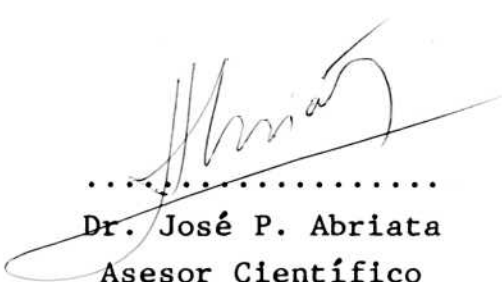
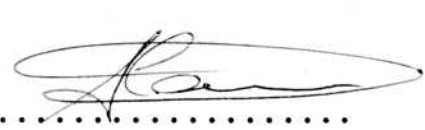


ESTUDIO TERMODINAMICO DEL SISTEMA URANIO-OXIGENO EN EL RANGO
DE COMPOSICION $2,61 < O/U < 2,67$.
DESARROLLO DE UNA TECNICA TERMOGRAVIMETRICA
DE ALTA RESOLUCION

Tesis presentada al Instituto Balseiro,
Universidad Nacional de Cuyo, para optar al título de
Doctor en Física


.....
Dr. José P. Abriata
Asesor Científico


.....
Lic. Alberto Caneiro
Doctorando

San Carlos de Bariloche

1983

16/8/83

*Dedico esta Tesis a mis padres, a mi
hermana y a mi novia.*

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero y profundo agradecimiento:

- Al Dr. J. P. Abriata por el valioso asesoramiento recibido, por la confianza transmitida y por la amistad brindada.
- Al Dr. J. Fouletier quien me recibió en su grupo de investigación y me transmitió su valiosa experiencia sobre los sistemas electroquímicos de control y medición de presiones parciales de oxígeno.
- Al Ing. P. Baudaz por su inestimable ayuda en el diseño y montaje del sistema experimental.
- Al Ing. M. Bonnat por su valiosa colaboración en la construcción del sistema electroquímico de control y medición de presiones parciales de oxígeno.
- Al Ing. A. Fernández Guillerment y Lic. J. Garcés por sus valiosas opiniones y participación en la elaboración de los modelos de esta Tesis.
- Al Dr. M. Audero por el estímulo e invalorable ayuda recibida.
- Al Lic. A. Gómez Constenlla por su colaboración en la preparación de las muestras de U-Ce-O.
- Al Lic. J. L. Spino con quien compartí la etapa inicial de diseño y montaje del laboratorio de termodinámica.
- Al Dr. M. Ipohorsky por la ayuda recibida en la caracterización de las muestras de U-Ce-O.
- Al Dr. O. Cristallini por la determinación de área específica en las muestras de U-O.
- Al Dr. M. Chandrasekaran por su desinteresada colaboración.
- A todo el personal del Centro Atómico Bariloche, quienes en sus distintas tareas colaboraron en la realización de este trabajo; en especial a los integrantes de la División Ciencias de Materiales quienes contribuyeron a crear un clima de trabajo cálido y agradable.
- A la Comisión Nacional de Energía Atómica que a través de sus Departamentos de Investigación Básica y Aplicada del Centro Atómico Bariloche financió este trabajo.
- A la República de Francia por haberme dado la oportunidad, a través de una beca, de realizar una estadía en el Laboratoire d'Énergetique Électrochimique del Institut National Polytechnique de Grenoble.
- A INVAP S.E. por haber prestado un importante apoyo inicial al proyecto de estudio de propiedades termodinámicas de óxidos de interés nuclear.

INDICE

Página

RESUMEN

ABSTRACT

INTRODUCCION HISTORICA

PUBLICACIONES

1.	CONTROL Y MEDICION DE PRESIONES PARCIALES DE OXIGENO MEDIANTE CELDAS ELECTROQUIMICAS	
1.1.	Control de la estequiometría	1.1
1.2.	Rango de presiones parciales de oxígeno	1.2
1.3.	Sistemas experimentales utilizados para realizar mezclas de gases	1.4
1.4.	Los óxidos electrolitos sólidos como celdas de concentración	1.6
1.5.	Los sensores de oxígeno	1.7
1.5.1.	Los óxidos electrolitos sólidos	1.8
1.5.2.	Reacción de electrodo	1.14
1.5.3.	Influencia de la conductividad electrónica	1.16
1.5.4.	Diferentes tipo de sensores de oxígeno	1.20
1.6.	Bomba electroquímica de oxígeno	1.24
1.7.	Acoplamiento bomba-sensor	1.28
1.7.1.	Sistema experimental	1.29
1.8.	Control de P_{O_2} en mezclas inertes del tipo Ar- O_2	1.33
1.9.	Control de la relación P_{CO_2}/P_{CO}	1.36
1.9.1.	Consideraciones teóricas	1.36
1.9.2.	Condiciones experimentales	1.40
1.9.3.	Resultados	1.41
1.10.	Control de la relación P_{H_2O}/P_{H_2}	1.45
1.11.	Conclusiones	1.49
	Fotos	1.50

2.	DETERMINACION DEL CAMBIO DE ENERGIA LIBRE STANDARD DE GIBBS DE LA REACCION $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$ CON EL CONJUNTO BOMBA SENSOR	
2.1.	Introducción	2.1
2.2.	Sistema experimental	2.2
2.3.	Evaluación de los errores en la determinación de $\Delta G^\circ(T)$	2.2
2.4.	ΔG° en función de la temperatura	2.4
2.5.	Comparación con otros resultados	2.7
2.6.	Evaluación del cambio de entalpía	2.9
2.7.	Conclusiones	2.13
3.	SISTEMA EXPERIMENTAL	
3.1.	Introducción	3.1
3.2.	Principales fuentes de error asociadas con la determinación de variaciones de masa en el rango de los micro-gramos	3.4
3.2.1.	Empuje de Arquímedes	3.4
3.2.2.	Efecto del flujo gaseoso	3.6
3.2.3.	Efecto de flujo en presencia de un gradiente de temperatura	3.6
3.2.4.	Efectos radiométricos	3.7
3.2.5.	Convección de gases	3.7
3.2.6.	Fuerzas aerodinámicas debidas a convección	3.8
3.2.7.	Efectos electrostáticos	3.8
3.2.8.	Corrimientos de cero de la balanza	3.9
3.2.9.	Segregación térmica de los componentes de la mezcla gaseosa	3.9
3.3.	Sistema termogravimétrico	3.10
3.3.1.	Características de la balanza utilizada	3.10
3.3.2.	Modificaciones realizadas para reducir los corrimientos de cero	3.10
3.3.3.	Diseño del sistema termogravimétrico	3.12
3.3.4.	Acoplamiento del sistema electroquímico de control y medición de P_{O_2} con el sistema termogravimétrico	3.16

3.3.5.	Procedimiento general de operación	3.16
3.4.	Resultados típicos	3.17
3.5.	Conclusiones	3.18
	Fotos	3.19
4.	ESTUDIO TERMODINAMICO DEL SISTEMA URANIO-OXIGENO EN EL RANGO DE COMPOSICION $2,61 < O/U < 2,67$ ENTRE 844 y 1371 K	
4.1.	Introducción	4.1
4.2.	Antecedentes sobre la fase " U_3O_8-z "	4.4
4.2.1.	Información debida a procedimientos gravimétricos	4.5
4.2.2.	Información termodinámica	4.5
4.2.3.	Información cristalográfica	4.9
4.2.4.	Información debida a procedimientos cinéticos	4.11
4.3.	Condiciones experimentales	4.12
4.4.	Resultados	4.14
4.4.1.	Existencia de histéresis, estudio preliminar	4.14
4.4.2.	Isotermas de 844, 998, 1159 y 1243 K	4.17
4.4.3.	Isoterma de 1371 K	4.25
4.4.4.	Influencia de la preparación de la muestra en la magnitud de la histéresis observada	4.25
4.5.	Discusión de las isotermas de reducción y oxidación	4.29
4.6.	Cantidades molares parciales	4.34
4.7.	Conclusiones	4.38
5.	EXPRESIONES ANALITICAS PARA EL POTENCIAL DE OXIGENO DEL SISTEMA U-O, EN EL RANGO DE COMPOSICION $2,61 < O/U < 2,67$	
5.1.	Introducción	5.1
	<u>Parte 1</u>	
5.2.	Descripción del modelo de subredes de M. Hillert	5.2
5.3.	Aplicación del modelo de subredes a la fase U_8O_{21+x}	5.4
5.4.	Evaluación de los parámetros del modelo	5.6

5.5.	Evaluación del diagrama de fases	5.9
5.5.1.	Borde de fase $U_8O_{21+x} + U_3O_{8-z}/U_8O_{21+x}$	5.9
5.5.2.	Borde de fase $U_4O_9 + U_8O_{21+x}/U_8O_{21+x}$	5.10
5.5.3.	Borde de fase $U_8O_{21+x} + U_3O_{8-z}/U_3O_{8-z}$	5.12
5.6.	Diferencia de energías libres de formación entre las fases U_8O_{21+x} y U_3O_{8-z} , para la composición $O/U = 8/3$.	5.13
5.7.	Temperaturas de descomposición de $U_3O_{8-z} + U_8O_{21+x}$	5.14
	<u>Parte 2</u>	
5.8.	Descripción de los estados metaestables	5.15
5.8.1.	Contribución de la entropía de mezcla entre # y c	5.20
5.8.2.	Caso general	5.24
5.8.3.	Conclusiones	5.27

APENDICE I

CAPACIDAD BUFFER DE UNA MEZCLA GASEOSA

APENDICE II

POTENCIALES DE OXIGENO DE UO_{2+x} y $(U_{0,75} Ce_{0,25}) O_{2+x}$ a 1371 K

CONCLUSIONES GENERALES

REFERENCIAS

RESUMEN

En óxidos no-estequiométricos es de fundamental interés termodinámico la medición de la presión parcial de oxígeno (P_{O_2}) en función de la composición y la temperatura.

El método elegido fue el de equilibrio físico-químico con un gas de P_{O_2} conocida; donde la composición de la muestra se determina por medio de una termobalanza por la cual circula un gas con una dada P_{O_2} .

Para realizar este tipo de mediciones se debió desarrollar en forma completa la infraestructura experimental necesaria.

Para controlar y medir P_{O_2} se utilizó un sistema electroquímico que consiste de una bomba electroquímica de oxígeno y de un sensor de circonia.

Se demostró que este sistema presenta ventajas sobre los sistemas tradicionales de mezclas de gases. Así fue posible preparar mezclas Ar- O_2 , CO- CO_2 , Ar- H_2 - H_2O y H_2 - H_2O de composición muy bien controlada y que cubren un amplio rango de P_{O_2} . La relación O_2 /Ar fue variada entre 10^{-6} y 1, CO_2 /CO entre 5×10^{-2} y 10^4 y H_2O / H_2 entre 3×10^{-4} y 10^{-2} , pudiéndose generar mezclas con P_{O_2} comprendidas entre 1 y 10^{-27} atm. a $800^\circ C$.

Con este sistema electroquímico de control y medición de P_{O_2} se pudo realizar una determinación muy precisa de la variación de energía libre standard de la reacción $CO + 1/2 O_2 = CO_2$. El valor determinado en función de la temperatura fue: $\Delta G^\circ(T) = -283,328 + 0,08753.T$ (en kJ/mol) con un error (sistemático y aleatorio) menor de 250 J/mol. Este valor se considera más preciso que los datos de tablas existentes al momento.

Para determinar la composición fue construido un sistema termogravimétrico simétrico utilizándose una electrobalanza Cahn 1000. Esta termobalanza puede operar entre temperatura ambiente y 1200°C , y en las condiciones de trabajo más desfavorables (1200°C y gases a presión atmosférica) puede reproducir variaciones de masa dentro de $\pm 10\mu\text{g}$.

El sistema electroquímico de control y medición de P_{O_2} fue acoplado a la termobalanza, lo cual debido a las características de ambos sistemas, permitió desarrollar un equipo experimental original, único en su tipo.

Con esta facilidad experimental se pudo realizar un detallado estudio de las propiedades termodinámicas del sistema Uranio-Oxígeno (U-O) en el rango de composición-temperatura $2,61 < \text{O/U} < 2,67$; $800 < T < 1400 \text{ K}$, dominio donde las mediciones existentes mostraban desacuerdos e inconsistencias irreconciliables.

Se determinaron cinco isoterms (844, 998, 1159, 1243 y 1371 K) y para cada una de ellas se observó una marcada histéresis de composición en función de P_{O_2} .

A pesar de esta (indeseada) existencia de histéresis, pudo ser establecido un dominio de P_{O_2} y composición donde existe reversibilidad. Este dominio donde las P_{O_2} crecen rápidamente con la composición permitió confirmar que U_3O_{8-2} es en realidad un compuesto prácticamente estequiométrico.

La histéresis mostró ser asimétrica y los valores obtenidos por reducción mostraron diferencias no solo cuantitativas, sino cualitativas con los obtenidos por oxidación. Reduciendo, pudo ser observado, alrededor de la composición $\text{O/U} = 2,66$, un campo bifásico de pequeño ancho (aproximadamente $\text{O/U} = 0,01$) en concordancia con datos previos obtenidos con Rx.

Con estas mediciones termodinámicas, y considerando que los valores obtenidos por reducción representan, o son muy cercanos, a los valores de equilibrios estables, se evaluó el diagrama de fases más probable para el sistema U-O en el rango de temperatura-composición de este estudio.

Este diagrama de fases consiste esencialmente de un compuesto prácticamente estequiométrico (U_3O_8) y de una fase no-estequiométrica (U_8O_{21+x}) que se encuentran separados por una pequeña zona de coexistencia.

Para los estados de equilibrio estables de la fase U_8O_{21+x} y los estados de equilibrio metaestables, obtenidos por oxidación de esta última, se establecieron expresiones analíticas para el potencial químico de oxígeno, en función de composición y temperatura, utilizándose para ello modelos fenomenológicos.

ABSTRACT

In non-stoichiometric oxides the measurement of oxygen partial pressure (P_{O_2}), as a function of composition and temperature, is of fundamental thermodynamic interest.

Of the several methods available for measuring the P_{O_2} , the equilibrium with a gas of known P_{O_2} was chosen. In this method, the sample composition is determined by a thermobalance, with a gas of given P_{O_2} circulating through it.

The complete experimental set-up was developed to make such measurements.

An electrochemical system was used to measure and control P_{O_2} . This system consisted of an oxygen electrochemical pump and a zirconia gauge, and was demonstrated to be more advantageous than the traditional gas blending systems.

It was possible to prepare Ar- O_2 , CO- CO_2 , Ar- H_2 - H_2O and H_2 - H_2O mixtures of accurate compositions, covering a wide range of P_{O_2} .

The O_2 /Ar ratio was varied between 10^{-6} and 1, the CO_2 /CO between 5×10^{-2} and 10^4 and H_2O/H_2 between 3×10^{-4} y 10^{-2} . These ratios allowed to generate mixtures with P_{O_2} values between 1 and 10^{-27} atm. at 800°C .

The system also permitted to determine with good precision the standard Gibbs energy change for $CO + 1/2 O_2 = CO_2$ reaction.

The determined value was:

$$\Delta G^\circ(T) = -283,328 + 0,08753 \cdot T \text{ (kJ/mol)}$$

with a systematic and statistical error of 250 J/mol.

This value is considered more precise than the values reported in the literature up to now.

A symmetrical thermogravimetric system was constructed using a Cahn 1000 electrobalance in order to determine oxygen composition. This thermobalance, which operates between room temperature and 1200°C , can reproduce variations in mass within $\pm 10\mu\text{g}$ even under most unfavourable conditions (1200°C and gases at atmospheric pressure). The electrochemical system for controlling and measuring of P_{O_2} was coupled to this thermobalance. Owing to the characteristics of either system, this coupling permitted to develop an original experimental set-up, unique in its type.

A detailed study of the thermodynamic properties of the Uranium-Oxygen system was performed using this experimental facility, within the composition-temperature range:
 $2,61 < \text{O/U} < 2,67$; $800 < T < 1400 \text{ K}$.

In this region previously reported measurements show disagreements and irreconcilable inconsistencies. Isotherms at 844, 998, 1159, 1243 y 1371 K were determined. A marked hysteresis of composition vs. P_{O_2} was observed for all isotherms; however, a range of reversibility between P_{O_2} and composition was also established. This range, where P_{O_2} increases rapidly with composition, permitted to confirm that U_3O_{8-z} is, in fact, a stoichiometric compound.

The observed hysteresis is asymmetric, and the values obtained by reduction differ not only quantitatively but also qualitatively from those obtained by oxidation. A narrow two phase field was observed on reduction, around the composition $\text{O/U} = 2,66$, in agreement with previous X-ray data.

The most probable U-O phase diagram, within temperature-composition range of this study, was evaluated based on the present thermodynamic study.

In this evaluation it was assumed that those values obtained on reduction represent, or are very close to, the stable equilibrium values.

The resulting phase diagram essentially consists of a stoichiometric compound (U_3O_8) and of a non-stoichiometric phase (U_8O_{21+x}), the two separated by a narrow region of coexistence.

Analytical expressions for oxygen chemical potential were determined as a function of composition and temperature, this by means of phenomenological models for the stable equilibrium states of U_8O_{21+x} phase, and for the metaestable equilibrium states obtained by oxidation of U_8O_{21+x} .

INTRODUCCION HISTORICA

A principios de 1977, el Dr. J. P. Abriata presentó al Sr. Presidente de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Dr. C. Castro Madero, en esa oportunidad de visita en Bariloche, un programa preliminar relativo al estudio de propiedades termodinámicas de materiales de interés nuclear (en particular, adecuado para el sistema Uranio-Oxígeno y sistemas ternarios basados en el sistema U-O).

Los países avanzados en materia nuclear tienen ambiciosos programas de este tipo y, considerando el Plan Nuclear Argentino, un programa como el propuesto podría contribuir al desarrollo del mismo.

Lo que el Dr. Abriata propuso fue la creación de un pequeño grupo de investigación básica, el cual, con el tiempo, pudiera desarrollarse y contribuir en la solución de problemas que le presentaran los tecnólogos relacionados con el área de combustibles nucleares.

El proyecto propuesto fue muy bien recibido por el Sr. Presidente de la CNEA, quien proporcionó en forma directa los fondos necesarios para iniciar dicho proyecto. A partir de ese momento, se comenzó a trabajar en la construcción de un laboratorio de Termodinámica en el Centro Atómico Bariloche.

Teniendo en cuenta experiencias de grupos anteriores que en la CNEA se interesaron en el problema de los óxidos, se consideró que para poder llevar a cabo un programa de investigación de propiedades termodinámicas, había que poner énfasis en el control y medición de presiones parciales de oxígeno, las cuales deberían cubrir el rango más amplio posible.

El Dr. Abriata me encargó dicha tarea y comencé a trabajar con un sistema electroquímico que, de acuerdo a la información que existía en la literatura, presentaba ventajas

evidentes sobre los sistemas tradicionales de preparación de mezclas gaseosas. A su vez, comenzamos los trámites administrativos para la compra del equipamiento del laboratorio, donde una electrobalanza de alta sensibilidad constituía una de las partes más importantes del equipamiento, el cual se comenzó a recibir a fines de 1979.

Gracias a una beca del Gobierno Francés, pude realizar una estadía de diez meses en el Laboratoire d'Energetique Electrochimique del Institut National Polytechnique de Grenoble, donde tuve la oportunidad de trabajar con el Dr. J. Fouletier, experto en sistemas electroquímicos de control y medición de presiones parciales de oxígeno.

En este período, recibí la más amplia y desinteresada colaboración del Dr. Fouletier, así se pudo poner a punto un sistema electroquímico compuesto por una bomba electroquímica y un sensor de circonia, y se confirmó que efectivamente desde el punto de vista técnico este sistema electroquímico es considerablemente superior a los sistemas clásicos de mezclas de gases. Se abría así un panorama auspicioso para poder realizar en Argentina estudios termogravimétricos de alta resolución.

A mi regreso al país (principios de 1980) parte del equipamiento inicialmente pedido se encontraba recién arribado y comencé de inmediato el montaje del sistema termogravimétrico, al cual se le acopló el sistema electroquímico de medición de presiones parciales de oxígeno puesto a punto en Francia.

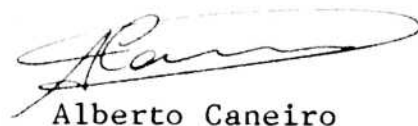
En el transcurso de esta tarea, que duró aproximadamente un año y medio, recibí el estímulo constante del Dr. Abriata que me dio la confianza y seguridad necesarias para continuar con este trabajo de montaje, durante el cual no hay posibilidad de publicaciones.

A mediados de 1981, la construcción del sistema experimental (termogravimétrico y electroquímico) estaba concluida.

En el mes de agosto, durante la visita que realizó a nuestro laboratorio el Dr. Fouletier, se comenzaron las primeras mediciones termodinámicas del sistema Uranio-Oxígeno, las cuales finalizaron a fines de 1982.

El acoplamiento del sistema electroquímico de control y medición de presiones parciales de oxígeno a una termobalanza de alta sensibilidad, permitió desarrollar un equipo experimental original, único en su tipo. Con esta técnica termogravimétrica de alta sensibilidad, fue posible contribuir al estudio de las propiedades termodinámicas del sistema Uranio-Oxígeno.

El desarrollo de la técnica experimental y el estudio termodinámico del sistema Uranio-Oxígeno son presentados en este trabajo, el cual es propuesto como Tesis Doctoral.



Alberto Caneiro

Con partes de esta Tesis fueron efectuadas las siguientes publicaciones:

- Measurement and regulation of oxygen content in selected gases using solid electrolyte cells.
IV. Accurate preparation of CO_2 -CO and H_2O - H_2 mixtures.
A. Caneiro, M. Bonnat y J. Fouletier. J. Appl. Electrochem., 11 (1981) 83.
- Determination of the standard Gibbs energy change for $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$ reaction using an electrochemical pump and gauge.
A. Caneiro, J. Fouletier y M. Kleitz. J. Chem. Thermodynamics, 13 (1981) 823.
- Adaptation of an electrochemical system for measurement and regulation of oxygen partial pressure to a symmetrical thermogravimetric analysis system developed using a Cahn 1000 electrobalance.
A. Caneiro, P. Bavdaz, J. Fouletier y J. P. Abriata. Rev. Sci. Instrum., 53 (1982) 1072.
- On the existence of a two-phase field in the Uranium-Oxygen system within the composition range $2,65 < \text{O/U} < 2,67$ bellow 1273 K.
A. Caneiro, J. P. Abriata y J. Garcés. J. Nucl. Mater. 113 (1983) 260.
- Reply to comments by Dr. M. S. Chandrasekharaiah on the work entitled "On the existence of a two-phase field in the Uranium-Oxygen system within the composition range $2,65 < \text{O/U} < 2,67$ bellow 1273 K".
A. Caneiro, J.P. Abriata y J. Garcés. J. Nucl. Mater. 114 (1983) 326.

- Accurate monitoring of low oxygen activity in gases with conventional oxygen gauges and pumps.
J. Fouletier, E. Siebert y A. Caneiro. 2nd. International Conference on THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ZIRCONIA. Stuttgart, Alemania, 1983.
- Métodos de investigación de los óxidos no-estequiométricos con sensor y bomba de oxígeno.
J. Fouletier, M. Levy, A. Caneiro y Y. Meas. Reunión Latinoamericana de Electroquímica y corrosión. México 1983.
- A Thermodynamic study of the Uranium-Oxygen system in the composition range $2,61 < O/U < 2,67$ between 844 and 1371 K.
A. Caneiro y J. P. Abriata. A ser publicado en J. Nucl. Mater.

ACLARACION

Partes de esta Tesis fueron publicadas en el extranjero, en revistas que aceptan distintos sistemas de unidades.

Como se decidió utilizar los mismos gráficos que se usaron en las publicaciones, los lectores encontrarán que los textos de los mismos están en idioma Inglés y que las unidades utilizadas en los capítulos 1, 3 y Apéndice I, son distintas a las utilizadas en los capítulos 2, 4, 5 y Apéndice II.

CAPITULO 1

CONTROL Y MEDICION DE PRESIONES PARCIALES DE OXIGENO MEDIANTE CELDAS ELECTROQUIMICAS

- 1.1. Control de la estequiometría
 - 1.2. Rango de presiones parciales de oxígeno
 - 1.3. Sistemas experimentales utilizados para realizar mezclas de gases
 - 1.4. Los óxidos electrolitos sólidos como celdas de concentración
 - 1.5. Los sensores de oxígeno
 - 1.5.1. Los óxidos electrolitos sólidos
 - 1.5.2. Reacción de electrodo
 - 1.5.3. Influencia de la conductividad electrónica
 - 1.5.4. Diferentes tipo de sensores de oxígeno
 - 1.6. Bomba electroquímica de oxígeno
 - 1.7. Acoplamiento bomba-sensor
 - 1.7.1. Sistema experimental
 - 1.8. Control de P_{O_2} en mezclas inertes del tipo Ar-O₂
 - 1.9. Control de la relación P_{CO_2}/P_{CO}
 - 1.9.1. Consideraciones teóricas
 - 1.9.2. Condiciones experimentales
 - 1.9.3. Resultados
 - 1.10. Control de la relación P_{H_2O}/P_{H_2}
 - 1.11. Conclusiones
- Fotos

1.1. CONTROL DE LA ESTEQUIOMETRIA

Los óxidos cuyos cationes tienen valencia variable, presentan desviaciones considerables de la estequiometría. Un claro ejemplo es el del cation U, el cual puede actuar con valencias 2^+ , 4^+ , 5^+ y 6^+ . Con valencia 4^+ forma el compuesto estequiométrico UO_2 , de estructura cúbica tipo F_2Ca , el cual existe como tal a temperaturas menores de $300^\circ C$. A temperaturas mayores puede incorporar oxígeno en solución conservando su estructura, y a $1200^\circ C$ llega a alcanzar la composición $UO_{2,25}$ [1].

De acuerdo a la regla de las fases, si el óxido presenta una sola fase sólida, en equilibrio, las presiones parciales de cada componente son funciones de la temperatura y de la composición del óxido. Por lo tanto, si se fija la temperatura y la presión parcial de uno de los componentes, la composición del óxido queda determinada. Por ejemplo, el control preciso de la presión parcial de oxígeno (P_{O_2}) permitirá controlar en forma precisa la composición de un dado óxido y por lo tanto constituye un parámetro fundamental en el estudio de los mismos. Una parte importante de esta tesis estuvo dedicada a la puesta a punto de un sistema que permitiera controlar y medir en forma precisa P_{O_2} .

El sistema elegido para controlar y medir P_{O_2} consiste de una bomba electroquímica y de un sensor de oxígeno [2-8]. La sensibilidad y precisión de este sistema permitió acoplarlo a una termobalanza muy sensible y de esta forma mejorar las posibilidades usuales de las técnicas termogravimétricas. Con este desarrollo experimental se pudo realizar un estudio detallado de las propiedades termodinámicas del sistema Uranio-Oxígeno en el rango temperatura-composición $844 < T < 1371$ K; $2,61 < O/U < 2,67$; rango en el cual las medidas termodinámicas previas son inconsistentes.

1.2. RANGOS DE PRESIONES PARCIALES DE OXIGENO

Uno de los objetivos en este trabajo es poder realizar mezclas gaseosas cuyas P_{O_2} cubran el rango más amplio posible.

Las mezclas gaseosas comunmente utilizadas en mediciones termodinámicas son las siguientes:



La presión parcial de un componente de la mezcla gaseosa esta expresada como el producto de su concentración por la presión total; para el caso de la mezcla (1) la P_{O_2} queda expresada como:

$$P_{O_2} = \frac{N_{O_2}}{N_{O_2} + N_{Ar}} \cdot P = \frac{1}{1 + N_{Ar}/N_{O_2}} \cdot P = X_{O_2} \cdot P \quad (4)$$

donde N_{O_2} y N_{Ar} con los números de moles de O_2 y Ar respectivamente, X_{O_2} es la fracción molar de O_2 y P es la presión total. Al no existir reacción química entre los constituyentes de la mezcla, la fracción molar de O_2 es independiente de la temperatura. En este caso el control de P_{O_2} implica controlar la relación N_{Ar}/N_{O_2} , la cual es independiente de T .

Para las mezclas CO-CO_2 y $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ existe una reacción química entre los constituyentes de la mezcla:



y las P_{O_2} de equilibrio son funciones de la temperatura. En el rango de presiones y temperaturas donde los gases se comportan como ideales, las constantes de equilibrio de las reacciones (5) y (6) están dadas por:

$$K_c(T) = \exp(-\Delta G_c^\circ/RT) = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (7)$$

$$\therefore P_{O_2} = (P_{CO_2}/P_{CO})^2 \cdot 1/K_c^2(T)$$

$$K_h(T) = \exp(-\Delta G_h^\circ/RT) = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (8)$$

$$\therefore P_{O_2} = (P_{H_2O}/P_{H_2})^2 \cdot 1/K_h^2(T)$$

donde ΔG_c° y ΔG_h° son las variaciones de energía libre de Gibbs de las reacciones (5) y (6) en sus estados de referencia. De acuerdo a las expresiones (7) y (8) las P_{O_2} de equilibrio dependen de las relaciones P_{CO_2}/P_{CO} , P_{H_2O}/P_{H_2} y de las constantes de equilibrio. El control de las P_{O_2} en este tipo de mezclas implica controlar las relaciones P_{CO_2}/P_{CO} , P_{H_2O}/P_{H_2} . Para calcular las P_{O_2} , se deben conocer las relaciones P_{CO_2}/P_{CO} , P_{H_2O}/P_{H_2} y las constantes de equilibrio en función de la temperatura. Las mezclas inertes del tipo Ar- O_2 son utilizadas en el rango de las altas P_{O_2} . Con ellas se puede cubrir el rango entre 1 atm. y 10^{-7} atm. (este último valor es posible obtenerlos sólo si se utilizan bombas electroquímicas, ver 1.8).

Las mezclas CO- CO_2 y H_2 - H_2O se utilizan en el rango de las bajas P_{O_2} y con ellas se puede cubrir el rango 10^{-11} - 10^{-27} atm. a $800^\circ C$ (ver 1.9 y 1.10). Al ser $K_h(T) > K_c(T)$, las P_{O_2} obtenidas con mezclas H_2 - H_2O son menores a las obtenidas con mezclas CO- CO_2 .

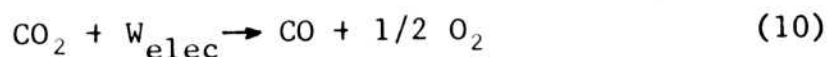
1.3. SISTEMAS EXPERIMENTALES UTILIZADOS PARA REALIZAR MEZCLAS DE GASES

El método más utilizado es la mezcla por flujos [9-12]. El flujo de cada gas a mezclar se controla en forma independiente y al realizarse la mezcla, la relación entre las presiones parciales de los gases mezclados será igual a la relación entre sus flujos. Con flujímetros de precisión se pueden conocer los flujos de cada gas y por ende la dilución efectuada. Este sistema permite efectuar diluciones hasta de 1/1000.

Otro método utilizado es efectuar la mezcla por medio de bombas volumétricas [14-15]. Estas bombas permiten realizar mezclas gaseosas en proporciones determinadas y pueden efectuar diluciones hasta de 1/100. Dos de estas bombas trabajando en serie permiten obtener diluciones hasta de 1/10000.

Bombas y sensores electroquímicos para controlar y medir P_{O_2} , tanto en gases inertes como en mezclas CO-CO₂, también han sido propuestos.

M. Kleitz [2,3,15] fue el primero en proponer la asociación de una bomba y un sensor de circonia en un mismo aparato. El sistema permite modificar y medir simultáneamente la cantidad de oxígeno de un gas en circulación. A fin de realizar un control automático de las P_{O_2} , se puede utilizar una realimentación electrónica entre la bomba y sensor [16-20]. Sin embargo, problemas de acoplamiento eléctrico entre ambas partes impiden la regulación de P_{O_2} bajas [21]. Para resolver este problema, recientemente fue propuesto un sistema electroquímico [22,23] donde la bomba y sensor son totalmente independientes. El sistema trabaja con CO₂ en un circuito cerrado, donde la bomba reduce electroquímicamente CO₂ de acuerdo a la siguiente reacción:



(W_{elec} es el trabajo eléctrico necesario para transferir $1/2 \text{O}_2$ desde el interior de la bomba a la atmósfera exterior) y de esta forma se generan mezclas $\text{CO}-\text{CO}_2$. Las P_{O_2} son automáticamente controladas por medio de una realimentación electrónica. Sin embargo, este sistema presenta el inconveniente de que la regulación de P_{O_2} en mezclas de baja relación CO/CO_2 es deficiente.

En el caso de mezclas $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ la presión parcial de agua es comunmente controlada haciendo burbujear H_2 en agua a temperatura controlada [24-26]. Este método presenta el inconveniente de que son necesarias temperaturas bajas (menores que 0°C) cuando se desea obtener $P_{\text{H}_2\text{O}} < 6 \times 10^{-3} \text{ atm}$. Mezclas $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ también pueden ser obtenidas mezclando H_2 y O_2 utilizando un catalizador de platino [27].

Las mezclas de gases efectuadas por cualquiera de los procedimientos anteriormente descriptos pueden ser analizadas por cromatografía gaseosa [28], absorción de monóxido de carbono [27] y sensores de circonia y toria [4,10,28-32].

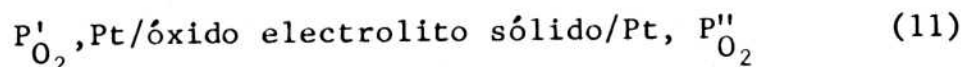
En mediciones termodinámicas, el parámetro de interés de las mezclas efectuadas es su P_{O_2} . Los sensores de circonia y toria presentan la ventaja sobre cualquier otro método de análisis, de que miden directamente las P_{O_2} con muy buena precisión, en un rango muy amplio.

El sistema desarrollado aquí para efectuar los estudios termodinámicos descriptos en esta tesis consiste de una bomba electroquímica y de un sensor de circonia, que opera con gases circulantes. Se utilizaron diferentes fuentes gaseosas (O_2 , Ar, CO_2 , Ar-5% H_2 e H_2) y de esta forma se pudo controlar y medir P_{O_2} en forma muy precisa y en un amplio rango (10^{-27} -1 atm. a 800°C). El desempeño de este sistema resultó excelente y permitió efectuar diluciones, O_2/Ar de $1/10^6$, CO/CO_2

de $1/10^4$ y H_2O/H_2 de $1/10^3$. Este sistema presenta la ventaja sobre los sistemas tradicionales de mezclas de gases (por flujos o utilizando bombas volumétricas) de que puede ser verificado en forma absoluta contra errores sistemáticos por medio de la prueba de la "Ley de Faraday" [5,6,33]. Es de destacar que comercialmente existen sensores de circonia; sin embargo la confiabilidad de sus medidas sólo puede ser comprobada si se lo acopla a una bomba electroquímica y se realiza la prueba de la "Ley de Faraday" [34].

1.4. LOS OXIDOS ELECTROLITOS SOLIDOS COMO CELDAS DE CONCENTRACION

A partir de los trabajos de K. Kiukkola y C. Wagner [35], la utilización de los óxidos electrolitos sólidos en celdas de concentración ha sido muy difundido. Esquemáticamente, una celda de este tipo puede ser representada de la siguiente forma:



El óxido electrolito sólido es un conductor iónico de O^{2-} y constituye una pared físicamente impermeable que separa dos recintos de diferentes P_{O_2} . Las dos caras del electrolito tienen adherido Pt poroso y constituyen los electrodos. A circuito abierto la tensión medida entre dos conductores eléctricos adheridos a los electrodos verifica la ley de Nernst:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln P'_{O_2} / P''_{O_2} \quad (12)$$

R es la constante de los gases perfectos, F la constante de Faraday, T la temperatura y P'_{O_2} y P''_{O_2} son las presiones parciales de oxígeno en cada recinto. Si P''_{O_2} es conocida, la

medida de la tensión E y de la temperatura T permitirá determinar P'_{O_2} . La celda operando de esta forma funciona como un sensor de oxígeno.

La primer celda de concentración para medir P_{O_2} data de 20 años atrás, con los trabajos de Peters y Moebius [36] y de Weissbart y Ruka [37], y las principales aplicaciones son: Medición de P_{O_2} en gases inertes y vacío [4-6,28,38,39], control de combustión en quemadores [40] y control de la relación aire/combustible en motores de combustión interna [41-42].

Cuando se aplica una corriente eléctrica a la celda, se transfiere O_2 de un recinto al otro y de esta forma se puede modificar el contenido de O_2 de cada compartimiento. Considerando que la única especie transportada por la corriente eléctrica son los O^{2-} , la relación entre el flujo de O_2 bombeado y la corriente I está dada por la Ley de Faraday:

$$Q = I/4F \quad (13)$$

I está dado en amperes y Q en moles de O_2 por segundo.

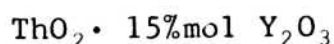
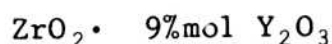
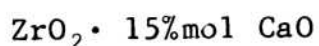
La celda operando de esta forma funciona como una bomba de oxígeno y entre sus aplicaciones se pueden citar: la generación de atmósferas de oxígeno de uso en laboratorio [21,43-45], la electrólisis de vapor de agua a alta temperatura [26,46-50], la generación de oxígeno a partir de anhídrido carbónico [46,49,51-53] y el control de la cantidad de oxígeno en sistemas de vacío [54].

1.5. LOS SENSORES DE OXIGENO

A fin de comprender cuáles son los factores que limitan el uso de un sensor de oxígeno se hará una breve descripción de los óxidos electrolitos sólidos y de la reacción de electrodo.

1.5.1. Los óxidos electrolitos sólidos

Los óxidos electrolitos sólidos, comunmente utilizados en celdas de concentración, son soluciones sólidas de óxidos de circonio u óxido de torio dopados con óxidos de metales de menor valencia tales como óxidos de calcio e itrio. Las composiciones más comunmente usadas son las siguientes:



Estos compuestos son cristales iónicos cuya estructura es del tipo CaF_2 y presentan una fracción importante de vacancias de oxígeno. Por ejemplo, en el caso del circonio dopado con óxido de calcio, el calcio actúa con valencia 2^+ reemplazando al circonio que actúa con valencia 4^+ . La condición de neutridad eléctrica del cristal es preservada al incrementarse la concentración de vacancias de oxígeno con carga 2^+ (con respecto al cristal). En consecuencia la concentración de vacancias de oxígeno será igual a la concentración de calcio.

$$[\text{Vo}^{\bullet\bullet}] = [\text{Ca}_{\text{Zr}}^{\bullet\bullet}] \quad (14)$$

(en la notación de Kroger y Vink [55]). La existencia de estas vacancias permiten a los oxígenos moverse a través del cristal, por medio de un mecanismo de vacancias, como se puede ver esquematizado en la Fig.1. Este movimiento es un proceso térmicamente activado y en consecuencia la conductividad iónica resultante es fuertemente dependiente de la temperatura. La Fig.2 muestra la conductividad iónica de $\text{ZrO}_2 \cdot 15\% \text{mol CaO}$ en función de la inversa de la temperatura [56]. Al ser los porcentajes de los dopantes los que fijan la concentración de vacancias (defectos extrínsecos), la conductividad iónica no es función de P_{O_2} . Caso contratio, cuando los defectos son intrínsecos, dicha conductividad, depende de P_{O_2} .

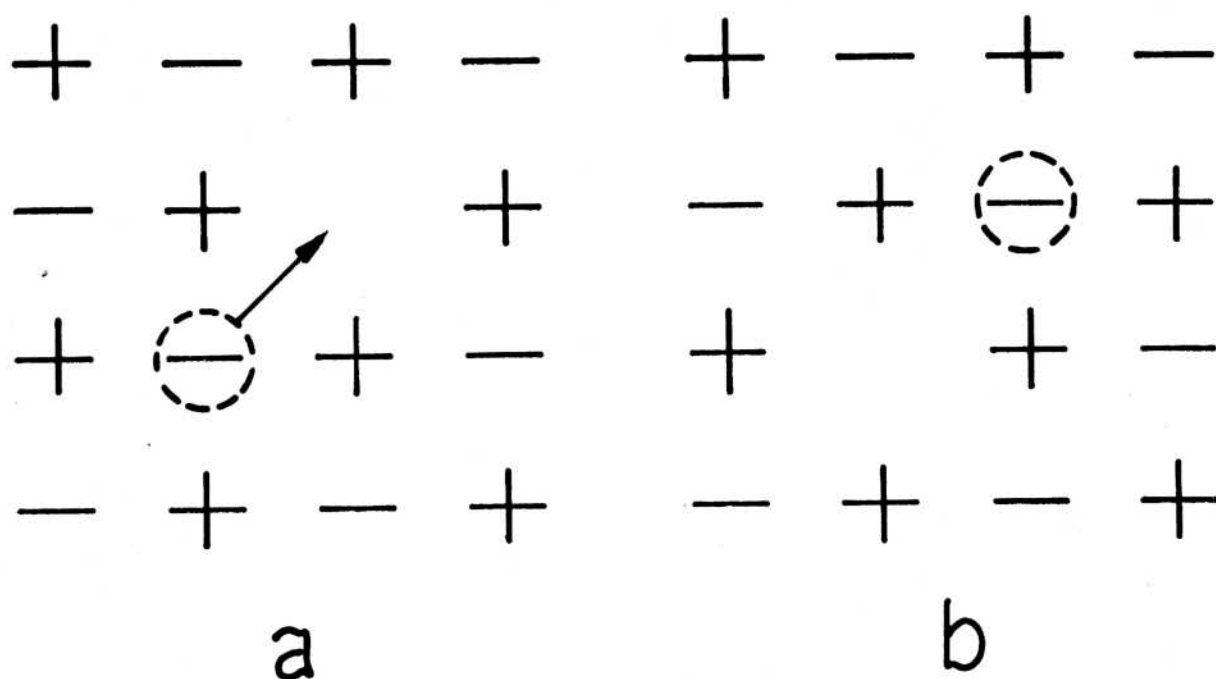


Figura 1: Movimiento de un ion, por medio de un mecanismo de vacancia. a: antes del salto, b: después del salto.

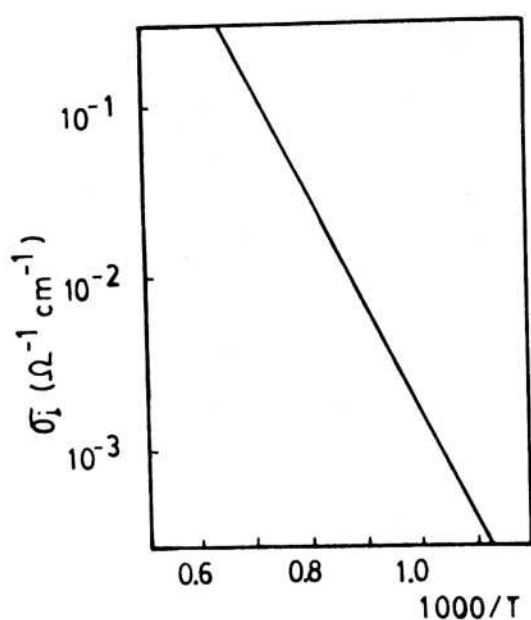
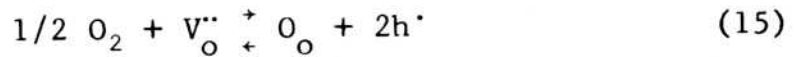


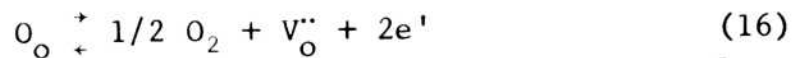
Figura 2: Conductividad iónica para $\text{ZrO}_2 \cdot 15\% \text{ mol CaO}$ como función de la temperatura recíproca.

En los óxidos electrolitos sólidos las vacancias de oxígeno no son los únicos portadores de carga eléctrica que existen. Es bien conocido que estos óxidos, a temperaturas y P_{O_2} altas incorporan oxígeno en la red (oxidación) de acuerdo a la siguiente reacción [35,57-60]:



donde $V_{O}^{\cdot\cdot}$ es una vacancia de oxígeno con carga $2+$, O_O es un oxígeno en un sitio normal y $h^{\cdot}$ es un agujero electrónico no localizado.

A altas temperaturas y bajas P_{O_2} , los óxidos electrolitos sólidos se reducen y la concentración de defectos está determinada por la siguiente reacción [58,59,61]:



Aplicando la ley de acción de masas a (15) y (16) y considerando que la concentración de $V_{O}^{\cdot\cdot}$ y de O_O es constante, la concentración de agujeros y de electrones queda expresada por:

$$(h^{\cdot}) = A \cdot P_{O_2}^{1/4} \quad (17)$$

donde A y B son constantes

$$(e') = B \cdot P_{O_2}^{-1/4} \quad (18)$$

La conductividad está relacionada a la concentración del defecto [62] a través de:

$$\sigma = C \cdot Q \cdot \mu \quad (19)$$

donde C es la concentración del defecto, Q la carga y μ la movilidad. Suponiendo que las movilidades de los defectos

son independientes de sus concentraciones, la conductividad de agujeros y de electrones queda expresada por:

$$\sigma_h = A' \cdot P_{O_2}^{1/4} \quad (20)$$

$$\sigma_{e'} = B' \cdot P_{O_2}^{-1/4} \quad (21)$$

La conductividad total es directamente la suma de las contribuciones de iones, agujeros y de electrones

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_h + \sigma_{e'} \quad (22)$$

En la Fig. 3 se ha graficado el $\log \sigma_t$ en función de $\log P_{O_2}$, donde se pueden distinguir tres dominios: un dominio

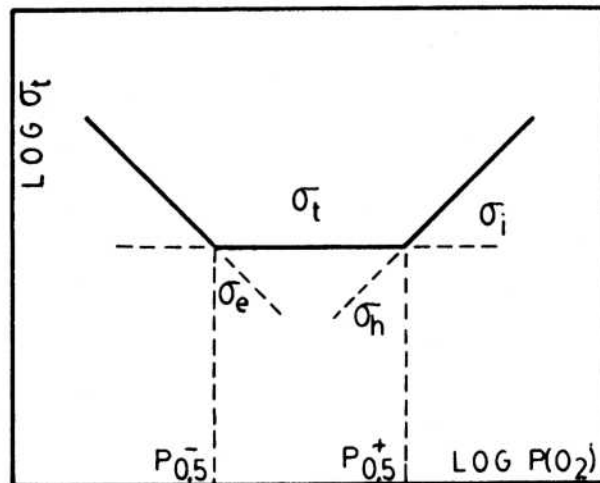


Figura 3: Conductividad total, en función de P_{O_2} , para una dada temperatura.

de altas P_{O_2} donde la conductividad por agujeros es predominante, un dominio de P_{O_2} intermedias donde la conductividad es iónica a independiente de P_{O_2} y un dominio de bajas P_{O_2} donde la conductividad es debida a electrones.

En este gráfico de $\text{Log } \sigma_t$ en función de $\text{Log } P_{O_2}$, la temperatura es constante. Aumentos de T aumentan la conductividad total y disminuyen el dominio donde la conductividad es independiente de P_{O_2} (Fig.4).

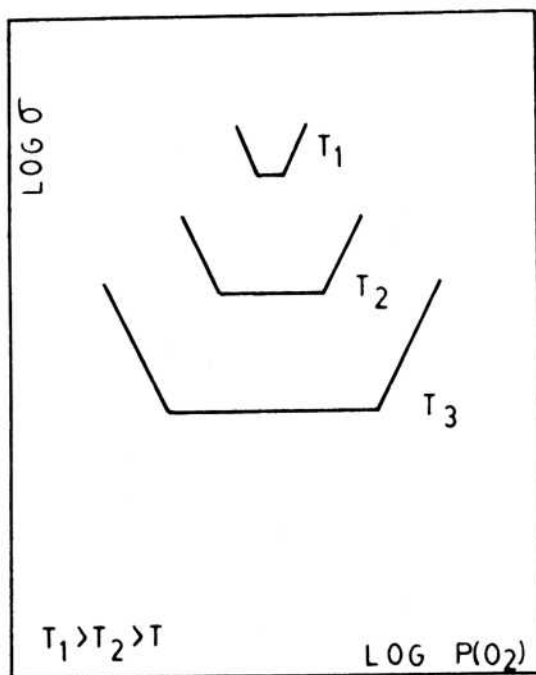


Figura 4: Conductividad total en función de P_{O_2} para diferentes temperaturas.

El valor de P_{O_2} designado como $P_{0,5}$ es el que corresponde a $\sigma_e = \sigma_i$, y $P_{0,5}^+$ a $\sigma_h = \sigma_i$, respectivamente.

