

Tesis de Posgrado

Forsterita y su obtención por reacción sólido-sólido

Hagen, Sigfrido C.V.

1966

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Hagen, Sigfrido C.V.. (1966). Forsterita y su obtención por reacción sólido-sólido. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1286_Hagen.pdf

Cita tipo Chicago:

Hagen, Sigfrido C.V.. "Forsterita y su obtención por reacción sólido-sólido". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1966.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1286_Hagen.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TÍTULO:

"FORSTERITA Y SU OBTENCION POR REACCION SOLIDO-SOLIDO"

AUTOR:

RIGFRIDO G. V. HAGEN

Tesis presentada para optar al título de:

DOCTOR EN LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

1966

1286

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

RESUMEN:

"POROSIDAD Y SU OBTENCION POR REACCION SOLIDO-SOLIDO"

A U T O R:

SIGFRIDO G. V. RAGEN

4286 →

Tesis presentada para optar al título de:

DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

AÑO: 1966

INDICE

- 1.- Objeto del presente trabajo.
- 2.- Estudio de las posibilidades de obtención sintética de forsterita a partir de magnesita y talco.
- 3.- Parte experimental y planificación del trabajo.
- 4.- Conclusiones Finales.



1.- OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO

El empleo de material refractario de carácter básico y de alta temperatura de trabajo, está siendo diariamente incrementado, en razón del creciente interés de reemplazar el actual material aluminoso de equipos de procesamiento básico (alcalino). Esto es el caso de las industrias del cemento portland, del vidrio y de la cal, las que en nuestro medio, sufren constantemente el problema de la reposición periódica de sus revestimientos.

La solución efectiva, a través de paredes e coberturas de magnesita importada, ha resultado siempre un recurso sumamente oneroso.

No se han efectuado, en nuestro país, ensayos series con miras a la fabricación de dicho material, quizás por la falta de materia prima adecuada y por las dificultades que presenta el tratamiento térmico necesario para la obtención de periclasa estabilizada.

Otras soluciones podrían ser la cromomagnesita, la dolomita y la forsterita. El país no cuenta con mineral cromomagnésico, poseyendo en cambio grandes yacimientos de dolomitas. Sin embargo, la inestabilidad del material dolomítico, aún después de un no sencillo proceso, deja como única solución al último de los mencionados, la forsterita.

Este mineral exhibe un cuadro de comportamientos bastante cercano a la magnesita; alta refractariedad y resistencia mecánica a elevadas temperaturas, moderada conductividad térmica, excelente resistencia al ataque por álcalis y escorias básicas, además moderadamente buena al choque térmico.

La forsterita, miembro final de las olivinas, no se halla ampliamente difundida en la naturaleza, pero sí le están otros silicatos relacionados, las serpentinas y los talcos. Estos últimos, se presentan en nuestro territorio, en yacimientos abundantes, con una gama de variada pureza.

El enriquecimiento de estos materiales con óxido de magnesio significaría una vía de obtención de forsterita. Una manera de efectuarla sería a través de una reacción entre fases sólidas de talco y magnesita (carbonato de magnesio natural calcinado), empleando para ello talcos nacionales, sin extremas exigencias de bajo contenido en hierro. Esta circunstancia permitiría llevar a cabo la explotación y uso de talcos que, aunque abundantes en el país, no encuentran actualmente empleo por su tenor en hierro. La magnesita natural es obtenible del Brasil con franquicias aduaneras lográndose a través de ALALC.

2.- Estudio de las posibilidades de obtención sintética de forsterita a partir de magnesita y talco.

Después de haber estudiado intensamente las posibilidades de obtención de forsterita por distintas vías, se llegó a la conclusión de que lo más conveniente era a partir de talco y de MgO , según la reacción:



A continuación se determinarán las condiciones de formación de forsterita, en valores tales que permitan en el aspecto técnico su manufactura en escala industrial.

3.- PORTE EXPERIMENTAL Y PLANIFICACION DEL TRABAJO

A continuación se nombran, en forma muy sintética, los pasos experimentales prácticos efectuados en el

presente trabajo:

Elección de las materias primas; Características, procedencia y análisis de las materias primas; Desificación de las materias primas; Aditivos auxiliares; Preparación y moldeo de la mezcla reaccionante; Determinación de presión óptima de compactación; Tratamiento térmico y sinterización Range térmico elegido; Tiempos de reacción (mantenimiento de la alta temperatura); Determinación de la cantidad de ferrita formada; Métodos de determinación; Breve discusión sobre los métodos de determinación; Métodos de determinación por análisis óptico; Técnica elegida del método óptico por las características de las fases mineralógicas presentes; Uso del microscopio de luz polarizada; Microfotografías; Características de las mismas; Métodos de determinación de distancias radiales; Fundamento de la aplicación del moldeo de esfera de reaccionante N° 1 envuelto por capa de reaccionante N° 2; Datos, conclusiones sacadas de los datos ópticos; Discusión de la exactitud de método óptico; Influencia del operador microscópico; Fallas individuales de operador; Limitación consecuente de sistema óptico; Necesidad de mayor exactitud y seguridad de trabajo realizado; Intente del método de análisis por Rayos X; Goniómetro, Ventajas del mismo; Elección del tipo de medición; Considerando la presencia del Fe_2O_3 ; Moldeado de las muestras; Preparación de las muestras para el goniómetro NORRICO; Observación del funcionamiento y características del equipo; Observación sobre la exactitud exagerada de algunos autores; Exactitud y reproducibilidad de los picos; Patrones; Técnica y observaciones sobre la prolijidad y manipulación de los goniómetros; Posibilidad de mejoramiento de técnica en trabajos futuros; Poca diferencia entre datos correspondientes a la curva de 1.5000 y 1.6000 G; Imposibilidad de determinación del range de tiempos de orden de 0 a 30'; Empleo consecuente del nuevo horno especialmente

diseñado en la Universidad Nacional de La Plata; Preparación de nuevas muestras con rango térmico y de tiempo cambiada. Éxito de la preparación; Difracción de Rayos X; Preparación de muestras para el difractómetro; Análisis de Rayos X (Difracción).

4.- CONCLUSIONES FINALES

1) Se ha confirmado mediante experimentación la obtención de forsterita, por reacción entre talco y MgO, a partir de una mezcla de polvos compactados y tratamiento a elevada temperatura.

2) Las materias primas empleadas (talco nacional y Magnesita brasileña) permiten la obtención de materias forsteríticas en el ámbito nacional.

3) Los parámetros de reacción ensayados: tamaño de partícula, condición de compactación, temperatura y tiempo, se encuentran dentro de los valores usuales de la industria refractaria nacional.

4) Empleando partículas que pasan Tamis IRAM 200, compactado a $400/\text{cm}^2$, tratamiento térmico a $1550^\circ\text{C} - 1600^\circ\text{C}$ durante una hora y con una dosificación inicial de 60% de talco y 40% de MgO es posible obtener, en escala de laboratorio, cuerpos con un contenido de 90% de forsterita.

5) Se ha propuesto, como tentativa, una técnica óptica para la determinación rápida de la reacción entre talco y MgO, con posible aplicación en fábrica.

6) Se han logrado resultados comparables y satisfactorios mediante la aplicación de dos técnicas de difracción de rayos X, en la evaluación de forsterita.

—

A. G. T.

INDICE

- 0. Agradecimiento.
- 1. Objeto del trabajo.
- 2. Introducción.
- 2.1. El sistema MgO-SiO₂.
- 2.1.1. Diagramas de equilibrio. Análisis de los mismos.
- 2.1.2. Características generales de minerales con composición química parecida.
- 2.1.3. Métodos de obtención de materiales forsteríticos.
- 2.1.3.1. Naturales.
- 2.1.3.2. Sintéticos.
- 2.1.3.3. Posibilidad de fabricación.
- 3. Parte experimental. Planificación del trabajo.
- 3.1. Materias primas. Características, procedencia y análisis.
- 3.1.2. Desulfuración.
- 3.1.3. Molienda.
- 3.2. Ensayos de moldeo y prensado.
- 3.2.1. Ensayos preliminares de moldeo y prensado.
- 3.2.2. Condiciones óptimas de compactación. Obtención de compactados.
- 3.3. Tratamiento térmico.
- 3.3.1. Tratamiento térmico en horno-semi-industrial.
- 3.3.2. Tratamiento térmico en horno "QUENCHING".

- 3.4. Métodos de análisis.
- 3.4.1. Análisis óptico incluyendo modelo de cáscara.
- 3.4.2. Análisis por difracción de rayos X. (Técnicas.)
- 3.4.2.1. Análisis por difracción de rayos X. (Barrido)
- 3.4.2.2. Análisis por difracción de rayos X. (a ángulo y tiempo fijo)
- 4. Resultados.
- 4.1. Análisis óptico.
- 4.2. Resultados del análisis de difracción por rayos X. (barrido)
- 4.3. Resultados del análisis por difracción de rayos X a ángulo y tiempo fijo.
- 5. Conclusiones finales.
- 6. Bibliografía.
- 7. Nomenclatura.

0. AGRADECIMIENTO

Agradezco a la Facultad Nacional de La Plata, la facilitación del trabajo y la prestación de instalaciones y equipos.

Al Laboratorio de Ensayos de Materiales y Tecnología de la Provincia de Buenos Aires, la facilitación del uso de sus instalaciones de la sección de tecnología cerámica, sección de geología, asimismo la prestación para fines del trabajo, del difractor marca Philips recientemente adquirido.

A la comisión Nacional de Energía Atómica, la prestación de los equipos difractorométricos en distintas secciones.

En los tres antedichos claustros, se recibió múltiple ayuda y asesoramiento del personal científico allí empleado, no pudiéndose nombrar a todos. Sin embargo, cabe señalar a las siguientes personas:

Ante todo, el asesor principal y colaborador activo en el presente trabajo, padrino del mismo, Dr. Enrique Pereira, de la F.N. de La Plata y del L.E.M.I.T.; al Dr. Teodoro Krenkel, por los consejos y el soporte dado al trabajo, de la F.N. de La Plata; al Ing. Galloni y la Dra. Abeledo por asesoramientos dados, de la C.N.E.A. y al Dr. Cesar Cortelezzi por el asesoramiento en la parte de microscopía, del L.E.M.I.T.

Cabe señalar que tratándose de un trabajo de alta especialización en lo experimental, sin la colaboración combinada de los nombrados y no nombrados, no hubiese sido posible efectuar el mismo.

SIGFRIDO C. V. HAGEN

1. OBJETO DEL TRABAJO

El empleo de material refractario de carácter básico y de alta temperatura de trabajo, está siendo diariamente incrementado, en razón del creciente interés de reemplazar el actual material aluminoso de equipos de procesado básico (alcalino). Fnte es el caso de las industrias del cemento portland, del vidrio y de la cal, las que en nuestro medio, sufren constantemente el problema de la reposición periódica de sus revestimientos.

La solución efectiva, a través de paredes o coberturas de magnesita importada, ha resultado siempre un recurso sumamente oneroso.

No se han efectuado, en nuestro país, ensayos serios con miras a la fabricación de dicho material, quizás por la falta de materia prima adecuada y por las dificultades que presenta el tratamiento térmico necesario para la obtención de periclasa estabilizada.

Otras soluciones podrían ser la cromomagnesita, la dolomita y la forsterita. El país no cuenta con mineral cromomagnésico, poseyendo en cambio grandes yacimientos de dolomitas. (7) Sin embargo, la inestabilidad del material dolomítico, aún después de un no sencillo procesado, deja como única solución al último de los mencionados, la forsterita.

Este mineral exhibe un cuadro de comportamientos bastante cercano a la magnesita: alta refractariedad y resistencia mecánica a elevadas temperaturas, moderada conductividad térmica, excelente resistencia al ataque por álcalis y escorias básicas, además moderadamente buena al choque térmico. (4)

La forsterita, miembro final de las olivinas, no se halla ampliamente difundida en la naturaleza, pero sí lo están otros silicatos relacionados, las serpentinas y los talcos. Estos últimos, se presentan en nuestro territorio, en yacimientos abundantes, con una gama de variada pureza.

El enriquecimiento de estos materiales con óxido de magnesio significaría una vía de obtención de forsterita. Una manera de efectuarla sería a través de una reacción entre fases sólidas de talco y magnesita (carbonato de magnesio natural calcinado), empleando para ello talcos nacionales, sin extremas exigencias de bajo contenido en hierro. Esta circunstancia permitiría llevar a cabo la explotación y uso de talcos que, aunque abundantes en el país, no encuentran actualmente empleo por su tenor en hierro. La magnesita natural es obtenible del Brasil con franquicias aduaneras logradas a través de ALALC.

En el presente trabajo se relata el estudio realizado para la obtención de las condiciones óptimas de reacción, en escala de laboratorio, del proceso anteriormente esbozado.

2. INTRODUCCION

<u>Forsterita:</u>	ortosilicato de Magnesio.
<u>Fórmula:</u>	$\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{Mg}$.
<u>Porcentajes óxidos:</u>	$\left\{ \begin{array}{l} 57,3\% \text{ MgO} \\ 42,7\% \text{ SiO}_2 \end{array} \right.$
<u>Cristalografía:</u>	sistema rómbico con hábito de prismas, clivaje bastante claro según (100) y (010).
<u>Datos ópticos:</u>	el carácter óptico es positivo, asimétrico con 3 velocidades distintas, biaxial.
<u>Indices refractivos:</u>	$n_x = 1,636$ $n_y = 1,651$ $n_z = 1,669$
	<hr/>
	$\Delta (+) = 0,033 \quad (10)$
	2V (ángulo entre ejes ópticos): $85 \pm 6'$ orientación óptica (con respecto a los ejes cristalográficos) z = a, coincidentes.
<u>Punto de fusión:</u>	1.890° C
<u>Peso específico:</u>	3,216 gr/cm ³ (varía algo según la preparación).
<u>Datos de rayos X:</u>	La difracción de rayos X da los siguientes picos para la forsterita:

(Véase tabla Nº 1.)

REGISTRO DIFRACTOMETRICO DE FORSTERITA

TABLA Nº 1

<u>Distancia</u> <u>Å d Å</u>	<u>Tipo de radiación Co Kα</u> <u>ángulo correspondiente</u>	<u>Intensidad</u>
5,11	20,3	26
3,83	26,7	69
3,73	27,7	25
3,48	29,9	21
3,00	34,7	17
2,76	37,4	53
2,51	41,8	73
2,46	42,8	100
2,35	44,8	9
2,32	45,5	9
2,27	46,4	59
2,25	46,9	33

2.1. EL SISTEMA OMg-SiO₂

El equilibrio térmico del sistema OMg-SiO₂, es uno de los más importantes, tanto desde el punto de vista tecnológico como geológico. Fué investigado y publicado por Bowen, Anderson y Greig. (12)

En el sistema hay dos puntos intermedios, a saber:

Ortosilicato de Mg, de fórmula: SiO₂-2 MgO
(Forsterita)

Metasilicato de Mg, de fórmula: SiO₂-MgO
(Enstatita)

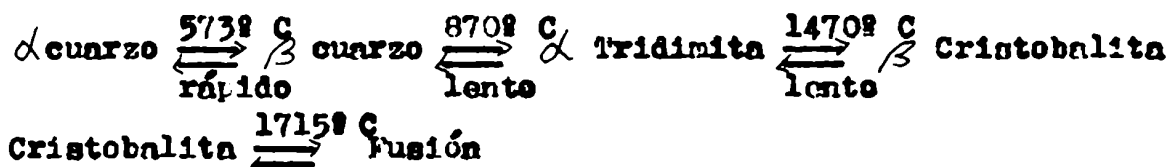
Estos dos compuestos dan origen con el Fe a dos series de compuestos, las olivinas y los piroxenos.

OMg; (Periclasa):

El punto de fusión del óxido de magnesio es de 2.800° C. Pertence al sistema cúbico, muestra un clivaje cúbico perfecto, tiene un índice refractivo óptico de $n = 1,730 - 1,739$, siendo ópticamente isótropo. La dureza es de $D = 5,5 - 6$, según la obtención. El peso específico = 3,56 (10). El peso específico aumenta continuamente si la periclasa se expone a alta temperatura. Rait informa que el peso específico de una periclasa aumentaba hasta 3,65 si se la exponía previamente a 1.600° durante varias horas. (1)

SiO₂:

Las modificaciones existentes se las puede representar de la siguiente manera:



La formación de cristobalita a partir de cuarzo es de trámite sencilla ya que, sobre los 1.200° C comienza la transformación reconstructiva citada a través de una fase desordenada.

Para obtener la tridimita en la práctica, sin embargo, hacen falta mineralizadores. Es decir, sustancias de bajo punto de fusión que aceleran y/o provocan la recristalización (Wolframato de sodio, carbonato de litio, etc.). Últimamente algunos autores han afirmado que es imposible obtener la tridimita si no hay presencia de vestigios de álcalis. De allí nace la teoría de que la tridimita es un estado cristalino distorsionado y en tensión.

El producto de la fusión de cuarzo puede ser sobrefriado sin cristalización, obteniéndose el vidrio de cuarzo. Este material tiene un coeficiente de dilatación térmica muy bajo, de $4,8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ entre 20 y 1.000°. (3)

Constantes Físicas:

Beta cuarzo, hexagonal.

Alfa cuarzo, trigonal.

Dureza, D = 7.

Peso específico = $2,65 \text{ gr/cm}^3$.

Ópticamente anisótropo, carácter positivo
 $\Delta(+)$ = 0,0091

Índice refractivo óptico.

$$n_o = 1,5442$$

$$n_e = 1,5533$$

B Tridimita

Inestables a temperaturas ambiente.

Dureza D = 6,5

Peso específico = $2,31 \text{ gr/cm}^3$.

Sistema cristalográfico pseudo hexagonal.

Ópticamente positivo, (+) 0,004

$$n_x = 1,469$$

$$n_y = 1,469$$

$$n_z = 1,473 \quad (10)$$

α Cristobalita

Sistema óptico pseudo cúbico. Dureza 6 a 7.

Peso específico = $2,33 \pm \text{gr/cm}^3$

Carácter óptico negativo (-) = 0,001/0,005

Índice refractivo óptico

$$n_e = 1,484$$

$$n_o = 1,487 \quad (10)$$



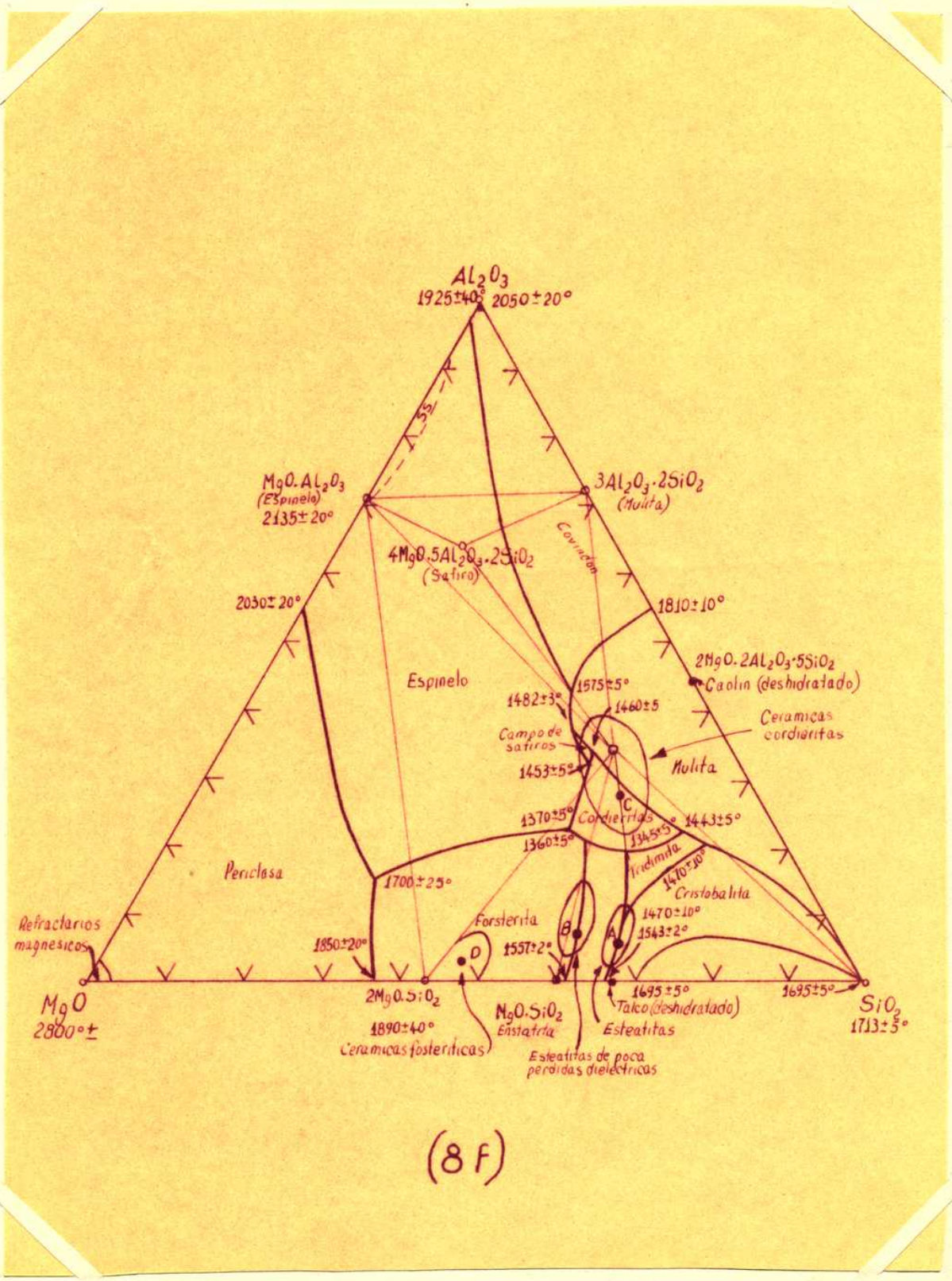
2.1.1. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO: ANALISIS DE LOS RISKOS

Como hemos dicho en el punto anterior, hay dos compuestos importantes en el sistema $\text{OMg} - \text{SiO}_2$: la forsterita relacionada con las olivinas y la enstatita relacionada con los piroxenos; ambas son soluciones sólidas que forman líneas dentro del sistema ternario $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{OMg}$. (14) Como en los procesos en donde se emplea la forsterita hay siempre un porcentaje de Fe_2O_3 y los compuestos de Fe, están presentes en mayor o menor proporción en todas las materias primas naturales, es muy útil contemplar y sacar conclusiones del sistema $\text{OMg} - \text{SiO}_2 - \text{FeO}$, aunque como se verá más adelante, con cierto cuidado. La disminución del punto de fusión en las olivinas con aumento del tenor de FeO es lento y no hay eutéctico de baja fusión, baja gradualmente de 1,890° C para la forsterita, hasta 1,205° C para la fayalita. (vease gráfico 8d y e). Con un 10% de contenido de fayalita dentro de la forsterita, todavía el p. f. es ligeramente superior a 1.800° C. Este es muy importante al hacer elección de materias primas para fines refractarios.

