida de los gases ocluidos; se llenaron completamente los picnómetros y, por último, se evacuaron de nuevo durante 15 minutos antes de enrasarlos definitivamente. Todas las experiencias se realizaron a la misma temperatura,

siendo ésta de $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Una vez finalizadas las operaciones anteriores se calcularon las densidades de los diferentes productos utilizando la fórmula usual.

3.3.2.- DENSIDAD APARENTE

Los valores de la densidad aparente de los distintos productos se han calculado teniendo en cuenta la masa de la muestra utilizada para llevar a cabo las medidas de la resistividad y el volumen ocupado por la misma, a las diferentes presiones a las que hemos operado. La determinación del espesor de las pastillas se realizó en la forma ya descrita en el Ap. 3.2.1.2.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1.- OXIDACION DEL GRAFITO

Se han obtenido un total de veinte compuestos oxidados, distribuidos en dos series de diez muestras cada una, utilizando el procedimiento de Staudenmaier con las modificaciones descritas en el Ap. 3.1.2. Cada una de ellas está formada por productos de un grado de oxidación diferente, obtenidos a partir de un mismo tipo de grafito: grafito mineralógico de Degussa, en un caso, y grafito artificial Siemens, en otro.

4.1.1.- NOMENCLATURA

Con objeto de evitar repeticiones a lo largo de exposición de datos experimentales y en capítulos sucesivos, hemos adoptado la nomenclatura que se expone en la Tabla 4.1.

Durante el proceso de obtención de las diversas muestras hemos comprobado que existen algunas diferencias entre la serie mineralógica y la artificial, por lo que creemos preferible tratar por separado las características más importantes en cada caso.

TABLA 4-1

NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS

SERIE MINERALOGICA	
M - Grafito Mineralógico de Degussa	
M-2	Muestra oxidada del grafito M con 2 h. de ataque
M-6	Muestra oxidada del grafito M con 6 h. de ataque
M-8	Muestra oxidada del grafito M con 8 h. de ataque
M-16	Muestra oxidada del grafito M con 16 h. de ataque
M-20	Muestra oxidada del grafito M con 20 h. de ataque
M-24	Muestra oxidada del grafito M con 24 h. de ataque
M-32	Muestra oxidada del grafito M con 32 h. de ataque
M-40	Muestra oxidada del grafito M con 40 h. de ataque
M-48	Muestra oxidada del grafito M con 48 h. de ataque
M-72	Muestra oxidada del grafito M con 72 h. de ataque

SERIE ARTIFICIAL	
A - Grafito Artificial de Siemens	
A-2	Muestra oxidada del grafito A con 2 h. de ataque
A-6	Muestra oxidada del grafito A con 6 h. de ataque
A-8	Muestra oxidada del grafito A con 8 h. de ataque
A-16	Muestra oxidada del grafito A con 16 h. de ataque
A-20	Muestra oxidada del grafito A con 20 h. de ataque
A-24	Muestra oxidada del grafito A con 24 h. de ataque
A-32	Muestra oxidada del grafito A con 32 h. de ataque
A-40	Muestra oxidada del grafito A con 40 h. de ataque
A-48	Muestra oxidada del grafito A con 48 h. de ataque
A-72	Muestra oxidada del grafito A con 72 h. de ataque

4.1.2.- SERIE MINERALOGICA

Las suspensiones de grafito en la mezcla nitrosulfúrica presentan un color negro que, a lo largo del primer día de ataque, va cambiando a azul oscuro. El color de la suspensión va tornándose verde en las suspensiones con tiempo de oxidación superior a 32 horas.

Las muestras con un tiempo de ataque inferior a 24 horas, cuando se diluyen en agua destilada a 0°C para congelar la reacción e iniciar los lavados, dan lugar a suspensiones de color negro, que se pueden decantar en unas horas. Las muestras más intensamente atacadas (M-40 a M-72) presentan una coloración verde.

En los lavados sucesivos, la sedimentación es cada vez más lenta y difícil de conseguir. Las muestras con más de 32 h de ataque adquieren carácter parcialmente coloidal, siendo necesaria una filtración a través de placas cuyo tamaño de poros está comprendido entre 20 y 40 micras. La mayoría de ellas forman membranas de ácido grafitico en la parte superior del sedimento sólido de la placa filtrante debido probablemente a que algunas de las láminas del mismo se unen entre sí para formar, en conjunto, una molécula gigante (104).

Las muestras con bajo tiempo de ataque oxidante pierden rápidamente la mayor parte del agua que retienen al secarlas en el aire, formándose grumos que se deshacen fácilmente. Por el contrario, las que se han sometido a tiempos de oxidación superior a 24 horas, tardan más en desecarse al aire y forman grumos de gran consistencia y difíciles de pulverizar.

Los productos secos no poseen el brillo característico del grafito. Las fracciones poco oxidadas son casi negras y las más intensamente atacadas tienen color marrón oscuro.

4.1.3.- SERIE ARTIFICIAL

Todas las suspensiones presentan, a lo largo del proceso de ataque, un color verde amarillento, poco acusado en las dos primeras (A-2, A-6), pero perceptible en las demás.

El proceso de lavado sigue una pauta muy parecida a la que muestra la serie mineralógica, si bien el depósito de las suspensiones es bastante más lento. El líquido sobrenadante nunca es totalmente transparente y no es posible conseguir la transparencia ni por filtración. A pesar de ve

rificarse la sedimentación de forma más lenta que en el caso anterior, transcurrido un cierto tiempo se aprecia nítidamente la interfase, aun en las muestras de tiempo de oxidación superior.

El secado de las muestras no da lugar a grumos, cuando están bien deshidratadas; estas muestras no presentan brillo y su color se aclara de forma paulatina a lo largo de la serie, al ir aumentando el número de horas de ataque.

4.2.- MEDIDA DE LA RESISTIVIDAD

Utilizando la técnica potenciométrica descrita en el Ap. 3.2 se han realizado las medidas de la resistividad de las distintas muestras en dos etapas diferentes como se describen a continuación.

4.2.1.- SERIE "H"

Tal como se describió en el Ap. 3.2.1.2 se llevaron a cabo las medidas de la resistencia eléctrica de las diferentes muestras. Los resultados de las medidas, a las distintas presiones a que hemos operado, así como las resistividades, determinadas a partir de las dimensiones de las pastillas, especificadas en la misma tabla, están recogidas

en las columnas 5 y 6 de las tablas 4-2 a 4-11 para la serie mineralógica y 4-12 a 4-21 para la artificial.

En la Fig. 4-1 se han representado los datos de resistividad correspondientes a la función $\log \rho = s \log p$ de acuerdo al criterio de Mrozowski y colaboradores (83).

4.2.2.- SERIE "S"

Una vez realizadas las medidas anteriormente señaladas, se homogeneizaron nuevamente las muestras, se tamizaron y colocaron de nuevo en el portamuestras. Después de mantenidas éstas en desecador con P_2O_5 al vacío durante cuatro semanas, como ya se ha descrito en el Ap. 3.2.1.2, se realizaron las medidas de resistividad de esta serie, cuyos resultados se recogen en las columnas 5ª y 6ª de las tablas 4.22 a 4.31 para la serie mineralógica y 4.32 a 4.41, para la artificial.

Como en el caso de la serie "H", en la Figura 4.2 se han representado, siguiendo el criterio de Mrozowski, los datos de resistividad correspondiente a la función $\lg \rho = s \lg p$.

TABLA 4 - 2

=====

Muestra M-2-H

Peso: 0,1983 grs

Superficie de la base: 0,946 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	2,001	0,189	1,05	0,227	1,07
33	1,410	0,133	1,49	0,05	0,32
66	1,141	0,108	1,84	0,040	0,33
105	1,003	0,095	2,10	0,036	0,34
132	0,952	0,090	2,21	0,039	0,39
160	0,913	0,086	2,30	0,038	0,39

TABLA 4 - 3
 =====

Muestra M-6-H

Peso: 0,1533 grs

Superficie de la base: 0,943 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	1,679	0,158	0,97	0,332	1,06
33	-	-	-	-	-
66	-	-	-	-	-
105	-	-	-	-	-
132	-	-	-	-	-
160	1,017	0,096	1,59	0,046	0,084

TABLA 4 - 4
 =====

Muestra M-8-H

Peso: 0,3221 grs

Superficie de la base: 0,943 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,152	0,391	0,82	4,1	9,3
33	3,212	0,303	1,06	1,35	4,0
66	2,768	0,261	1,23	0,73	2,49
105	2,559	0,241	1,34	0,43	1,6
132	2,459	0,232	1,39	0,41	1,6
160	2,389	0,225	1,43	0,35	1,4

TABLA 4 - 5
 =====

Muestra M-15-H

Peso: 0,2219 grs

Superficie de la base: 0,941 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	3,499	0,329	0,67	3,4	9,1
33	2,630	0,247	0,90	1,06	3,8
66	2,251	0,212	1,05	0,58	2,43
105	2,071	0,195	1,14	0,43	1,95
132	1,989	0,187	1,19	0,36	1,70
160	1,929	0,182	1,22	0,319	1,56

TABLA 4-6
 =====

Muestra M-20-H

Peso: 0,3473 grs

Superficie de la base: 0,934 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,750	0,444	0,78	$3,4 \times 10^6$	7×10^6
33	3,870	0,361	0,96	$1,7 \times 10^6$	$4,1 \times 10^6$
66	3.470	0,324	1,07	$1,0 \times 10^6$	$2,6 \times 10^6$
105	3,242	0,303	1,15	$0,7 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$
132	3,138	0,293	1,19	$0,64 \times 10^6$	$1,9 \times 10^6$
160	3,068	0,287	1,21	$0,56 \times 10^6$	$1,7 \times 10^6$

- 08 -

TABLA 4 - 7
 =====

Muestra M-24-H

Peso: 0,3498 grs

Superficie de la base: 0,943 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,393	0,414	0,84	0,35 x 10 ³	0,75 x 10 ³
33	3,563	0,336	1,04	64	0,17 x 10 ³
66	3,193	0,301	1,16	31	9 x 10 ¹
105	2,942	0,277	1,26	17	55
132	2,837	0,268	1,31	13,3	44
160	2,761	0,260	1,35	11,1	38

TABLA 4 - 8

=====

Muestra M-32-H

Peso: 0,2295 grs

Superficie de la base: 0,944 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	2,799	0,264	0,87	29 x 10 ⁶	10 x 10 ⁷
33	2,229	0,210	1,09	4,3x10 ⁶	1,8x10 ⁷
66	1,962	0,185	1,24	7 x 10 ⁶	3,4x10 ⁷
105	1,807	0,171	1,34	3,7x10 ⁶	1,9x10 ⁷
132	1,741	0,164	1,40	3,3x10 ⁶	1,8x10 ⁷
160	1,694	0,160	1,43	2,07x10 ⁶	1,2x10 ⁷

TABLA 4 - 9

=====

Muestra M-40-H

Peso: 0,3606 grs

Superficie de la base: 0,945 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,220	0,399	0,90	11 x 10 ⁶	24 x 10 ⁶
33	3,770	0,356	1,01	6 x 10 ⁶	14 x 10 ⁶
66	3,461	0,327	1,10	3,0x10 ⁶	8 x 10 ⁶
105	3,261	0,308	1,17	1,9x10 ⁶	6 x 10 ⁶
132	3,171	0,300	1,20	1,8x10 ⁶	6 x 10 ⁶
160	3,091	0,292	1,23	1,6x10 ⁶	5 x 10 ⁶

TABLA 4-10
 =====

Muestra M-48-H

Peso: 0,2225 grs

Superficie de la base: 0,945 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	2,826	0,267	0,83	13 x 10 ⁶	43 x 10 ⁶
33	2,073	0,196	1,14	6 x 10 ⁶	28 x 10 ⁶
66	1,726	0,163	1,37	2,5x10 ⁶	14 x 10 ⁶
105	1,529	0,145	1,53	2,4x10 ⁶	15 x 10 ⁶
132	1,443	0,136	1,64	2,1x10 ⁶	14 x 10 ⁶
160	1,362	0,129	1,72	1,9x10 ⁶	14 x 10 ⁶

TABLA 4 - 11
=====

Muestra M-72-H

Peso: 0,1777 grs

Superficie de la base: 0,944 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	2,091	0,197	0,90	11 x 10 ⁶	5 x 10 ⁷
33	1,592	0,150	1,18	13 x 10 ⁶	8 x 10 ⁷
66	1,392	0,131	1,36	3,4x10 ⁶	2,3x10 ⁷
105	1,242	0,117	1,52	2,7x10 ⁶	2,1x10 ⁷
132	1,180	0,111	1,60	3,2x10 ⁶	2,5x10 ⁷
160	1,143	0,108	1,65	3,0x10 ⁶	2,5x10 ⁷

TABLA 4-12
 =====

Muestra A-2-H

Peso: 0,3002 grs.

Superficie de la base: 0,945 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,183	0,395	0,86	0,50	1,13
33	3,602	0,340	0,88	0,169	0,44
66	3,060	0,289	1,04	0,093	0,287
105	2,735	0,259	1,16	0,062	0,214
132	2,604	0,246	1,22	0,052	0,189
160	2,481	0,234	1,28	0,044	0,168

TABLA 4 - 13
 =====

Muestra A-6-H

Peso: 0,3004 grs

Superficie de la base: 0,936 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,738	0,444	0,68	7,6	15,0
33	4,160	0,389	0,77	2,32	5,22
66	3,605	0,337	0,89	1,20	3,12
105	3,209	0,300	1,00	0,78	2,27
132	3,060	0,286	1,05	0,66	2,02
160	2,941	0,275	1,09	0,57	1,81

TABLA 4 - 14

=====

Muestra A-8-H

Peso: 0,3005 grs

Superficie de la base: 0,942 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,661	0,439	0,68	0,74	1,50
33	4,081	0,384	0,78	0,25	0,6
66	3,524	0,332	0,91	0,15	0,40
105	3,142	0,296	1,02	0,10	0,30
132	2,992	0,282	1,07	0,08	0,25
160	2,881	0,271	1,11	0,07	0,23

1
88
1

TABLA 4-15
=====

Muestra A-16-H

Peso: 0,3006 grs

Superficie de la base: 0,938 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	5,083	0,477	0,63	3,4	6,3
33	4,436	0,416	0,72	1,24	2,6
66	3,831	0,399	0,84	0m75	1,84
105	3,466	0,325	0,92	0,51	1,38
132	3,291	0,309	0,97	0,45	1,28
160	3,171	0,297	1,01	0,39	1,15

TABLA 4 -16
 =====

Muestra A-20-H

Peso: 0,3000 grs

Superficie de la base: 0,945 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,240	0,401	0,75	5 x 10 ⁶	11 x 10 ⁶
33	3,590	0,339	0,88	2,0x10 ⁶	5 x 10 ⁶
66	3,126	0,295	1,02	1,4x10 ⁶	4 x 10 ⁶
105	2,861	0,270	1,11	1,1x10 ⁶	4 x 10 ⁶
132	2,740	0,259	1,16	0,9x10 ⁶	3 x 10 ⁶
160	2,660	0,251	1,20	0,7x10 ⁶	2,5x10 ⁶

TABLA 4 - 17
 =====

Muestra A-24-H

Peso: 0,3002 grs

Superficie de la base: 0,932 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,443	0,414	0,73	53	111
33	3,803	0,354	0,85	10,7	26
66	3,234	0,301	1,00	5,0	14,4
105	2,880	0,268	1,12	3,0	9,7
132	2,751	0,256	1,17	2,5	8,5
160	2,643	0,246	1,22	2,1	7,4

TABLA 4 -18

=====

Muestra A-32-H

Peso: 0,3003 grs

Superficie de la base: 0,939 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,406	0,414	0,73	4 x 10 ⁶	9 x 10 ⁶
33	3,693	0,347	0,87	1,3x10 ⁶	3,3x10 ⁶
66	3,182	0,299	1,00	0,8x10 ⁶	2,4x10 ⁶
105	2,944	0,276	1,09	0,7x10 ⁶	2,2x10 ⁶
132	2,794	0,262	1,15	0,6x10 ⁶	2,0x10 ⁶
160	2,686	0,252	1,19	0,6x10 ⁶	2,1x10 ⁶

TABLA 4 - 19
 =====

Muestra A-40-H

Peso: 0,3002 grs

Superficie de la base: 0,943 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,601	0,434	0,69	10 x 10 ⁶	21 x 10 ⁶
33	3,906	0,369	0,81	1,9x10 ⁶	4,6x10 ⁶
66	3.420	0,323	0,93	1,2x10 ⁶	3,3x10 ⁶
105	3.090	0,291	1,03	1,3x10 ⁶	4 x 10 ⁶
132	2,970	0,280	1,07	0,9x10 ⁶	2,9x10 ⁶
160	2,863	0,270	1,11	0,7x10 ⁶	2,3x10 ⁶

TABLA 4 - 20
 =====

Muestra A-48-H

Peso: 0,3000 grs

Superficie de la base: 0,945 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,311	0,407	0,74	9 x 10 ⁶	20 x 10 ⁶
33	3,580	0,338	0,89	2,8x10 ⁶	7 x 10 ⁶
66	3,101	0,293	1,02	1,6x10 ⁶	5 x 10 ⁶
105	2,794	0,264	1,14	1,3x10 ⁶	4 x 10 ⁶
132	2,661	0,251	1,20	1,2x10 ⁶	4 x 10 ⁶
160	2,551	0,241	1,24	1,0x10 ⁶	3,7x10 ⁶

TABLA 4 - 21
 =====

Muestra A-72-H

Peso: 0,3002 grs

Superficie de la base: 0,932 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4.282	0.399	0,75	2,1 x 10 ⁶	4,6 x 10 ⁶
33	3.605	0,336	0,89	1,2 x 10 ⁶	3,1 x 10 ⁶
66	3.144	0,293	1,02	0,5 x 10 ⁶	1,5 x 10 ⁶
105	2,826	0,263	1,14	0,4 x 10 ⁶	1,3 x 10 ⁶
132	2,696	0,251	1,20	0,4 x 10 ⁶	1,4 x 10 ⁶
160	2,590	0,241	1,25	0,4 x 10 ⁶	1,4 x 10 ⁶

TABLA 4 - 22

=====

Muestra M-2-H

Peso: 0,157 grs

Superficie de la base: 0,946 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	1,779	0,168	1,17	0,028	0,15
33	1,208	0,114	1,73	0,022	0,17
66	1,051	0,099	1,98	0,018	0,16
105	0,955	0,090	2,19	0,017	0,17
132	0,903	0,085	2,31	0,015	0,16
160	0,860	0,081	2,42	0,01	0,1

TABLA 4 - 23

=====

Muestra M-6-5

Peso: 0,152 grs

Superficie de la base: 0,943 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	1,550	0,146	1,04	0,122	1,55
33	1,238	0,117	1,30	0,83	0,63
66	1,090	0,103	1,48	0,063	0,54
105	1,001	0,094	1,61	0,053	0,50
132	0,942	0,089	1,72	0,036	0,36
160	0,914	0,086	1,77	0,035	0,36

