

~~9/225~~

Universidad de Granada
Facultad de Ciencias



**Estudio cinético de la reacción
carbono - oxígeno en grafitos
pirolíticos**

Luis Zurita Herrera



TESIS DOCTORAL

QUÍMICA INORGÁNICA

A MI PADRE

A LA MEMORIA DE MI MADRE

R.17859

ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION CARBONO-OXIGENO EN
GRAFITOS PIROLITICOS

Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias -
Sección de Químicas

por

LUIS ZURITA HERRERA

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
N.º Documento	615168840
N.º Copia	16381853

Realizada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica - Prof. Dr. D. JUAN DE DIOS LOPEZ GONZALEZ y del Prof. Adjunto Dr. D. FRANCISCO RODRIGUEZ REINOSO, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el día 24 de Enero de 1976, en dicha Facultad, por el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE: Prof. Dr. D. Juan de Dios López González.
Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

VOCALES: Prof. Dr. D. Adolfo Rancaño Rodríguez.
Catedrático de Química Física y Electroquímica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Jubilado.

Prof. Dr. D. Salvador González García.
Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. Miguel Gayoso Andrade.
Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid.

SECRETARIO: Prof. Dr. D. Cristobal Valenzuela Calahorra.
Profesor Agregado de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza.

Calificación Obtenida:

SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"

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

También he de expresar mi gratitud al Prof. Dr. D. Manuel Rodríguez Gallego y al Dr. D. Rafael Arana Castillo del Departamento de Mineralogía; así como a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias. He de agradecer también el interés y la eficacia de la Sra. Conchita Díaz Chaves en los trabajos mecanográficos relativos a la confección de esta Tesis.

INDICE

	<u>Pags</u>
1. - <u>INTRODUCCION.</u> :.....	1
1.1. - <u>GRAFITO PIROLITICO</u>	1
1.2. - <u>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</u>	7
1.3. - <u>OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO</u>	23
2. - <u>MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES</u>	25
2.1. - <u>GRAFITOS PIROLITICOS</u>	25
2.2. - <u>ANALISIS QUIMICO</u>	28
2.3. - <u>SISTEMA EXPERIMENTAL</u>	28
2.3.1. - <u>Sistema de control de temperaturas</u>	30
2.3.1.1. - <u>Horno</u>	30
2.3.1.2. - <u>Control de temperatura</u>	31
2.3.1.3. - <u>Zonas de temperatura del horno</u>	31
2.3.2. - <u>Microbalanza</u>	32
2.3.3. - <u>Cámara de reacción</u>	37
2.3.4. - <u>Sistema de alto vacio</u>	38
2.3.5. - <u>Sistema de medida de presión</u>	39
2.4. - <u>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u>	42
2.5. - <u>ADSORCION FISICA DE GASES</u>	45
2.6. - <u>GASES UTILIZADOS</u>	46
2.7. - <u>LIQUIDO Y SOLIDO CRIOGENICOS</u>	46
2.8. - <u>DIFRACCION DE RAYOS X</u>	46
2.9. - <u>MICROSCOPIA OPTICA</u>	48
2.10. - <u>MICROSCOPIA ELECTRONICA DE SCANNING</u>	49
2.11. - <u>MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION</u>	49

3. - <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	53
3.1. - <u>REACTIVIDAD DE LOS GRAFITOS PIROLITICOS</u> ...	53
3.1.1. - <u>Energía de Activación</u>	53
3.1.2. - <u>Orden de reacción</u>	92
3.1.3. - <u>Anisotropía de la reacción</u>	116
3.1.4. - <u>Adsorción física de gases</u>	143
3.2. - <u>ESTUDIO TOPOGRAFICO DE LOS GRAFITOS PIRO-</u> <u>LITICOS</u>	151
3.2.1. - <u>Difracción de Rayos X</u>	151
3.2.2. - <u>Microscopía óptica</u>	156
3.2.3. - <u>Microscopía electrónica de Scanning</u>	167
3.2.4. - <u>Microscopía electrónica de transmisión</u>	175
4. - <u>CALCULOS BASADOS EN LOS RESULTADOS EXPERIMEN-</u> <u>TALES</u>	188
4.1. - <u>ENERGIA DE ACTIVACION</u>	188
4.1.1. - <u>Muestra única</u>	189
4.1.2. - <u>Muestras distintas</u>	193
4.1.3. - <u>Muestras distintas previamente reaccionadas</u> <u>hasta el 20% de pérdida de peso</u>	199
4.2. - <u>ORDEN DE REACCION</u>	210
4.2.1. - <u>Muestra única</u>	210
4.2.2. - <u>Muestras distintas</u>	212
4.3. - <u>ANISOTROPIA DE LA REACCION</u>	217
5. - <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u>	229
5.1. - <u>REACTIVIDAD DE LOS GRAFITOS PIROLITICOS</u> ...	229
5.1.1. - <u>Energía de activación</u>	260

5.1.2. - <u>Orden de reacción</u>	268
5.1.3. - <u>Anisotropía de la reacción</u>	272
5.2. - <u>TOPOGRAFÍA DE LAS MUESTRAS</u>	279
6. - <u>CONCLUSIONES</u>	297
7. - <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	305

1. - INTRODUCCION

1. 1. - GRAFITO PIROLITICO

Aún cuando la reacción carbono-oxígeno ha sido el objeto de numerosos estudios durante los últimos años, la característica más sobresaliente de la gran cantidad de literatura científica en este campo de investigación es el gran margen de desacuerdo que existe sobre parámetros de la cinética de la reacción tan importantes como son la energía de activación y el orden de la reacción. Esto, por supuesto, lleva forzosamente a la conclusión de que la reactividad del carbono es una propiedad extremadamente dependiente de su estructura. Walker (1) ha hecho constar que, además de tener en cuenta el fenómeno puramente físico de transporte de masa, la reactividad de un tipo dado de carbón puede esperarse que sea una función compleja del tamaño de cristal, orientación preferencial, superficie específica, concentración de defectos y contenido de impurezas. Así, podrá ocurrir que diferentes tipos de carbones y grafitos preparados en condiciones diferentes, presenten una gran variedad en estos parámetros, lo que llevará consigo que la cinética de la reacción presente una heterogeneidad que complica la interpretación de los resultados experimentales.

En los últimos años se han realizado varios intentos de aislar los efectos de estos diferentes factores, siendo de destacar aquellos dirigidos al estudio de monocristales de grafito. Los monocristales de -

grafito natural han permitido, mediante las adecuadas técnicas experimentales de microscopía óptica y electrónica, obtener una serie de datos de gran importancia a partir de los cuales se han podido evaluar una serie de características estructurales, tales como límites de grano, lugares vacantes y dislocaciones no basales. La especial reactividad en estos lugares ha hecho posible no sólo su identificación sino que, además, ha venido a sugerir que, dependiendo de sus magnitudes, tales defectos pueden jugar un papel importantísimo en la oxidación del grafito.

Sin embargo, el uso de monocristales de grafito natural presenta el grave inconveniente de su pequeño tamaño, lo que limita su utilidad cuando se pretende evaluar el papel de esos factores estructurales en el fenómeno de la oxidación del carbono.

Una vez planteado el problema desde este punto de vista, era necesario encontrar el sustituto adecuado del monocristal de grafito natural, es decir, tratar de preparar monocristales de las dimensiones adecuadas como para que pudiese llevarse a cabo una aproximación al caso ideal, o al menos fuese posible una extrapolación.

El gran desarrollo que en los últimos años se ha producido en la industria del grafito ha hecho posible que esta aproximación sea factible, con la preparación de los grafitos pirolíticos de elevada cristalinidad. Como es bien conocido, uno de los avances más importantes en la tecnología del grafito ha sido la preparación de un gran número de materiales carbonosos mediante la pirólisis de hidrocarburos gaseosos. Los depósitos de carbono que pueden formarse de esta forma, presentan una gran variedad de estructura y propiedades, que dependen de

las condiciones experimentales utilizadas. Así, el tipo de hidrocarburo, su concentración, la temperatura, tiempo de contacto en el receptor, geometría de la cámara de deposición y velocidad de flujo, ejercen una marcada influencia sobre las características del producto obtenido. En los últimos años, sin embargo, se ha producido un considerable progreso en el entendimiento del papel que estas diferentes variables juegan, con el resultado de que se han podido producir una serie de materiales con un gran intervalo de propiedades (previamente seleccionadas), así como de aplicaciones.

El proceso de producción de grafitos pirolíticos consiste en el paso de un hidrocarburo gaseoso sobre una superficie de grafito policristalino previamente calentado a una cierta temperatura, en el intervalo 500-2800°C. Las microestructuras del carbono depositado consisten en granos columnares que se alinean de forma que sus ejes principales están dirigidos más o menos perpendicularmente a la superficie de deposición. Se puede hacer una subdivisión en dos categorías, dependiendo de la extensión en que las condiciones experimentales favorecen la nucleación homogénea de la fase vapor. A bajas temperaturas, la agregación de los núcleos de fase gaseosa está termodinámicamente favorecida y la velocidad de agregación está, a su vez, favorecida por una presión parcial de hidrocarburo elevada. En estas condiciones, las partículas nucleadas se incorporan continuamente en el depósito, dando lugar a una microestructura de nucleación continua. A temperaturas más elevadas sólo son estables las menores especies gaseosas y si la presión parcial del hidrocarburo se mantiene relativamente baja, la deposición tendrá lugar directamente en la superficie, resultando un material de nucleación sencilla o sustrato.

Cuando se quieren preparar materiales muy bien orientados que se parezcan a monocristales de grafito, se utilizan altas temperaturas y bajas presiones de gas. Así, a temperaturas superiores a 1900°C se puede apreciar una notable mejoría en el tamaño de cristal, en el grado de orientación, y en el espaciado interlaminar. En los procesos comerciales, las temperaturas están comprendidas entre 2000 y 2200°C , siendo la presión del gas de 1 a 10 Torr (2).

El término grafito pirolítico se destina normalmente a describir el material depositado a alta temperatura, que muestra un alto grado de orientación preferencial. Estos materiales tienen normalmente una dispersión de mosaico (que se define como la anchura angular total a intensidad media del máximo del pico de difracción 002) de alrededor de $40-50^{\circ}$ y una densidad de alrededor de 2.2 g/c.c. (2); sin embargo, el espaciado laminar y la resistividad eléctrica son muy cercanas a aquellas correspondientes a carbones más desordenados. Como consecuencia, Fishbach (3) ha recomendado que el término de grafito pirolítico sea reservado solamente a aquellos materiales que son posteriormente transformados en una estructura grafitica ordenada y tridimensional por técnicas de recocido apropiadas. Técnicas convencionales de este tipo implican el calentamiento en atmósfera inerte a temperaturas entre 2400 y 3000°C dando lugar a un cambio sustancial en orientación preferencial y tamaño de cristal. Diefendorf (4) ha desarrollado técnicas de calentamiento que eliminan la evaporación del carbono y que permiten un recocido a temperaturas tan elevadas como 3600°C . De esta forma la dispersión de mosaico puede reducirse a alrededor de 2° .

Kotlensky y Martens (5) mostraron que la grafitización podría ser mejorada al aplicar una deformación de tensión paralela al plano

basal al mismo tiempo que se utilizaba una temperatura de recocido de - alrededor de 3000°C . La tensión aplicada induce la deformación plástica y acelera el proceso normal de orientación. De esta forma se han podido reducir las dispersiones de mosaico hasta $1,2^{\circ}$, pero, al mismo tiempo, hay que tener en cuenta que es muy fácil el desarrollo de la - fractura basal como consecuencia de la tensión aplicada, lo que hace - que este procedimiento sea utilizado solamente para muestras pequeñas (2).

En un intento de mejorar aún más la calidad del grafito pirolítico, Ubbelohde (6) desarrolló un proceso para el recocido, que suponía el aplicar una fuerza de compresión de alrededor de 3 a 5 Kg/mm^2 , en la dirección del eje c mientras la muestra se mantenía a temperaturas superiores a 2800°C . De esta forma se encontró que se podían preparar muestras muy cercanas al grafito ideal, siempre y cuando se procediese de nuevo a otro recocido de recristalización bajo presión ($0,1 \text{ Kg/mm}^2$) a 3400°C aproximadamente. Este ha sido el mejor procedimiento encontrado para convertir los carbones pirolíticos depositados en grafitos - altamente orientados. Se puede conseguir una dispersión de mosaico tan bajo como $0,2^{\circ}$.

Moore (2) ha llevado a cabo una inmejorable revisión de las propiedades y estructura de grafitos pirolíticos. Baste decir aquí que - estos materiales pueden llegar a tener densidades y espaciado basal casi idénticos a los correspondientes a monocristales de grafito natural. Mientras que la orientación del eje c es muy elevada, la alineación del - eje a es más al azar. El tamaño de cristal es alrededor de los 1000\AA e incluso se han podido preparar de hasta $40 \mu\text{m}$ (7).

Antes de pasar a concretar el problema de la reactividad de estos grafitos pirolíticos, será conveniente describir, aunque sea de forma somera, algunas de las aplicaciones de los carbones y grafitos pirolíticos. Dado el gran intervalo de estructuras y propiedades, no es sorprendente que estos materiales hayan encontrado un gran número de aplicaciones en diferentes condiciones físicas y químicas. Por ejemplo, pueden ser usados en un gran número de aplicaciones a alta temperatura en atmósferas no oxidantes, dada su naturaleza refractaria y su buena relación resistencia/peso a estas temperaturas elevadas. En la tecnología aeroespacial, los grafitos altamente anisotrópicos proporcionan un excelente método de aislamiento para los conos de los cohetes y zonas de vehículos espaciales durante la vuelta a la atmósfera. También se usan carbones pirolíticos como material de protección de partículas combustibles en reactores nucleares; su impermeabilidad retiene los productos de fisión radiactiva y evita el contacto directo del combustible con los gases ó líquidos utilizados como refrigerantes.

El gran intervalo de propiedades puede incluso ser aumentado mediante la preparación de aleaciones y conglomerados de grafito. Así, los carbones de baja densidad y grafitos pueden ser impregnados con resinas orgánicas, dando lugar a materiales con una gran estabilidad térmica y probablemente con mayor relación resistencia/peso a altas temperaturas que cualquier otro material conocido. Los conglomerados grafito-metal también están mostrando una gran variedad de propiedades interesantes desde el punto de vista mecánico, manteniendo, al mismo tiempo, las características respecto a la alta temperatura que tiene el grafito. La oxidación térmica del grafito empieza a ser importante a 600°C, lo que impide que se pueda utilizar a altas tempe_

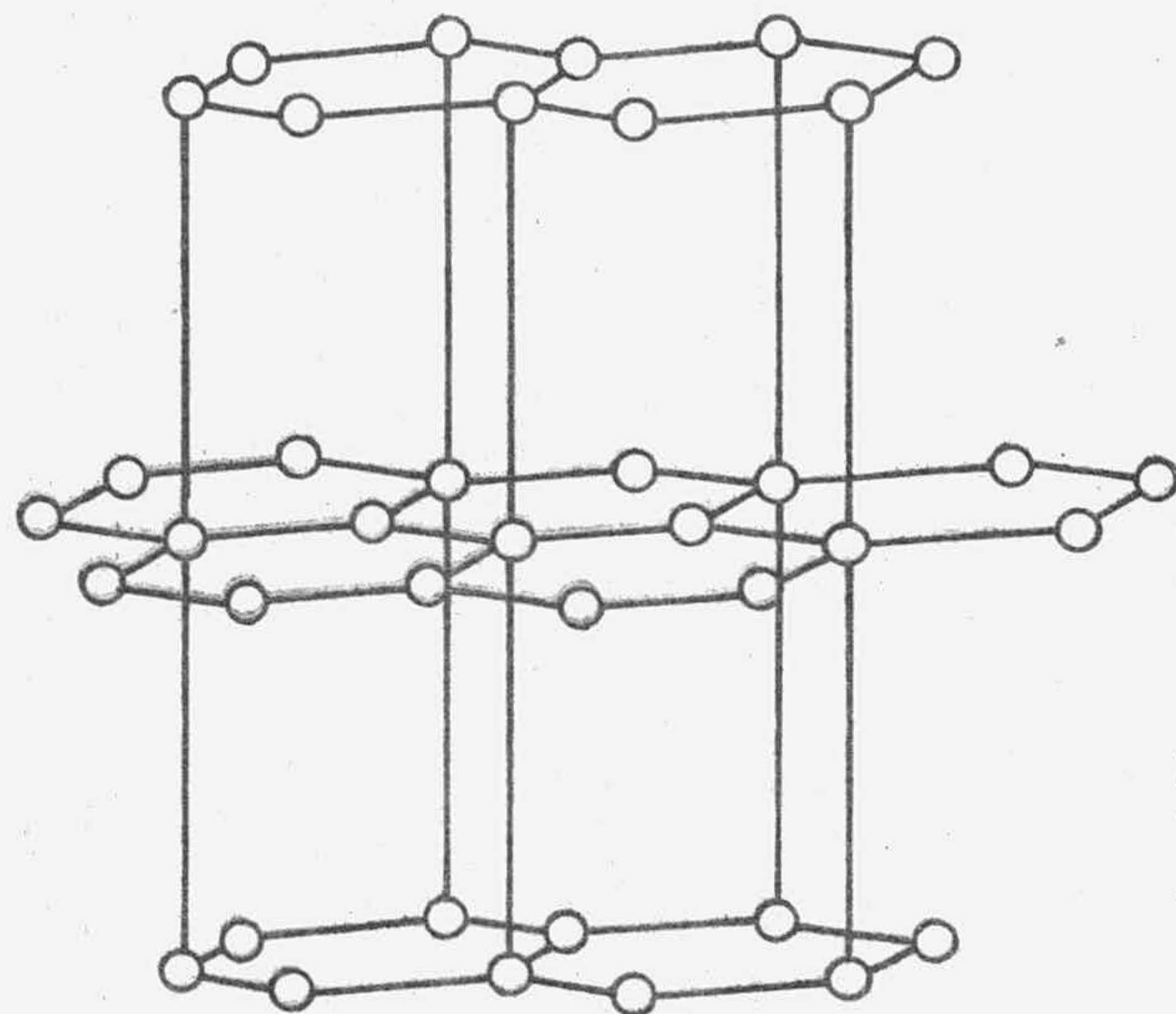
raturas en atmósfera oxidante; sin embargo, parece ser que mediante una aleación adecuada se puede resolver este problema, estando las investigaciones actualmente dirigidas al uso de boro (8), que parece reducir la velocidad de oxidación a través de la formación de B_2O_3 , que bloquea los puntos mas activos de la superficie del grafito.

1.2. - PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

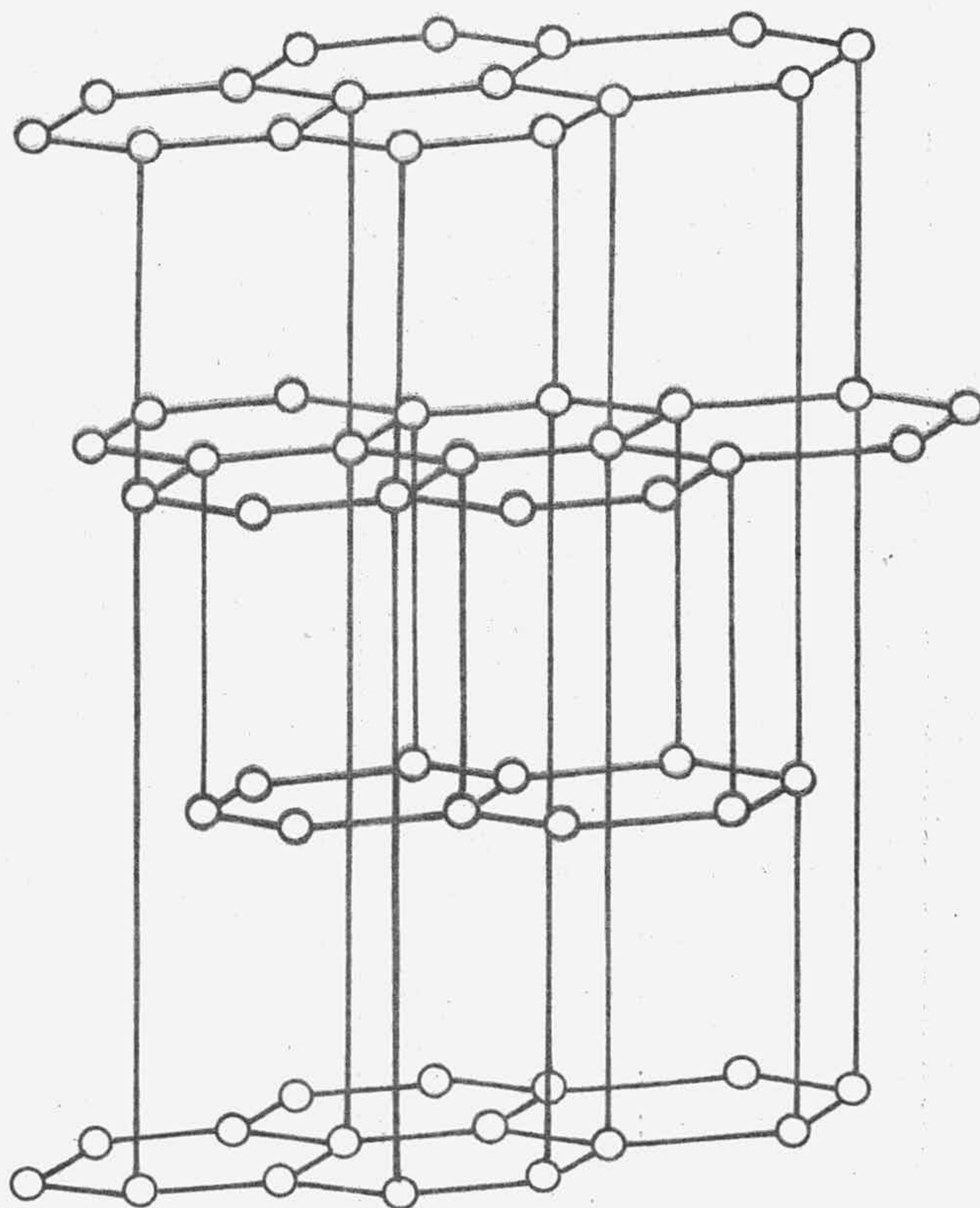
Como se ha mencionado anteriormente, el grafito pirolítico de gran cristalinidad y elevado grado de ordenación ofrece la posibilidad de estudiar la reacción carbono-oxígeno en las condiciones mas cercanas a la del monocristal de grafito, sin los inconvenientes que éste, a su vez, presenta.

De los muchos aspectos que la reacción grafito-oxígeno presenta, quizás el mas significativo sea la elevada anisotropía de reacción que ocurre en las direcciones paralela y perpendicular a los planos basales. Antes de entrar en la discusión de la reactividad del grafito, será necesaria una descripción de la estructura de éste.

Bernal (9) fue quien propuso la estructura aceptada del grafito al deducir, de acuerdo con el trabajo de Sjogren (10) en 1885 y con algunas de las propiedades físicas, que el grafito era hexagonal. A partir de la comparación de la intensidad de los rayos X difractados con la intensidad que se podía esperar de los átomos de carbono de distintos modelos, Bernal dedujo la estructura. El modelo de Bernal, mostrado, en la Figura 1.1a consiste en planos de átomos de carbono formando una capa de hexágonos. Directamente por encima y debajo del centro de cada hexágono hay un átomo de un hexágono de las capas contiguas. Estas capas de átomos están situadas de forma que su estructura es del tipo ABAB....



(a) RETICULO HEXAGONAL DE GRAFITO



(b) RETICULO ROMBOEDRICO DE GRAFITO

Nath (11) postuló una segunda posibilidad para la colocación de las capas, en la que la estructura sería romboédrica en lugar de hexagonal y donde, como puede apreciarse en la figura 1.1.b, el orden de colocación de los átomos corresponderá a una situación **ABCABC**. Lipson y Stokes (12) atribuían la presencia de líneas y puntos extra en los diagramas de difracción de rayos X a la presencia de aproximadamente el diez por ciento de esta forma romboédrica del grafito, descubriéndose posteriormente (13) que el calentamiento o el tratamiento con ácido de la forma romboédrica, la convertiría en la forma hexagonal. Así pues, la forma romboédrica es metastable, habiendo calculado Boehm y Conghlin (14) que se liberan 0,14 Kcal por átomo gramo en dicha transición.

Del estudio de la estructura del grafito puede apreciarse que los átomos basales periféricos deben constituir una parte más reactiva de la estructura que los átomos que están en el interior del plano basal. Esto será una consecuencia del hecho de que el enlace de los átomos de carbono dentro del plano es del tipo covalente mientras que el enlace entre los átomos de capas adyacentes es debido a fuerzas de Van der Waals, comparativamente débiles. A pesar de todo, hasta hace muy poco tiempo, y gracias a la aplicación de técnicas microscópicas y a la preparación de grafitos más orientados, no se han podido llevar a cabo medidas algo más realistas de la anisotropía de la reacción.

Grisdale (15) fue, probablemente, el primero que dio un valor para la relación de las velocidades de reacción paralela y perpendicular al planobasal, R_a/c . El valor encontrado fue de 17 para un grafito pirolítico, aunque en dicho trabajo no se especifican las condiciones experimentales.

Horton (16) estudió los cambios de dimensiones que tenían lugar en la oxidación de discos cilíndricos de grafito pirolítico, dando un valor de anisotropía de 2,5, en el intervalo de temperatura de 600 a 1600°C, indicando que el factor de anisotropía aumentaba con la temperatura.

Hennig (17), usando un monocristal de grafito natural, midió las dimensiones del cristal y las posiciones de los escalones de superficie antes y después de la oxidación, a temperaturas por debajo de 800°C y a presiones de 1 a 100 Torr de O₂. El valor encontrado para el factor de anisotropía fue de 20. En una publicación más reciente (18), el mismo autor da un valor de 100 para Ra/c a 800°C.

Thomas y Jones (19), usando técnicas de interferometría, estudiaron la oxidación de cristales de grafito de Ticonderoga, encontrando un valor de 25 para Ra/c con O₂ y NO, no apareciendo ninguna dependencia con la temperatura de reacción en el intervalo estudiado (800-910°C). Patel y Bahl (20), con técnicas diferentes dan un valor de 6,5 para Ra/c.

Acharaya y Olander (21), midieron independientemente las reacciones que tenían lugar en los bordes y planos basales de grafito pirolítico que colocaban en un disco rotatorio (éste permitía que estuviese expuesta al gas una sola cara de la muestra). Dichos autores encontraron que la anisotropía aumentaba con la temperatura y la presión, dando valores para Ra/c desde 2,5 a 29. Muy probablemente, el dispositivo experimental no era suficientemente adecuado como para asegurar que estuviese reaccionando una sola cara de la muestra.

La determinación de Ra/c mediante la medida del radio y profundidad de los huecos producidos por la reacción en el plano basal, dió valores que reflejaban la reacción en otras imperfecciones. Por extrapolación, los cambios en las dimensiones de monocristales y grafitos pirroíticos reflejan la velocidad de eliminación de planos que, a su vez, estará influenciada por la cantidad de defectos que posean los planos basales. Hennig (22) ha sido el único en dar el valor de la diferencia en velocidad de reacción entre la superficie de bordes y la basal libre de defectos; para ello utilizó monocristales de grafito recocidos a 2300°C en vacío con bombardeo de electrones para eliminar todos los lugares vacantes. Después de la oxidación, los nuevos lugares vacantes producidos fueron estudiados mediante decoración con oro, encontrándose un valor de 10^{13} para Ra/c . Este valor es probablemente una indicación de que el mecanismo de eliminación de una capa tiene lugar mediante un ataque inicial en los defectos seguido de un ataque radial del retículo que los rodea.

Como consecuencia de lo expuesto anteriormente, será necesario hacer un pequeño análisis del papel que juegan los defectos reticulares en la reactividad. El defecto más sencillo que puede encontrarse en el grafito es la posición reticular vacante. Será necesario, pues, el considerar no sólo la importancia de estos defectos reticulares en el proceso total de oxidación sino también en el mejor entendimiento de la reactividad de los átomos de la superficie de los bordes.

La deformación reticular que rodea a una posición vacante parece ser bastante pequeña (23), por lo que la reactividad asociada a posiciones reticulares vacantes debe ser debida principalmente a la exposición del átomo de los bordes. Parece haber pocas dudas de que los defectos va

cantes actúan como centros de oxidación preferencial, con independencia de posibles impurezas. Dawson y Follet (24), usando microscopía electrónica para observar superficies basales de grafito natural e irradiado, observaron que se producían huecos en la superficie solamente en el caso de las muestras irradiadas y que la concentración de dichos huecos ($10^{11}/\text{cm}^2$) era bastante próxima al contenido de posiciones reticulares vacantes calculado ($10^{13}/\text{cm}^2$). Puesto que no hay otros defectos en el grafito en concentración suficiente como para ser responsables de esa concentración de huecos, se concluyó que las posiciones vacantes eran los lugares donde se iniciaba la oxidación.

Afortunadamente, ha sido posible examinar directamente las reacciones que tienen lugar en posiciones reticulares vacantes mediante la técnica de ataque y decoración empleada precisamente por Basset (25) y aplicada a los grafitos por Hennig (22). Este procedimiento supone la expansión de los defectos por medio de ataque químico, seguida de una decoración con oro de la superficie; el oro emigra sobre la superficie (a alrededor de 300°C) y se nuclea en los escalones superficiales producidos por el ataque químico, permitiendo así la observación de los defectos por microscopía electrónica. Por otra parte, esta técnica permite también distinguir entre posiciones vacantes individuales o múltiples, puesto que diferentes gases reaccionarán de forma distinta. Así, Hennig (22) encontró que, mientras que el oxígeno reaccionaría con lugares vacantes simples, el CO_2 reaccionaba solamente con los múltiples.

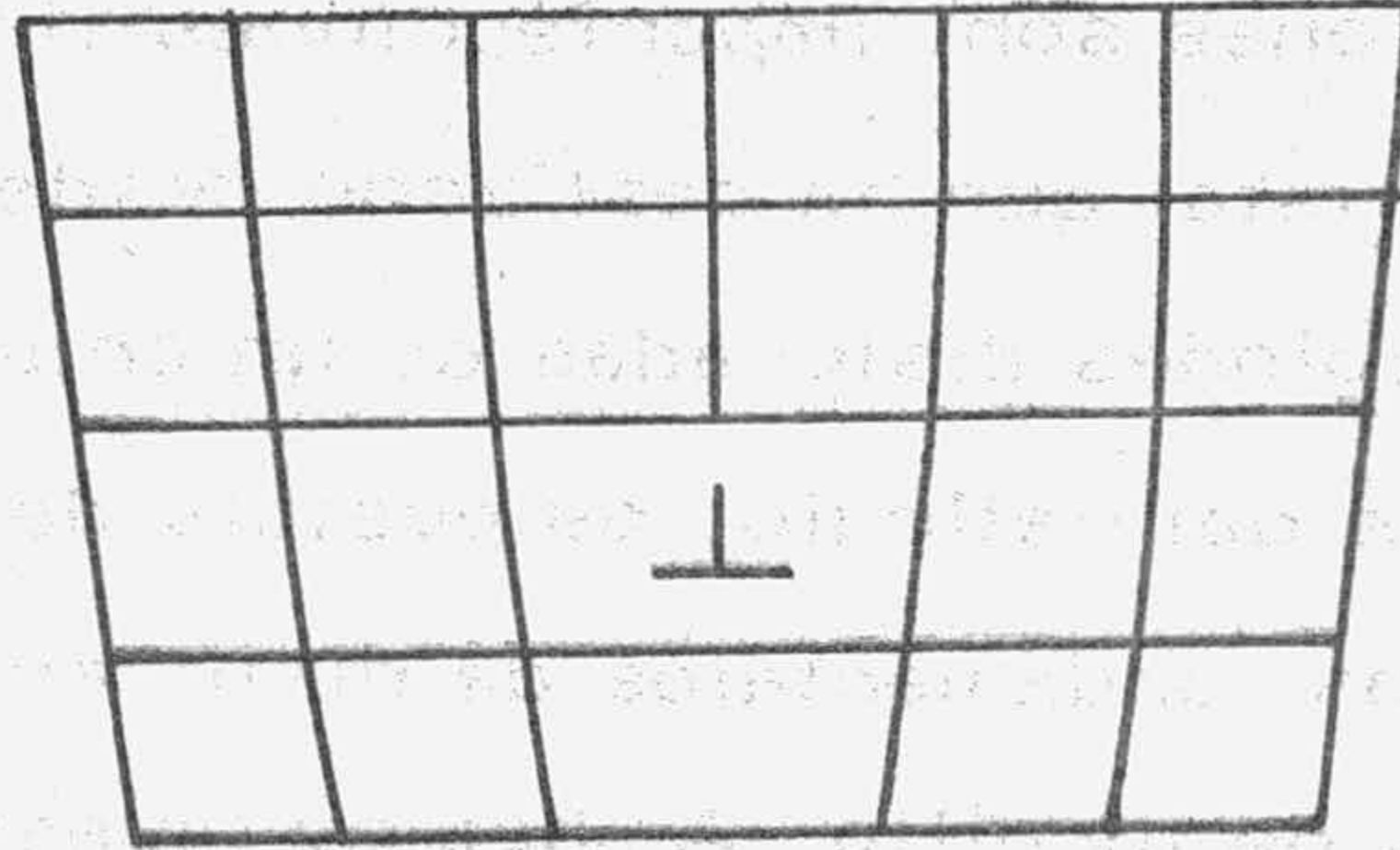
Además de las posiciones reticulares vacantes, cuando se estudia la reactividad del grafito habrá que tener en cuenta las dislocaciones presentes en este material. Una dislocación puede definirse como una región de un cristal donde se interrumpe la periodicidad normal del retí-

culo cristalino. Las dislocaciones son imperfecciones lineales donde la línea separa una región del cristal que ha deslizado desde una región que no lo ha hecho. Aunque las regiones dislocadas de un cristal pueden suponer variaciones muy complejas del retículo, es posible describir estas regiones en términos de dos tipos fundamentales de dislocación: la dislocación de borde y la dislocación de tornillo. Ambas se muestran en la Figura 1.2a y 1.2b, respectivamente.

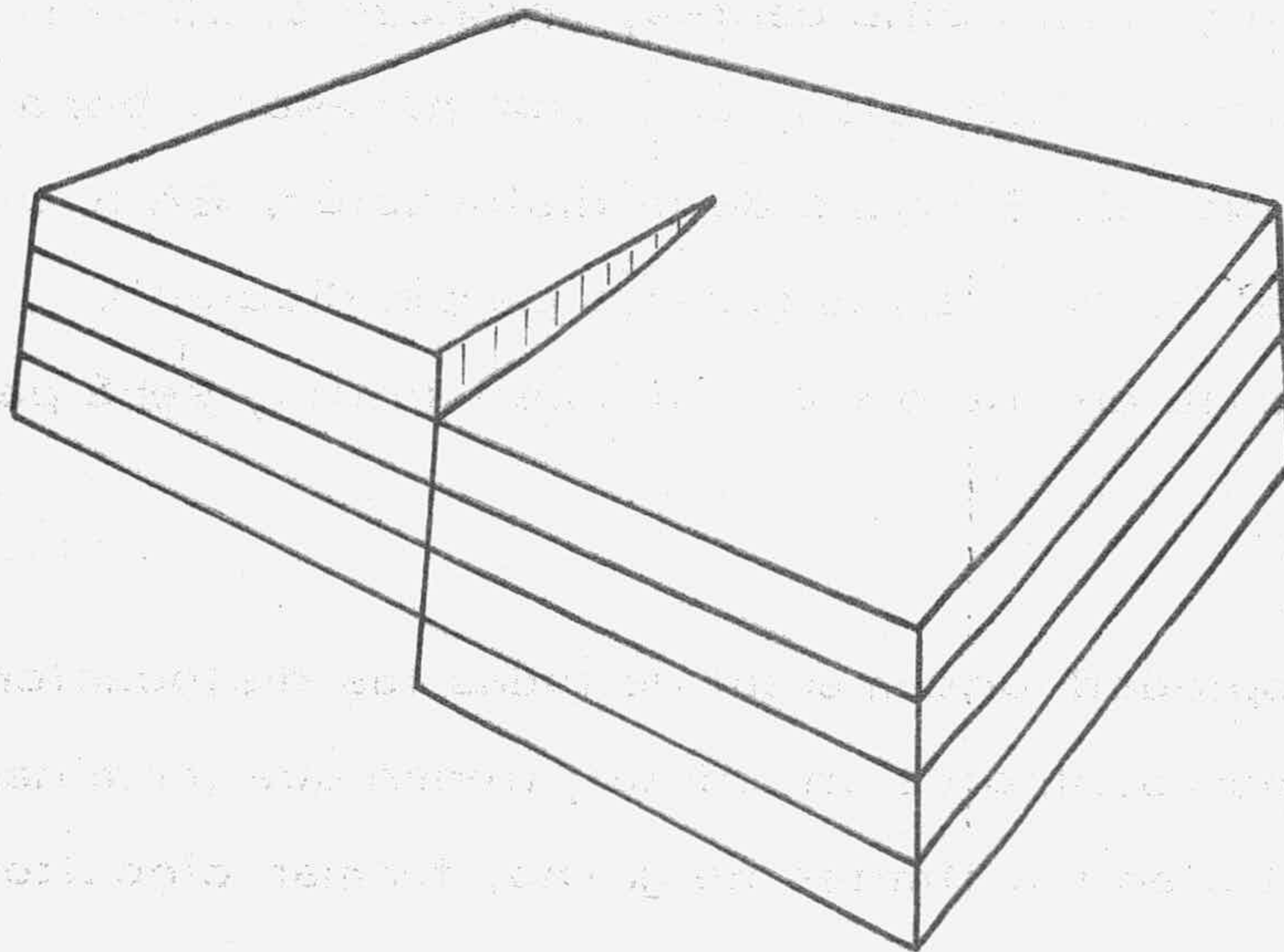
El parámetro utilizado para medir la magnitud de una dislocación recibe el nombre de vector de Burgers, que se define de la siguiente forma: se describe un circuito cerrado, alrededor de una región de un cristal real, uniendo puntos consecutivos del retículo que rodean una dislocación; por otra parte se traza una línea idéntica en un cristal libre de dislocaciones. Si se observa que el circuito que encierra la dislocación no tiene punto inicial y final coincidentes, entonces el circuito original contenía una dislocación. Pues bien, el vector necesario para cerrar el circuito se llama vector de Burgers de la dislocación. En el caso de dislocación de borde, el vector de Burgers es perpendicular a la línea de dislocación; si se trata de una dislocación de tornillo, será paralelo a la mencionada línea de dislocación.

Una propiedad fundamental de todas las dislocaciones es que nunca pueden terminar dentro de un cristal; tienen que terminar en las superficies del cristal o en los límites de grano, formar circuitos o unirse a otras dislocaciones.

Las dislocaciones que están presentes en el grafito son generalmente clasificadas como basales o no basales; en las primeras, que



(a) DISLOCACION DE BORDE



(b) DISLOCACION DE TORNILLO

FIGURA - 1.2 -

son las más frecuentes, la línea de dislocación y el vector de Burgers están en los planos (0001). En las dislocaciones no basales, la línea de dislocación y el vector de Burgers están en los planos no basales (tornillo no basal), o el vector de Burgers está en los planos basales mientras que la línea de dislocación está en planos no basales (borde no basal). Los principales planos de deslizamiento son los planos prismáticos $\{1010\}$ y los $\{1120\}$. La formación de dislocaciones basales es un proceso de baja energía que implica sólo la ruptura de fuerzas débiles interlaminares. Como consecuencia, son bastante numerosas (10^{13} cm^{-2}) y se mueven libremente a bajas temperaturas. De acuerdo con Thomas (26), no hay indicación de que estas dislocaciones produzcan una mayor reactividad. Por otro lado, las dislocaciones no basales suponen una ruptura de enlaces covalente coplanares y, consecuentemente, están asociadas con energías mucho mayores. Esto sugiere que las dislocaciones de este tipo deberían actuar como lugares de reactividad preferencial. Además, los escalones superficiales producidos donde asoman las dislocaciones de tornillo no basales, presentan átomos de borde reactivos, lo que aumenta la reactividad local más allá de lo que podría considerarse normal bajo el punto de vista de deformación del retículo.

La identificación de dislocaciones no basales en grafito ha podido llevarse a cabo por medio de estudios con microscopía óptica de monocristales de grafito natural parcialmente oxidados. En la situación actual, hay pocas dudas de que los numerosos huecos que pueden apreciarse en las superficies basales de grafito oxidado son debidas a dislocaciones. Roscoe y Thomas (27) han observado que los tipos de hueco encontrados en ambas superficies basales de los cristales no son muy parecidos, lo que llevaría a un modelo que suponga una reactividad a lo largo de las dislocaciones no basales.

Gilman (28) ha observado que es posible identificar la presencia de una dislocación de tornillo no basal por medio de experimentos de -

cizalladura; sin embargo, la dislocación de borde no presenta ningún tipo especial de fenómeno en la cizalladura. Esto viene a dificultar el problema de atribución de la reactividad a distintos tipos de defectos estructurales.

Además de las dislocaciones no basales, otros defectos pueden estar presentes en el grafito, afectando en mayor o menor grado el comportamiento frente a la oxidación; así Roscoe y Thomas (29) han demostrado que la oxidación puede continuar en el interior del retículo, lo que sugiere la existencia de límites intercristalinos ó microhendiduras basales que pueden servir de canales a la difusión del gas hacia el centro del cristal.

Cuando se considera que el número de defectos de cualquiera de los tipos mencionados es muy elevado en cualquier tipo de grafito, es fácil entender que la reactividad va a depender enormemente, no solo del tipo de los defectos sino también de la concentración de cada uno de ellos.

Como se hacía constar al principio de este capítulo, la mayoría de los experimentos llevados a cabo para medir la reactividad, aunque son de considerable importancia práctica, no han significado una gran ayuda a la hora de interpretar el mecanismo de la reacción, ya que materiales que aparentemente eran similares proporcionaban un intervalo amplio de reactividad, debido al contenido de impurezas, difusión a través de poros, etc. Como consecuencia de ello, no hay todavía un mecanismo satisfactorio para la reacción entre carbono y oxígeno, peso a que se han sugerido bastantes. Ya antes hemos mencionado que puede encontrarse en la literatura científica una gran variabilidad de resultados referentes a la energía de activación, el orden de la reacción, el efecto de la estructura cristala-

lina, las cantidades de CO y CO₂ formadas y el efecto de posibles catalizadores o inhibidores. Incluso actualmente pese a que se dispone de una mayor uniformidad en procedimientos experimentales y materiales utilizados, pueden observarse continuamente nuevas publicaciones en las que aparecen valores bastante dispares de energía de activación y orden de reacción.

Aun cuando no se han establecido ecuaciones análogas a aquellas propuestas para las reacciones C-CO₂ y C-H₂O, en lo que respecta al sistema C-O₂, está generalmente admitido que la velocidad de reacción se expresa en la forma:

$$\text{Velocidad} = A \exp(-E/RT) (P_{O_2})^n$$

donde A es el factor preexponencial, E la energía de activación, P_{O_2} la presión parcial de oxígeno y n el orden de reacción. El orden de reacción, que se obtiene midiendo la velocidad de reacción a diferentes presiones de oxígeno o también en una serie de mezclas de N₂ y O₂ con diferentes concentraciones de O₂, presenta para la reacción carbono-oxígeno una gran variedad de valores, desde cero hasta la unidad. Sin embargo, recientemente Lewis (31, 32), Rebandieres y Guerin (33), y Amanglio y Duval (34) han encontrado que, para grafito de electrodo, de bajo contenido de impurezas, puede esperarse un orden de reacción de 0,5 a 0,6, hasta temperaturas de 600°C y 1 atmósfera de presión. Hennig (35) obtuvo un valor similar para un monocristal de grafito de pureza no determinada. También se ha obtenido un orden de 0,5 para grafitos que contienen proporciones relativamente elevadas de impurezas (tal es el caso de Guebransen (36), Effron (37) y para un material tan distinto como carbon vítreo según Otterbein (38). Sin embargo en 1967, Essenhigh (39) oxidó esferas de grafito en oxígeno, encontrando un orden de reacción cero.

Lang y Magnier (40), estudiando la oxidación de electrodos de grafito a 500°C en un amplio intervalo de presiones, hasta 13 atmósferas, encontraron que el orden de reacción disminuía a presiones superiores a 3 atmósferas y podía incluso llegar a ser negativo. Claro está que, en este caso, el efecto dependerá de la estructura porosa del grafito y se explicaría como debido a la acumulación de los gases producidos en los poros más finos; por supuesto que es sabido también que, a partir de cierta temperatura elevada, la reacción está controlada por la difusión del gas reactivo a través de los poros del material, con lo que el orden de reacción y energía de activación se verían reducidos.

Rodríguez Reinoso (41), estudiando un grafito pirolítico encontró un valor del orden de reacción de 0,6, lo que hace pensar que, dadas las características de la muestra utilizada, este valor debe estar muy próximo al real de la reacción, como ocurría en el caso de Hennig (17).

La energía de activación se puede obtener a partir de la representación de Arrhenius del logaritmo de la velocidad en función de la inversa de la temperatura de la reacción. Será necesario realizar los experimentos en un intervalo pequeño de quemado, puesto que la velocidad de reacción puede cambiar con la superficie específica. El que esto no se haya hecho siempre así, puede ser una de las causas de la gran variedad de valores encontrados en la bibliografía. Los carbones que contienen una elevada concentración de impurezas dan normalmente valores de la energía de activación de alrededor de 35 Kcal/mol mientras que los grafitos con menos de 5 ppm en impurezas dan valores alrededor de 60 Kcal/mol. Blyhalder y Eyring (42, 43) afirman que el verdadero valor para grafito puro debería ser alrededor de 80 Kcal/mol y que cualquier va-

lor inferior sería debido a difusión a través de los poros. Sin embargo, Lewis (44, 45), Bonnetain (6), Henschamps (47, 48), Amariglio (49) Lang (50) y otros, afirman que este valor debe estar alrededor de 60 Kcal/mol. Se han realizado pocas medidas en función de los dos productos de reacción, pero los resultados obtenidos (45) (51) indican que para grafito puro son muy similares, posiblemente 60-62 para CO y 58-60 para CO₂. - Hennig (22) (52) usando monocristal de grafito natural obtuvo un valor de 46 Kcal/mol, mientras que Thomas (53) en similares condiciones obtenía 64 Kcal/mol, y Evans (54), 35 Kcal/mol, Lang (55) 60 Kcal/mol y Baker (56) 51 Kcal/mol. En grafito pirolítico (solamente depositado) Horton (57) obtenía un valor de 37 Kcal/mol y Rodríguez Reinoso (41) en un grafito pirolítico bien orientado, 46 Kcal/mol y en un carbón vítreo (58) - 63 Kcal/mol.

En relación con el mecanismo de la reacción carbono-oxígeno, aunque hay ciertas referencias en la bibliografía respecto a la existencia de más de un tipo de óxido superficial implicado en la cinética y mecanismo de la reacción de oxidación de grafito, Eyring (30) fue el primero en proponer un esquema riguroso de la cinética del proceso, basado en la idea de lugares de reacción selectivos. Eyring examinó los resultados de diferentes autores que estudiaron la reacción carbono-oxígeno utilizando filamentos carbonizados; aunque había discrepancias en los resultados, se coincidía en que las representaciones de Arrhenius presentaban un máximo anormal en el intervalo de temperaturas 900-1600 °C. Eyring propuso que ese comportamiento podría explicarse suponiendo dos tipos diferentes de lugares activos, relacionados por un proceso de transición térmico en el que los lugares más reactivos se convertían en menos reactivos a temperaturas más elevadas. Pensó que los lugares más reactivos eran, o bien impurezas (principalmente hidrógeno, como -

consecuencia de una carbonización imperfecta) o imperfecciones reticulares, mientras que los lugares menos reactivos estaban relacionados con el retículo de grafito más estable. Nagle (59) atribuyó la variación, en función de la temperatura, a diferencias en las presiones de oxígeno, utilizadas por los distintos autores. Notó que, a bajas presiones de oxígeno el máximo de la representación de Arrhenius se presentaba generalmente alrededor de 1100°C, mientras que, a presiones, superiores, el máximo no se observa hasta 1700°C. Como consecuencia, postuló (ver Figura. 3) que los lugares menos reactivos (lugares B) se convertían en más reactivos (lugares A) al progresar la gasificación, y que este proceso era de primer orden respecto a la presión de oxígeno. A su vez, los lugares A se convertían térmicamente en lugares B con una energía de activación mucho mayor que aquella correspondiente a la gasificación de lugares B.



Como puede deducirse, el reordenamiento térmico para producir lugares B requerirá temperaturas superiores si la presión de oxígeno es alta. Usando este modelo, fue capaz de predecir correctamente las posiciones de los máximos para filamentos de carbón y pirografito. Este mecanismo está de acuerdo con el modelo en el que los lugares A se supongan centros de defectos o bordes de capas y los lugares B sean regiones inalteradas de átomos de carbono enlazados trigonalmente. Thomas (60) ha señalado que los resultados pueden interpretarse correctamente. Suponiendo un tipo de lugares activos cuya concentración disminuye como resultado de una mayor emigración superficial a elevadas temperaturas.

En esta misma línea de investigación, Hennig (17) intentó explicar el orden 0,5 de la reacción carbono-oxígeno, suponiendo que po-

dían formarse dos tipos de óxido superficial en los bordes de las capas. El menos reactivo es del tipo $\text{>C}=\text{O}$ (Tipo A), mientras que el más reactivo sería $\text{>C}-\text{O}-\text{C}<$ (Tipo B), tal como se muestran en la figura 1.3.

Si se supone que la etapa determinante de la velocidad de reacción es la interacción de una molécula O_2 con un lugar B, y si la concentración de óxido A es mucho mayor que de óxido B, entonces la reacción sería de orden 0,5.

Al mismo tiempo, conviene tener presente el concepto introducido por Laine, Vastola y Walker (61) sobre superficie activa en la reacción de oxidación. Al estudiar la reacción carbono-oxígeno utilizando Graphon (un carbono altamente grafitizado) encontraron que se podía calcular la constante de velocidad en función de la fracción de área que adsorbía químicamente oxígeno; la velocidad de gasificación era proporcional a la fracción de grafito no cubierta por oxígeno.

En el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada se viene desarrollando una línea de investigación en este mismo sentido, pero en la que se estudia la reacción de oxidación en medio líquido y temperaturas entre 0°C y 80°C, bien utilizando grafitos de origen mineral y artificial (62, 63, 64, 65) o bien grafitos pirolíticos altamente orientados (66, 67).

Hasta ahora hemos mencionado distintos intentos de estudiar la reacción de gasificación de carbones o grafitos que, aunque han puesto de manifiesto muchos aspectos importantes de la reacción, no han podido suministrar de una manera satisfactoria una explicación ni del mecanismo

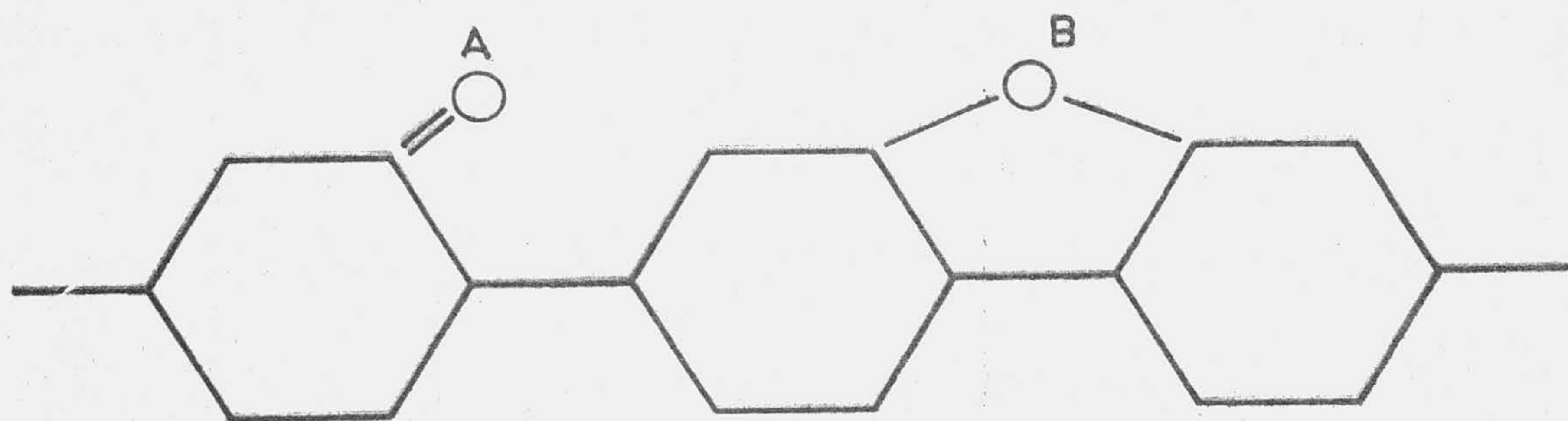


FIGURA -1.3 - DOS TIPOS DE OXIDO SUPERFICIAL EN EL GRAFITO.

mo ni de la anisotropía de la reacción carbono-oxígeno.

El primer intento de utilizar grafitos pirolíticos de extrema-
da cristalinidad y orientación fue llevado a cabo por Rodríguez Reinoso-
(41) , utilizando 20 Torr de oxígeno y un intervalo de temperatura en-
tre 700 y 800°C. Encontró que la energía de activación era de 47 Kcal/mol
valor muy próximo al encontrado por Hennig, para un monocristal de gra-
fito natural, y un orden de reacción de 0,5 a 0,6.

1.3.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

En la actualidad existen dos líneas principales de investiga-
ción en lo que respecta a la reacción carbono-oxígeno; la primera es el
estudio del comportamiento de monocristales de grafito, que ya se ha men-
cionado, y la segunda implica el uso de ^{18}O para examinar la estructura
y estabilidad de los complejos de superficie que se pueden formar | como
productos intermedios en la reacción.

Aquí se ha adoptado una nueva línea de investigación en la que
se utilizan grafitos pirolíticos que han sido sometidos a altas presiones y -
temperaturas, con lo que presentan la mayor perfección cristalina que pue-
de conseguirse en la actualidad. De esta manera se pretende conseguir la
mejor aproximación al caso ideal, de forma que su comportamiento puede_
extrapolarse a aquel en un monocristal de grafito natural de grandes di-
mensiones.

En este estudio se han utilizado dos grafitos altamente crista-
linos con diferente grado de orientación y dispersión de mosaico, con el
objeto de poder caracterizar y comparar la reacción de oxidación obteni-
da en cada caso con la estructura del grafito utilizado. Al mismo tiempo -

se ha estudiado la anisotropía de la reacción en cada uno de los dos grafitos con el objeto de correlacionar dicha propiedad con la estructura de los mismos, en un intento de aumentar el entendimiento del papel que juegan ciertos factores estructurales en la oxidación del grafito. Por otro lado se pretende que los resultados obtenidos puedan ayudar a una mejor caracterización de los grafitos pirolíticos altamente cristalinos, dado el papel tan importante que estos han de jugar en los próximos años. Es un hecho sorprendente que, pese al número tan elevado de aplicaciones de todo tipo en que estos grafitos van a estar implicados en un futuro próximo, muchas de las cuales van a suponer la presencia de atmósferas oxidantes de diverso tipo, sean tan pocas las investigaciones realizadas sobre la oxidación de estos materiales.

2.- MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2. - MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2. 1. - GRAFITOS PIROLITICOS

En el presente estudio se han utilizado dos tipos de grafito pirolítico, suministrados por el Dr. A. Moore de Unión Carbide Corporation, Cleveland, Ohio (U.S.A.). Ambos materiales han sido recristalizados bajo presión a temperaturas de alrededor de 3500°C, lo que viene a significar que son altamente grafíticos, con un muy elevado grado de cristalinidad y orientación. Aun cuando no se han suministrado muchos datos acerca del proceso de fabricación utilizado, si puede afirmarse que la dispersión angular de los ejes c de los cristales está comprendida, en ambos materiales, entre 0,5 y 2,0°. Una primera observación visual de ambos tipos de grafito no pone de manifiesto grandes diferencias en su aspecto externo, aunque puede apreciarse que las superficies basales de uno de ellos presentan una ligera rugosidad respecto a las del otro, que son perfectamente especulares. El material aparentemente mas orientado ha sido denominado a lo largo de este trabajo como ZP mientras que el otro fue designado como GP. Es común en ambos materiales una gran facilidad de cizalladura, es decir, de separación de láminas, dejando nuevas superficies basales perfectamente limpias y especulares; esta característica indica que ambos materiales son extraordinariamente bien orientados.

Ambos tipos de grafito fueron suministrados en bloques de dimensiones muy diversas, de forma que las muestras que iban a ser estudiadas se cortaron de esos bloques originales mediante la utilización

de un bisturí o de una sierra de joyería, de la forma más cuidadosa posible, de modo que las superficies de los bordes, dado que ambos materiales son relativamente blandos, no se deformaran más de lo necesario. Las dimensiones aproximadas de las muestras fueron de 15 x 10 x 1 mm, aún cuando, como se comentará más adelante otras dimensiones distintas se utilizaron en algunos de los experimentos llevados a cabo.

Una vez cortadas las muestras, se procedió a su preparación para la reacción de oxidación; para ello, se procedía primero a un pulido lo más cuidadoso posible de las superficies de borde de cada una de ellas, utilizando distintos grados de papel de pulido (bien de diamante o de esmeril); después de esta etapa del proceso, en la que, en realidad, el pulido más fino se hace por medio del carbono depositado en el papel utilizado, se procedía al pulido y limpieza final de esos bordes utilizando papel Kleenex, con lo que se acentuaba aún más el pulido del grafito mediante el polvo del mismo grafito, de forma que la posible contaminación, que podía influenciar el proceso de oxidación, se mantuviese en un grado mínimo.

Una vez pulidos los bordes de la muestra se procedía a la preparación de las superficies basales, para lo que se utilizó un procedimiento de cizalladura. Mediante la utilización de papel cello podían separarse capas completas de láminas de planos basales hasta conseguir una superficie limpia de imperfecciones y contaminación. Como puede pensarse, el proceso de corte y pulido en un material de este tipo, blando, puede dar lugar a la aparición de algunas características que luego habrán de ser tenidas en cuenta a la hora de discutir los re

sultados. Primeramente, la acción del pulido de los bordes, aún cuando dejaba una superficie prácticamente especular, puede suponer la inclusión de partículas en dicha superficie, además de una deformación - en mayor o menor grado de los planos basales en los bordes. Por otra parte, aunque el pulido se hace cuidadosamente, sin presionar el material sobre el instrumento de pulido, se producirá siempre alguna deformación en los límites de las superficies de bordes. Así pues, el proceso de cizalladura, además de ayudar a conseguir superficies basales - lo más perfectas posibles, va a ser un medio de disminuir ese defecto producido en la unión de las superficies de bordes y basales. De esta forma, la cizalladura se continuaría hasta que desaparecieran o se redujesen a un mínimo la deformación y posibles escalones de las superficies basales.

En la mayoría de los trabajos de este tipo en los que se utilizan trozos de algún tipo de grafito, lo convencional era agujerear la muestra para poder suspenderla del sistema de pesada utilizado. Esto viene a significar que se aumentan aún más las posibilidades de contaminación, además de hacer más difíciles los cálculos matemáticos. En este trabajo se ha seguido un método distinto, que simplifica las operaciones y hace más sencilla la interpretación de resultados.

Las muestras preparadas se mantienen en un cubilete hecho con tres hilos de cuarzo, procurando que los puntos de contacto entre la muestra y el cuarzo fuesen los mínimos para reducir la posible influencia del cuarzo en la reactividad; dicho receptáculo va suspendido del sistema de pesada. Antes de la colocación de la muestra se procedía a la medida de las tres dimensiones utilizando un tornillo micrométrico que puede apreciar 0,01 mm. Este procedimiento presenta algu-

nas dificultades, sobre todo en el caso de las dimensiones basales dado que el material es blando. No obstante, con un cierto grado de práctica pueden conseguirse datos perfectamente reproducibles en las tres dimensiones. Mas adelante se comentará la influencia de los posibles errores derivados de las medidas de las dimensiones de las muestras.

2.2. - ANÁLISIS QUIMICO

Aún cuando Unión Carbide no ha suministrado análisis químico de los dos grafitos, hace constar que se trata de materiales de un elevado grado de pureza, comparable a los grafitos más puros fabricados actualmente. Pese a ello, se ha realizado un análisis espectrográfico cualitativo de ambos tipos de grafito, con el objeto de determinar la posible presencia de trazas de elementos metálicos. Dichos análisis realizados en la Estación Experimental del Zaldin del C.S.I.C. han demostrado que solamente hay trazas de Si y Mg.

2.3. - SISTEMA EXPERIMENTAL

Para la realización del presente trabajo se ha diseñado y construido en este Departamento un sistema experimental cuya descripción se detalla a continuación.

En la Figura 2.1 se incluye un esquema completo del sistema experimental utilizado, en el que pueden distinguirse diferentes secciones. Será necesario especificar aquí que el sistema experimental deberá cumplir las siguientes condiciones:

a) manipulación de gases puros.

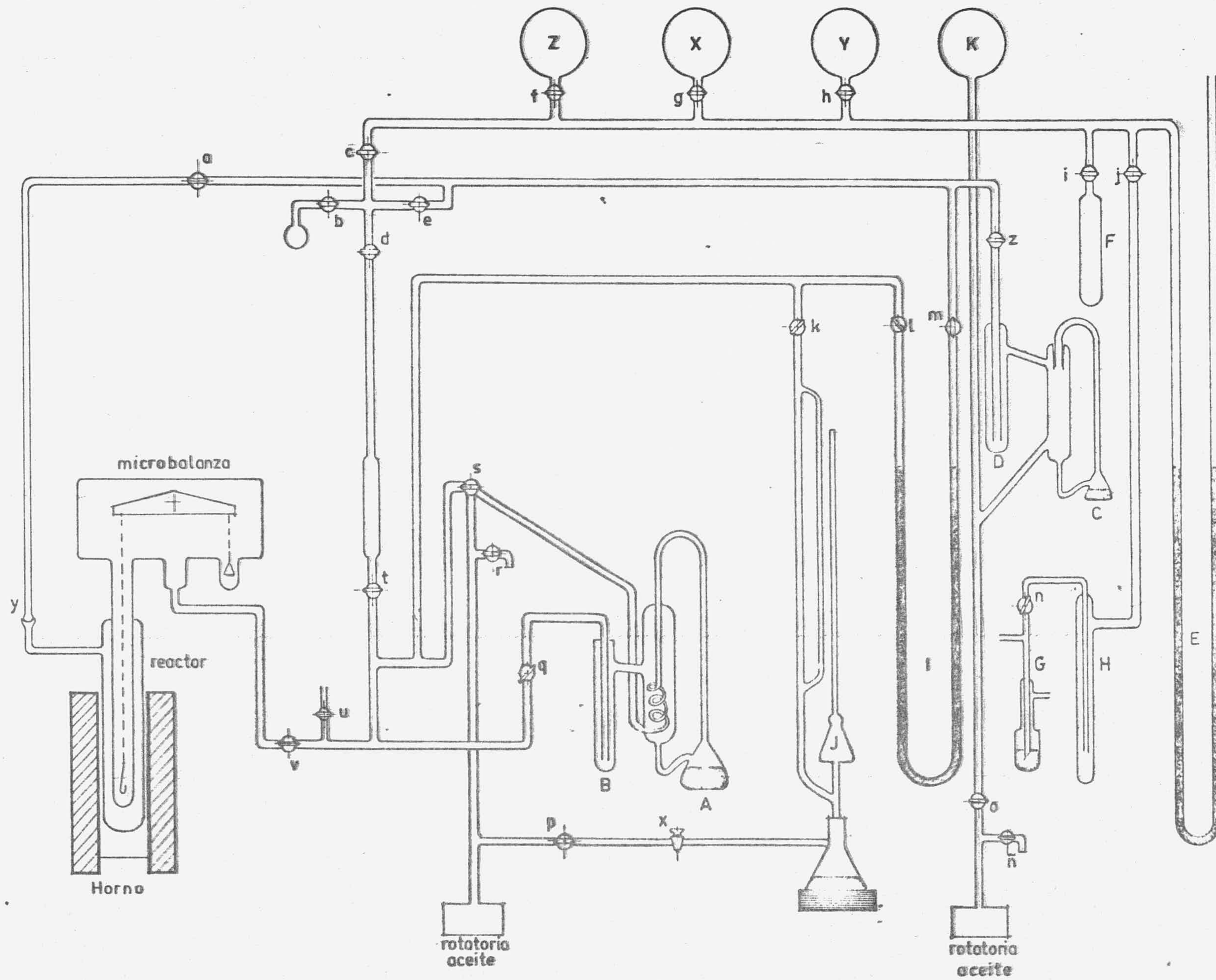


FIGURA -2.1- ESQUEMA DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.

- b) Control de vacío y de atmósferas controladas de gases.
- c) Control de altas temperaturas.
- d) Medida precisa de cambios de peso de una muestra que estará en un espacio previamente desgasificado y después en una atmósfera controlada.

Como se verá más adelante, el aparato descrito en la Figura 2.1 cumple cada uno de esos requisitos.

Todo el aparato está montado sobre una pared de las dimensiones adecuadas, con la condición fundamental de que presente un mínimo de vibraciones que puedan transmitirse al sistema experimental, dadas las características de la microbalanza utilizada. Por otra parte, la habitación fue termostatazada a 20°C con una fluctuación máxima de $\pm 2^\circ\text{C}$

2.3.1. - Sistema de control de temperaturas

2.3.1.1. - Horno

El horno utilizado ha sido diseñado y construido de acuerdo con las necesidades experimentales. Dicho horno consta de un tubo central de alúmina de 7 cm de diámetro y 43 cm de longitud, al que se ha arrollado hilo de resistencia Kantal de las características adecuadas para la temperatura a utilizar en las reacciones de oxidación. Con el objeto de evitar pérdidas innecesarias de calor, así como de conseguir la mayor homogeneidad de temperatura, entre el tubo de alúmina y la parte metálica externa se ha introducido alúmina en polvo así como planchas de amianto de las dimensiones adecuadas. El horno va montado en un soporte vertical con contrapeso, que permite un fácil desplazamiento y fijación, para asegurar que las condiciones experimentales son las mismas en cada una de las reacciones llevadas a cabo.

2.3.1.2. - Control de temperatura

La medida y control de la temperatura se lleva a cabo mediante termopares chromel-alumel que van unidos al tubo de reacción, lo mas cercanos posibles a la muestra y en posición fija durante todos los experimentos de reactividad. Con el objeto de evitar posibles fluctuaciones debidas a cambios de temperatura del medio ambiente, la unión fría de los dos termopares, el de control y el de medida, va introducida en un vaso Dewar con una mezcla de agua destilada y hielo para asegurar una temperatura de 0°C. El suministro de energía al horno se realiza mediante un controlador de temperatura Edyssa, modelo D465, que permite obtener una temperatura (en el intervalo 600-850°C) con fluctuaciones no superiores a $\pm 1^\circ\text{C}$. Para evitar cambios en el voltaje, el controlador de temperatura va previamente conectado a un estabilizador de tensión transistorizado Boar, modelo 2ST.

La medida de la temperatura de la muestra se realiza mediante el otro termopar situado justamente al lado de la muestra y del termopar de control de temperatura; el termopar de medida va conectado a un potenciómetro Pye, lo que permite conocer en cada momento la temperatura real de la muestra. En las condiciones en que se ha trabajado, ha podido comprobarse que la temperatura se mantenía constante, en el intervalo mencionado, con una dispersión máxima de $\pm 1^\circ\text{C}$.

2.3.1.3. - Zonas de temperatura del horno

Con el objeto de asegurar una temperatura constante en la muestra, se procedió a un estudio de los gradientes de temperatura en el interior del horno, para así poder encontrar aquella zona en la que hubiera una temperatura constante. Para ello se procedió a la determi

nación de la temperatura del horno a intervalos de 2 cm a partir del fondo del horno. En la Tabla 2.1 se incluyen los resultados de dichas determinaciones, que a su vez están representados en la Figura 2.2. Como puede deducirse de esta representación gráfica, para cada una de las temperaturas controladas hay una zona de 4 cm en el centro del horno en la que la temperatura se mantiene constante; como consecuencia, en todas las reacciones de oxidación, la muestra va situada a una altura del horno correspondiente al centro de dicha zona de temperatura constante.

2.3.2. - Microbalanza

En este caso se ha utilizado una electromicrobalanza Cahn RG que presenta, entre otras, las siguientes ventajas:

- a) va introducida en un recipiente de vidrio Pyrex, que permite mantener una presión de 10^{-8} Torr.
- b) es muy sensible a los cambios de peso pudiendo apreciar hasta 10^{-7} g.
- c) variaciones de temperatura de hasta 10°C no afectan al calibrado efectuado.
- d) los efectos de flotación pueden ser ignorados utilizando un contrapeso de forma parecida a la muestra.
- e) tiene una carga máxima de 1g, adecuada para ese tipo de trabajo.

Una fotografía de la microbalanza Cahn puede verse en la figura 2.3, donde se incluyen la unidad de control así como la balanza propiamente dicha. Para facilitar la comprensión del principio en el que se basa su funcionamiento, en la Figura 2.4, se ha representado un esquema simplificado de la balanza. Cuando cambia el peso, se produce un cambio en el área de la rendija de la célula fotoeléctrica, como consecuencia del movimiento del brazo. Esta célula fotoeléctrica vuelve el brazo a la -

TABLA 2.1

GRADIENTE DE TEMPERATURA A LO LARGO DEL HORNO

Distancia al fondo (cm)	Temperatura en la parte central en °C			
	600	700	800	900
2	525	617	717	810
4	540	627	730	825
6	552	640	739	838
8	562	650	750	855
10	572	662	763	869
12	582	673	774	875
14	590	680	780	885
16	595	689	792	892
18	600	700	800	900
20	600	700	800	900
22	600	700	800	900
24	595	689	787	887
26	585	675	775	873
28	575	660	755	853
30	562	642	735	835
32	550	620	710	812
34	535	589	687	787
36	520	580	603	760
38	505	560	633	725

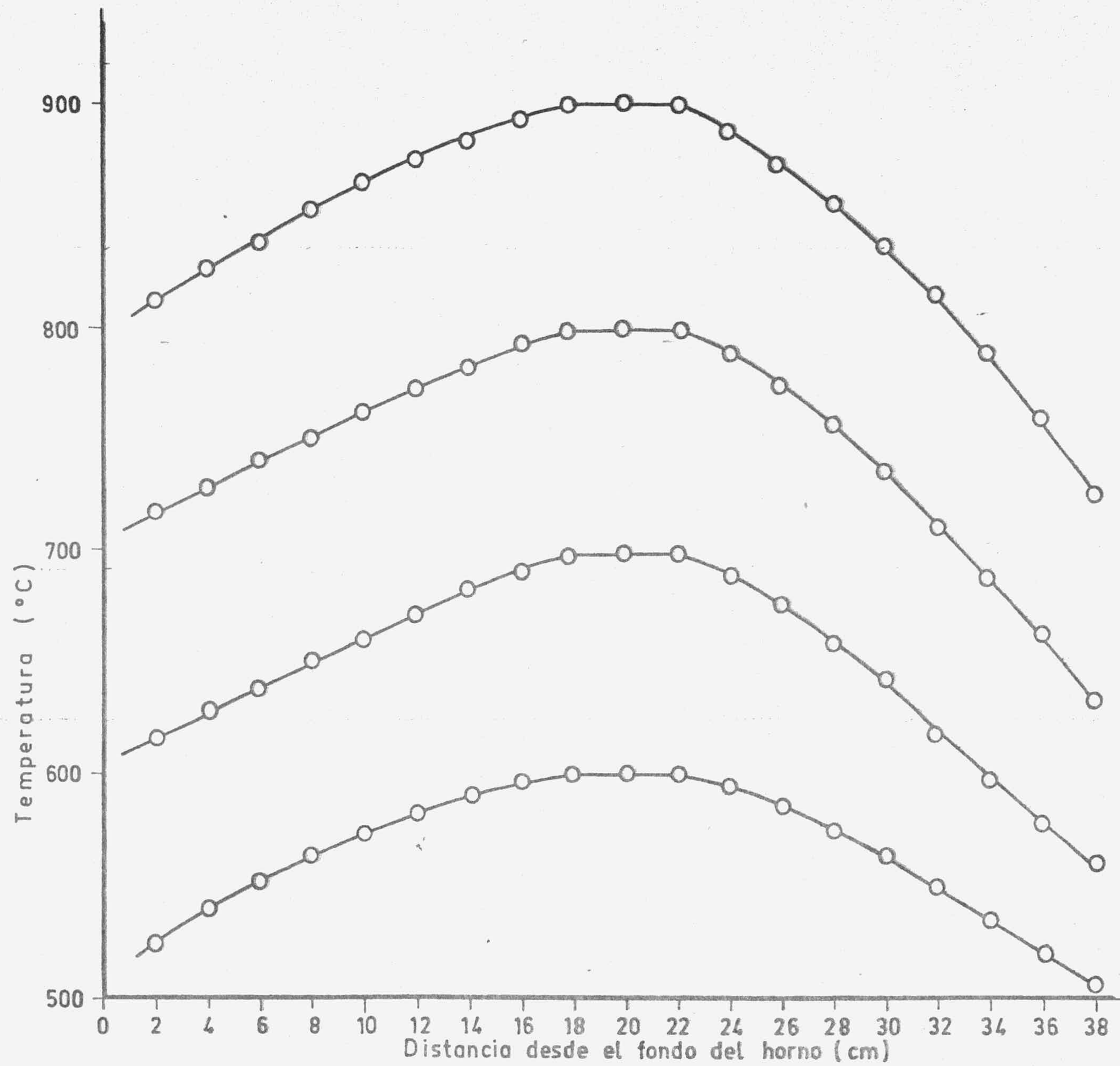


FIGURA -2.2- GRADIENTE DE TEMPERATURA A LO LARGO DEL HORNO

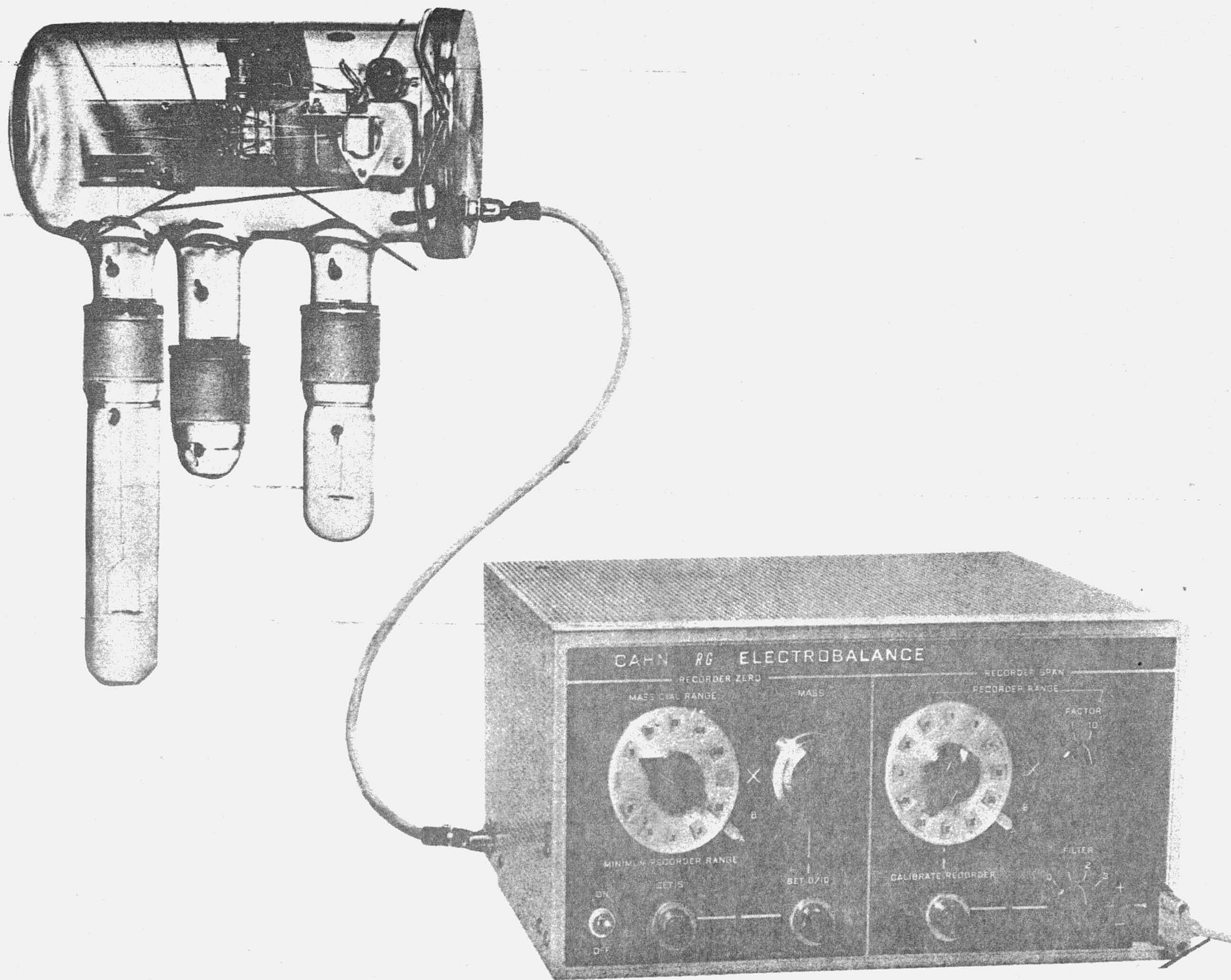


FIGURA 2.3. - ELECTROMICROBALANZA CAHN RG.

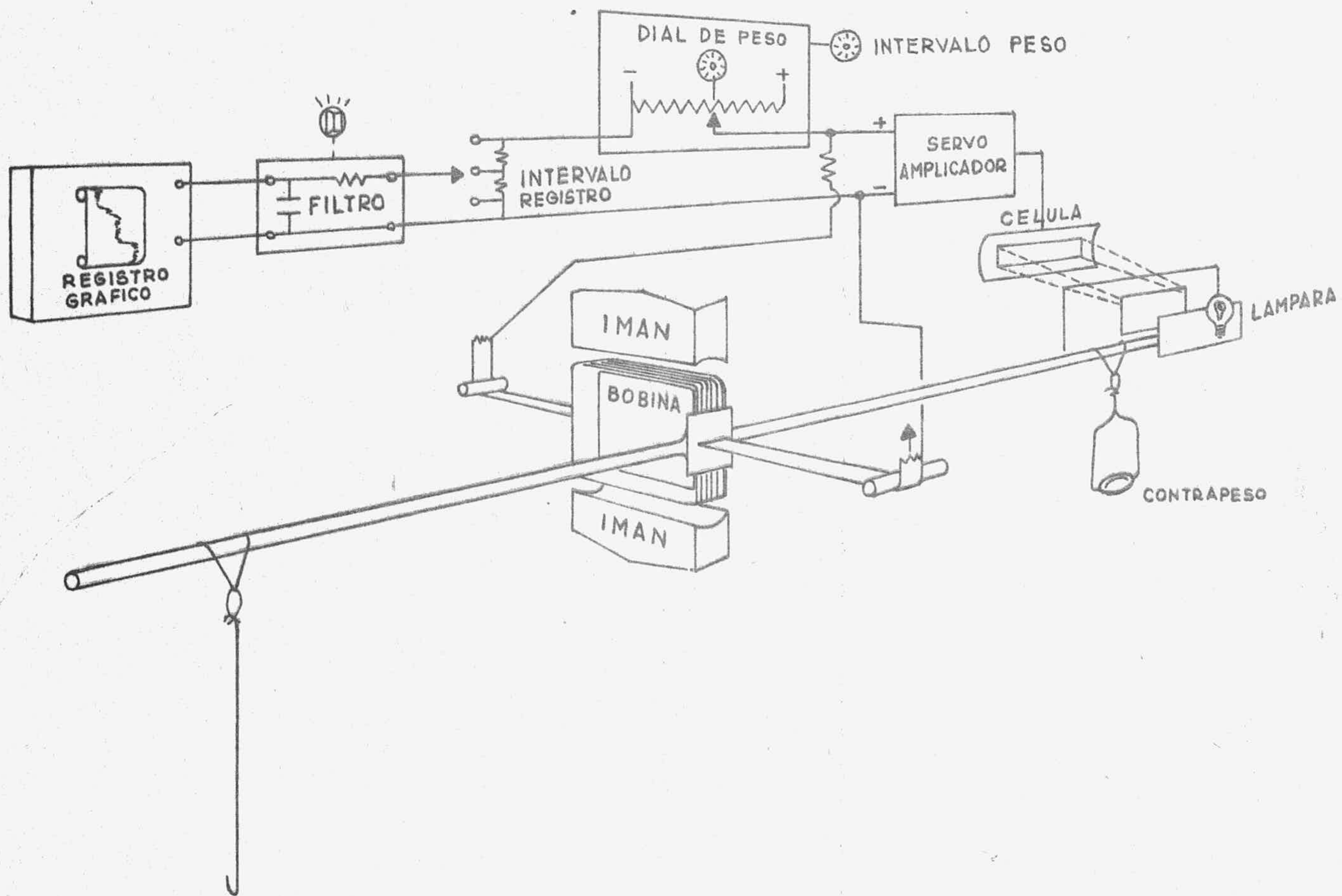


FIGURA - 2 . 4 -
 ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE LA MICROBALANZA

posición de referencia mediante un cambio de la corriente en la bobina inducida; de esta forma, el cambio en la fuerza electromagnética es una medida exacta del cambio de peso.

El cambio de peso sufrido por la muestra durante la reacción puede seguirse, continuamente, mediante un registro gráfico de 1 mV, Kipp & Zonen, modelo BD7.

2.3.3. - Cámara de reacción.

La cámara de reacción ha sido construida en cuarzo, dadas las elevadas temperaturas de desgasificación y reacción a ser utilizadas. Dicha cámara consta de una doble pared, por las razones que se darán mas adelante, La cámara de reacción va unida a la microbalanza que, a su vez, está comunicada con el sistema de alto vacío y el de manipulación de gases. El volumen comprendido entre la doble pared está unido al sistema de alto vacío como puede apreciarse en la Figura 2. 1. Esta doble pared tiene por objeto el poder realizar una evacuación continua durante las operaciones a elevada temperatura, para así poder eliminar, o al menos disminuir, la difusión de gases del exterior al tubo interior de reacción. Al estar conectado al sistema de alto vacío, la presión de la doble pared puede mantenerse siempre alrededor de 10^{-6} Torr, minimizando la difusión. La permeabilidad del cuarzo a especies gaseosas de volumen atómico o molecular bajo, a elevada temperatura, es un hecho probado (68, 69, 70), aunque el mecanismo por el que tiene lugar es desconocido. Esta permeabilidad puede reducirse a un mínimo utilizando la mejor calidad posible de cuarzo y evacuando el espacio anular entre las dos paredes del reactor. En este trabajo, ambas soluciones han sido tenidas en cuenta, con lo que la presencia de impurezas gaseosas en el sistema de reacción ha podido mantenerse en un mínimo nivel.

2.3.4. - Sistema de alto vacio

Como puede apreciarse en la Figura 2.1, el sistema experimental utilizado tiene dos zonas bien diferenciadas de alto vacio. El primero de ellos (a la derecha de dicha Figura 2.1), mediante una bomba rotatoria y bomba difusora de mercurio, permite evacuar la doble pared del reactor y, además, toda la zona de manipulación de gases, manteniendo una presión constante en la rama derecha del manómetro I.

El segundo sistema de vacio, también con bomba rotatoria y difusora de mercurio, está unido a la cámara de reacción, a través de la microbalanza, y al sistema de dosificación de gases. Este sistema es el que se utiliza durante la desgasificación de la muestra, anterior a la reacción. Lógicamente, este sistema está conectado al de medida de presión, formado por el McLeod (J), y el manómetro I.

Como puede apreciarse en la Figura 2.1, la difusora de mercurio C, está unida a un sistema de reserva de vacio, que tiene por objeto el poder aislar la bomba rotatoria y poder utilizarlo en su lugar durante las horas de la noche, cuando la reacción continúa; de esta forma puede conservarse una presión de alrededor de 10^{-6} Torr durante un tiempo no superior a 10 horas en la zona externa de la cámara de reacción que se evacua continuamente.

También puede observarse en la mencionada Figura que este sistema de vacio está unido también a la zona de manipulación y dosificación de gases. Esta se ha diseñado de forma que pueda hacerse vacio hasta prácticamente el punto de entrada de gases, con la consiguiente ventaja respecto a la manipulación y a la pureza de los gases utilizados.

El dispositivo G, cuyo esquema viene dado en la Figura 2.5 permite desgasificar todo el sistema hasta la superficie del mercurio; - una vez conseguido el vacío adecuado, se puede proceder a cerrar la llave n y a circular gas por la entrada superior izquierda, el cual saldrá, burbujeando a través del mercurio, por la correspondiente a la doble pared; después de unos minutos haciendo esta operación, puede abrirse de nuevo la llave n con lo que el gas penetrará al sistema de vacío; para cerciorarse aún más de la pureza del gas, éste se hace pasar a través de la trampa fría H con nitrógeno líquido o dióxido de carbono sólido, - según el caso, que atraparán las posibles impurezas que acompañen al gas. Cuando se trate de gases solidificables (caso de CO_2), se procederá a evacuar el sólido con la difusora y posteriormente se efectuará la expansión al sistema de almacenamiento en el bulbo correspondiente. - Con el objeto de facilitar la comprensión de las distintas etapas a seguir durante la determinación experimental de la reactividad, en la Figura 2.1, se incluía un esquema completo del sistema experimental.

2.3.5. - Sistema de medida de presión

Dadas las características del trabajo experimental a realizar, el aparato utilizado consta de tres sistemas de medida de presión.

Como una de las etapas fundamentales en la reacción es la preparación de la muestra de forma que ésta contenga el menor número de impurezas adsorbidas, es absolutamente necesario disponer de un - vacuómetro adecuado para poder conocer la evolución de la presión durante el proceso de desgasificación. En este caso se ha utilizado un - McLeod construido en este Departamento, que posteriormente se ha calibrado para las presiones a utilizar. El calibrado se hizo por pesada

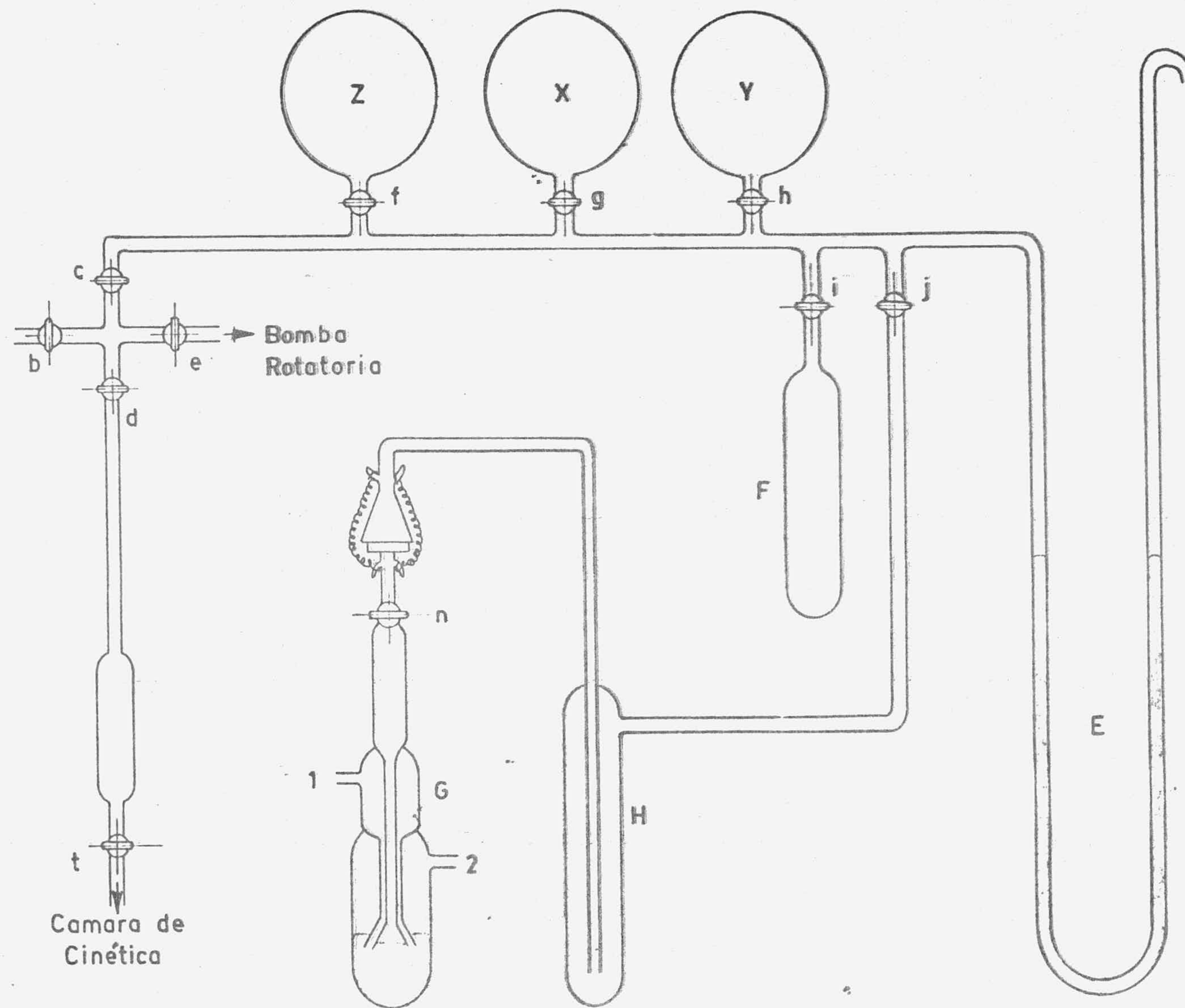


FIGURA - 2.5- SISTEMA DE RESERVA Y DOSIFICACION DE GASES

de mercurio bidestilado, teniendo siempre presente la corrección de la temperatura para la densidad del mercurio. Esta operación de pesada se ha repetido cinco veces, dando como valor medio de las cinco pesadas, 149,32 ml, correspondiente al total del volumen de compresión y del capilar.

Este McLeod tiene un volumen de capilar muy pequeño comparado con el de compresión, por lo que se puede aplicar la ecuación

$$P = \frac{A \cdot h^2}{V}$$

en la que:

V = es el volumen de compresión y del capilar del McLeod (149,32 ml).

A = El área de círculo del capilar, cuyo diámetro es 1,01 mm.

h = Distancia que existe desde el nivel alcanzado por el mercurio en el capilar hasta su extremo superior.

P = Presión medida en el sistema, que es función del nivel alcanzado por el mercurio en el capilar.

De esta forma se pueden calcular las distancias, tomadas desde el extremo superior del capilar, correspondientes a las distintas presiones. Estas distancias vienen dadas en la Tabla 2.2.

TABLA 2.2

CALIBRADO DEL VACUOMETRO Mc. LEOD

Presion (Torr)	Valor de h (mm)
10 ⁻¹	134'9
10 ⁻²	41'8
10 ⁻³	13'5
10 ⁻⁴	4'1
10 ⁻⁵	1'4
10 ⁻⁶	0'4

Además del McLeod, el aparato consta de dos manómetros (E e I en la Figura 2.1): El primero de ellos, E, permite controlar la introducción del gas a través de G y facilitar posteriormente la dosificación del gas, previa a la introducción en el sistema de reacción. El manómetro I tiene como misión el conocer la presión antes y después de la reacción, como se describirá mas adelante, así como la presión durante las experiencias de adsorción.

2.4. - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El primer paso a seguir, una vez que el sistema experimental fue construido, es el cálculo del volumen de gas (5,8 litros) que la cámara de reacción podría contener; en este caso por cámara de reacción se entiende todo el volumen que encierra el gas que reaccionará con la muestra, es decir, incluyendo la propia cámara de reacción descrita en el apartado 2.3.3., la microbalanza y el volumen del tubo hasta la llave v de la Figura 2.1. El objeto de este calibrado es conocer el volumen de gas, a la presión a la que se lleve a cabo la reacción, que puede reaccionar con la muestra, y tener la absoluta seguridad de que dicho gas no se agota durante la reacción. Esto es relativamente fácil porque en cada instante se conoce la cantidad de carbono que ha reaccionado con el oxígeno por la pérdida de peso dada por la microbalanza.

Una vez preparada la muestra, se suspende de la microbalanza el cubilete de cuarzo que la contiene y se procede al calibrado de ésta; este procedimiento es bastante complicado pero absolutamente necesario antes de cada uno de los experimentos. Una vez calibrada la balanza de acuerdo con el intervalo de medida de peso que va a utilizarse en cada reacción en particular, se procede a cerrar el sistema de reacción

mediante las juntas de alto vacio adecuadas. A su vez, la pared exterior del reactor se conecta al sistema de vacio mediante la unión y.

Puesto que el estudio de la reacción de oxidación del grafito requiere una superficie de muestra lo mas limpia posible, inmediatamente se procede a la desgasificación del grafito pirolítico. Para ello, se conecta el reactor con el sistema de vacio mediante la llave v, manteniendo cerrada la t; cuando se ha conseguido una presión de alrededor de 10^{-5} Torr, se sube el horno hasta la posición indicada anteriormente, cuidando especialmente que la colocación de la muestra y de los dos termopares corresponda exactamente con la parte central de la zona de temperatura constante del horno. Ahora se puede proceder a conectar el horno, habiendo utilizado en todas las experiencias una velocidad de calentamiento de $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar la temperatura de desgasificación, 950°C . Al mismo tiempo, la doble cámara está siendo evacuada a traves de la unión y y la llave a, a una presión de 10^{-6} Torr. En estas condiciones, como ha sido demostrado anteriormente (71), se eliminan todo tipo de impurezas gaseosas adsorbidas en la muestra así como los posibles complejos superficiales de oxígeno que pudieran existir. En todos los casos, el tiempo de desgasificación, contado a partir del momento en que se alcanza la temperatura de 950°C (y por supuesto, que la presión no sea en ese momento superior a 10^{-5} Torr), ha sido de 12 horas.

Una vez desgasificada la muestra, se deja enfriar ésta hasta la temperatura a la que la reacción ha de tener lugar, temperatura que se controla durante alrededor de media hora para asegurar una estabilidad adecuada. Inmediatamente después, se procede a introducir la pre-

sión adecuada de oxígeno, gas procedente del bulbo de almacenamiento X, en el volumen enmarcado por el manómetro I, y las llaves v, t y g, previamente calculado como para que en la expansión al sistema de reacción mediante la llave v, dé la presión final deseada. Una vez establecido el equilibrio, se cierra la llave v, para aislar el sistema de reacción. La microbalanza, por medio del registro gráfico, va indicando continuamente la pérdida de peso que va teniendo lugar durante el proceso. Por supuesto que, durante todo este tiempo, la cámara externa del reactor ha sido también desgasificada a través de la unión y.

Las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo han sido:

- a) Determinación de la energía de activación: La presión de O₂ introducida ha sido de 50 Torr y el intervalo de temperaturas entre 650 y 800°C. Como se mencionará posteriormente, se han introducido varios cambios respecto al número y dimensiones de las muestras, pero se han mantenido siempre la misma presión y temperaturas.
- b) Determinación del orden de reacción: La temperatura en este caso ha sido de 750°C, con un intervalo de presiones de O₂, entre 20 y 120 Torr. También aquí se han utilizado diversos números de muestras, de dimensiones variables.
- c) Medida de la anisotropía de reacción: Como se describirá más adelante, se han variado los diferentes parámetros de las muestras con el objeto de poder diferenciar las reacciones en direcciones paralela y perpendicular al eje c.

En todos los casos, una vez terminada la experiencia, manteniendo aún la temperatura de reacción, se procedió a abrir la llave y para comunicar el sistema de reacción con el gas no utilizado en el proceso y poder, de esta forma, conocer cual ha sido la variación de presión que ha tenido lugar durante la reacción de oxidación.

2. 5. - ADSORCION FISICA DE GASES

El mismo sistema experimental fue utilizado como aparato gravimétrico de adsorción de gases, con el objeto de poder conocer la evolución que la superficie específica de las muestras podía sufrir durante el proceso de oxidación.

En este caso, una vez terminada la reacción, se procedía a desgasificar de nuevo la muestra a 950°C durante 8 horas y a una presión de alrededor de 10^{-6} Torr. Una vez conseguido esto, se dejaba enfriar la muestra hasta temperatura ambiente (todavía comunicada a al sistema de vacío) para, posteriormente, sustituir el horno por un dewar que contenía nitrógeno líquido. Cuando la temperatura de 77°K se estabilizaba, se procedía a la adición de la primera dosis del gas adsorbato, nitrógeno o argón. Para ello, una vez cerrada la llave y, se admitía una cantidad de gas procedente de los bulbos Y o Z (según el gas) en el sistema de dosificación para, después, comunicarlo (abriendo de nuevo la llave y) con el sistema de adsorción. La presión real del gas en contacto con la muestra se podía medir en el manómetro I. Cuando se establecía el equilibrio, es decir, cuando el registro gráfico mostraba un peso constante de la muestra, se aumentaba la presión por admisión de más gas y, repitiendo todas las operaciones, puede determinarse la cantidad de gas adsorbido a cada una de las presiones de gas utilizado.

2.6. - GASES UTILIZADOS

Tanto en los estudios de cinética como en los de adsorción los gases utilizados han sido los siguientes.

- Oxígeno N48, suministrado por la Sociedad Española de Oxígeno, en botella metálica de 10 litros de capacidad.
- Argon N55, también suministrado por la SEO, en botella de aluminio de 2 litros.
- Nitrógeno N47, suministrado por la SEO, en botella cilíndrica de 50 litros de capacidad.

2.7. - LIQUIDO Y SOLIDO CRIOGENICOS

En este trabajo se han utilizado nitrógeno líquido y dióxido de carbono sólido. El primero fue suministrado por el Servicio correspondiente de la Comisión de Servicios Técnicos de la Universidad de Granada, mientras que el dióxido de carbono sólido fue preparado a partir de botellas de dióxido de carbono comercial suministradas por la SEO.

2.8. - DIFRACCION DE RAYOS X

La difracción de rayos X constituye una técnica auxiliar de extraordinario valor por cuanto nos permite obtener datos muy precisos y de carácter determinativo sobre las sustancias estudiadas. En particular, los valores de los espaciados interlaminares, especialmente las reflexiones basales y la orientación acerca de la cristalinidad de las muestras, son los parámetros más útiles en nuestro caso.

Se ha utilizado un difractómetro Philips, PW-1010, equipado con contador de centelleo y discriminador de altura de impulso. En las experiencias hemos empleado la radiación K_{α} del cobre con filtro de níquel, para eliminar en gran parte la componente K_{β} .

Tras realizar una serie de experiencias por el método de polvo de Debye-Scherrer (con cámara de 114,6 mm de diámetro), hemos utilizado también el método difractométrico, ya que las muestras se podían considerar como monocristales de orientación conocida. De esta forma, los diagramas obtenidos en muestras sometidas a tratamiento seleccionados (quemadas a un tanto por ciento dado) eran comparables más directamente.

Las muestras se alojaron en la cavidad rectangular de una placa de aluminio y se exploraron en un intervalo angular de 2° a 73° para 2θ $Cu K_{\alpha}$.

Las condiciones elegidas en todas las determinaciones son las siguientes:

- Rendija de ventana: $0,1^{\circ}$
- Rendija de contador: 1°
- Sensibilidad de registro: 2×10^4
- Constante de tiempo: 1
- Velocidad de exploración: $1^{\circ}/\text{minuto}$
- Velocidad de papel: $5 \times 60 \text{ mm/hora}$.

Como standard angular se ha empleado una pastilla de polvo de silicio.