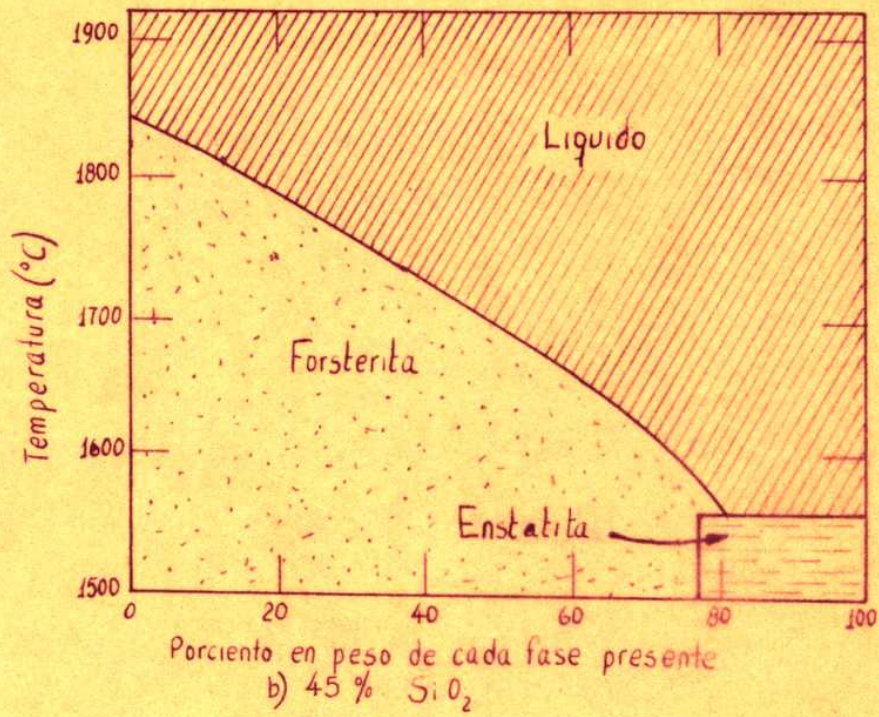
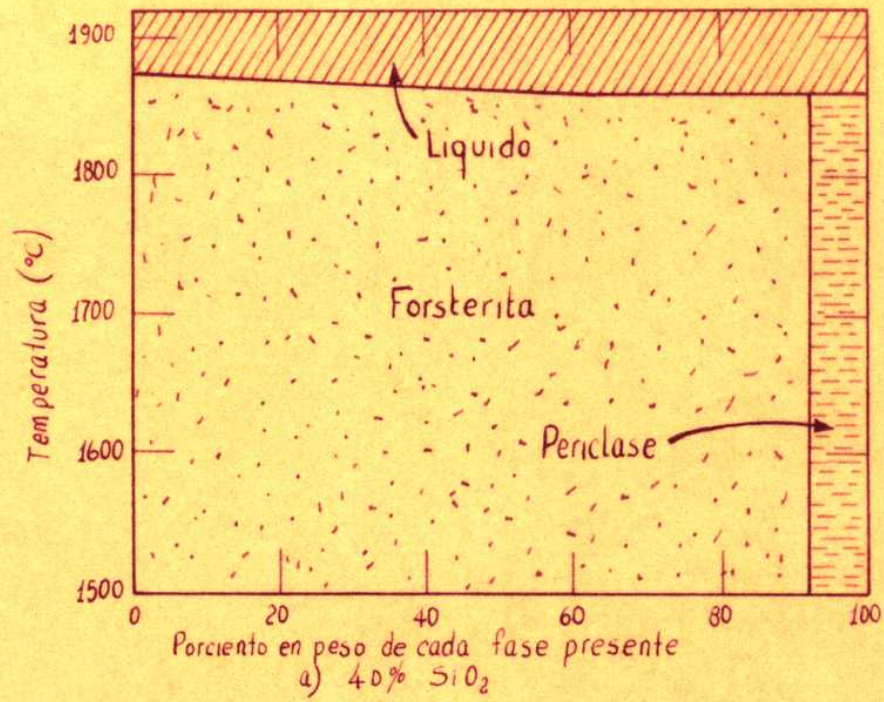
Del sistema $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$, se deduce que una disminución en OMg , o un aumento de la SiO_2 , resultan peligrosos ya que el p. f. baja rápidamente especialmente con los piroxenos que funden por debajo de los 1.500° C.

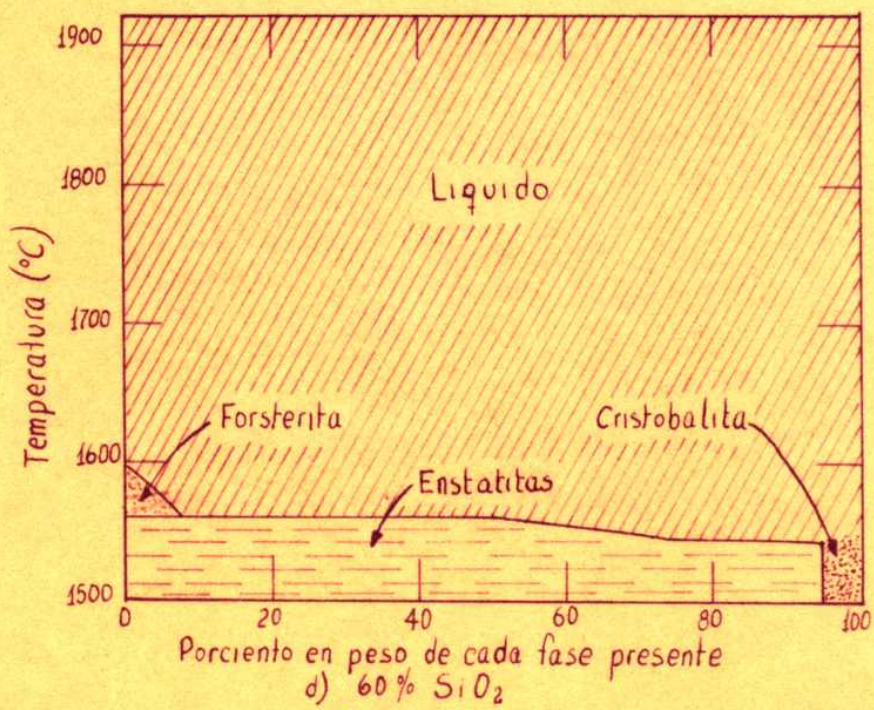
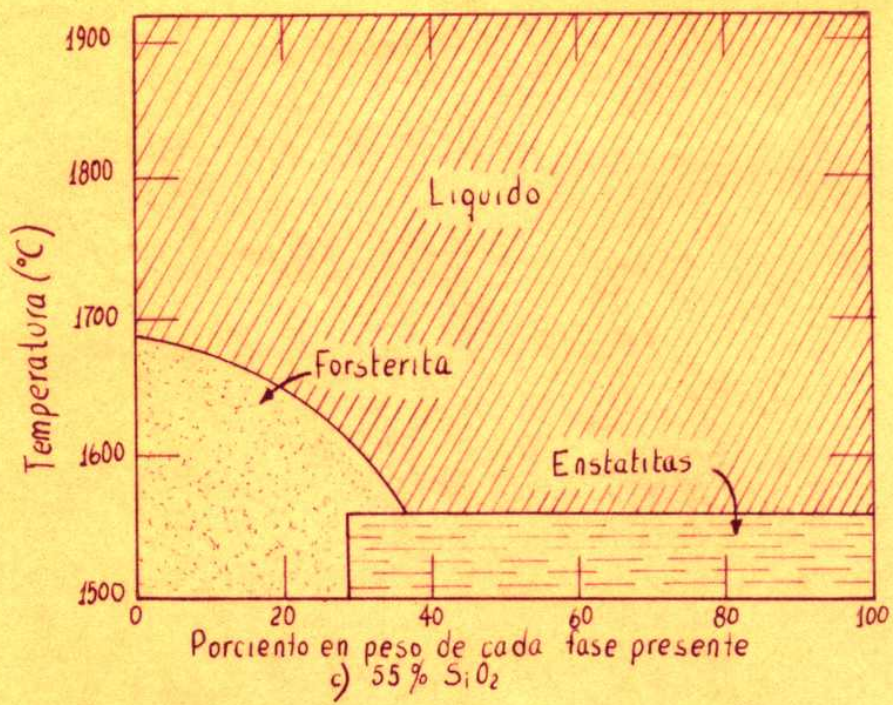
Para un fin refractario se puede tener un exceso de OMg , como se ve muy bien en el sistema $\text{OMg} - \text{SiO}_2$, si bien hay un eutéctico congruente, este es a 1.850° C. (vease el diagrama de Bowen y Schairer, 8b) En el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{OMg}$ existen las cordieritas de bajo p. f. (gráfico 8f) En lo posible, para fines refractarios, se deberá llevar al mínimo el tenor de alúmina.

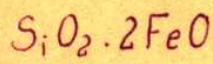
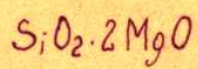
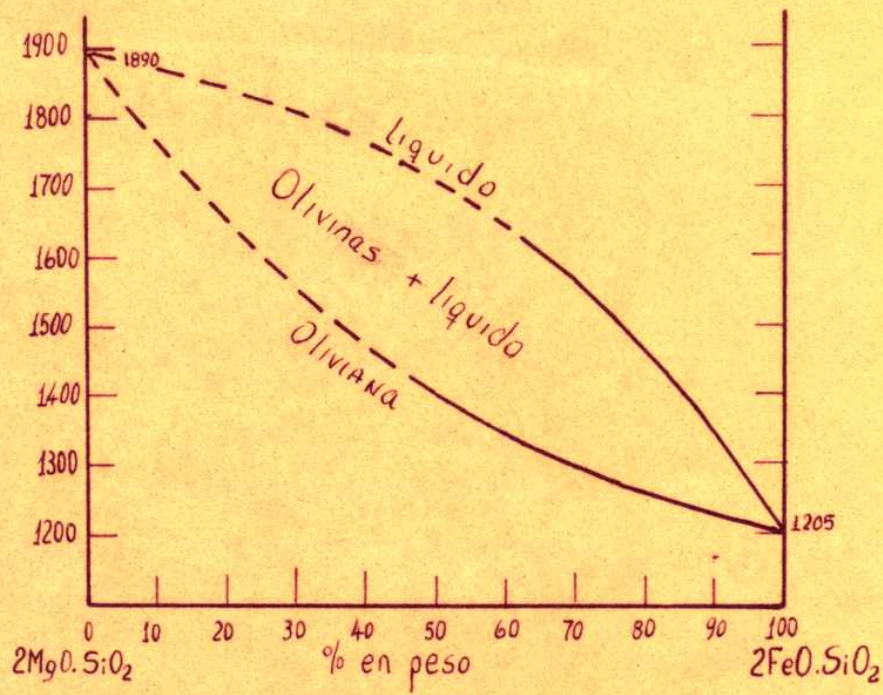
La consecuencia de la disminución del tenor de OMg y aumento de la SiO_2 es bien visible en los diagramas siguientes.



(8F)



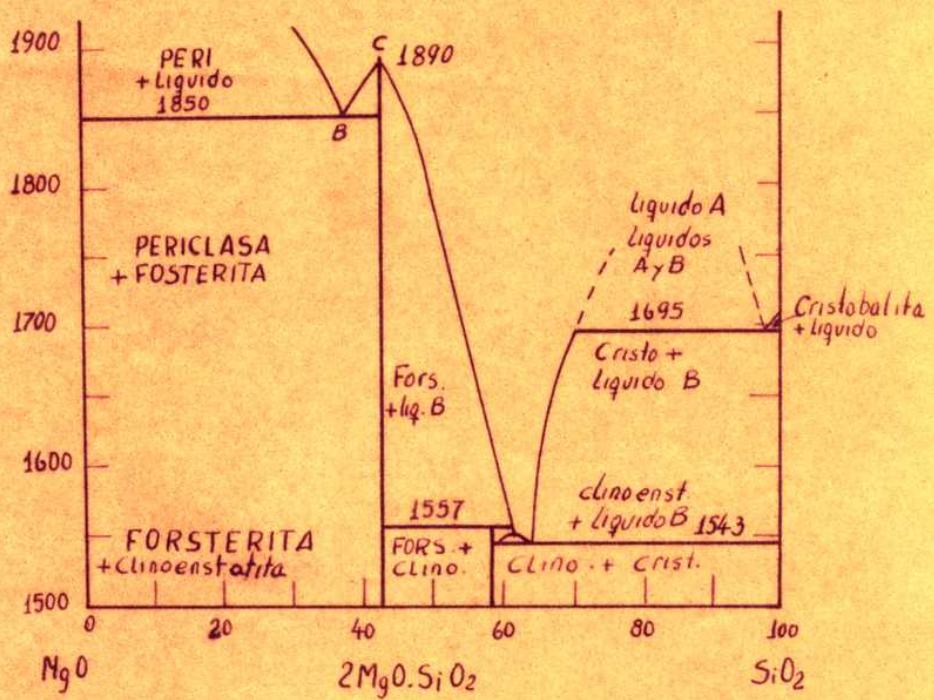




Forsterita

Fayalita

Grafico (8c)



Sistema MgO - SiO₂

Grafico (8b)

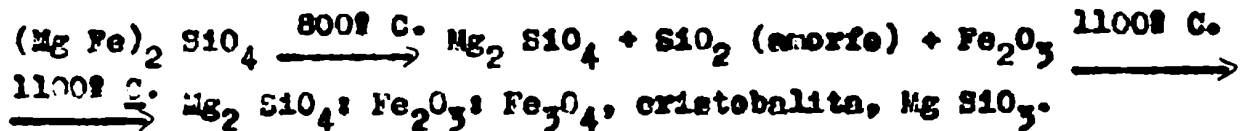
2.1.2. CARACTERISTICAS GENERALES DE MINERALES CON COMPOSICION QUIMICA SEMEJANTE

La forsterita es un miembro de la serie de ortosilicatos llamados olivinas. Estas se representan usualmente por las fórmulas:



Las variedades ferrosas son conocidas como crisólitas. A una roca con alto contenido de crisólitas se la denomina dunita.

Las olivinas (soluciones sólidas) sufren una disociación térmica, separándose a los 800° C. en $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Dicho proceso se puede representar de la siguiente forma:



El último de los compuestos citados (protoenstatita) pasa térmicamente a clinoenstatita con cambio de volumen, pudiendo llevar a la destrucción de piezas refractarias forsteríticas. (13) La presencia de MgO neutraliza el fenómeno tendiendo a desarrollar forsterita.

COMPOSICION DE ALGUNOS SILICATOS RELACIONADOS:

TABLA Nº 2

<u>Nombre del Mineral</u>	<u>Fórmula</u>	<u>Composición</u>			<u>Composición del calcinado</u>	
		MgO	SiO ₂	H ₂ O	MgO	SiO ₂
FORSTERITA	2 MgO.SiO ₂	57.3	42.7	57.3	42.7	
SERPENTINA	3 MgO.2SiO ₂ .H ₂ O	43.7	43.3	13.0	50.2	49.8
TALCO	3MgO.4SiO ₂ .H ₂ O	31.9	63.4	4.7	33.3	66.7

2.1.3. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE MATERIALES FORSTERÍTICOS

La forsterita existe en la naturaleza solamente acompañada con otros minerales cuyo porcentaje, es en general, muy apreciable. (4)

Hay dos caminos fundamentales de obtener forsterita o piezas forsteríticas de pureza elevada, a saber:

- 1.- Por extracción de minerales o por transformación de los compuestos que acompañan la forsterita en el mineral a un estado en que no son perjudiciales para los fines de aplicación práctica. El método descrito en segundo lugar es el aplicado comúnmente, y como la forsterita ya está presente en el mineral; lo denominamos obtención natural. (5)
- 2.- La otra vía es la síntesis a partir de los óxidos, compuestos, o minerales de semejante composición química. Esta es, en general, la forma de obtener forsterita de alto grado de pureza, o productos forsteríticos para cumplir con elevadas exigencias. Este camino lo denominamos sintético.

2.1.3.1. MAQUINAS

Según A. E. Dodd, A. T. Green (3) y Felix Singer (2), las dunitas son la materia prima apropiada para la industria de ladrillos forsteríticos. En Noruega existen depósitos de dunitas aptos para la obtención de materiales refractarios del tipo forsterítico. (5)

Estos se pueden preparar por el proceso cerámico convencional (compactación, cocción) pero también se emplean con un aglutinante (alquitrán) en crudo sin cocción; las olivinas se disocian recién cuando el refractario se calienta en los equipos (como fue descrito en 2.1.2.). (21) (22)

COMPOSICIÓN DE ALGUNOS MINERALES OLIVINICOS NATURALES

TABLA Nº 3

<u>Procedencia del mineral</u>	<u>SiO₂</u> %	<u>MgO</u> %	<u>FeO</u> %	<u>Cr₂O₃</u> %	<u>Al₂O₃</u> %	<u>Pérdida por calcinación</u> %
Noruega	41,81	50,31	6,21	0,37	0,22	0,50
F.R.U.H. North Carolina	41,10	49,27	6,42	0,16	0,16	0,50

En la Argentina no hay yacimientos, ni muestra con poco porcentaje de Fe₂O₃ y Al₂O₃. Los únicos yacimientos cuyos minerales se explotan para la obtención natural están en Noruega. (9)

2.1.3.2. SINTÉTICOS

La síntesis de la forsterita se puede realizar por diferentes caminos, a saber:

a) A partir de los óxidos:



Este camino se ha practicado para obtener forsterita muy pura para patrones y también para forsterita de pequeña pérdida dieléctrica a alta frecuencia. (Para crisoles de hornos de inducción) (8)

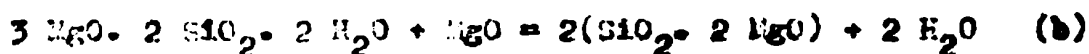
Como ambos reactivos son duros y no plásticos para un proceso de moldeo, se necesitan aglutinantes y técnicas no usuales e difíciles para moldeo y fabricación. (21) Además es preciso contar con un gran porcentaje de OMg, compuesto caro.

b) A partir de rocas básicas como serpentinitas y OMg o talcos y OMg.

También han sido usados silicatos de magnesio hidratados, como talcos y serpentinas, para la obtención de forsterita. Los datos bibliográficos existentes sobre este renglón no son lo suficientemente claros.

La síntesis de la forsterita a partir de silicatos de magnesio hidratados se puede representar de la siguiente manera:

En el caso de una serpentina:



En el caso de un talco o una esteatita:



Los datos bibliográficos que se pudieren encontrar indican que la forsterita sintética, preparada según las reacciones (b) y (c), fué obtenida a presión atmosférica y por influencia de temperaturas entre 1.000 y 1.610^o C. (4) (5) (17)

Las citas bibliográficas están en desacuerdo sobre las condiciones para las cuales la formación de forsterita ocurre con una velocidad tal que podría ser usada para fines prácticos. Los resultados obtenidos por varios investigadores parecen estar enmascarados, además, por efectos catalíticos provocados por sustancias presentes en pequeña proporción u otros efectos. (4)

Según información obtenida del Instituto Geológico, en la República Argentina hay vastos yacimientos de talcos y serpentinas. (7)

Raúl Zardini publicó en la revista de la Asociación Geológica Argentina, entre los años 1958/62 varios trabajos sobre rocas básicas. (6)

ANÁLISIS DE SERPENTINAS ARGENTINAS CUYOS RESULTADOS SE COMPARAN CON LOS DADOS DE HAAPALA (1936) PG. 52

	<u>Muestra</u>		<u>Haapala</u>
	Nº 20'	Nº 39'	PG. 52
SiO ₂	40.24	37.26	37.44
Al ₂ O ₃	3.94	2.96	0.53
OCa	2.96	4.20	0.12
OMg	35.38	34.87	43.70
Fe ₂ O ₃	5.77	5.50	4.71
FeO	0.54	2.82	2.97
Pérdida al rojo	10.12	10.36	—

TABLA Nº 4

Como se ve en la Tabla 4, las serpentinas argentinas contienen algo de alúmina y son relativamente pobres en óxido de magnesio. La alúmina en pequeña cantidad tiene un efecto desfavorable sobre el punto de fusión, como se puede ver en el gráfico N° 8f. Además, el contenido de óxido de aluminio aumenta las pérdidas dieléctricas a punto tal que la forsterita impurificada con sustancias que contienen óxido de aluminio no es utilizable como material para la fabricación de crisoles de hornos de alta frecuencia.