TABLA 4 - 24
 =====

Muestra M-8-S

Peso: 0,319 grs

Superficie de la base: 0,943 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	3,673	0,346	0,92	4,1	10,5
33	2,973	0,280	1,14	1,90	6,0
66	2,645	0,249	1,28	1,14	4,1
105	2,410	0,227	1,41	0,80	3,13
132	2,333	0,220	1,45	0,71	2,87
160	2,262	0,213	1,50	0,62	2,59

TABLA 4 - 25
 =====

Muestra m-16-S

Peso: 0,220 grs

Superficie de la base: 0,941 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	2,908	0,274	0,80	4,5	14,6
33	2,272	0,214	1,03	1,89	7,8
66	2,030	0,191	1,15	1,29	6,0
105	1,870	0,176	1,25	0,91	4,6
132	1,806	0,170	1,29	0,81	4,2
160	1,760	0,166	1,33	0,76	4,1

TABLA 4 - 26

=====

Muestra M-20-S

Peso: 0,341 grs

Superficie de la base: 0,934 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,244	0,396	0,86	13 x 10 ⁶	3 x 10 ⁷
33	3,400	0,318	1,07	7 x 10 ⁶	2 x 10 ⁷
66	3,016	0,282	1,21	3 x 10 ⁶	0,9 x 10 ⁷
105	2,806	0,262	1,30	3 x 10 ⁶	1 x 10 ⁷
132	2,706	0,253	1,35	2 x 10 ⁶	0,7 x 10 ⁷
160	2,624	0,245	1,39	1,9x10 ⁶	0,7 x 10 ⁷

TABLA 4 - 27
 =====

Muestra M-24-H

Peso: 0,343 grs

Superficie de la base: 0,943 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,088	0,386	0,89	0,36 x 10 ³	0,83 x 10 ³
33	3,322	0,314	1,10	72	204
66	2,968	0,280	1,23	32	102
105	2,758	0,260	1,33	19,9	68
132	2,632	0,248	1,39	13,3	48
160	2,600	0,245	1,41	12,8	46

TABLA 4 - 28

=====

Muestra M-32-S

Peso: 0,220 grs

Superficie de la base: 0,944 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	2,563	0,242	0,91	22 x 10 ⁶	8 x 10 ⁷
33	2,059	0,194	1,13	11 x 10 ⁶	5 x 10 ⁷
66	1,843	0,174	1,26	6 x 10 ⁶	3 x 10 ⁷
105	1,675	0,158	1,39	5 x 10 ⁶	3 x 10 ⁷
132	1,621	0,153	1,44	4 x 10 ⁶	2 x 10 ⁷
160	1,559	0,147	1,50	4 x 10 ⁶	2 x 10 ⁷

TABLA 4 - 29

=====

Muestra M-40-S

Peso: 0,353 grs

Superficie de la base: 0,945 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	3,982	0,376	0,94	24 x 10 ⁶	6 x 10 ⁷
33	3,306	0,312	1,13	9 x 10 ⁶	3 x 10 ⁷
66	2,986	0,282	1,25	5 x 10 ⁶	1,6 x 10 ⁷
105	2,808	0,265	1,33	5 x 10 ⁶	1,7 x 10 ⁷
132	2,692	0,254	1,39	3,9 x 10 ⁶	1,4 x 10 ⁷
160	2,626	0,248	1,42	3 x 10 ⁶	1,1 x 10 ⁷

TABLA 4 - 30

=====

Muestra M-48-S

Peso: 0,218 grs

Superficie de la base: 0,945 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	2,759	0,261	0,84	5 x 10 ⁷	17 x 10 ⁷
33	2,135	0,202	1,08	2 x 10 ⁷	9 x 10 ⁷
66	1,839	0,174	1,25	11 x 10 ⁶	6 x 10 ⁷
105	1,643	0,155	1,41	10 x 10 ⁶	6 x 10 ⁷
132	1,569	0,148	1,47	6 x 10 ⁶	4 x 10 ⁷
160	1,507	0,142	1,54	5 x 10 ⁶	3 x 10 ⁷

TABLA 4 - 31
 =====

Muestra M-72-S

Peso: 0,175 grs

Superficie de la base: 0,944 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios .cm)
11	1,984	0,187	0,94	4 x 10 ⁷	2 x 10 ⁸
33	1,452	0,137	1,28	4 x 10 ⁷	3 x 10 ⁸
66	1,249	0,118	1,48	1,7x10 ⁷	1,3x10 ⁸
105	1,123	0,106	1,65	8 x 10 ⁶	0,7x10 ⁸
132	1,053	0,099	1,77	9 x 10 ⁶	0,8x10 ⁸
160	1,019	0,096	1,82	8 x 10 ⁶	0,7x10 ⁸

TABLA 4 - 32

=====

Muestra A-2-5

Peso: 0,299 grs

Superficie de la base: 0,945 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	3,962	0,374	0,80	0,64	1,53
33	3.305	0,312	0,96	0,277	0,79
66	2,956	0,279	1,07	0,157	0,50
105	2,705	0,256	1,17	0,107	0,37
132	2,596	0,245	1,22	0,082	0,299
160	2,502	0,236	1,27	0,079	0,299

TABLA 4 - 33
 =====

Muestra A-6-S

Peso: 0,297 grs

Superficie de la base: 0,936 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,406	0,412	0,72	16,0	34
33	3,732	0,349	0,85	5,5	13,8
66	3.306	0,309	0,96	2,95	8,3
105	3.036	0,284	1,05	2,14	6,6
132	2,900	0,271	1,10	1,81	5,8
160	2,793	0,261	1,14	1,57	5,3

TABLA 4 - 34
 =====

Muestra A-8-5

Peso: 0,299 grs

Superficie de la base: 0,942 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,350	0,409	0,73	1,14	2,5
33	3,697	0,348	0,86	0,57	1,5
66	3,274	0,308	0,97	0,37	1,07
105	2,987	0,281	1,06	0,29	0,9
132	2,857	0,269	1,11	0,25	0,8
160	2,754	0,259	1,15	0,23	0,8

TABLA 4 - 35
 =====

Muestra A-16-S

Peso: 0,298 grs

Superficie de la base: 0,938 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios .cm)
11	4,683	0,439	0,69	7,7	15,4
33	3,928	0,368	0,81	3,22	7,7
66	3,478	0,326	0,91	1,78	4,8
105	3,165	0,297	1,00	1,21	3,6
132	3,031	0,284	1,05	1,03	3,2
160	2,922	0,274	1,09	0,91	2,9

TABLA 4 - 36

=====

Muestra A-20-S

Peso: 0,292 gra

Superficie de la base: 0,945 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	3,978	0,376	0,78	42 x 10 ⁶	10 x 10 ⁷
33	3,313	0,313	0,93	17,3x10 ⁶	4,9 x 10 ⁷
66	2,914	0,275	1,06	8,7x10 ⁶	2,8 x 10 ⁷
105	2,656	0,251	1,16	5,8x10 ⁶	2,1x 10 ⁷
132	2,533	0,239	1,22	4,9x10 ⁶	1,83x10 ⁷
160	2,426	0,229	1,28	3,9x10 ⁶	1,52x10 ⁷

TABLA 4x 37
 =====

Muestra A-24-5

Peso: 0,297 grs

Superficie de la base: 0,932 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,006	0,373	0,80	30,7	72
33	3,315	0,309	0,96	7,01	19,7
66	2,921	0,272	1,09	3,30	10,5
105	2,644	0,246	1,21	2,05	7,2
132	2,514	0,234	1,27	1,62	6,0
160	2,414	0,225	1,32	1,38	5,3

TABLA 4 - 38

=====

Muestra A-32-5

Peso: 0,295 grs

Superficie de la base: 0,939 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	3,983	0,374	0,79	33 x 10 ⁶	8 x 10 ⁷
33	3,318	0,312	0,95	12 x 10 ⁶	3 x 10 ⁷
4 66	2,947	0,277	1,06	6 x 10 ⁶	1,9x10 ⁷
105	2,687	0,252	1,17	5,7x10 ⁶	2,0x10 ⁷
132	2,535	0,238	1,24	4,0x10 ⁶	1,5x10 ⁷
160	2,466	0,232	1,27	3 x 10 ⁶	1,1x10 ⁷

TABLA 4 - 39
 =====

Muestra A-40-S

Peso: 0,293 grs

Superficie de la base: 0,943 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	4,128	0,389	0,75	9 x 10 ⁷	20 x 10 ⁷
33	3,467	0,327	0,90	13 x 10 ⁶	4 x 10 ⁷
66	3,074	0,290	1,01	7 x 10 ⁶	2,1 x 10 ⁷
105	2,793	0,263	1,11	4 x 10 ⁶	1,4 x 10 ⁷
132	2,666	0,251	1,17	3,6x10 ⁶	1,3 x 10 ⁷
160	2,549	0,240	1,22	3,2x10 ⁶	1,18x10 ⁷

TABLA 4 - 40

=====

Muestra A-48-S

Peso: 0,295 grs

Superficie de la base: 0,945 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	3,855	0,364	0,81	6 x 10 ⁷	15 x 10 ⁷
33	3,147	0,297	0,99	3 x 10 ⁷	9 x 10 ⁷
66	2,763	0,261	1,13	1,7x10 ⁷	6 x 10 ⁷
105	2,487	0,235	1,26	1,1x10 ⁷	4 x 10 ⁷
132	2,311	0,218	1,35	1,0x10 ⁷	4 x 10 ⁷
160	2,267	0,214	1,38	0,8x10 ⁷	3 x 10 ⁷

TABLA 4 - 41
 =====

Muestra A-72-S

Peso: 0,295 grs

Superficie de la base: 0,932 cm²

Presión (At. tec)	Espesor (mm)	Volumen (cm ³)	D aparente (gr/cm ³)	Resistencia (ohmios)	Resistividad (ohmios.cm)
11	3,833	0,357	0,83	17 x 10 ⁶	4 x 10 ⁷
33	3,168	0,295	1,00	8 x 10 ⁶	2,4x10 ⁷
66	2,846	0,265	1,11	7 x 10 ⁶	2,3x10 ⁷
105	2,567	0,239	1,23	4 x 10 ⁶	1,5x10 ⁷
132	2,440	0,227	1,30	2,6x10 ⁶	1,0x10 ⁷
160	2,333	0,217	1,36	1,8x10 ⁶	0,7x10 ⁷

4.3.- DENSIDAD

4.3.1.- DENSIDAD EN BENCENO

En la Tabla 4.42 se dan los valores medios de las densidades del grafito mineralógico y del artificial, obtenidos por nosotros, así como los de los diferentes productos de oxidación preparados a partir de cada uno de ellos. Dichos valores corresponden a la media de tres determinaciones realizadas en la forma que se describió en el Ap.3.3.1. utilizando el polvo contenido en los pesasustancias en las condiciones de máxima deshidratación.

TABLA 4-42

SERIE MINERALOGICA		SERIE ARTIFICIAL	
Muestra	Densidad g/c.c.	Muestra	Densidad g/c.c.
Grafito Degussa	2.22	Grafito Siemens	2.22
M - 2	1.93	A - 2	2.15
M - 6	1.62	A - 6	2.09
M - 8	1.99	A - 8	2.03
M - 16	1.95	A - 16	2.08
M - 20	2.23	A - 20	1.93
M - 24	2.20	A - 24	1.94
M - 32	1.92	A - 32	2.01
M - 40	2.08	A - 40	2.01
M - 48	2.14	A - 48	1.96
M - 72	1.96	A - 72	2.01

4.3.2.- DENSIDAD APARENTE

En la columna 4ª de las Tablas 4-2 a 4-41 se encuentran los valores de la densidad aparente de los productos de la oxidación de ambos tipos de grafito a las presiones que hemos operado y con los dos contenidos de humedad diferentes en que se llevaron a cabo las determinaciones. Las Figuras 4.3 y 4.4 recopilan dichos datos. En ellos se ha representado el valor de la densidad aparente de cada muestra en función de la presión a que fué medida.

Con fines comparativos se han representado las variaciones, tanto de la densidad en benceno como de la densidad aparente, correspondiente ésta última a las medidas efectuadas a la presión más elevada, es decir, a 160 Kg.cm^{-2} en función del tiempo de ataque oxidante. La Figura 4-5 corresponde a la serie mineralógica y la Figura 4-6, a la artificial.

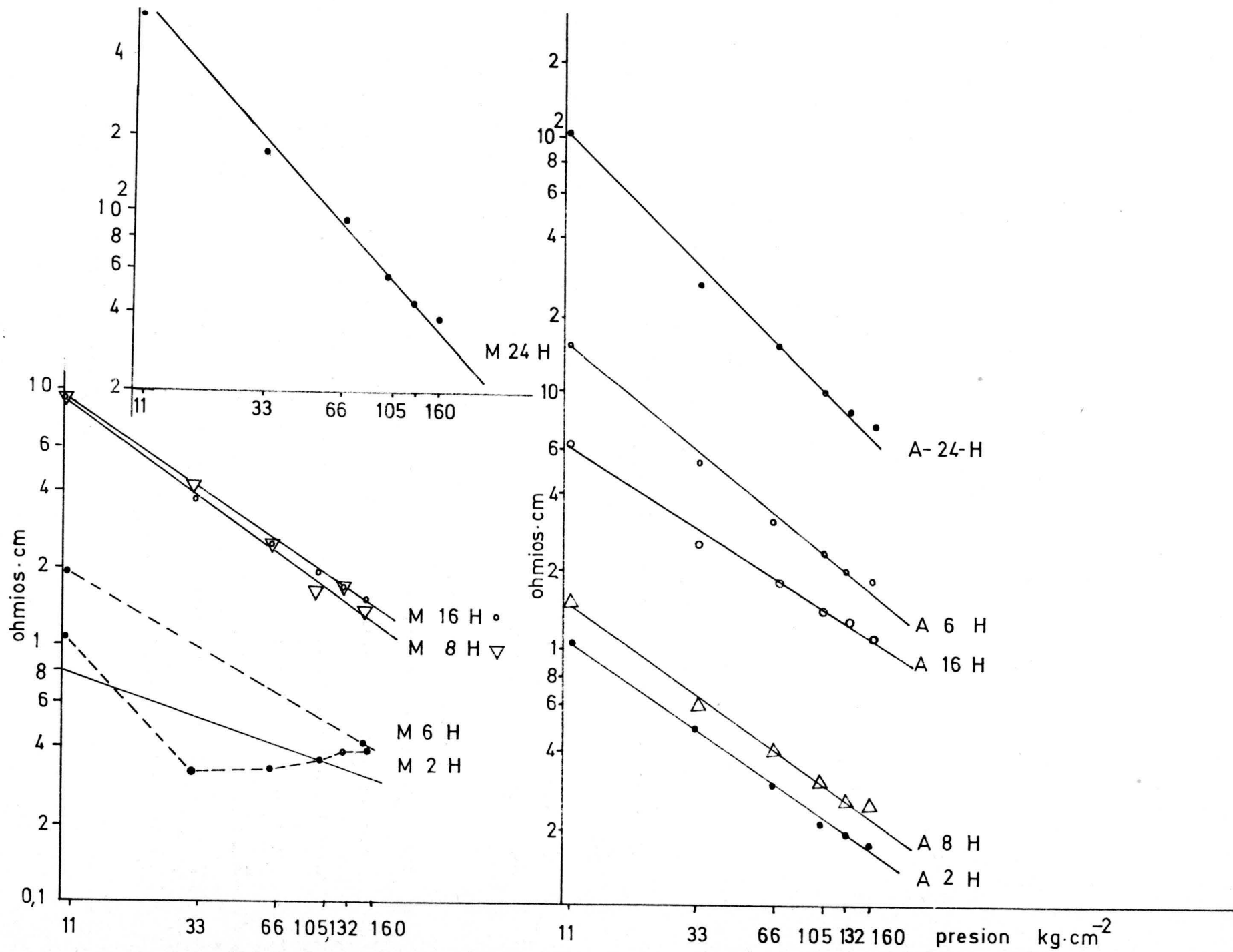
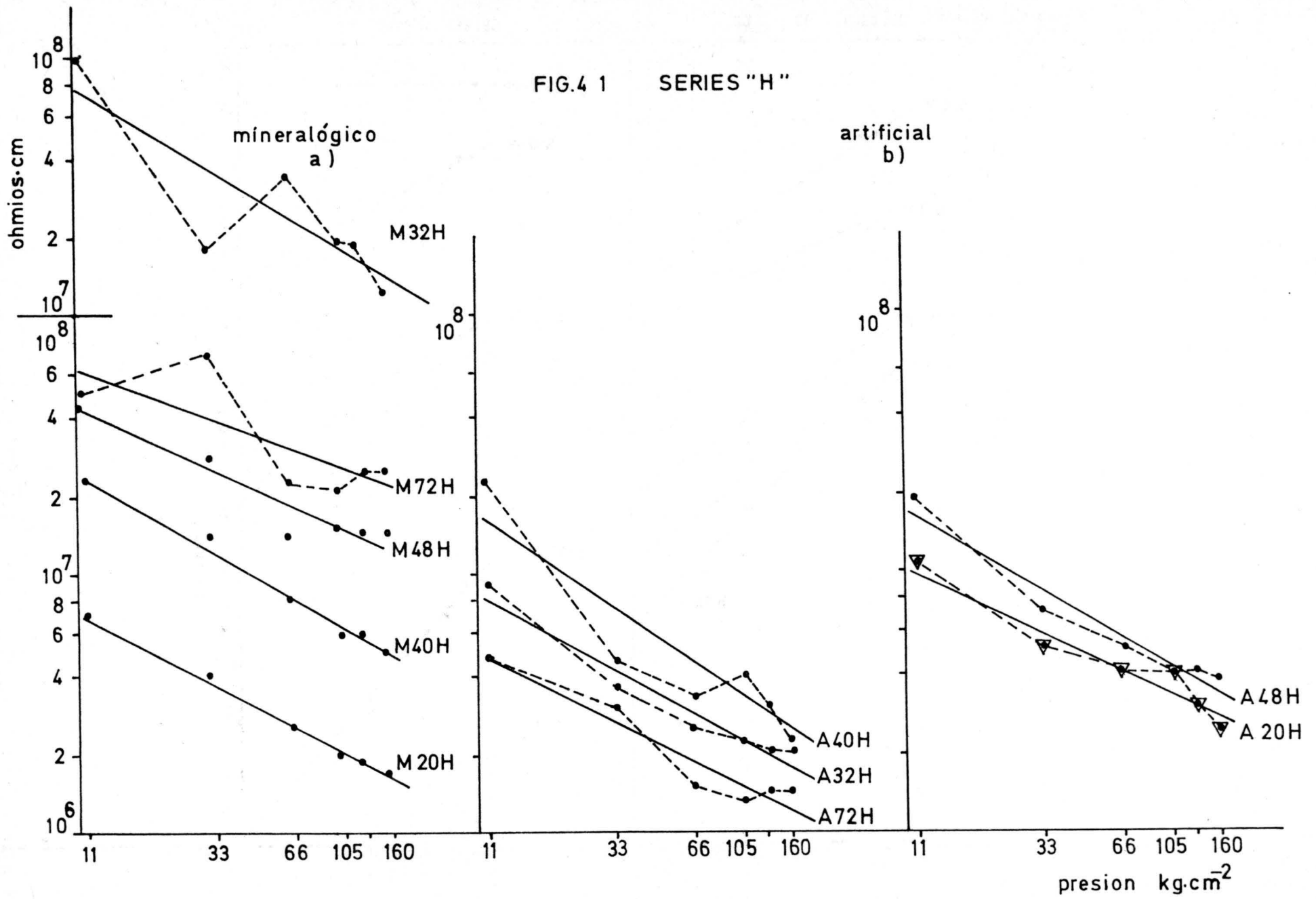