Se define el número de transporte de cada portador como la relación entre su conductividad y la conductividad total

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_t} \quad t_{e'} = \frac{\sigma_{e'}}{\sigma_t} \quad t_h = \frac{\sigma_h}{\sigma_t} \quad (23)$$

Un buen electrolito sólido deberá tener conductividad predominantemente iónica en el rango más amplio posible de P_{O_2} y T . A fin de poder determinar en qué rango de P_{O_2} y T un electrolito sólido exhibe conductividad iónica, y poder además comparar distintos electrolitos, se define el dominio electrolítico como aquel donde el número de transporte iónico es mayor de 0,99.

R. Patterson ha propuesto el uso del diagrama $\log P_{O_2}$ vs. $1/T$ para representar la región donde t_i es mayor o igual a 0,99 [63]. La Fig.5 muestra el dominio electrolítico para $ZrO_2 \cdot 15\%molCaO$ y $ThO_2 \cdot 15\%molY_2O_3$ estimados por Patterson [64].

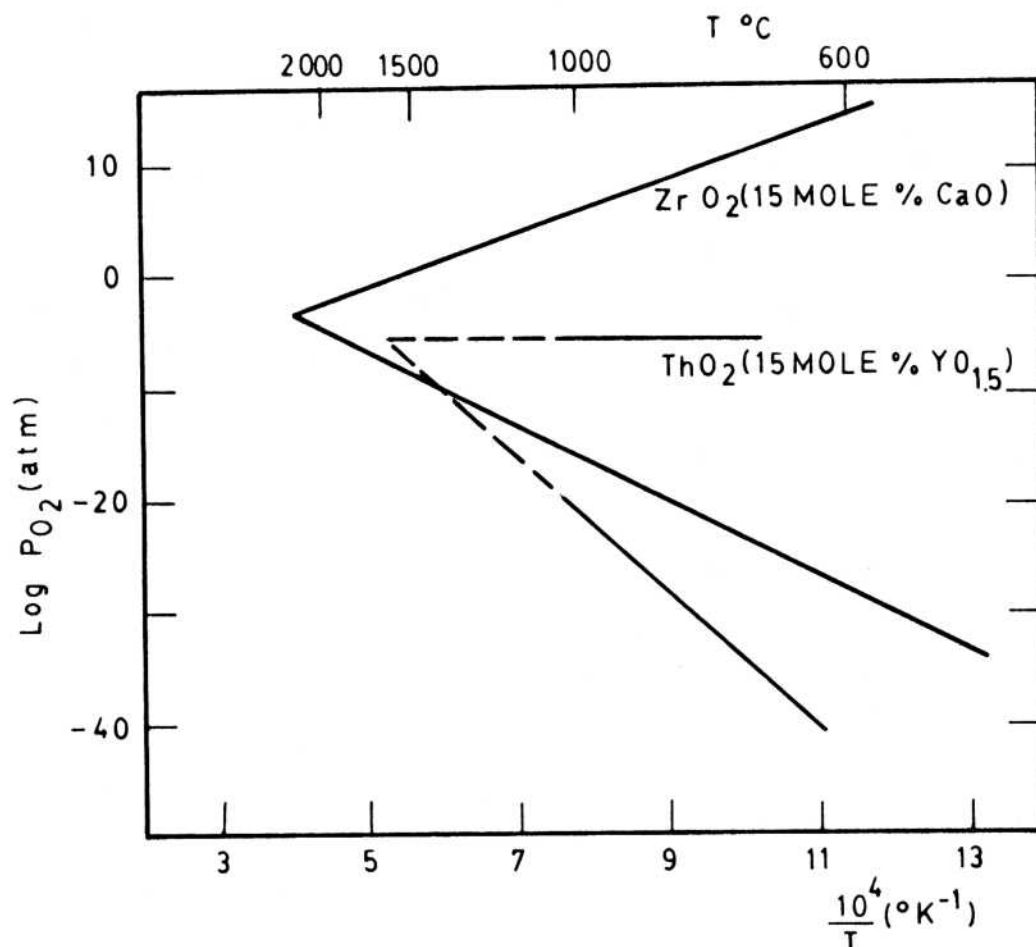


Figura 5: Dominios electrolíticos para $ZrO_2 \cdot 15\%molCaO$ y $ThO_2 \cdot 15\%molY_2O_3$, estimados por Patterson [64].

Un sensor de oxígeno deberá trabajar en el rango iónico del electrolítico y como puede observarse en la Fig.5, la

toria no puede utilizarse con atmósferas cuyas presiones parciales de oxígeno sean mayores de 10^{-6} atm., ya que a estas presiones la conductividad por agujeros es mayor de 1%. A su vez, la circonia no puede ser utilizada con atmósferas muy reductoras (menores de 10^{-22} atm. a 1000°C) donde la conductividad por electrones es mayor de 1%.

Considerando que la movilidad electrónica es de 100 a 1000 veces mayor que la movilidad iónica [65,66] las impurezas tendrán un efecto importante sobre la conductividad electrónica. Impurezas cuyo estado de valencia cambie al variar P_{O_2} (p.ej. hierro y manganeso) son indeseables ya que al cambiar su valencia pueden donar o aceptar electrones. Se ha estimado [59] que 60 ppm molar de una impureza donante de electrones introduce 1% de conductividad electrónica en un electrolito que tenga una concentración de vacancias del 3% molar.

Por consiguiente, la exacta localización del dominio iónico dependerá no solo de la composición del electrolito, sino también de su pureza [59,67]. El color de un electrolito sólido es a menudo un buen indicativo de su pureza. Así, los buenos electrolitos son generalmente blancos o levemente coloreados (amarillentos); por el contrario, electrolitos de coloración amarillenta fuerte o marrón oscuro, presentan en general alta conductividad electrónica.

1.5.2. Reacción de electrodo

Un sensor de oxígeno está constituido (ver 1.4) por un óxido electrolito sólido que separa dos compartimientos 1 y 2 de presiones parciales de oxígeno P'_{O_2} y P''_{O_2} . Las paredes en contacto con ambas atmósferas están parcialmente metalizadas y constituyen los electrodos.

En cada electrodo tiene lugar la reacción:



Considerando al electrolito como un conductor iónico perfecto, la diferencia de potencial entre los dos electrodos esta dada por:

$$E = (RT/4F) \cdot \ln P'_{O_2} / P''_{O_2} \quad (25)$$

donde P'_{O_2} y P''_{O_2} son las presiones parciales de oxígeno en el recinto 1 y 2 respectivamente.

El lugar físico donde la reacción (23) tiene lugar es el triple contacto gas-metal-electrolito. P. Fabry [68] representa este lugar físico como un microsistema (Fig.6) localizado en la vecindad de este triple contacto. Este microsistema intercambia iones O^{2-} con el electrolito, electrones con el metal y O_2 con el gas. El tiempo de respuesta

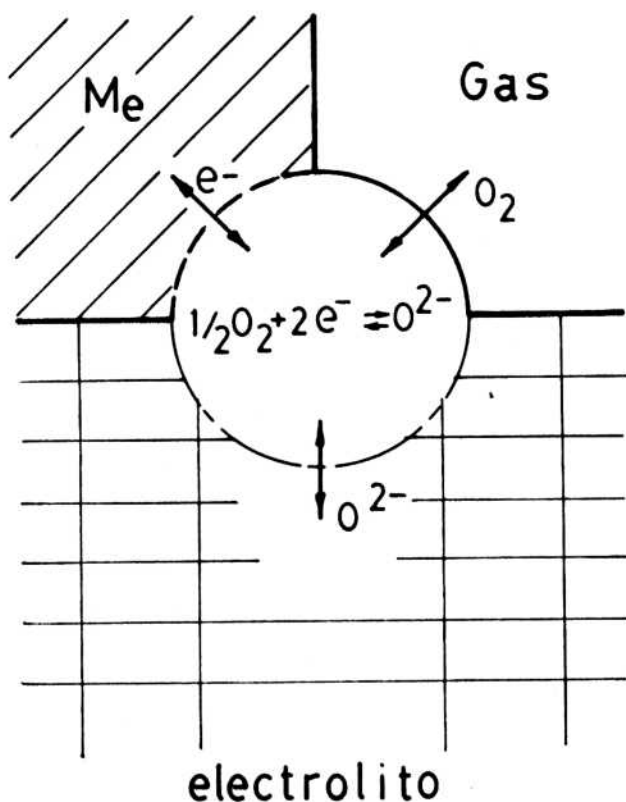


Figura 6: Microsistema para un electrodo de oxígeno [68].

del sensor depende de la facilidad con que cada uno de estos intercambios se realicen y por consiguiente del tiempo en que el microsistema llegue al equilibrio con el metal, el electrolito y el gas. El intercambio de electrones y de iones es considerado no ser procesos limitantes [69-72], por el contrario, el intercambio de O_2 con la atmósfera puede ser un proceso lento y por ello dificultar el equilibrio entre el gas y el microsistema.

Mezclas de baja capacidad buffer (ver apéndice I) dificultan este intercambio y aumentan el tiempo de respuesta del sensor [4,5]. Por el contrario, el aumento de temperatura y del flujo con que el gas arriba al electrodo, mejoran el tiempo de respuesta.

1.5.3. Influencia de la conductividad electrónica

Ningún electrolito sólido es un conductor iónico perfecto, sino que también exhibe conductividad electrónica (ver 1.5.1).

La presencia de conductividad electrónica limita el rango de medición de los sensores de oxígeno. Teniendo en cuenta los errores que la conductividad electrónica induce en la medición de las P_{O_2} , tres efectos [7,34] deben ser considerados:

Corto-circuito parcial de la celda

El circuito equivalente de una celda con conductividad electrónica está representado en la Fig.7. La celda ideal está cortocircuitada con una resistencia R_e , que representa la resistencia electrónica de la celda; R_i es la resistencia iónica del electrolito y E es la tensión ideal (que obedece a la Ley de Nernst).

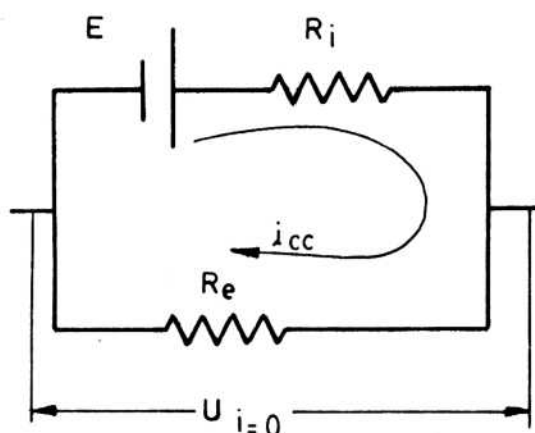


Figura 7: Circuito eléctrico equivalente de una celda electroquímica.

La resistencia R_e causa una corriente de cortocircuito en la celda i_{cc} :

$$U_{i=0} = E - i_{cc} \cdot R_e = E - \frac{E}{R_e + R_i} \cdot R_e = E - t_e \cdot E \quad (26)$$

$$E - U_{i=0} = t_e \cdot E \quad (27)$$

donde $U_{i=0}$ es la tensión de la celda a circuito abierto, la cual está disminuida con respecto al valor ideal en la cantidad $t_e \cdot E$.

Contaminación de la atmósfera a analizar

Este cortocircuito de resistencia R_e provoca la transferencia de oxígeno del recinto de mayor P_{O_2} , al recinto de menor P_{O_2} .

Esta transferencia de oxígeno ha sido denominada semipermeabilidad electroquímica [73] y puede causar un error apreciable en la medida de la P_{O_2} , aún cuando el electrolito esté operando dentro del dominio electrolítico [5]. Este flujo de semipermeabilidad es directamente proporcional a la conductividad electrónica del electrolito y a la tensión de la celda [7].

En general los sensores de oxígeno utilizan como atmósfera de referencia aire a presión atmosférica (alta capacidad buffer) y el efecto del flujo de semipermeabilidad sobre su P_{O_2} es despreciable. Por el contrario, cuando se desea analizar un gas de baja capacidad buffer, el flujo de semipermeabilidad puede modificar la P_{O_2} a medir, y el sensor por lo tanto medirá una P_{O_2} mayor a la que inicialmente tenía el gas.

Polarización del electrodo de medición

El otro efecto que produce el flujo de semipermeabilidad electroquímica, es la alteración del equilibrio entre el microsistema y la atmósfera que lo rodea [74].

La Fig. 8 muestra el microsistema donde se ha considerado que existe un flujo local de semipermeabilidad J .

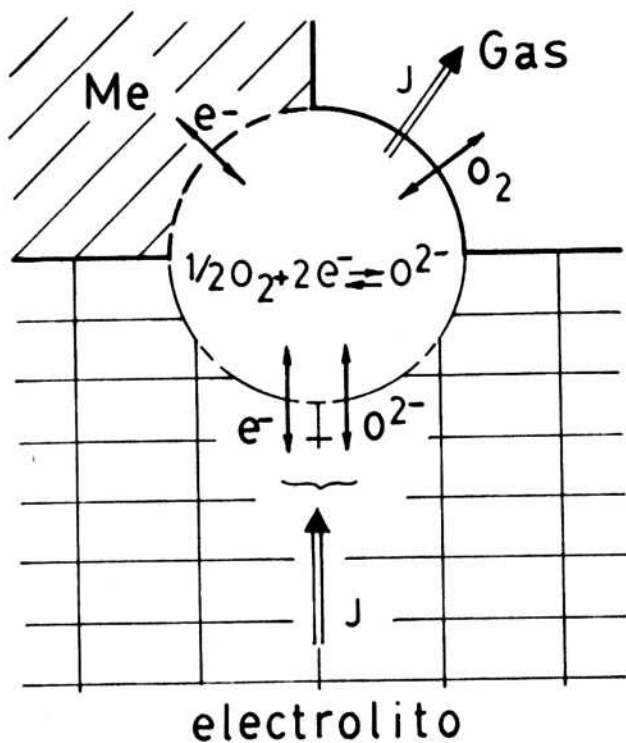


Figura 8: Microsistema, cuando existe semipermeabilidad electroquímica.

La existencia de este flujo J implica un gradiente de potencial químico de oxígeno. Si el intercambio de oxígeno entre el microsistema y la atmósfera es lento, la impedancia al transporte aumenta en esa zona, y el gradiente de potencial químico entre ambas partes puede no ser despreciable, lo que provocará que las P_{O_2} del microsistema y la atmósfera sean diferentes. Así, el ²sensor medirá la P_{O_2} del microsistema que es distinta a la de la atmósfera. En este caso se dice que el electrodo está "polarizado". Este efecto de polarización de electrodo puede ser considerable e inducir errores en la medición de P_{O_2} aún cuando el flujo de semipermeabilidad no haya modificado la P_{O_2} del gas a ser analizado. Por ejemplo, ha sido observado [60] que usando sensores de circonia con referencia de aire, a 877°C, el flujo de semipermeabilidad puede inducir cambios mayores que 1 ppm en el gas a analizar. A temperaturas comprendidas entre 627°C y 777°C este flujo no produce contaminación mayor que 0,1 ppm., sin embargo, altera significativamente el equilibrio entre el microsistema y el gas a analizar.

Otro aspecto que debe ser analizado, es que al existir conductividad electrónica, la reacción de electrodo puede tener lugar con los electrones del electrolito y por lo tanto existirá flujo de semipermeabilidad aún cuando la circonia no esté metalizada.

Como consecuencia de los tres efectos antes mencionados la ley de Nernst modificada se puede expresar de la siguiente forma:

$$E = (1 - \bar{t}_e)(RT/4F) \ln \frac{B(P + \Delta P)}{B_{ref}(P_{ref} + \Delta P_{ref})} \quad (28)$$

donde $\bar{t}_e$ es el número de transporte electrónico promedio del electrolito, ΔP , ΔP_{ref} son las variaciones de las P_{O_2} debido

al efecto de contaminación y β , β_{ref} son los coeficientes que expresan la polarización de los electrodos.

La referencia de un sensor de oxígeno se elije de tal forma que $\beta_{ref} = 1$ y $\Delta P_{ref} = 0$ (p.ej. aire a presión atmosférica), por lo tanto (28) queda expresada:

$$E = (1 - \bar{t}_e)(RT/3F) \ln \frac{\beta(P + \Delta P)}{P_{ref}} \quad (29)$$

1.5.4. Diferentes tipos de sensores de oxígeno

Los sensores de oxígeno convencionales se construyen utilizando un tubo de circonia estabilizada (con calcio o con ytrio) cerrado en un extremo. La Fig. 9 muestra uno de estos sensores. Las superficies exterior e interior del tubo están metalizadas y constituyen los electrodos de referencia y medición, respectivamente. El exterior del tubo se encuentra en contacto con la atmósfera, la cual hace de P_{O_2} de referencia. La temperatura es medida por medio de una termocupla (envainada en un bifilar de alúmina) que apoya sobre el electrodo de medición. El gas a analizar es guiado hasta el electrodo por medio de un capilar de alúmina. Un horno eléctrico (controlado por un regulador electrónico de temperatura), mantiene la temperatura de operación del sensor (entre 600 y 1000°C) en $\pm 1^\circ\text{C}$. El horno eléctrico induce ruido en el sensor; a fin de disminuir este efecto es necesario colocar un blindaje entre el horno y sensor. El mismo puede ser realizado, utilizando un tubo de alúmina platinizado en su exterior y conectado a tierra. El cabezal del sensor puede ser realizado en acero inoxidable o en vidrio [34].

La Fig. 10 muestra una celda de medición del mismo tipo que el de la Fig. 9, sólo que se ha utilizado una punta cónica de circonia [7,34,60] a fin de prevenir la polarización

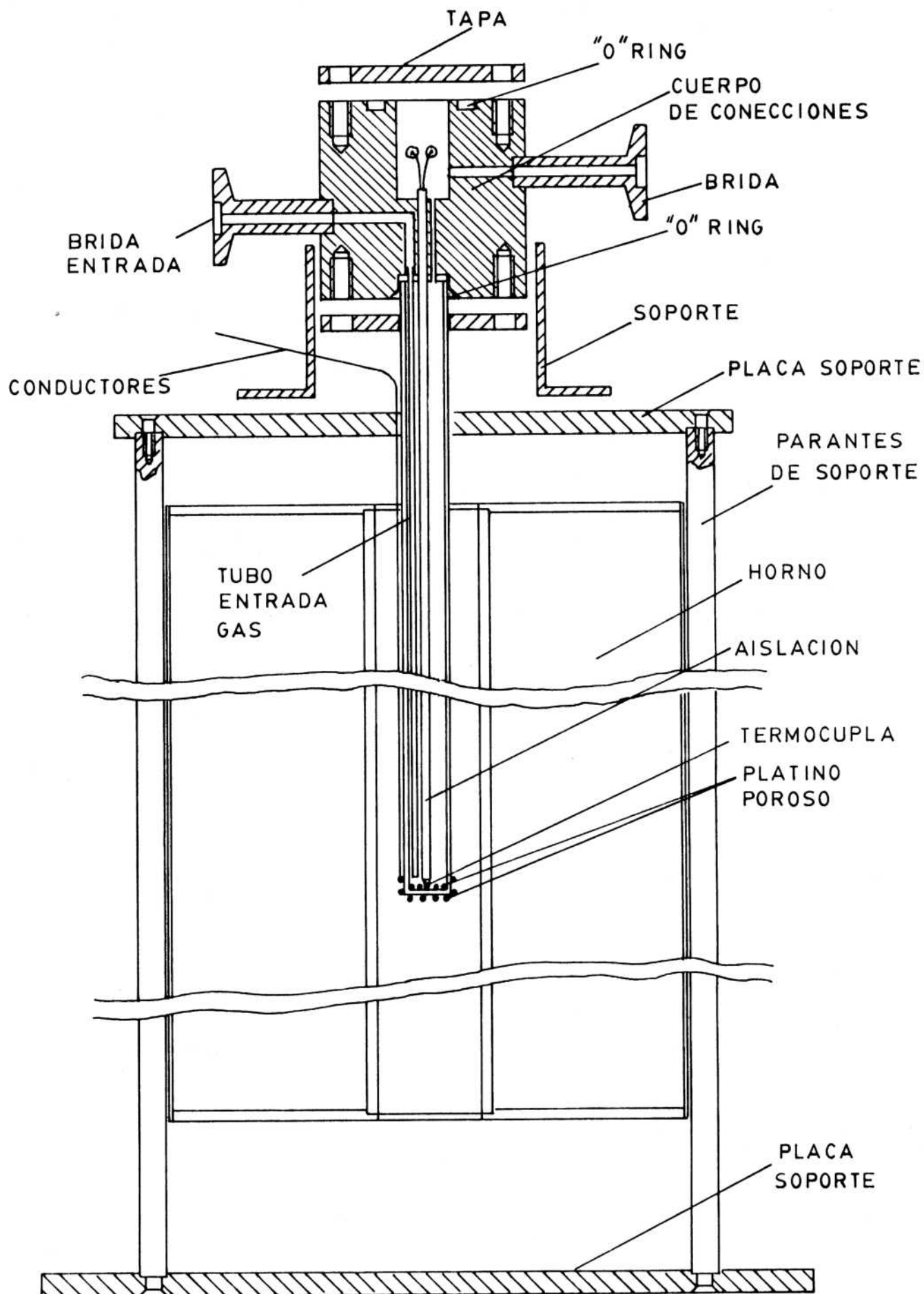


Figura 9: Sensor convencional de oxígeno.

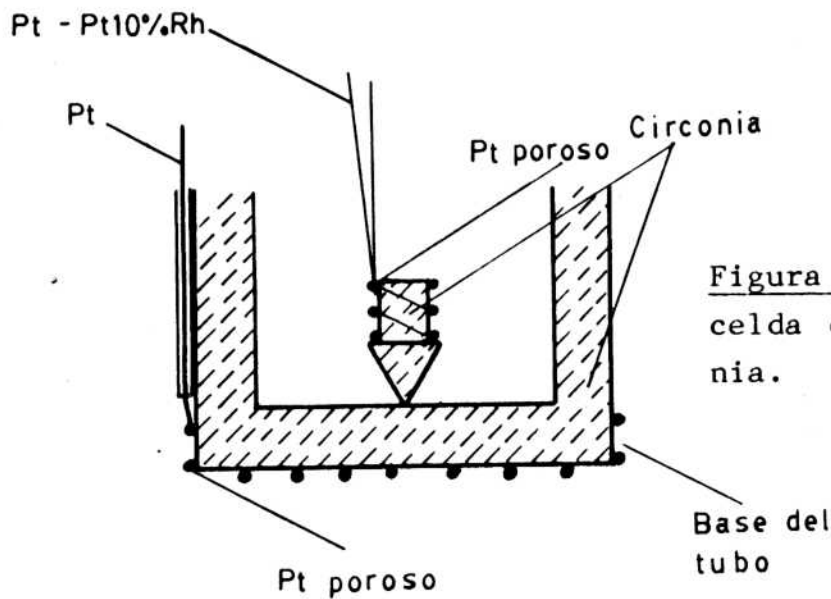


Figura 10: Esquema de una celda con punta de circonia.

del electrodo. Esta punta de circonia es de la misma composición del tubo y apoya sobre el interior del mismo.

El extremo superior de esta punta se halla platinizado y constituye el electrodo de medición. El pequeño flujo de oxígeno que pasa por la superficie de contacto, es disipado antes de arriar al electrodo y por lo tanto evita la polarización del mismo. Esta punta de circonia permite disminuir el error en la medición de P_{O_2} en el rango de altas temperaturas [60] y bajas P_{O_2} [39].

La Fig. 11 muestra un mini-sensor de circonia [75]. Este minisensor tiene 12 mm de largo por 2mm de diámetro. La forma de este mini-sensor es la de un pequeño tubo cerrado en un extremo. En el interior del mismo se halla una mezcla Pd/PdO (u otras mezclas metal/óxido) que constituye la referencia de P_{O_2} . La parte superior se sella utilizando un

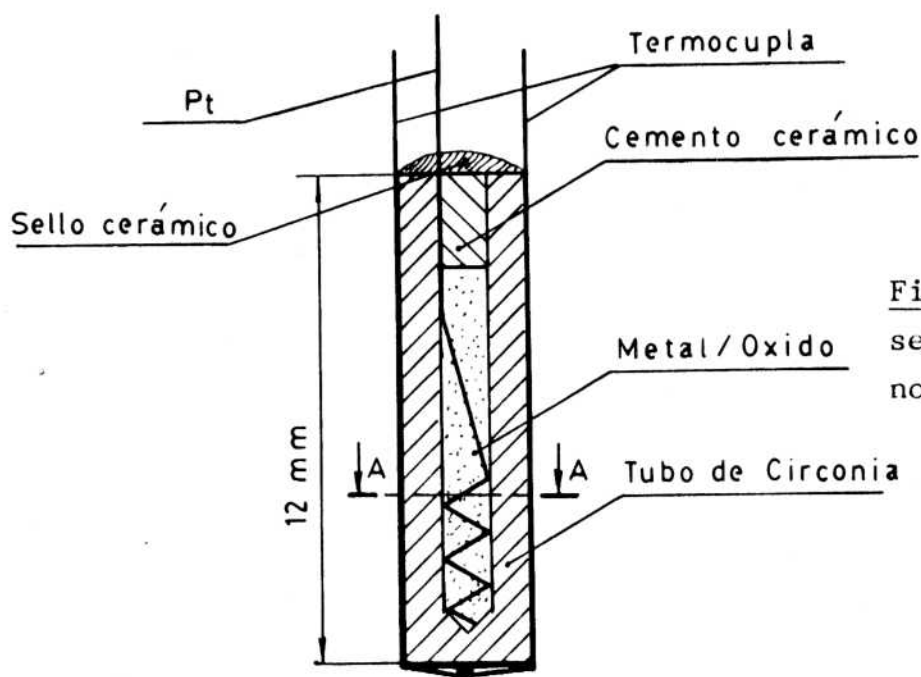
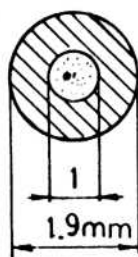


Figura 11: Mini sensor de oxígeno.



Sección A-A

pequeño tapón de circonia y un cemento cerámico [75] que es poco conductor y tiene el mismo coeficiente de dilatación de la circonia. El exterior se halla metalizado y constituye el electrodo de medición. La tensión de la celda se mide entre un alambre de Pt que sale del interior del tubito y el conductor de Pt de la termocupla que se halla fijada en el exterior. La ventaja de este minisensor sobre el sensor convencional es que debido a sus pequeñas dimensiones permite realizar medidas "in-situ" y tiene además muy buena resistencia a los choques térmicos. La referencia metal/óxido puede ser elegida de tal manera de disminuir la tensión del sensor y de esa forma reducir el flujo de semipermeabilidad. Sin embargo este minisensor no es apto para realizar mediciones precisas, debido a que las referencias metal/óxido no son muy estables.

1.6. Bomba electroquímica de oxígeno

Según se vio en 1.4, la propiedad que tiene un óxido electrolito sólido de conducir iones de oxígeno, puede ser utilizada para transferir oxígeno gaseoso entre dos compartimientos.

En particular entre las distintas aplicaciones que tiene la bomba electroquímica de oxígeno (ver 1.4), el interés de este trabajo fue la generación de atmósferas de oxígeno de uso en laboratorio.

Un dispositivo para tal fin puede verse esquematizado en la figura 12.

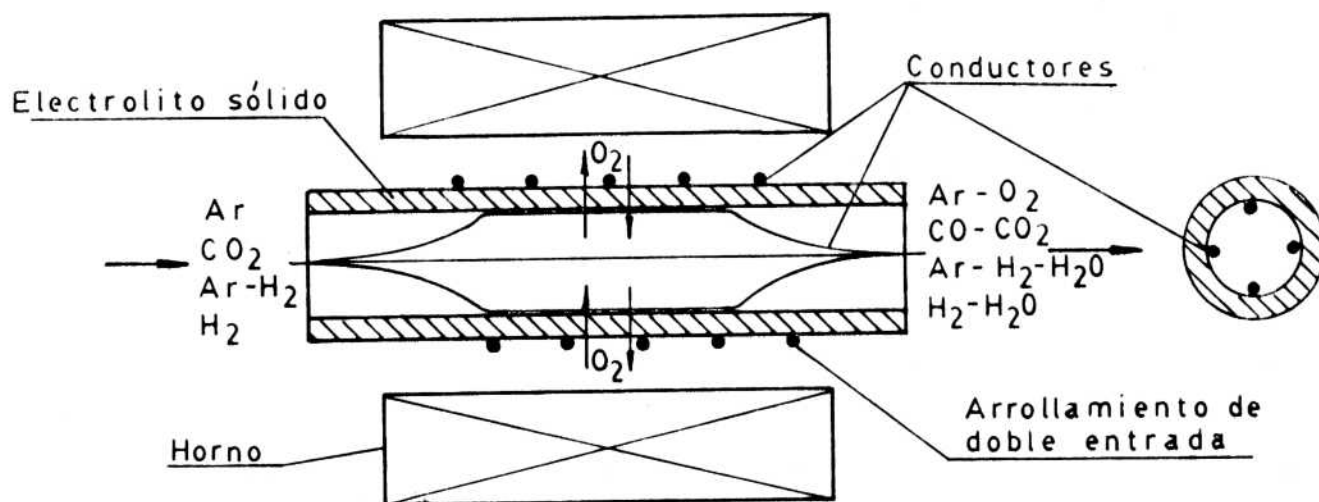


Figura 12: Bomba electroquímica de oxígeno.

Por el interior de un tubo de circonia se hace circular el gas cuya concentración de oxígeno se desea modificar. Las superficies interior y exterior del tubo se hallan platinizadas y constituyen los electrodos. El electrodo exterior está expuesto al aire. Los conductores de corriente son alambres

de Pt que se adhieren a los electrodos por medio de pintura de platino. Un horno de resistencia eléctrica, controlado por un regulador electrónico de temperatura mantiene la temperatura de operación del tubo (en la región de los electrodos) entre los 600°C y 850°C. Los extremos del tubo se encuentran unidos por medio de o'rings a piezas de acero inoxidable que los acoplan con el circuito gaseoso (ver Fig.15). Si los únicos portadores de corriente son los iones O^{2-} , la relación entre el flujo de oxígeno transferido y la corriente aplicada está dada por la expresión (13):

$$Q = I/4F \text{ (moles de } O_2 \text{ por segundo)}$$

I está dado en amperes y F es la constante de Faraday.

En caso de existir también conductividad electrónica, la relación (13), puede ser expresada como:

$$Q = \tau \cdot I/4F \tag{30}$$

el coeficiente τ , es llamado rendimiento de electrólisis. En los electrolitos sólidos a base de circonia, τ es prácticamente 1. Sin embargo, como se verá en este parágrafo, el coeficiente τ puede ser menor que 1 cuando la corriente impuesta a la bomba es mayor que la necesaria para reducir todas las especies gaseosas que arriban al electrodo.

La corriente aplicada a la bomba puede ser controlada (con buenas fuentes de corriente es posible tener una estabilidad de $1/10^4$) y variada entre algunos micro-amperes y varios amperes; por lo tanto de acuerdo a la expresión (13) el flujo de oxígeno inyectado o extraído de la atmósfera gaseosa que circula por el interior del tubo, puede ser variado en seis órdenes de magnitud. Esto implica, por ejemplo para el caso de una mezcla del tipo Ar- O_2 , poder cambiar la relación O_2 /Ar en al menos seis órdenes de magnitud. Este rango de control de la relación O_2 /Ar es imposible lograrlo con los sistemas tradicionales (ver 1.3.).

A fin de comprender cuales son las posibilidades que tiene una bomba electroquímica de bombear no solo oxígeno libre, sino también bombear oxígeno ligado a moléculas tales como CO_2 , H_2O , y además entender cuales son sus límites de operabilidad, se discutirá la característica tensión-corriente de un electrodo de oxígeno. La característica tensión-corriente de un electrodo de oxígeno fue estudiada por primera vez por M. Kleitz [3], utilizando para ello un electrodo puntual, realizado apoyando una punta de platino sobre el fondo de un tubo de circonia. El extremo exterior del tubo en contacto con la atmósfera estaba platinado y constituía el electrodo de referencia. La fig.13 muestra la característica tensión-corriente de dicho electrodo [2,6,7]. El gas circulante es un gas inerte (por ejemplo Ar) que contiene como impurezas, pequeñas trazas de oxígeno, dióxido de carbono y

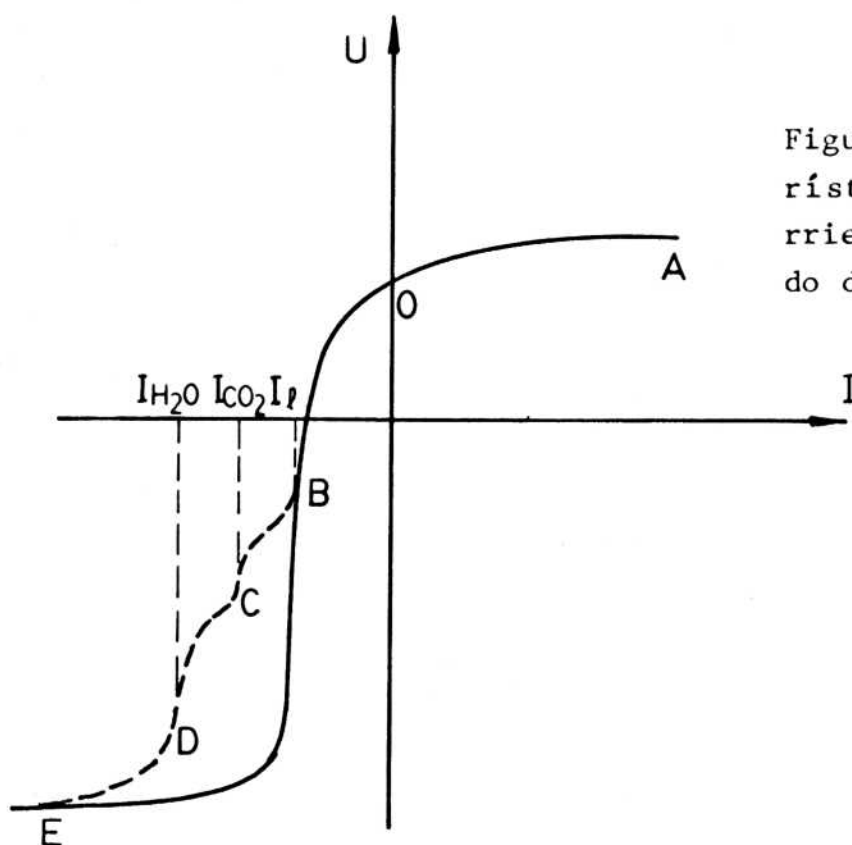
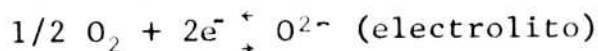


Figura 13: Característica tensión-corriente de un electrodo de oxígeno.

vapor de agua. Sobre el eje x está representada la corriente aplicada, que es positiva cuando se inyecta oxígeno al gas y negativa cuando se lo extrae. En el eje y está representada la tensión del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia.

La curva llena representa la característica de electrodo cuando las solas impurezas que contiene el gas son trazas de oxígeno. La curva discontinua representa la característica de electrodo cuando además de oxígeno existen trazas de dióxido de carbono y vapor de agua. El punto 0 obtenido a corriente nula representa la tensión a circuito abierto, e indica por lo tanto la P_{O_2} de oxígeno del gas circulante. En el tramo AB de la curva, el oxígeno que arriba al electrodo es reducido de acuerdo a la reacción:



En este tramo el rendimiento de electrólisis es 1 y por lo tanto, (ver 1.8) la P_{O_2} verifica una relación lineal con la corriente aplicada (a flujo de gas constante).

El valor de la corriente, denominado I_1 , representa la corriente necesaria para reducir todas las trazas de oxígeno que arriban al electrodo. Si se aplica una corriente mayor (tramo BE), al no existir especies gaseosas para reducir, se produce la inyección de electrones al electrolito de acuerdo a:

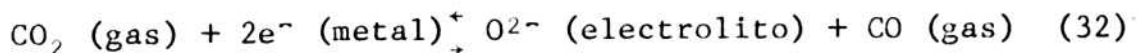


provocándose la reducción del mismo.

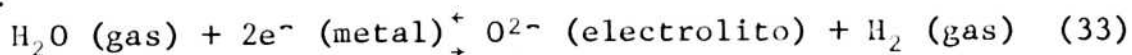
El valor de tensión que corresponde a esta corriente límite es del orden de -1500 mV, con respecto a un electrodo de referencia de aire. Esta reducción se manifiesta clara-

mente por el cambio de color del electrolito, el cual adquiere una coloración negra. La circonia reducida es sumamente frágil y cuando se trabaja con una bomba de oxígeno, habrá que evitar la reducción del electrolito, debido a la posibilidad de fracturar el tubo de circonia.

En el tramo BE (curva continua) el rendimiento de electrólisis es menor que 1. Si existen además de oxígeno, trazas de CO_2 y H_2O , estas también pueden ser reducidas. La parte BC de la curva discontinua corresponde a la reducción de las trazas de CO_2 , de acuerdo a la siguiente reacción:



y la parte CD a la reducción de las trazas de H_2O , de acuerdo a:



En el tramo AD, el rendimiento de electrólisis es 1. La reacción (32) muestra que con la bomba electroquímica es posible reducir electroquímicamente CO_2 y por lo tanto podrá ser utilizada para generar mezclas CO/CO_2 (utilizando como fuente gaseosa CO_2). La reacción (33) de igual modo muestra que es posible electroquímicamente reducir H_2O u oxidar H_2 . Si se oxida H_2 (utilizando como fuente gaseosa Ar-H_2 ó H_2 puro) se podrá entonces generar mezclas $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ de muy baja actividad de oxígeno.

1.7. Acoplamiento bomba-sensor

Como ya se vio en 1.4., la bomba electroquímica de oxígeno permite modificar el contenido de oxígeno de un dado gas y el sensor de oxígeno mide dicho contenido. Ahora veremos que el acoplamiento bomba-sensor da la posibilidad, a través de la prueba de la "Ley de Faraday", de verificar el correcto funcionamiento de la bomba y sensor, simultaneamente.

1.7.1. Sistema experimental

El sistema experimental utilizado para generar y medir P_{O_2} está representado esquemáticamente en la Fig.14. Dicho sistema consiste de una fuente gaseosa (C), un manómetro con válvula reductora de presión (M), una válvula de aguja para regular el flujo gaseoso (V), una bomba electroquímica de circonia (P), un sensor de oxígeno (G) y un flujímetro de precisión (F).

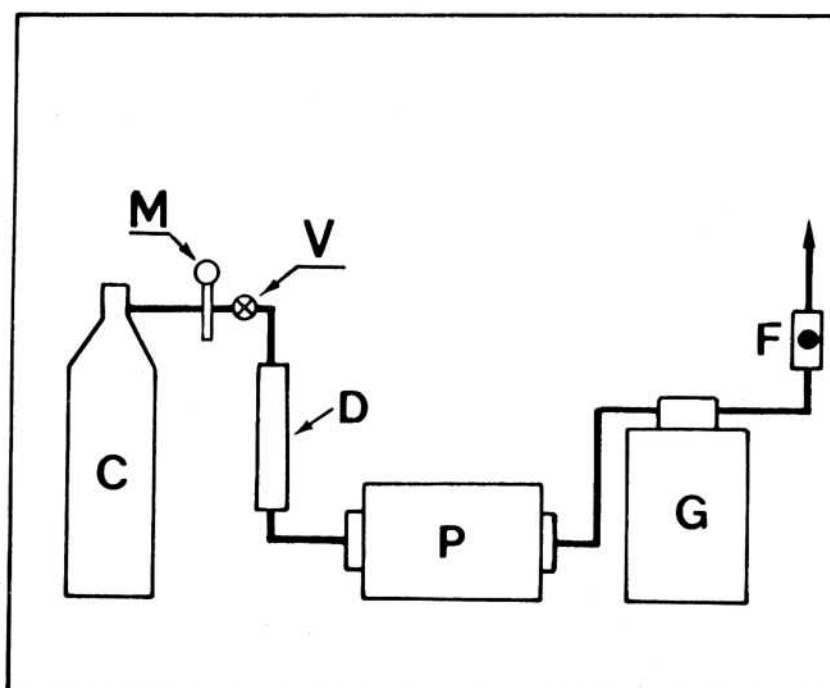


Figura 14: Esquema del sistema electroquímico de control y medición de P_{O_2} .

El interés en este sistema fue la preparación de mezclas gaseosas CO/CO_2 e H_2/H_2O . Estas mezclas gaseosas tienen alta capacidad buffer y por lo tanto no es necesario emplear

un sensor de oxígeno con punta de circonia. Se utilizó por lo tanto un sensor convencional con referencia de aire. La referencia de aire es conveniente ya que debido a su estabilidad permite realizar mediciones muy precisas.

El sensor fue realizado utilizando un tubo de circonia estabilizada con itria al 9% molar. Este tubo fue realizado en el laboratorio de electroquímica de sólidos del I.N.P.G. (Grenoble-Francia) por el proceso "slip casting". Los materiales de partida fueron óxidos de alta pureza, ZrO_2 (Merk) y Y_2O_3 (Pechiney), el sinterizado se realizó a $1800^\circ C$ durante 2 hs en aire. Para la realización de los electrodos fue utilizada pintura de platino Degussa 308 A. Esta pintura tiene componentes orgánicos que se volatilizan totalmente a la temperatura de operación del sensor. Conviene remarcar que no deben ser utilizadas pinturas que posean componentes que a alta temperatura dejen residuos cuya valencia cambie en el rango de P_{O_2} y temperaturas de funcionamiento del sensor (por ejemplo bismuto). Tampoco deben poseer aditivos que se vitrifiquen y aislen parcialmente al electrodo de la atmósfera gaseosa.

La temperatura fue medida por medio de una termocupla de Pt-Pt 10% Rh apoyada sobre el electrodo de medición (ver Fig. 9). Las temperaturas de operación del sensor estuvieron comprendidas entre los 600 y $1000^\circ C$.

El voltaje del sensor fue medido con un voltímetro de alta impedancia de entrada (Tacussel, modelo Aries 20000) y fue continuamente graficado. Por supuesto, si se utilizan voltímetros cuya impedancia de entrada no sea considerablemente mayor que la del sensor, el instrumento de medición produce un cortocircuito parcial de la celda. Es aconsejable utilizar voltímetros cuya impedancia de entrada sea mayor de 10^{12} ohms. La posición del sensor con respecto al horno fue ajustada para que la diferencia de temperatura entre los electrodos sea menor de $1^\circ C$. Diferencias de temperaturas entre los electrodos producen un voltaje espureo en la celda

(con idéntica atmósfera en ambos electrodos). Con aire en ambos electrodos este voltaje espureo fue menor de 0,2 mV.

La bomba de oxígeno fue realizada utilizando un tubo de circonia dopado con itria al 9% molar (provisto por la firma Zircoa de U.S.A.) de 25 cm de diámetro exterior y 50 cm de longitud. Los electrodos fueron realizados por deposición de pintura de platino vitrificable (Degussa M8005) en las superficies interior y exterior del tubo, sobre una longitud de 12 cm. La pintura utilizada posee aditivos que se vitrifican a alta temperatura e incrementan la adherencia del platino a la circonia. La superficie de los electrodos fue determinada a fin de que las densidades de corriente no sean superiores a 50 mA/cm². Valores mayores pueden provocar el desprendimiento de los electrodos. Como colectores de corriente se utilizaron alambres de platino de 0,5mm de diámetro adheridos a los electrodos por medio de la pintura de platino. Para el electrodo interior se utilizaron cuatro alambres adheridos al electrodo en sentido longitudinal y para el electrodo exterior dos alambres dispuestos en forma de hélice (ver Fig.12). De esta forma se evitó el calentamiento de los colectores de corriente, aumentando su cantidad y distribuyéndolos de la forma más homogénea posible.

El horno utilizado posee una zona homogénea de 5 cm y la temperatura de trabajo fue seleccionada en el rango 850-1000°C. Los detalles de diseño de la bomba electroquímica se muestran en la figura 15. Se utilizó una fuente de tensión (Lambda de 0-60 V y de 0-2,5 A) con una estabilidad de 10⁻⁴. Esta fuente de tensión fue aplicada a la bomba, colocando en serie una caja de resistencias variables, lográndose de esta forma intensidades de corrientes comprendidas entre los micro-amperes y los 2,5 A. La corriente fue medida con un amperímetro que posee una precisión del 0,5% (Tacussel MAL-U). El flujo gaseoso fue controlado por medio de un rotámetro y precisamente medido con un error del 1% utilizando para ello un flujímetro de columna de agua [76]. Las conexiones entre las distintas componentes del sistema fueron realizadas con tubos de acero inoxidable de 1/8" y en los sellos se utilizaron O'rings de Viton.

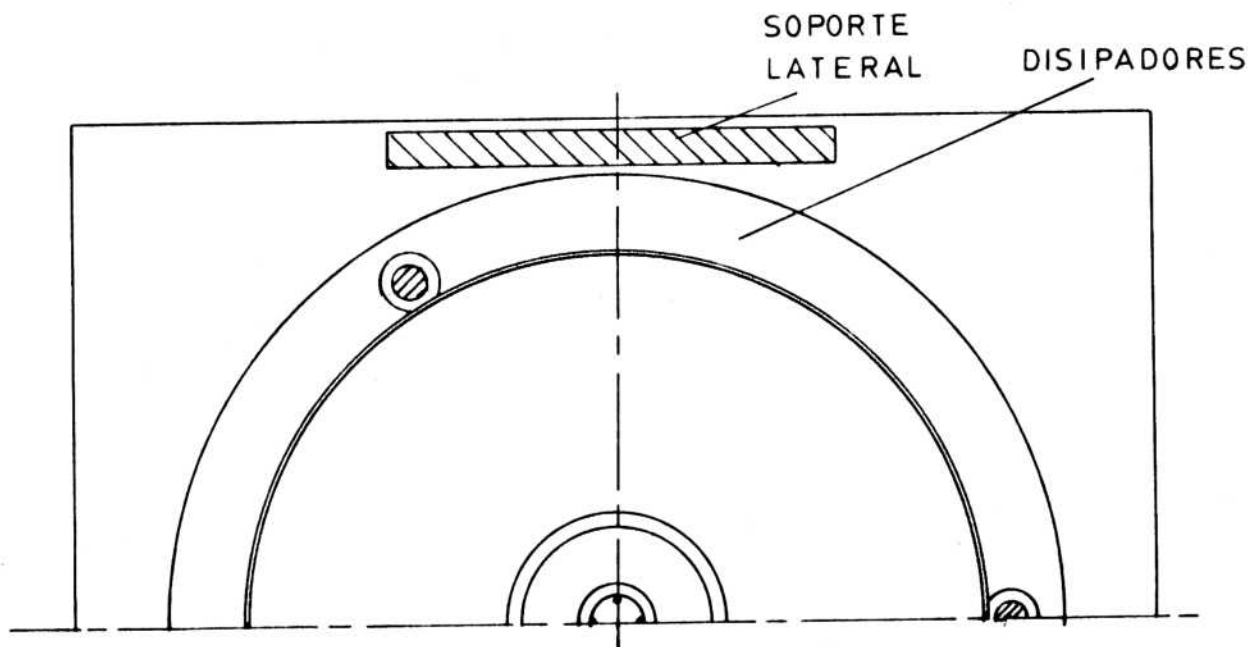
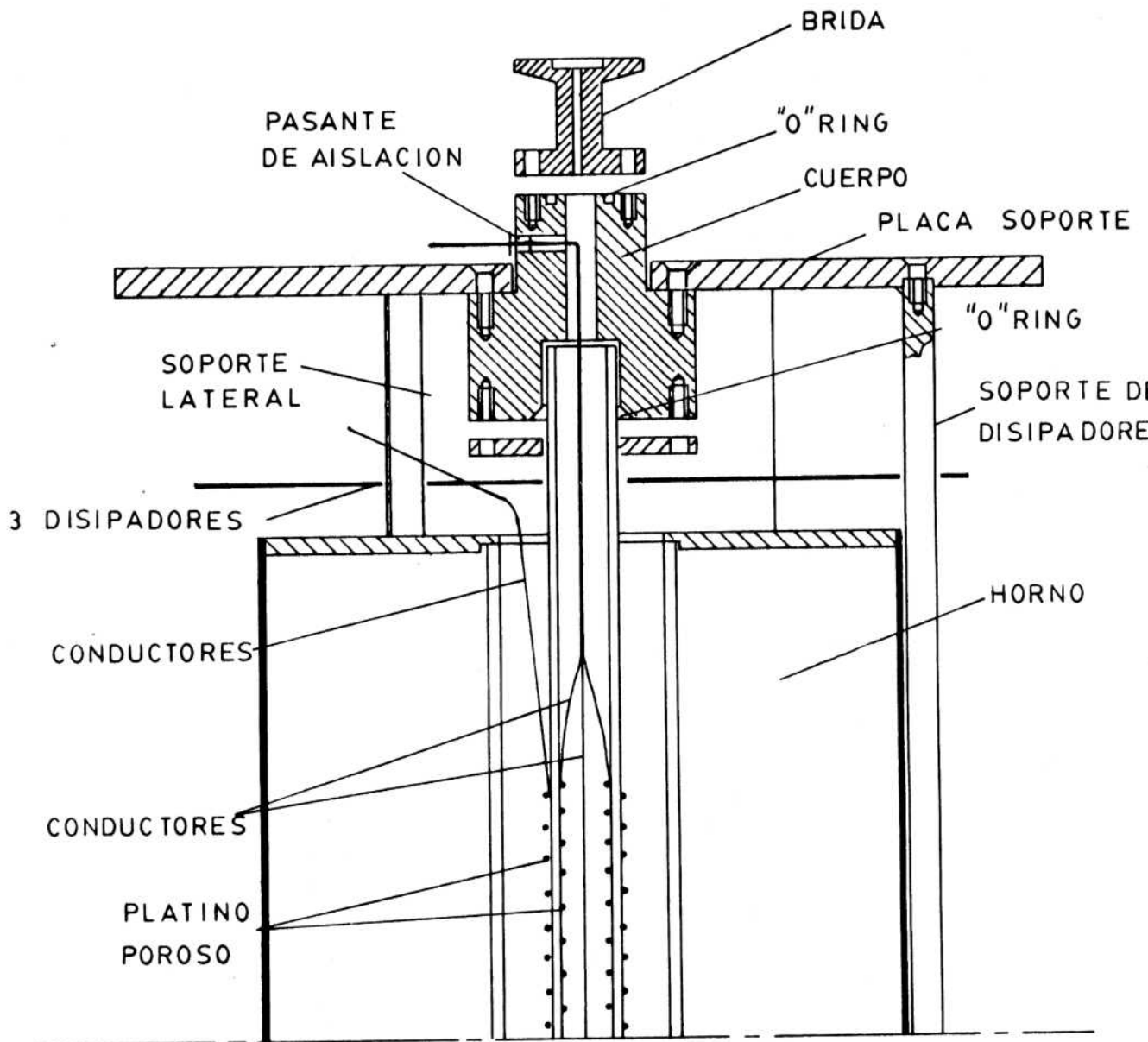


Figura 15: Detalles constructivos de la bomba electroquímica de oxígeno.