Al estudiar los difractogramas así obtenidos pudo comprobarse que se producía una saturación del contador de centelleo, por lo que hubo que proceder a cambiar las condiciones experimentales y estudiar tan solo la difracción de la cara (001). Ahora, las condiciones experimentales fueron:

- Rendija de ventana: $0,1^\circ$
- Rendija de contador: $0,5^\circ$
- Sensibilidad de registro: $4,10^4$
- Constante de tiempo: 4
- Velocidad de exploración: $0,5^\circ/\text{minuto}$
- Velocidad de papel: $24,10^2 \text{ mm/hora}$.

2.9. - MICROSCOPIA OPTICA

Para el estudio óptico de la acción del gas oxígeno sobre las superficies basales de los grafitos pirolíticos utilizados se ha utilizado un microscopio Reichert, modelo Zetopan, con luz reflejada, al que se ha incorporado un interferómetro de la misma marca, con el objeto de apreciar con más detalle la superficie de dichos planos basales. Cuando se utilizaba esta técnica, la muestra no necesitaba ser modificada, pues bastaba con su colocación sobre un portaobjetos convencional.

También se ha utilizado luz transmitida para estudiar con más detalle el ataque superficial a lo largo de los límites de grano del grafito pirolítico. En este caso, la muestra había de prepararse de un modo especial. Sobre una de las superficies basales de la muestra oxidada se colocaba una tira de papel cello, que posteriormente se retiraba; en la superficie adherente del papel cello quedaba, al menos parcialmente, la superficie basal objeto de estudio. Se procedía entonces a introducir el conjunto de papel cello y grafito en un baño de cloroformo con lo que el grafito pirolítico quedaba libre; entonces, podía ser colocado cuidadosamente sobre un portaobjetos y ser estudiado al microscopio, con luz de transmisión. Cuando el papel cello utilizado lo permitía, dicho es

tudio podría realizarse directamente sin necesidad de utilizar cloroformo con lo que se evita el posible peligro de ruptura de las láminas de grafito.

2. 10. - MICROSCOPIA ELECTRONICA DE SCANNING

La microscopía de scanning presenta indudables ventajas sobre otros métodos microscópicos en el sentido de que ofrece una gran profundidad de campo y, al mismo tiempo, la preparación de las muestras no suele presentar tantas dificultades como las encontradas en otras técnicas.

El microscopio electrónico de scanning utilizado en el presente trabajo ha sido un Hitachi HSS-2R, de la Comisión de Servicios Técnicos de la Universidad de Granada. En el caso particular de muestras de grafito pirolítico, y dadas sus propiedades conductoras, no ha sido necesario efectuar el sombreado con oro, proceso previo necesario en la utilización de esta técnica experimental. Ha sido suficiente el unir la muestra al portaobjetos correspondiente y depositar una pequeña cantidad de pintura de plata que haga de unión entre el soporte metálico y el grafito.

2. 11. - MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

Con objeto de complementar la información obtenida con las técnicas anteriormente descritas sobre la influencia de las características estructurales de los grafitos pirolíticos en su reactividad, se ha utilizado la microscopía electrónica de transmisión. Se ha usado el microscopio Philips 300 de la Comisión de Servicios Técnicos de la Universidad de Granada.

Puesto que la preparación de las muestras para la utilización de esta técnica supone la destrucción de las mismas, ésta ha sido la última observación llevada a cabo en este trabajo. Para la preparación de la muestra a utilizar en el microscopio electrónico, se elimina una de las superficies basales del grafito que previamente ha reaccionado con oxígeno, utilizando para ello papel cello con ambas caras adherentes. De esta forma, la cara adherente que no contiene los planos basales separados del grafito puede unirse cuidadosamente a un portaobjetos de vidrio de los utilizados en microscopía óptica. Se procede después a repetir la operación sobre esos planos basales previamente retirados, numerando cuidadosamente cada una de las tiras que se iban utilizando, hasta que la lámina original sea lo suficientemente fina como para que la luz fuera transmitida a través de los puntos de ataque del oxígeno. En la Figura 2.6 se incluye un diagrama explicativo del proceso seguido durante la preparación de muestras.

De esta forma, pueden observarse en las muestras utilizadas en el microscopio electrónico, las características del ataque en límites de grano, así como los huecos producidos paralelamente al eje c. Una vez hecho esto, se continúa el proceso de eliminación de capas hasta conseguir el espesor adecuado para que se presente transparencia óptica (el espesor mínimo para que la transparencia óptica sea posible es de 800Å , aproximadamente).

Una vez preparada la muestra, se procede a su estudio en el microscopio electrónico de transmisión, con el objeto de relacionar los resultados con la estructura de los materiales utilizados y obtener información acerca de cómo tiene lugar la reacción de oxidación.

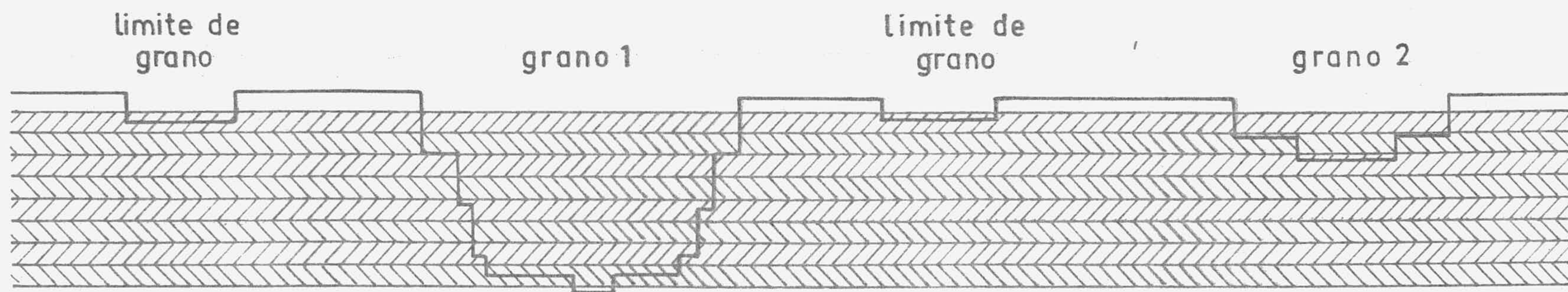


FIGURA -2.6- DIAGRAMA DE PREPARACION DE MUESTRAS PARA MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION .

El mismo microscopio electrónico ha sido utilizado para la difracción de electrones por las muestras estudiadas, puesto que esta difracción nos puede suministrar valiosa información acerca de la desorientación, que va a poder relacionarse con la reactividad de los dos grafitos pirolíticos utilizados en este estudio.

3. - RESULTADOS EXPERIMENTALES

3. - RESULTADOS EXPERIMENTALES

De acuerdo con los métodos experimentales descritos en el capítulo anterior, se ha procedido al estudio de la reacción de oxidación a alta temperatura de los dos grafitos pirolíticos denominados GP y ZP. A continuación se procederá a una descripción de los resultados experimentales obtenidos para cada uno de los grafitos.

3.1.- REACTIVIDAD DE LOS GRAFITOS PIROLITICOS

Como se ha descrito en el capítulo anterior, se han realizado numerosos experimentos destinados a caracterizar la cinética de la reacción de oxidación de los grafitos pirolíticos. En este apartado se describirán los resultados experimentales obtenidos referentes a la energía de activación, al orden de reacción y a la anisotropía que pueden definirnos perfectamente la reacción Carbono-Oxígeno.

3.1.1.- Energía de Activación

De acuerdo con el método experimental desarrollado en otro lugar, la energía de activación de la reacción carbono-oxígeno fue determinada en el intervalo de temperaturas de 650 a 800°C a una presión de oxígeno de 50 Torr. La forma en que estos experimentos han sido realizados ha ido sufriendo modificaciones a lo largo del desarrollo del trabajo experimental (aunque no así las condiciones de presión y temperatura) para satisfacer las cuestiones planteadas durante la observación de los resultados obtenidos.

El primer procedimiento utilizado para la determinación de la energía de activación consistió en preparar una muestra de grafito - (con dimensiones bien definidas) en la forma descrita en el apartado - 2.1. Una vez desgasificada en las condiciones conocidas se inició la - reacción de oxidación a 700°C, la cual fue seguida mediante la pérdida de peso experimentada por la muestra.

Como se demostrará mas adelante, para justificar adecuadamente los resultados, es necesario expresar la velocidad de reacción en microgramos de peso perdido por unidad de superficie de bordes y - por unidad de tiempo. En consecuencia, en todos los resultados descritos a partir de aquí, a menos que se especifique en algún caso particular como cuando se utiliza muestra única para calcular energía de activación y orden de reacción, se expresarán en $\mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$.

En la Tabla 3.1 se incluyen los datos experimentales de tal reacción para el grafito GP (muestra GP11), datos que se representan posteriormente en la Figura 3.1.

Los datos experimentales están expresados como velocidad de reacción en función del tiempo. Como puede deducirse de la Figura 3.1, se produce un valor inicial elevado de la velocidad de reacción que desciende paulatinamente llegando un momento en que se estabiliza y se mantiene con un valor constante durante varias horas.

Cuando se alcanzó, en la muestra descrita anteriormente, la velocidad de reacción constante, se procedió a elevar la temperatura de la muestra a 725°C, siguiendo en cada momento la variación de peso de la misma; pudo observarse que, también en este caso, después

TABLA 3.1

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP 11 A
700°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'5	5'10
1'0	4'50
2'0	3'80
3'0	2'80
5'0	2'90
7'0	2'60
9'0	2'70
11'0	2'40
13'0	2'30
15'0	2'20
17'0	2'10
19'0	2'00
23'0	2'10
25'0	1'80
27'0	1'90
29'0	1'90
31'0	1'90
33'0	1'90
35'0	1'80
37'0	1'90
39'0	1'80
41'0	1'80
43'0	1'80
45'0	1'80
47'0	1'80
47'5	1'80
48'5	1'80
49'0	1'80

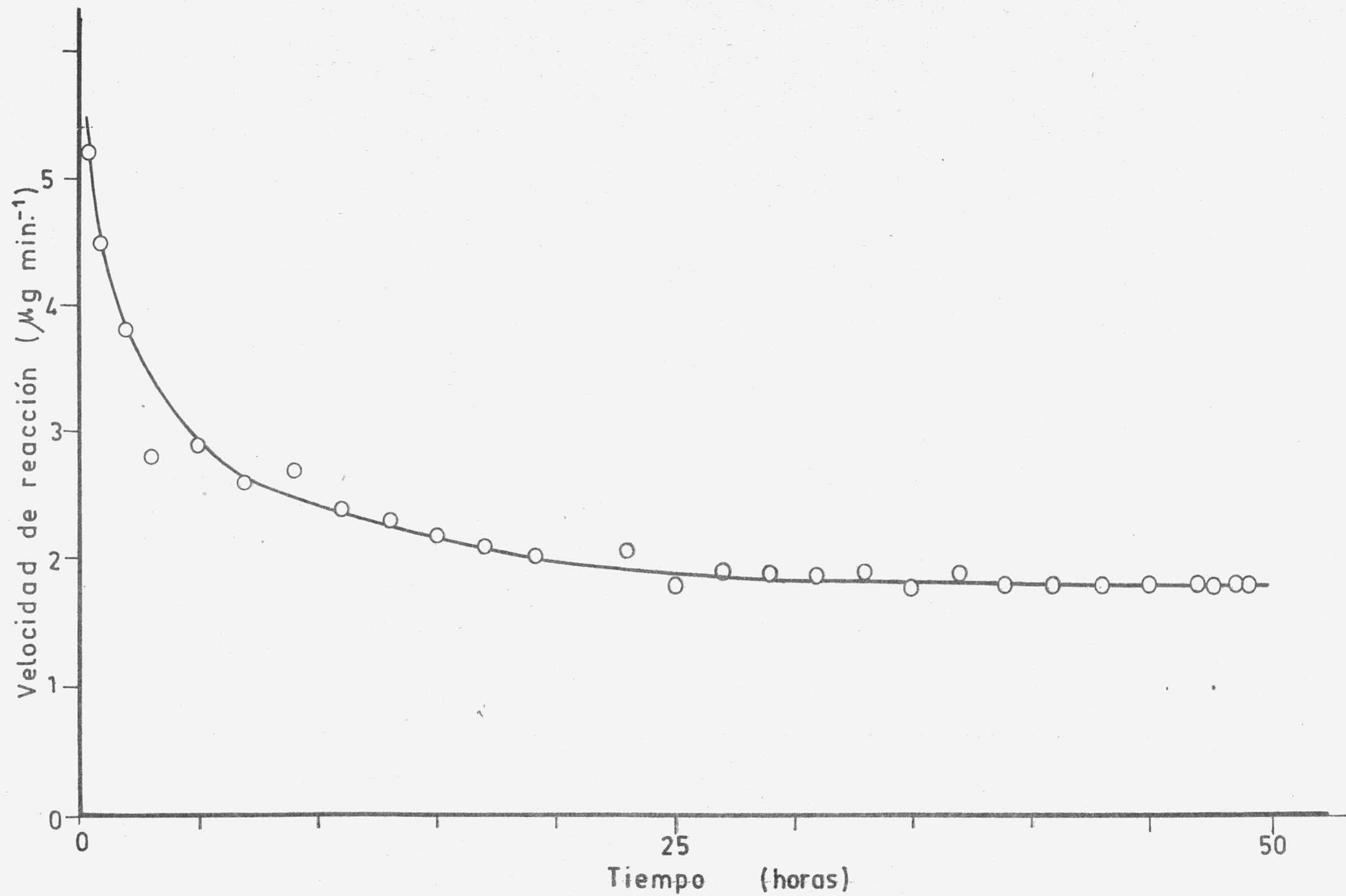


FIGURA - 3.1 - VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP11 A 700° C

de algún tiempo, se estabilizaba la velocidad de reacción. Entonces se procedió a repetir esta operación, aumentando la temperatura 25°C cada vez, hasta alcanzar la de 800°C. Una vez reaccionada la muestra a 800°C, se efectuó la operación inversa, es decir, disminuir la temperatura en etapas de 25°C, (siguiendo en cada momento la variación del peso de la muestra), después de que en cada caso se alcanzase un valor constante de la velocidad de reacción. Los datos experimentales correspondientes a cada una de las temperaturas estudiadas, están incluidos en las Tablas 3.2 a 3.5, para el caso de temperaturas crecientes y en las Tablas 3.6 a 3.11 en el de las decrecientes; en cada caso el tiempo de reacción está referido al tiempo total del experimento, que se inició a 700°C (Tabla 3.1). La representación gráfica de todos los resultados puede verse en la Figura 3.2.

En el caso del grafito ZP se realizó una experiencia similar utilizando, en éste caso, las temperaturas de 700, 725, 750, 775 y 800°C (y presión de 50 Torr de O₂), tan solo en sentido ascendente porque la pérdida de peso fué mas elevada en este material y no podía seguirse ya con la microbalanza a partir de la temperatura de 800°C, al quedar solo pocos miligramos disponibles en el intervalo de variación de peso utilizado. En la Tabla 3.12 y en la Figura 3.3, se incluyen los resultados experimentales obtenidos a 700°C, mientras que en las Tablas 3.13 a 3.16 y Figura 3.4 van incluidos los resultados a las restantes temperaturas, en todos los casos, para la muestra ZP11.

Como se justificará posteriormente, puede pensarse que las variaciones de la geometría de la muestra durante el proceso de reacción puedan influir en los resultados obtenidos, teniendo en cuenta que -

TABLA 3.2

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP11 A
725°C Y 50 TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
50'0	3'30
52'0	3'40
54'0	3'50
56'0	3'30
58'0	3'40
60'0	3'40
62'0	3'40
64'0	3'40
66'0	3'40
68'0	3'40
70'0	3'40
71'5	3'40
72'0	3'40

TABLA 3.3

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP11 A
750°C Y 50 TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
73'0	5'80
75'0	5'90
77'0	5'90
79'0	5'90
81'0	5'90
83'5	5'90

TABLA 3.4

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP11 A
775°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
84'0	10'30
86'0	10'60
88'0	10'60
90'0	10'60
94'0	10'60
95'0	10'60

TABLA 3.5

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP11 A
800°C y 50TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
96'0	17'80
97'0	17'10
98'0	17'50
99'0	17'00
100'0	17'10
103'0	17'00
105'0	17'10
106'0	17'10

TABLA 3.6

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP11 A
775°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
107'0	10'90
108'0	10'60
110'0	10'70
112'0	10'70
114'0	10'70
116'0	10'70
118'0	10'70

TABLA 3.7

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP11 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
120'0	6'50
121'0	6'50
123'0	6'50
125'0	6'50
126'0	6'50
127'0	6'50

TABLA 3.8

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP11 A
725°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
128'0	4'10
129'0	4'00
131'0	4'00
132'0	4'00
132'5	4'00

TABLA 3.9

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP11 A
700°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
133'0	2'50
134'0	2'20
136'0	2'40
138'0	2'40
140'0	2'40
142'0	2'40
143'0	2'40
143'5	2'40
144'0	2'40

TABLA 3.10

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP11 A
675°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
145'0	1'40
147'0	1'40
149'0	1'30
151'0	1'40
153'0	1'30
153'5	1'30

TABLA 3.11

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP11 A
650°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
154'0	0'78
156'0	0'78
158'0	0'78
160'0	0'80
162'0	0'79
164'0	0'79
166'0	0'79
168'0	0'79
169'0	0'79
170'0	0'79

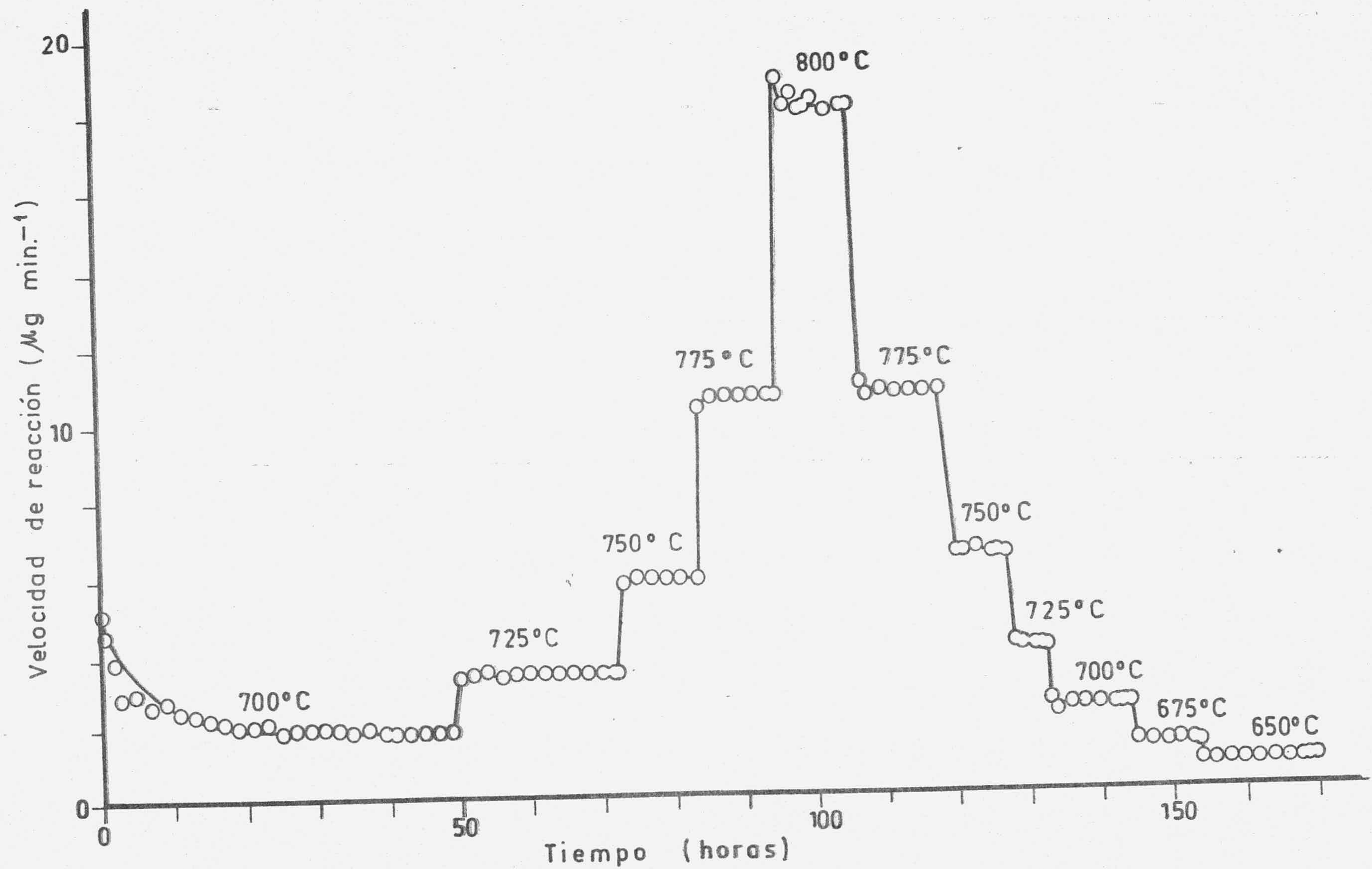


FIGURA .- 3.2 - VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP 11 A DIFERENTES TEMPERATURAS

TABLA 3. 12

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP11 A
700°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'5	13'20
1'0	13'70
3'0	12'00
4'0	11'50
6'0	10'10
8'0	11'00
10'0	9'60
12'0	8'30
14'0	8'10
16'0	7'40
18'0	6'20
20'0	6'20
22'0	5'60
24'0	5'50
26'0	5'10
28'0	4'70
30'0	4'30
32'0	4'20
34'0	3'70
36'0	3'00
38'0	2'60
40'0	2'60
42'0	2'50
44'0	2'50
46'0	2'50
48'0	2'50
50'0	2'50
51'0	2'50
52'0	2'50
53'0	2'50

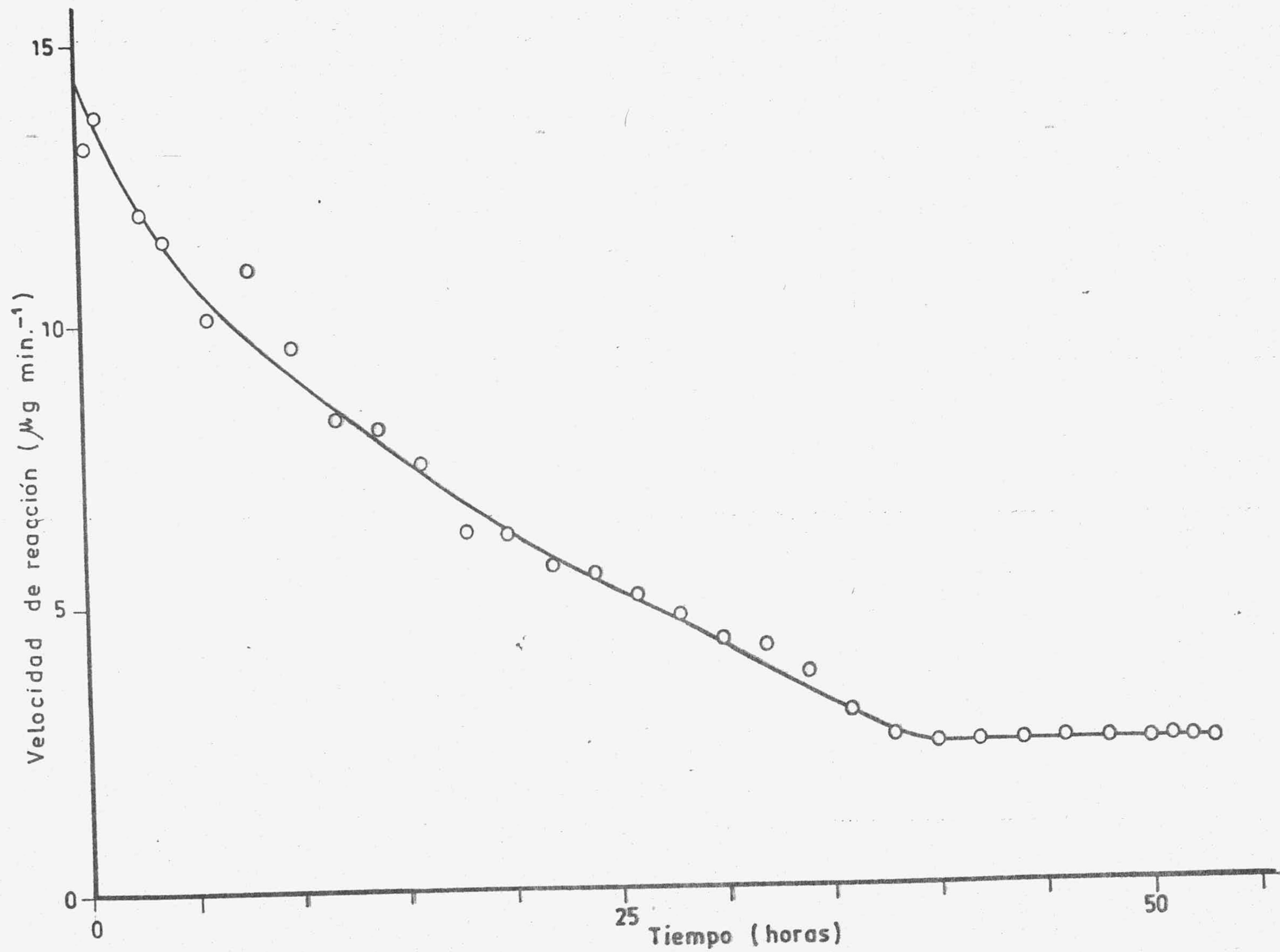


FIGURA . - 3.3 - VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA Z P 11 A 700°C

TABLA 3.13

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP11 A
725°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
54'0	4'20
56'0	4'30
58'0	4'30
60'0	4'30
62'0	4'30
64'0	4'30
66'0	4'30
67'0	4'30

TABLA 3.14

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP11 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
68'0	6'60
69'0	6'50
71'0	6'50
73'0	6'50
75'0	6'50
77'0	6'50
78'0	6'50

TABLA 3.15

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP11 A
775°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
79'0	10'20
80'0	10'10
82'0	10'20
83'5	10'00
86'0	10'00
88'0	10'00
90'0	10'00
91'0	10'00
93'0	10'00

TABLA 3.16

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP11 A
800°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v(μg. mm ⁻¹)
94'0	14'50
96'0	14'30
98'0	14'60
100'0	14'50
102'0	14'60
104'0	14'50
105'0	14'50

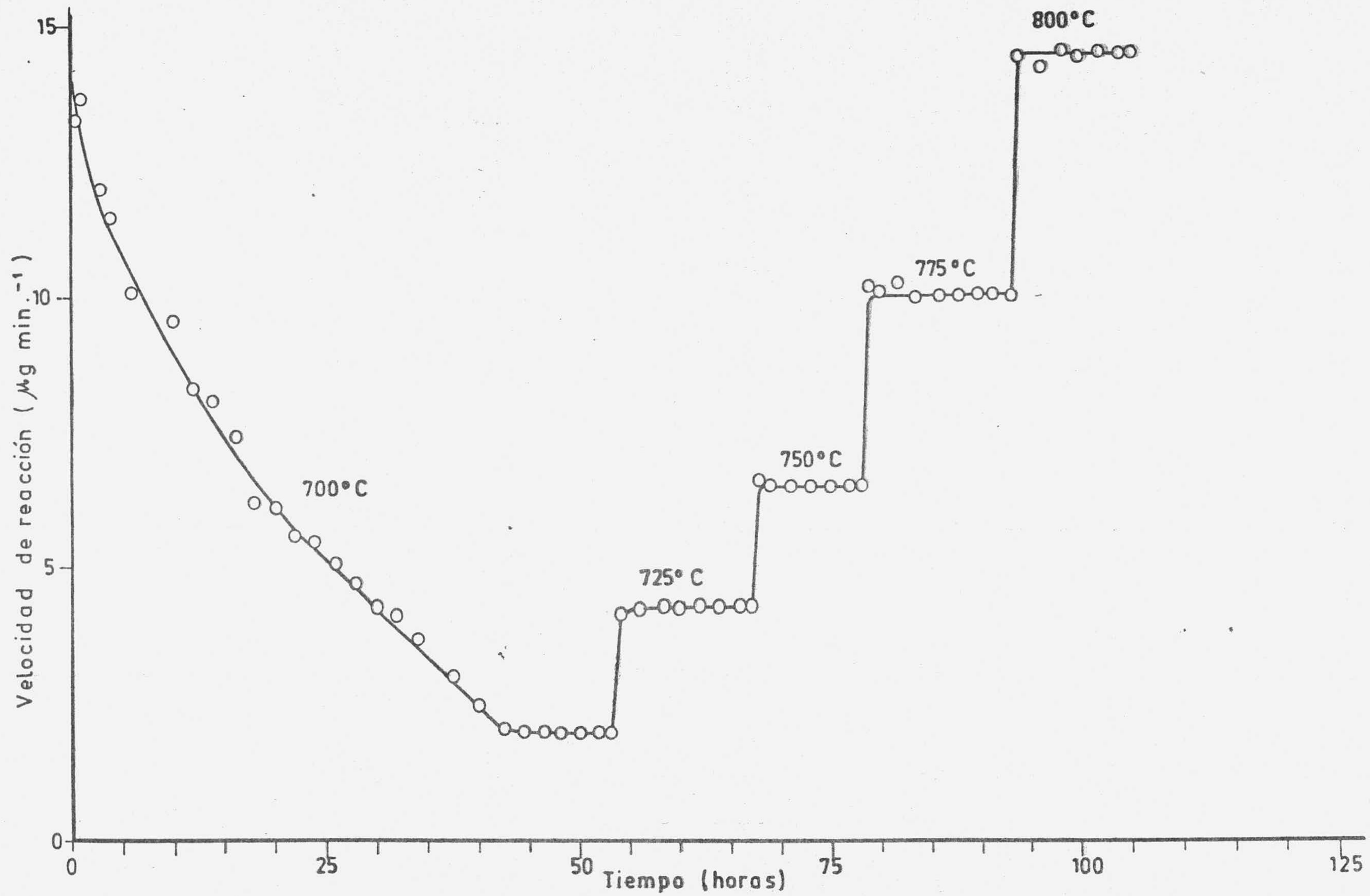


FIGURA -3.4- VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP 11 A DIFERENTES TEMPERATURAS.

la velocidad de reacción está expresada por unidad de superficie de bordes. Como consecuencia, se realizaron otras experiencias con el objetivo de obtener los datos necesarios para el cálculo de la energía de activación teniendo en cuenta esos factores.

Para ello, en vez de utilizar una sola muestra, se prepararon varias que tuviesen unas dimensiones lo mas parecidas posible entre si, y utilizando un solo bloque de grafito original, para cada uno de los tipos GP o ZP. Una vez preparadas todas las muestras, se procedió a llevar a cabo la reacción de oxidación de cada una de ellas, a la presión común de 50 Torr de oxígeno, a las diferentes temperaturas comprendidas entre 650 y 800°C, en el caso del grafito GP, y de 700 a 800°C en el del ZP (siempre a intervalos de 25°C). Los resultados experimentales obtenidos con el grafito GP están expresados en las Tablas 3.17 a 3.23, y representados en la Figura 3.5, mientras que los correspondientes al grafito ZP están en las Tablas 3.24 a 3.28 y representados en la Figura 3.6.

Puesto que las reacciones descritas hasta ahora muestran una velocidad inicial elevada, que luego desciende a un valor constante, puede pensarse que este fenómeno inicial tenga alguna influencia en los resultados obtenidos de la velocidad de reacción constante. Como consecuencia, se ha seguido otro camino distinto que pueda eliminar esta posible perturbación.

Para ello, se han tomado cuatro muestras de grafito GP de dimensiones muy parecidas y se han preparado segun el método convencional establecido anteriormente. Cada una de ellas se ha hecho enton-

TABLA 3.17

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP12 A
650°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{gmm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
1'0	3'19
2'5	2'71
5'0	2'46
7'0	2'44
9'0	2'20
11'0	2'11
13'0	2'03
15'0	2'05
17'0	1'93
18'0	1'93
21'0	1'84
23'0	1'83
25'0	1'71
28'0	1'68
30'0	1'82
32'0	1'72
34'0	1'72
36'0	1'55
39'0	1'55
41'0	1'45
43'0	1'55
45'0	1'55
47'0	1'55
50'0	1'55
52'0	1'55
55'0	1'55
56'0	1'55
58'0	1'55

TABLA 3.18

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP13 A
675°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
1'0	5'95
2'0	5'64
3'5	4'86
5'0	4'76
7'0	4'17
8'5	4'17
9'5	3'80
11'0	3'76
12'5	3'57
14'0	3'57
15'5	3'57
17'0	3'65
18'5	3'46
20'0	3'44
21'5	3'21
23'0	3'21
24'5	3'02
26'0	3'13
28'0	2'78
30'5	2'78
32'5	2'78
34'5	2'78
36'5	2'78
38'5	2'78
40'5	2'78
42'5	2'78
43'5	2'78
45'0	2'78

TABLA 3.19

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP14 A
700°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'5	11'50
1'5	10'90
2'5	10'00
3'5	9'90
4'5	8'50
6'0	7'90
7'5	7'50
9'0	6'80
11'0	5'40
13'0	5'30
15'0	5'00
17'0	5'30
19'0	5'30
21'0	5'10
22'5	5'10
24'0	5'20
26'0	5'10
28'0	4'80
30'0	4'80
33'0	4'80

TABLA 3.20

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP15 A
725°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'5	22'80
1'0	19'90
1'5	18'40
2'5	16'70
3'5	14'40
4'5	14'20
6'0	13'90
8'0	11'60
10'0	11'80
11'0	10'80
13'0	10'80
14'0	11'00
16'0	10'40
17'0	10'00
19'0	10'00
21'0	9'50
22'0	9'70
24'0	9'50
25'0	9'70
27'0	9'30
28'0	9'10
30'0	9'10
32'0	9'10
33'0	9'10
35'0	9'10
36'0	9'10

TABLA 3.21

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP16 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v(μg min ⁻¹ . cm ⁻²)
0'3	50'80
0'5	46'20
1'0	30'70
1'5	26'50
2'0	26'10
3'0	21'20
3'5	20'10
4'0	18'50
5'0	17'30
7'0	16'10
8'0	15'50
10'0	14'80
12'0	14'30
13'0	14'30
14'0	13'80
16'0	13'80
18'0	13'80
19'0	13'80
21'0	14'10
22'0	14'10
24'0	14'10
26'0	14'10
28'0	14'10
29'0	14'10

TABLA 3.22

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP17 A
775°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'5	45'60
1'0	36'40
2'0	30'90
3'0	29'60
5'0	29'60
6'0	29'60
7'0	29'10
8'0	28'70
10'0	27'90
12'0	26'10
14'0	26'10
16'0	26'80
18'0	26'80
20'0	26'10
22'0	27'20
23'0	26'40
24'0	26'40
25'0	26'40

TABLA 3.23

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP18 A
800°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'5	74'20
1'0	75'50
1'5	66'70
2'0	66'20
3'0	64'00
3'5	62'70
4'0	62'40
5'0	60'40
6'0	60'50
6'5	60'50
7'0	58'40
7'5	55'70
8'0	56'00
9'0	54'00
10'0	52'60
11'0	52'00
13'0	51'10
14'0	50'20
15'0	50'20
16'0	50'20
17'0	50'20
19'0	50'20
21'0	50'20
22'0	50'20

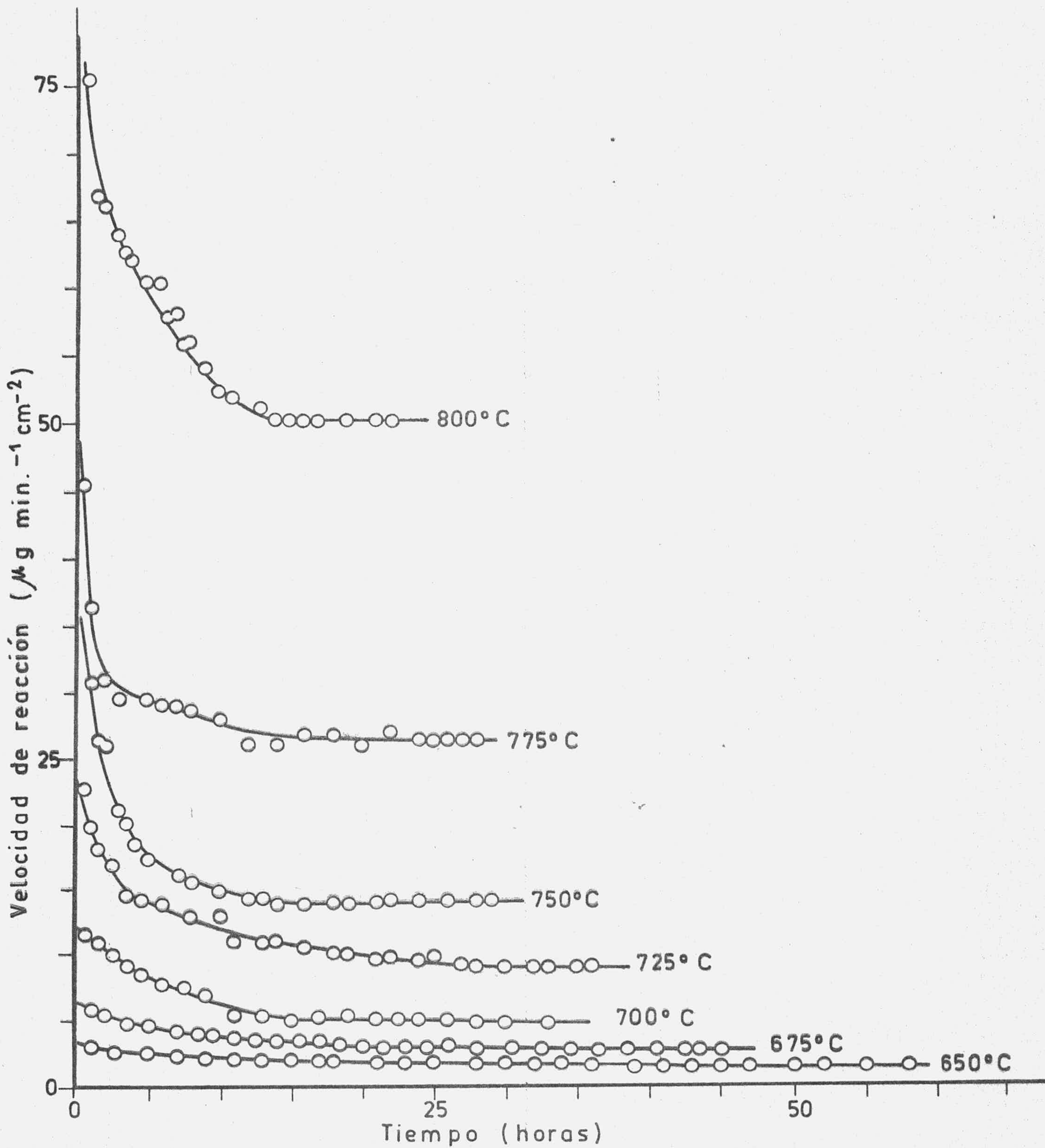


FIGURA - 3.5 - VELOCIDAD DE REACCION PARA MUESTRAS IDENTICAS DE GRAFITO GP

TABLA 3.24

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP12 A
700°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'5	47'60
1'0	44'50
2'0	39'90
3'0	35'00
5'0	30'20
6'0	27'90
8'0	26'50
9'0	25'50
11'0	23'60
12'0	22'80
13'0	21'70
14'0	21'10
15'0	20'30
17'0	19'20
18'0	18'40
20'0	17'60
22'0	17'40
24'0	16'10
26'0	15'50
28'0	15'10
30'0	14'10

(Continuación)

T(horas)	$v(\mu\text{g min}^{-1}, \text{cm}^{-2})$
32'0	13'90
33'0	13'70
34'0	13'00
35'0	12'20
37'0	12'40
39'0	11'60
40'0	11'40
42'0	11'00
44'0	10'60
46'0	10'80
48'0	9'30
50'0	9'70
52'0	9'50
54'0	9'10
56'0	9'10
58'0	8'70
60'0	8'90
62'0	8'90
64'0	8'90
66'0	8'90
67'0	8'90

TABLA 3.25

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP13 A
725°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g mm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'3	102'00
0'5	91'20
1'0	82'00
2'0	75'40
3'0	63'50
4'0	56'80
5'0	53'50
7'0	51'40
8'0	50'10
9'0	48'60
10'0	47'10
11'0	45'60
12'0	45'60
13'0	42'50
15'0	40'40
17'0	38'60
18'0	34'00
19'0	34'00
20'0	33'10
21'0	30'10
22'0	30'40
23'0	27'70
24'0	27'30
26'0	24'60

(Continuación)

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
28'0	24'00
30'0	21'90
32'0	21'60
34'0	20'40
36'0	19'40
37'0	18'80
38'0	19'10
40'0	18'20
42'0	17'30
44'0	16'70
46'0	16'40
48'0	14'90
50'0	14'00
52'0	14'00
54'0	13'80
56'0	13'80
58'0	13'80
59'0	14'00
61'0	13'80
63'0	13'80
65'0	13'10
67'0	13'10
68'0	13'10
69'0	13'10

TABLA 3.26

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP14 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'5	174'00
0'8	137'00
1'0	132'00
1'5	121'00
2'0	108'00
3'0	95'30
4'0	84'30
5'0	69'60
6'0	58'60
7'0	53'10
8'0	47'60
9'0	43'90
10'0	40'30
11'0	34'20
13'0	31'30
15'0	28'00
17'0	24'90
18'0	24'90
19'0	22'90
21'0	21'90
23'0	20'70
24'0	21'00
25'0	20'50
26'0	17'70
28'0	18'50
29'0	19'20
31'0	20'70
33'0	18'30
34'0	17'50
36'0	17'20
37'0	17'90
38'0	17'20
39'0	17'20
40'0	17'20
42'0	17'20
43'0	17'20

TABLA 3.27

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP15 A
775°C y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'3	352'00
0'5	237'00
0'8	206'00
1'0	173'00
1'5	158'00
2'0	137'00
2'5	124'00
3'0	117'00
3'5	109'00
4'0	104'00
4'5	93'00
5'0	85'00
5'5	78'00
6'0	78'30
6'5	68'30
8'0	57'70
8'5	54'00
9'0	51'20
10'0	47'00
11'0	41'90
12'0	40'70
13'0	35'20
14'0	32'70
15'0	30'30
16'0	27'90
17'0	27'90
18'0	27'40
19'0	27'10
20'0	27'10
21'0	27'10

TABLA 3.28

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP 16 A
800°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'3	501'00
0'5	395'00
0'8	370'00
1'0	312'00
1'3	306'00
1'5	270'00
1'8	262'00
2'0	245'00
2'3	239'00
2'5	206'00
3'0	181'00
4'0	162'00
5'0	132'00
6'0	131'00
7'0	118'00
8'0	100'00
9'0	86'00
10'0	75'00
11'0	70'00

(Continuación)

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
12'0	64'00
13'0	58'00
14'0	55'70
15'0	52'90
16'0	51'50
17'0	50'50
18'0	50'00
19'0	47'90
20'0	46'80
21'0	45'90
22'0	38'70
24'0	37'60
25'0	37'60
26'0	36'20
27'0	36'20
28'0	36'20
29'0	36'20
30'0	36'20
30'9	36'20

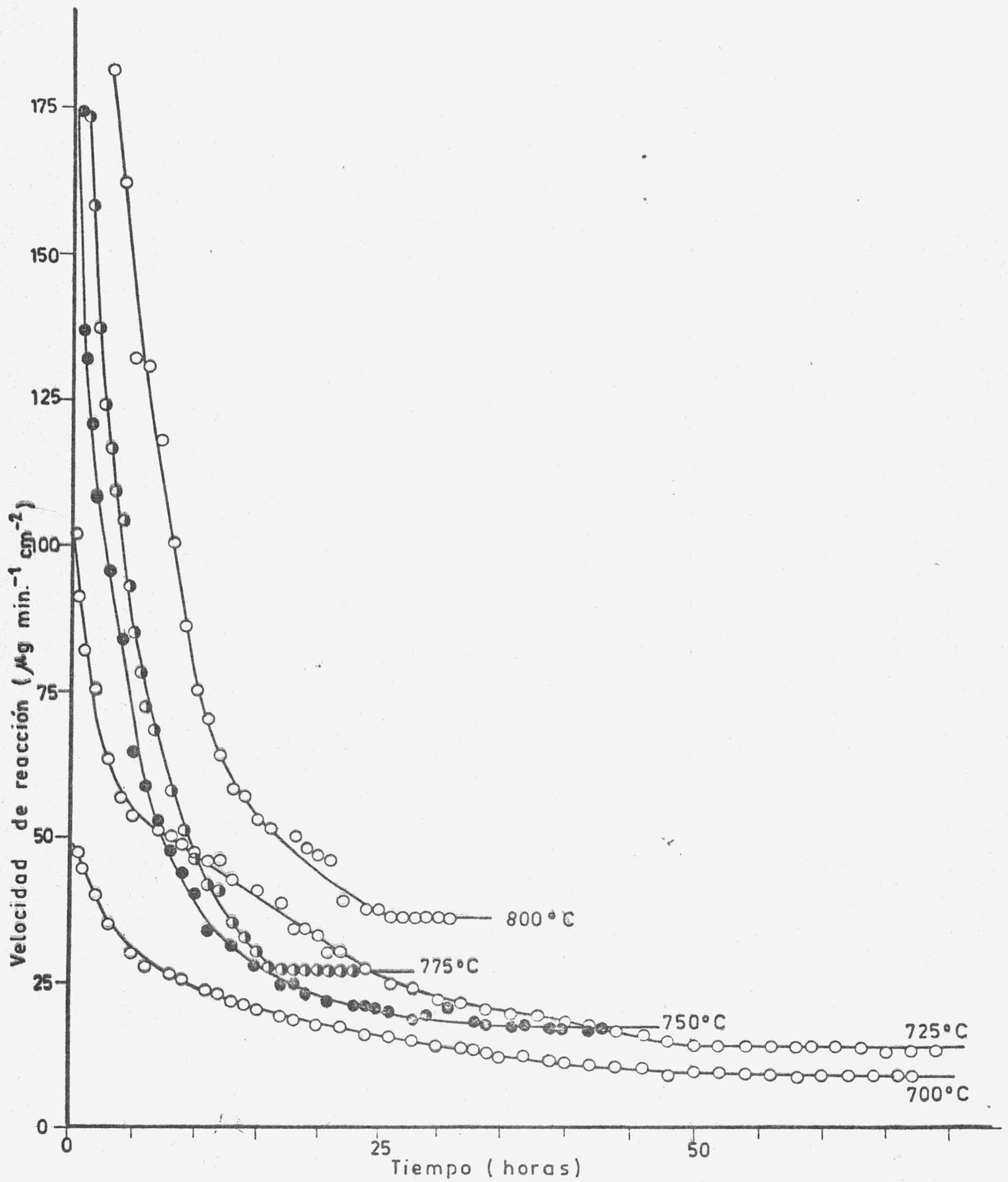


FIGURA - 3.6 - VELOCIDAD DE REACCION DE MUESTRAS IDENTICAS DE GRAFITO ZP

ces reaccionar con 50 Torr de oxígeno a una de las temperaturas 725, 750, 775 y 800°C pero, en lugar de suspender la reacción cuando se observa una velocidad de reacción constante, se ha continuado hasta que cada una de ellas ha perdido el 20% de peso; entonces fueron retiradas de la cámara de reacción. Cuando todas estuvieron en estas condiciones, cada una de ellas fue introducida en el reactor y se la hizo reaccionar con 50 Torr de oxígeno (después de la correspondiente desgasificación durante 12 horas a 950°C) y a la temperatura utilizada previamente, siguiendo la pérdida de peso sufrida hasta alcanzar velocidad de reacción constante. Los resultados de estas experiencias están incluidos en las Tablas 3.29 a 3.32, y representados en la Figura 3.7.

TABLA 3.29

VELOCIDAD DE REACCION A 725°C Y 50TORR O₂ DE LA MUESTRA GP19 PREVIAMENTE QUEMADA AL 20%

t(horas)	v(μg min ⁻¹ .cm ⁻²)
0'5	10'10
1'0	11'36
3'0	11'86
5'0	11'61
7'0	11'69
9'0	11'86
11'0	11'36
13'0	11'11
15'0	11'36
17'0	11'36
19'0	11'36
20'0	11'36

TABLA 3.30

VELOCIDAD DE REACCION A 750°C Y 50TORR DE LA
MUESTRA GP20 PREVIAMENTE QUEMADA AL 20%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
1'0	19'00
2'0	18'42
4'0	18'42
6'0	18'42
8'0	18'42
10'0	18'42
12'0	18'71
14'0	18'42
16'0	18'71
18'0	18'42
20'0	18'42
22'0	18'71
24'0	18'71
26'0	19'88
28'0	19'88
29'0	19'88

TABLA 3.31

VELOCIDAD DE REACCION A 775°C Y 50TORR DE LA
MUESTRA GP21 PREVIAMENTE QUEMADA AL 20%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
1'0	37'28
2'0	42'70
4'0	38'30
6'0	37'62
8'0	36'60
10'0	35'59
12'0	38'64
14'0	34'91
16'0	35'25
18'0	35'93
20'0	35'25
22'0	35'25
24'0	35'93
26'0	36'60
28'0	36'60
30'0	36'60
31'0	36'60

TABLA 3. 32

VELOCIDAD DE REACCION A 800°C Y 50TORR O₂ DE LA MUESTRA GP22 PREVIAMENTE QUEMADA AL² 20%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'5	46'87
1'0	51'56
2'0	52'19
3'0	50'93
4'0	55'62
6'0	53'12
7'0	53'12
9'0	54'37
11'0	55'62
13'0	53'75
15'0	59'37
17'0	60'60
19'0	60'30
21'0	59'06
23'0	59'06
24'0	60'38
25'0	60'60
26'0	60'60
27'0	60'60
28'0	59'37
29'0	59'37
30'0	59'37
31'0	59'37

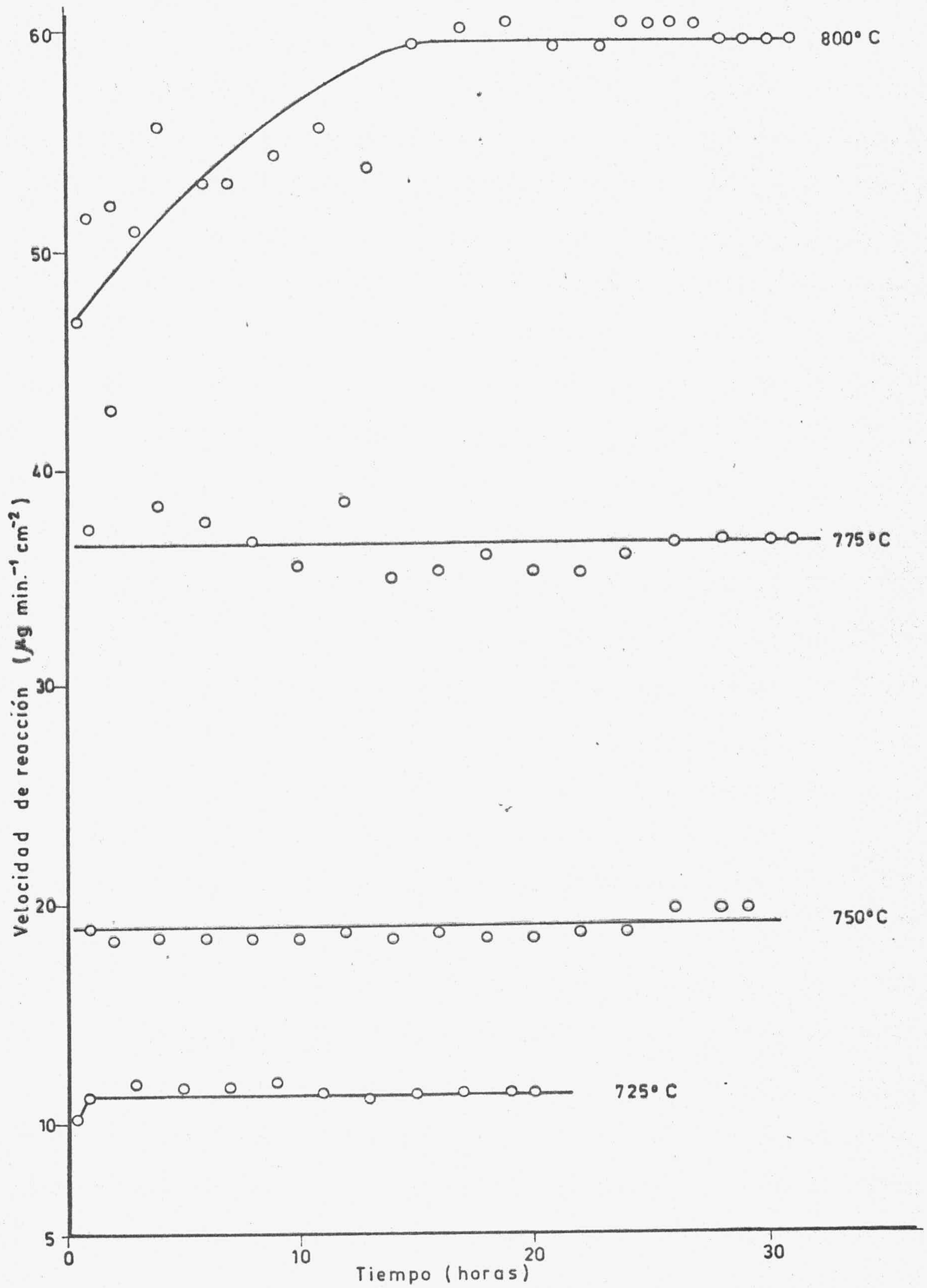


FIGURA - 3.7- VELOCIDAD DE REACCION PARA MUESTRAS IDENTICAS DE GRAFITO GP DESPUES DE UN 20% DE PERDIDA DE PESO.

3.1.2. - Orden de reacción

Para la determinación del orden de reacción se han seguido también procedimientos distintos, con objetivos paralelos a los descritos en el caso de la energía de activación.

En el primero de ellos, una muestra única de cada tipo de grafito ha sido sometida a la oxidación. Ahora, se mantiene la temperatura constante a 750°C y se introduce una dosis inicial de oxígeno que da una presión de 20 Torr. Una vez que la reacción ha sido seguida mediante la pérdida de peso experimentada por la muestra, y ha alcanzado un valor de velocidad constante en el caso del grafito GP, se aumenta la presión de oxígeno a 40 Torr y se continúa la reacción hasta conseguir una velocidad de reacción constante. Esto se repite mediante sucesivos aumentos de presión (20 Torr cada vez) hasta alcanzar una presión final de 120 Torr. Los resultados obtenidos siguiendo este método experimental están incluidos en las Tablas 3.33 a 3.38 y la representación gráfica de ellos en la Figura 3.8.

La misma técnica experimental se ha seguido con el grafito ZP, utilizando la misma temperatura de 750°C y las presiones de 20, 40, 60 y 80 Torr. Los resultados experimentales están incluidos en las Tablas 3.39 a 3.42, y representados en la Figura 3.9.

El segundo procedimiento para la determinación del orden de reacción ha consistido en preparar cuatro muestras de dimensiones lo más parecidas posible, que se han hecho reaccionar a la temperatura común de 750°C, y a diferentes presiones de oxígeno, concretamente 20, 40, 60 y 80 Torr. Los resultados obtenidos están expresados en las Tablas 3.43 a 3.46. para el grafito GP y 3.47 a 3.50 para el grafito ZP y representadas en las Figuras 3.10 y 3.11, respectivamente.

TABLA 3.33

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP22 A
750°C Y 20TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'3	12'40
0'5	10'40
1'0	8'50
1'5	7'00
2'0	6'70
2'5	5'70
3'0	5'20
4'0	5'30
4'5	4'90
5'5	4'80
6'0	4'80
7'0	4'40
8'3	4'00
9'3	4'00
11'0	4'30
12'0	3'80
13'0	3'80
15'0	3'70
16'5	3'50
17'5	4'00
19'3	3'70
21'0	4'00
23'0	3'70
24'0	3'80

TABLA 3.34

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP22 A
750°C Y 40TORR O₂

t(horas)	v(μg min ⁻¹)
24'5	4'20
25'0	4'70
26'0	4'40
27'0	4'50
28'0	4'40
29'0	4'60
31'5	4'60
32'0	4'50
34'5	4'60
36'0	4'40
37'0	4'60
39'0	4'70
41'0	5'30
43'0	5'30
44'5	4'90
46'0	4'90
48'0	4'20
48'5	5'20
49'5	5'20
51'0	5'30
52'0	5'30
53'0	5'30
53'5	5'30
54'5	5'30

TABLA 3.35

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP22 A
750°C Y 60TORR O₂

t(horas)	v(μg min ⁻¹)
54'8	5'10
55'0	5'70
57'5	5'90
64'0	6'20
65'0	6'20
66'0	6'20
67'0	6'20
68'0	6'20
68'5	6'20
70'0	6'40
71'0	6'40
71'5	6'20
72'0	6'50
73'0	6'60
74'0	6'60
75'0	6'60
75'5	6'60
76'0	6'60

TABLA 3. 36

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP22 A
750°C Y 80TORR O₂

t(horas)	v(μg min ⁻¹)
76'3	6'00
76'5	6'70
77'0	7'00
77'5	7'10
78'5	7'20
79'0	7'30
79'5	7'30
80'0	7'30
81'0	7'30
82'0	7'00
82'5	7'30
83'5	7'50
84'5	7'60
85'5	7'70
86'5	8'00
88'0	8'30
89'5	8'90
90'5	9'50
91'5	9'40
92'5	10'00
93'5	9'60
95'0	10'00
95'5	10'00
97'0	9'40
98'0	10'50
98'5	9'40
99'5	8'50
100'5	9'00
101'5	9'80
102'0	10'00
102'5	9'80
103'0	10'00
103'5	10'00
104'0	10'00
104'5	10'00
105'5	10'00

TABLA 3.37

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP22 A
750°C Y 100TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
106'0	9'20
106'5	10'00
107'5	10'40
109'0	10'90
110'0	11'10
111'0	11'10
112'0	11'10
113'0	11'00
113'5	11'00
114'5	10'90
115'0	10'90
116'0	10'90
117'5	11'10
118'5	11'00

TABLA 3. 38

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP22 A
750°C Y 120TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
120'0	10'30
120'5	12'00
121'0	12'00
121'5	12'80
122'0	12'60
123'0	12'80
123'5	12'40
124'0	13'00
124'5	13'10
125'0	12'90
126'0	12'90
127'0	12'90
128'0	12'90
129'0	12'90
130'0	12'90
131'0	12'90
132'0	12'90
133'0	12'90
134'0	12'90
135'0	12'90

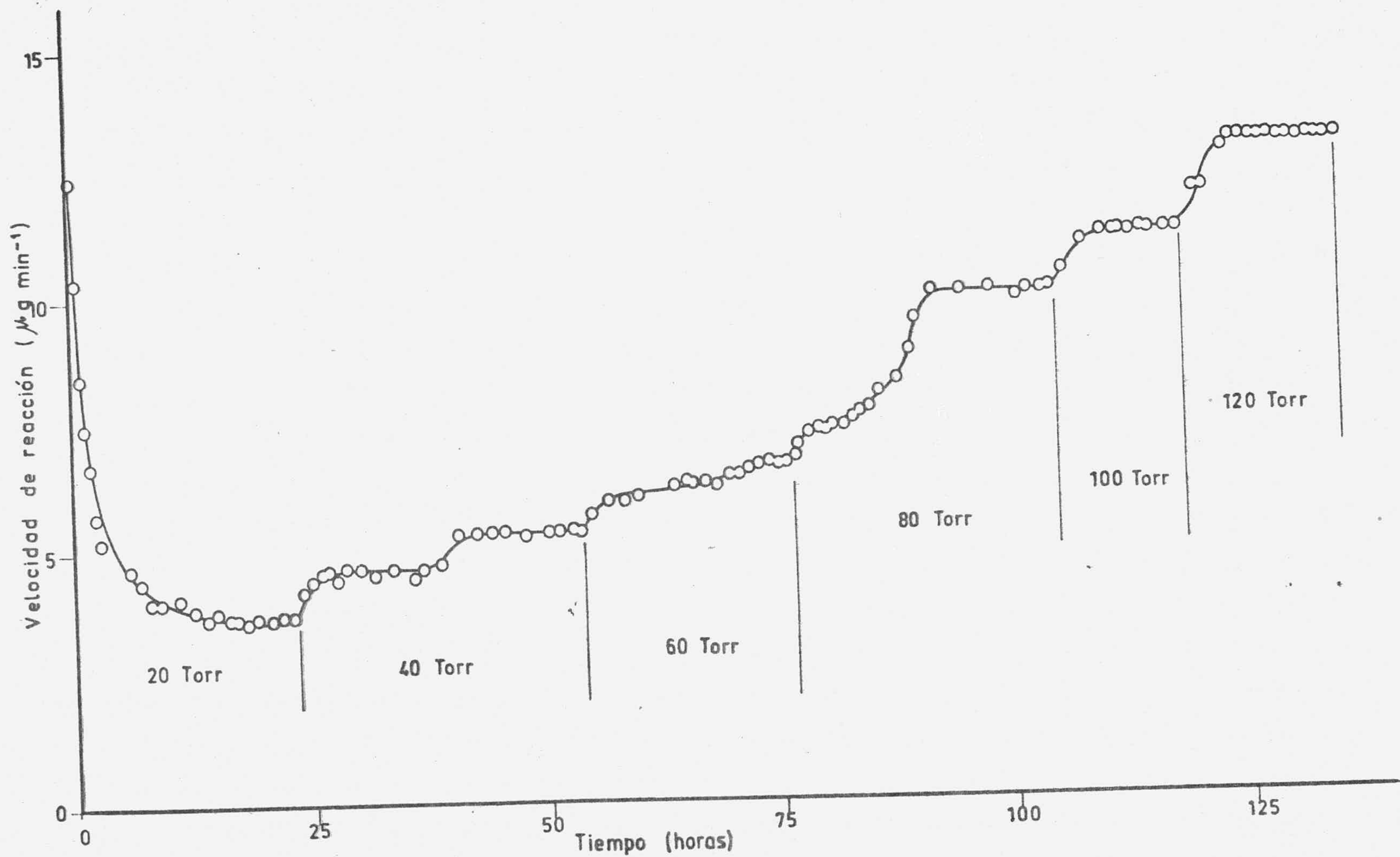


FIGURA -3.8- VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP 22 A 750°C Y DIFERENTES PRESIONES DE O₂

TABLA 3.39

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP22 A
750°C Y 20TORR O₂

t(horas)	v(μg min ⁻¹)
0'5	28'40
1'0	25'90
1'5	25'80
2'0	22'80
3'0	21'00
3'5	18'30
4'0	17'10
4'5	16'70
5'0	15'30
5'5	14'30
6'0	13'70
7'0	13'00
8'0	11'90
8'5	10'80
9'0	10'50
10'0	9'40
11'0	8'60
12'0	8'40
14'0	7'50
16'0	6'90
18'0	5'90
20'0	5'40
22'0	5'10
24'0	4'70
26'0	4'30
28'0	4'10
30'0	3'90
32'0	3'90
33'0	3'90
34'0	3'90
35'0	3'90
36'0	3'90

TABLA 3.40

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP22 A
750°C Y 40TORR O₂

t(horas)	v(μg min ⁻¹)
37'0	5'60
39'0	6'00
41'0	6'10
43'0	5'80
45'0	5'60
47'0	5'50
49'0	5'50
51'0	5'50
52'0	5'50

TABLA 3.41

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP22 A
750°C Y 60TORR O₂

t(horas)	v(μg min ⁻¹)
53'00	6'60
55'0	6'30
57'0	6'50
59'0	6'50
61'0	6'60
63'0	6'40
65'0	6'30
67'0	6'30
69'0	6'20
71'0	6'20
73'0	6'30
75'0	6'30

TABLA 3.42

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP22 A
750°C Y 80TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
76'0	7'30
77'0	7'30
79'0	7'60
81'0	7'60
83'0	8'00
84'0	8'00
86'0	8'00
88'0	7'80
90'0	7'90
92'0	8'30
93'0	8'20
94'0	8'20
96'0	8'20
98'0	8'00
100'0	8'00
102'0	8'20
104'0	8'00
105'0	8'00

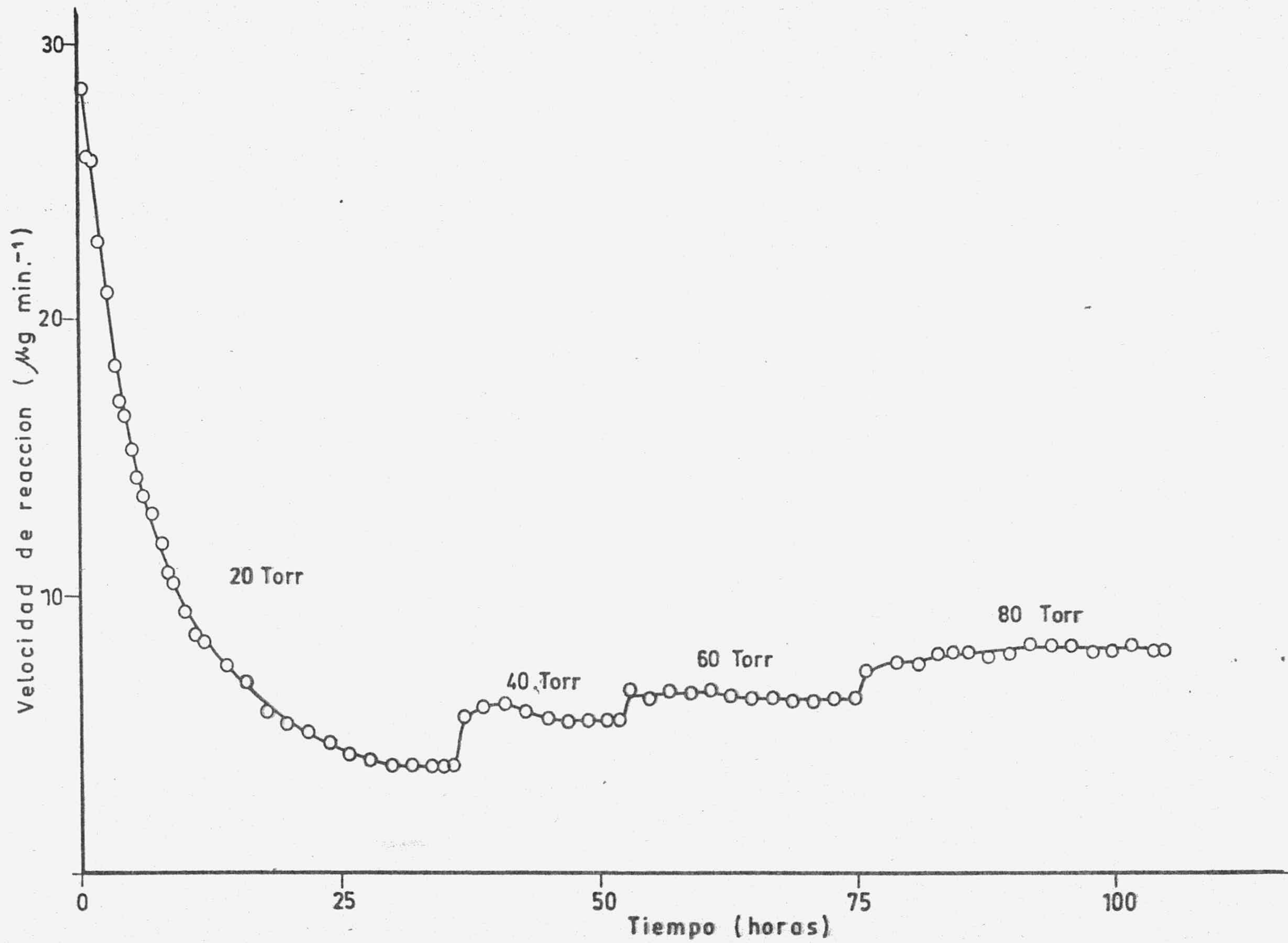


FIGURA -3.9- VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP 22 A 750°C Y DIFERENTES PRESIONES DE O_2

TABLA 3.43

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP23 A
750°C Y 20TORR O₂

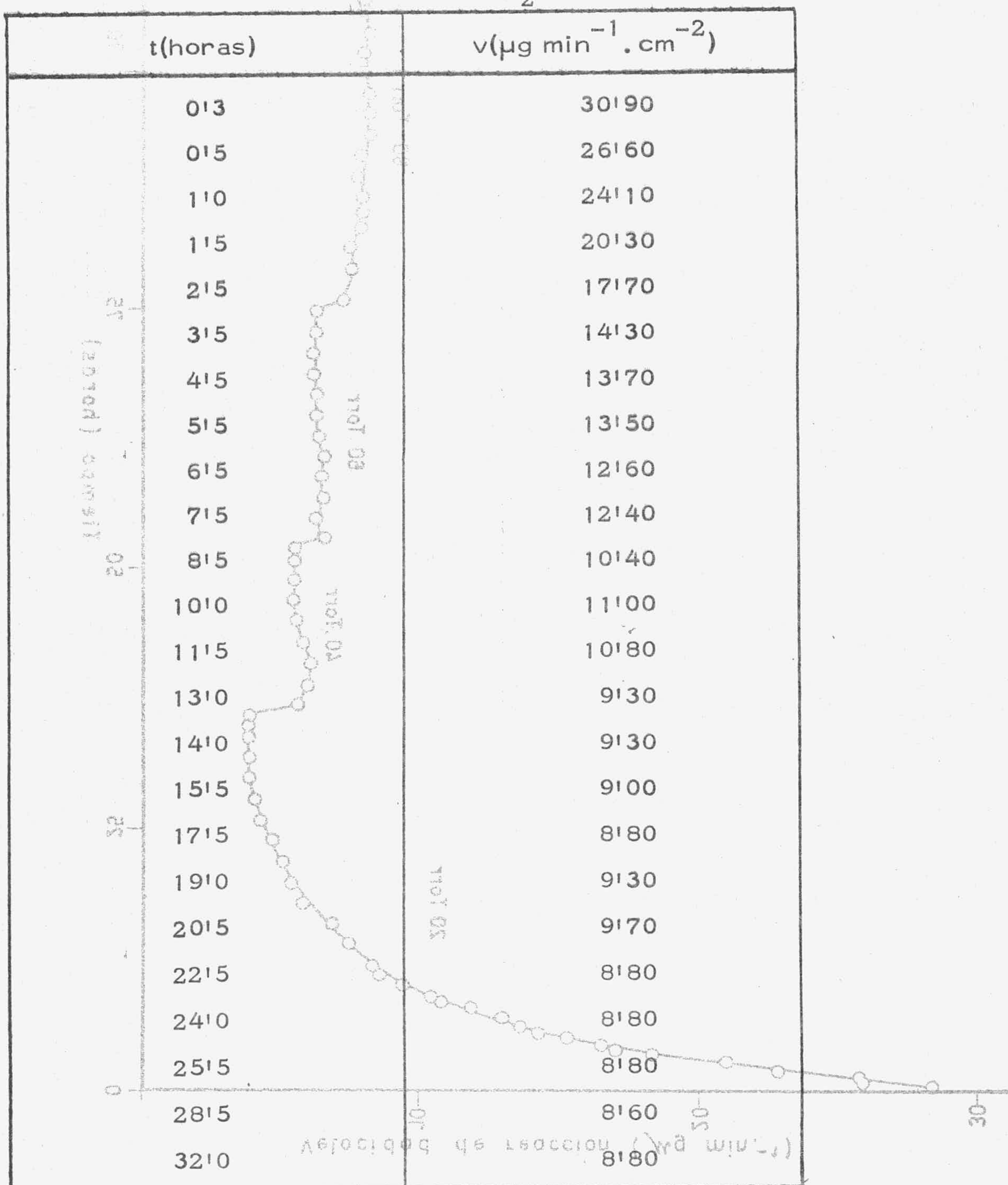


TABLA 3.44

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP24 A
750°C Y 40TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'3	37'00
0'5	39'00
0'8	30'80
1'0	26'40
1'5	24'20
2'5	22'50
3'5	20'50
5'0	17'20
6'5	18'20
8'0	17'00
9'0	16'70
10'5	16'00
12'0	15'80
14'0	14'10
16'0	14'30
18'5	14'70
20'5	13'40
22'5	14'10
24'0	14'10
25'0	14'30
26'0	13'60
27'0	13'60
29'0	13'60
30'5	13'60
31'0	13'60
32'0	13'60

TABLA 3.45

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP25 A
750°C Y 60TORR O₂

t(horas)	v(μg min ⁻¹ .cm ⁻²)
0'3	51'90
0'5	49'80
1'0	42'70
2'0	40'70
3'0	30'00
4'5	29'10
5'5	27'40
7'5	24'90
8'5	23'60
9'5	25'90
11'0	24'40
12'0	24'00
13'0	23'00
14'0	23'90
15'0	22'80
16'5	21'80
18'0	21'60
19'5	20'70
21'5	20'10
22'5	20'30
24'5	18'90
26'5	18'90
28'5	18'90
30'5	18'90
32'0	18'90
35'0	18'90

TABLA 3.46

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP26 A
750°C y 80TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'3	56'60
0'5	53'30
0'8	42'60
1'0	35'00
2'0	34'10
2'5	30'30
3'0	27'70
3'5	26'60
4'0	26'20
4'5	25'60
5'5	24'70
6'5	23'90
7'0	23'90
7'5	23'00
8'5	22'80
9'0	22'60
10'0	22'30
11'0	20'20
12'0	20'20
13'0	20'50
14'0	20'50
15'0	20'20
16'0	20'20
17'0	20'20
18'0	20'20
19'0	20'20
19'5	21'30
20'5	20'20
21'5	19'60
22'5	21'30
23'5	20'20
25'0	20'20

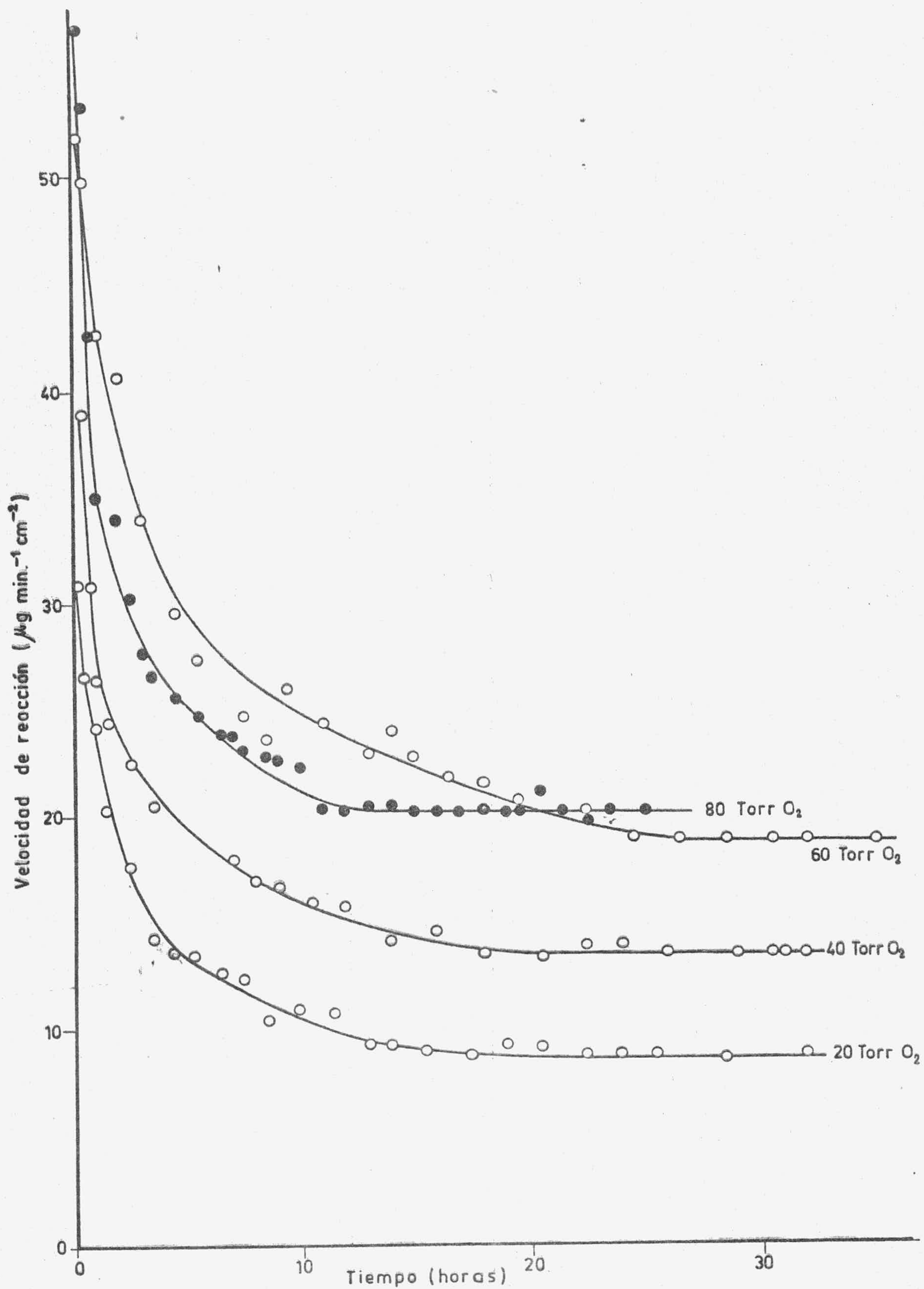


FIGURA - 3.10 - VELOCIDAD DE REACCION PARA MUESTRAS IDENTICAS DE GRAFITO GP A 750°C Y DIFERENTES PRESIONES DE O_2

TABLA 3.47

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP23 A
750°C y 20TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'3	60'50
0'5	60'50
1'0	59'50
1'5	52'40
2'0	47'90
3'0	43'70
5'0	40'40
6'0	35'30
8'0	30'40
9'0	26'50
10'0	23'30
11'0	20'10
12'0	19'40
14'0	18'10
16'0	14'60
18'0	13'90
19'0	12'20
20'0	11'60
22'0	11'00
24'0	10'30
26'0	9'70
28'0	9'30
30'0	9'10
32'0	8'40
24'0	8'10
35'0	8'70
36'0	8'10
37'0	8'10
38'0	8'10
40'0	8'10
42'0	8'10
43'0	8'10

TABLA 3. 48

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP24 A
750°C Y 40TORR O₂

t(horas)	v(μg min ⁻¹ . cm ⁻²)
0'3	89'50
0'5	85'90
1'0	81'70
1'5	76'40
2'0	72'20
3'0	62'60
4'0	57'80
5'0	51'30
6'0	44'50
7'0	37'20
9'0	36'70
11'0	30'60
12'0	28'50
13'0	22'50
15'0	18'60
18'0	17'00
19'0	15'70
21'0	13'60
23'0	13'10
25'0	12'60
27'0	11'50
29'0	11'20
31'0	10'50
33'0	10'20
35'0	9'70
37'0	9'70
39'0	9'70
41'0	9'70
42'0	9'70

TABLA 3.49

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP25 A
750°C Y 60TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'3	155'00
0'5	150'00
0'8	119'00
1'0	112'00
1'3	105'00
1'5	96'60
1'10	88'00
2'0	88'00
2'5	80'70
3'0	77'50
3'5	71'00
3'8	68'00
4'0	61'40
5'0	59'00
5'5	54'50
6'5	49'10
7'0	44'80
8'0	42'30
9'0	38'00
9'5	35'60
10'5	33'00
11'0	32'40
12'0	29'80
13'5	27'50
15'0	24'50
16'5	23'20
18'5	22'50
20'0	20'60
21'0	18'00

(Continuación)

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
22'5	16'70
23'0	16'30
24'5	16'30
25'5	16'10
26'5	15'90
28'0	16'10
29'0	15'70
30'5	15'90
31'5	16'30
32'5	15'50
33'5	15'20
34'5	16'10
36'5	16'50
38'0	15'90
40'0	16'30
41'5	16'50
42'5	16'50
44'5	16'10
45'5	15'20
47'0	15'90
48'0	15'90
49'5	15'90
50'5	15'90

TABLA 3. 50

VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LA MUESTRA ZP26 A
750°C Y 80TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'3	168'00
0'5	136'00
0'8	111'00
1'0	100'00
1'3	89'70
1'5	84'60
2'5	72'70
3'5	61'60
4'5	54'80
5'5	48'40
6'5	46'50
9'0	36'80
9'5	32'80
10'5	30'40
11'0	28'30
12'0	26'90
12'5	26'70
13'0	25'70
14'0	24'60
14'5	23'00
15'5	21'30
17'0	20'70
18'0	19'90

(Continuación).

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
19'0	19'10
20'0	18'90
22'0	19'10
24'0	18'30
26'0	17'20
28'0	17'60
29'5	17'00
31'5	17'60
33'0	20'30
34'5	17'00
37'0	17'80
38'5	17'40
40'5	18'70
42'0	18'90
44'0	19'00
46'0	19'00
48'5	19'00
50'5	19'00
52'0	19'00
53'0	19'00
55'0	19'00
56'0	19'00
57'0	19'00
58'0	19'00
59'0	19'00
60'0	19'00
61'0	19'00

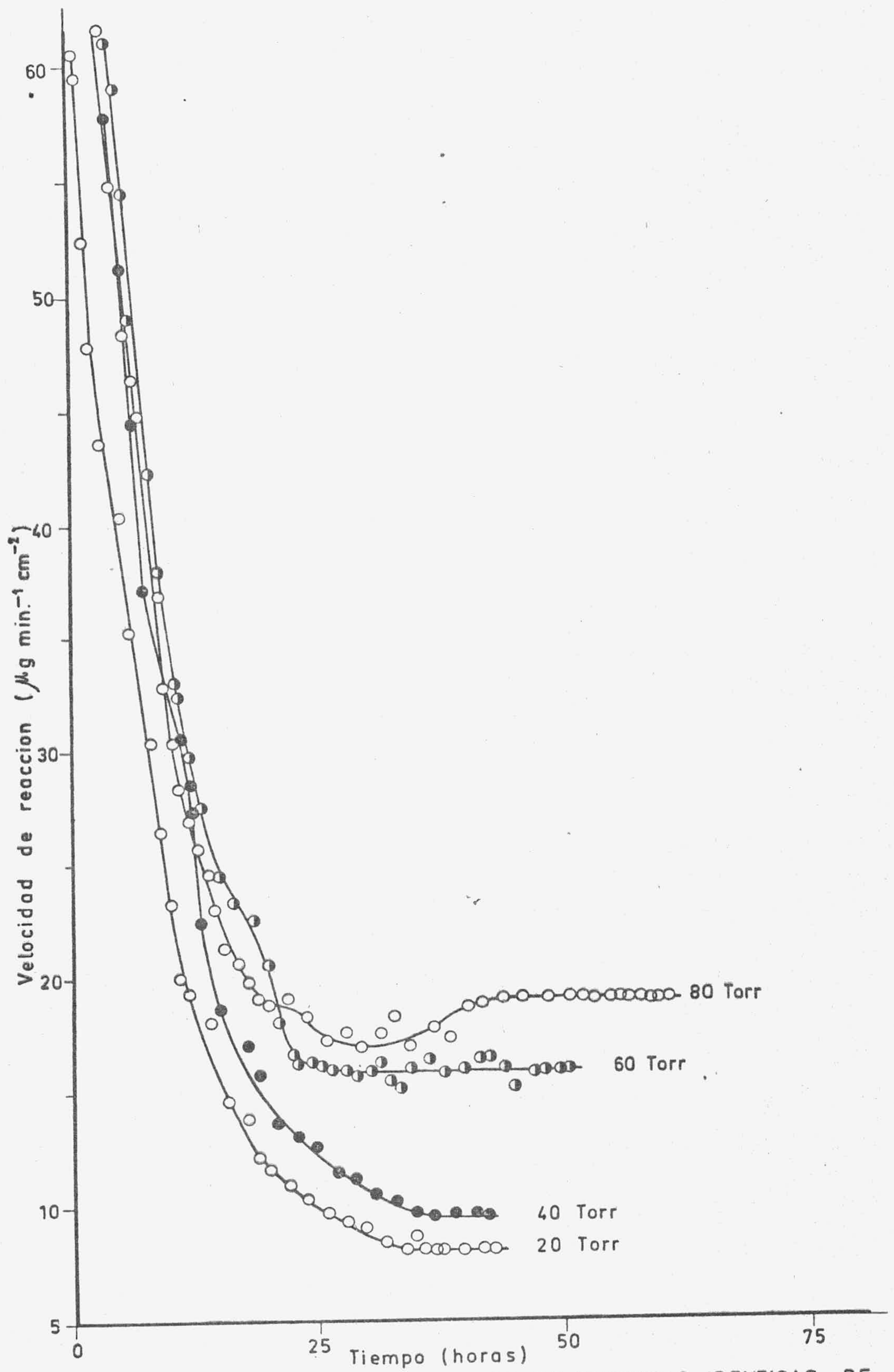


FIGURA -3.11-VELOCIDAD DE REACCION DE MUESTRAS IDENTICAS DE GRAFITO ZP A 750°C Y DIFERENTES PRESIONES DE O₂

3.1.3. - Anisotropía de la reacción

Como se hacía constar en el capítulo primero, uno de los aspectos más interesantes y, al mismo tiempo, más confusos de la reacción carbono-oxígeno utilizando grafito, es el referente a la anisotropía que este material presenta tanto en propiedades físicas como en su reactividad. Con objeto de intentar aclarar la situación respecto a este problema, en el presente trabajo se ha realizado un intenso estudio de la anisotropía de la reacción, para lo que se han llevado a cabo distintos tipos de experimentos.

Con el objeto de poder distinguir claramente entre la reacción que tiene lugar en las superficies basales y en los bordes, se tomaron tres muestras de grafito GP de las previamente reaccionadas a 700, 725 y 750°C y descritas en el apartado 3.1.1., y se prepararon para una nueva reacción. Para ello, después de retirarse del sistema de reacción fueron sometidas a una operación de eliminación de capas de superficie basal en ambas caras de la muestra, utilizando papel cello, como se ha descrito anteriormente. Esta operación tiene por objeto el conseguir una muestra que presente superficies basales no atacadas (para lo cual el proceso de cizalladura se continúa hasta asegurarse de que la superficie final está limpia de todo ataque), pero con superficies de bordes en las condiciones en que estaban al final de la reacción previa. La única diferencia pues, entre la muestra atacada y la así preparada, es que el área de los bordes se ha reducido proporcionalmente al descenso de espesor efectuado manteniendo el mismo área basal, que ahora presentará parecidas características a las muestras originales (antes de efectuar la primera oxidación.)

Las muestras así preparadas fueron de nuevo introducidas en el sistema de reacción y se estudió la reacción de oxidación en las mismas condiciones que tuvo lugar la primera. Para ello se desgasificaron durante 12 horas a 950°C y se hicieron reaccionar con 50 Torr de Oxígeno a las temperaturas originales, es decir, 700 , 725 y 750°C ; los resultados obtenidos en este tipo de experimento vienen expresados en las Tablas 3.51 a 3.53. Dichos datos están representados en la Figura 3.12, donde también se incluyen los correspondientes a la primera reacción efectuada con cada una de las muestras originales para facilitar la comparación y posterior discusión.

Otra serie de experimentos encaminados hacia el mismo objetivo, consistió en el estudio de la reacción de oxidación utilizando dos series de muestras de grafito GP; en una de las series se prepararon cinco muestras con idéntica superficie basal y superficie de borde variable, mientras que en la otra, las cinco muestras tenían la misma superficie de borde y distinta superficie basal.

Las muestras de la primera serie tenían las características geométricas descritas en la Tabla 3.54. Todas ellas se hicieron reaccionar con 50 Torr de oxígeno a una temperatura de 750°C , y los distintos resultados obtenidos están expresados en las Tablas 3.55 a 3.59. Todos estos resultados han sido representados gráficamente en la Figura 3.13.

Las muestras de la segunda serie correspondían a las características expuestas en la Tabla 3.60. Todas ellas fueron también reaccionadas con 50 Torr de oxígeno a 750°C y los resultados obtenidos es-

TABLA 3. 51

VELOCIDAD DE REACCION A 700°C y 50TORR O₂ DE LA MUESTRA GP27 DESPUES DE CIZALLADURA

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}, \text{cm}^{-2}$)
0'3	0'00
0'5	3'50
1'0	4'80
2'0	4'80
4'0	5'80
5'0	4'80
6'0	4'80
7'0	5'10
8'0	5'10
9'0	4'80
10'0	4'80
11'0	4'80
12'0	4'80
13'0	4'80
14'0	4'80
16'0	4'80
17'0	4'80
19'0	4'80
20'0	4'80
21'0	4'80
22'0	4'80
23'0	4'80
24'0	4'80
25'0	4'80
26'0	4'80
27'0	4'80
28'0	4'80
29'0	4'80
30'0	4'80

TABLA 3. 52

VELOCIDAD DE REACCION A 725°C Y 50TORR O₂ DE LA MUESTRA GP28 DESPUES DE CIZALLADURA

t(horas)	v(μg min ⁻¹ .cm ⁻²)
0'3	0'00
0'5	8'50
1'0	9'70
2'0	10'50
3'0	10'50
4'0	10'30
5'0	10'30
6'0	9'90
7'0	10'10
8'0	10'10
9'0	10'10
10'0	10'10
11'0	10'10
12'0	10'10
13'0	10'10
14'0	10'30
15'0	10'30
16'0	10'30
17'0	10'10
18'0	10'10
19'0	10'10
20'0	10'10
21'0	10'10
22'0	9'70
23'0	9'70
24'0	9'70
25'0	9'70
26'0	9'70
27'0	9'70
28'0	9'70
29'0	9'70
29'8	9'70

TABLA 3. 53

VELOCIDAD DE REACCION A 750°C y 50TORR O₂ DE LA MUESTRA GP29 DESPUES DE CIZALLADURA

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'1	0'00
0'3	14'20
0'5	14'00
1'0	15'50
2'0	15'50
3'0	15'00
4'0	15'00
5'0	15'20
6'0	15'20
7'0	15'20
8'0	15'20
9'0	15'00
10'0	15'20
11'0	15'00
12'0	15'20
13'0	15'20
14'0	15'20
15'0	14'70
16'0	15'50
17'0	15'50
18'0	15'50
19'0	15'50
20'0	15'50
21'0	15'50
22'0	15'50

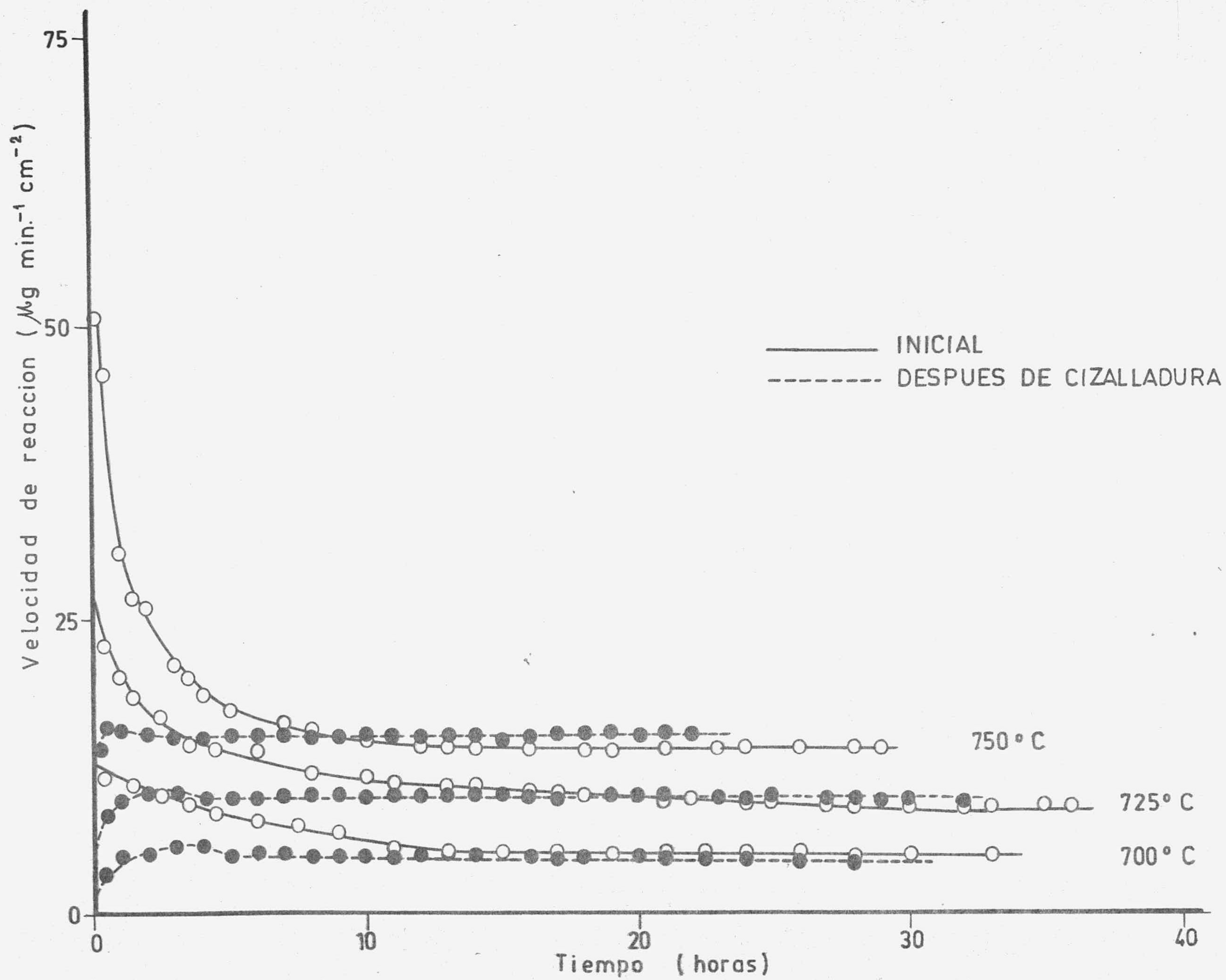


FIGURA - 3 .12 - COMPARACION DE LAS VELOCIDADES DE REACCION EN MUESTRAS DE GRAFITO GP, ANTES Y DESPUES DEL PROCESO DE CIZALLADURA

TABLA 3. 54

CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS DE GRAFITO GP CON IDENTICA SUPERFICIE BASAL

Muestra	Grosor(mm)	Superficie basal (cm ²)	Superficie de bordes (cm ²)
GP30	2'49	3'153	1'278
GP31	1'57	3'153	0'801
GP32	1'12	3'153	0'575
GP33	1'00	3'153	0'513
GP34	0'71	3'153	0'364

TABLA 3. 55

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP30 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'3	64'00
0'5	57'30
1'0	37'80
1'5	32'00
2'0	26'50
3'0	25'50
4'0	21'40
5'0	22'00
6'0	21'20
7'0	21'60
9'0	21'10
10'0	20'70
12'0	20'00
14'0	19'70
15'0	20'00
17'0	18'60
19'0	19'00
21'0	19'00
23'0	19'20
24'0	19'00
25'0	19'00
26'0	19'00

TABLA 3. 56

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP31 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'3	33'50
0'5	33'40
1'0	29'50
2'0	29'40
3'0	25'00
4'0	23'80
5'0	21'20
7'0	19'00
8'0	18'70
10'0	18'30
12'0	17'10
14'0	16'40
16'0	15'80
18'0	15'80
20'0	15'80
22'0	15'60
24'0	15'10
26'0	15'00
28'0	14'30
30'0	14'30
32'0	14'50
34'0	14'40
36'0	14'30
38'0	14'30
40'0	14'10
42'0	14'10
44'0	13'90
46'0	13'20
48'0	12'20
49'0	13'10
51'0	13'10
53'0	13'10
55'0	13'10
56'0	13'10

TABLA 3. 57

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP 32 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'3	25'10
0'5	18'70
1'0	12'50
1'5	11'50
2'5	11'40
3'5	11'00
4'0	10'80
5'5	10'60
6'5	10'50
8'5	10'20
10'0	10'00
12'0	10'00
14'0	10'00
16'0	10'00
18'0	10'00
20'0	10'10
22'0	10'20
23'5	10'30

(Continuación)

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
24'5	10'40
25'0	10'60
26'0	10'60
27'0	10'60
28'5	10'60
30'0	10'60
31'0	10'60
32'5	10'60
33'0	10'60
34'0	10'60
35'0	10'60
36'0	10'60
38'0	10'60
40'0	10'60
42'0	10'60
44'0	10'60
46'0	10'60
48'0	10'60
50'0	10'60

TABLA 3. 58

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP33 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'3	24'50
0'5	18'50
0'8	11'70
1'0	11'00
2'0	10'80
3'5	10'60
5'0	10'40
7'0	10'10
9'0	10'00
10'0	9'80
12'0	9'70
14'0	9'60
16'0	9'60
18'0	9'60
20'0	9'60
22'0	9'70
24'0	9'90
26'0	10'00
28'0	10'00
29'0	10'00
31'0	10'00
33'0	10'20
35'0	10'10
37'0	10'00
39'0	10'00
41'0	10'20
43'0	10'10
45'0	10'00
47'0	10'20

TABLA 3. 59

VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LA MUESTRA GP34 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v ($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'3	17'70
0'5	14'50
1'0	10'20
2'0	10'00
3'0	9'80
4'0	9'40
5'0	9'20
7'0	9'00
8'5	8'90
11'0	8'60
13'0	8'70
15'0	8'40
17'0	8'50
19'0	8'30
21'0	8'30
22'0	8'30
24'0	8'30
26'0	8'30
28'0	8'30
30'0	8'50
32'0	8'50
34'0	8'50
36'0	8'40
38'0	8'50
40'0	8'50
42'0	8'40
44'0	8'60
46'0	8'50
48'0	8'60
50'0	8'60
52'0	8'50
52'5	8'50

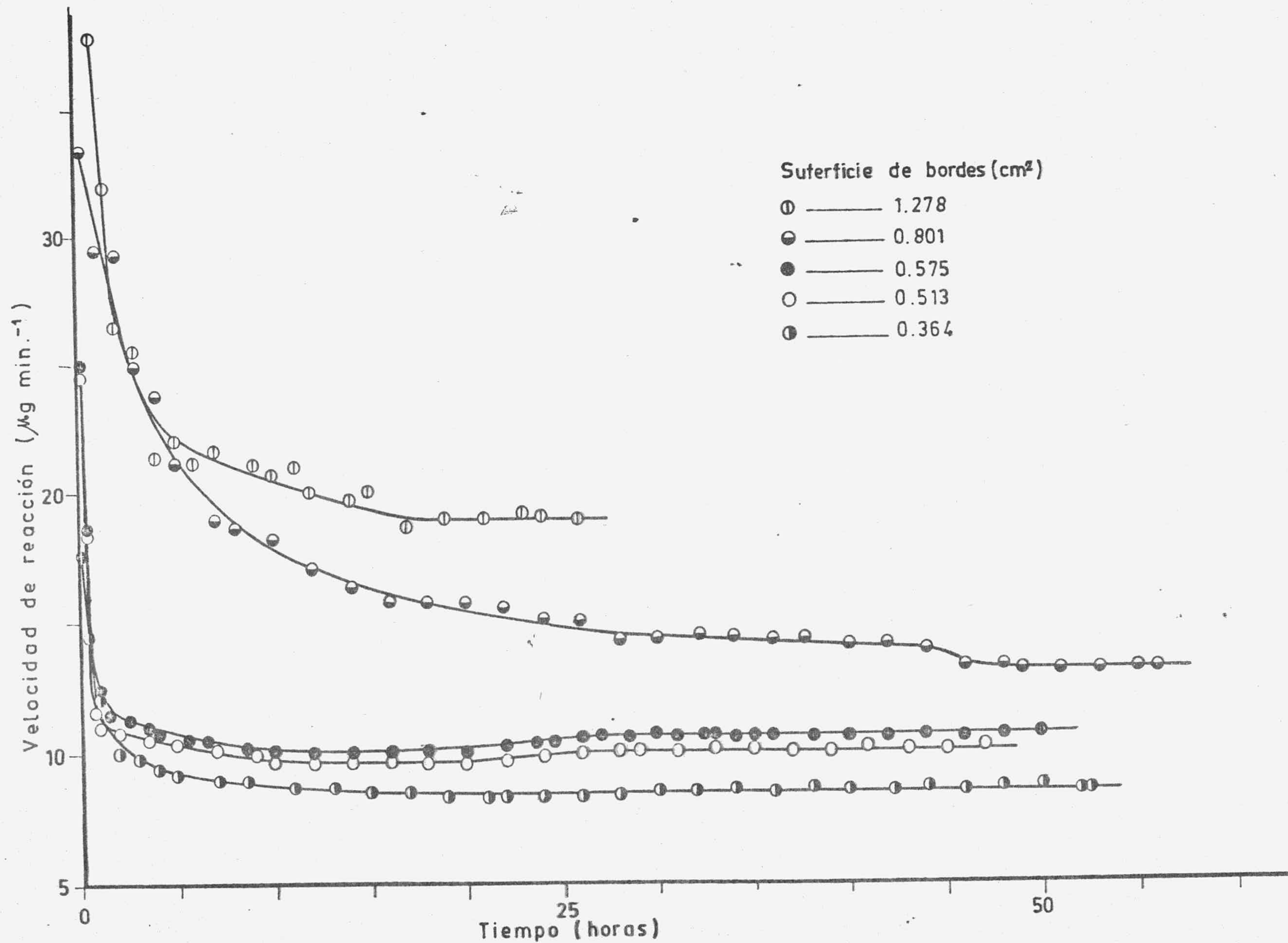


FIGURA -3.13- VELOCIDAD DE REACCION A 750°C Y 50 TORR O₂ DE UNA SERIE DE MUESTRAS DE GRAFITO GP CON IDENTICA SUPERFICIE BASAL

TABLA 3.60

CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS DE GRAFITO GP CON IDENTICA SUPERFICIE DE BORDES Y DISTINTA BASAL

Muestra	Superficie de bordes (cm ²)	Superficie basal (cm ²)
GP35	0'190	1'310
GP36	0'190	1'725
GP37	0'190	1'200
GP38	0'190	0'825
GP39	0'190	0'675

tán en las Tablas 3.61 a 3.65 y representados gráficamente en la Figura 3.14.