FIG.4 1 SERIES "H"



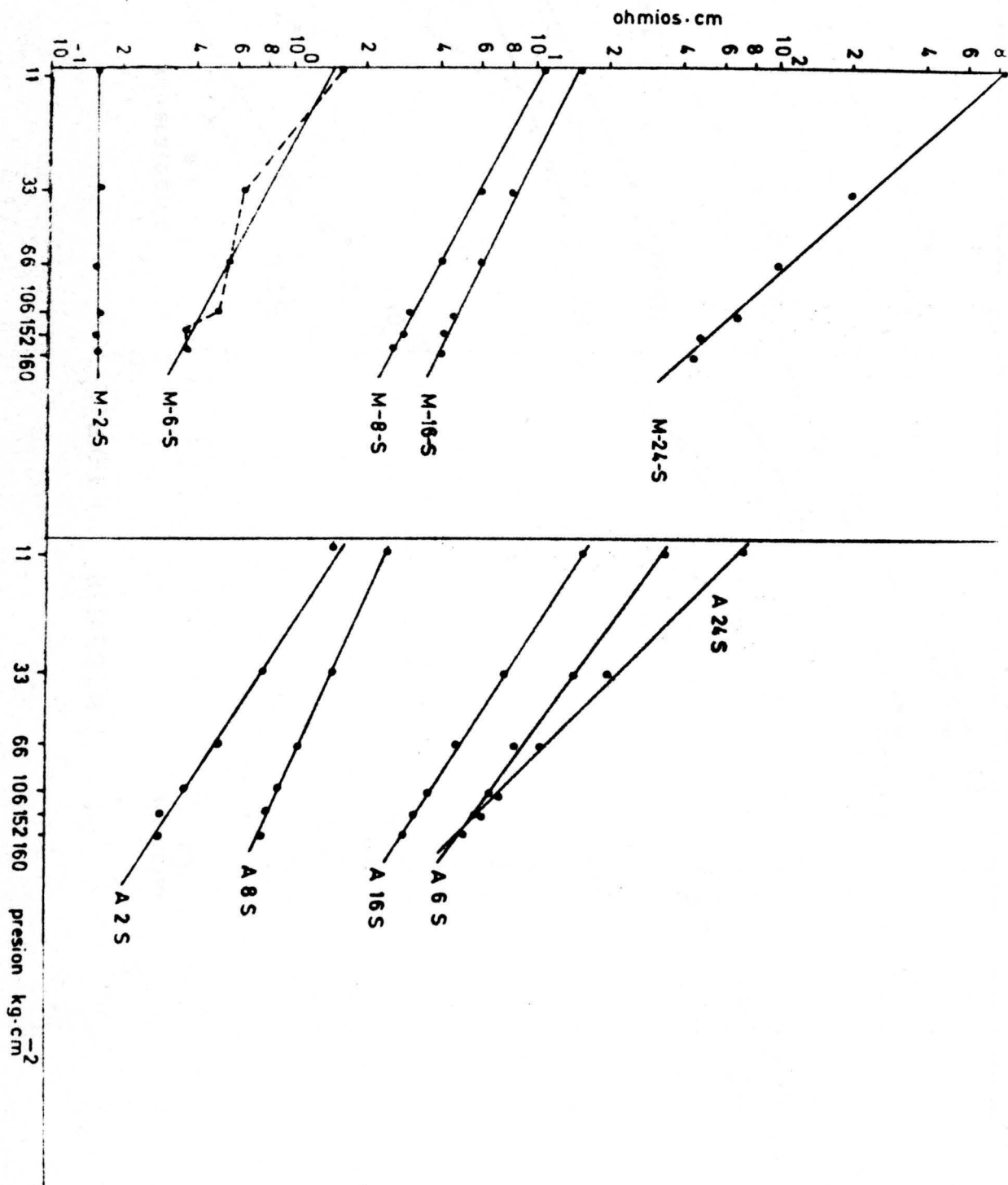
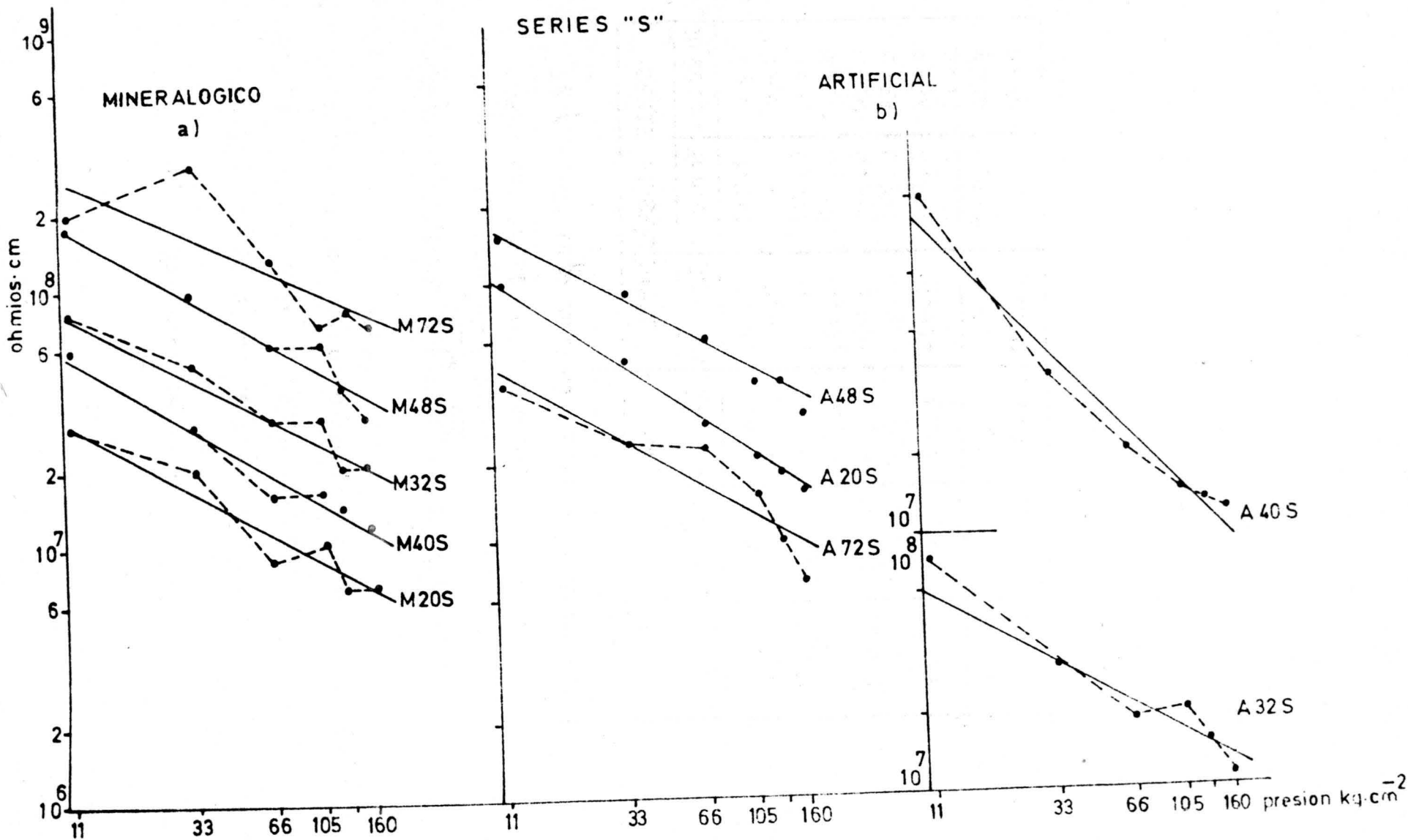


FIG. 4-2

SERIES "S"



Figuras 4-1 y 4-2

Las rectas de estas Figuras se han ajustado siguiendo el método de los mínimos cuadrados y los correspondientes coeficientes de correlación están resumidos en la Tabla 4-43.

TABLA 4-43

COEFICIENTES DE CORRELACION DE LA FUNCION
 $\lg p = S \lg p$ PARA LAS DISTINTAS MUESTRAS

SERIE MINERALOGICA			SERIE ARTIFICIAL		
Muestra	Serie H	Serie S	Muestra	Serie H	Serie S
M-2	0.744	0.148	A-2	0.998	0.995
M-6	-	0.975	A-6	0.990	0.985
M-8	0.997	0.991	A-8	0.998	0.990
M-16	0.988	0.987	A-16	0.989	0.991
M-20	0.925	0.931	A-20	0.908	0.944
M-24	0.985	0.984	A-24	0.985	0.990
M-32	0.809	0.932	A-32	0.905	0.930
M-40	0.955	0.928	A-40	0.882	0.953
M-48	0.888	0.917	A-48	0.945	0.945
M-72	0.650	0.770	A-72	0.878	0.880

FIG.4-3 VARIACION DE LA DENSIDAD APARENTE CON LA PRESION

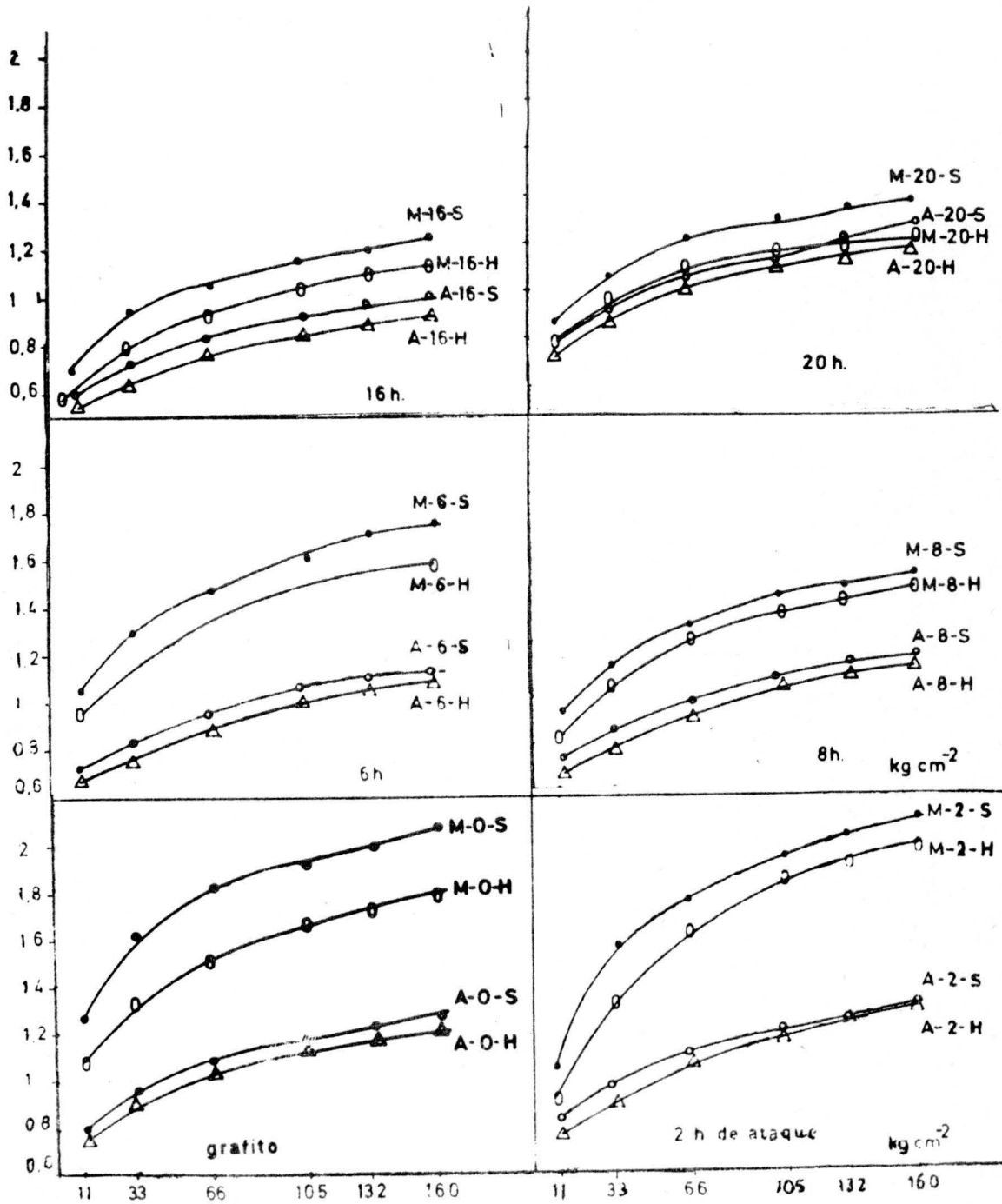


FIG. 4-4 VARIACION DE LA DENSIDAD APARENTE CON LA PRESION

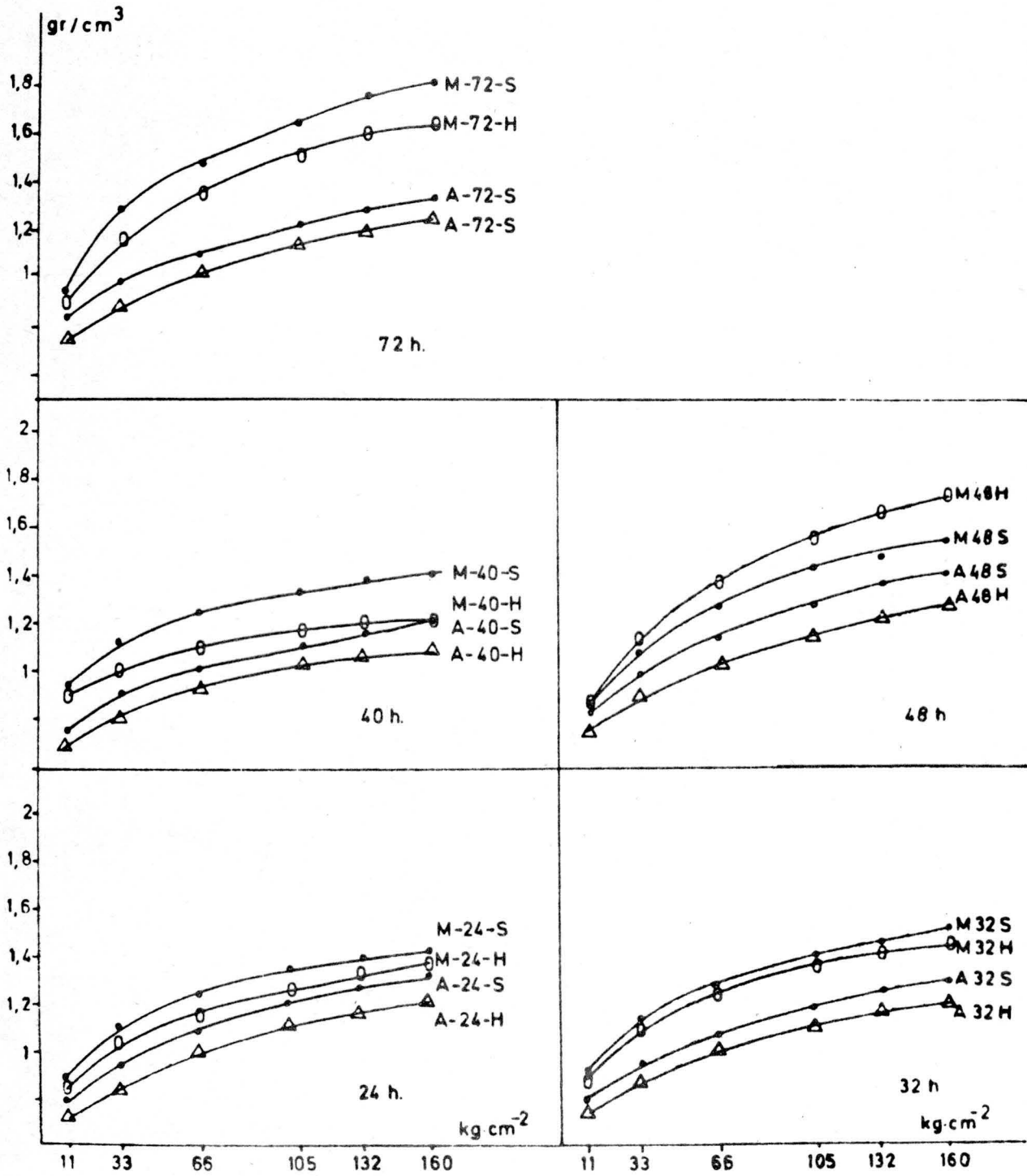
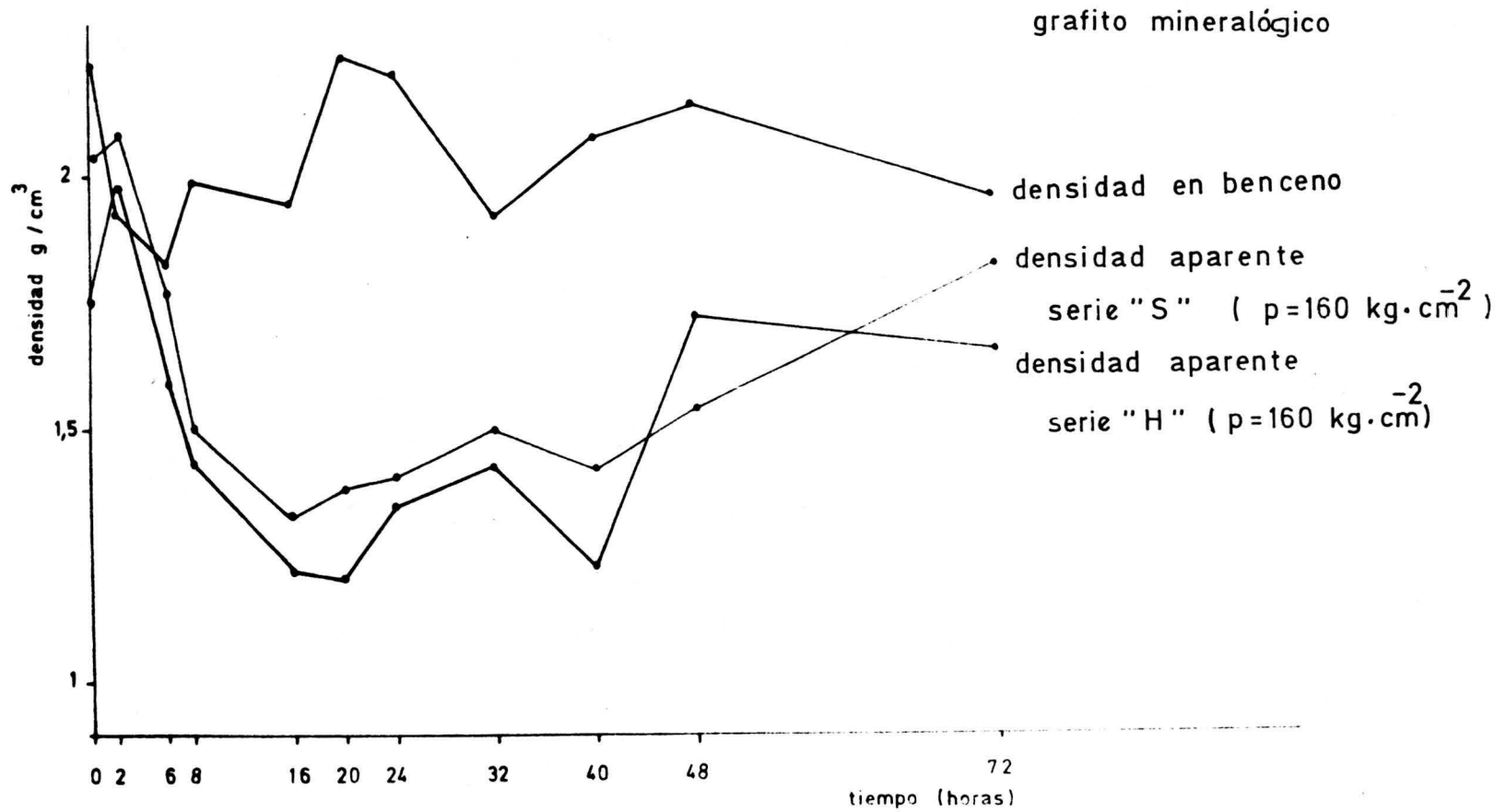