1.8. Control de P_{O_2} en mezclas inertes del tipo Ar- O_2

La relación entre la P_{O_2} generada por la bomba electroquímica y la corriente aplicada puede ser deducida en base a las consideraciones siguientes [6]. La P_{O_2} a la salida de la bomba puede ser expresada como:

$$P_{O_2} = \frac{N_{O_2}}{\sum_i N_i} \cdot P = \frac{d N_{O_2} / dt}{d (\sum_i N_i) / dt} \cdot P = \frac{\text{flujo de } O_2}{\text{flujo total}} \cdot P \quad (34)$$

donde N_i es el número total de moles.

El flujo total a la salida de la bomba electroquímica es la suma del flujo entrante a la bomba y del flujo de oxígeno bombeado electroquímicamente. Por lo tanto (34) puede ser expresada como:

$$P_{O_2} = \frac{\frac{C^0 \cdot D}{22,4} + \frac{I}{4F}}{\frac{D}{22,4} + \frac{I}{4F}} \cdot P \quad (35)$$

donde C^0 es la fracción molar de oxígeno del gas entrante, D su flujo en litros por hora (en condiciones normales de presión y temperatura), I la corriente aplicada en amperes y P la presión total en el interior de la bomba, en atmósferas.

Cuando la cantidad de oxígeno bombeada electroquímicamente es pequeña, el término $I/4F$ del denominador de la expresión (35) puede ser despreciado, quedando:

$$P_{O_2} = (C^0 + 0,209 \cdot I/D) \cdot P \quad \text{ó} \quad C - C^0 = 0,209 \cdot I/D \quad (36)$$

El sensor de oxígeno mide la P_{O_2} de acuerdo a la ley de Nernst:

$$E = 4,958 \times 10^{-5} \cdot T \cdot \log (P_{O_2} / 0,209 \cdot P) \quad (37)$$

La prueba de la ley de Faraday consiste en medir los valores de P_{O_2} con el sensor de oxígeno en función de la corriente I . Con este conjunto de datos se calcula el valor de la pendiente de la expresión (36), valor que se designa como "pendiente experimental". Esta "pendiente experimental" se la compara con la determinada a partir de una medida independiente: la del flujo gaseoso D . A esta pendiente se la llama "pendiente calculada".

Un resultado de tal experimento es mostrado en la figura 16. Como gas fue utilizado Ar puro (Air Liquide) con un flujo medido de 4,33 L/h y una temperatura del sensor de 612°C.

Los puntos experimentales están alineados con respecto a una recta con un coeficiente de correlación de 0,9998. El acuerdo entre la pendiente experimental (48,5 volúmenes por millón por miliamper) y la pendiente calculada (48,3 vpm/mA) verifica la precisión del sistema experimental. La P_{O_2} fue variada entre algunas partes por millón y 50 ppm, y como puede verse en la fig.16, todos los puntos están alineados verificando la ley

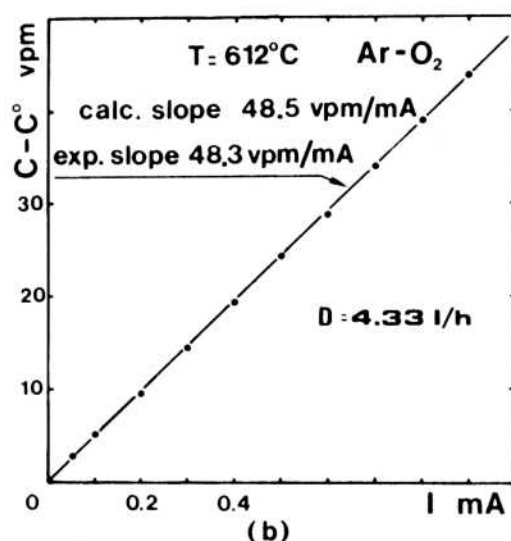


Figura 16: Verificación de la "Ley de Faraday" para una mezcla Ar-O₂.

de Faraday. Esta prueba fue realizada a fin de verificar el buen funcionamiento del conjunto bomba-sensor. Sin embargo es importante destacar que con este sistema es posible realizar mezclas Ar-O₂ con P_{O₂} de hasta 10⁻⁷ atm [6,7,34]. Como se vio en 1.5.3., la más importante perturbación en las medidas de P_{O₂} es debida a la existencia de una debil conductividad electrónica del electrolito. Esta conductividad provoca un flujo de semipermeabilidad que incrementa la P_{O₂} en la bomba y en el sensor de oxígeno y perturba el equilibrio entre el electrodo de medición y la atmósfera gaseosa. Como resultado de todos estos efectos, el valor de tensión medido por el sensor, es menor en valor absoluto al que correspondería a un comportamiento ideal. De esta forma las fuentes de error de la bomba y del sensor son aditivas, por lo tanto la prueba de la "Ley de Faraday" permite verificar el correcto funcionamiento de la bomba y el sensor simultaneamente.

Esta prueba permite también detectar un funcionamiento irregular del conjunto bomba-sensor producido por causas diferentes a la existencia de conductividad electrónica. Así por ejemplo, apartamientos del comportamiento ideal pueden ser causados por la existencia de pérdidas de oxígeno, gradiente de temperatura en los electrodos del sensor, contaminación de los electrodos, etc. Con esta prueba se pueden determinar los límites de temperatura y P_{O₂} donde existen desviaciones del comportamiento ideal debido a alta impedancia de la celda o reacciones laterales en algún lugar del circuito gaseoso.

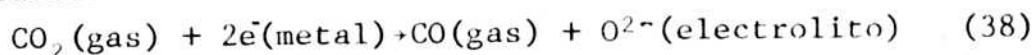
1.9. Control de la relación P_{CO_2}/P_{CO}

1.9.1. Consideraciones teóricas

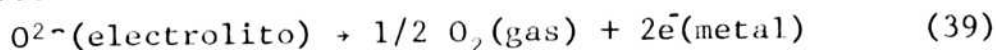
Se analizará la situación donde CO_2 puro es introducido a la bomba electroquímica. La bomba reduce CO_2 en CO y el sensor de oxígeno mide la P_{O_2} de equilibrio de la mezcla generada.

La reacción de electrodo en la bomba es:

en el cátodo



en el ánodo



Por lo tanto, la reacción total es:



Esta última expresión debe ser interpretada como la reducción de una molécula de CO_2 a CO en el interior de la bomba y la transferencia del átomo de oxígeno desde el interior de la bomba a la atmósfera exterior (con consumo de trabajo eléctrico).

De acuerdo a la ley de Faraday, el flujo de oxígeno de las moléculas de dióxido de carbono es proporcional a la corriente, de acuerdo a:

$$J = 1/2 (I/F) \quad (\text{moles de O por segundo}) \quad (41)$$

donde I está dado en amperes. El flujo de moléculas de anhídrido carbónico puede ser expresado como:

$$J' = D/V \quad (42)$$

donde D es el flujo de dióxido de carbono en litros por segundo (NTP), V es el volumen molar de un gas perfecto en litros y J' por lo tanto queda expresada en moles por segundo.

La relación oxígeno/carbón, $\eta(O/C)$, luego de la reducción, se calcula en base a las expresiones (41) y (42).

$$\eta(O/C) = \frac{P_{CO} + 2P_{CO_2} + 2P_{O_2}}{P_{CO} + P_{CO_2}} = \frac{2J' - J}{J'} = 2 - (V/2FD) \cdot I = 2 - kI \quad (43)$$

Por su parte, las presiones parciales P_{CO} , P_{CO_2} y P_{O_2} se calculan utilizando esta última expresión y las expresiones siguientes:

$$P_{CO} + P_{CO_2} + P_{O_2} = P \quad (44)$$

$$P_{CO_2}/P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2} = K_c(T) = \exp(-\Delta G^0(T)/RT) \quad (45)$$

P es la presión total, $K_c(T)$ y $\Delta G^0(T)$ son las constantes de equilibrio y el cambio de energía libre de la reacción:



Cuando se reduce CO_2 puro, la P_{O_2} puede ser despreciada en comparación con P_{CO_2} y P_{CO} , en estas condiciones se obtiene:

$$P_{O_2} = \frac{1}{K_c^2(T)} \cdot \left(\frac{1 - kI}{kI} \right)^2 \quad (47)$$

$$P_{CO} = k \cdot P \cdot I \quad (48)$$

$$P_{CO_2} = (1 - k \cdot I) \cdot P \quad (49)$$

Numéricamente:

$$P_{O_2} = \frac{1}{K_c^2(T)} \cdot (2,392 \cdot D/I - 1)^2 \quad (50)$$

$$P_{CO} = 0,418 \cdot P \cdot I/D \quad (51)$$

$$P_{CO_2} = P \cdot (1 - 0,418 \cdot I/D) \quad (52)$$

D es el flujo de CO_2 puro expresado en litros por hora, I la corriente en Amperes y P la presión total en atmósferas (NTP).

Como puede observarse el único parámetro desconocido de la expresión (50) es $K_c(T)$. D, como ya se vio, puede ser medido con buena precisión (con un error menor del 1%), por lo tanto $K_c(T)$ puede ser determinada de la pendiente de la recta obtenida usando como variables $1/I$ y $P_{O_2}^{1/2}$. Los detalles de tal determinación están descriptos en el capítulo 2. La expresión que se obtuvo para $\Delta G^0(T)$ es la siguiente:

$$\Delta G^0(T) = -283,328 + 0,08753 \cdot T \quad (\text{kJ/mol}) \quad (53)$$

con un error total (sistemático más estadístico) de 250 J/mol.

En este caso, la prueba de la ley de Faraday consiste (luego de determinar $\Delta G^0(T)$), en verificar la relación lineal entre P_{CO} e I [expresión (51)]. Con el sensor se mide P_{O_2} ; las presiones parciales P_{CO_2} y P_{CO} pueden ser calculadas en base a las ecuaciones siguientes:

$$K_c(T) = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (54)$$

$$P = P_{CO} + P_{CO_2} \quad (55)$$

La "pendiente" experimental se obtiene a partir del conjunto de datos $\{P_{CO}, I\}$; esta pendiente experimental se la compara con la obtenida a partir de la medición independiente del flujo de CO_2 .

Es importante destacar que la precisión lograda en la determinación de $\Delta G^0(T)$ permite calcular en forma muy precisa las presiones parciales P_{CO} y P_{CO_2} .

De no haber dispuesto de un valor de $\Delta G^0(T)$ confiable, la sensibilidad y precisión que tiene el sistema electroquímico para generar y medir P_{O_2} , no hubiera podido ser aprovechado en toda su potencialidad para calcular P_{O_2} a temperaturas diferentes de la del sensor (P.ej. a la temperatura de las muestras de U-O ó U-C_e-O en el sistema termogravimétrico).

En la derivación de las ecuaciones precedentes ha sido asumido que el rendimiento de electrólisis es 1. Kleitz [2], ha mostrado que la eficiencia de electrólisis es igual a 1, siempre y cuando no sea reducido el electrolito. La corriente límite a partir de la cual, todo el CO_2 es reducido a CO puede ser determinada a partir de la ecuación (51).

$$I_{CO_2} = 2,392 \cdot D/P \quad (\text{en amperes}) \quad (56)$$

Para un flujo de 1 l/h y una presión total de 1 atm., $I_{CO_2} = 2,392$ amp. Con corrientes mayores se produce la reducción del electrolito, la eficiencia de electrólisis no es 1 y el comportamiento no es el ideal.

Desde el punto de vista operativo, es aconsejable trabajar con corrientes no muy cercanas a este valor límite; en caso contrario, dado que al operar con CO_2 las corrientes son altas, variaciones de esta última pueden producir la reducción inmediata del electrolito.

En caso de existir oxígeno libre además de dióxido de carbono, las ecuaciones precedentes son válidas, solo que se debe reemplazar I por $I - I_0$, donde I_0 es la corriente que se necesita para bombear el contenido extra de oxígeno.

En caso de tener una premezcla CO-CO_2 , las presiones parciales también pueden ser calculadas, definiendo el flujo de moléculas de CO_2 , como

$$J' = \alpha D/V \quad (57)$$

y el flujo de moléculas de CO , como

$$J'' = (1-\alpha) \cdot D/V \quad (58)$$

donde α es la fracción molar de CO_2 en la premezcla CO-CO_2 .

La bomba también puede ser utilizada para oxidar CO_2 puro, o mezclas CO-CO_2 . En este caso, las presiones parciales, pueden ser calculadas con las ecuaciones (43), (44) y (45), solo que es necesario cambiar el signo de I .

1.9.2. Condiciones experimentales

A fin de determinar las condiciones de utilización de las mezclas CO-CO_2 , generadas y medidas por el sistema electroquímico, la fuente gaseosa empleada fue dióxido de carbono nominalmente puro (Air Liquide 'N45'). La composición por volumen especificada por los fabricantes fue la siguiente: $\text{CO}_2 > 99,995\%$, $\text{O}_2 < 5$ vpm, $\text{H}_2\text{O} < 10$ vpm, $\text{N}_2 < 30$ vpm, $\text{CO} < 5$ vpm e $\text{H}_2 < 0,1$ vpm. El gas fue secado haciéndolo pasar por una columna de compuesto deshidratante (Zeolite 4X).

En las consideraciones que siguen, se tomará la presión total igual a 1 atmósfera. Este valor constituye una buena aproximación, ya que variaciones de la presión atmosférica de 10 mm de mercurio provocan un error de P_{O_2} de solo 1,3% (estas variaciones son las normales para la zona de Grenoble-

Francia, lugar donde se realizaron las mediciones). En Bariloche-Argentina la presión atmosférica es sensiblemente menor (690 mm de valor medio) y variable, por lo tanto al calcular las P_{O_2} (capítulo 4), serán tenidas en cuenta.

El tiempo de respuesta del sensor, luego de una rápida modificación de la corriente aplicada a la bomba, depende de la relación P_{CO_2}/P_{CO} , del flujo gaseoso y de la temperatura. Con mezclas de alta capacidad buffer ($10^{-2} < P_{CO}/P_{CO_2} < 10^2$), el tiempo de respuesta es del orden de algunos minutos y está determinado por las características hidrodinámicas del circuito gaseoso. Con mezclas de baja capacidad buffer (relaciones P_{CO}/P_{CO_2} menores de 10^{-3} , ó mayores de 10^3), es del orden de una hora (para un flujo de 5 l/h y 900°C) y está determinado por la velocidad de llegar al equilibrio el micro-sistema con el gas. En condiciones de estado estacionario, con una corriente constante aplicada a la bomba, las variaciones erráticas del voltaje del sensor fueron del orden de 0,1 mV, lo que corresponde a un error relativo de 0,4% en la presión parcial de oxígeno.

1.9.3. Resultados

Como en el caso de una mezcla Ar- O_2 , la prueba de la ley de Faraday es un método confiable para verificar la reducción electroquímica de CO_2 . Para efectuar esta prueba, se ha seleccionado la relación lineal entre P_{CO} e I (ecuación 51). La presión parcial de monóxido fue determinada utilizando la ecuación (deducida en base a las expresiones 37, 44 y 45):

$$P_{CO} = [1 + 0,457 \cdot \exp \left(\frac{2FE - \Delta G^\circ(T)}{RT} \right)]^{-1} \quad (59)$$

donde E es la tensión del sensor, T la temperatura y $\Delta G^\circ(T)$ la variación de energía libre de la reacción (46).

Un ejemplo de tal verificación es mostrado en la Fig.17. El flujo gaseoso fue de 5,57 l/h y la temperatura del sensor de 900°C. La línea recta original no pasaba por el origen. Para corregir este efecto, fue graficado P_{CO} como función de $I - I_0$, donde I_0 corresponde a la pequeña corriente necesaria para la reducción de las trazas de oxígeno presente en el CO_2 (I_0 fue de 4,2 mA). Mediante esta representación gráfica y el uso de una escala múltiple es posible visualizar y verificar la linealidad entre P_{CO} e I sobre varias potencias de diez.

En el ejemplo presentado en la Fig.17 los puntos experimentales están alineados con respecto a una recta teórica con un coeficiente de correlación de 0,99997. Esto muestra claramente la sensibilidad y precisión de las mezclas $CO-CO_2$ generadas y medidas por el sistema electroquímico.

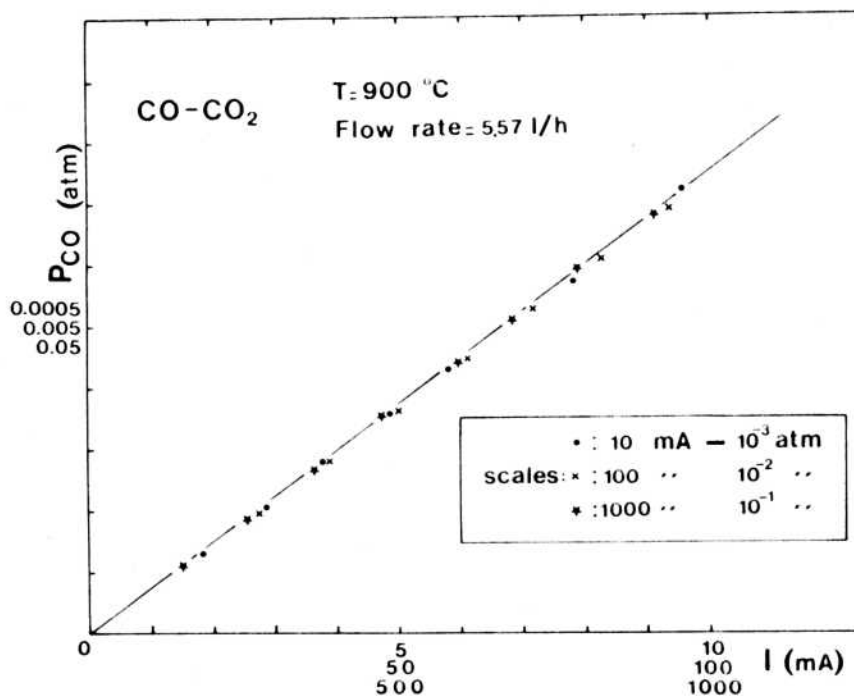


Figura 17: Verificación de la "ley de Faraday para la reducción de CO_2 puro.

La pendiente calculada usando el flujo medido, está de acuerdo con la pendiente experimental dentro del 1%. Como puede observarse en la Fig.17 la P_{CO} mínima generada por el sistema fue de aproximadamente 10^{-4} atm. La relación lineal entre P_{CO} e I no fue verificada para altos contenidos de CO. Esta limitación experimental fue también investigada como función del flujo de CO_2 (desde 0,94 a 5,57 l/h).

Como puede observarse en la Fig.18, la relación lineal fue buena para flujos relativamente altos, pero no para flujos bajos. Para un flujo de 0,94 l/h, una apreciable desviación aparece cuando la corriente se incrementa por encima del valor de 1,7 A (que corresponden contenidos de CO mayores de 78%).

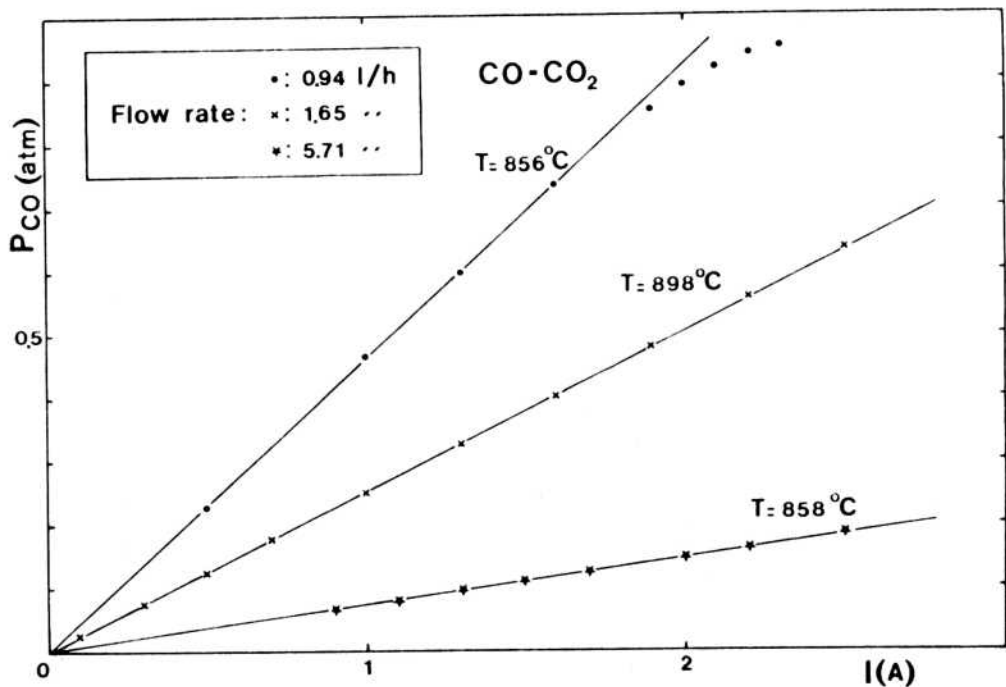


Figura 18: Variación del contenido de CO en función de la corriente aplicada a la bomba.

Esta desviación corresponde a una aparente disminución de la eficiencia de electrólisis. Un comportamiento similar fue observado cuando se deseó preparar mezclas con pequeñas cantidades de CO_2 , por oxidación electroquímica de CO . La desviación de la linealidad decrece cuando incrementa el flujo. Además, esta desviación decrece cuando se incrementa la temperatura de la bomba y del sensor. Este aparente decrecimiento de la eficiencia de electrólisis no puede ser explicado por la existencia de un flujo de semipermeabilidad electroquímica debido a la existencia de conductividad electrónica.

Si esto fuera cierto, al aumentar la temperatura, la desviación de la linealidad debería ser mayor. Los resultados obtenidos son consistentes con la deposición de carbón en mezclas de CO/CO_2 con altos contenidos de CO . Bajo estas condiciones, la reacción de Boudouard:



no puede ser despreciada. Esta reacción fue observada en varias investigaciones en las cuales se usaron celdas electroquímicas [28,33]. Las propiedades termodinámicas de esta reacción están reportadas en la literatura [28,77,78]. La reacción (60) es catalizada por platino. La aislación de los colectores de corriente de la bomba en la zona de alta temperatura es una solución que parcialmente limita esta perturbación. Tomando las precauciones debidas a fin de evitar este fenómeno, la presión parcial de oxígeno puede ser variada en un amplio rango. Un ejemplo de la variación de la presión parcial de oxígeno como función de la corriente que pasa a través de la bomba es mostrado en la Fig.19 (temperatura del sensor, 898°C ; flujo gaseoso, 1,65 l/h). La corriente fue modificada desde 5 mA (correspondiente a una $P_{\text{CO}} = 1,2 \times 10^{-3}$ atm y $P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-11}$ atm) a 2,5 A (correspondiente a una $P_{\text{CO}} = 0,635$ atm y $P_{\text{O}_2} = 2,65 \times 10^{-17}$ atm).

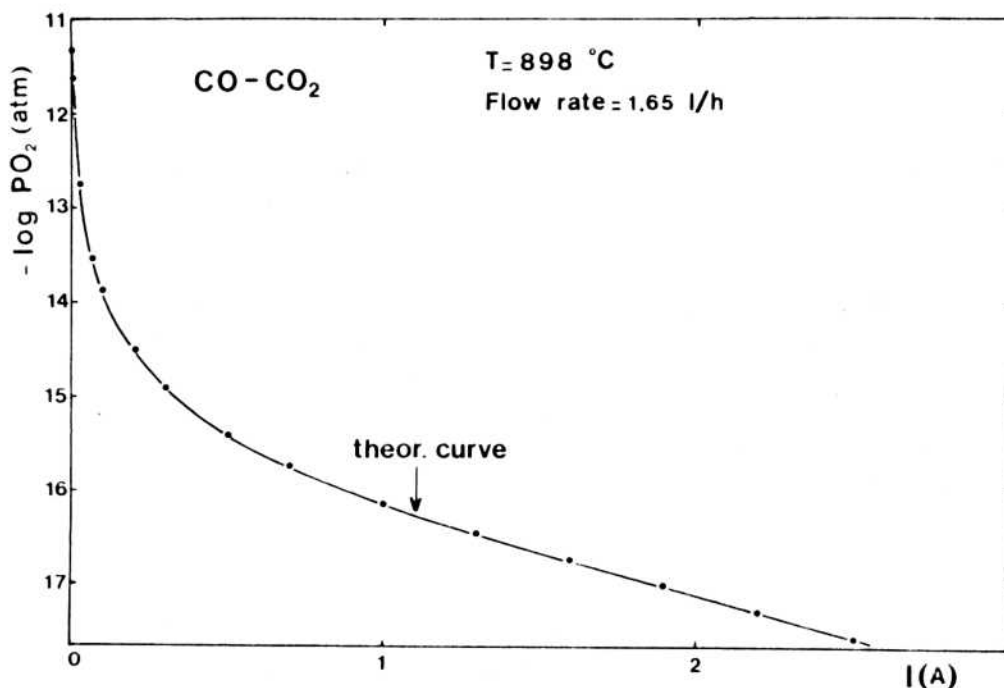


Figura 19: Variación de P_{O_2} en función de la corriente aplicada a la bomba.

1.10. Control de la relación P_{H_2O}/P_{H_2}

El control de la relación de las presiones parciales en mezclas H_2 - H_2O , por oxidación de H_2 en un gas circulante con una bomba electroquímica, ha sido propuesta por varios investigadores [2,14,79,80].

El uso de mezclas ternarias de Ar - H_2O - H_2 permite preparar mezclas con alta relación P_{H_2O}/P_{H_2} , evitando alcanzar el punto de rocío y de esta forma previniendo que se condense vapor de agua a lo largo del circuito gaseoso. El inconveniente de esta solución es la disminución de la capacidad buffer de la mezcla gaseosa y el consecuente incremento del tiempo de respuesta del sensor, de la sensibilidad a las pérdidas y, especialmente, del flujo de semipermeabilidad de oxígeno a través del electrolito.

El cálculo de las presiones parciales de equilibrio como función de la corriente eléctrica aplicada a la bomba, se realiza en forma similar al caso de las mezclas CO-CO₂. Cuando una mezcla Ar-H₂ (cuya fracción molar de H₂ es q) es introducida a la bomba, asumiendo que la cantidad de oxígeno es despreciable con respecto a la cantidad de H₂O y H₂, se tiene:

$$P_{H_2O} + P_{H_2} = q \cdot P \quad (61)$$

$$P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2} = K_h(T) \quad (62)$$

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} + P_{H_2O}} = \frac{V}{2FqD} = \frac{k}{q} \cdot I \quad (63)$$

Las presiones parciales calculadas son:

$$P_{O_2} = \frac{1}{K_h^2(T)} \cdot \left(\frac{kI}{q - kI} \right)^2 \quad (64)$$

$$P_{H_2O} = k \cdot P \cdot I \quad (65)$$

$$P_{H_2} = P \cdot (q - kI) \quad (66)$$

numéricamente:

$$P_{O_2} = \frac{1}{K_h^2(T)} \left(2,392 \frac{q \cdot D}{1} - 1 \right)^{-2} \quad (67)$$

$$P_{H_2O} = 0,418 \cdot P \cdot I/D \quad (68)$$

$$P_{H_2} = P \cdot (q - 0,418 \cdot I/D) \quad (69)$$

con D en l/h, I en amperes y P en atm.

Estas relaciones teóricas fueron verificadas usando una mezcla de gas Ar-H₂ (q=0,05). Un ejemplo de la variación de P_{H₂O} como función de la corriente aplicada a la bomba es representado en la Fig.20. La presión parcial de vapor de

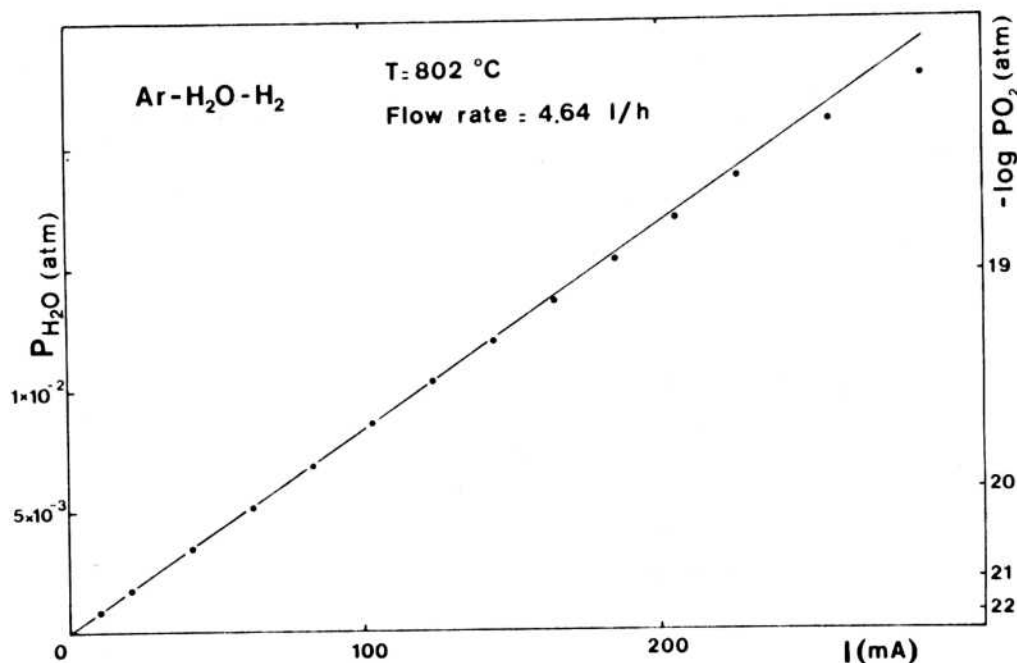


Figura 20: Variación de la presión parcial de vapor de agua (P_{H_2O}) en función de la corriente aplicada a la bomba.

agua fue calculada a partir del voltaje del sensor usando datos publicados en [81]. Sin corriente aplicada la P_{H_2O} fue de 8×10^{-5} atm. Esta pequeña oxidación de hidrógeno fue probablemente debida al flujo de semipermeabilidad a través de los tubos de la bomba y el sensor. La relación lineal entre P_{H_2O} e I fue bien verificada hasta una presión de $1,2 \times 10^{-2}$ atm. la cual corresponde al punto de rocío del agua a la temperatura de las partes frías del circuito gaseoso. En esta forma la presión parcial de oxígeno fue variada desde 1×10^{-24} hasta 3×10^{-19} atm a 802 °C.

ramente que el control preciso de mezclas H_2-H_2O de baja relación P_{H_2O}/P_{H_2} no es posible a temperaturas mayores de $810^\circ C$, si se utilizan sensores de circonia. Por el contrario, si no se superan los $810^\circ C$, los resultados precedentes muestran que es posible medir en forma precisa una mezcla con una $P_{O_2} = 10^{-27}$ atm. a $805^\circ C$.

1.11. Conclusiones

Los resultados del presente estudio muestran que el conjunto bomba-sensor permite controlar y medir P_{O_2} en forma muy precisa y en un amplio rango ($10^{-27} < P_{O_2} < 1$ atm. a $800^\circ C$).

En comparación con los sistemas tradicionales de preparación de mezclas gaseosas, se pueden citar las siguientes ventajas:

- Posibilidad de realizar mezclas muy diluidas ($O_2/Ar = 10^{-6}$, $CO/CO_2 = 10^{-4}$ y $H_2O/H_2 = 10^{-3}$).
- Facilidad de operación (control eléctrico del sistema).
- Posibilidad de verificación de su funcionamiento correcto y eliminación de los errores sistemáticos a través de la "prueba de la ley de Faraday".
- Reducido tamaño total.

El excelente funcionamiento del sistema electroquímico permitió acoplarlo a una termobalanza muy sensible, con el propósito de tener un sistema termogravimétrico apto para realizar mediciones termodinámicas de alta resolución. El capítulo 3 describe este sistema termogravimétrico, y cómo fue acoplado al sistema electroquímico de control y medición de P_{O_2} .



Foto 1: Sensor de oxígeno.

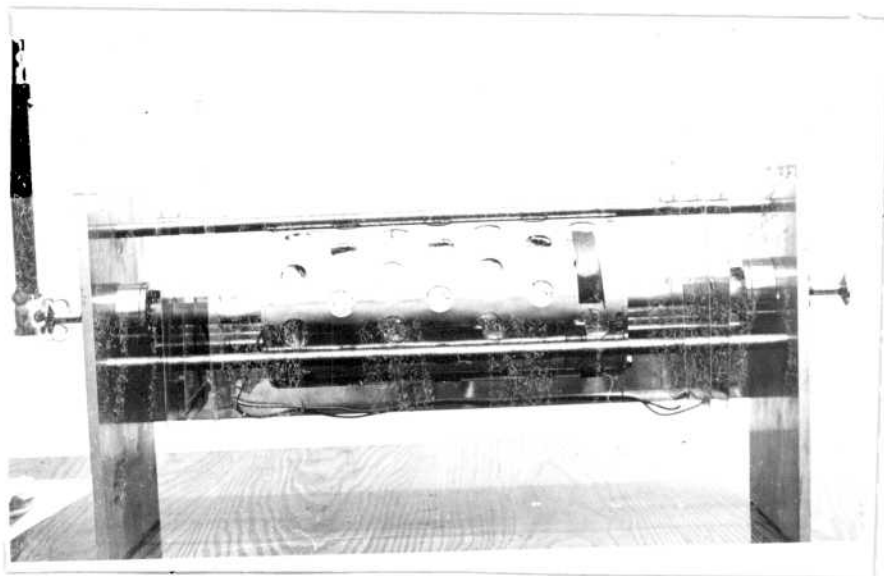


Foto 2: Bomba electroquímica de oxígeno

CAPITULO 2

DETERMINACION DEL CAMBIO DE ENERGIA LIBRE STANDARD DE GIBBS
DE LA REACCION $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$, CON EL CONJUNTO BOMBA-
SENSOR DE OXIGENO.

- 2.1. Introducción.
- 2.2. Sistema experimental.
- 2.3. Evaluación de los errores en la determinación de $\Delta G^0(T)$.
- 2.4. ΔG^0 en función de la temperatura.
- 2.5. Comparación con otros resultados.
- 2.6. Evaluación del cambio de entalpía.
- 2.7. Conclusiones.

2.1. INTRODUCCION

El cambio de energía libre de Gibbs (con los componentes en sus estados de referencia) de la reacción:



ha sido previamente determinado a partir de mediciones calorimétricas y espectrométricas [82], o bien usando celdas electroquímicas de estado sólido [28,77,78]. La precisión estimada varía mucho dependiendo de los investigadores (desde 80 J/mol hasta 4 kJ/mol, ver 2.3). La necesidad en este trabajo de disponer de un valor más confiable de $\Delta G^0(T)$ y teniendo en cuenta las posibilidades que presenta el sistema electroquímico (ver 1.9), motivó que se decidiera realizar una determinación precisa de esta cantidad termodinámica.

Normalmente, la realización de mezclas gaseosas entre CO y CO₂ es efectuada por dos métodos; el de mezcla por flujos [28,78] y usando bombas volumétricas [14,27]. En cambio, en el experimento mostrado en el Cap.I, la composición es fijada por la bomba electroquímica de oxígeno.

Como se explicó, el sistema electroquímico tiene la ventaja que, a través de la prueba de la "ley de Faraday" (ver 1.8 y 1.9), se pueden determinar las condiciones experimentales donde todas las fuentes de error tienen un efecto despreciable en la determinación de la P_{O₂} de equilibrio.

Sumada a la ventaja enunciada, el sistema electroquímico permite cambiar fácilmente la composición de las mezclas realizadas (solo cambiando la corriente eléctrica aplicada a la bomba electroquímica). Esto permite que para cada temperatura en que se desea determinar ΔG^0 (temperatura del sensor) se puedan efectuar mezclas de varias composiciones y de

esta forma tener un conjunto de datos sin errores sistemáticos, que pueden entonces ser tratados estadísticamente.

En este capítulo se presentará un método muy preciso para la determinación de $\Delta G^0(T)$ de la reacción [70], usando el sistema electroquímico de bomba y sensor de oxígeno.

2.2. SISTEMA EXPERIMENTAL

El sistema experimental es el mismo descrito en 1.7.1. Desde el punto de vista de precisión, el aire a presión atmosférica es una muy buena referencia. Por lo tanto, el sensor de oxígeno convencional es apto si se desean efectuar determinaciones precisas de P_{O_2} en mezclas gaseosas CO-CO₂.

2.3. EVALUACION DE LOS ERRORES EN LA DETERMINACION DE $\Delta G^0(T)$

En la literatura, la determinación de $\Delta G^0(T)$ es generalmente realizada partiendo de un gas con una dada relación $r = P_{CO_2}/P_{CO}$ y usando la expresión:

$$P_{CO_2}/P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2} = K_c(T) = \exp \{ \Delta G^0(T)/RT \} \quad (71)$$

con incertezas en las cantidades experimentales, tales como:

$$\delta r/r = 5 \times 10^{-2}, \quad \delta T/T = 10^{-3} \quad \text{y} \quad \delta P_{O_2}/P_{O_2} = 5 \times 10^{-2},$$

el error en $\Delta G^0(T)$ es del orden de 900 J/mol.

Si se utiliza el conjunto bomba-sensor, $\Delta G^0(T)$ puede ser evaluado a partir de la expresión:

$$P_{O_2}^{1/2} = (2,392 \cdot D/I - 1) \cdot \exp \{ \Delta G^0(T)/RT \} \quad (72)$$

(ver 1.9).

En este caso ΔG^0 puede ser considerado como función de las cantidades P_{O_2} , D, I y T, y por consiguiente el error en ΔG^0 puede ser evaluado a partir de la ecuación:

$$\delta \Delta G^0 = |\Delta G^0 \delta T/T| + |RT \delta P_{O_2}/P_{O_2}| + |RT \delta (D/I)/[(D/I)-(V/2F)]| \quad (73)$$

De acuerdo a las condiciones en las que se efectuaron las mediciones se puede suponer que las incertezas en las cantidades D, I y P_{O_2} contribuyen solo al error aleatorio en ΔG^0 . La otra cantidad, la temperatura, provoca un error sistemático y aleatorio en ΔG^0 (la temperatura es la cantidad más sensible en la ecuación de error 73).

El error en ΔG^0 , debido a los errores aleatorios en las cantidades D, I, P_{O_2} y T, puede ser determinado a partir de la distribución de puntos obtenida experimentalmente. Así, para cada temperatura en que se efectuó la determinación de ΔG^0 , se obtuvo un valor promedio para dicha cantidad y la correspondiente desviación standard. De las siete desviaciones standard obtenidas (ya que se efectuaron determinaciones a siete temperaturas), se tomó la del valor máximo como error aleatorio de las cantidades D, I, P_{O_2} y T. Este límite máximo obtenido experimentalmente fue de 60 J/mol.

Este valor fue determinado a partir de un conjunto de 56 puntos experimentales (8 composiciones diferentes para cada una de las 7 temperaturas), medidos en un amplio rango de condiciones experimentales:

$$970 < T < 1270 ; 4 < P_{CO_2}/P_{CO} < 15 ; 0,9 < I < 2,5 \text{ A.}$$

Estas condiciones experimentales aseguran que los errores debidos a: corto circuito parcial de la celda (en el dominio de P_{O_2} y temperaturas en que se efectuaron las mediciones, la contribución de la conductividad electrónica a la conductividad total es despreciable), semipermeabilidad

electroquímica (las mezclas tienen alta capacidad buffer) y reacciones laterales (las cantidades de CO son relativamente bajas) son despreciables.

El sistema completo de medición de temperatura (termocupla, cables compensados y lector digital) fue calibrado midiendo el punto de fusión de aluminio puro (933,3 K), de acuerdo a un ensayo estandarizado.

Teniendo en cuenta las condiciones en que se efectuó esta calibración, y las características del sistema de medición de temperaturas, se puede estimar como error sistemático en la determinación de la temperatura ± 1 K.

El error en ΔG^0 debido al error sistemático de ± 1 K en la temperatura, fue determinado usando la expresión

$$\delta \Delta G^0 = |\Delta G^0 \delta T/T| \quad (74)$$

El valor correspondiente fue de 190 J/mol.

Sumando a este último valor los 60 J/mol estimados como error aleatorio, se tiene el valor de 250 J/mol como límite máximo del error total en ΔG^0 .

Este valor del error total, no caracteriza la real potencialidad del método experimental. Por ejemplo, siendo la T el parámetro más importante en la ecuación de error (73), si se hubiera dispuesto de un sistema que permitiera medir la temperatura de la celda electroquímica con un error de solo $\pm 0,1$ K, el error en la determinación de ΔG^0 , hubiera sido de 76 J/mol.

2.4. ΔG^0 EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

A cada temperatura seleccionada, la variación de P_{O_2} fue medida a ocho valores diferentes de la corriente aplicada

a la bomba. Los valores de la corriente estuvieron comprendidos entre 0,9 y 2,5 amperes.

Prevía determinación del flujo gaseoso (usando un flujímetro de columna de agua, que permite efectuar la determinación con un error del 1%) se calculó el valor de ΔG^0 , utilizando la expresión (72). La tabla 1 muestra un ejemplo del resultado obtenido para una temperatura del sensor de 1134 K y un flujo gaseoso de 5,72 l/h.

I (Amperes)	E (mV)	$P_{O_2} / 10^{-11}$ Pa	$-\Delta G^0(1134 \text{ K})$ en kJ/mol
0,896	-786,4	22,5	184,113
1,096	-797,0	14,6	184,104
1,296	-806,0	10,1	184,121
1,496	-813,8	7,33	184,113
1,696	-820,7	5,52	184,104
1,996	-829,9	3,79	184,104
2,196	-835,4	3,03	184,096
2,496	-842,9	2,23	184,088
			valor medio: 184,105

Tabla 1: Determinación del cambio de energía libre de Gibbs de la reacción (70) a 1134 K.

Los ocho valores de $\Delta G^0(1134)$ fueron promediados obteniéndose un valor medio de -184,105 kJ/mol, una desviación standard de 10 J/mol y una desviación máxima respecto del valor medio de 17 J/mol.

La determinación de ΔG^0 , puede también ser realizada a partir de la recta por cuadrados mínimos obtenida, usando como variables $1/I$ y $P_{O_2}^{1/2}$. Los valores obtenidos por ambos procedimientos son coincidentes.

Estas determinaciones se realizaron a siete temperaturas diferentes, que fueron variadas en aproximadamente 50 K desde 970 a 1270 K. En cada caso la dispersión de los datos experimentales fue excepcionalmente pequeña y, como fue discutido en 2.3., la mayor desviación standard fue de 60 J/mol.

La Fig. 22 presenta la variación de ΔG^0 como función de la temperatura. Los puntos experimentales están relacionados a una recta teórica, con un coeficiente de correlación de 0,99997.

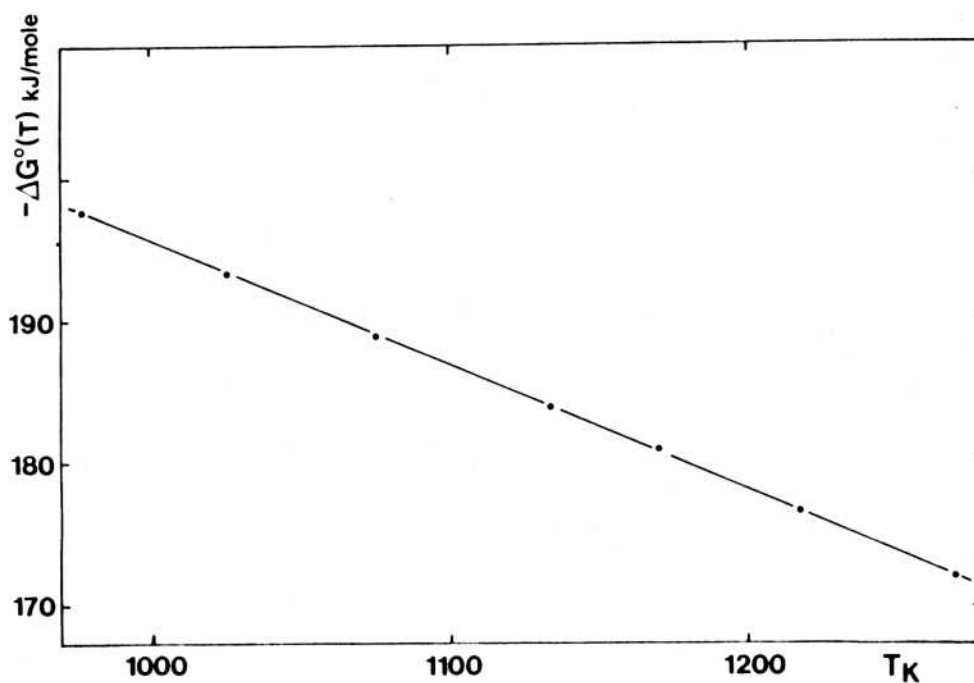


Figura 22: Variación de $\Delta G^0(T)$ en función de la temperatura del sensor. $\Delta G^0(T)/\text{kJmol}^{-1} = -283,328 + 0,08753(T/K)$.

La ecuación de esta línea recta obtenida por el método de cuadrados mínimos, es:

$$\Delta G^0(T) = -(283,328 \pm 0,335) + (0,08753 \pm 2,9 \times 10^{-4}) \cdot T \quad (75)$$

(en kJ/mol)

con una desviación standard de 75 J/mol.

2.5. COMPARACION CON OTROS RESULTADOS

La tabla 2 compara el resultado obtenido en el presente estudio, con los de otras determinaciones.

Esta tabla muestra la expresión lineal de $\Delta G^0(T)$ como función de T, el error estimado y los valores de $\Delta G^0(T)$ a 1173 K, obtenidos de otros autores, con el objeto de comparar con el determinado con el conjunto bomba-sensor. La mayoría de las investigaciones fueron efectuadas por medio del método de fuerza electromotriz [28, 77, 78]; los otros valores numéricos fueron obtenidos por compilación [78, 81, 83-84].