Finalmente, otro tipo de experimento encaminado a la determinación de la anisotropía de la reacción ha consistido en el estudio metódico de la variación de las dimensiones y volumen de los dos tipos de grafito al progresar la gasificación; al mismo tiempo, se ha estudiado la velocidad de reacción después de cada uno de los diferentes experimentos de gasificación llevados a cabo en las diversas muestras.

En el caso del grafito GP, se prepararon dos muestras (GP 40 y GP41), y se hicieron reaccionar con 50 Torr de oxígeno a 750°C, que ha sido la temperatura común a todas las experiencias de determinación de la anisotropía de la reacción. En esta reacción se calculó la velocidad de reacción constante conseguida. Inmediatamente después, cada muestra fue quemada a un determinado porcentaje de pérdida de peso, y una vez sacada del reactor se midieron con el mayor cuidado sus dimensiones. Entonces se procedió a efectuar una nueva reacción en las mismas condiciones experimentales (después de haber desgasificado según las condiciones establecidas) y de nuevo se determinó la velocidad de reacción constante. Esta operación se repitió un determinado número de veces hasta alcanzar un 70% de quemado, aproximadamente. Los resultados de esta serie de experimentos para el grafito GP (muestra GP40) están incluidos en las Tablas 3.66 a 3.69. En la Tabla 3.70 están expresados los cambios de dimensiones para cada porcentaje de quemado.

En el grafito ZP (muestra ZP40) se ha efectuado la misma serie de experimentos, aunque los porcentajes de quemado son algo diferen

TABLA 3.61

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP35 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'5	9'30
1'0	7'00
2'0	5'70
3'0	5'40
5'0	5'20
7'0	5'00
9'0	4'80
11'0	4'70
13'0	4'60
15'0	4'50
17'0	4'40
19'0	4'30
21'0	4'30
23'0	4'30
25'0	4'40
27'0	4'50
29'0	4'50
31'0	4'50
33'0	4'50

TABLA 3. 62

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP36 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'3	9'00
0'5	7'90
1'0	7'10
2'0	7'20
3'0	6'40
4'0	6'20
5'0	5'60
6'0	5'50
8'0	5'50
10'0	5'30
12'0	5'10
14'0	5'00
17'0	4'80
19'0	4'70
21'0	4'70
23'0	4'70
25'0	4'60
27'0	4'50
28'0	4'40
29'0	4'40
30'0	4'40
31'0	4'40
33'0	4'40
35'0	4'40
37'0	4'40
39'0	4'40
41'0	4'40
43'0	4'40
45'0	4'40
46'0	4'40

TABLA 3.63

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP37 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'5	7'50
1'0	6'40
2'0	4'50
3'0	4'50
4'0	4'40
5'0	4'30
6'0	4'10
8'0	4'00
10'0	3'90
14'0	3'80
19'0	3'90
21'0	3'90
23'0	3'90
24'0	3'90
26'0	3'90
28'0	3'90
30'0	4'00
32'0	4'10
34'0	4'20
36'0	4'20
38'0	4'20
40'0	4'20
42'0	4'20
44'0	4'20
46'0	4'20
48'0	4'20

TABLA 3.64

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP38 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'3	9'46
0'5	7'80
1'0	5'50
2'0	4'50
3'0	4'30
4'0	4'20
6'0	4'00
8'0	3'90
10'0	3'80
12'0	3'70
14'0	3'60
15'0	3'60
17'0	3'60
19'0	3'60
21'0	3'60
23'0	3'60
25'0	3'70
27'0	3'80
29'0	3'90
31'0	4'00
33'0	4'00

(Continuación)

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
35'0	4'00
37'0	4'00
39'0	4'00
41'0	4'00
43'0	4'00
45'0	4'00
48'0	4'10
50'0	4'00
52'0	4'10
54'0	4'10
56'0	4'00
58'0	4'10
60'0	4'00
62'0	4'00
64'0	4'00
66'0	4'00
68'0	4'10
70'0	4'00
71'0	4'00

TABLA 3. 65

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP39 A
750°C Y 50TORR O₂

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'5	6'30
1'0	5'60
2'0	4'80
3'0	4'70
4'0	4'50
6'0	4'30
8'0	4'20
9'0	4'00
10'0	3'90
12'0	3'80
14'0	3'60
16'0	3'50
18'0	3'50
20'0	3'50
22'0	3'50
25'0	3'50
27'0	3'60
29'0	3'70
31'0	3'80
33'0	3'80
35'0	3'80
37'0	3'80
40'0	3'80
42'0	3'80
44'0	3'80
47'0	3'80
49'0	3'80
52'0	3'80
54'0	3'80
57'0	3'80
59'0	3'80
62'0	3'80
64'0	3'80
66'0	3'80
68'0	3'80
70'0	3'80
72'0	3'80

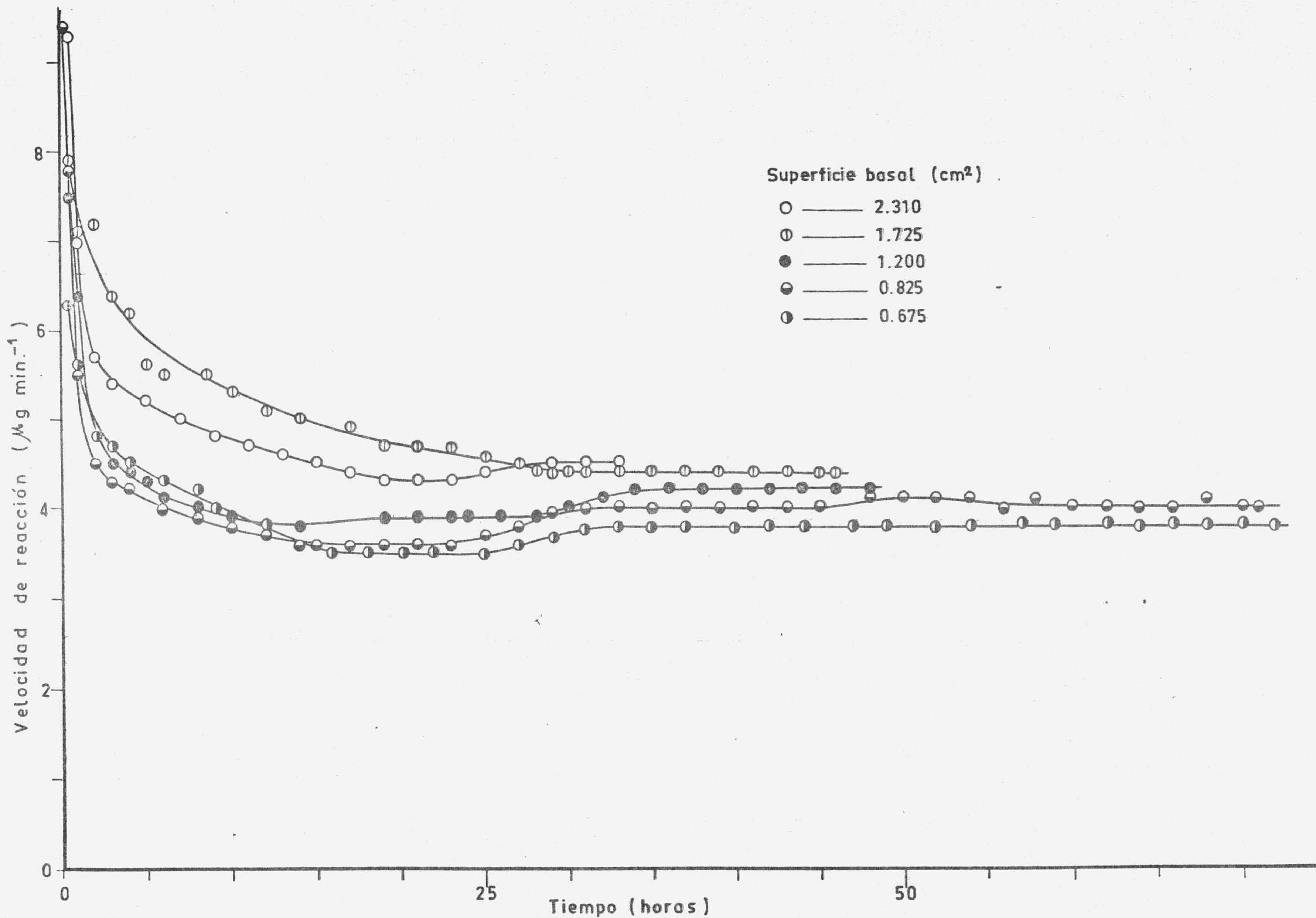


FIGURA -3.14- VELOCIDAD DE REACCION DE MUESTRAS GP CON IDENTICA SUPERFICIE DE BORDES

TABLA 3.66

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP40 A 750°C
Y 50TORR O₂ CON UN PORCENTAJE DE PERDIDA DE PESO
DEL 8%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'5	11'30
1'0	11'20
2'0	11'90
3'0	10'90
4'0	10'70
5'0	10'30
6'0	10'10
7'0	10'10
8'0	10'00
10'0	9'90
12'0	9'50
14'0	10'00
16'0	9'80
18'0	9'90
20'0	9'90
22'0	9'70
24'0	9'90
25'0	9'90
26'0	9'90

TABLA 3. 67

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP40 A 750°C
Y 50TORR O₂ CON UN PORCENTAJE DE PERDIDA DE PESO
DEL 13'5%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'5	10'10
1'0	10'30
2'0	10'00
3'0	10'00
4'0	9'80
5'0	9'80
6'0	9'80
7'0	9'80
8'0	9'80
10'0	9'80
12'0	9'80
14'0	9'80
16'0	9'80
18'0	9'80
20'0	9'80
22'0	9'80
24'0	9'80
26'0	9'80

TABLA 3. 68

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP40 A 750°C Y 50TORR O₂ CON UN PORCENTAJE DE PERDIDA² DE PESO DEL 30%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'5	9'30
1'0	9'40
3'0	9'90
5'0	10'20
7'0	10'20
9'0	9'90
11'0	10'20
13'0	9'90
15'0	9'80
17'0	9'90
19'0	9'90
21'0	9'90
23'0	9'90

TABLA 3. 69

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP40 A 750°C Y 50TORR O₂ CON UN PORCENTAJE DE PERDIDA² DE PESO DEL 50%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'5	9'10
1'0	9'20
3'0	9'20
5'0	9'20
7'0	9'20
9'0	9'20
11'0	9'20
13'0	9'20

TABLA 3.70

DIMENSIONES DE DOS MUESTRAS GP40 Y GP41 A DIFERENTES PORCENTAJES DE PERDIDAS DE PESO

Pérdida de peso (%)	Dimensiones (mm)		
	a	b	c
0'0	15'49	10'18	1'120
8'8	15'00	9'00	1'110
13'5	14'00	8'90	1'100
30'0	14'50	8'20	1'060
50'0	13'50	7'30	1'010
70'0	12'00	5'80	0'920
0'0	11'01	7'70	1'690
5'9	10'60	7'40	1'688
10'0	10'50	7'30	1'680
20'0	10'20	6'90	1'660
32'0	9'80	6'50	1'625
40'0	9'50	6'30	1'570
50'0	9'20	5'80	1'540

tes. los resultados pueden verse en las Tablas 3.71 a 3.74 y en la Tabla 3.75 se resumen éstos datos, que se expresan en función de las dimensiones de las muestras despues de cada porcentaje de quemado utilizado.

Los datos experimentales correspondientes a las muestras GP40 y ZP40 están representados en las Figuras 3.15 y 3.16, respectivamente.

3.1.4. - Adsorción física de gases

Con objeto de comprobar la extensión en que la superficie específica de las muestras de grafito pirolítico se modificaba durante el proceso de gasificación, se procedió a determinar las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77°K, después de haberse terminado cada una de las reacciones. Dada la naturaleza de las muestras, no se podía determinar su superficie original por medio de adsorción ya que su área total será muy próxima al área geométrica; demasiado pequeña para ser detectada en un sistema gravimétrico de este tipo, teniendo en cuenta que los efectos de flotación debidos a la presión del gas nitrógeno introducido son suficientemente elevados como para enmascarar el proceso real de adsorción que pudiera haber.

Al realizar esas isothermas de adsorción de nitrógeno sobre grafitos resultantes del quemado pudo comprobarse un efecto similar, con lo que la adsorción no ofrecía datos coherentes para la determinación de la superficie específica, porque el desarrollo de la porosidad de la muestra durante el proceso de oxidación no había sido lo suficientemente notable para ser detectado. En consecuencias, se utilizó Argón - como adsorbato, que tiene una presión de saturación a 77 °K mu-

TABLA 3.71

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP40 A 750°C Y
50 TORR O₂ CON UN PORCENTAJE DE PERDIDA DE PESO
DEL 12%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
1'0	9'75
2'0	10'00
3'0	10'05
4'0	10'05
5'0	10'00
6'0	10'00
7'0	10'05
8'0	9'95
9'0	10'00
10'0	10'00
11'0	10'05
12'0	10'00
13'0	10'00
14'0	10'00
15'0	10'05
16'0	10'00
17'0	10'10
18'0	10'00
19'0	10'00
20'0	10'00
21'0	10'00
22'0	10'00
23'0	10'00
24'0	10'00
25'0	10'00
26'0	10'05
27'0	10'00
28'0	10'00
29'0	10'00
30'0	10'00
31'0	10'00

TABLA 3.72

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP40 A
750°C Y 50TORR O₂ CON UN PORCENTAJE DE PERDI
DA DE PESO DEL 19'9%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
0'5	10'75
1'0	10'95
2'0	11'20
3'0	11'35
4'0	11'50
5'0	11'60
6'0	11'70
7'0	11'60
8'0	11'60
9'0	11'50
10'0	11'50
11'0	11'60
12'0	11'60
13'0	11'60
14'0	11'60
15'0	11'65
16'0	11'60
17'0	11'55
18'0	11'60
19'0	11'60
20'0	11'60
21'0	11'55
22'0	11'65
23'0	11'60
24'0	11'60
25'0	11'60
26'0	11'55
27'0	11'60
28'0	11'60
29'0	11'60
30'0	11'60
31'0	11'60
32'0	11'60
33'0	11'60

TABLA 3.73

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP40 A
750°C y 50TORR O₂ CON UN PORCENTAJE DE PERDI
DA DE PESO DEL 34'3%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
1'0	15'50
2'0	15'75
3'0	16'00
4'0	16'00
5'0	16'10
6'0	16'20
7'0	16'30
8'0	16'40
9'0	16'50
10'0	16'50
11'0	16'45
12'0	16'50
13'0	16'40
14'0	16'40
15'0	16'45
16'0	16'40
17'0	16'40
18'0	16'50
19'0	16'40
20'0	16'40
21'0	16'40
22'0	16'40
23'0	16'45
24'0	16'40
25'0	16'40
26'0	16'40
27'0	16'45
28'0	16'40
29'0	16'40
30'0	16'45
31'0	16'40
32'0	16'40
33'0	16'40
34'0	16'40
35'0	16'40
36'0	16'40
37'0	16'40

TABLA 3.74

VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA ZP40 A
750°C y 50TORR O₂ CON UN PORCENTAJE DE PERDI
DA DE PESO DEL 51'9%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
1'0	19'00
2'0	19'25
3'0	19'45
4'0	19'60
5'0	19'70
6'0	19'80
7'0	19'95
8'0	20'00
9'0	20'00
10'0	20'10
11'0	20'20
12'0	20'35
13'0	20'45
14'0	20'40
15'0	20'40
16'0	20'40
17'0	20'50
18'0	20'45
19'0	20'45
20'0	20'45
21'0	20'50
22'0	20'45
23'0	20'40
24'0	20'40
25'0	20'40
26'0	20'40
27'0	20'45
28'0	20'40
29'0	20'45
30'0	20'45
31'0	20'40
32'0	20'40
33'0	20'40
34'0	20'40
35'0	20'40
36'0	20'40
37'0	20'40
38'0	20'40

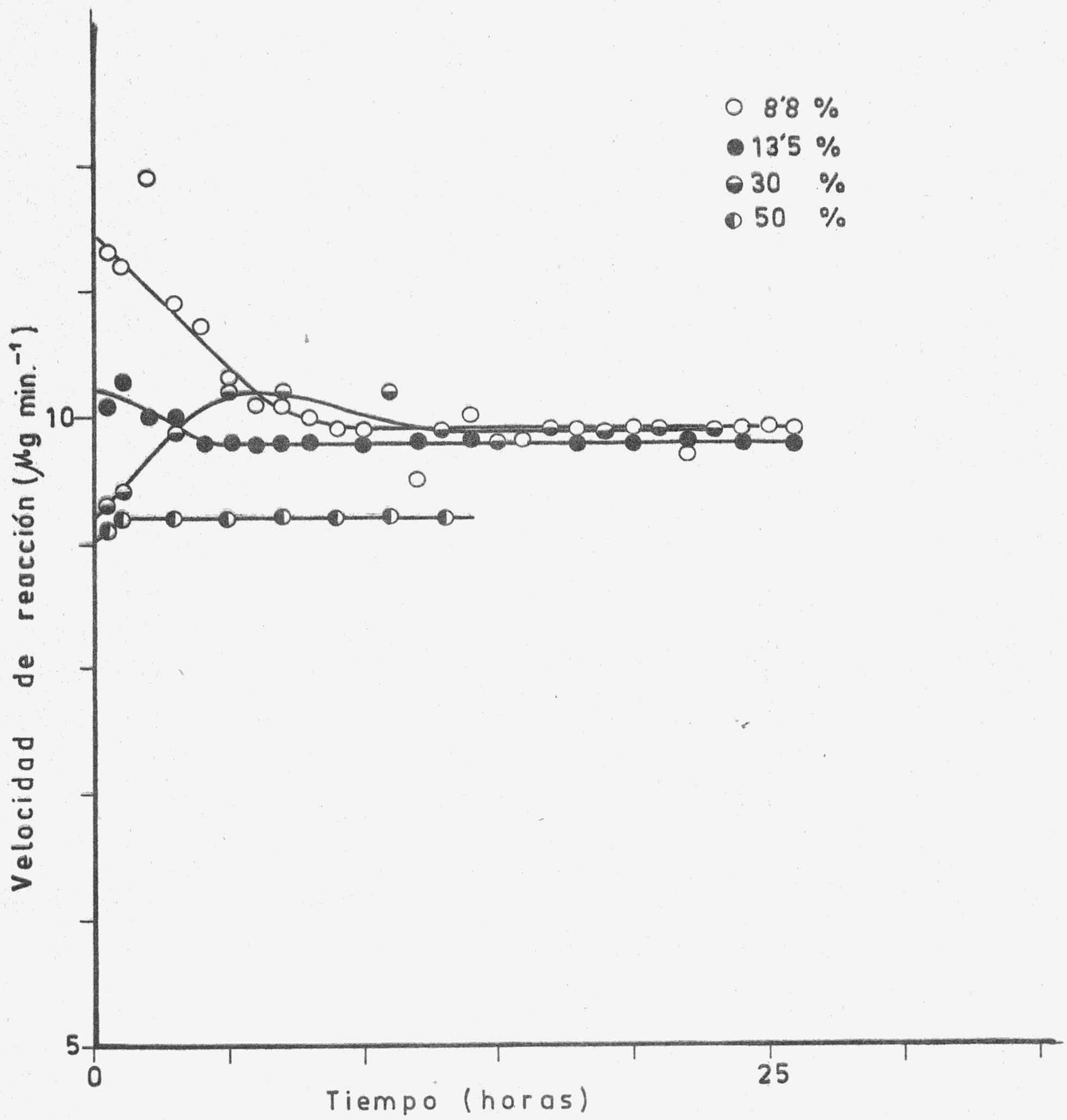


FIGURA - 3.15 - VELOCIDAD DE REACCION EN MUESTRAS GP A DISTINTOS PORCENTAJES DE PERDIDA DE PESO

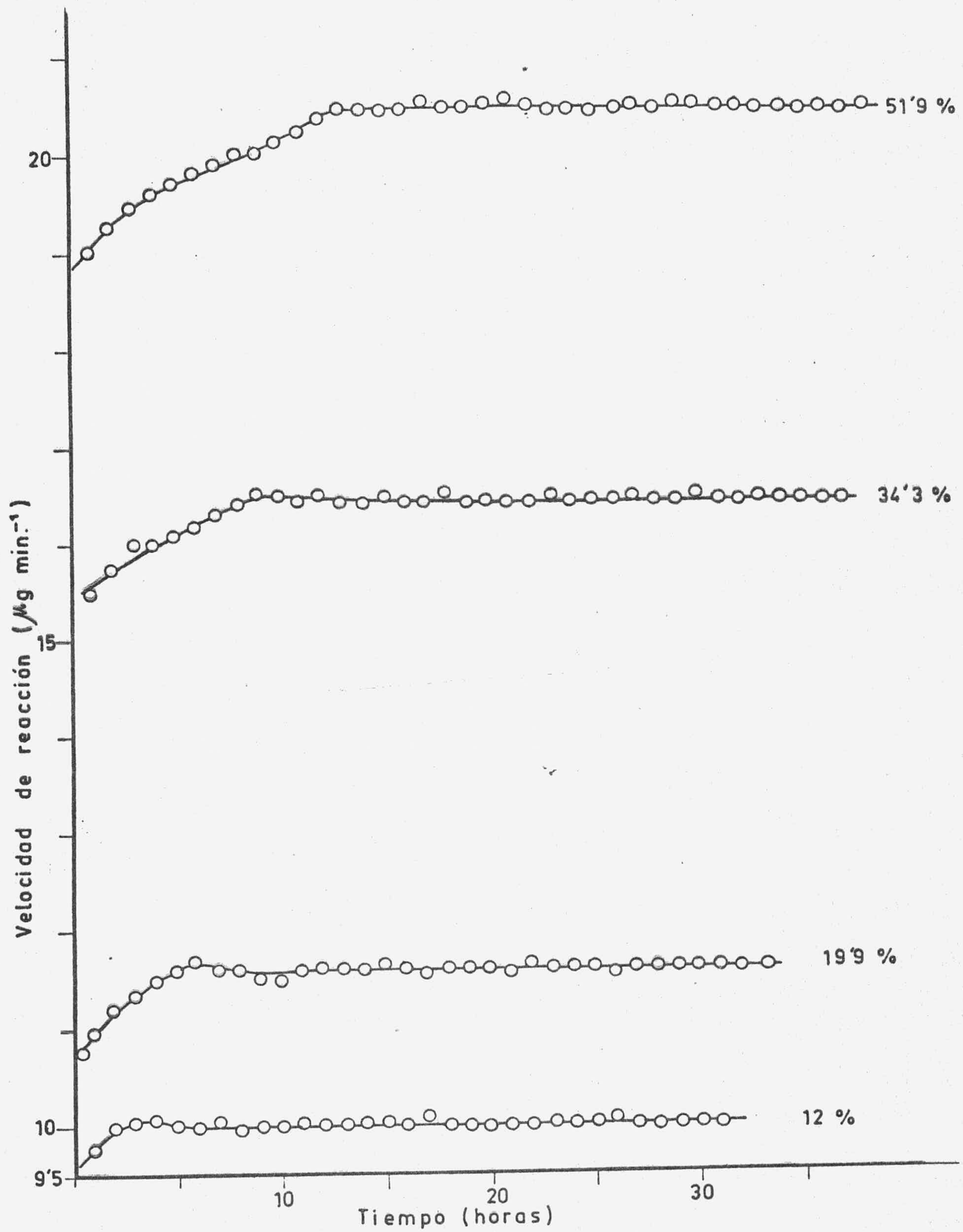


FIGURA - 3.16 - VELOCIDAD DE REACCION EN MUESTRAS ZP A DISTINTOS PORCENTAJES DE PERDIDA DE PESO

TABLA 3.75

DIMENSIONES DE LA MUESTRA ZP40 A DIFERENTES PORCENTAJES DE PERDIDA DE PESO

Pérdida de peso (%)	Dimensiones (mm)		
	a	b	c
0'0	17'80	11'46	1'250
12'0	17'50	11'30	1'245
19'9	17'00	11'00	1'240
34'3	16'50	10'50	1'235
51'9	15'50	10'00	1'225
68'4	15'00	9'50	1'220

TABLA 3.76

LECTURA DE LOS ESPACIADOS DE LOS GRAFITOS - ZP y GP

Muestra	L(mm)	L/2(mm)	A(L/2)(mm)	Ab(mm)
ZP	107'5	53'5	4'5	20'0
GP	266'0	133'0	4'7	24'0
ZP(800°C 8h)	302'0	151'0	4'7	24'0
GP(800°C 8h)	203'0	101'5	4'5	22'5

cho menor que el nitrógeno. De ésta forma se disminuía el efecto de flotación debido a la presión del adsorbato. Aun así, no pudo detectarse una variación apreciable de la superficie específica de las muestras, lo que indicaba que aún en las condiciones de porcentajes elevados de quemado, la superficie era bastante inferior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.2. - ESTUDIO TOPOGRAFICO DE LOS GRAFITOS PIROLITICOS

Ademas del estudio cinético de la reacción carbono-oxígeno en los dos grafitos pirolíticos, se ha procedido a un estudio microscópico tanto de los grafitos originales como de aquellos que han sido reaccionados, con el objeto de suplementar los resultados obtenidos sobre la reactividad y, al mismo tiempo poner de manifiesto la influencia que el tamaño de cristal y el grado de perfección cristalina ejercen sobre la forma en que tiene lugar la reacción de oxidación. Para ello se han utilizado todas las técnicas microscópicas disponibles además de la difracción de Rayos X y de electrones.

3.2.1. - Difracción de Rayos X

De acuerdo con el método experimental expuesto en el apartado 2.8 se procedió a la determinación de los difractogramas correspondientes a los dos grafitos pirolíticos utilizados, así como de las muestras resultantes después de haber efectuado una reacción de oxidación durante 8 horas a 800°C y 50 Torr de O_2 . El difractograma correspondiente a la cara (001) de la muestra GP original puede verse en la Figura 3.17 y el de la ZP en la Figura 3.18, mientras que en las Figuras 3.19 y 3.20 están los de las muestras oxidadas de GP y ZP, respectivamente. A partir de dichos difractogramas se han deducido los datos que pueden verse expresados en la Tabla 3.76, para las cuatro muestras relacionadas anteriormente, datos que se discutirán posteriormente.

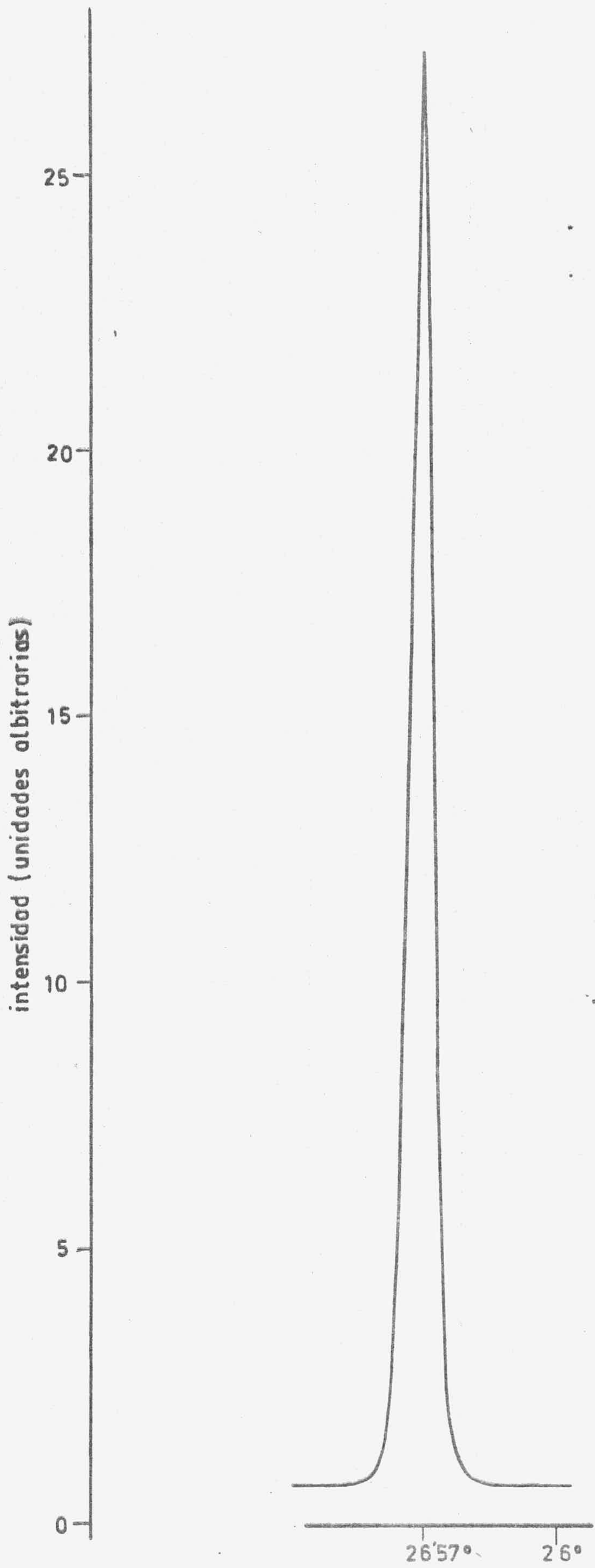


FIGURA - 3.17- GP ORIGINAL

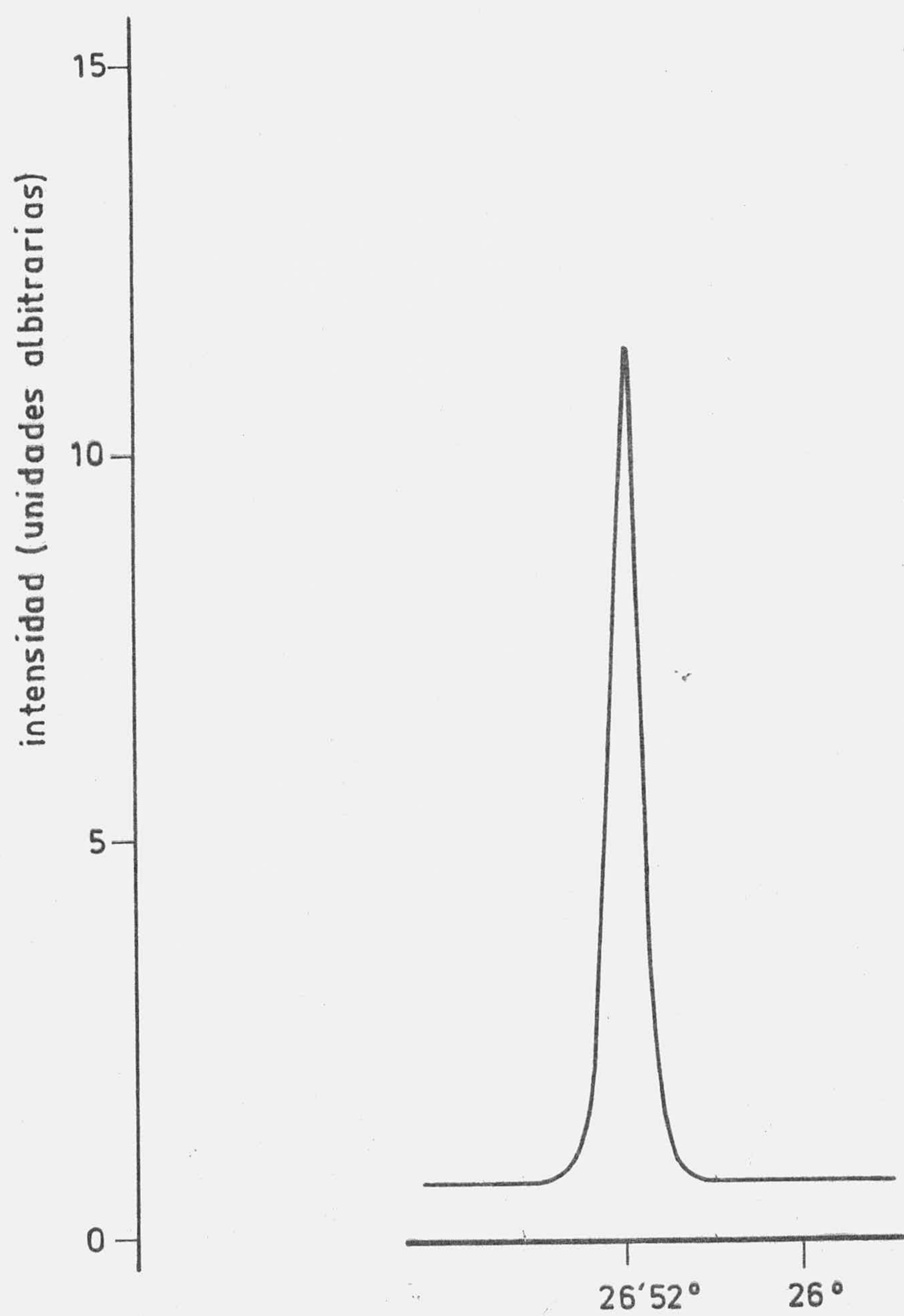


FIGURA - 3.18- ZP ORIGINAL

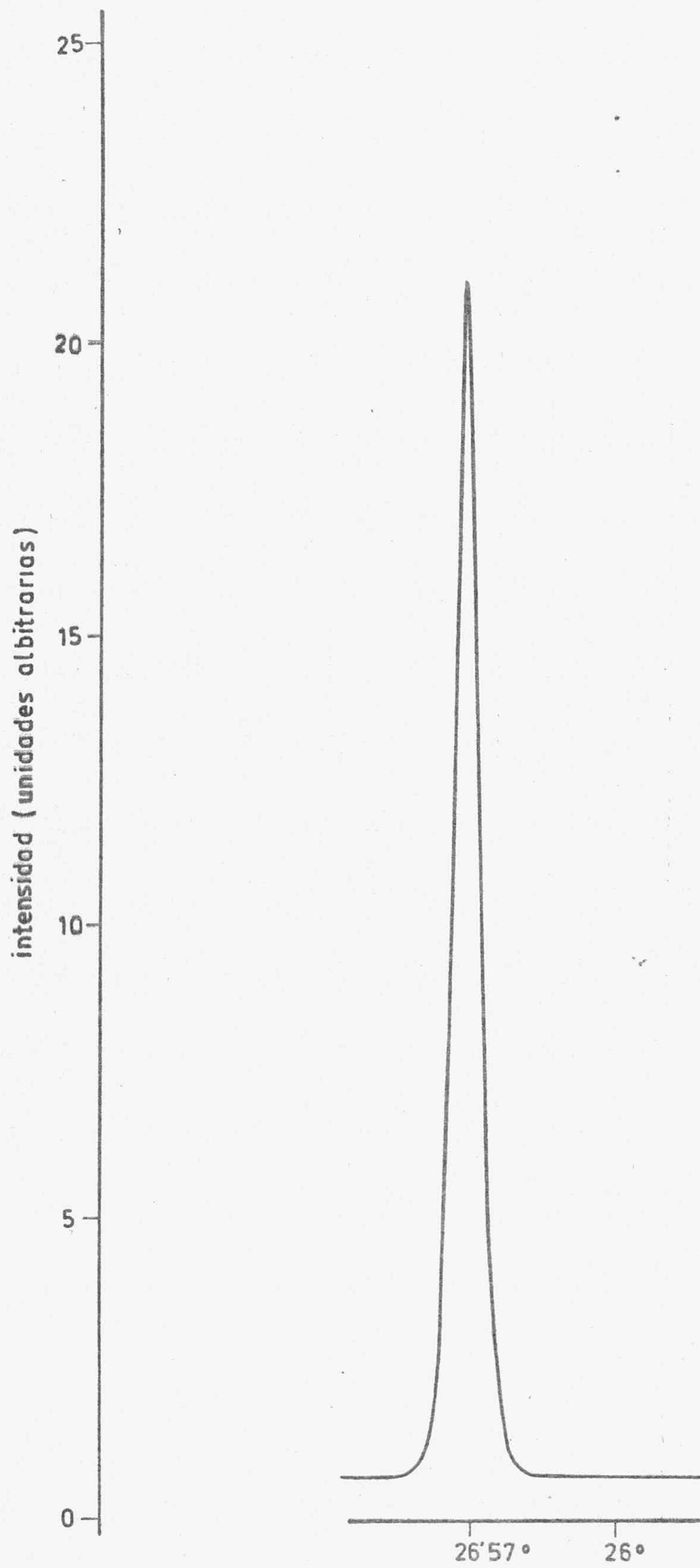


FIGURA - 3.19- GP OXIDADO

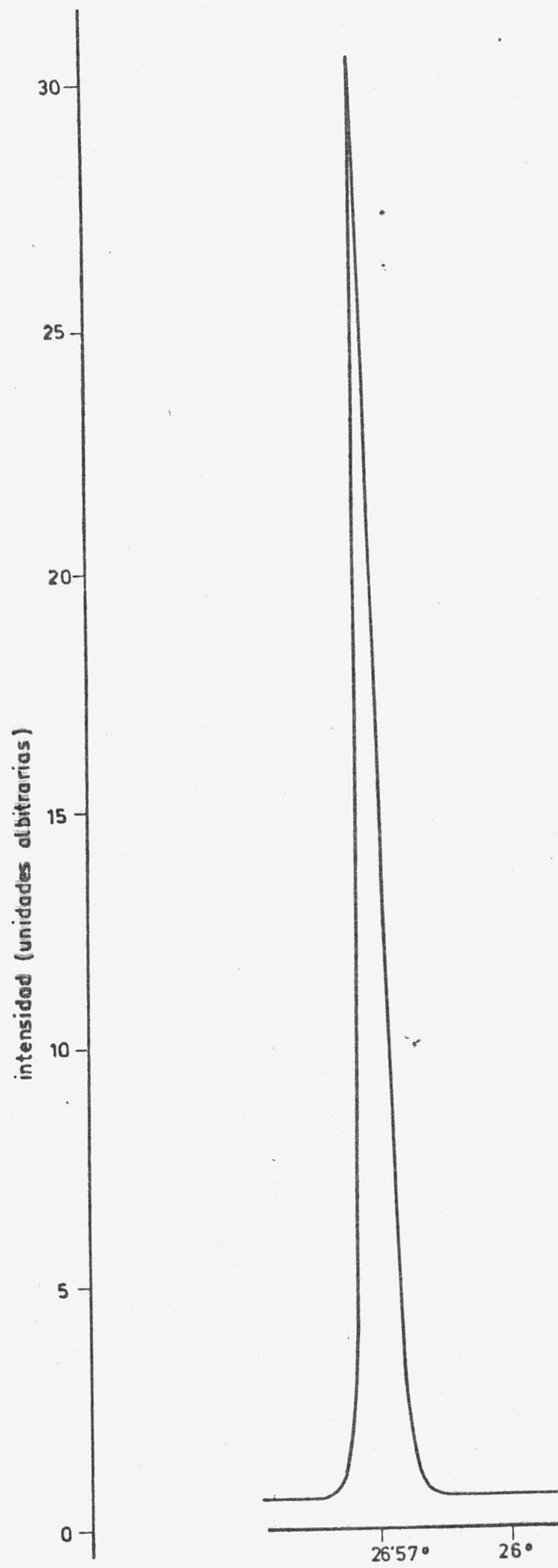


FIGURA - 3.20 - ZP OXIDADO

Los debyegramas correspondientes a las muestras originales - de grafito GP y ZP están incluidos en la Figura 3.21 y los datos de espaciado e intensidad relativa de las líneas se incluyen en la Tabla 3.77 para el grafito GP y Tabla 3.78 para el grafito ZP.

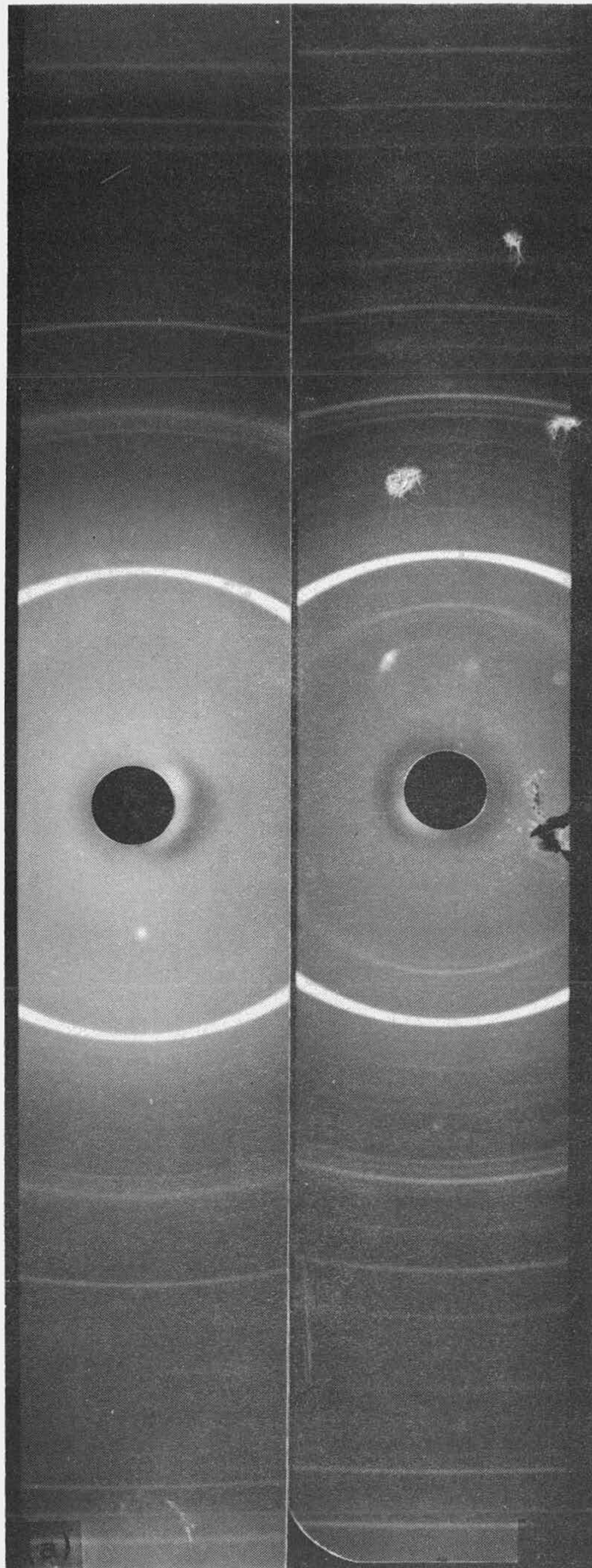
3.2.2. - Microscopía óptica

Antes de entrar en la descripción de los resultados obtenidos mediante microscopía óptica, procedemos a incluir los resultados obtenidos en la observación directa de algunas muestras después de haber sido oxidadas hasta el 30 y 70% de pérdida de peso. Un ejemplo de éstas observaciones puede verse en la Figura 3.22 que corresponde a fotografías (de tan solo 10 aumentos) de dos muestras de grafitos GP y otras - dos de ZP, oxidadas a esos porcentajes mencionados.

La técnica de microscopía óptica ha sido utilizada en el estudio de las superficies basales de las muestras reaccionadas con oxígeno a diferentes temperaturas y periodos de tiempo. Como ya habían establecido Hennig (72) y Thomas (53), la reacción de oxidación tiene lugar - en puntos específicos del plano basal, pudiendo ser identificados como límites de grano, defectos no basales y posiciones reticulares vacantes.

Utilizando esta técnica con el auxilio de interferometría, se - ha procedido a la observación de la superficie basal de varias muestras con diferente grado de oxidación.

En la Figura 3.23 se incluyen fotografías de superficies basales de grafito GP atacadas a 750°C durante diferentes periodos de tiempo. En todos los casos incluidos en éste apartado, la presión de oxígeno



(a)

(b)

FIGURA 3.21

DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X

(a) GRAFITO GP

(b) GRAFITO ZP

TABLA 3.77

LECTURA DE LOS ESPACIADOS DEL GRAFITO GP

Línea	d(en Å)	Intensidad
1	4'23	m. d.
2	3'36	m. f.
3	2'84	m. d.
4	2'10	d.
5	2'06	d.
6	2'01	f.
7	1'79	m. d.
8	1'66	f.
9	1'22	f.
10	1'16	d.
11	1'15	f.
12	1'11	d.

TABLA 3.78

LECTURA DE LOS ESPACIADOS DEL GRAFITO ZP

Linea	$d(\text{Å})$	Intensidad
1	4'33	m. d.
2	4'18	d.
3	3'36	m. f.
4	3'07	d.
5	2'98	d.
6	2'53	d.
7	2'43	d.
8	2'25	d.
9	2'19	d.
10	2'10	d.
11	2'06	d.
12	2'01	f.
13	1'79	d.
14	1'66	f.
15	1'61	m. d.
16	1'53	f.
17	1'49	md.
18	1'43	m. d.
19	1'36	d.
20	1'28	d.
21	1'24	d.
22	1'22	f.
23	1'19	d.
24	1'17	d.
25	1'15	f.
26	1'11	d.

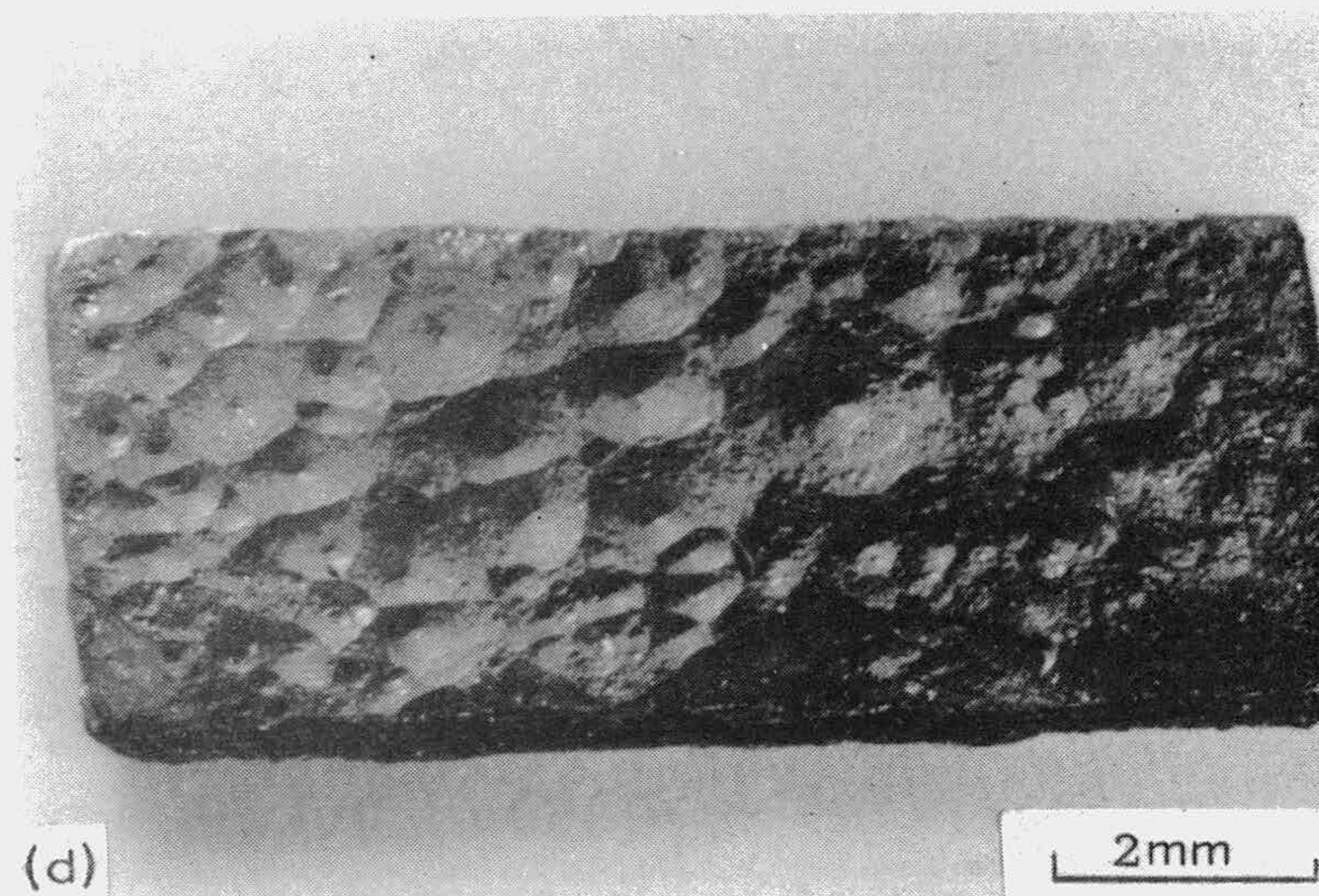
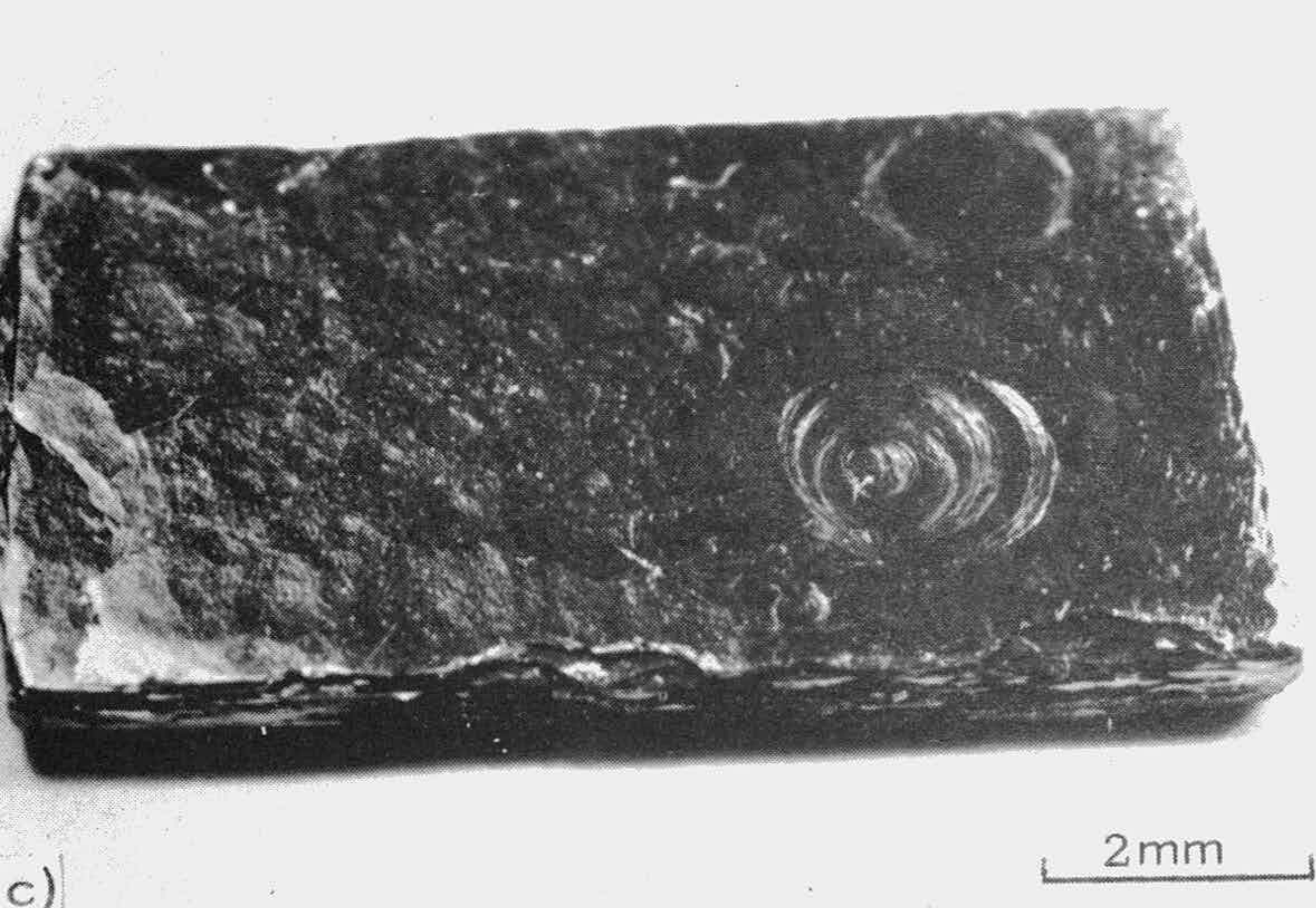
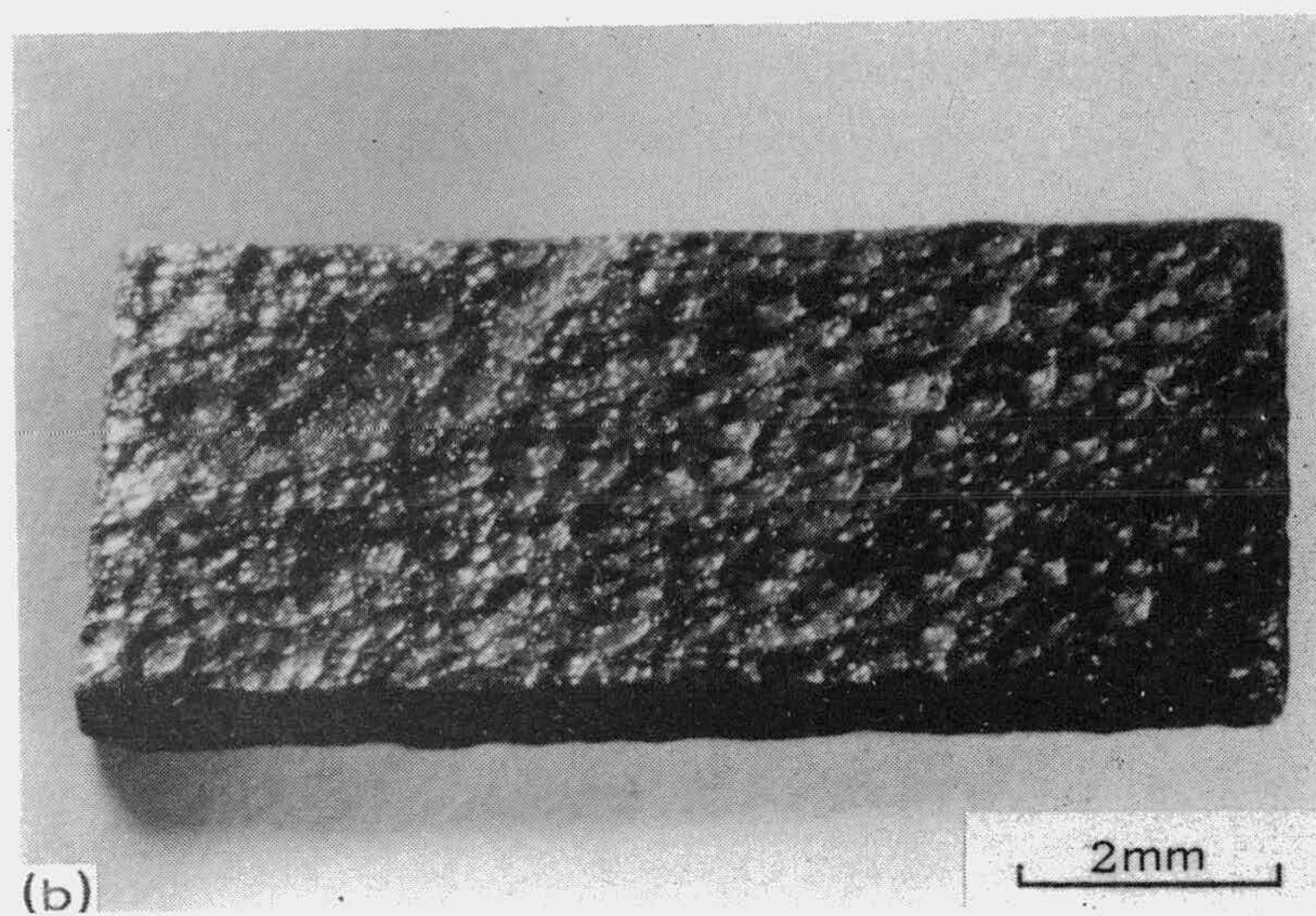
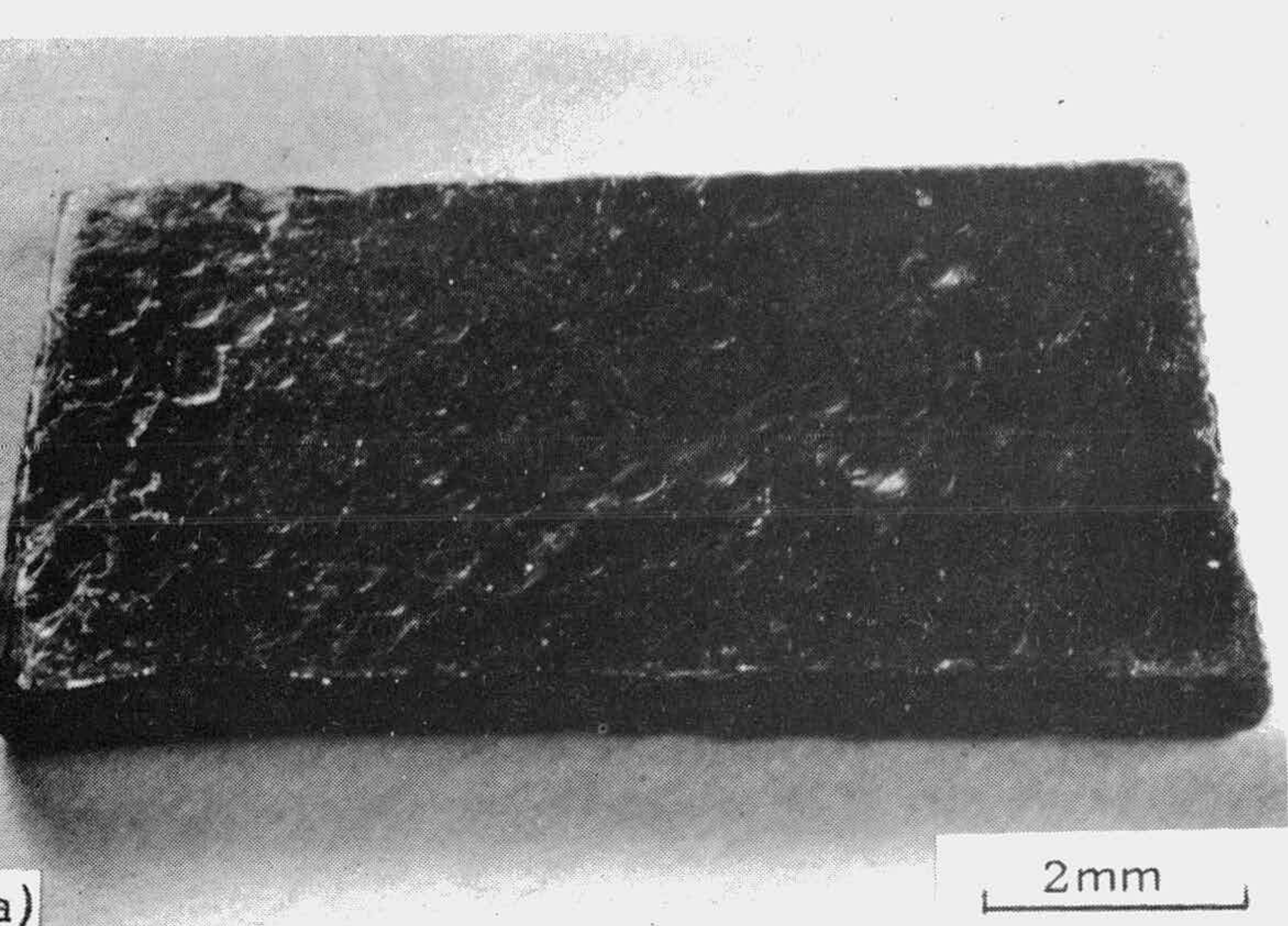


FIGURA 3.22

FOTOGRAFÍAS DE: (a) GRAFITO ZP QUEMADO AL 30%
(b) GRAFITO GP QUEMADO AL 30%
(c) GRAFITO ZP QUEMADO AL 70%
(d) GRAFITO GP QUEMADO AL 70%

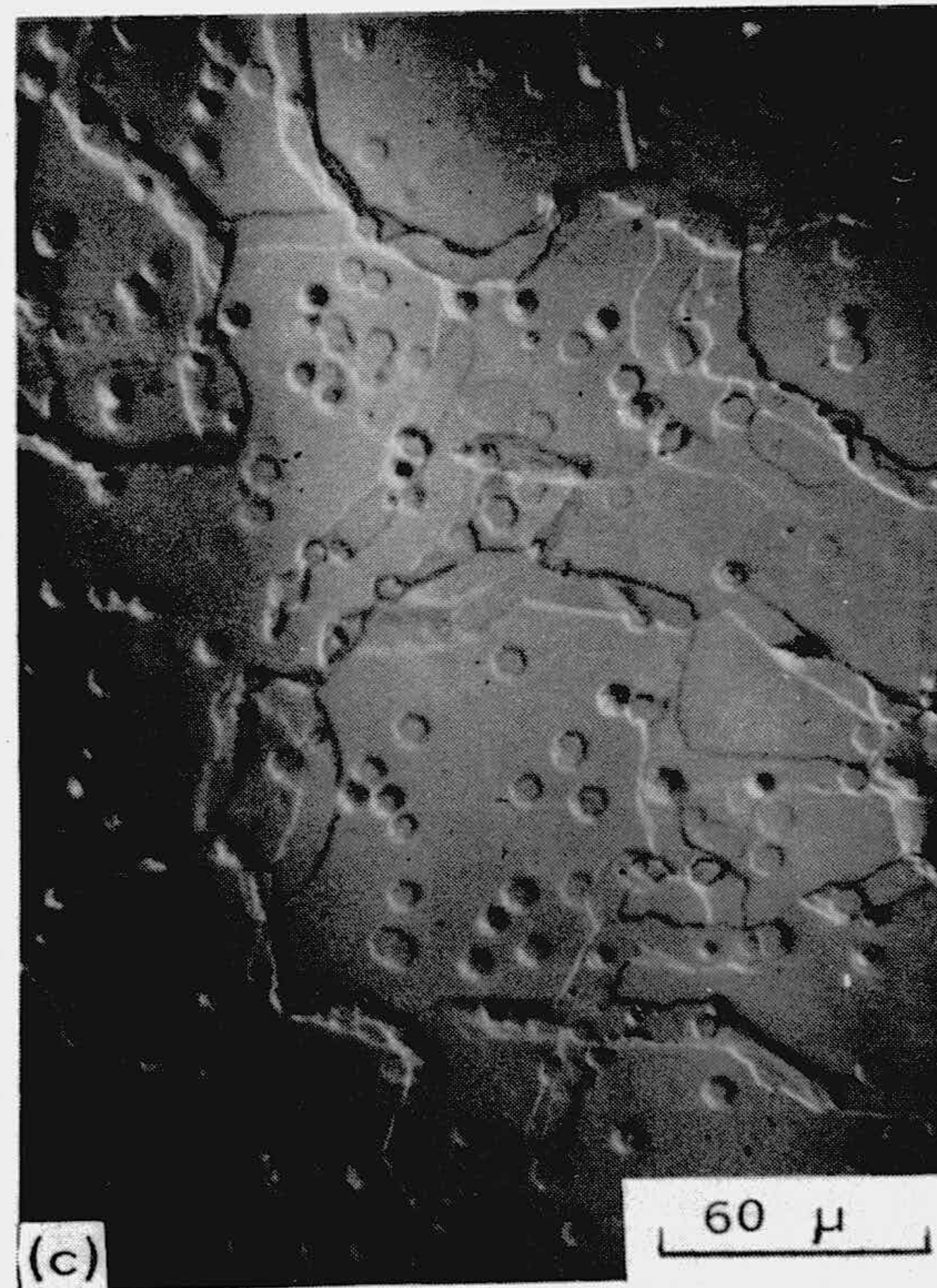
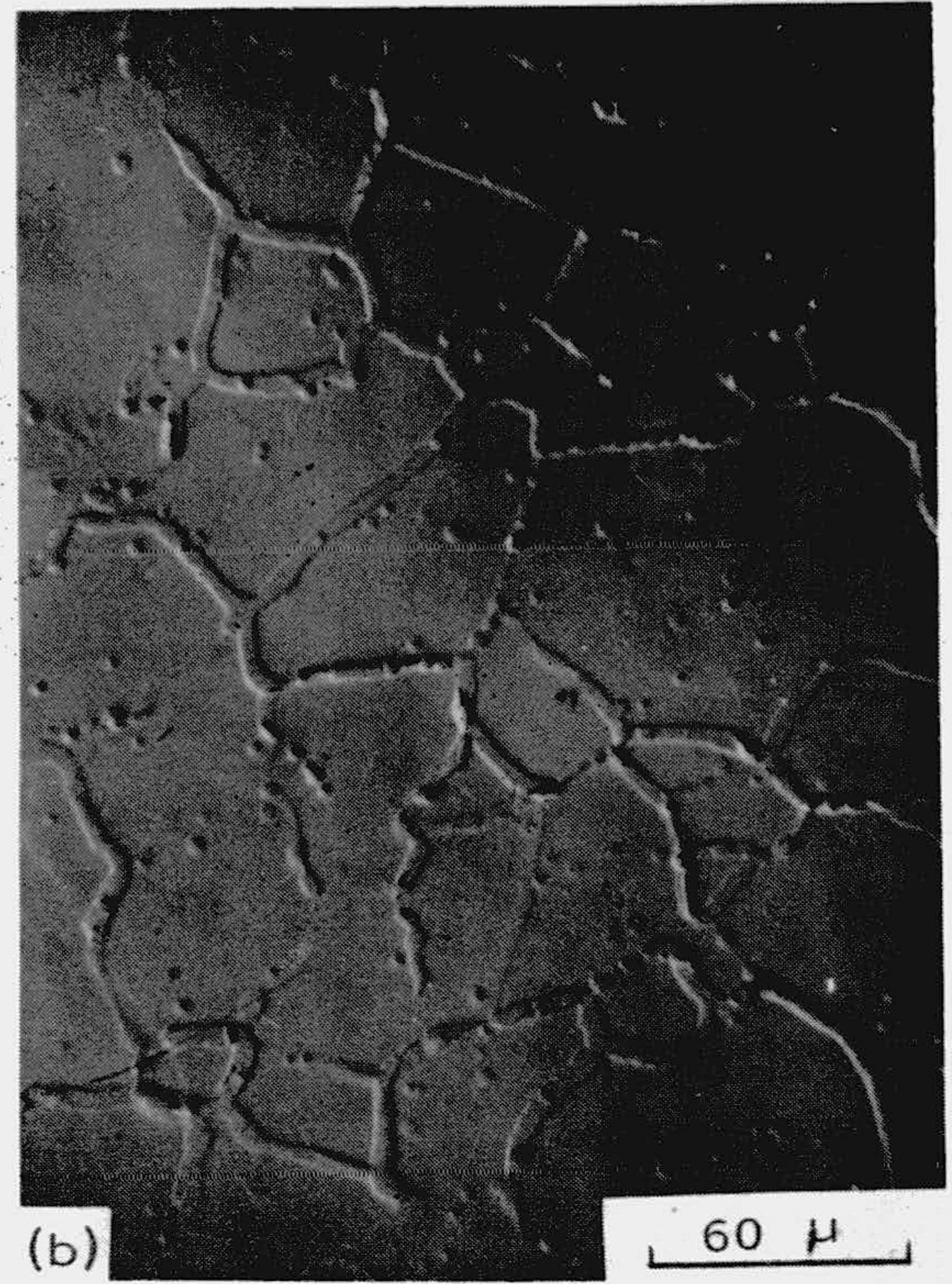
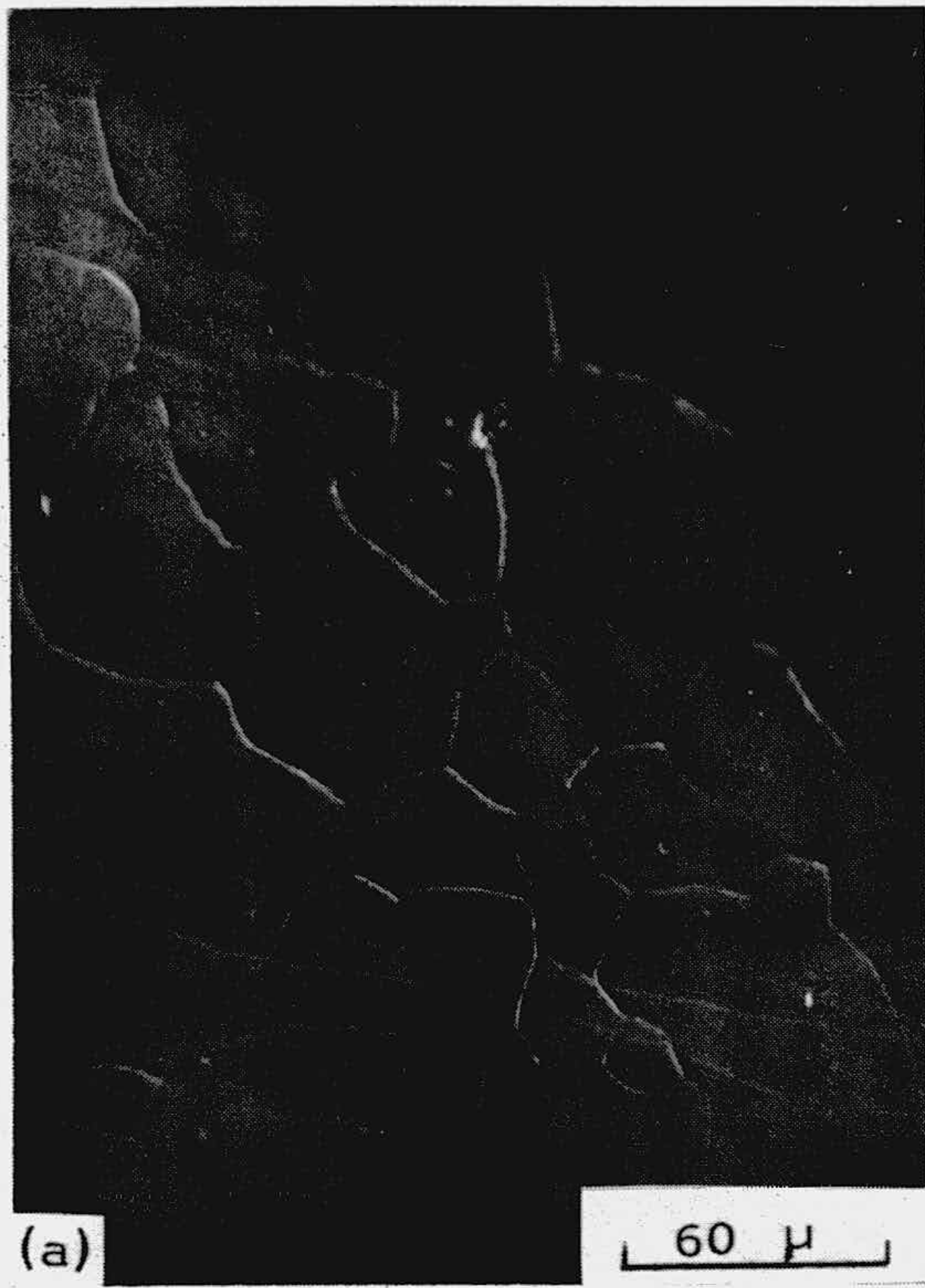


FIGURA 3.23
SUPERFICIE BASAL DE GRAFITO GP REACCIONADO A 750°C
DURANTE: (a) 30 MINUTOS; (b) 90 MINUTOS; (c) 150 MINUTOS

utilizada fue de 50 Torr. Con el objeto de procurar la mayor uniformidad posible en los resultados, las superficies basales utilizadas, tanto de material GP como de ZP, provienen de los mismos bloques originales de grafito pirolítico. De esta forma, tanto el grado de orientación como el contenido de defectos no basales, se mantienen a un nivel constante en todas las muestras utilizadas en el estudio óptico.

En la Figura 3.24 se han incluido también varias fotografías de superficies basales de grafito ZP reaccionadas también a 750°C durante periodos de tiempo iguales a los utilizados para el grafito GP.

Además, pudo observarse que el material GP presentaba un comportamiento anómalo cuando el tiempo de reacción era superior a las cuatro horas, en cuanto que no podía observarse el efecto de la reacción en los límites de grano, comportamiento que era más marcado a las temperaturas más elevadas de las utilizadas. Para ver la influencia de la temperatura, en la Figura 3.25 se incluyen fotografías de superficies basales de grafito ZP atacadas durante una hora en el intervalo de 700 a 800°C. En el caso del grafito GP ocurre un fenómeno paralelo, por lo que en la Figura 3.26 se han incluido fotografías de superficies basales de grafito GP atacadas a diferentes temperaturas pero durante grandes periodos de tiempo, cuando de nuevo puede apreciarse fácilmente el ataque en los defectos del grafito estudiado. En estas condiciones, el material ZP presenta una superficie ya totalmente atacada en la que no puede apreciarse el ataque en los límites de grano. En la Figura 3.27(a y b) se presentan fotografías de superficies basales de grafito ZP y GP respectivamente reaccionadas a 800°C durante 8 horas, mientras que en (c) y (d) se presentan solamente del material GP a 675°C y 47 horas y 750°C y 21 horas respectivamente. Finalmente, en (e) se incluye una fotografía -

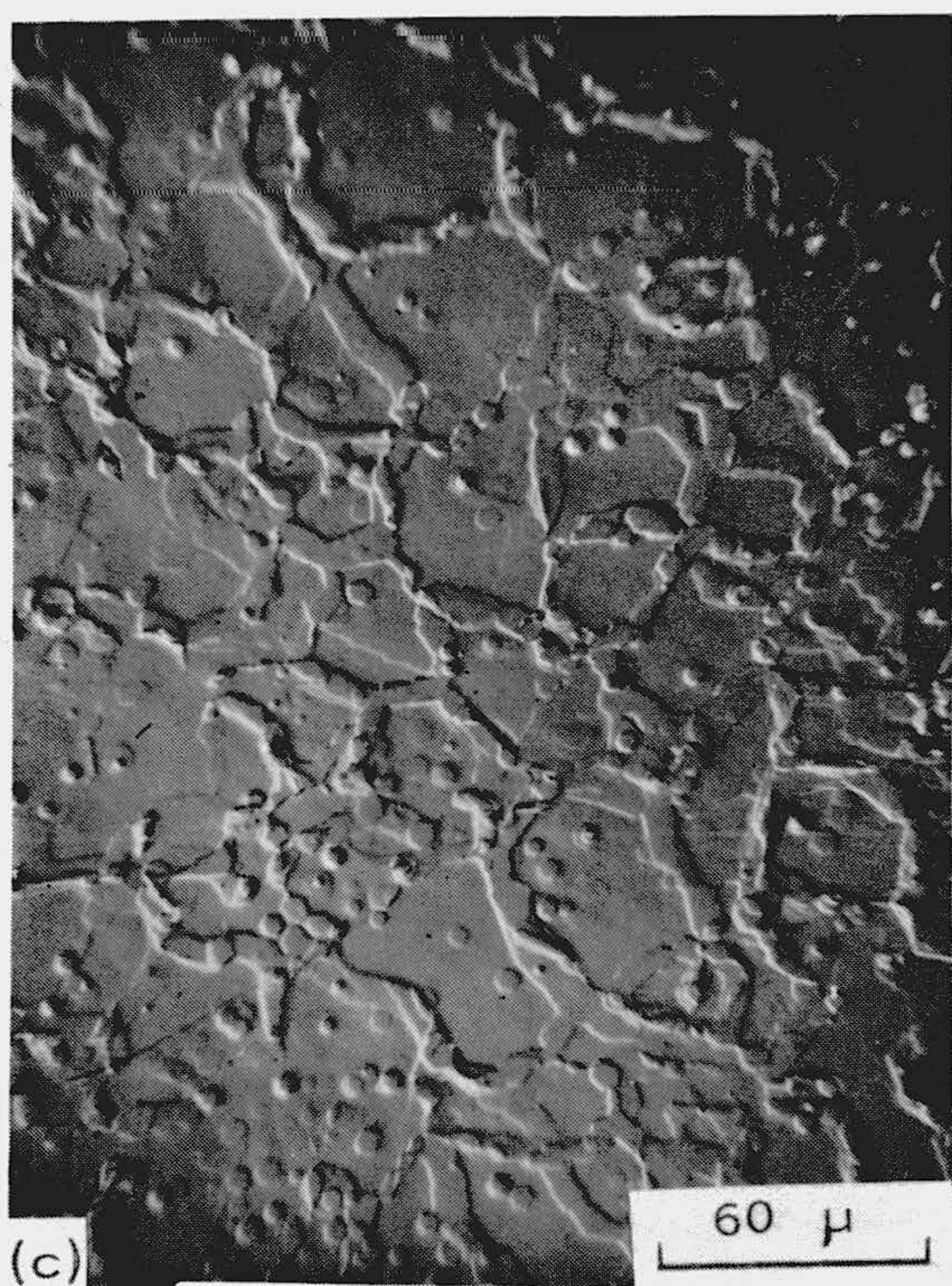
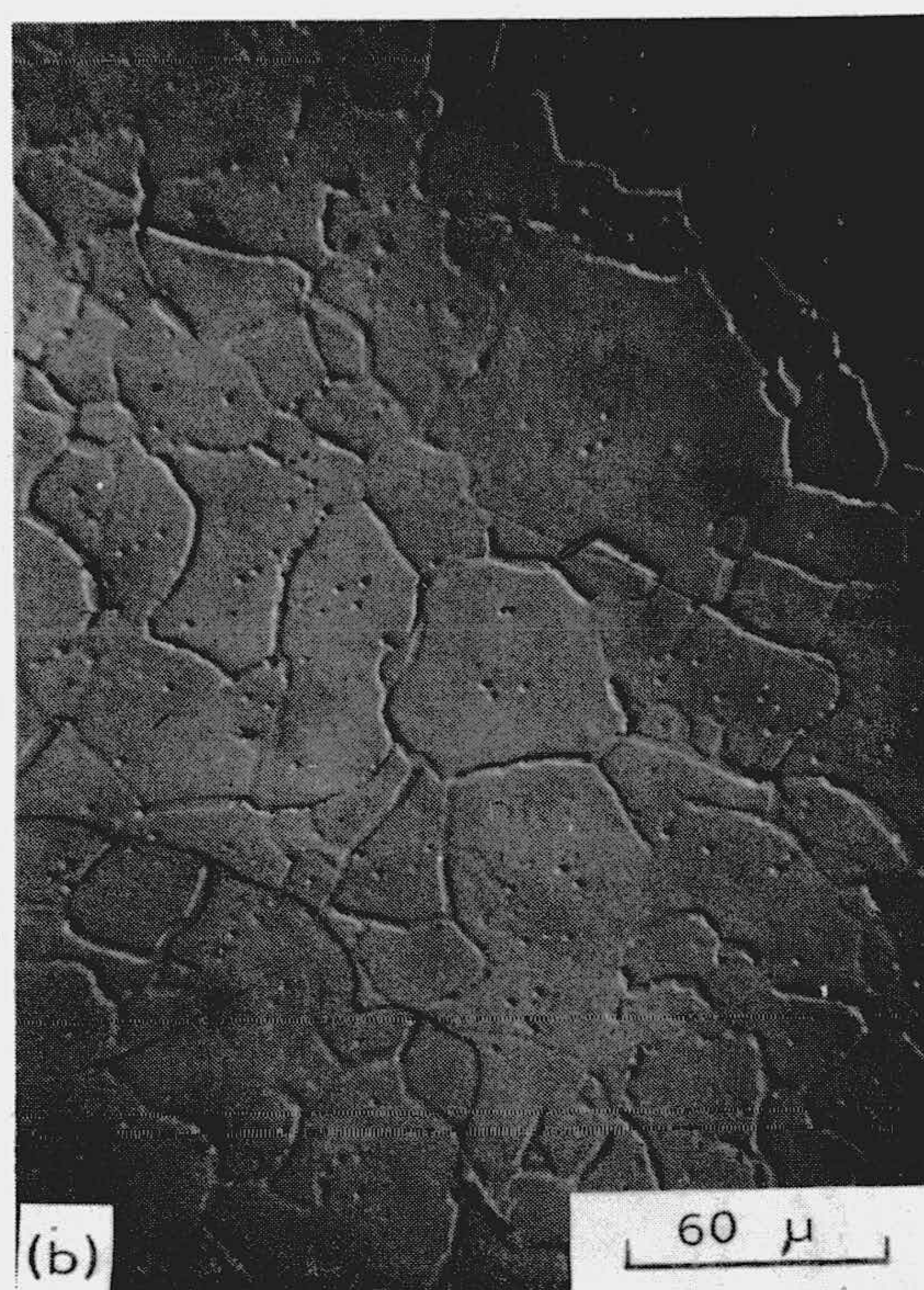
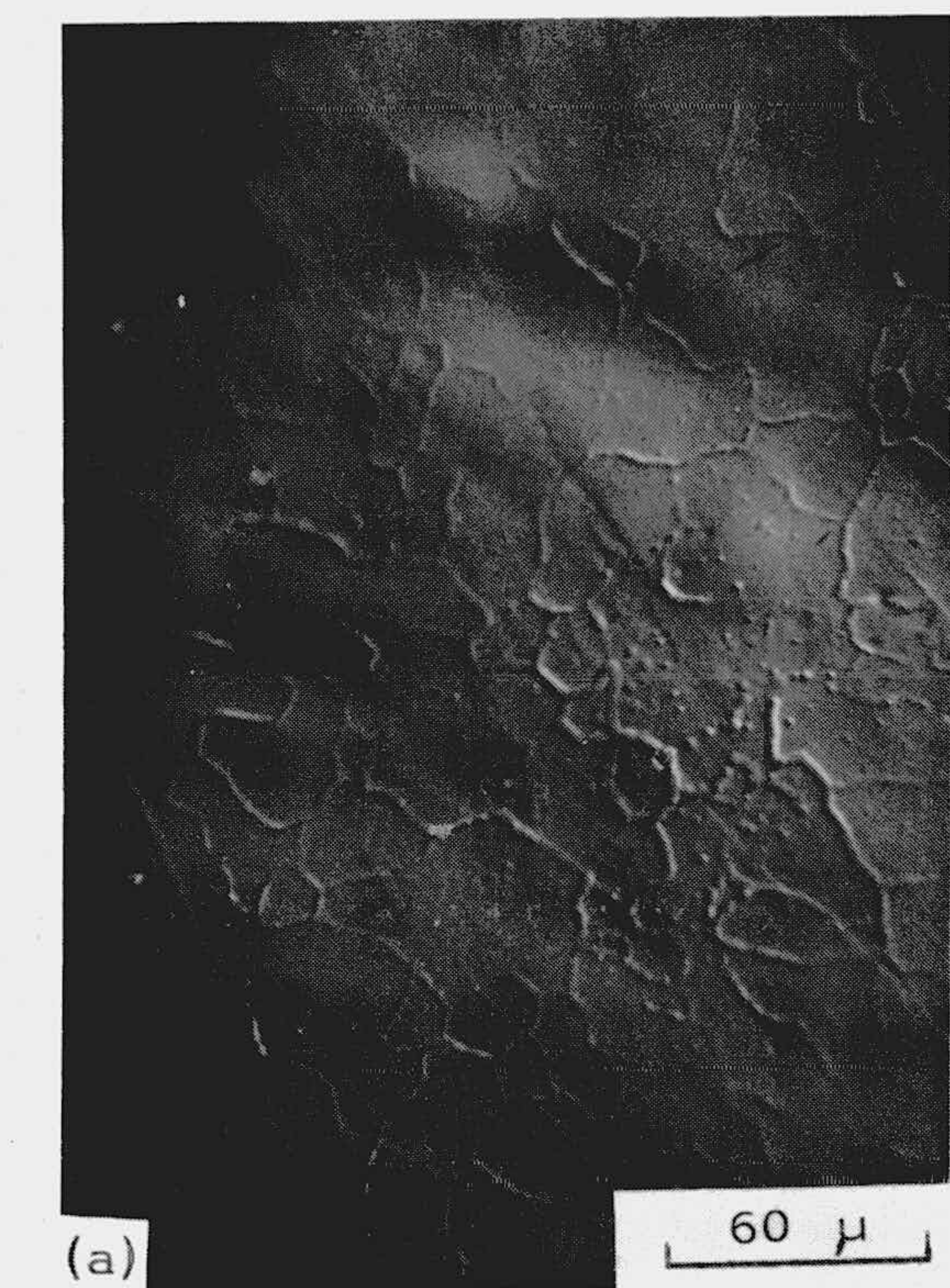


FIGURA 3.24

SUPERFICIE BASAL DE GRAFITO ZP REACCIONADO A 750°C DURANTE: (a) 30 MINUTOS; (b) 90 MINUTOS; (c) 150 MINUTOS (d) 240 MINUTOS.

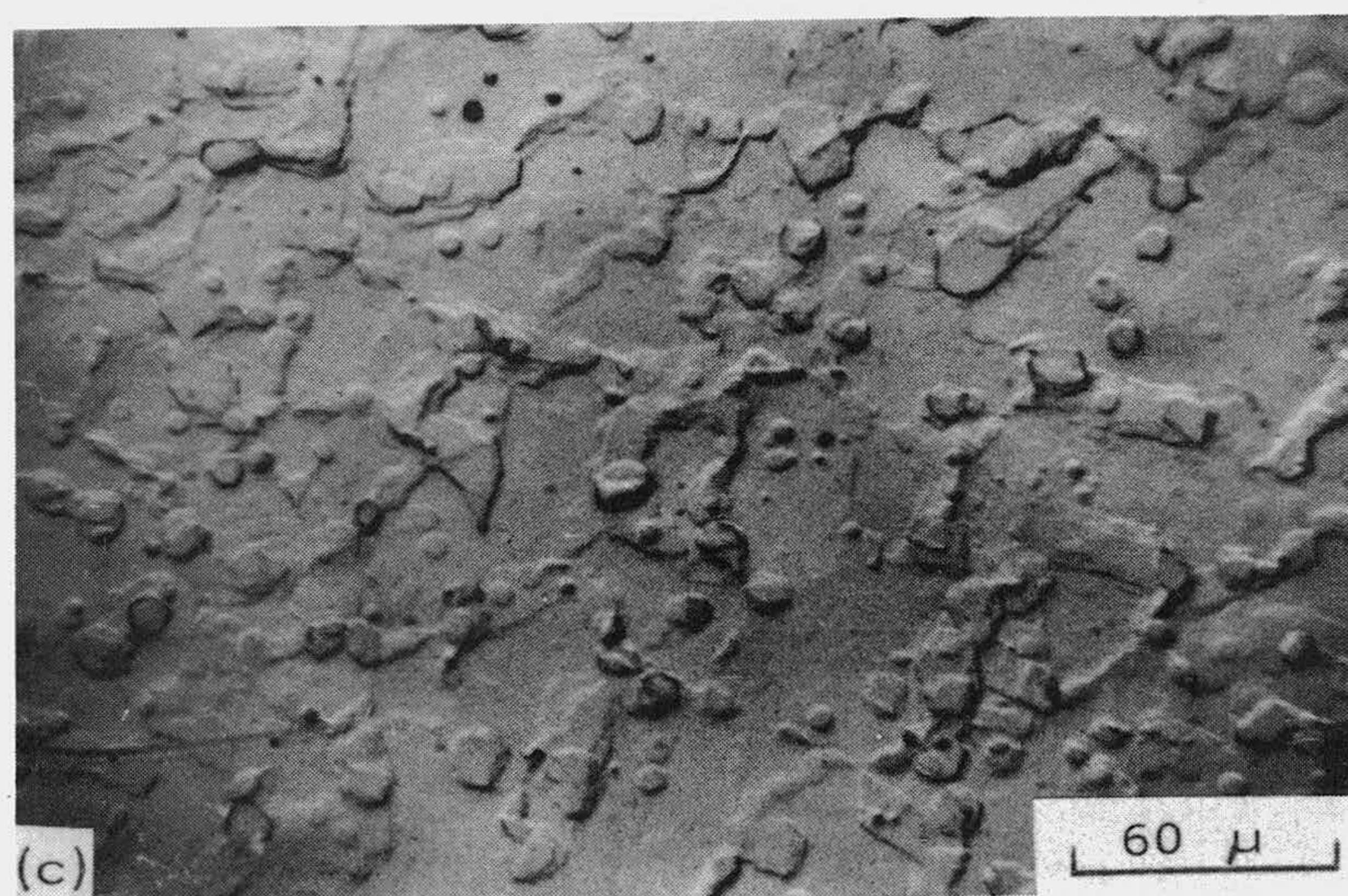
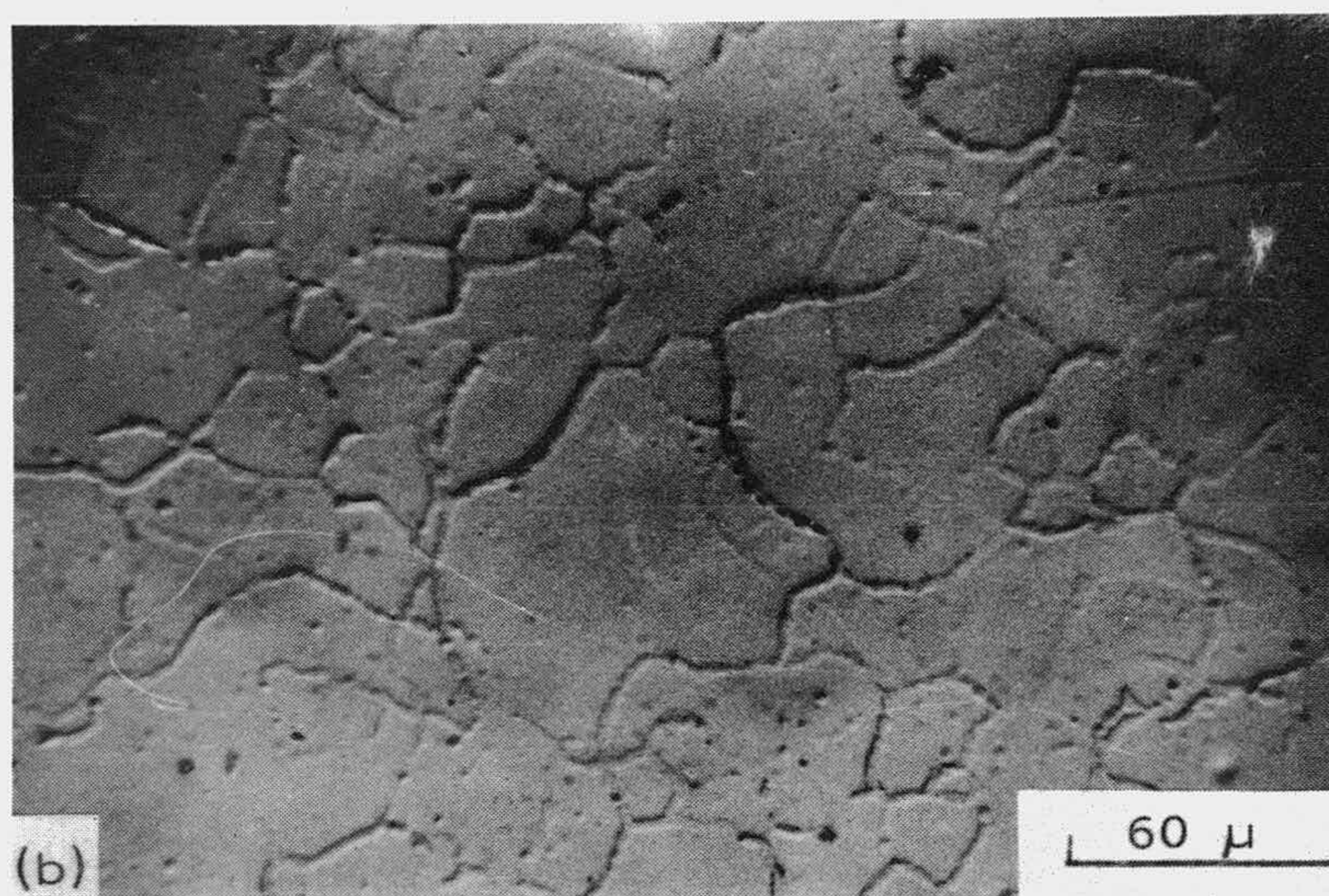
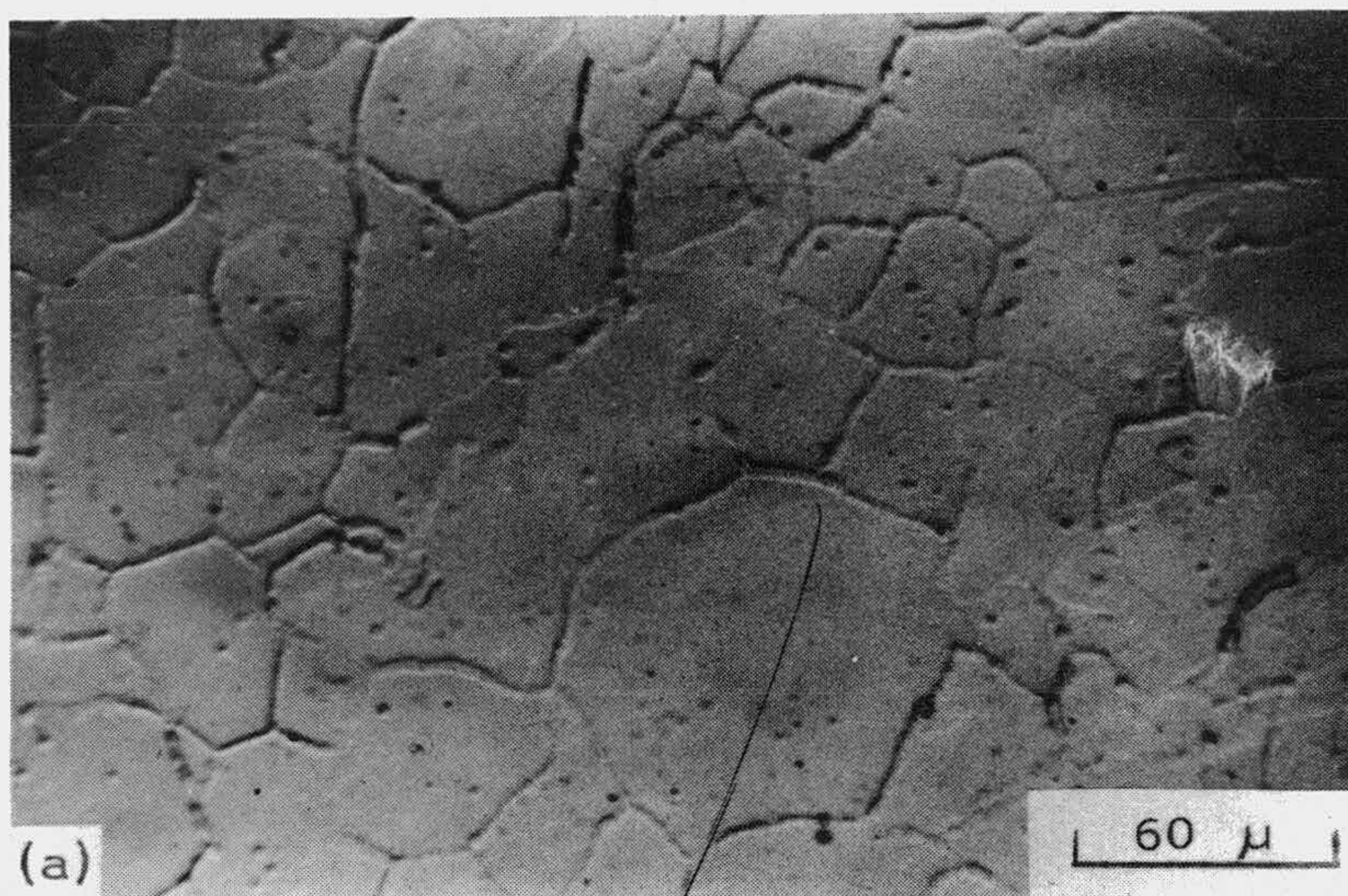


FIGURA 3.25

SUPERFICIE BASAL DEL GRAFITO ZP REACCIONADA DURANTE 1 HORA A: (a): 700°C; (b) 750°C y (c) 800°C.