FIG. 4-5 VARIACION DE LA DENSIDAD



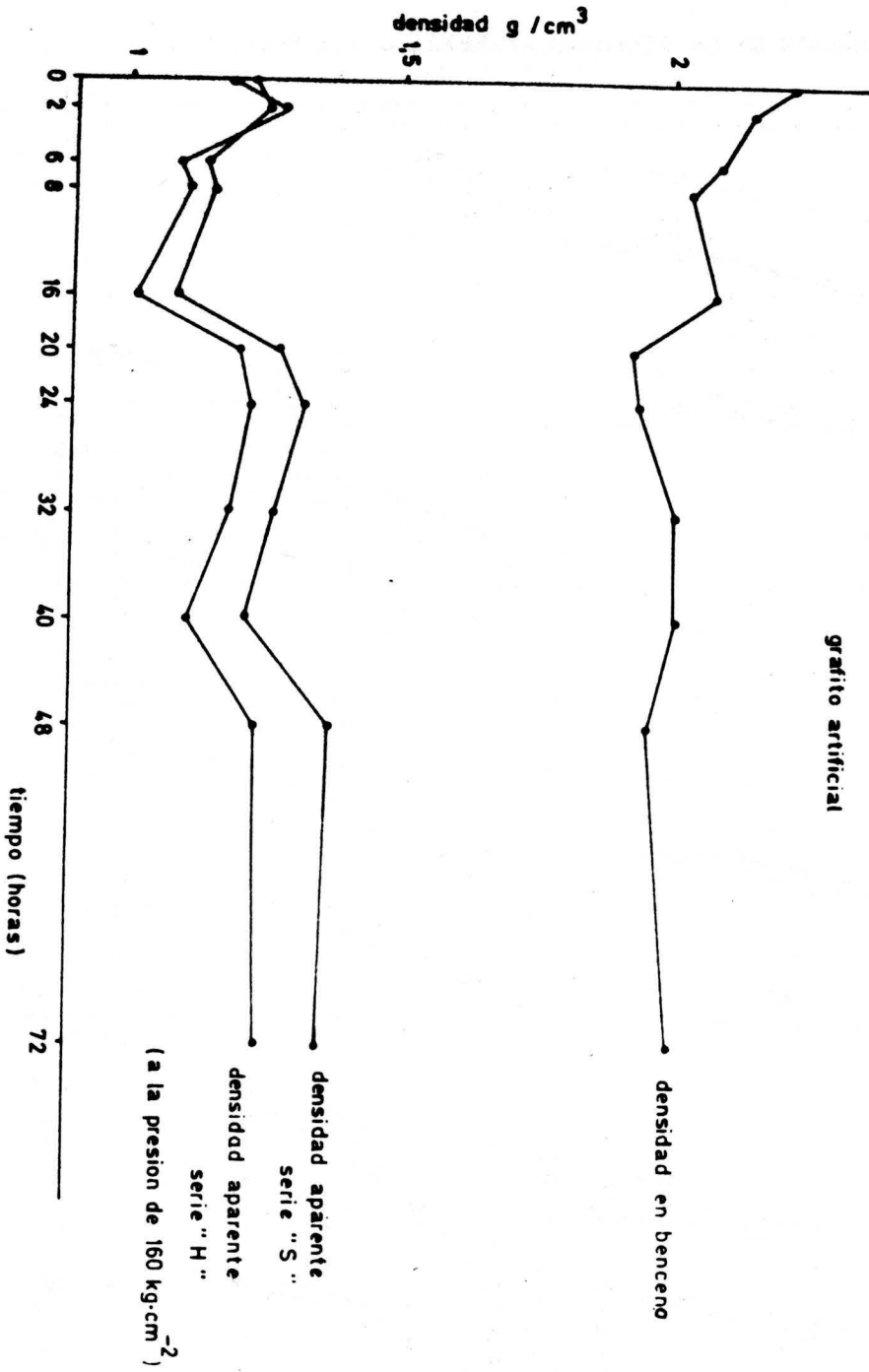


FIG. 4-6 VARIACION DE LA DENSIDAD
grafito artificial

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

5.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

5.1.- OXIDACION DEL GRAFITO

De las Tablas 2-1 y 2-2 y de los diagramas de difracción de rayos X de los grafitos de partida (Figura 2-1) se puede deducir que, tanto el grafito mineralógico de Degussa como el artificial Siemens, son productos de alto grado de pureza y cristalinidad.

Como es bien sabido, un grafito se caracteriza por la llamada "tasa de grafitización" o factor g (92) y por el factor de Warren P (104) que vienen determinados por las siguientes expresiones:

$$g = \frac{d_{002} - 3.440}{3.354 - 3.440} \quad (5-1)$$

$$P_1 = 1 - \frac{1}{1 - g} \quad (5-2)$$

Aplicando las fórmulas (5-1) y (5-2) a los materiales de partida que hemos utilizado se obtienen los mismos valores de $g = 0,93$ y $P_1 = 0,74$ para uno y otro grafito, lo cual nos indica que son productos técnicamente iguales, altamente grafitizados y de elevada perfección cristalina.

Las características más importantes que hemos observado durante el proceso de oxidación, tales como la facilidad de coloidización, formación de membranas, disminución del tamaño de partícula, etc., coinciden con las descritas en la bibliografía para este proceso (55)(56)(57)(60). Sin embargo, hemos observado que durante el proceso de oxidación, realizado con agitación continua, aparecen en la suspensión pequeños gránulos impregnados de mezcla oxidante que no los hemos encontrado en aquellas oxidaciones realizadas con agitación intermitente.

En los productos con un grado de oxidación intermedio se aprecia cómo estas características varían de un modo gradual, desde las muestras menos oxidadas a las de mayor número de horas de etaque, y ya es posible hacer algunas distinciones entre las muestras obtenidas a partir de grafito mineralógico y artificial. En las segundas no suele producirse la coloidización, el proceso de purificación presenta menos dificultades y no se producen grumos consistentes durante el secado.

Por otra parte, algunos investigadores (60) indican que el color del ácido grafitico, no sólo depende de su composición química, sino del tamaño de partícula y de la acción de la luz. Aunque nosotros hemos trabajado siempre en

las mismas condiciones granulométricas, hemos observado que se produce un cambio de color, de negro a marrón, a medida que progresa el ataque en los dos tipos de grafito y que la tonalidad de las muestras de la serie artificial es algo más clara.

Debido al carácter cualitativo de las observaciones, no podemos deducir conclusiones muy rigurosas, pero podemos indicar que existe una pequeña y perceptible diferencia entre los caracteres organolépticos de las muestras de la serie mineralógica y de la artificial.

5.2.- RESISTIVIDADES

En las Tablas 4-2 a 4-41 (Ap. 4.2) aparecen los valores de las resistividades de las diversas muestras resultantes de la oxidación que hemos preparado (columna 5ª) y las presiones a las que se realizaron las medidas (columna 1ª). Las Figuras 4-1 y 4-2 recogen, en conjunto, los datos anteriores, representados en escala doble logarítmica para ambos tipos de grafito y en los dos estados de humedad en que se realizaron las medidas.

Una rápida observación de las mismas nos permite

apreciar que, en términos generales, se produce un aumento de la resistividad de los diversos productos de oxidación al aumentar el tiempo de ataque, tanto para los procedentes de grafito mineralógico como en los procedentes del artificial y en los dos estados de humedad en que se ha operado. Por otra parte, si bien se puede hablar de un incremento de resistividad en los productos de oxidación de ambos tipos de grafito y en los dos estados de humedad, la distribución de las líneas nos permite apreciar que el proceso no es uniforme, ya que los valores de la resistividad se encuentran, con las excepciones que comentaremos más adelante, en dos zonas bien definidas. Los productos con un tiempo de ataque oxidante inferior a 16 horas aparecen situados en el intervalo de 0,1 a 40 $\Omega \times \text{cm}$, mientras que aquellos que fueron sometidos a un período de oxidación superior (excepto las muestras con 24 h.), corresponden al intervalo de 10^6 a $10^8 \Omega \times \text{cm}$.

También cabría apreciar que los valores de la resistividad, en función de la presión, evolucionan siguiendo con bastante aproximación la ley de Mrozowski (83).

No obstante todo lo expuesto, un estudio más detallado de las Figuras 4-1 y 4-2 permite observar desviacio

nes a esta conducta general que creemos es importante reseñar.

5.2.1.- MUESTRAS DE LA SERIE "H"

En el Ap. 3.2.1.2 se describieron las condiciones en que estas muestras fueron deshidratadas y preparadas, al objeto de obtener resultados comparables dado el gran número de factores que pueden afectar la medida de la resistividad.

5.2.1.1.- Muestras procedentes de grafito mineralógico

Tanto la muestra con menor tiempo de ataque -- (M-2-H) como las de elevado grado de oxidación (especialmente la M-32-H y la M-72-H) manifiestan una anormal desviación de la ley de Mrozowski a que antes hemos aludido.

Igualmente, se producen dos alteraciones en la tónica general del incremento de la resistividad con el tiempo de ataque: una entre las muestras M-20-H y M-24-H, y otra en la zona de elevadas resistividades, entre la M-32-H y la M-40-H.

5.2.1.2.- Muestras procedentes de grafito artificial

El comportamiento general de estas muestras es semejante al de las procedentes del grafito mineralógico, si bien los intervalos correspondientes a alta y baja resistividad están más claramente diferenciados. También cabría señalar que, además de la inversión entre las muestras de 20 y 24 h. de ataque oxidante (que aparece también en la serie mineralógica), existe una mayor en la zona de altas resistividades, donde se puede apreciar que la A-72-H, se encuentra invertida con relación a las demás y en la de bajas resistividades la aparición de otra fuerte inversión entre la A-6-H y las A-8-H y A-16-H.

Por otro lado, estas muestras manifiestan en su conjunto un comportamiento más riguroso de la ley de Mrozowski.

5.2.2.- MUESTRAS DE LA SERIE "S"

Como se expuso en el Ap. 3.2.1.2, las muestras correspondientes a la serie "S" fueron las mismas que se utilizaron para realizar las medidas en la serie "H", si bien,

una vez pulverizadas de nuevo y tamizadas por idéntica malla, se sometieron a una deshidratación adicional durante un período de cuatro semanas.

5.2.2.1.- Muestras procedentes de grafito minera
lógico

La evolución general de las medidas realizadas - en las muestras de esta serie es semejante a la de las correspondientes de la serie "H", si bien se puede destacar un aumento de la resistividad de las muestras "S", con relación a sus homólogas "H", siendo las únicas excepciones, la M-2-S, con respecto a M-2-H, que disminuye, y la M-24-S con respecto a M-24-H, cuyos valores son prácticamente iguales.

Las curvas que representan la evolución de la resistividad en función de la presión y el tiempo de ataque oxidante correspondientes a la serie "S" muestran una distribución más homogénea que los correspondientes a la serie "H" lo cual indica una diferenciación más acusada entre las resistividades de los diversos productos de oxidación. Así, la variación de esta magnitud en una muestra, con relación a la que le precede o sigue en el tiempo de ataque, es ma

yor en la serie "S" que en la "H".

Finalmente, cabría comentar que todos los productos de la serie "S" suelen cumplir con más rigor la función de Mrozowski, que los de la serie "H", produciéndose un aumento de la pendiente de la referida función que se manifiesta de forma más evidente en los productos altamente oxidados.

5.2.2.2.- Muestras procedentes de grafito artificial

Todo cuanto se ha expuesto al comparar las resistividades de las series "H" y "S" de los productos de oxidación del grafito mineralógico se reproduce, prácticamente, en el artificial, si bien es necesario matizar en los siguientes hechos. Con excepción de la muestra A-24-S, que presenta una resistividad muy parecida, pero inferior, a la A-24-H, los restantes miembros de la serie manifiestan una resistividad más elevada. También se observa una distribución más homogénea de las curvas de resistividad de las distintas muestras con relación a las de la serie "H".

Finalmente, la pendiente de la función de Mrozowski sufre un incremento mayor en los productos altamente oxidados.

dados con relación a la serie "H" de este tipo de grafito, mientras que tal incremento positivo se manifiesta en los productos procedentes de la serie mineralógica con tiempo de oxidación bajo.

5.2.3.- INTERVALOS DE RESISTIVIDADES

Si se considera que el proceso de oxidación del grafito se lleva a cabo mediante un ataque que se inicia - en los bordes e imperfecciones de la superficie exterior de la partícula, y que progresa de forma continua, según han observado otros investigadores (93), se podría esperar un aumento homogéneo y progresivo de la resistividad en función del tiempo de ataque oxidante. De hecho, el proceso de oxidación produce una disminución de portadores de carga y de la superficie apta para el establecimiento de contactos, que lógicamente han de afectar a la resistividad del producto de la oxidación.

Los datos experimentales que se han comentado en los apartados precedentes, no parecen estar de acuerdo con el esquema sencillo expuesto en el párrafo anterior, según el cual, el proceso de oxidación produciría un aumento continuo y progresivo de la resistividad, a medida que aumen-

ta el tiempo de ataque, ya que la variación de las resistividades, en dos intervalos netamente diferenciados, no justifica esta idea. En consecuencia, habrá que considerar la intervención de otros factores en dicho proceso, a fin de poder interpretar satisfactoriamente la variación real de estos valores.

5.2.4.- INVERSIONES

El análisis comparativo de la variación de las resistividades de los diversos productos de la oxidación en frío de ambos tipos de grafito, tanto en la serie "H" como en la "S" (Fig. 4-1 y 4-2) muestra, a primera vista, una variación más regular en los productos procedentes del grafito artificial. Este hecho se puede interpretar si se tiene en cuenta el diferente origen de uno y otro grafito.

Como se vió en el Ap. 1.4, el grafito mineralógico está constituido por policristales, cuyos monocristales son más extensos que los del artificial ya que estos últimos se han formado en condiciones más desfavorables. Según esto, el proceso de oxidación en el grafito artificial es, estadísticamente considerado, más homogéneo y continuo que en el mineralógico, por aparecer un número mayor

de átomos de carbono fácilmente accesibles al reactivo, no sólo desde el punto de vista estérico, sino también energético.

De acuerdo con las consideraciones precedentes acerca del mecanismo de oxidación y de la naturaleza del cristal, se podría esperar, por una parte, que la resistividad de los productos de oxidación aumentara de forma progresiva con el tiempo de ataque; por otra, que las muestras procedentes de grafito artificial presentaran una resistencia más elevada que las del mineralógico, en igual tiempo de ataque oxidante. Estas deducciones no están de acuerdo con los resultados experimentales. Las inversiones que aparecen en todas las series contradicen la hipótesis y además resulta sorprendente, de acuerdo con las consideraciones de tipo estadístico que hemos realizado sobre el proceso de oxidación, que en la serie artificial aparezcan mayores y más frecuentes inversiones. Por otra parte, todas las muestras procedentes de grafito artificial, con las únicas excepciones de A-2-S y A-6-S, presentan resistividades más bajas que las procedentes de grafito mineralógico.

El diferente comportamiento de los productos de

oxidación del grafito mineralógico y artificial sometido a un mismo tiempo de ataque oxidante, por lo que respecta a su resistividad, nos hace pensar que existen diferencias entre uno y otro grafito que deben afectar a esta propiedad. La contradicción que surge cuando se intenta justificar este desigual comportamiento considerando las diferencias estructurales de cada uno de ellos, pone de manifiesto que no es suficiente tomar en consideración el origen de los mismos. Parece pues, necesario, indagar en otras peculiaridades ligadas a la formación de uno y otro grafito.

Puesto que no existen diferencias por lo que respecta a la naturaleza del enlace ni la bibliografía muestra otras diferencias estructurales que las concernientes a las dimensiones e imperfecciones de los cristales que constituyen al grafito de uno u otro origen (consideraciones en las que hemos basado los anteriores razonamientos), parece lógico deducir que deben existir otra u otras variables, ligadas al proceso de grafitización, que deben afectar de forma más intensa y ser las responsables del comportamiento desigual.

5.3.- ANALISIS DE LAS CURVAS A LA LUZ DE LA TEORIA DE CONTACTOS

En los apartados precedentes se ha puesto de manifiesto que la mayoría de las muestras utilizadas en nuestras experiencias siguen con bastante aproximación la ley de Mrozowski acerca de la variación de la resistividad de una muestra pulverulenta de grafito al modificar la presión a que se le somete. Dicha ley, en su forma más elemental, pone de manifiesto que la resistividad es una función de la presión.

Apoyándose en la teoría de contactos de Holm (87) se pueden deducir otras expresiones en las que la resistividad se encuentra relacionada, además de con la presión con otras características propias de las partículas que constituyen ese polvo (Ap. 1,5).

Puesto que no han sido suficientes las consideraciones realizadas sobre la naturaleza del grafito de partida y sobre el tamaño de los cristales del mismo para poder explicar satisfactoriamente ni la posición de las curvas en el diagrama $\lg \rho / \lg .p$ ni las desviaciones observadas a la ley de Mrozowski, en los apartados siguientes

vamos a tratar de profundizar este estudio haciendo uso de la teoría de contactos y, a la vez, teniendo en cuenta los otros factores ya establecidos que afectan a la resistividad. Por razones de método se va a seguir una sistemática análoga a la utilizada en el Ap. 5.2.

5.3.1.- MUESTRAS DE LA SERIE "H"

5.3.1.1.- Muestras procedentes de grafito minera lógico

Las muestras con tiempo de oxidación inferior a 24 horas (Fig. 4-1a) siguen con bastante rigor la ley de Mrozowski en todo el intervalo de presiones, con excepción de la M-2-H, que sólo la cumple hasta la presión de 33 Kg/cm^2 . Sin embargo, la pendiente de las respectivas líneas va disminuyendo a medida que avanza el tiempo de ataque oxidante, mientras que el valor de la resistividad a la presión de 11 Kg/cm^2 aumenta con el tiempo de oxidación.