Los valores asignados a las referencias [28], [81] y [83] fueron calculados a partir de los valores publicados, usando el criterio que se detalla a continuación:

- i) Etsell y Flengas [28] determinan la P_{O_2} de equilibrio de mezclas CO-CO₂ de relación P_{CO_2}/P_{CO} conocida (con un sensor de circonia). Tomando aproximadamente 50 datos de estos autores, correspondientes a fracciones molares de CO comprendidas entre $1,6 \times 10^{-4}$ y 0,9979 y temperaturas entre 770 y 1370 K, se determinó por el método de cuadrados mínimos la expresión lineal para $\Delta G^0(T)$. Estos autores estiman que las medidas del sensor de oxígeno tuvieron un error del 11% en la P_{O_2} , a la temperatura de 1300 K. Este 11% de error en P_{O_2} produce un error de 600 J/mol en ΔG^0 .

A este error debe sumársele el debido a que la composición fue efectuada por medio de rotámetros calibrados. Tomando 1% de error en cada flujo gaseoso, la contribución al error en ΔG^0 es de 240 J/mol, lo que hace un error total de 840 J/mol.

- ii) Para realizar las compilaciones utilizando datos de tablas [81,83], se interpolaron los valores de las mismas

Referencia	Método	A	B	$\frac{\delta \Delta G^0(T)}{J \cdot mol^{-1}}$	$\frac{-\Delta G^0(1173 K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{-\Delta H^0(298,15 K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
77	sensor de O ₂	-282,67	0,08795	± 1460	179,51	281,96 ± 0,230
83	compilación	-282,24	0,08623	± 380	181,09	282,97 ± 0,170
81	compilación	-282,21	0,08661	± 380	180,61	283,00 ± 0,060
28	sensor de O ₂	-281,51	0,08598	± 840	180,66	282,87 ± 0,840
78	sensor de O ₂	-281,37	0,0862	± 420	180,27	282,42 ± 0,170
78	compilación	-280,12	0,0845	± 2510	180,98	282,84 ± 0,545
84	compilación	-282,42	0,0868	± 4184	180,58	283,01 ± 0,250
este trabajo	sensor y bomba de O ₂	-283,328	0,08753	± 75	180,66	282,99 ± 0,13

Tabla 2: Funciones termodinámicas de los estados standards para la reacción (70) (440 a 2000 K) $\Delta G^0(T)/kJ \cdot mol^{-1} = A + B(T/K)$.

para 7 valores de temperatura, en el intervalo entre 973 y 1373 K (cada 50 K).

Con cada uno de los valores de ΔG^0 obtenidos, por el método de cuadrados mínimos, se determinó la expresión lineal para ΔG^0 . El error asignado a estas determinaciones, es la desviación standard de la recta calculada.

El resultado del presente estudio está de acuerdo, dentro de 80 J/mol a 1173 K, con el propuesto por Kubaschewski y col. [84], y coincide con el calculado a partir de los datos de Etsell y Flengas [28]. Los errores asignados a ΔG^0 en estas dos últimas determinaciones son mayores al de este trabajo.

La diferencia existente entre el resultado del presente estudio y el valor calculado de ΔG^0 a 1173 K, a partir de los datos de Das y Hucke [78] cae dentro de la banda de error estimada por estos autores.

La determinación de $\Delta G^0(T)$ efectuada por Das y Hucke [78] fue hecha con una sola composición de la mezcla gaseosa (utilizando rotámetros calibrados) y la dependencia con la temperatura establecida a partir de 5 puntos experimentales.

2.6. EVALUACION DEL CAMBIO DE ENTALPIA

- Método de la segunda ley.

A partir de los valores de ΔG^0 determinados a cada una de las distintas temperaturas, es posible calcular el cambio de entalpía para la reacción (70).

Derivando con respecto a T la expresión

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_c \quad (76)$$

$$d\Delta G^0/dT = -R \ln K_c - RT d(\ln K_c)/dT$$

y reemplazando $d\Delta G^0/dT$ por $-\Delta S^0$ y dT por $-T^2 d(1/T)$, se obtiene la conocida expresión de Van't Hoff:

$$\Delta H^0 = -R d(\ln K_c)/d(1/T) \quad (77)$$

$$\Delta H^0 = d(\Delta G^0/T)/d(1/T) \quad (78)$$

La Fig.23 muestra el gráfico de $\Delta G^0/T$ en función de $1/T$. Este gráfico es una línea recta e indica una variación despreciable de ΔH^0 con la temperatura, en el rango de estudio (976 a 1269 K). Por el método de cuadrados mínimos se determinó para ΔH^0 el valor de $-283,27$ kJ/mol con una desviación standard de 290 J/mol.

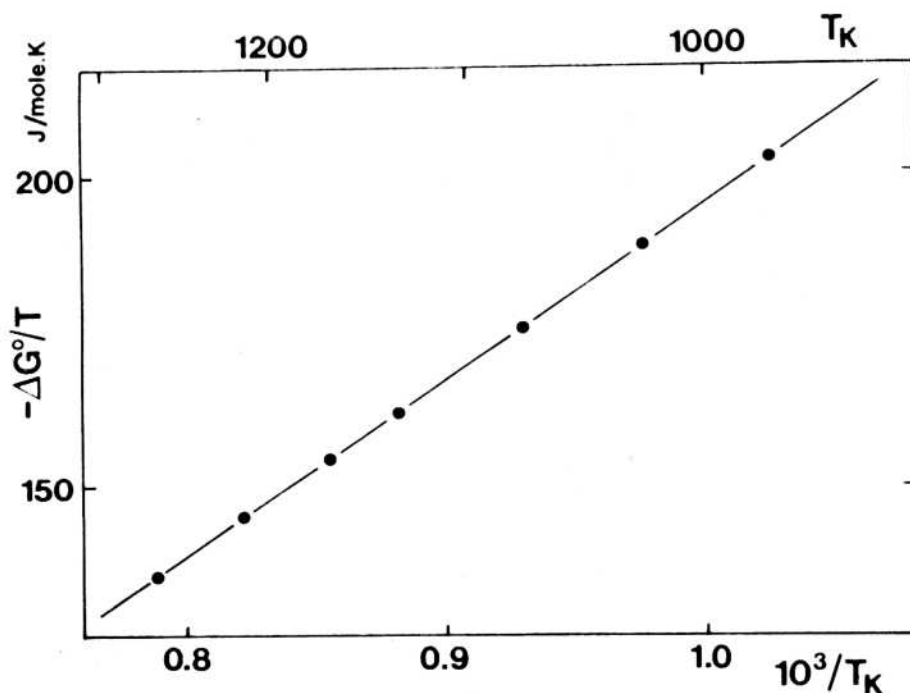


Figura 23: Determinación de la variación de entalpía de la reacción (70) usando el método de la segunda ley. $\Delta H^0 = -(283.27 \pm 0,29)$ kJ·mol⁻¹.

- Método de la tercera ley.

El método de la tercera ley está basado en el conocimiento de la entropía absoluta (o sea referida a 0 K), de los reactantes y productos que intervienen en la reacción. Este método es importante pues permite el cálculo de la entalpía de reacción para cada punto, si el cambio de la así llamada [83] "función energía de Gibbs", $g_{ef}T$, es conocido. $g_{ef}T$ está definida como:

$$g_{ef}T = (G^0 - H^0)/T \quad (79)$$

y es fácilmente calculable a partir de la relación:

$$S^0_T = -(G^0_T - H^0_T)/T = (H^0_T - H^0_{ref})/T - (G^0_T - H^0_{ref})/T \quad (80)$$

$$g_{ef}T = -S^0_T + (H^0_T - H^0_{ref})/T = (G^0_T - H^0_{ref})/T \quad (81)$$

Para una dada reacción química se tiene:

$$\Delta H^0_{ref} / T = \Delta G^0_T / T - \Delta g_{ef}T \quad (82)$$

La función $g_{ef}T$ de CO, O₂ y CO₂ fue calculada para cada temperatura usando las tablas termoquímicas JANAF [83]. Para interpolar y obtener los valores a las temperaturas deseadas se utilizó un polinomio de interpolación de cuarto grado.

Para cada temperatura, con cada valor de ΔG^0 , se determinó el valor de $\Delta H^0(298,15 \text{ K})$. La tabla 3 da los valores obtenidos de $\Delta H^0(298,15)$, el valor medio de estas siete cantidades y la desviación δ respecto del valor medio.

El valor medio de $\Delta H^0(298,15 \text{ K})$ es de -282,99 kJ/mol con una desviación standard de 130 J/mol. La mayor desviación del valor medio fue de 270 J/mol.

T K	$\frac{-\Delta G^0(T) \cdot T^{-1}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	Tercera Ley		Segunda Ley		
		$\frac{-\Delta H^0(298,15 K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	δ kJ.mol ⁻¹	obs. -log ₁₀ K	calc. -log ₁₀ K	$\delta \log_{10} K$
976	202,76	283,13	0,14	10,591	10,591	0,000
1025	188,86	283,06	0,07	9,865	9,866	0,001
1076	175,75	283,01	0,02	9,180	9,182	0,002
1134	162,35	283,03	0,04	8,480	8,479	-0,001
1170	154,73	283,08	0,09	8,082	8,077	-0,005
1217	145,30	282,92	-0,07	7,590	7,589	-0,001
1269	135,66	282,72	-0,27	7,086	7,090	0,004

Valor medio (tercera Ley) (282,99 ± 0,13)

(segunda Ley) (283,27 ± 0,29) (976 < T < 1269 K)

Tabla 3: Variación de entalpía de la reacción (70) usando el método de la segunda y tercera Ley.

Para tener en cuenta el efecto de posibles errores sistemáticos en la temperatura se adicionó a la desviación standard el valor de 190 J/mol. Con el método de la tercera Ley se obtuvo para el límite máximo del error en ΔH^0 , el valor de 320 J/mol.

Es importante destacar que el análisis y verificación de datos termodinámicos, por el método de la tercera ley, es considerado superior al método de la segunda Ley [83]. El método de la tercera ley permite en forma independiente calcular para cada punto el valor de $\Delta H^0(298,15)$. La desviación de cada valor de $\Delta H^0(298,15)$ con respecto al valor medio permite discernir datos buenos de datos malos. Así por ejemplo, en la medición efectuada en el presente trabajo, el valor de $\Delta H^0(298,15)$ calculado con ΔG° a 1269 K es el que tiene mayor desviación. Esto puede ser considerado razonable, ya que la conductividad electrónica del electrolito no es despreciable a 1269°K.

2.7. CONCLUSIONES

El sistema experimental compuesto de una bomba y sensor de oxígeno permitió hacer una determinación precisa de la variación de energía libre de los estados standard de la reacción $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$. El valor determinado constituye el nuevo valor que debe aceptarse para tablas [85].

CAPITULO 3

SISTEMA EXPERIMENTAL

- 3.1. Introducción
- 3.2. Principales fuentes de error asociadas con la determinación de variaciones de masa en el rango de los micro-gramos
 - 3.2.1. Empuje de Arquímedes
 - 3.2.2. Efecto del flujo gaseoso
 - 3.2.3. Efecto de flujo en presencia de un gradiente de temperatura
 - 3.2.4. Efectos radiométricos
 - 3.2.5. Convección de gases
 - 3.2.6. Fuerzas aerodinámicas debidas a convección
 - 3.2.7. Efectos electrostáticos
 - 3.2.8. Corrimientos de cero de la balanza
 - 3.2.9. Segregación térmica de los componentes de la mezcla gaseosa
- 3.3. Sistema termogravimétrico
 - 3.3.1. Características de la balanza utilizada
 - 3.3.2. Modificaciones realizadas para reducir los corrimientos de cero
 - 3.3.3. Diseño del sistema termogravimétrico
 - 3.3.4. Acoplamiento del sistema electroquímico de control y medición de P_{O_2} con el sistema termogravimétrico
 - 3.3.5. Procedimiento general de operación
- 3.4. Resultados típicos
- 3.5. Conclusiones
- Fotos

3.1. INTRODUCCION

En óxidos no estequiométricos es de fundamental interés termodinámico la medición de la P_{O_2} de equilibrio, en función de la temperatura y la composición. En equilibrio:

$$P_{O_2} = f(T, O/M) \quad (83)$$

donde O/M es la relación oxígeno-metal.

Para la realización de este tipo de mediciones dos son los procedimientos más comunmente utilizados. Uno de ellos es el denominado de fuerza electromotriz, EMF, el cual se basa en la medición del potencial de oxígeno de equilibrio, por medio de una celda electroquímica [35, 86-90]. La celda electroquímica, utiliza un electrolito sólido (conductor de iones O^{2-}) cuyo número de transporte es cercano a la unidad. El óxido de interés constituye uno de los electrodos; el otro electrodo es el de referencia y está constituido por una mezcla metal-óxido de potencial de oxígeno conocido.

La medida de la tensión de la celda permite determinar el potencial de oxígeno del óxido, por medio de la siguiente expresión:

$$E = \{\mu(O_2, \text{muestra}) - \mu(O_2, \text{referencia})\} / 4F \quad (84)$$

donde:

$$\mu_{O_2} = RT \ln P_{O_2} \quad (85)$$

En este tipo de mediciones se varía la temperatura, manteniendo la relación $O/M = \text{cte.}$ Disponiendo de muestras de distintas relaciones O/M, se puede determinar la relación entre P_{O_2} , T y O/M. También es posible modificar in-situ la composición de la muestra, bombeando oxígeno entre los elec-

trodos, por medio de una corriente eléctrica [91]. La composición se determina por medio de la Ley de Faraday.

El otro procedimiento llamado de "equilibrio físico-químico con una fase gaseosa" [92], permite determinar simultáneamente la P_{O_2} de equilibrio y la composición. Se utiliza para ello una termobalanza, en la cual la muestra, a una dada temperatura, se pone en equilibrio con un gas en circulación cuya P_{O_2} es conocida (por ejemplo, Ar, CO-CO₂, H₂-H₂O). Si no existe evaporación de la muestra, el equilibrio entre la muestra y la fase gaseosa está determinado por la constancia del peso de la muestra en el tiempo.

Si se conoce un estado de referencia (es decir la composición a una P_{O_2} de referencia), la ganancia o pérdida de peso permite determinar la composición. La P_{O_2} del gas se puede determinar por cualquiera de los procedimientos descritos en el capítulo 1.

En este segundo método, la temperatura se mantiene constante y se varía la P_{O_2} .

Ambos procedimientos, el de fuerza electromotriz y el de equilibrio físico-químico, deben ser considerados como complementarios. El método EMF, permite determinar P_{O_2} de equilibrio muy bajas (por ejemplo, si se utilizan electrolitos de toria). Con este procedimiento, se pueden evaluar las entropías molares parciales de oxígeno con muy buena precisión. Esta cantidad es directamente la pendiente de la relación $\mu_{O_2} = f(T)$ con O/M cte.

Sin embargo, el método de EMF presenta la desventaja que requiere la determinación de la composición de las muestras. Las muestras luego de preparadas pueden sufrir oxidaciones antes de ser colocadas en la celda electroquímica. A fin de evitar este problema, es aconsejable que la preparación de las mismas se realice en caja de guantes bajo at-

mósfera inerte [93] y que la celda electroquímica se encuentre instalada dentro de dicha facilidad experimental. En el método de equilibrio físico-químico este problema no existe, ya que la termobalanza determina la composición in situ con muy buena precisión.

La desventaja del método EMF es que el rango de P_{O_2} y de temperaturas está determinado por el electrolito; por ejemplo, con electrolitos de toria el rango en temperaturas está comprendido entre 873 y 1273 K.

En el caso particular de sistemas que exhiben histéresis [94], el método de equilibrio físico-químico presenta ventajas sobre el método EMF. En estos estudios es de interés poder cambiar sucesivamente la composición (aumentando o disminuyendo la relación O/M) y medir la P_{O_2} correspondiente. Para poder hacerlo por el método EMF, es necesario cambiar la composición de la muestra por medio del bombeo electroquímico de oxígeno entre los electrodos de la celda. Para ello se debe imponer a la celda una tensión extra. A fin de poder cambiar la composición con una cinética razonable, el valor de la tensión extra necesaria puede ser considerable [91]. Valores altos de esta tensión pueden causar inhomogeneidades de composición en la muestra. Con el método de equilibrio físico-químico, es posible cambiar la composición con pequeños incrementos de P_{O_2} y de esta forma evitar el problema de inhomogeneidad.

El sistema U-O, en el rango de temperatura-composición estudiado, exhibe histéresis; por lo tanto, el método de equilibrio físico-químico presenta ventajas sobre el método EMF.

Para realizar este estudio termodinámico fue necesario construir un sistema termogravimétrico de alta sensibilidad. El acoplamiento de este sistema con el sistema electroquímico de control y medición de P_{O_2} constituye un sistema experimental original, único en su tipo [95].

En este capítulo se describirá el sistema termogravimétrico y como éste fue acoplado con el sistema electroquímico de control y medición de P_{O_2} . Previamente, y a fin de comprender cuáles fueron los criterios empleados en su diseño, se hará una breve descripción de las principales fuentes de error que existen cuando se desean efectuar determinaciones de variaciones de masa en el rango de los microgramos. También se describirán las modificaciones que se debieron efectuar a la electrobalanza comercial empleada (Cahn modelo 1000) para poder lograr una buena estabilidad de cero.

3.2. PRINCIPALES FUENTES DE ERROR ASOCIADAS CON LA DETERMINACION DE VARIACIONES DE MASA EN EL RANGO DE LOS MICROGRAMOS

Las principales fuentes de error a considerar cuando se desea efectuar micro-determinaciones de masa (ya sea en vacío o en atmósfera controlada), son las siguientes:

- Empuje de Arquímedez
- Efecto de flujo gaseoso
- Efecto de flujo gaseoso cuando existe un gradiente de temperatura
- Efectos radiométricos
- Convección de gases
- Fuerzas aerodinámicas debidas a convección
- Efectos electrostáticos
- Corrimientos de cero en la microbalanza debido a variaciones de temperatura.

3.2.1. Empuje de Arquímedes

Este primer efecto [96-98], no está presente cuando se trabaja en vacío.

Sin embargo, cuando un gas se halla presente, el empuje de Arquímedes que dicho gas ejerce sobre una muestra de un dado volumen, puede ser considerablemente mayor que la sensibilidad de una microbalanza (las microbalanzas actuales tienen sensibilidades menores que 1 microgramo).

El valor de la fuerza que el gas ejerce sobre el cuerpo, es igual al peso del gas desplazado, y puede ser fácilmente calculado considerando que el gas obedece la ecuación de estado $PV = nRT$

$$F_{Ar}/g = m = PM \cdot \Delta V / RT \quad (86)$$

donde F_{Ar} es la fuerza de Arquímedes, g la aceleración de la gravedad, m la masa del gas desplazado, P la presión en Torr, M es el peso molecular del gas, ΔV es el volumen desplazado, T es la temperatura en K y R es la constante de los gases, cuyo valor es 62364 torr.cm³/mol.K. Esta ecuación muestra que este efecto depende de la presión, de la temperatura, del volumen desplazado y del gas.

Por ejemplo, considerando un volumen desplazado de 0,1 cm³ y aire a la temperatura de 353 K, el empuje de Arquímedes es de 100 microgramos, valor 100 veces mayor que la sensibilidad de algunas balanzas comerciales.

El volumen desplazado ΔV , no solo corresponde a la muestra de interés, sino también al porta muestra, a los alambres de suspensión y al brazo de la balanza propiamente dicho. Como cada una de estas partes se halla a diferente temperatura, el cálculo del empuje de Arquímedes puede ser demasiado complicado.

Existen balanzas simétricas (por ejemplo la Cahn 1000), con las cuales es posible diseñar un sistema termogravimétrico simétrico y con ello eliminar el empuje de Arquímedes. Esto significa que cada parte que se encuentra suspendida, de

uno de los brazos de la balanza, tiene una parte de igual volumen y a igual temperatura que cuelga del otro brazo.

En caso de no disponer de un sistema termogravimétrico simétrico, es necesario hacer una calibración a cada temperatura y con cada gas o mezcla gaseosa a utilizar [99]. La muestra se simula utilizando una muestra inerte de igual volumen que la muestra de interés.

3.2.2. Efecto del flujo gaseoso

Este efecto [100] se origina cuando existe un gas en circulación, a través de uno de los brazos de la balanza. Las moléculas del gas tienen una componente promedio de velocidad, distinta de cero en la dirección de circulación. Esta corriente gaseosa por efecto aerodinámico, tiende a levantar el platillo de la balanza (si el gas circula desde abajo hacia arriba). También por fricción en su desplazamiento, esta corriente tiende a arrastrar las partes suspendidas de la balanza. La suma de estos dos efectos (aerodinámico y de fricción), produce una aparente disminución del peso de la muestra y su efecto puede ser considerable.

3.2.3. Efecto de flujo en presencia de un gradiente de temperatura

En termogravimetría, es de interés estudiar pérdidas o ganancia de pesos de una muestra, cuando esta se encuentra a alta temperatura y altas presiones. Por lo tanto, si la parte superior de la balanza (cabezal), se halla a temperatura ambiente, existirá un gradiente de temperatura a través del alambre de suspensión. La presencia de este gradiente de temperatura amplifica el efecto de flujo ya mencionado [100]. En nuestro caso, con flujos menores de 6 l/h y temperaturas de la muestra menores de 1273 K la aparente disminución del peso de la muestra fue del orden de los 3 mg.

3.2.4. Efectos radiométricos

Este efecto [96, 98, 101] está presente cuando se trabaja a altas temperaturas y a bajas presiones. Si el camino libre medio de las moléculas es considerable comparado con el gradiente de temperatura, moléculas provenientes de zonas de distinta temperatura y por consiguiente con distinto momento colisionan con el crisol y con el alambre de suspensión. Si la molécula proviene de una zona de mayor temperatura, luego de su colisión sale con menor momento y, por consiguiente, la diferencia de momento es compensada por el cuerpo de la balanza (portamuestra y alambre de suspensión). Lo mismo ocurre con moléculas que provienen de zonas de menor temperatura y el signo del momento transferido es el mismo que para las moléculas que provienen de zonas de mayor temperatura. Este efecto desaparece a presión cero y a altas presiones. En el primer caso, debido a que no existen moléculas y en el segundo a que el camino libre medio de las mismas es suficientemente corto.

La magnitud de este efecto depende de la presión, del gas, de la temperatura, del gradiente de temperatura y de la geometría del sistema.

3.2.5. Convección de gases

Al existir una diferencia de temperaturas entre la zona donde se halla la muestra y el cabezal de la balanza, se originan corrientes de convección [98,102]. Estas corrientes de convección pueden perturbar la atmósfera que rodea a la balanza y afectar sus lecturas. A fin de minimizar este efecto, se aconseja mantener la parte superior del sistema termogravimétrico (donde se halla alojada la balanza) a temperatura constante y colocar pantallas que eviten la libre convección de los gases [103].

3.2.6. Fuerzas aerodinámicas debidas a convección

Este efecto [104] tiene también su origen en la existencia de corrientes de convección. Estas corrientes pueden afectar al portamuestra y su efecto en la señal de la balanza se traduce como un ruido. La magnitud de este efecto depende de la presión, del área horizontal del portamuestra, de la temperatura de la muestra y fundamentalmente del diámetro del tubo que contiene al portamuestra y al alambre de suspensión (tubo de laboratorio). Este efecto es independiente del peso de la muestra y puede ser reducido considerablemente si se utilizan tubos de laboratorio de pequeño diámetro [104] ó de diseño adecuado [105].

3.2.7. Efectos electrostáticos

Si se trabaja con gases secos, estos al circular pueden originar cargas estáticas en el portamuestra, en la muestra y en el tubo de laboratorio. Debido a esto el portamuestra tiende a adherirse a las paredes del tubo de laboratorio. En efecto, en nuestros experimentos, se observó que también puede ser iducido por hornos eléctricos no-antinductivos del sistema termogravimétrico.

De ser posible, es aconsejable utilizar portamuestras y alambres de suspensión metálicos.

A fin de disipar las cargas estáticas de los brazos de la balanza se suelen utilizar fuentes radioactivas [98]. Cuando se trabaja a alta temperatura, estos efectos electrostáticos tienden a desaparecer, debido a que las partes del sistema termogravimétrico que a temperatura ambiente son aislantes, a alta temperatura, (p.ej. crisoles de Al_2O_3 y alambres de suspensión de cuarzo) aumentan su conductividad eléctrica.

3.2.8. Corrimiento de cero de la balanza

Las balanzas de alta sensibilidad (por ejemplo la Cahn 1000), muestran un corrimiento por temperatura que es considerablemente mayor que su sensibilidad. La Cahn 1000 tiene un corrimiento por temperatura de $10 \mu\text{g}/^{\circ}\text{C}$ (con ambos brazos descargados) y una sensibilidad de $0,5 \mu\text{g}$. A los efectos de poder aprovechar estas balanzas en toda su potencialidad, es necesario disminuir considerablemente las variaciones de temperatura ambiente que normalmente ocurren en las salas de laboratorio. La termostatación de las salas de medición permite disminuir considerablemente este efecto, sin embargo, a veces, para tener una buena estabilidad de cero, es necesario que las variaciones de temperatura sean considerablemente menores de 1°C .

La utilización de cabezales termostatizados por medio de agua en circulación [12, 98,106], permite mantener la temperatura del cabezal de la balanza dentro de $\pm 0,03$ a $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

3.2.9. Segregación térmica de los componentes de una mezcla gaseosa

Si bien este efecto no puede ser considerado dentro de los anteriormente mencionados, ya que en este caso no se trata de un error en la medición del peso de la muestra. Sin embargo, es necesario mencionarlo ya que corresponde a los errores cometidos cuando se desea determinar la composición de un óxido en equilibrio con una mezcla gaseosa, cuyos componentes tienen distinta densidad.

Los gases que componen la mezcla gaseosa, al circular por las partes del sistema termogravimétrico, donde existe un alto gradiente de temperatura, tienden a separarse y la mezcla pierde su homogeneidad [9]. Esta separación modifica el potencial de oxígeno de la mezcla gaseosa y por lo tanto la muestra se equilibra con una atmósfera de distinta P_{O_2} que la deseada.

Para disminuir este efecto, es necesario aumentar la velocidad lineal de los gases en las zonas de alto gradiente de temperatura. Esto último es posible lograrlo, aumentando el flujo gaseoso [92,99] o disminuyendo la sección del tubo de laboratorio en las zonas de gradientes de temperatura [105].

3.3. SISTEMA TERMOGRAVIMETRICO

3.3.1. Características de la balanza utilizada

La balanza utilizada en la construcción del sistema termogravimétrico es una Cahn 1000. Esta balanza es del tipo "BEAM" [98], su cabezal es simétrico y su principio de funcionamiento es similar al de un galvanómetro.

Las características de esta balanza son las siguientes:

Tara mecánica:	100 g
Tara eléctrica:	10 g
Sensibilidad:	0,5 μg
Corrimientos de cero:	10 $\mu\text{g}/^{\circ}\text{C}$ sin carga; 150 $\mu\text{g}/^{\circ}\text{C}$ con 100 g en un brazo y 90 g en el otro (condición de trabajo más desfavorable).

3.3.2. Modificaciones realizadas para reducir los corrimientos de cero

El principal inconveniente que debió ser solucionado en la construcción del sistema termogravimétrico fue la reducción del corrimiento de cero de la balanza. Esta, operando con 5 g de peso en cada brazo, mostró variaciones oscilatorias de aproximadamente 150 μg con un período de 24 horas (Fig.24). La termostatación de la sala donde se encontraba alojada (dentro de los 2°C), permitió reducir estas variaciones a aproximadamente 20 μg .

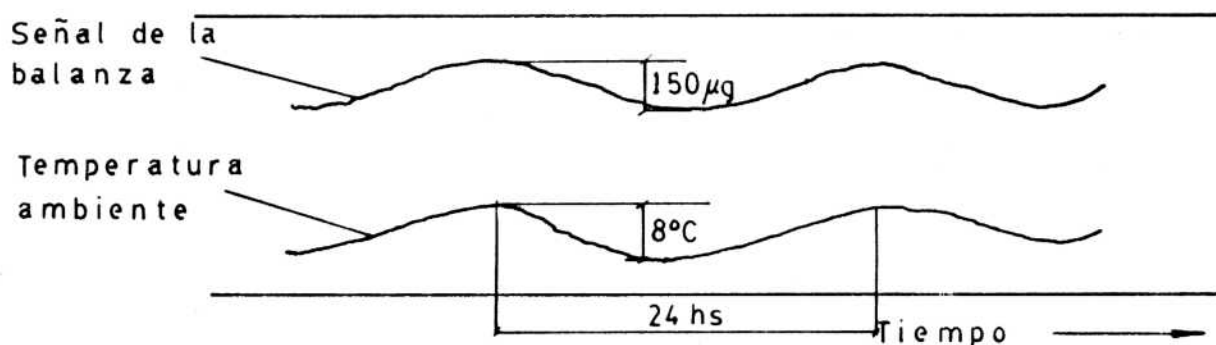


Figura 24: Variaciones periódicas de la señal de la balanza.

Debido a la imposibilidad de termostatar la sala de medición con el sistema termogravimétrico y de control de atmósferas funcionando (estos sistemas poseen hornos que en total disipan aproximadamente 2 kW), se decidió la termostatación del cabezal de la balanza. Para ello se reemplazó la cobertura original del cabezal (construida en vidrio) por una de acero inoxidable de doble pared, en cuyo interior circula agua a temperatura constante (Fig. 25).

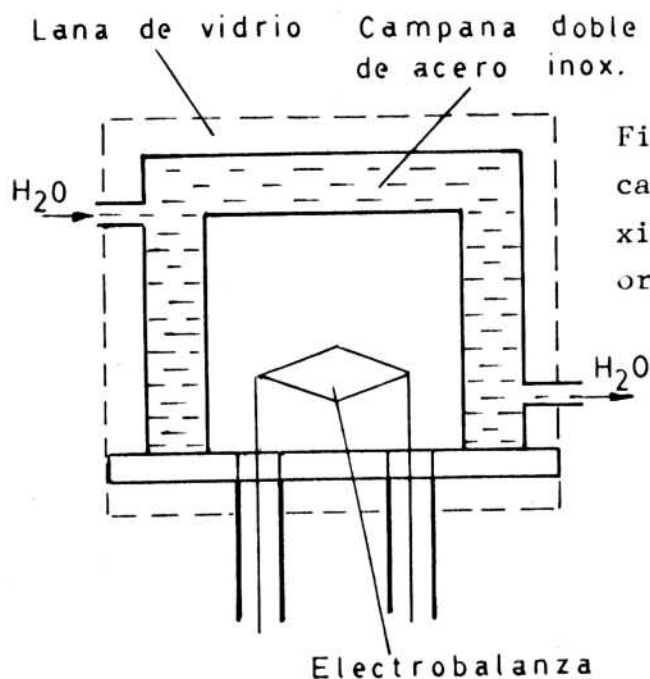


Figura 25: Esquema de la campana doble de acero inoxidable que reemplaza a la original hecha en vidrio.

El agua que circula por el cabezal es mantenida constante por medio de un baño termostático (Hakee D3G) que controla la temperatura del agua dentro de $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$. Con esta termostatización se logró reducir las variaciones oscilatorias de peso a aproximadamente la mitad ($70\text{ }\mu\text{g}$).

Si bien los manuales de la balanza no especificaban corrimientos de temperatura del amplificador, se observó que estos corrimientos existen y para neutralizarlos se debió alojar el amplificador en una sala termostatizada, contigua a la sala de medición.

En estas condiciones se obtuvo una muy buena estabilidad de cero. Con 5 g en cada platillo de la balanza, las variaciones de peso fueron de $\pm 5\text{ }\mu\text{g}$ durante un período de 4 semanas.

Las variaciones de temperatura en la sala de medición en el mismo período, fueron de 10°C .

A raíz de los corrimientos por temperatura del amplificador, se consultó a los fabricantes, los que indicaron que existe un ajuste interno que compensa este efecto. Los ajustes indicados por los fabricantes fueron efectuados, sin embargo se optó por seguir operando el amplificador en la sala de temperatura constante.

3.3.3. Diseño del sistema termogravimétrico

En la figura 26 se muestra un esquema del sistema termogravimétrico. Este cuenta de dos partes independientes entre sí. La balanza y los tubos de laboratorio se encuentran solidarios a un bloque de cemento de 400 kilos, el cual está montado sobre goma antivibratoria (ver foto 3). El horno del sistema termogravimétrico está montado sobre un sistema de rieles que le posibilitan su desplazamiento vertical, y por consiguiente es posible variar su posición con respecto a los tubos de laboratorio. Esta disposición permite realizar templados de muestras y también facilita la ubicación de la muestra en la zona de máxima temperatura del horno (plateau).

Aprovechando la simetría del cabezal de la balanza Cahn 1000, se optó por realizar un diseño simétrico del sistema termogravimétrico (TGA). Un diseño de este tipo [96,100,107] permite compensar el empuje de Arquímedes sobre la muestra, efectos radiométricos, efectos de flujo y efectos de flujo cuando existe un gradiente de temperatura.

En este diseño, la muestra de interés, alojada en un crisol (de alúmina, cuarzo o platino), cuelga por medio de un alambre de Pt-Pt30%Rh de uno de los brazos de la balanza. Una muestra inerte de igual volumen alojada en un crisol similar cuelga del otro brazo (ver Fig.27).

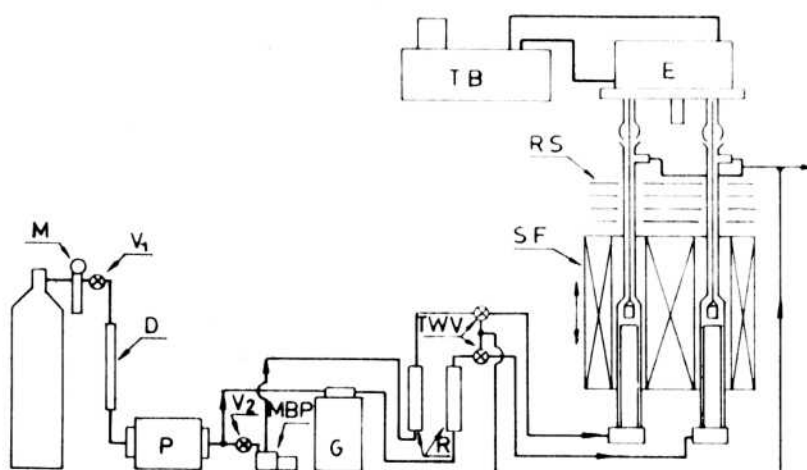


Figura 27: Diagrama en block del sistema experimental (TGA y sistema electroquímico de control y medición de P_{O_2}).

Por cada brazo de la balanza existe un tubo de laboratorio de diseño similar. Estos tubos fueron construidos en cuarzo y pueden operar hasta temperaturas de 1200°C . Su diseño [92] permite aumentar la velocidad lineal de los gases en las zonas de alto gradiente de temperatura (minimizando posibles efectos de segregación térmica) a la vez que disminuye el volumen muerto de los gases que participan de las corrientes convectivas. El diseño de estos tubos están indicadas en la Fig. 28.

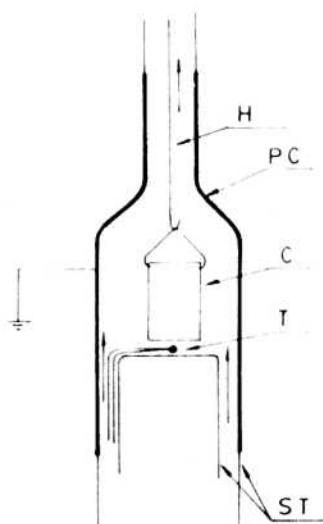


Figura 28: Tubo de laboratorio. H, alambre de suspensión; C, crisol; T, termocupla; PC, recubrimiento de platino; ST, tubos de cuarzo.

Al encender los hornos del TGA, fueron observados efectos electrostáticos. Por limitaciones de diseño, los hornos no pudieron ser realizados con arrollamientos anti-inductivos. Los hornos inducen cargas estáticas sobre los tubos de laboratorio.

Para evitar este fenómeno, los tubos de laboratorio fueron recubiertos exteriormente con una película conductora y conectados a tierra [100]. El recubrimiento fue realizado utilizando pintura de platino marca Degussa M 8005.

De esta forma los efectos electrostáticos desaparecieron.

El horno eléctrico del TGA está compuesto de dos elementos calefactores idénticos (uno por cada brazo de la balanza). Este fue realizado con alambre de Kanthal bobinado sobre tubos de alúmina y puede operar hasta temperaturas de 1200°C.

Para la regulación de cada elemento calefactor, se utilizó un regulador electrónico de temperatura con control proporcional, por derivada y por integral (Research Inc modelo 639 B). Las termocuplas de control utilizadas fueron de Pt-Pt 10% Rh.

La diferencia de temperaturas entre los dos elementos calefactores puede ser ajustada dentro de 1°C.

Los reguladores de temperatura de cada elemento calefactor fueron acoplados a un generador de rampas (Research Inc, modelo 73211) que permite realizar a los hornos diversos programas de temperatura. La temperatura de la muestra y de la referencia es medida por medio de una termocupla de Pt-Pt 10% Rh colocada debajo de los crisoles a una distancia de 2mm de los mismos.

El error estimado en la medición de la temperatura es de $\pm 2^\circ\text{C}$.

El comportamiento del sistema termogravimétrico resultó muy satisfactorio, teniendo un ruido pico-pico de solo 5 μg , con aire a presión atmosférica y a la temperatura de 900°C. Con hidrógeno este ruido fue de solo 2 μg y con dióxido de carbono de 10 μg .

La estabilidad de cero de la balanza, la cual fue estimada en 5 μg , sumada a un ruido de 5 μg , produce una incerteza en la determinación de las variaciones del peso de la muestra de 10 μg , lo cual puede ser considerado como altamente aceptable. Por ejemplo, para 1g de U_3O_8 , esta incerteza implica que es posible apreciar variaciones de la relación O/U de $\pm 0,0002$.

3.3.4. Acoplamiento del sistema electroquímico de control y medición de P_{O_2} con el sistema termogravimétrico.

El acoplamiento de estos dos sistemas está esquematizado en la Fig. 27.

El circuito gaseoso consiste de una fuente gaseosa (GS), una bomba electroquímica (P), un sensor de oxígeno (G), rotámetros (R) y el sistema termogravimétrico, el cual es la última parte del circuito.

La válvula de aguja (V_2) permite variar el flujo gaseoso bombeado por la bomba Bellow (MBP) de tal forma que la relación entre los flujos que circulan por ambos brazos de la balanza pueda ser cambiada.

Las válvulas de tres vías (TWV) permiten aislar el TGA del resto del circuito gaseoso.

Tubos de acero inoxidable de 1/8" de diámetro exterior fueron utilizados para guiar los gases al sistema electroquímico y al sistema termogravimétrico.

Las uniones entre los tubos de acero inoxidable fueron realizadas utilizando uniones Swagelock.

Las uniones de las partes del sistema, las cuales son frecuentemente desmontadas, fueron realizadas utilizando bridas Leybold con O'rings de Viton.

3.3.5. Procedimiento general de operación

- Mediciones cinéticas

Las diferentes mezclas gaseosas generadas y medidas por la bomba y sensor de oxígeno, circulan a través del sistema termogravimétrico. En el caso de medidas cinéticas, será necesario regular la relación de flujos, por medio de la válvula de aguja V_2 , de tal forma de compensar los efectos de flujo cuando existe un gradiente de temperatura.

- Mediciones de equilibrio

En este caso las mezclas circulan de igual forma que en el caso anterior, solo que no será necesario una determinada relación entre los flujos que circulan por ambos brazos de la balanza. Los flujos típicos que se hacen circular por el brazo en el cual está alojada la muestra son de 6 l/h. Por el otro brazo los flujos son considerablemente menores.

Cuando se obtiene el equilibrio entre la muestra y la mezcla gaseosa, el peso final de la misma es medido a flujo cero, aislando el sistema termogravimétrico del circuito gaseoso, por medio de las válvulas de tres vías.

Tiempos de equilibrio de varias semanas son posibles, debido a la excelente estabilidad de cero de la balanza.

3.4. RESULTADOS TIPICOS

El comportamiento del sistema experimental completo (termogravimétrico más electroquímico) fue evaluado midiendo la P_{O_2} en equilibrio con el sistema Uranio-Oxígeno en el rango $2,00 < O/U < 2,11$ a $1098^\circ C$ (ver Fig. II.1 en el Apéndice II) y el rango $2,62 < O/U < 2,66$ a $886^\circ C$ (Fig.29).

Este sistema experimental pudo resolver un lazo de histéresis de pequeño ancho en composición. Como puede ser observado en la Fig. 29 el ancho del lazo de histéresis fue de solo 100 μg .

Si no se hubiera obtenido una buena estabilidad de cero de la balanza, y además no se hubiera dispuesto de un sistema de control y medición de P_{O_2} con la sensibilidad del sistema electroquímico, no se hubiera podido resolver este angosto lazo de histéresis.

Este lazo de histéresis no había sido observado en otras mediciones previas [108,109].

Hay que destacar que los TGA comerciales (Netszch o Mettler) no tienen sensibilidad suficiente (aproximadamente 100 μg) para realizar mediciones de alta resolución.

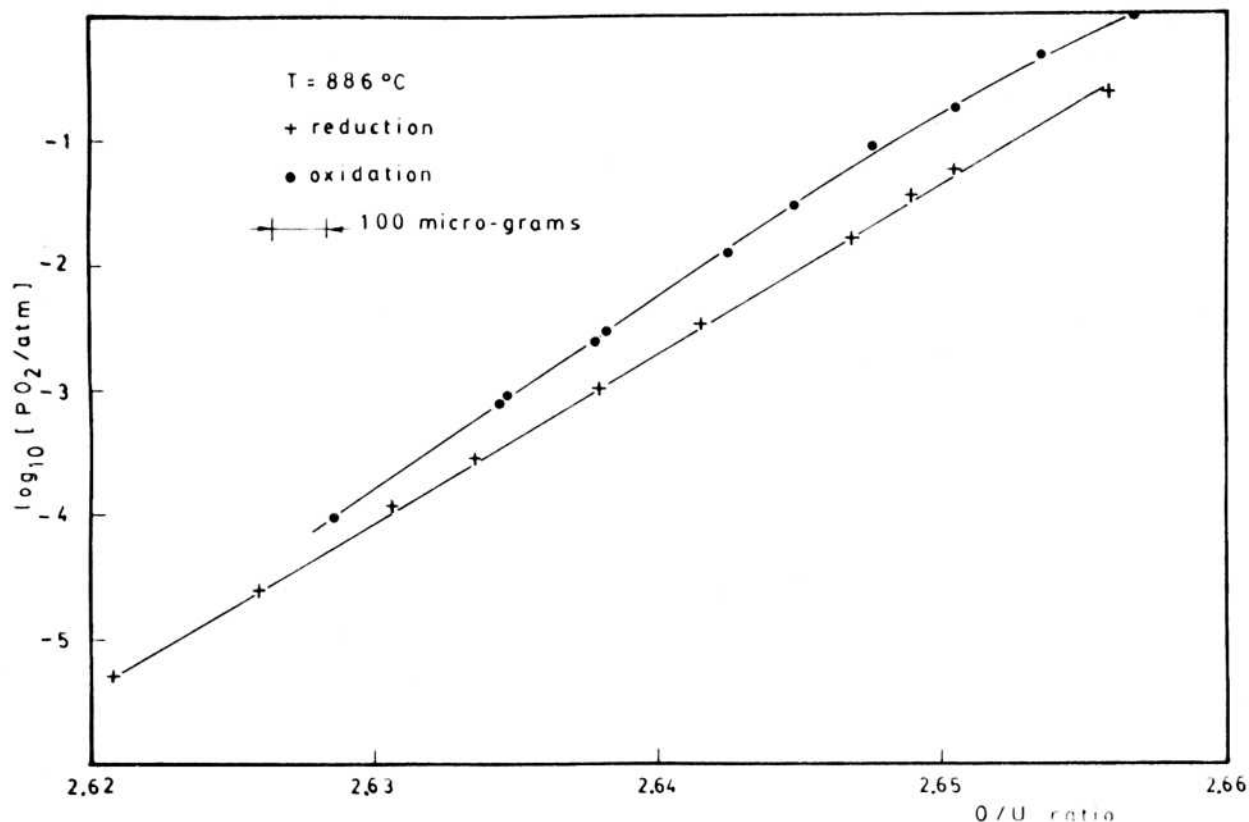


Figura 29: $\log_{10}P_{O_2}$ en función de la relación O/U a 886°C .

3.5. CONCLUSIONES

Los resultados anteriormente descriptos justifican la decisión de realizar un estudio termodinámico detallado del sistema Uranio-Oxígeno en el complejo rango de composición-temperatura $2,61 < \text{O/U} < 2,67$; $550^{\circ}\text{C} < T < 1100^{\circ}\text{C}$. Los detalles de este estudio termodinámico están expuestos en los próximos capítulos de esta tesis.

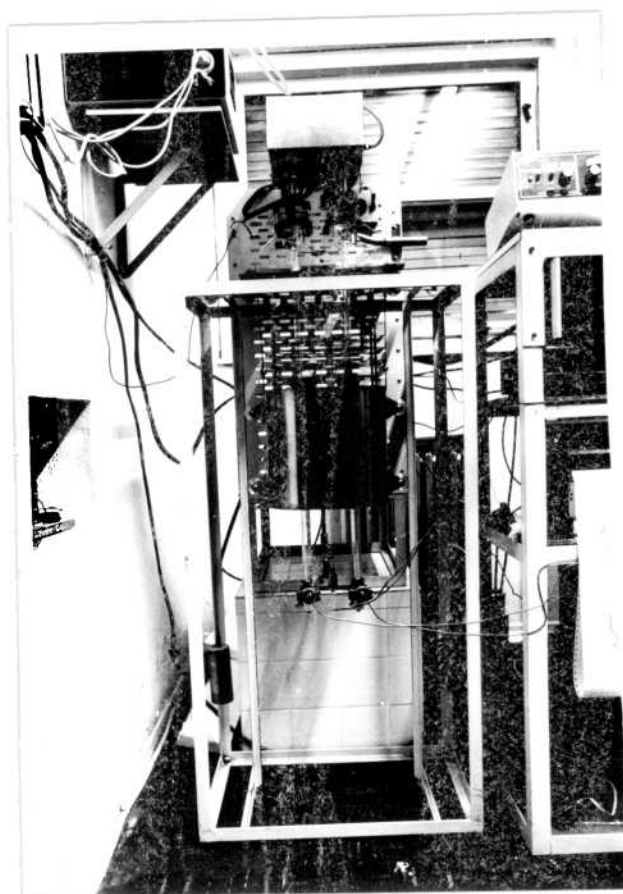


Foto 3: Termobalanza

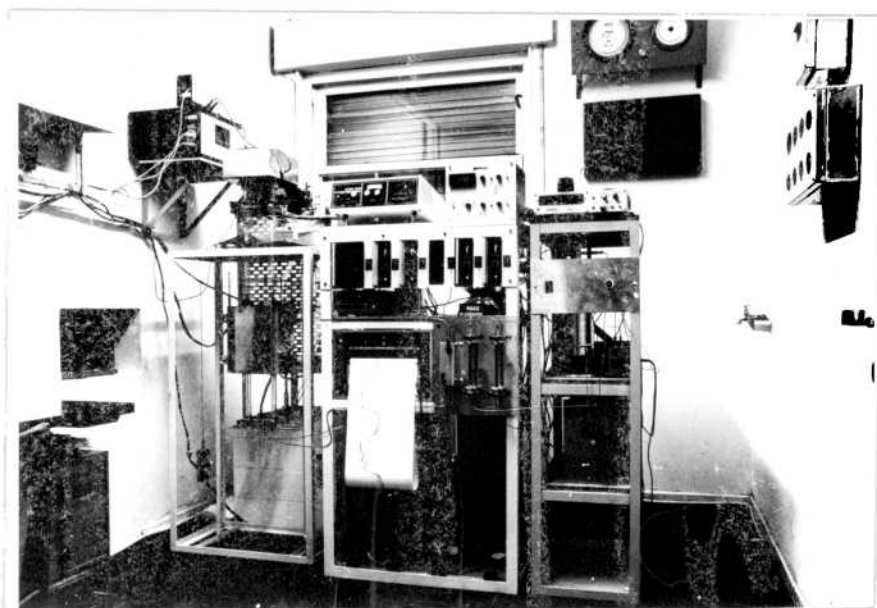


Foto 4: Termobalanza y sistema electroquímico de control y medición de P_{O_2} .