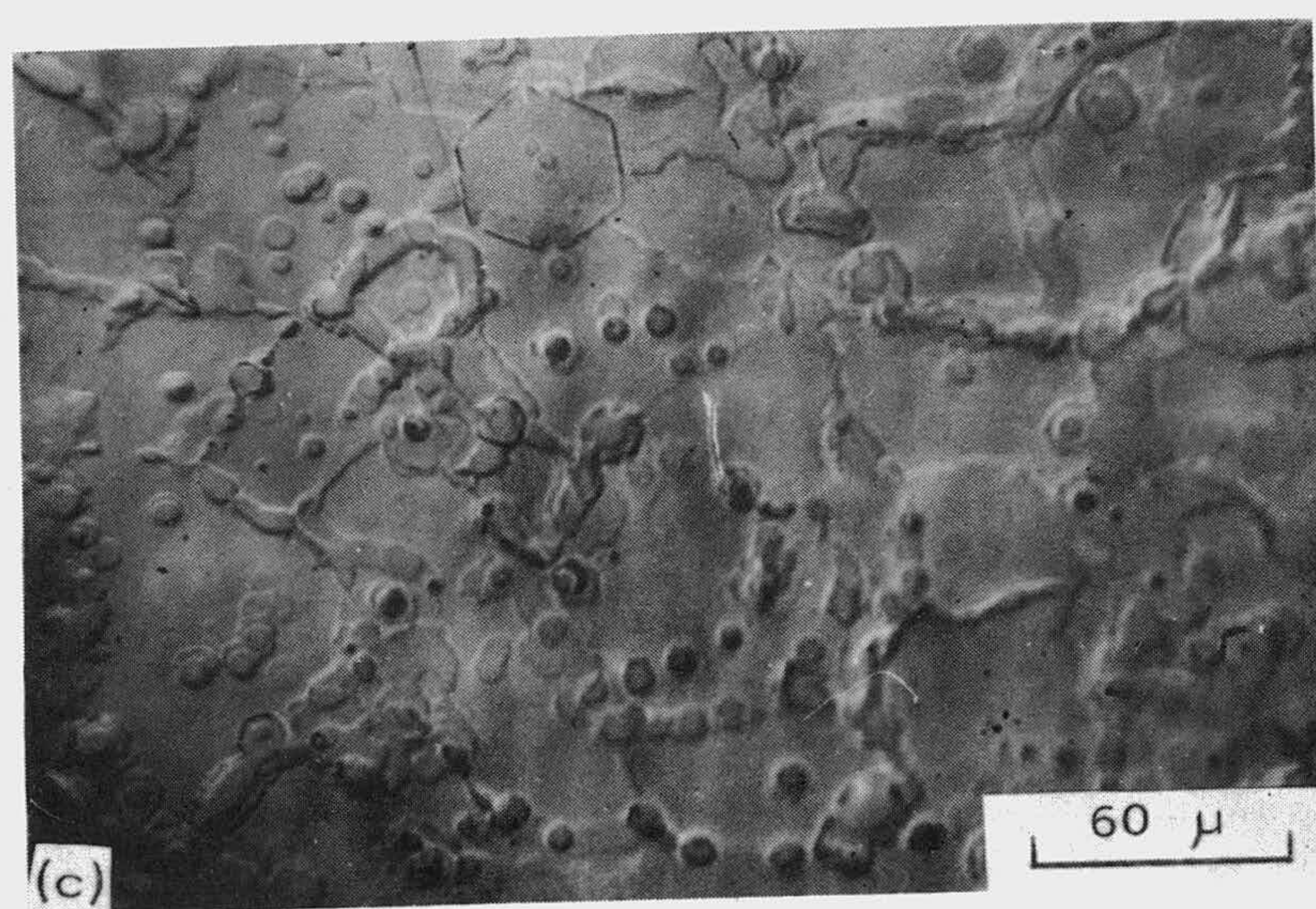
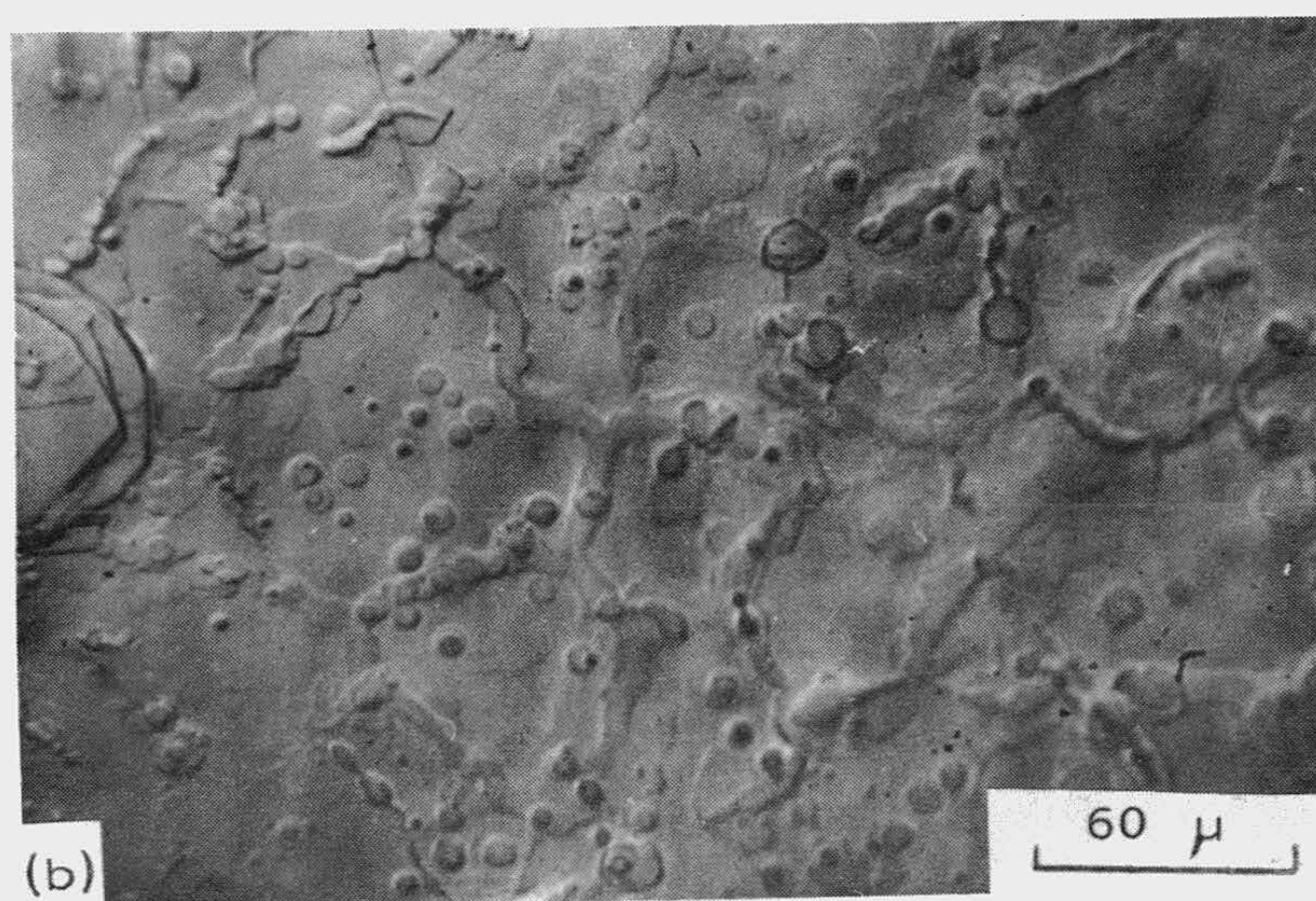
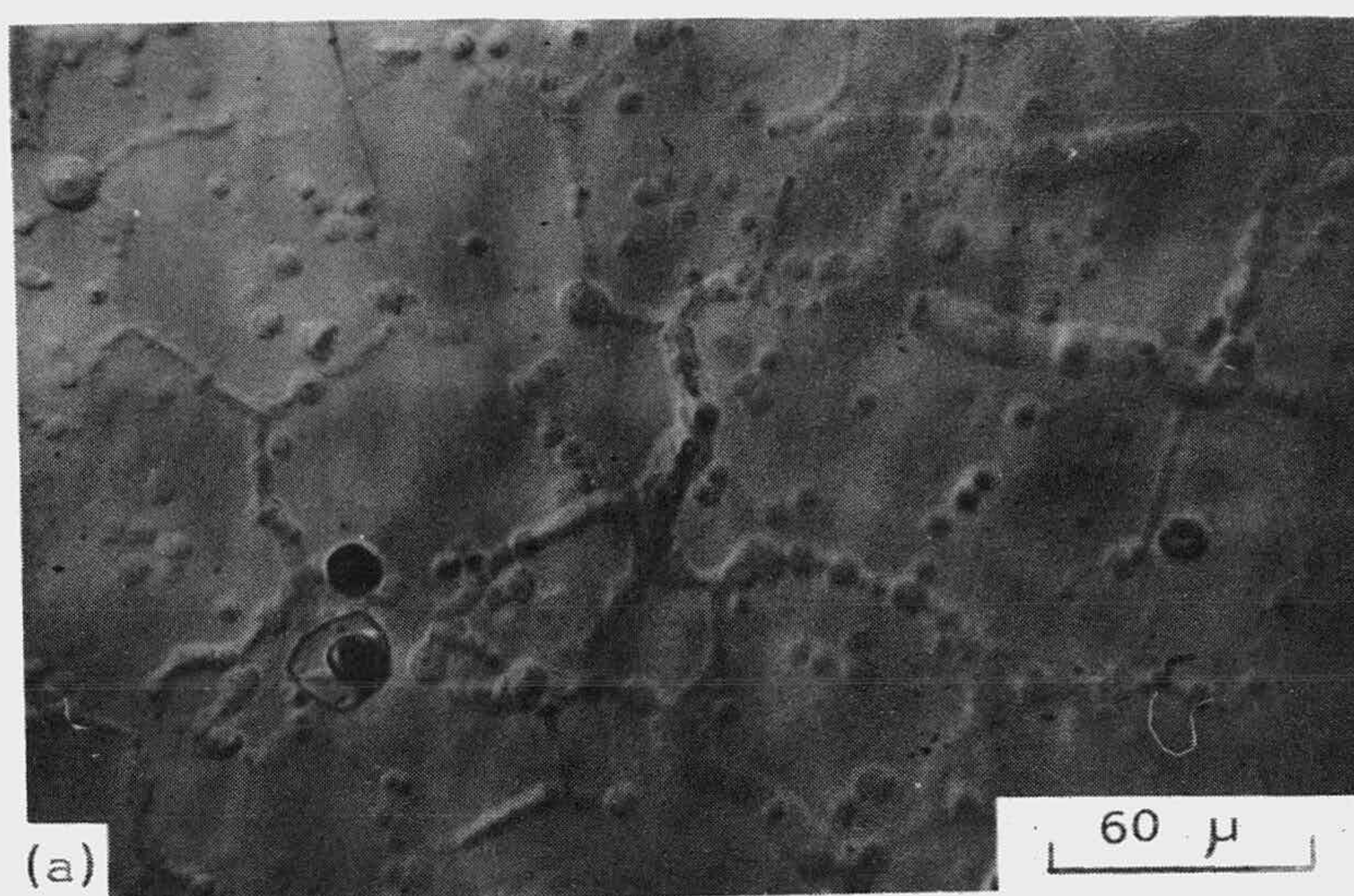


FIGURA 3.26

SUPERFICIE BASAL DE GRAFITO GP REACCIONADA:
(a) 650°C y 58HORAS;
(b) 675°C y 47HORAS;
(c) 700°C y 34HORAS;

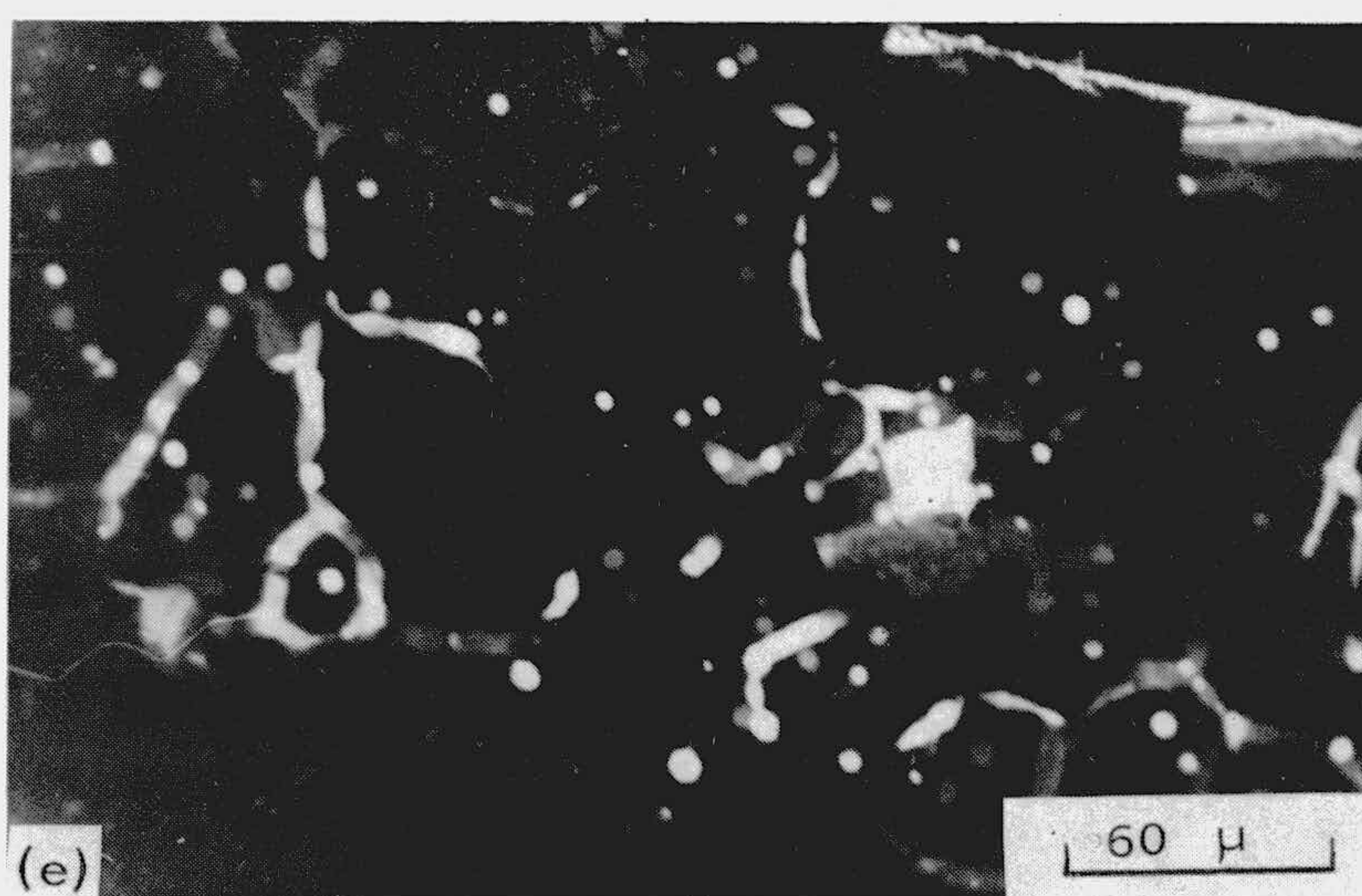
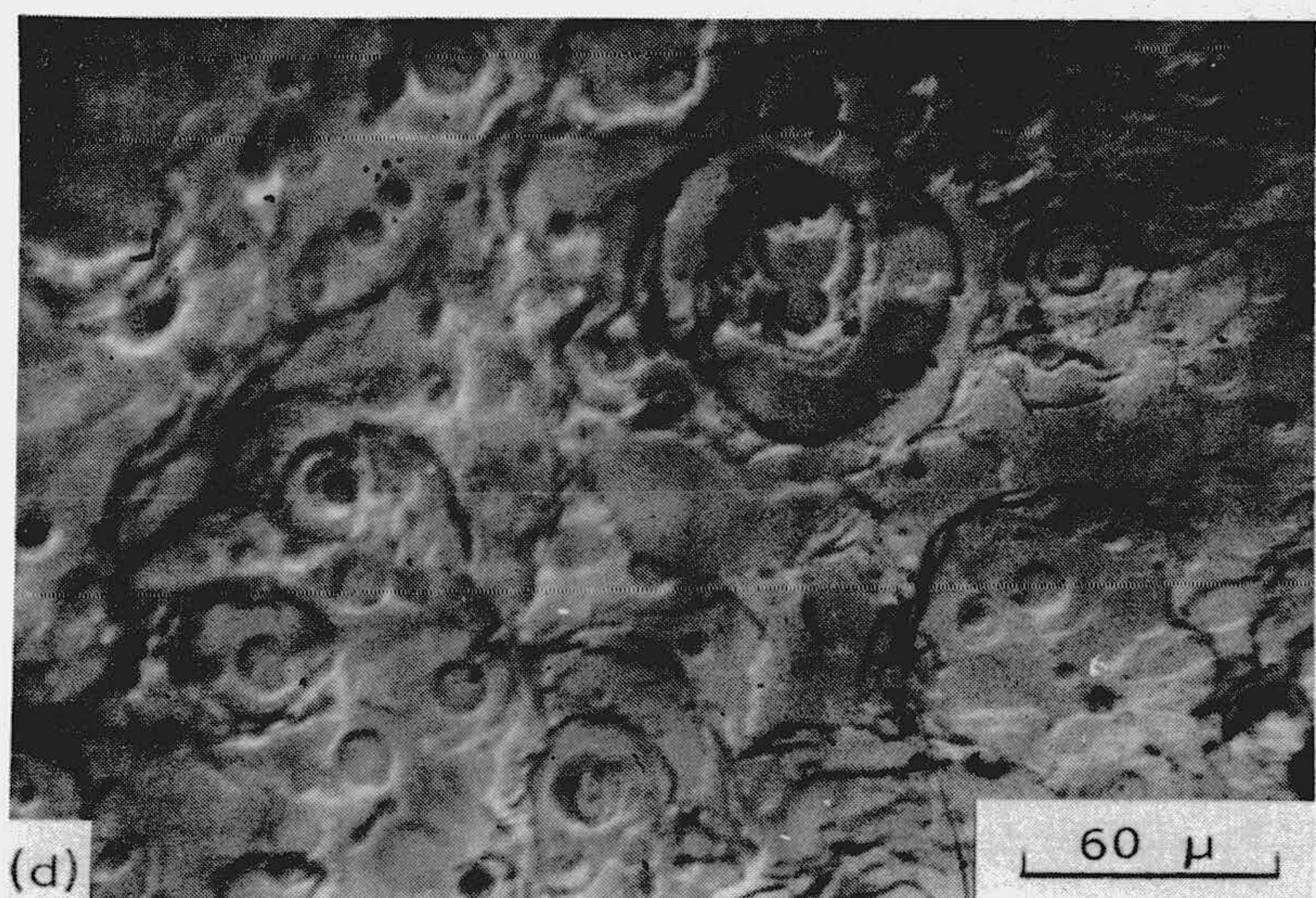
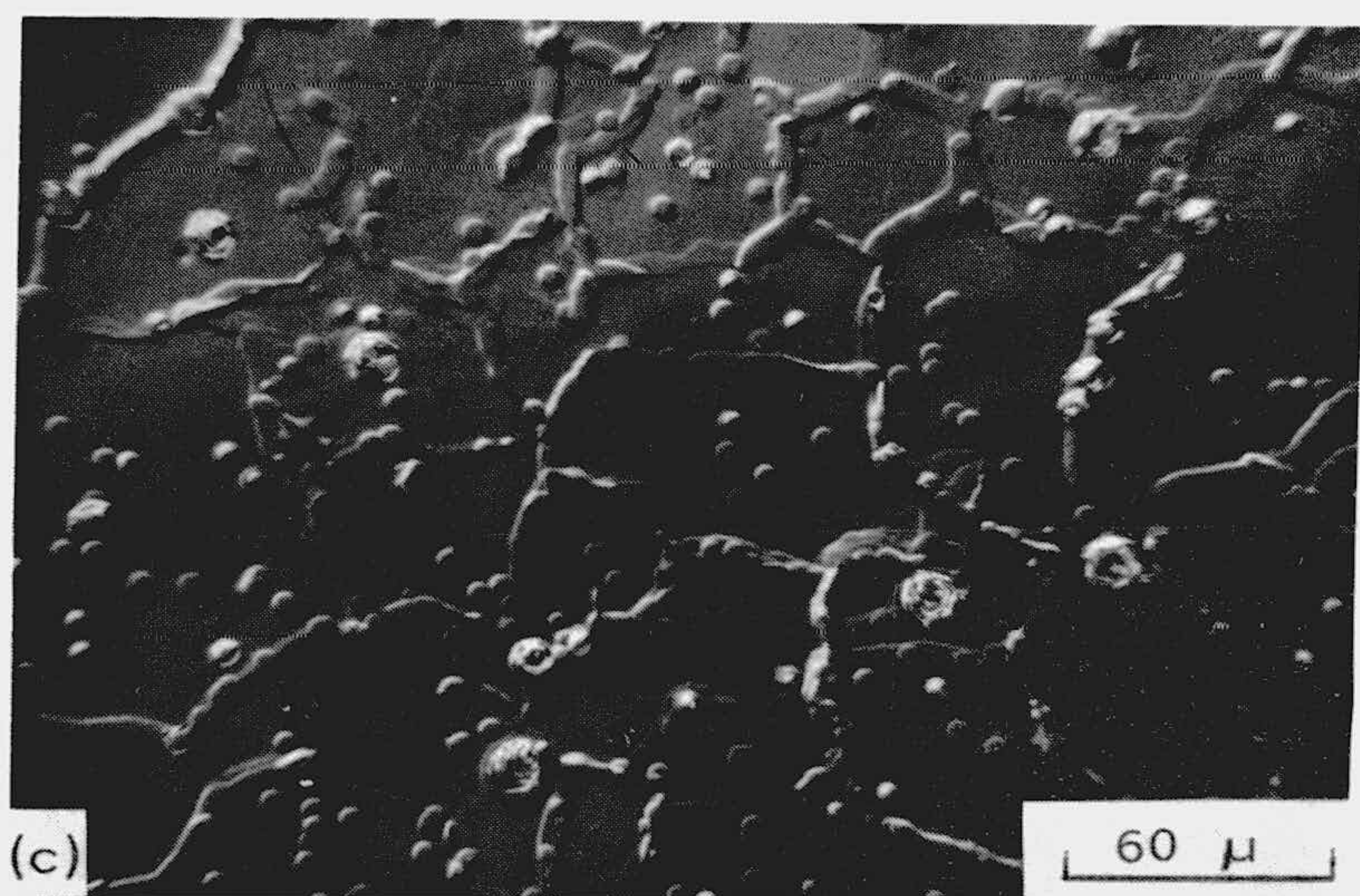
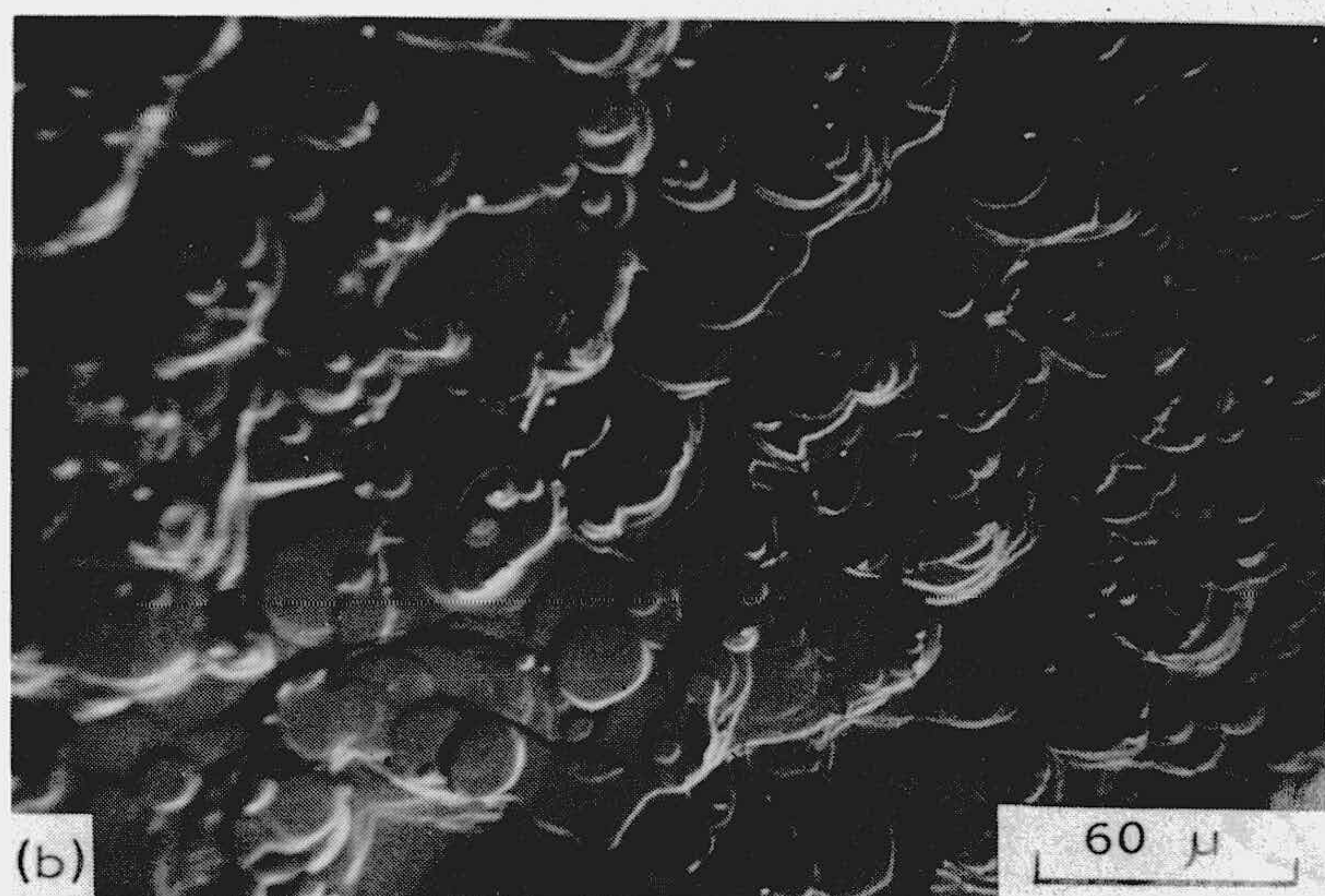
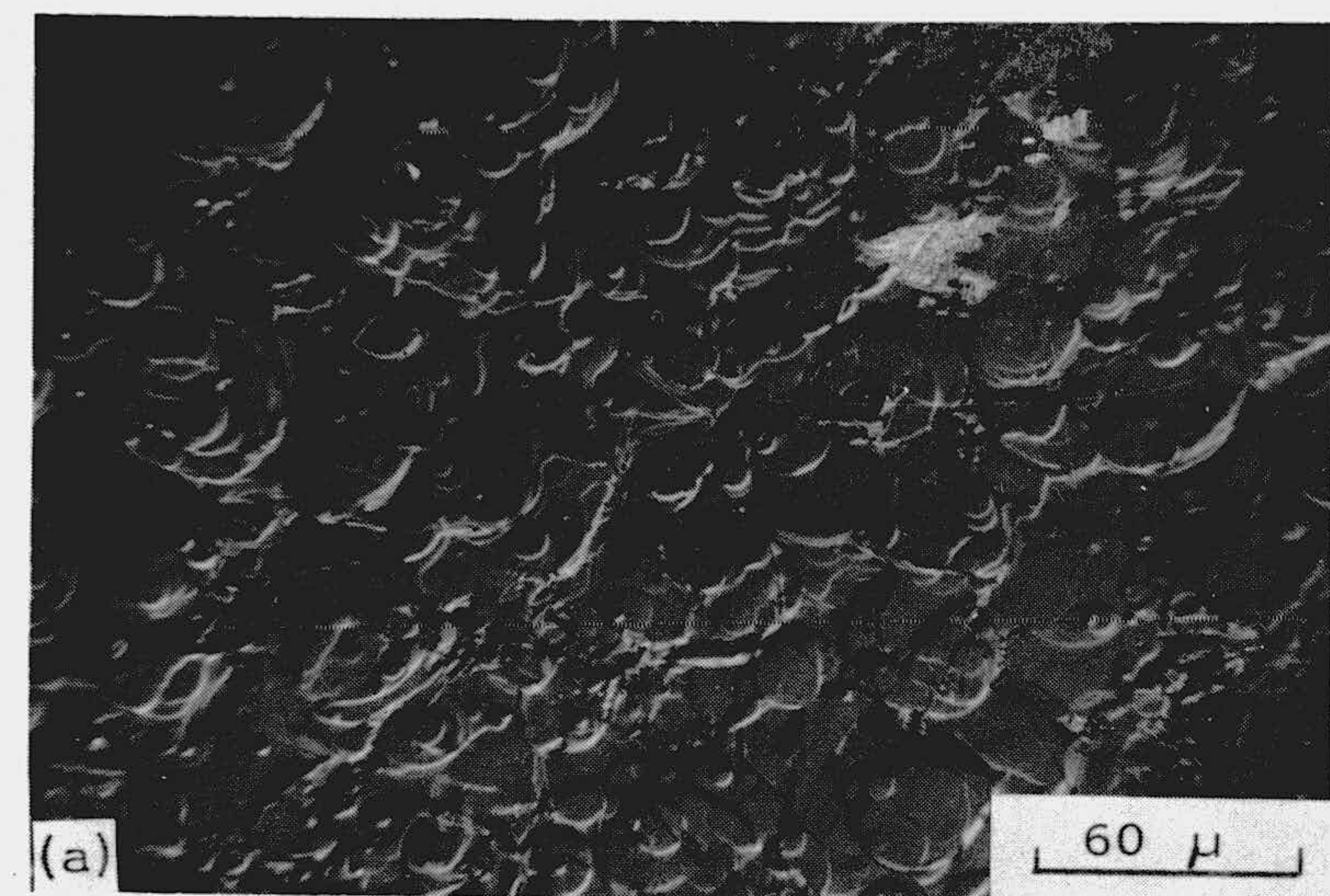


FIGURA 3.27

SUPERFICIE BASAL DE: (a) ZP a 800°C y 8 HORAS;
(b) GP a 800°C y 8 HORAS;
(c) GP a 675°C y 8 HORAS;
(d) GP a 750°C y 21 HORAS;
(e) ZP a 750°C y 4 HORAS.

obtenida en el microscopio óptico, pero con luz transmitida, que corresponde a grafito ZP reaccionado durante 4 horas.

3.2.3. - Microscopía electrónica de Scanning.

Como se hizo constar en el apartado 2.10, numerosas muestras de grafito previamente reaccionadas han sido estudiadas mediante microscopía electrónica de Scanning. La gran ventaja de ésta técnica es que pueden utilizarse las muestras directamente usadas en el estudio de cinética, sin preparación previa. En este estudio, se ha puesto especial atención a las variaciones que experimentan tanto las superficies basales como las de bordes de las muestras de grafito GP y ZP previamente utilizadas en el dispositivo experimental para la determinación de la cinética de la reacción de oxidación. Además de estudiar muchas de estas muestras, se han preparado otras en condiciones determinadas para facilitar la comparación del efecto de la reacción en ambos materiales. Así, la Figura 3.28 corresponde a superficies de borde de grafito ZP reaccionadas hasta un 12% de pérdida de peso, mientras que la Figura 3.29 corresponde a muestras reaccionadas hasta un 20% de pérdida de peso. En la Figura 3.30 se incluyen microfotografías de superficies de borde de grafito GP reaccionadas al 12, 20, y 70% de pérdida de peso.

Un estudio similar se ha realizado en las superficies basales de ambos materiales reaccionados hasta determinados porcentajes de pérdida de peso. Así, en la Figura 3.31 hay microfotografías de superficies basales de grafito ZP reaccionadas hasta el 12% de pérdida de peso, en la Figura 3.32 hasta el 20% y en la Figura 3.33 hasta el 30%. Respecto al grafito GP, en la Figura 3.34 se incluyen superficies basales de éste grafito reaccionadas hasta el 12% de pérdida de peso, en la Figu

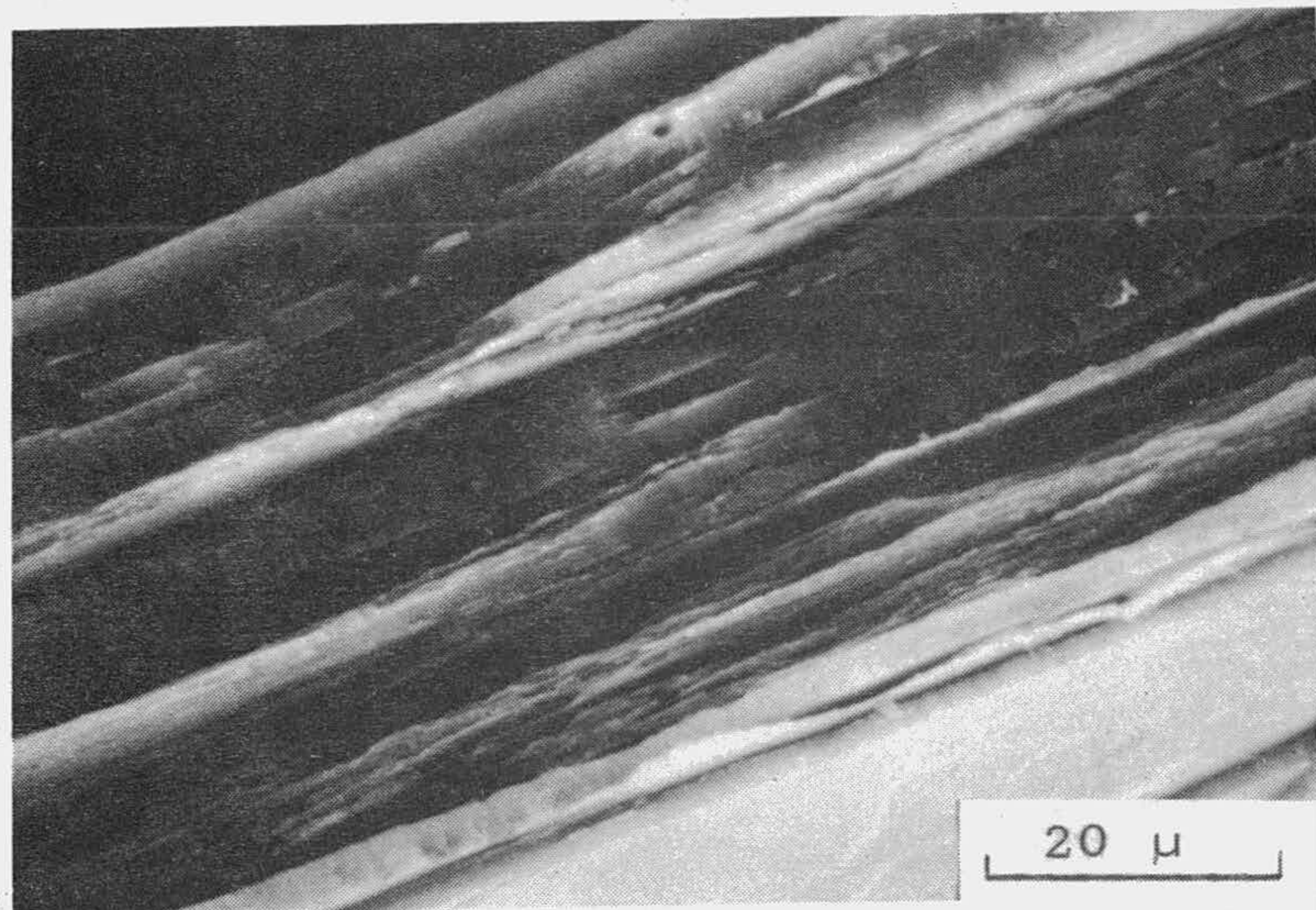
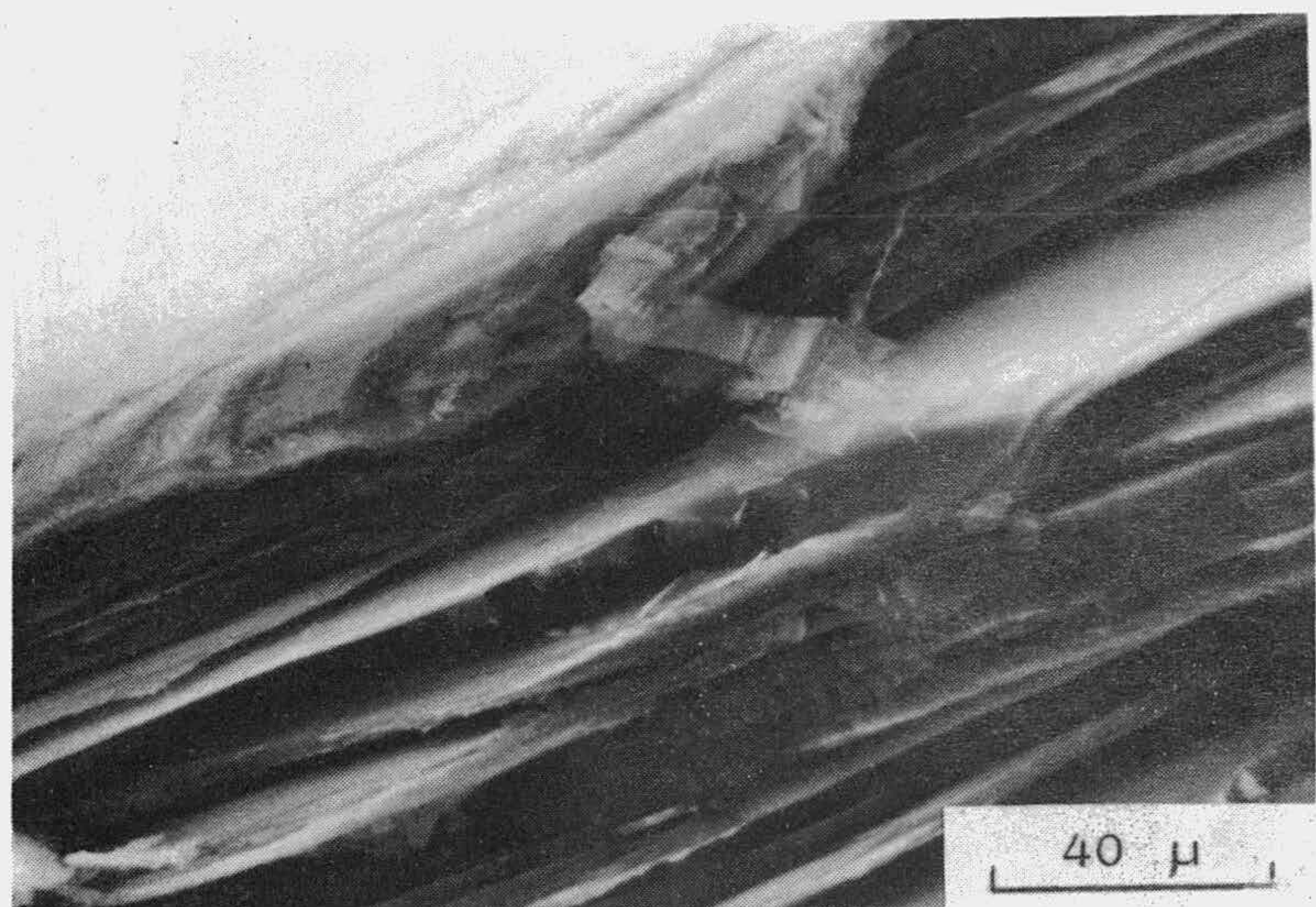
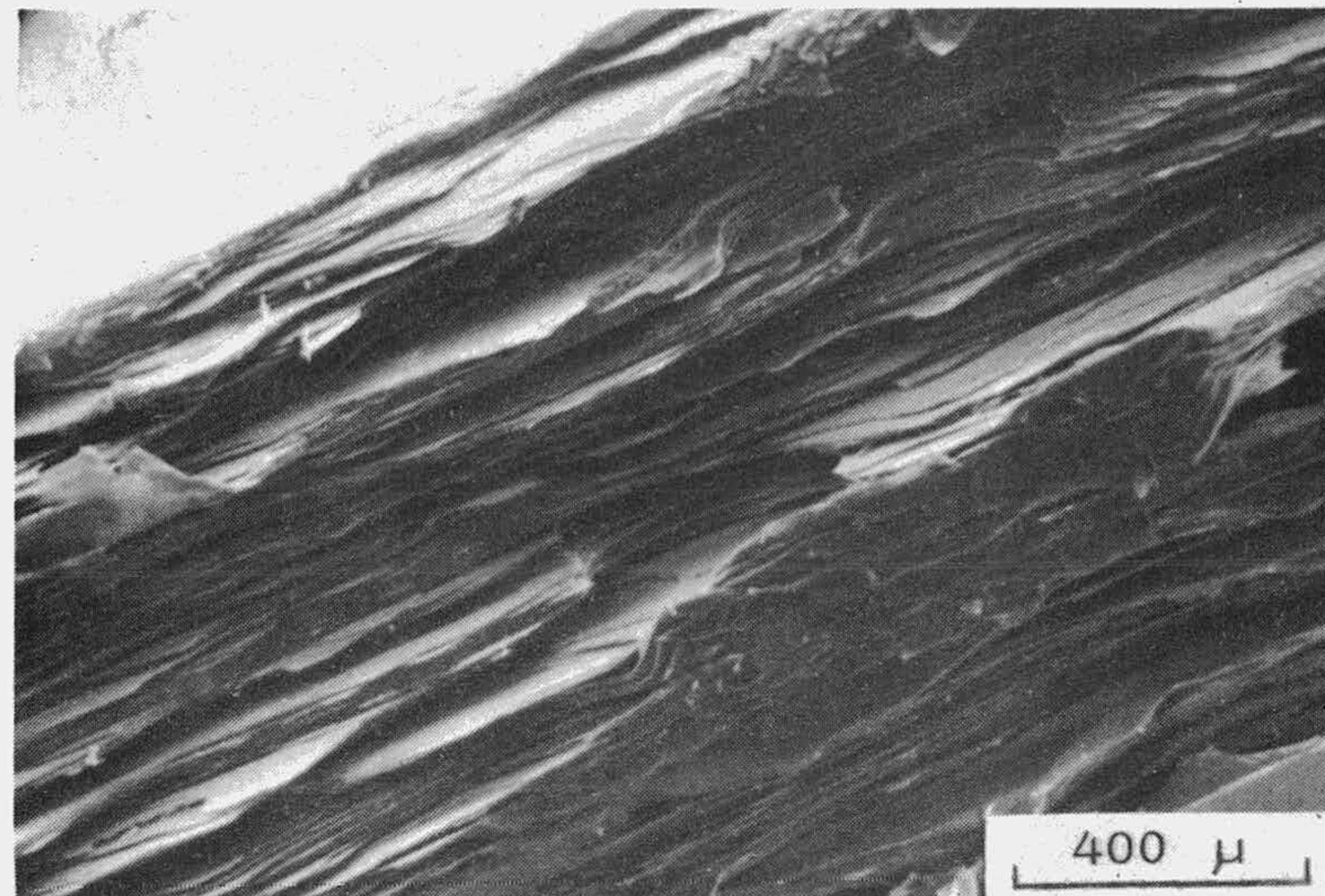
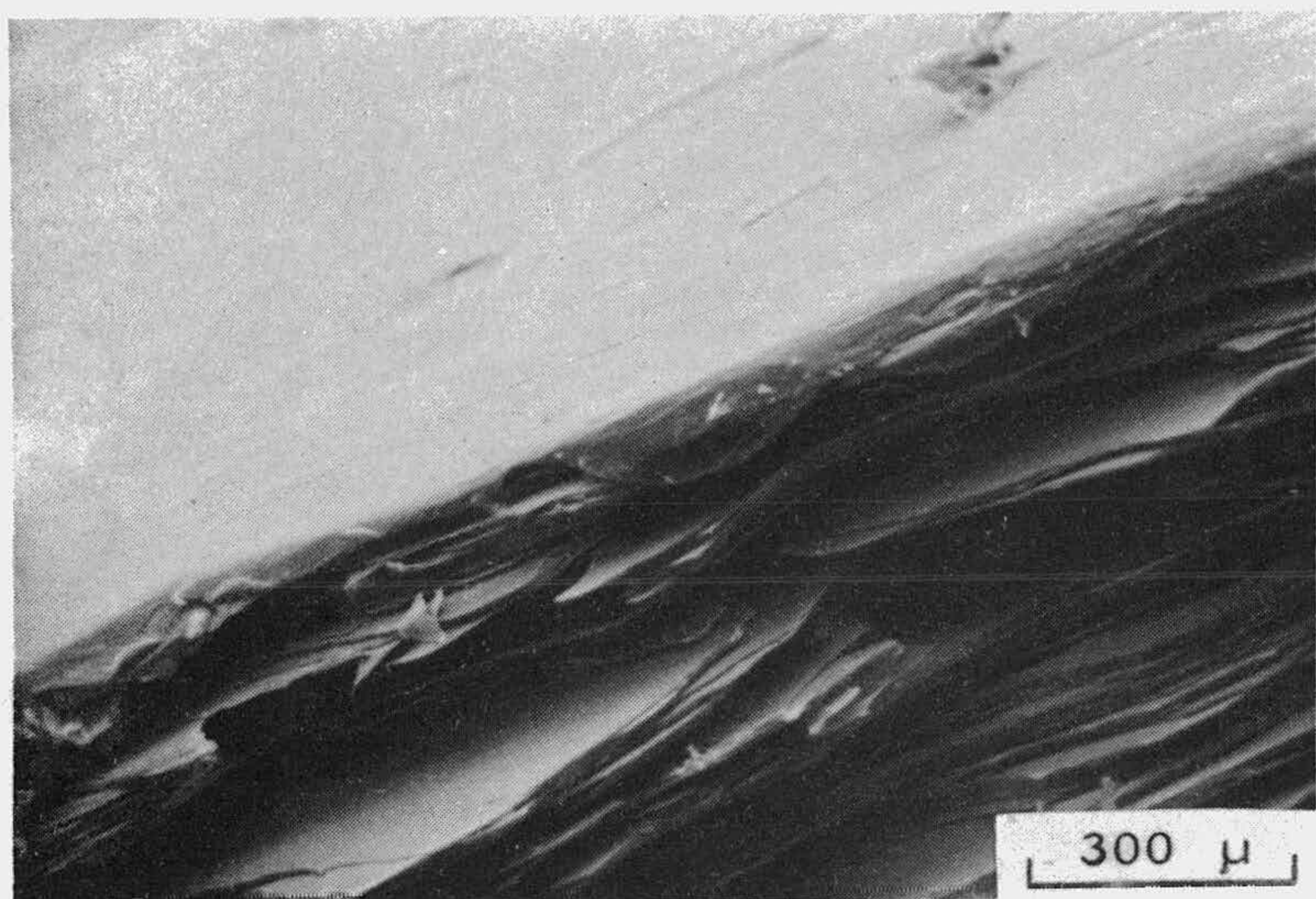
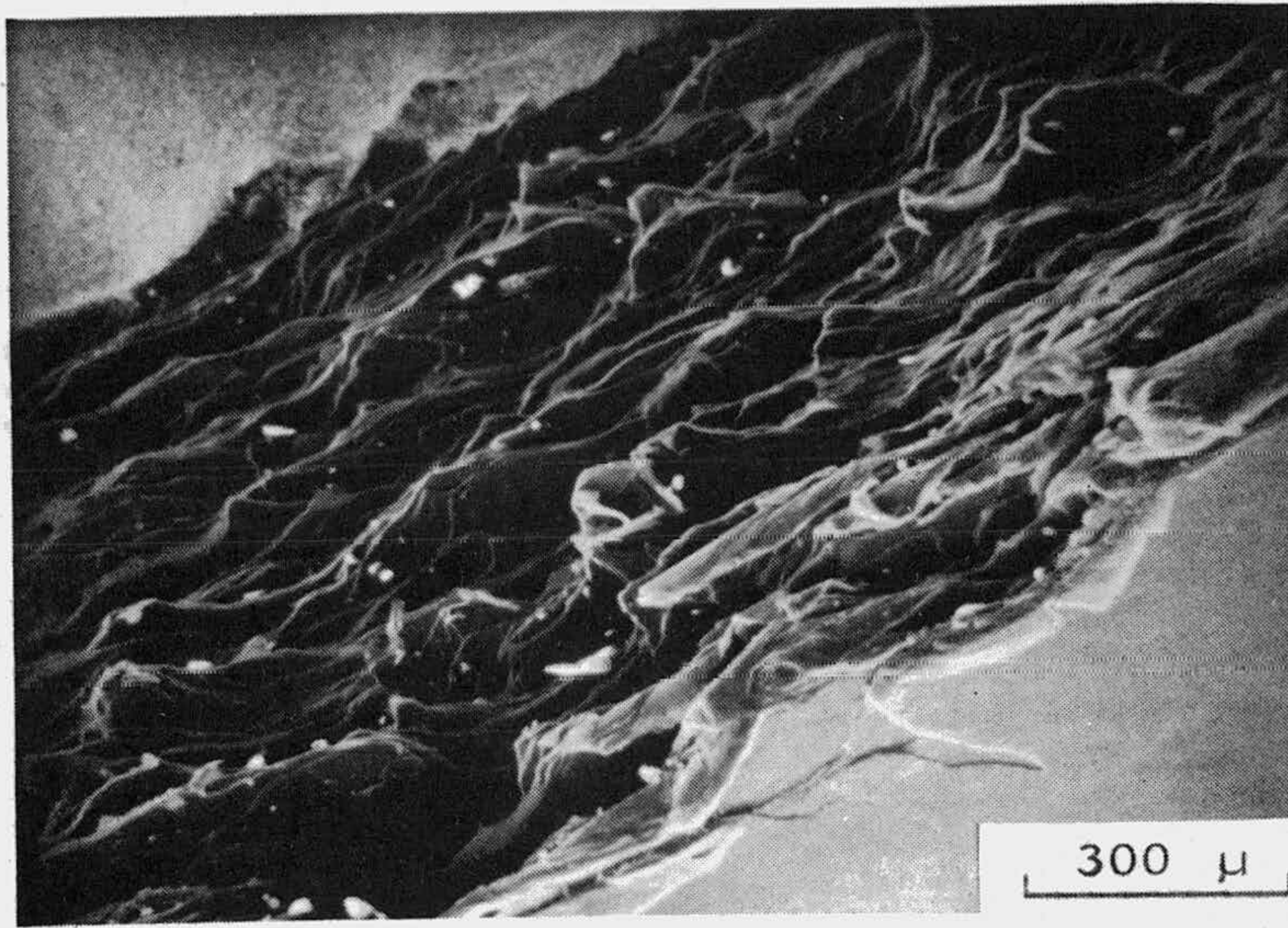
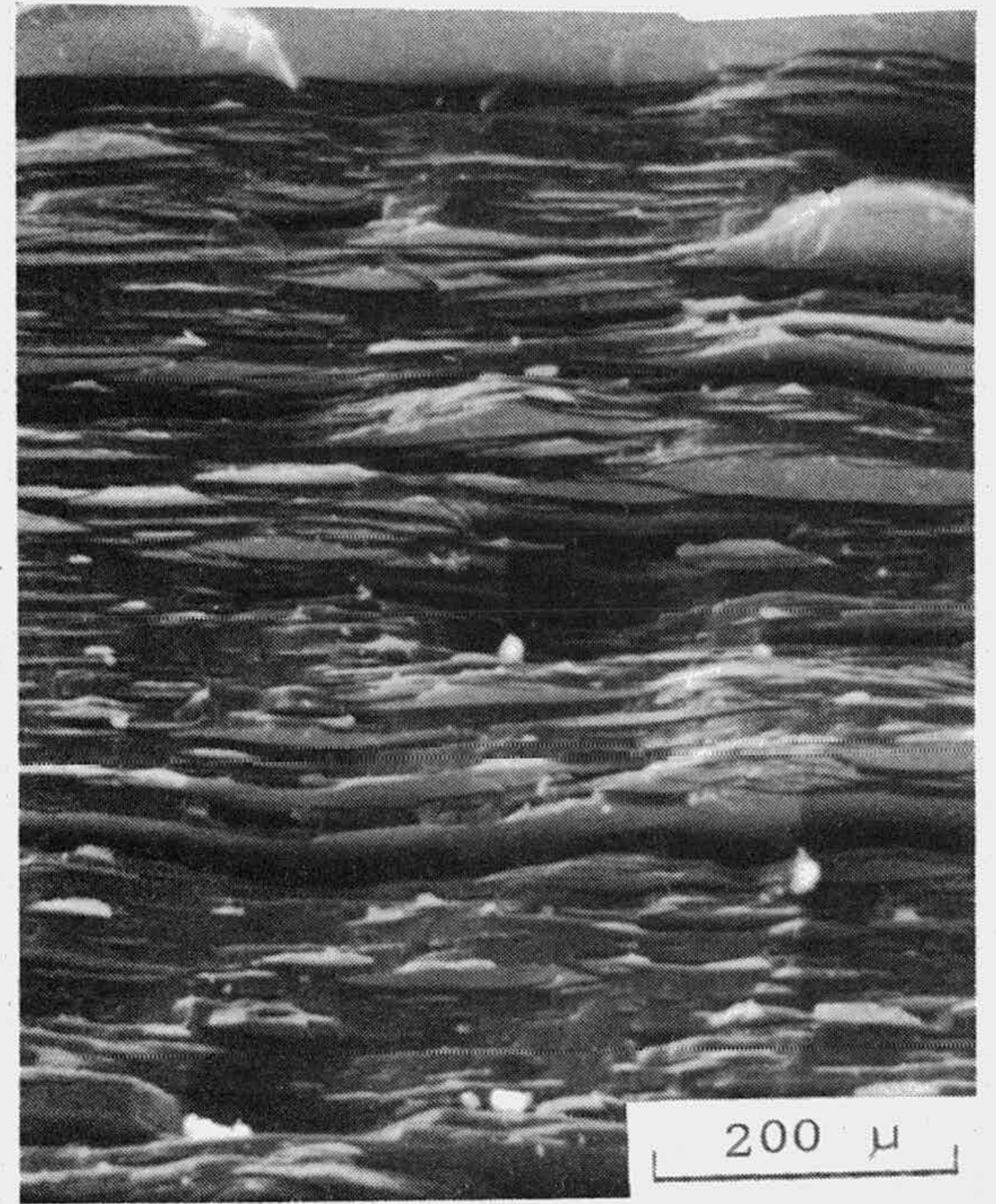


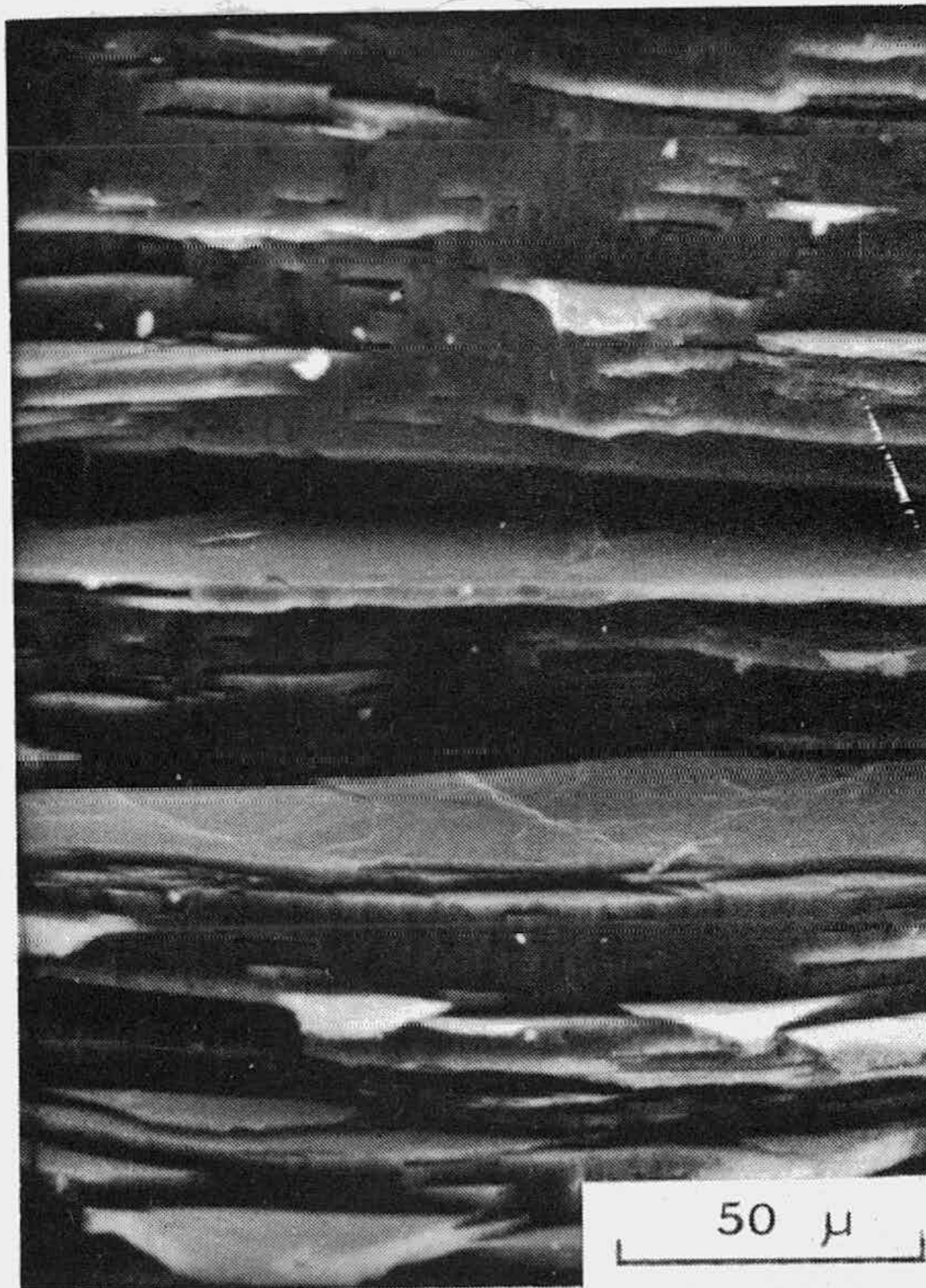
FIGURA 3.28
SUPERFICIES DE BORDE DE GRAFITO ZP REACCIONADO HASTA
UNA PERDIDA DE PESO DEL 12%



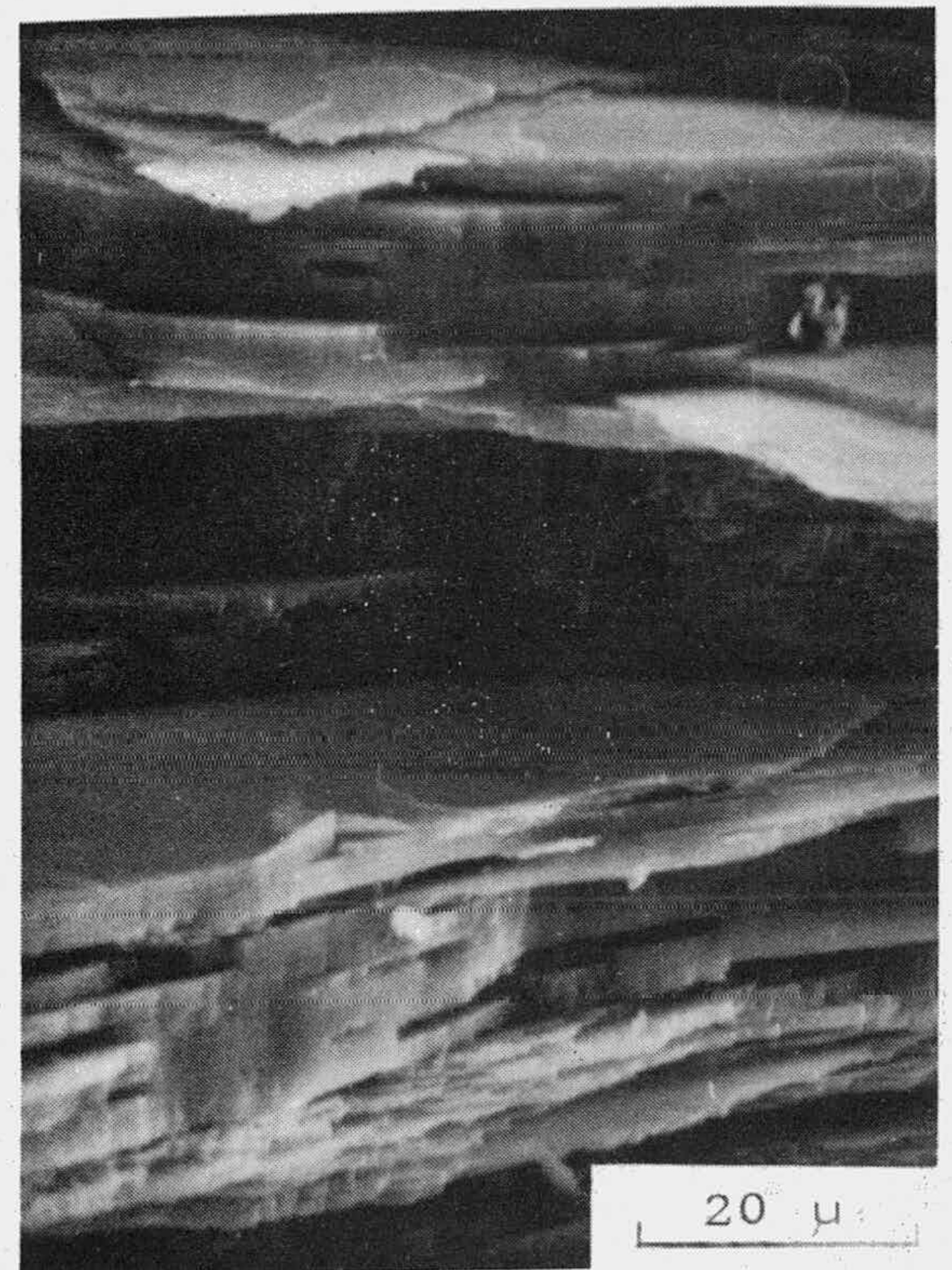
(a)



(b)



(c)

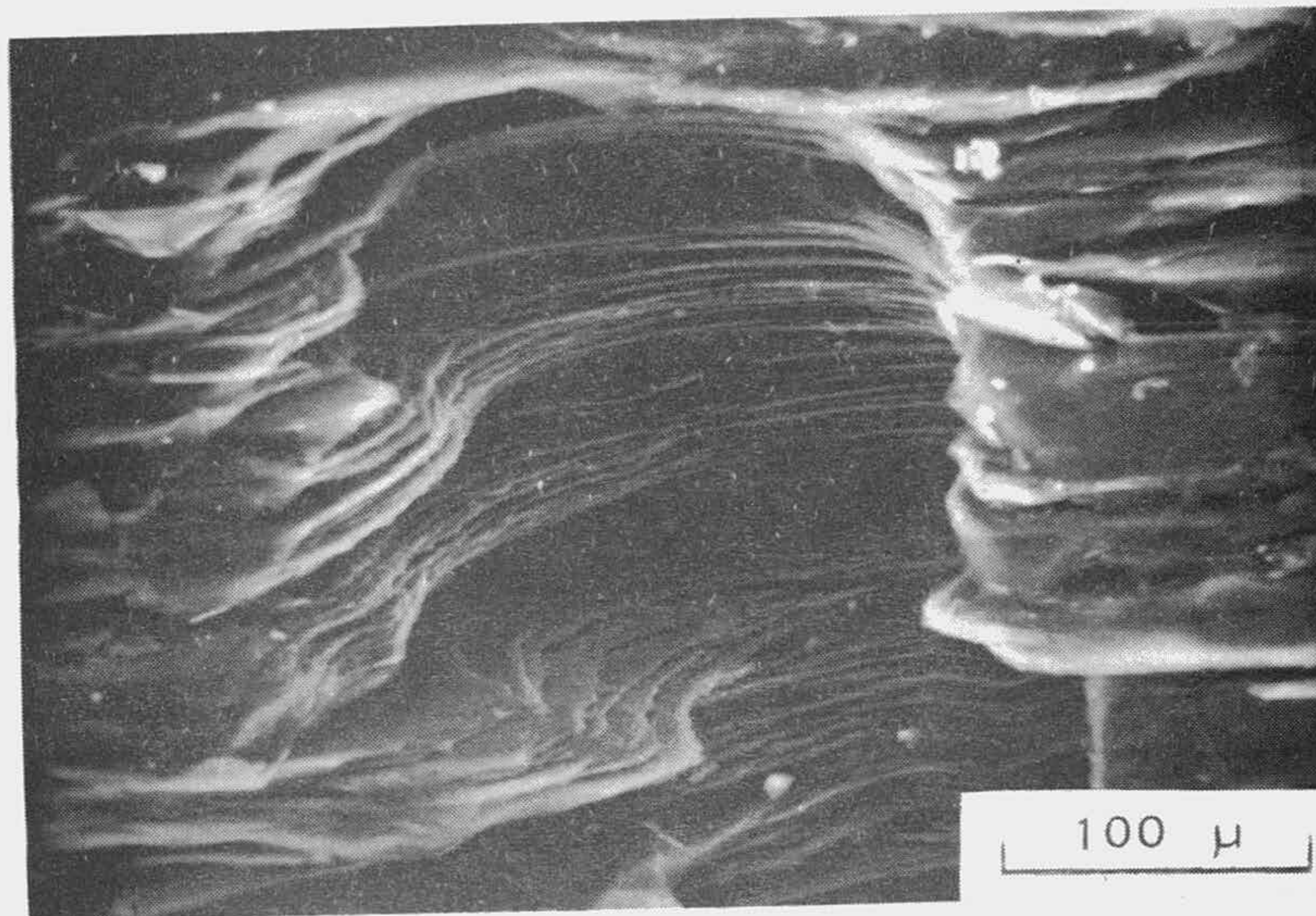


(d)

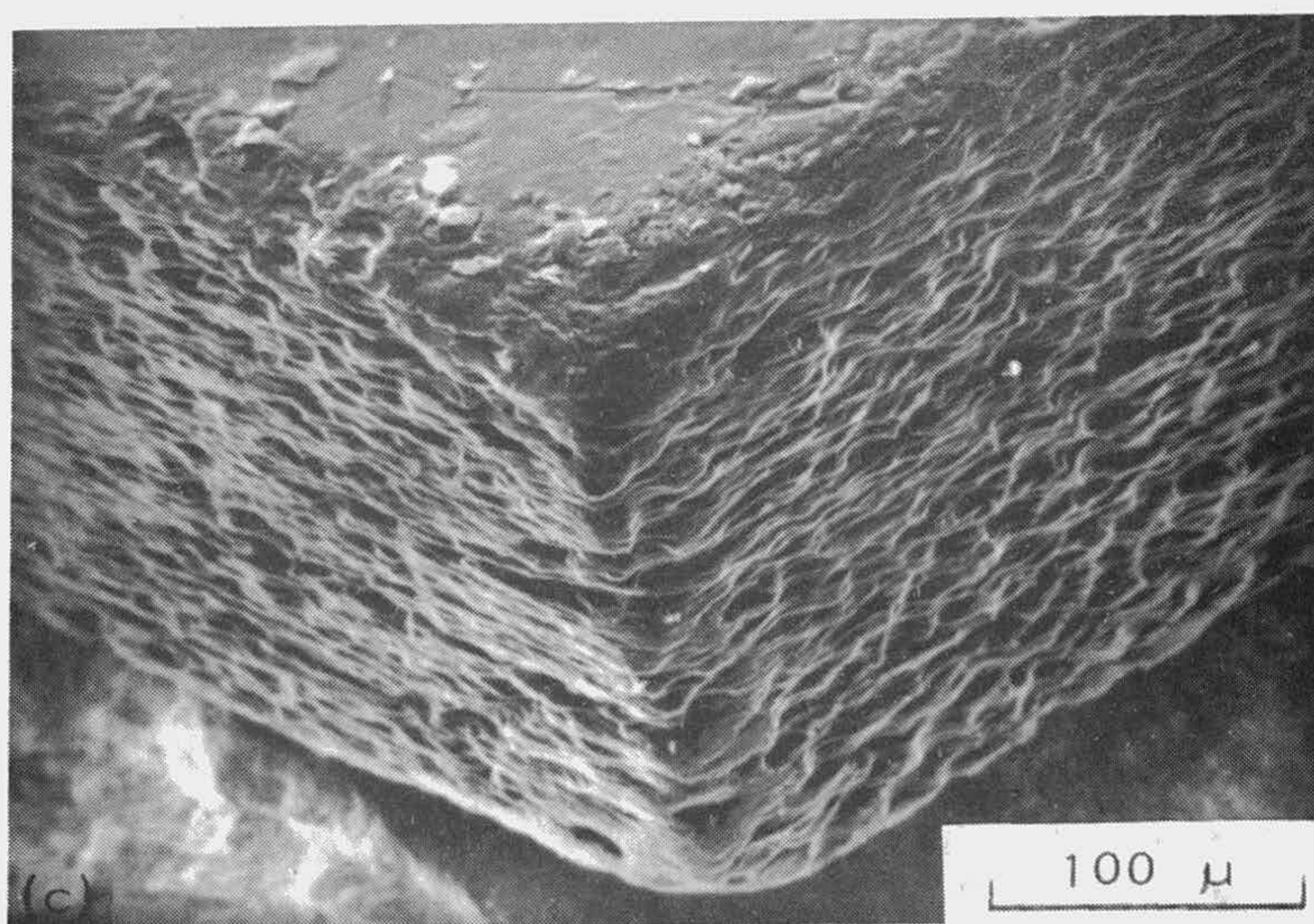
FIGURA 3.29
SUPERFICIES DE BORDE DE GRAFITO ZP REACCIONADO HASTA
EL 20% DE PERDIDA DE PESO



(a)



(b)



(c)

FIGURA 3. 30

SUPERFICIES DE BORDE DE GRAFITO GP REACCIONADAS
(a) 12%; (b) 20% y (c) 70% DE PERDIDA DE PESO

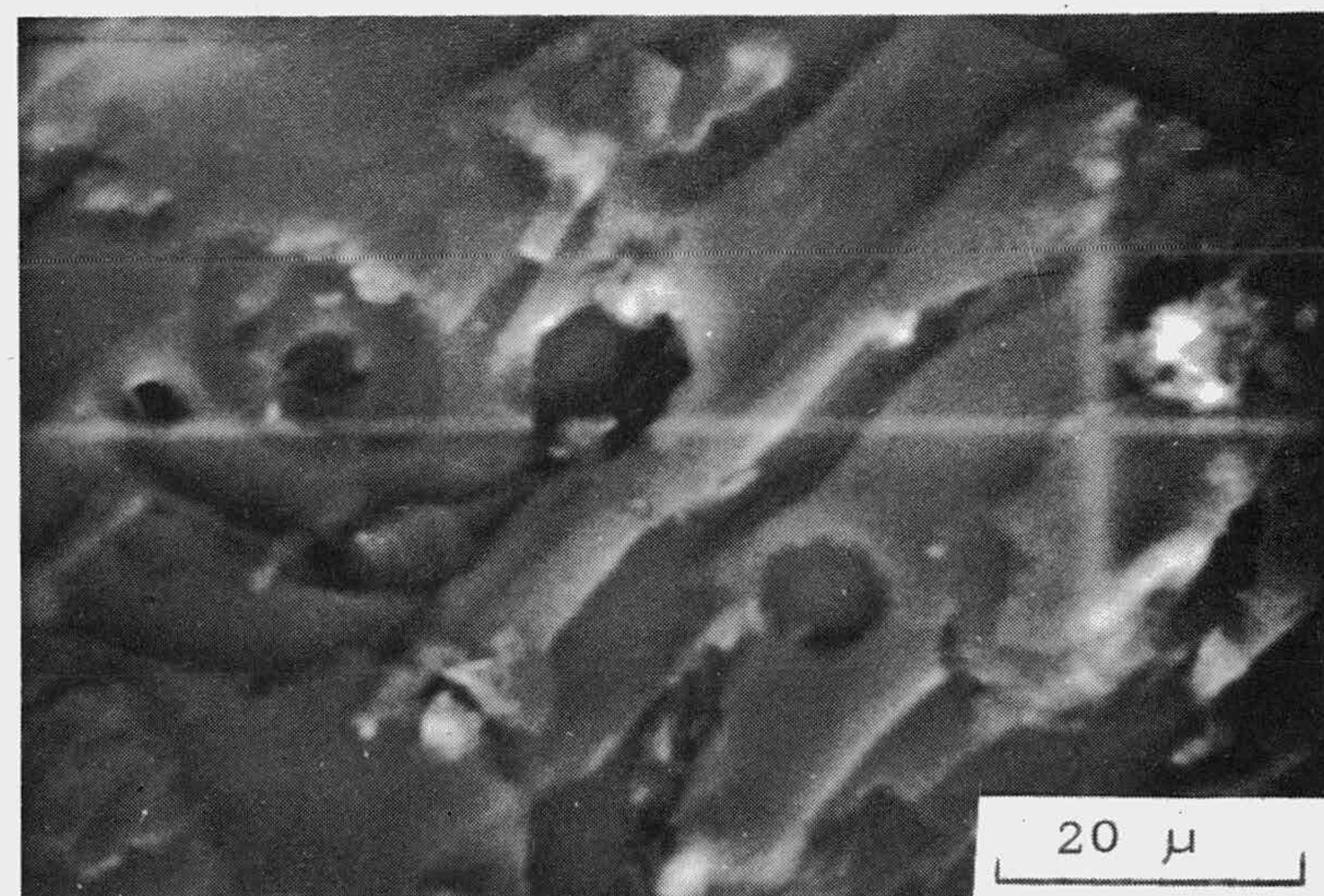
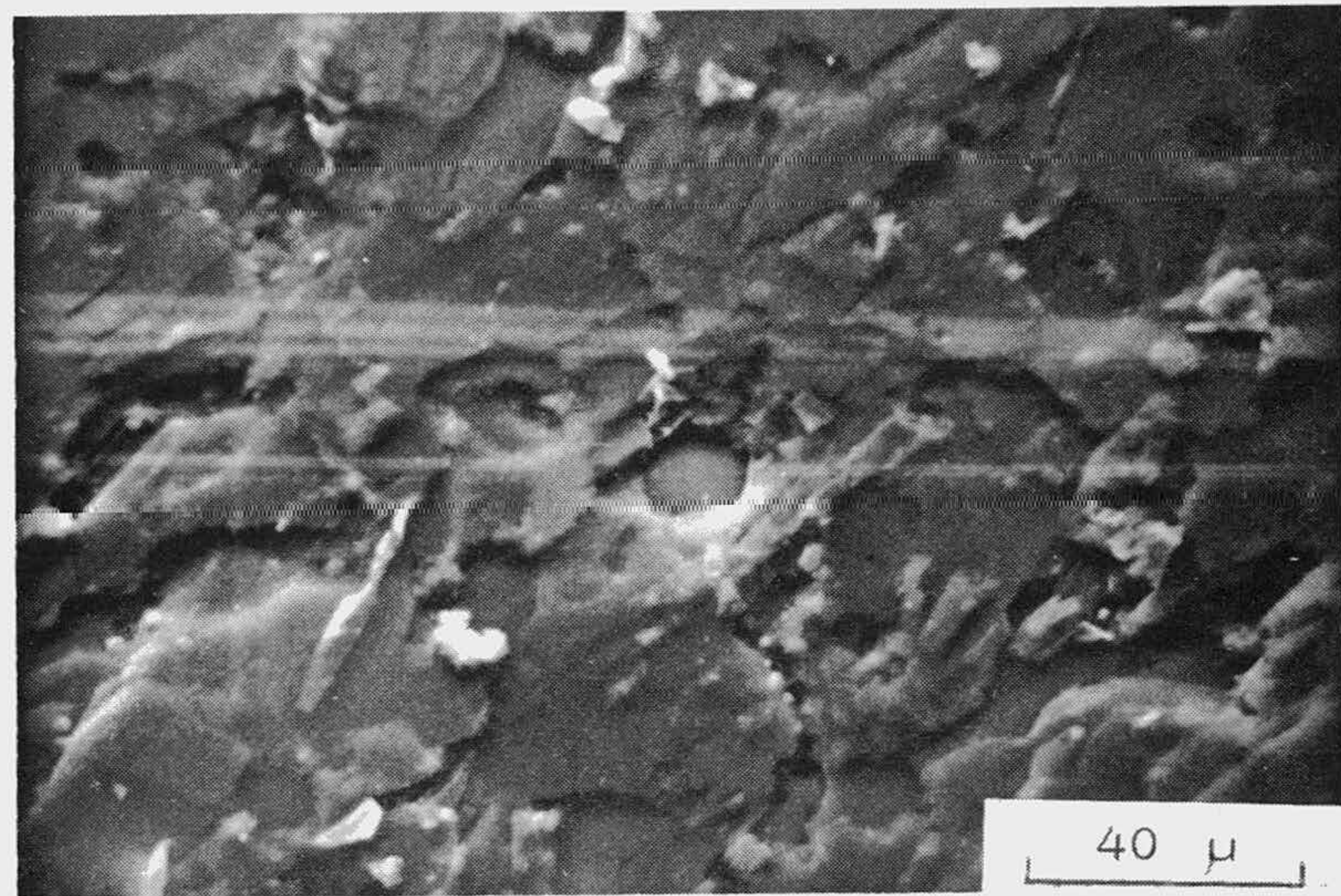
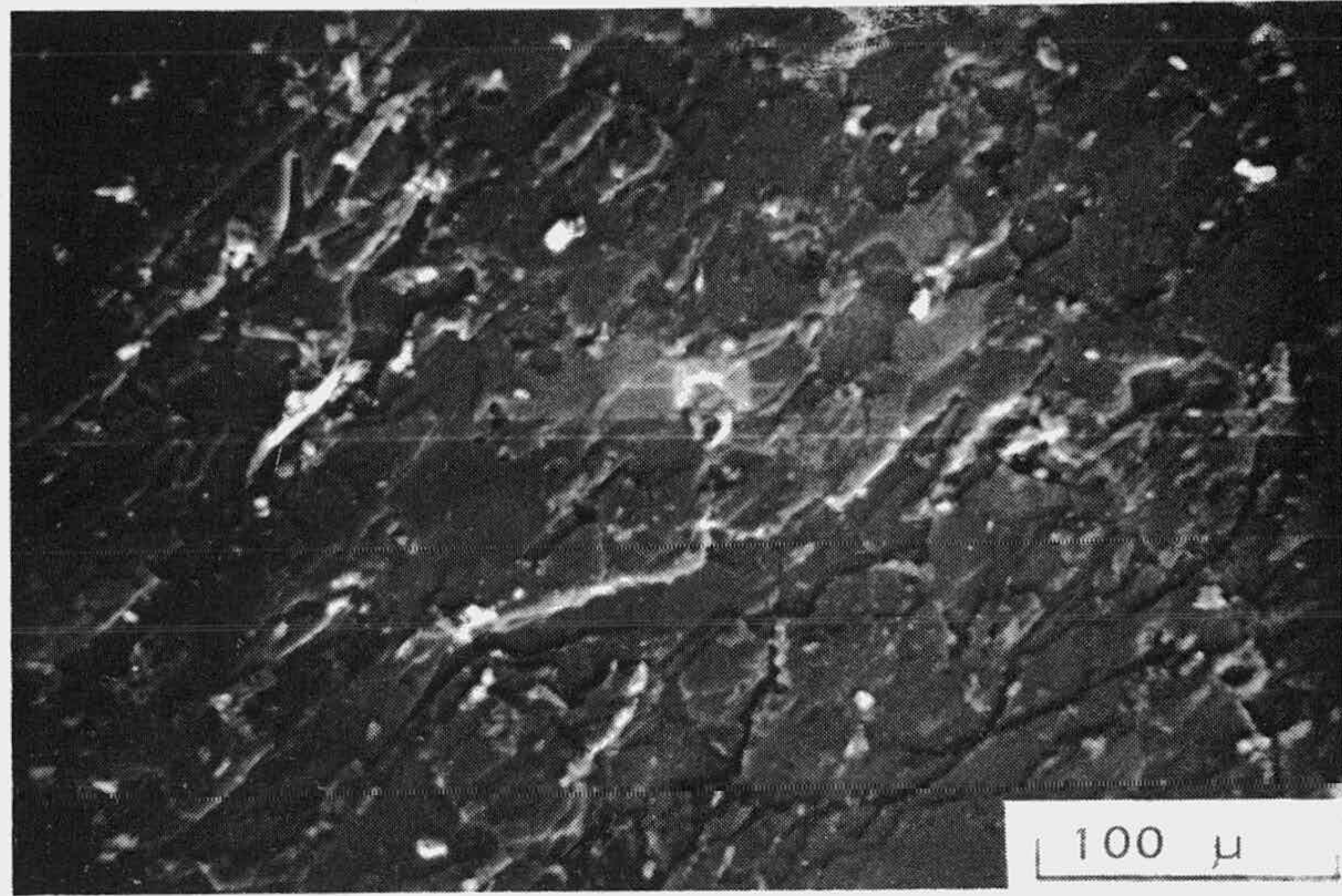


FIGURA 3. 31
SUPERFICIE BASAL DE GRAFITO ZP REACCIONADO HASTA
EL 12% DE PERDIDA DE PESO

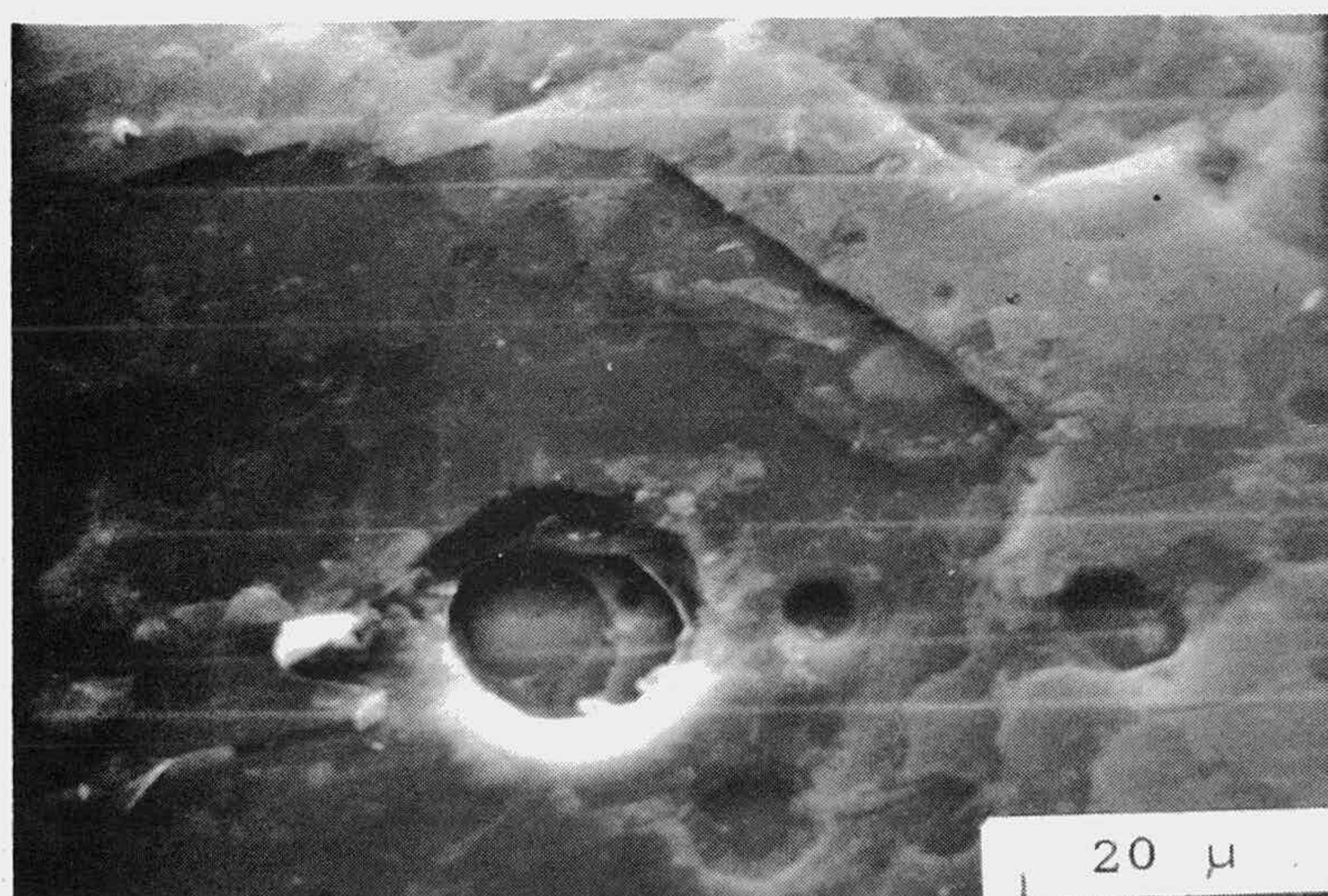
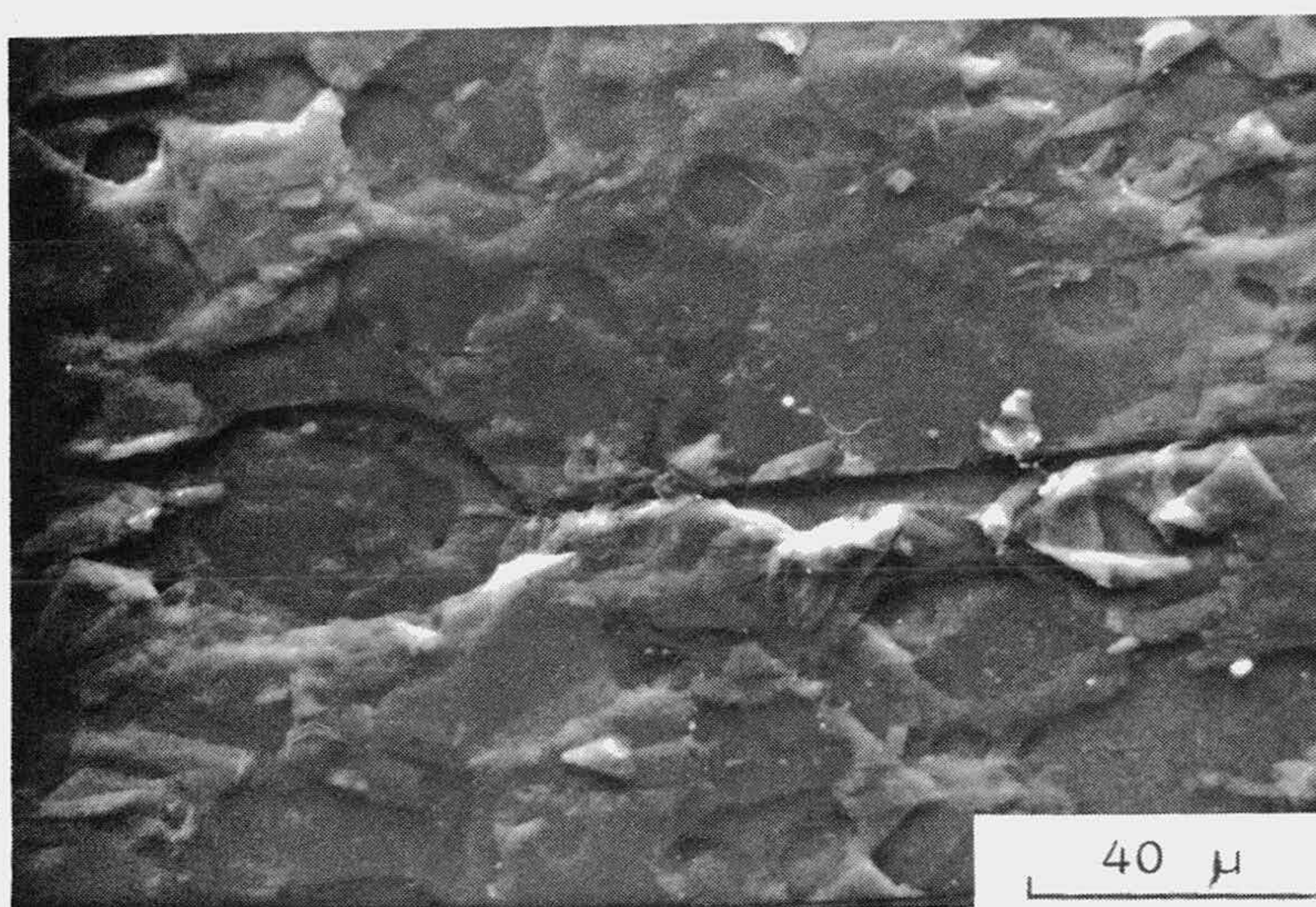
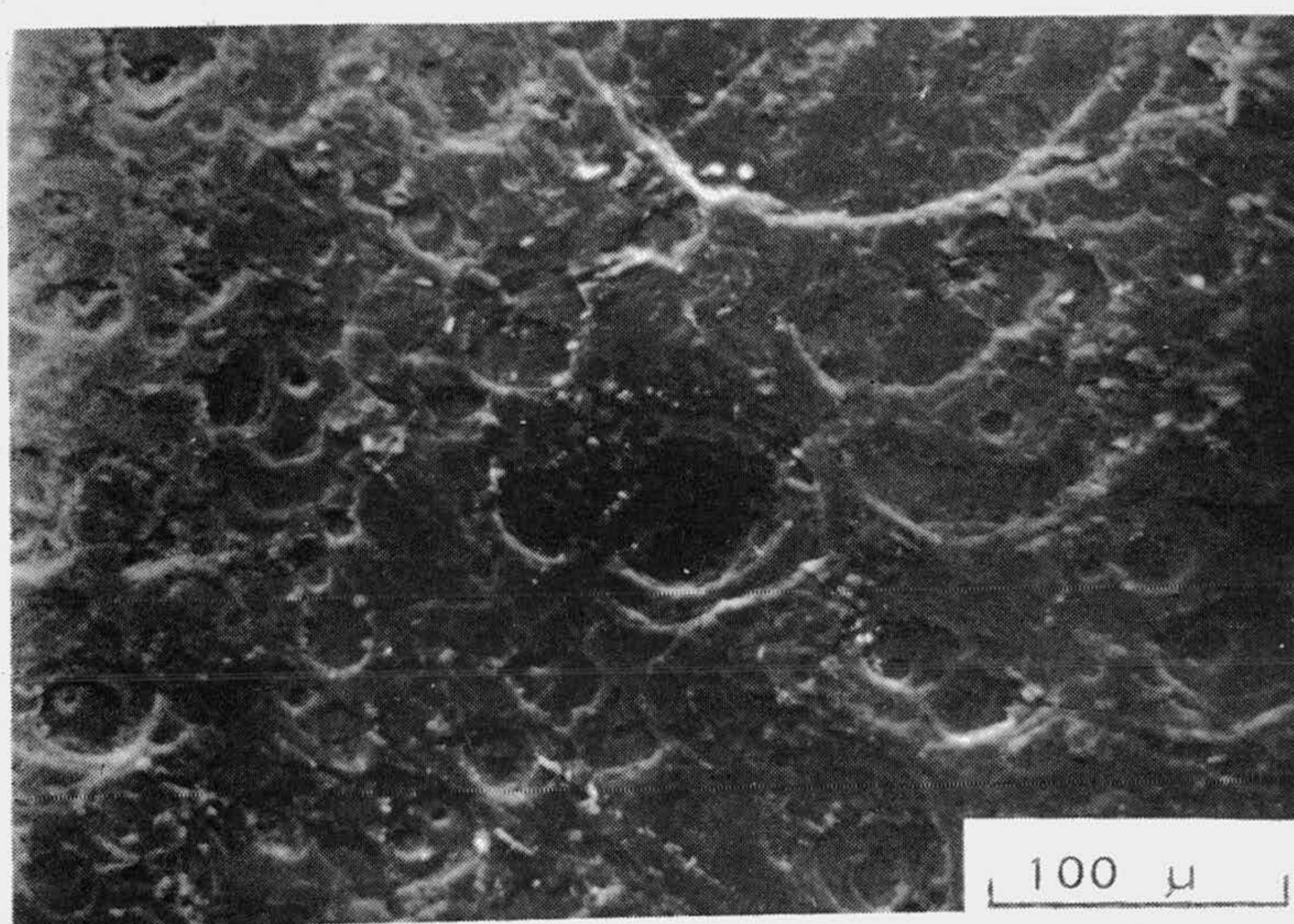


FIGURA 3.32
SUPERFICIE BASAL DE GRAFITO ZP REACCIONADA HASTA
EL 20% DE PERDIDA DE PESO

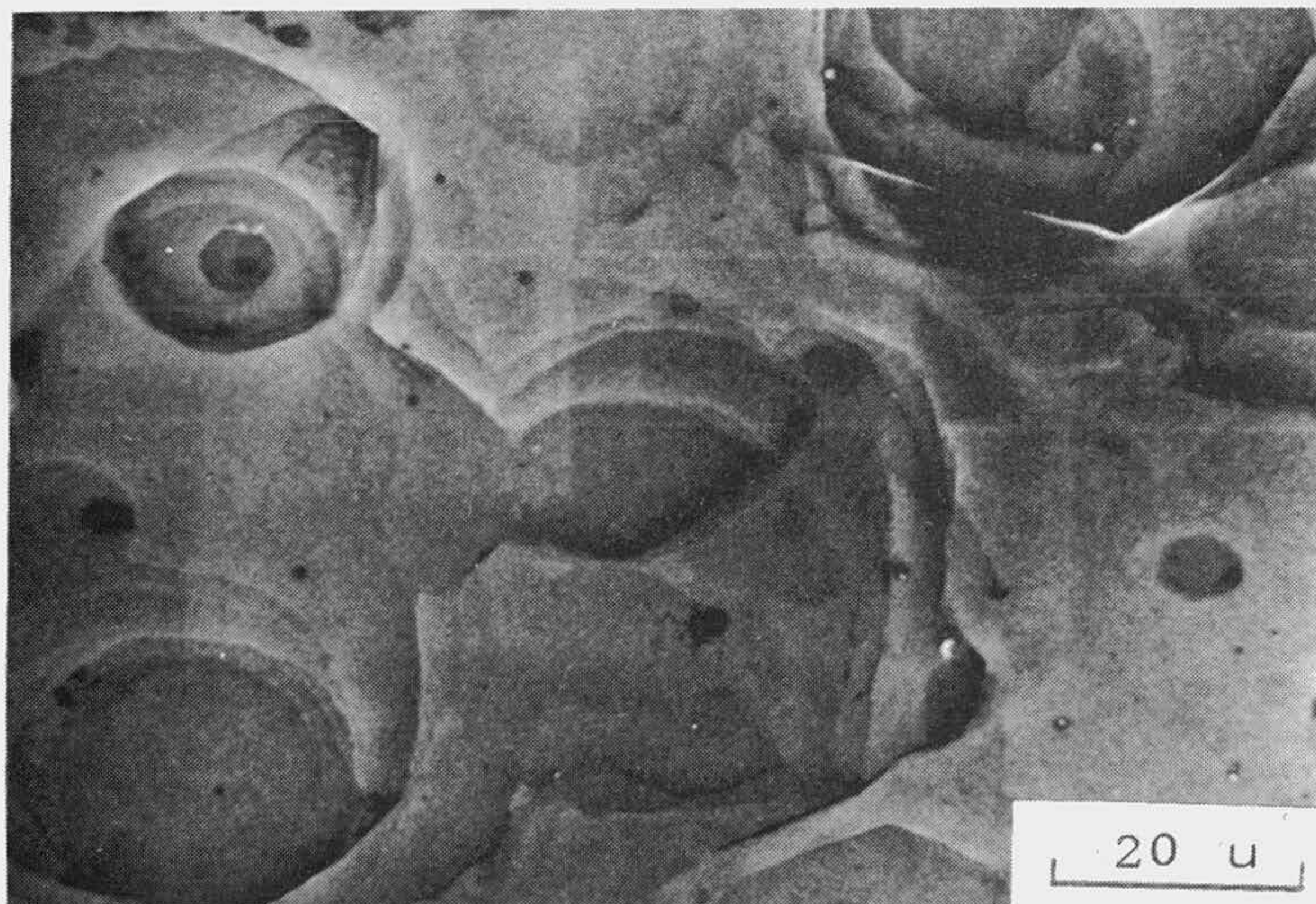
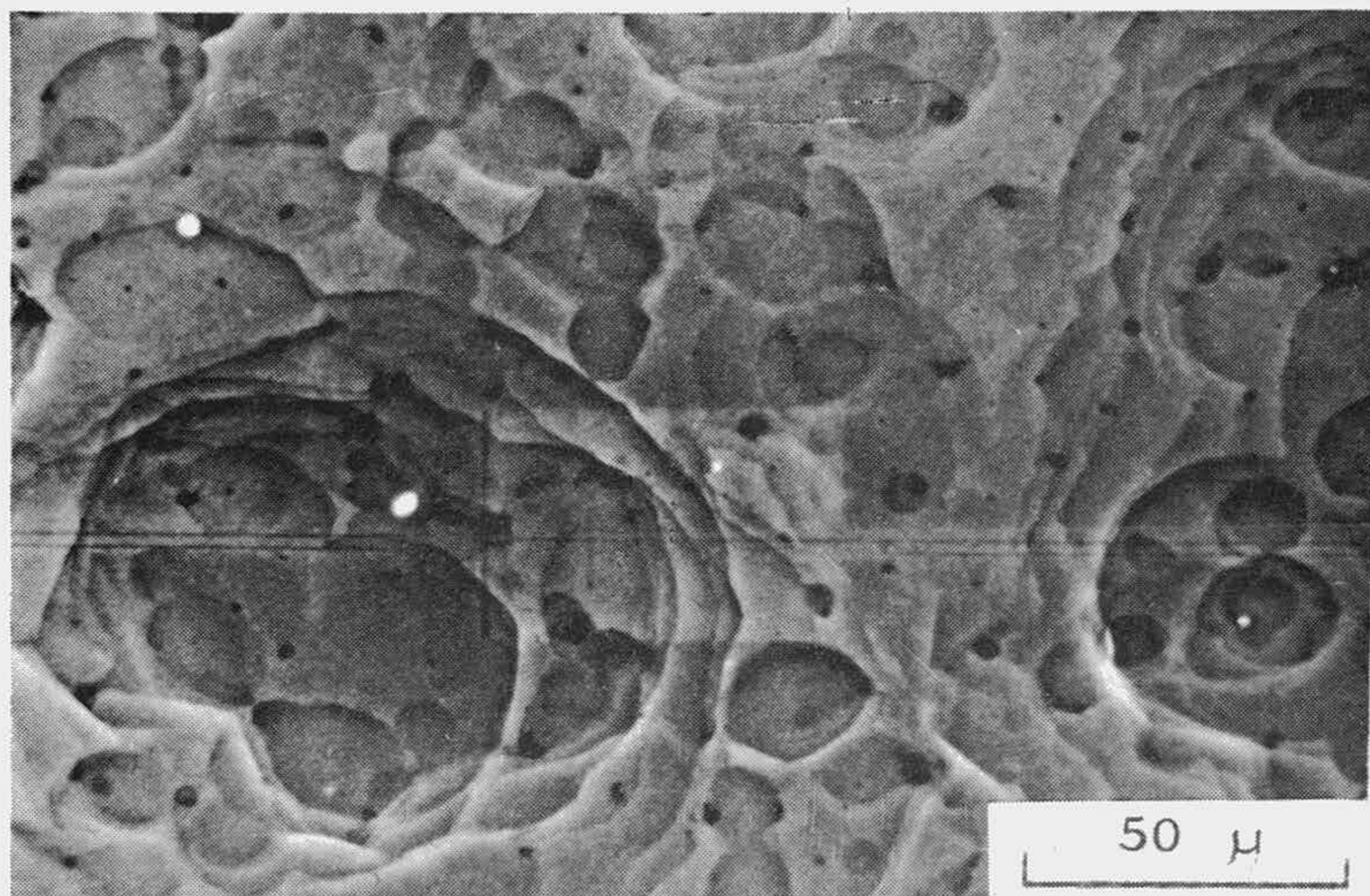
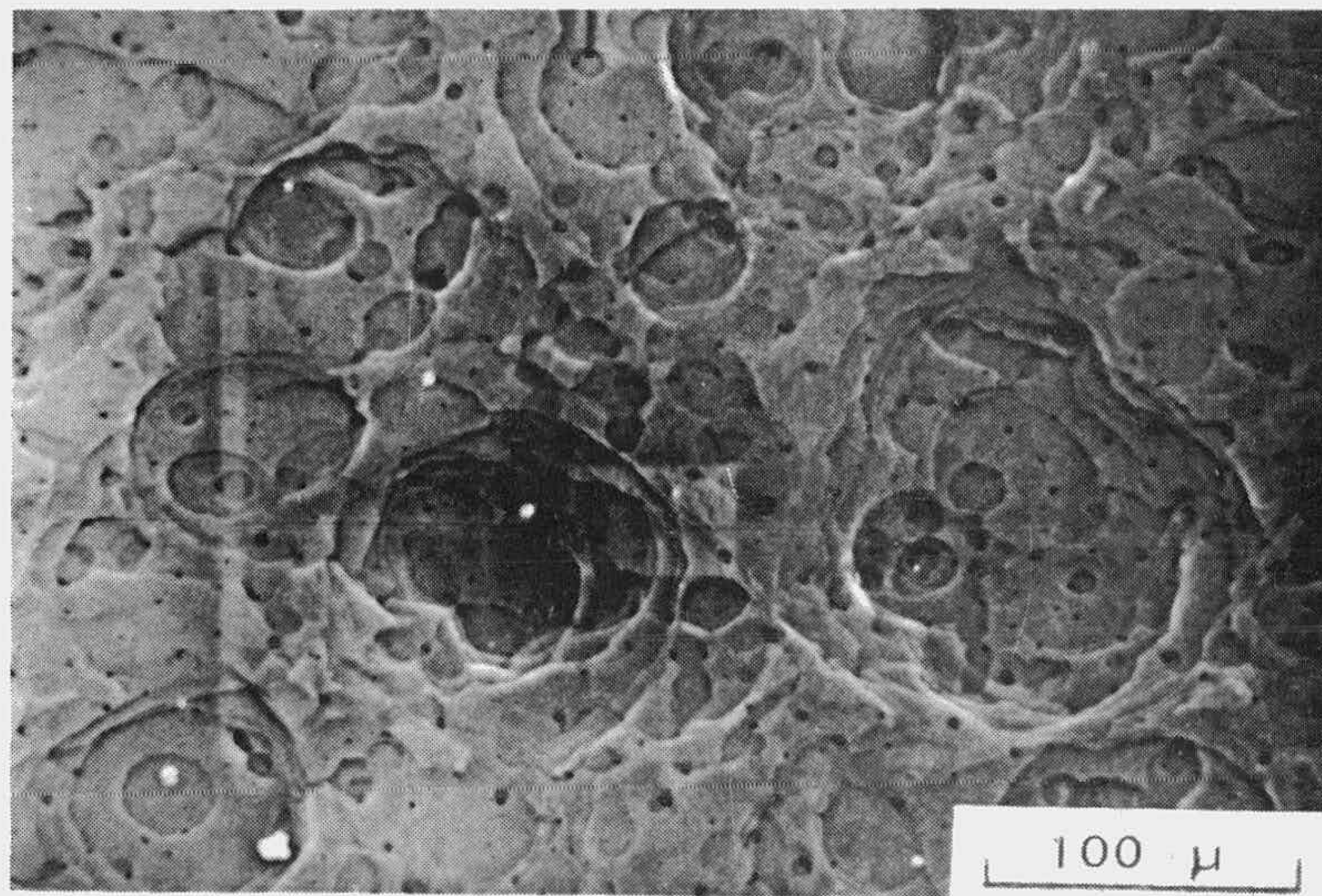


FIGURA 3. 33
SUPERFICIE BASAL DE GRAFITO ZP REACCIONADA HASTA
EL 30% DE PERDIDA DE PESO

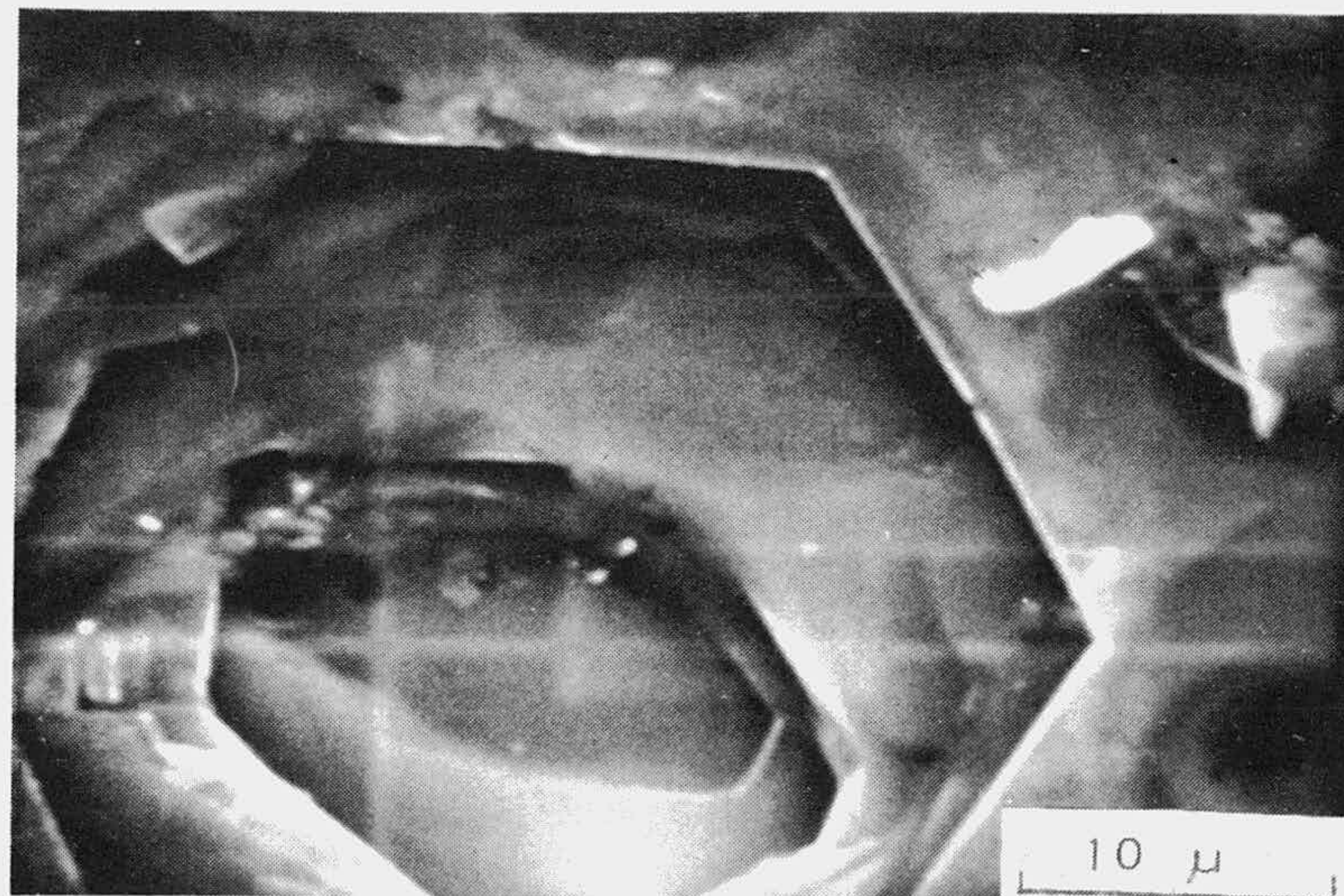
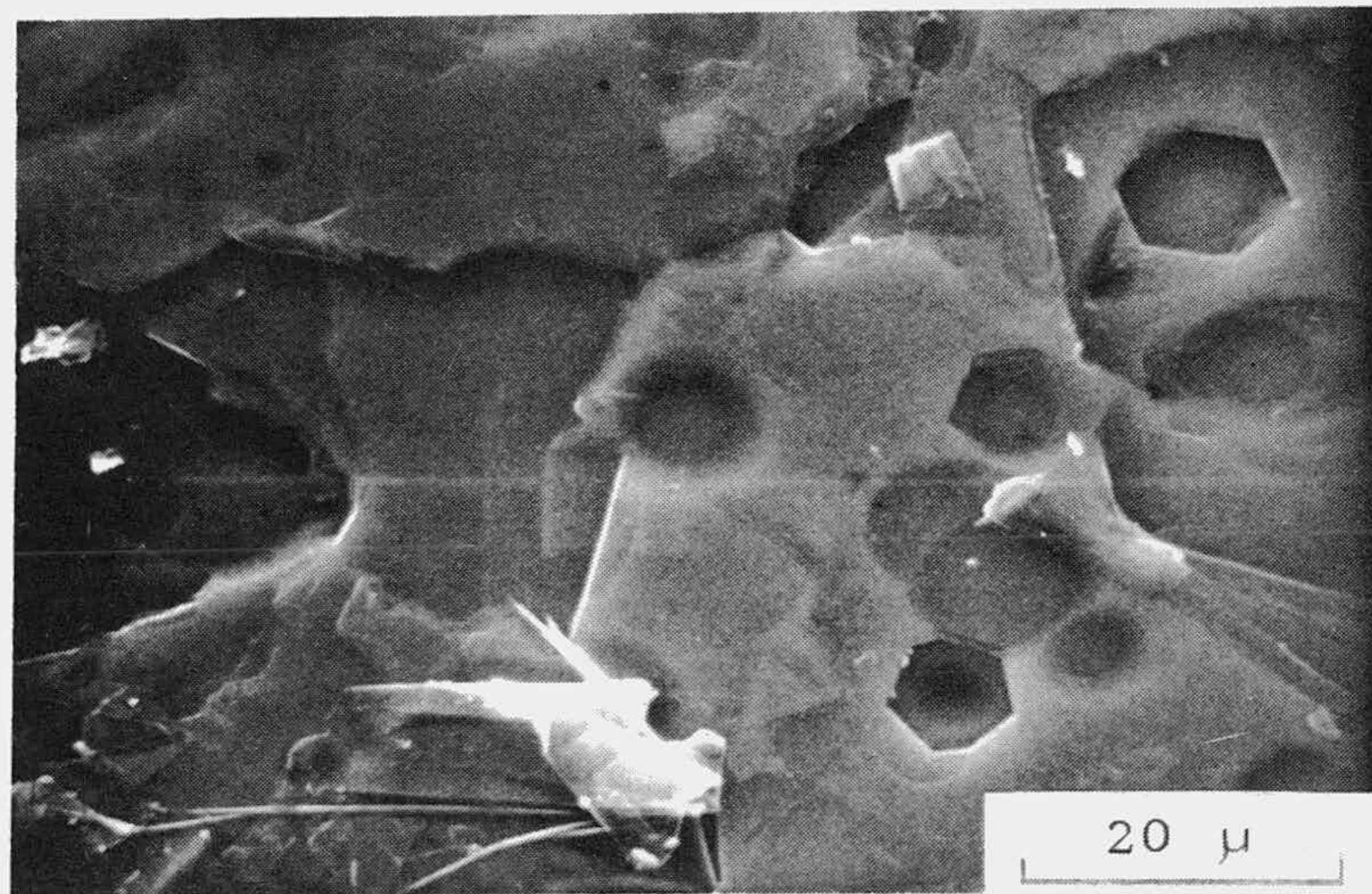
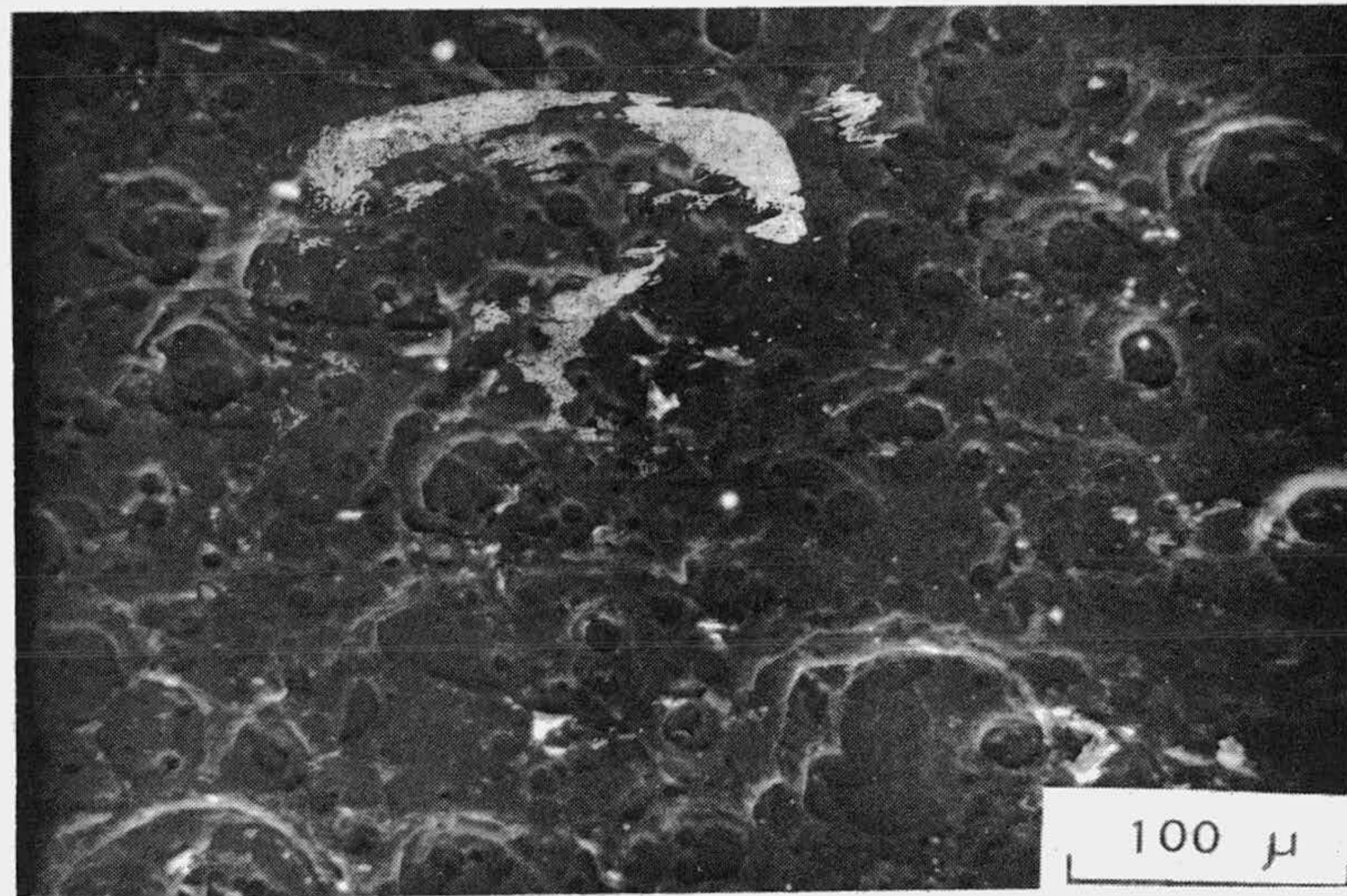


FIGURA 3. 34
SUPERFICIE BASAL DE GRAFITO GP REACCIONADO HASTA
12% DE PERDIDA DE PESO

ra 3.35 hasta el 20%, en la Figura 3.36 hasta el 30% y en la Figura 3.37 hasta un 70% (a y b), incluyendo también aquí una de grafito ZP reaccionada en las mismas condiciones (c).