Estos hechos podrían interpretarse de acuerdo con las funciones de Mrozowski, si se tiene en cuenta que, a lo largo del proceso de oxidación, se producen dos efectos que modifican el valor de la resistividad en diferente sentido.

Por una parte al progresar el ataque oxidante, se tiende a una homogeneización de las partículas, ya que éste se inicia por las imperfecciones cristalinas que aparecen en su superficie externa, donde el contenido energético es más elevado, produciéndose una disminución del número de huecos y, por consiguiente, un aumento del número de contactos. Por otra parte, al avanzar el proceso de oxidación - disminuye la superficie de la partícula con capacidad de conducir.

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, la progresiva oxidación de las muestras da lugar a que, incluso a baja presión, se establezca un mayor número de contactos y, por consiguiente, al aumentar la presión, el incremento relativo de los mismos sea cada vez menor, lo - cual supone una disminución progresiva de la pendiente de las líneas al aumentar el tiempo de ataque oxidante. Por otra parte, al ser cada vez mayor la fracción de superfi-cie atacada, los contactos que se establecen, aún siendo más numerosos, son menos efectivos para la conductividad de las muestras. Este hecho justifica el que los valores de la resistividad sean cada vez más elevadas.

Por otra parte, en las muestras de alta resisti

vidad no se observa un cambio de pendiente apreciable lo cual nos induce a pensar que las muestras tienden a alcanzar un mayor grado de homogeneidad, posiblemente debido a que el ataque ha alcanzado prácticamente a toda la superficie.

5.3.1.2.- Muestras procedentes del grafito artificial

Una primera observación de la Fig. 4-1 b permite sugerir, a la luz de lo establecido en el apartado anterior, que los diversos productos de oxidación del grafito artificial se comporten de forma parecida a los del mineralógico, lo cual justifica, que desde un punto de vista técnico, tales grafitos sean considerados como iguales, si bien la escasa variación de las pendientes se podría interpretar, sobre la base de que las partículas del grafito de partida presentan una mayor homogeneidad.

No obstante lo indicado anteriormente, los valores de la resistividad correspondientes a los diversos productos de oxidación presentan un comportamiento que no está de acuerdo con el criterio establecido para la serie mineralógica, acerca de la disminución progresiva del número de contactos efectivos para la conducción al aumentar

el tiempo de ataque oxidante, ya que la muestra de 6 h. - presenta una resistividad superior a las de 8 y de 16 horas.

Por otra parte, las muestras de elevada resistividad, aunque presentan análogo comportamiento a sus homólogas de la serie mineralógica, corresponden a un intervalo de resistividad menor.

5.3.2.- MUESTRAS DE LA SERIE "S"

5.3.2.1.- Muestras procedentes del grafito mineralógico

Como se puede observar en la Fig. 4-2a las muestras con tiempo de oxidación menor de 24 horas presentan una pendiente que crece con el tiempo de ataque oxidante. Los valores de la resistividad de las muestras M-2-S y M-6-S a la presión 11 Kg x cm^{-2} son menores que los de sus homólogas "H", mientras que los de las restantes son más elevados. Estos hechos no pueden ser justificados utilizando los mismos razonamientos en el caso de las muestras de la serie "H".

Teniendo en cuenta que la resistividad se encuentra relacionada con el número de contactos efectivos, po-

demos deducir que el proceso de deshidratación supone, para las muestras M-8-S ó M-16-S, una disminución del número de contactos eficaces para la conducción, mientras que en las muestras M-2-S y M-6-S ha debido producirse un ligero aumento de los mismos.

En las muestras de alta resistividad el comportamiento es análogo al de las homólogas "H" aunque el valor de la resistividad se ha elevado notablemente. Los criterios expuestos para justificar el comportamiento de aquellas son también válidos para los de este conjunto.

5.3.2.2.- Muestras procedentes del grafito artificial.

Tanto las muestras con tiempo de oxidación inferior a 24 horas como las de más alta resistividad, presentan una conducta análoga a la de las muestras de la serie "H", sin que se produzca un cambio de pendiente manifiesto. Las inversiones que aparecían en la serie "H" persisten en ésta y los valores correspondientes a la resistividad también experimentan un sensible incremento.

5.3.3.- COMPARACION DE LAS DOS SERIES

Visto el mecanismo de oxidación del grafito, y a la luz de la teoría del número de contactos, es posible, no sólo justificar las variaciones de resistividad como - función de la presión ($\rho = f(p)$), sino también dar una interpretación a las pendientes de las distintas curvas, a los valores alcanzados por la resistividad a medida que - progresa el ataque oxidante, e, incluso, a los cambios - (aparentemente anómalos) que sufre la resistividad en alguna de las muestras.

Así, el incremento de la resistividad al aumentar el tiempo de oxidación queda justificado, como se ha visto anteriormente, porque la oxidación produce alteraciones en la superficie de las partículas, disminuyendo así la probabilidad de establecer contactos eficaces para la conducción. Los cambios de pendientes se pueden justificar si se considera que la oxidación produce otro efecto, superpuesto al anterior, que consiste en un aumento del número total de contactos a baja presión, aumento que trae como consecuencia que el incremento relativo de los mismos al aumentar la presión sea menor.

Los cambios de pendiente más acusados en las -

muestras procedentes de grafito mineralógico pueden justificarse de forma razonable considerando que la oxidación produce una debilitación del módulo de elasticidad o del coeficiente de dureza de las láminas parcialmente oxidadas y, por ser estas láminas más grandes en los productos procedentes del grafito mineralógico, existirá en las mismas una mayor probabilidad de rotura, la cual dará lugar a un aumento súbito del número de contactos, sean o no eficaces desde el punto de vista de la conducción. En el caso de la muestra M-2-H, el módulo de Young no debe superar los 33 Kg x cm^{-2} . En las restantes muestras, de poco tiempo de ataque, es posible que no se lleguen a superar hasta presiones superiores a 100 Kg x cm^{-2} y, si así fuese, quedarían justificadas las alteraciones que se producen en los puntos finales de las líneas.

La mayoría de las muestras altamente oxidadas, y muy especialmente las correspondientes a la serie mineralógica M-32-H, M-72-H y M-72-S, presentan un comportamiento anómalo que trataremos de justificar de la siguiente forma. Para presiones iguales, los valores de las resistividades de las muestras más deshidratadas (Serie "S") son, en general, superiores a los correspondientes a las muestras homólogas menos deshidratadas (Serie "H"), espe-

cialmente cuando se trata de las muestras más oxidadas. Este aumento de la resistividad, directamente relacionado con la pérdida de agua, puede ser motivada por la pérdida de contactos eficaces para la conducción. De acuerdo con esto, los aumentos que se producen en la resistividad al elevar la presión en las muestras más oxidadas se pueden interpretar como debidas al desplazamiento de moléculas de agua interlaminar desde zonas en las que producían contactos efectivos, tales como uniones interlaminares por puentes de hidrógeno, en los que es posible una migración protónica a otras zonas en las que tales migraciones no son posibles y, por tanto, se produce un cambio de contacto "efectivo" a "no efectivo" para la conducción, por efecto de la presión. Este fenómeno parece ocurrir, a las más elevadas presiones, en casi todas las muestras aunque no puede ser apreciado con claridad a las presiones en que hemos operado. Posiblemente sea un fenómeno superpuesto al de rotura de láminas. Esta interpretación parece deducirse del hecho de que las alteraciones se producen en las muestras correspondientes a la serie artificial a presiones más elevadas que en la serie mineralógica, hecho que resulta lógico si se tiene en cuenta la mayor extensión de las láminas de los microcristales de esta última serie.

Todo lo expuesto pone de manifiesto que los valores de la resistividad de los diversos productos de oxidación dependen de más factores que los previstos en las funciones de Mrozowski, hecho que resulta lógico si se tiene en cuenta que las medidas se realizan, no en una sustancia pura y definida, sino en muestras que están constituidas, en realidad, por dos fases (grafito y ácido grafitico) con propiedades muy diferentes, y, en proporciones distintas, según el tiempo de oxidación.

A pesar de todo, la teoría del número de contactos nos lleva a una interpretación razonable de la evolución de la resistividad con la presión y el tiempo de ataque, pero para poder profundizar más aún en este fenómeno y llegar a conclusiones cuantitativas resulta necesario - ampliar nuestro campo de trabajo con un número más elevado de muestras, intervalos de presiones más amplias y operar a diversas temperaturas. De esta forma se podría encontrar una justificación a las inversiones en los valores de la resistividad que aparecen a lo largo del proceso, la cual no hemos podido encontrar, hasta ahora, con los datos obtenidos en este análisis y en las condiciones que hemos operado.

5.4.- DENSIDAD

5.4.1.- DENSIDAD APARENTE

Los valores de la densidad aparente están recopilados en las columnas IV de las Tablas 4-2 a 4-41 y se refieren a los productos de oxidación correspondientes a las series "H" y "S". Los datos han sido calculados para las mismas presiones en que se realizaron las medidas de resistividad. En las Fig. 4-3 y 4-4 se han representado los valores de la densidad en función de la presión.

En dichas figuras se observa que, como era de esperar, la densidad aparente aumenta a medida que lo hace la presión, en todas las muestras y en las dos series estudiadas siendo siempre mayores las densidades de las muestras procedentes de grafito mineralógico. Los valores correspondientes a la serie "S" son también mayores que los de las correspondientes muestras con un conteni-do de humedad más elevado (serie "H"), con la única excepción de la muestra M-48-S, cuya densidad es manifiestamente inferior a la M-48-H, Aun teniendo en cuenta la excepción que acabamos de citar, existe una relación clara entre las densidades de los grafitos de partida y la de sus correspondientes productos de oxidación.

Aunque las muestras que han perdido en la deshidratación una cantidad más elevada de agua Tabla 5-1 y Fig. 4-3 y 4-4 presentan una densidad más alta, no parece, sin embargo, que se pueda encontrar una relación cuantitativa entre el incremento de la densidad y el % de agua perdida. Este hecho parece, a primera vista, estar en contradicción con la observación realizada por difracción de rayos X, según la cual el espaciado interlaminar del ácido grafitico decrece paulatinamente a medida que va perdiendo agua (63).

No obstante, si se tiene en cuenta la pequeña pérdida de agua sufrida por las muestras (desde 0,2% a 2,6%, según los casos) así como las rugosidades de la superficie del ácido grafitico formado, parece lógico pensar que dicha pérdida de agua tenga, además, como consecuencia un acoplamiento parcial de las láminas de forma tal que no se ocupen todos los espacios vacios existentes. El hecho de que las muestras más deshidratadas tengan una densidad superior a la que correspondería sólo a la pérdida de agua, en cuantía suficiente para hacer desaparecer todos los huecos internos existentes en las muestras como se deduce de los valores de densidad real obtenidos por pignométrica.

Los diferentes valores de la densidad aparente que presentan los productos con el mismo tiempo de oxidación procedentes de uno y otro grafito, también resultan lógicos si se considera que el proceso de oxidación no destruye las láminas del grafito al transformarse en óxido, conservándose, por consiguiente, algunas de las características del grafito de donde proceden. Sin embargo, las diferencias entre la densidad aparente del grafito a la presión de 160 Kg x cm^{-2} y las de los diversos productos de oxidación a esa misma presión son más acusados en la serie mineralógica que en la artificial y mayores en las muestras más deshidratadas (Tabla 5-2). Esta circunstancia debe estar relacionada con la textura de uno y otro grafito.

Cuando se analizan las diferencias de densidad aparente (Δd_{ap}) entre las distintas muestras procedentes de grafito mineralógico y sus homólogas del artificial en el mismo estado de humedad (ordenadas de las curvas "H" y "S" de la Fig. 5-1) se observa que, tanto en la serie "H" como en la "S", se produce una disminución progresiva y muy parecida de estas diferencias, hasta llegar a ser mínima entre 20 y 24 horas.

TABLA 5-1

PORCENTAJE DE AGUA PERDIDO POR LAS MUESTRAS
AL PASAR DEL ESTADO DE HUMEDAD "H" AL "S"

SERIE MINERALOGICA		SERIE ARTIFICIAL	
Muestra	Pérdida H ₂ O (%)	Muestra	Pérdida H ₂ O (%)
M - 2	0,4	A - 2	0,2
M - 6	0,9	A - 6	0,7
M - 8	0,9	A - 8	0,5
M - 16	0,7	A - 16	1,0
M - 20	1,9	A - 20	2,6
M - 24	1,4	A - 24	1,0
M - 32	2,0	A - 32	1,6
M - 40	2,1	A - 40	2,4
M - 48	2,0	A - 48	1,8
M - 72	1,7	A - 72	1,6

Esta circunstancia podría interpretarse en el sentido de que el ataque oxidante amortigua las diferencias entre los productos de oxidación de uno y otro grafito. El hecho de que todos los puntos de las muestras de la serie "H" correspondientes al intervalo de ataque de 2 a 20 h. estén por debajo de los correspondientes a la serie "S" manifiesta que las semejanzas entre las muestras más hidratadas son mayores que entre las que han sufrido una parcial deshidratación.

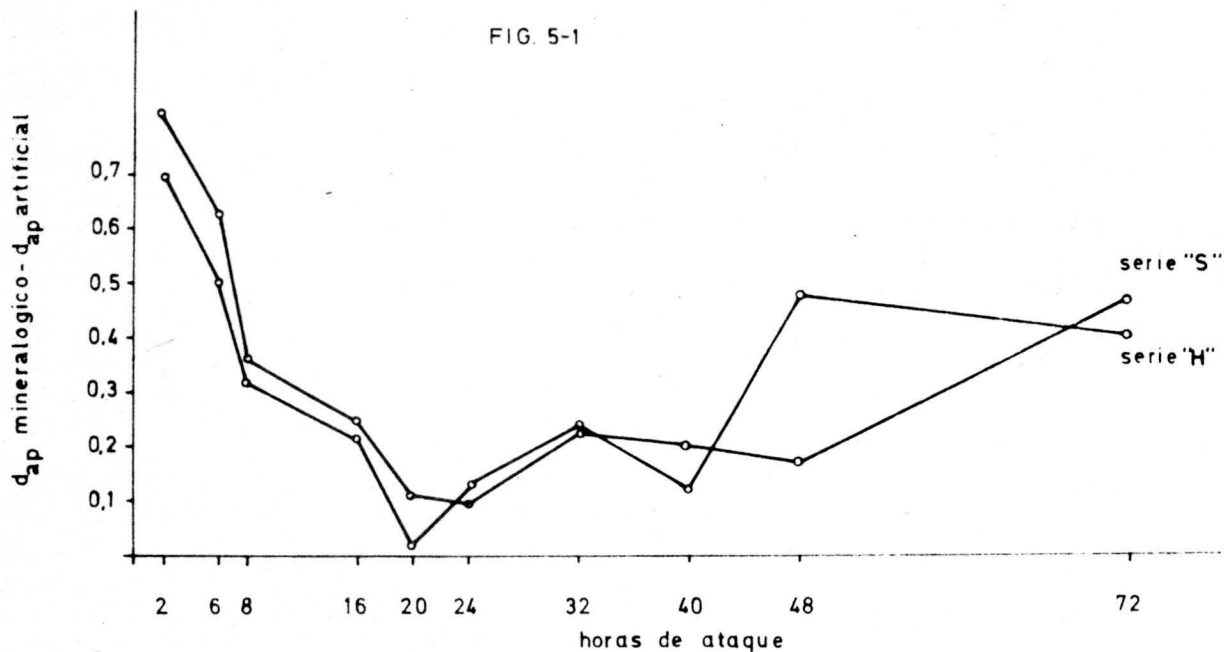
A partir de las 20 h. de ataque, el fenómeno comentado se invierte y sufre otras alteraciones para tiempos mayores de ataque, presentando una máxima dife rencia de las densidades entre la serie "H" y "S", en sen tido inverso, a las 48 h.

Si se tiene en cuenta que la oxidación de am bos grafitos se llevó a cabo con un polvo de igual tama ño de grano, las diferencias de comportamiento señala das entre los productos con menos de 24 horas de oxida ción y los restantes, podrían interpretarse considerando que en las primeras 24 horas lo que se produce es un ata que superficial de los granos, que conduce a productos parcialmente oxidados que se asemejan bastante entre sí. Al continuar el proceso de oxidación tendría lugar una destrucción de la partícula primitiva en mono o policris tales con características muy diferentes, según el gra-
fito de donde proceden.

TABLA 5-2

DIFERENCIAS ENTRE LA DENSIDAD APARENTE DEL GRAFITO A LA PRESION DE 160 Kg x cm⁻² Y LAS DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACION A ESA MISMA PRESION

Muestra	Mineralógica		Artificial	
	Serie H	Serie S	Serie H	Serie S
2	-0,22	-0,05	-0,10	-0,04
6	+0,16	+0,27	+0,09	+0,09
8	+0,30	+0,54	+0,07	+0,08
16	+0,53	+0,71	+0,17	+0,14
20	+0,54	+0,65	-0,02	-0,05
24	+0,40	+0,63	-0,04	-0,09
32	+0,32	+0,54	-0,01	-0,04
40	+0,52	+0,62	+0,07	+0,01
48	+0,03	+0,50	-0,06	-0,15
72	+0,10	+0,22	-0,07	-0,13



5.4.2.- DENSIDAD EN BENCENO

Los valores de la densidad del grafito y de los diversos productos de oxidación utilizados en nuestras experiencias determinados por vía picnométrica (Tabla 4-4 y Figuras 4-5 y 4-6), ponen de manifiesto que, aunque las densidades de los dos grafitos de partida - son iguales, a lo largo del proceso de oxidación se producen alteraciones que se manifiestan de forma más intensa en el grafito mineralógico que en el artificial.

Excepto en el intervalo inicial (hasta 6-8 horas de ataque oxidante, en donde la evolución de la densidad de los productos procedentes de ambos grafitos es similar), el resto de la gráfica muestra un comportamiento opuesto, pues para aquellos tiempos de oxidación en que las muestras procedentes del grafito mineralógico presentan máxima densidad real, los procedentes del artificial presentan un mínimo y viceversa.

No resulta fácil interpretar estos fenómenos aisladamente; a la luz de tales resultados sólo se puede decir que, del estado ordenado "grafito" al nuevo - estado ordenado "ácido grafitico" se pasa a través de alternancias orden-desorden, manifestándose el desorden

más intensamente en el grafito mineralógico que en el artificial.

5.4.3.- COMPARACION DE LA DENSIDAD REAL CON LA APARENTE, DETERMINADA A LA PRESION DE 160 Kg x cm⁻²

Con el fin de aportar nuevos elementos de juicio acerca de cómo se llevan a cabo estas alteraciones "orden-desorden", es interesante comparar los valores de la densidad en benceno con cualquiera de las densidades aparentes que hemos determinado.