CAPITULO 4

ESTUDIO TERMODINAMICO DEL SISTEMA URANIO-OXIGENO EN EL RANGO DE COMPOSICION $2,61 < O/U < 2,67$ ENTRE 844 y 1371 K

- 4.1. Introducción
- 4.2. Antecedentes sobre la fase " U_3O_8-z "
 - 4.2.1. Información debida a procedimientos gravimétricos
 - 4.2.2. Información termodinámica
 - 4.2.3. Información cristalográfica
 - 4.2.4. Información debida a procedimientos cinéticos
- 4.3. Condiciones experimentales
- 4.4. Resultados
 - 4.4.1. Existencia de histéresis, estudio preliminar
 - 4.4.2. Isotermas de 844, 998, 1159 y 1243 K
 - 4.4.3. Isoterma de 1371 K
 - 4.4.4. Influencia de la preparación de la muestra en la magnitud de la histéresis observada
- 4.5. Discusión de las isotermas de reducción y oxidación
- 4.6. Cantidades molares parciales
- 4.7. Conclusiones

4.1. INTRODUCCION

La revolución tecnológica de los últimos decenios demandó la utilización de un gran número de materiales, muchos de los cuales eran poco conocidos hasta el momento.

Desde el punto de vista de los tecnólogos, es de vital importancia poder conocer para cada sistema de interés, qué fase o fases se hallan presentes a una dada temperatura y composición, o sea, el diagrama de fases.

Para entender la importancia práctica de los diagramas de fases, se puede mencionar que el National Bureau of Standards y la American Society for Metals auspician un ambicioso y costoso programa de evaluación. En dicho programa intervienen un número importante de investigadores de los países desarrollados y el objetivo final es disponer de diagramas de fases confiables para todos los sistemas binarios y de orden superior que es posible formar con los elementos de la tabla periódica.

En particular, para la industria nuclear es de utilidad conocer detalladamente el diagrama de fases del sistema Uranio-Oxígeno y, más en general, las propiedades termodinámicas del mismo.

Es bien conocido que debido a lo ventajoso de varias de sus propiedades (p.ej. alto punto de fusión y estabilidad bajo irradiación) el dióxido de uranio (UO_2) es usado como combustible en una variedad de reactores nucleares. Es lógico entonces que la fase no-estequiométrica UO_{2+x} sea la más estudiada y la mejor conocida al presente. De todos modos el sistema U-O es uno de los más complejos e interesantes de los sistemas metal-oxígeno, presentando una gran variedad de comportamientos. El diagrama de fases del sistema U-O en el rango de composición $2 < \text{O/U} < 3$ no está completamente conocido al presente. Así, por ejemplo, en la literatura es posible encontrar varios diagramas de fases de este sistema

que no son concordantes [110-116]. Para tener una idea de la complejidad del diagrama de fases del sistema U-O, se puede mencionar que un panel de especialistas en propiedades termodinámicas y de transporte de la fase UO_2 y fases relacionadas, reunido por la IAEA en el año 1964, estableció que a esa fecha eran conocidas 16 fases bien caracterizadas de dicho sistema y que una docena más habían sido indicadas en la literatura. Si bien la fase $\text{UO}_{2\pm x}$ es la más importante desde el punto de vista de la industria nuclear, en el proceso de fabricación de UO_2 intervienen varias fases de mayor relación O/U, que lógicamente, también son de interés nuclear. Una de estas fases es la tradicionalmente llamada " $\text{U}_3\text{O}_8\text{-z}$ " la cual comprende el rango de composición $2,61 < \text{O/U} < 2,67$.

De aquí en adelante, se designará fase " $\text{U}_3\text{O}_8\text{-z}$ " al rango de composición comprendido entre $2,61 < \text{O/U} < 2,67$.

Como puede observarse en los tres ejemplos de diagramas de fases tomados de la literatura [1,114,115], la zona comprendida en el rango $2,61 < \text{O/U} < 2,67$ es diferente en las tres versiones. El diagrama propuesto por L.E.J. Roberts [1] mostrado en la Fig. 30 indica que " $\text{U}_3\text{O}_8\text{-z}$ ", es una fase no-estequiométrica. El diagrama de la Fig. 31 [114] asignaría a esta zona dos fases no-estequiométricas separadas por una zona donde ambas coexisten. Por último la Fig.32 muestra [115] que en este rango de composición existen seis fases denominadas ξ_1 , ξ_6 .

El objetivo de este trabajo, al realizar el estudio termodinámico de la fase " $\text{U}_3\text{O}_8\text{-z}$ ", fue el de clarificar la naturaleza del correspondiente diagrama de fases en el rango de composición $2,61 < \text{O/U} < 2,67$ y temperaturas $800 < T < 1400\text{K}$. En la Fig.30 se ha marcado con línea de trazos dicho dominio.

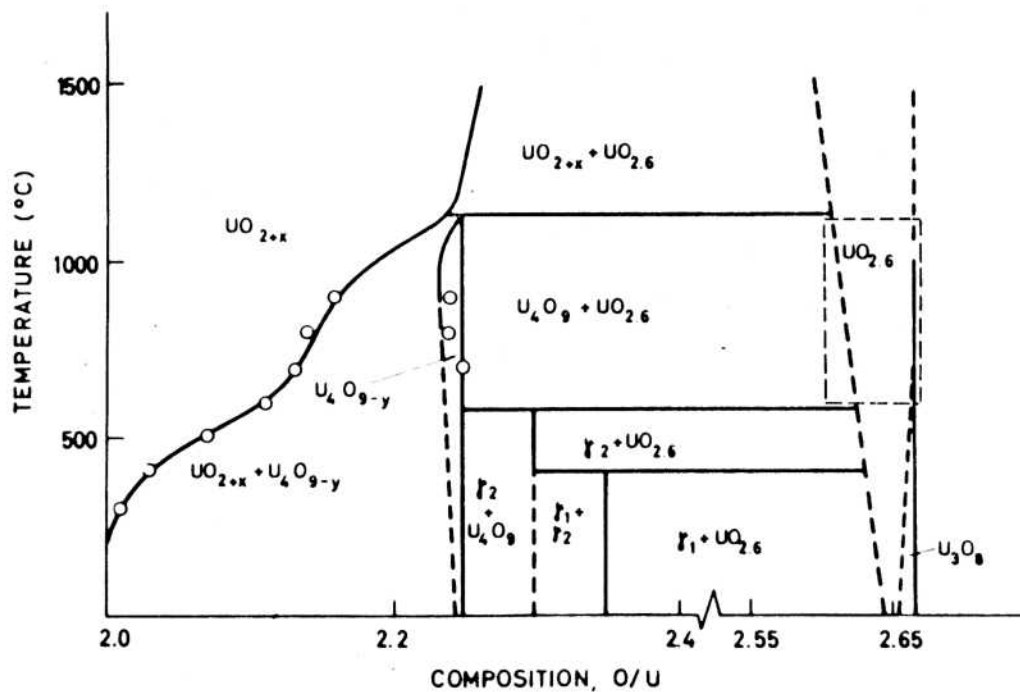


Figura 30: Diagrama de fases del sistema U-O según Ref. [1].

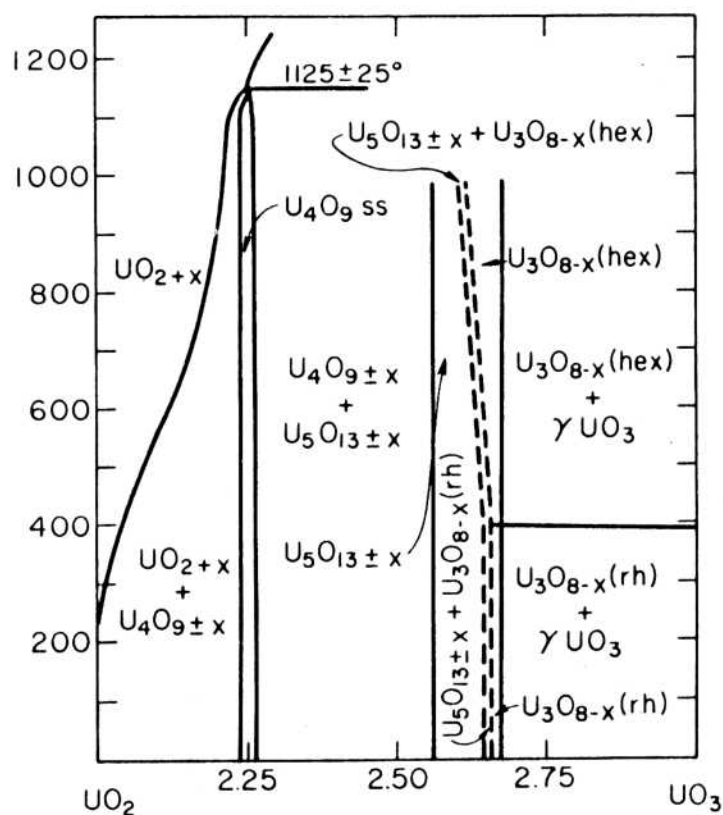


Figura 31: Diagrama de fases del sistema U-O, según ref. [114]

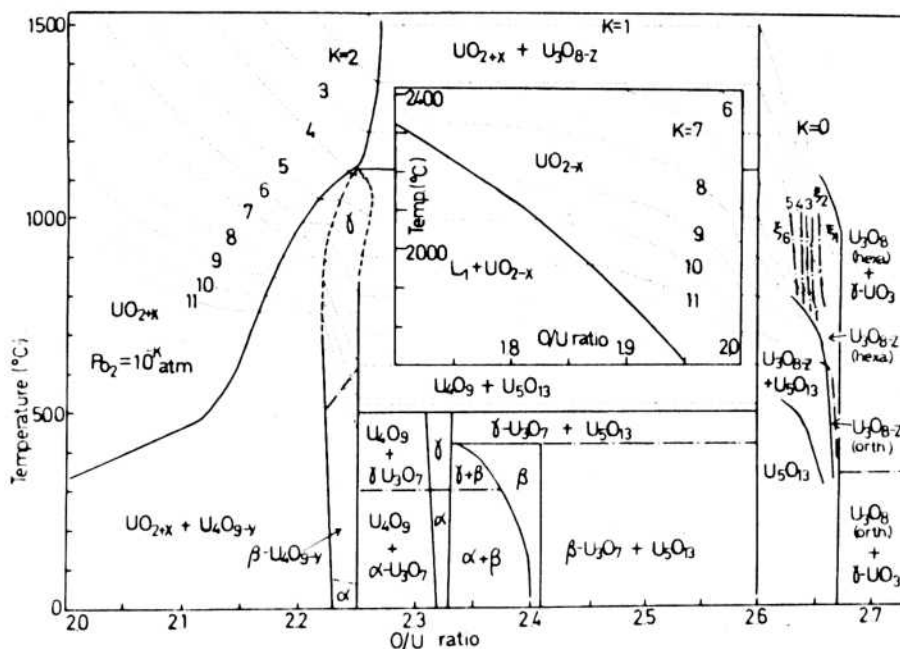


Fig. 1. $T - x$ phase diagram for U-O system.

Figura 32: Diagrama de fases del sistema U-O según Ref. [115]

4.2. ANTECEDENTES SOBRE LA FASE " U_3O_{8-z} "

La denominada fase " U_3O_{8-z} ", ha sido objeto de numerosos estudios, ya sea cristalográficos [117-124] como físico-químicos [108-109, 125-140]. De cualquier modo, no es posible compatibilizar la información cristalográfica existente [117,121,124] con la información termodinámica [108, 109] y de esta forma inferir como es la naturaleza del correspondiente diagrama de fases. A fin de poder discutir las conclusiones del estudio termodinámico que se presentara en este capítulo y poder compatibilizar este con investigaciones previas, se comentará brevemente la información más significativa que existe sobre la denominada fase " U_3O_{8-z} ".

4.2.1. Información debida a procedimientos gravimétricos

La fase " U_3O_{8-z} " ha sido tradicionalmente utilizada como método para determinar la relación O/U en muestras de UO_{2+x} [131,134,141-144]. El procedimiento consiste en calentar en aire la muestra de interés hasta la temperatura de 1125 K, y está basado en la hipótesis de que el producto de dicha oxidación es U_3O_8 estequiométrico. Sin embargo existen autores [132,136] que muestran que la composición de " U_3O_{8-z} " en aire depende fuertemente de la temperatura. Así por ejemplo K. Goto determina que la composición de " U_3O_{8-z} " en aire, a la temperatura de 1070 K, es O/U=2,653, en lugar de la relación 2,667 que corresponde a la composición estequiométrica.

El estudio termodinámico que se presentara en este capítulo va a permitir compatibilizar y organizar lógicamente esta información aparentemente contradictoria. Así por ejemplo, se mostrará que el sistema U-O en este rango de composición ($2,61 < O/U < 2,67$), exhibe histéresis y por lo tanto para una misma temperatura y P_{O_2} son posibles distintas composiciones de equilibrio metaestables, dependiendo de la forma en que haya sido conducida la experiencia.

4.2.2. Información termodinámica

Las P_{O_2} en equilibrio con " U_3O_{8-z} " han sido por varios autores [108,109,125,129,131], en el rango de temperaturas comprendido entre 843 y 1573 K. De todos modos los resultados son insuficientes o presentan un significativo desacuerdo [108,109], si no contradicciones cualitativas.

Así por ejemplo, R.J. Ackermann y col. [108] miden las P_{O_2} de equilibrio en el rango de temperatura-composición: $843 < T < 1445$ K; $2,60 < O/U < 2,67$. Utilizan para ello una

facilidad experimental compuesta de una termobalanza (construida con una balanza de hélice de cuarzo) y un sistema de mezcla de gases por el método de flujos. Estos autores observan reversibilidad dentro del error experimental (los cambios de peso de la muestra medidos incrementando y decrementando la P_{O_2} coinciden) para cada isoterma, sin embargo cuando la muestra ha sido calentada a la temperatura de la isoterma de 1196 K o temperaturas mayores, no pueden recuperar la composición de la isoterma de 843 K (aun después de varios días) aún cuando había sido obtenida reversibilidad a esta última temperatura, previo al calentamiento a temperaturas mayores. Si bien las mediciones hechas por estos autores no les permitió clarificar la naturaleza del diagrama de fases en este rango de composición, los mismos concluyen que la histéresis observada y el cambio de curvatura de las isothermas (Fig.33) debe estar asociada a algún cambio estructural significativo.

T, Matsui y col. [109] miden la P_{O_2} en el rango de temperaturas y composición: $1038 < T < 1268$ K; $2,63 < O/U < 2,67$. La facilidad experimental utilizada consiste de un sistema termogravimétrico construido con una electrobalanza (Cahn modelo RG) y un sistema de mezcla de gases por el método de flujos. Las P_{O_2} fueron determinadas midiendo la resistencia eléctrica de cobalto no-estequiométrico (en el rango 10^{-4} - 1 atm). Estos autores no observan histéresis en sus mediciones y las P_{O_2} de equilibrio en función de la composición muestran cambios de pendientes (Fig. 34). Estos cambios de pendiente [109] fueron interpretados como transformaciones de segundo orden u orden superior, concluyendo que en la zona comprendida entre las composiciones 2,63 y 2,66 existen 6 subfases denominadas ξ_1 , ξ_6 (ver diagrama de fases mostrado en la Fig.32).

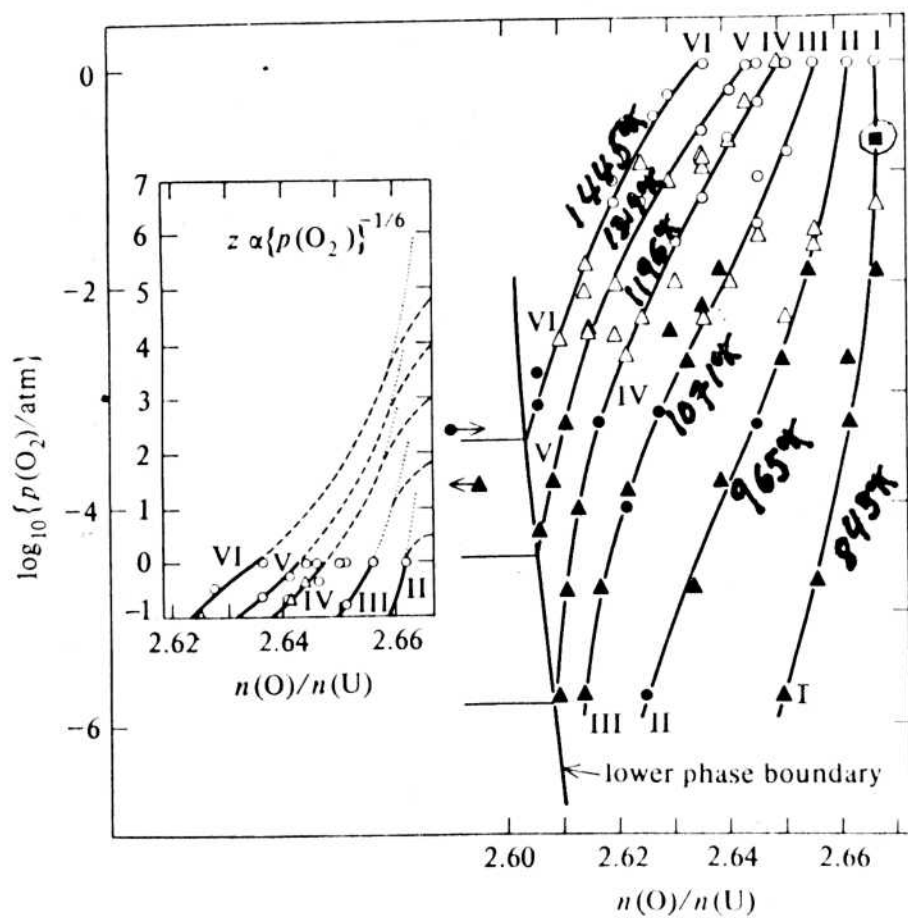


Figura 33: $\log_{10}(P_{O_2}/\text{atm})$ vs. relación O/U, medido por R.J. Ackermann y col. [108] para seis temperaturas diferentes.

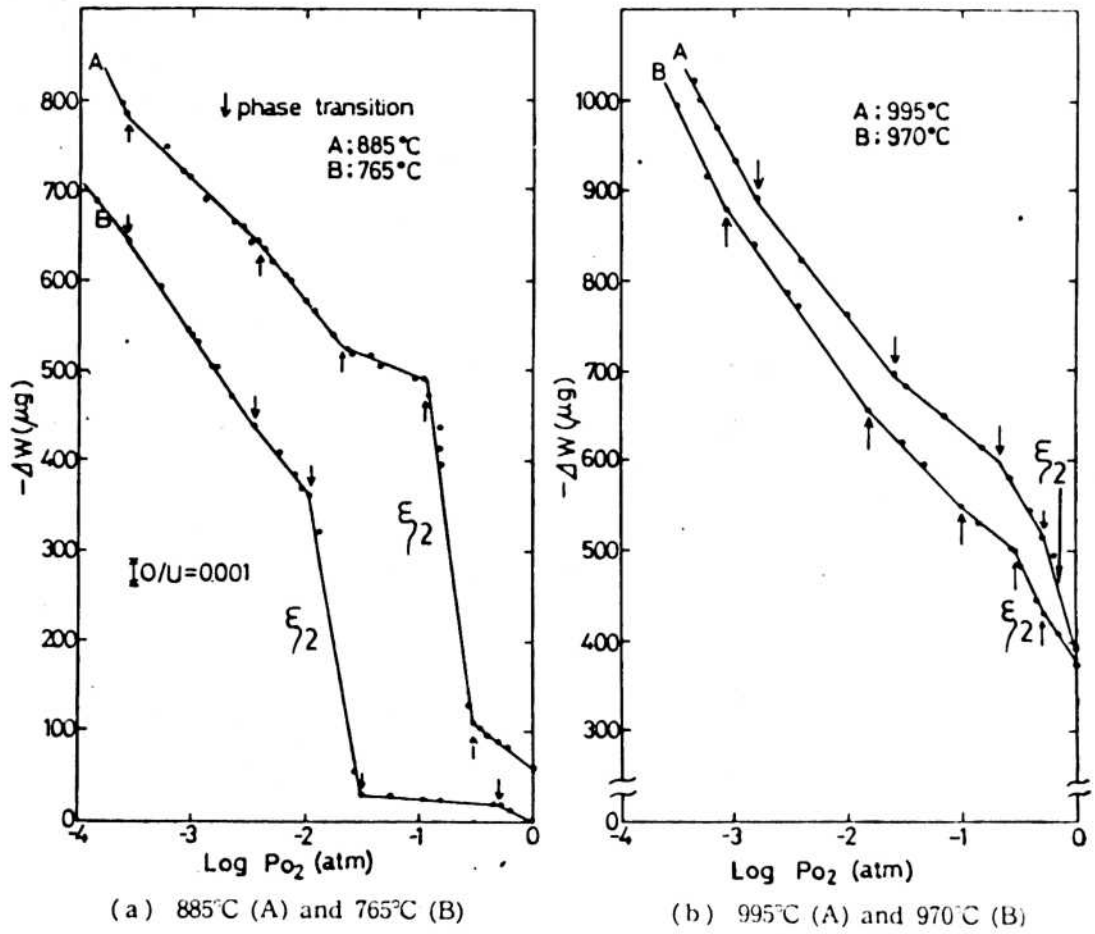


Figura 34: Variación del peso de la muestra (con respecto a U_3O_8) en función de $\text{Log}_{10} (P_{O_2}/\text{atm})$ medido por T. Matsui y col. para 4 temperaturas diferentes [109].

4.2.3. Información cristalográfica

El sistema Uranio-Oxígeno presenta dificultades para la obtención de información cristalográfica. Debido a la alta movilidad del oxígeno, es difícil, si no incorrecto, templar las muestras. Por el contrario, para tener mediciones confiables, estas deben ser realizadas controlando la composición (con una dada P_{O_2}) y a la temperatura de estudio. Además, en este tipo de óxidos con metales pesados, los Rx no permiten determinar con precisión las posiciones de los oxígenos, por lo tanto la información obtenida con esta técnica debe ser complementada con estudios de difracción de neutrones.

Como consecuencia de estas dificultades, la determinación de la estructura y las posiciones de los átomos de Uranio y de Oxígeno sólo ha sido realizada para un compuesto que se supone es U_3O_8 [119,120,122].

B.O. Loopstra [120] determina la estructura ortorrómbica $C2mm$ (αU_3O_8) a la temperatura ambiente y la estructura hexagonal [122] $P\bar{6}2m$ a 631 K (βU_3O_8). A.F. Andersen determina para temperatura ambiente la estructura ortorrómbica [119] $C222$. Esta diferencia entre ambos estudios puede ser debida a que los procedimientos de preparación de las muestras entre ellos fueron diferentes [124].

Los estudios de Rx [117,121,124], sugieren que alrededor de la composición $O/U = 2,66$ existe más de una estructura cristalina (más de una fase).

Un cuidadoso estudio realizado recientemente [124] de la expansión térmica y transformaciones de fase de la fase " U_3O_8-z ", realizado con una cámara de rayos X de alta temperatura (en aire), muestra que los parámetros de red de U_3O_8 estequiométrico (ver Fig. 35) cambian continua, reversible y anisotrópicamente, con contracción del parámetro b y expansión del parámetro a desde temperatura ambiente hasta 623 K,

donde la simetría ortorrómbica cambia a simetría hexagonal (α U_3O_8 transforma a β U_3O_8). El parámetro c sufre una contracción leve (reversible) hasta la temperatura de 1373 K. La simetría hexagonal (curva A de la Fig.35) se mantiene hasta la temperatura de 1148 K a pesar que a partir de la temperatura de 873 K la muestra comienza a perder levemente peso. Es necesario aclarar que estos autores no determinan la composición de las muestras sino que se basan en datos obtenidos por Dharwadkar y col. [136].

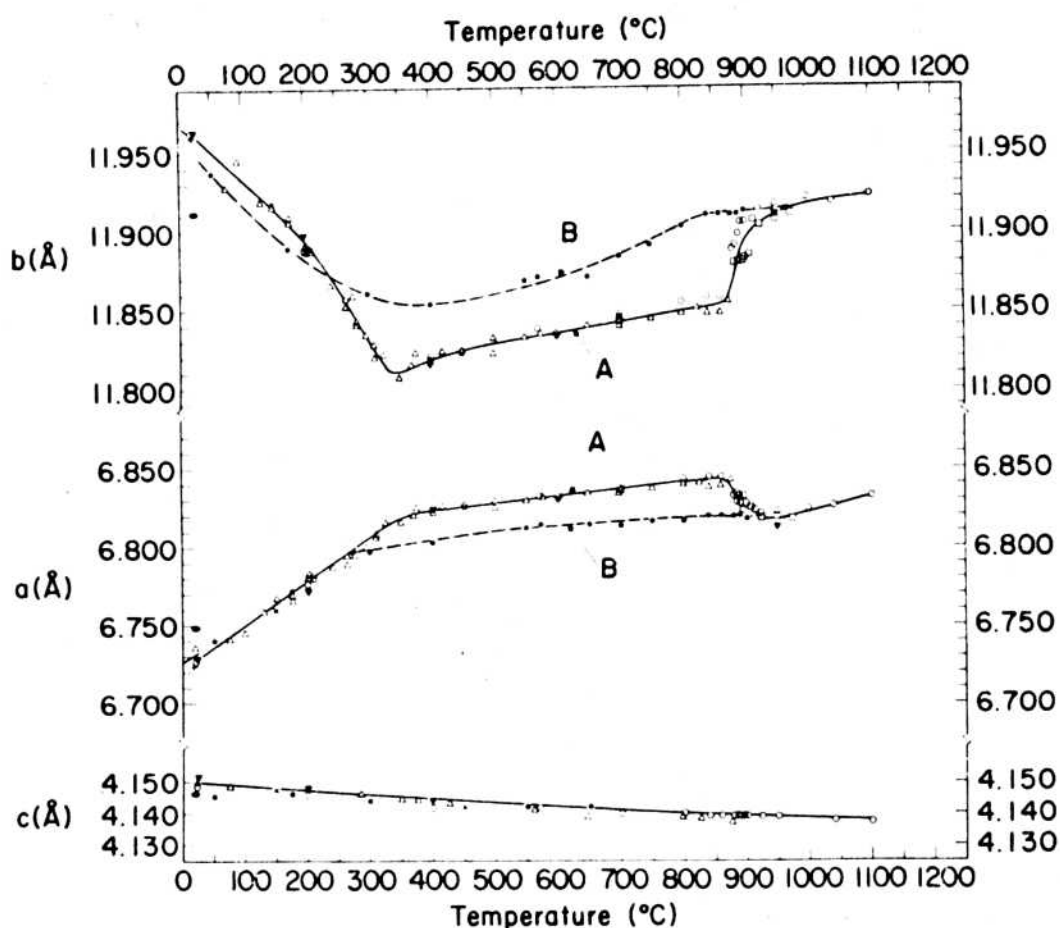


Figura 35: Dependencia con la temperatura de los parámetros de red de la fase " U_3O_8-z " [124].

A partir de los 1146 K hay un cambio estructural (con sensible pérdida de peso), con contracción del parámetro a y expansión del parámetro b. Este cambio estructural es tentativamente indexado [124] en base a una estructura ortorrómbica y una monoclinica. Los autores llaman a esta mezcla de estructuras "estructura pseudo-ortorrómbica". Este cambio estructural es irreversible, ya que al enfriar los parámetros de red a y b difieren sustancialmente (curva B de la Fig.35) de los determinados al calentar. Al calentar, la muestra perdió peso (reducción), y al enfriar a temperaturas superiores a 1146 K, la muestra tiende a ganar peso (oxidación) y no se recupera la estructura hexagonal previamente determinada. Los autores llaman a esta fase "Stranded phase".

4.2.4. Información debida a estudios cinéticos

Una transformación irreversible ha sido también observada [136,137] por medio de técnicas de termogravimetría dinámica (calentamientos y enfriamientos a P_{O_2} constante). Estos autores observan que calentando " U_3O_{8-z} " en aire (reducción), por encima de 1165 K hay una rápida pérdida de peso de la muestra, la cual es solo parcialmente recuperada en el enfriamiento (oxidación). Esta pérdida de peso fue interpretada [137] como una transformación de U_3O_{8-z} hexagonal a U_8O_{21+x} monoclinico. Esta transformación de fase ha sido relacionada a la transformación irreversible observada por R.J. Ackermann y col.[124]. Estos estudios de termogravimetría dinámica fueron realizados a tres diferentes P_{O_2} , y a partir de ellos los autores proponen un diagrama de fases (Fig.36) tentativo para el rango de composición comprendido entre $2,65 < O/U < 2,67$ y temperaturas entre 1000 y 1250 K.

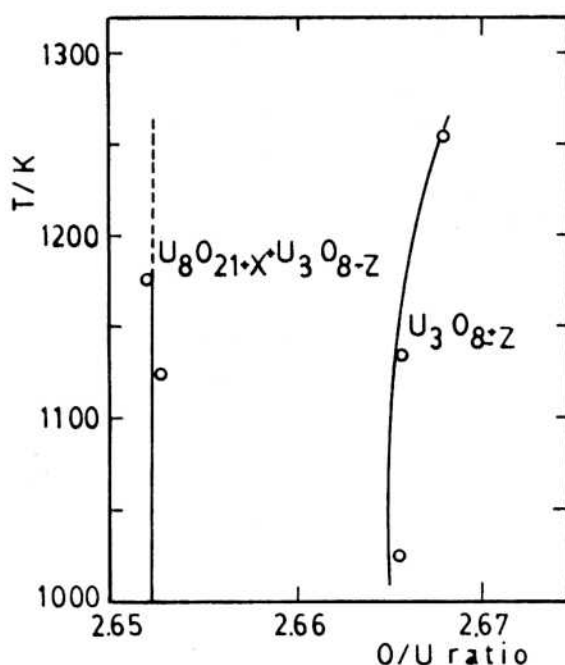


Figura 36: Diagrama de fases propuesto por S.R. Dharwadkar y col. [137] para el rango de composición $2,65 < O/U < 2,67$.

En resumen, de la información existente (4.2.1, 4.2.2., 4.2.3. y 4.2.4.) se concluye que: a pesar de la gran cantidad de estudios realizados, los resultados de los mismos no están lo suficientemente relacionados entre sí, o son contradictorios, y no es posible armonizar toda esta información experimental en forma unificada y crítica.

4.3. Condiciones experimentales

Las mediciones de las P_{O_2} de equilibrio en función de composición y temperatura fueron realizadas utilizando el procedimiento de equilibrio físicoquímico con un gas de P_{O_2} conocida. El sistema mezclador de gases fue el sistema electroquímico descrito en el capítulo 1 y la termobalanza empleada la descrita en el capítulo 3.

Para el rango de composición y temperaturas de este estudio ($2,61 < O/U < 2,67$; $800 < T < 1400$ K) solo fue necesario emplear mezclas gaseosas Ar- O_2 , cuyas P_{O_2} fueron variadas entre 10^{-4} kPa y 10^2 kPa. Los flujos gaseosos empleados fueron de aproximadamente 6 l/h, para el brazo de la balanza en donde estaba alojada la muestra y aproximadamente 2 l/h para el brazo de la referencia. Los tiempos de equilibrio

fueron variables dependiendo de la temperatura de trabajo y de la P_{O_2} y estuvieron comprendidos entre 2 hs para temperaturas y P_{O_2} altas, hasta varios días para temperaturas y P_{O_2} bajas.

El criterio de equilibrio fue la constancia del peso de la muestra en el tiempo dentro de $\pm 10 \mu\text{g}$. Este criterio de equilibrio fue verificado sobre períodos de 24 hs y en algunos casos hasta tres días. El material de partida fue UO_2 en polvo provisto por laboratorios Koch-Light (Inglaterra) con una cantidad total de impurezas menores de 300 partes por millón en peso (las principales impurezas fueron Ca, Si y Fe). El área específica determinada por el método Bet fue de $2,4 \text{ m}^2/\text{gr}$. La cantidad de muestra utilizada fue de aproximadamente 1 gr, lo que permite determinar variaciones de la relación O/U de $\pm 2 \times 10^{-4}$ (de acuerdo a los $10 \mu\text{g}$ que permite reproducir el sistema termogravimétrico).

El contenido absoluto de oxígeno de la muestra fue determinado reduciéndola con H_2 seco (las trazas de vapor de agua fueron eliminadas aplicando a la bomba electroquímica una tensión de -1,4 volts) a la temperatura de 1173 K [109,145].

La referencia fue realizada con platino y alúmina recristalizada, de modo que el peso y el volumen sean aproximadamente el de la muestra. Al ser la referencia de peso similar al de la muestra, se reduce el desequilibrio entre ambos brazos de la balanza y en consecuencia los corrimientos de cero de la misma.

Los crisoles utilizados para alojar la muestra y la referencia fueron de alúmina recristalizada de alta pureza.

4.4. Resultados

4.4.1. Existencia de histéresis, estudio preliminar.

Las mediciones de cambio de peso de la muestra a una temperatura fija, fueron realizadas, incrementando y decrementando las P_{O_2} , comprobándose que no existía acuerdo entre ambos procedimientos.

Estos desacuerdos existen a pesar de haberse logrado el equilibrio, dentro del criterio ya mencionado. Se está entonces en presencia de fenómenos de equilibrio metaestable, que dan lugar a histéresis.

A fin de confirmar la existencia de histéresis en las mediciones de P_{O_2} en función de la relación O/U a temperatura constante, la siguiente experiencia a 1159 K fue realizada.

UO₂ estequimétrico fue oxidado isotérmicamente (1159 K) utilizando mezclas Ar-O₂ de contenido de oxígeno creciente y finalmente con oxígeno puro a la presión de 10^2 kPa, manteniéndose así la muestra durante 24 hs. De esta forma se obtuvo el punto 1 de la Fig.37 cuya composición fue O/U = 2,657₉. Luego se equilibró la muestra con P_{O_2} decrecientes, observándose una disminución del peso de la misma. Los tiempos de equilibrio variaron desde un par de horas para las P_{O_2} altas, hasta tres días para $P_{O_2} = 5,19 \times 10^{-4}$ kPa (punto 2).

La fase sólida de composición O/U = 2,621₇ fue oxidada con atmósferas de contenido de oxígeno creciente. La isoterma obtenida por oxidación (B), fue diferente a la obtenida por reducción (A). A fin de verificar la reproducibilidad del lazo de histéresis, este fue recorrido por segunda vez (puntos o), encontrándose un excelente acuerdo (reproducibilidad) con los valores obtenidos en la primera recorrida del lazo. Este lazo de histéresis tiene dos ramas principales (isoterma A y B) y a partir de cualquier punto de la isoterma A (p.ej. punto A') es posible acceder a la isoterma B, mo-

viéndose a través de un lazo de histéresis interno, con un adecuado incremento en P_{O_2} (punto B').

Sucesivamente reduciendo y oxidando se pueden obtener los puntos A'' y B'', A''' y B''', punto este último que prácticamente coincide con el punto 1.

La composición de este punto difiere sustancialmente del valor estequiométrico 2,667. La reproducibilidad de ambas ramas, reducción y oxidación, independientemente del incremento o decremento de la P_{O_2} , confirma la existencia de histéresis compatible con el criterio de equilibrio antes mencionado.

La existencia de histéresis indica que distintos valores de composición son posibles para una misma P_{O_2} y que al especificar la composición es necesario indicar en que condiciones se hizo la experiencia (reducciones sucesivas u oxidaciones sucesivas), y como se obtuvo el punto de partida.

Esta relación multivalente entre composición y P_{O_2} justificaría la disparidad de valores observada entre diferentes autores (ver 4.2.1).

Como fue mencionado en 4.2.2., en estudios termodinámicos previos [108,109] no fue observada la existencia de histéresis isotérmica de la composición en función de P_{O_2} . Sin embargo sí ha sido observado [108,136-138], en la vecindad de la composición $O/U = 2,66$, una marcada histéresis de composición bajo tratamientos térmicos (calentamientos y enfriamientos a $P_{O_2} = \text{cte}$).

La existencia de histéresis está relacionada con la forma en que ha sido conducida la experiencia (oxidaciones sucesivas o reducciones sucesivas). Por lo tanto, si ha sido observada histéresis manteniendo P_{O_2} cte y variando la temperatura, también debe existir histéresis cuando la temperatura es constante y se varía la P_{O_2} : en ambos casos es posible producir sucesivas oxidaciones y/o reducciones de la muestra. La histéresis aparece intrínsecamente ligada a los procesos

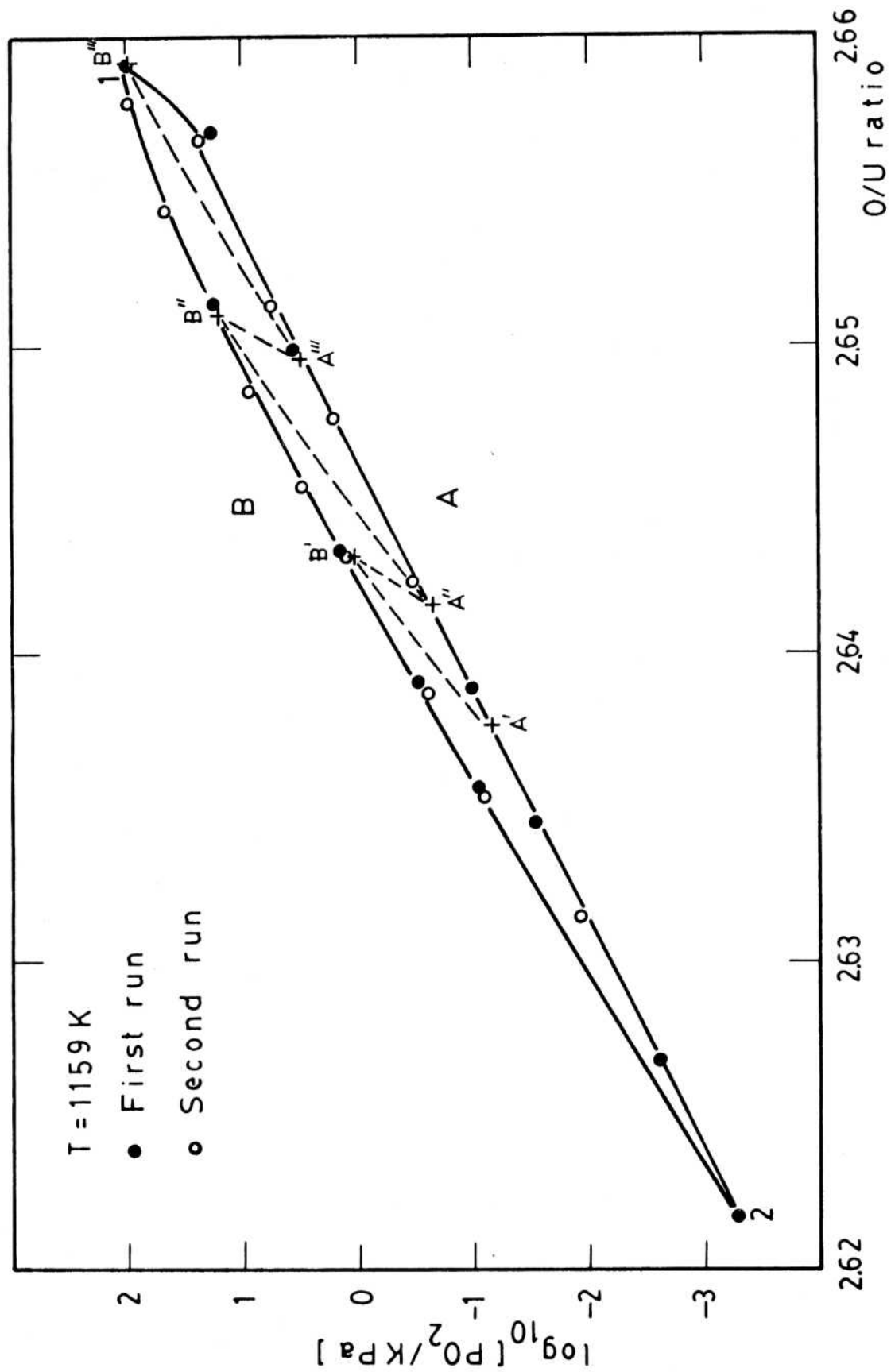


Figura 37: Estudio preliminar de histéresis isotérmica realizado a la temperatura de 1159 K

de oxidación y reducción, independientemente de las condiciones bajo las cuales se realicen.

En el estudio termodinámico realizado por R.J. Ackermann y col. [108] no fue observada histéresis de composición en función de P_{O_2} , provablemente debido a la poca cantidad de datos experimentales y a la poca sensibilidad del sistema experimental usado.

También es posible que los cambios de pendiente de P_{O_2} en función de composición medidos por T. Matsui y col. [109], y atribuidos a transiciones de segundo orden u orden superior, hayan justamente sido debidos a la presencia inadvertida de histéresis: eligiendo sucesivos incrementos y decrementos adecuados de P_{O_2} , es posible generar los cambios de pendiente obtenidos por estos autores.

4.4.2. Isotermas de 844, 998, 1159 y 1243 K

Las figuras 38, 39, 40 y 41 muestran las isotermas obtenidas a 844, 998, 1159 y 1243 K respectivamente y en la tabla 4 se dan los valores de composición en función de P_{O_2} para cada temperatura (tramo A-B-C-D). Estas isotermas exhiben un comportamiento similar y sólo se discutirán los resultados obtenidos con la isoterma de 998 K (Fig. 39).

Para obtener el punto de partida (A) se oxidó UO_2 con atmósferas de contenido de oxígeno creciente en forma similar a lo descrito en 4.4.1. pero a la temperatura de 773 K. Luego de mantener la muestra durante 24 hs con O_2 puro a la presión de 10^2 kPa se elevó esta hasta 998 K. La composición obtenida de esta forma fue: $O/U = 2,666_9$. La misma composición es obtenida si se oxida UO_2 isobáricamente (aumentando T a $P_{O_2} = 10^2$ kPa) e indica el límite máximo de oxidación a la $P_{O_2} = 10^2$ kPa y a la temperatura de 998 K. Esto fue verificado efectuando sucesivos enfriamientos hasta temperatura ambiente y calentamientos hasta 998 K (manteniendo $P_{O_2} = 10^2$ kPa), comprobándose que se repetía la composición de $2,666_9$.

T(K)	P _{O₂} (kPa)	O/U	
844	9,48×10 ¹	2,667 ₇	punto A (Fig.38)
	3,89×10 ¹	2,667 ₆	
	6,68×10 ⁻²	2,667 ₃	
	2,07	2,667 ₆	
	1,04×10 ⁻²	2,666 ₈	
	8,01×10 ⁻³	2,666 ₇	punto B punto C punto D
	7,04×10 ⁻³	2,666 ₆	
	2,86×10 ⁻³	2,653 ₃	
	9,09×10 ⁻⁴	2,650 ₃	
998	9,43×10 ¹	2,666 ₉	punto A (Fig.39)
	2,29×10 ¹	2,666 ₆	
	2,94	2,666 ₅	
	2,60	2,666 ₄	
	2,29	2,666 ₄	
	9,57×10 ⁻¹	2,666 ₅	punto B punto C
	7,97×10 ⁻¹	2,666 ₂	
	6,56×10 ⁻¹	2,655 ₇	
	1,38×10 ⁻¹	2,650 ₀	
	6,60×10 ⁻²	2,648 ₀	punto D
	1,71×10 ⁻²	2,644 ₅	
	1,38×10 ⁻²	2,644 ₃	
	3,90×10 ⁻³	2,640 ₉	
	9,16×10 ⁻⁴	2,636 ₇	
1159	9,57×10 ¹	2,666 ₀	punto A (Fig.40) punto B punto C
	2,73×10 ¹	2,665 ₈	
	1,70×10 ¹	2,656 ₈	
	4,43	2,649 ₅	punto D
	4,63×10 ⁻¹	2,642 ₅	
	4,82×10 ⁻²	2,635 ₉	
	4,99×10 ⁻³	2,629 ₃	
1243	9,58×10 ¹	2,665 ₄	punto A (Fig.41) punto B punto C
	8,14×10 ¹	2,665 ₁	
	7,09×10 ¹	2,656 ₇	
	6,21×10 ¹	2,654 ₈	punto D
	4,36×10 ¹	2,652 ₅	
	2,38×10 ¹	2,650 ₃	
	1,32×10 ¹	2,648 ₃	
	4,32	2,644 ₁	
	4,32×10 ⁻¹	2,636 ₈	
	4,37×10 ⁻²	2,629 ₈	
	4,32×10 ⁻³	2,622 ₆	
	2,56×10 ⁻³	2,620 ₈	
	1,42×10 ⁻³	2,618 ₅	
1371	9,63×10 ¹	2,648 ₈	(Fig.42)
	2,58×10 ¹	2,643 ₅	
	4,33	2,636 ₉	
	4,33×10 ⁻¹	2,628 ₆	punto D precipitación de U ₄ O ₉
	4,33×10 ⁻²	2,619 ₉	
	3,23×10 ⁻²	2,618 ₁	
	1,31×10 ⁻²		

Tabla 4. Valores de composición (O/U) en función de P_{O₂} para las 5 isotermas medidas (tramos A-B-C-D).

Obtenido el punto A de composición $O/U = 2,666_9$, se observó que en el rango de P_{O_2} comprendidas entre 8×10^{-1} kPa y 10^2 kPa; las composiciones obtenidas $2,666_2 < O/U < 2,666_9$, eran indistintamente reproducibles incrementando y decrementando P_{O_2} (tramo A-B). Esta reversibilidad indica que el tramo A-B está constituido por estados estables libres de histéresis del sistema Uranio-Oxígeno. Cuando la P_{O_2} que define el punto B, fue levemente disminuida al valor $P_{O_2} = 6,6 \times 10^{-1}$ kPa, la muestra comenzó a perder peso en forma lenta pero definida y luego de dos días se llegó al equilibrio obteniéndose la composición final $O/U = 2,655_7$ (punto C). Esta discontinuidad de O/U en función de P_{O_2} indica la presencia de un campo de dos fases, verificándose la regla de Gibbs de la constancia del potencial de oxígeno en dicha zona de coexistencia. Si en cualquier estado intermedio de la evolución del sistema de B a C, se aumenta la P_{O_2} al valor de 10^2 kPa, no es posible recuperar la composición del punto A y se obtiene una composición menor. Es claro, y esto es un punto importante, que la oxidación de la nueva fase que precipita es la responsable de obtener estados metaestables de menor composición. La imposibilidad de recuperar el tramo reversible A-B, por oxidación, es coherente con lo observado por R.J. Ackermann y col. con Rx [124] donde al calentar en aire (reducción) U_3O_8 estequiométrico a temperaturas superiores a 1146 K, es imposible luego en el enfriamiento (oxidación), recuperar la simetría hexagonal, que había sido previamente determinada a temperaturas inferiores de 1146 K.

A fin de recuperar la composición del punto A es necesario enfriar (manteniendo $P_{O_2} = 10^2$ kPa) a la temperatura de 773 K o temperaturas menores y luego calentar hasta los 998 K. A partir de C, se efectuaron sucesivas reducciones, obteniéndose el tramo C-D en el rango: $2,636_7 < O/U < 2,655_7$; $9,2 \times 10^{-4} < P_{O_2} < 6,6 \times 10^{-1}$ kPa, y ninguno de los puntos de este tramo pudo ser obtenido por reoxidación de la muestra.

A partir de D se efectuaron sucesivas oxidaciones obteniéndose la isoterma D-E en el rango: $2,636_7 < O/U < 2,664_2$; $9,2 \times 10^{-4} < P_{O_2} < 10^2$ kPa, y ninguno de los puntos de este tramo pudo ser obtenido por reducción de la muestra; otra vez es clara y definida la presencia de estados metaestables, asociados con la histéresis.

Como puede observarse en la Fig. 38 el lazo de histéresis tiende a cerrarse cuando disminuye la temperatura (E→A). El punto E debe coincidir con A a temperaturas de 773 K o menores y esa es la razón por la cual se recupera la composición del punto A con el procedimiento anteriormente descrito. Como puede verse en las Fig. 38, 39, 40 y 41, la magnitud de la histéresis tiende a aumentar cuando se disminuye la temperatura.

En la isoterma de 1159 K descrita en el estudio preliminar no se pudo observar el tramo reversible A-B ni el tramo B-C, debido a que el punto inicial 1 (equivalente al E de la Fig.40) fue obtenido oxidando UO_2 a la temperatura de 1159 K (donde el lazo de histéresis no se cierra) en vez de hacerlo a temperaturas de 773 K o menores (donde el lazo se cerraría).

En la tabla 5 se dan los valores promedio de las P_{O_2} del tramo B-C para cada temperatura.

