

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1976

04.76.04

INVESTIGACION APLICADA

Rept. i.a. 124/76

Nº-7-

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

CENTRO ATOMICO BARILOCHE

"APARATO PARA DETERMINAR RAZON O/M EN COMBUSTIBLES NUCLEARES

Y MUESTRAS OXIDADAS EN GENERAL"

José Alfredo Barbero

Luis Boschi

San Carlos de Bariloche

1 9 7 6

Rept. i.a. 124/76

Nº: 7

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO ATOMICO BARILOCHE

"APARATO PARA DETERMINAR RAZON O/M EN COMBUSTIBLES NUCLEARES
Y MUESTRAS OXIDADAS EN GENERAL"

José Alfredo Barbero

Luis Boschi

San Carlos de Bariloche

1 9 7 6

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos especialmente la colaboración prestada por E. Santos en la revisión de este manuscrito y de M. Cencig en el desarrollo del diseño y puesta a punto del equipo.

Fue valiosa la ayuda suministrada por H. Osuna, J. De Pino y H. Alzabet en la ejecución de las tareas de laboratorio, y de O. Cristallini, A. Gladchtein y M. Villegas de Maroto en la determinación de estequiometría utilizando métodos convencionales: columbimetría, polarografía y termogravimetría.-

"APARATO PARA DETERMINAR RAZON O/M EN COMBUSTIBLES NUCLEARES
Y MUESTRAS OXIDADAS EN GENERAL"

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO ATOMICO BARILOCHE

R E S U M E N

Se ha construido una celda de electrolito sólido que permite determinar la razón O/M, con tres cifras significativas, en forma no destructiva, sencilla y rápida. El equipo también puede utilizarse como sensor de presiones parciales de oxígeno hasta 10^{-40} atm. si se emplea un electrolito sólido conveniente.

Por la rapidez de operación puede competir ventajosamente con los métodos químicos convencionales siendo su precisión equivalente.

INTRODUCCION

En la fabricación de elementos combustibles es de capital importancia el conocimiento de la razón O/M de las pastillas sinterizadas.

Siendo necesario su control en línea de producción, los métodos químicos convencionales son de implementación dificultosa en caja de guantes en la determinación de estequiometría en pastillas de $(U\ Pu)O_2$.

De ahí que se haya pensado en usar la técnica de las pilas de electrolitos sólidos para tal fin.

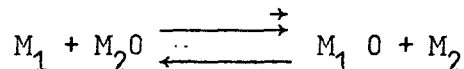
Entre las principales características de operación del presente equipo figuran las sencillez de su manipuleo y el corto tiempo necesario para efectuar una medición, lo que es ventajoso dada la necesidad de efectuar análisis sobre muestras estadísticas de línea de producción en cajas de guantes.

Además se trata de un método no destructivo, lo que permite conservar sin alteración las muestras analizadas, a diferencia de lo que ocurre con los métodos químicos convencionales.

I) DISEÑO DEL APARATO

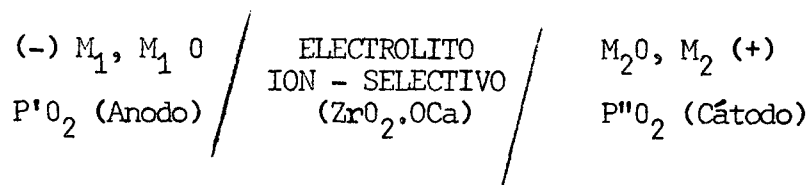
A) PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO (Headrick, 1972)

El cambio de energía libre debido a una reacción de desplazamiento espontánea del tipo