Prácticamente, la densidad aparente en función del tiempo de ataque oxidante evoluciona de forma muy parecida a todas las presiones en que hemos operado. No obstante, hemos considerado que los datos obtenidos a la presión de 160 Kg x cm⁻² son más favorables para llevar a cabo la comparación, ya que la muestra tiene mayor compacidad y la colocación de las partículas debe estar menos influenciada por el azar. Por estos motivos, en las Figuras 4-5 y 4-6 se han representado, junto con las variaciones de la densidad en benceno en función del tiempo de oxidación, las densidades aparentes de dichos productos a la máxima presión a que hemos trabajado.

La comparación de ambas curvas, tanto en la serie mineralógica (Fig. 4-5) como en la artificial (Fig. 4-6), nos muestra el hecho sorprendente de que la densidad real y la aparente presentan, a partir de las 8 horas de ataque oxidante, los máximos y los mínimos contrapuestos.

Si consideramos que el ataque oxidante se inicia en los puntos activos de la superficie de las partículas (que son las imperfecciones laminares y las zonas de unión entre monocristales producidas durante la grafitización) y que dicho ataque dá lugar a un ensanchamiento interlaminar y a la aparición de poros y fisuras por desprendimiento de laminillas o paquetes de laminillas parcialmente oxidadas, de las zonas de unión, podíamos suponer que las diferencias máximas entre la densidad real y la aparente se debe a un predominio de los poros y fisuras sobre el ensanchamiento laminar. - Estos poros o fisuras no se deforman por acción de la presión, pero son accesibles al benceno. Este efecto - se acusa más intensamente en los productos procedentes de grafito mineralógico, como era lógico esperar.

Las zonas en que aparecen diferencias mínimas

se pueden interpretar si se considera que a esos tiempos de ataque oxidante se produce un predominio del ensanchamiento interlaminar sobre el resto de los poros o fisuras, como se expresa en los siguientes esquemas (Fig. 5-2 y 5-3) los cuales están de acuerdo con las observaciones de Donnet Bouland, Jaeger y Lang, Fig. 1-4, 1-5 y 1-6 del Ap. 1-4 (79) (80) y con el esquema de oxidación propuesto por Donnet y Lahaye (82).

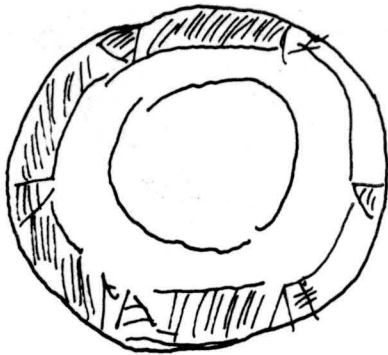
5.5.- POROSIDAD TOTAL

Puesto que, como se desprende de lo comentado en apartados anteriores, la textura del grafito parece tener una influencia decisiva en la evolución de la densidad a lo largo del proceso de ataque oxidante, nos ha parecido oportuno seguir profundizando en el estudio de la misma en los diversos productos de oxidación, a fin de poder justificar la variación de otras propiedades no ligadas, al parecer, de forma tan directa con esta característica.

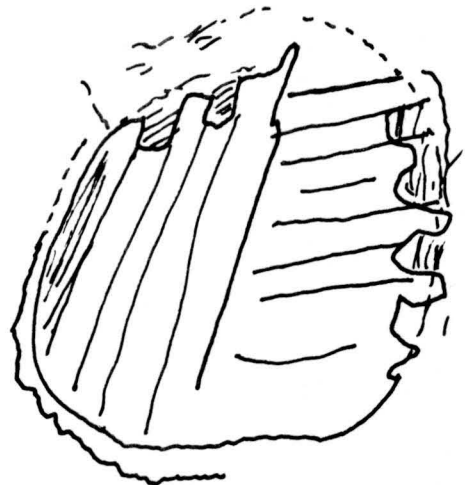
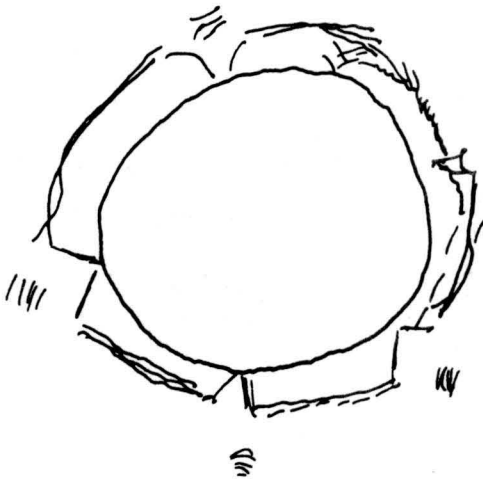
En la Fig. 5-4 se han representado los valores de la porosidad total, calculados a partir de los datos de densidad en benceno y densidad aparente de acuerdo con

Artificial

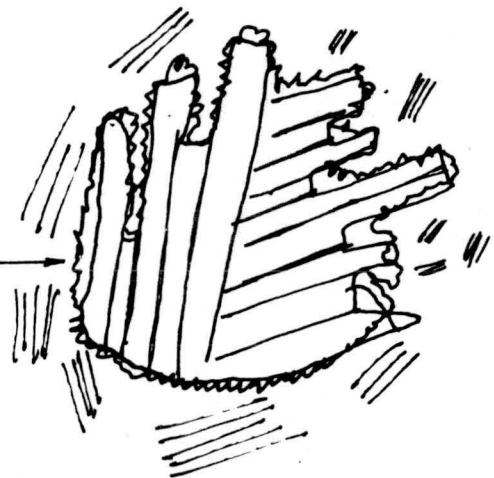
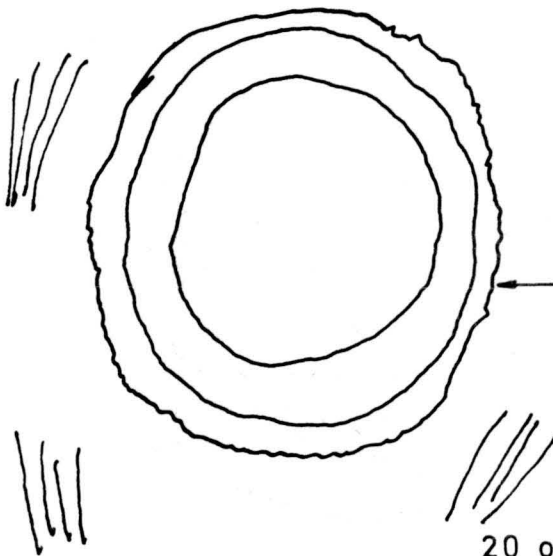
Mineralogico



inicial



intermedio

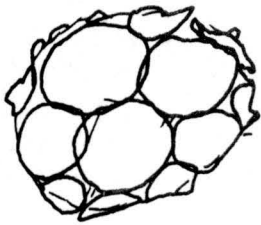


oxido

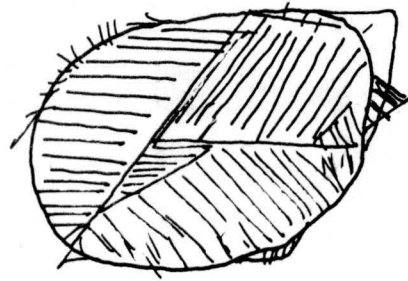
20 o mas horas

Fig. 5-2

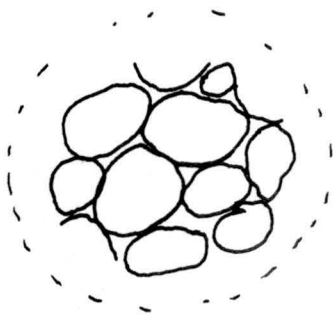
Artificial



Mineralogico



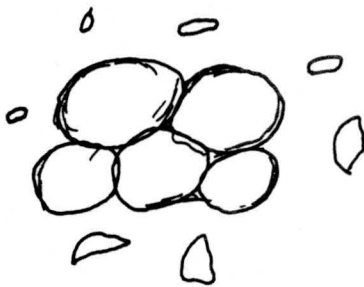
inicial



2 horas



6 horas



6 horas



20 horas



Fig. 5-3

la siguiente expresión (105):

$$P = \frac{d_b - d_a}{d_b}$$

siendo, d_a = densidad aparente a 160 Kg x cm^{-2}

d_b = densidad picnométrica.

El hecho de que la porosidad de la casi totalidad de las muestras de la serie "S" sea menor que la de las correspondientes a la serie "H" apoya el hecho, confirmado por difracción de rayos X, de que la pérdida de agua supone un acortamiento del espaciado basal del ácido grafitico, ya que el benceno utilizado como líquido picnométrico, al determinar la densidad real, no penetra entre las láminas pero sí en los huecos. Si el agua eliminada procede de poros y fisuras las muestras deshidratadas deberían presentar una mayor porosidad.

5.5.1.- SERIE MINERALOGICA

Los bajos valores de la porosidad correspondientes a las muestras sometidas a 2 y 6 horas de ataque, nos llevan a pensar en una limpieza de la superficie por desaparición de los "brizamientos" producidos durante la trituración del grafito. Este hecho se aprecia más claramente cuando se observa como aumenta la densidad aparente del

grafito ("S"=2,04 gxcm^{-3} ; "H"=1,75 gxcm^{-3}) al sufrir 2 h. de ataque oxidante ("S"=2,09 gxcm^{-3} ; "H"=1,97 gxcm^{-3}).

El aumento de porosidad para las muestras comprendidas entre las 6 y 20 horas de ataque, indicaría que la superficie, inicialmente atacada y "limpia", presenta zonas en donde el ataque prosigue más fácilmente que en otras, produciendo una nueva alteración de la misma. También se podría pensar en una subdivisión de las partículas, formadas por un conglomerado de policristales; sin embargo, si realmente se produce la subdivisión, debería llevarse a cabo en las últimas etapas de este periodo.

La posterior disminución de la porosidad para las muestras comprendidas entre las 24 y 32 horas de ataque podría atribuirse a un nuevo proceso de "limpieza" superficial ya que al proseguir el ataque los monocristales parcialmente atacados pueden desprenderse. Como se aprecia en la Fig. 5-4, la porosidad en este intervalo alcanza valores tan bajos como en las primeras horas, hecho que resulta lógico si se considera el efecto de la subdivisión de las partículas producida por la oxidación, la cual lleva consigo una heterogeneización de la muestra, debida a la existencia de partículas de diferente tamaño, aunque la superficie de las mismas se encuentre "limpia".

Probablemente, en etapas posteriores, se reproduzcan los mismos fenómenos hasta la total conversión de los microcristales de grafito en ácido grafitico, pero - nosotros no estamos en condiciones de realizar nuevas interpretaciones de los cambios de porosidad ya que disponemos de muy pocas muestras en estos intervalos.

5.5.2.- SERIE ARTIFICIAL

La evolución de la porosidad total con el ataque oxidante sigue, en la serie artificial, una pauta muy parecida a la ya descrita para la serie mineralógica. En ella aparecen también un conjunto de oscilaciones que se pueden interpretar, al igual que se ha hecho anteriormente. Sin embargo, se pueden observar dos hechos importantes: en primer lugar, los cambios que se producen en la porosidad en el transcurso del proceso de oxidación son menos intensos y en segundo existe un número mayor de oscilaciones en los valores de dicha porosidad.

Si se analiza la curva correspondiente a las - muestras sometidas a mas de 6 horas de ataque, la evolución de la misma es idéntica a la de la serie mineralógica, aunque exista un desplazamiento de máximos y mínimos. En este sentido, a partir de las 6 horas, la in

terpretación sería análoga a la realizada para la serie - mineralógica. También se podría analizar esta curva considerando que en el intervalo 0-20 horas se han producido - en la serie artificial idénticas modificaciones a las producidas en las 72 horas del proceso de oxidación del grafito mineralógico. De acuerdo con este punto de vista, cabría pensar que, de haber seguido la oxidación de la se--rie mineralógica por intervalos de tiempo superiores, se hubiesen producido nuevas oscilaciones análogas a las aparecidas en el artificial.

El fenómeno que se produce en las 6 primeras horas nos obliga a pensar que la superficie externa de las partículas procedentes de grafito artificial es diferente a la de las procedentes del grafito mineralógico. Este hecho posiblemente repercuta en todo el proceso de forma tal que en el intervalo 20-24 horas se alcanzan porosidades - del mismo orden de magnitud en ambas series, al producirse un máximo en el mineralógico y un mínimo en el artificial.

5.5.3.- COMPARACION DE AMBAS SERIES

Los valores de la porosidad total a la presión de 160 Kgxc cm^{-2} obtenidos para los grafitos de partida, aunque ligeramente elevados, están de acuerdo con los descritos en la bibliografía para uno y otro tipo de grafitos (10)(96)(97). El hecho de que sean altos se debe a la relativamente baja presión a la que se realizaron las medidas.

La diferente intensidad con que evoluciona la porosidad de los productos de uno y otro origen puede justificarse si se tiene en cuenta que el grafito mineralógico está constituido por monocristales de mayor tamaño que el artificial y éstos han de sufrir, a lo largo del proceso de oxidación, una alteración relativamente mayor hasta su transformación en ácido grafitico.

Si se tiene en cuenta que las características granulométricas de los grafitos de partida eran las mismas y si no existiera otra diferencia entre el grafito mineralógico y el artificial más que el tamaño de los microcristales, parece lógico pensar que el proceso de oxidación debería producir una modificación paulatina de la porosidad, desde la correspondiente al grafito a la correspondiente al ácido grafitico, bien de forma progresiva o pasando -

por un máximo o un mínimo.

Los resultados experimentales, aunque parecen seguir esta pauta, muestran desviaciones que no se pueden achacar a errores experimentales, al menos en las primeras horas de la oxidación. Estas alteraciones se han justificado en los apartados anteriores considerando que, a lo largo del ataque oxidante, las partículas iniciales deben sufrir una modificación superficial, pasando por estados alternativos: "superficie limpia" (producida por el desprendimiento de microcristales parcialmente atacados) a "superficie alterada" (por la aparición de poros y fisuras que provoca el ataque oxidante en las zonas de unión de los monocristales).

El hecho de que, a partir de las 6 horas de ataque, la evolución de la curva de porosidad de la serie artificial muestre oscilaciones análogas a las que presenta el grafito mineralógico desde el comienzo, puede ser interpretado si se considera la diferente textura de uno y otro grafito (Ap. 1.4.2). Las partículas procedentes de la trituration del grafito artificial presentan en su superficie un número más elevado de rugosidades que corresponden a residuos de policristales rotos durante la trituration y que

permanecen adheridos a la superficie de la misma. En el grafito mineralógico, constituido por microcristales de mayor tamaño, se presentan, a su vez, superficies de exfoliación más numerosas, por lo que el efecto de la trituración debe producir una superficie más limpia o con residuos de mayor tamaño, (Fig. 5-2 y 5-3).

Como consecuencia de lo expuesto, la superficie de una partícula de grafito artificial presenta muchos puntos activos, fácilmente accesibles al reactivo, lo que conducirá a una limpieza de la misma relativamente rápida para dejar partículas que se pueden acoplar mejor, dando lugar a una disminución de la porosidad y a una densidad aparente más elevada que la del grafito de partida. En el transcurso de las cuatro horas siguientes el ataque continúa sobre las partículas, produciendo poros y fisuras en la superficie de la misma. A partir de las 6 horas de ataque, el proceso se repite varias veces.

En el grafito mineralógico, el ataque inicial es menos intenso, debido a que éste presenta un número menor de puntos activos y los residuos cristalinos deben ser de mayor tamaño. Este hecho se desprende del brusco descenso de la porosidad en el intervalo 0-2 horas, descenso -

que, por otra parte, es similar al producido en la serie artificial entre las 16 y 20 horas. Entre las 2 y 20 horas de ataque, el proceso de oxidación del grafito mineralógico conduce a un producto de porosidad tan elevada como el del artificial. Esta circunstancia es probablemente debida a que la formación de poros y fisuras dá lugar a una subdivisión en partículas de diferente tamaño y geometría que no permite un buen acoplamiento de las mismas a la presión de $160 \text{ Kg} \times \text{cm}^{-2}$. A partir de las 24 horas se repite nuevamente este proceso.

5.6.- JUSTIFICACION DE LAS ANOMALIAS EN LOS VALORES DE LA RESISTIVIDAD

La variación de la resistividad a lo largo del proceso de oxidación muestra dos etapas perfectamente definidas en ambos tipos de grafito. La primera comprende el intervalo 2 a 24 horas de ataque oxidante y está caracterizado porque los productos obtenidos, con la excepción de las muestras con 20 horas de ataque, presentan resistividades inferiores a los 1000 ohmios a la más baja presión. Si se considera que el ácido grafitico formado es prácticamente un aislador, el aumento de la resistividad sería motivado fundamentalmente por la pérdida de contactos eficaces -

para la conducción entre las partículas, bien por oxidación de los puntos activos o por unión de partículas de grafito, por intermedio de laminillas de ácido grafitico, formadas durante las primeras horas de ataque. La masa es tará constituida fundamentalmente por grafito ligeramente alterado, mezclado con una pequeña proporción de ácido grafitico. Estos hechos están de acuerdo con las observaciones realizadas por otros investigadores al estudiar los diagramas de difracción de Rayos-X y la capacidad de reten ción de líquidos polares de los productos intermedios de la oxidación del grafito (100)(105).

La segunda etapa comienza despues de las 24 horas de ataque oxidante y su característica más importante es el elevado valor alcanzado por la resistividad a todas las presiones a que se ha operado.

Las dos etapas descritas se ponen de manifiesto también, aunque no sea de forma tan evidente, al observar cómo evoluciona la densidad real, la aparente, y, por tan to, la porosidad de los diversos productos de oxidación con el tiempo de ataque. Estos resultados ponen además de manifiesto que el grafito sufre alteraciones más acusadas durante la primera etapa del proceso. Es probable que las alteraciones en la segunda etapa sean más intensas que lo

que indican las curvas de densidad y porosidad, pues la presencia del ácido grafitico, formado ya en gran proporción, enmascara los efectos que la oxidación continúa provocando sobre el grafito residual. Para poder confirmar esta suposición sería conveniente realizar nuevas investigaciones intentando separar, aprovechando el caracter coloidal del ácido grafitico, la mayor parte del grafito transformado.

Las alteraciones producidas en la porosidad se han justificado en los apartados anteriores teniendo en cuenta que la textura diferente de uno y otro grafito da lugar a un mecanismo de oxidación tambien diferente.

Si se comparan las curvas de porosidad (Fig.5-4a y 5-4c) con las que muestran la evolución de la resistividad a lo largo del proceso de oxidación (Fig. 5-5 y Fig. 5-6), se observan semejanzas que permiten encontrar una relación entre la textura y la resistividad. Así, el cambio que sufre la resistividad del grafito mineralógico entre las 2 y 32 horas de ataque oxidante y los dos cambios que se producen en el artificial, en ese mismo intervalo, tienen semejanza con los que aparecen en la porosidad correspondientes a las mismas muestras.