Puesto que ambos materiales tienen un factor de anisotropía distinto, se ha considerado necesario el realizar un estudio en el que las muestras se reaccionan durante un mismo tiempo a una temperatura dada. Los resultados de este estudio están incluidos en las Figuras 3.38 y 3.39. En la Figura 3.38 hay microfotografías de superficies de borde de grafito ZP reaccionadas a 750 y 800°C durante cuatro horas, mientras que en la Figura 3.39 se incluyen las correspondientes al material GP reaccionadas en las mismas condiciones; en la Figura 3.40 se incluyen microfotografías de superficies basales de ambos materiales reaccionados durante 4 horas a 700, 750 y 800°C. Finalmente en la Figura 3.41 se incluyen dos microfotografías correspondientes al material GP reaccionado a 800°C durante 4 horas, en las que pueden apreciarse canales de ataque que se discutirán más adelante.

3.2.4. - Microscopía electrónica de transmisión

Esta técnica fue utilizada la última de todas puesto que implicaba la destrucción de la muestra para la preparación aquella que había de utilizarse en transmisión. Ya se explicó mediante la Figura 2.6 el procedimiento seguido para la preparación de estas muestras.

Los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión, están expuestos en las Figuras 3.42 a 3.45. La Figura 3.42 corresponde a secciones relativamente transparentes de grafito ZP reaccionado a 700°C durante 150 minutos, mientras que en la Figu-

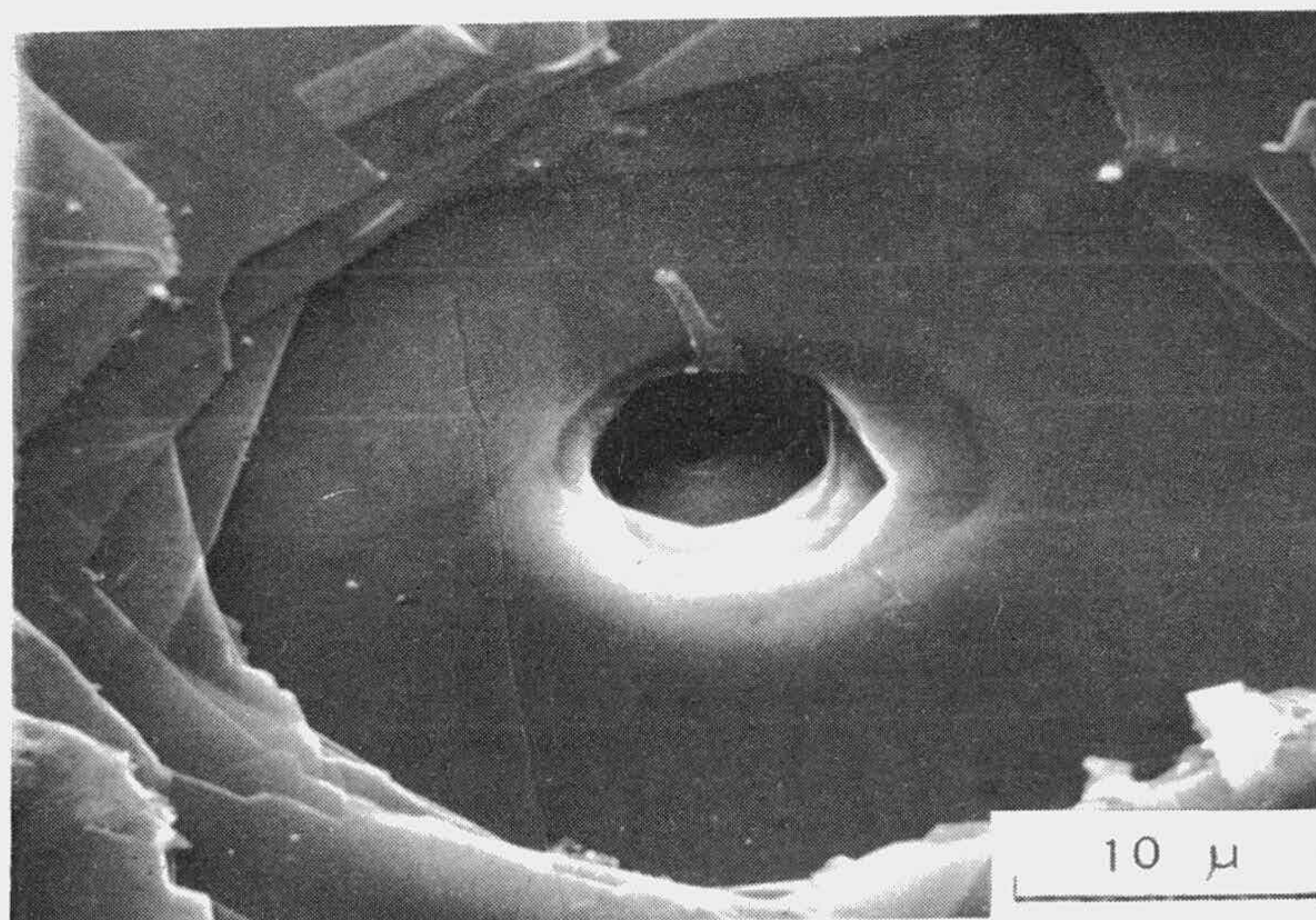
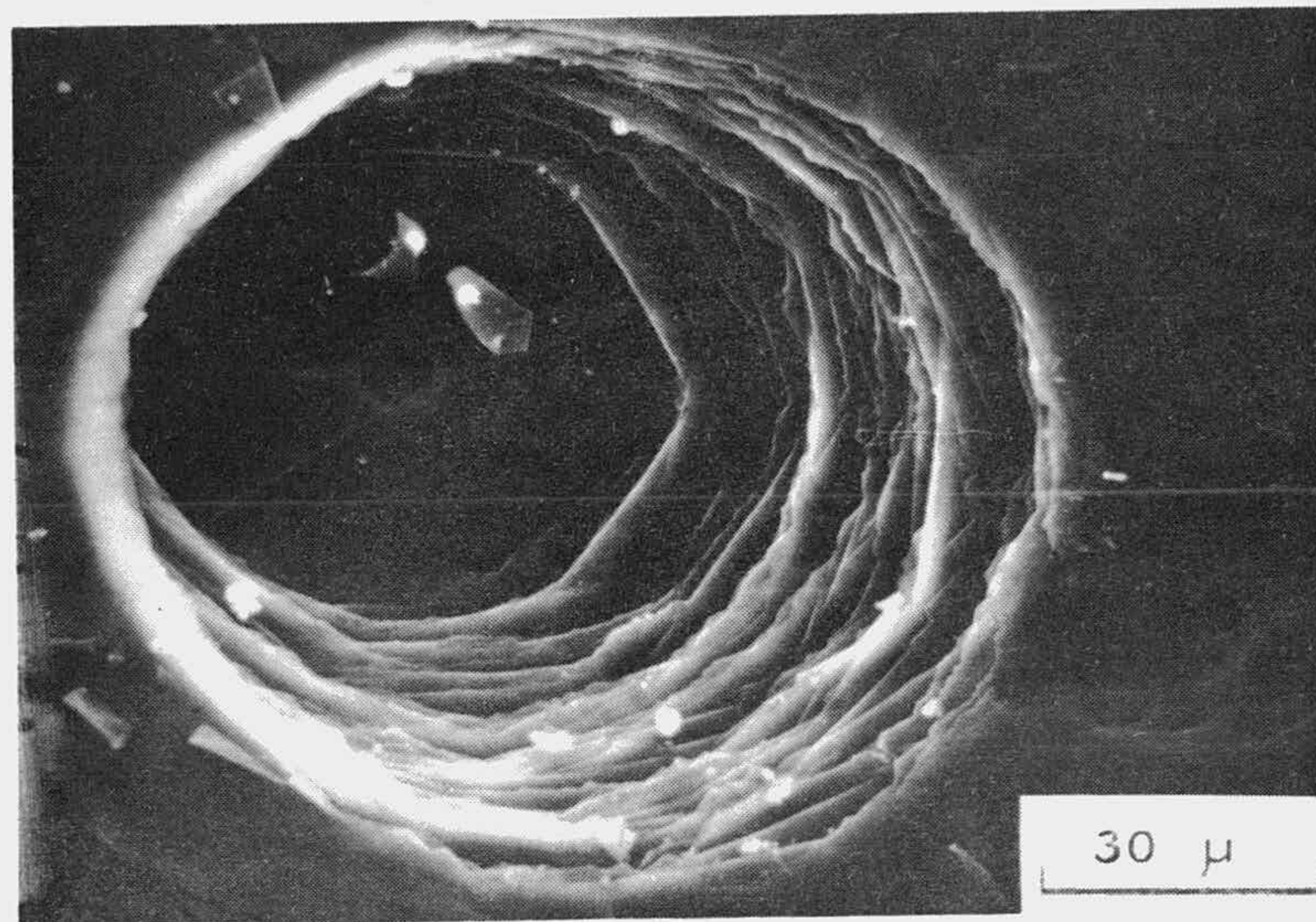
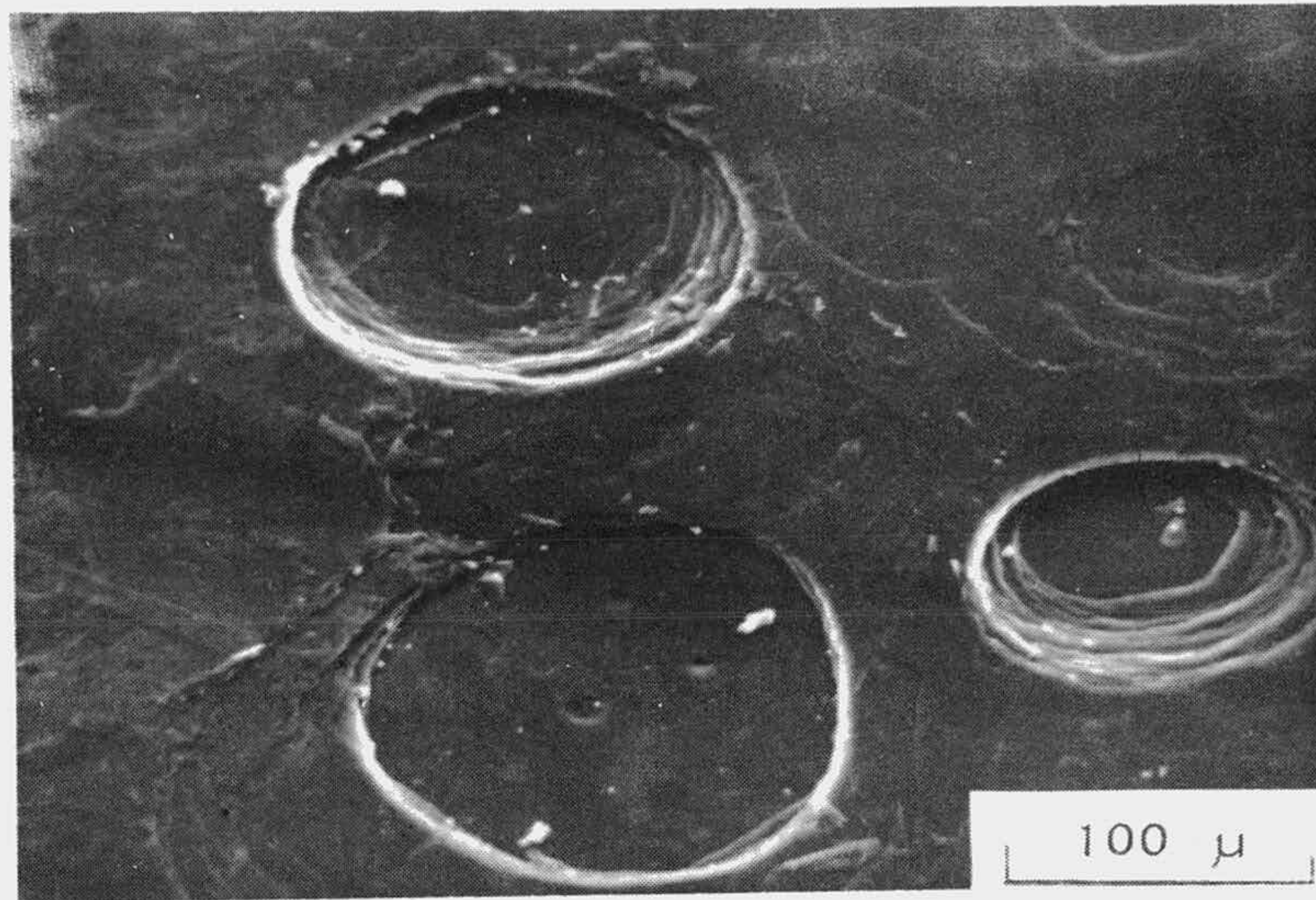


FIGURA 3.35
SUPERFICIE BASAL DE GRAFITO GP REACCIONADO HASTA
EL 20% DE PERDIDA DE PESO

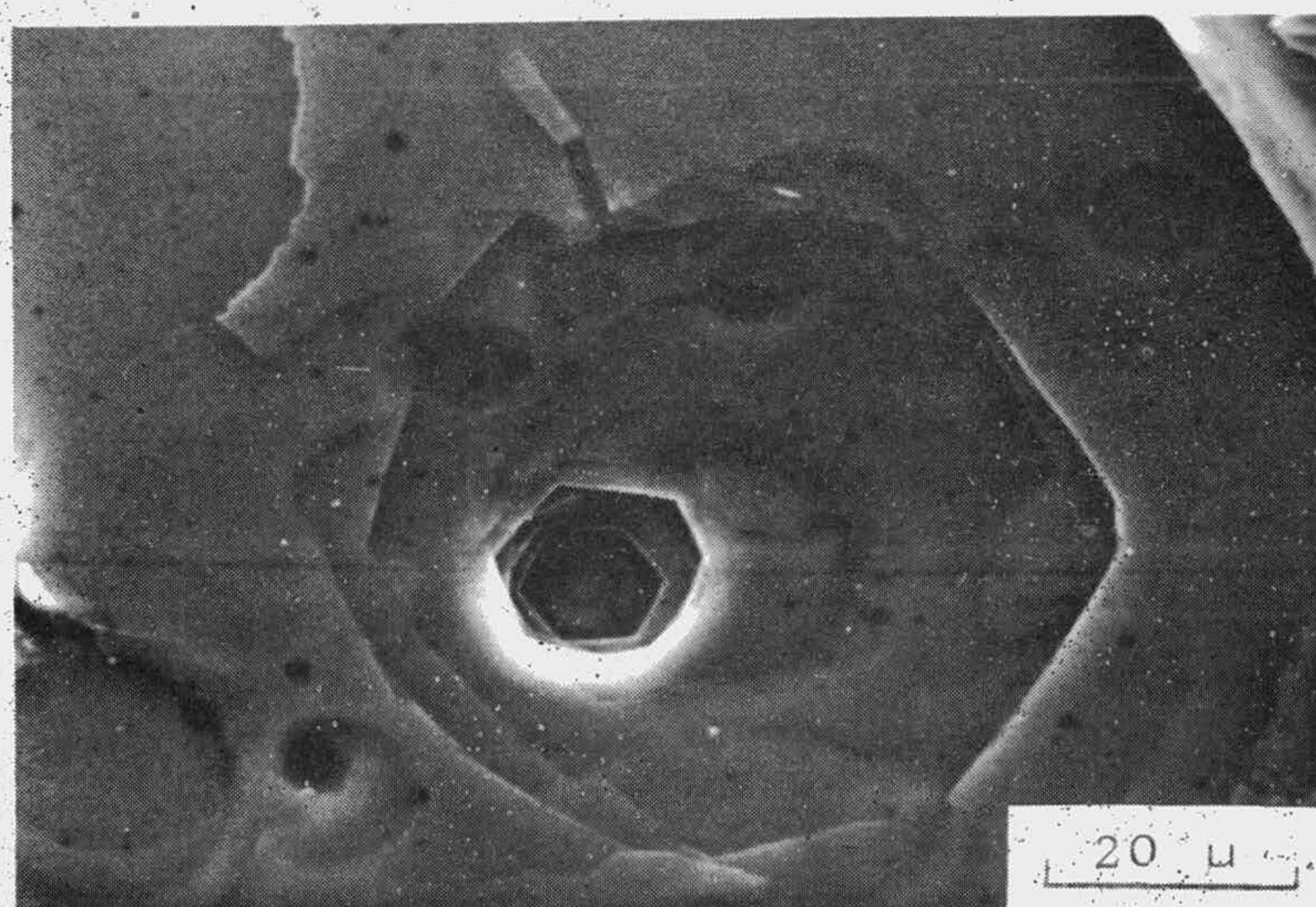
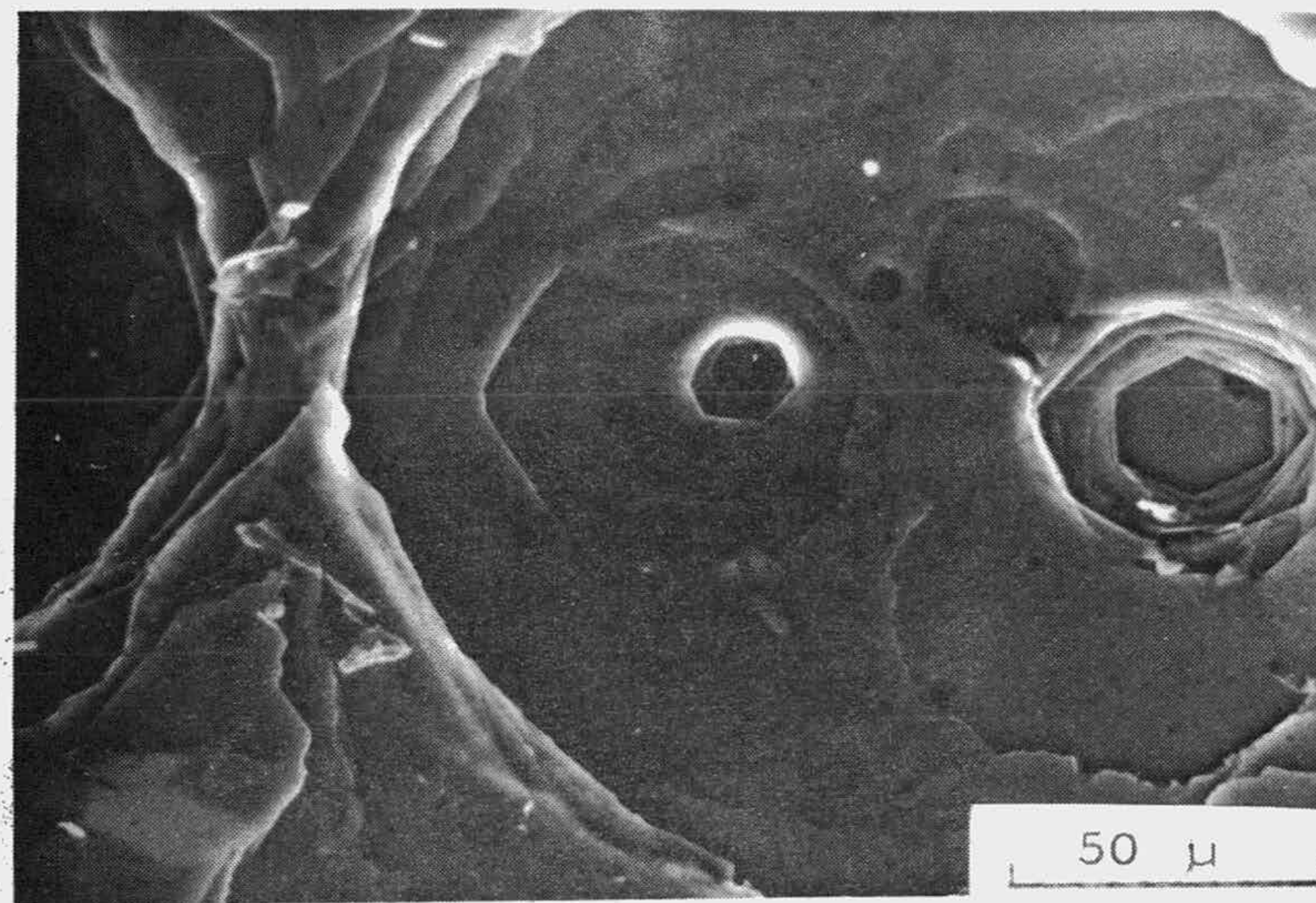
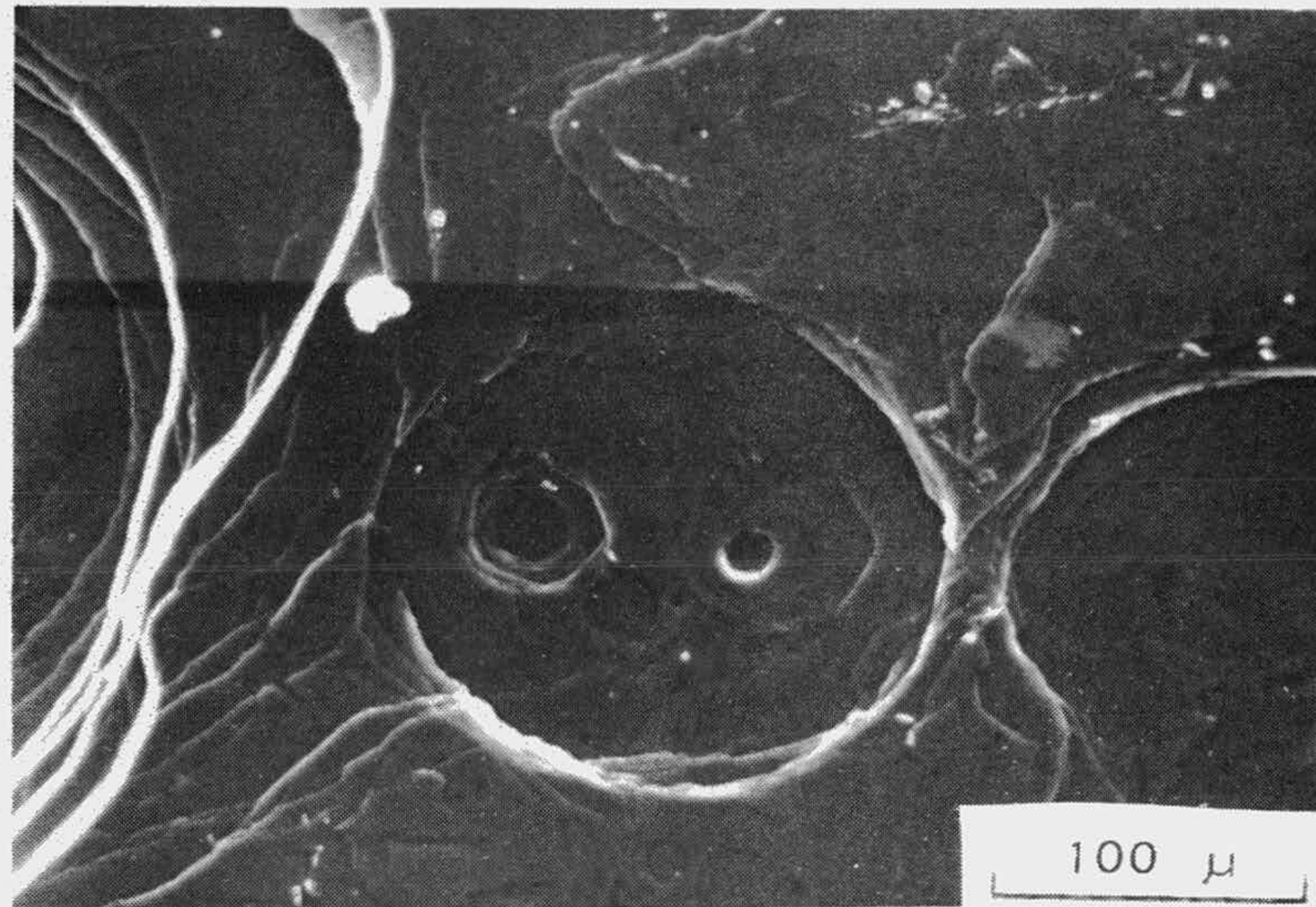


FIGURA 3.36

SUPERFICIE BASAL DE GRAFITO GP REACCIONADA HASTA EL 30% DE PERDIDA DE PESO

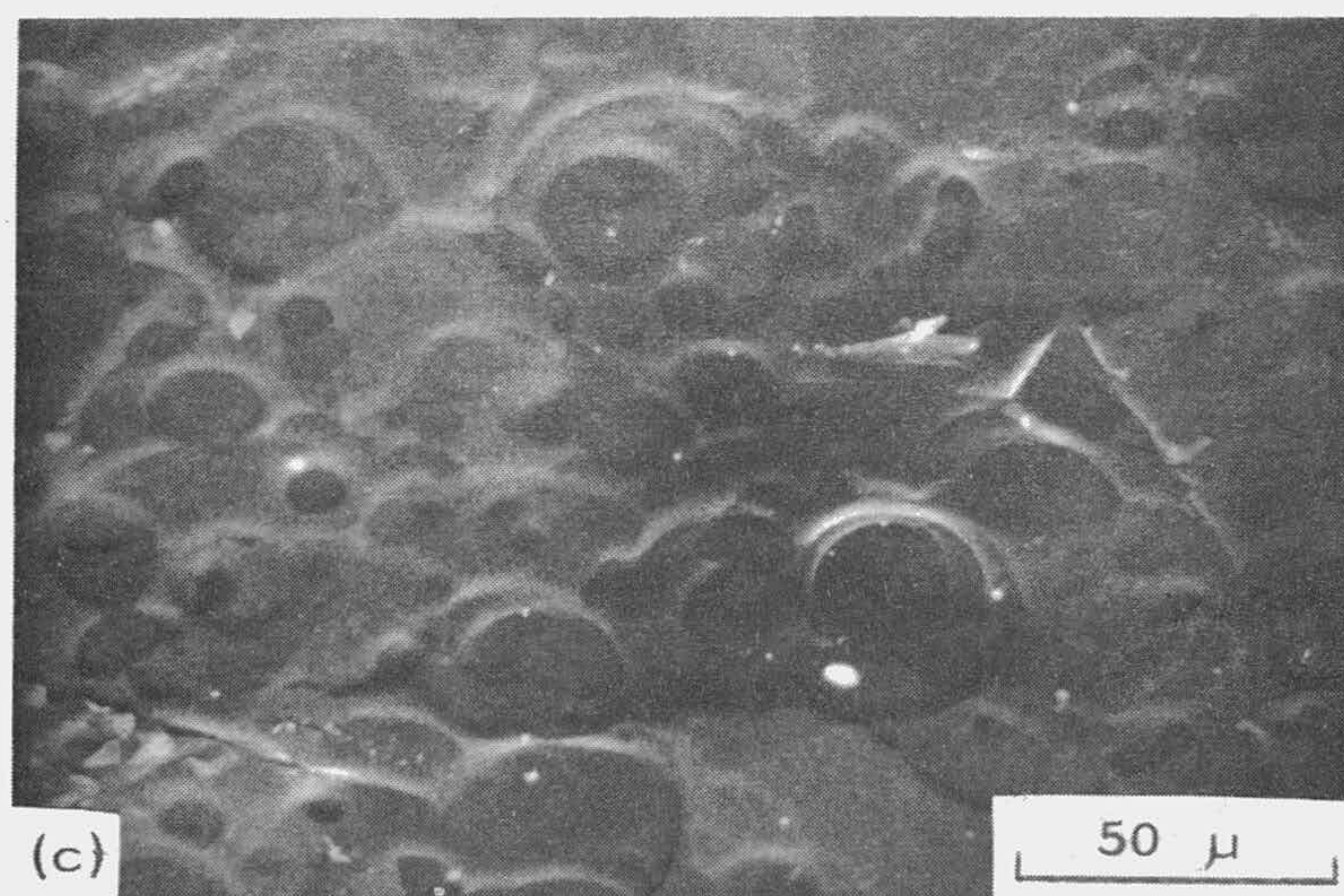
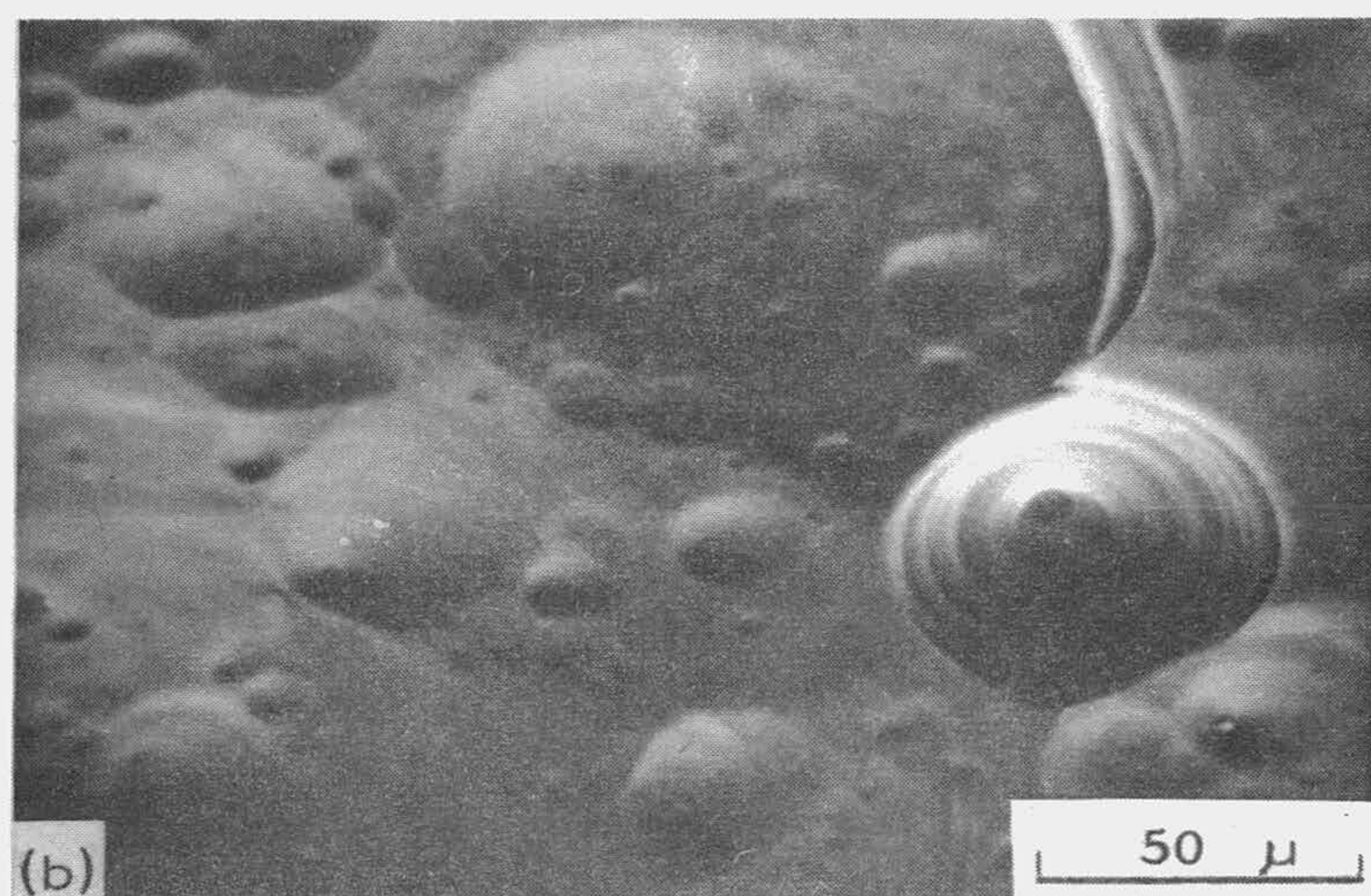
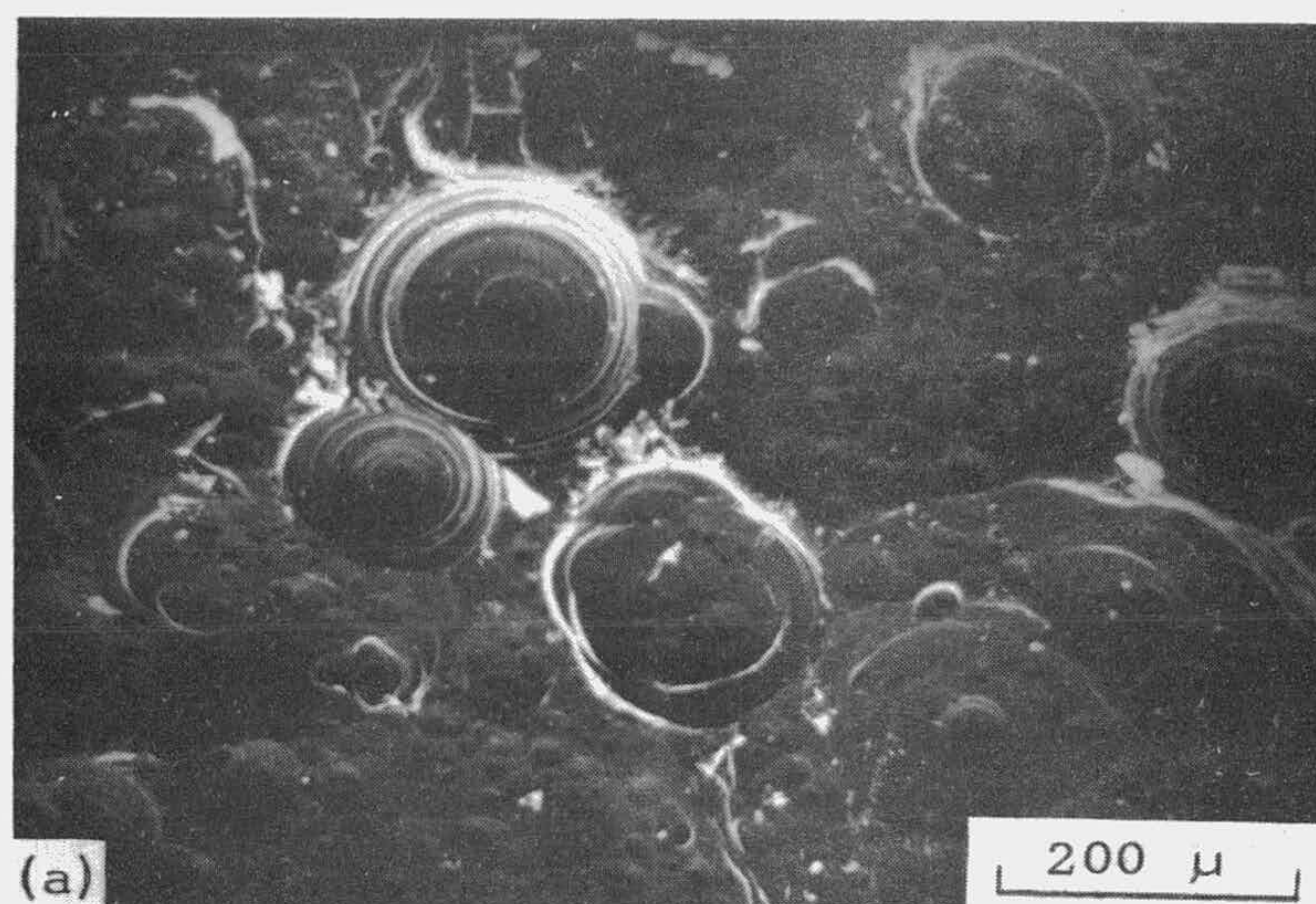


FIGURA 3. 37

- (a) y (b): SUPERFICIE BASAL DE GRAFITO GP REACCIONADO HASTA EL 70% DE PERDIDA DE PESO.
(c) : SUPERFICIE BASAL DE GRAFITO ZP REACCIONADO AL 70% DE PERDIDA DE PESO.

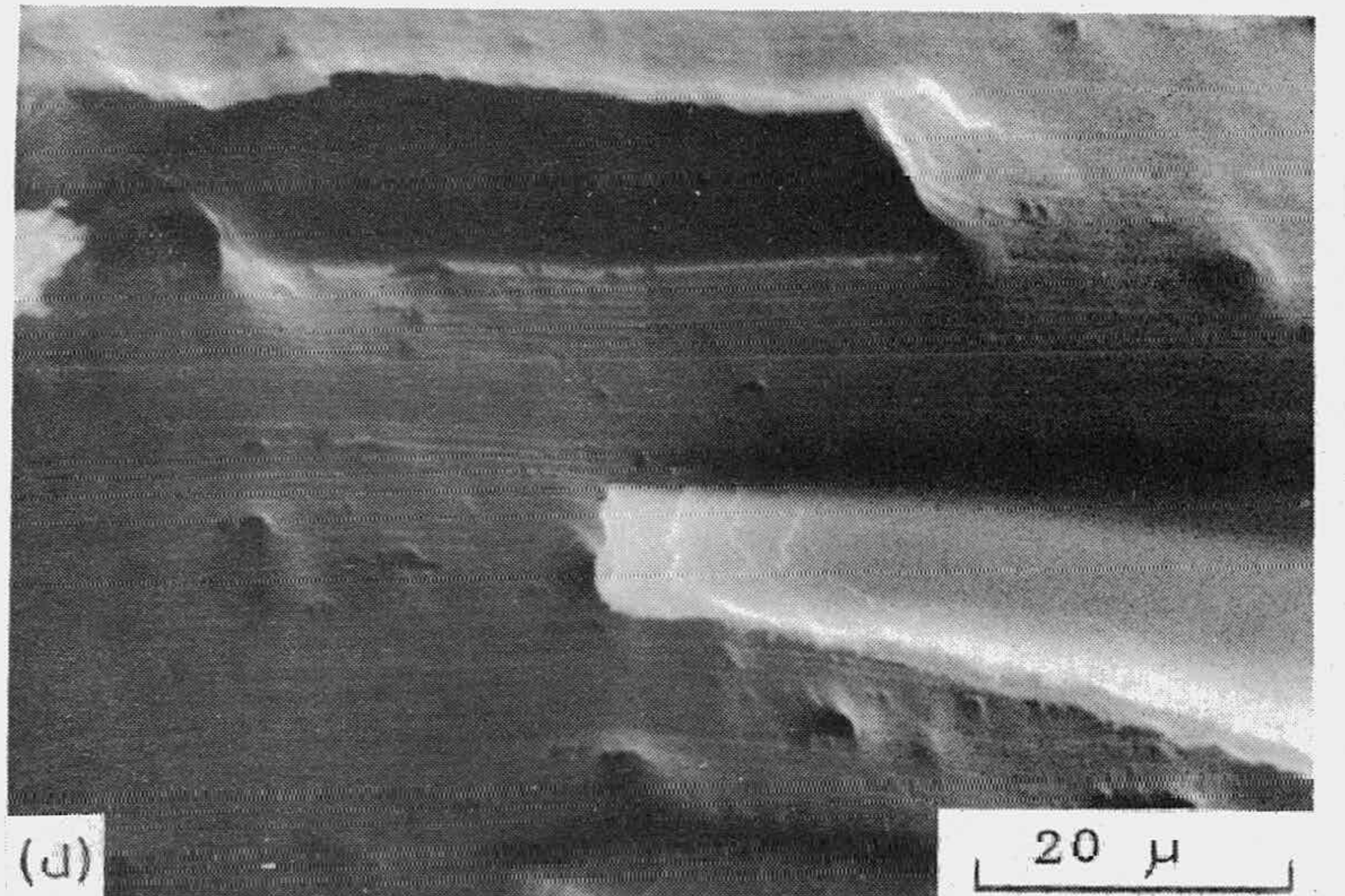
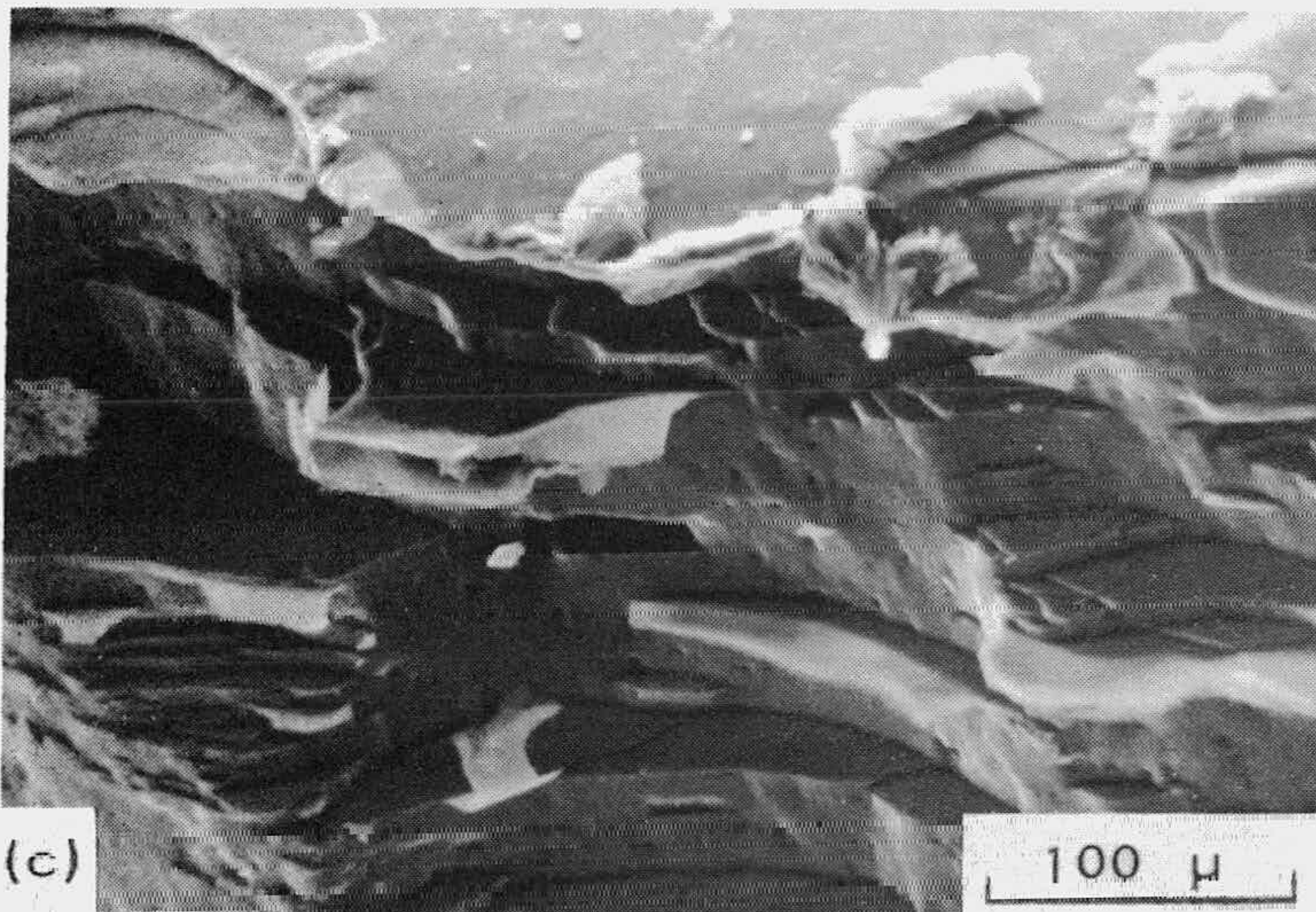
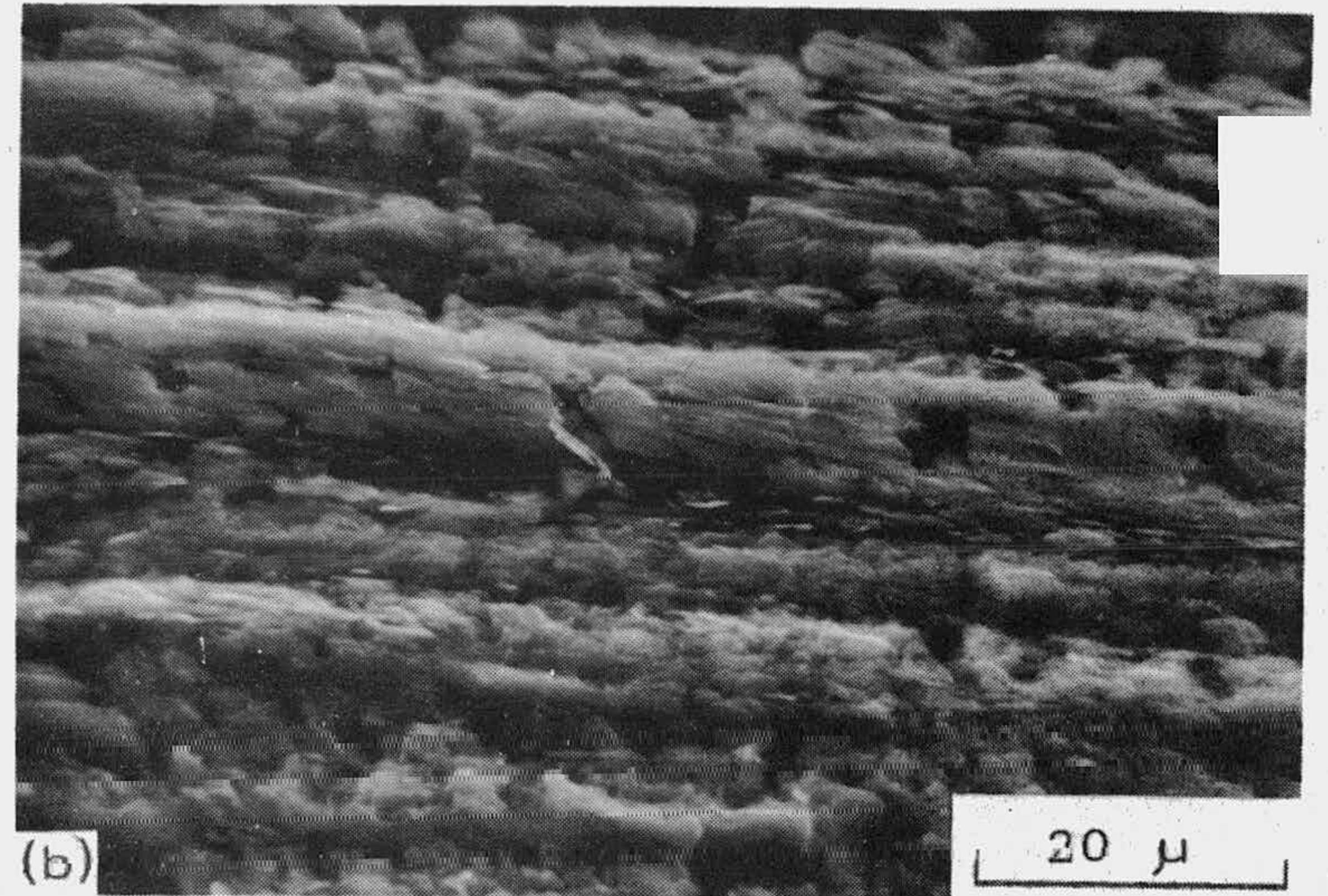
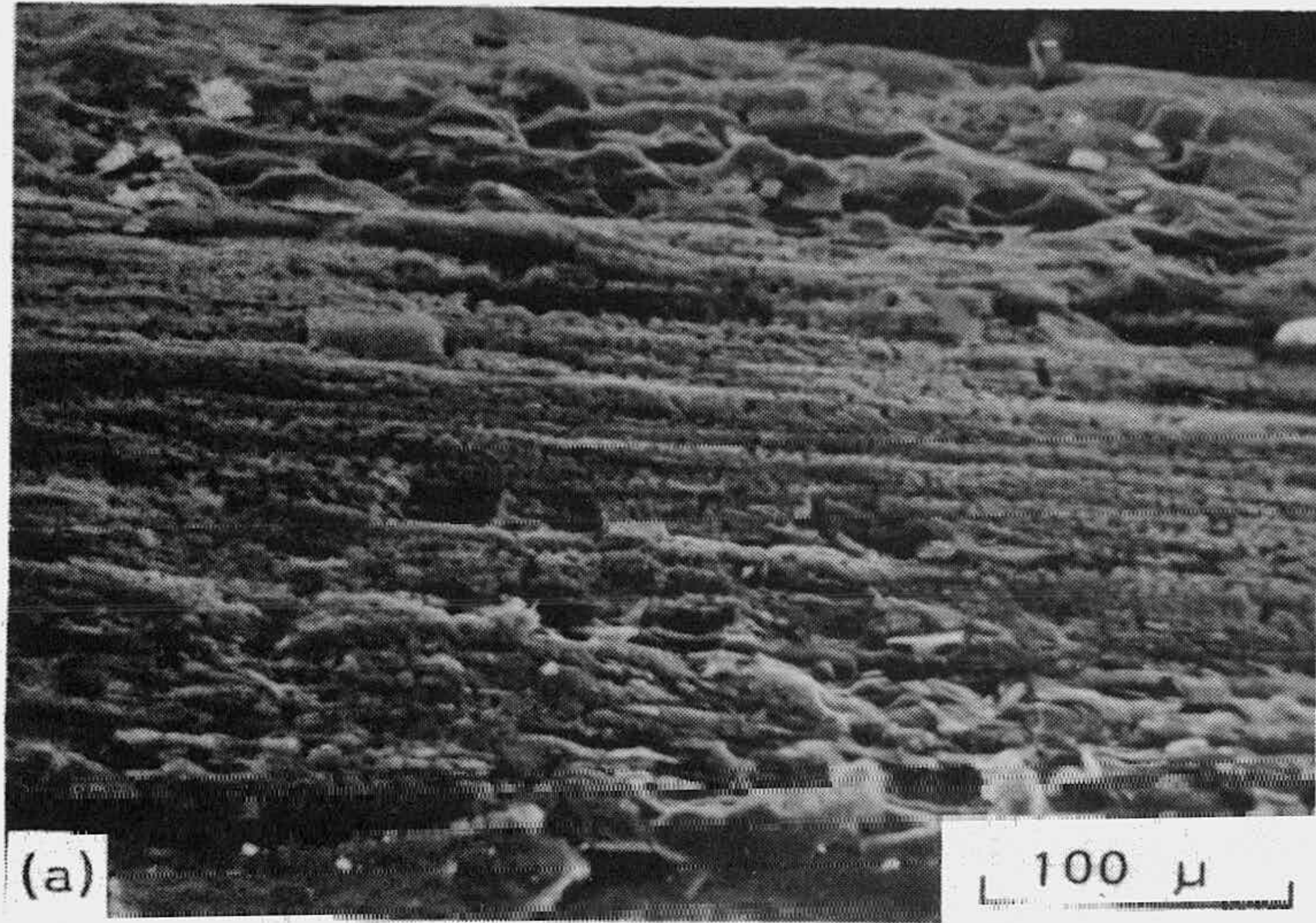


FIGURA 3. 38

SUPERFICIE DE BORDE DE GRAFITO ZP REACCIONADO:
(a) y (b): a 750°C y 4 HORAS;
(c) y (d): a 800°C y 4 HORAS.

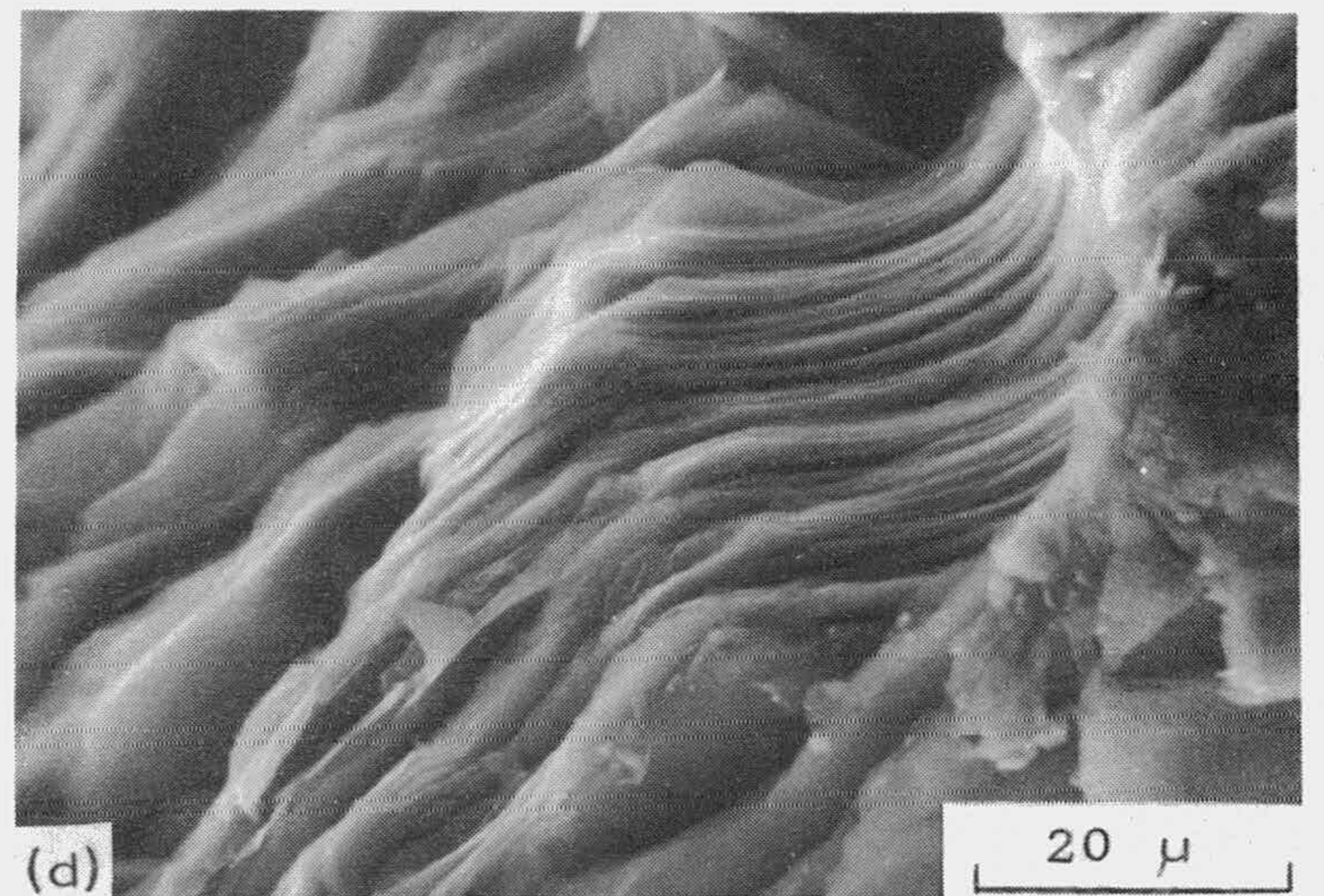
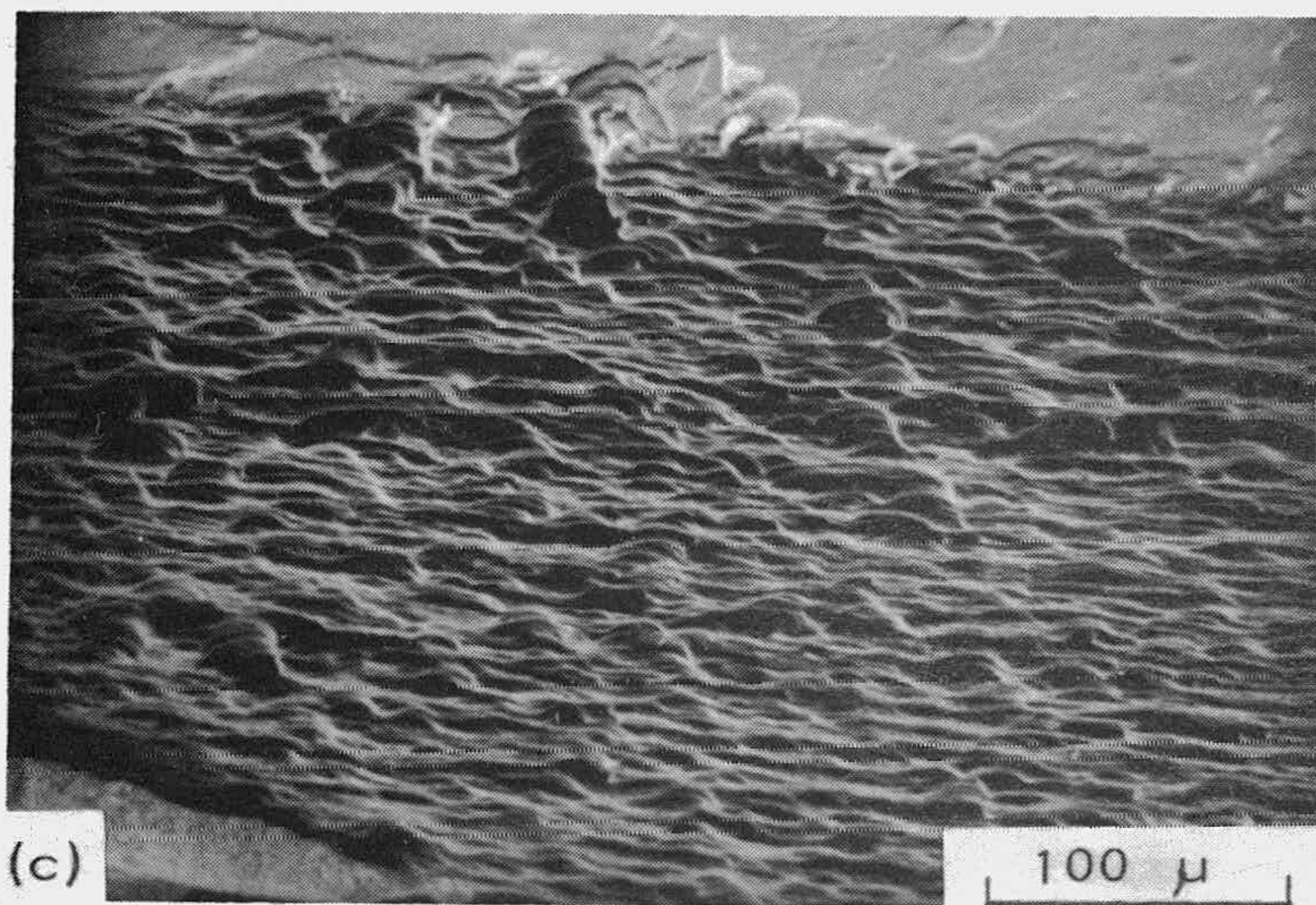
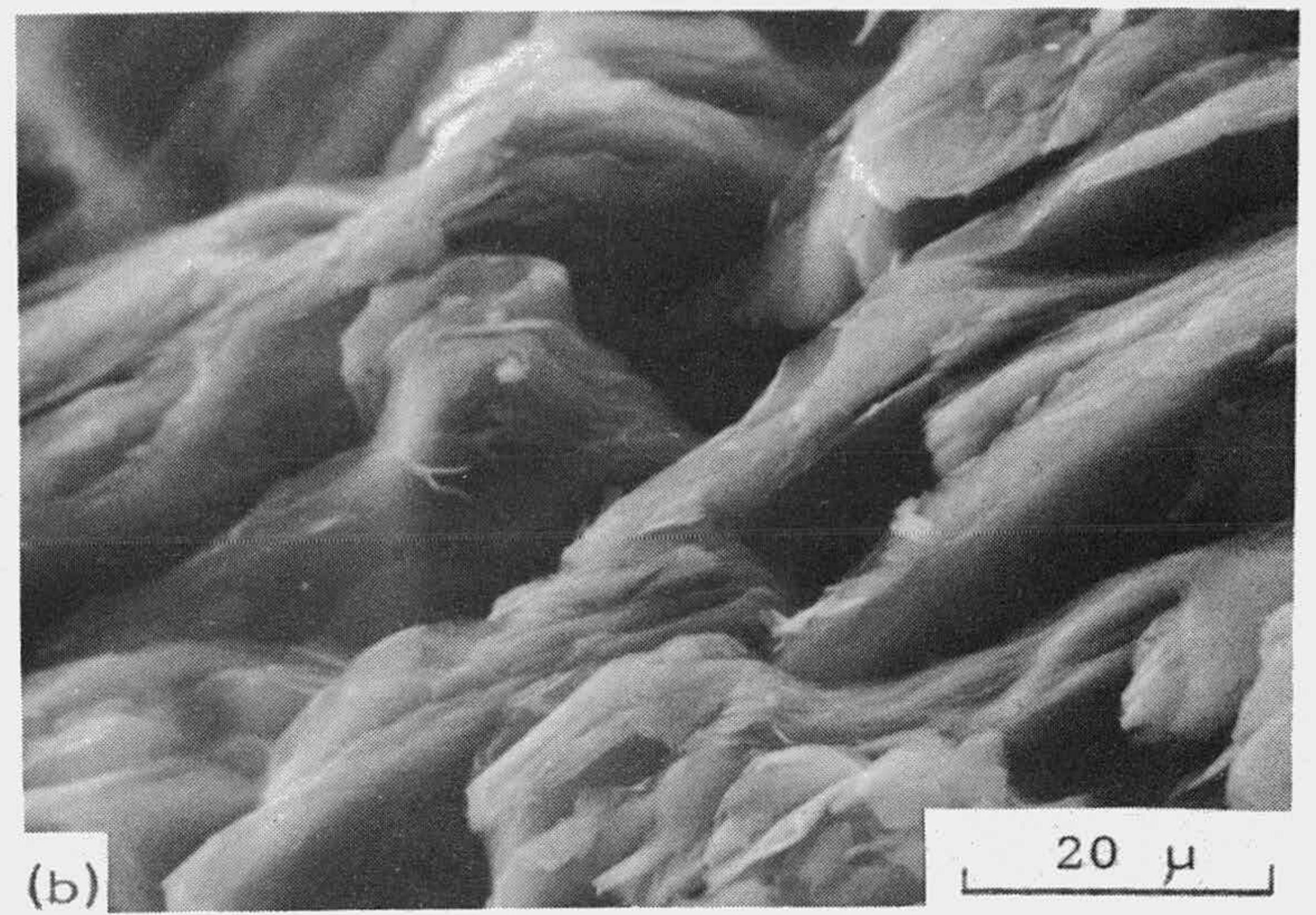
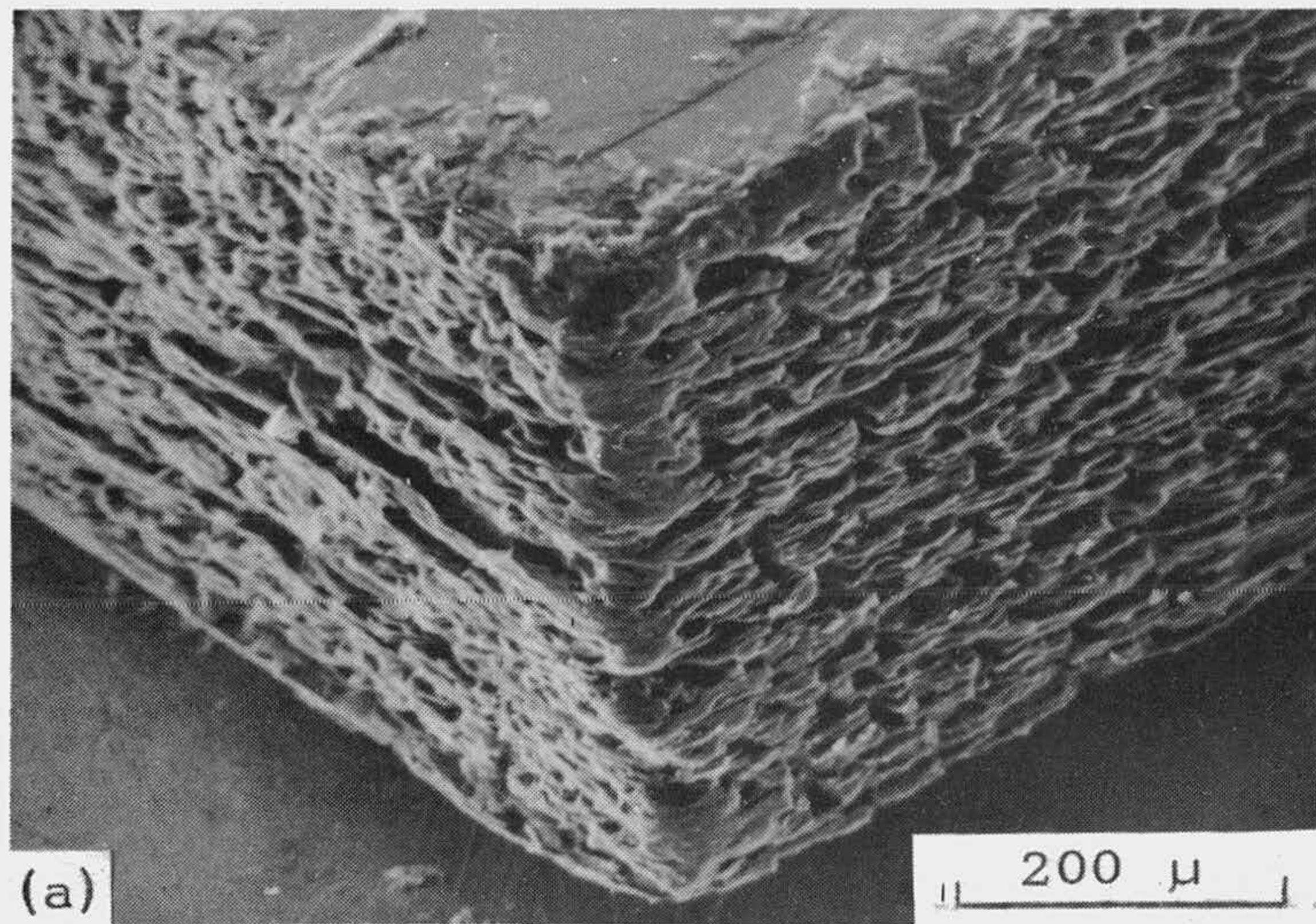


FIGURA 3.39

SUPERFICIE DE BORDE DE GRAFITO GP REACCIONADO A:
(a) y (b): a 750°C y 4 HORAS;
(c) y (d): a 800°C y 4 HORAS.

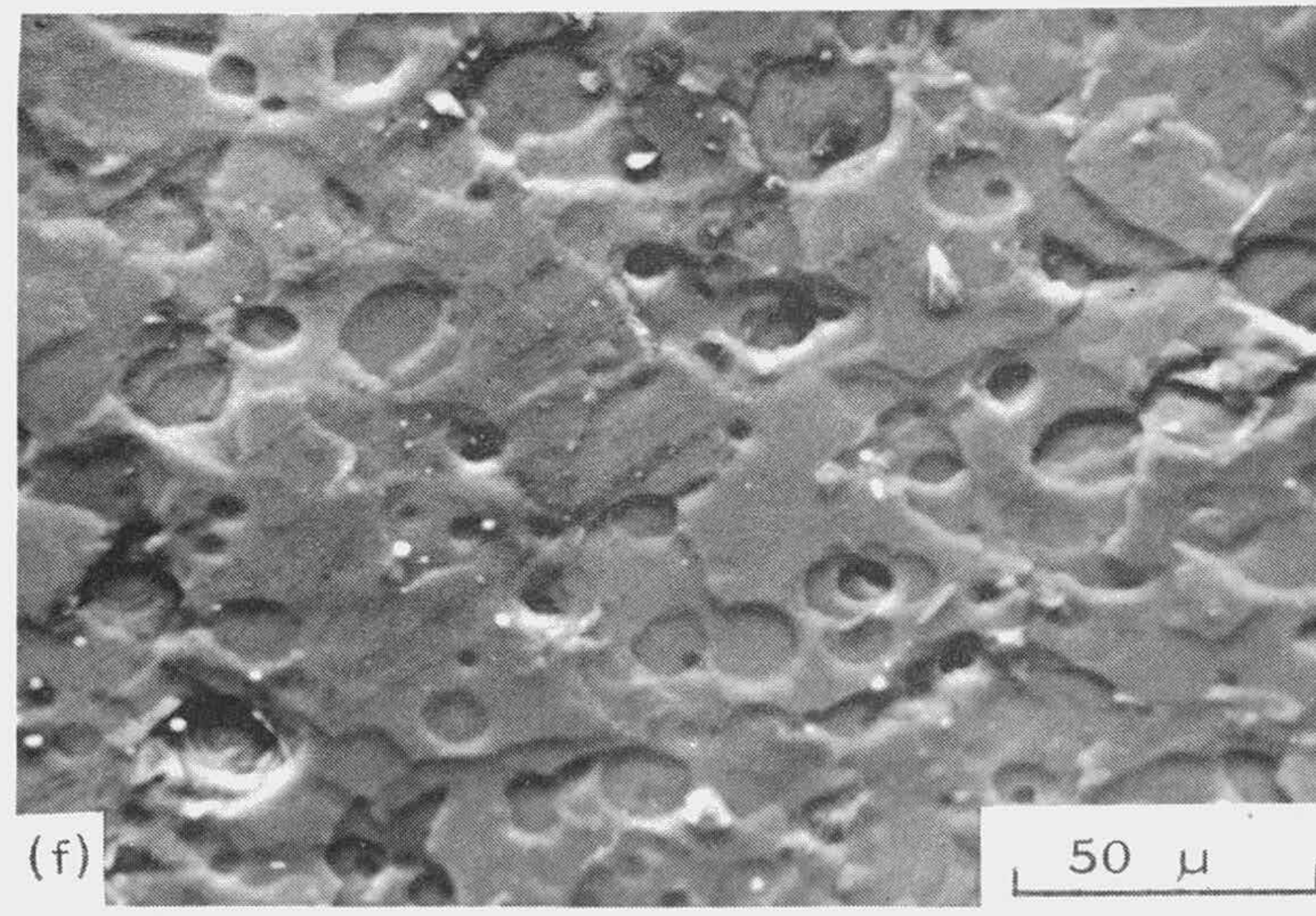
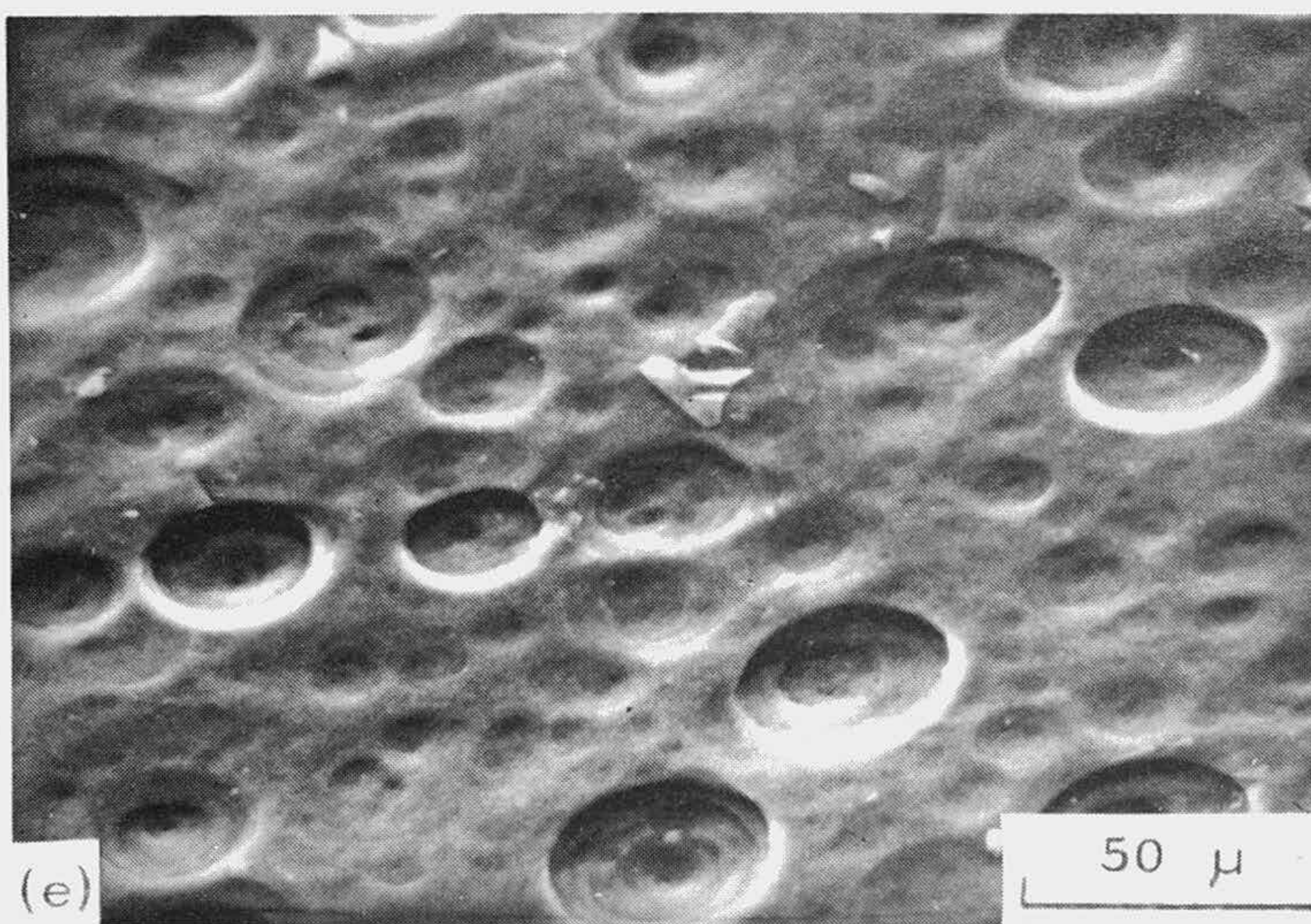
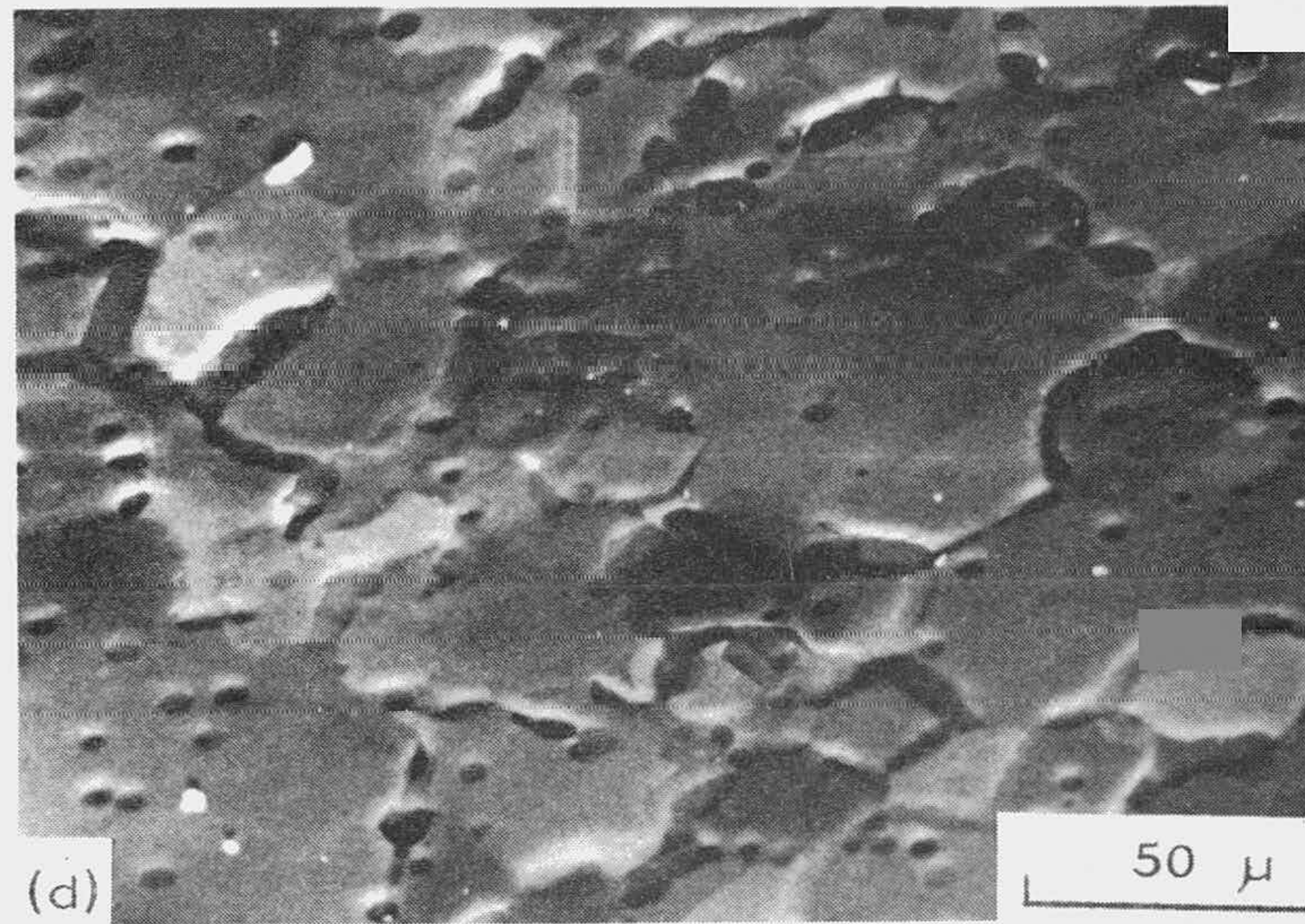
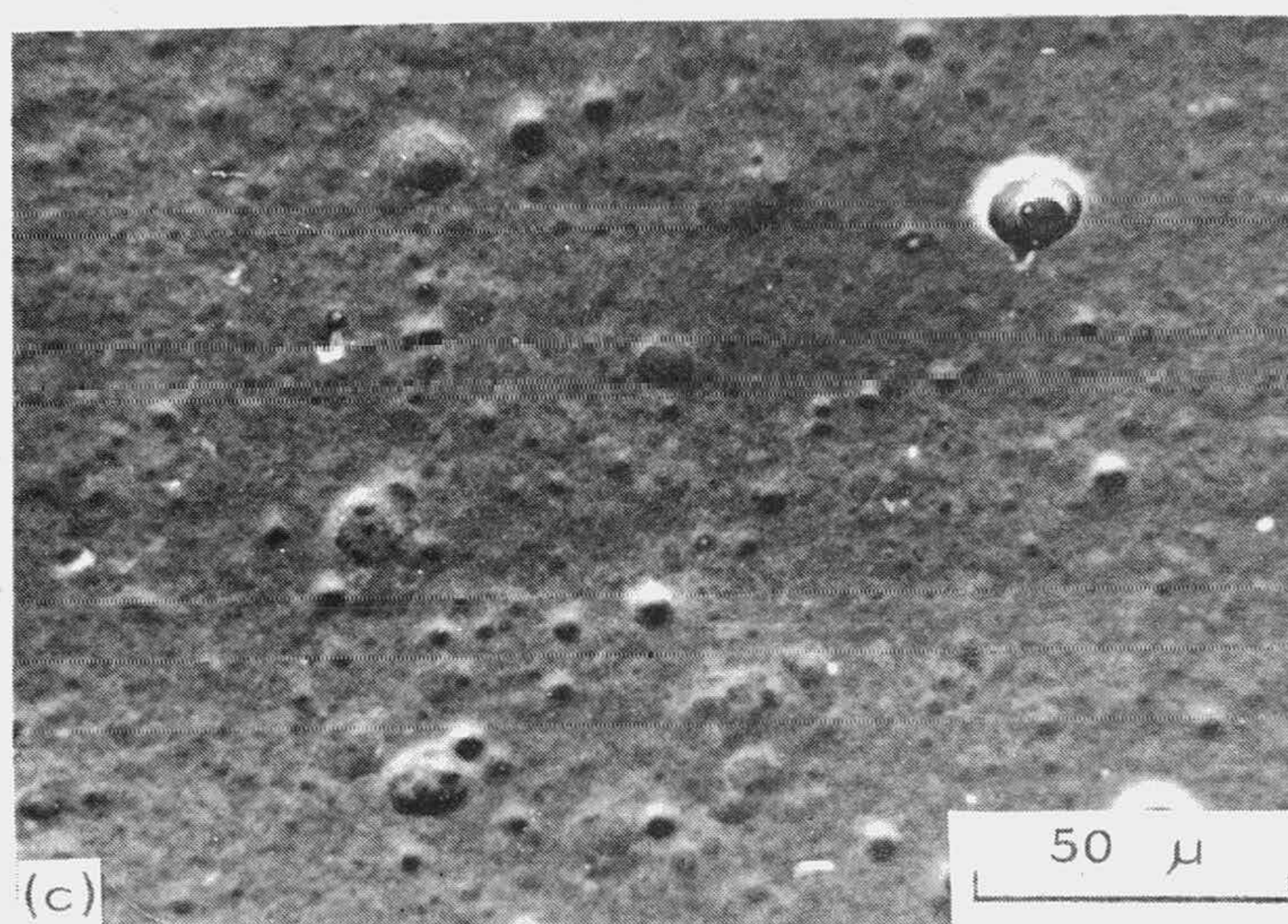
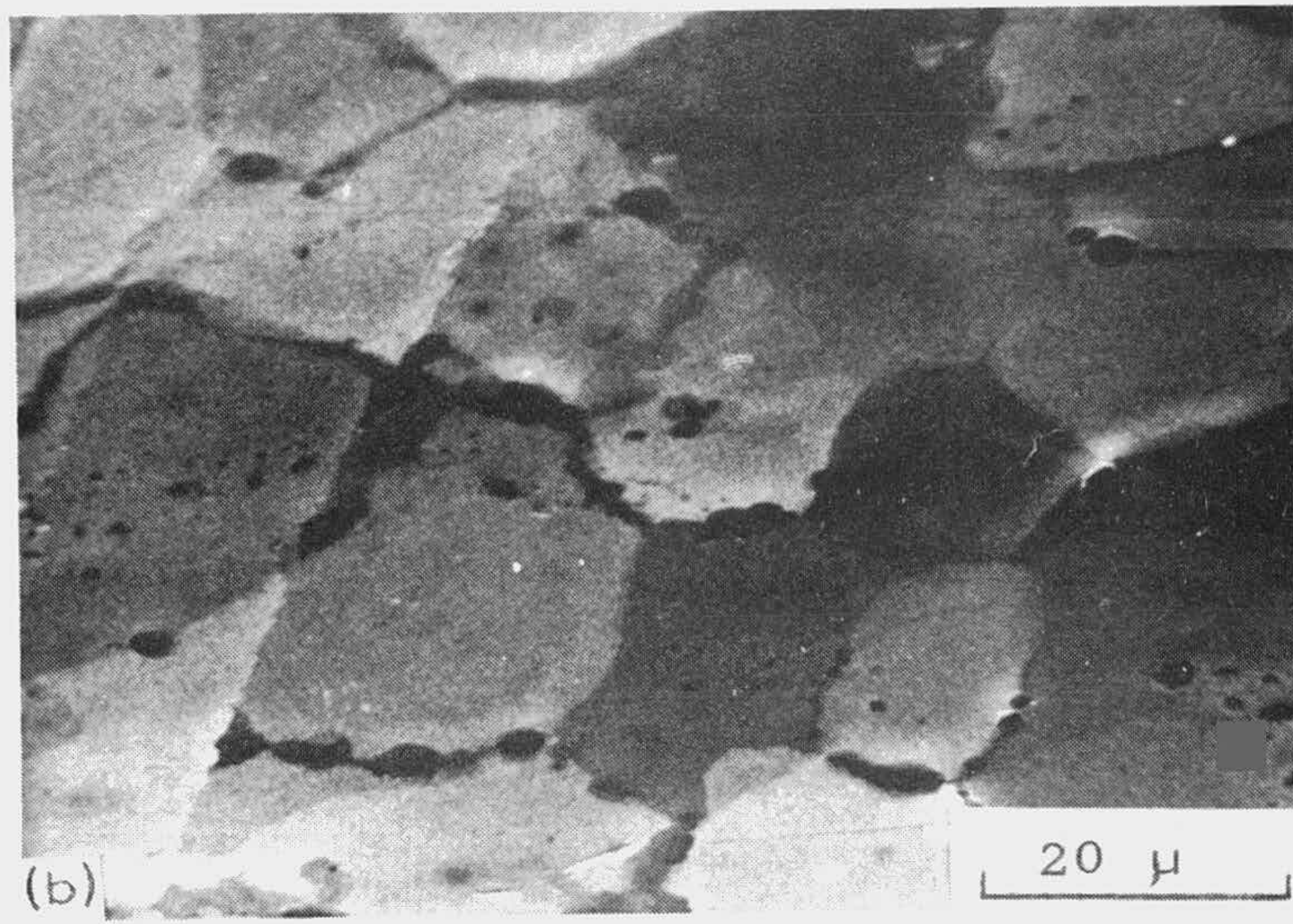
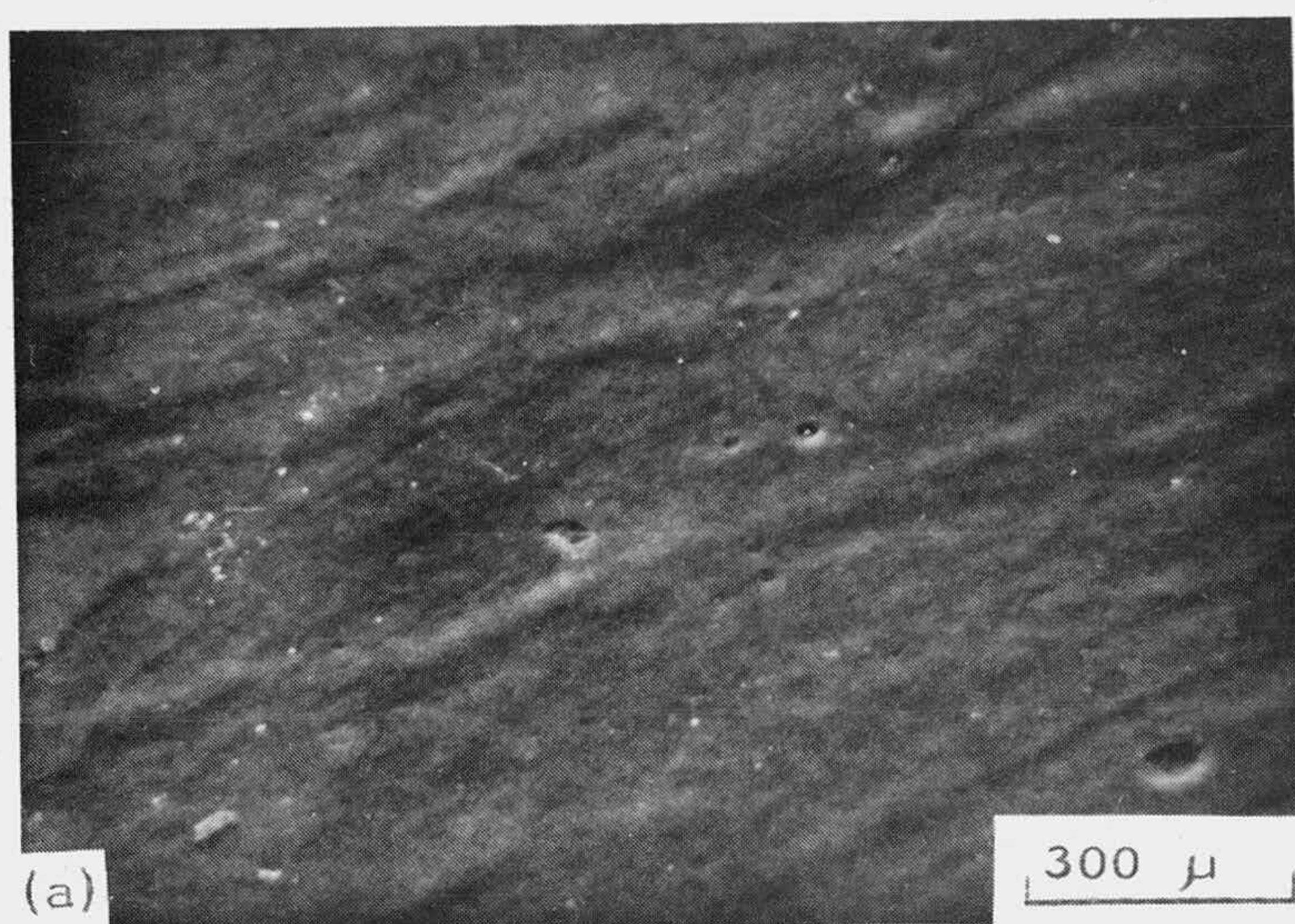


