

# Índice General

Resumen en catellano .....	1
Resumen en inglés .....	2
Introducción General .....	3
<b>Capítulo 1: Fundamentos Teóricos .....</b>	<b>7</b>
1. 1 Reacciones Heterogéneas .....	7
1. 2 La ecuación de velocidad .....	8
1. 2. 1 Determinación de $G(\alpha)$ .....	9
1. 2. 2 Determinación de $K(T)$ .....	10
1. 2. 3 Determinación de $F(P)$ .....	11
1. 3 Procesos controlantes de la velocidad de reacción .....	12
1. 3. 1 Sólidos no porosos .....	12
1. 3. 2 Sólidos porosos .....	14
1. 4 Regimenes de reacción .....	17
1. 5 Difusión externa .....	18
1. 5. 1 Reacciones controladas por transferencia de masa .....	20
1. 6 Difusión del reactivo gaseoso a través de los poros de la matriz sólida ..	23
<b>Capítulo 2: Fundamentos del proceso de cloración aplicado a la separación de metales, su relación con el Proyecto HALOX .....</b>	<b>27</b>
2. 1 La cloración aplicada a la separación de óxidos .....	27
2. 2 La cloración aplicada a la separación de metales .....	28
2. 3 Comparación de la variación de los estados de agregación con la temperatura entre óxidos y cloruros .....	31
2. 4 Análisis de la estabilidad de los diferentes tipos compuestos .....	32
2. 5 Comparación de la variación de los estados de agregación con la temperatura para diferentes compuestos .....	34
2. 6 Proyecto HALOX .....	35

---

2. 6. 1 Elemento combustible de reactores de investigación . . . . .	35
2. 6. 2 Esquema del proceso HALOX . . . . .	36
2. 6. 3 La etapa de cloración del “cladding” . . . . .	39
Capítulo 3: Procedimientos Experimentales y Técnicas de Caracterización de Materiales . . . . .	42
3. 1 Termogravimetría en atmósfera controlada . . . . .	42
3. 1. 1 Fuentes de error y correcciones . . . . .	46
3. 2 Reactor en flujo . . . . .	48
3. 3 Difracción de rayos X . . . . .	49
3. 3. 1 Método de polvos . . . . .	50
3. 4 Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	52
3. 5 Microanálisis por Espectroscopia Dispersiva en Energía . . . . .	54
3. 6 Análisis Multielemental por Fluorescencia de Rayos X Dispersiva en Energía . . . . .	54
3. 7 Análisis por Absorción Atómica . . . . .	56
Capítulo 4: Caracterización microestructural de la aleación CuZnAl . . . . .	58
4. 1 Introducción . . . . .	58
4. 2 Aspectos teóricos de la cinética de las transformaciones de fase . . . . .	59
4. 2. 1 Historia térmica y grado de transformación . . . . .	59
4. 2. 2 Modelos de la teoría cinética general . . . . .	61
4. 2. 2. 1 Modelos de Nucleación . . . . .	61
Nucleación Continua . . . . .	61
Saturación de Sitios . . . . .	62
Suma de saturación de sitios y nucleación continua . . . . .	62
Nucleación de Avrami . . . . .	63
4. 2. 2. 2 Modelos de crecimiento . . . . .	63
Crecimiento controlado por difusión . . . . .	64
Crecimiento controlado por la interfase . . . . .	65
Crecimiento controlado por difusión e interfase . . . . .	66
4. 2. 3 Interferencia entre las partículas que crecen y grado total de transformación . . . . .	66
4. 2. 4 Descripción de Johnson-Mehl-Avrami . . . . .	67

---

4. 2. 5 Método para el análisis isotérmico . . . . .	69
4. 3 Procedimiento experimental . . . . .	70
4. 4 Identificación de las distintas fases . . . . .	71
4. 5 Tratamiento no isotérmico . . . . .	73
4. 6 Tratamientos isotérmicos . . . . .	74
4. 6. 1 Curvas Características Tiempo-Temperatura-Transformación . . . . .	74
4. 6. 2 Determinación de los parámetros cinéticos . . . . .	75
4. 7 Conclusiones . . . . .	80
 Capítulo 5: Cloración de una aleación ternaria CuZnAl . . . . .	 81
5. 1 Introducción . . . . .	81
5. 2 Análisis preliminar de la cloración de CuZnAl . . . . .	81
5. 2. 1 Aspectos termodinámicos . . . . .	81
5. 2. 2 Aspectos fisicoquímicos . . . . .	83
5. 3 Sistema experimental y preparación de muestras . . . . .	84
5. 4 Resultados . . . . .	87
5. 4. 1 Termogravimetría No Isotérmica . . . . .	87
5. 4. 2 Cloraciones Isotérmicas . . . . .	88
5. 4. 2. 1 Cloración de los metales puros . . . . .	88
5. 4. 2. 2 Cloración de la aleación CuZnAl . . . . .	90
5. 4. 3 Avance de la reacción . . . . .	92
5. 4. 4 Análisis de los productos de cloración . . . . .	95
5. 5 Discusión . . . . .	101
5. 6 Conclusiones . . . . .	102
 Capítulo 6: Cloración de Cobre . . . . .	 104
6. 1 Introducción . . . . .	104
6. 2 Análisis termodinámico . . . . .	106
6. 3 Sistema experimental . . . . .	108
6. 4 Resultados y discusión . . . . .	108
6. 4. 1 Termogravimetría No Isotérmica . . . . .	108
6. 4. 2 Cloración a Altas Temperaturas: cálculo de las cantidades de CuCl <sub>2</sub> , CuCl y CuCl(g) . . . . .	109