(a)

En la República Argentina las serpentinas no se explotan por la industria minera existente. En cambio, los talcos argentinos son muy frecuentes y no tienen los inconvenientes descritos anteriormente para las serpentinas. Son pobres en óxido de aluminio y podrían constituir una materia prima apta para la síntesis en escala industrial, también de forsterita.

Además, la serpentina, debido a su gran dureza y falta de plasticidad, presenta dificultades de molienda y moldeo.

2.1.3.3. POSIBILIDAD DE FABRICACION

A partir de talco y MgO , según la reacción:



Se tiene un camino viable y aparentemente económico para la fabricación de refractarios forsteríticos.

En este trabajo se determinarán las condiciones de formación de forsterita, en valores tales que posibiliten en el aspecto técnico, su manufactura en escala industrial. Se posibilitará en esa forma una vía hacia la obtención, por primera vez en el país, de ladrillos de características técnicas.



3. PARTE EXPERIMENTAL - CLASIFICACION DEL TRABAJO

Elección de las materias primas: Características, procedencia y análisis de las materias primas; Desificación de las materias primas; Aditivos auxiliares; Preparación y moldeo de la mezcla reaccionante; Determinación de presión óptima de compactación; Tratamiento térmico y sinterización; Rango térmico elegido; Tiempos de reacción (mantenimiento de la alta temperatura); Determinación de la cantidad de forsterita formada; Métodos de determinación; Pequeña discusión sobre los métodos de determinación; Métodos de determinación por análisis óptico; Técnica elegida del método óptico por las características de las fases mineralógicas presentes; Uso del microscopio de luz polarizada; Microfotografías; Características de las mismas; Métodos de determinación de distancias radiales; Fundamento de la aplicación del moldeo de esfera de reaccionante N° 1 envuelto por capa de reaccionante N° 2; Datos, Conclusiones sacadas de los datos ópticos; Discusión de la exactitud de método óptico; Influencia del operador microscópico; Fallas individuales de operador, Limitación consecuente de sistema óptico; Necesidad de mayor exactitud y seguridad de trabajo realizado; Intento del método de análisis por Rayos X; Goniómetro, Ventajas del mismo; Elección del pico de medición; Considerando la presencia del Fe_2O_3 ; Molienda de las muestras; Preparación de las muestras para el goniómetro FORMLCO ; Observación del funcionamiento y características del equipo; Observación sobre la exactitud exagerada de algunos autores; Exactitud y reproducibilidad de los picos; Patronos; Técnica y observaciones sobre la prelijidad y manipuleo de los goniómetros; Posibilidad de mejoramiento de técnica en trabajos futuros; Pequeña diferencia entre datos correspondientes a la curva de 1.500° C y 1.600° C; Imposibilidad de determinación del rango de tiempos de orden de 0 a 30'; Empleo consecuente del nuevo horno

especialmente diseñado en la Universidad Nacional de La Plata;
Preparación de nuevas muestras con rango térmico y de tiempo
cambiado; Exite de la preparación; Difracción de Rayos X;
Preparación de muestras para el difractómetro; Análisis de
Rayos X (Difracción); Datos; Consideraciones sobre los
resultados de los datos; Conclusiones finales; Finalización
lógica del trabajo.



3.1. MATERIAS PRIMAS

En la elección de las materias primas se han tenido en cuenta aspectos de producción, calidad, costos, etc.

Las circunstancias anotadas nos han llevado a elegir, como reactivos:

a) Talco nacional de San Juan:

La producción de talco en el país es del orden de 18.000 toneladas por año, siendo Mendoza y San Juan las zonas de mayor aporte. Normalmente, los talcos sanjuaninos poseen menor contenido de Fe_2O_3 , respecto de los de Mendoza. Desde nuestro punto de vista resultan entonces los primeros los más aptos.

b) Magnetita importada del Brasil:

El país carece de yacimientos de magnetita en explotación con las características requeridas. Sin embargo, estando Brasil, gran productor, dentro del ALALC., con las consiguientes franquicias aduaneras, resulta dicho mineral obtenible a costos prácticamente nacionales.

CARACTERISTICAS, PROCEDENCIA Y ANALISIS

Se empleó talco procedente de una mina situada en la Sierra Vie de Pale, Provincia de San Juan.

El análisis químico de dicho talco es como sigue:

SiO_261%
Al_2O_3vestigios
Fe_2O_33,2%
TiO_2 - - -

CaO	- - -
MgO	30,45%
K ₂ O) vestigios
Na ₂ O)	
Pérdida por calcinación: 4,9%	

La magnesita empleada procede de Mina Gernês - Brasil, de la firma MAGNESITA S.A. El análisis de la magnesita según hoja técnica y análisis efectuado en la Argentina, es como sigue:

MAGNESITA S.A. L A B O R A T O R I O HOJA TÉCNICA

MARCA: MANGNESITA CENTER

CLASIFICACION: MAGNESITA SINTERIZADA GRANULADA O EN LOMO.

ANALISIS QUIMICO (PROMEDIO) BASE CALCEINADA

SiO ₂	1.50%
Al ₂ O ₃	1.00%
Fe ₂ O ₃	3.50%
CaO	vestigios
MgO	94.00%

3.1.2. DOSIFICACION

En la dosificación de los dos reaccionantes se tuvo en cuenta que un ligero exceso de MgO no baja mayormente el punto de fusión, ya que el sistema $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ solamente pasa por el eutéctico a 1.850° C. y sube después continuamente. El exceso de MgO reacciona además con el Fe_2O_3 presente no formándose productos de bajo punto de fusión.

De acuerdo al cálculo estequiométrico se necesitó 39,6% de OMg puro y 60,4% de talco teórico puro.

El grado de pureza de muestras materias primas fue para el talco y el MgO respectivamente de 96 y 94%.

Teniendo en cuenta esto y haciendo la corrección resultó que por 60 partes en peso de talco hubo que emplear 40 partes en peso de OMg.

3.1.3. MOLIENDA

Los reactivos fueron molidos a valores de:

- a) talco más fino que # 325 (Tyler)
- b) magnesita entre # 200 y 300, en molino a martillos locos, luego en tipo bolas. (Tyler)

Debe destacarse que, comercialmente, el talco se ofrece en plaza a la granulometría requerida (pasa 325) no siendo difícil que pueda lograrse lo mismo para la magnesita, aunque la mayor carbonatación de las partículas finas impida la conservación al aire del material molido.



3.2.1. ENSAYOS PRELIMINARES (DE MOLDEO Y PRENSADO)

Para estos ensayos iniciales se operó sobre un dosificado del orden de 200 g. logrado en mezcla normal en mortero.

Con los reactivos así mezclados se hicieron ensayos tendientes a determinar la influencia del agregado de aditivos sobre:

- a) la formación de capas por inclusión de aire en planos perpendiculares respecto a la dirección de prensado, (exfoliación)
- b) el pegado a la pared metálica del molde.

Se realizó una serie de ensayos con agregado de agua, a fin de determinar las condiciones de aparición y desaparición de exfoliación y al mismo tiempo determinar cuál era el grado de compactación. (definido más adelante)

EXFOLIACION Y PEGADO DE LOS COMPACTADOS

TABLA Nº 5

<u>Muestra Nº</u>	<u>Porcentaje de agua</u>	<u>Exfoliación</u>	<u>Pegado</u>	<u>Afloramiento de agua</u>
1	0	+	-	-
2	2	+	-	-
3	3	+	-	-
4	5	-	-	-
5	8	-	-	+
6	10	-	-	+
7	15	-	-	+

Se trabajó con una presión de 278 Kg/cm^2 , valor comúnmente citado por la bibliografía, para la compactación de materiales forsteríticos.

Hasta un 3% de agua apareció exfoliación con formación de rajaduras y fisuras perpendiculares a la dirección del prensado. De ahí se dedujo que la tachada debería ser preparada con un porcentaje de agua superior al 3%. El agua afloró cuando fué agregada en tenores superiores al 10%.

En base a lo experimentado, se llevó a cabo una segunda serie de ensayos de compactación a diferentes presiones y con contenidos de agua entre 3 y 10%.

El inconveniente del pegado en el desmolde se subsanó mediante el agregado de ácidos grasos en solución al 10% en queroseno.

Una serie de ensayos permitió establecer que, sobre cien partes en peso de mezcla reaccionante, 0,8 partes en peso de aditivo de prensado dieron resultados óptimos en la operación de desmolde.

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL ADITIVO DE UNA SOLUCION DE 10%
DE ACIDO OLEICO EN QUEROSENE**

TABLA Nº 6

<u>Muestra Nº</u>	<u>Porcentaje-Solución</u>	<u>Pegado</u>
1	0,2	+
2	0,4	+
3	0,6	-
4	0,8	-
5	1	-

La mezcla reaccionante en los datos de la Tabla Nº 6, fué preparada además con 5% de agua; todas las mezclas reaccionantes posteriores se prepararon con 0,8% de aditivo de aceite de prensado.

Para los ensayos subsiguientes se preparó 4 Kgs. de mezcla, la pesada de los dos reaccionantes se hizo en la balanza de 10 Kg. con un error máximo de 5 a 10 grs. por pesada.

Se mezclaron los dos componentes íntimamente durante dos horas en un mezclador tipo doble cilindro en V; después de las dos horas se agregaron aditivos y agua correspondientes como se ha expuesto anteriormente.

Después de las dos horas se agregó aceite de prensado y agua, haciéndose, por el movimiento propio del mezclador, un granulado parcial de los reactivos dosificados y preparados.



3.2.2. CONDICIONES OPTIMAS DE COMPACTACION. OBTENCION DE COMPACTADOS

Para la determinación de las condiciones óptimas de compactación, se procedió a operar una serie de ensayos de prensado usándose un molde cilíndrico de acero Siemens Martin de 25 mm. de diámetro y cargando cada vez con 15 g de mezcla. Se hicieron ensayos tendientes a conseguir diferentes grados de compactación variando el contenido de agua entre 5 y 10%.

Resolviéndose definir como:

$$\frac{\rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{real}}} = \text{grado de compactación}$$

(A medida que los espacios vacíos tienden a cero, el grado de compactación tiende a uno, e sea el grado de compactación es máximo.)

SERIE DE PREPARACION DE PROBETAS

a) Con 10% de agua:

Carga del molde: 15 grs.

Area del molde: 4,9 cm².

Presión kg/cm ²	Altura mm.	$\rho_{\text{ap.}}$	$\frac{\rho_{\text{ap.}}}{\rho_{\text{real}}}$
74	14,83	1,875	0,563
92,5	14,30	1,950	0,585
120	13,93	2,000	0,602
140	13,77	2,02	0,607
185	13,43	2,07	0,622
290	13,07	2,13	0,639
550	12,40	2,24	0,672

b) Con 8% de agua:

Presión kg/cm ²	Altura mm.	∫ ap.	$\frac{\int \text{ap.}}{\int \text{real}}$
74	15,28	1,865	0,560
92	14,55	1,95	0,585
140	13,97	2,04	0,613
185	13,65	2,081	0,625
280	13,30	2,138	0,641
550	12,60	2,260	0,679

c) Con 5% de agua:

Presión kg/cm ²	Altura mm.	∫ ap.	$\frac{\int \text{ap.}}{\int \text{real}}$
74	15,81	1,895	0,568
92,5	14,97	1,955	0,587
140	14,53	2,056	0,616
185	14,12	2,074	0,624
280	13,45	2,170	0,651
550	12,68	2,300	0,691

De los datos obtenidos se hicieron curvas de compactación. (véase más adelante)

La compactación se realizó entonces, a distintas presiones con el molde describe y una prensa hidráulica, con lectura de presiones en un manómetro sensible.

Como es visible en los diagramas y por los datos obtenidos, un porcentaje pequeño de agua produjo la compactación máxima posible. Sin embargo el valor de 3% de agua agregada, resultó crítico, no pudiéndose trabajar por debajo del mismo por exfoliación. (hubo inclusión de aire)

De acuerdo a los gráficos, se dedujo que el grado de compactación en función de la presión crecía notablemente a bajas presiones. El incremento a altas presiones era cada vez menor, por lo que, para ajustarse a condiciones técnicas prácticas, se limitó la presión a 400 kg/cm^2 .

Se mezclaron entonces los dos componentes como se ha expuesto anteriormente en la parte final de 3.2.1. y se procedió con la preparación de 200 probetas con un agregado de 5% de agua más 0,8% de aceite de prensado a una presión de 400 kg/cm^2 . Este último valor es normalmente accesible en las instalaciones existentes en el país dedicadas a la manufactura de refractarios silico-alumínicos comunes.

DATOS DE COMPACTADOS EN FUNCION DE LA PRESION

TABLA Nº 7

ADITIVOS:

Agua: 5%

Area del molde: = 4.90 cm²

Acote de prensado: 0,8%

P/real = 3.334 g/cm³

Fuerza: (lb.)	Presión Kg/cm ²	Alt.: mm.	Densidad ap. g/cm ³	$\frac{P \text{ ap.}}{P \text{ real}}$	Exfolia- ción
800	74	16.16	1.81	0,543	-
1.500	140	14.75	1.985	0,596	-
2.000	185	14.29	2.050	0,615	-
3.000	280	13.62	2.143	0,643	-
6.000	550	12.74	2.291	0,688	-
10.000	920	12.19	2.398	0,718	•
20.000	1840	11.72	2.492	0,748	•