T(K)	P_{O_2} (kPa)
844	$4,95 \times 10^{-3}$
998	$7,27 \times 10^{-1}$
1159	$2,22 \times 10^1$
1243	$7,62 \times 10^1$

Tabla 5: Valores de P_{O_2} para la zona del campo bifásico, obtenidos promediando las P_{O_2} del punto B y del punto C.

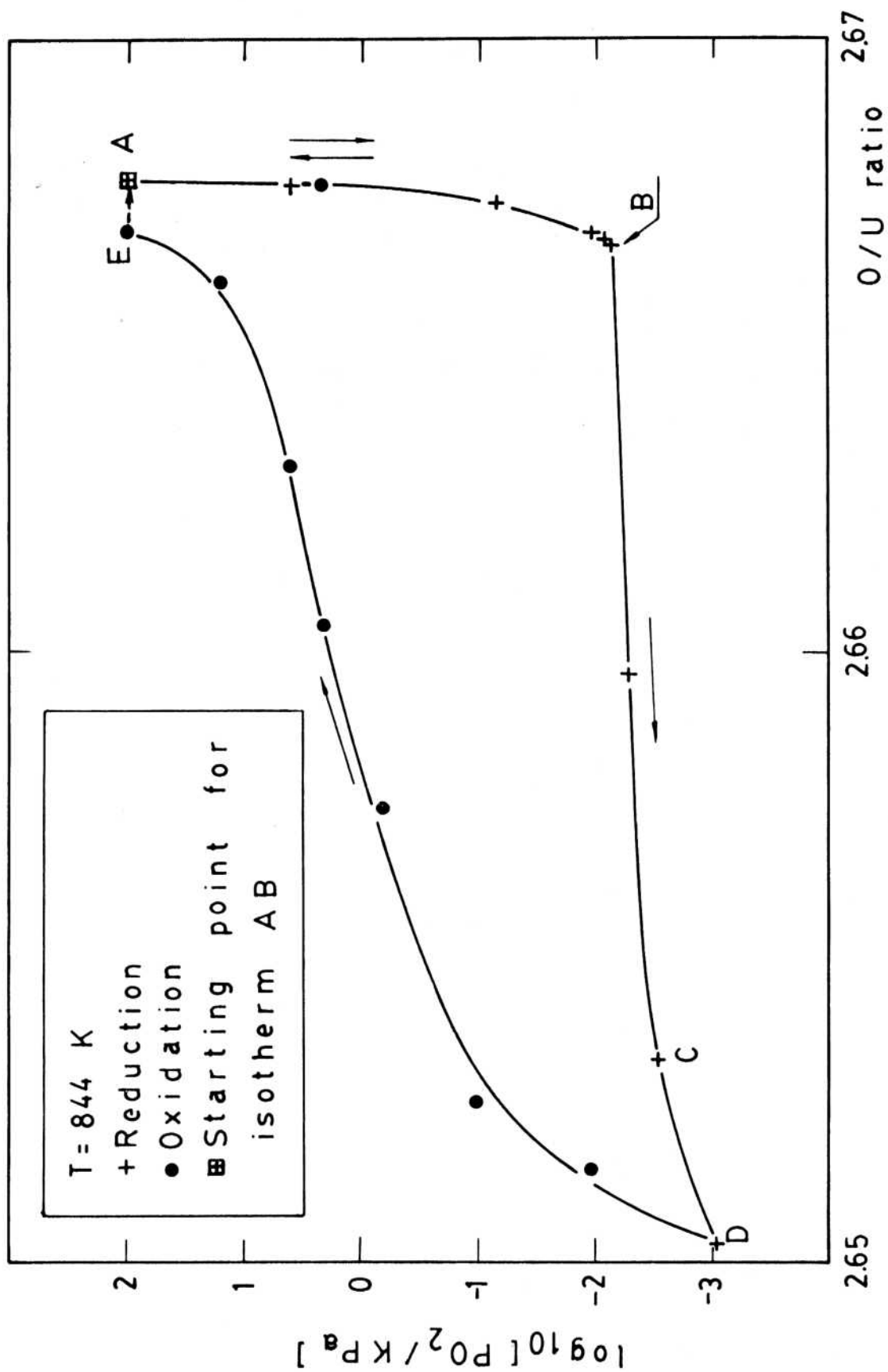


Figura 38: Isotherma de 844 K.

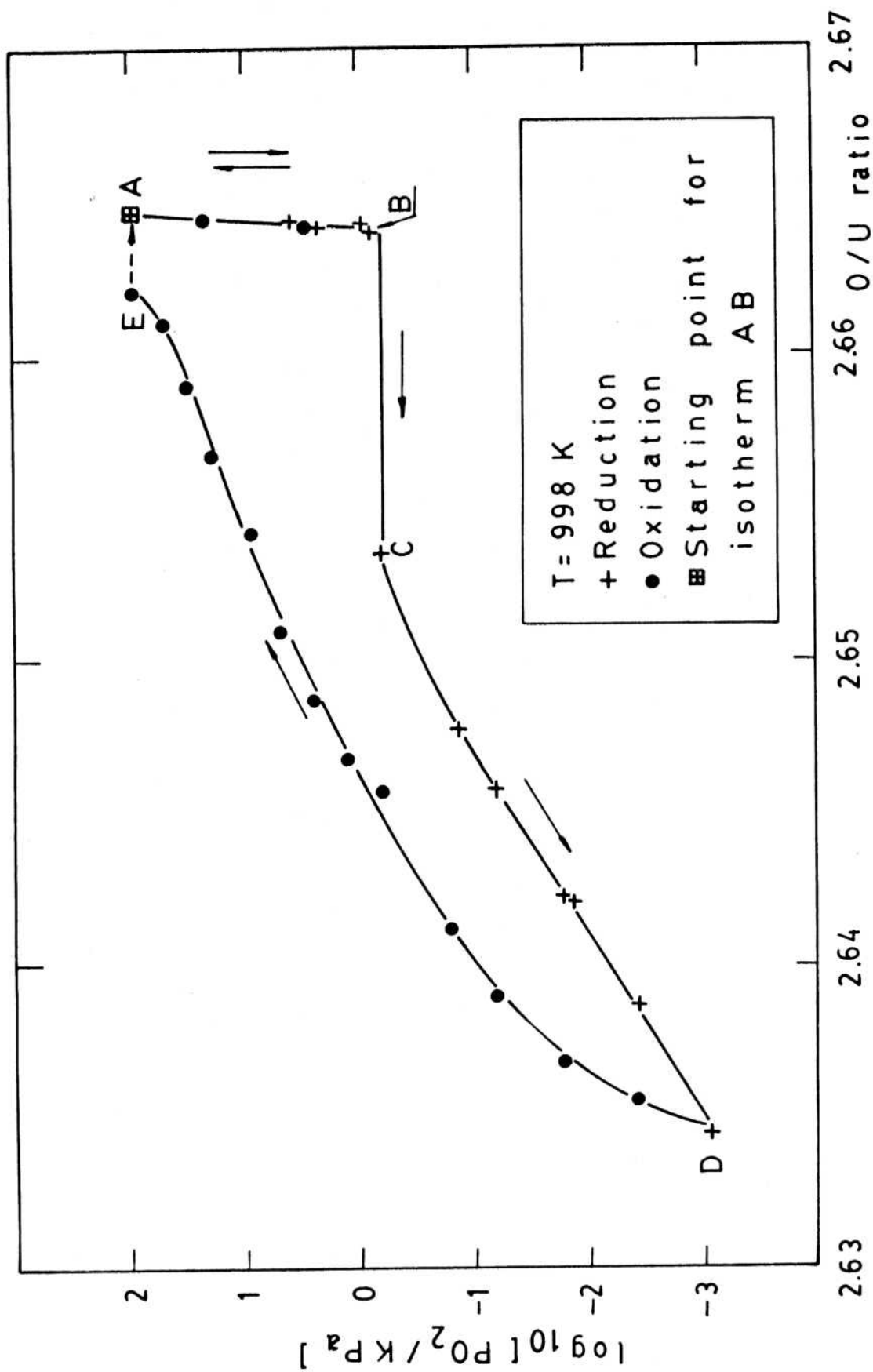


Figura 39: Isotherma de 998 K.

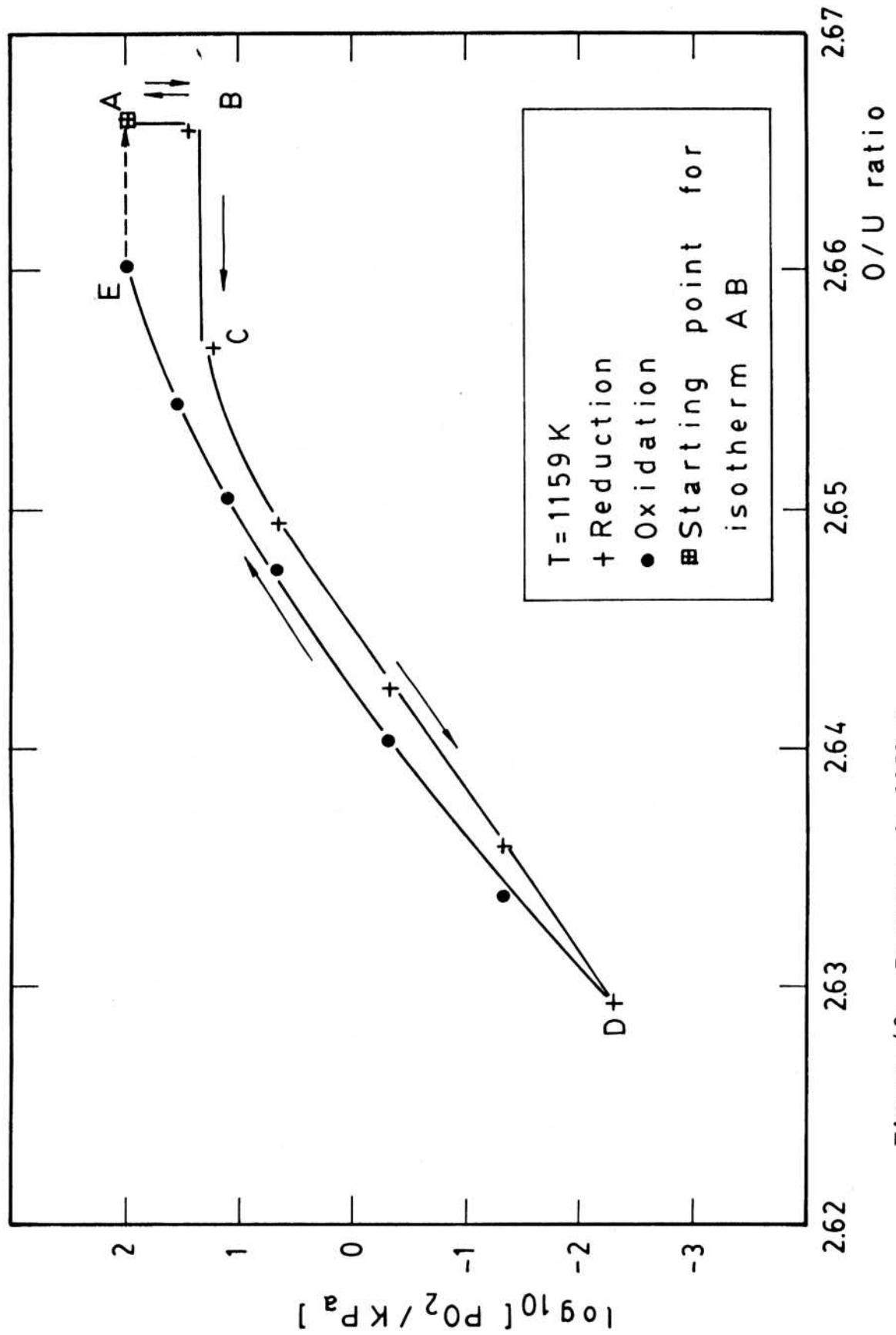


Figura 40: Isoterma de 1159 K.

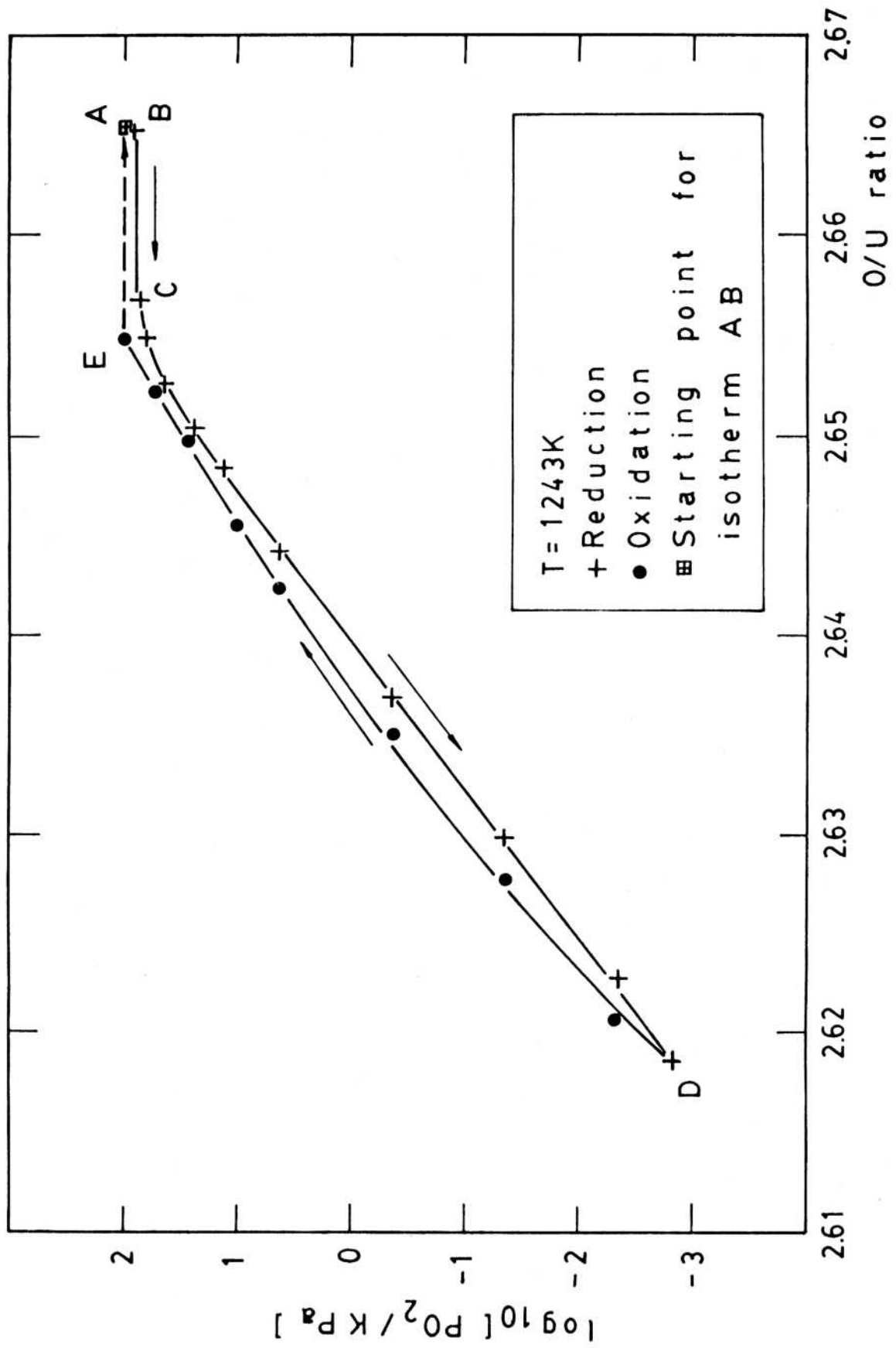


Figura 41: Isotherma de 1243 K

4.4.3 Isoterma de 1371 K

La Fig. 42 muestra la isoterma obtenida a 1371 K. El punto de partida fue obtenido de igual modo que el de las isothermas descriptas en 4.4.2. Sin embargo no se observó el tramo reversible A-B ni el tramo B-C. Con los valores de entalpía molar parcial (ΔH_{O_2}) y entropía molar parcial (ΔS_{O_2}) evaluados en 4.6., es posible calcular la P_{O_2} del tramo B-C para la temperatura de 1371 K. El valor estimado es de aproximadamente 270 kPa, el cual es mayor que la P_{O_2} máxima accesible del sistema experimental (10^2 kPa). Si se hubiera dispuesto de P_{O_2} mayores que 270 kPa, hubiera podido ser observado el tramo B-C.

En esta isoterma la histéresis ha prácticamente desaparecido y se observó (reduciendo) para $P_{O_2} = 1,31 \times 10^{-4}$ kPa la no estabilidad del peso de la muestra en el tiempo. El corrimiento lento del peso de la muestra en el tiempo hacia 0/U menores, indica la precipitación de una nueva fase (U_4O_9).

4.4.4. Influencia de la preparación de la muestra en la magnitud de la histéresis observada

A fin de comprobar la influencia de la preparación de la muestra en la histéresis observada, las mediciones a 1159 K fueron realizadas con tres tipos de muestras de distintas áreas específicas. La Fig. 43 muestra los resultados obtenidos.

La muestra 1 es similar a la utilizada en las mediciones previamente descriptas, teniendo un área específica de $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

La muestra 2 fue preparada disolviendo en ácido nítrico UO_2 similar al de la muestra 1 y precipitando la solución obtenida en forma controlada ($Ph = 9$) con hidróxido de amonio. El área específica obtenida fue de $25 \text{ m}^2/\text{g}$.

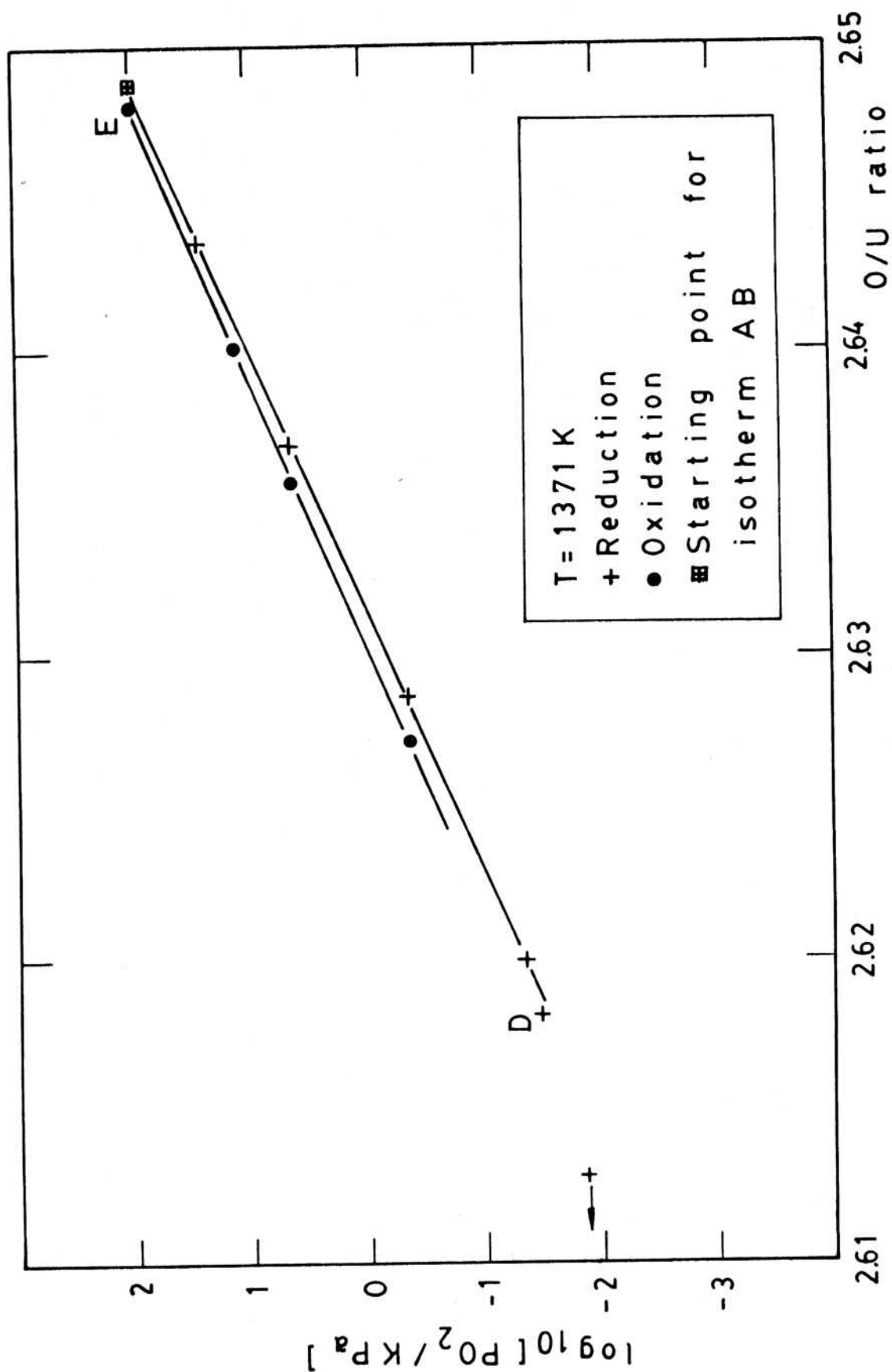


Figura 42: Isoterma de 1371 K.

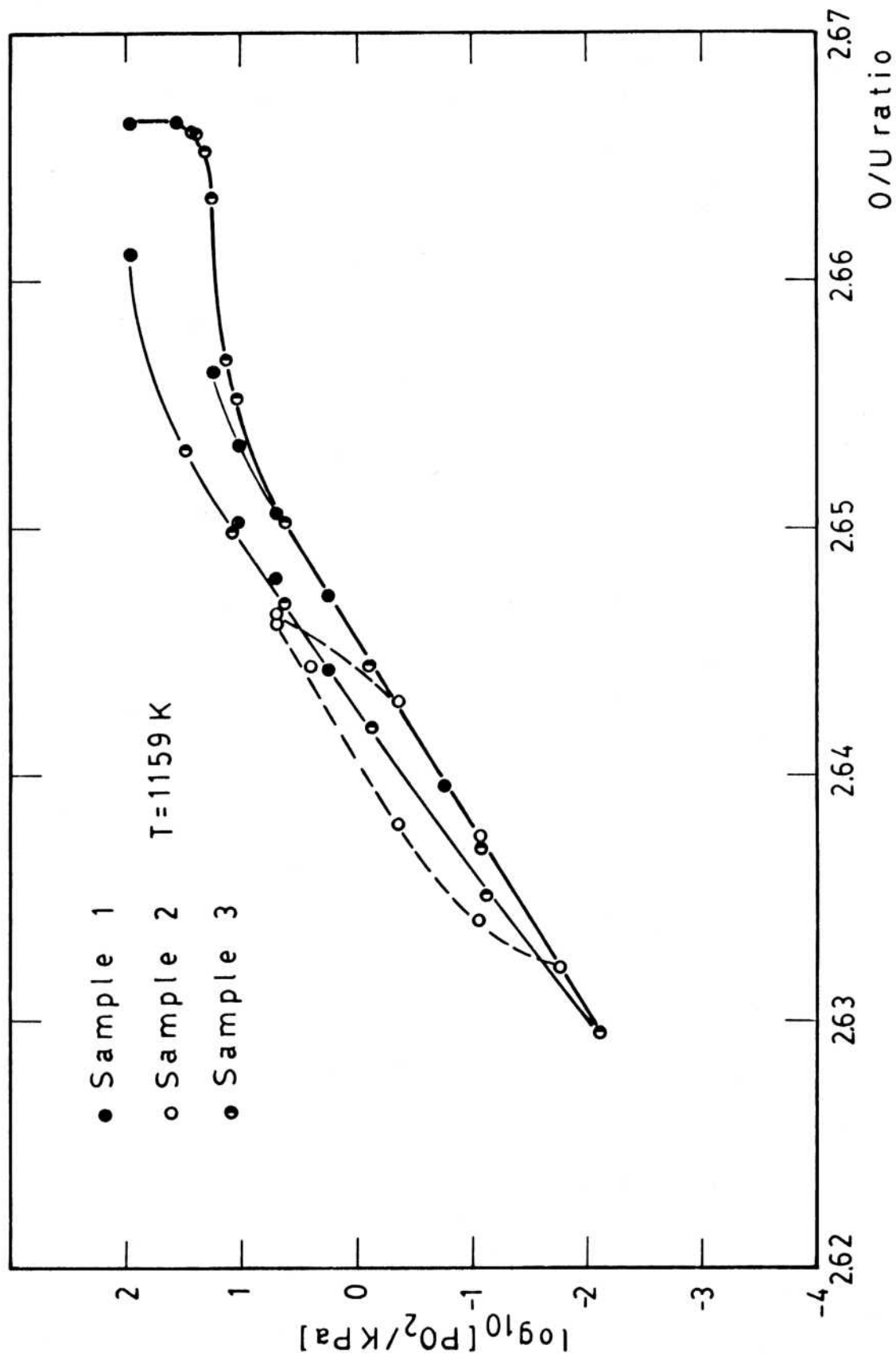


Figura 43: Histéresis de composición en función de PO_2 a 1159 K, para muestras de distintas áreas específicas iniciales.

La muestra 3 fue obtenida sinterizando en aire polvo de U_3O_8 (el mismo utilizado en la muestra 2). La presión de prensado fue de 2 ton/cm², la temperatura de sinterización 1473 K y el tiempo de 24 hs. El pellet obtenido fue molido en un mortero de agatha. Si bien el área específica no pudo ser medida (debido a la poca cantidad de muestra disponible) es sensiblemente menor que la de la muestra 1. La muestra debió ser molida debido a que los tiempo de equilibración con el pellet eran demasiado largos.

Los resultados muestran que la magnitud de la histéresis obtenida con las muestras 1 y 3 es similar. Sin embargo para las tres muestras existe acuerdo en lo referente a las ramas de reducción, no así a la rama de oxidación, donde los valores obtenidos con la muestra 2 difieren sensiblemente de los de la muestra 1 y 3.

Es de notar que el hecho de obtener sistemáticamente los mismos resultados reduciendo, mientras que bajo oxidación los resultados dependen de la morfología de la muestra es una confirmación de que los estados obtenidos por reducción corresponden al equilibrio estable.

R. J. Ackermann y col. [124] en sus mediciones de Rx (ver 4.2.3.) asocian las histéresis por ellos observadas con el tamaño de grano de las muestras (muestras de pequeño tamaño de grano no producen histéresis). La muestra 2 de menor área específica fue la que mostró mayor histéresis, en principio contradiciendo lo observado por Ackermann [124]. Sin embargo, debido a los altos tiempos de medición (varios días), es posible que la muestra 2 haya sufrido una mayor sinterización y crecimiento de tamaño de grano que las muestras 1 y 3.

4.5. Discusión de las isotermas de reducción y oxidación

Los resultados de las isotermas descriptas en 4.4.2. muestran que el tramo A-B puede ser recorrido indistintamente por reducción y por oxidación. Este tramo A-B muestra una rápida variación de P_{O_2} con composición, y es identificado con la fase U_3O_{8-z} , la cual entonces es prácticamente un compuesto estequiométrico.

Cuando P_{O_2} disminuye más allá del valor de equilibrio entre la fase U_3O_{8-z} y la eventual fase reducida con la cual coexiste en equilibrio estable, la fase U_3O_{8-z} se vuelve inestable.

Esta inestabilidad es en efecto observada (aún para pequeños decrementos de P_{O_2}) en estas mediciones (tramo B-C), a partir de las cuales se puede acotar la mencionada P_{O_2} de coexistencia en el intervalo:

$$6,6 \times 10^{-1} < P_{O_2} < 8,0 \times 10^{-1} \text{ kPa a } 998 \text{ K} \quad (87)$$

Sin embargo, cuanto se intentó oxidar la muestra desde el punto C, el tramo C-B-A no es más recuperado, observándose que al oxidar la muestra se comporta en forma totalmente distinta. La diferencia entre la reducción y la oxidación no es de carácter cuantitativo, sino cualitativo, ya que la coexistencia de fases observada en la reducción (tramo B-C) desaparece en las isotermas de oxidación.

Es claro entonces que de las dos ramas (oxidación y reducción), la de reducción es la que debe tomarse como representativa de los valores de equilibrio correspondientes al campo bifásico existente en esta zona de O/U.

Esta situación no es única del sistema Uranio-Oxígeno, sino que se presenta en otros sistemas metal-gas, tales como Pd-H [146] y Lu-H [147]. El hecho de que las isotermas de reducción representan valores de equilibrio, mientras que las isotermas de oxidación provienen de estados metaestables, es confirmado por lo descripto en 4.4.4., donde las isotermas de reducción coinciden perfectamente dentro del error experi-

mental, mientras que las de oxidación muestran diferencias apreciables dependiendo de la muestra y su morfología.

Por otro lado, las mediciones termodinámicas aquí descritas son coherentes con lo observado por R.J. Ackermann y col. [124] con mediciones de Rx. La fase U_3O_8-z hexagonal corresponde al tramo A-B, la fase "pseudo-ortorrómbica" se corresponde con la isoterma de reducción y la fase metaestable ("straended") se corresponde con la isoterma de oxidación. Las mediciones termodinámicas de R.J. Ackermann y col. [108] no pudieron poner en evidencia la presencia del campo bifásico debido a la poca cantidad de puntos experimentales y relativa baja sensibilidad del equipo experimental. Sin embargo, la histéresis observada por estos autores al intentar recuperar la isoterma de 843 K, y el cambio de curvatura de las isothermas, que dichos autores relacionan a algún significativo cambio estructural, es precisamente la precipitación de la fase "pseudo-ortorrómbica" a partir de la fase U_3O_8-z . En la Fig.44 se ha graficado las isothermas de reducción a las 5 temperaturas medidas (y el diagrama de fases tentativo) y en la Fig. 45 las isothermas de oxidación. Se puede observar que si en este trabajo no se hubiera dispuesto de un equipo suficientemente sensible, las isothermas de reducción mostrarían una curvatura opuesta a las de las isothermas de oxidación y este es probablemente la razón del cambio de curvatura en las isothermas medidas por R.J. Ackermann y col. [108].

De aquí en más se designará a la fase "pseudo-ortorrómbica", fase U_8O_{21+x} , en concordancia con otros autores [121, 136,137].

Si bien T. Matsui y col. [109] sugieren, de acuerdo a sus medidas, la existencia de seis subfases en el rango de composición $2,63 < O/U < 2,67$ (sin zonas de coexistencia de 2 fases), la subfase ξ_2 (ver Fig.34) de las isothermas de 1038 y 1158 K se corresponde con la existencia del campo bifásico (tramo B-C), habiendo buen acuerdo con las P_{O_2} y con el ancho

en composición (aproximadamente $\Delta O/U = 0,01$). El ancho de esta subfase disminuye considerablemente en las isotermas de 1243 y 1268 K, y es posible que al ser las P_{O_2} del campo bifásico a estas temperaturas, cercanas a 10^2 kPa, este no pudo ser observado por T. Matsui y col.

Aceptado entonces que los valores de P_{O_2} en función de O/U obtenidos por reducción, representan los valores de equilibrio, la Fig.44 nos está mostrando el diagrama de fases del sistema Uranio-Oxígeno en el rango de composición $2,61 < O/U < 2,67$ (representación P_{O_2} vs. relación O/U , donde T es un parámetro), que está de acuerdo con las presentes mediciones e interpretaciones.

Como puede apreciarse U_3O_{8-z} es un compuesto prácticamente estequiométrico.

Para las composiciones comprendidas entre $2,653 < O/U < 2,667$, la fase U_3O_{8-z} coexiste con la fase U_8O_{21+x} . Para composiciones $O/U < 2,653$, existe una fase no-estequiométrica (U_8O_{21+x}), la cual a la temperatura de 1371 K es estable al menos hasta la composición $O/U = 2,618_1$ (ver tabla 4), a la cual corresponde una $P_{O_2} = 3,23 \times 10^{-2}$ kPa de equilibrio. Para una $P_{O_2} = 1,31 \times 10^{-2}$ kPa la fase U_8O_{21+x} se hace inestable y comienza a precipitar U_4O_9 .

Este diagrama de fases confirma el propuesto por S.R. Dharwadkar y col. [137] (ver Fig. 36) obtenido mediante mediciones termogravimétricas dinámicas (con valores de composición obtenidos por reducción).

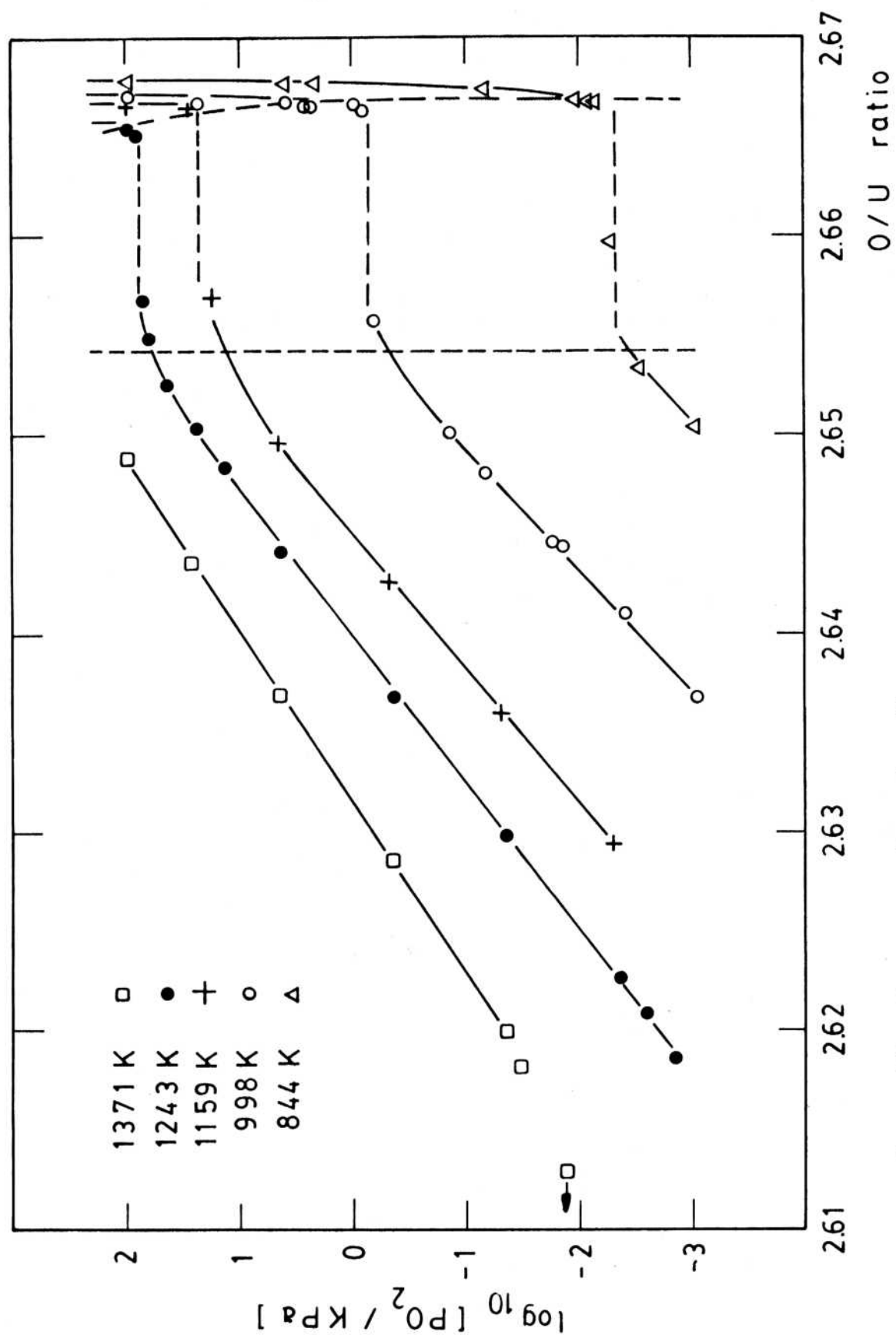


Figura 44: Isotermas de reducción.

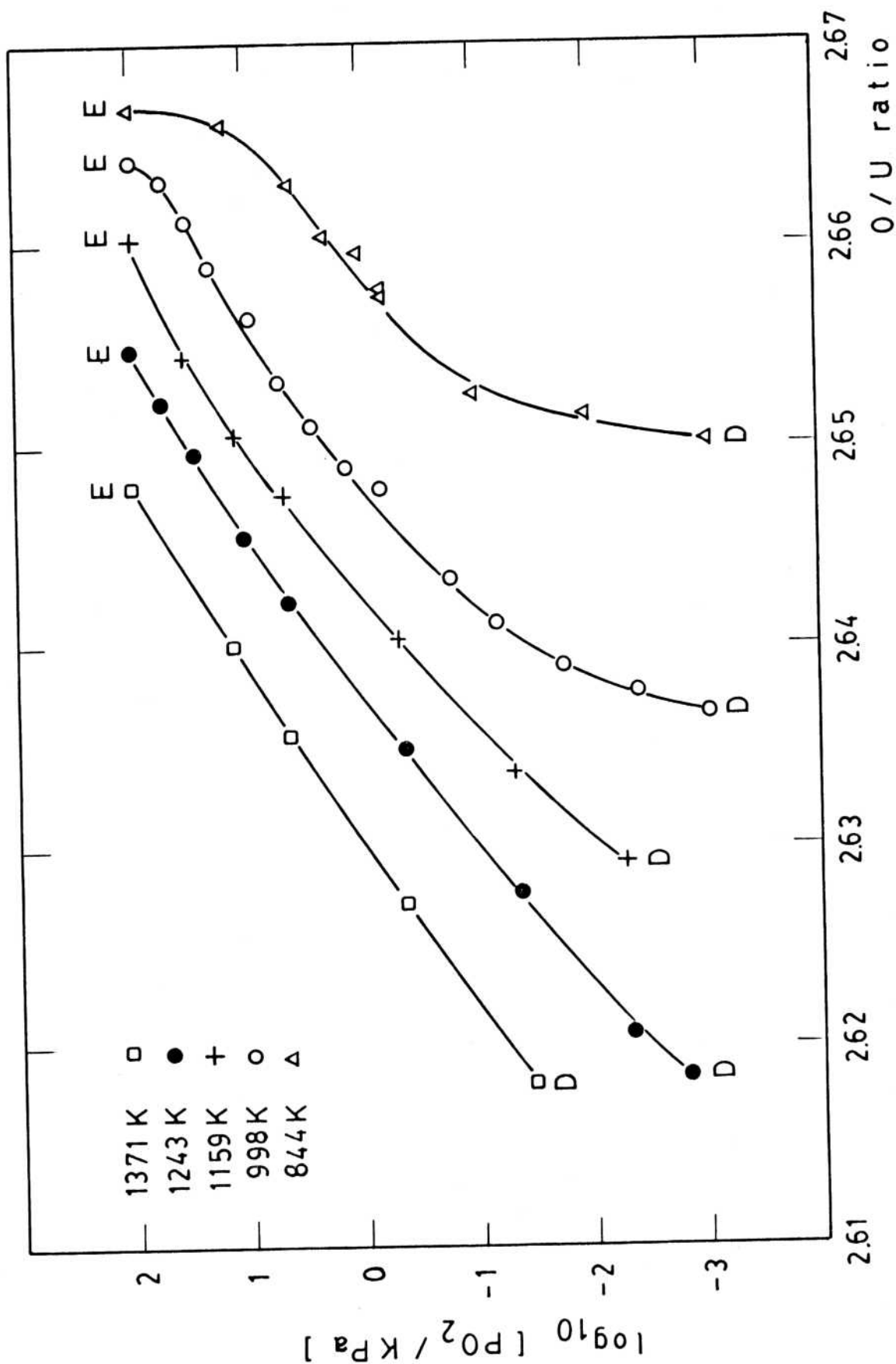


Figura 45: Isotermas de oxidación.

4.6. Cantidades molares parciales

Como puede observarse en la Fig. 44, dentro del dominio de existencia de la fase U_8O_{21+x} , el $\text{Log}_{10} P_{O_2}$ (de los estados de equilibrio estables) muestra una dependencia lineal con la composición (para las isotermas de 998, 1159, 1243 y 1371 K). Por lo tanto para cada una de estas isotermas se determinaron rectas (por el procedimiento de cuadrados mínimos) de potencial químico de oxígeno en función de composición (usando los datos experimentales indicados con un punto en la tabla 4). Con estas rectas se interpolaron valores de potencial químico de oxígeno para composiciones comprendidas entre 2,62 y 2,65 (espaciadas en $O/U = 0,005$). En la Fig. 46 se ha graficado el valor del potencial químico de oxígeno para determinadas composiciones, en función de las cuatro temperaturas de medición. Las pendientes de las rectas de composición constante en función de T (determinadas por cuadrados mínimos) son las entropías molares parciales ΔS_{O_2} (cambiadas de signo), que como puede observarse no dependen de la temperatura (en el rango de medición).

En la Fig. 47 se ha graficado (usando el mismo procedimiento) $\Delta G_{O_2}/T$ en función de $1/T$ para distintas composiciones. Las pendientes de las rectas obtenidas son las entalpías molares parciales ΔH_{O_2} , que tampoco depende de la temperatura. Los valores de ΔS_{O_2} y ΔH_{O_2} así determinados son mostrados en la tabla 6. Como puede observarse en las figuras 46 y 47, la precisión de las mediciones de P_{O_2} en función de O/U y T permitieron efectuar una determinación precisa de las cantidades molares parciales ΔS_{O_2} y ΔH_{O_2} , de acuerdo al método de la segunda ley.

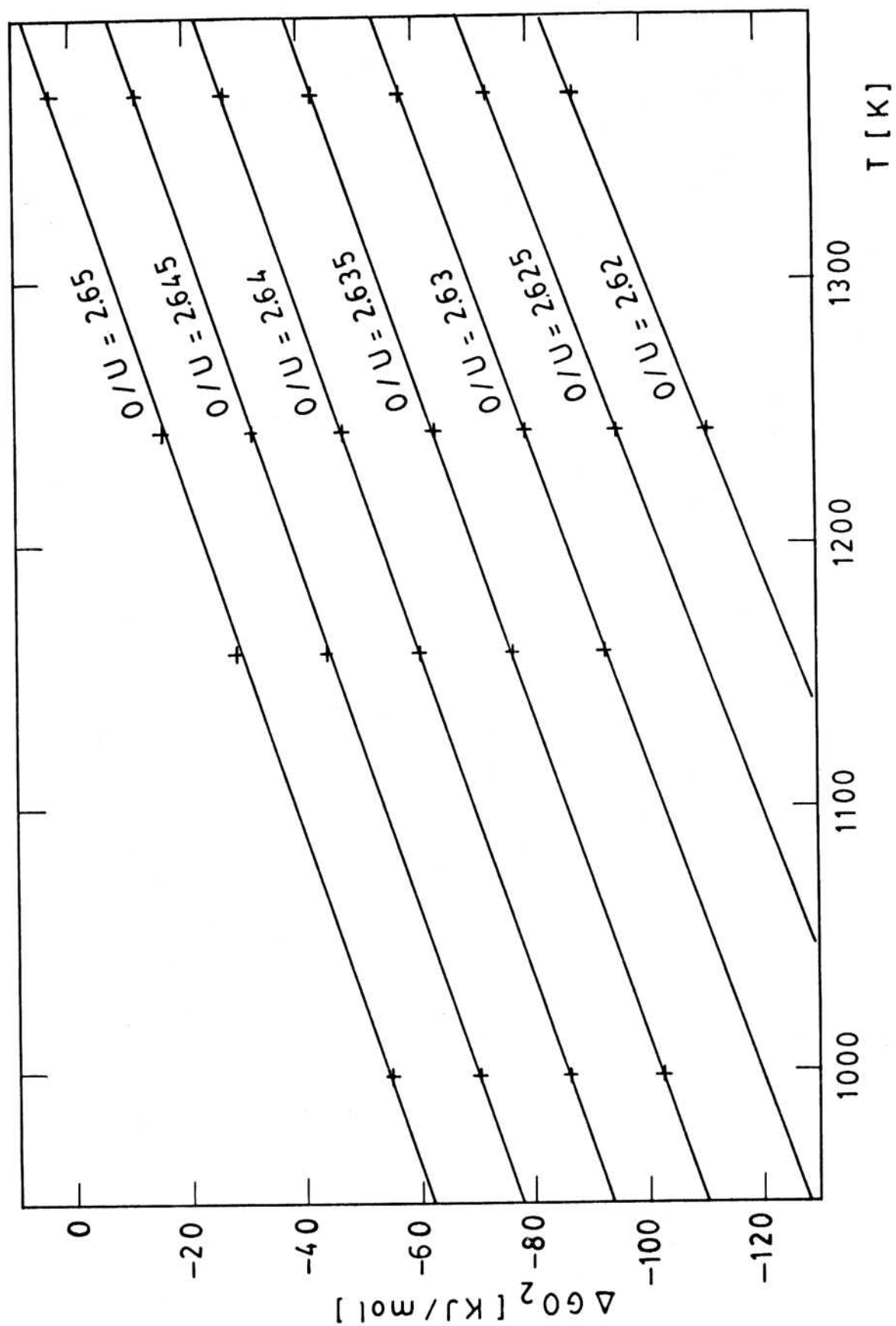


Figura 46: Potencial químico de oxígeno (de la fase U_8O_{21+x}) en función de la temperatura, para distintas composiciones.

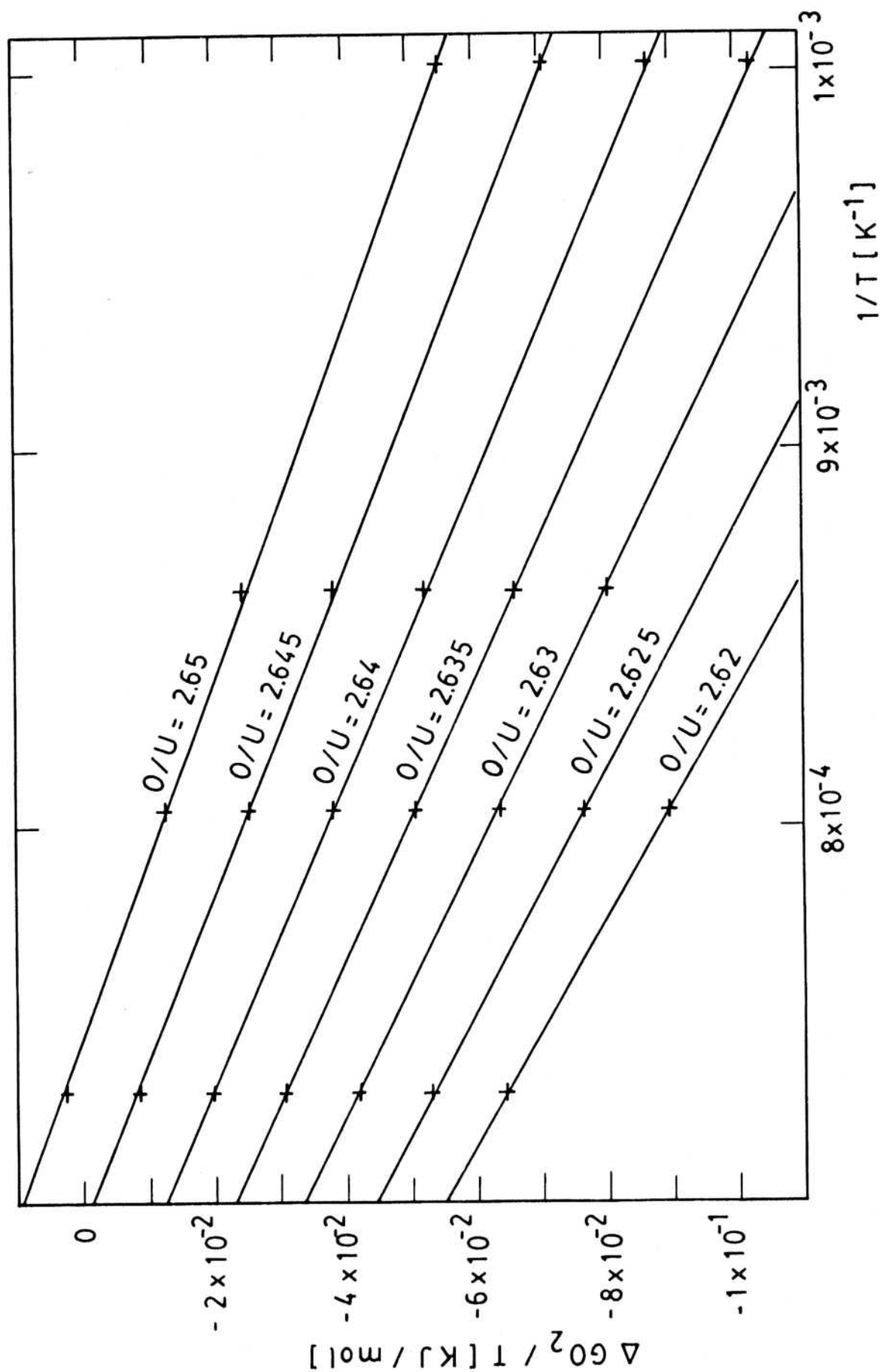


Figura 47: Potencial químico de oxígeno dividido por la temperatura (para la fase U_8O_{21+x}) en función de la temperatura recíproca, para distintas composiciones.