FIGURA 3.40

SUPERFICIE BASAL DE: (a) GRAFITO GP REACCIONADO A 700°C y 4 HORAS
(b) GRAFITO ZP REACCIONADO A 700°C y 4 HORAS
(c) GRAFITO GP REACCIONADO A 750°C y 4 HORAS
(d) GRAFITO ZP REACCIONADO A 750°C y 4 HORAS
(e) GRAFITO GP REACCIONADO A 800°C y 4 HORAS
(f) GRAFITO ZP REACCIONADO A 800°C y 4 HORAS

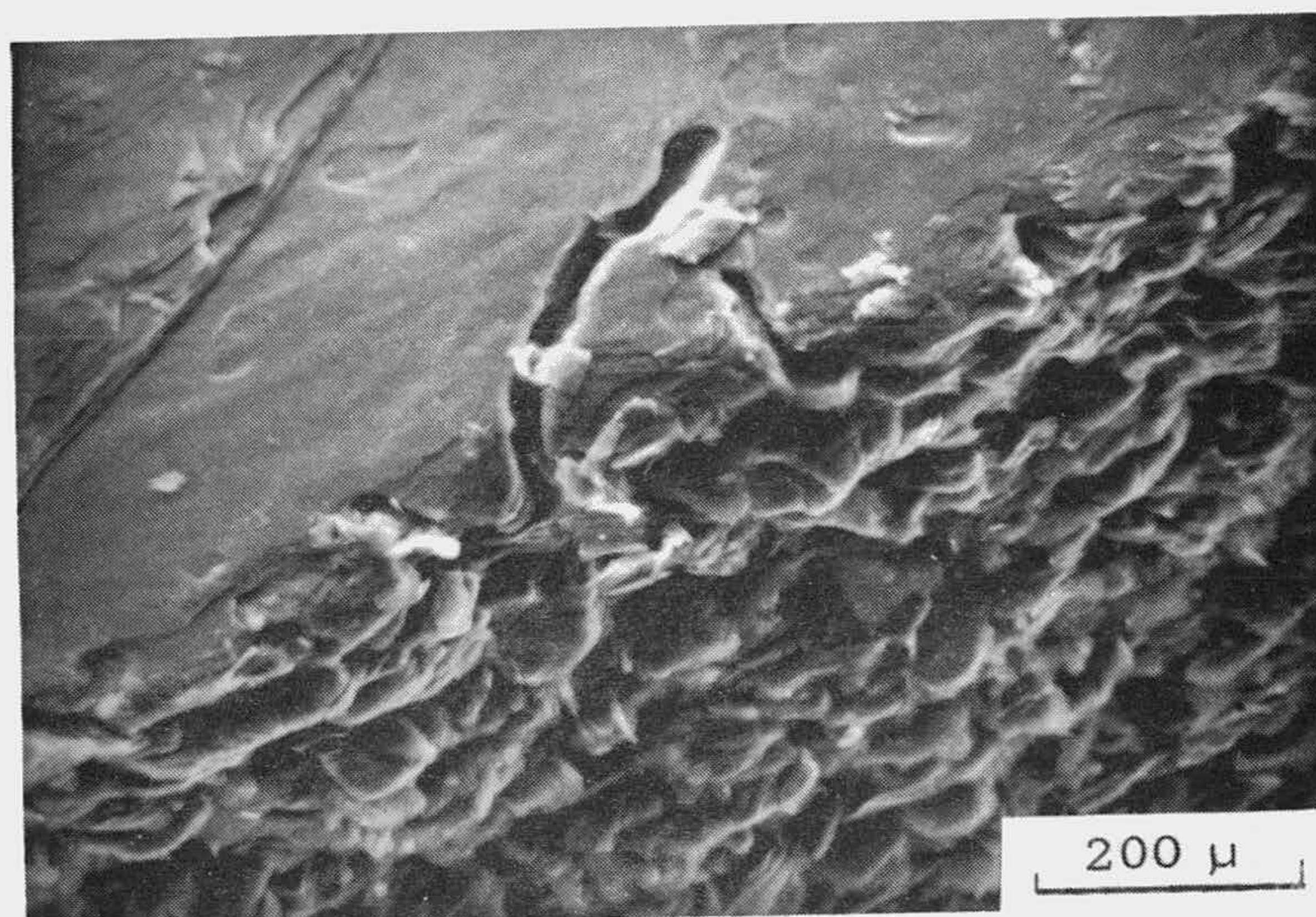
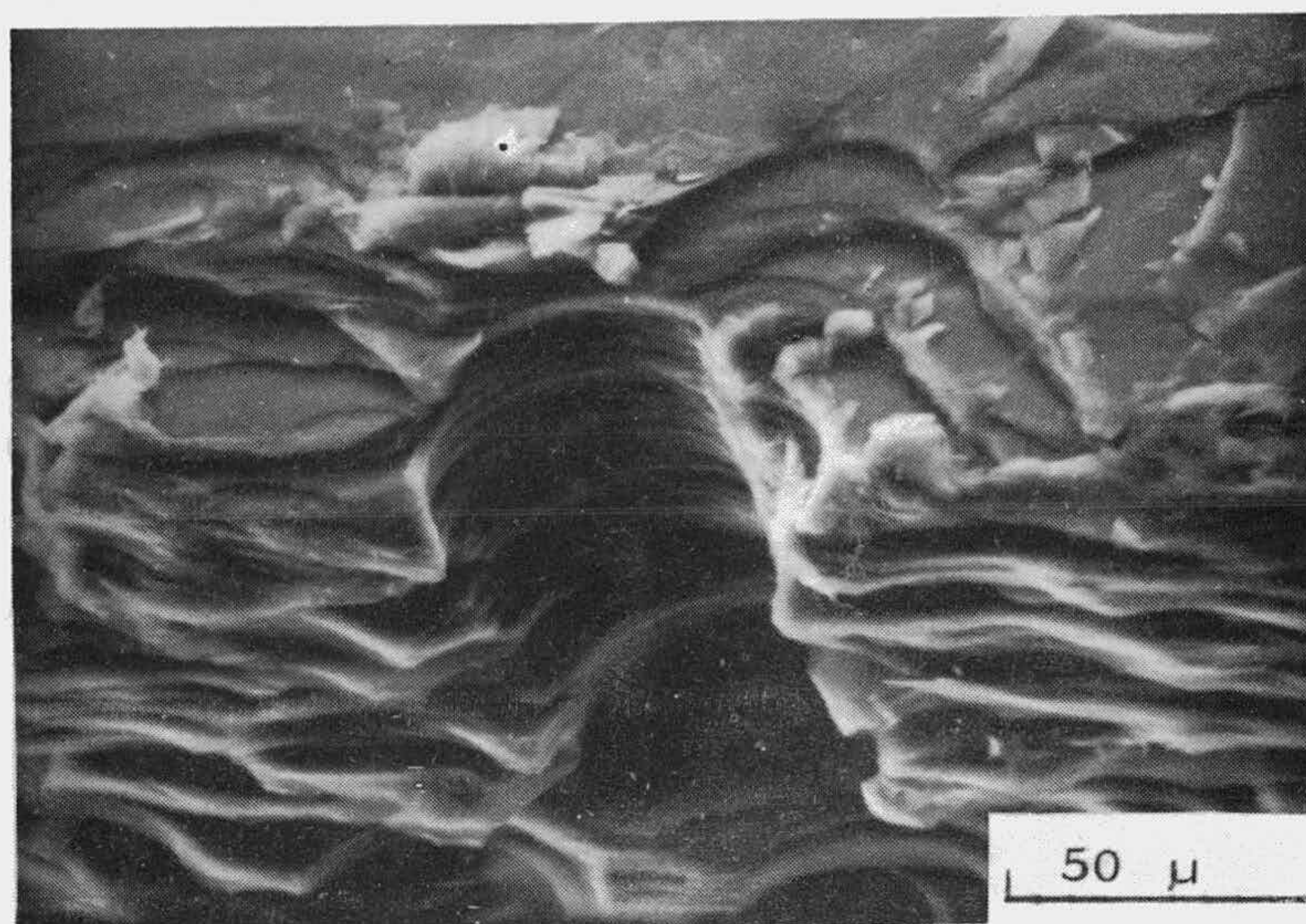


FIGURA 3. 41

GRAFITO GP REACCIONADO A 800°C DURANTE 4 HORAS

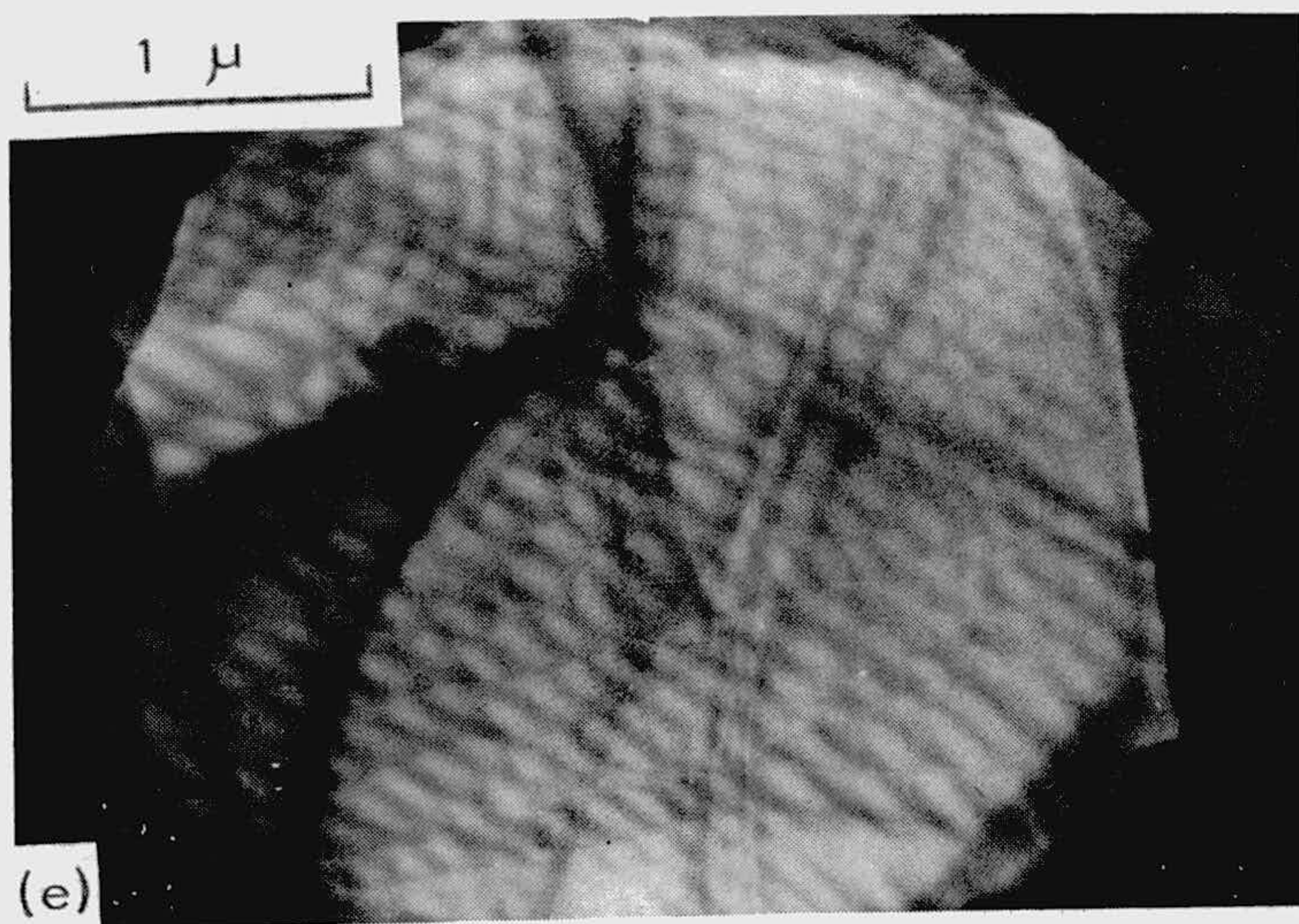
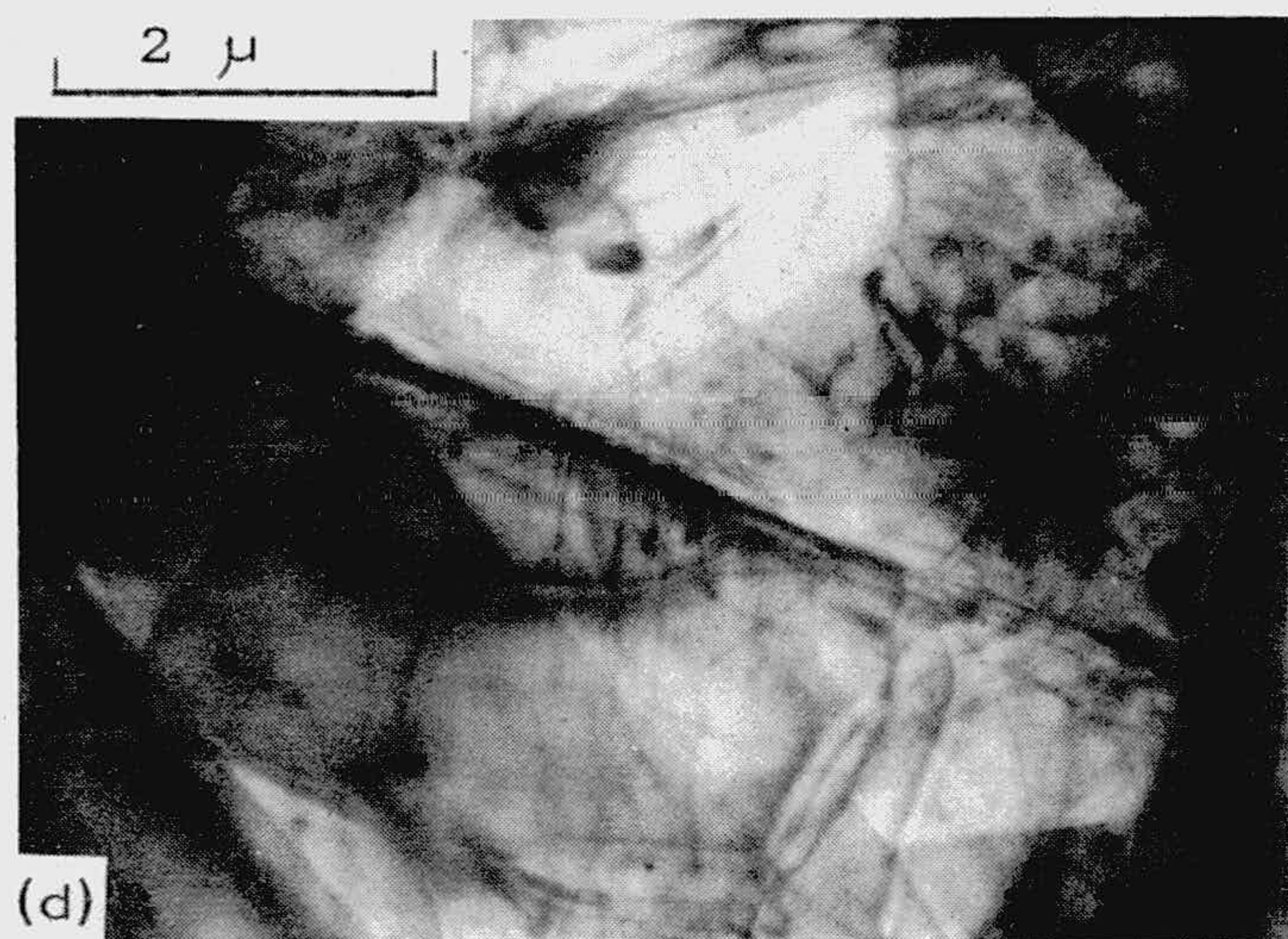
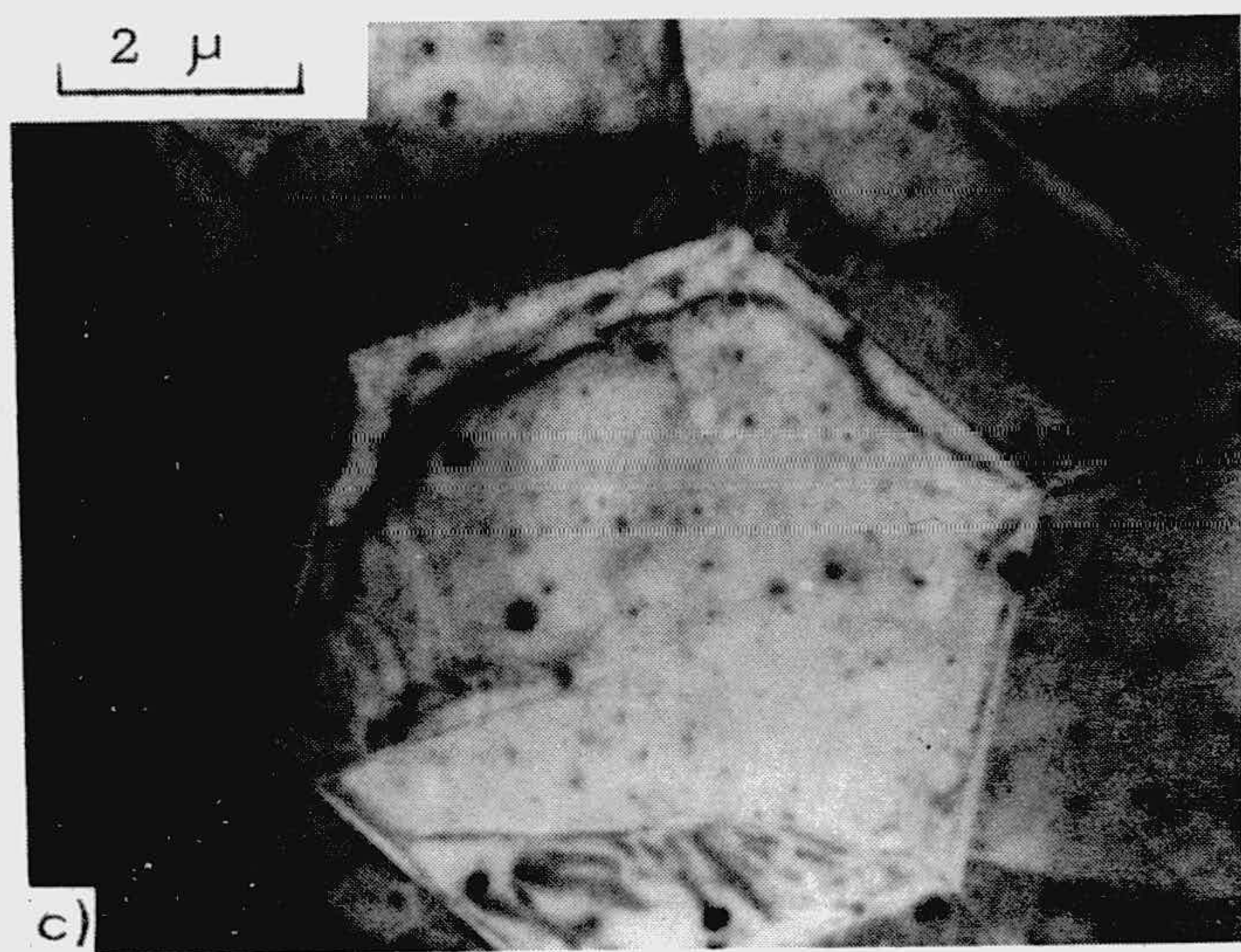
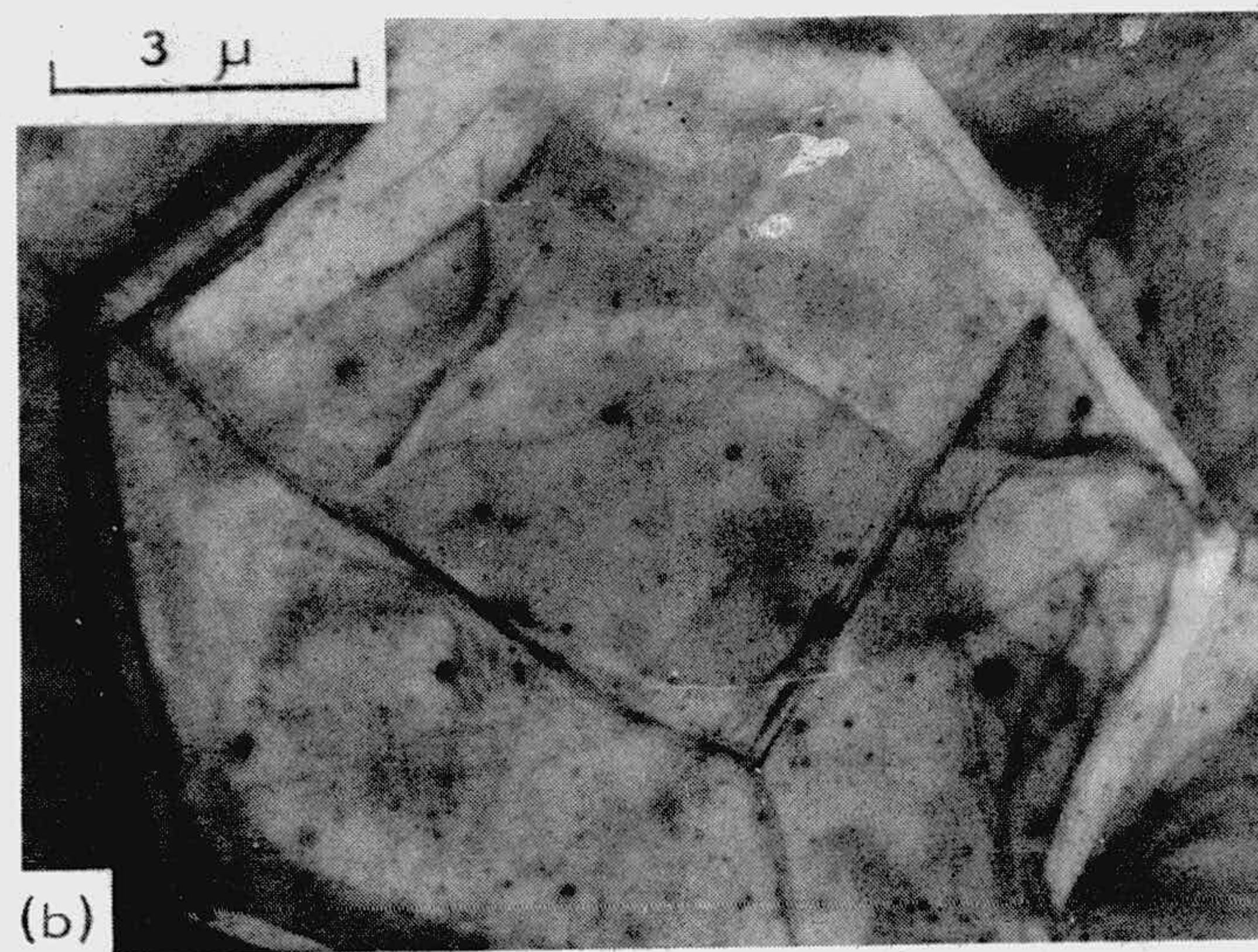


FIGURA 3. 42
GRAFITO ZP REACCIONADO A 750°C DURANTE 150 MINUTOS

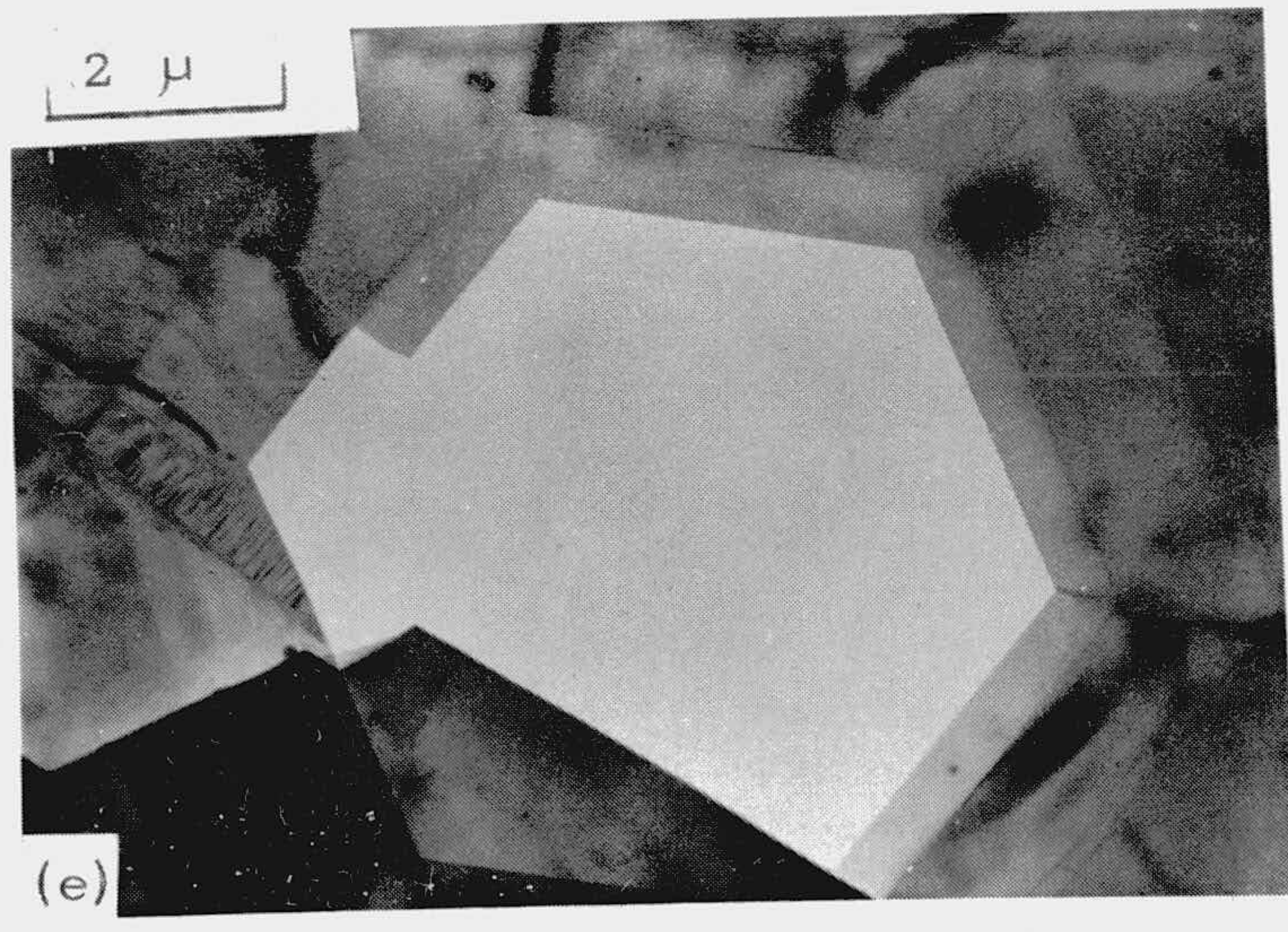
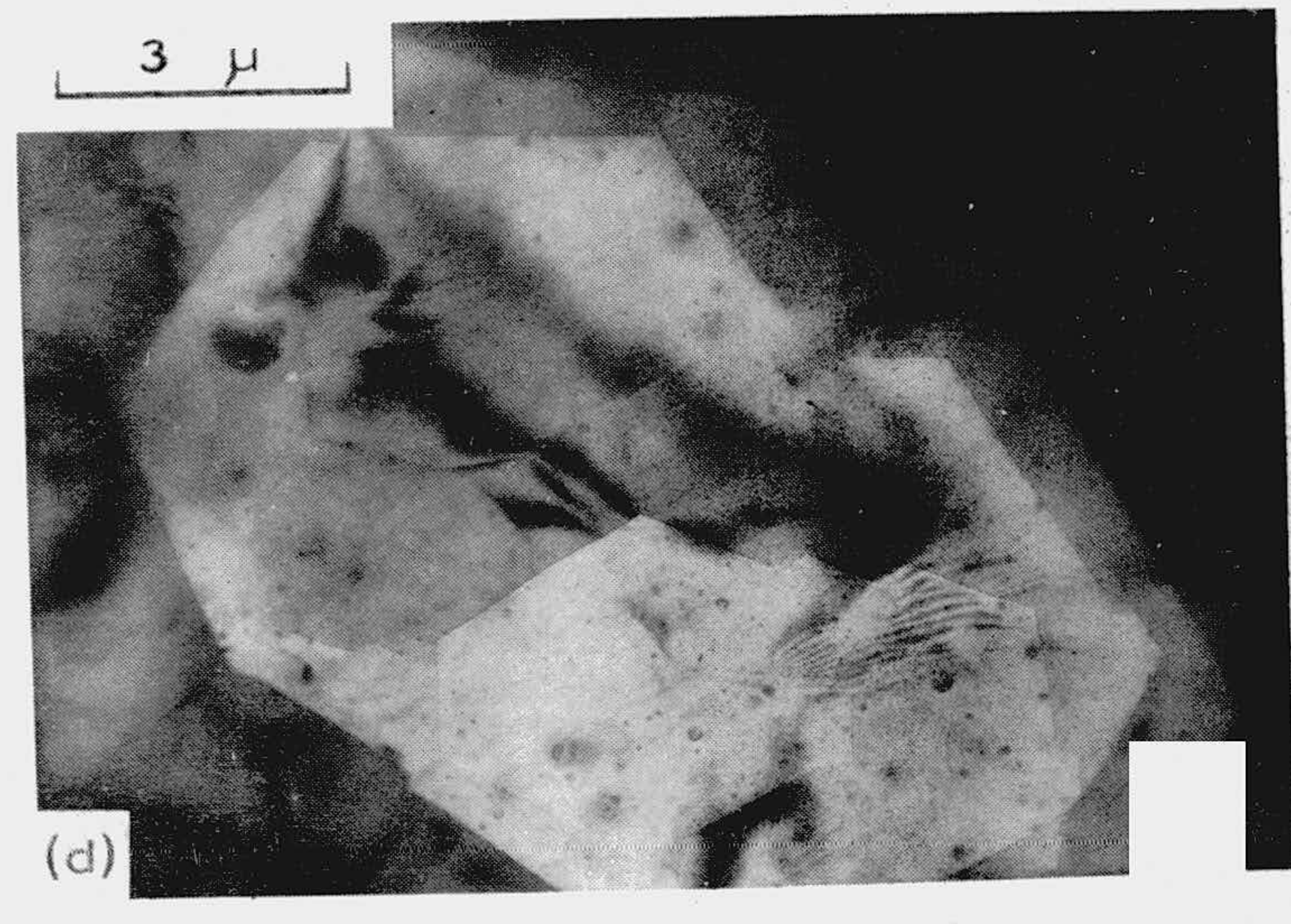
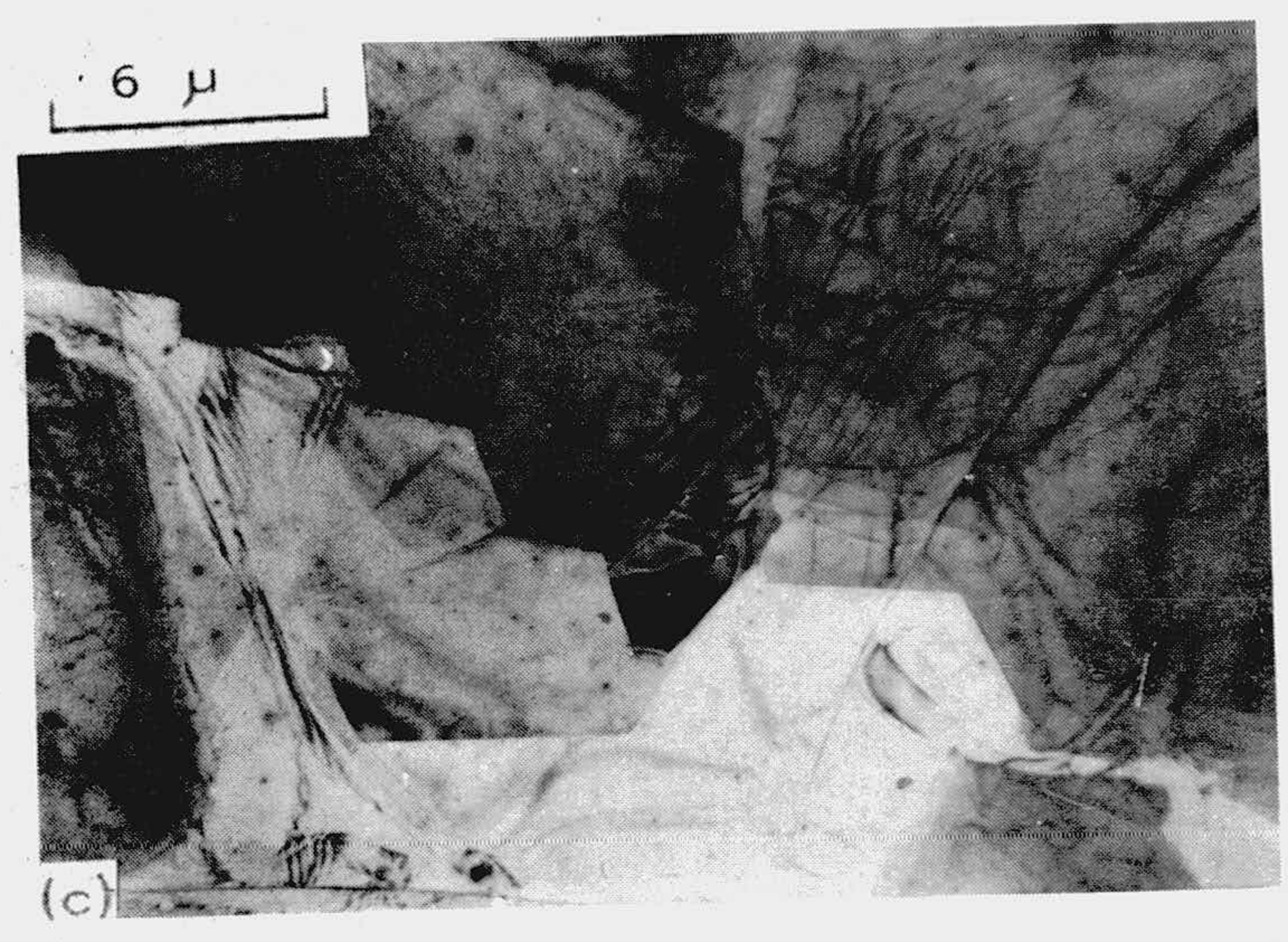
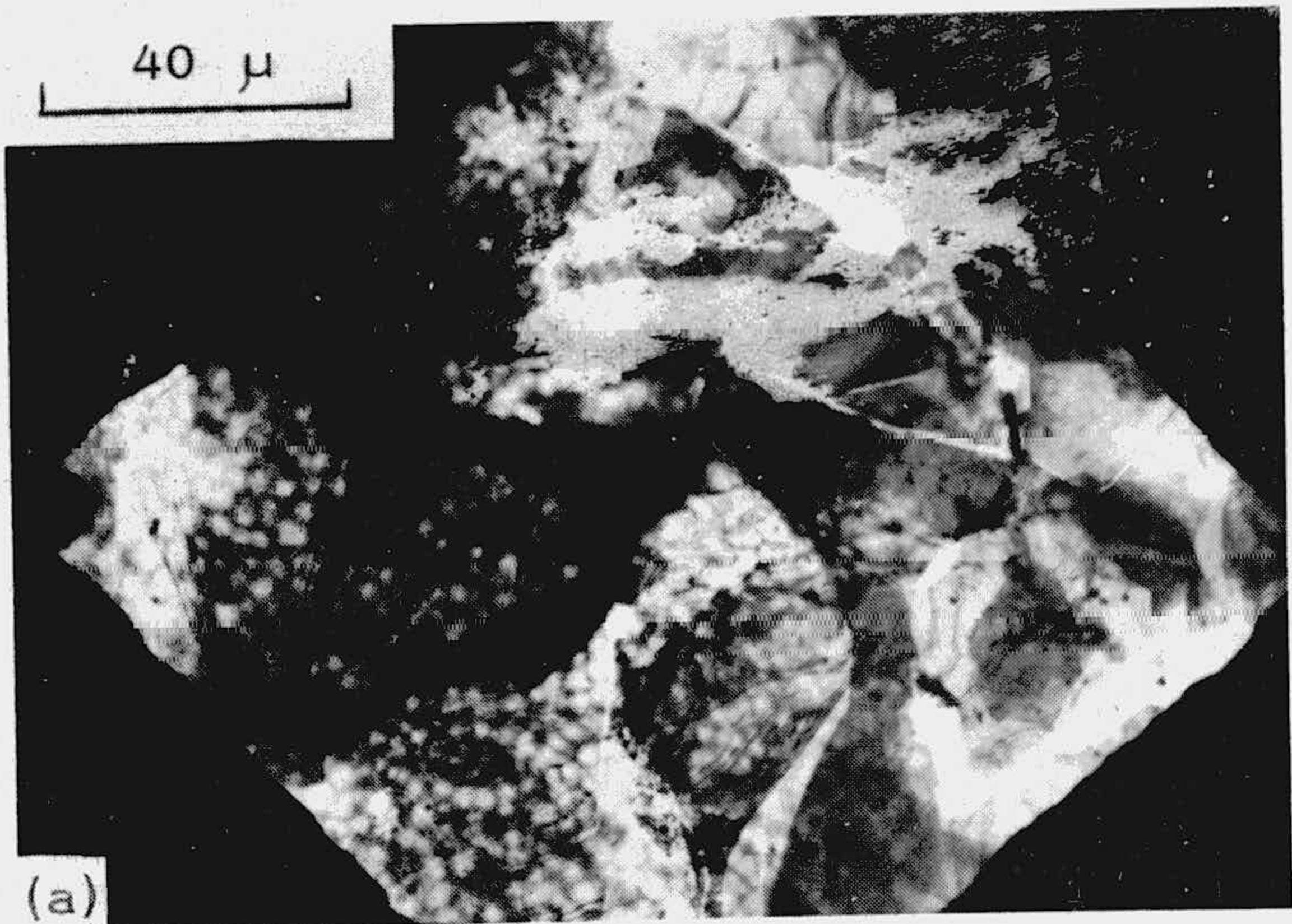


FIGURA 3. 43
GRAFITO GP REACCIONADO A 750°C DURANTE 150 MINUTOS

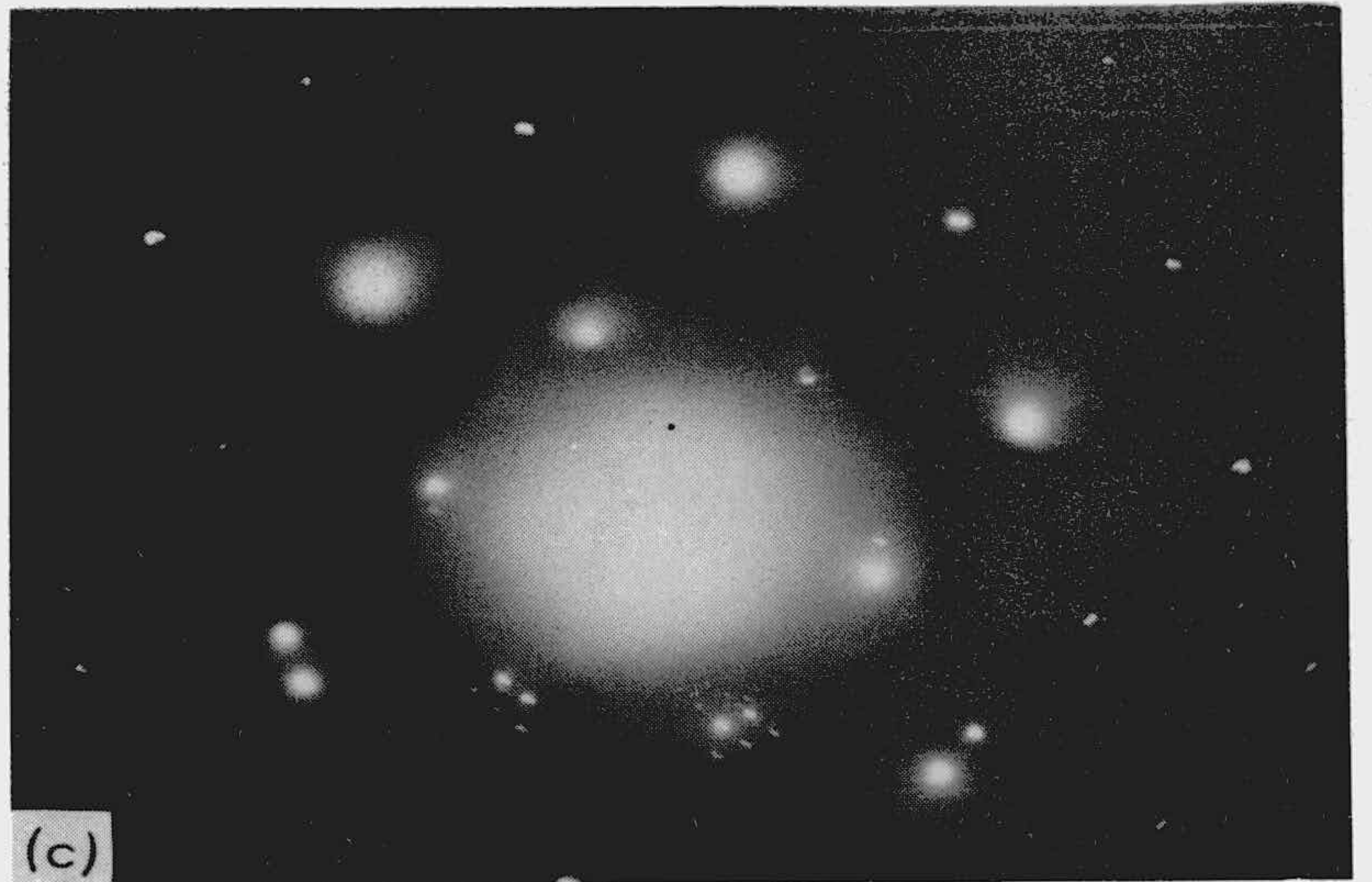
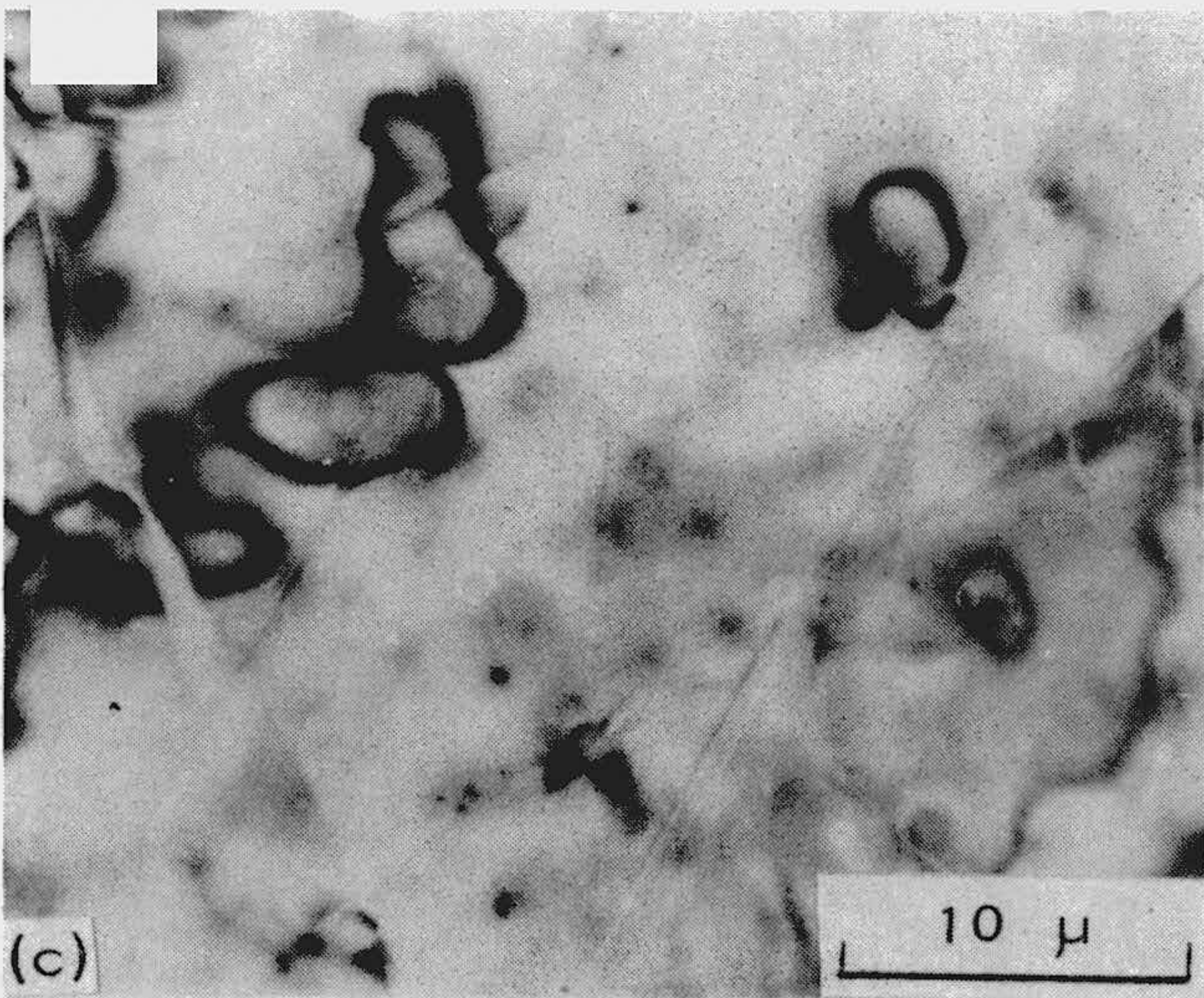
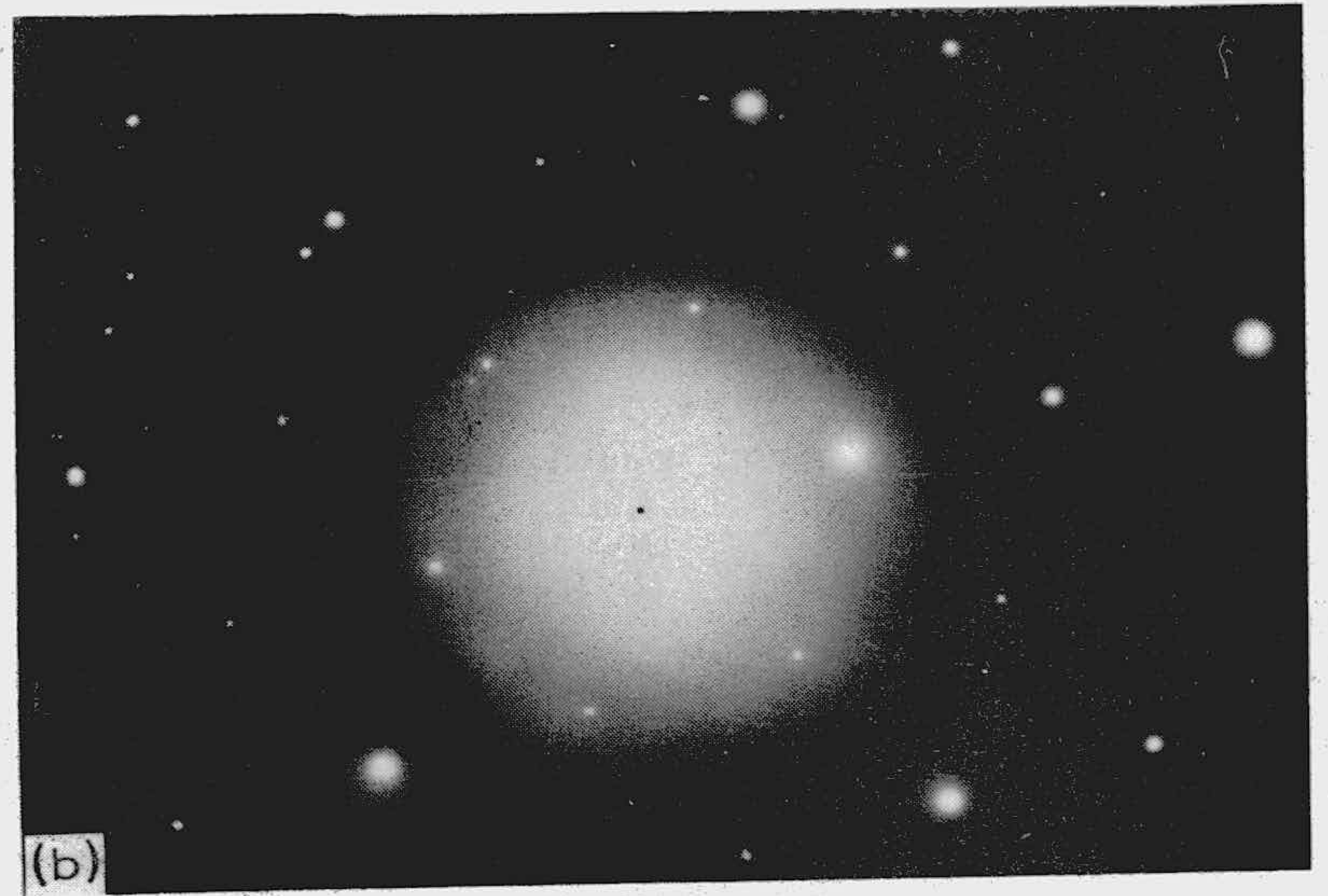
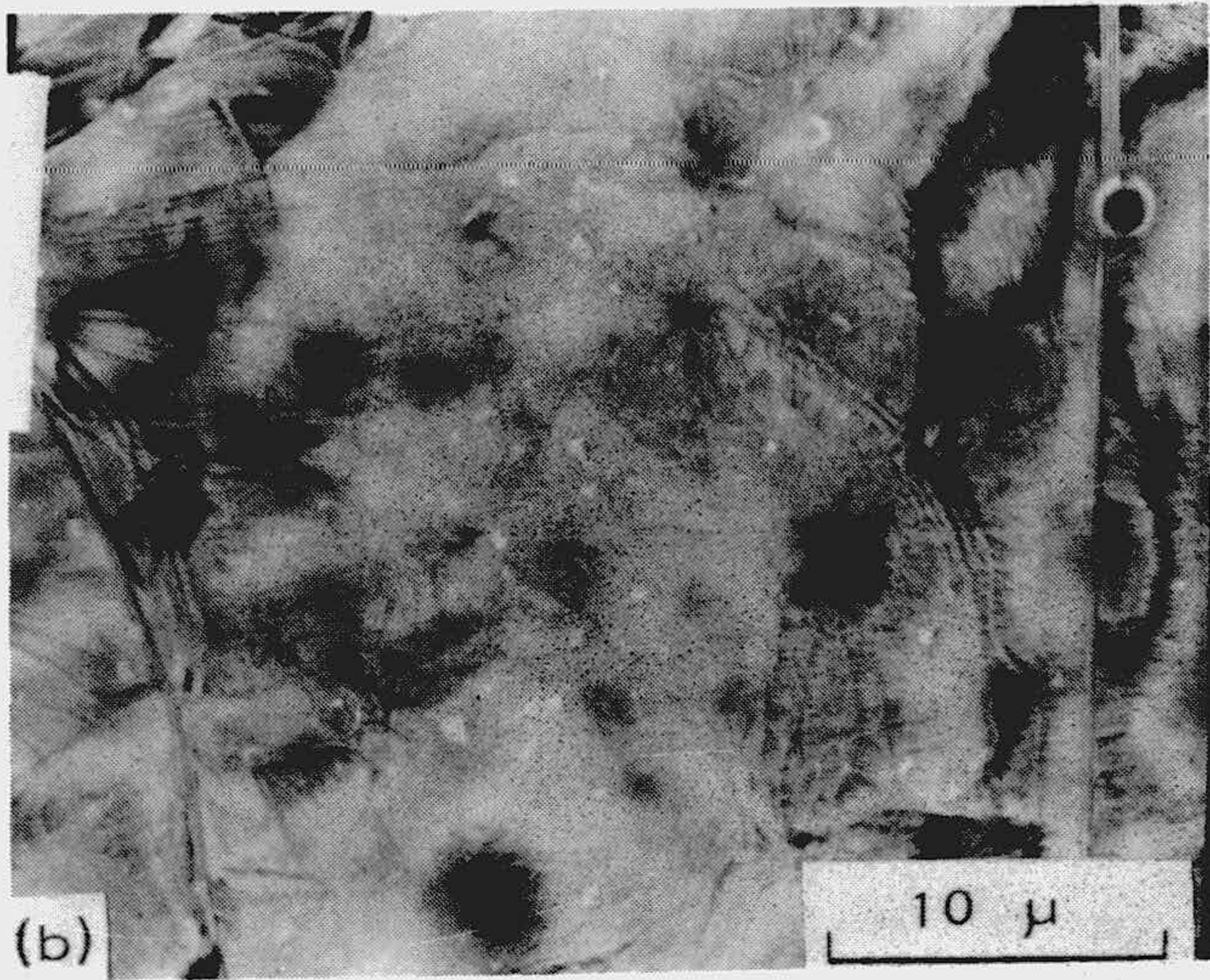
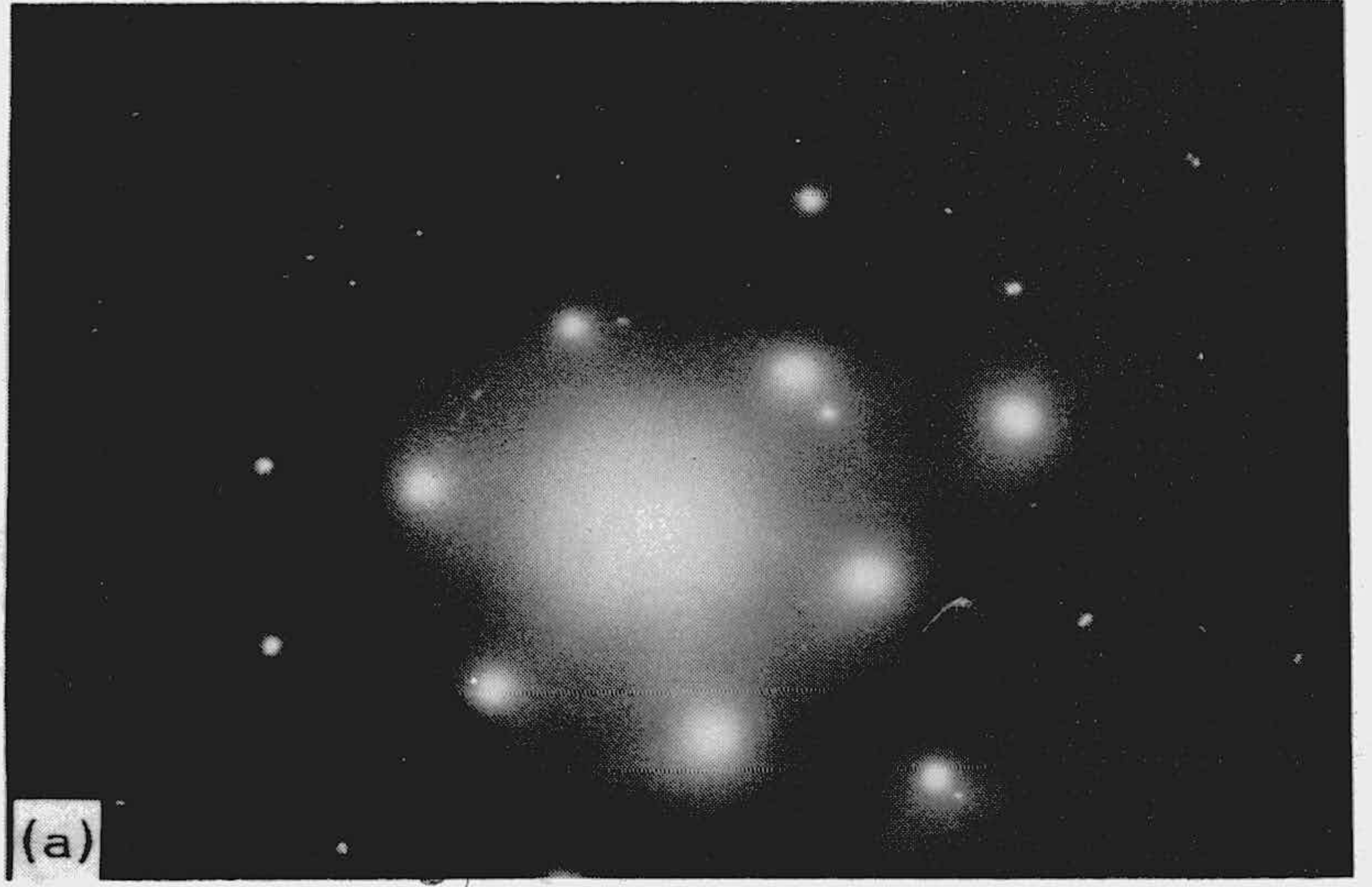
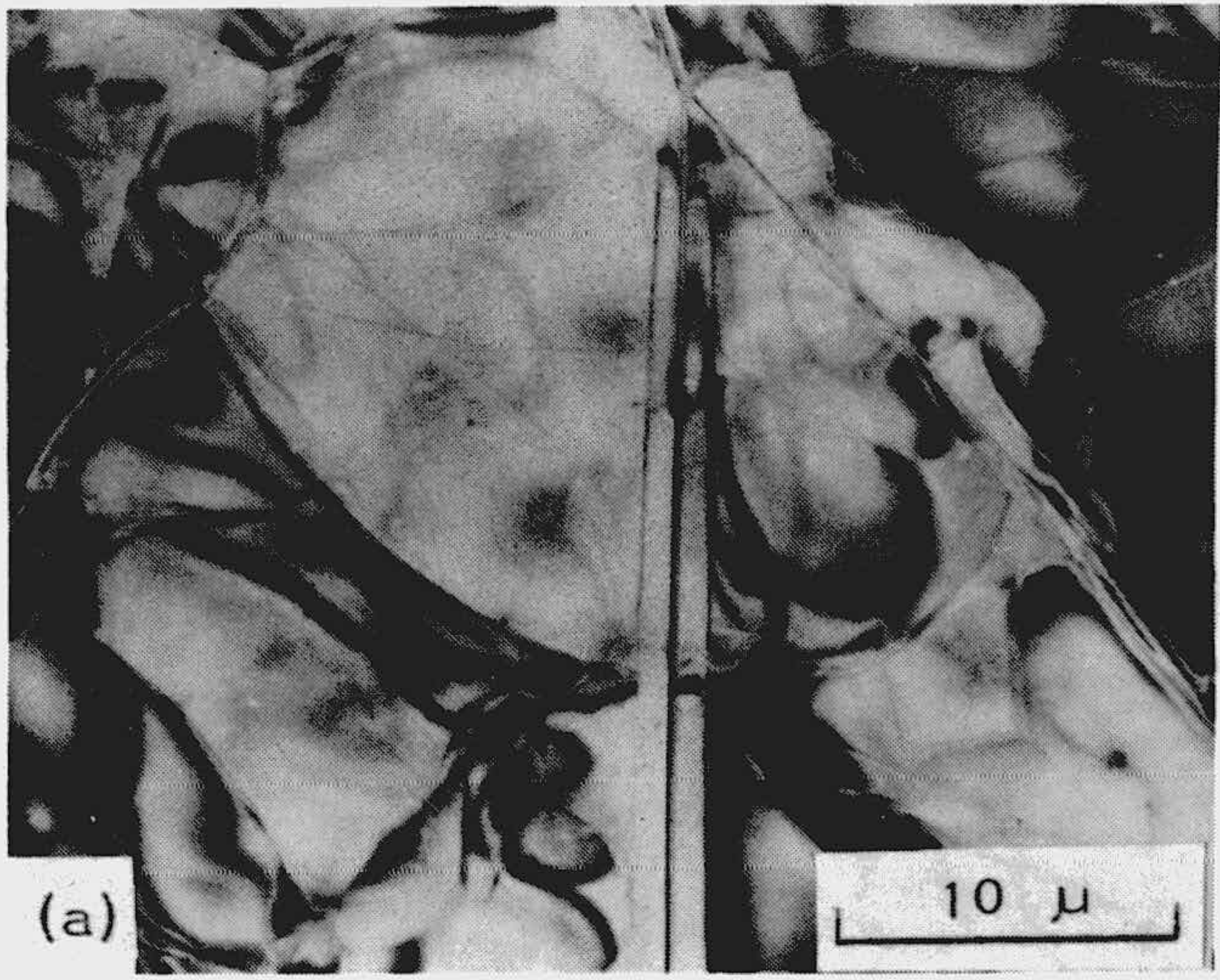


FIGURA 3. 44

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION Y DIFRAC
CION DE ELECTRONES DE TRES ZONAS DE GRAFITO ZP
SIN ATACAR

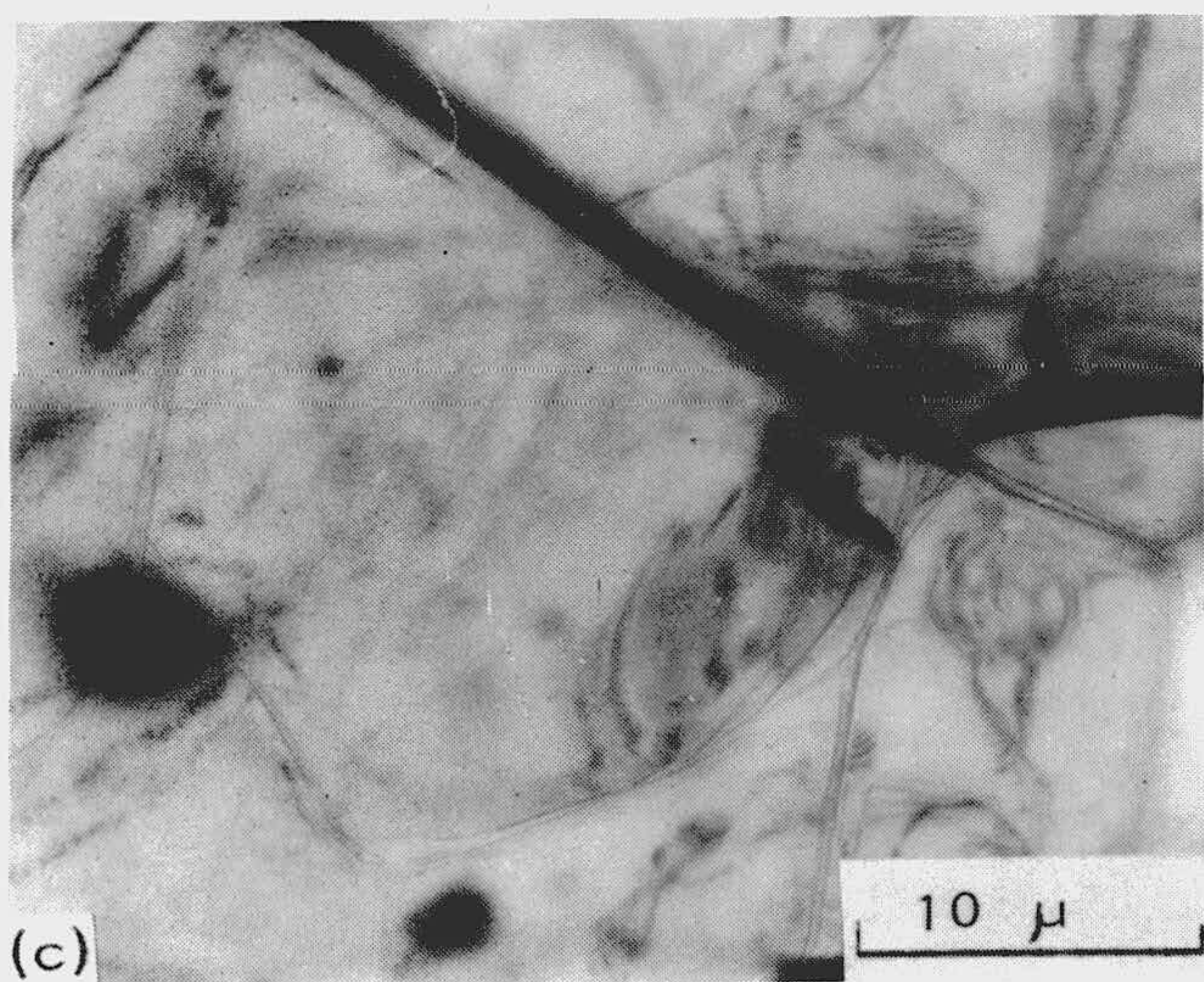
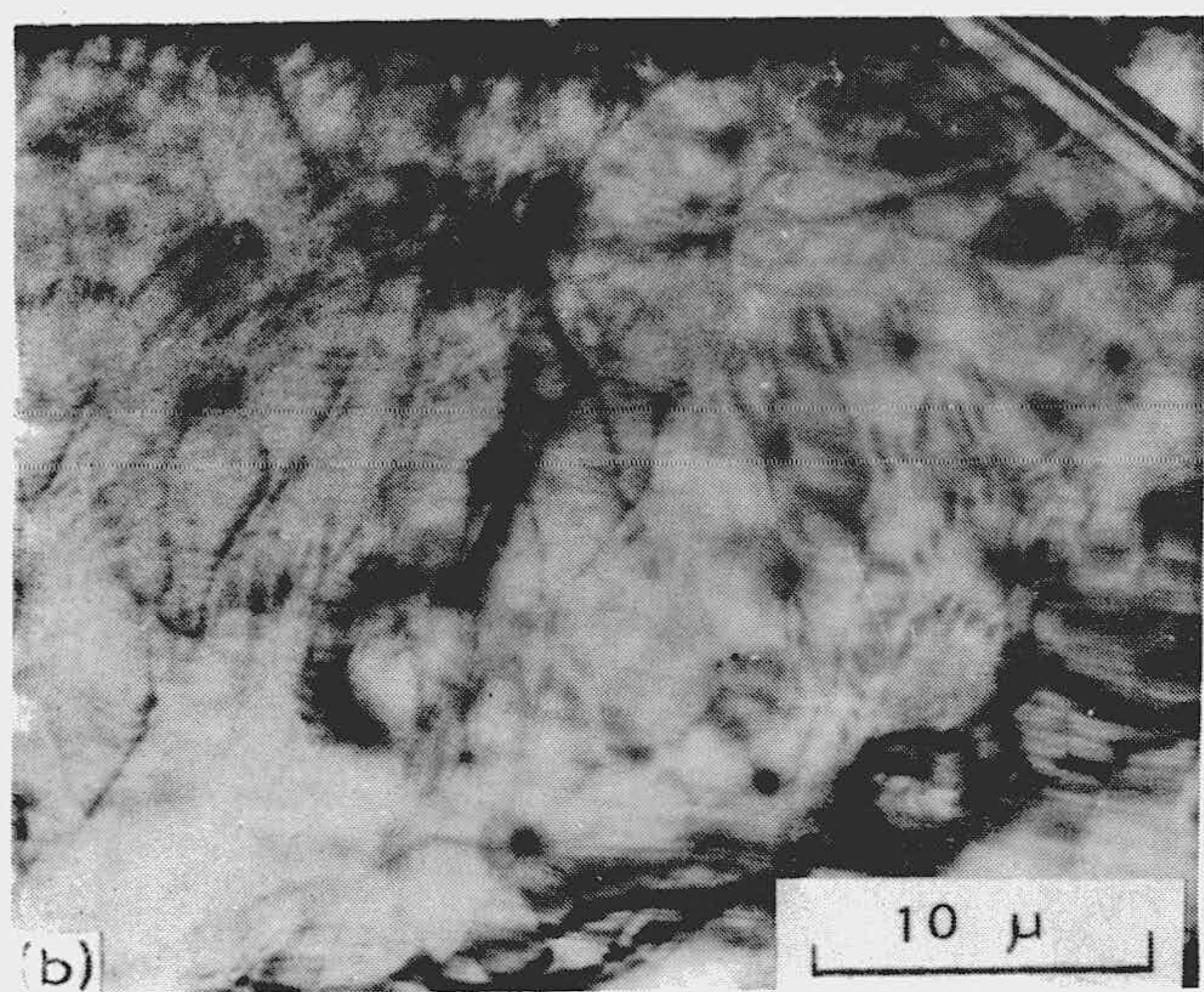
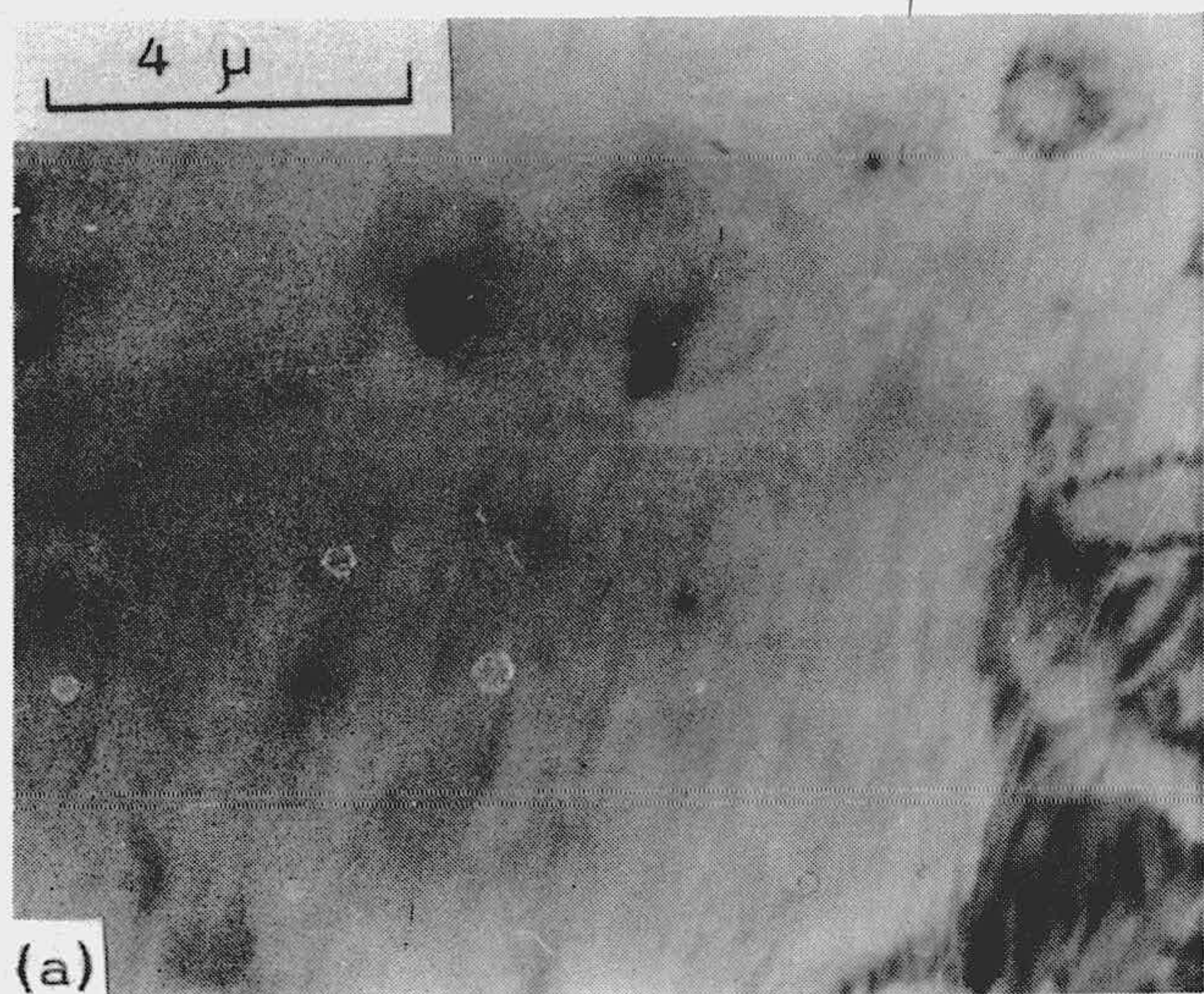


FIGURA 3.45
MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION Y DIFRAC
CION DE ELECTRONES DE TRES ZONAS DE GRAFITO CP
SIN ATACAR

ra 3.43 se incluyen las correspondientes del grafito GP en las mismas - condiciones. En la Figura 3.44 se han seleccionado diversas áreas de - grafito ZP sin atacar, a las que se les ha realizado difracción de elec- trones y en la Figura 3.45 se dan las correspondientes al grafito GP.

4. - CÁLCULOS BASADOS EN LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Con los resultados experimentales expuestos en el capítulo anterior se ha procedido a la realización de los cálculos oportunos para poder estudiar la cinética del proceso de oxidación a alta temperatura de los dos grafitos pirolíticos objeto de estudio en el presente trabajo. En este capítulo se incluyen tan solo aquellos cálculos relacionados con la cinética de la reacción de oxidación; los demás datos se irán incluyendo en el próximo capítulo, a medida que se considere necesario.

4.1. - ENERGÍA DE ACTIVACION

La energía de activación de la reacción $C-O_2$ fue calculada a partir de la velocidad constante de reacción para cada temperatura - puesto que, como se deduce de los resultados experimentales ya descritos en el capítulo anterior, y se discutirá mas adelante, parece ser la verdadera indicadora de la velocidad de reacción paralela al plano basal. También se hizo constar en el apartado anterior que la velocidad de reacción había de expresarse en función del área de bordes de la muestra y se hacía constar que se justificaría mas adelante al discutir los resultados experimentales obtenidos; baste pues aquí tener en cuenta que, en todos los casos, se ha utilizado la velocidad de reacción expresada en esos términos.

Como ya se indicó en el lugar correspondiente, la energía de activación puede calcularse a partir de la representación de -

Arrhenius del logaritmo de la velocidad en función de la inversa de la temperatura de la reacción. Por otra parte, en el apartado 3.1.1 se indicó que en este trabajo se habían utilizado varios métodos experimentales para la determinación de la energía de activación.

4.1.1. - Muestra Única

En el primero de los métodos citados, se tomó una sola muestra y se hizo reaccionar con O_2 a 50 Torr y a temperaturas crecientes (siempre se aumentaba la temperatura después de conseguir la velocidad de reacción constante) hasta $800^\circ C$ y después decrecientes hasta $650^\circ C$. Los resultados experimentales correspondientes fueron expuestos en las Tablas 3.2 a 3.11. Pues bien, para el cálculo de la energía de activación de esta reacción en esa muestra de grafito (GP11), se han resumido en la Tabla 4.1. los datos correspondientes a la velocidad constante que corresponde a cada temperatura utilizada.

Dichos datos experimentales han sido representados en la Figura 4.1 para poder calcular la energía de activación. Como puede comprobarse en dicha figura, los puntos experimentales dan lugar a dos líneas rectas distintas, indicando que la energía de activación calculada es distinta según se obtenga aumentando o disminuyendo la temperatura. En el primer caso, la energía de activación es de 47 Kcal/mol, mientras que en el segundo es de 42 Kcal/mol.

En el caso del grafito ZP, se han tomado los datos experimentales correspondientes a la muestra ZP11, expresados en las Tablas 3.12 a 3.16, que se han resumido en la Tabla 4.2 y representado en la Figura 4.2.

TABLA 4.1

DATOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION CON LA MUESTRA GP11

$T_a(°C)$	Pérdida peso %	$v(\mu\text{gmin}^{-1})$	$\log v$	$\frac{1000}{T}(K^{-1})$
700	3'7	1'80	0'255	1'027
725	8'0	3'40	0'531	1'002
750	9'7	5'90	0'771	0'977
775	14'0	10'60	1'025	0'954
800	20'0	17'10	1'233	0'932
775	25'5	10'70	1'029	0'954
750	26'5	6'50	0'813	0'977
725	27'4	4'00	0'602	1'002
700	28'4	2'40	0'380	1'027
675	28'9	1'40	0'146	1'055
650	29'3	0'79	1'898	1'083

TABLA 4.2

DATOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION (MUESTRA ZP11)

$T_a(°C)$	Pérdida peso %	$v(\mu\text{g min}^{-1})$	$\log v$	$\frac{1000}{T}(K^{-1})$
700	12'8	2'50	0'398	1'027
725	15'5	4'30	0'633	1'002
750	17'8	6'50	0'813	0'977
775	23'5	10'00	1'000	0'954
800	29'4	14'50	1'161	0'932

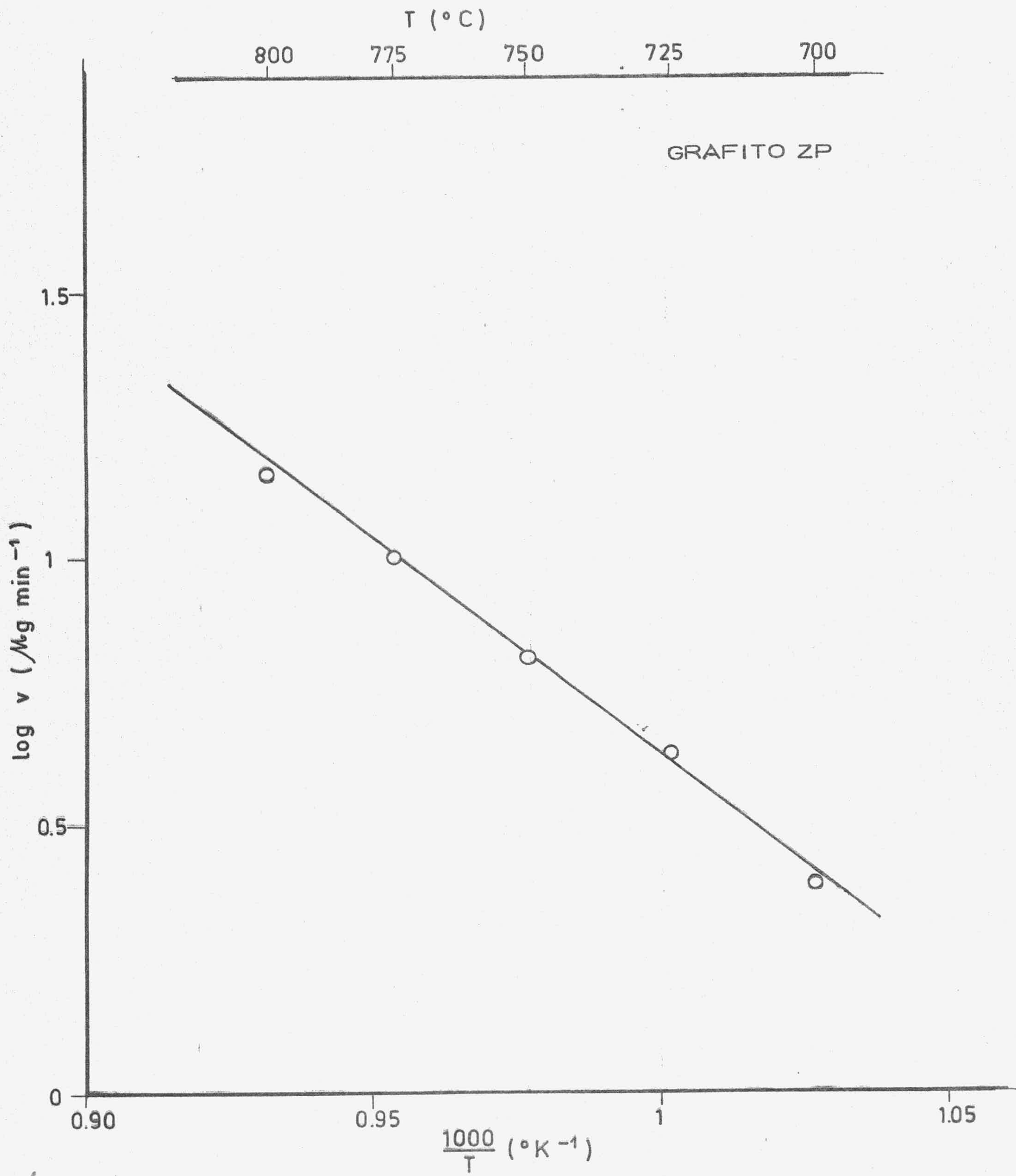


FIGURA - 4.2 -

La pendiente de la recta correspondiente a los datos experimentales (en este caso se ha operado solamente a temperatura creciente) puesto que la mayor reactividad de la muestra hace que ésta se consuma más rápidamente), nos dará la energía de activación que, en éste caso, es de 37 Kcal/mol.

4.1.2. - Muestras distintas

En este caso se han utilizado distintas muestras de cada uno de los materiales, y cada una de ellas se ha hecho reaccionar con O_2 a 50 Torr a distintas temperaturas. Los resultados experimentales correspondientes al grafito GP estaban incluidos en las Tablas 3.17 a 3.23, de las que se han deducido los datos que se expresan en la Tabla 4.3.

TABLA 4.3

DATOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION CON DISTINTAS MUESTRAS DE GRAFITOS GP

T(°C)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	lgv	$\frac{1000}{T}$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)
650	1'55	0'190	1'083
675	2'78	0'444	1'055
700	4'80	0'681	1'027
725	9'10	0'959	1'002
750	14'10	1'149	0'977
775	26'40	1'422	0'954
800	50'20	1'700	0'932

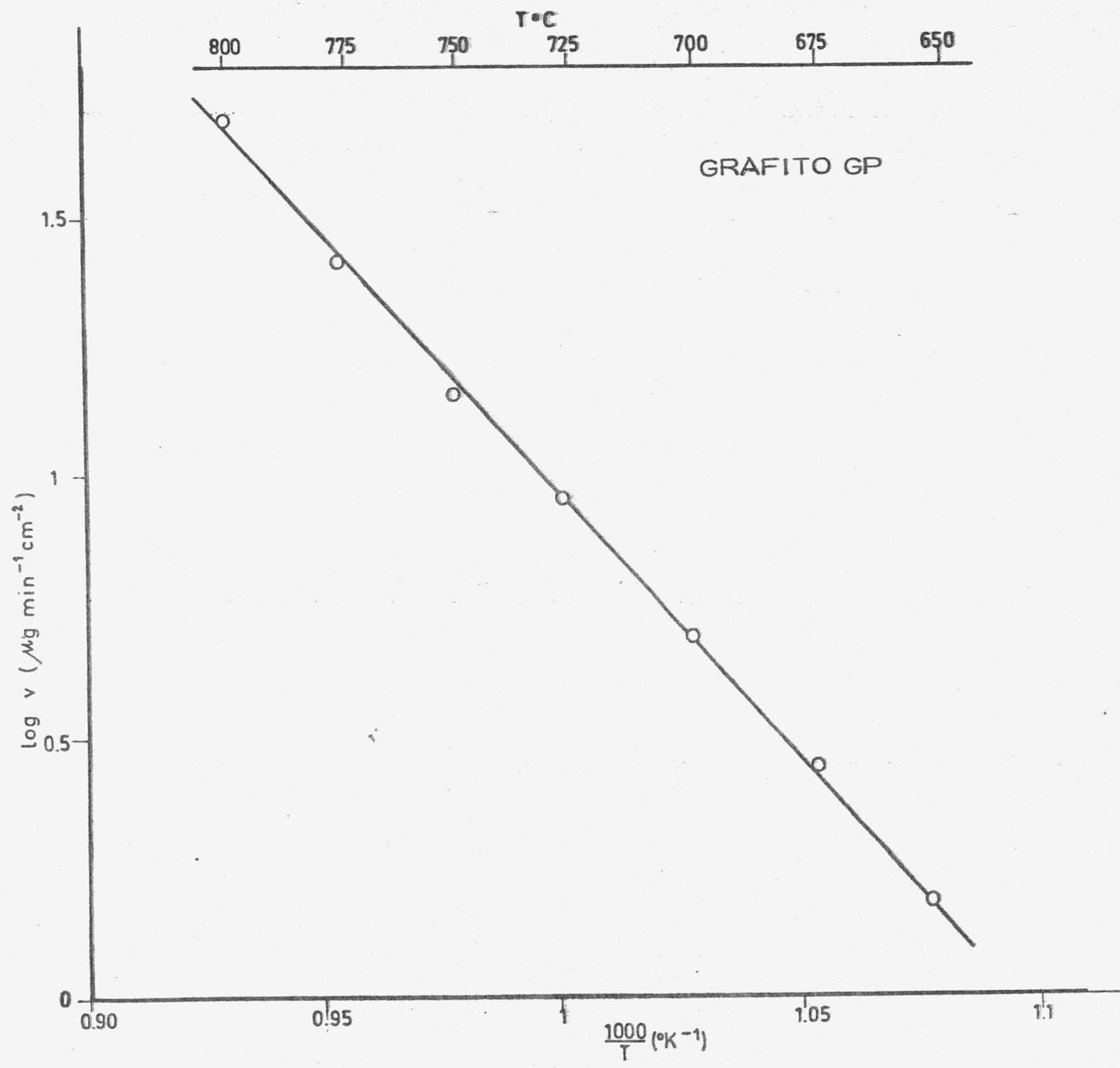


FIGURA -4.3-

Dichos datos experimentales se han representado en la Figura 4.3, de la que ha podido deducirse que la pendiente que corresponde a la energía de activación, es de 46 Kcal/mol.

Los resultados experimentales obtenidos para las distintas muestras de grafito ZP son los que se incluyeron en las Tablas 3.24 a 3.28, que se han resumido en la Tabla 4.4.

TABLA 4.4

DATOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION CON DISTINTAS MUESTRAS DE GRAFITO ZP

T(°C)	v($\mu\text{g min}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	logv	$\frac{100}{T} (-^{\circ}\text{K}^{-1})$
700	8'90	0'949	1'027
725	13'10	1'117	1'002
750	17'20	1'235	0'777
775	27'10	1'433	0'954
800	36'20	1'559	0'932

Los resultados correspondientes a las velocidades constantes y temperaturas incluidas en la Tabla 4.4, se han representado en la Figura 4.4, de donde se ha deducido la energía de activación, que resulta ser de 30 Kcal/mol para el grafito ZP.

Con el objeto de comprobar si hay alguna relación entre los porcentajes de pérdida de peso que corresponden a cada una de las temperaturas cuando se alcanza la velocidad de reacción constante, en las Tablas 4.5 y 4.6, se incluyen las pérdidas de peso que corresponden a las distintas temperaturas para los grafitos GP y ZP, respectivamente. Dichos datos experimentales se han representado en la Figura 4.5.

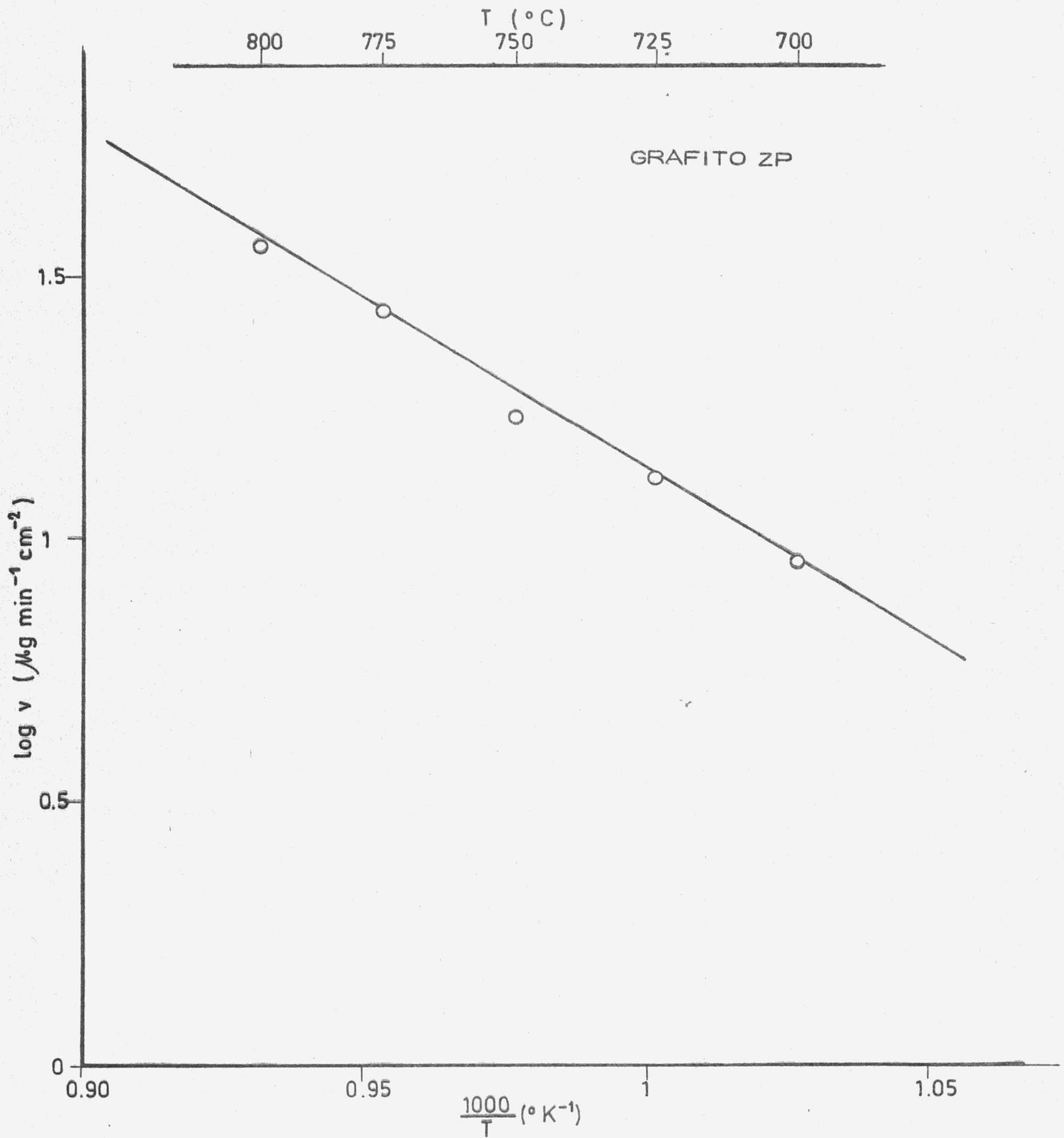


FIGURA - 4.4 -

TABLA 4.5

PERDIDA DE PESO EN LAS MUESTRAS DE GRAFITO GP AL ALCANZAR LA VELOCIDAD CONSTANTE DE REACCION

T(°C)	Pérdida de peso (%)	t(horas)
650	1'04	43'0
675	1'27	28'0
700	2'75	28'0
725	3'34	28'0
750	4'52	21'0
775	6'25	24'0
800	8'66	14'0

TABLA 4.6

PERDIDA DE PESO EN MUESTRAS DE GRAFITO ZP AL ALCANZAR LA VELOCIDAD CONSTANTE DE REACCION

T(°C)	Pérdida de peso (%)	t(horas)
700	9'40	60'0
725	16'10	65'0
750	13'00	39'0
775	12'73	19'0
800	21'50	26'0

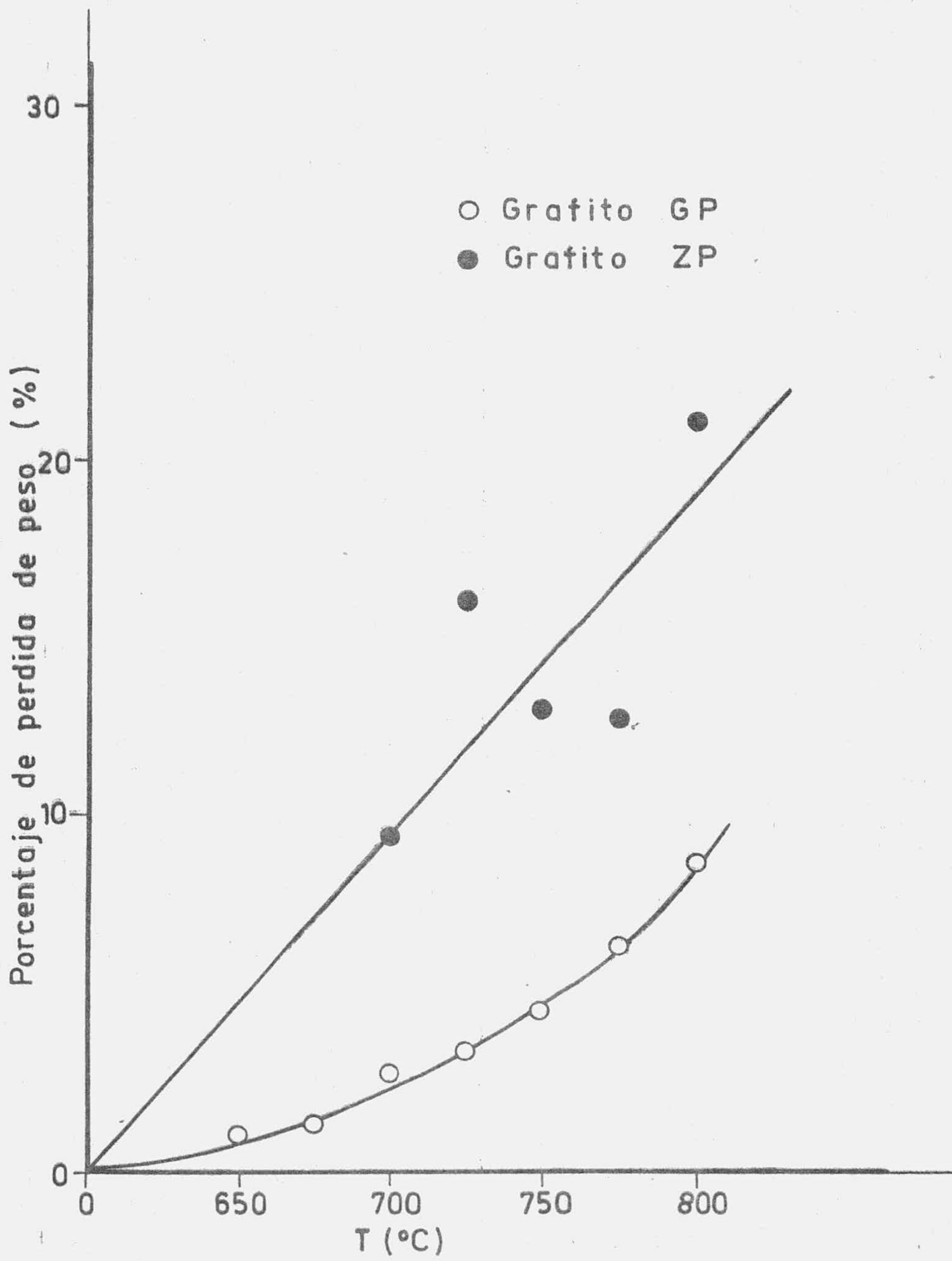


FIGURA - 4.5-

4.1.3. - Muestras distintas previamente reaccionadas hasta el 20% de pérdida de peso

Para profundizar aún más en la influencia que puede tener la alta velocidad inicial de la reacción en la energía de activación, ésta se ha calculado también utilizando cuatro muestras de grafito GP - (no se ha considerado necesario el hacerlo con el grafito ZP, puesto que de lo que se trata es de ver si la alta velocidad inicial tiene algún efecto en la energía de activación), que se han hecho reaccionar con O_2 hasta un 20% de pérdida de peso, en cada caso.

Ante todo, era necesario comprobar si la velocidad de reacción, después de alcanzarse el valor constante a una temperatura dada, era reproducible al quitar la muestra, desgasificarla de nuevo y volverla a hacer reaccionar en las mismas condiciones de presión y temperatura.

Los resultados obtenidos en este tipo de experimento, para el grafito GP, están expresados en las Tablas 4.7, 4.8 y 4.9 para distintos porcentajes de quemado. Los resultados correspondientes al grafito ZP están dados en las Tablas 4.10 y 4.11 y 4.12. La representación gráfica conjunta de éstos resultados se ha llevado a cabo en la Figura 4.6 para el grafito GP y en la Figura 4.7 para el grafito ZP.