CURVA DE COMPACTACION

8% de agua

$$\left(\frac{\rho_{ap}}{\rho_{Real}}\right)$$

0.7

0.65

0.6

0.55

100

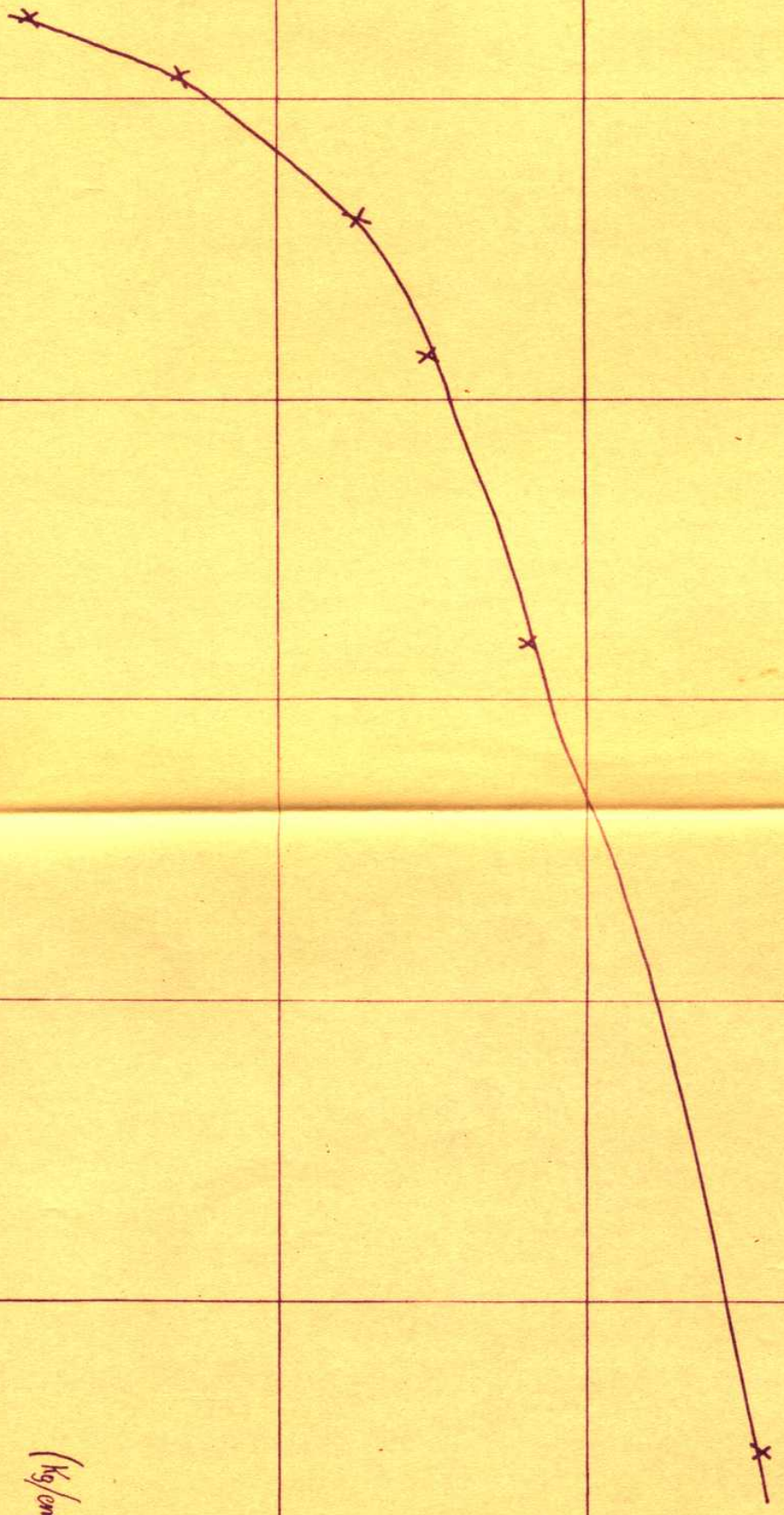
200

300

400

500

600



$$\left(\text{Kg/cm}^2\right)$$

CURVA DE COMPACTACION

$\left(\frac{d_{60}}{d_{10}}\right)$

10% de agua

0.5

0.7

0.9

74

100

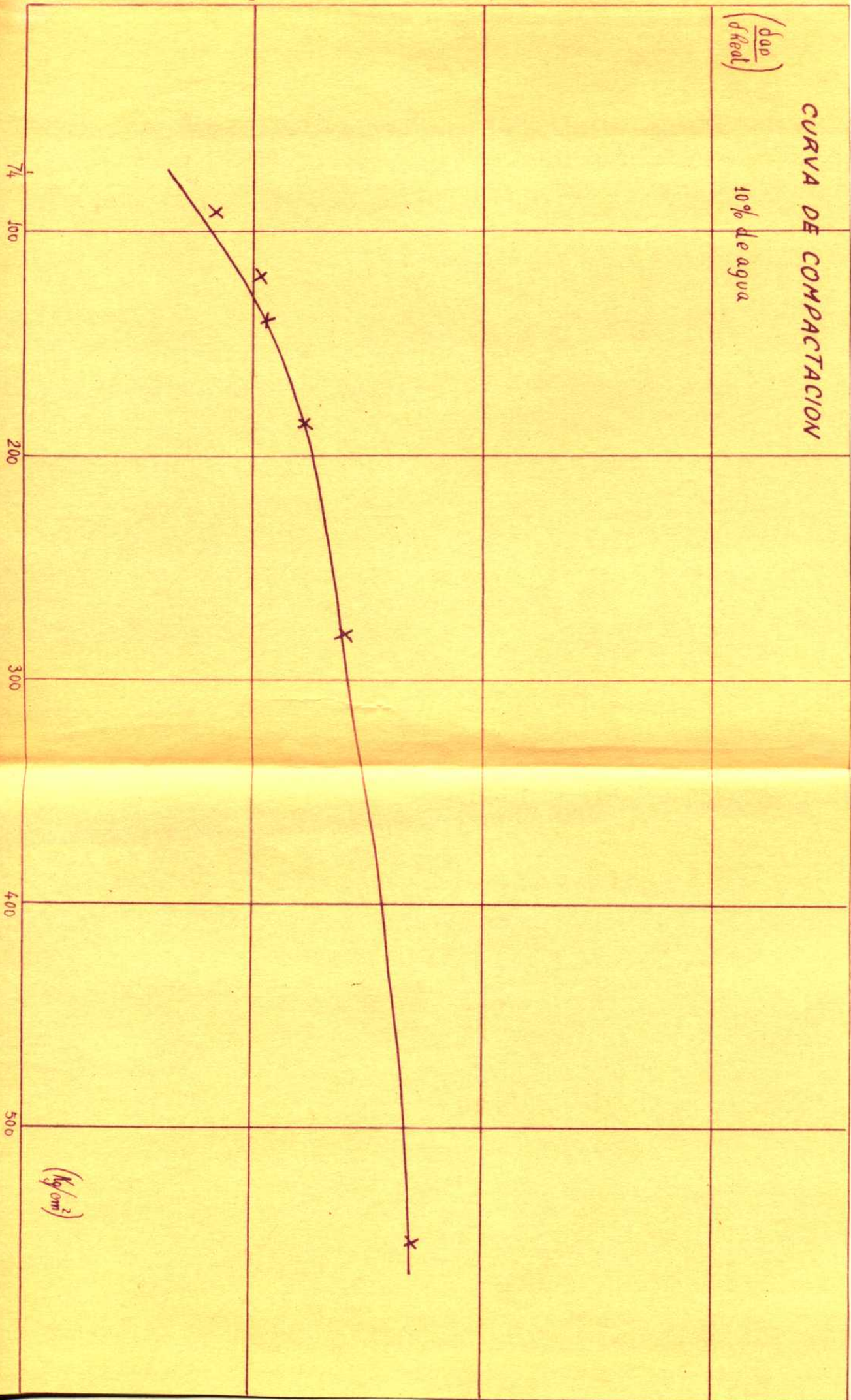
200

300

400

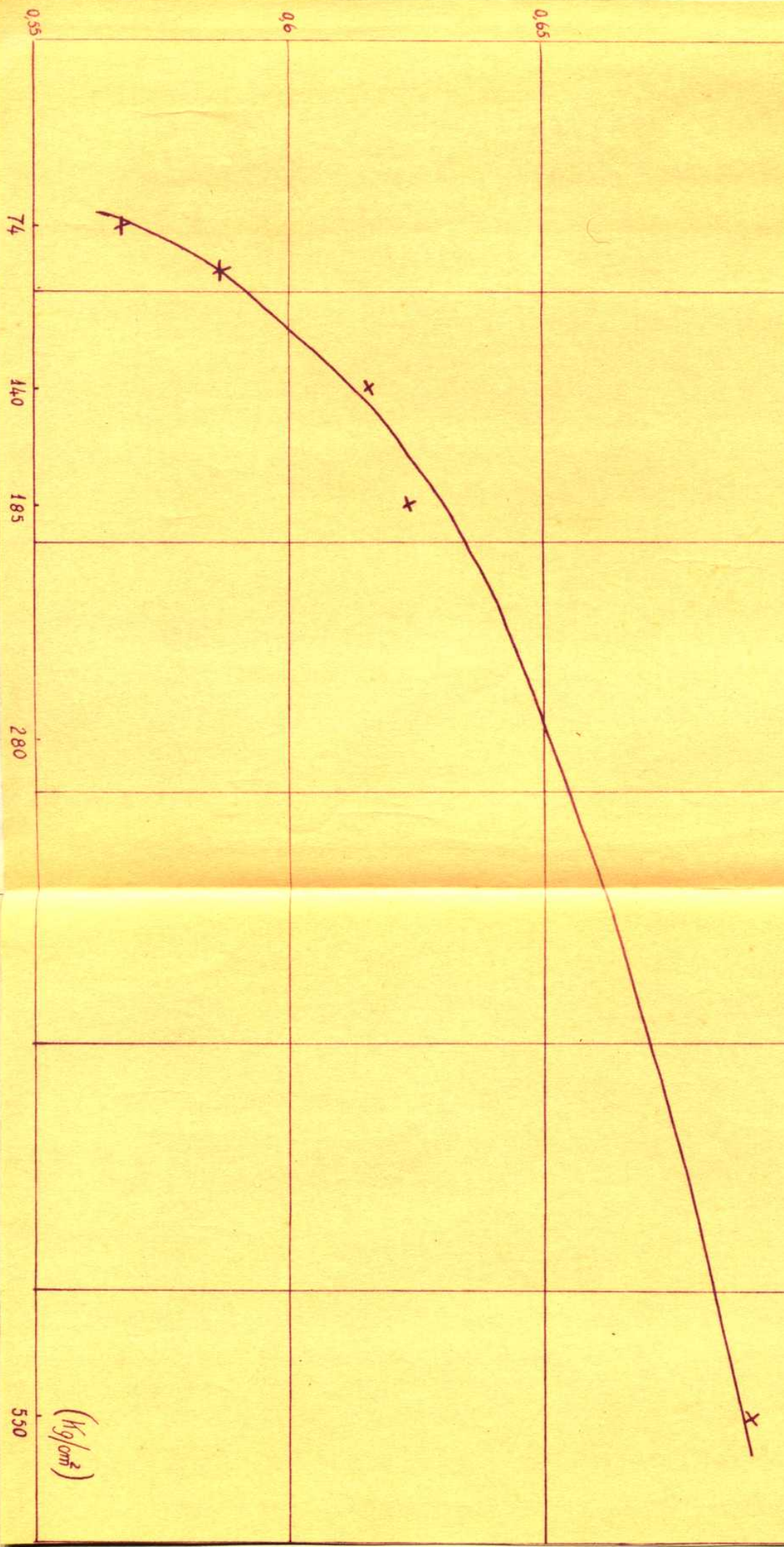
500

(kg/cm^2)



CURVAS DE COMPACTACION
5% de agua

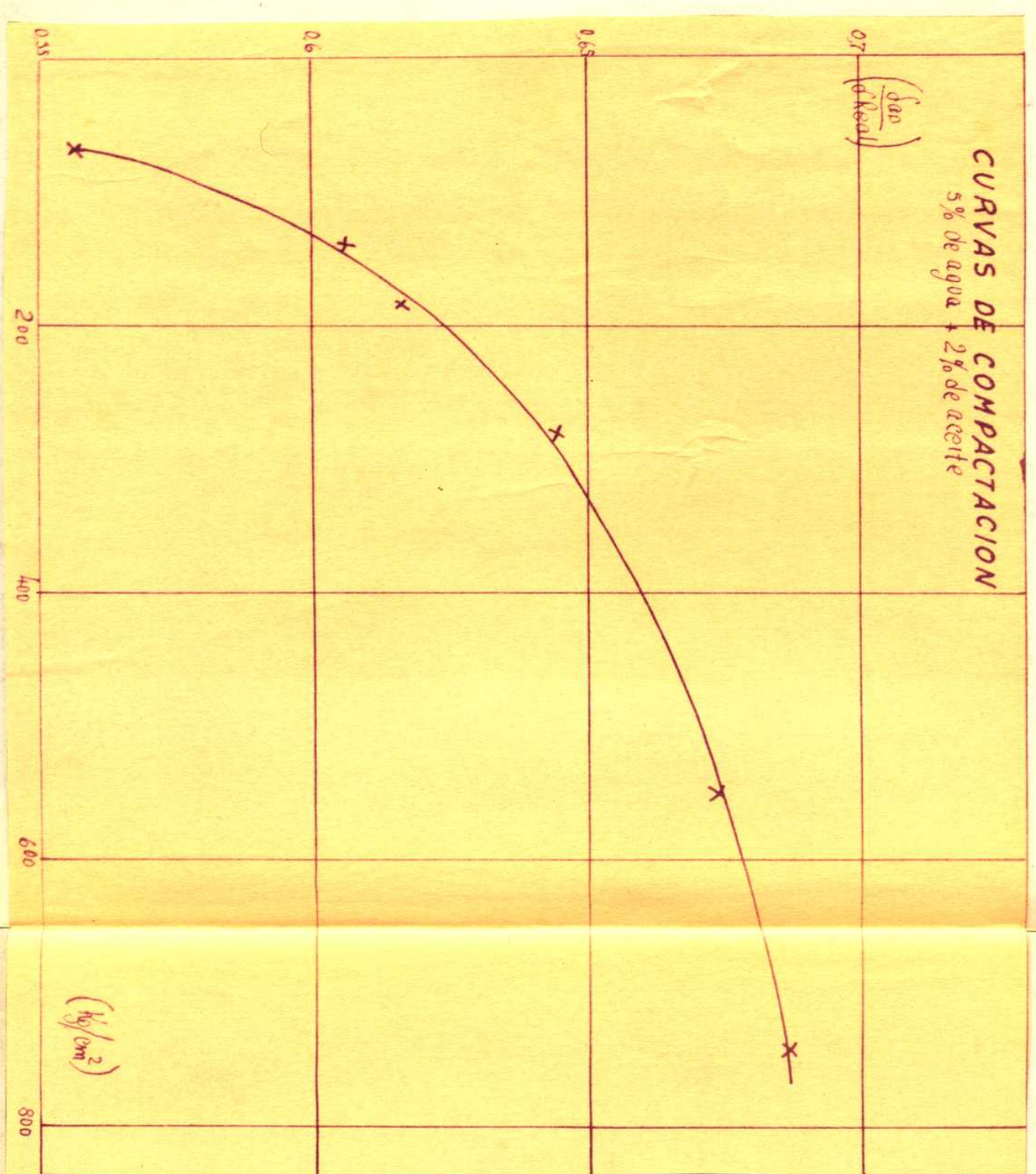
$\left(\frac{\rho_{app}}{\rho_{Real}}\right)$
0.7



(kg/cm^2)

550

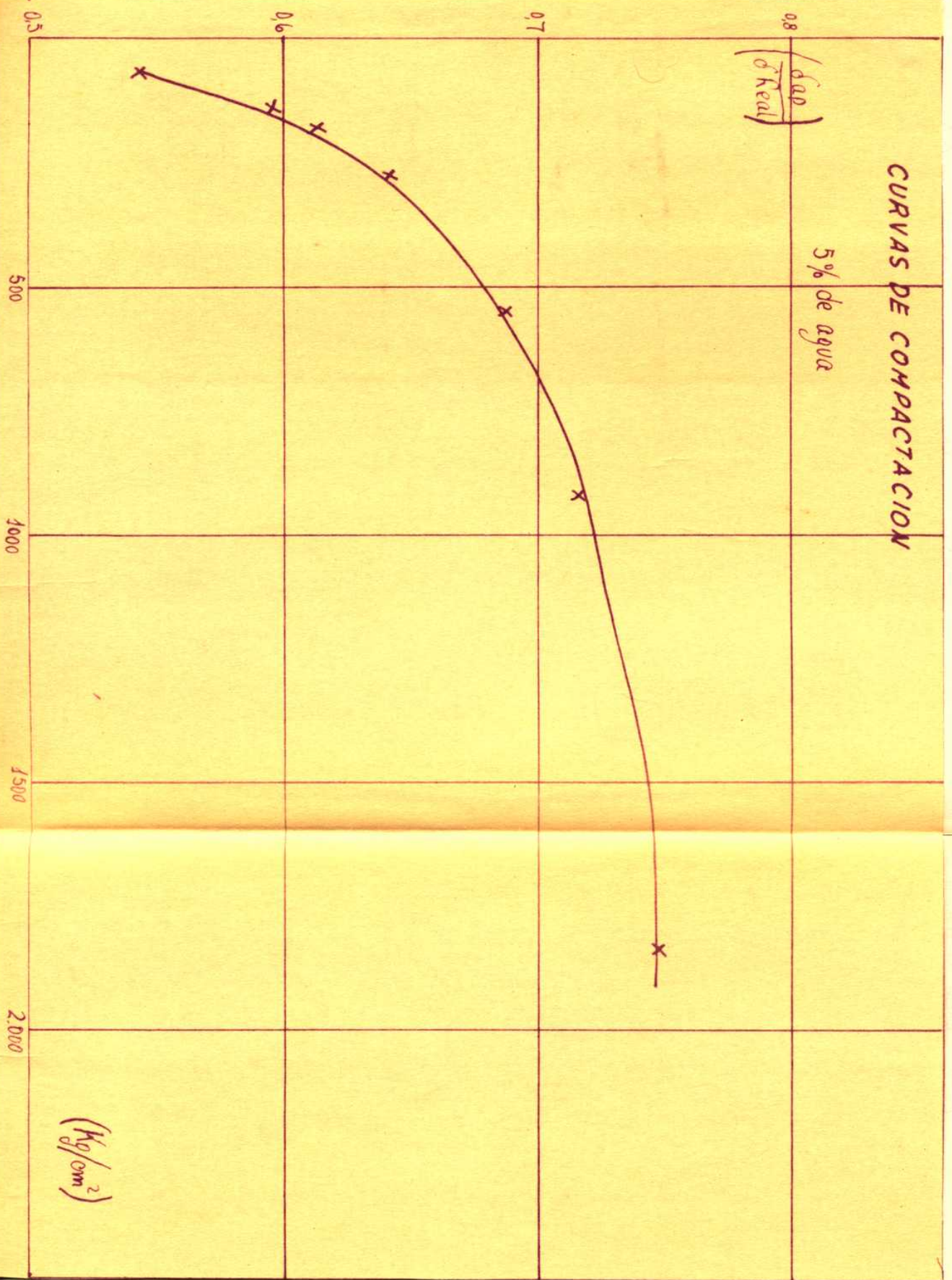
CURVAS DE COMPACTACION
5% de agua + 2% de aceite

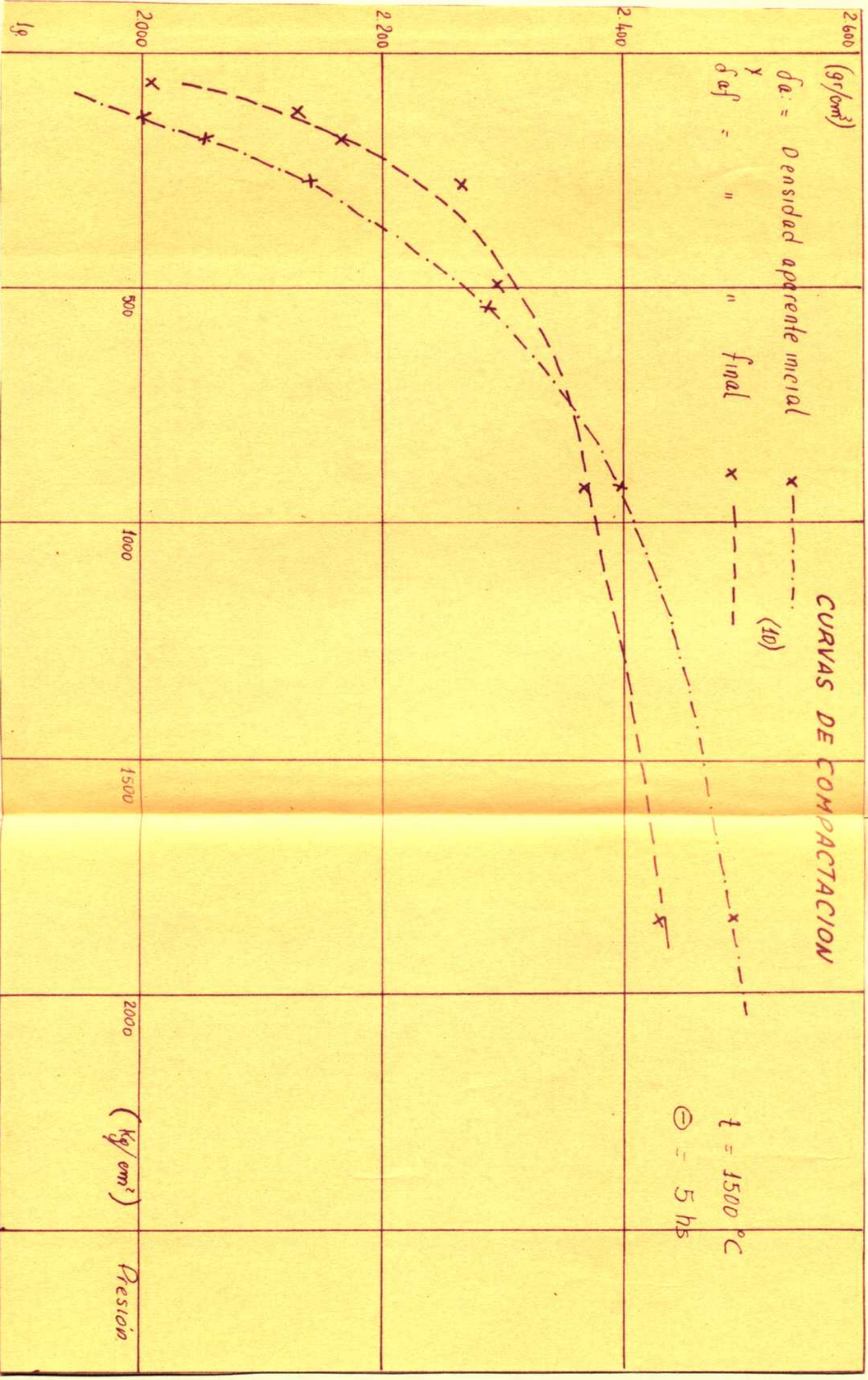


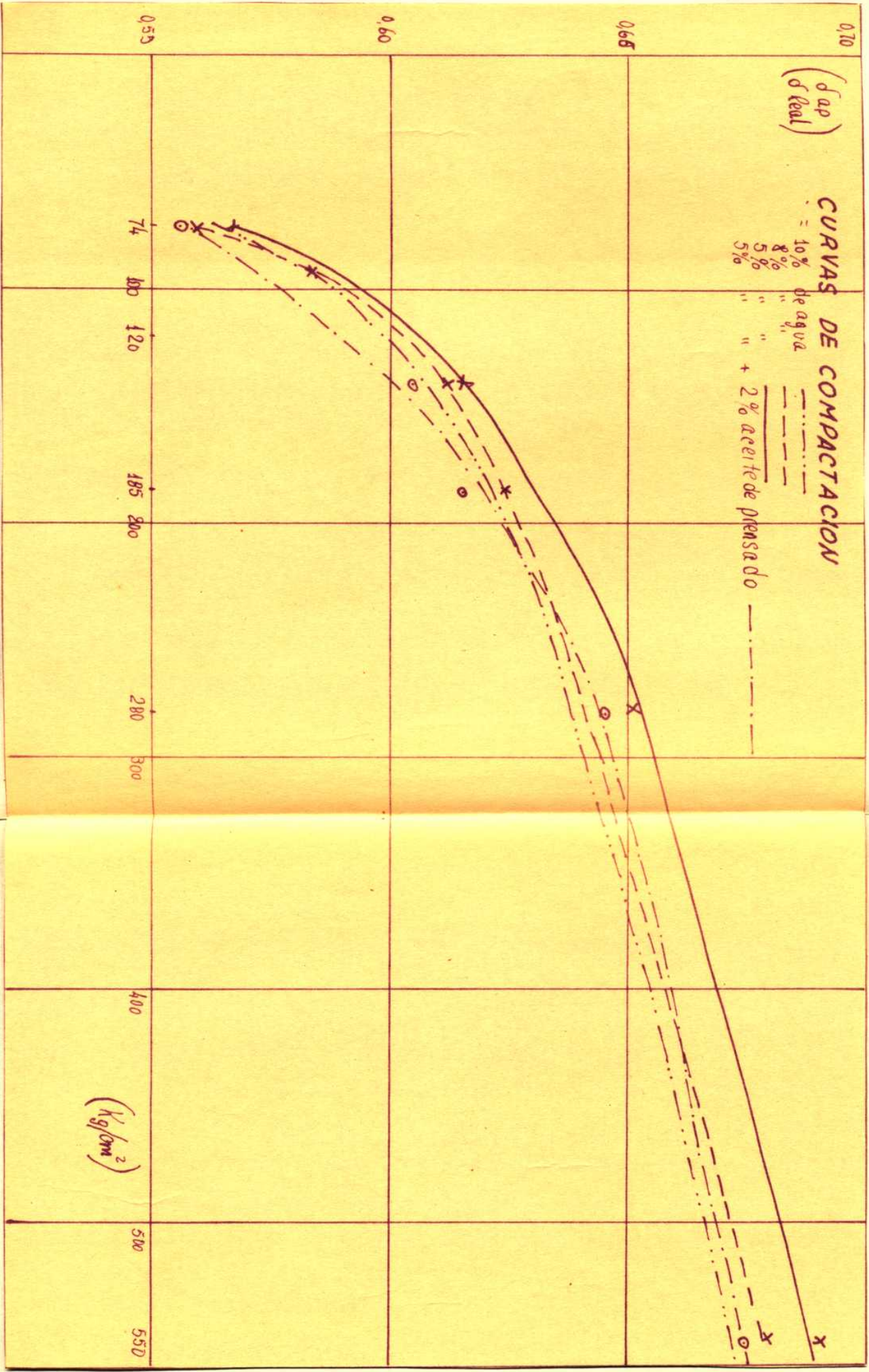
CURVAS DE COMPACTACION

5% de agua

$\left(\frac{\delta_{\text{max}}}{\delta_{\text{Real}}}\right)$







3.3. TRATAMIENTO TÉRMICO

Los datos bibliográficos existentes a nuestro alcance no nos han brindado valores concordantes sobre la cuantía en la formación de ferosterita por reacción en condiciones similares a las del presente estudio.

Ello exigió algunos ensayos previos, tendientes a lograr valores semicuantitativos del proceso.

Además, resultaba necesario conocer el grado de estabilidad volumétrica del material compactado en sus distintos grados de compactación y el progreso de su densificación por acción térmica.

Se llevó a cabo entonces un tratamiento térmico en un horno hasta 1.600° C, para ensayos de materiales refractarios (existente en L.E.M.I.T., La Plata). Se trata de un horno que opera discontinuamente, necesitándose dos hornos para llevarlo hasta 1.500° C.

El primer ensayo se realizó manteniendo la temperatura en el valor citado y sometiendo a cocción pastillas de material durante 5 horas.

En el gráfico Nº 10 se han representado los resultados logrados en dicho ensayo.

Puede observarse que las probetas de 400 kg/cm² han manifestado una ligera densificación, pasando de $\delta a 1 = 2,225$ $\delta a 1 = 2,290$ lo que fué un índice de relativa estabilidad volumétrica en el procesado térmico.

Además, el análisis semicuantitativo óptico mostro (véase punto 3.4.1.), un porcentaje de fersterita superior al 50%. Este indicó un orden operativo alrededor del cual debería trabajarse en ensayos posteriores.

La disponibilidad inicial del horno citado precedentemente y las dificultades de operar en el mismo con probetas pequeñas a tiempos cortos (la estructura y sistema de calefacción impidieron hacerlo), nos impidió realizar tratamientos térmicos durante períodos inferiores a los 60 minutos.

Como se indicará más adelante, contando ya con un horno adecuado de "QUENCHING" recientemente construido en la Facultad de Química y Farmacia de La Plata (23), fué posible operar en tiempos menores, desde 5 hasta 120 minutos.

Conviene destacar aquí que el empleo de un horno como el primeramente citado, de tipo semi-industrial, con tiempos de operación relativamente grandes, puede resultar objetable desde el punto de vista cinético, pero no así desde el práctico, en razón de que son precisamente aquellos los tiempos utilizables industrialmente para la cocción de piezas, ladrillos, etc.

3.3.1. TRATAMIENTO TERMICO EN HORNO SEMI-INDUSTRIAL

En un horno semi-industrial de L.E.M.I.T., se procedió a la cocción de las muestras. El horno se operaba con gasoil a gravedad y aire forzado. El control de temperatura se efectuaba con pirómetro óptico.

El horno semi-industrial se acerca en su forma de operación a los grandes hornos continuos y discontinuos usados en industria; su tiempo de calentamiento es de unas dos horas hasta alcanzar los 1.600° C.

Se introdujeron entonces las muestras con el horno en frío; al alcanzar la temperatura de tratamiento y luego de un determinado período de residencia, se retiraron las mismas.