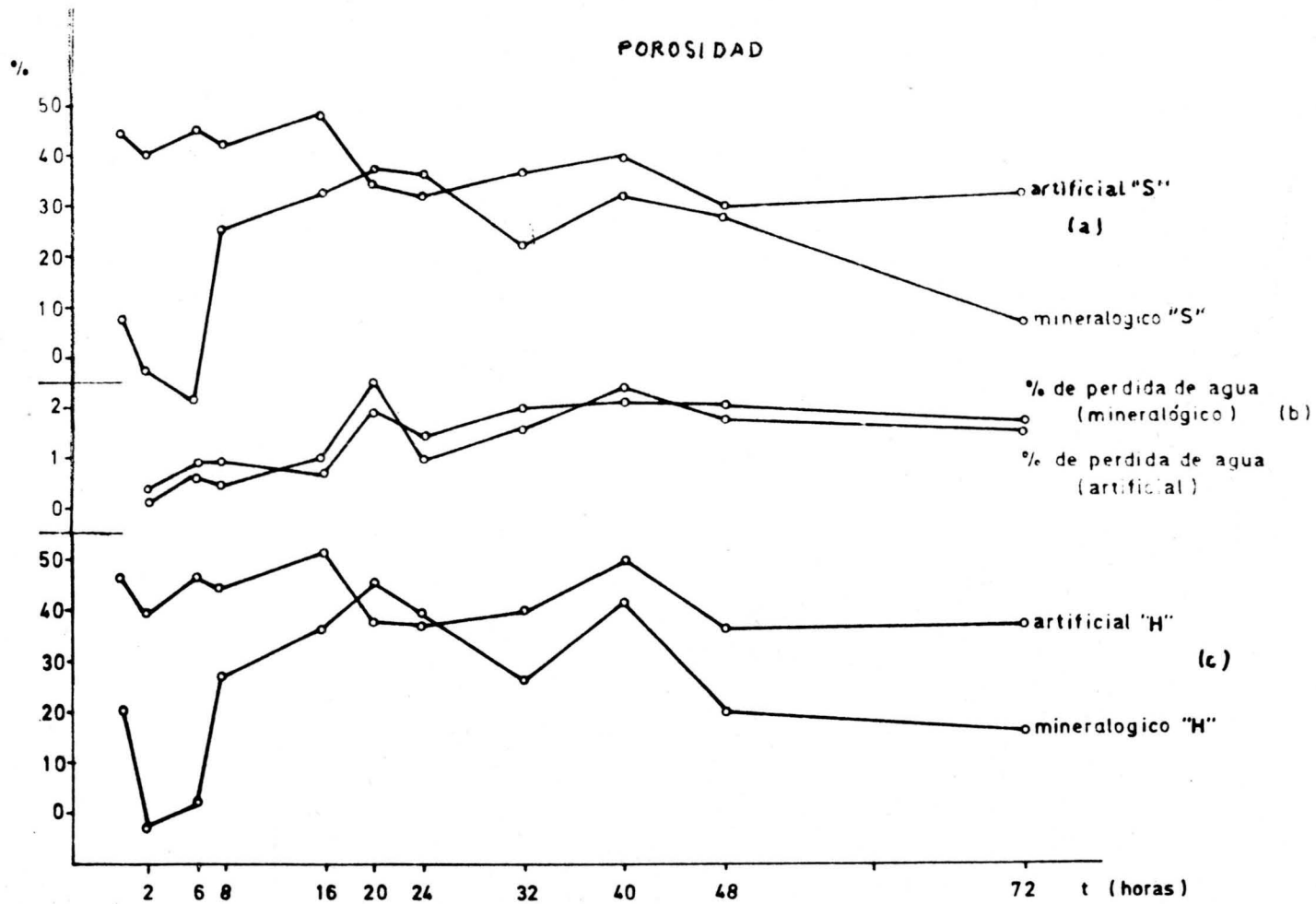


Fig. 5 - 4

1
171
1

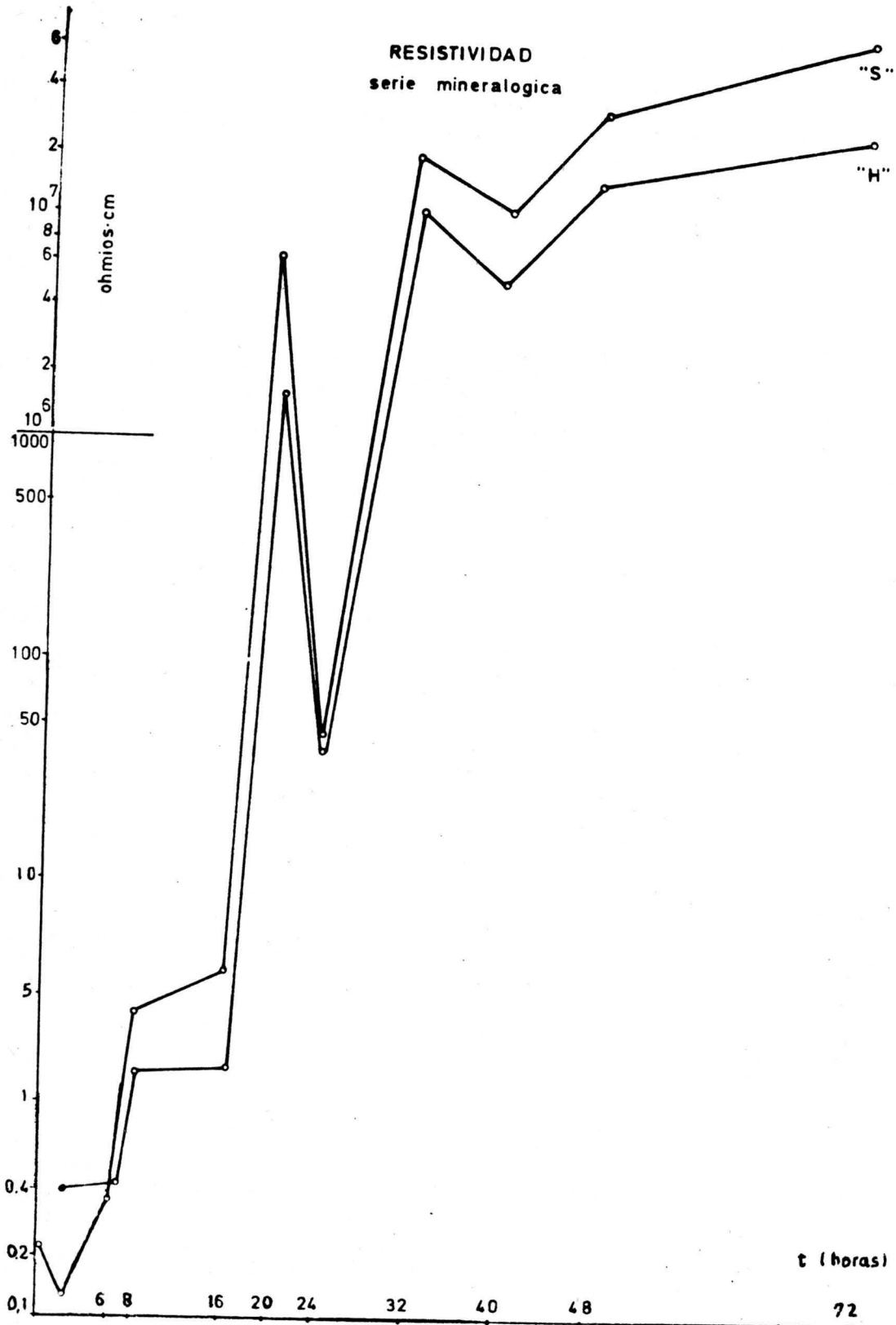


Fig. 5-5

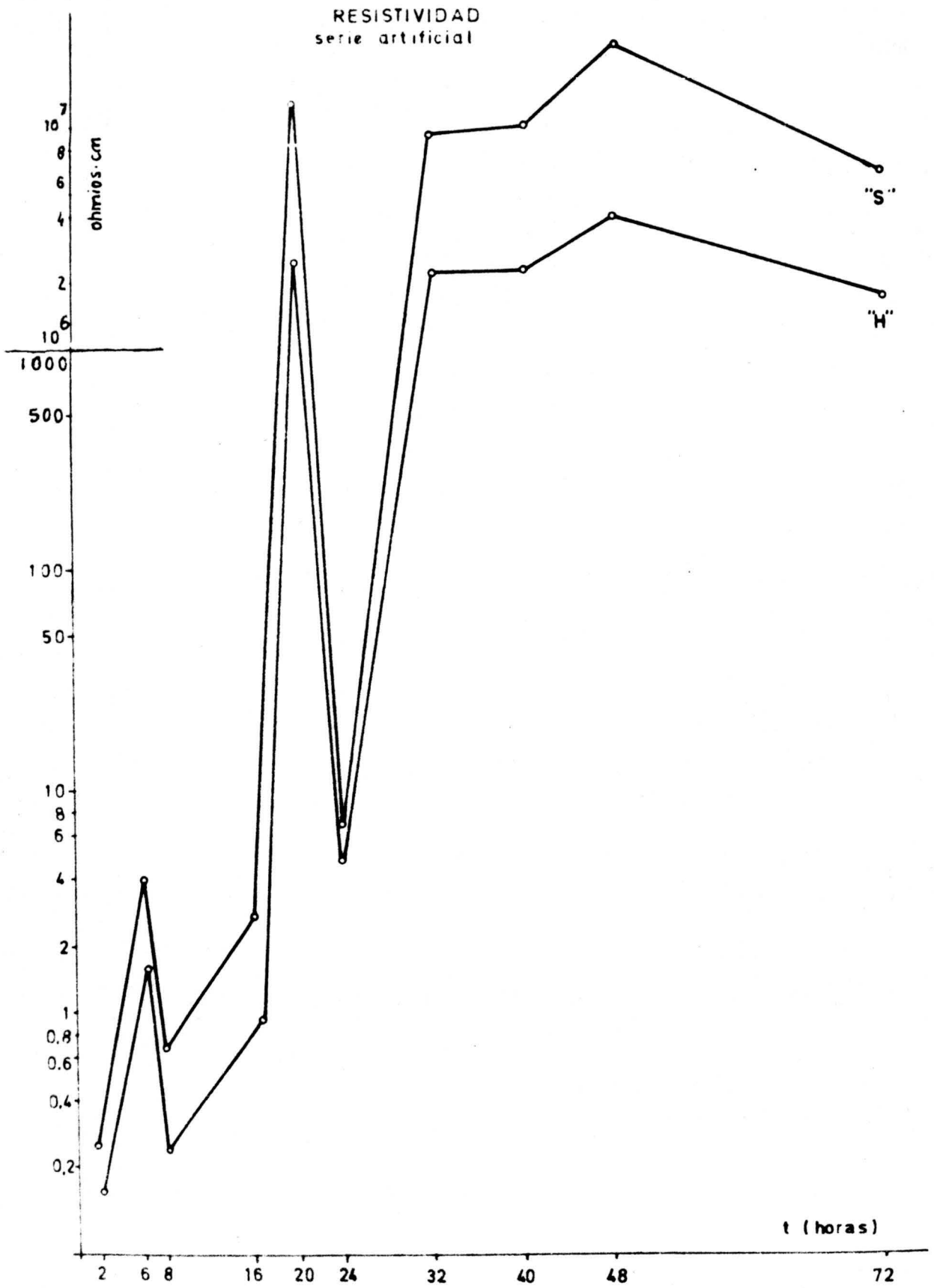


Fig. 5-6

El primer máximo de la resistividad que aparece en la muestra de grafito artificial sometido a 6 horas de ataque, puede ser motivado por la oxidación producida sobre las zonas activas de la superficie de la partícula, previamente limpiada en las dos primeras horas, que da lugar a una superficie más alterada, la cual no permite un buen acoplamiento de las partículas, por lo que los contactos deben de ser menores. Este hecho responde a la mayor porosidad de dicha muestra. La posterior "limpieza" de la superficie favorecería el número de contactos y, en consecuencia, el descenso de la resistividad. Sin embargo, al considerar el segundo máximo de la resistividad del grafito artificial no resulta válida esta justificación pues a un máximo de resistividad corresponde un mínimo de porosidad.

Las muestras con 20 horas de ataque procedentes del grafito mineralógico y artificial presentan resistividad tan elevada como las 32 o más horas. Se comportan, desde el punto de vista de la resistividad, como si estuvieran constituidas prácticamente por ácido grafítico. Este comportamiento no está de acuerdo con lo que se deduce del estudio de los diagramas de difracción de rayos-X de las mismas, en los que aparece la línea correspondiente al grafito con intensidad muy débil. Tampoco confirma este hecho

el valor de la superficie específica, determinada a partir del etilenglicol retenido a la presión de 0,02 Torr como - se observa en la Tabla 5-3, ya que la superficie interlaminar teórica de ácido grafitico es del orden de 1500 m²/gr.

TABLA 5-3

SUPERFICIE ESPECIFICA DE LAS MUESTRAS,
DETERMINADA A PARTIR DEL ETILENGLICOL -
RETENIDO A LA PRESION DE 0,02 Torr.

(106)

SERIE MINERALOGICA		SERIE ARTIFICIAL	
T. oxidación (horas)	S. específica m ² / g	T. oxidación (horas)	S. específica m ² / g
20	1.020	20	1.080
24	1.258	24	1.195
72	1.541	72	1.618
96	1.610	96	1.673

La alta resistividad de las muestras con 20 horas de oxidación procedentes del grafito mineralógico y artificial ponen de manifiesto que las partículas que las constituyen no forman contactos aptos para la conducción. El hecho de que las muestras hasta con 24 horas de ataque oxidan

te tengan conductividad elevada, unido a los resultados obtenidos por difracción de rayos-X y retención de etilenglicol, nos hace pensar que la falta de contactos aptos para la conducción en estas muestras se debe a la formación de una capa superficial y homogénea de ácido grafitico, adherida a la superficie de la partícula, que contiene todavía grafito sin atacar.

La formación de una capa de ácido grafitico que recubra prácticamente toda la partícula e impida la formación de contactos efectivos, se puede comprender fácilmente, en el caso de la serie artificial, si se tiene en cuenta la textura de dicho grafito.

Como se vió en el apartado 1.4.2, el crecimiento en extensión y grosor de los microcristales de grafito que existen en los carbones blandos, está asociado a la existencia de una fase fluida que permite la orientación de las laminillas presentes en la interfase. Las dimensiones y geometría del cristal mosaico formado está controlada, en cierto modo, por el volumen y la forma del poro que limita con la fase fluida. Como consecuencia de todo ello, un grafito artificial está constituido por cristales mosaicos de diferente forma y tamaño, según la textura y porosidad del carbón de donde procede, unidos entre sí por la porción fundi

da que permitió su crecimiento (Fig. 1-7 y 1-9). Esta zona fluída solidificada no es sino una superficie grafitica que limita y envuelve a un policristal o a los monocristales.

Teniendo en cuenta lo expuesto se puede suponer_ que la existencia de este producto parcialmente oxidado con una resistividad tan elevada se debe a que en ese momento, 20 horas después del comienzo de la oxidación, el proceso_ ha alcanzado la capa grafitica envolvente de los policris- tales transformandola en ácido grafitico. En el intervalo_ de 20 a 24 horas de ataque se produce la oxidación total de la misma y la separación de las láminas de ácido grafitico formadas.

Las muestras con 20 horas de ataque oxidante pro- cedentes de grafito mineralógico presentan, como ya hemos_ visto, una resistividad anormalmente alta y del mismo orden de magnitud que las procedentes del grafito artificial con igual tiempo de oxidación. Creemos que este hecho ha de ser motivado también por la formación de una capa de ácido gra- fitico que impida la existencia de contactos aptos para la conducción.

Como se vió en el Ap. 1.4.2 los estudios de la - resistividad del grafito mineralógico sugieren que los va_

lores discordantes encontrados al realizar la medida de esta magnitud en monocristales, son debidos a la existencia de defectos reticulares en "tornillo", los cuales dan lugar a capas de grafito envolventes que favorecen la conductividad en la direccìon del eje senario.

Si tal tipo de defecto se presenta abundantemente en el grafito mineralògico es podria utilizar este argumento para justificar el elevado valor de la resistividad de la muestra M-20, supniendo que se alcanza dicho valor al producirse la oxidacion de la capa helicoidal que constituye la dislocacion.

No obstante todo esto, hemos de tener en cuenta que el grafito mineralògico utilizado en nuestras investigaciones, es un producto natural manufacturado, a fin de conseguir un estado de pureza adecuado para su uso en la industria nuclear.

El proceso de purificacion del grafito exige, entre otros, un tratamiento tèrmico en orden a eliminar impurezas en forma de compuestos volàtiles. En dicho tratamiento se alcanzan temperaturas a las cuales se produce la fusion parcial de los microcristales. En estas condiciones es posible la formacion de capas grafiticas que envuelven

mono o policristales que, por razones obvias, presentaran un espesor inferior al que se alcanza en los productos obtenidos por grafitización de un carbón blando. Si así ocurriera podría justificarse plenamente la formación de una capa de ácido grafitico que impidiera la formación de contactos eficaces para la conducción.

No podemos precisar a qué causa se debe el que estos productos de oxidación intermedia, procedentes del grafito mineralógico y artificial, de alta resistividad, se produzcan al mismo tiempo de ataque oxidante. Es posible que sea debido al azar, pues si bien el mecanismo de formación de la capa grafitica permite prever que la misma debe ser más delgada, más extensa e irregular que la que recubra a un policristal artificial, es posible que otras variables no tenidas en cuenta hayan dado lugar a la coincidencia de estos fenómenos. En este sentido convendría realizar nuevas investigaciones con muestras de tamaño de partícula diferente que posiblemente puedan aclarar estos hechos.

• • • • •

El estudio realizado en el presente trabajo permite aportar datos inéditos acerca de la variación de la resistividad en los productos de la oxidación en frío del grafito y a la vez mostrar nuevas diferencias entre el grafito mineralógico y artificial.

La baja estabilidad del ácido grafitico y productos de oxidación intermedia dificulta de forma considerable el estudio de esta sustancia. A pesar de ello, hemos conseguido poner en marcha una nueva técnica de trabajo - que ha permitido abordar de forma sistemática la investigación de diversas propiedades electrónicas de dichos productos.

Esta nueva línea de investigación se muestra muy prometedora, no sólo desde el punto de vista teórico, sino también con miras a las posibles aplicaciones técnicas de estos productos.

CONCLUSIONES

VI.- CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y como consecuencia del estudio de la resistividad, densidad y porosidad de los diversos productos obtenidos en el proceso de oxidación, en frío, del grafito mineralógico (Degussa) y del artificial (Siemens), y relacionando las mismas con los datos de la bibliografía referentes al grafito y ácido grafitico, hemos podido establecer, entre otras, las siguientes conclusiones:

1ª. Aunque el grafito mineralógico (Degussa) y el artificial (Siemens), utilizados en nuestras investigaciones, presentan diagramas de difracción de rayos-X idénticas e iguales - factores q y P_1 , es posible mostrar diferencias apreciables entre ellos cuando se realizan observaciones mediante técnicas físico - químicas adecuadas.

2ª. Se ha establecido un sistema experimental - nuevo que permite obtener medidas de resistividad de muestras pulverulentas, altamente -

higroscópicas y a presiones variables y fáciles de controlar, que son reproducibles en una muy amplia gama de valores.