Una vez hecho éste estudio previo, cuyos resultados serán discutidos posteriormente, se procedió a la determinación de la ener-

TABLA 4.7

VELOCIDAD DE REACCION A 750°C Y 50TORR O₂
PARA LA MUESTRA GP32 .

t(horas)	v($\mu\text{g min cm}^{-2}$)
0'3	43'65
0'5	32'52
1'0	21'74
1'5	20'00
2'5	19'83
3'5	19'13
4'0	18'78
5'5	18'43
6'5	18'26
8'5	17'74
10'0	17'39
12'0	17'39
14'0	17'39
16'0	17'39
18'0	17'39
20'0	17'56
22'0	17'73
23'5	17'91
24'5	18'09
25'0	18'43
26'0	18'43
27'0	18'43
28'5	18'43
30'0	18'43
31'0	18'43
32'5	18'43
33'0	18'43
34'0	18'43
35'0	18'43
36'0	18'43
38'0	18'43
40'0	18'43
42'0	18'43
44'0	18'43
46'0	18'43
48'0	18'43
50'0	18'43

TABLA 4.8

VELOCIDAD DE REACCION A 750°C Y 50TORR O₂ DE
LA MUESTRA GP32 DESPUES DE UN PORCENTAJE
DE PERDIDA DE PESO DEL 8%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
51'0	18'90
52'0	18'90
53'0	18'70
55'0	18'60
57'0	17'80
59'0	18'70
61'0	18'40
63'0	18'60
65'0	18'60
67'0	18'20
69'0	18'60
70'0	18'60
71'0	18'60

TABLA 4.9

VELOCIDAD DE REACCION A 750°C Y 50TORR O₂ DE LA MUESTRA GP32 DESPUES DE UN PORCENTAJE DE PERDIDA DE PESO DEL 12%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)
72'0	19'54
74'0	20'60
76'0	21'20
78'0	21'20
80'0	20'60
82'0	21'20
84'0	20'37
86'0	20'37
88'0	20'60
90'0	20'60
92'0	20'60
94'0	20'60

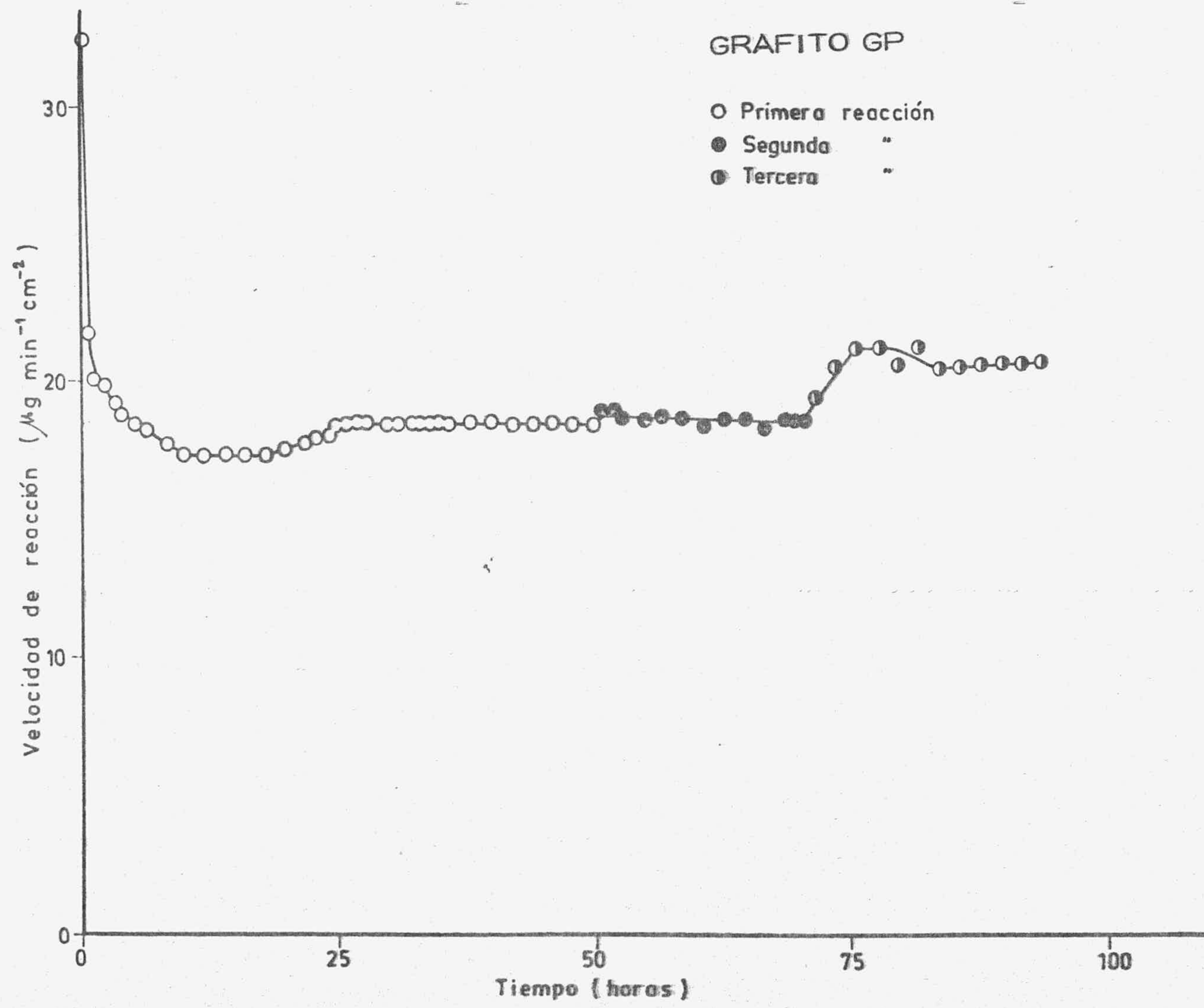


FIGURA - 4.6 -

TABLA 4. 10

VELOCIDAD DE REACCION A 750°C Y 50TORR O₂
PARA LA MUESTRA ZP60

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'3	180'57
0'5	150'47
0'7	142'27
1'0	136'79
1'5	129'68
2'0	108'34
3'0	98'49
3'5	89'47
4'4	77'29
5'0	70'45
5'5	64'43
6'0	63'75
7'0	55'27
8'0	49'66
9'0	45'55
10'0	39'94
12'0	37'61
13'0	33'79
14'0	31'46
16'0	28'45
18'0	25'44
19'0	21'34
21'0	20'25
23'0	18'19
25'0	18'19
27'0	17'51
29'0	16'41
31'0	15'18
33'0	14'36
36'0	13'70
38'0	13'70
40'0	13'70
42'0	13'70
44'0	13'70
47'0	13'70

TABLA 4.11

VELOCIDAD DE REACCION A 750°C Y 50TORR O₂ DE
LA MUESTRA ZP60 DESPUES DE UN PORCENTAJE
DE PERDIDA DE PESO DEL 10%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
48'0	19'58
49'0	18'33
50'0	18'19
51'0	17'50
52'0	17'80
53'0	17'36
54'0	17'50
55'0	17'22
56'0	16'52
58'0	16'38
60'0	16'10
61'0	16'10
63'0	16'10
65'0	16'10
67'0	16'10

TABLA 4.12

VELOCIDAD DE REACCION A 750°C Y 50TORR O₂ PARA LA MUESTRA ZP60 DESPUES DE UN PORCENTAJE DE PERDIDA DE PESO DEL 15%

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
68'0	21'90
70'0	22'48
72'0	22'48
73'0	22'48
75'0	22'50
77'0	22'60
79'0	23'05
81'0	23'19
83'0	23'63
85'0	23'63
87'0	23'63

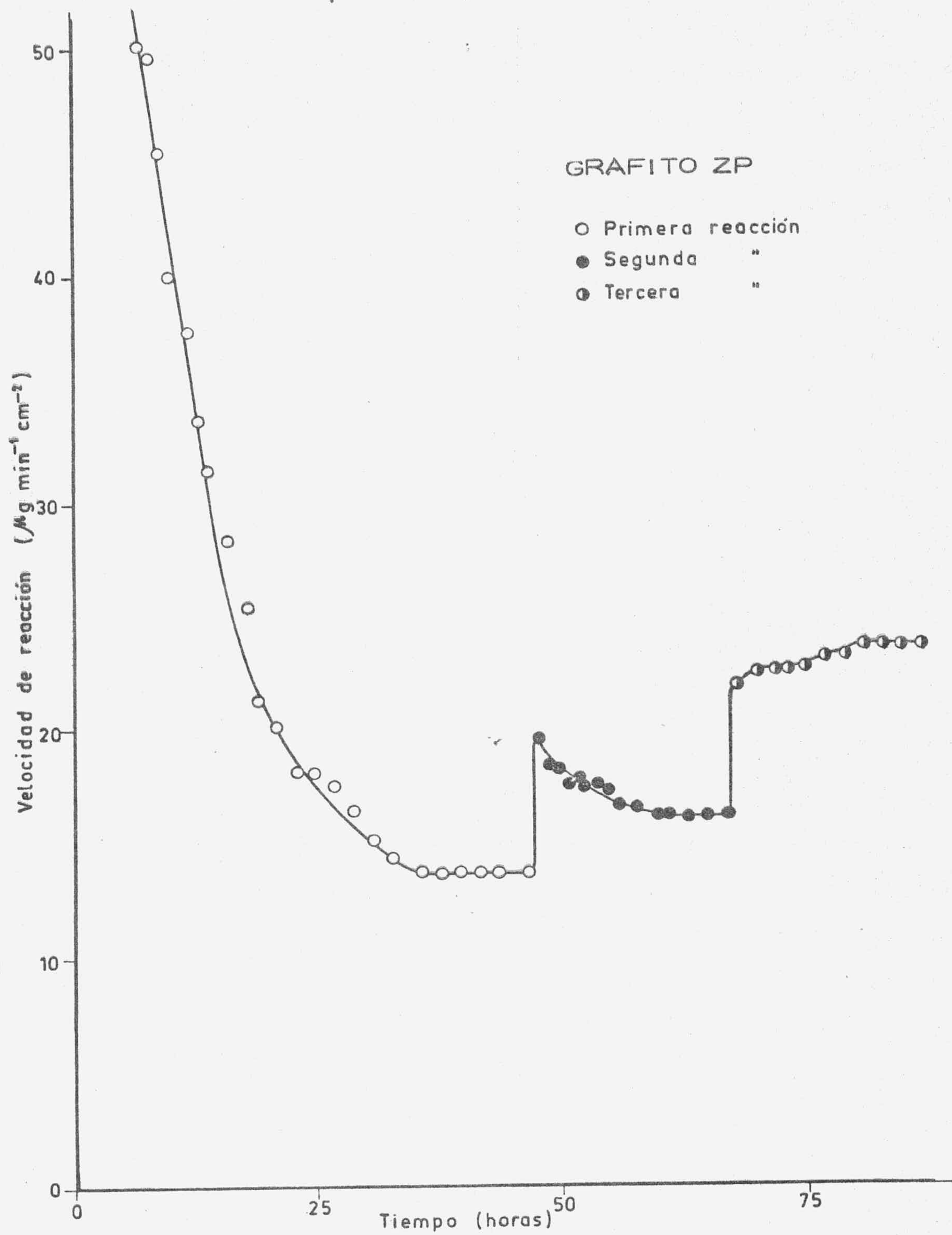


FIGURA - 4.7 -

gía de activación en la serie de muestras de grafito GP, previamente quemadas hasta el 20%. Los resultados obtenidos para cada muestra - en la reacción posterior a aquella en la que se conseguía el 20% de pérdida de peso, se incluyen en las Tablas 3.29 a 3.32. De dichas Tablas se han deducido los datos expresados en la Tabla 4.13 que, a su vez, han sido representados en la Figura 4.8 para determinar la energía de activación.

TABLA 4.13

DATOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION CON MUESTRAS GP QUEMADAS PREVIAMENTE AL 20%

T(°C)	$v(\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	log v	$\frac{1000}{T} (\text{°K}^{-1})$
725	11'36	1'056	1'002
750	19'88	1'298	0'977
775	36'60	1'563	0'954
800	59'37	1'773	0'932

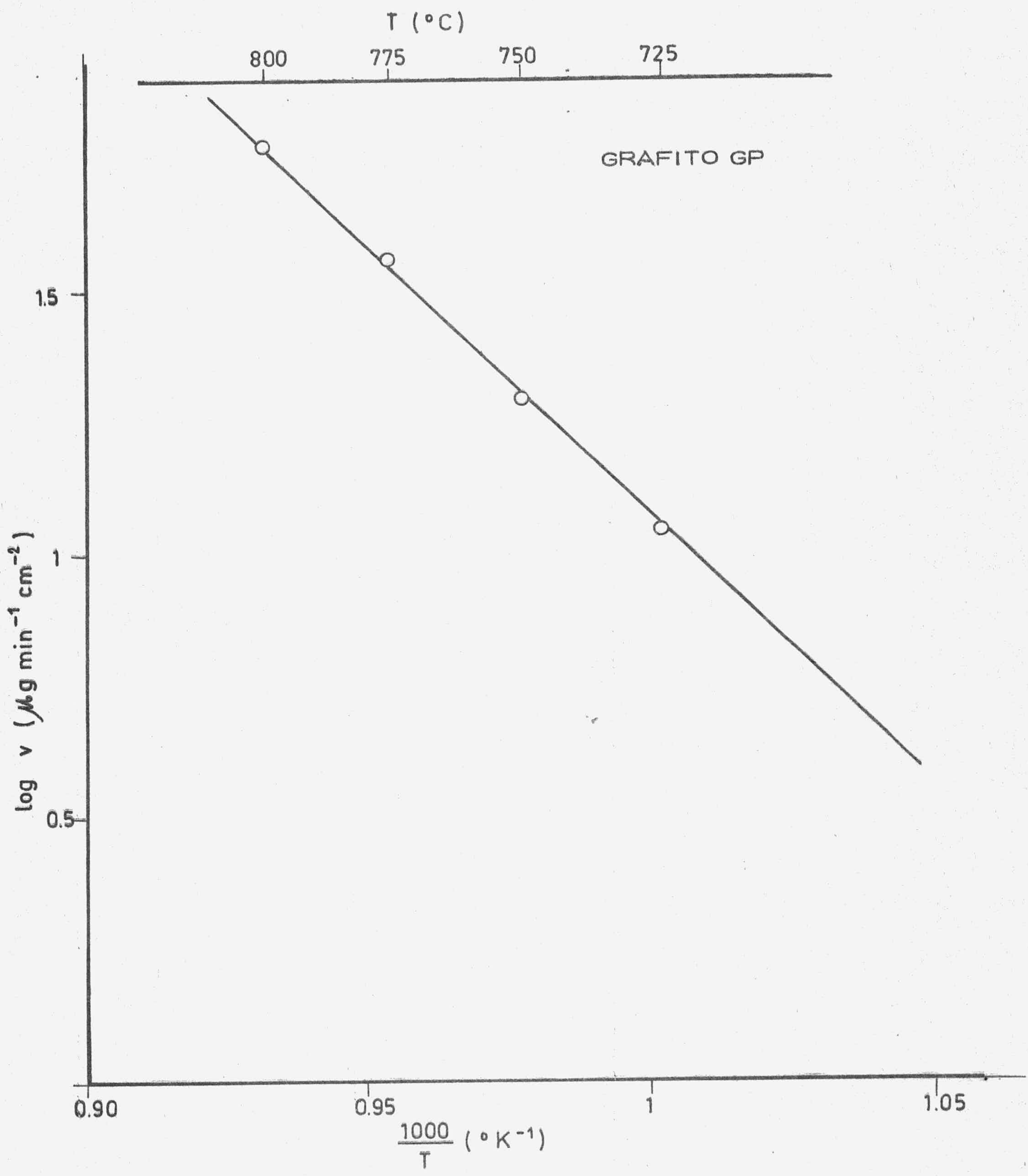


FIGURA - 4.8 -

La energía de activación calculada a partir de los datos de la Figura 4.8 es de 46 Kcal/mol.

4.2. - ORDEN DE REACCION

También se indicó en el apartado 3.1.2. que el orden de reacción se había obtenido por diferentes procedimientos experimentales, que se expresan a continuación.

4.2.1. - Muestra Única

En este caso, se ha utilizado una sola muestra de cada uno de los grafitos pirolíticos. Como se trata de determinar el orden de reacción y hay que tener en cuenta que:

$$v = A \exp(-E/RT)(P_{O_2})^n$$

se mantiene una temperatura constante (en nuestro caso, 750°C) y se va variando la presión cada vez que se consigue una velocidad constante de reacción. En el caso del grafito GP, los resultados experimentales obtenidos fueron incluidos en las Tablas 3.33 a 3.38, que se han resumido en la Tabla 4.14.

TABLA 4.14

DATOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION (MUESTRA GP12)

P(Torr)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)	lgp	lgv
20	3'80	1'301	0'579
40	5'30	1'602	0'724
60	6'60	1'778	0'819
80	10'00	1'903	1'000
100	11'00	2'000	1'041
120	12'90	2'079	1'110

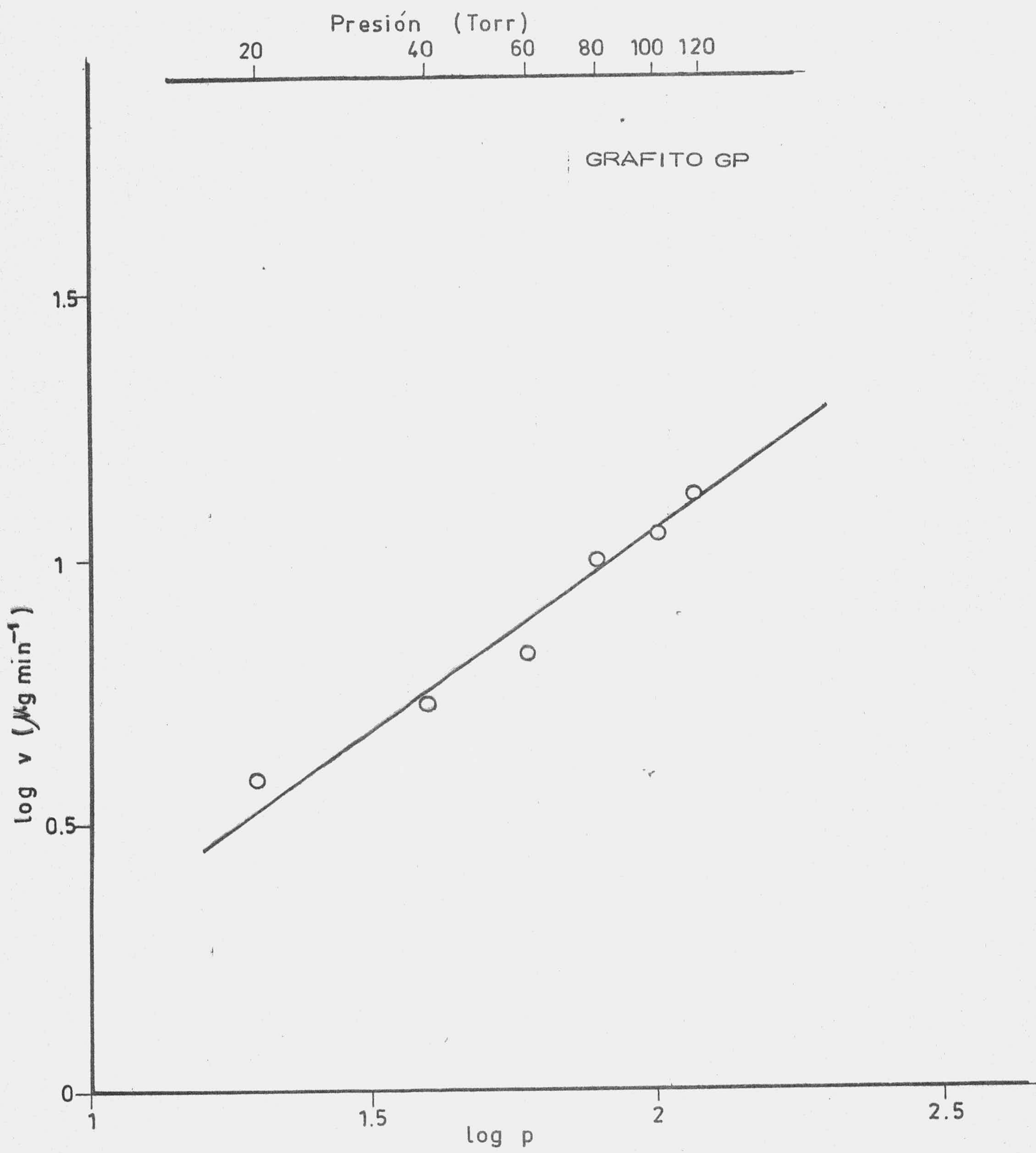


FIGURA - 4.9 -

Cuando se representan los datos de la Tabla 4.14, tal como - puede verse en la Figura 4.9, puede determinarse el orden de reacción que corresponderá a la pendiente de la recta. En el caso del grafito GP, dicho orden de reacción es de 0,7. Los datos correspondientes al grafito ZP, - que estaban incluidos en las Tablas 3.39 a 3.42, han sido resumidos en - la Tabla 4.15 y representados en la Figura 4.10, dando para el orden de reacción el valor de 0,6

TABLA 4.15

DATOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION (MUESTRA ZP12)

P(Torr)	v($\mu\text{g min}^{-1}$)	log p	lgv
20	3'90	1'301	0'591
40	5'50	1'602	0'740
60	6'30	1'778	0'799
80	8'00	1'303	0'903

4.2.2. - Muestras distintas

También se ha calculado el orden de reacción a partir de los - datos experimentales obtenidos con distintas muestras, tanto de grafito GP como de ZP. En éstos casos, la temperatura común fue también de 750°C, pero cada una de las muestras se hizo reaccionar con una presión distinta de oxígeno, hasta alcanzar la velocidad de reacción constante.

Los datos experimentales obtenidos para las muestras de grafito ZP que estaban incluidos en las Tablas 3.43 a 3.46 se han resumido en la Tabla 4.16.

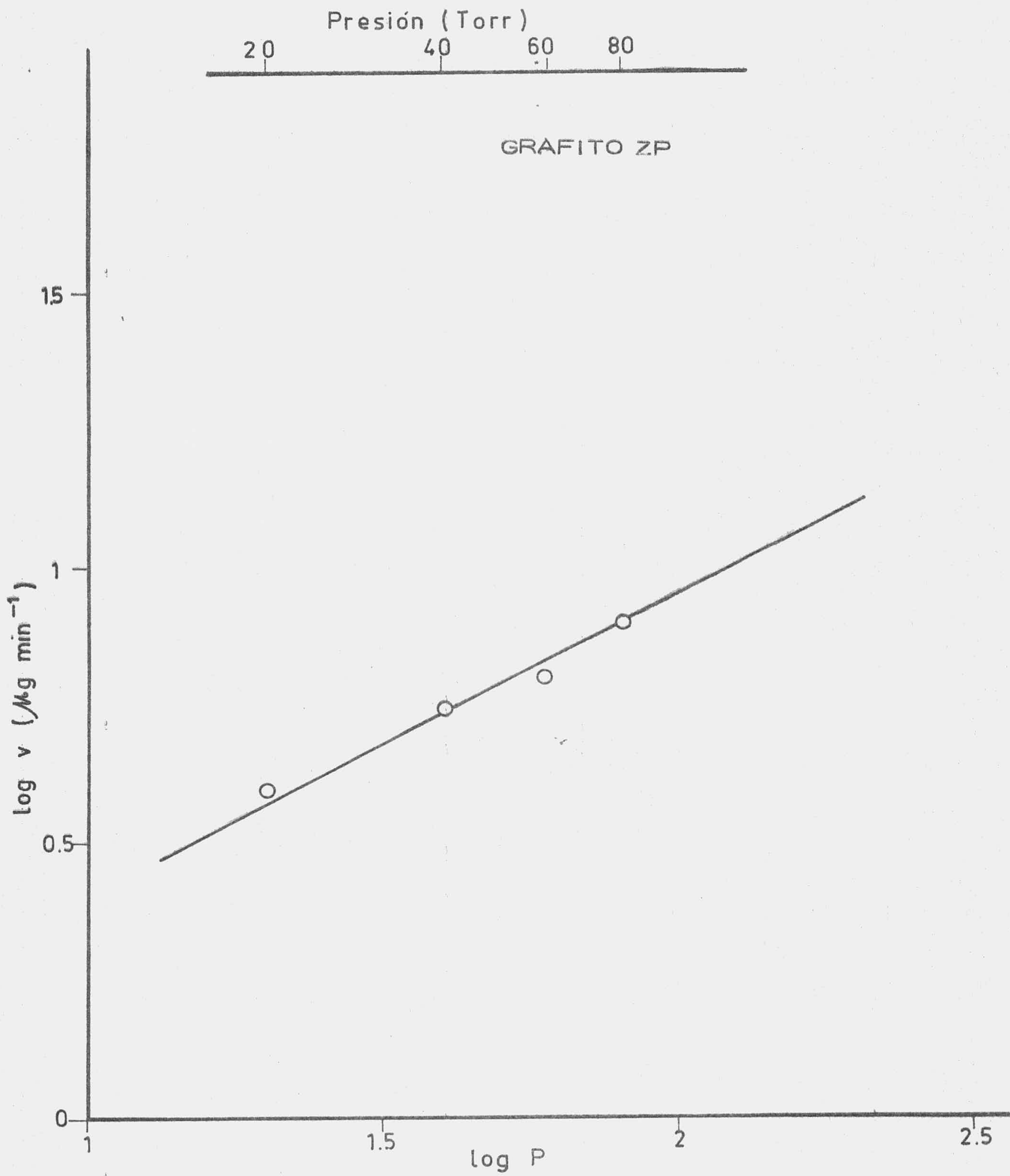


FIGURA - 4.10 -

TABLA 4.16

DATOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION CON MUESTRAS GP

P(Torr)	v ($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	lgp	lgv
20	8'80	1'301	0'944
40	13'60	1'602	1'133
60	18'90	1'778	1'276
80	20'70	1'903	1'305

La representación gráfica de los datos de la Tabla 4.16, - que se muestra en la Figura 4.11, permite calcular el orden de reacción para el grafito GP, que resulta ser de 0,6.

En la misma forma se ha operado con el grafito ZP, los resultados se expresan en la Tabla 4.17, y se representan en la Figura - 4.12, de donde se deduce que el orden de reacción es de 0,7.

TABLA 4.17

DATOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION CON MUESTRAS ZP

P(Torr)	v ($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	lgp	lgv
20	8'10	1'301	0'908
40	9'70	1'602	0'986
60	15'90	1'778	1'201
80	19'00	1'903	1'278

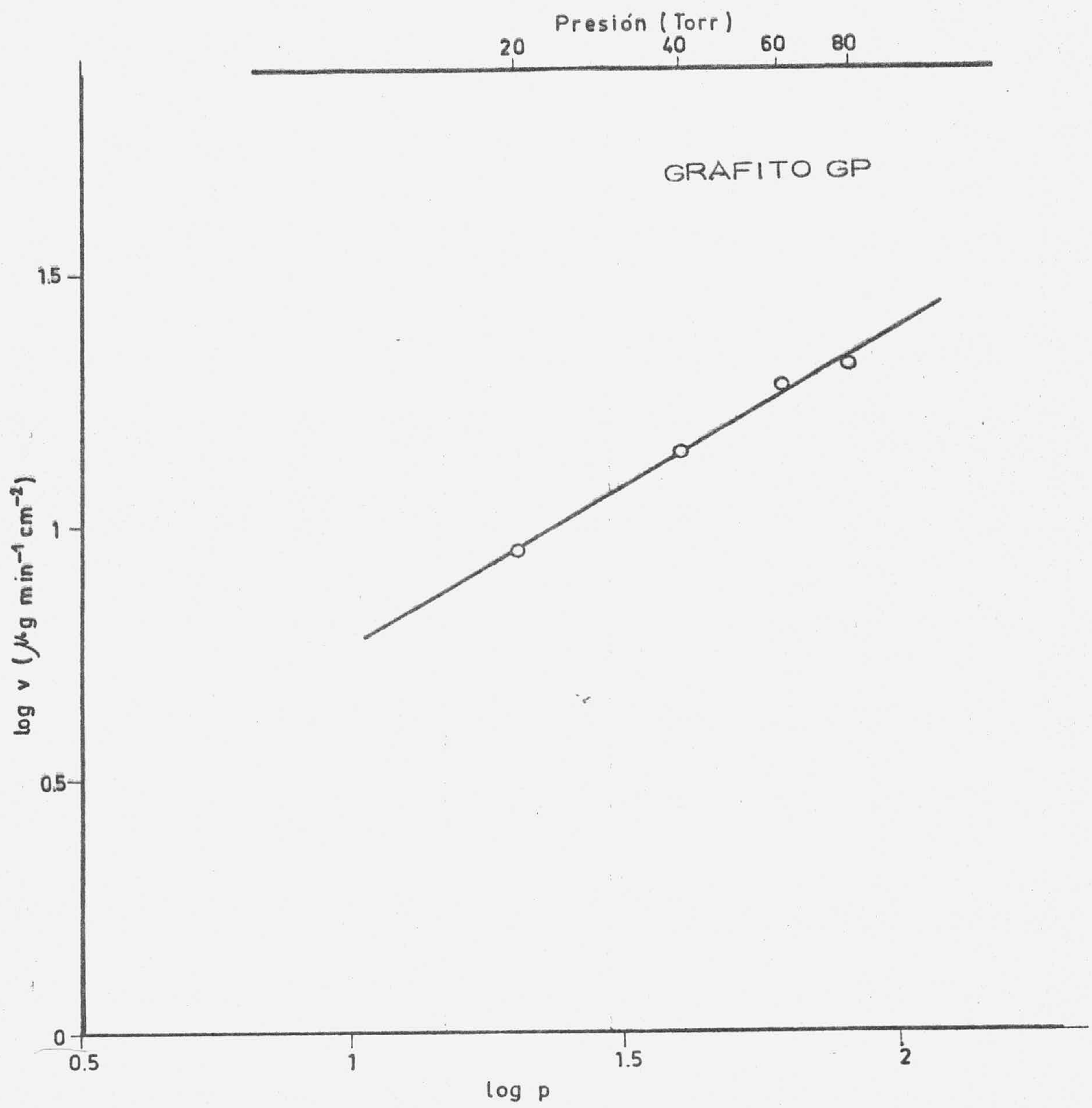


FIGURA -4.11-

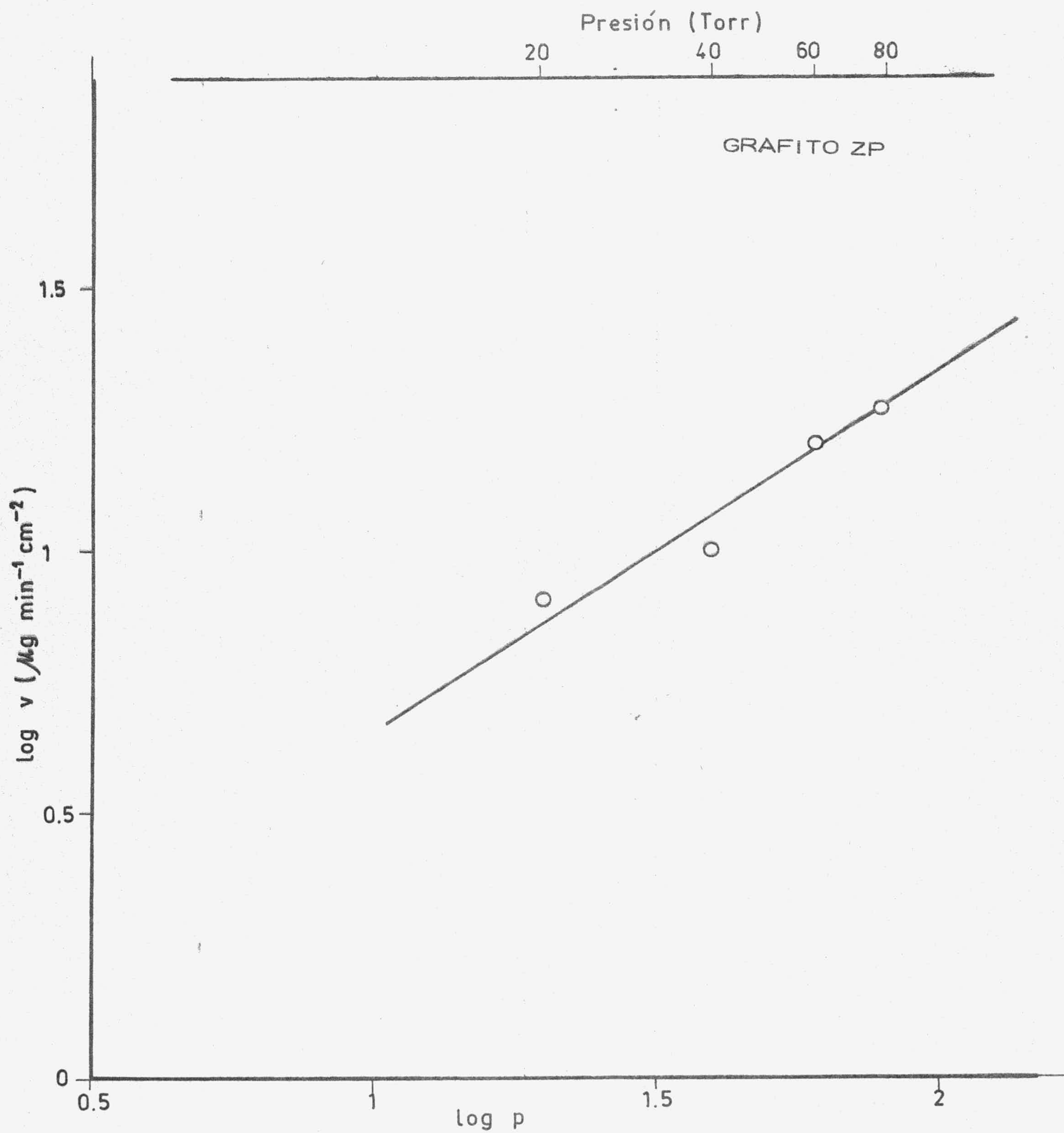


FIGURA - 4.12 -

4.3. - ANISOTROPIA DE LA REACCION

Como se hizo constar en el apartado 3.2, se han seguido diversos procedimientos para la determinación del factor de anisotropía de la reacción de oxidación del grafito pirolítico.

El primer aspecto que había que estudiar en relación con la anisotropía de la reacción, era el relacionado con la influencia de las superficies de bordes y basales en la reacción; estos experimentos se describieron en el apartado 3.2 en el que se indican los correspondientes datos experimentales.

Inmediatamente después debía procederse a profundizar en la mencionada influencia de las distancias superficies en la velocidad de reacción, por lo que se procedió a una serie de experimentos en los que se utilizaban series de muestras con una de las superficies (de bordes o basales) constante, variando la otra. Los resultados experimentales de éste estudio se incluyeron en las Tablas 3.55 a 3.59 y 3.61 a 3.65, que se resumen en las Tablas 4.18 y 4.19, por lo que por ahora se procede a representarlos, en el caso concreto del grafito GP. En la Figura 4.13 se ha representado la velocidad de reacción en función de la superficie de bordes, puesto que se mantiene constante la superficie basal, mientras que en la Figura 4.14, se representa la velocidad de reacción en función de la superficie basal en la serie de muestras en las que se mantiene constante la superficie de bordes.

Inmediatamente después se procedió al cálculo de la anisotropía de la reacción. Para ello, y como se describía en el apartado 3.2, se

TABLA 4.18

VELOCIDAD DE REACCION PARA MUESTRAS CON IDENTICA SUPERFICIE BASAL

Muestra	$v(\mu\text{g min}^{-1})$	Superficie de bordes (cm^2)
GP30	19'00	1'278
GP31	13'10	0'801
GP32	10'60	0'575
GP33	10'00	0'513
GP34	8'50	0'364

TABLA 4.19

VELOCIDAD DE REACCION PARA MUESTRAS CON IDENTICA SUPERFICIE DE BORDES

Muestra	$v(\mu\text{g min}^{-1})$	Superficie basal (cm^2)
GP35	3'80	0'675
GP36	4'00	0'825
GP37	4'20	1'200
GP38	4'40	1'725
GP39	4'50	2'310

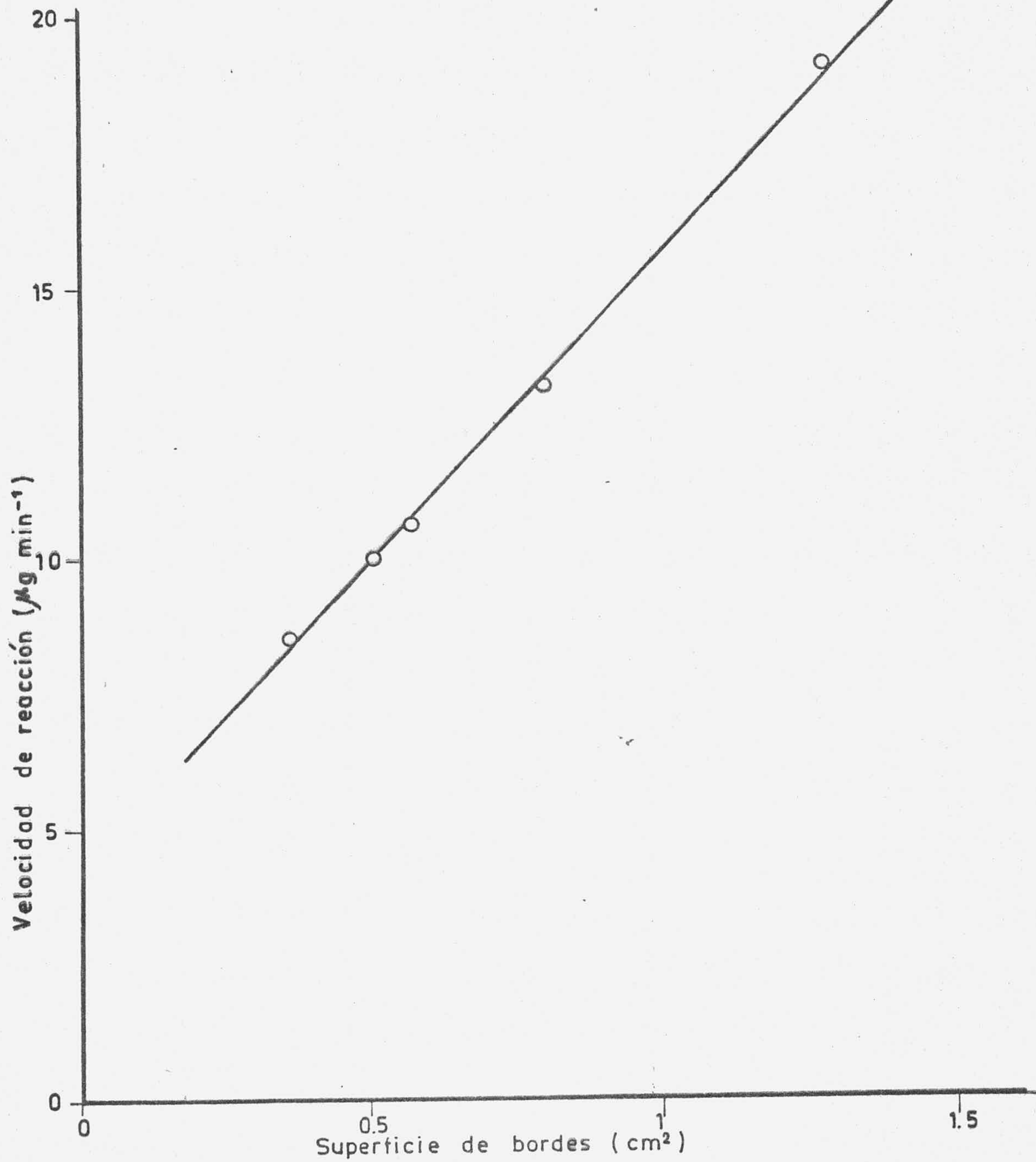


FIGURA - 4.13 - VELOCIDAD DE REACCION EN FUNCION DE LA SUPERFICIE DE BORDES PARA MUESTRAS DE GRAFITO GP

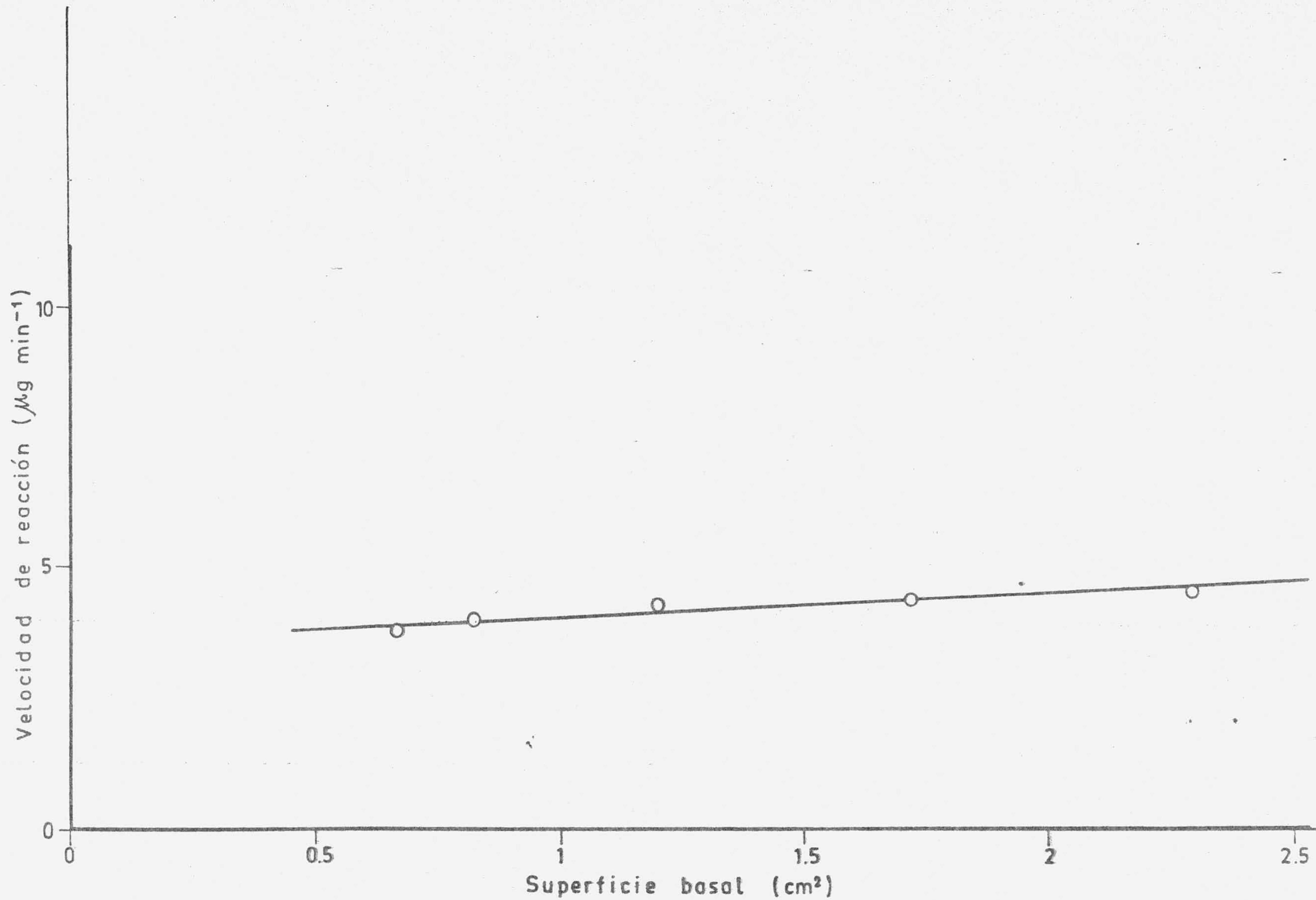


FIGURA - 4.14 - VELOCIDAD DE REACCION EN FUNCION DE LA SUPERFICIE BASAL PARA MUESTRAS DE GRAFITO GP

estudió la variación de las dimensiones de las muestras, tanto del grafito GP como del ZP, después de haber sido reaccionadas a diferentes porcentajes de pérdida de peso hasta un 70%, aproximadamente. Los resultados experimentales para ambos tipos de grafito se incluyeron en las Tablas 3.70 y 3.75. En las Tablas 4.20 y 4.21 se exponen los resultados deducidos de esas Tablas, que se han representado en la Figura 4.15.

De dichas representaciones gráficas se deduce que el factor de anisotropía en el caso del grafito GP es de 11 mientras que el del ZP, 98.

Por otra parte, una consecuencia lógica de este tipo de estudio es el relacionar la velocidad de reacción de cada muestra con el porcentaje de pérdida de peso en cada una de las reacciones. Para ello, en las Tablas 4.22, 4.23, y 4.24 se incluyen los datos de velocidad de reacción en función del porcentaje de quemado, datos que se representan en la Figura 4.16 para los dos tipos de grafito.

Ahora bien, para que los resultados obtenidos para la anisotropía de la reacción sean válidos, habrá de cumplirse que la variación de volumen sufrida por las muestras sea equivalente a la pérdida de peso experimentada por las mismas. Por ello, en las Tablas 4.25 y 4.26, se incluyen los datos correspondientes de variación de volumen y porcentaje de peso para los grafitos GP y ZP, respectivamente. Dichos datos se han representado en la Figura 4.17.

TABLA 4.20

VARIACION EN LA LONGITUD Y ESPESOR DE LAS MUESTRAS GP

Gasificado %	Diferencia en espesor (cm.)	Diferencia en longitud (cm.)
5'9	0'0002	0'041
8'8	0'0010	0'049
10'0	0'0010	0'051
13'5	0'0020	0'059
20'0	0'0030	0'081
30'0	0'0060	0'099
32'0	0'0065	0'121
40'0	0'0120	0'151
50'0	0'0150	0'181
70'0	0'0300	0'349

TABLA 4.21

VARIACION EN LA LONGITUD Y ESPESOR DE LA MUESTRA ZP

Gasificado %	Diferencia en espesor (cm.)	Diferencia en longitud (cm.)
12'0	0'0005	0'030
19'9	0'0001	0'080
34'3	0'0015	0'130
51'9	0'0025	0'230
68'4	0'0030	0'280

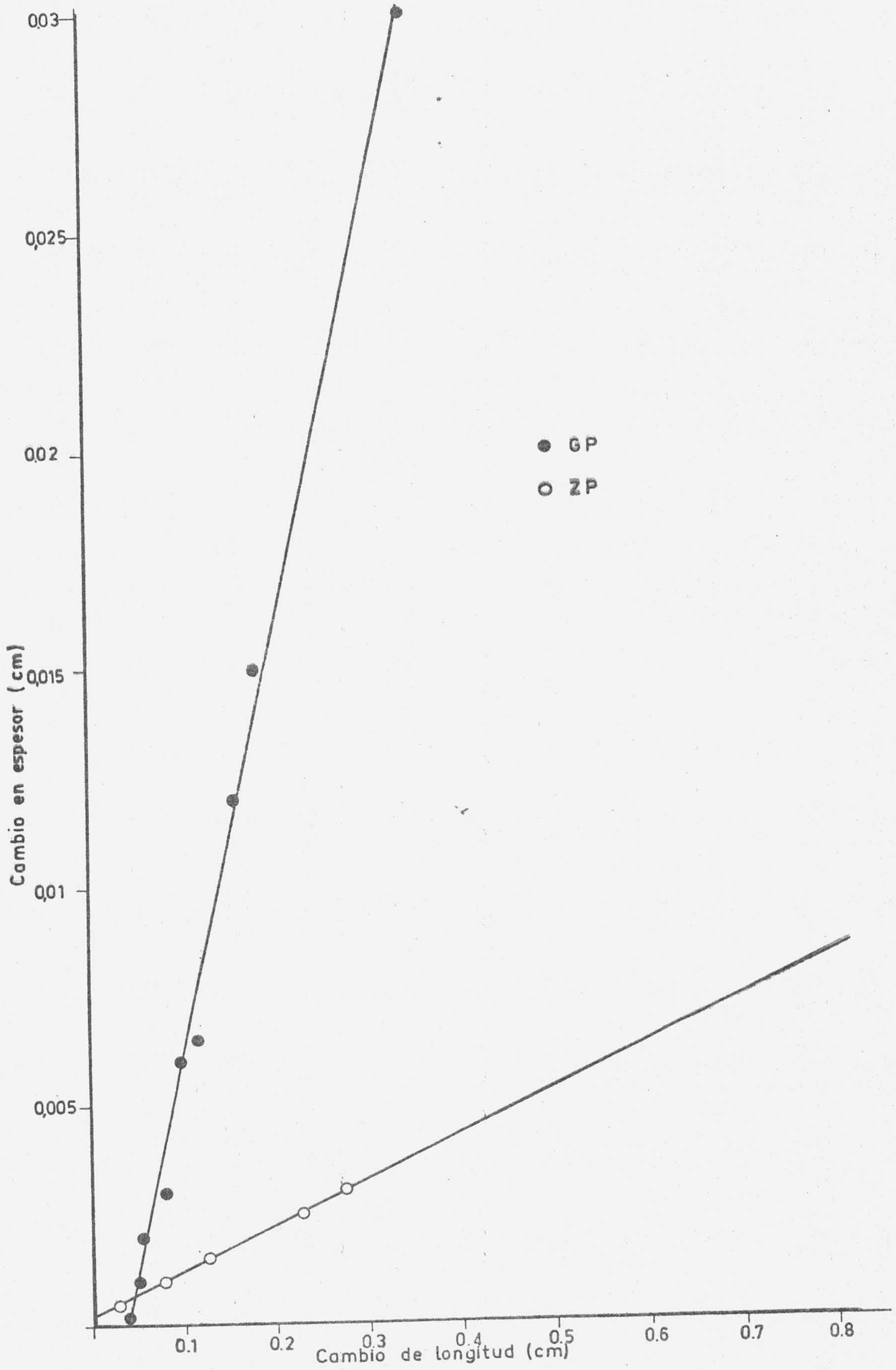


FIGURA - 4.15 -

TABLA 4.22

VELOCIDAD DE REACCION PARA UNA MUESTRA DE GRAFITO
GP CON UNA RELACION S BASAL/SBORDES = 2'7

Pérdida de peso (%)	$v(\mu\text{g min}^{-1})$
5'9	10'30
10'0	9'10
20'0	8'70
32'0	8'50
40'0	7'50
50'0	7'00

TABLA 4.23

VELOCIDAD DE REACCION PARA UNA MUESTRA DE GRAFITO
GP CON UNA RELACION SBASAL/SBORDE = 5'5

Perdida de peso (%)	$v(\mu\text{g min}^{-1})$
8'8	9'90
13'5	9'80
30'0	9'90
50'0	9'20

TABLA 4.24

VELOCIDAD DE REACCION PARA UNA MUESTRA DE GRAFITO
ZP CON UNA RELACION S BASAL/S BORDE = 5'6

Pérdida de peso (%)	v ($\mu\text{g min}^{-1}$)
12'0	10'00
19'9	11'60
34'3	16'40
51'9	20'40

TABLA 4.25

CAMBIO EN VOLUMEN EN FUNCION DEL PORCENTAJE DE PER
DIDA EN PESO PARA EL GRAFITO GP

Pérdida de peso (%)	v ($\mu\text{g min}^{-1}$)
5'9	7'60
6'2	2'80
6'5	3'90
6'9	6'00
8'8	15'20
9'2	5'00
10'0	10'10
12'2	10'90
12'4	14'60
14'8	17'60
15'0	10'90
20'0	18'50
30'0	28'30
32'0	27'80
40'0	34'43
50'0	42'70
70'0	63'70

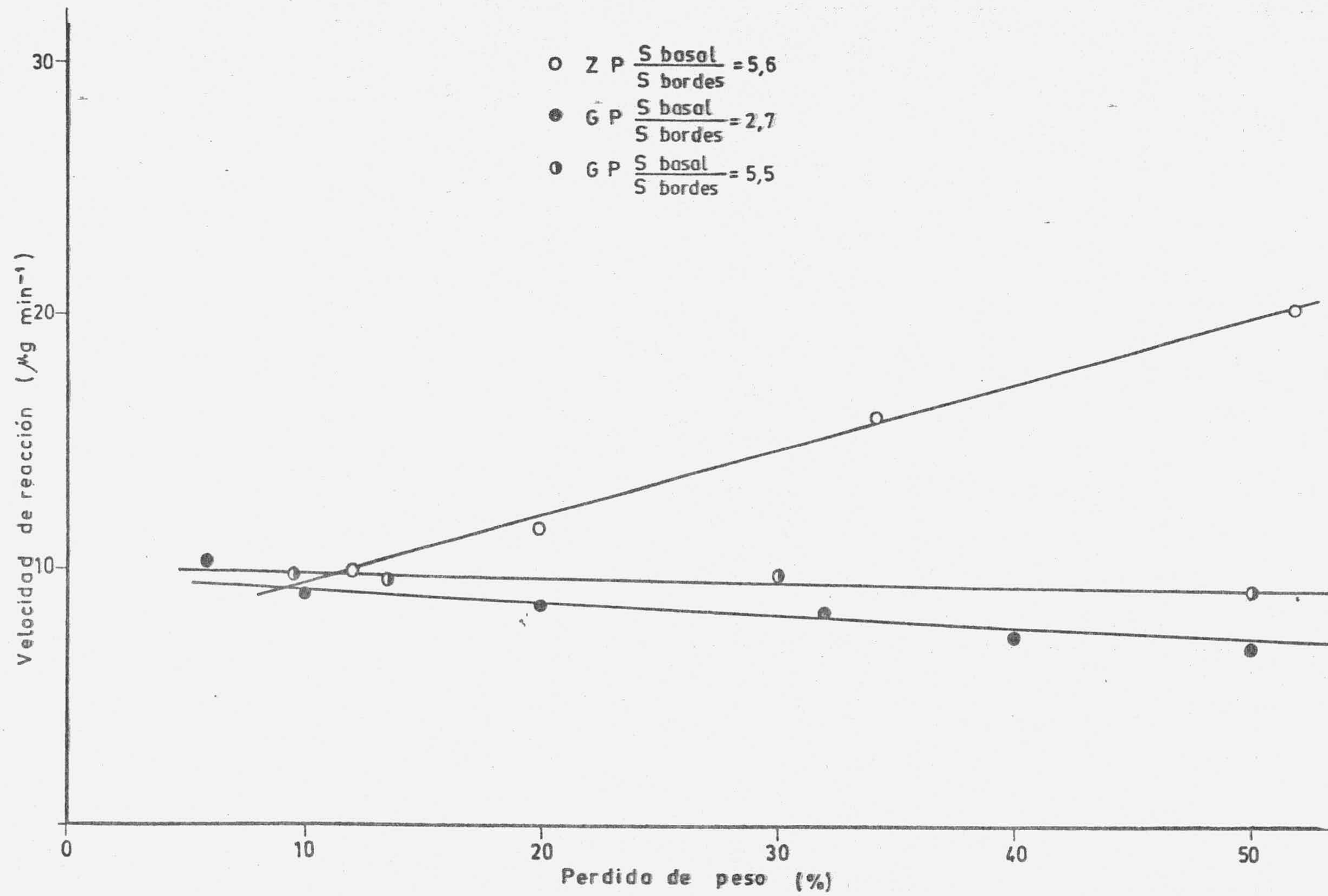


FIGURA - 4.16 -

TABLA 4.26

CAMBIO EN VOLUMEN EN FUNCION DEL PORCENTAJE DE PERDIDA EN PESO PARA EL GRAFITO ZP

Pérdida de peso (%)	Cambio en volumen (%)
7'3	5'1
12'0	3'4
13'2	7'9
13'3	5'3
13'6	4'3
14'1	3'7
16'3	11'1
19'0	10'7
19'0	9'1
19'9	9'1
21'1	10'4
22'5	14'7
34'3	16'1
51'9	25'5
68'4	31'8

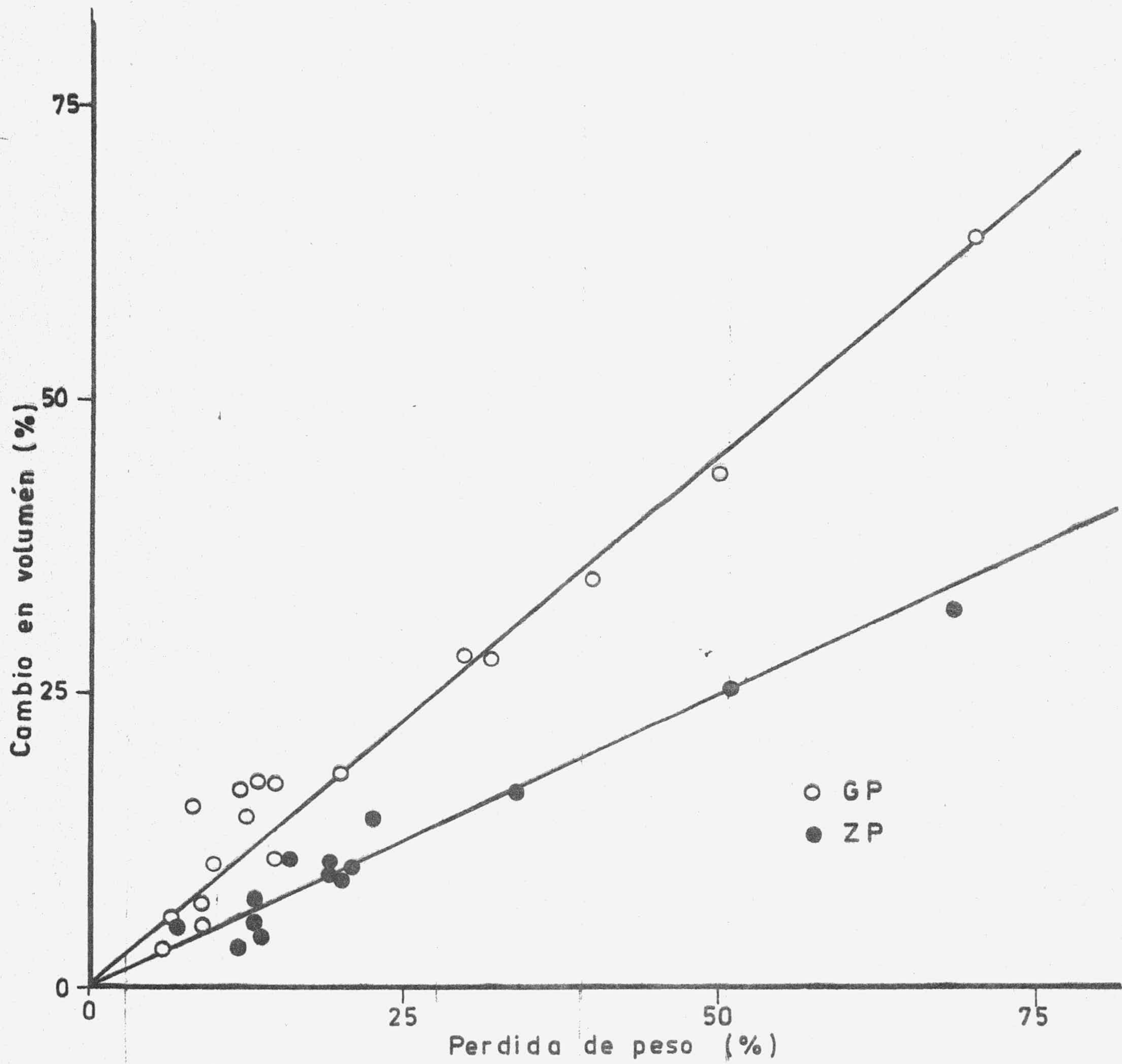


FIGURA - 4.17 -

5. - DISCUSION DE RESULTADOS

En los capítulos precedentes se ha procedido a la descripción de los materiales y métodos empleados en este trabajo, así como de los resultados obtenidos y los cálculos efectuados con ellos. A partir de éstos se procederá a la discusión de los mismos, con objeto de relacionarlos entre sí y compararlos con los existentes en la bibliografía sobre trabajos que estén, directa o indirectamente, relacionados con los mismos.

5. 1. - REACTIVIDAD DE LOS GRAFITOS PIROLITICOS

Como se ha mencionado a través de lo anteriormente descrito, en el presente trabajo se han utilizado dos tipos distintos de grafito pirolítico, que han sido recristalizados bajo presión a 3500°C aproximadamente. Ambos materiales han sido preparados por el mismo procedimiento, pero se distinguen en el grado de perfección cristalina, en el grado de orientación y en el contenido en defectos no basales por unidad de superficie basal. Precisamente se han elegido estos dos materiales para, por un lado, poder utilizar grafitos lo más perfectamente orientados que pueden conseguirse en la actualidad, lo que nos permitirá una extrapolación real al caso hipotético de un monocristal de grafito sin defectos, y por otro, poder comparar los resultados de cinética y anisotropía con el grado de orientación que cada uno presenta.

Como se ha hecho constar anteriormente, ambos tipos de grafito son altamente cristalinos y orientados, como lo demuestra la superficie prácticamente especular que presentan, aunque el grafito denominado GP presenta una superficie algo más irregular. Este fenómeno se manifiesta paralelamente cuando de los bloques de cada uno de los materiales se separan láminas mediante el procedimiento de cizalladura con papel cello. Se consiguen, en ambos casos, superficies totalmente limpias de defectos que sean apreciables a simple vista. Esto nos indica que el grado de orientación de las láminas perpendiculares al eje c es extraordinariamente elevado; de esta forma puede comprenderse que se haya manifestado (73, 74, 75) que estos grafitos pueden considerarse prácticamente iguales a un monocristal gigante de un grafito perfecto.

Ahora bien, hay que tener en cuenta que lo anteriormente expuesto es válido en aquellas muestras de grafito que fuesen cortadas mediante un procedimiento ideal, dado que se trata de un material blando y que, por lo tanto, ha de verse afectado por la acción de cualquier objeto cortante. Dentro de lo que cabe, se mantienen las condiciones de idealidad tan solo en las superficies basales puesto que, como se describió en el apartado 2.1, éstas se preparaban mediante separación mecánica de láminas hasta conseguir una superficie lo más perfecta posible.

La acción de cortar y pulir las muestras a partir del bloque original suministrado por Unión Carbide, produce ciertos efectos que pueden ser importantes a la hora de discutir algunos de los resultados relacionados con la reactividad de dichas muestras. Como se mencionó

en otro lugar, las muestras son cortadas utilizando un bisturí o una sierra de joyero, y una vez realizada esta operación, se procede a pulir las superficies de bordes de esa muestra. Como se trata de un material blando, la superficie pulida (que de hecho llega a adquirir también un aspecto especular debido a que en la práctica el pulido está siendo llevado a cabo por la fricción del grafito sobre el grafito que se va depositando en el pulido) contiene partículas sueltas de grafito que están incrustadas en dicha superficie y, además, como consecuencia de ese pulido, se producirán distorsiones relativamente grandes en esa superficie, lo que significa que las superficies basales estarán más o menos distorsionadas en las proximidades de los bordes de la muestra. Por otra parte, y también como consecuencia de la acción mecánica del pulido de los bordes, es inevitable que el paquete de láminas se modifique parcialmente, dando lugar a la aparición de un labio en los bordes de la muestra, que será tanto mayor cuanto mayor sea la presión ejercida sobre ese borde durante la operación de pulido. Conociendo la existencia de este hecho se procede en nuestro trabajo a minimizarlo, con el objeto de acercarnos lo más posible a las condiciones ideales que debe presentar una muestra de este material para estudiar en condiciones óptimas su reactividad. Esto se consiguió mediante la eliminación de un gran número de capas de planos basales, en cantidad tal como para que la muestra final fuese lo más parecida posible a un paralelepípedo ideal, en el que prácticamente ha desaparecido el labio original de los bordes.

Como también se mencionó en el lugar oportuno, con el objeto de no introducir nuevos factores que puedan afectar la idealidad de las muestras utilizadas, todas ellas se suspendieron adecuadamente de la electromicrobalanza para así no necesitar agujerear la muestra.

También es necesario hacer constar respecto a los dos tipos de grafito pirolítico utilizados en el presente trabajo, que ambos son de una gran pureza, como lo demuestran tanto las informaciones suministradas por Unión Carbide como los análisis espectrográficos incluidos en el apartado 2.2. Así, aún cuando se han analizado espectrográficamente con el objeto de conocer la posible presencia de diversos tipos de elementos metálicos, dichos análisis espectrográficos cualitativos han dado tan solo trazas de Mg y Si. Como se mencionará más adelante, estos resultados analíticos tienen una gran importancia a la hora de explicar la reactividad de ambos grafitos en atmósfera de oxígeno a alta temperatura.

Por otra parte, y como se indicó en los apartados 2.8 y 3.2.1, uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta en estos grafitos a la hora de justificar tanto su cinética como la anisotropía de la reacción con oxígeno, es el relacionado con el grado de perfección cristalina y de ordenación que presentan. Una de las técnicas utilizadas para estudiar estas características ha sido la difracción de rayos X, como medio para determinar el grado de dispersión de mosaico que ambos grafitos presentan. Este grado de dispersión nos daría la medida de la desviación media del eje c a lo largo de la muestra utilizada en la reacción de oxidación, es decir, el grado de orientación del grafito (12) (76) (77) (78), que posteriormente podrá ser relacionado con los diferentes aspectos estudiados en la reacción de oxidación. Hay que hacer constar que el término "grado de orientación" se utilizará a menudo en las páginas siguientes. En todos los casos, a menos que se indique lo contrario, dicho término significará orientación con respecto al eje c , es decir la desviación media del eje c en la muestra en cuestión.

Antes del estudio de la dispersión del eje c en cada muestra, se estudió la difracción de rayos X, por el método de polvo de Debye-Scherrer, de los dos tipos de grafito, previamente pulverizados y tamizados hasta un tamaño de partícula menor de $40 \mu\text{m}$. Los debyeogramas del grafito GP y del ZP están incluidos en la Figura 3.21 y en las Tablas 3.77 y 3.78 se expresan los valores de los espaciados y la intensidad de las líneas correspondientes a ambos grafitos.

Al comparar los debyeogramas y las Tablas 3.77 y 3.78 se observa que el grafito ZP es algo más cristalino que el grafito GP, lo que va a permitir explicar, al menos en parte, las diferencias existentes en la reactividad de ambos materiales (79) (80) (81) (82). Por otra parte, esos diagramas de difracción de rayos X se han comparado con otros obtenidos de muestras del mismo origen y de los que se conoce con exactitud el orden de orientación que presentan, como se mencionará inmediatamente. Ha podido comprobarse que las muestras de grafito ZP son las más cristalinas de todas las estudiadas por nosotros, lo que, como también se verá más adelante, coincide con los resultados obtenidos para el grado de orientación.

Como se hizo constar en el lugar apropiado, la determinación de la dispersión de mosaico no ha podido llevarse a cabo en el grado de exactitud que sería de desear, al no poder conseguir una cámara de textura. Como consecuencia, se procedió a determinar las reflexiones de la cara (001), el plano basal del grafito, para así poder comparar el poder reflectante de los dos tipos de grafito utilizados, no solamente entre sí, sino además, con las de muestras sometidas a las mismas condiciones de oxidación.

Los difractogramas correspondientes a la muestra de grafito GP y a otra de este grafito oxidada durante 8 horas a 800°C y 50 Torr de O₂ se incluyeron en las Figuras 3.17 y 3.19 mientras que los del grafito ZP y su muestra oxidada en esas mismas condiciones se muestran en las Figuras 3.18 y 3.20. Comentamos aquí las diferencias entre los grafitos originales, y más adelante se discutirá el efecto de la reacción, según la variación que experimentan los difractogramas.

Cuando se comparan los picos correspondientes a los dos tipos de grafito original, se deduce que el poder reflectante del grafito ZP es bastante inferior que el del grafito GP. Cuando se trata de materiales tan perfectos desde el punto de vista cristalográfico, que reflejan la mayor parte de la radiación que reciben, hay que tener en cuenta el fenómeno de microextinción, que se dará en gran proporción sobre todo en estos grafitos que tienen sus capas basales casi perfectamente paralelas. Así, un rayo que se difracta en la segunda capa basal, sufre difracción de nuevo por la cara interior de la primera capa y como consecuencia no será detectado. En estas condiciones es difícil discutir con exactitud los resultados que han podido obtenerse dadas las condiciones experimentales que ha sido necesario utilizar. De todas formas, se puede obtener una idea bastante aproximada del grado de orientación de ambos grafitos.

Así pues, el grafito ZP, es, además de más perfecto cristalográficamente, bastante más ordenado que el grafito GP. Con el objeto de obtener una información más completa de esta ordenación, se han utilizado cuatro muestras de grafito del mismo origen, pero cuyo grado de dispersión de mosaico (0,78°, 0,81°, 0,90° y 1,08°, respectivamente) fue

calculado por el Dr. Rodríguez Reinoso en la Pennsylvania State University (U.S.A.) en 1973. Se estudió la difracción de rayos X en esas muestras, en las mismas condiciones experimentales que las utilizadas para las muestras de grafitos GP y ZP, y de la comparación de los picos de difracción de las caras (001) se ha podido deducir que el grafito ZP tiene un grado de dispersión de mosaico de alrededor de $0'5^{\circ}$, mientras que el grafito GP lo tiene de alrededor de $1'4^{\circ}$.

También hay que hacer constar que, además de los resultados expuestos en el apartado 3.2.1, obtenidos por difracción de rayos X, se ha utilizado también la difracción en la cara opuesta para determinar si había alguna diferencia entre la cara denominada substrato y la cara de deposición (2) (75). Efectivamente, puede notarse alguna diferencia, pero, dado el método experimental utilizado, es muy difícil dar resultados cuantitativos, puesto que las anchuras de la parte media de los picos son muy parecidas. No obstante se puede asegurar que la diferencia entre una y otra cara de ambos grafitos no era superior al 10-15%. Esto justifica que, como se ha comentado en otro lugar, no pudiere distinguirse a simple vista entre ambas caras de los grafitos utilizados, en los que no se notaba ninguna característica especial de crecimiento de grano.

Aún cuando la diferencia de orientación preferente entre un grafito y otro de los dos utilizados en el presente trabajo es muy pequeña, ayudará a explicar las diferencias claras que existen entre la reactividad de ambos materiales según los valores obtenidos para los parámetros de la cinética de oxidación y los de anisotropía (83) (84) (85).

En el apartado 3.1 se indicaron las condiciones en que se ha estudiado la reactividad de ambos tipos de grafito, así como los resultados

experimentales obtenidos. A la vista de dichos resultados pasemos pues a su discusión, estableciendo una comparación entre aquellos encontrados para el grafito GP y los encontrados para el grafito ZP.

Como puede deducirse de la observación de la Figura 3.1, en la que se representa la velocidad de reacción en función del tiempo para el grafito GP a 700°C, la reacción se caracteriza por una velocidad inicial relativamente elevada, que va descendiendo paulatinamente hasta un valor constante, a partir de un cierto periodo de tiempo. Este efecto puede verse de forma mas marcada en la Figura 3.5 para las muestras del mismo material a diferentes temperaturas y en las Figuras 3.3 y 3.6 para el grafito ZP.

En todos los casos, excepto en aquellos incluidos en las Figuras 3.1 y 3.3 (y siempre que se utilice una sola muestra) la velocidad de reacción está expresada en microgramos por centímetro cuadrado de superficie de bordes en vez de por superficie total. La razón de que esto sea así quedará claramente expuesta mas adelante.

Tanto en el grafito GP como en el ZP, hay una velocidad de reacción inicial muy elevada que desciende hasta alcanzar un valor constante, de forma que ese descenso se hace de una manera gradual y está relacionado con la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción. Así puede observarse en las Figuras 3.2 y 3.4 que cuanto mayor sea la temperatura tanto mayor será la velocidad de reacción inicial pero también que a mayor temperatura corresponde mayor velocidad de reacción constante. Por otra parte también se deduce que, en general el tiempo necesario para alcanzar el valor de velocidad de reacción constante depende de

la temperatura y así, mientras que a 800°C, dicho valor constante se alcanza después de tan sólo unas horas, a medida que desciende la temperatura se necesita mayor tiempo para alcanzarlo; a la temperatura más baja utilizada para esta reacción (650°C), el tiempo necesario para alcanzar el valor constante se hace superior a las 40 horas aún en los casos más favorables en que la muestra sea de dimensiones relativamente pequeñas. Pues bien, como puede deducirse de las Figuras 3.5 y 3.6, en ambos materiales ocurre un fenómeno análogo, cualquiera que sea la temperatura de que se trate, al menos en el intervalo estudiado por nosotros.

Ahora bien, hay una marcada diferencia de reactividad entre el grafito GP y el ZP pues, como se deduce al comparar las Figuras 3.5 y 3.6, el grafito ZP presenta, para una misma temperatura y presión de O_2 , una velocidad inicial mucho más elevada, mientras que la velocidad constante conseguida al cabo del tiempo es relativamente parecida (siempre es algo superior para el ZP, excepto a 800°C) a la obtenida para el grafito GP. Sin embargo, como también se deduce al comparar las mencionadas figuras, el tiempo necesario para alcanzar la velocidad constante que también es tanto mayor cuanto más baja sea la temperatura de reacción, es mayor en el caso del grafito ZP que en el del GP.

En todos los casos, la reacción se interrumpió después de comprobar, durante varias horas, que la velocidad de reacción se mantenía constante. Esto habrá de ser así, puesto que en el experimento se está utilizando una microbalanza, cuyo intervalo de pesada viene condicionado por la precisión de la determinación que se está realizando; - además, como se trata de un sistema estático, el progreso de la reacción vendrá también condicionado por la cantidad de oxígeno presente y

disponible para la misma, que será el correspondiente al volumen de la cámara de reacción a la presión de 50 Torr.

En algunas de las reacciones, especialmente con el grafito GP, se ha observado que la reacción procedía del modo descrito más arriba pero, que en un momento dado, la velocidad de reacción aumentaba paulatinamente, aún cuando fuese en un porcentaje muy pequeño, hasta estabilizarse de nuevo en una velocidad de reacción constante algo superior. Ha podido comprobarse que dicho fenómeno se da tan sólo en aquellas reacciones que se realizan a las temperaturas superiores, por lo que puede atribuirse a los dos efectos mencionados anteriormente que se producen durante el pulido de las muestras. Como consecuencia de tratarse de temperaturas más elevadas, y por lo tanto de pérdidas de peso superiores, puede ocurrir que durante la reacción, a medida que se van eliminando átomos de carbono, se presenten más lugares activos en los que la reacción puede continuar y no hay duda de que este efecto ha de ser superior a las temperaturas más elevadas. Por considerar que este fenómeno es normal en una reacción como la que aquí se estudia, a todos los efectos se ha considerado como velocidad de reacción constante la última conseguida, puesto que se comprobó experimentalmente que una vez que se alcanzaba esa velocidad no variaba aún dejando transcurrir la reacción durante un gran número de horas hasta agotar el intervalo de utilización de la microbalanza en ese caso particular.

También ocurre en algunos casos, como puede comprobarse en las Figuras 3.6 y 3.10, que a temperaturas elevadas, y a veces a presiones también elevadas el cambio de velocidad de reacción en función del tiempo, muestra, en alguna zona, un comportamiento aparentemente

anómalo puesto que las curvas a dos temperaturas próximas se cruzan, y durante un periodo de tiempo, la velocidad de reacción a la temperatura inferior es mayor que la que corresponde a la temperatura inmediatamente superior (41). Aún cuando esto ocurre, y parece ser debido a una lógica diferencia de reactividad en los bordes de las muestras como consecuencia de los defectos introducidos durante la operación de pulido que no pueden ser iguales en todas las muestras preparadas, por mucho que se intente que sea así, la velocidad final de reacción que es la que corresponde al valor constante, sí que se ajusta al comportamiento normal descrito anteriormente.

Hay que resaltar el hecho de que cuando se analizan los resultados de reactividad, tanto del grafito GP como del ZP, no se encuentra al menos aparentemente, que el valor constante de la velocidad de reacción se consiga a un valor fijo de porcentaje de quemado o de pérdida de peso. Así, en el caso del grafito GP, cuando se analizan los datos correspondientes a la Figura 3.5 se encuentra que los porcentajes de pérdida de peso correspondientes al momento en que se alcanza la velocidad de reacción constante van aumentando paulatinamente a medida que aumenta la temperatura de reacción desde 650 a 800°C, pero que en el caso del grafito ZP (Figura 3.6) dichos porcentajes de pérdida de peso no siguen una variación análoga puesto que, por ejemplo, a 725°C éste es superior a los correspondientes a 750° y 775°C.

Tampoco ha podido encontrarse una relación constante entre las pérdidas de peso correspondientes a la zona inicial de alta velocidad de reacción, pues al comparar las áreas bajo las curvas, desde el tiempo cero hasta que se alcanza el valor de la velocidad constante, no son iguales, sino que varían de muestra en muestra (41).

A la vista de lo anteriormente expuesto respecto a la reactividad de ambos tipos de grafito, es absolutamente necesario tratar de justificar la forma en que la velocidad de reacción va cambiando en función del tiempo. Como ha podido comprobarse en las Figuras 3.5 y 3.6, la velocidad de reacción presenta un valor inicial elevado que va descendiendo más o menos bruscamente hasta alcanzar un valor constante. Este descenso de velocidad de reacción podría ser atribuido principalmente a dos factores. Por una parte podría pensarse que durante la reacción tuviese lugar una acumulación de complejos superficiales de oxígeno que fuesen estables (8) (17) (61); por otra, puede tener lugar, durante la reacción una pérdida de oxígeno que esté acompañada de una acumulación de productos gaseosos de la reacción (41) (86) Tanto un efecto como otro pueden afectar a la reacción en el sentido de inhibirla (22) (86).

A la vista de estas posibilidades, se hicieron una serie de experimentos con el objeto de comprobar el efecto que podían tener esos factores en la reactividad. Para ello, se tomó una serie de muestras, tanto de grafito GP como del ZP, y se hicieron reaccionar en las condiciones experimentales descritas, es decir, a 50 Torr de O_2 y diferentes temperaturas. Una vez conseguida la velocidad constante de reacción, se desgásificó la muestra a $950^\circ C$ durante 12 horas y a una presión de 10^{-6} Torr, con lo que, dadas las condiciones experimentales, los complejos de oxígeno que pudiera haber en la superficie serían eliminados bien como CO o como CO_2 (71). Después de la desgásificación, se procedió a introducir una nueva dosis de oxígeno y repetir la reacción en las mismas condiciones experimentales que la reacción inicial. Al llevar a cabo esta segunda reacción, se encontraron diferencias de comportamiento entre los dos tipos de grafito.

En el caso del grafito GP, siempre ocurría que la nueva - velocidad de reacción prácticamente coincidía con la velocidad constante final de la primera reacción. Un ejemplo de este comportamiento puede apreciarse en la Figura 4.6, en la que se han representado los datos correspondientes a tres reacciones llevadas a cabo, en las mismas condiciones experimentales, en una misma muestra después de las oportunas desgasificaciones.

Como puede comprobarse en dicha Figura, las velocidades - de reacción prácticamente coinciden en las tres reacciones, aún cuando se trata de reacciones en las que el porcentaje de pérdida de peso es diferente. Este mismo comportamiento puede comprobarse en la Figura - 3.7, donde se representan velocidades de reacción, después de un 20% de quemado a diferentes temperaturas. Solamente en el caso de la temperatura superior (800°C) se produce un aumento paulatino de la velocidad de reacción hasta alcanzar un valor constante algo superior al inicial de la reacción.

Para comprobar el efecto de muy distintos porcentajes de - pérdida de peso, en la Figura 3.15 se representaron las velocidades de reacción de muestras GP que se habían reaccionado a 750°C y 50Torr, después de desgasificar la muestra previamente reaccionada en las mismas condiciones experimentales hasta un determinado porcentaje de pérdida de peso. Como puede deducirse de la Figura 3.15 los valores de - velocidad constante de reacción prácticamente coinciden en todos los casos, con desviaciones muy pequeñas.

Sin embargo, en el caso del grafito ZP, el comportamiento es algo distinto, de forma que a un porcentaje de pérdida de peso bajo,

la velocidad inicial de la segunda reacción es, aunque algo superior, bastante parecida a la final constante de la primera reacción. Cuando se trata de porcentajes superiores, la velocidad de la segunda reacción, siempre es superior a la velocidad constante de la primera reacción. Un ejemplo de este comportamiento puede verse en la Figura 4.7, donde se incluyen los datos correspondientes a tres reacciones de oxidación con 50 Torr de O_2 y $750^\circ C$.

En la Figura 3.16 se representaron las velocidades constantes de reacción de grafito ZP después de haber alcanzado un cierto porcentaje de pérdida de peso, al igual que se hacía para el grafito GP en la Figura 3.15. En el caso del grafito ZP, el comportamiento es distinto porque la velocidad de reacción va aumentando a medida que aumenta el porcentaje de pérdida de peso, comprobándose lo que se acaba de comentar respecto a la Figura 4.7. También ocurre que la velocidad constante de reacción es superior a la velocidad inicial de reacción tanto mayor cuanto mayor es el porcentaje de pérdida de peso.

A la vista de este comportamiento diferente en ambos tipos de grafito pueden explicarse las anomalías comentadas en las curvas de la Figura 3.6. En el caso del grafito GP, y puesto que la velocidad de reacción después de la desgasificación es coincidente con la velocidad constante de la primera reacción, el descenso en la velocidad de reacción observado en las curvas de la Figura 3.5 no puede ser debido ni a la presencia de complejos estables de superficie, ni al excesivo consumo de oxígeno durante la reacción, ni a la presencia inhibidora de los productos gaseosos de la reacción de oxidación.

En el caso del grafito ZP, el hecho de que la velocidad de reacción después de desgasificar, sea superior a la constante de la primera reacción, puede ser debido (y dado que a temperaturas inferiores el comportamiento es análogo al encontrado para el grafito GP) a un consumo importante del oxígeno contenido en la cámara de reacción. Como puede comprobarse al comparar las Figuras 3.5 y 3.6, la pérdida de peso correspondiente a las muestras ZP es muy superior a las del GP, por lo que la cantidad de oxígeno consumido será mucho mayor, hecho que ha podido confirmarse al calcular la cantidad de oxígeno presente al final de las reacciones a partir de la cantidad de carbono consumida, teniendo en cuenta que prácticamente el producto de la reacción es dióxido de carbono. El hecho de que el producto de la reacción sea prácticamente en su totalidad dióxido de carbono, además de esperado (87) (88) (89) (90) (91), ha sido comprobado al medir la presión del gas contenido en la cámara de reacción, antes y después de la reacción. En todos los casos, ambas presiones eran prácticamente coincidentes, lo que no podría ocurrir caso de haberse formado una cantidad importante de monóxido de carbono.

Ya se ha hecho constar en varios apartados que era necesario expresar la velocidad de reacción en microgramos de carbono por centímetro cuadrado de superficie de bordes. La razón de que ésto sea así puede justificarse de la siguiente forma. En las Tablas 3.55 a 3.59 y en la Figura 3.13 se incluían los resultados correspondientes a una serie de muestras de grafito GP que tenían la misma superficie basal pero distinta superficie de bordes. Todas las muestras se hicieron reaccionar a 750°C y 50 Torr de O₂. De los datos experimentales obtenidos se han deducido aquellos que se incluyen en la Tabla 4.18. De la observación de dicha Tabla 4.18 y de la Figura 4.13, donde se represen

ta la velocidad de reacción constante en función de la superficie de borde, puede deducirse que cuanto mayor es la superficie de borde tanto mayor es la velocidad de reacción, y al mismo tiempo, cuanto mayor es la superficie de borde más rápidamente se alcanza el valor de la velocidad de reacción constante. Como en todos los casos se mantiene la superficie basal constante, esto quiere decir que la reacción tiene lugar principalmente en la superficie de bordes. Por otra parte, como puede comprobarse en la Figura 4.14 donde se representa la velocidad de reacción para muestras de superficie de borde constante, la velocidad de reacción es prácticamente independiente de la superficie basal en las condiciones de nuestros experimentos.

A la vista de estos resultados, se procedió a realizar un tipo de experimento que podía poner aún más de manifiesto la diferencia de reactividad en las superficies de bordes y basales del grafito. Para ello, y como se describió en el apartado 3.1, después de llevar a cabo una reacción en unas determinadas condiciones hasta alcanzar la velocidad de reacción constante, la muestra fue extraída de la cámara de reacción y se eliminaron capas sucesivas de ambas superficies; después de esto, la muestra fue reaccionada de nuevo en las mismas condiciones experimentales. Así pues, la nueva muestra tenía la misma superficie basal inicial pero el área de bordes que ya estaba atacada fue reducida en proporción directa al descenso del espesor de la muestra. Los resultados de este tipo de experimento, con diferentes muestras y temperaturas (pero manteniendo constante la presión, 50 Torr de oxígeno) fueron representados en la Figura 3.12. En dicha Figura puede observarse cómo la segunda reacción, después de modificar la muestra, presenta un pequeño máximo en la velocidad al principio del experimento -

pero que, después, dicha velocidad de reacción es prácticamente coincidente con la velocidad constante encontrada para la primera reacción; en unos casos el nuevo valor está ligeramente por debajo, y en otros - por encima del valor de la primera reacción, pero con unas diferencias muy pequeñas.

Ahora bien para que lo anteriormente expuesto sea así, la velocidad de reacción se ha de expresar como pérdida de peso por unidad de superficie de bordes y no por unidad de superficie total. Esto - lógicamente, viene a indicar que la verdadera velocidad de oxidación - de los bordes era constante después del descenso inicial en la primera reacción, y que la oxidación en los planos basales es prácticamente insignificante en lo que respecta a la contribución a la pérdida de peso total. Precisamente el ligero máximo que aparece al principio de la segunda reacción puede ser explicado como debido a la oxidación que tiene lugar en los defectos no basales del grafito; este hecho será confirmado mas adelante al discutir la topografía de las muestras después de la reacción.

Como consecuencia de lo hasta aquí mencionado, la elevada velocidad de reacción que se produce al principio de la oxidación de - cualquiera de los dos grafitos, no es debida a la reacción que tenga lugar en las superficies basales sino a la que tiene lugar en la superfi-cie de los bordes. Como se hacía constar anteriormente, las condicio-nes de preparación de las muestras, básicamente el corte y pulido, pueden hacer que las superficies de borde presenten una elevada reactividad como consecuencia del desorden y la distorsión producida durante dichas operaciones de manipulación. Al igual que en otro trabajo (41) se

procedió a la comprobación de la influencia de esas manipulaciones en la reactividad. Para ello, a una muestra que fue reaccionada con 50 Torr de O_2 a $750^\circ C$, una vez alcanzada la velocidad constante, se le eliminaron varias capas de las superficies basales en las mismas condiciones que las citadas anteriormente; pero además se pulieron dos superficies de borde contiguas, dejando las otras dos inalteradas (tal como estaban después de la primera reacción). Una vez preparada así la muestra, se volvió a oxidar en las mismas condiciones experimentales de la primera reacción. Los resultados de esta experiencia, que vienen expuestos en las Tablas 5.1 y 5.2 y representados en la Figura 5.1, nos indican que, de nuevo, se produce una velocidad de reacción inicial bastante elevada, aunque menor, en aproximadamente un 50%, que la correspondiente a la primera reacción, lo que viene a probar que la alta velocidad inicial es debida, principalmente, a las condiciones introducidas durante el pulido de las superficies de bordes de las muestras, y que la velocidad de reacción constante es la que verdaderamente da la velocidad de la reacción en la superficie de bordes (paralela al plano basal). Las consecuencias de la diferencia de reactividad en las superficies basales y de borde serán analizadas más adelante.

Ahora bien, pese a todo lo anteriormente expresado, uno de los principales objetivos que se planteaba en el presente trabajo era el encontrar un método adecuado para expresar la velocidad de reacción cuando se utilizan muestras con diferentes formas y tamaños. Esto es así, puesto que, como se hacía constar en la introducción de este trabajo, la gran disparidad de resultados encontrados en la bibliografía para la reacción carbono-oxígeno era debida, principalmente, a las diferentes formas y tamaños de las muestras utilizadas y, también, a los distintos grados de perfección cristalina de esas muestras. Como consecuencia, en este trabajo se utilizan y comentan diversos métodos para expresar la velocidad de reacción.

TABLA 5.1

VELOCIDAD DE REACCION A 750°C Y 50TORR O₂ DE LA MUESTRA GP 61

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'3	51'00
0'5	47'00
1'0	31'00
1'5	26'80
2'0	26'20
3'0	21'40
3'5	20'40
4'0	18'80
5'0	17'50
7'0	16'40
8'0	15'30
10'0	14'90
12'0	14'40
13'0	14'40
14'0	14'00
16'0	14'00
18'0	14'10
19'0	14'10
21'0	14'20
22'0	14'20
24'0	14'20
26'0	14'20
28'0	14'20
29'0	14'20

TABLA 5.2

VELOCIDAD DE REACCION A 750°C Y 50TORR O₂ DE LA MUES
 TRA GP67 DESPUES DEL PROCESO DE CIZALLADURA Y PULI
 DO DE DOS BORDES CONTIGUOS

t(horas)	v($\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0'5	22'00
1'0	21'00
2'0	19'00
2'5	17'50
3'0	16'50
4'0	16'00
5'0	15'50
6'0	15'00
7'5	14'60
9'0	13'50
11'0	14'10
13'0	14'00
15'0	14'00
17'0	14'00
19'0	14'00
20'0	14'00
22'0	14'00
24'0	14'00
26'0	14'00
28'0	14'00
30'0	14'00

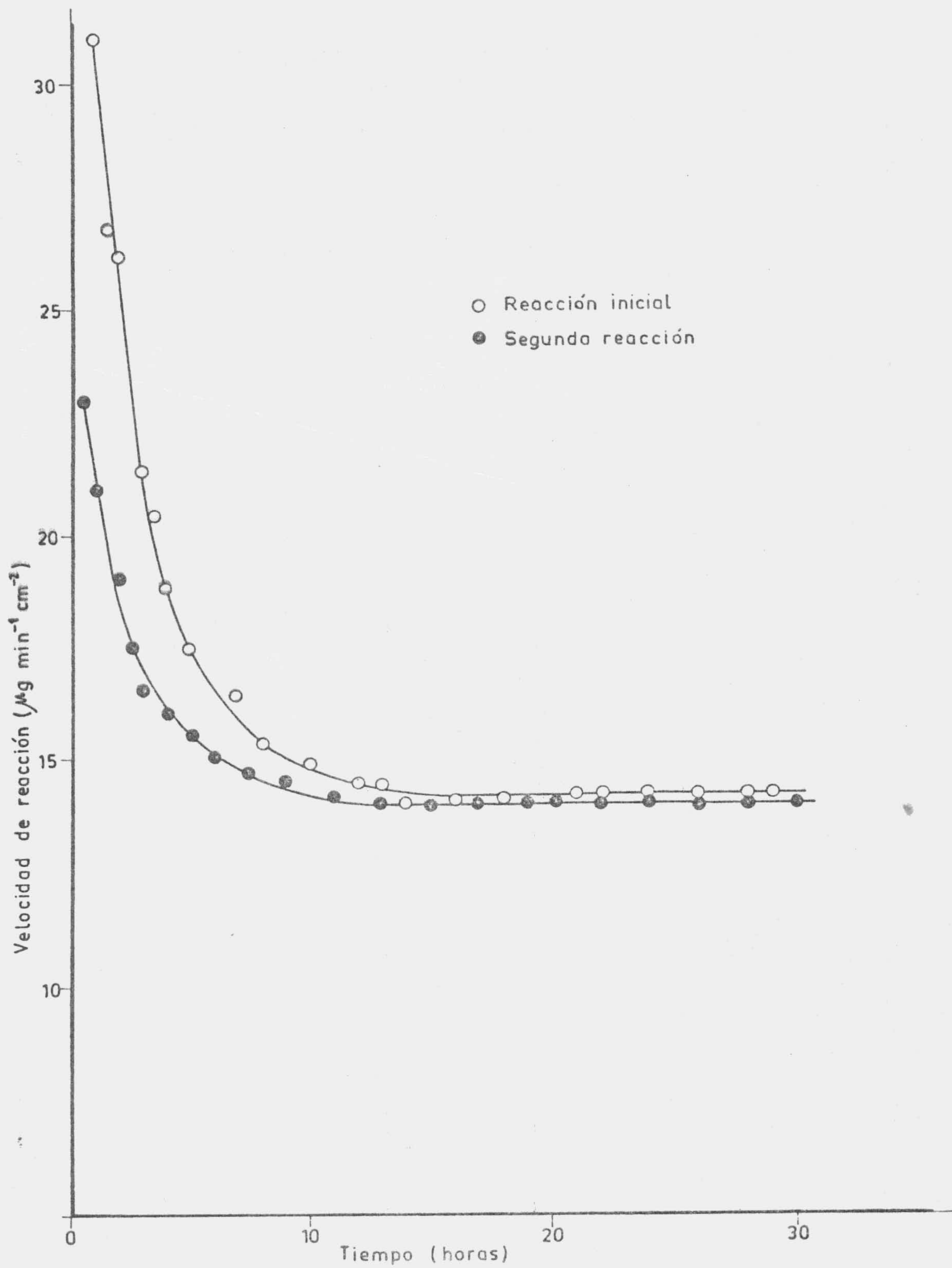


FIGURA -5.1- VELOCIDAD DE REACCION DE LA MUESTRA GP 61 A 750°C Y 50 TORR

Desgraciadamente, la evolución de la superficie específica - de las muestras a lo largo del proceso de oxidación no ha podido ser medida, como era la intención original; la razón de esta imposibilidad radica en que los grafitos pirolíticos tienen una superficie específica muy baja y, por lo tanto, no puede medirse la extensión del desarrollo de esa superficie con la microbalanza al estudiar la adsorción de Ar y N₂ a bajas temperaturas. Aún cuando se estudiaba el proceso de adsorción en muestras que habían sido reaccionadas hasta un 70% de pérdida de peso, la variación de peso producida por la adsorción a diferentes presiones relativas era prácticamente nula y a veces compensada sobradamente por el efecto de flotación debido a la presencia del gas en la cámara de adsorción. Así pues, dadas las características de las muestras utilizadas, - puede asegurarse que, en todos los casos, la superficie específica no era ni tan siquiera del orden de $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$, que hubiese sido detectable en la microbalanza (75).

El conocimiento de la superficie específica de la muestra y su evolución a lo largo del proceso de oxidación hubiese significado un considerable progreso en el conocimiento de la extensión de la reacción en las superficies de bordes y basales (86).

Baker (73), al estudiar grafitos pirolíticos recristalizados, encontró que la reactividad de esos grafitos podía normalizarse al expresarse en términos de área de superficies de bordes, tal como se ha hecho en el presente trabajo y como se ha justificado en este mismo apartado. Sin embargo, hay que tener en cuenta que esta aproximación es correcta tan sólo si se puede seleccionar previamente la forma y tamaño - de las muestras que se van a utilizar en el estudio, manteniéndolos cons

tantes cuando se realiza una serie de experimentos con un objetivo común, como es el deducir la energía de activación o el orden de reacción. Esto es así porque, lógicamente, esa aproximación mencionada va a depender de la anisotropía de las muestras, así como de la proporción - que exista entre la superficie basal y la de bordes. Así, cuando se trata de grafitos con un factor de anisotropía muy pequeño o una relación de superficies (basal a bordes) muy elevada, habrá que tener en cuenta la contribución relativa de ambos tipos de superficie a la reactividad total.

En nuestro caso se han utilizado, por una parte, muestras de las mismas dimensiones en las determinaciones de energía de activación y orden de reacción, y por otra, en los demás experimentos se han utilizado muestras con relación de superficies relativamente pequeña. Vamos a comentar pues, los efectos que éstas últimas podrían producir para calcular cualquiera de los parámetros de la cinética de la reacción aún cuando éste no es nuestro caso, para poder justificar que los resultados encontrados en la bibliografía para la cinética de la reacción, pueden depender de esos efectos cuando no se tiene la precaución, que sí se ha tenido en cuenta aquí, de utilizar muestras idénticas.

Cuando se utilizan muestras de dimensiones no idénticas, al representar la velocidad en función de la relación de superficie basal a superficie de bordes, se aprecia que los puntos experimentales se distribuyen al azar no siguiendo ninguna secuencia determinada. Lo mismo - ocurre cuando se representan en función de la superficie de bordes, por no tener la superficie basal en común, (en el caso de tener superficie basal común sí daría una línea recta, como ha podido demostrarse en este trabajo y se ha mencionado en otro lugar de esta Memoria).

Un caso parecido ocurre cuando se representa la velocidad constante de reacción en función del porcentaje de pérdida de peso, tanto en el material GP como en el ZP. De acuerdo con lo expuesto respecto a la reactividad de ambos tipos de grafito, la dispersión de puntos experimentales será mayor en el caso del grafito ZP.

Para simplificar la discusión, nos vamos a referir tan sólo a uno de los grafitos, por ejemplo el GP. En la Tabla 5.3 se dan los datos experimentales correspondientes a diversas muestras de este grafito y en las Tablas 5.4 y 5.5 las de dos muestras GP con distinta relación inicial, $S_{\text{basal}}/S_{\text{borde}}$. Cuando se representa la velocidad constante de reacción (expresada como velocidad de reacción dividida por área de bordes), tal como se hace en la Figura 5.2, puede apreciarse fácilmente que hay una gran dispersión de resultados. Lo mismo ocurre cuando se representa dicha velocidad constante en función del porcentaje de pérdida de peso (Figura 5.3).

Sin embargo, si en lugar de considerar la velocidad de reacción por unidad de superficie de bordes, se utiliza un término de superficie en el que se tiene en cuenta el factor de anisotropía (75), la situación es distinta. Dicho término de superficie, denominado superficie efectiva vendría definido por.

$$S_{\text{ef}} = S_{\text{borde}} + \frac{1}{Ra/c} S_{\text{basal}}$$

y así se tendrían en cuenta las contribuciones relativas de los dos tipos principales de superficie implicados en la reacción.