Se hicieron dos series de probetas a 1.550 y 1.600° C. respectivamente, con tiempos de 1 a 5 horas.

A continuación figura una tabla con las muestras obtenidas en el horno semi-industrial:

TABLA N° 8

TIEMPOS Y TEMPERATURAS DE TRABAJO

(HORNO SEMI-INDUSTRIAL)

<u>N° de muestra</u>	<u>Tiempo min.</u>	<u>Temp. ° C.</u>
8	300	1.500
9	-	1.550
10	60	1.550
11	180	1.550
12	240	1.550
13	60	1.600
14	120	1.600
15	180	1.600
16	240	1.600
18	300	1.600

3.3.2. TRATAMIENTO TÉRMICO EN HORNO "QUENCHING"

En un horno especial tipo "Quenching", construido en la Facultad de Química y Farmacia de La Plata (23), se prepararon 2 series de muestras. Dicho horno permitía introducir y retirar probetas estando el mismo a la temperatura de trabajo. De esta manera se obtuvieron muestras de tiempos cortos de tratamiento térmico. La introducción y la expulsión de las probetas era casi instantánea. El horno se operaba con una mezcla de propano-butano/oxígeno, permitiéndose un mezclado con aire para estabilizar la temperatura. La pirometría se efectuaba ópticamente. Las dos series obtenidas fueron a 1.450° C y 1.550° C de 5 minutos a dos horas. (véase Tabla Nº 9)

TABLA Nº 9

TIEMPOS Y TEMPERATURAS DE TRABAJO

(HORNO "QUENCHING")

<u>Muestra Nº</u>	<u>Temperatura ° C</u>	<u>Tiempo min.</u>
19	1.450	5
20	1.450	15
21	1.450	30
22	1.450	60
23	1.450	120
24	1.550	5
25	1.550	18
26	1.550	30
27	1.550	60
28	1.550	120

3.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS

La determinación cuantitativa de la fase mineralógica, fué llevada a cabo mediante dos diferentes técnicas. Una de ellas, la óptica, que representa una tentativa de análisis, difiere de la clásica observación petrográfica y es el resultado de una observación hecha por el autor sobre el diferente comportamiento a la luz polarizada que poseen reactivos y productos. Es intención también de lograr que, previamente estudiada, pueda ser empleada en fábrica como medio e recurso rápido de análisis.

Otra técnica es por empleo del difractómetro de rayos X.

Tenemos pues:

- a) Método óptico.
- b) Método de análisis por difracción de rayos X (Goniómetro).

Se desarrollaron dos técnicas, a saber:

- b.1.) Integración de cuentas por barrido de ángulo.
- b.2.) Integración de cuentas a ángulo y tiempo fijos.

3.4.1. ANÁLISIS ÓPTICO, INCLUYENDO MODELO DE CÁSCARA

MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE PRESENCIA DE FORSTERITA

Se determinó por microscopía de polarización de acuerdo a la anisotropía, los índices refractivos, el carácter óptico, el ángulo entre ejes ópticos, etc.

La forsterita cristalizada en el sistema rómbico, tiene un clivaje según V. (100) (010) (110) (001) (021) (101) (111), siendo los más frecuentes el (101) y el (100).

Se diferencia de los piroxenos por tener éstos mejor clivaje.

Los índices refractivos son:

$$n_x = 1,636$$

$$n_y = 1,651$$

$$n_z = 1,669$$

$$(+)= 0,033$$

El carácter óptico es por lo tanto positivo.

Debido a la semejanza en las propiedades ópticas con la enstatita y los piroxenos, resultará difícil a veces determinar de esta manera la forsterita. Además la presencia de cristales submicroscópicos, recién nucleados, no serán detectables con el microscopio.

La primera evidencia de la forsterita, se detectó microscópicamente por presencia de anisotropía, que se manifestó por luminosidad en los bordes de la yeriolasa cuando se tenía los nícoles cruzados.

El volumen de material no reaccionado puede expresarse como:

$$V = \frac{4}{3} \pi (r-y)^3$$

Siendo y el espesor de la capa del producto, y r el radio.

y el espesor de la "cáscara" por:

$$Y = \frac{4}{3} \pi r^3 (1-x)$$

donde x es la fracción de volumen que ha reaccionado.

Combinando las dos ecuaciones resulta:

$$Y = r(1 - \sqrt[3]{1-x}) \quad (2)$$

Despejando x resulta:

$$X = 1 - \left(1 - \frac{Y}{r}\right)^3$$

Entonces, mediante medición directa de x y de y , puede calcularse x ó sea la fracción en volumen de producto aparecido.

Por otra parte, en muchas reacciones cerámicas se ha encontrado que el proceso difusional, luego de la inicial interacción superficial, gobierna la cinética de reacción. Si el crecimiento de la capa de producto guarda una relación parabólica con el tiempo, es aplicable la ecuación:

$$y^2 = K \cdot t$$

en donde K incluye todos los parámetros que afectan al proceso difusional.

La graficación de los valores experimentales de y^2 en función del tiempo, permitirá lograr la confirmación del modelo propuesto.

La etapa de control químico ha de estar presente siempre en los primeros instantes de todo tipo de reacción entre fases sólidas. El cambio de mecanismo de reacción estará lógicamente supeditado, no sólo a las características de los reactivos, sino también a la "saturación superficial"

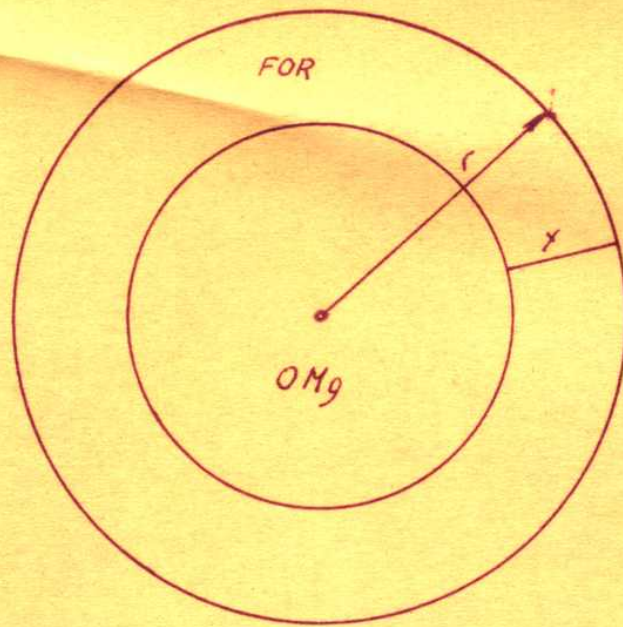
FUNDAMENTO PARA LA EVALUACION OPTICA

Se supuso que el modelo de la esfera de reactivo (A) envuelta por reactivo (B), era aplicable para nuestro caso, debido: a) que el talco (B), estaba presente en mayor proporción; b) la magnosita (A) de clivaje cúbico y mucho más dura y c) el tamaño pequeño de las partículas de ambos reactivos.

Del gráfico Nº 10, pudo deducirse un mantenimiento de la densidad aparente luego del calentamiento a 1.500º C por 5 horas. Tratándose de una reacción de adición, sin mayor cambio de densidad, resultó posible suponer que el producto de reacción, formado en la superficie de contacto había de presentarse como una capa (cáscara) continua e casi continua, a través de la cual había de difundir uno o los reactivos para que la reacción prosiguiera.

Las suposiciones anteriores se confirmaron, aparentemente, pues la fersterita aparecida después del tratamiento térmico envolvió a los granos de magnosita, como puede observarse en las microfotografías Nº 10 hasta Nº 18.

ESQUEMA DE MODELO DE
CASCARA



de uno de ellos por el otro mediante la total reacción de los puntos de contacto inicial, la prosecución de la misma a través de aportes superficiales de materia por mecanismos de sinterizado y el ordenamiento y continuidad de la capa de producto.

Sólo entonces habrá posibilidad de cambio a mecanismos difusionales, más lentos, que harán progresar la reacción a diferente velocidad de la inicial.

En nuestro caso, la fersterita aparecida envolvió completamente a los granos de magnesita que fueron desapareciendo. Los cristales de fersterita estaban íntimamente adosados a la magnesita, sin aparentes rajaduras ni poros. Debí haber, aparentemente, difusión de uno e de dos reactivos, para el mantenimiento de la reacción.

La desaparición de la periclasa por debajo de 1556° C, es otro índice de formación de fersterita, a partir de los productos en reacción. Este no es válido para la fersterita aparecida por la fusión incongruente de la enstatita.

Fue factible observar microscópicamente el proceso de la reacción y, aparentemente, asociarlo al modelo cinético anteriormente planteado.

La desaparición de la periclasa fue fácilmente determinable por el microscopio de polarización, debido a que la periclasa es cúbica e isótropa, (se comporta homogéneamente con respecto a la luz en todas las direcciones cristalográficas). Todos los demás componentes que podrían aparecer, excluyendo una pequeña cantidad de fase vítrea, eran anisótropos.

Se pensó entonces en utilizar la observación microscópica como tentativa de método para análisis de conversiones más o menos elevadas.

TECNICA EMPLEADA

Se eligieron dos series tratadas térmicamente a distintos tiempos. Se prepararon para la observación óptica por inmersión. Para ello, se trituraron y molieron parte de las muestras.

Como líquido de inmersión se utilizó esencia de canela, con índice de refracción $n = 1,599$. Se usó esta esencia por su baja presión de vapor y por dar buenos contrastes con los productos a observar. (Si bien el índice de refracción es menor que el de los materiales a observar, no está tan alejado como para producir contrastes excesivos.)

Los preparados consistían en dos láminas delgadas de vidrio entre las cuales se puso, en esencia de canela, la sustancia ligeramente triturada en mortero. La observación de los preparados se efectuó con luz polarizada entre nicoles cruzados, con desviaciones menores a los 5° , para aumentar el contraste.

Después de encontrar una parte representativa en el preparado (la de mayor tamaño), se sacó una microfotografía con un aumento de 370 veces.

De cada preparado se hicieron microfotos con cuatro tiempos de exposición distintos.

La medida de y (espesor de cáscara de producto de reacción) ha sido hecha tomando el valor de aquella en porciones enteras perfectamente enfocadas, (en un mismo plano), con bordes nítidos de granos, logrados luego de una gruesa melianda del material reaccionado.

Se determinaron los valores de γ obtenidos como se ha descrito y se tabularon.

El valor de γ resultó de un promedio de diámetro de partículas observadas ópticamente.



3.4.2. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X. (TÉCNICAS)

I N T R O D U C C I O N

La difracción por rayos X es actualmente una técnica satisfactoria para el análisis mineralógico y cristalográfico de compuestos.

Se diferencia fundamentalmente del análisis óptico (petrográfico) en la menor incidencia de la experiencia operativa exigida en el análisis.

En nuestro medio no existen mayores antecedentes sobre análisis cuantitativos mediante difracción por rayos X de muestras del tipo en estudio.

Esta circunstancia ha motivado la aplicación de las diferentes técnicas de análisis, cuyas circunstancias han de ser descritas posteriormente.

La reacción entre el talco y el MgO puede involucrar la aparición simultánea de:

- a) Forsterita (por reacción)
- b) Cristobalita (estable a baja temperatura)
(descomposición térmica del talco)
- c) Enstatita (descomposición térmica del talco)
- d) Periclasa (reactivo)

De la tabla de Smith y Bower, se extrajeron los datos de rayos X relacionados con estos compuestos. Después de estudiar los distintos picos y la intensidad correspondiente, la interferencia que podría haber entre los distintos productos, la influencia sobre el corrimiento de los picos por series de cristales (como ser forsterita, fayalita, en dónde un átomo reemplaza al otro) etc.

Luego de revisar todos los datos, y considerar los antedichos puntos, se llegó a las conclusiones siguientes:

- 1.- trabajar con el pico 3,88 para la forsterita.
 - 2.- trabajar con el pico 2,11 para la poriclasa.
- distancia en Å entre las distintas capas atómicas (hkl).

El pico 3,88 para la forsterita no es el de mayor intensidad, pero se lo eligió precisamente por falta de interferencias con otros picos.

Se eligió un anticátodo de Co usando como filtro para los rayos β una lámina muy delgada de Fe. (En otras de las técnicas de análisis se usó Cu y filtro de níquel)

Para el anticátodo de Co ($K\alpha$) el ángulo correspondiente a 3,88 Å es 26,7°, y para 2,11 Å es de 50,2°.

Cuando en la forsterita se encuentra algo de Fe estructural reemplazando al Mg, se produce un corrimiento, cambio de intensidad, aparición y desaparición de algunos picos.

De acuerdo a los datos recogidos, el pico de 3,88 Å no sufre alteración si se reemplaza Mg por Fe hasta cierta proporción que está muy por encima de nuestras condiciones, (de acuerdo al análisis químico del tenor de O_3Fe_2 en los reactivos usados).

OBTENCION DE FORSTERITA PURA (SEGUN RAIT)

A los efectos de poseer un patrón de calibración, se preparó forsterita según indicaciones de Rait (1), para lo cual se calentó a 1.600° C durante dos horas, una mezcla estequiométrica de cuarzo y MgO, ambos de elevada pureza, previamente molidos y compactados.

DETERMINACION DE LA PUREZA DE LA FORSTERITA
(OBTENCION SEGUN RAIT)

La determinación de la pureza de la forsterita preparada sintéticamente, se realizó mediante un análisis cualitativo por difracción de rayos X, operando desde 5 hasta 63°.

Descripción del aparato:

El aparato usado fué en un caso, el espectrografe de difracción marca NORELCO que posee la C.N.E.A. y en el otro el de marca PHILIPS del L.E.M.I.F.

Las características de ambos aparatos son similares y se pueden ver en la bibliografía afín.

En el registro aparecieron todos los picos que figuran en las tablas de Smith y Beward, no figurando los de otras sustancias, dando un índice de la pureza total del compuesto, así como de su estado cristalino.

TABLA Nº 10

TABLA DE REGISTROS DE RAYOS X

Radiación Co K α

θ ° A	<u>ángulo correspondiente</u>	<u>intensidad</u>
5,11	20,3	26
3,88	26,7	69
3,73	27,7	25
3,48	29,9	21
3,00	34,7	17
2,76	37,4	53
2,51	41,8	73
2,46	42,8	100
2,35	44,8	9
2,32	45,5	9
2,27	46,4	39
2,25	46,9	33

Todos los picos en la tabla aparecieron en esta secuencia y con la magnitud de intensidad de la tabla de Boward.

Periclasa:

Los picos principales de la periclasa son:

TABLA (extraído de la tabla de Smith y Boward, filo 4-0829)

d Å	<u>intensidad</u>
2,11	100
1,49	52
1,22	12

Como se ve en la celda es mucho más chica que la de la enstatita y forsterita, no habiendo ninguna interferencia del pico 2,11 Å. Se usó entonces el pico 2,11 correspondiente a 50,2θ (para Co Kα).

PREPARACION DE LOS PATRONES

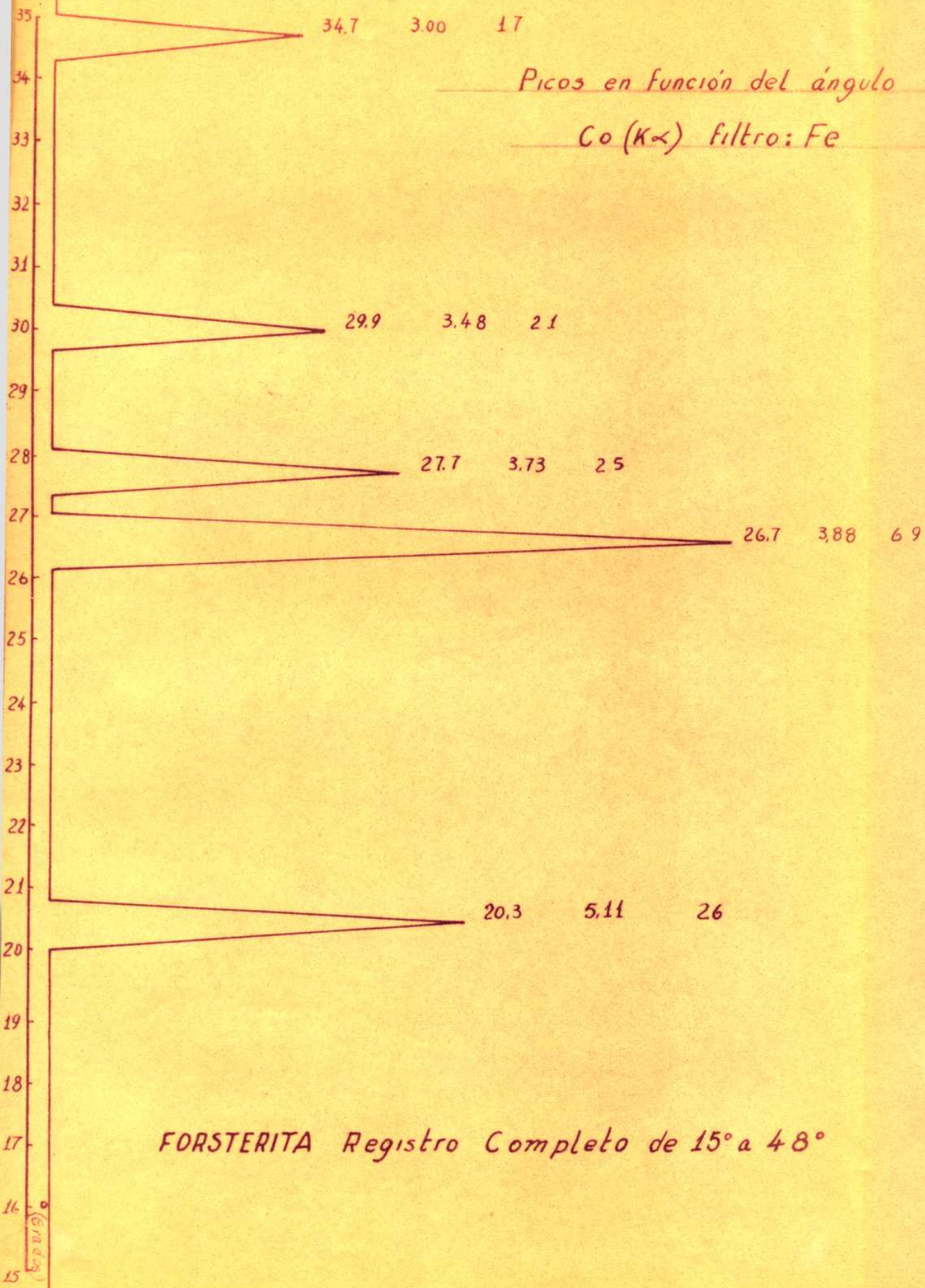
Se prepararon patrones de 5 en 5% y 10 en 10% de contenido de forsterita, en peso; empleando como diluyente una mezcla de talco calcinado y periclasa en proporciones similares a las posiblemente presentes en nuestros procesados.

Enstatita y cristobalita fueron los productos de la calcinación del mismo talco que sirvió como materia prima para la obtención de las probetas.

TABLA Nº 11

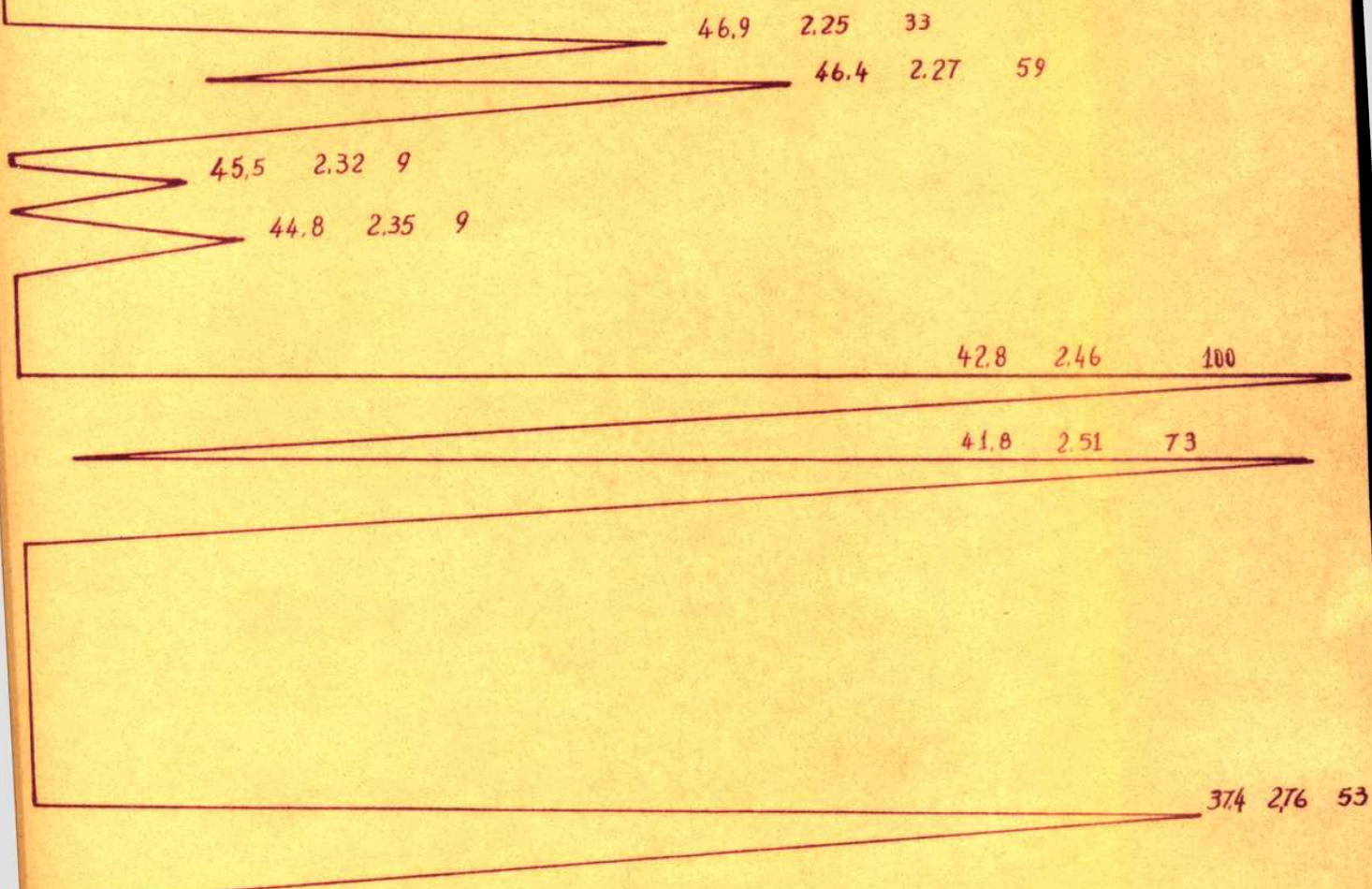
PATRONES

<u>DENO. INACION</u>	<u>FORSTERITA</u>	<u>ENSTATITA</u> (+ cristoba- lita)	<u>FERICLASA</u>
F 100	100%	-	-
F 95	95%	3%	2%
F 90	90%	6%	4%
F 85	85%	9%	6%
F 80	80%	12%	8%
F 70	70%	18%	12%
F 60	60%	23%	17%
F 50	50%	29%	21%
F 40	40%	34%	26%
F 30	30%	40%	30%
F 20	20%	46%	34%
F 10	10%	52%	38%
P 100	-	-	100%



Picos en función del ángulo

Co(K α) filtro: Fe



3.4.2.1. ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X. (BARRIDO)

TECNICA:

Esta técnica tiene un basamento en el conteo de impulsos por barrido de un determinado ángulo a tiempo fijo.