O/U	ΔH_{O_2} (k J/mol)	ΔS_{O_2} (J/mol ^o K)
2,62	-330	-180
2,625	-308	-174
2,63	-284	-167
2,635	-265	-162
2,64	-248	-160
2,645	-230	-158
2,65	-213	-156

Tabla 6. Valores de ΔS_{O_2} y ΔH_{O_2} en función de la composición, para la fase U_8O_{21+x} .

4.7. Conclusiones

La utilización de un sistema termogravimétrico acoplado a un sistema electroquímico de alta sensibilidad, permitió hacer un detallado estudio de las propiedades termodinámicas del sistema Uranio-Oxígeno en el rango de temperatura-composición: $800 < T < 1400$ K; $2,61 < O/U < 2,67$. A pesar de la indeseada existencia de histéresis, ya observada en el estudio preliminar (ver 4.4.1.), cambiando las condiciones de oxidación de la muestra (oxidando a bajas temperaturas, o calentando isobáricamente a altas P_{O_2}) pudo ser establecido un dominio de P_{O_2} y composición donde se pudo asegurar de estar observando estados estables del sistema Uranio-Oxígeno.

Este dominio, donde las P_{O_2} crecen rápidamente con la composición permite confirmar [137] que la denominada fase "U₃O_{8-z}" es en realidad un compuesto prácticamente estequiométrico.

Las medidas termodinámicas del presente estudio, pudieron resolver la existencia de un campo bifásico de muy pequeño ancho en composición (aproximadamente $O/U = 0,01$) alrededor de $O/U = 2,66$, en concordancia con lo que se había sugerido previamente con mediciones de Rx [117,121,124]. Este estudio termodinámico, concuerda también con el estudio de Rx efectuado por R.J. Ackermann y col. [124] habiendo sido posible correlacionar la histéresis y las fases observadas en ambos estudios.

El diagrama de fases finalmente propuesto en base a las medidas termodinámicas confirma los resultados de S.R. Dharwadkar y col. [137], obtenidos con mediciones de termogravimetría dinámica.

El estudio termodinámico aquí desarrollado, ha permitido armonizar los distintos resultados existentes en el rango $2,61 < O/U < 2,67$, fundamentalmente a través del reconocimiento experimental de la existencia de histéresis en esa región, asociada con los procesos de oxidación.

CAPITULO 5

EXPRESIONES ANALITICAS PARA EL POTENCIAL DE OXIGENO DEL SISTEMA U-O, EN EL RANGO DE COMPOSICION $2,61 < O/U < 2,67$

- 5.1. Introducción
- Parte 1
- 5.2. Descripción del modelo de subredes de
 M. Hillert
- 5.3. Aplicación del modelo de subredes a la fase
 U_8O_{21+x}
- 5.4. Evaluación de los parámetros del modelo
- 5.5. Evaluación del diagrama de fases
- 5.5.1. Borde de fase $U_8O_{21+x} + U_3O_{8-z}/U_8O_{21+x}$
- 5.5.2. Borde de fase $U_4O_9 + U_8O_{21+x}/U_8O_{21+x}$
- 5.5.3. Borde de fase $U_8O_{21+x} + U_3O_{8-z}/U_3O_{8-z}$
- 5.6. Diferencia de energías libres de formación entre las
 fases U_8O_{21+x} y U_3O_{8-z} , para la composición
 $O/U = 8/3$.
- 5.7. Temperaturas de descomposición de
 $U_3O_{8-z} + U_8O_{21+x}$
- Parte 2
- 5.8. Descripción de los estados metaestables
- 5.8.1. Contribución de la entropía de mezcla entre
 # y c
- 5.8.2. Caso general
- 5.8.3. Conclusiones

5.1. INTRODUCCION

En este capítulo se deducirán expresiones analíticas para el potencial químico de oxígeno del sistema Uranio-Oxígeno, en el rango de composición $2,61 < O/U < 2,67$.

Estudios termodinámicos y/o cristalográficos de sistemas que exhiben histéresis (como por ejemplo, Pr-O [148-152], Tb-O [153], Nb-O [154], Ti-O [94]) muestran que la existencia de histéresis está asociada con la presencia de fases próximas en composición y de estructuras relacionadas. Estas características posibilitan que existan zonas donde ambas estructuras se encuentran intercrecidas una dentro de otra [155,156]. Este intercrecido implica una deformación de cada una de las estructuras para adaptarse a la otra, con la consiguiente energía de interacción efectiva entre fases. Además, también existe una entropía de mezcla de los pequeños dominios.

En el caso del sistema Uranio-Oxígeno en el rango de composición estudiado, la presencia de histéresis sugiere entonces que las estructuras del compuesto U_3O_8 y de la fase no-estequiométrica U_8O_{21+x} están relacionadas. Teniendo en cuenta este hecho, y con el objeto de disponer de un modelo que permita interpolar y extrapolar el potencial químico de oxígeno de los estados estables de la fase U_8O_{21+x} , se propuso que esta última fase se genera a partir de la composición $O/U = 8/3$, introduciendo vacancias de oxígeno en la correspondiente subred de oxígeno. El modelo que se utilizó fue el modelo de las subredes de M. Hillert y col. [157, 158]. Dicho modelo, complementado con datos del potencial químico de oxígeno para el campo bifásico $U_4O_9+U_8O_{21+x}$ [116] permitió evaluar el diagrama de fases del sistema Uranio-Oxígeno en el rango de composición-temperatura: $2,61 < O/U < 2,67$; $800 < T < 1400$ K.

Para describir los estados de equilibrio metaestables obtenidos por oxidación de la fase U_8O_{21+x} se admitirá que

en dicho proceso se forman "dominios" de compuesto U_3O_8 que intercrecen con la fase U_8O_{21+x} . Específicamente el modelo aplicado a los estados metaestables se basa en un modelo desarrollado por D.R. Knittel y col. [159] para describir histéresis que se presenta en transiciones de fase de óxidos de tierras raras (Tb y Pr). En este modelo la contribución a la energía libre del sistema, por la existencia de una energía de interacción entre las fases es de la forma regular.

En la primera parte de este capítulo se modelarán los estados de equilibrio estables de la fase U_8O_{21+x} y además de mostrará la evaluación del diagrama de fases del sistema Uranio-Oxígeno para el rango de temperatura-composición de este estudio. En la segunda parte se aplicará el modelo de D.R. Knittel y col. [159] para describir los estados de equilibrio metaestables.

PARTE 1

5.2. Descripción del modelo de subredes de M. Hillert y col.

Para modelar la fase U_8O_{21+x} , se utilizó el modelo de subredes de M. Hiller y col. [157,158].

Este modelo está basado en la teoría de soluciones regulares y fue desarrollado por sus autores para describir fases estequiométricas y líquidos iónicos.

En este modelo al sistema $(A,B)_a (C,D)_c$ se lo considera compuesto de dos subredes a y c, y en cada una de ellas existen dos componentes (A y B para la subred a, C y D para la subred c) que se mezclan al azar entre sí.

Las variables de composición del sistema son expresadas por la fracción de sitios de cada subred (o concentración de cada componente en la subred):

$$Y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad ; \quad Y_A + Y_B = 1 \quad (88)$$

$$Y_C = \frac{n_C}{n_C + n_D} \quad ; \quad Y_C + Y_D = 1 \quad (89)$$

donde n_A , n_B , n_C y n_D son los números de moles de A, B, C y D. La composición de este sistema de cuatro componentes puede ser expresada en función de solo dos parámetros independientes [157] como por ejemplo Y_B y Y_D .

El área de composición es representada por un cuadrilátero donde cada esquina corresponde a uno de los compuestos ($A_a C_c$, $B_a C_c$, $A_a D_c$ y $B_a D_c$). Suponiendo solución ideal en cada subred, la energía libre integral por mol de unidades fórmula del sistema es dada por la siguiente expresión:

$$G_m = Y_A Y_C {}^o G_{A_a C_c} + Y_B Y_C {}^o G_{B_a C_c} + Y_A Y_D {}^o G_{A_a D_c} + Y_B Y_D {}^o G_{B_a D_c} \\ + RT [a(Y_A \cdot L_n Y_A + Y_B \cdot L_n Y_B) + c(Y_C \cdot L_n Y_C + Y_D \cdot L_n Y_D)] \quad (90)$$

donde [$G_{A_a C_c}$, ${}^o G_{B_a C_c}$, ${}^o G_{A_a D_c}$ y ${}^o G_{B_a D_c}$ son las energías libres de formación de los cuatro compuestos.

El apartamiento del sistema de la idealidad es introducido en un término de energía libre de exceso E_{G_m} .

La expresión para el término E_{G_m} es de la forma regular:

$$E_{G_m} = Y_A \cdot Y_B \cdot K_{AB} + Y_C \cdot Y_D \cdot K_{CD} \quad (91)$$

Las energías libres de formación de los cuatro compuestos, expresan las energías de interacción entre los elementos de distintas subredes y los coeficientes K_{AB} y K_{CD} , la energía de interacción entre los elementos de la misma subred.

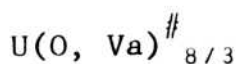
Una expresión más general aún para el término E_{G_m} tiene en cuenta que la interacción entre elementos de la misma subred depende de como esté ocupada la otra subred.

La expresión de solución regular para este término, es entonces de la forma:

$$E_{G_m} = Y_A Y_B Y_C \cdot L_{AB}^C + Y_A Y_B Y_D \cdot L_{AB}^D + Y_C Y_D Y_A \cdot L_{CD}^A + Y_C Y_D Y_B \cdot L_{CD}^B \quad (92)$$

5.3. Aplicación del modelo de subredes a la fase U_8O_{21+x}

De acuerdo a lo dicho se considerará que esta fase puede ser derivada introduciendo vacancias de oxígeno en la subred aniónica, representándola en la forma:



y para diferenciarla de U_3O_{8-2} se la indicará con #.

Aquí la subred catiónica está totalmente ocupada por uranios y por lo tanto la composición del sistema es función de una sola variable, por ejemplo Y_O , que es la fracción de sitios ocupados por aniones oxígenos.

Y_O está expresada por la siguiente relación:

$$Y_O = \frac{3}{8} \cdot O/U \quad 0 < Y_O < 1 \quad (92)$$

mientras que la fracción de sitios ocupados por vacancias:

$$Y_{Va} = 1 - Y_O \quad 0 < Y_{Va} < 1 \quad (93)$$

La energía libre integral (parte ideal) para esta fase se expresa mediante la relación (90) haciendo $Y_A = Y_U = 1$, $Y_B = 0$, $Y_C = Y_O$ y $Y_D = Y_{Va}$

$$G_m^{\#} = Y_O \cdot {}^oG_{UO_{8/3}}^{\#} + Y_{Va} \cdot {}^oG_{UVa_{8/3}}^{\#} + \frac{8}{3} RT [Y_{Va} \cdot L_n Y_{Va} + Y_O \cdot L_n Y_O] \quad (94)$$

donde ${}^{\circ}G_{UO_{8/3}}^{\#}$ y ${}^{\circ}G_{UVA_{8/3}}^{\#}$ son las energías libres de formación de la fase U_8O_{21+x} , cuando la subred aniónica está totalmente ocupada por oxígenos y por vacancias respectivamente.

El término de energía libre de exceso, en función de la composición es expresado entonces por la siguiente relación:

$$E_{G_m} = Y_O \cdot Y_{Va} \cdot {}^{\circ}L_{O,Va} \quad (95)$$

donde el parámetro ${}^{\circ}L_{O,Va}$ se determina a partir de la información experimental.

Las cantidades molares parciales $G_{UO_{8/3}}^{\#}$ y $G_{UVA_{8/3}}^{\#}$ pueden ser obtenidas en la forma usual a partir de las expresiones (94) y (95):

$$G_{UO_{8/3}}^{\#} = {}^{\circ}G_{UO_{8/3}}^{\#} + 8/3 RT \ln Y_O + (1-Y_O)^2 \cdot {}^{\circ}L_{O,Va}^{\#} \quad (96)$$

$$G_{UVA_{8/3}}^{\#} = {}^{\circ}G_{UVA_{8/3}}^{\#} + 8/3 RT \ln Y_{Va} + (1-Y_{Va})^2 \cdot {}^{\circ}L_{O,Va}^{\#} \quad (97)$$

El potencial de oxígeno puede ser expresado en función de las cantidades molares parciales $G_{UO_{8/3}}^{\#}$ y $G_{UVA_{8/3}}^{\#}$ considerando la siguiente reacción química:



$$\therefore G_{UVA_{8/3}}^{\#} + 8/6 \Delta G_{O_2}^{\#}(gas) = G_{UO_{8/3}}^{\#} \quad (99)$$

utilizando esta última expresión y las expresiones (96) y (97) resulta:

$$\begin{aligned} \Delta G_{O_2}^{\#} = & \frac{6}{8} ({}^{\circ}G_{UO_{8/3}}^{\#} - {}^{\circ}G_{UVA_{8/3}}^{\#}) + 2RT \ln Y_O / (1-Y_O) + \\ & + (1-2Y_O) \cdot \frac{6}{8} {}^{\circ}L_{O,Va}^{\#} \end{aligned} \quad (100)$$

A partir de los datos experimentales es posible calcular la diferencia $^{\circ}G_{\text{UO}_{8/3}}^{\#} - ^{\circ}G_{\text{UVa}_{8/3}}^{\#}$ y el parámetro $^{\circ}L_{\text{O},\text{Va}}^{\#}$.

5.4. Evaluación de los parámetros del modelo

Reemplazando en la expresión (100) $\Delta G_{\text{O}_2}^{\#} = RT \ln P_{\text{O}_2}$ se puede escribir:

$$\ln P_{\text{O}_2}^{1/2} = \Delta^{\circ}G/RT + \ln(Y_{\text{O}}/1 - Y_{\text{O}}) + (1 - 2Y_{\text{O}}) \cdot \frac{3}{8} (^{\circ}L_{\text{O},\text{Va}}^{\#}/RT) \quad (101)$$

donde:

$$\Delta^{\circ}G = \frac{3}{8} (^{\circ}G_{\text{UO}_{8/3}}^{\#} - ^{\circ}G_{\text{UVa}_{8/3}}^{\#}) \quad (102)$$

Los parámetros del modelo $\Delta^{\circ}G/RT$ y $3/8 (^{\circ}L_{\text{O},\text{Va}}^{\#}/RT)$ pueden ser evaluados a partir de los datos experimentales, por medio del método de cuadrados mínimos.

Estos parámetros fueron determinados para las isoterms de 998, 1159, 1243 y 1371 K, utilizando los mismos datos que se usaron para calcular las cantidades molares parciales ΔS_{O_2} y ΔH_{O_2} (ver 4.6.).

Los parámetros obtenidos son:

T(K)	N° de datos	$\Delta^{\circ}G/RT$	$3/8(^{\circ}L_{\text{O},\text{Va}}^{\#}/RT)$	Coef. de correlación
998	6	-200,84	-194,93	0,9994
1159	4	-177,10	-194,93	0,998
1243	9	-162,37	-158,56	0,998
1371	6	-137,87	-134,74	0,998

Tabla 7 Valores de los parámetros $\Delta^{\circ}G/RT$ y $3/8(^{\circ}L_{\text{O},\text{Va}}^{\#}/RT)$ para las isoterms de 998, 1149, 1243 y 1371 K.

Los valores de estos parámetros fueron analizados para describir su variación con la temperatura.

Se utilizaron funciones del tipo $a + b/T$ y $a + b/T + c \ln T$ (usuales para describir $\Delta^\circ G$ vs. T [84]).

Los coeficientes obtenidos para cada tipo de función son:

	$\Delta^\circ G/RT$		$3/8 (^{\circ}L_{O,Va}^{\#}/RT)$	
Coef.	$a + b/T$	$a + b/T + c \ln T$	$a + b/T$	$a + b/T + c \ln T$
a	22,20	-5399,35	17,79	-5495,9
b	-225669	552568	-215426	576037,5
c	-	672,605	-	684,036
r	-0,98	0,999996	-0,98	0,999998

Tabla 8 Valores de las constantes "a", "b", "c" y el coeficiente de correlación "r".

Como puede verse en la tabla 8 la función del tipo $a + b/T + c \ln T$ describe muy bien a los parámetros $\Delta^\circ G/RT$ y $3/8 (^{\circ}L_{O,Va}^{\#}/RT)$, por lo tanto:

$$\Delta G_{O_2}^{\#} = 9188,7 - 89,79 \cdot T + 11,185 \cdot T \cdot \ln T + 0,01663 \cdot T \cdot \ln \frac{3 \cdot O/U}{8 - 3 \cdot O/U} + (1 - \frac{6}{8} \cdot O/U) \cdot (9578,9 - 91,39 \cdot T + 11,375 \cdot T \cdot \ln T) \quad (103)$$

(en kJ/mol)

es la expresión del potencial químico de oxígeno de los estados de equilibrio estables de la fase U_8O_{21+x} .

La Fig. 48 muestra la función (103) para cada una de las isotermas medidas. Como puede observarse en esta figura, la función (103) permite la interpolación (isotermas de 998, 1159, 1243 y 1371 K) y la extrapolación (isoterma de 844 K) del potencial químico de oxígeno en forma satisfactoria.

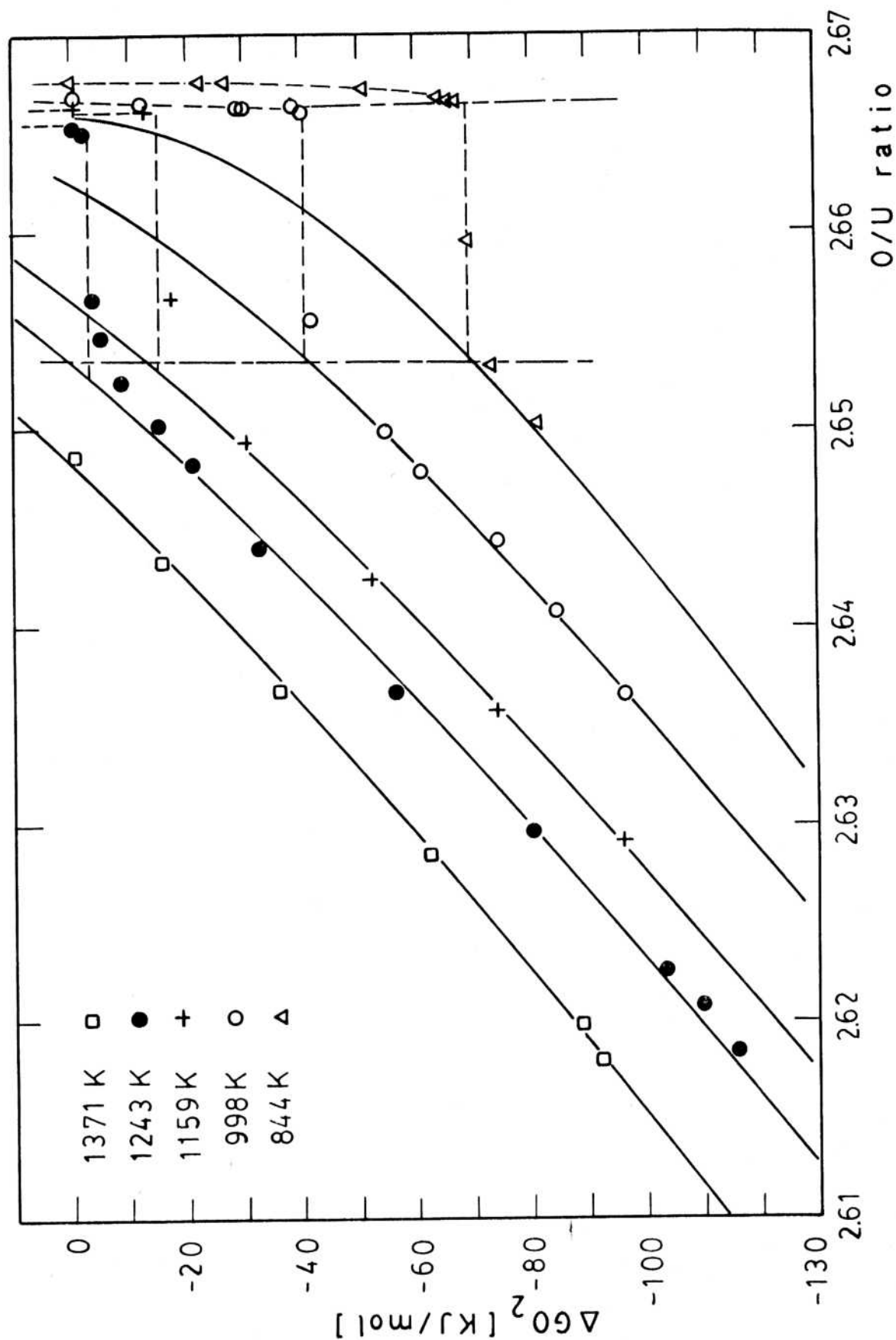


Figura 48: Interpolación y extrapolación del potencial químico de oxígeno de la fase U_8O_{21+x} en base al modelo de subredes [157, 158].

A partir de la expresión (103) se pueden encontrar expresiones analíticas para las cantidades molares parciales ΔS_{O_2} y ΔH_{O_2} . Dichas expresiones tienen dependencia con la temperatura, contrariamente a la evaluación que se hizo de estas cantidades molares parciales (ver 4.6.) interpolando el potencial químico de oxígeno con rectas.

Sin embargo, si se utiliza la expresión (103) para interpolar ΔG_{O_2} en función de O/U y T se construyen los gráficos ΔG_{O_2} vs. T y $\Delta G_{O_2}/T$ vs. $1/T$ para distintas composiciones, se comprueba que las cantidades ΔS_{O_2} y ΔH_{O_2} prácticamente no dependen de T y que los valores obtenidos muestran acuerdo con los calculados en 4.6.

5.5. Evaluación del diagrama de fases

5.5.1. Borde de fase $U_8O_{21+x} + U_3O_8-z/U_8O_{21+x}$

Los datos mostrados en la Fig. 48 indican la existencia de un campo bifásico (coexistencia de U_8O_{21+x} y U_3O_8-z) para valores superiores a $O/U = 2,65$ aproximadamente.

Con la expresión analítica (103) y los valores de P_{O_2} de equilibrio para el campo bifásico mostrados en la Tabla 5 (ver 4.4.2.), se procedió a determinar en forma analítica este borde de fase.

Para cada una de las temperaturas (844, 998, 1243 y 1371 K) se resolvió la ecuación de equilibrio:

$$\begin{aligned} \ln P_{O_2}^{1/2}(\text{eq}) = \Delta^\circ G/RT + \ln Y_O^+/(1 - Y_O^+) + \\ + (1 - 2Y_O^+) \cdot 8/3 \cdot {}^\circ L_{O,Va}^{\#}/RT \end{aligned} \quad (104)$$

determinándose por el método de Newton, los correspondientes valores de composición Y_O^+ (valor de composición máximo a partir del cual, la fase U_8O_{21+x} se satura con oxígeno y comienza a precipitar U_3O_{8-z}).

La Tabla 9 muestra los valores de Y_O^+ obtenidos resolviendo la ecuación (104).

T(K)	Y_O^+	O/U ⁺
844	0,99513	2,6537
994	0,99516	2,6538
1159	0,99504	2,6535
1371	0,99488	2,6530

Tabla 9: Valores de composición para el borde de fase $U_8O_{21+x} + U_3O_{8-z}/U_8O_{21+x}$.

Como puede verse en la Tabla 9 la composición del borde de fase prácticamente no tiene variación con la temperatura. Además observando la Fig.48 se ve que cerca de borde de fase (para las temperaturas de 1159 y 1243 K) el modelo adoptado da valores del potencial químico de oxígeno levemente mayores que los que corresponden a los datos experimentales. Por lo tanto con muy buena aproximación se puede considerar que este borde de fase no varía su composición con la temperatura y puede tomarse para el mismo el valor de:

$$O/U = 2,654 \pm 0,001 \quad \text{para} \quad 844 \leq T \leq 1243 \text{ K} \quad (105)$$

5.5.2. Borde de fase $U_4O_9 + U_8O_{21+x}/U_8O_{21+x}$

Para efectuar la determinación de este borde de fase se tomaron de la literatura los valores del potencial químico de oxígeno [116] que se consideran más confiables para el campo bifásico $U_4O_9 + U_8O_{21+x}$. Dichos valores son:

$$\Delta G_{O_2} = -303,630 + 144,56 \times T \text{ en kJ/mol para } 600 < T < 1400 \text{ K (106)}$$

Para cada una de las cuatro temperaturas se reemplazaron los respectivos valores de ΔG_{O_2} en la expresión (103), calculándose por el método de Newton la respectiva composición de equilibrio. La Tabla 10 da los valores de composición para cada temperatura.

T(K)	$Y_{O_2}^-$	O/U ⁻
998	0,98078	2,615
1159	0,98078	2,615
1243	0,98066	2,615
1371	0,98003	2,614

Tabla 10: Valores de composición para el borde de fases U_4O_9 + U_8O_{21+x}/U_8O_{21+x} en función de la temperatura, determinados usando la ecuación (103).

Este borde de fase fue también determinado utilizando para el potencial químico de oxígeno, rectas obtenidas por cuadrados mínimos, en vez de la función (103). Las rectas usadas fueron las mismas que las utilizadas para determinar las cantidades molares parciales ΔH_{O_2} y ΔS_{O_2} .

Los valores obtenidos para este borde de fase son mostrados en la Tabla 11.

T(K)	$Y_{O_2}^-$	O/U ⁻
998	0,98134	2,617
1158	0,98126	2,617
1243	0,98096	2,616
1371	0,98036	2,614

Tabla 11: Valores del borde de fase $U_4O_9 + U_8O_{21+x}/U_8O_{21+x}$ determinados usando para la extrapolación del potencial químico de oxígeno rectas por cuadrados mínimos.

Como puede observarse, los valores determinados por ambos procedimientos muestran acuerdo dentro de $O/U = \pm 0,002$, por lo tanto puede tomarse el valor de:

$$O/U = 2,615 \pm 0,002 \quad \text{para} \quad 998 < T < 1371$$

para el borde de fase $U_4O_9 + U_8O_{21+x}/U_8O_{21+x}$.

5.5.3. Borde de fase $U_8O_{21+x} + U_3O_{8-z}/U_3O_{8-z}$

Los valores de composición correspondientes a este borde de fase son directamente la composición del punto B de cada una de las isotermas A-B (ver Tabla 4).

T(K)	O/U
844	2,666 ₆
998	2,666 ₂
1159	2,665 ₈
1243	2,665 ₁

Tabla 12: Valores del borde de fase $U_8O_{21+x} + U_3O_{8-z}/U_3O_{8-z}$

La Fig. 49 muestra el diagrama de fases del sistema Uranio-Oxígeno considerado más probable para el rango de composición-temperatura $2,61 < O/U < 2,67$; $800 < T < 1400$ K.

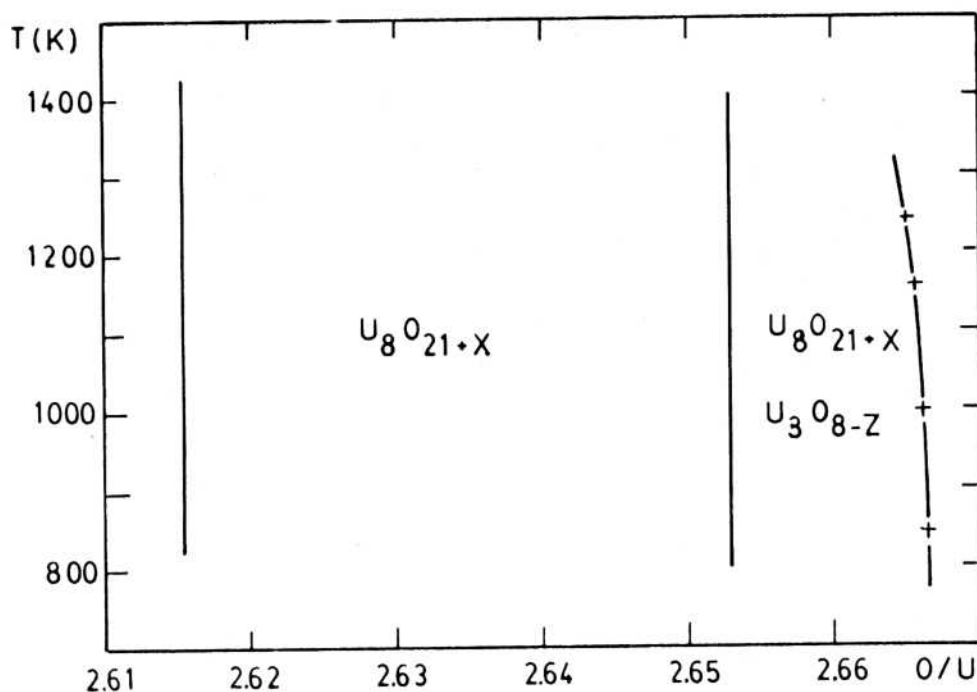


Figura 49: Diagrama de fases del sistema U-O para el rango composición-temperatura $2,61 < O/U < 2,67$; $800 < T < 1400$ K.

5.6. Diferencia de energías libres de formación entre las fases U_8O_{21+x} y U_3O_{8-z} , para la composición $O/U = 8/3$.

La ecuación (96) permite determinar la diferencia de energía libre de formación entre estas dos fases (para $O/U = 8/3$). Reemplazando en dicha ecuación el valor Y_O por $Y_O^+ = 0,9953$ ($O/U = 2,654$) el valor obtenido es directamente la energía libre de formación de U_3O_8 y la diferencia:

$$G_{UO_{8/3}}^{\#}(Y_O^+) - {}^{\circ}G_{UO_{8/3}}^{\#} = 8/3 RT \ln Y_O^+ + (1 - Y_O^+)^2 \cdot {}^{\circ}L_{O,Va}^{\#} \quad (107)$$

es la diferencia de energías libres de formación entre U_8O_{21+x} y U_3O_{8-z} para la composición $O/U = 8/3$.

Esta diferencia fue evaluada para las temperaturas de 844, 998, 1149 y 1243 K, obteniéndose para este intervalo la siguiente función de la temperatura:

$$^{\circ}G_{UO_{21+x}}(O/U = 8/3) - ^{\circ}G_{UO_{8/3}} = -71 - 0,15 \cdot T \text{ en J/mol (108)}$$

válida en el intervalo $844 < T < 1243$ K.

Como puede verse, dicha diferencia confirma el punto de vista de que las fases U_8O_{21+x} y U_3O_{8-z} están estructuralmente relacionadas.

5.7. Temperaturas de descomposición de $U_3O_{8-z} \rightarrow U_8O_{21+x}$

Cuando se calienta U_3O_{8-z} (a P_{O_2} constante), a una dada temperatura transforma a U_8O_{21+x} . Dicha temperatura se puede calcular en base al modelo aquí desarrollado. A fin de comparar con las mediciones de otros autores, se calculará la temperatura de transformación para tres diferentes P_{O_2} .

La determinación de esta temperatura puede ser realizada reemplazando el valor de P_{O_2} y el valor de Y_O^+ (determinado en 5.5.1.), en la ecuación (103) y encontrado su solución por el método de Newton.

La Tabla 13 muestra los valores determinados para tres diferentes P_{O_2} y los compara con los medidos por otros autores.

P_{O_2} (kPa)	T(K) Ref. [137]	T(K) Ref. [124]	T(K) Eq. (103)
4	1023		1053
21	1133	1148	1132
101	1243		1220

Tabla 13 Valores de la temperatura de descomposición de $U_3O_{8-z} \rightarrow U_8O_{21+x}$ determinados en base a la expresión (103) y su comparación con otras determinaciones.

Como puede observarse en la Tabla 13 existe un buen acuerdo entre las tres determinaciones. Las diferencias existentes con S. R. Dharwadkar y col. [137] para las presiones de 4 y 101 kPa, pueden ser atribuidas al hecho de que estos autores efectuaron sus medidas en base a procedimientos cinéticos y no en base a procedimientos de equilibrio.

PARTE 2

5.8. Descripción de los estados metaestables

En la descripción de los estados metaestables se usará el modelo que D.R. Knittel y col. [159] desarrollaron para describir transiciones de fase en óxidos de tierras raras que exhiben histéresis (Pr-O, Tb-O). Considerando la transformación:



donde A y B son dos fases sólidas, cuya transformación exhibe histéresis, una manera sencilla de describir la energía libre total del sistema es:

$$G = N_A \cdot \mu_A + N_B \cdot \mu_B + (N_A + N_B) \cdot KT \cdot [\xi \ln \xi + (1-\xi) \ln (1-\xi)] \\ + r \cdot N_A \cdot N_B / (N_A + N_B) \quad (110)$$

donde N_A , N_B representan el número de unidades elementales de A y B; μ_A y μ_B son los potenciales químicos de A y B puros, ξ es la concentración de A, $1-\xi$ es la concentración de B, y r representa la energía de interacción efectiva entre A y B.

En este modelo simple se considera que las unidades de A y B se mezclan en forma ideal y que además existe una energía de interacción entre unidades de A y B, cuya contribución a la energía libre total del sistema es similar a la de una solución regular.

A fin de describir los estados metaestables que ocurren cuando se oxida U_8O_{21+x} , se considerará que en dicho proceso se forman unidades del compuesto estequiométrico $\underline{c}$ (U_3O_8) que se mezclan con unidades de la fase $\#$ (U_8O_{21+x}).

La energía libre total del sistema puede entonces ser expresada por la relación:

$$G^* = \mu_C N_C + \mu_{\#} N_{\#} + (N_C + N_{\#}) KT [\xi \ln \xi + (1-\xi) \ln (1-\xi)] + \Gamma^* \cdot N_C \cdot N_{\#} / (N_C + N_{\#}) \quad (111)$$

donde:

$\mu_C, \mu_{\#}$: potencial químico de C y # puros.

$N_C, N_{\#}$: número de unidades de C y #.

Γ^* : energía neta de interacción entre C y #.

Considerando que las fases # y C están constituidas por átomos de Uranio y Oxígeno, se puede escribir:

$$\mu_C N_C = \mu_U^C \cdot n_U^C + \mu_O^C \cdot n_O^C \quad (112)$$

$$\mu_{\#} N_{\#} = \mu_U^{\#} \cdot n_U^{\#} + \mu_O^{\#} \cdot n_O^{\#} \quad (113)$$

Dado que $\underline{c}$ es un compuesto estequiométrico, se tiene:

$$\frac{n_O^C}{n_U^C} = v = 8/3 \quad (114)$$

y (112) es entonces expresada como:

$$\mu_C \cdot N_C = (\mu_U^C + v \mu_O^C) \cdot n_U^C = \mu_C^* \cdot n_U^C \quad (115)$$

El número de unidades de $\underline{c}$ y # puede ser expresado por las relaciones

$$N_C = n_U^C / \gamma \quad (116)$$

$$N_{\#} = n_U^{\#} / \gamma \quad (117)$$

donde γ es el número de átomos de Uranio que hay en $\underline{c}$ y en $\#$ (el cual se considerará igual para ambas fases).

$$N_C + N_{\#} = (n_U^C + n_U^{\#}) / \gamma = N_U / \gamma \quad (118)$$

Reemplazando (113), (115) y (118) en (111) se tiene:

$$\begin{aligned} G^* = & \mu_U^{\#} \cdot n_U^{\#} + \mu_O^{\#} \cdot n_O^{\#} + \mu_C^* \cdot n_U^C + KT \cdot \frac{N_U}{\gamma} [\xi \ln \xi + (1-\xi) \cdot \ln(1-\xi)] \\ & + \frac{\Gamma}{\gamma} \cdot N_U \cdot \xi (1-\xi) \end{aligned} \quad (119)$$

Como este sistema está en equilibrio con una atmósfera de potencial de oxígeno fijo ($\mu_O = \frac{1}{2} \cdot \mu_{O_2}^*$), resulta más conveniente trabajar con el gran potencial Ω^* :

$$\Omega^* = G^* - \mu_O N_O \quad (120)$$

Expresando Ω^* por átomo de Uranio, y aceptando que la constante de interacción depende linealmente de la composición total de la muestra, se tiene:

$$\begin{aligned} \Omega = & \mu_U^{\#} + (\mu_C^* - \nu \cdot \mu_O^{\#} - \mu_U^{\#}) \cdot \xi + (\mu_O^{\#} - \mu_O) \cdot \eta \\ & + \frac{KT}{\gamma} [\xi \ln \xi + (1-\xi) \cdot \ln(1-\xi)] + \Gamma \cdot \xi (1-\xi) \cdot (\Gamma_0 + \Gamma_1 \cdot \eta) \end{aligned} \quad (121)$$

donde:

$$\eta = N_O / N_U = \frac{n_O^C + n_O^{\#}}{N_U} \quad (122)$$

y

$$\Gamma = \Gamma^* / \gamma = \Gamma_0 + \Gamma_1 \cdot \eta \quad (123)$$

La expresión (121) depende de tres parámetros γ , Γ_0 y Γ_1 y tiene dos variables internas ξ y η (a T y P constantes).

Por lo tanto, en equilibrio, se deben verificar las relaciones:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \eta} = \mu_0^{\#} - \mu_0 + \Gamma_1 \cdot \xi (1 - \xi) = 0 \quad (124)$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \xi} = (\mu_C^* - \nu \mu_0^{\#} - \mu_U^{\#}) + KT \cdot \ln \frac{\xi}{1 - \xi} + (1 - 2\xi) \cdot (\Gamma_0 + \Gamma_1 \cdot \eta) = 0 \quad (125)$$

Para el potencial químico de oxígeno de la fase #, y en concordancia con los datos experimentales, resulta una relación lineal (ver 4.6.) con la composición, de la forma:

$$\mu_0^{\#} = \mu_0^{\#}(\text{eq}) + a(y - y^+) \quad (126)$$

donde

$$y = n_O^{\#} / n_U^{\#}, \quad (127)$$

y la constante "a" es determinada a partir de los datos experimentales.

El valor de y^+ , de acuerdo a lo visto en 5.5.1. es 2,654.

El valor $\mu_0^{\#}(\text{eq})$ es el valor del potencial químico de oxígeno de U_8O_{21+x} cuando está en equilibrio estable con U_3O_{8-z} (zona del campo bifásico).

Para los potenciales químicos de Uranio y Oxígeno del compuesto $\underline{c}$ se toman los valores de equilibrio estables con la fase #, es decir:

$$\mu_C^* = \mu_U^C + \nu \cdot \mu_O^C = \mu_U^{\#}(\text{eq}) + \nu \cdot \mu_0^{\#}(\text{eq}) \quad (128)$$

El potencial químico calculado de Uranio de la fase # puede ser calculado a partir de los datos del potencial químico de oxígeno usando la relación de Gibbs-Duhem:

$$\eta_U^{\#} \cdot \delta \mu_U^{\#} + \eta_O^{\#} \cdot \delta \mu_O^{\#} = 0 \quad (129)$$

$$\therefore \mu_U^{\#} = \mu_U^{\#}(\text{eq}) - \frac{a}{2} (y^2 - y^{+2}) \quad (130)$$

Lo que se desea es, para un dado valor de potencial químico de oxígeno del gas, encontrar los valores de los parámetros γ , Γ_0 y Γ_1 que mejor ajustan los datos experimentales. Para ello es conveniente poder expresar la relación (125) en función del potencial químico de oxígeno del gas, utilizando como variable:

$$\Delta \mu = \mu_O - \mu_O(\text{eq}) = \mu_O^{\#} - \mu_O^{\#}(\text{eq}) + \Gamma_1 \cdot \xi (1 - \xi) \quad (131)$$

La composición total η puede ser expresada en función de $\Delta \mu$ y de ξ :

$$y = \eta_O^{\#} / \eta_U^{\#} = \frac{N_O - v \cdot \eta_U^C}{N_U - \eta_U^C} = \frac{N_O / N_U - v \cdot \eta_U^C / N_U}{1 - \eta_U^C / N_U} = \frac{\eta - v \cdot \xi}{1 - \xi} = \frac{\Delta \mu}{a} + y^{+}$$

$$\therefore \eta = \left(\frac{\Delta \mu}{a} + y^{+} \right) \cdot (1 - \xi) + v \cdot \xi \quad (132)$$

Teniendo en cuenta las relaciones (128), (130), (131) y (132), la relación (125) puede finalmente ser reescrita en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu^2}{2a} - \left[(v - y^{+}) - \frac{\Gamma_1}{a} (3\xi^2 - 4\xi + 1) \right] \cdot \Delta \mu + (\Gamma_0 + \Gamma_1 \cdot y^{+}) (1 - 2\xi) + \\ + \Gamma_1 \xi (2 - 3\xi) (v - y^{+}) - \frac{\Gamma_1^2}{2a} \xi (1 - \xi) (5\xi^2 - 7\xi + 2) + \frac{KT}{\gamma} \ln \frac{\xi}{1 - \xi} = 0 \end{aligned} \quad (133)$$

A fin de comprender la influencia de los parámetros γ , Γ_0 y Γ_1 en el ajuste de los datos experimentales, se discutirá en primer lugar un caso particular y luego el caso general.

5.8.1. Contribución de la entropía de mezcla entre # y c

$$\Gamma_0 = \Gamma_1 = 0$$

En este caso las relaciones (124) y (133) quedan reducidas a las siguientes expresiones:

$$\mu_0^{\#} - \mu_0 = 0 \quad (134)$$

y

$$\frac{\Delta\mu}{2a} + (y^+ - v) \cdot \Delta\mu + \frac{KT}{\gamma} \ln \left(\frac{\xi}{1-\xi} \right) = 0 \quad (135)$$

Es claro que al no existir una energía de interacción entre c y #, el potencial de oxígeno de la fase # es igual al potencial químico de oxígeno del gas.

La ecuación (135) permite para un dado valor de γ determinar la relación funcional entre $\Delta\mu$ y ξ .

La Fig.50 muestra esta relación para la temperatura 1159 K y para distintos valores de γ . Como puede verse, para valores de γ chicos la concentración del compuesto c es significativa, aún para valores de μ_0 considerablemente menores que los valores que corresponden al equilibrio estable entre # y c.

Con los valores de ξ y $\Delta\mu$ obtenidos resolviendo la ecuación (135) se puede calcular la composición global de la muestra, por medio de la relación (132).

La Fig. 51 muestra los valores de composición η en función de μ_{O_2} , para distintos valores de γ .

Como puede observarse, si el valor de γ es pequeño la contribución de la entropía de mezcla a la energía libre

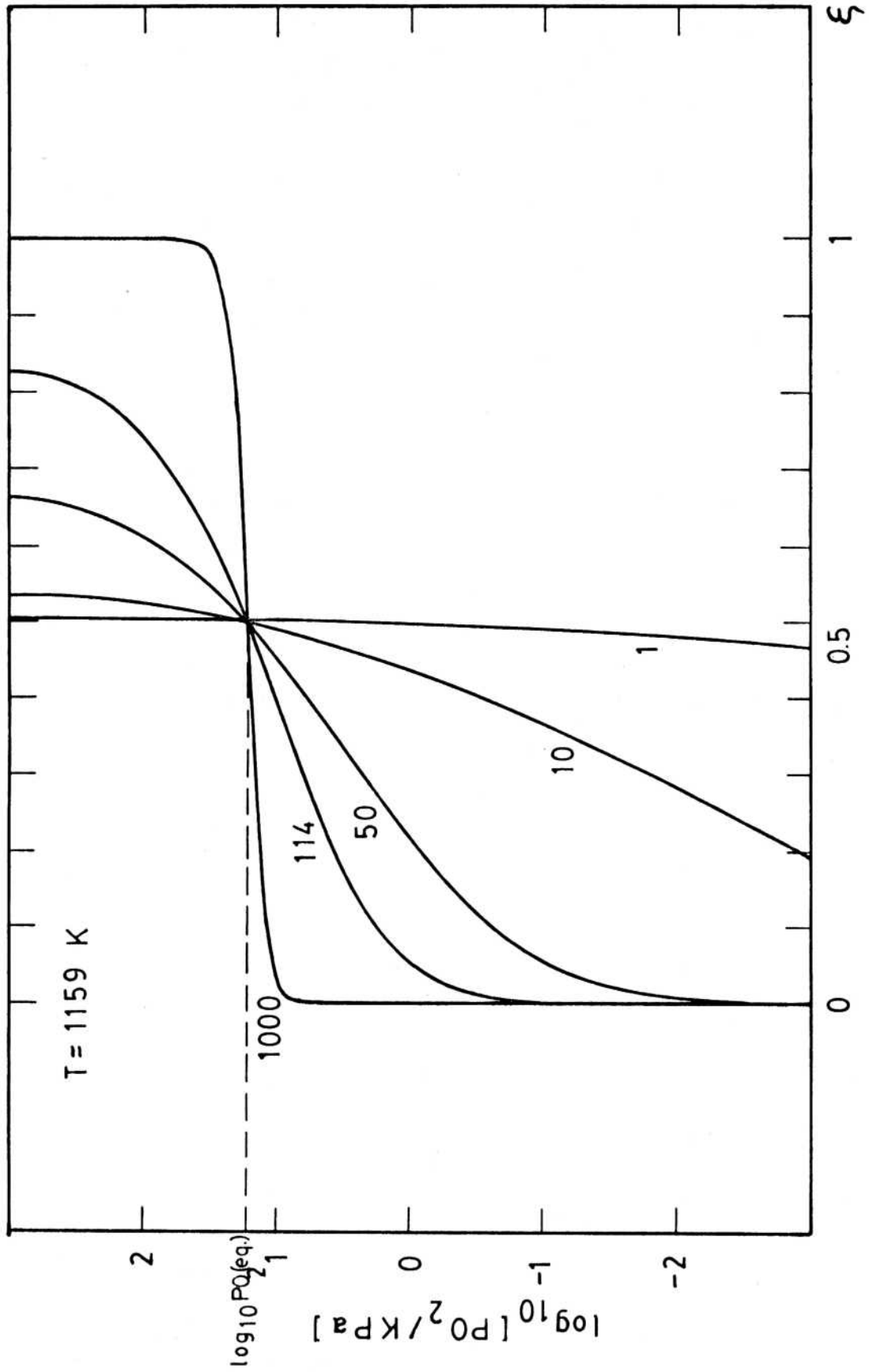


Figura 50: Relación entre la concentración del compuesto U_3O_8 y la P_{O_2} (en condiciones de reducción) para distintos valores de γ .