Cuando se tiene en cuenta la superficie efectiva para calcular la velocidad de reacción, tal como se hace en los resultados de la Ta

TABLA 5.3

DATOS EXPERIMENTALES DE VARIAS MUESTRAS DE GRAFITO GP A
750°C Y 50TORR O₂

Muestra	Pérdida de peso (%)	$\frac{S_{\text{basal}}}{S_{\text{bordes}}}$	$v(\mu\text{g min}^{-1})$	$v/S_{\text{bordes}} (\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	$v/S_{\text{ef}} (\mu\text{g min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$
GP62	3'7	3'3	12'00	12'60	9'45
GP63	4'8	2'5	19'00	14'90	11'93
GP65	5'8	5'1	6'10	14'10	9'33
GP66	5'9	2'7	10'30	16'30	12'86
GP68	6'2	4'7	6'60	18'20	12'40
GP70	6'5	1'7	15'40	14'60	12'60
GP71	6'5	12'2	4'50	23'90	10'69
GP73	7'4	8'2	8'00	23'80	13'11
GP75	8'8	5'5	10'60	18'40	11'90
GP78	9'2	6'1	10'00	19'50	12'07
GP80	9'6	3'9	13'10	16'30	11'79
GP81	12'4	8'7	8'50	23'30	12'52
GP85	14'5	2'4	7'50	14'10	11'14
GP86	20'0	9'1	4'00	23'10	11'05
GP88	20'0	3'5	7'00	19'10	14'14
GP90	40'0	6'3	4'20	22'10	13'55
GP91	60'0	4'3	4'00	21'00	14'70
GP93	70'0	3'5	3'80	20'00	14'78

TABLA 5.4

DATOS EXPERIMENTALES DE UNA MUESTRA GP CON
S BASAL/S BORDE = 2,7

Pérdida de peso (%)	v	v/S bordes	v/S _{ef}
5'9	10'30	16'80	13'32
10'1	9'00	15'09	12'00
20'0	8'70	15'34	12'29
32'0	8'50	15'57	12'63
40'0	7'50	15'12	12'19
50'0	7'00	15'15	12'30

TABLA 5.5

DATOS EXPERIMENTALES DE UNA MUESTRA GP CON
S BASAL/S BORDE = 5,5

Pérdida de peso (%)	v	v/S _{bordes}	v/S _{ef}
8'8	9'90	18'57	12'32
13'5	9'80	18'70	12'42
30'0	9'90	20'58	13'76
50'0	9'20	21'90	14'90

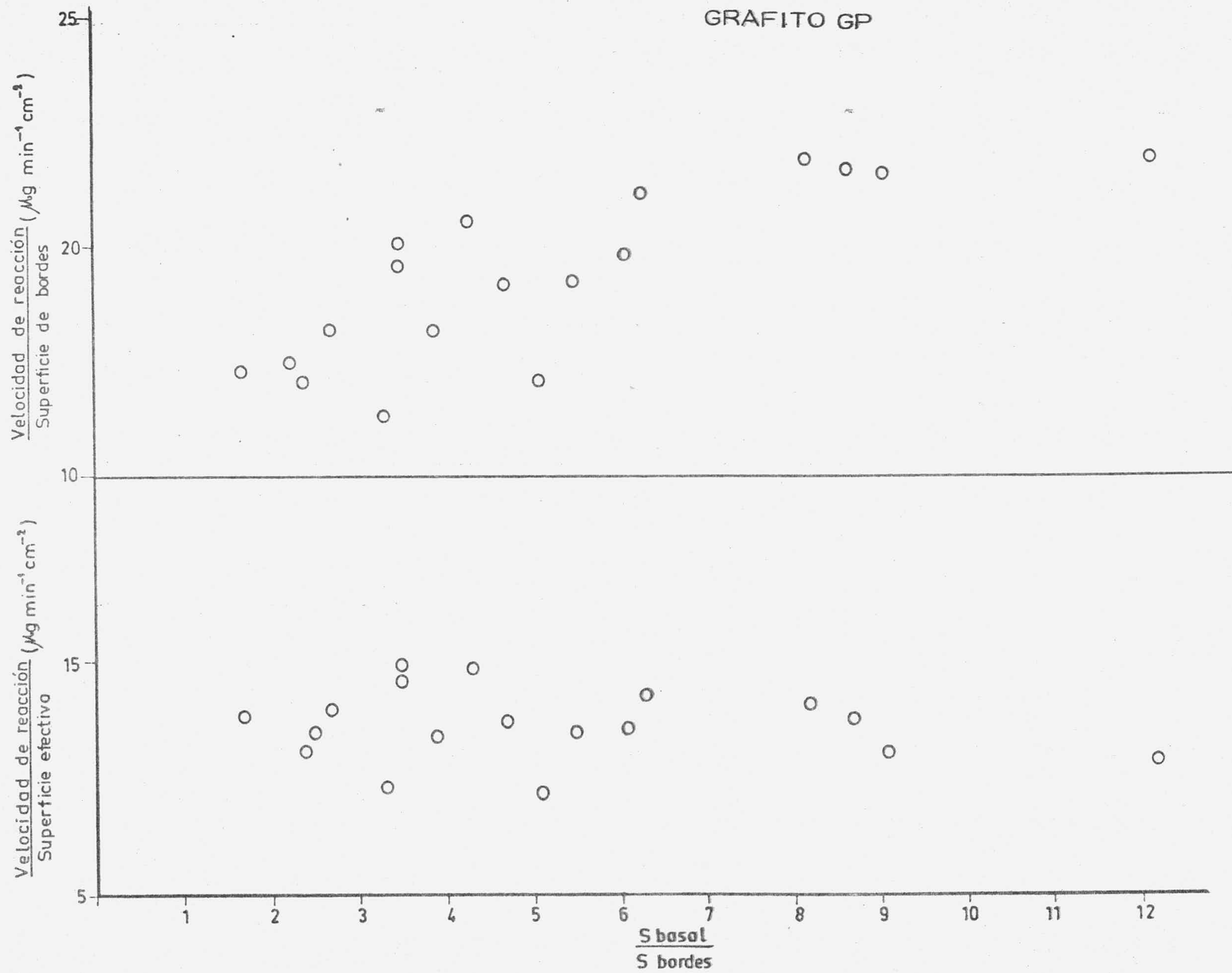


FIGURA - 5.2 -

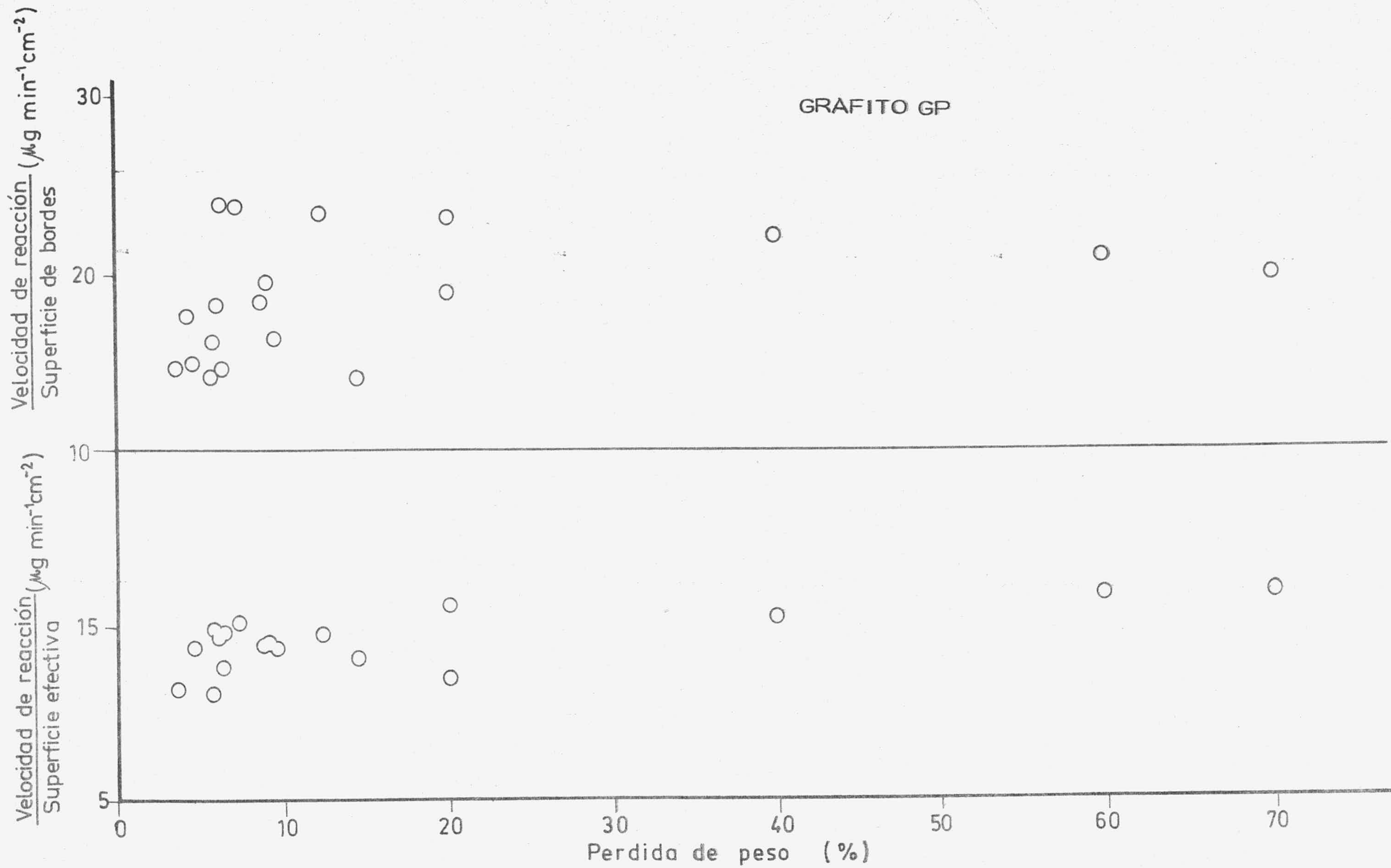


FIGURA - 5.3 -

bla. 5.3 y se representa en función de la relación de superficies o del porcentaje de pérdida de peso (parte inferior de las Figuras 5.2 y 5.3) se puede apreciar que la dispersión de puntos disminuye hasta tal punto que en los dos casos puede definirse una línea recta que es paralela al eje de abscisas, indicando que la velocidad de reacción, así expresada es independiente de las dimensiones de la muestras.

Mas aún, en la Figura 5.4, se ha representado la velocidad de reacción (expresada como velocidad por unidad de superficie de bordes) en función del porcentaje de pérdida de peso para dos muestras de grafito GP que se han hecho reaccionar a 750°C y 50 Torr de O₂ a diferentes porcentajes de quemado. Ambas tienen una relación de superficies ($S_{\text{basal}}/S_{\text{borde}}$) diferentes (2.7 y 5.5) y, como consecuencia, las líneas rectas que definen los puntos experimentales de una muestra y otra difieren bastante entre sí. Pues bien, cuando los mismos datos se expresan teniendo en cuenta la superficie efectiva, Figura 5.5, las líneas rectas se hacen practicamente coincidentes, reduciendo el efecto de la diferencia de relación de superficies en la velocidad de reacción. Cualitativamente, el efecto es parecido a cuando se representa la velocidad de reacción (en $\mu\text{g min}^{-1}$) en función del porcentaje de pérdida de peso (Figura 4.16).

Como consecuencia de todo esto, cuando se utilizan datos experimentales obtenidos con muestras que no tienen idénticas dimensiones, los resultados de la cinética (energía de activación y orden de reacción) pueden diferir mucho según las dimensiones utilizadas, o mejor aún, de cual sea la relación de superficie basal a superficie de bordes. Una forma de evitar este inconveniente será el utilizar la velocidad de reacción expresada en pérdida de peso por unidad de superficie efectiva.

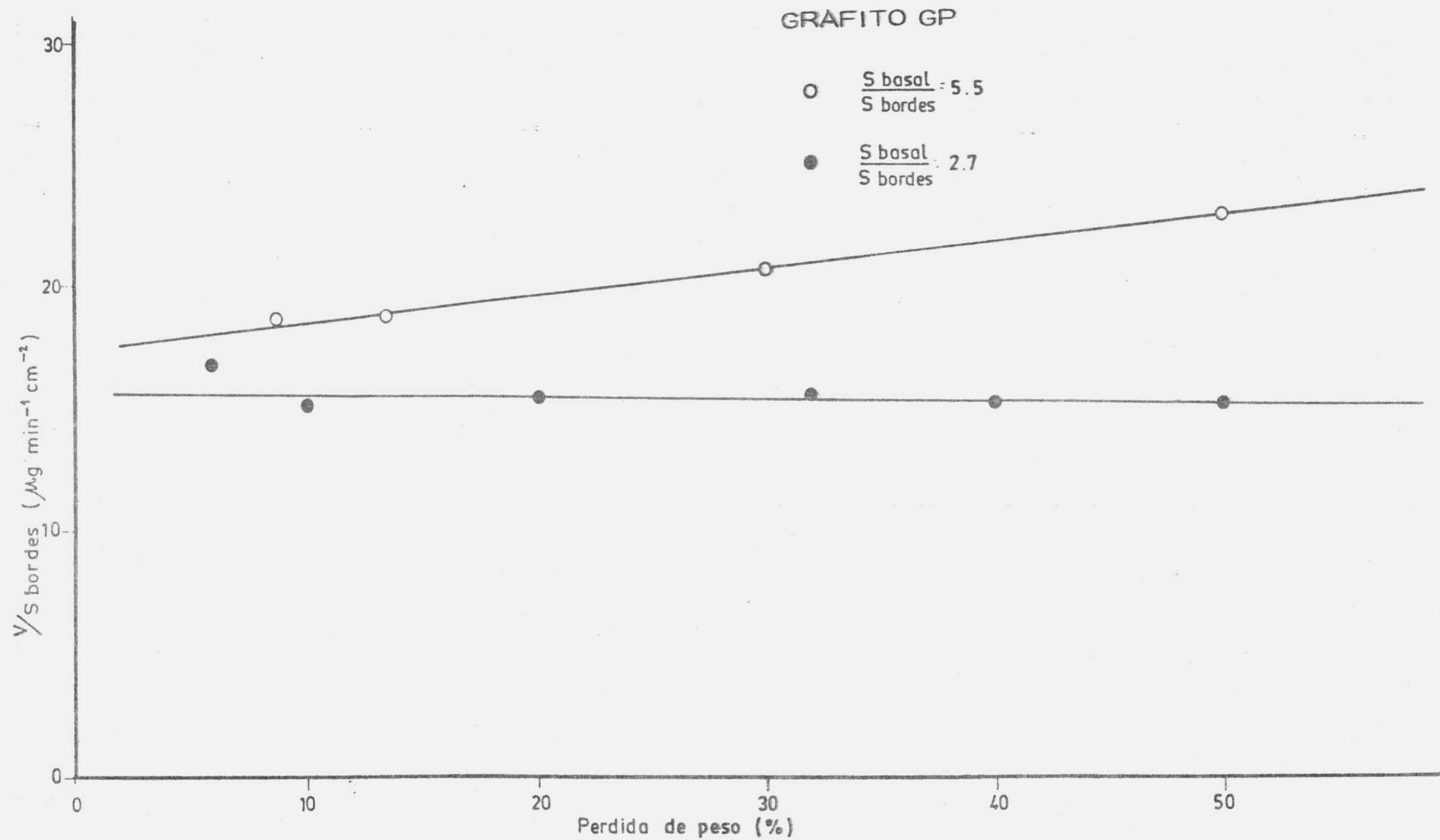


FIGURA -5.4-

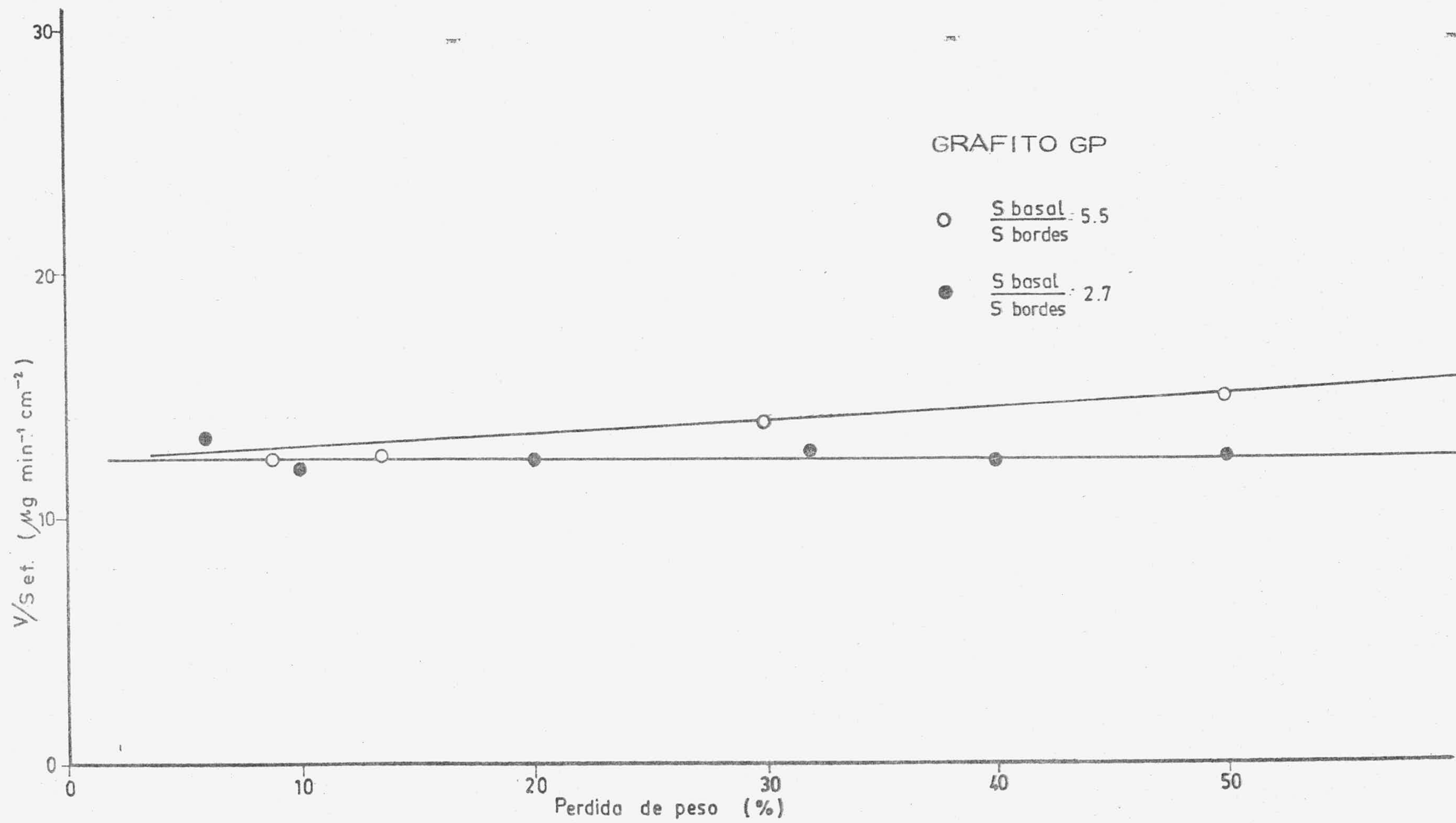


FIGURA - 5.5 -

5.1.1. - Energía de activación

Ya se ha descrito en el apartado 2.4 el método experimental seguido para determinar la energía de activación de la reacción de oxidación de los grafitos GP y ZP. Los resultados experimentales correspondientes a cada uno de los tipos de experimentos que se han llevado a cabo también han sido expuestos ya en el apartado 3.1.1.

Ya se ha justificado anteriormente que el valor de la velocidad constante de reacción en cada experimento es tal que da una medida verdadera de la reacción en la superficie de bordes. Como consecuencia de ello, en los cálculos de la energía de activación se ha utilizado siempre este valor de velocidad constante de reacción a cada una de las temperaturas utilizadas. Una vez discutidos los resultados obtenidos de este modo para cada método utilizado, se compararán con aquellos según el método convencional de utilizar las pendientes iniciales de las curvas correspondientes a las reacciones a cada temperatura.

El primer método seguido consistía en utilizar una sola muestra y hacerla reaccionar a una temperatura hasta alcanzar la velocidad de reacción constante, después de lo cual se aumentaba la temperatura y se repetía sucesivamente el procedimiento para cada temperatura hasta conseguir la velocidad de reacción constante a la temperatura más elevada. Una vez conseguido esto, se procedía a descender la temperatura en intervalos de temperatura iguales a los utilizados en sentido ascendente hasta alcanzar la velocidad de reacción constante a la temperatura inferior.

Como puede observarse en la Figura 3.2, en la que se han representado los datos experimentales obtenidos, para este caso con el grafito GP, al aumentar la temperatura de la reacción (pero manteniendo constante la presión de oxígeno), el tiempo necesario para alcanzar una nueva velocidad de reacción constante es bastante pequeño, como podría esperarse si se tiene en cuenta que la velocidad de calentamiento utilizada en este caso es rápida y que la presión del gas utilizado no cambia durante la reacción. El mismo fenómeno ocurre cuando se desciende la temperatura, pero ahora, y como puede observarse en la Figura 3.2, la velocidad constante es, en todos los casos, superior a la que corresponde cuando la determinación se realiza aumentando la temperatura. Este comportamiento puede ser explicado, por una parte, teniendo en cuenta que cuando se realiza la determinación descendiendo la temperatura, ya se ha producido un cambio relativamente importante en la superficie de borde en función de la cual se expresa la velocidad de reacción experimental, y por otra parte, teniendo en cuenta que, como consecuencia de haberse realizado previamente una reacción a mayor temperatura, se han debido producir mayor número de lugares activos en la superficie del grafito, con lo que la velocidad de reacción será mayor que cuando se calcula aumentando la temperatura.

Un comportamiento análogo puede comprobarse en el grafito ZP utilizado, al observar la Figura 3.4, aunque en este caso se ha realizado tan solo el experimento aumentando la temperatura.

A partir de los datos experimentales de las Figuras 3.2 y 3.4 se hicieron las representaciones de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación de la reacción de oxidación de ambos grafitos.

En la Figura 4.1 se han representado los datos correspondientes al grafito GP, tanto con temperatura ascendente como descendente, y en la Figura 4.2 los datos para el grafito ZP.

En la Figura 4.1 puede observarse que en el caso de temperaturas crecientes, la pendiente es distinta de cuando la temperatura es decreciente, como es de esperar dado lo que se ha discutido anteriormente. Como consecuencia, la energía de activación, cuando se determina subiendo la temperatura, será mayor que cuando se determina con temperaturas decrecientes. De hecho, la energía de activación en el primer caso es de 47 Kcal/mol, mientras que en el segundo es de 42 Kcal/mol. Pese a todo, ambos valores son bastante concordante entre sí.

En lo que respecta al grafito ZP, la energía de activación deducida a partir de la representación de Arrhenius de la Figura 4.2, es de 37 Kcal/mol. De acuerdo con lo discutido al comparar la reactividad del grafito GP con la del grafito ZP (ver Figura 3.2 y 3.4), es lógico esperar que la energía de activación del grafito ZP sea ligeramente inferior a la correspondiente al grafito GP.

Dado que durante este tipo de experimentos se van modificando tanto la superficie de bordes como la basal, lo que llevaría consigo un cambio en la velocidad de reacción, se estudió la variación de dicha velocidad de reacción en función de la superficie de bordes y de la superficie basal. Los resultados de este tipo de experiencias se representa

ron gráficamente en las Figuras 4.13 y 4.14, donde puede observarse - que la variación de la velocidad de reacción es mucho más importante - cuando, manteniendo la superficie basal constante, se varia la superfi- - cie de bordes, hecho que se ha discutido ya parcialmente. Como conse- cuencia de esta variación, se procedió a calcular la energía de activa- ción, no con una sola muestra sino con varias, haciendo reaccionar ca- da una de ellas con 50 Torr de O_2 a las diferentes temperaturas. De es- ta forma se evitaba, al menos en gran parte, el efecto de la variación - de superficie de bordes al ir de una temperatura a otra, cosa que po- dría ocurrir cuando se utilizaba una sola muestra.

La representación de los datos referentes a la serie de - muestras GP fue dada en la Figura 4.3, de la que se deducía que el va- lor de la energía de activación era de 46 Kcal/mol, que es prácticamen- te coincidente con el valor deducido de los datos obtenidos utilizando - una muestra única. Esto quiere decir que, aún cuando durante las reac- ciones conducentes a la determinación de la energía de activación se va modificando la superficie de bordes de la muestra, dado que se trata de pérdidas de peso relativamente pequeñas (como puede deducirse de los - datos de la Tabla 5.6 donde se expresa el porcentaje de pérdida de peso al alcanzar la velocidad constante para el grafito GP), la variación de - superficie no puede ser muy grande en comparación con lo que ocurre - durante el experimento en que se utiliza una sola muestra. Como conse- cuencia, la energía de activación obtenida mediante ambos métodos no - puede diferir en un grado apreciable.

Ahora bien, en el caso del grafito ZP, la situación es distin- ta porque, como se deduce de la Figura 4.4, la energía de activación -

TABLA 5.6

PORCENTAJE DE PERDIDA DE PESO PARA EL GRAFITO GP
A DIFERENTES TEMPERATURAS

T(°C)	Pérdida de peso a v constante (%)
650	1'04
675	1'17
700	2'75
725	3'34
750	4'52
775	6'25
800	8'66

TABLA 5.7

PORCENTAJE DE PERDIDA DE PESO PARA EL GRAFITO ZP
A DIFERENTES TEMPERATURAS

T(°C)	Pérdida de peso a v constante (%)
700	9'20
725	16'00
750	13'00
775	12'50
800	21'00

cuando se emplean diversas muestras es de 30Kcal/mol, valor inferior a la obtenida utilizando una sola muestra (37 Kcal/mol). En este grafito, como ya se ha hecho constar anteriormente, la cantidad de carbono consumida durante la reacción es mayor y como puede observarse en la Tabla 5.7 el porcentaje de pérdida de peso, cuando se alcanza la velocidad de reacción constante, es muy superior al que se encuentra para el grafito GP, Como consecuencia, la variación de superficie de bordes es mucho más importante en el grafito ZP, con lo que la energía de activación calculada a partir de las velocidades individuales para cada una de las temperaturas, será menor que la que se pueda deducir utilizando una sola muestra.

Con el objeto de profundizar aún más en el efecto que pueda tener la elevada velocidad de reacción inicial y, como consecuencia, la importancia de la superficie de bordes original en la energía de activación, se tomó una serie de muestras de grafito GP, cada una de las cuales se llevó hasta un 20% de pérdida de peso (los resultados se dieron en las Tablas 3.29 a 3.32). Después, cada una de las muestras se hizo reaccionar con 50Torr de O_2 , pero a diferentes temperaturas para poder calcular la energía de activación en estas condiciones. Los datos experimentales, que se representaron en la Figura 4.8, permiten calcular la energía de activación cuyo valor es de 46 Kcal/mol, coincidente con los valores obtenidos según los dos métodos discutidos anteriormente, e indicando que se cumple todo lo anteriormente expuesto respecto a la bondad del método de utilizar muestras con dimensiones idénticas puesto que los valores son los mismos cualquiera que sea el método de determinación de la energía de activación.

Los valores obtenidos para la energía de activación de la reacción carbono-oxígeno, utilizando ambos tipos de grafito, son del mismo orden de los obtenidos en otros trabajos para materiales semejantes. Así, Rodríguez Reinoso (41) encontró valores de 46 y 53 Kcal/mol para dos grafitos del mismo origen que los estudiados aquí; Baker (73) encontró para otros dos grafitos pirolíticos los valores de 33 y 36 Kcal/mol. Lang (55) y Horton (16), estudiando también grafitos pirolíticos, encontraron valores de alrededor de 35 Kcal/mol. Hennig (92) utilizando un monocristal de grafito natural obtuvo 46 Kcal/mol y Laine (61) también obtenía valores muy próximos a los encontrados aquí.

Los valores encontrados por nosotros presentan la especial característica de ser perfectamente reproducibles, cualquiera que sea el método utilizado en su determinación. Dichos valores son prácticamente coincidentes con aquellos obtenidos en trabajos en que se utilizan grafitos muy bien orientados (93) (94) (95), pero es obvio que estos valores no son encontrados solamente en materiales de este tipo puesto que, como sería de esperar dado lo expresado al exponer los objetivos del presente trabajo, se dan valores muy próximos en estudios de monocristales naturales (54)(56)(92). Sin embargo, hay mayores divergencias con otros resultados obtenidos utilizando diversos tipos de material carbonoso (96), (97), (98), (99), (100), (101), (102), (103). Quizás sea de destacar que Baker (56) ha medido recientemente la oxidación de monocristales utilizando el microscopio electrónico para seguir la velocidad de oxidación (la reacción fue seguida dentro del mismo microscopio mediante película); obtuvo un valor de 51 Kcal/mol, que está también muy próximo al encontrado por nosotros.

En cuanto a la diferencia encontrada entre la energía de activación para el grafito GP y el ZP, es necesario hacer constar que

también es perfectamente reproducible. Como podía deducirse de las Figuras 3.5 y 3.6, donde se representaban las velocidades de reacción de los dos grafitos a distintas temperaturas, siempre se observa que la velocidad de reacción del grafito ZP es mayor que la del GP a todas las temperaturas excepto a las más elevada (800°C) y a veces también a la de 775°C. Como consecuencia de esta mayor reactividad, la energía de activación habrá de ser menor, lo que de hecho ocurre. Por otra parte en el grafito ZP, teniendo en cuenta que utilizamos como referencia la superficie de bordes, estos bordes se deben quemar más rápidamente en el grafito ZP, por lo que la energía de activación de la reacción será algo menor que la correspondiente al grafito GP. Como se discutirá más adelante, el grado de orientación también estará relacionado con la anisotropía de la reacción justificándose que el grafito ZP sufra una mayor oxidación de los bordes en comparación con la superficie basal.

Sin embargo, hay que adelantar aquí la influencia que tiene el tamaño de cristal en la reactividad. Como ya se ha citado, el grafito ZP es más perfecto cristalográficamente y presenta una mayor anisotropía, además de estar mejor orientado; como consecuencia, debía esperarse que la energía de activación de la reacción fuera menor en el grafito GP, donde esa reacción se veía facilitada por el mayor número de defectos e imperfecciones además de por el menor grado de orientación. Ahora bien, como se discutirá más adelante y como se deduce de la comparación de las Figuras 3.23 y 3.24, el tamaño de los cristales en el grafito GP es superior a los del grafito ZP; como los límites de grano son las zonas de mayor contenido energético del cristal, serán los que reaccionen más fácilmente con el oxígeno. Así pues, la energía de activación en el caso del grafito ZP habrá de ser menor que la que corresponde al grafito GP, como de hecho se ha comprobado en el presente trabajo.

Como se hizo constar anteriormente, los valores de la energía de activación dados anteriormente han sido calculados a partir de los datos correspondientes a velocidad constante de reacción porque se consideran que dan una medida real de la reacción paralela al plano basal. También se ha calculado la energía de activación a partir de las pendientes de las curvas de velocidad de reacción a diferentes temperaturas para tiempo cero. Como es de esperar, teniendo en cuenta todo lo que se ha comentado acerca de la reactividad en los bordes de las muestras preparadas por nosotros, la energía de activación así calculada será inferior a la obtenida a partir de la velocidad constante de reacción. En el caso del grafito GP, la energía de activación calculada por este método es de 36 Kcal/mol, mientras que para el grafito ZP es de 27 Kcal/mol, valores que son inferiores, en aproximadamente la misma proporción, a los correspondientes obtenidos a partir de la velocidad constante de reacción utilizando una sola muestra.

De acuerdo con lo expresado anteriormente respecto a la reactividad de ambos tipos de grafito y al modo más corriente de expresar la velocidad de reacción para muestras de distintos tamaños, es necesario hacer constar aquí, que, dadas las divergencias encontradas en las velocidades de reacción cuando se utilizan muestras de forma y dimensiones no idénticas, se ha preferido utilizar un método más efectivo. En este método se han utilizado series de muestras, cortadas de un mismo bloque, con las mismas dimensiones. De esta forma, puede utilizarse con todo rigor la superficie de bordes a la hora de definir la velocidad de reacción de la muestra utilizada, puesto que es común a todas ellas, y los resultados estarán perfectamente normalizados.

5. 1. 2. - Orden de reacción

Como se señaló en los apartados 2.4 y 3.1.2, el orden de la reacción de oxidación del grafito GP y del ZP también se ha calcula-

do por diferentes métodos, con objetivos paralelos a aquellos mencionados al hablar de la energía de activación.

Tambien en este caso, el primer método consistía en utilizar una sola muestra, aumentando ahora la presión cada vez que se alcanzaba y mantenía la velocidad constante de reacción manteniendo la temperatura en todos los casos a 750°C. Los resultados obtenidos por este método para el grafito GP se dieron ya en el capítulo tercero y la representación gráfica del logaritmo de la velocidad constante de reacción en función del logaritmo de la presión de oxígeno se puede apreciar en la Figura 4.9. De dicha representación gráfica se deduce que el orden de la reacción para el grafito GP, utilizando una sola muestra, es de 0,7.

Cuando se sigue el mismo método para determinar el orden de reacción para el grafito ZP, de la representación gráfica dada en la Figura 4.10 se deduce que dicho orden de reacción, utilizando una sola muestra, es de 0,6.

En el segundo procedimiento para calcular el orden de reacción, se han utilizado varias muestras de cada uno de los grafitos; cada una de ellas ha sido reaccionada, a una temperatura fija de 750°C, con diferentes presiones de oxígeno, hasta alcanzar la velocidad de reacción constante. Los resultados obtenidos para las muestras de grafito GP fueron representados en la Figura 4.11, de donde se deduce que el orden de reacción en este caso es de 0,6. En el caso del grafito ZP, de la Figura 4.12 se deduce que el orden de reacción utilizando varias muestras es de 0,7.

De los resultados anteriores se deduce claramente que, para ambos tipos de grafito, el orden de reacción oscila entre 0,6 y 0,7. Las diferencias encontradas según el método utilizado, que son muy pe-

queñas, hay que atribuir las lógicamente al efecto de difusión del oxígeno, que puede darse durante los distintos tipos de experimentos. Como puede observarse en la Figura 3.8, para el grafito GP, cuando una vez conseguida la velocidad de reacción constante se aumenta la presión, no se alcanza inmediatamente un valor constante de reacción, como ocurría al determinar la energía de activación (por ejemplo, la Figura 3.2.) Ahora transcurren varias horas antes de que se alcance un valor constante de velocidad de reacción, como consecuencia de que el aumento de presión ha de ir acompañado de una difusión del gas a través de la muestra, además de que debe haber un efecto inhibitorio de los productos gaseosos de la reacción gaseosa, lo que requiere un cierto tiempo. En el caso en que se trataba de determinar la energía de activación, la presión se mantenía constante y sólo se aumentaba la temperatura, con lo que la reacción podía estabilizarse inmediatamente.

En el caso del grafito ZP (Figura 3.9), el tiempo necesario para alcanzar el valor de velocidad constante de reacción a una presión dada es muy inferior al correspondiente al grafito GP. En el caso del grafito ZP, entonces, la difusión del oxígeno para alcanzar los puntos activos de la superficie debe ser mucho más rápida, lo que está de acuerdo con lo encontrado al estudiar topográficamente las muestras oxidadas según se discutirá más adelante. En este grafito se producen grandes fisuras en las superficies de bordes, con lo que se aumenta el número de sitios posibles para que la reacción tenga lugar.

Respecto a los valores del orden de reacción encontrados para ambos tipos de grafito, que se ha comprobado son perfectamente reproducibles, es necesario hacer constar que son del orden del valor encon-

trado para otros dos grafitos algo similares estudiados por Rodriguez - Reinoso y Col. (41), (95). En la bibliografía puede encontrarse toda serie de valores para el orden de la reacción de oxidación del carbono, desde cero hasta la unidad, dependiendo de las condiciones experimentales, y sobre todo, del tipo de material utilizado. Los datos más recientes encontrados en la bibliografía, aquellos que corresponden a estudios en los que tanto la pureza del material carbonoso como la del gas utilizado pueden controlarse adecuadamente, vienen a ser bastante coincidentes con los encontrados en el presente trabajo. Así, Lewis (31, 32), Rebandieres (33) y Arranglio (34) han encontrado un orden de reacción de 0,5 a 0,6, para grafitos de electrodo de gran pureza. Para distintos grafitos de diferente grado de pureza (35, 36, 37, 38) se ha encontrado un orden de reacción de alrededor de 0,5. El valor dado aquí, que es próximo al encontrado por Rodriguez Reinoso (41), de 0,5, a 0,6, parece ser que está muy cerca del valor que puede considerarse real, también prácticamente coincidente con el encontrado por Hennig para un monocristal de grafito natural (42), hecho que coincide con lo comentado para la energía de activación al comparar nuestros grafitos con monocristales de este material.

También en el caso del orden de reacción, al igual que se hizo constar respecto a la energía de activación, se han utilizado muestras preparadas a partir de un mismo bloque original, cuidando de que sean todas ellas de las mismas dimensiones para, de esta forma, evitar posibles errores en la expresión de la velocidad de reacción en las condiciones experimentales utilizadas.

5. 1. 3. - Anisotropía de la reacción

Como es bien conocido, el grafito es un material que, entre otras características, presenta un elevado grado de anisotropía en sus propiedades físicas y químicas. Como consecuencia de ello, han sido muchos los estudios encaminados a determinar el grado de anisotropía del grafito respecto a muchas de sus propiedades, principalmente físicas (104) (105) (106). La reacción de oxidación, objeto del presente estudio, también está caracterizada por un factor de anisotropía puesto que como se ha hecho constar anteriormente, la velocidad de reacción en la superficie de bordes es mayor que la que tiene lugar en la superficie basal; esta reacción ha merecido la especial atención de muchos autores en su aspecto anisotrópico (107) (108) (109) (110). Sin embargo, al igual que ocurre con los demás datos de cinética, los resultados que pueden encontrarse en la bibliografía respecto al factor de anisotropía de la reacción carbono-oxígeno son muy divergentes y comprendidos en un gran intervalo de valores. Aquí, al igual que se mencionaba respecto a la cinética, la divergencia de los valores encontrados depende, principalmente, de la gran variedad de materiales utilizados, materiales que difieren principalmente en el grado de cristalinidad, ordenación, pureza, etc.

En este estudio se ha elegido un tipo de material que, dentro de lo que cabe, y como se ha indicado en repetidas ocasiones, nos puede permitir acercarnos claramente al caso real de una monocristal de grafito, sin tener los inconvenientes propios de éste en lo que respecta a manipulación y dificultades experimentales. Como consecuencia de la extraordinaria cristalinidad y grado de orientación que estos grafitos pirolíticos presentan, se ofrece una oportunidad excelente para determinar el factor de anisotropía de la reacción de oxidación en unas -

condiciones en que pueden obtenerse unos resultados que concuerden más con la realidad que todos aquellos obtenidos con carbones y grafitos policristalinos utilizados anteriormente.

Como ya se ha discutido previamente, uno de los primeros experimentos encaminados a diferenciar la reacción que tiene lugar en los bordes y superficies basales del grafito, fue el descrito en el apartado 3.2, en el que una muestra, después de haber sido reaccionada en condiciones dadas, se preparaba de nuevo mediante separación de capas de superficies basales hasta eliminar toda la zona en que pudo haberse producido el ataque previo. La muestra así preparada se hacía reaccionar de nuevo en las mismas condiciones experimentales y se encontró (como se ha visto en el apartado 5.1) que la velocidad de reacción constante coincidía con la de la primera reacción, siempre y cuando la velocidad se expresase en pérdida de peso por unidad de superficie de borde. Este tipo de experimento permitía diferenciar claramente entre la reacción que tiene lugar en la superficie basal, muy pequeña, en comparación con la que se lleva a cabo en la superficie de borde. Las consecuencias de este tipo de experimento se han discutido en el apartado 5.1.

Para profundizar más en la caracterización de esta anisotropía de reacción, se llevó a cabo otro tipo de experimento en el que se prepararon series de muestras, bien con superficie basal constante y superficie de bordes variable, o con superficie de bordes constante y superficie basal variable. Cuando estas series de grafitos fuesen reaccionados en las mismas condiciones experimentales, la variación de velocidad de reacción en función de la superficie de bordes o basal podría permitir un conocimiento aproximado de la anisotropía de la reacción.

Los resultados experimentales de este tipo de experimentos se representaron en la Figura 4.13 para el caso en que se mantenía constante la superficie basal y en la Figura 4.14 cuando se mantenía constante la superficie de bordes. Pues bien, cuando se analiza la primera de esas figuras hay que tener en cuenta que la velocidad de reacción que corresponde a cada una de las muestras utilizadas, y que viene dada por cada uno de los puntos experimentales, incluye la velocidad de reacción que tiene lugar en la superficie basal y la que tiene lugar en los bordes; ahora bien, puesto que la superficie basal es constante en todas las muestras, y las condiciones experimentales son las mismas para todas, quiere decir que el valor de velocidad correspondiente a la superficie de bordes será menor, en cada caso, en una cantidad constante. Es decir, la línea recta que representaría la velocidad de reacción en los bordes sería paralela a la representada en la Figura 4.13.

Se puede aplicar exactamente el mismo comentario a la Figura 4.14 en la que se representan los datos experimentales obtenidos cuando se utilizan muestras con superficie de borde constante y se va variando la superficie basal. La línea recta que representa la velocidad de reacción en la superficie basal sería paralela a la representada en la Figura 4.14.

Así pues, a partir de los datos de las Figuras 4.13 y 4.14, se puede obtener una medida del factor de anisotropía del grafito GP, puesto que dicho factor estará relacionado con las pendientes de las líneas rectas de dichas figuras. Más concretamente, el factor de anisotropía debe ser el cociente de la pendiente de la recta en la que se toma una

superficie basal constante y la de la pendiente que se considera una superficie de bordes constante. De acuerdo con esto, el factor de anisotropía del grafito GP según este método, es de $Ra/c = 23$. (Ra/c es el cociente de la reactividad paralela y perpendicular a las capas de planos).

También se ha determinado la anisotropía de la reacción de oxidación mediante una determinación de los cambios de las dimensiones de las muestras durante la reacción. En este caso se utilizaba una sola muestra para el ZP y dos para el GP, que se reaccionaban hasta diferentes porcentajes de pérdida de peso; antes de llevar a cabo la experiencia de reactividad se medían las dimensiones y esta operación se realizaba sucesivas veces hasta alcanzar un 70% de pérdida de peso aproximadamente; no se podía proseguir más allá de este porcentaje porque las muestras empezaban a exfoliarse y los resultados no serían entonces reproducibles.

Los resultados de los cambios de dimensiones de las muestras de grafito GP y ZP, se representaron gráficamente en la Figura 4.15. A partir de dicha figura se deduce que los factores de anisotropía para ambos grafitos son: grafito GP: $Ra/c = 11$; grafito ZP: $Ra/c = 98$.

El valor del factor de anisotropía encontrado para el grafito GP por este método ($Ra/c = 11$) es inferior al que se había calculado por el método anterior ($Ra/c = 23$) pero no son resultados muy divergentes si se tiene en cuenta el siguiente razonamiento.

Los valores del factor de anisotropía calculados por este método, aún cuando nos dan una idea aproximada, no pueden tomarse demasiado rigurosamente puesto que la medida de las dimensiones de las muestras

después de cada reacción se lleva a cabo con un micrómetro y es inevitable que la medida no sea todo lo correcta que sería de desear, puesto que se pueden producir deformaciones que afecten a las determinaciones. Por otra parte, cuando se toman las medidas de las muestras no se puede tener en cuenta el quemado interno de las mismas, con el resultado de que el valor real puede diferir de aquel que se ha medido.

Para obtener una información más completa sobre el efecto de la reacción en la parte interna de las muestras, en la Figura 4.17 se representa la variación del volumen que experimentan las muestras (de acuerdo con las dimensiones medidas después de cada reacción) en función del porcentaje de quemado de cada una de ellas. Si la muestra reaccionara uniformemente, a medida que progresa la reacción y, por tanto, aumenta el porcentaje de quemado, el porcentaje de cambio de volumen debería corresponderle exactamente, es decir, la pendiente de la recta debería ser la unidad.

Como puede comprobarse en la Figura 4.17 en el caso del grafito GP la pendiente de la recta es algo inferior a la unidad, indicando que hay un cierto grado de quemado interno que no puede medirse con el micrómetro. Esto quiere decir que en el caso del grafito GP las muestras sufren una recesión en sus dimensiones, bastante homogénea, durante la reacción, manteniendo la forma paralelepípedica.

Sin embargo, en el caso del grafito ZP la pendiente es bastante inferior a la unidad. Esto viene a indicar que en este material el quemado interno es mucho más elevado que en el caso del grafito GP. Ahora -

bién, el uso del término "quemado interno" ha de utilizarse con cierta precaución. De hecho, en el caso del grafito GP puede aplicarse correctamente, puesto que como se observa por ejemplo en las Figuras 3.34 y 3.35, en las que se muestran superficies basales del grafito GP, el ataque continúa por debajo de la capa superficial que es la que se utiliza para la determinación de las dimensiones. Sin embargo, en el grafito ZP no puede apreciarse el mismo fenómeno en la superficie basal, pero sí un comportamiento distinto en lo que respecta a los bordes y zonas basales próximas a ellos. En el grafito ZP, como puede apreciarse en las Figuras 3.28 y 3.29, aparecen unas terrazas próximas a los bordes y también aparecen unas zonas muy reaccionadas en las superficies de borde. Tanto en uno como en otro caso, las dimensiones medidas geométricamente darían una idea falsa del volumen, por lo que en la práctica el porcentaje de pérdida de volumen determinado sería mucho menor del real y, por lo tanto, la pendiente sería bastante inferior al valor teórico unidad.

No obstante, es perfectamente claro que el factor de anisotropía del grafito ZP es bastante superior al encontrado para el grafito GP, lo que está totalmente de acuerdo con las diferencias que se han puesto de manifiesto a lo largo del presente estudio. Así, ya hemos visto que el grafito ZP es el más orientado y el más cristalino, de modo que se ha de esperar lógicamente que presente mayor anisotropía

Ahora bien, la gran diferencia entre los valores de Ra/c para estos dos tipos de grafito no puede explicarse solamente por la diferencia de orientación preferente, es decir, de la alineación de los cristales de ambos materiales, puesto que éstas no son tan diferentes.

En este caso, la gran diferencia de anisotropía, o en otro sentido, el bajo valor de anisotropía que presenta el grafito GP debe ser atribuido, en su mayor parte, a la gran concentración de defectos no basales que posee este material, como se discutirá más adelante. Esta gran concentración de defectos no basales hace que la reacción tenga lugar en ellos que, de esta forma, se convierten en nuevos bordes a través de los que progresa la reacción de oxidación (22) (86). Sin embargo, cuando se miden las dimensiones de la muestra, no se puede contabilizar la reacción en este gran número de defectos, por lo que la anisotropía calculada es menor de la que realmente tiene el material. Por ello, como ya se comentaba anteriormente, el valor de la anisotropía para este material calculado por el otro procedimiento más realista, era bastante superior ($Ra/c = 23$). En el caso del grafito ZP no existe tan gran número de defectos no basales, por lo que la recesión del espesor de la muestra a medida que progresa la reacción se acerca más a la real que en el caso del grafito GP.

En lo que respecta a los valores absolutos que hemos calculado para el factor de anisotropía de estos dos grafitos, estos caen dentro del intervalo de aquellos encontrados para distintos tipos de grafitos los cuales oscilan entre 2 y 100 (15, 16, 17, 18, 19, 20, 21). Es de destacar que Hennig (18) obtuvo para un monocristal del grafito natural un valor de Ra/c de 100, a 800°C , valor próximo al encontrado aquí para el grafito ZP que es el más perfecto y, por lo tanto, el más parecido a un monocristal de grafito.

5.2. - TOPOGRAFIA DE LAS MUESTRAS

Los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas microscópicas utilizadas, se expresaron en las Figuras 3.22 a 3.45. Primeramente, será necesario comentar el efecto que la oxidación produce en la geometría externa de las muestras. En la Figura 3.22 pueden verse cuatro muestras reaccionadas hasta el 30 y 70% de pérdida de peso, dos del material GP y dos del ZP. A simple vista puede deducirse que la muestra de grafito GP ha sufrido una recesión de dimensiones pero que mantiene la forma paralelepípedica original, mientras que en el caso del grafito ZP la muestra ha sufrido variaciones más marcadas en su geometría externa. Por otra parte, también hay marcadas diferencias en las superficies basales atacadas en ambos materiales y así, mientras que en el grafito GP pueden verse muchos y profundos huecos producidos por la reacción, en el grafito ZP hay muchos menos, aunque mayores que las que se dan en el grafito GP. Estas diferencias se relacionarán posteriormente con los resultados obtenidos por las diferentes técnicas microscópicas.

El primer aspecto que puede discutirse de este estudio microscópico es el concerniente con el tamaño de cristal de ambos tipos de grafito, es decir, el valor de L_a . El método más sencillo para ello es atacar la superficie de la muestra y observarla al microscopio óptico, mediante el uso de interferometría (53) (11) (112) (113) (114) puesto que el ataque se iniciará en los límites de grano, que al ser porciones de mayor contenido energético, serán más reactivos. El ataque químico producirá una especie de canales que corresponden a los límites de grano aún cuando al mismo tiempo se producirá reacción también en aquellos puntos que correspondan a defectos cristalinos (22) (53).

Hay un hecho que merece ser destacado cuando se hace el estudio del tamaño de cristal (75)(115). Cuando las muestras se someten a la acción del oxígeno (en todos los casos se han utilizado 50 Torr de O_2) durante ciertos intervalos de tiempo y diferentes temperaturas, se encuentran marcadas diferencias de comportamiento entre el grafito GP y el ZP, que vamos a pasar a discutir.

Como se ha indicado, la oxidación tiene lugar en puntos específicos de los planos basales que están en contacto con el oxígeno; estos puntos específicos de ataque son los límites de grano, los defectos no basales y los lugares reticulares (22) (35) (53) (116). Con el objeto de estudiar el ataque en estos lugares específicos, se realizó un ataque en superficies basales de ambos tipos de grafito a diferentes temperaturas y durante distintos tiempos. Aún cuando el ataque se pone de manifiesto a partir de los $650^\circ C$, se ha preferido incluir fotografías a temperaturas superiores para facilitar el estudio, ya que el ataque puede verse más claramente. Como puede apreciarse en la Figura 3.23, a $750^\circ C$, y 30 minutos de ataque, se forma una serie de canales en la superficie basal del grafito GP además de puntos aislados de ataque. Al aumentar el tiempo de ataque, los canales se hacen mucho más marcados y más anchos y los puntos aislados de ataque se agrandan, pudiendo apreciarse que muchos de ellos tienen una forma hexagonal mas o menos perfecta (89) (117) (118) (119) (120). Dichos canales corresponden al ataque en los límites de grano, de modo que nos pueden permitir, al menos estadísticamente, determinar el tamaño de grano de la muestra (L_a). En la Figura 3.24 que corresponde al grafito ZP, puede comprobarse que, cualitativamente, el comportamiento es similar en estas condiciones experimentales; la única diferencia aparente es que existe un mayor número de granos -

porque estos son más pequeños, con lo que la superficie de límites de grano es mucho mayor que en el caso del grafito GP. En dicha Figura puede apreciarse también que a medida que aumenta el tiempo de ataque los canales se van ensanchando y se hacen más profundos; al mismo tiempo, se va haciendo más marcado el carácter hexagonal de los puntos individuales de ataque que tiene lugar en los defectos no basales de la superficie. Cuando el tiempo de ataque es muy superior (d de la Figura 3.24), dejan de ponerse de manifiesto los canales, de forma que es muy difícil el poder distinguir entre un grano y sus vecinos; por otro lado, los puntos individuales de ataque se ensanchan tanto que se produce una gran interacción entre ellos, por lo que no es fácil el distinguirlos. Este mismo efecto se produce cuando se aumenta la temperatura de ataque, como puede comprobarse de la observación de las Figuras 3.25, 3.26 y 3.27(a y b), donde aún se pueden apreciar claras diferencias entre las superficies atacadas de ambos tipos de grafito.

Como se mencionaba en el capítulo tercero, el grafito GP presenta la particularidad de que cuando se hace reaccionar a temperaturas de alrededor de 750°C y superiores y durante más de cuatro horas no puede apreciarse la serie de canales consecuencia del ataque en los límites de grano, aún cuando en las mismas condiciones sí pueden verse en la superficie atacada del grafito ZP. Sin embargo, cuando el ataque ha tenido lugar durante un gran número de horas (Figura 3.26) vuelven a apreciarse, no solamente la serie de canales, sino también puntos individuales de ataque, como ocurría en las primeras horas de la reacción, mientras que en el grafito ZP sólo se puede apreciar una superficie uniformemente atacada sin distinción de canales o puntos individuales de ataque. En el caso del grafito GP, junto a secciones en las que se aprecian

canales como si la reacción estuviera iniciándose (pese a que el número de horas de ataque sea superior a 20) hay zonas en las que la superficie se parece a la del grafito ZP en las mismas condiciones, es decir totalmente atacadas. Esto quiere decir que en el caso del grafito GP se ha producido pérdida total de capas de superficie basal, iniciándose el ataque en la inmediatamente inferior, fenómeno que no ocurre en el grafito ZP. Esto viene a confirmar lo mencionado respecto a la anisotropía, cuando se comprobaba que el grafito ZP sufría una recesión muy pequeña en el sentido del eje c , mucho menor de la que tenía lugar en el grafito GP.

Para comprobar que el ataque químico del oxígeno tiene lugar en los límites de grano y defectos no basales del grafito (22) (29) (53), algunas de las muestras estudiadas por interferometría, se analizaron mediante luz transmitida en el mismo microscopio óptico. Para ello, se separaron las capas superiores de la muestra, y se redujeron a un espesor adecuado para ser estudiadas por transmisión (22) (53)(75). Como puede comprobarse en la Figura 3.27(e), se pone de manifiesto la existencia de esos límites de grano atacados, así como hexágonos individuales; dichos límites de grano están separando granos distintos, que son las partes más oscuras de la fotografía, por ser menos transparentes que la zona atacada.

Del estudio por microscopía óptica ha podido deducirse, además de un conocimiento de cómo tiene lugar la reacción en estos materiales, el tamaño de grano de los dos tipos de grafito, dato que es de extraordinaria importancia para justificar la reactividad que presentan frente al oxígeno. Como puede comprobarse en las Figuras 3.23 y 3.24, el gra

fito ZP tiene un tamaño de grano (L_a) mucho menor que el del grafito GP. Del estudio de un gran número de fotografías similares a las incluidas - en las Figuras 3.23 y 3.24, se ha deducido que el valor de L_a para el grafito GP es de alrededor de 50-60 micras, mientras que el del grafito ZP es de 20-30 micras. Como se indicaba al discutir los valores de la energía de activación de ambos materiales dicha energía de activación - es menor para el grafito ZP que para el grafito GP, cuando resulta que el grafito ZP es más cristalino y está mejor orientado que el grafito GP. La justificación de que la energía de activación sea menor, está precisamente en el hecho de que el tamaño de grano del grafito ZP sea bastante menor que el del GP; esto viene a significar que la superficie total de límites de grano en el grafito ZP es mucho mayor que en el GP y como límite de grano es una región de mayor contenido energético (121)(122), - la energía de activación habrá de ser inferior en el caso de mayor superficie de límites de grano, es decir, en el grafito ZP.

Como se mencionó oportunamente, otra de las técnicas que - puede suministrar información acerca de la reacción de oxidación del grafito es la microscopía electrónica de scanning (123) (124) (125). Esta información está dirigida, principalmente, hacia las superficies de bordes de las muestras, dado que el microscopio de scanning tiene una gran profundidad de campo.

El primer paso que se siguió con esta técnica fue el estudio de las muestras antes de ser oxidadas pero, lógicamente, tanto las superficies basales como las de bordes no presentaban ninguna característica apreciable porque se comportaban prácticamente como espejos; no hay - que olvidar que las superficies de borde de las muestras han sido cuidadosamente pulidas antes de la reacción. Puesto que la acción de pulido produ

ce deformaciones de esas superficies y se incrusta material como consecuencia de la acción mecánica (aunque el roce de grafito sobre grafito haga que ninguno de los dos efectos sea apreciable), ambos hechos van a hacer que la reacción sea muy rápida al principio, dando lugar a las elevadas velocidades de reacción que caracterizan esta reacción de oxidación.

Las muestras fueron también estudiadas después de la reacción y entonces puede apreciarse que las superficies de bordes están considerablemente atacadas. También aquí se ponen de manifiesto diferencias de comportamiento de un grafito al otro. En el caso del grafito GP, las superficies de borde están más regularmente atacadas que las del grafito ZP, cuando ambos se hacen reaccionar en las mismas condiciones experimentales; el grafito ZP presenta un gran número de irregularidades, con zonas en las que el ataque ha profundizado en gran proporción si se compara con el resto de la superficie de bordes. Esto no quiere decir que en el grafito GP no se produzcan estas irregularidades, sino tan sólo que del estudio de muchas muestras de ambos materiales ha podido comprobarse que se dan, sistemáticamente, más irregularidades y más profundas en el caso del grafito ZP. Un ejemplo, aunque no puede dar una idea tan exacta como lo observado en más de cien muestras distintas, puede verse en la comparación de las Figuras 3.38 y 3.39, en las que se incluyen microfotografías de los bordes de ambos materiales reaccionados a 750°C y 800°C durante cuatro horas. También puede comprobarse en ambas figuras que las superficies de bordes son sustancialmente diferentes en el sentido de que mientras el material GP parece presentar paquetes relativamente delgados de láminas que se van oxidando regularmente, el material ZP presenta paquetes de láminas bastante gruesas en las que se producen huecos de tipo rectangular que profundizan hacia el interior de la muestra. Este hecho puede apreciarse en detalle en la observa

ción de la Figura 3.29, donde se incluyen varias microfotografías de bordes de grafito ZP que han sido oxidadas en una mayor extensión (20%)

A pesar de todo, en el grafito GP también se producen irregularidades, normalmente en forma de canales perpendiculares a la superficie basal, tal como puede verse en las Figuras 3.30 y 3.41. En esta última puede apreciarse como, además, se produce un canal que penetra una mayor distancia en las primeras capas de superficies basales de la muestra. Aún cuando menos frecuentemente, este tipo de canales puede verse también en el material ZP, siendo común a ambos tipos de materiales el que dichos canales no sean continuos a lo largo del borde sino que se vayan desplazando en direcciones paralelas, como formando escalera (123), es decir como si el centro de la reacción se fuese desplazando de un sitio a otro. Como veremos más adelante, este tipo de comportamiento ha podido comprobarse también en las superficies basales, sobre todo en el caso del grafito GP (lo mismo que en el caso de los bordes).

También es característico de ambos materiales el que los bordes presenten una distinta reaccionabilidad según la zona, y así, mientras que en algunas de ellas parece como si la oxidación tiene lugar de una forma homogénea (en lo que a los bordes de las láminas se refiere), en otros se produce una erosión del tipo mencionado anteriormente, es decir, paquetes de láminas con huecos rectangulares profundos. Un ejemplo de este comportamiento, en una misma muestra puede verse en la Figura 3.29 en la que en (a) se da el primer tipo de reacción y en (c) el segundo.

En cuanto al efecto del tiempo de reacción, y como consecuencia, de la cantidad de peso perdido por la muestra, no se observa

una gran diferencia en el caso del grafito GP, pero sí es bastante marcada en el grafito ZP. Para comprobar estas diferencias, basta comparar los bordes de las dos muestras después de ser sometidas a la reacción de oxígeno a la misma temperatura y distintos porcentajes de pérdida de peso. En el caso del grafito ZP, al progresar la oxidación del 12% (Figuras 3.28 y 3.29) puede comprobarse que las irregularidades de los bordes se acentúan, así como los paquetes de láminas sin oxidar dejan unos huecos más profundos entre sí. Sin embargo, en el caso del grafito GP, la erosión de los bordes se hace más homogéneamente y aún en el caso de un 70% de pérdida de peso (Figura 3.30), el ataque no ha producido más variación aparente que en el caso del 12% de pérdida de peso.

En lo que respecta al efecto de la temperatura, el comportamiento es parecido, porque es más notable en el caso del grafito ZP que en el GP. De la observación de numerosas muestras de uno y otro grafito, ha podido comprobarse que, aún a elevados porcentajes de pérdida de peso, el grafito GP presenta una superficie de bordes relativamente uniforme, algo que no ocurre en el grafito ZP. Ya se comentó anteriormente este efecto al comparar la topografía de las muestras ZP y GP dadas en las fotografías de la Figura 3.22. Incluso parece ser que en el caso del grafito GP, a elevados porcentajes de pérdida de peso a elevadas temperaturas (775 y 800°C), la superficie de bordes se hace más uniforme que a porcentajes pequeños, donde el ataque parece ponerse más de manifiesto.

También se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de Scanning para la observación del efecto producido por la reacción

de oxidación en las superficies basales de los dos tipos de grafito utilizados. Aunque puede parecer que este estudio sea similar al realizado por microscopía óptica con auxilio de la interferometría, el microscopio de Scanning, con su gran profundidad de campo, puede dar una información mucho más completa.

También aquí se confirman las diferencias mencionadas ya para la reactividad de ambos tipos de grafito. La primera diferencia marcada que puede apreciarse entre las superficies basales de los dos grafitos es que, a bajos porcentajes de pérdida de peso, no puede apreciarse el efecto de dicho ataque en el grafito ZP, aún a las temperaturas más elevadas utilizadas, pero sí, en el grafito GP. Esto viene a confirmar las diferencias encontradas para los difractogramas de la cara (001) de los grafitos oxidados (Figuras 3.19 y 3.20). Sin embargo, cuando aumenta el porcentaje de pérdida de peso, el efecto de la reacción puede ser apreciado en ambos tipos de superficie, ahora bien, se mantienen grandes diferencias de uno a otro.

En el caso del grafito ZP, cuando se ha hecho reaccionar hasta el 12% de pérdida de peso, empieza a ser claro el efecto de la reacción de la superficie basal aunque no pueden apreciarse demasiadas características especiales, tal como puede comprobarse en la Figura 3.31. La superficie presenta algunos puntos individuales de ataque, algunos de los cuales tienen carácter hexagonal pero, en general, la reacción parece proceder regularmente paralela al plano basal. Al aumentar el porcentaje de quemado (Figuras 3.32 y 3.33), el número de puntos de ataque va aumentando al mismo tiempo que los huecos van expandiéndose hasta interaccionar unos con otros. Ahora ya se puede apreciar cómo los huecos se hacen más profundos, pero muy irregularmente distribuidos.

Como puede comprobarse en dichas figuras, el hueco presenta en la superficie un aspecto circular pero en la parte más profunda puede apreciarse el carácter hexagonal típico de esta reacción, efecto que se hace más marcado aún en las microfotografías de la Figura 3.33. También puede comprobarse que, dentro de un mismo hueco grande, son muchos los que empiezan a formarse en un efecto muy parecido al mencionado anteriormente - respecto a los canales que se producían en las superficies de bordes del material, como si el centro de la reacción se desplazara de un sitio para otro. Tanto uno como el otro efecto, que parecen ser el mismo, parecen ser indicativos de un ataque catalítico que supondría la migración de la partícula o partículas catalizadoras a través de la superficie, aumentando la velocidad de reacción en puntos o direcciones tomadas al azar. Sin embargo, parece dudosa la posibilidad de este ataque catalítico si se tiene en cuenta que dicha actividad podría deberse a la presencia de alguna impureza metálica, lo cual es poco probable, dada la pequeña cantidad de impurezas de las muestras, tal como se ha determinado por análisis espectrográfico, y teniendo en cuenta que no se ha podido encontrar ninguna partícula catalizadora en ninguna de las muchas observaciones realizadas con microscopía de scanning o microscopía electrónica.

En el caso del grafito GP, la situación es totalmente diferente a la encontrada para el grafito ZP. Como puede apreciarse en la Figura 3.34, que corresponde a grafito GP reaccionado al 12% de pérdida de peso, el número de puntos de ataque en la superficie es mucho mayor que en el caso del grafito ZP y, además, son de carácter hexagonal; al mismo tiempo, los huecos son mucho más profundos que los del grafito ZP. Cuando aumenta el porcentaje de pérdida de peso (Figura 3.35 a 3.36) los huecos producidos por la reacción se van acentuando en las dos direcciones, haciéndose mucho más profundos y anchos. Aquí puede observarse aún -

más claramente como la parte superior del hueco, correspondiente a las capas de planos basales más externos se hacen circulares mientras que los del fondo del hueco son perfectamente hexagonales. Hay una situación intermedia en la que parecen darse los huecos de tipo dodecaédrico definidos por Thomas (53). También puede apreciarse en este material cómo, en algunos huecos, la reacción sigue en la dirección del eje c sin desviaciones notables, pero en otros la reacción se inicia en puntos distintos (Figura 3.36) dentro del mismo hueco dando lugar a huecos hexagonales, algunos de los cuales vuelven a presentar otros huecos hexagonales en su interior, también desplazados.

Tanto en un material como en otro puede apreciarse fácilmente que los huecos hexagonales que se van formando, en muchos casos, están desplazados unos con respecto a otros, dentro del mismo hueco, indicando una cierta desorientación de las capas hexagonales que forman el retículo cristalino del grafito. Este hecho, después de la observación de gran número de muestras de ambos materiales, ha podido comprobarse que se da más frecuentemente en el caso del grafito ZP que en el GP, lo que de nuevo viene a confirmar lo encontrado en los difractogramas obtenidos para determinar el grado de orientación de los dos materiales. El grafito ZP está más orientado respecto al eje c , es decir los planos basales están más perfectamente colocados paralelamente unos a otros, pero está más desorientado en las direcciones a y b . También viene a confirmar, aunque sea indirectamente, el que la energía de activación para el grafito ZP sea inferior que la encontrada para el grafito GP.

En la Figura 3.37 se han incluido microfotografías de superficies basales de ambos grafitos que han sido reaccionados hasta un

70% de pérdida de peso. Aunque a menor escala, se comprueba lo observado en la Figura 3.22, respecto a la fotografía de las dos muestras completas. Los huecos del grafito GP son más abundantes y más profundos que los que pueden apreciarse en la muestra ZP.

Para comprobar el efecto de la temperatura en la reactividad de las superficies basales, en la Figura 3.40 se incluyen microfotografías de ambos materiales reaccionados durante cuatro horas a 700, 750 y 800°C. Como se mencionaba anteriormente, a las temperaturas inferiores no puede apreciarse ningún efecto en la superficie basal del grafito GP(a), aunque sí se va haciendo más notable a medida que aumenta la temperatura (hay que tener en cuenta que se trata de un tiempo de 4 horas que es relativamente grande). Sin embargo, incluso a 700°C, el efecto del ataque es notable en el grafito ZP, de modo que pueden verse con facilidad una serie de granos prácticamente sin atacar, separados por los canales correspondientes a los límites de grano. También en el grafito ZP, el ataque se hace más notorio a medida que aumenta la temperatura. De todas formas, aún a 800°C, el ataque es muy diferente de una muestra a otra, como puede comprobarse de la comparación de las fotografías (e) y (f) de la Figura 3.40.

Otra técnica que ha sido utilizada en el presente trabajo para relacionar la estructura del grafito con su reactividad, es la microscopía electrónica de transmisión. Ya se hizo constar en el apartado correspondiente, que ésta fue la última técnica microscópica utilizada porque suponía la destrucción de las muestras, cuando se trataba de estudiar las muestras que habían sido previamente oxidadas. Para la preparación de las muestras para microscopía electrónica hay que tener en cuenta que deben presentar transparencia (123) (126) (127) (128) óptica;

por ello se procedía a separar una serie de capas de la superficie basal de la muestra mediante cizalladura hasta conseguir una zona óptica transparente que presentan los efectos del ataque oxidante. Este proceso de preparación se esquematizó en la Figura 2.6. Cada una de las capas de láminas que se separaba era cuidadosamente observada por transparencia para poder calcular aproximadamente la profundidad de los huecos producidos por el ataque oxidante.

Una vez preparadas las muestras se procedía a su observación en el microscopio electrónico (129) (130) (131) (132) (133) (134). En la Figura 3.42(a) se presenta una microfotografía de pocos aumentos en la que se muestra una zona donde puede apreciarse la formación de los canales mencionados anteriormente al discutir los resultados de microscopía óptica. Esta fotografía viene a confirmar que los canales se forman precisamente en los límites de grano del grafito y al mismo tiempo demuestra que los huecos individuales son más profundos que los canales. La observación de muchas microfotografías de este tipo de zonas atacadas ha permitido comprobar, tanto en uno como en otro grafito, el tamaño de grano deducido mediante microscopía óptica; estadísticamente, los granos del grafito GP son aproximadamente algo más de dos veces mayores que los del grafito ZP. El hecho de que los huecos individuales sean más profundos que los canales no es sorprendente puesto que hay que tener en cuenta que dichos huecos corresponden a un defecto que enlace dislocaciones del plano basal que, por otra parte, son las que forman el límite de grano. La profundidad de los huecos, según se ha podido deducir de un estudio de numerosas muestras, es del orden de 10 a 20 micras, algo mayor que la encontrada para otros grafitos similares (123) (135).

Al mismo tiempo se ha calculado el grosor de cristal, es decir, el tamaño en dirección perpendicular a los planos basales (53)(75), (123). Como se hacía constar anteriormente, para este cálculo se determinaba por transparencia óptica el espesor de la muestra, teniendo en cuenta que una muestra de grafito presenta transparencia cuando tiene un espesor de alrededor de 800Å , y después se procedía a determinar el número de cristales que existen en ese espesor mediante difracción de electrones. Aún cuando los resultados obtenidos presentan una gran divergencia de valores, en todos los casos ha podido encontrarse que el grosor de los cristales en ambos tipos de grafito oscila entre 300 y 600Å .

En las observaciones realizadas por microscopía electrónica de transmisión, ha podido comprobarse también el efecto del tiempo de ataque así como de la temperatura; así, a las temperaturas inferiores y a tiempos de ataque pequeños, los huecos estudiados son casi perfectamente hexagonales, los cuales van deformándose a medida que aumenta la temperatura o tiempo de ataque para dar lugar a dodecágonos y finalmente a un hueco circular. Aún a pesar de esto, a las temperaturas superiores pueden encontrarse huecos perfectamente hexagonales dependiendo de la profundidad del hueco puesto que, como se mencionaba anteriormente, muchos de los huecos circulares presentaban en su interior una serie de huecos perfectamente hexagonales. En la Figura 3.42 se incluyen varias microfotografías de huecos producidos por el ataque oxidante en el grafito ZP, donde se pueden apreciar las distintas luminosidades debidas al diferente espesor de los cristalitos del grafito atacados. En (b) se muestran dos huecos que presentan los lados de los hexágonos paralelos; uno de ellos penetra más que el otro, como puede deducirse del escalón producido de uno a otro. Este efecto se acentúa aún más en las fotografías (c) y (d); en (c) puede apreciarse fácilmente la presencia del

hueco que penetra a través de tres cristales, con muy poca desorientación entre ellos; sin embargo en (d) pueden observarse dos huecos - distintos, uno más pequeño dentro del otro más grande, que atraviesan varios cristales; aquí ya puede observarse una desorientación más apreciable entre los cristales caracterizada porque los lados de los hexágonos no son paralelos. Finalmente en (e) puede apreciarse un hueco formado por varios cristales atacados; uno de ellos presenta el ataque en forma de hexágono, cuyos vértices coinciden con el centro de los lados del otro hexágono. Ha podido comprobarse que, al igual que ocurría con las superficies basales observadas al microscopio electrónico de scanning, el grafito ZP presenta un mayor grado de desorientación en el sentido del plano basal, puesto que en una gran mayoría de los huecos observados por transmisión es apreciable la desorientación entre los hexágonos formados por el ataque oxidante.

En la Figura 3.43 se incluían las microfotografías correspondientes al grafito GP atacado en las mismas condiciones experimentales que el ZP que acabamos de ver (750°C y 50 Torr de oxígeno durante 150 minutos). En (a) puede observarse, a pocos aumentos, una zona seleccionada donde puede apreciarse la formación de los canales en los límites de grano y de huecos individuales. En (b) puede verse la formación de uno de los canales en un límite de grano; se produce una especie de terrazas según la profundidad del hueco y puede comprobarse claramente que los hexágonos de los cristales superiores empiezan a interaccionar entre sí produciendo el límite de grano. Este efecto puede comprobarse, a más aumentos y en otras zonas similares, en las microfotografías (c) y (d). Aún cuando muchos de los hexágonos están perfectamente paralelos entre sí, en algunas zonas hay una cierta desorientación, que, en la

mayoría de los casos es de 15° , desorientación que ha podido comprobarse perfectamente mediante difracción de electrones que, por otra parte, ha demostrado que los lados de los huecos son paralelos a las direcciones $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ de los cristales, de acuerdo con lo encontrado por Thomas a temperaturas inferiores a 900°C (53). En la microfotografía (e) se muestra muy claramente un hueco que atraviesa varios cristales, el hueco está formado por hexágonos cuyos lados son paralelos entre sí.

Puesto que las observaciones tanto de microscopía scanning como electrónica de transmisión muestran una diferencia de orientación en el plano basal de ambos tipos de grafito, era necesaria una comprobación de esa desorientación mediante difracción de electrones (63) (73) (122) (123). Los resultados de este estudio se incluyen en las Figuras 3.44 y 3.45 para ambos materiales.

En la Figura 3.44 se muestran tres zonas distintas del grafito ZP a las que se les ha realizado difracción de electrones. Como puede comprobarse de los difractogramas, la desorientación es obvia, dándose la circunstancia de que en muy pocos casos puede encontrarse, para este grafito, un difractograma que correspondiera a cristales que no estuviesen girados entre sí. Sin embargo, como puede comprobarse en la Figura 3.45, en el caso del grafito GP la situación es bastante diferente, puesto que los difractogramas muestran que los cristales no presentan prácticamente ningún ángulo de giro, aunque no quiere decir esto que sea siempre así; en la práctica son muy pocos los difractogramas del grafito GP que muestran algún ángulo de giro entre los cristales paralelos de una superficie basal.

Después de todo lo anteriormente expuesto respecto a los resultados obtenidos por los distintos métodos microscópicos, es lógico relacionar estos resultados con las estructuras de los materiales. El primer aspecto interesante sería el relacionado con el origen de los huecos que se producen en las superficies basales como consecuencia del ataque oxidante.

La explicación que ha venido dándose a la existencia o formación de esos huecos era que se producía una oxidación preferencial a lo largo de dislocaciones de tornillo no basales (136) (137) (138); sin embargo, de la cuidadosa y sistemática observación microscópica de varios cientos de huecos, se deduce que, al menos en nuestro caso, no se ha encontrado confirmación de esa hipótesis, puesto que ninguno de ellos mostraba helicoicidad alguna. Precisamente, de la observación realizada mediante microscopía electrónica de scanning o de transmisión puede llegarse a la conclusión de que el origen de los huecos no es ningún defecto de tipo tornillo. Cabe entonces la posibilidad de pensar que la causa sean dislocaciones de borde no basales, pero también en este caso surgen razonamientos contundentes en contra. Como se ha podido comprobar en las Figuras 3.42 y 3.43, los huecos de oxidación atraviesan varios cristales, lo que quiere decir que si el grosor de cristal está comprendido entre 300 y 600^oÅ y esta profundidad del hueco es del orden de 10 a 20 micras, el hueco tiene que pasar a través de varios cientos de cristales. Logicamente parece difícil imaginar un defecto de cristal del tipo de una dislocación, y mucho menos una dislocación de tornillo, que pase a través de tantos cristales con diferentes orientaciones.

En lo que respecta a los canales formados en los límites de grano, es necesario hacer constar que son más profundos que el tamaño de cristal determinado aquí (300–600 Å); esto puede significar que dentro de la estructura del grafito pirolítico puedan formarse bloques de granos mayores, es decir, bloques formados por cristales perfectamente paralelos y de las mismas dimensiones (en direcciones perpendiculares al eje c) que estén separadas por límites de grano girados entre sí por ciertos ángulos. Esto sería algo parecido a lo que ha podido observarse en algunas de las superficies de bordes de estos grafitos, principalmente en el ZP (ver por ejemplo, Figura 3.29) cuando aparecen como bloques compactos de cristales.

Podemos concluir este apartado haciendo constar que el uso de todas las técnicas utilizadas en este estudio ha permitido poner de manifiesto la importancia del uso de grafitos pirolíticos altamente orientados en la determinación de la cinética de la reacción carbono-oxígeno. Los resultados, que vienen a ser prácticamente coincidentes con otros obtenidos en monocristales de grafitos naturales, indican que estos grafitos pirolíticos pueden considerarse como monocristales gigantes de grafito, lo que facilita el estudio experimental. Por otra parte, todas las técnicas experimentales han servido para explicar las diferencias existentes en la reactividad de los dos tipos de grafito utilizados en el presente trabajo.

6. - CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de la reacción carbono-oxígeno, utilizando grafitos pirolíticos de un elevado grado de orientación, así como de los cálculos y discusión de los mismos, se han establecido, entre otras, las siguientes conclusiones:

1ª. - Los diagramas de difracción de rayos X obtenidos por el método de Debye-Scherrer han mostrado que los grafitos estudiados poseen un orden cristalino extremadamente elevado, aún cuando el denominado ZP lo es en mayor grado que el GP. De la comparación de dichos debyegramas con los de otros grafitos del mismo origen, se deduce que el grafito ZP es el más cristalino de todos los que nos ha suministrado Unión Carbide.

Los dos grafitos pirolíticos utilizados en el presente trabajo poseen también un alto grado de orientación, como ha podido deducirse de la superficie basal que presentan, que es prácticamente especular. El grado de orientación se ha determinado por difracción de rayos X en muestras de 1 cm^2 de superficie basal. Los resultados han demostrado que la dispersión de mosaico, que se puede definir como la desviación media del eje c en la muestra es, en el caso del grafito ZP, de $0'5^\circ$ y en el GP de $1,4^\circ$. Al comparar estos difractogramas con los correspondientes a otros grafitos pirolíticos, se ha comprobado

do, de nuevo, que el ZP es más ordenado que cualquiera de los otros analizados.

2ª. - Las muestras utilizadas para el estudio de la reactividad tenían forma paralelepípedica y fueron preparadas mediante cizalladura de las superficies basales y pulido de las superficies de bordes. Los defectos producidos por la operación de pulido han sido disminuidos mediante continuas cizalladuras de las superficies basales. Los defectos remanentes en las superficies de bordes han dado lugar a una elevada reactividad al principio de cada reacción.

En todos los procesos de oxidación llevados a cabo en el intervalo de presiones y temperaturas utilizados en este trabajo, la velocidad de reacción inicial es muy elevada y desciende paulatinamente con el tiempo hasta un valor constante. Siempre ocurre, que cuanto más elevada es la temperatura, mayores son las velocidades de reacción inicial y constante, y el tiempo necesario para alcanzar esta última es tanto mayor cuanto menor es la temperatura de la reacción. El grafito ZP presenta, para una misma temperatura y presión de oxígeno, una velocidad inicial mucho más elevada que el GP, mientras que la velocidad constante de reacción, es, aunque algo superior, muy parecida a la del grafito GP. Sin embargo, el tiempo necesario para alcanzar la velocidad constante de reacción es mayor en el caso del grafito ZP que en el del GP.

3ª. - Mediante la oportuna serie de experimentos se ha puesto de manifiesto que el descenso de la velocidad de reacción no es debido al

efecto inhibitor de posibles complejos superficiales de oxígeno. Sólo en el caso del grafito ZP puede producirse una notable disminución del oxígeno de la cámara de reacción, acompañado por una acumulación de productos gaseosos procedentes de la reacción.

Se ha demostrado que en ambos tipos de grafito, la velocidad de reacción en la superficie basal es prácticamente nula en comparación a la que tiene lugar en la superficie de bordes, al menos en lo que concierne a su contribución a la pérdida de peso total. Al mismo tiempo se ha comprobado que la elevada velocidad inicial de reacción es debida al ataque producido en los bordes de las muestras, con muy poca contribución de la superficie basal.

4a. - Para la determinación de la cinética de la reacción carbono-oxígeno no se han utilizado series de muestras con dimensiones idénticas.

En estas condiciones, se ha demostrado que la velocidad de reacción debe expresarse referida a la superficie de bordes.

Además se ha estudiado el efecto que puede tener en los resultados el utilizar muestras de dimensiones distintas. En este caso, se pueden normalizar los resultados utilizando el concepto de superficie efectiva en vez de expresar la velocidad de reacción como pérdida de peso por unidad de superficie de bordes. Dicha superficie efectiva incluye un término de anisotropía para poder tener en cuenta las contribuciones relativas de los dos tipos de superficies implicadas en la reacción.

5ª. - Para la determinación de la energía de activación se han seguido diferentes procedimientos experimentales. Se ha utilizado como valor de la velocidad de reacción a cada temperatura, el de la velocidad constante, ya que según se ha demostrado, es la que da la medida real de la reacción paralela al plano basal. Posteriormente se ha comparado la energía de activación, así obtenida, con la deducida de las pendientes de las curvas de velocidad de reacción en la fase inicial de la reacción; como era de esperar, los valores calculados de esta forma para las energías de activación, son inferiores. En el caso del grafito GP, la energía de activación se ha calculado por tres procedimientos distintos, obteniendo en cada caso valores entre 42 y 47 Kcal/mol. Cuando se parte de las pendientes de las curvas de velocidad de reacción la energía de activación así obtenida es de 36 Kcal/mol. Para el grafito ZP la energía de activación es menor que en el GP (entre 30 y 37 Kcal/mol), diferencia que se ha justificado por su menor tamaño de grano y mayor desorientación de los cristales en el plano basal. Los valores obtenidos para ambos tipos de grafito, que son perfectamente reproducibles, son bastante coincidentes con otros deducidos en estudios de monocristales de grafito natural.

6ª. - El orden de reacción se ha calculado también por diferentes procedimientos, pero en todos ellos se ha encontrado que, tanto para uno como para otro de los dos grafitos estudiados, oscila entre 0,6 y 0,7, lo que de nuevo está en buena concordancia con lo encontrado para algunos monocristales de grafito natural.

7^a. - La anisotropía de la reacción en el grafito GP se ha calculado mediante un estudio de la reacción en series de muestras en las que se mantenía la superficie basal o la superficie de bordes constantes. De esta forma se dedujo un factor de anisotropía de 23. También se analizó la anisotropía de la reacción en ambos materiales mediante la variación de las dimensiones de varias muestras a diferentes porcentajes de pérdida de peso, deduciendo que para el grafito GP el factor de anisotropía es 11 y para el ZP de 98. La diferencia de valores del factor de anisotropía encontrados para el grafito GP ha podido justificarse de acuerdo con el método experimental seguido. Las diferencias de anisotropía entre los dos tipos de grafito han podido también justificarse estudiando la variación de volumen que cada uno de ellos experimenta durante las reacciones a diferentes porcentajes de pérdida de peso. Mientras que en el grafito GP la variación de volumen prácticamente se corresponde con la variación de pérdida de peso, en el caso del grafito ZP se produce un quemado interno, con el consiguiente desarrollo de volumen interno.

8^a. - El estudio topográfico de las muestras oxidadas ha permitido poner de manifiesto diferencias en la estructura de ambos materiales, - así como en la forma en que la reacción tiene lugar. Mientras que las muestras de grafito GP mantienen la forma paralelepípedica después de la reacción, incluso a porcentajes elevados de pérdida de peso, las muestras de grafito ZP sufren variaciones marcadas en su forma geométrica. Además, las superficies basales del grafito GP presentan un gran número de huecos de reacción que son de tamaño homogéneo pero grande, mientras que las superficies basa

les del grafito ZP presentan pocos huecos aunque mucho mayores que los encontrados en el GP.

9a. - El estudio por microscopía óptica ha permitido poner de manifiesto que la oxidación tiene lugar preferentemente en puntos específicos de las superficies basales del grafito; estos puntos específicos son los límites de grano, defectos no basales y lugares reticulares vacantes. El ataque en los límites de grano ha permitido distinguir el tamaño de grano de cada uno de los dos grafitos utilizados y así, mientras que el tamaño de grano del grafito denominado GP es de alrededor de 60 micras, el del grafito ZP es de unas 30 micras. Como consecuencia de ello, la superficie de límites de grano en el grafito ZP es bastante mayor que la que corresponde al grafito GP.

10a. - La microscopía electrónica de scanning ha proporcionado información acerca de cómo tiene lugar la oxidación en el grafito, sobre todo en las superficies de bordes, dada la gran profundidad de campo de esta técnica microscópica. De nuevo, la superficie de bordes del grafito GP está más regularmente atacada que la del grafito ZP cuando ambos se hacen reaccionar en las mismas condiciones experimentales. También se han encontrado diferencias en el sentido de que el material ZP presenta unidades estructurales en forma de bloques de más de 1 micra de espesor, que es mucho mayor que el grosor de cristal (L_c) calculado por microscopía electrónica que es alrededor de 400Å . En las superficies de borde del grafito GP aparecen canales profundos de ataque perpendiculares a la superficie basal, a veces en forma de escalera, como si el centro de la reacción se fuese desplazando de un lugar a otro.

Esta misma técnica ha venido a completar la información - obtenida acerca del ataque oxidante en la superficie basal de los dos grafitos, acentuando las diferencias de reactividad entre am - bos materiales. En las mismas condiciones experimentales, la - cantidad y tamaño de huecos de ataque en la superficie basal del grafito GP es mucho mayor que en la del grafito ZP. Tanto en uno como otro grafito pueden observarse huecos de ataque que son - circulares en la superficie y perfectamente hexagonales en el - fondo, con una situación intermedia en la que pueden apreciarse huecos de tipo dodecaédrico. También se ha comprobado aquí co - mo en el fondo de un hueco se empiezan a formar otros huecos - hexagonales, como fenómeno similar al mencionado anteriormente - respecto a los canales producidos en las superficies de los - bordes. En muchos casos, los huecos hexagonales están ligeramente desplazados unos respecto a otros indicando un cierto grado de desorientación de los cristales en el plano basal. Este fenómeno es mucho mas marcado en el grafito ZP que en el GP.

11^a. - La técnica de microscopía electrónica de transmisión ha permitido - corroborar las diferencias de tamaño de grano en ambos materia - les, comentados anteriormente. Al mismo tiempo ha permitido calcular el grosor de cristal que, en ambos materiales, oscila - entre 300 y 600A. Esta técnica ha puesto de manifiesto de una - forma rotunda el caracter hexagonal de los huecos producidos duran - te la oxidación y su transición hasta el hueco de tipo dodecaédr - ico o circular. También ha permitido esta técnica poner de man - ifiesto el grado de desorientación de uno y otro grafito por el an - gulo de giro entre los hexágonos que constituyen un mismo hueco.

Se ha demostrado, por difracción de electrones, que los lados de los hexágonos son paralelos a las direcciones $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ del cristal. También la difracción de electrones ha permitido demostrar que el grafito ZP presenta un mayor grado de desorientación en lo que respecta al plano basal.

12ª. - Finalmente podemos indicar que todas las técnicas microscópicas utilizadas han venido a demostrar que el origen de los huecos de reacción no es una dislocación de tornillo, que era la explicación que solía darse anteriormente. También se ha llegado a comprobar la casi imposibilidad de que se trate de una dislocación de borde. Como consecuencia, parece posible que dichos huecos se puedan relacionar con algunas de las características de crecimiento de grano durante el proceso de deposición en la fabricación del grafito pirolítico.

7. - BIBLIOGRAFIA

- (1) WALKER, P.L., Jr. y RUSINKO, F., Jr.; J. Phys. Chem. 59, 241
(1955).
- (2) MOORE, A.W.; "Chemistry and Physics of Carbon", Xs.: P.L.
Walker Jr. Vol. 10, Marcel Dekker, New
York. (1974).
- (3) FISCHBACH, D.B.; "Chemistry and Physics of Carbon", Ed.: P.L.
Walker Jr., Vol. 7, Marcel Dekker, New York
(1971).
- (4) KLEIN, C.A., STRANB, W.D. y DIEFENDORF, R.J.; Phys. Rev.
125, 468 (1962).
- (5) KOTLENSKY, W.V. y MARTENS, H.E.; J. Am. Ceram. Soc., 48,
135 (1965).
- (6) UBBELOHDE, A.R., YOUNG, D.A. y MOORE, A.W.; Nature, 198,
1192 (1963).
- (7) ROSCOE, C. y BAKER, J.J.; Appl. Phys., 40, 1166 (1969).
- (8) ALLARDICE, D.J. y WALKER, P.L. Jr.; Carbon, 8, 375 (1970).

- (9) BERNAL, J. D.; Proc. Roy. Soc. A106, 749 (1924).
- (10) SJOGREN, S.; Agosto Min. Mag. (1885).
- (11) NATH, N.; Proc. Ind. Acad. Sci., 2, 143 (1935).
- (12) LIPSON, H. y STOKES, A. R.; Nature, 149, 328 (1942).
- (13) TAYLOR, A. y LAIDLER, D.; Nature 146, 130 (1940).
- (14) BOEHM, P. y COUGHLIN, R.; Carbon, 2, 1 (1964).
- (15) GRISDALE, R. O.; Appl. Phys., 24, 1291 (1953).
- (16) HORTON, W. S.; Proc. 5th Conf. on Carbon, Vol. 2, Pergamon Press, New York (1962).
- (17) HENNIG, G. R.; Proc. 5th Conf. on Carbon, Vol. 1, Pergamon - Press, New York (1962).
- (18) HENNIG, G. R.; Z. Elektrochem. 66, 629 (1962).
- (19) THOMAS, J. M. y JONES, K. M.; J. Nucl. Mat. 11, 236 (1964).
- (20) PATEL, A. R. y BAHL, O. P.; J. Nucl. Mat. 22, 226 (1967).
- (21) ACHARAYA, T. R. y OLANDER, D. R.; Carbon, 11, 7 (1973).

- (22) HENNIG G.R. ; "Chemistry and Physics of Carbon", Ed.: P. L. Walker, Jr.) Vol., 2, Marcel Dekker New York (1966).
- (23) KELLY, B. T. ; Nature, 207, 257 (1965).
- (24) DAWSON, I. W. y FOLLET, E. A. C. ; Proc. Roy Soc., A274, 386 (1963).
- (25) BASSET, G. A. ; Phil. Mag., 33, 1042 (1958).
- (26) THOMAS, J. M. y EVANS, E. L. ; Nature, 214, 167 (1967).
- (27) ROSCOE, G. y THOMAS, J. M. ; Carbon, 4, 383 (1966).
- (28) GILMAN, J. J. ; Trans. Am. Inst. Min. (Metall.), 212, 310 (1958).
- (29) ROSCOE, C. y THOMAS, J. M. ; Proc. Roy Soc. A297, 397 (1967).
- (30) BLYHOLDER, G., BINFORD, J. S. y EYRING, H. ; J. Phys. Chem. 62, 263 (1958).
- (31) LEWIS, J. B., CONNOR, P. y MURDOCH, R. ; Carbon, 2, 311 (1964).
- (32) LEWIS; J. B. DIX, J. y MURDOCH, R. ; Carbon, 3, 321 (1965).
- (33) REBANDIERES, P. y GUERIN, H. ; C.r. hebdomadaire Seances Acad. Sci. Paris, 260, 6864 (1965).

- (34) AMARIGLIO, H. y DUVAL, X.; J. Chim. Phys. 64, 916 (1967).
- (35) HENNING, G.R.; J. Chim. Phys., 58, 12 (1961).
- (36) GULBRANSEN, E.A. y ANDREW, K.F.; Ind. Eng. Chem., 44
1034 (1952).
- (37) EFFRON, E. y HOELSCHER, H.E.; A.I. Ch. E. Jl., 10, 388
(1964).
- (38) OTTERBEIN, M. y BONNETAIN, L.; Carbon 6, 877 (1968).
- (39) ESSENHIGH, R.M. y FROBERG, R.W.; Carbon 6, 22 (1968).
- (40) LANG, F.M. y MAGNIER, P.; C.r. hebdomadaire Seances Acad. Sci., Paris, 258, 889 (1964).
- (41) RODRIGUEZ REINOSO, F. THROWER, P.A. y WALKER, P.L. Jr.
Carbon 12, 63 (1974):
- (42) BLYHOLDER, G. y EYRING, H.; J. Phys. Chem., 61, 682 (1957).
- (43) BLYHOLDER, G. y EYRING, H.; J. Phys. Chem. 63, 1004 (1959).
- (44) LEWIS, J.B.; Prog. nucl. Energy Ser. 4, 5, 145 (Ed.: C.M. Nicholls) Pergamon, Oxford (1963).
- (45) LEWIS, J.B., HAWTIN, P. y MURDOCH, R.; J. Br. Nucl. Energy Soc., 3, 95 (1964).

- (46) BONNETAIN, L. y HOYNANT, G.; "Les Carbones" (Ed.: Pacoult, A) Vol. 2. Masson et Cie, Paris (1965).
- (47) HENCHAMPS; C., DUVAL, X y LETART, M.; C.r. hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris. 260 1160 (1965).
- (48) HENCHAMPS, C. y DUVAL, X.; Carbon, 4, 243 (1966).
- (49) AMARIGLIO, H. y DUVAL, X.; Carbon, 4, 323 (1966).
- (50) LANG, F.M., MAGNIER, P. y BRIE, M.; "Proc. 2nd Ind. Carbon and Graphite Conf". Londres (1965)
- (51) LANG, F.M., MAGNIER, P. y MAY, S.; Proc., 5th Conf. Carbon Vol. 1, (1961).
- (52) HENNIG, G.R.; J. Chem. Phys., 42, 1167 (1965).
- (53) THOMAS, J.M.; "Chemistry and Physics of Carbon (Ed.: P.L. Walker Jr.), Vol. 1, Marcel Dekker, New York (1965).
- (54) EVANS, E.L., GRIFFITHS, R.J.M. y THOMAS, J.M.; Science, 171, 174 (1971).
- (55) LANG, F.M. y MAGNIER, P.; "Chemistry and Physics of Carbon" (Ed. P.L. Walker Jr.) Vol. 3 Marcel Dekker New York (1968).

- (56) BAKER, R. T. K.; Eleventh Biennial Conf. Carbon. (U.S.A.) (1973)
- (57) RODRIGUEZ REINOSO, F., LOPEZ GONZALEZ, J. D. y ZURITA HERRERA, L.; Twelfth Biennial Conference on Carbon. (U.S.A.) (1975).
- (58) RODRIGUEZ REINOSO, F. y WALKER, P. L. Jr., Carbon, 13, 7 (1975).
- (59) NAGLE, J. y STRICKLAND-CONSTABLE, R. R.; Proc. 5th Conf. on Carbon. Vol. 1, Pergamon Press New York (1962).
- (60) THOMAS, J. M.; Carbon, 8, 413 (1970).
- (61) LAINE; N. R., VASTOLA, F. J. y WALKER, P. L., Jr.; J. Phys. Chem., 67, 4030 (1963).
- (62) MARTIN RODRIGUEZ, A.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1963).
- (63) DOMINGUEZ VEGA, F.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1958).
- (64) EVANS, E. L., LOPEZ GONZALEZ, J. D.; MARTIN RODRIGUEZ, A. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; 4th Conf. Industrial Carbon and Graphite. Londres (1974).

- (65) EVANS, E.L. LOPEZ GONZALEZ, J.D., MARTIN RODRIGUEZ, A. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; Carbon (en prensa).
- (66) MARTIN POZUELO, A.; Tesina de Licenciatura. Universidad de Granada (1973).
- (67) MARTIN RODRIGUEZ, A. RODRIGUEZ REINOSO, F. LOPEZ GONZALEZ, J.D. y MARTIN POZUELO, A.; An. Quím. 488 (1975).
- (68) BARRER, R.M.; Chem. Soc., 378 (1934).
- (69) LEE, R.W.; J. Chem. Phys., 36 1062 (1962).
- (70) LEE, R.W.; J. Chem. Phys., 38, 448 (1963).
- (71) LAINE, N.R.; Tesis Doctoral. Pennsylvania State University (U.S.A) (1962).
- (72) HENNING, G.R.; Science, 147, 733 (1965).
- (73) BAKER, J.J.; Tesis Doctoral. Pennsylvania State University (U.S.A.) (1970).
- (74) BLAKELY, T.H.; Proc. 4th Conf. on Carbon. Pergamon Press, New York (1960).
- (75) RELICK, G.S.; Tesis Doctoral. Pennsylvania State University (U.S.A.) (1973).

- (76) BACOM, G.E., J. Appl. Chem., 37, 477 (1956).
- (77) GUENTERT, O.J.; J. Chem. Phys. 37, 884 (1962).
- (78) GUENTERT, O.J. y KLEIN, C.A.; Appl. Phys. Letters, 2, 125 (1963).
- (79) HIRAI, T.; Trans. Japan Inst. Met., 8, 190 (1967).
- (80) BRAGG, R.H. y PACHER, C.M.; Nature, 195, 1080 (1962).
- (81) BRAGG, R.H., CROOKS, D.D., FRENN, R.W., Jr. y HAMMOND, M.L.; Carbon, 1, 1971 (1964).
- (82) FISCHBACH, D.B.; J. Appl. Phys. 37, 2202 (1966).
- (83) RULAND, W.; J. Appl. Phys., 38, 3585 (1967).
- (84) ERGUN, S. y SCHEHL, R.; Tenth Conf. of Carbon, (U.S.A.) (1971).
- (85) THROWER, P.A., y HORTON, W.J.; International Carbon Conf. Baden-Baden (1972).
- (86) WALKER, P.L., Jr. RUSINKO, F. Jr. y AUSTIN, L.G.; Advances in Catalysis, Vol. 11, Academic Press, New York (1959).
- (87) LANGMUIR, I.; J. Am. Chem. Soc. 37, 1139 (1915).

- (88) SIHVONEN, V.; Trans. Faraday Soc. 34, 1062 (1938).
- (89) MEYER, L.; Trans. Faraday Soc. 34, 1056 (1938).
- (90) STRICKLAND-CONSTABLE, R.F.; Trans. Faraday Soc., 40, 333 (1944).
- (91) DUVAL, X.; J. Chim. Phys., 47, 339 (1950).
- (92) HENNIG, G.R.; J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1129 (1962).
- (93) GREGG, S. J. y TYSON, R.F.S.; Carbon, 3, 39 (1965).
- (94) MARIYASIN, I.L. y TESNER, P.A.; Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 163 1430 (1965).
- (95) RODRIGUEZ REINOSO, F. THROWER, P.A. y WALKER, P.L., -
Jr. Tenth Biennial Conference on Carbon.
(U.S.A.) (1971).
- (96) ROSSBERG, M.; Z. Elektrochem, 60, 952 (1956).
- (97) ARMINGTON, A.F.; Tesis Doctoral. Pennsylvania State University
(1960).
- (98) CHEM. M.C. CHRISTENSEN, C.J. y EYRING, H.; J. Phys. Chem.
59, 1146 (1955).
- (99) LAMBERT, J.D.; Trans. Faraday Soc., 32, 452 (1936).

- (100) LETOT, M. y MAGROWE, R.; J. Chim. Phys., 47, 576 (1950).
- (101) GOLOVINA, E.S.; Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Otdel. Tekh. Nauk (1949).
- (102) KLIBANOVA, T.M. y FRANK-KAMENETSKII, D.A.; Acta Physicochim. U.R.S.S. 18, 387 (1943).
- (103) EARP, F.K. y HILL, M.W.; "Industrial Carbon and Graphite", Society of Chemical Industry. Londres (1957).
- (104) HOLLIDAY, A.K. HUGJES, G. y WALKER, S.M.; "Comprehensive Inorganic Chemistry" (Edit. Bailar J.C. y otros) p. 1255 (1973).
- (105) HOOKER, C.N., UBBELOHDE, A.R. y YOUNG, D.A.; Proc. Roy Soc. A276, 83 (1963).
- (106) MROZOWSKI, S.; Phys. Rev., 85, 609 (1952).
- (107) LANG, F.M. MAGNIER, P., SELLA, C. y TRILLAT, J.J.; C.r., hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris, 254, 4114, (1962).
- (108) LANG, F.M., MAGNIER, P. y MAY, S.; Carbon, 1, 33 (1963).
- (109) WOLKOV, G.M.; Teor. F. Eksp. Khim, 5, 66 (1969).
- (110) HENNIG, G.R.; Proc. 2nd Carbon and Graphite Conf. Londres (1965).

- (111) HUGHES, E. E. G.; Tesis Doctoral. University of Wales (1963).
- (112) MARSH, H., O'HAIR, E., REED, R. y WYNNE-JONES, W. F. K.
Nature, 198, 1195 (1963).
- (113) MARSH, H.; O'HAIR, E., REED, R. y WYNNE-JONES, W. F. K.;
Progress Report No 76 (Northern Coke
Research Committee) (1964).
- (114) MARSH, H., REED, R., O'HAIR, E. y WYNNE-JONES, W. F. K.
Trans. Faraday Soc. 61, 274 (1965).
- (115) BURLEIGH, D. D. y THROWER, P. A.; Carbon, 11, 505 (1973).
- (116) HENNIG, G. R. y KANTER, M. A.; "Reactivity of Solids" (Ed.: De
Boer, J. H.) North-Holland, Amsterdam (1960)
- (117) GREER, E. N. y TOPLEY, B.; Nature; 129, 904 (1932).
- (118) PHILLIPS, V. A. y CANNON, P.; Nature, 187, 313 (1960).
- (119) LANG, F. M.; First Symposium on Carbon. Tokyo (1964).
- (120) HUGHES, E. E. G., WILLIAMS; B. R. y THOMAS, J. M. Trans Fa
raday Soc., 58, 2011 (1962).
- (121) GUY, A. G.; "Elements of Physical Metallurgy". Addison-Wesley
(1967).

- (122) THROWER, P.A. "Chemistry and Physics of Carbon" (Ed. P.L. Walker, Jr.) Vol. 5, Marcel Dekker, New York (1969).
- (123) RODRIGUEZ REINOSO, F. y THROWER, P.A.; Carbon, 12, 269 (1974).
- (124) LINARES SOLANO, A.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1974).
- (125). MORENO CASTILLA, C.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1975).
- (126) HENNIG, G.R.; Appl. Phys. Letters, 4, 52 (1964).
- (127) SPENCER, W.R. y GASS, T.R.; Carbon, 5, 410 (1967).
- (128) BOLLMANN, W.; Phil. Mag. 5, 621 (1960).
- (129) THROWER, P.A. y REYNOLDS, W.N.; Proc. Fifth International Conference for Electron Microscopy. Philadelphia. Paper F-9, Academic Press, New York (1962).
- (130) BAKER, C. y KELLY, A.; Nature 193, 235 (1962).
- (131) MYERS, G.E. y MONTET, G.L.; J. Appl. Phys. 37, 4195 (1966).
- (132) KOSSEL, W. y MOLLENSTEDT, G.; Ann. Phys. (Leipzig), 36, (113 (1939)).

- (133) SIEMS, R., DELAVIGNETTE, P. y AMELINCKY, S.; Phys. Stat. Sol., 2, 421 (1962).
- (134) DELAVIGNETTE, P. y WOOK, R.W.; Phys, Stat. Sol., 3, 648 (1963).
- (135) RODRIGUEZ REINOSO F.; y THROWER, P.A.; Thenth Biennial Conference on Carbon. (U.S.A.) (1971).
- (136) HUGHES, E. E. G., THOMAS, J.M., REED, R. y MARSH, H.; - Carbon, 1, 339 (1964).
- (137) FUJITA; F. E. y IZUI, K.; J. Phys. Soc. Japan, 16, 214 (1961).
- (138) WILLIAMSON, G.K.; Institute of Metals. Symposium on Uranium and Graphite. Paper 13 (1962).