Se prepararon las probetas para el difractómetro con la mayor prolijidad posible, para poder conseguir compactación constante, superficie plana, etc.

En el difractómetro (PHILIPS, L.E.M.I.F.) se trabajó con cátodo de Cu con una tensión de 40 kV y una intensidad de 18 mA; se usó filtro de Ni. El detector fué operado con 1500 V, con una sensibilidad de conteo y registro de R M 16, (rate meter 16). Durante todos los ensayos efectuados se trabajó en estas condiciones.

Se determinaron las cantidades de impulsos a tiempo fijo y ángulo determinado; para la fersterita se barió el ángulo desde 22° hasta 23,5° (correspondiente al pico en 22,7°) en el tiempo de 1½ minutos. Para la periclasa se contaron los impulsos desde el ángulo de 42,5° a 43,5°, en el tiempo de 1 minuto.

De los valores obtenidos se restaron las cantidades de impulsos correspondientes a los fondos de cada determinación.

Estos últimos se determinaron por cuenta de los impulsos al comienzo y fin del ángulo elegido, permaneciendo el goniómetro parado y realizándose la integración de impulsos en un tiempo igual al empleado en barrer el ángulo respectivo.

Se promediaron los valores de principio y fin de ángulo barrido para cada determinación de fondo. (véase tabla Nº 12)

TABLA Nº 12

CONSTANTES DE TRABAJO PARA BARRIDO

	<u>FORSTERITA</u>	<u>PERICLASA</u>
ángulo barrido	22 - 23,58	42,5 - 43,58
pico correspon.	22,78	42,98
tiempo de barrido	1½ minuto	1 minuto
lectura para fondo inferior L _i	228 durante 1½ minuto	42,58 durante 1 minuto
lectura para fondo superior L _s	23,58 durante 1½ minuto	43,58 durante 1 minuto
fondo promedio	$\frac{L_s + L_i}{2} = L_{pf}$	$\frac{L_s + L_i}{2} = L_{pp}$

Restando el fondo promedio de la cantidad de impulsos se obtuvo el valor de cada determinación.

Para proceder con la evaluación de los resultados así obtenidos, no se usaron directamente los mismos, sino, la relación entre ellos.

Es decir, empleando:

$$I_f / I_p = I \text{ (evaluados)}$$

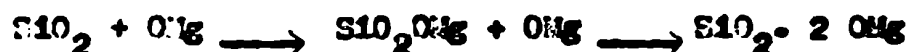
Este procedimiento tiene la gran ventaja de eliminar los errores que podrían surgir de compactación desigual, superficie imperfecta en los preparados, fallas del equipo registrador, etc., es decir, que constituye un medio operativo semejante a un ejemplar interno.

Al considerar una técnica tal, se ha supuesto que en el progreso de la reacción hay una relación única entre aparición de forsterita y desaparición de periclasa, es decir, una relación que indica el estado de la reacción.

Este no es completamente cierto, pues a partir de la descomposición del talco aparece cuarzo y enstatita.



El cuarzo por reacción con OMg se transformará en enstatita y luego en forsterita.



Para el cuarzo la relación entre aparición de forsterita y desaparición de periclasa sería distinta que en el caso arriba mencionado ya que se necesitan dos moles de periclasa para la formación de una mole de forsterita; pero como el cuarzo se halla presente en solamente un bajo porcentaje, puede despreciarse y entonces aplicas:

$$I_f / I_p = I \text{ (evaluada) = función (progreso de reacción)}$$

Para un método de análisis industrial rápido usando el difractómetro de rayos X, es aconsejable no emplear

TABLA Nº 13

DATOS PARA LA OBTENCION DE LA CURVA DE CALIBRADO

Huertura	For. %	Per. %	Imp. Per. Totales	Fondo Inf. For.	Fondo sup. For.	Fondo For. $\frac{I_1 + I_2}{2}$	Imp. For. Tot.	Imp. Per. Tot.	Fondo Inf. Per.	Fondo sup. Per.	Fondo For. $\frac{I_1 + I_2}{2}$	Imp. Per.
F100	100	-	1050	513	539	526	525	-	-	-	-	-
F95	95	-	1065	526	553	539	536	295	204	188	156	99
F90	90	-	1035	523	573	548	487	354	235	201	217	137
F85	85	-	1066	593	620	606	460	463	260	232	246	217
F80	80	8	1142	641	674	657	485	556	303	272	287	269
F60	60	17	1172	814	807	811	361	979	432	391	411	568
F30	30	30	1139	960	948	954	185	1291	603	506	554	737
F10	10	38	1095	1050	1005	1027	68	1578	692	579	635	948

un patrón interno por la celeridad con la cual se puede obtener el resultado de un análisis a partir de las sustancias a analizar.

Con los patrones de forsterita y periclasa preparados como se puede ver en el punto 3.4.2. se procedió a la obtención de los datos para la curva de calibrado.

Con los datos obtenidos de I_f e I_p , se calcularon los valores para la curva de calibración $I_f / I_p = I$ en función del porcentaje de forsterita.

<u>Muestra</u>	<u>% Forsterita</u>	$I_f / I_p = I$ (evaluada)
F ₁₀₀	100	$\frac{525}{9}$ =
F ₈₀	80	$\frac{485}{269}$ = 1,802
F ₆₀	60	$\frac{361}{568}$ = 0,635
F ₃₀	30	$\frac{185}{737}$ = 0,251
F ₁₀	10	$\frac{68}{943}$ = 0,072
F ₉₅	95	$\frac{526}{95}$ = 5,54
F ₉₀	90	$\frac{487}{137}$ = 3,55
F ₈₅	85	$\frac{460}{217}$ = 2,12

Después de haber determinado la curva de calibración, se hallaren los valores de:

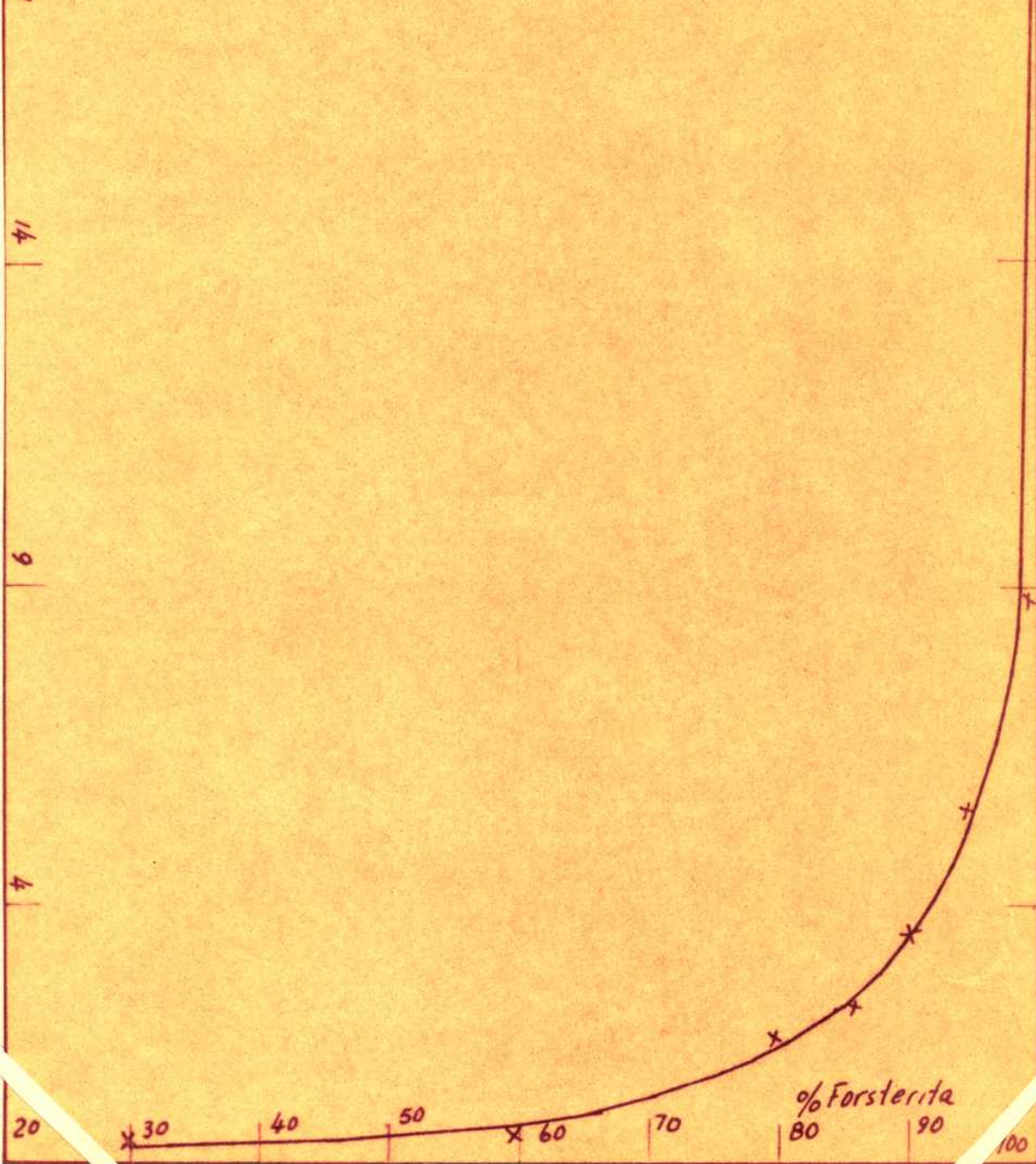
$$I_f / I_p = I \text{ (evaluado) = función (progreso reacción)}$$

Para cada una de las muestras de reacción procesadas.

CURVA DE CALIBRACION PARA

DIFRACTOMETRO (I)

$$\frac{I_f}{I_p} = I(\text{evaluada})$$



3.4.2.2. ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X A ANGULO Y TIEMPO FIJO

Esta técnica está basada en la cuenta de los impulsos en un determinado ángulo (el de máximo cuentes), durante un tiempo fijo.

Dado que la evaluación queda expresada en forma directa entre el porcentaje de mineral y el número de impulsos leídos, la preparación de la muestra, su disposición y compactación en el portamuestras poseen marcada importancia.

Al no barrerse el ángulo, la determinación del valor exacto del que corresponde al máximo número de impulsos, exige una precisión del orden de 0.009%.

DETERMINACION DEL ANGULO DE MAXIMO IMPULSO

Operando con:

Tube de Co y filtro de Fe 30 KV 10mA

Voltaje = 1600 V en detector

Registro = 16

Tiempo fijo = 64"

<u>Angulo</u>	<u>I M P U L S O S</u>		
	18	28	38
26,61	480	489	471
26,62	497	496	494
26,63	510	509	502
26,64	501	501	509
26,65	491	490	483

El máximo al cual se trabajó fué de 26,6358.

DETERMINACION DE UNA CURVA DE CALIBRACION

Con los patrones de forsterita preparados como figura en el punto 3.1.2.; se hicieron cuatro lecturas consecutivas con el gonfómetro en el máximo del peso a tiempo fijo (64 segundos).

Esto se repitió para cada patrón 3 veces, cambiando cada vez el preparado de lugar. De los 12 valores obtenidos se halló el promedio.

TABLA Nº 14

DATOS PARA LA CURVA DE CALIBRACION
(ángulo y tiempo fijo)

LEIUSOS OBTENIDOS POR LA MUESTRA F_{30°}

<u>Lecturas</u>	<u>Movimiento de muestras</u>		
	1º	2º	3º
1º	310	306	317
2º	321	298	311
3º	298	302	323
4º	308	307	316
Promedio: <u>309</u>			

LEIUSOS OBTENIDOS POR LA MUESTRA F_{40°}

<u>Lecturas</u>	<u>Movimiento de muestras</u>		
	1º	2º	3º
1º	349	353	366
2º	344	344	338
3º	362	363	387
4º	347	372	378
Promedio: <u>362</u>			

IMPULSOS OBTENIDOS POR MUESTRA F₅₀°

<u>Lecturas</u>	<u>Movimientos de muestras</u>		
	18	28	38
18	416	414	419
28	407	412	427
38	428	416	411
48	428	420	410

Promedio: 414

IMPULSOS OBTENIDOS POR MUESTRA F₆₀°

<u>Lecturas</u>	<u>Movimientos de muestras</u>		
	18	28	38
18	480	485	487
28	482	487	482
38	478	490	481
48	476	493	483

Promedio: 485

IMPULSOS OBTENIDOS POR MUESTRA F₇₀°

<u>Lecturas</u>	<u>Movimientos de muestras</u>		
	18	28	38
18	520	523	520
28	518	527	519
38	518	521	513
48	515	518	510

Promedio: 518

IMPULSOS OBTENIDOS POR LA MUESTRA F_{80°}

<u>Lecturas</u>	<u>Movimiento de muestras</u>		
	1 ^a	2 ^a	3 ^a
1 ^a	595	587	598
2 ^a	592	585	600
3 ^a	597	584	602
4 ^a	593	582	597

Promedio: 593

IMPULSOS OBTENIDOS POR LA MUESTRA F_{90°}

<u>Lecturas</u>	<u>Movimiento de muestras</u>		
	1 ^a	2 ^a	3 ^a
1 ^a	635	628	636
2 ^a	632	625	638
3 ^a	637	622	638
4 ^a	630	626	640

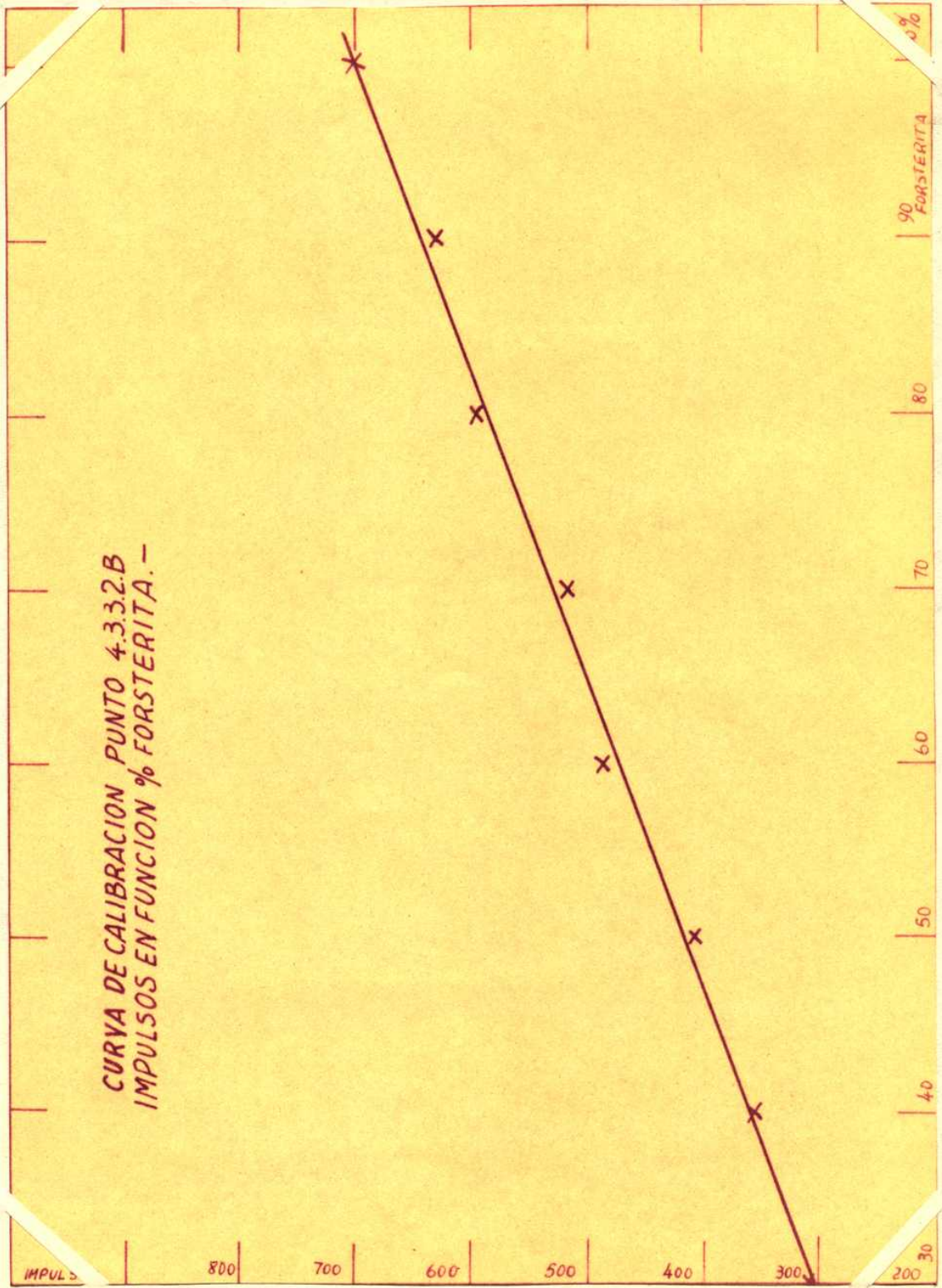
Promedio: 633

IMPULSOS OBTENIDOS POR LA MUESTRA F_{100°}

<u>Lecturas</u>	<u>Movimiento de muestras</u>		
	1 ^a	2 ^a	3 ^a
1 ^a	707	701	710
2 ^a	700	708	692
3 ^a	697	684	708
4 ^a	686	696	715

Promedio: 362

CURVA DE CALIBRACION PUNTO 4.3.3.2.B
IMPULSOS EN FUNCION % FORSTERITA. -



4. RESULTADOS

4.1. ANÁLISIS ÓPTICO

Los preparados para microscopía se realizaron como queda descrito en el punto 3.4.1. con un aumento de 370 veces, operando sobre muestras obtenidas en el horno semi-industrial.

En las microfotografías se hicieron mediciones del valor γ (espesor de capa de productos de reacción), y se tabularon. (tabla Nº I) La medición de γ se hizo únicamente cuando fué posible enfocar nítidamente las porciones enteras de partículas en observación.

Se eligieron, además, las porciones de mayor tamaño que se podían encontrar en la observación microscópica. Con esto se aseguraba de que se observaban frentes de sustancias en un mismo plano.

Para los valores de \underline{x} (radio de las partículas de periclasa) se tomó el valor medio resultante de la observación microscópica.

Con los valores así obtenidos se calculó el valor \underline{x} (la fracción en volumen del producto aparecida de acuerdo a la fórmula (2) en el punto 3.4.1.). Se graficó a continuación \underline{x} en función del tiempo (en minutos) obteniéndose el gráfico A.

Resulta observable la influencia de la temperatura sobre la "conversión" en la reacción, así como, el hecho de que ya sobre los 60 minutos se está operando, aparentemente, en control de tipo difusional, esto es lento progreso del proceso.

La graficación de y^2 en función del tiempo de reacción, brindó la representación que figura en el gráfico N° B.

La alineación de los valores indicó aparentemente un pleno cumplimiento del modelo de reacción inicialmente postulado.

Resulta comprensible la no convergencia a cero de las rectas, si se piensa que en los valores de y medidos quedaron incluidos los espesores correspondientes al rápido período inicial de interacción superficial, al no poder diferenciarlos, mediante la técnica óptica empleada, de los del lento período (asimilable a un control difusional.)