6. 4. 3 El Proceso de Volatilización . . . . .	117
6. 4. 4 Cloración a Bajas Temperaturas: Cálculo de las cantidades de CuCl <sub>2</sub> y CuCl . . . . .	119
6. 4. 5 Mecanismo de Reacción . . . . .	122
6. 5 Conclusiones . . . . .	126
 Capítulo 7: Cloración de aleaciones AlCu . . . . .	 127
7. 1 Introducción . . . . .	127
7. 2 Muestras iniciales . . . . .	128
7. 3 Resultados y discusión . . . . .	130
7. 3. 1 Reactividad de las aleaciones Al-Cu . . . . .	130
7. 3. 2 Cloración no isotérmica de Al, Cu, Al 46%p.-Cu, Al 18%p.-Cu, y Cu 4%p. -Al . . . . .	131
7. 3. 3 Análisis cinético de las cloraciones isotérmicas . . . . .	132
7. 3. 4 Cloración de Al 46%p.-Cu (Al <sub>2</sub> Cu) . . . . .	136
7. 3. 5 Influencia de la temperature en la cloración de aleaciones Al-Cu . .	140
7. 3. 6 Productos de reacción obtenidos en la cloración cobre y aleaciones Al-Cu . . . . .	142
7. 3. 7 Aumento en la volatilización de los cloruros de cobre . . . . .	144
7. 4 Conclusiones . . . . .	147
 Capítulo 8: Cloración de una aleación CuZn . . . . .	 149
8. 1 Introducción . . . . .	149
8. 2 Análisis termodinámico . . . . .	150
8. 3 Sistema experimental y muestras iniciales . . . . .	153
8. 4 Resultados . . . . .	155
8. 4. 1 Termogravimetría No Isotérmica . . . . .	155
8. 4. 2 Cloraciones Isotérmicas . . . . .	157
8. 4. 3 Los productos de cloración . . . . .	158
8. 5 Discusión . . . . .	161
8. 5. 1 Análisis de Interferencias . . . . .	161
8. 5. 2 Efecto pasivante a bajas temperaturas . . . . .	163
8. 5. 3 Estabilidad redox de los cloruros de cobre y cinc . . . . .	164
8. 5. 4 Envejecimiento de muestras . . . . .	165

---

8. 5. 5 Mecanismo de reacción . . . . .	167
8. 6 Conclusiones . . . . .	169
<b>Capítulo 9: Cloración de óxido cinc . . . . .</b>	<b>170</b>
9. 1 Introducción . . . . .	170
9. 2 Procedimiento experimental y tratamiento de datos . . . . .	172
9. 3 Análisis termodinámico . . . . .	175
9. 4 Resultados . . . . .	177
9. 4. 1 Termogravimetría No Isotérmica . . . . .	177
9. 4. 2 Cloraciones Isotérmicas . . . . .	178
9. 4. 2. 1 Efecto del flujo gaseoso en la velocidad de reacción . . . . .	178
9. 4. 2. 2 Efecto de la masa de muestra en la velocidad de reacción . . . . .	180
9. 4. 2. 3 Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción . . . . .	181
9. 4. 2. 4 Efecto de la presión parcial de cloro en la velocidad de reacción . . . . .	183
9. 5 Discusión . . . . .	185
9. 5. 1 Ecuación cinética . . . . .	185
9. 5. 2 Modelo de reacción . . . . .	186
9. 6 Conclusiones . . . . .	192
 Conclusiones Generales . . . . .	 193
 Bibliografía . . . . .	 196
 Agradecimientos . . . . .	 203
 Listado de Publicaciones y Congresos . . . . .	 206
 Copia de 1 <sup>ra</sup> hoja de Trabajos y Publicaciones . . . . .	 208