- 3ª. La resistividad de los diversos productos de la oxidación, en frío, del grafito ultrapuro y policristalino, de origen mineralógico y artificial, aumenta a medida que lo hace el tiempo de ataque oxidante, y de forma muy parecida para los productos de los dos tipos de grafito que hemos utilizado.
- 4ª. La variación de la resistividad de dichos productos, en función de la presión, sigue con bastante aproximación la ley de Mrozowski.
- 5ª. Las desviaciones que aparecen a la referida ley de Mrozowski quedan plenamente justificadas a la luz de la teoría de contactos de Holm, si se tiene en cuenta el mecanismo de oxidación y el tamaño de los monocristales del grafito de uno y otro origen.
- 6ª. La resistividad varía también con el contenido de humedad de las muestras. Hemos podido comprobar que, por lo general, la resistividad es

una función inversa del contenido de humedad. Se deduce de ello que, para que los valores - de resistividad de los productos de oxidación del grafito puedan ser comparativos es necesario, no sólo referir este dato a la relación C/O, sino también a las condiciones de humedad de las muestras.

7^a. Mrozowski y colaboradores han puesto de manifiesto que los valores de la resistividad (en función de la presión) de muestras pulverulentas de grafito, disminuyen a medida que aumenta el número de compresiones (83). Si se tiene en cuenta este hecho y que las medidas realizadas por nosotros en las series "S" corresponden a medidas en segundas compresiones, hemos de admitir que el incremento de resistividad que hemos observado en nuestras muestras al pasar de un estado ("H") a otro más deshidratado ("S"), sea debido al importante papel del agua retenida a los efectos de conducción.

8^a. La resistividad de los productos de oxidación en función del tiempo de ataque oxidante, mues

tra que en el proceso de oxidación del grafito ultrapuro y policristalino que se ha utilizado, se distinguen al menos dos fases netamente diferenciadas.

- 9^a. Los valores de la densidad aparente del grafito mineralógico y del artificial utilizados y los de los diversos productos de oxidación obtenidos a partir de ellos ponen de manifiesto que dichos productos de oxidación conservan características específicas de los grafitos de donde proceden.
- 10^a. Los datos de densidad real del grafito y ácido grafitico obtenidos están de acuerdo con los que aparecen en la bibliografía. Los de los productos de oxidación intermedia confirman que el paso de grafito a ácido grafitico, se lleva a cabo pasando por un estado de desorden máximo, mucho más acusado en el grafito mineralógico que en el artificial.
- 11^a. Al comparar las diferencias entre las densidades aparentes del grafito mineralógico y del artificial con la de los diversos productos de

oxidación procedentes de cada uno de ellos, - se pueden justificar las diferencias de comportamiento establecidas en la conclusión 10ª, si se tienen en cuenta las diferencias entre el tamaño de los monocristales que constituyen - el grafito mineralógico y el artificial.

12ª. La comparación de los valores de la densidad real y la aparente de los diversos productos ponen de manifiesto que, además de las diferencias estructurales comentadas en la conclusión anterior, existen diferencias texturales entre uno y otro grafito.

13ª. La evolución de los valores de la densidad - real y aparente a lo largo del proceso de oxidación, y por tanto, la de la porosidad total, no sólo confirman que en el referido proceso se distinguen las dos etapas diferenciadas en la conclusión 8ª sino que es posible que existan otras similares correspondientes a tiempos de oxidación altos. El hecho de que estas - otras no hayan sido observadas con claridad se debe, posiblemente, a que éstas se encuentran enmascaradas por la presencia de la gran can-

tividad de ácido grafitico formado despues de un prolongado período de oxidación.

- 14^a. Lo comentado en la anterior conclusión nos - lleva a establecer que, para sucesivas inves-
tigaciones en esta línea será necesario, no só
lo realizar medidas en intervalos de oxidación
más próximos, sobre todo en tiempos de oxida-
ción superiores a 24 horas, sino también rea
lizar medidas dentro de cada muestra, en el -
producto atacado y en el grafito residual, por
separado.
- 15^a. Las inversiones que se producen en los valo-
res de la resistividad de los productos de oxi-
dación, en función del tiempo de ataque, se -
pueden correlacionar con los datos de porosi-
dad total. Estos hechos ponen de manifiesto -
que las variaciones de la resistividad deben
estar relacionadas con la textura de los gra
fitos de partida.
- 16^a. La elevada resistividad de la muestra con 20
horas de ataque procedente de grafito artifi-
cial parece deberse a la formación de una capa

grafítica que envuelve a monocristales o poli cristales, como consecuencia del proceso de - fusión que precede a la grafitización de un carbón blando.

17^a. Aunque no se ha determinado la existencia de tal capa grafítica en los grafitos policristalinos procedentes del mineralógico y manipulados hasta alcanzar el estado de pureza nuclear, la existencia de un producto parcialmente oxidado de resistividad anormalmente alta, sugiere la existencia de una capa grafítica que envuelve a mono o policristales y que sería la responsable de los valores altos de la resistividad en muestras parcialmente oxidadas.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1).- HAERING, R.R. y WALLACE, P.R.; J. Phys. Chem. Solids, 3, 253 (1957).
- (2).- WILSON, A.H.; The Theory of Metals. Cambridge Univ., Press, pág. 175 (1958).
- (3).- BONNTAIN, L., DUVAL, X., y LETTORT, M.; C.R. 234, - 1363-1366, (1952).
- (4).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., CARPENTER, F.G. y DEITZ, V.R. J. Phys. Chem., 65, 1112-9 (1961).
- (5).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y BAÑARES MUÑOZ, M.A.; Anal. Real Soc. Esp. Fis. y Quím. B, 60, - 793, (1964).
- (6).- ROSS, J.W. y GOOD, R.; J. Phys. Chem., 60, 1167-71, - (1956).
- (7).- WALKER, P.L., FORRESTI, R.J. y WRIGHT, C.C., Ind. Am. and Eng. Chem., 45, 1703, (1945).
- (8).- SPALIARIS, G.N.; J. Phys. Chem., 60, 1480-83, (1956).
- (9).- LANG, F.M., MAGNIER,, P. y MAY, S.; Carbon, 1, 33-45, (1963).

- (10).- SPALIARIS, G.M.; U.S.A.E.C. Report AECD 3.679, Nov. -
(1954).
- (11).- ROSSMAN, R.P. y SMITH, W.R.; Ind. and Eng. Chem., 35,
972-6, (1943).
- (12).- WALKER, P.L. y RUSINKO, F.; Proc. 3rd. Conf. on Carbon
633-42, Pergamon Press, (1959).
- (13).- ETCHERHOFF, H. y MACKOWSKY, M.T.; Glükauf, 96, 618-26,
(1960).
- (14).- MARTIN, S.W. y SHEA, F.L. Jr.; Ind. and Eng. Chem., -
50, 41, (1958).
- (15).- ANON, Polarised light microscopy of cokes, Cokes Res.
Rep., 14, B.C.R.A., Chesterfield, -
Derbyshire, dic. (1961).
- (16).- AMELINCKY, S., DELAVIGNETTES, P.; J. Appl. Phys., 31,
2.122, (1960).
- (17).- BOLLMANN, W.; J. Appl. Phys., 32, 869, (1961).
- (18).- GRENALL, A.; Nature, 182, 448, (1958).
- (19).- WILLIAMSON, G.K.; Proc. Roy. Soc., A257, 457, (1960).

- (20).- MILLET, J. y VIVARES, A.; J. Chem. Phys., 60, 553-62,
(1963).
- (21).- CHARLOT, G.; Analyse quantitative mineral. Masson, -
Paris, (1961).
- (22).- GUERIN, H. y BASTICK, M.; Bull. Soc. Chim. Fr., 304-6,
(1953).
- (23).- GANGULI, N. y KRISHNAN, K.S., Proc. Roy. Soc. A 177 ,
168, (1941).
- (24).- POQUET, E., LUMBROSO, N., HOARAV, J., MARCHAND, A., -
PACAULT, A. y SOULE, D.E.; J. Chim._
Phys., 366, (1960).
- (25).- MARTIN RODRIGUEZ, A.; Tesis Doctoral, Universidad de
Granada, (1963).
- (26).- DOMINGUEZ VEGA, F.; Tesis Doctoral. Universidad de -
Granada, (1969).
- (27).- HENNIG, G.R.; Progress in Inorg. Chem., Interscience_
Publishers Inc. N.Y. 125, (1959).
- (28).- CROFT, R.C., Research, 10, 23, (1957).

- (29).- BLACKMANN, I. C.; Research, 13, 492-502, (1960).
- (30).- ROBERT, M.C.; Diplôme, Et. Sup. Paris, (1964).
- (31).- MAIRE, J.; 2^a Conf. Int. Nat. Unies, Genève, 11,
415, (1958).
- (32).- MAIRE, J. y MARING, J.; Chemistry and Physics of -
Carbon, Vol. 6, pág. 125-189, New York.
(1970).
- (33).- RUDORFF, W.; Z. Anorg. Chem., 245, 383, (1941).
- (34).- HOFFMANN, U., y BOEHN, H.P.; Z. anorg. U Allgen. Chem.
298, 58, (1955).
- (35).- FRANKLIN, R.; Acta Cryst., 4, 253, (1951).
- (36).- COULSON, C.A.; Nature, 159, 265, (1947).
- (37).- WALLACE, P.R.; Phys. Rev. 71, 622, (1947).
- (38).- HOFFMANN, U. y HOSTTS, R.; Ber. 72, 754, (1939).
- (39).- RUDORFF, W. y RUDORFF, G.; Chem. Ber., 80, 417, (1947).
- (40).- HENNIG, G.R.; J. Chem. Phys., 19, 922, (1951).
- (41).- THIELE, H.; Colloid-Z, 56, 129, (1931).

- (42).- THIEJE, H., y LUCK, H.; Z. Naturforsch, 36, 393, -
(1948).
- (43).- GAUBERT, M.P.; Compt. Rend., 117, 1123, (1923).
- (44).- BEYERDORFER, K.; Optik, 7, 192, (1950).
- (45).- BECKETT, R.J. y CROFT, R.C.; J. Phys. Chem., 56, -
929, (1952).
- (46).- MAIRE, J. y Col.; Bull. Soc. Fr. Min. et Crist.; 75,
599, (1952).
- (47).- BRODIE, B.C.; Phil. Trans., 149, 249, (1859).
- (48).- STAUDENMAIER, L.; Ber., 31, 1481, (1898); 32, 1394,
(1899).
- (49).- HUMMERSS, W.S. y OFFEMAN, R.F., J. Am. Chem. Soc. ;
80, 1339 (1958).
- (50).- BROWN y STOREY; Trans. Am. Electrochem., Soc. 53, -
129, (1928).
- (51).- BOTTOMLEY, G.A. y BLACKMAN, G.J.; Nature, 171, 620 ,
(1953).

- (52).- De BOER, J.H. y VAN DOORN, A.B.C.; Conf. on Ind. -
Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind.,
London (1957).
- (53).- CANO RUIZ, J.; Anal. Real Soc. Esp. Fis. y Quím. -
57-B, 165, (1961).
- (54).- BRODIE, B.C.; Liebigs Ann., 114, 6, (1860).
- (55).- GOTTSCHALK, J.; Prakt. Chem., 95, 321, (1945).
- (56).- BALBIANO, M.L.; Bull. Soc. Chim. 19, 194, (1916).
- (57).- THIELE, H.; Z. Anorg. U. Allgem. Chem. 190, 145 (1930).
- (58).- FRANKLIN, R.; J. Chim. Phys. 50C, 26, (1956).
- (59).- De BOER, J.H. y VAN DOORN, A.B.C.; Proc. K. Akad. -
Wetens., 57-B, 181, Amsterdam (1954).
- (60).- CLAUSS, A., PLASS, R., BOEHM, J.P. y HOFFMANN, U.; Z.
anorg. U. Allgem. Chem., 291, 205, -
(1957).
- (61).- LYON, L., HARVEY, D., STEWORT, B. y WALLACE, D.R.; Proc.
6th. ann. X-Ray Conf. Denver, U.S.A. -
166, (1957).

- (62).- ALEXANIAN, C.; J. Chim. Phys. 58, 133, (1961).
- (63).- HOFFMANN, U. y FRENZEL, Z., Electrochem., 37, 613, -
(1931).
- (64).- RUESS, G.L.; Monatsh, 76, 381, (1946).
- (65).- De BOER, J.H. y VAN DOORN, A.B.C., Proc. K. Akad. -
Wetens, 61-B, 17 y 150, Amsterdam -
(1958).
- (66).- ARAGON, F. y COWLEY, J.M., Nature, 195, 468 (1962).
- (67).- WEISS, J.; Nature, 145, 744, (1949).
- (68).- HADZI, D. y NOVAK, A., Trans. Far. Soc. 51, 1614,
(1955).
- (69).- BF 231 211 del 29-VI-1893
U.S.P.542 982 del 17-XII-1895.
- (70).- WARREN, B.E., Phys. Rev. 59, 693, (1941).
- (71).- MERING, J. y CLAESER, R.; Bull. Soc. Fr. Miner. 77,
519, (1954).
- (72).- MERING, J. y MAIRE, J.; Proc. 3rd. Conf. on Carbon
Buffalo (N.Y.) Pergamon Press, 337,
(1959).

- (73).- FRANKLIN, R.E.; Proc. Roy. Soc. A 209, 196, (1951).
- (74).- MOUTAUD, G., MILLET, J. y PARISOT, J.; Proc. 5th.
Conf. on Carbon, State College, -
Pergamon Press, 1, 509, (1963).
- (75).- UBBELOHDE, A.R. y LEWIS, F.A.; Graphite and its -
crystals compounds. Clarendon, -
Oxford, (1960).
- (76).- DONNET, J.B., BOULAND, J.C. y JAEGER, J.; C.R. 256,
5340, (1963).
- (77).- LANG, F.M. y DONNET, J.B.; Rev. Gen. Caout., 41 ,
475, (1964).
- (78).- DONNET, J.B. y BOULAND, J.C.; Rev. Gen. Caout, 41,
407, (1964).
- (79).- DONNET, J.B. y LAHAYE, J., Rev. Gen. Caout, 41, 469,
1964), y Symposium on Carbon Tokyo,
VIII, 16 (1964).
- (80).- REYNOLDS, W.N., Physical properties of graphite; -
pág. 7 y 13, Elsevier Publishing Co.
London (1968).
- (81).- Oil and Gas Journal, pág. 126-31, (22-mar. 1953).

- (82).- BLACKMANN, L.C.F., Modern Aspects of Graphite Technology, pág. 154, Academy Press. London (1970).
- (83).- MROZOWSKI, S.; Proc. 3rd. Conf. on Carbon, Buffalo, pág. 495 (1957).
- (84).- INOKUCHI, H. y TOOI, K.; Tanso, 5, 7, (1955).
- (85).- AKAMATU, H., INOKUCHI, H. TAKAHASHI y MATSUNAGA, Y.; Bull.Chem.Soc. Japan, 29, 574 (1956).
- (86).- BLANCHARD; Industrial Carbon and Graphite Conf. pág. 434, London (1957).
- (87).- HOLM; Electric contacts, Hugo Gebers, Stockholm (1946).
- (88).- BRAUER, G.; Química Inorgánica Preparativa; pág. 361, Ed. Reverté, Barcelona (1958).
- (89).- MAZZA, M.; MARCHARD, A. y PACOULT, A., Chim. Phys. - 59, 657, (1962).
- (90).- KIIVE, P. y MROZOWSKI, S.; Proc. 3rd. Carbon Conf.,- 165-72, Pergamon Press, N.Y. (1959).
- (91).- STAUDENMAIER, L.; Ber., 33, 2824, (1900).
- (92).- MERING, J.; Acta Cryst., 2, 371, (1949).

- (93).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y MARTIN RODRIGUEZ, A.; Co
loquio sobre Química-Física de proce-
sos en superficies sólidas. Librería
Científica Medinaceli. Madrid (1965).
- (94).- DUTTA, A.K.; Phys. Rev., 90, 187, (1953).
- (95).- DUTTA, A.K. y CHOWDHURY, A.; Ind. J. Phys. 28, 312,
(1954).
- (96).- HOFFMANN, U., FRENZEL, A. y CSALAN, E., Ann. 510, 1,
(1934).
- (97).- De BOER, J.R. y VAN DOORN, A.B.C., Proc. K. Akad. -
Wetens, B 64, 34-40, Amsterdam (1960).
- (98).- MARTIN RODRIGUEZ, A., LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y -
DOMINGUEZ VEGA, F., Carbon, 7, 589 ,
(1969).
- (99).- Mac EWAN, D.M.C. y ARAGON DE LA CRUZ, F., Nature, 184
1859, (1959).
- (100).- Mac EWAN, D.M.C. y CANO RUIZ, J.; An. Real Soc. Esp.
Fís. y Quím., B-54, 43, (1958).
- (101).- RAMIREZ, A., CANO RUIZ, J. y Mac EWAN, D.M.C., An. -
Real Soc. Esp. Fís. y Quím. B-62, 1179
(1966).

- (102).- ARAGON de la CRUZ, F. y CASTRO CASTRO, H.; An. Real Soc. Esp. Fis. y Quím., B-61, 1237, (1969).
- (103).- ARAGON de la CRUZ, F., y CASTRO CASTRO, H., An. Real Soc. Esp. Fis. y Quím., B-62, 909, (1966).
- (104).- BOEHM, H.P., CLAUSS, A., y HOFFMANN, U., J. Chim. Phys. 58, 141, (1961).
- (105).- WARREN, B.E.; Proc. 1st. and 2nd. Conf. on Carbon, - Buffalo (N.Y.) p`g. 49, (1956).
- (106).- GARRIDO BLASCO, J.; Comunicación personal.

DILIGENCIA:

Reunido el Tribunal examinador en el día de
la fecha, constituido por:

- D. Juan de Dios Lopez Pizarra
- D. Adolfo Rancano Rodriguez
- D. Enrique Gutierrez Rios
- D. Miguel Gayoso Buelde
- D. Gerardo Pardo Sanchez

para juzgar la Tesis Doctoral del Licenciado Don

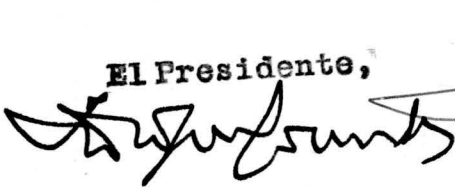
Eugenio Fernandez Pizarra
se acordó por unanimidad otorgar la califica-
ción de Sobresaliente "Cum Laude"

y para que conste, se extiende firmada por los
componentes del Tribunal, la presente diligen-
cia.

Granada, a 30 de Septiembre de 1974

El Secretario,

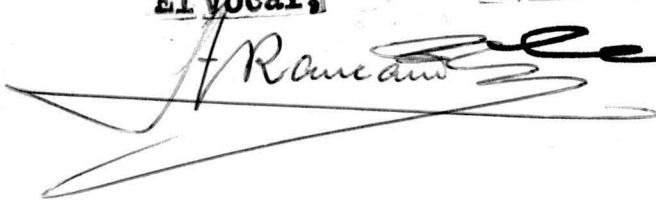
El Presidente,

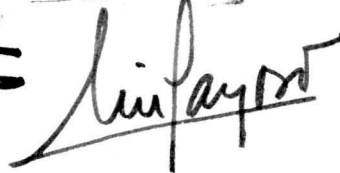


El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,







Biblioteca Universitaria de Granada



01052276