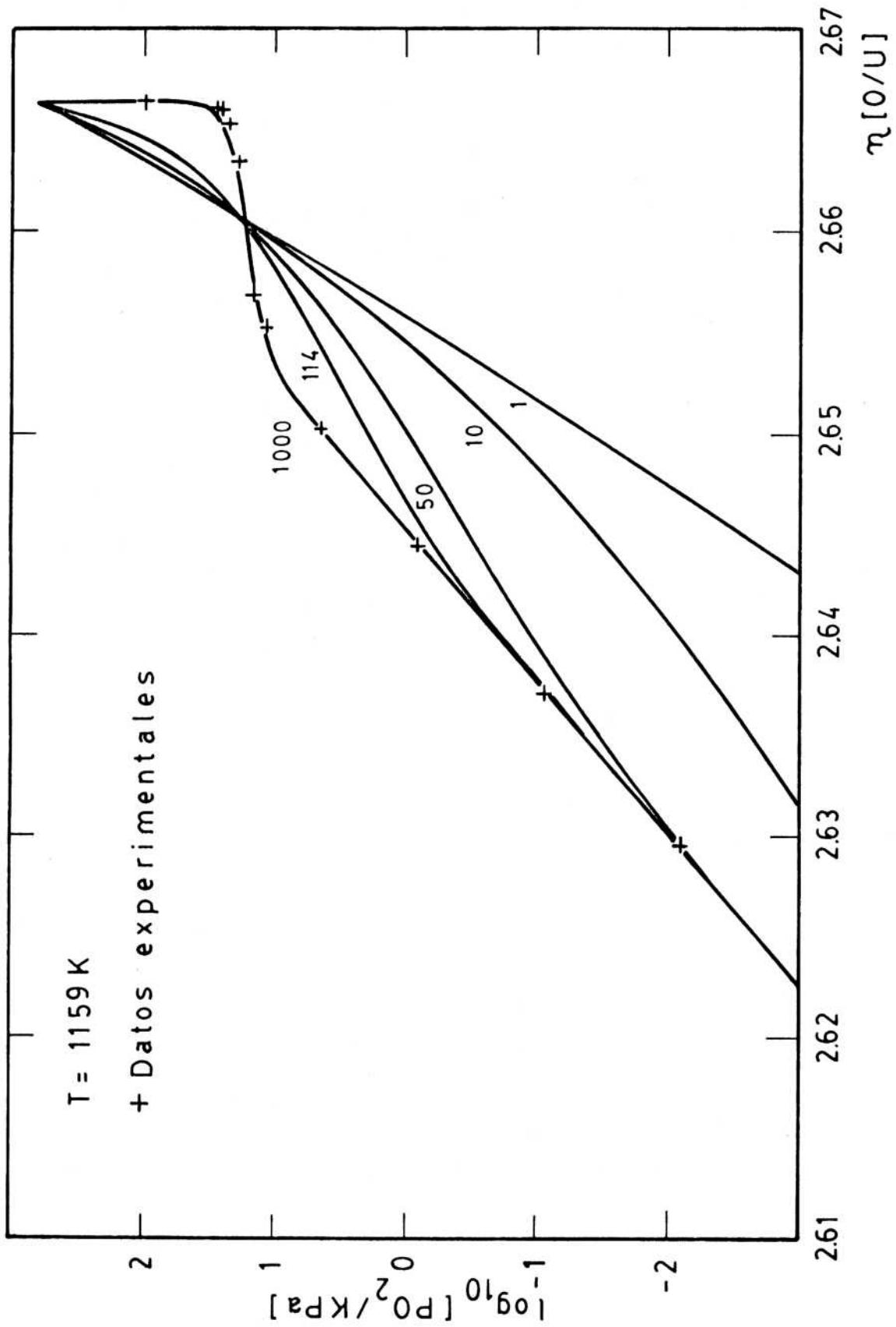


Figura 51: Relación entre la composición global de la muestra, η , y P_{O_2} (en condiciones de reducción) para distintos valores de γ .

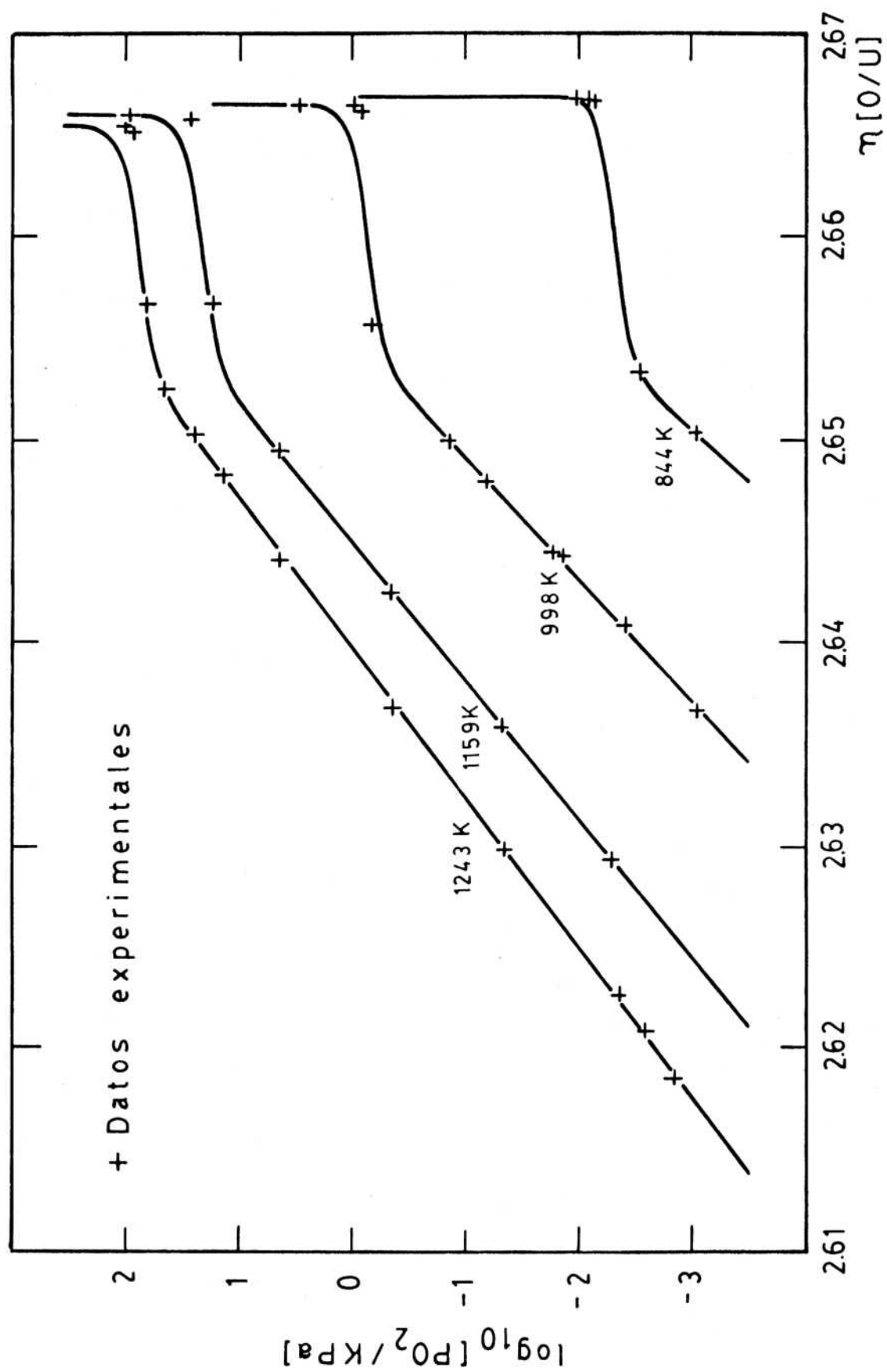


Figura 52: $\log_{10} [P_{O_2}/\text{kPa}]$ vs. $\eta[O/U]$ para las isotermas de reducción, considerando $\gamma = 1000$.

total del sistema es considerable, y la existencia de un campo bifásico, con constancia de potencial químico en función de composición, no es observada. Esto solo ocurre para valores de γ grandes, del orden o mayores de 1000.

La observación experimental de un campo bifásico en la reducción (isotermas de 844, 998, 1159 y 1243 K) indica entonces que las unidades que se mezclan son grandes y no dan contribución apreciable a la entropía de mezcla.

Sin embargo la curvatura que muestran las isotermas en la vecindad de los bordes de fase $U_8O_{21+x}/U_8O_{21+x} + U_3O_{8-z}$ y $U_8O_{21+x} + U_3O_{8-z}/U_3O_{8-z}$ indican entonces que existe una pequeña contribución, la cual no puede ser despreciada, de la entropía de mezcla en la transición de fase.

En la Fig. 52 se han graficado los valores de η en función de μ_{O_2} para las isotermas de 844, 998, 1159 y 1243 K donde para el ajuste se tomó $\gamma = 1000$.

5.8.2. Caso general

Entropía de mezcla y energía de interacción entre fases. Los estados de equilibrio metaestables obtenidos por oxidación de U_8O_{21+x} pueden ser analizados en base a las ecuaciones (124), (132) y (133).

La ecuación (124) indica que al existir una energía de interacción entre fases, el potencial químico de oxígeno de la fase # es distinto al del gas. Es claro entonces que para ajustar los datos experimentales, Γ_1 debe ser positivo.

La ecuación (133) permite, para un dado conjunto de valores de γ , Γ_0 y Γ_1 , determinar la relación entre $\Delta\mu$ y ξ , y con estos valores determinar la composición global por medio de la relación (132).

Los estados de equilibrio metaestables de la isoterma de 1159 K fueron elegidos para el ajuste de las constantes, encontrándose que los parámetros que mejor acuerdo daban entre este modelo fenomenológico y los datos experimentales son los siguientes:

$$\gamma = 15$$

$$r_0 = -1114 \text{ kJ/mol}$$

$$r_1 = 42 \text{ kJ/mol}$$

La Fig. 53 muestra dicho ajuste tanto para los estados de equilibrio estables como metaestables.

En la oxidación los valores de γ son pequeños (contrario al caso de la reducción), lo que significa que en dicho proceso la cantidad de unidades de las fases c y # es grande, resultando una contribución considerable de la entropía de mezcla a la energía libre total del sistema. Esta contribución de la entropía de mezcla, es la responsable de que el campo de dos fases no sea observado en el proceso de oxidación (contrariamente a lo visto en la reducción).

En la Fig. 45 están graficadas las 5 isotermas de oxidación y se puede observar que la histéresis es mayor cuanto menor es la temperatura. En esta figura las isotermas de 844 y 998 K muestran, en la cercanía de $O/U = 2,66$ un cambio de curvatura, lo que está relacionado con la existencia de la transformación de equilibrio discontinua $U_8O_{21+x} + U_3O_{9-z}$ (observada en la reducción).

Esta transformación discontinua, en el proceso de oxidación a quedado parcialmente eliminada, debido a la contribución de la entropía de mezcla a la energía libre total del sistema. Ahora se tiene una transformación continua, difusa, que se realiza dentro de un rango amplio de P_{O_2} y que va desde U_8O_{21+x} a U_3O_{8-z} .

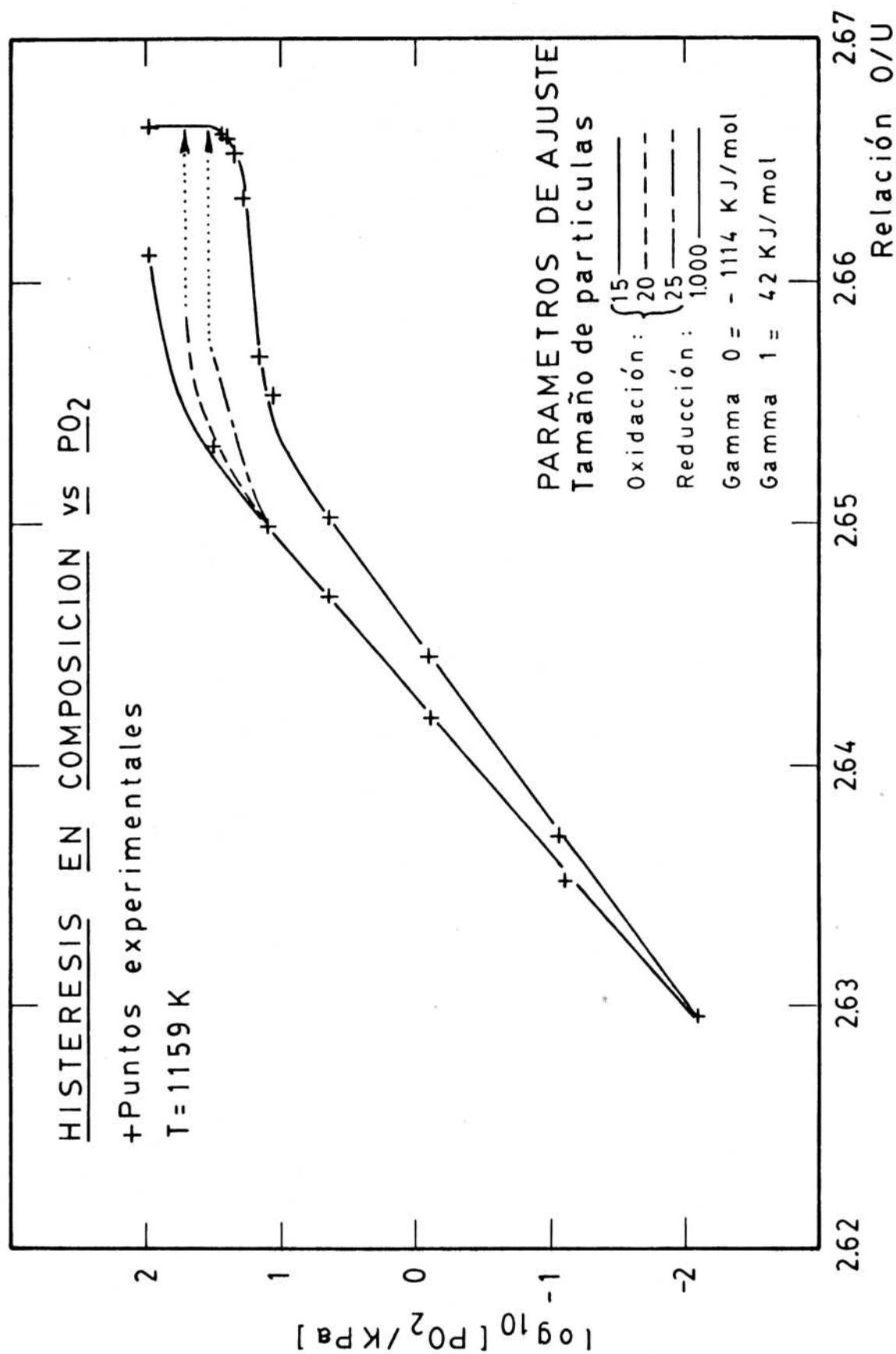


Figura 53: Ajuste de los datos experimentales para T = 1159 K, para los estados de equilibrio estables y metaestables.

5.8.3. CONCLUSIONES

La utilización de un modelo fenomenológico simple permitió tener una expresión analítica para interpolar y extrapolar el potencial químico de oxígeno de la fase U_8O_{21+x} .

Dado que es posible que más de un modelo permita describir estos datos experimentales, el modelo de subredes debe solo ser tomado como uno de los tantos modelos posibles para describir el potencial químico de oxígeno de la fase U_8O_{21+x} .

Los estados de equilibrio metaestables también pudieron ser descriptos en base a un modelo fenomenológico, que tiene en cuenta:

- Una energía de interacción entre fases, lo cual permite estados de equilibrio metaestables.
- Que la cantidad de dominios de ambas fases es grande y dan contribución a la entropía de mezcla.

Esta entropía de mezcla es la responsable de no poder observar en el proceso de oxidación un campo bifásico con constancia del potencial químico de oxígeno.

APENDICE I

CAPACIDAD BUFFER DE UNA MEZCLA GASEOSA

La capacidad buffer (para el potencial químico de oxígeno) de una mezcla gaseosa, es definida por:

$$C.B. = \left(\frac{\partial n_{O_2}}{\partial \mu_{O_2}} \right)_{T, P = 1 \text{ atm}} \quad (1)$$

donde n_{O_2} es el número de moles de oxígeno y μ_{O_2} el potencial químico de oxígeno.

Reemplazando la derivada por incrementos y haciendo $\delta \mu_{O_2} = 1 \text{ kJ/mol}$, C.B. puede ser interpretada como la cantidad de oxígeno que es necesaria para variar el potencial químico de oxígeno de una mezcla gaseosa en 1 kJ/mol.

Para calcular C.B. de una mezcla CO-CO₂-O₂ se considera inicialmente 1 mol de mezcla en equilibrio a una dada temperatura y a la presión total de 1 atm. En estas condiciones las presiones parciales P_{CO} , P_{CO_2} y P_{O_2} verifican las relaciones:

$$P_{CO} + P_{CO_2} + P_{O_2} = 1 \quad (2)$$

$$P_{CO_2} / (P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}) = \exp (-\Delta G^\circ(T)/RT) \quad (3)$$

$$\frac{2P_{CO_2} + P_{CO} + 2P_{O_2}}{P_{CO} + P_{CO_2}} = n(O/C) \quad (4)$$

Si se le agrega a la mezcla una cantidad δ_{O_2} (molar) de oxígeno de modo tal que el potencial químico de oxígeno varíe en 1 kJ/mol (al ser 1 mol de mezcla, δ_{O_2} es igual a la fracción molar de oxígeno agregada y a la variación δP_{O_2}), las nuevas presiones parciales P'_{CO} , P'_{CO_2} , P'_{O_2} verifican las relaciones:

$$P'_{CO_2} + P'_{CO} + P'_{O_2} = 1 \quad (5)$$

$$P'_{CO_2} / (P'_{CO} \cdot P'_{O_2})^{1/2} = \exp (-\Delta G^\circ(T)/RT) \quad (6)$$

$$\frac{2P'_{CO_2} + P'_{CO} + 2P'_{O_2}}{P'_{CO_2} + P'_{CO}} = \frac{2P_{CO_2} + P_{CO} + P_{O_2} + 2\delta_{O_2}}{P_{CO_2} + P_{CO}} \quad (7)$$

$$RT \cdot \ln P_{O_2} - RT \cdot \ln P'_{O_2} = 1 \text{ kJ} \quad (8)$$

Las ecuaciones (2), (3), (5), (6), (7) y (8) permiten calcular δ_{O_2} como función de P_{O_2} .

Este cálculo fue realizado por N. Fukatsu y col. [23] para las temperaturas de 900, 1000 y 1100°C y es mostrado en la Fig.1.1. donde también está graficada la capacidad buffer para una mezcla Ar-O₂.

Para una mezcla inerte Ar-O₂ la C.B. decrece continuamente con P_{O_2} , en cambio para una mezcla CO-CO₂-O₂, al existir una reacción química entre los constituyentes de la mezcla, C.B. tiene un mínimo para una dada P_{O_2} y luego comienza a aumentar. Esto explica el hecho de que los tiempos de respuestas de un sensor de oxígeno midiendo mezclas CO-CO₂ (con presiones parciales menores que las correspondientes a este mínimo) sean menores que los tiempos de respuestas midiendo mezclas Ar-O₂ de baja concentración de O₂. Este mínimo para la temperatura de 1000°C corresponde a $P_{O_2} = 4 \cdot 10^{-6}$ atm.

Para muy bajas P_{O_2} la cantidad de CO₂ en la mezcla es baja y la C.B. disminuye en forma análoga a la de una mezcla Ar-O₂ (altas relaciones CO/CO₂), y por lo tanto los tiempos de respuesta aumentan.

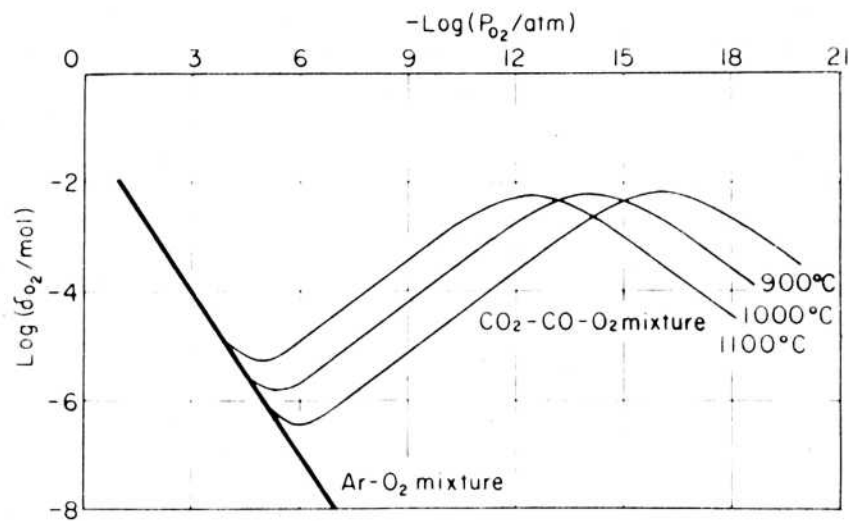


Figura I.1.: Capacidad buffer para el potencial químico de oxígeno para una mezcla CO-CO₂-O₂ y Ar-O₂.

POTENCIALES DE OXÍGENO DE UO_{2+x} Y $(\text{U}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})\text{O}_{2+x}$

a. A fin de comprobar el comportamiento del sistema experimental en el rango de las bajas P_{O_2} , se midieron las P_{O_2} en equilibrio con UO_{2+x} a la temperatura de 1371 K.

Los potenciales de oxígeno del sistema Uranio-Oxígeno de la fase cúbica UO_{2+x} han sido medidos por varios investigadores [13, 126, 127, 129, 131, 135, 145, 160-164] empleando distintas técnicas y en un amplio rango de temperatura y composición.

De todos modos las mediciones que se consideran más confiables y que cubren el rango más amplio de composición son las efectuadas por P. Gerdanian y col. [13, 145].

La muestra empleada para efectuar estas mediciones fue la misma que la utilizada para efectuar el estudio termodinámico descrito en el capítulo 3, y la determinación de la referencia estequiométrica UO_2 se realizó con idéntico procedimiento.

La Fig. II.1. muestra los potenciales de oxígeno (en kJ/mol) en función de la desviación a la estequiometría x , medidos a la temperatura de 1371 K, y los compara con la determinación efectuada a la misma temperatura por P. Gerdanian y col. [13].

Para el rango de bajas P_{O_2} se utilizó como fuente gaseosa una premezcla Ar- CO_2 , con el objetivo de generar mezclas ricas en CO sin necesidad de emplear altas corrientes eléctricas en la bomba electroquímica. El resto de las mediciones se realizaron utilizando como fuente gaseosa CO_2 puro.

Como puede observarse en la Fig. II.1 el acuerdo con las mediciones efectuadas por P. Gerdanian y col. es altamente satisfactorio y el sistema electroquímico permitió generar mezclas gaseosas que cubren un rango muy amplio de potenciales químicos de oxígeno: $-380 \leq \text{O}_2 \leq -195$ kJ/mol.

b. También fueron medidas las P_{O_2} de equilibrio con el sistema U-Ce-O a la temperatura de 1371 K para la región hiperestequiométrica.

Las muestras utilizadas fueron preparadas por el método de coprecipitación [165, 166] y su homogeneidad fue comprobada por medio de la técnica de EDAX, realizando un relevamiento del elemento Ce.

El potencial químico de oxígeno que corresponde a la relación estequiométrica 2, fue determinado considerando que dicha relación estequiométrica corresponde al punto de inflexión de μ_{O_2} vs la desviación a la estequiometría x. Para dicho potencial² corresponde el valor $\mu_{O_2} = -276$ kJ/mol.

Los potenciales químicos de oxígeno en función de la desviación a la estequiometría x están mostrados también en la Fig. II.1.

En el rango de bajas P_{O_2} se utilizó como fuente gaseosa premezclas Ar-CO₂ en el rango² de las P_{O_2} intermedias CO₂ puro y en el rango de las altas P_{O_2} , Argón puro.

Como puede observarse en la Fig. II.1, los potenciales químicos de oxígeno fueron variados en el rango: $-332 < \mu_{O_2} < -56$ kJ/mol. Para potenciales de oxígeno superiores a -56 kJ/mol se observó que la cinética de oxidación de la muestra era sumamente lenta, no pudiéndose llegar a un equilibrio aún después de varios días. Esto sugiere la precipitación de una nueva fase y puede entonces concluirse que a la temperatura de 1371 K la fase cúbica es estable al menos hasta la composición $O/(U + Ce) = 2,209_9$.

Es de destacar que este estudio termodinámico preliminar del sistema U-Ce-O muestra que es factible realizar un estudio termodinámico detallado de la fase cúbica con la técnica de equilibrio físico-químico con una fase gaseosa.

Este sistema y su análogo U-Pu-O han sido estudiados por medio de Rx [167-169] y a través de mediciones termodinámicas [44, 93, 170-175]. Sin embargo los datos que existen para la zona hiper-estequiométrica son escasos y abarcan sólo un rango muy limitado de composición.

En la literatura y particularmente en la más reciente [12, 164, 176] es posible advertir que existe un marcado interés en determinar las propiedades termodinámicas de sistemas ternarios basados en el sistema Uranio-Oxígeno (Th, Gd, Nd). El equipo experimental que se desarrolló para efectuar la presente tesis es entonces apto para determinar con precisión las propiedades termodinámicas de sistemas ternarios basados en el sistema Uranio-Oxígeno.

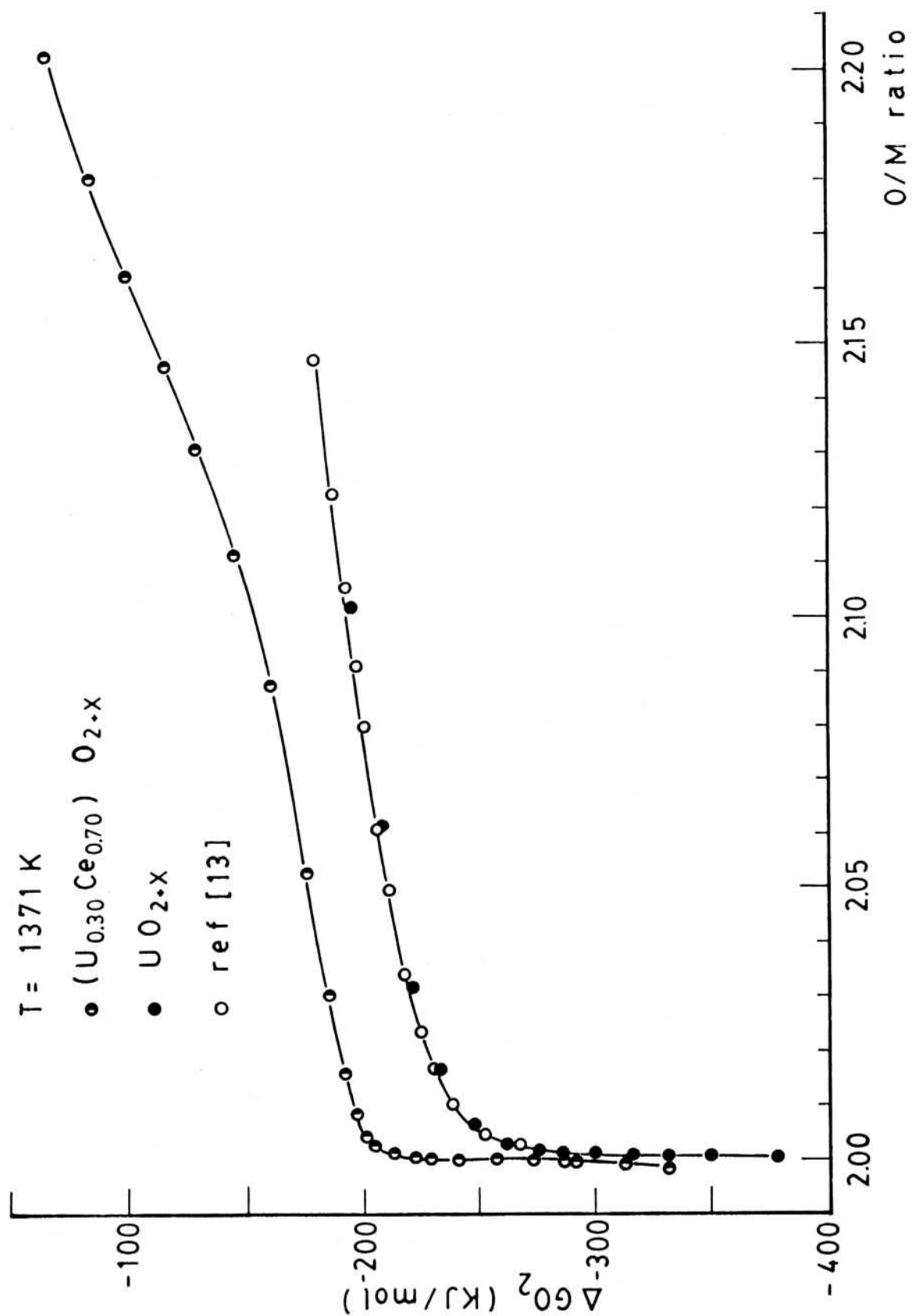


Figura II.1: Potencial químico de oxígeno vs. relación O/U para UO_{2+x} y $(\text{U}_{0.30}\text{Ce}_{0.70})\text{O}_{2+x}$ a la temperatura de 1371 K.

CONCLUSIONES GENERALES

El presente trabajo de Tesis muestra que la infraestructura experimental desarrollada es apta para realizar estudios termodinámicos detallados en óxidos, y particularmente, en el sistema Uranio-Oxígeno y sistemas ternarios basados en el sistema Uranio-Oxígeno.

El control preciso de la P_{O_2} permitió a través de mediciones termogravimétricas, poner en claro la naturaleza del diagrama de fases del sistema Uranio-Oxígeno en el rango de composición $2,61 < O/U < 2,67$, región donde los estudios previos mostraban desacuerdos e inconsistencias.

La resolución de un campo bifásico de muy pequeño ancho en composición muestra que la técnica termogravimétrica, acoplada con un sistema electroquímico de control y medición de P_{O_2} , es adecuada para estudiar óxidos que presentan diferentes fases en pequeños rangos de composición.

Esta técnica complementada con mediciones de Rx con una cámara de alta temperatura, permitiría relacionar las propiedades termodinámicas con información cristalográfica y tener así un conocimiento más integrado de los óxidos no-estequiométricos.

Sería altamente recomendable que en el futuro se dispusiera de una cámara de Rx de alta temperatura. Esta podría ser acoplada al sistema electroquímico de control y medición de P_{O_2} ; lo cual constituiría un sistema original, permitiendo (como en el caso de la termobalanza) hacer un control preciso de la composición y determinar las propiedades cristalográficas correspondientes.

Finalmente, se ha demostrado que el proyecto de estudiar propiedades termodinámicas de sistemas de interés nuclear es viable, y que puede proporcionar apoyo a los tecnólogos que trabajan en el área de los materiales nucleares.

REFERENCIAS

- 1 IAEA, Technical Report N° 39, 1965.
- 2 M. Kleitz, C. Deportes y P. Fabry, Rev. Gen. Therm., 97 (1970) 19.
- 3 M. Kleitz, Tesis, Grenoble 1968.
- 4 J. Fouletier, H. Seiner y M. Kleitz, J. Appl. Electrochem., 4 (1974) 305.
- 5 J. Fouletier, H. Seiner y M. Kleitz, J. Appl. Electrochem., 5 (1975) 177.
- 6 J. Fouletier, G. Vitter y M. Kleitz, J. Appl. Electrochem., 5 (1975) 111.
- 7 J. Fouletier, Tesis, Grenoble 1976.
- 8 A. Caneiro, M. Bonnat y J. Fouletier, J. Appl. Electrochem., 11 (1981) 83.
- 9 R. J. Ackermann y R. W. Sandford, Argonne National Laboratory, Report ANL-7250, 1966.
- 10 T. Sorensen, Riso Report N° 331, 1975.
- 11 T. Matsui, T. Tsuji y K. Naito, J. Nucl. Sci. and Technol., 11 (1974) 216.
- 12 M. Ugajin, J. Nucl. Mater., 110 (1982) 140.
- 13 P. Gerdanian, Report CEA-R 2438, 1964.
- 14 A. Hammou, S. Desagher y C. Deportes, Mesures 10 (1971) 85.
- 15 J. Besson, C. Deportes y M. Kleitz, Patente Francesa N° 1.580.819 (4 de agosto de 1969).
- 16 N. M. Beekmans y L. Heyne, Phillips Tech. Rev., 31 (1970) 112.
- 17 N. M. Beekmans, L. Heyne y A. T. Vink, U. S. Pat. 3.654.112 (1972).
- 18 H. S. Spacil, Metal Progr. 96 (1969) 106.
- 19 H. S. Spacil, J. F. Elliott, D. L. Schroeder y D. W. White, U. S. Pat. 3.513.377 (1970).

- 20 Y. K. Agrawal, D. W. Short, R. Gruenke y R. A. Rapp, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 354.
- 21 M. Gouet, Tesis, Paris 1979.
- 22 N. Fukatsu, S. Usuki y Z. Kozuka, J. Japan Inst. Metals, 40 (1976) 1263.
- 23 N. Fukatsu, I. Osawa y Z. Kozuka, Trans. JIM, 19 (1978) 25.
- 24 H. Ullmann, D. Naumann y W. Burk, Z. Phys. Chem. 237 (1968) 337.
- 25 H. H. Moebius y R. Mueller, Z. Chem., 9 (1969) 158.
- 26 E. Fernández, Tesis, Grenoble 1980.
- 27 J. Campserveux y P. Gerdanian, J. Solid State Chem., 18 (1976) 217.
- 28 T. H. Etsell y S. N. Flengas, Met. Trans., 3 (1972) 27.
- 29 H. L. Tuller y A. S. Nowick, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 209.
- 30 R. Baker y J. M. West, J. Iron Steel Inst., 204 (1966) 212.
- 31 W. A. Fisher y D. Janke, Archiv. fuer Eisenhuettenw., 39 (1968) 89.
- 32 H. Schmalzried, Z. Elektrochem., 66 (1962) 572.
- 33 M. Kleitz y J. Fouletier, en "Measurement of Oxygen" (editado por H. Degn, I. Baslev y R. Brook), Elsevier, Amsterdam, (1976) p.103.
- 34 J. Fouletier, E. Mantel y M. Kleitz, Sol. St. Ionics, 6 (1982) 1.
- 35 K. Kiukkola y C. Wagner, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 379.
- 36 H. Peters y H. H. Moebius, Ger. (East), 21 (1961) 673.
- 37 J. Weissbart y R. Ruka, Rev. Sci. Instrum., 32 (1961) 593.
- 38 C. J. Mogab, J. Vac. Sci. Technol., 10 (1973) 852.
- 39 Y. Meas, J. Fouletier, D. Passelaigne y M. Kleitz, J. Chim. Phys., 75 (1978) 826.
- 40 W. J. Fleming, J. Electrochem. Soc., 124 (1977) 21.

- 41 G. Vitter y M. Henault, Patente Francesa N° 7716404 (27 de mayo de 1977).
- 42 G. Vitter, Tesis, Grenoble 1980.
- 43 T. Matsui y K. Naito, J. Nucl. Mater., 56 (1975) 327.
- 44 R. Ducroux y Ph.J. Baptiste, J. Nucl. Mater., 97 (1981) 333.
- 45 R. Ducroux, Tesis, Paris 1981.
- 46 O. Antonsen, W. Baukal y W. Fischer, Revue Brown Boveri, Janvier/Fevrier 1966, p.21.
- 47 H. S. Spacil y C. S. Tedmon, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1618.
- 48 H. S. Spacil y C. S. Tedmon, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1627.
- 49 J. Thuss, Polytechnisch Tijdschrift, E (21), (1966) 550.
- 50 K. W. Browall y R. H. Doremus, J. Amer. Cer. Soc. 60 (1977) 262.
- 51 H. W. Chandler y F. Z. Pollara, Chemical Engineering Progress Symposium Series N° 63, Vol.62 (1966) 38.
- 52 J. Weissbart, W. Smart y T. Wydeven, Aerospace Medicine, February 1969.
- 53 C. Deportes, M. Kleitz, E. Schouler, G. Vitter, N. Hilleret y M. Bonnat, Production d'oxigene a partir de gaz carbonique dans une cellule a electrolite solide. Rapport du contrat D.R.M.E. 70 34 692 00 480 75 01 Grenoble (Dec 1973).
- 54 C. J. Mogab, Rev. Sci. Instrum. 43 (1972) 1605.
- 55 F. A. Kröger, The Chemistry of Imperfect Crystals, North Holland Publishing Co., Amsterdam 1964.
- 56 L. Heyne, Symposium on Oxygen Measurement, Odense University, Denmark Sept 1974.
- 57 J. E. Bauerle, J. Chem. Phys., 45 (1966) 4162.
- 58 J. W. Patterson, E. C. Bogren y A. Rapp, J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 752.
- 59 T. A. Ramanarayanan y W. L. Worrel, Canadian Metallurgical Quarterly 13 (1974) 325.
- 60 J. Fouletier, P. Fabry y M. Kleitz, J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 204.

- 61 W. L. Worrel, Ceramic Bulletin, 53 (1974) 425.
- 62 P. Kofstad, en "Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Willey Interscience, New York 1972.
- 63 J. W. Patterson, en "The Physics of Electronics Ceramics", (editado por L.L. Hench y D.B. Dove), Marcel Dekker Inc., N.Y. (1971).
- 64 J. W. Patterson, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1033.
- 65 R. A. Rapp y D. A. Shores, en "Physicochemical Measurements in Metals Research", Parte 2, Wiley-Interscience, New York (1970) p.123.
- 66 B. C. H. Steele, en "Solid State Chemistry", Capítulo 4, (editado por L.E.J. Roberts), Butterworths, London (1972) p.118.
- 67 W. L. Worrel, Proceedings of the International Symposium on Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, The Electrochemical Society Meeting; Toronto, Canada; Mayo 1975.
- 68 P. Fabry, Tesis, Grenoble 1976.
- 69 P. Fabry y M. Kleitz, J. Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem., 57 (1974) 165.
- 70 R. E. W. Casselton, J. Appl. Electrochem., 4 (1974) 25.
- 71 H. Yanagida, R. J. Brook y F. A. Fröger, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 593.
- 72 M. Kleitz, C. Deportes y J. Besson, C.R. 2eme Journees Internationales d'etude de piles a combustibles, Bruxelles (1976) p.354.
- 73 J. Besson, C. Deportes y M. Kleitz, "Piles Combust" Editions Technip, Paris (1965) p.87.
- 74 P. Fabry, M. Kleitz y C. Deportes, J. Solid State Chem. 5 (1972) 1.
- 75 M. Gantes, Tesis, Grenoble 1980.
- 76 H. Seiner, D.E.A., Grenoble 1980.
- 77 H. Peters y H. H. Moebius, Z. Phys. Chem., 209 (1958) 298.
- 78 S. K. Das y E. E. Huke, Carbon 14 (1976) 235.

- 79 C. B. Alcock y S. Zador, J. Appl. Electrochem. Soc., 2 (1972) 289.
- 80 K. Naito, T. Tsuji, S. Watanabe y H. Sakai, Sol. St. Ionics 3/4 (1981) 635.
- 81 J.F. Elliot, M. Gleiser y V. Ramakrishna, en "Thermochemistry for Steelmaking", Addison Wesley, New York (1963).
- 82 S.K. Das, Ph. D. Thesis, The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan (1974).
- 83 D. R. Stull y H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS 37 (1981).
- 84 O. Kubaschewski y C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, quinta edición, Pergamon Press, Paris 1979.
- 85 A. Caneiro, J. Fouletier y M. Kleitz, J.Chem. Thermodynamis, 13 (1981) 823.
- 86 G. A. Roeder y W. W. Smeltzer, J. Electrochem.Soc., 111 (1964) 1074.
- 87 L. R. Bidwell y R. Speiser, Acta Met., 13 (1965) 61.
- 88 F. E. Rizzo, L. R. Bidwell y D. F. Frank, Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967) 593.
- 89 W. G. Budgen y J. N. Pratt, Inst. Mining Met., Trans., Sect. C 79 (1970) 221.
- 90 R. W. Headrick, Lawrence Berkeley Laboratory, AEC Contract N° W-7405 (1972).
- 91 B. E. F. Fender y F. D. Riley, en "The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids (Editado por L. Eyring y M.O'Keefe), North Holland, Amsterdam, (1970), p.55.
- 92 J. Campserveux, P. Gerdanian, C. Picard y J. F. Marucco, en "Progress in Vacuum Microbalance Techniques", (editado por C. Eyraud y M. Escoubes) Heyden and Son, London, (1975) Vol.3, p.338.
- 93 R. E. Woodley y M. G. Adamson, J. Nucl. Mater., 82 (1979) 65.
- 94 R. R. Merrit, B. G. Hyde, L. A. Bursill y D. K. Philp, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 1245 (1973) 627.
- 95 A. Caneiro, P. Bavdaz, J. Fouletier y J.P. Abriata, Rev. Sci. Instrum., 53 (1982) 1072.

- 96 B. Jalon, en "Progress in Vacuum Microbalance Techniques", (editado por S. C. Bevan, S. J. Gregg y N. D. Parkyn) Heyden and Son, London, Vol.2, (1973) p.85.
- 97 W. Wendlant, en "Chemical Analysis", (editado por P. J. Elving y I. M. Kolthoff) Wiley, New York, (1974), Vol.19, p.29.
- 98 A. W. Czanderma y S. P. Wolsky, en "Microweighing in Vacuum and Controlled Environments", Elsevier, Amsterdam, (1980) p.37.
- 99 P. Gerdanian y M. Dodé, J. Chim. Phys., 62 (1965) 171.
- 100 S. P. Ray, Rev. Sci. Instrum., 48 (1977) 693.
- 101 C. Eyraud y R. Goton, Bull. Soc. Chim. Fr., 20 (1953) 1009.
- 102 J. W. Shurmann, C. H. Massen y J. A. Poulis, en "Progress in Vacuum Microbalance techniques" (editado por Th.Gast y E. Robens), Heyden and Son, London, (1972) Vol.1, p.189.
- 103 E. Robens, en "Vacuum Microbalance Techniques" (editado por A. W. Czanderna), Plenum Press, New York, (1971), Vol.8, p.73.
- 104 L. Cahn y H. Schultz, Anal. Chem., 35 (1963) 1729.
- 105 M. G. C. Cox, B. Mc Enaney y V. D. Scott en ref. 96 p.27.
- 106 G. C. Swanson, Tesis, Los Alamos, LA-6083-T, 1975.
- 107 E. Pedersen, J. Phys. E, 1 (1968) 1013.
- 108 R. J. Ackermann y A. T. Chang, J. Chem. Thermodyn., 5 (1973) 873.
- 109 T. Matsui, T. Tsuji y K. Naito, J. Nucl. Sci. Technol., 11 (1974) 216.
- 110 B. T. Bradbury y J. W. Harrison, Report AERE-R 3626 (Atomic Energy Research Establishment, Harwell), 1961.
- 111 "Phase Diagrams for Ceramics", editado y publicado por: The American Ceramics Society, Inc. 1964, p.42.
- 112 P. O. Perron, Report AECL-3072 (Atomic Energy of Canada Ltd.), 1968.
- 113 Idem ref.111, año 1969, p.10.
- 114 Idem ref.111, año 1975, p.14.

- 115 K. Naito y N. Kamegashira, en "Advances in Nuclear Science and Technology" (editado por E. J. Hanley y J. Lewins) Academic Press, New York (1976) Vol.9, p.101.
- 116 M. H. Rand, R. J. Ackermann, F. L. Oetting y A. Pattoret, Rev. Int. hautes Tempér. Réfract. Fr., 15 (1978) 355.
- 117 H. R. Hoekstra, S. Siegel, L. H. Fuchs y J. J. Katz, J. Phys. Chem., 59 (1955) 136.
- 118 S. Siegel, Acta Cryst., 8 (1955) 617.
- 119 A. F. Andresen, Acta Cryst., 11 (1958) 612.
- 120 B. O. Loopstra, Acta Cryst., 17 (1964) 651.
- 121 L. M. Kovba, Radiokhimiya, 9 (1967) 134.
- 122 B. O. Loopstra, J. Appl. Cryst., 3 (1970) 94.
- 123 T. Matsui, T. Tsuji y K. Naito; J. Nucl. Sci. Technol., 11 (1974) 317.
- 124 R. J. Ackermann, T. Chang y C. A. Sorrell, J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 75.
- 125 W. Biltz y H. Muller, Z. Anorg. Allgem. Chem., 163 (1927) 257.
- 126 P. E. Blackburn, J. Phys. Chem., 62 (1958) 897.
- 127 K. Kiukkola, Acta Chem. Scand., 16 (1962) 327.
- 128 T. Sata, Bull. Tokyo Inst. Techn., 56 (1963) 21.
- 129 K. Hagemark y M. Broli, J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966) 2837.
- 130 M. S. Rodriguez de Sastre, J. Philipot y C. Moreau, CEA-R-Report 3218 (1967).
- 131 A. Kotlar, P. Gerdanian y M. Dodé, J. Chim. Phys., 64 (1967) 862.
- 132 K. Goto, Nippon Kagaku Zasshi 89 (1968) 927.
- 133 T. Ishii, K. Naito y K. Oshima, J. Nucl. Mater., 35 (1970) 335.
- 134 S. R. Dharwadkar y M. S. Chandrasekharaiah, High Temp. Sci. 5 (1973) 5.
- 135 Y. Saito, J. Nucl. Mater. 51 (1974) 112.
- 136 S. R. Dharwadkar, M. S. Chandrasekharaiah y M. D. Karkhanavala, J. Thermal Analysis, 7 (1975) 219.
- 137 S. R. Dharwadkar, M. S. Chandrasekharaiah y M.D. Karkhanavala, J. Nucl. Mater., 71 (1978) 268.

- 138 T. Fujino, H. Tagawa y T. Adachi, J. Nucl. Mater., 97 (1981) 93.
- 139 K. Naito, H. Inaba y S. Takahashi, J. Nucl. Mater., 110 (1982) 317.
- 140 K. Naito, T. Tsuji y F. Ohya, J. Nucl. Mater., 114 (1983) 136.
- 141 A. E. Martin y R. K. Edwards, J. Phys. Chem., 69 (1965) 1788.
- 142 M. Hoch y A. C. Momin, High Temp. High Press., 1 (1969) 401.
- 143 G. T. Reedy y M. G. Ghasanov, J. Nucl. Mater., 42 (1972) 341.
- 144 N. A. Javed, J. Nucl. Mater., 43 (1972) 219.
- 145 C. Thomas, P. Gerdanian y M. Dodé, J. Chim. Phys., 65 (1968) 1350.
- 146 D. M. Nace y J. G. Astom, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 3619.
- 147 P. R. Subramanian y J. F. Smith, J. Less-Common Metals, 87 (1982) 205.
- 148 B. G. Hyde, D. J. M. Bevan y L. Eyring, Phil. Trans. R. Soc. London, 259. A.1106 (1966) 583.
- 149 H. Inaba, S. P. Pack, S. H. Lin y L. Eyring, J. Solid State Chem., 33 (1980) 295.
- 150 H. Inaba, S. H. Lin y L. Eyring, J. Solid State Chem., 37 (1981) 58.
- 151 H. Inaba, A. Navratsky y L. Eyring, J. Solid State Chem., 37 (1981) 67.
- 152 H. A. Eick, L. Eyring, E. Summerville y R. T. Tuenge, J. Solid State Chem., 42 (1982) 47.
- 153 A. T. Lowe y L. Eyring, J. Solid State Chem., 14 (1975) 383.
- 154 J. F. Marucco, J. Solid State Chem., 10 (1974) 211.
- 155 A. R. Ubbelohde, Br. J. Appl. Phys., 7 (1956) 313.
- 156 J. S. Anderson, en "Defects and Transport Properties in Oxides", (editado por M. S. Seltzer y R. I. Jaffe), Plenum Press (1974) p.25.
- 157 M. Hillert y L. I. Staffansson, Acta Chem. Scand., 24 (1970) 3618.

- 158 A. Fernández Guillerment, M. Hillert, B. Jansson y B. Sundman, Met. Trans. 12B (1981) 745.
- 159 D. R. Knittel, S. P. Pack, S. H. Lin y L. Eyring, J. Chem. Phys., 67 (1977) 134.
- 160 S. Aronson y J. Belle, J. Chem. Phys., 29 (1958) 151.
- 161 L. E. J. Robert y A. Walter, J. Inorg. Nucl. Chem., 22 (1961) 213.
- 162 T. L. Markin y R. J. Bones, UKAEA Report AERE-R4042 (1962).
- 163 A. M. Anthony, R. Kiyoura y T. Sata, J. Nucl. Mater., 10 (1963) 8.
- 164 K. Une y M. Oguma, J. Nucl. Mater., 115 (1983) 84.
- 165 J. M. Pope y K. C. Radford, Am. Ceram. Soc. Bull., 59 (1974) 574.
- 166 K. C. Radford y R. J. Bratton, J. Nucl. Mater., 57 (1975) 287.
- 167 T. L. Markin y R. S. Street, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 2265.
- 168 T. L. Markin, R. S. Street y E. C. Crouch, J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 59.
- 169 R. Lorenzelli y B. Touzelin, J. Nucl. Mater., 95 (1980) 290.
- 170 T. L. Markin y E. J. McIver, en "Plutonium 1965" (Barnes and Noble, New York, 1967) p.845.
- 171 T. L. Markin y E. C. Crouch, J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 77.
- 172 N. A. Javed y J. T. A. Roberts, Argonne National Laboratory, Report ANL-7901, 1972.
- 173 R. E. Woodley, J. Nucl. Mater., 47 (1973) 336.
- 174 N. A. Javed, J. Nucl. Mater., 47 (1973) 336.
- 175 G. R. Chilton y I. A. Kirkham, en "Plutonium and Other Actinides" (editado por H. Blank y R. Linder), North-Holland, Amsterdam, (1976) p. 171.
- 176 J. F. Wadier, Report CEA-R 4507, 1973.