TABLA DE VALORES (I)

DATOS OPTICOS Y CALCULOS

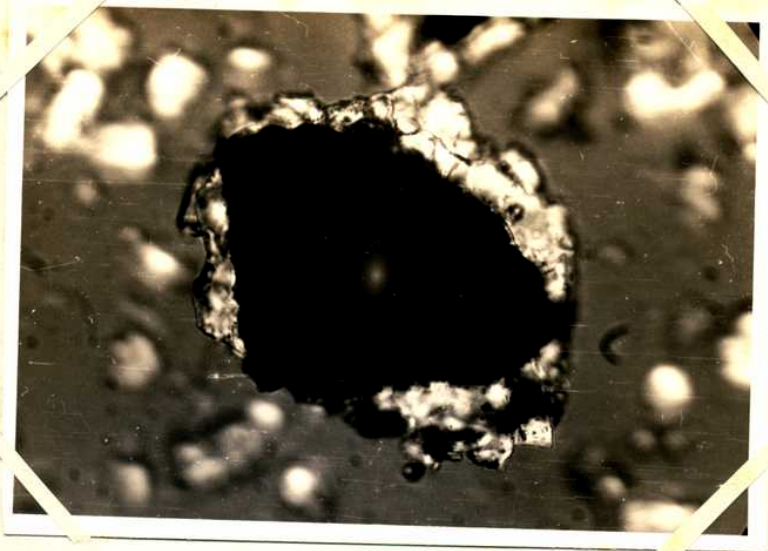
Muestra N°	Tiempo (min.)	Temp. (°C)	r (mm)	y (mm)	Radio de la partícula
8	300	1500	0,047	-	0,076
9	-	1550	0,047	-	0,033
10	60	1550	0,047	0,0013	0,049
11	180	1550	0,047	0,0018	0,048
12	240	1550	0,047	0,0020	0,049
13	60	1600	0,047	0,0020	0,040
14	120	1600	0,047	0,0022	0,040
15	180	1600	0,047	0,0024	0,040
16	240	1600	0,047	0,0027	0,047
18	300	1600	0,047	0,0028	0,048

TABLA DE VALORES CALCULADOS

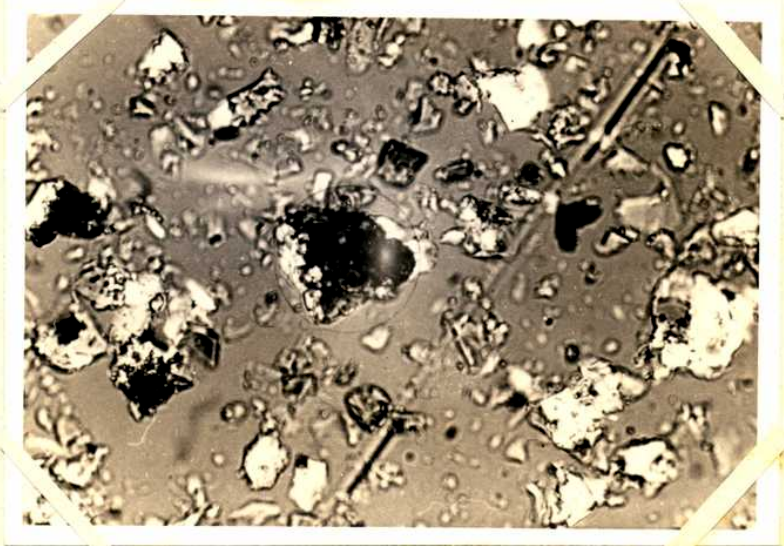
Muestra N°	y (mm)	$\frac{y}{r}$	$1 - \frac{y}{r}$	$(1 - \frac{y}{r})^3$	$x = 1 - (1 - \frac{y}{r})^3$
10	0,0013	0,28	0,73	0,37	0,63
11	0,0018	0,39	0,61	0,28	0,72
12	0,0020	0,44	0,57	0,18	0,82
13	0,0020	0,44	0,57	0,18	0,82
14	0,0022	0,48	0,52	0,14	0,85
15	0,0024	0,51	0,49	0,12	0,88
16	0,0027	0,58	0,42	0,07	0,93
18	0,0028	0,60	0,40	0,05	0,95



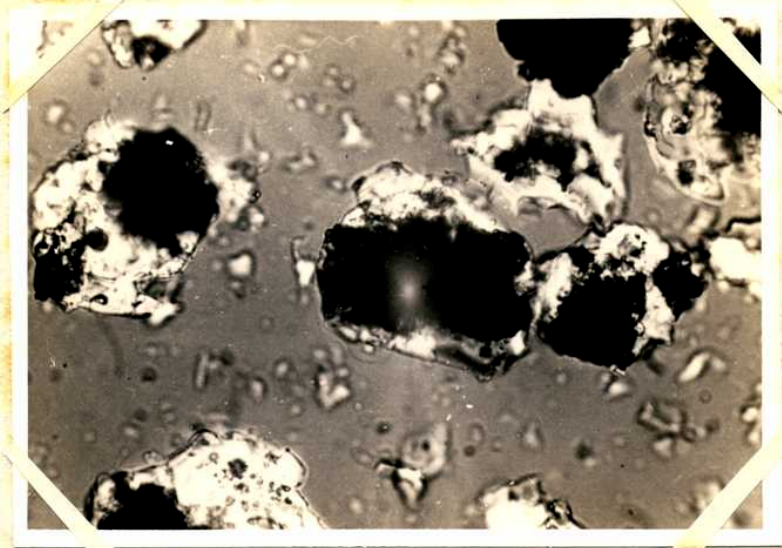
Escala 370 X
0,1 mm = 37 mm



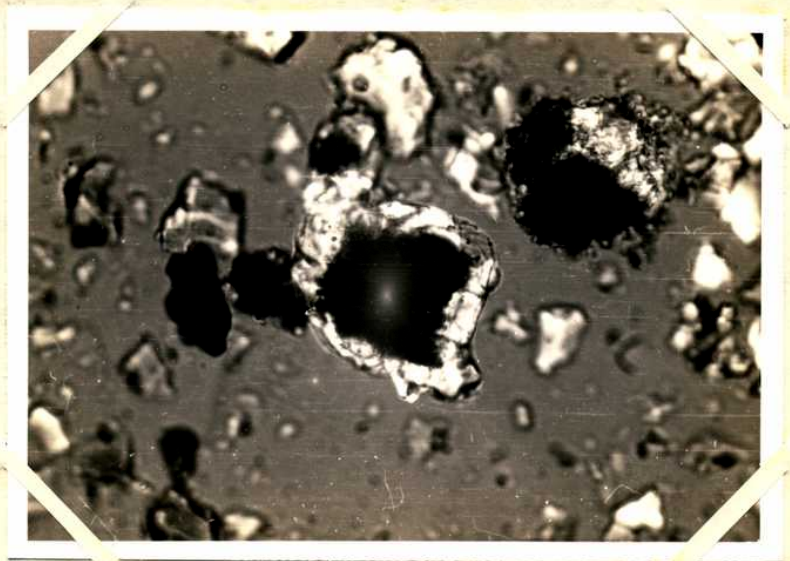
1.5002 C. + 5 hrs. NR8



1.5502 C. + Cal. NR 9



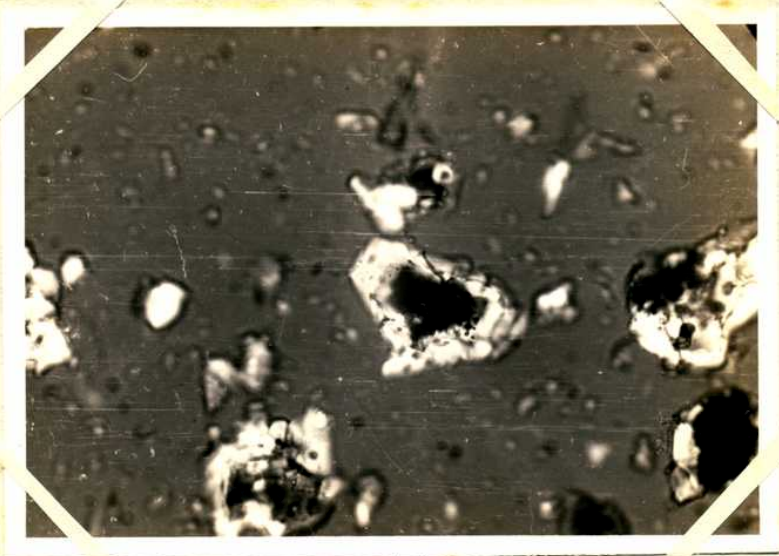
1.5508 C. + 1 hora NR 10



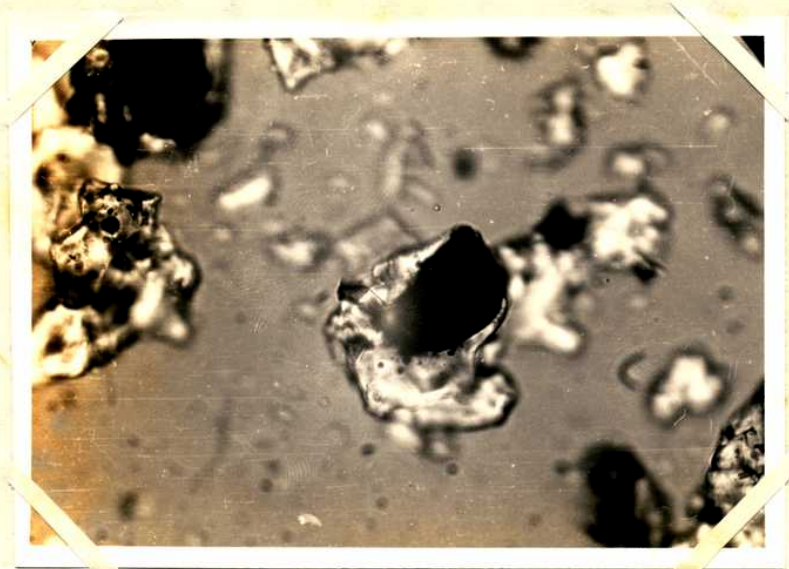
1.5508 C. + 3 hrs. NR 11



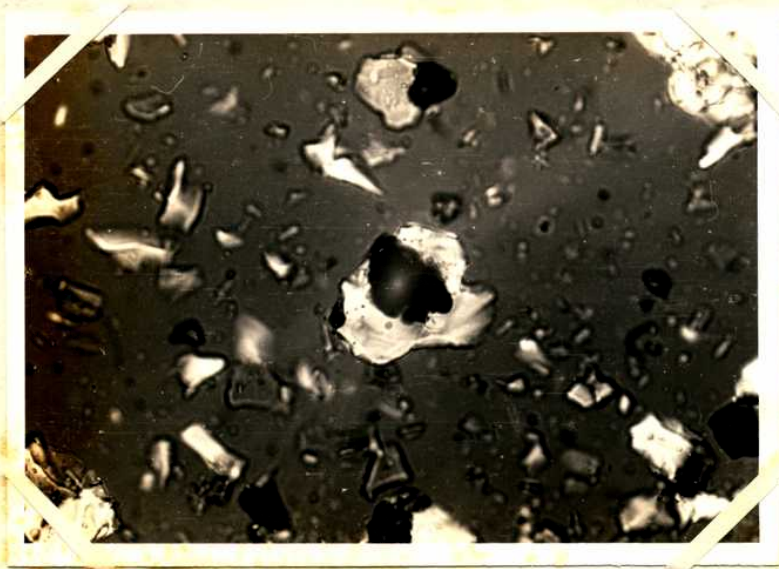
1.5502 C. + 4 hrs. Nº 12



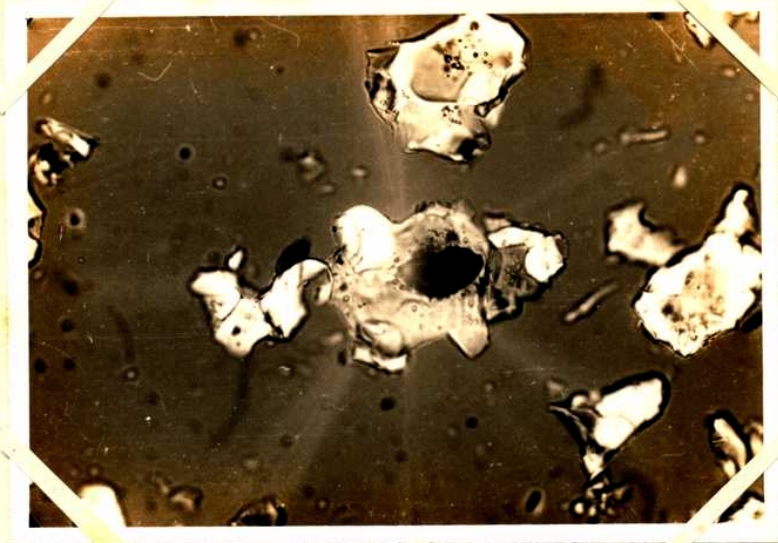
1.5502 C. + 1 hora Nº 13



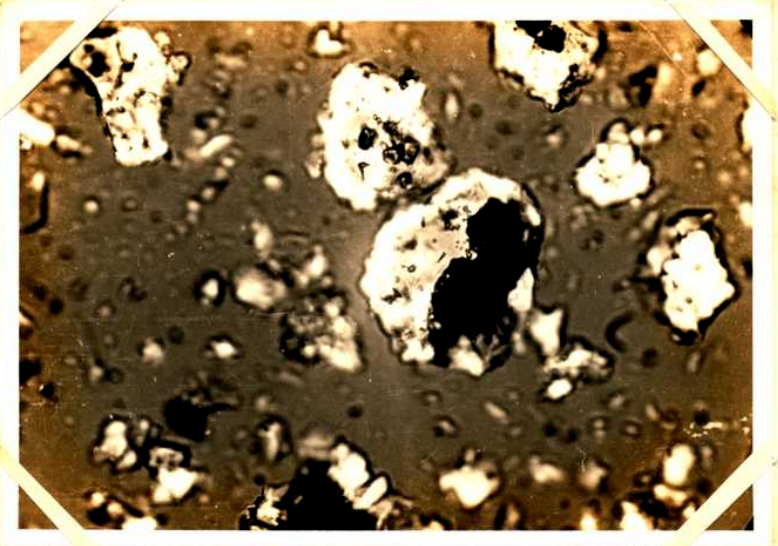
1.6009 C. + 2 hrs. № 14



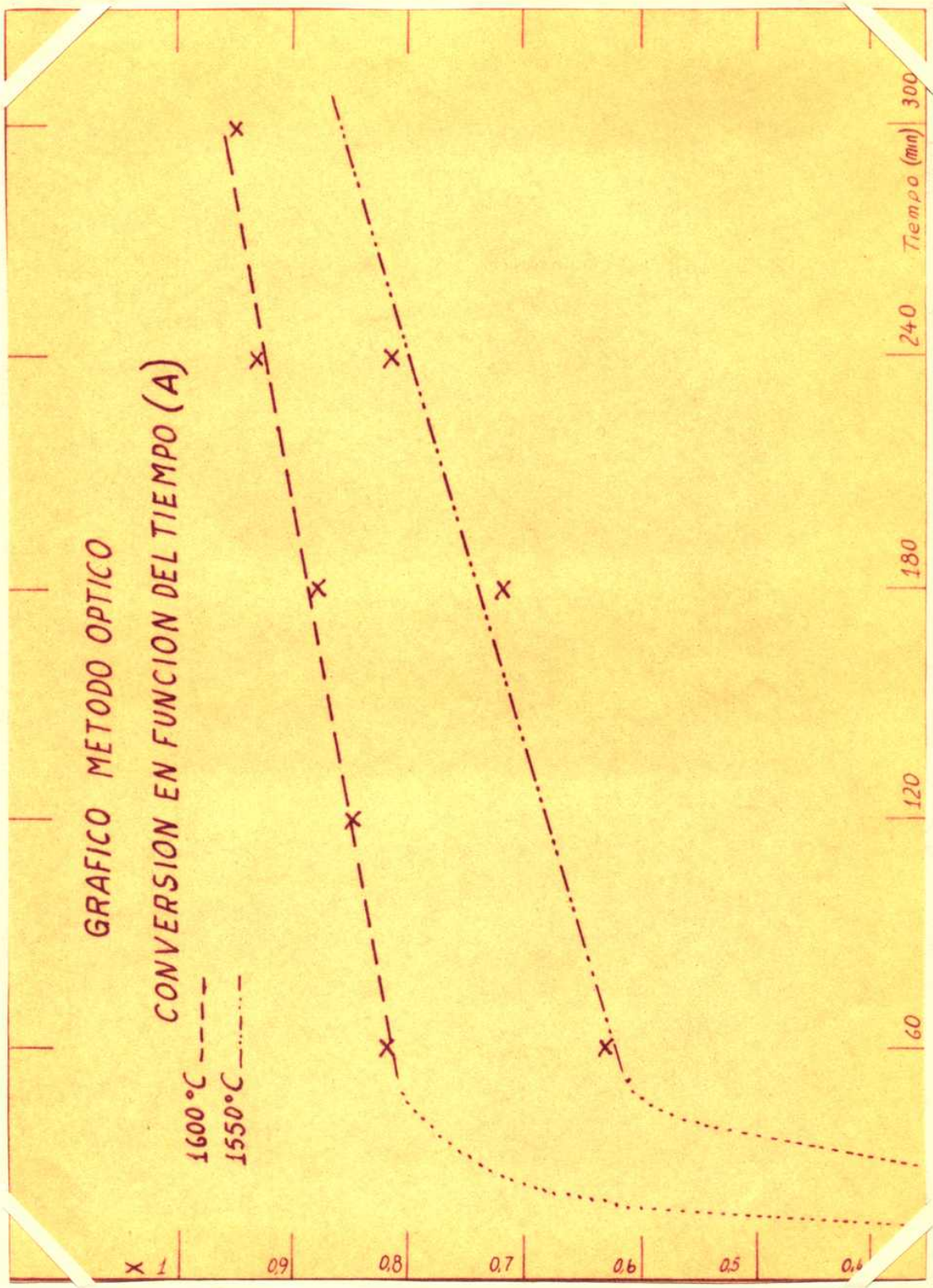
1.6009 C. + 3 hrs. № 15



1.6002 C. + 4 hrs. № 16



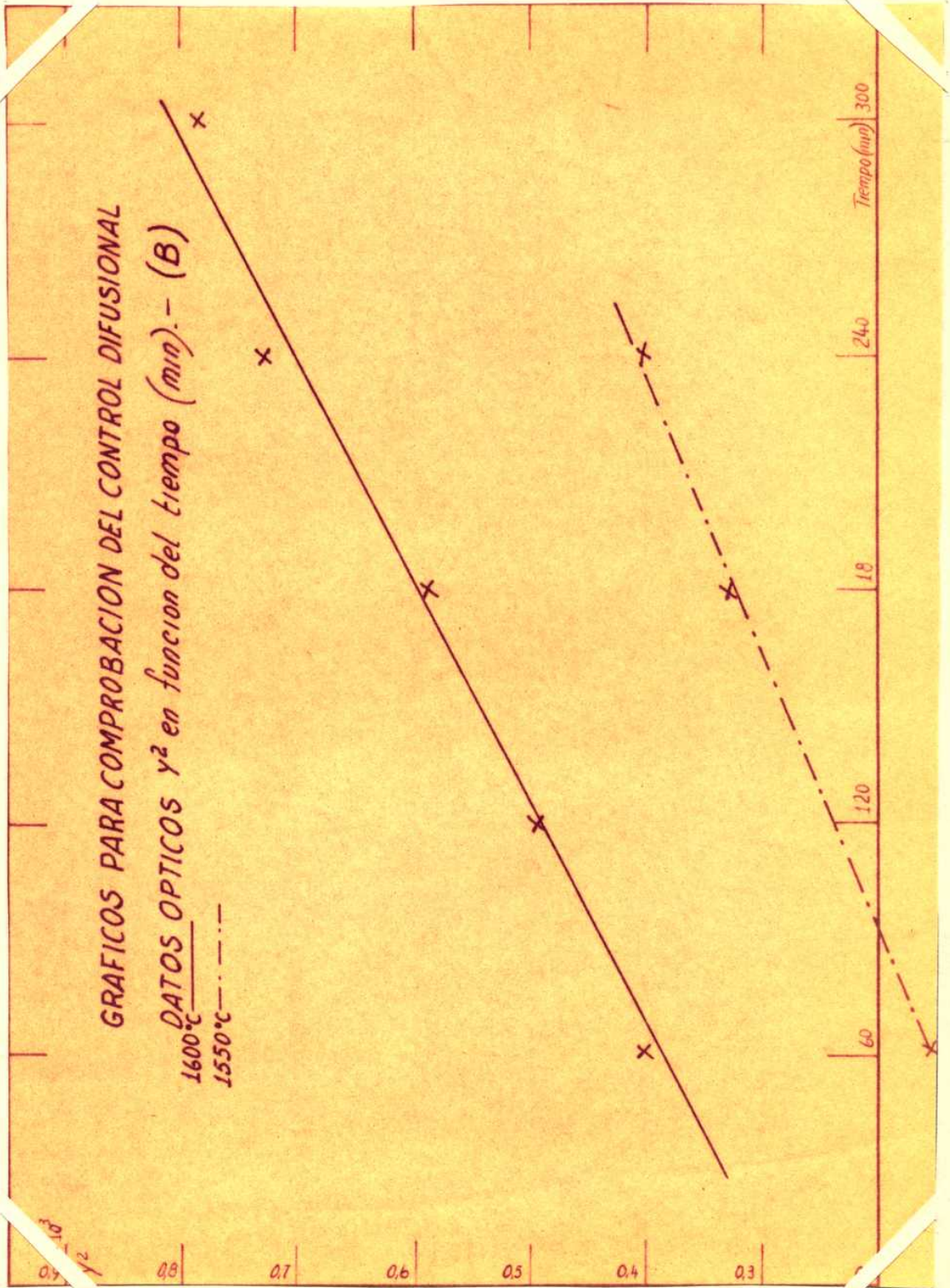
1.6002 C. + 5 hrs. № 18



GRAFICOS PARA COMPROBACION DEL CONTROL DIFUSIONAL

DATOS OPTICOS y^2 en funcion del tiempo (min). - (B)

1600°C ———
1550°C - · - · -



4.2. RESULTADOS DEL ANALISIS DE DIFRACCION POR RAYOS X (barrido)

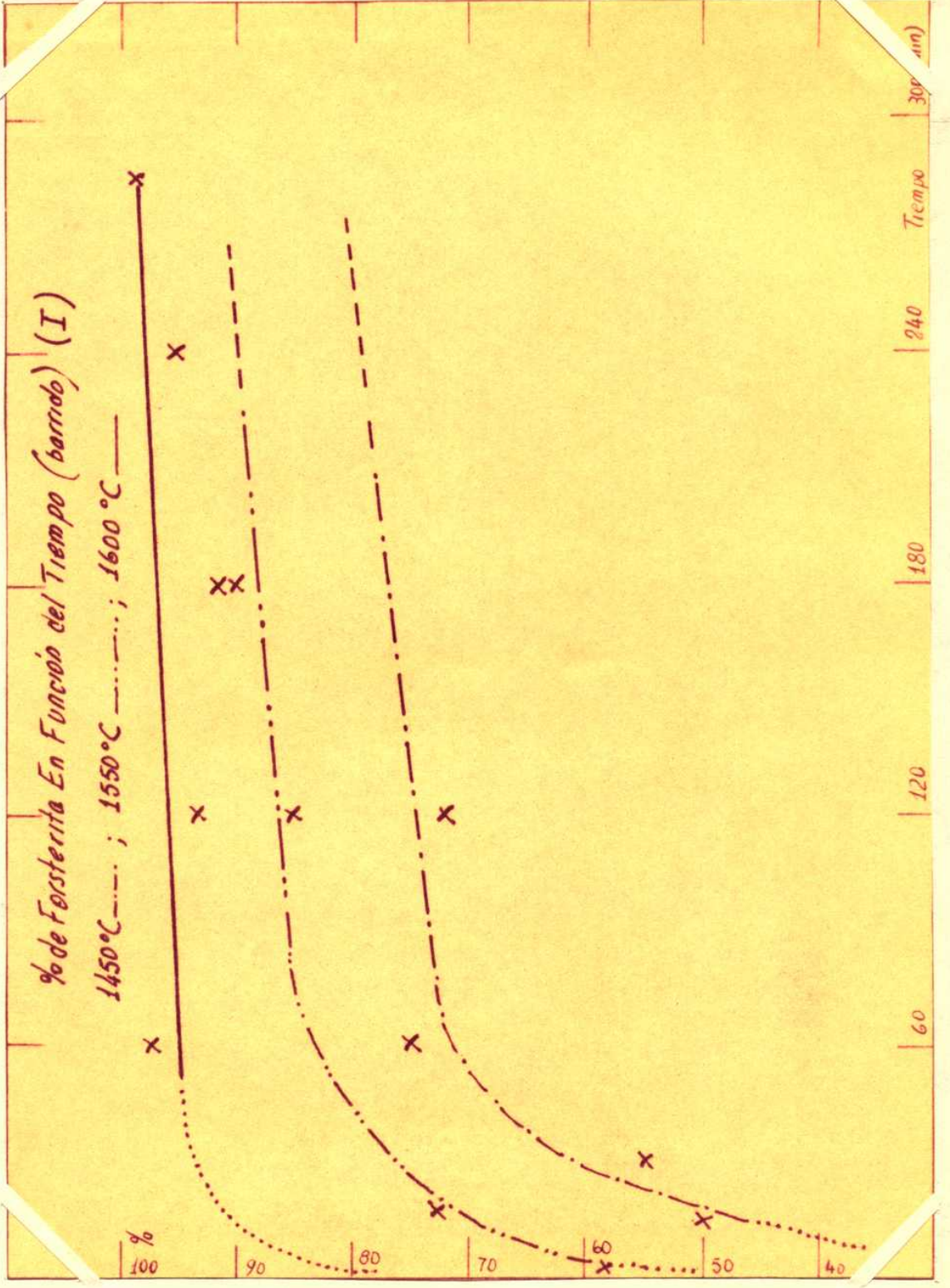
TABLA DE RESULTADOS DEL DIFRACTOMETRO (barrido)

Muestra Nº	Temp. °C.	Tiempo min.	Imp. For.	Fondo inf. For.	Fondo sup. For.	Imp. For.	Fondo inf. For.	Fondo sup. For.
11	1550	180	690	474	458	327	260	269
12	1550	240	1352	932	966	537	439	519
13	1600	60	1448	934	955	691	513	533
14	1600	120	1560	973	1002	696	558	557
15	1600	180	1387	960	982	531	410	422
16	1600	240	1426	931	984	513	461	473
18	1600	300	1484	996	1008	573	478	486
20	1450	15	1242	965	952	1150	658	552
21	1450	30	1283	946	963	1145	619	541
22	1450	60	1399	966	976	912	557	530
23	1450	120	1410	906	927	634	497	519
24	1550	3	1363	1043	1018	1078	619	518
25	1550	18	1496	987	1020	923	556	526
28	1550	120	1505	987	997	747	547	528

TABLA DE CALCULO

Muestra	Temp. °C.	Tiempo min.	Fondo _{pf} $\frac{L_1+L_2}{2}$	$I_f - I_t - F_{pf}$	Fondo _{pp} $\frac{L_1+L_2}{2}$	$I_p - I_t - F_{pp}$	I_f / I_p	% Forst.
11	1550	180	466	224	265	62	3,6	90
12	1550	240	947	405	509	27	1,5	78
13	1600	60	945	503	523	68	7,3	98
14	1600	120	987	575	557	139	4,13	93
15	1600	180	971	416	531	108	3,80	91
16	1600	240	957	467	513	80	5,82	95
18	1600	300	1002	482	573	66	7,30	98
20	1450	15	958	284	605	545	0,52	50
21	1450	30	954	331	580	565	0,58	55
22	1450	60	971	428	544	368	1,16	75
23	1450	120	916	494	508	126	0,97	72
24	1550	5	1030	333	568	510	0,65	58
25	1550	18	1002	494	541	384	1,28	72,5
28	1550	120	992	513	537	210	2,44	85

Con los valores de "% forsterita", "tiempo" y "temperatura" se constituyó el gráfico N° I



El trazado de las curvas representa una tentativa de visualizar el progreso de la reacción.

El análisis de las curvas permite establecer solamente una neta diferencia en comportamiento entre 1.450° C y 1.600° C, no pudiendo discriminarsse entre ésta última y 1.550° C.

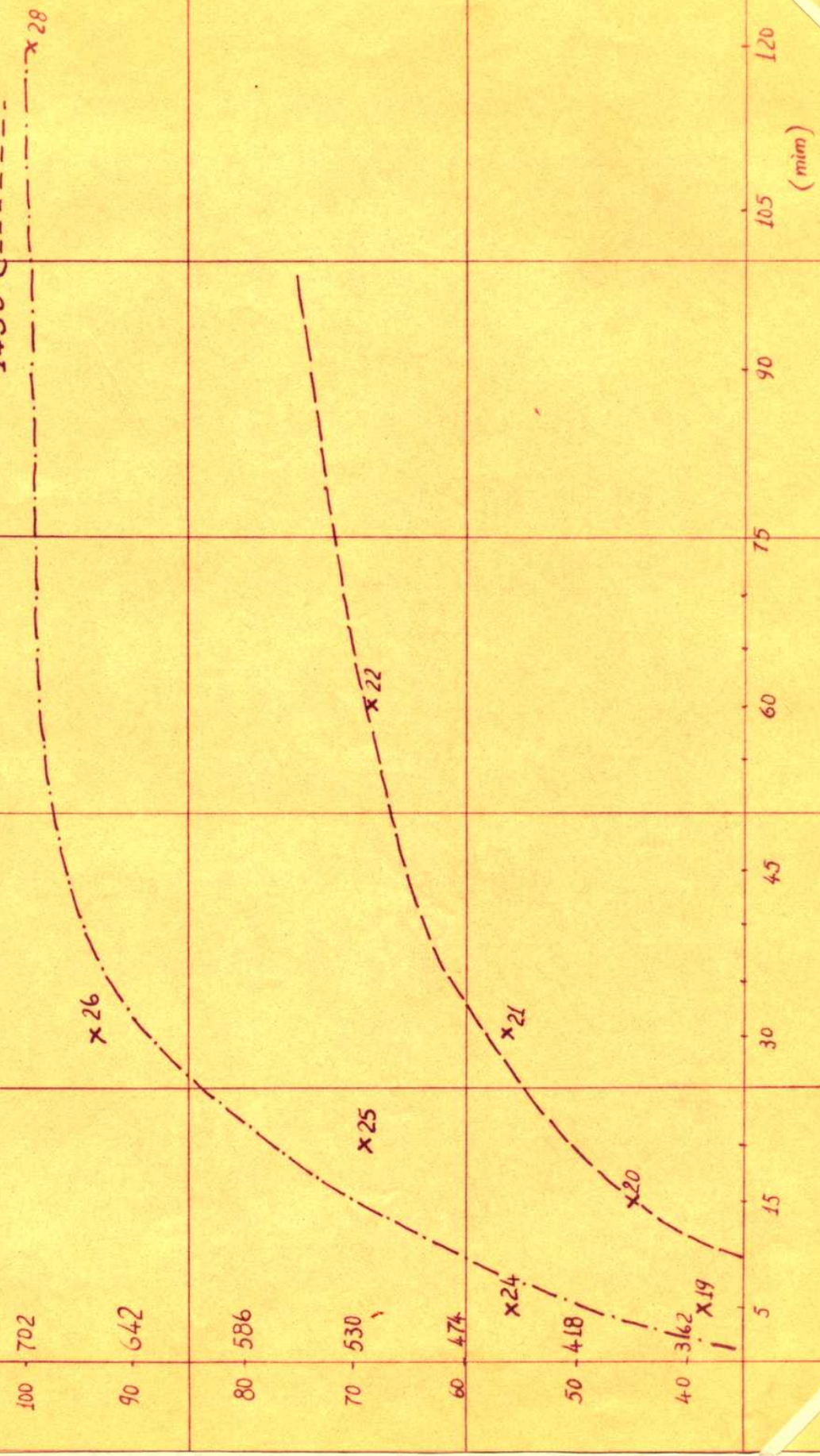
Puede pensarse que el período de lento progreso se hace controlante antes de los 60 minutos, alcanzando la conversión valores entre 60% a 1450, y 85% a 1550° y 1600° C.



X [CONVERSION] y/o IMPULSOS CONTADOS EN FUNCION DEL t [min]

Grafico N° IV

1550°C = - - - - -
 1450°C = - - - - -
 x 28



4.3. RESULTADOS DEL ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X A ANGULO Y TIEMPO FIJO

Los resultados obtenidos por las cuentas de impulsos, como se indic6 anteriormente, se han hecho realizando cuatro lecturas consecutivas en tres diferentes posiciones del porta muestras.

IMPULSOS OBTENIDOS POR MUESTRA N° 19

<u>Lecturas</u>	<u>Movimiento de muestras</u>		
	18	28	38
18	370	352	362
28	364	348	357
38	362	355	356
48	368	347	356

Promedio: 358

IMPULSOS OBTENIDOS POR MUESTRA N° 20

<u>Lecturas</u>	<u>Movimiento de muestras</u>		
	18	28	38
18	368	381	375
28	370	378	370
38	364	372	381
48	372	384	387

Promedio: 375

IMPULSOS OBTENIDOS POR MUESTRA N° 21

<u>Lecturas</u>	<u>Movimiento de muestras</u>		
	18	28	38
18	440	447	443
28	452	457	446
38	449	464	459
48	451	462	451

Promedio: 451

IMPULSOS OBTENIDOS POR LA MUESTRA Nº 22

<u>Lecturas</u>	<u>Movimiento de muestras</u>		
	1º	2º	3º
1º	531	522	527
2º	530	526	516
3º	537	537	526
4º	517	521	511

Promedio : 525

IMPULSOS OBTENIDOS POR LA MUESTRA Nº 24

<u>Lecturas</u>	<u>Movimiento de muestras</u>		
	1º	2º	3º
1º	470	477	469
2º	478	485	475
3º	481	472	478
4º	468	476	476

Promedio: 450

IMPULSOS OBTENIDOS POR LA MUESTRA Nº 25

<u>Lecturas</u>	<u>Movimiento de muestras</u>		
	1º	2º	3º
1º	520	501	521
2º	519	499	516
3º	527	490	528
4º	511	511	528

Promedio: 514

IMPULSOS OBTENIDOS POR LA MUESTRA Nº 26

<u>Lecturas</u>	<u>Movimientos de muestras</u>		
	1º	2º	3º
1º	668	666	687
2º	687	672	684
3º	685	652	658
4º	655	668	672

Promedio: 646

IMPULSOS OBTENIDOS POR LA MUESTRA N° 28

<u>Lecturas</u>	<u>Movimiento de muestras</u>		
	18	28	38
18	692	705	698
28	727	728	687
38	681	695	692
48	700	700	701

Promedio: 700

Con los anteriores resultados y el gráfico de calibración correspondiente se obtuvieron los valores que aparecen en el gráfico N° IV.

Es posible suponer que el período de interacción superficial se encuentra dentro de los 10' de comenzado el tratamiento térmico.

Los resultados logrados mediante las dos técnicas de difracción empleadas, son comparables observándose oscilaciones máximas del orden del 5%.



5. CONCLUSIONES FINALES

1º) Se ha confirmado mediante experimentación, la obtención de forsterita, por reacción entre talco y MgO, a partir de una mezcla de polvos compactados y tratamiento a elevada temperatura.

2º) Las materias primas empleadas (talco nacional y magnosita brasileña) permiten la obtención de materias forsteríticas en el ámbito nacional.

3º) Los parámetros de reacción ensayados: tamaño de partícula; condición de compactación, temperatura y tiempo se encuentran dentro de los valores usuales de la industria refractaria nacional.

4º) Empleando partículas que pasan Tamis IRAM 200, compactada a $400/\text{cm}^2$, tratamiento térmico a $1550^\circ - 1600^\circ \text{C}$ durante una hora y con una dosificación inicial de 60% de talco y 40% de MgO es posible obtener, en escala de laboratorio, cuerpos con un contenido de 90% de forsterita.

5º) Se ha propuesto, como tentativa, una técnica óptica para la determinación rápida de la reacción entre talco y MgO, con posible aplicación en fábrica.

6º) Se han logrado resultados comparables y satisfactorios mediante la aplicación de dos técnicas de difracción por rayos X, en la evaluación de forsterita.

7. NOMENCLATURA

<u>SÍMBOLO</u>	<u>DESCRIPCIÓN</u>	<u>OBSERVACIONES</u>	<u>UNIDADES</u>
$n_{(x_1 y_1 z_1)}$	Indice refractivo x=pequeño, y=intermedio z=grande	Para líneas D de Na $\lambda = 589,3 \text{ m}\mu$	---
$\Delta \pm$	Diferencia máxima entre los índices refractivos	Positivo o nega- tivo según la ubicación de los ejes ópticos	---
$^{\circ}C$	grado Celsius	---	($^{\circ}C$)
P_f	punto de fusión	---	($^{\circ}C$)
\AA	Angstrom	longitud 10^{-8} cm	(\AA)
α	estado cristalino relacionado con β	Entre α y β hay un reordena- miento desplaza- tivo a cierta temperatura	---
β	estado cristalino relacionado con α		---
D	dureza según escala Mohs	---	---
δ	peso específico	---	(gr/cm^3)
#	malla de alambre Tyler o IRAM	equivalente a cierta apertura en mm	(mm)
\int_{aparente} \int_{real}	grado de compactación	relación entre pesos específicos	---
$\int_{\text{ap.}}$	peso específico aparente	---	(gr/cm^3)
P_c	presión de compacta- ción	---	(kg/cm^2)

<u>SI BOLO</u>	<u>DESCRIPCION</u>	<u>OBSERVACIONES</u>	<u>UNIDADES</u>
t	temperatura	---	(°C)
⊖	tiempo	horas	(hs) o (hrs)
Min	tiempo	minutos	(Min) o (min)
r	radio de partícula	radio promedio	(mm)
Y	espesor de capa de producto de reacción	medido en un plano (microscopía)	(mm)
X	fracción de volumen de producto reaccionado	para conversión total $x = 1$	---
K	constante total	aplicado al proceso difusional	---
d	distancia entre capas (h, k, l)	difractometría	(cm x 10 ⁻⁸)
F	FORSTERITA	---	---
P	Periclasa	---	---
L _s	Lectura fondo superior Impulsos	difractometría analítica por barrido	---
L ₁	Lectura fondo inferior Impulsos	difractometría analítica por barrido	---
L _{pf}	Lectura promedio fondo forsterita Impulsos	difractometría analítica por barrido	---
L _{pp}	Lectura promedio fondo periclasa Impulsos	difractometría analítica por barrido	---
I _f	Lectura de impulsos a tiempo fijo correspondiente a forsterita	difractometría analítica por barrido	---

<u>SÍMBOLO</u>	<u>DESCRIPCIÓN</u>	<u>OBSERVACIONES</u>	<u>UNIDADES</u>
I_p	Lectura de impulsos a tiempo fijo correspondiente a periclasa	difractometría analítica por barrido	—
I	función evaluada de lectura de impulsos	$I_r/I_p = I$	—
*	tiempo	segundos	(sec)
kV	F. E. M.	kilovoltios 10^3 V	(kV)
mA	Intensidad de corriente	miliamperes 10^3 A	(mA)
$F_{10 - 100}$	Patrones de forsterita	El subíndice indica el porcentaje de forsterita que contiene el patrón	—

6. DATOS BIBLIOGRAFICOS

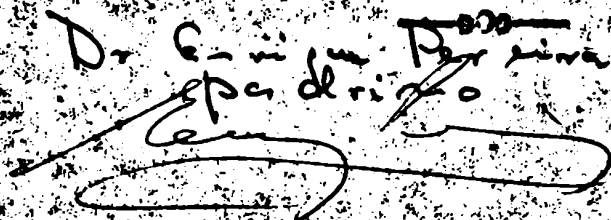
- 1.- J. R. RAIT
Basic Refractories.
Iliffe y Sons Ltd., London.
- 2.- FELIX SINGER
Olivine Refractories.
British Clayworker, July 1939.
- 3.- A. E. DODD and A. T. GREEN
Refractories.
British Ceramic Research Association,
August, 1939.
- 4.- FELIX SINGER
Olivin und Forsterit.
Sprechsaal 14, 15, 16; also 1953.
- 5.- V. M. GOLDSCHMIDT
New refractories materials from Norwegian
Raw Material.
Technika Ukeblad 1940 Nr 1.
- 6.- RAUL A. ZARDINI
Serpentinitas del Río de las Tunas,
Cuchilla de Yalguaraz, Mendoza.
Rev. de la Asociación Geológica Argentina.
Abril, 1958.
- 7.- RAUL A. ZARDINI
Serpentinitas de la mina "La Mendocina",
Uspallata, Mendoza.
Rev. de la Asociación Geológica Argentina.
Tomo IV, N°1 - 2.
- 8.- HANS TURNAUER
Low Loss Ceramic Dielectric.
Tele-Technik, Febrere, 1947.
- 9.- FRED A. HARVEY, RAYMOND E. BIRCH u. V. GOLDSCHMIDT
Olivine and Forsterite - Refractories in
America and Europe.
Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 30,
Enoro, 1938. S. 27 u. 32.
- 10.- W. K. TRÜGER
Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale -
Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuch-
handlung (Nägels u. Oborniller)

- 11.- JESTROFFEW TOROPOF
Einführung in die Silikatchemie Deutsch
Bearbeitung D. Wilhelm Hins.
Bauverlag GmbH, Wiesbaden, 1958, VEB Verlag
Technik, Berlin.
- 12.- BOWEN, ANDERSEN and GREIG
Equilibrium data.
American Journal of Science 13, ano 1927.
- 13.- Dr. Ing. ALFRED RECHT
Elektrokeramik
Springer-Verlag, 1959.
- 14.- BOWEN G. y SCHAIRER
The System SiO_2 - CaO , FeO-SiO_2
The American Journal of Science, 1935, Pg.216-217
- 15.- RAYMOND E. BIRCH
Refractories for the Open-Hearth Roof.
Proceedings of the 1944 Open-Hearth Conference,
S 310-313
- 16.- A. F. GREAVES-WALKER u. R. L. STONE
The production of Unfired and Fired Forsterite
Refractories from North Carolina Lunitos.
North Carolina, State College Eng. Exp. Station
Bull. Nr. 16. S. 123, 1938.
- 17.- VON J. FEDELL u. J. MÜLLER
DAS SINTEREN Von Zementrohmehlen auf Schlackenbasis
Berichte, der Deutschen Keramischen Gesellschaft,
Band 41, 1964, Heft 9, September.
- 18.- J. WINS y P. ANGENOT
L'hydratation des briques basiques.
Bull. Soc. Franc. Ceram. 1962, Nr. 54, 51-59
- 19.- HANDEK HEYSTEK y KON PLANZ
Mineralogic and Ceramic Properties of Some
California Talcs.
American Ceramic Society Bulletin, Agosto 1964.
- 20.- LYNN JOHNSON y IVAN B. BUTLER
Diffusion Sintering: 1, initial stage Sintering
Models and their application to shrinkage of
Powder Compacts.

21.- A. F. ALLEN
A critical Compilation of Ceramic Firing
Methods.
American Ceramic Society Bulletin, November, 1964.

22.- H. KOLFFMANN
Die Torsionsfestigkeit basischer gebrannter
und chemisch gebundener feuerfester Werkstoffe
bei hohen Temperaturen.
Berichte, der Deutschen Keramischen Gesellschaft,
Band 41, Heft 11, November.

23.- GALVELO A. y FERRIRA E.
Horno para "Quenching" de muestras cerámicas
hasta 1800° C.
Cerdas y Cristal (10), 36-40, 1965.

Dr. Gerardo Ferrira
Español


Sr. Ricardo Hagen
1091
Abril 1966.