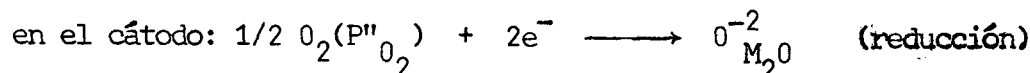
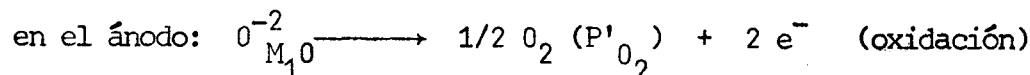


donde M_1O y M_2O son las fases metálicas saturadas de los dos óxidos, puede ser obtenido a partir de las medidas de fuerza electro-motriz (FEM) de la

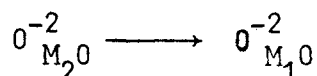
siguiente celda electroquímica de electrolito sólido:



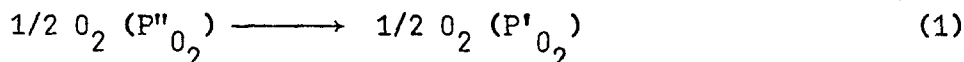
Hemirreacciones:



Existe además una transferencia neta de aniones oxígeno a través del electrolito:



Así, la reacción total de la celda es:



donde P''_{O_2} y P'_{O_2} son las presiones parciales de oxígeno, de equilibrio en el cátodo y en el ánodo, respectivamente.

Tomando la ecuación (1):

$$K = (P'_{O_2})^{1/2} / (P''_{O_2})^{1/2}$$

Por lo tanto, el cambio de energía libre standard es

$$\Delta G_F^0 = - NFE = RT \ln (P'_{O_2} / P''_{O_2})^{1/2} \quad (2)$$

de donde

$$E = RT/NF \ln (P''_{O_2} / P'_{O_2})^{1/2}$$

con $N = 2$, en nuestro caso.

Ecuación que es válida bajo las siguientes hipótesis (Heyne, 1968); (Headrick, 1972)

- a- P'_{O_2} y P''_{O_2} son valores de equilibrio.
- b- El número promedio de transporte de aniones oxígeno a través del electrolito, $\bar{t}_i$, es la unidad
- c- El único proceso virtualmente reversible presente en la celda es el paso de aniones oxígeno de un electrodo a otro a través del electrolito.
- d- Presión y temperatura se mantienen constantes durante el experimento.
- e- Anodo y cátodo están contruidos por idéntico material.

Utilizando un modelo catiónico en lugar de aniónico, en forma equivalente a la ecuación (2) se puede expresar:

$$\Delta G_f^o = \Delta G_{f, M_1 O}^o - \Delta G_{f, M_2 O}^o = - 2FE \quad (3)$$

donde E puede pensarse como la suma algebraica de los potenciales de oxidación y reducción:

$$E = E_{oxid} - E_{reduc}$$

Así, la diferencia de potenciales electroquímicos en uno y otro electrodo da origen a un cambio de energía que es leído como FEM.

A partir del conocimiento de uno de los sistemas tomado como referencia, se puede conocer aquél de interés.

B) DESCRIPCION GENERAL Y REQUERIMIENTOS

La Figura I muestra un plano esquemático del equipo. La Figura II detalla la zona de interfase electrolito-muestra.

El calentamiento de la muestra se efectúa mediante un horno de resistencia eléctrica que se coloca en la parte central del equipo.

El control de temperatura se hace con un regulador termoelectrónico proporcional que asegura constancia en aquella dentro del error de ± 3 grados. La zona calefaccionada es amplia (acotada con línea de trazos en el gráfico) a fin de lograr el plateau lo suficientemente largo como para asegurar temperatura constante en la región de medición ($\pm 3^{\circ}\text{C}$). Su bobinado debe ser anti-inductivo y en caso de observarse "ruidos" capacitivos y/o resistivos es necesario también un blindaje metálico entre la celda y el alma del horno y conectado a tierra.

El electrodo de referencia corresponde al interior del tubo de electrolito sólido y consiste en un flujo de aire seco muy pequeño ($8 \text{ a } 10 \text{ cm}^3/\text{min}$), con el correspondiente contacto de platino. Puede también colocarse cualquier otro gas al que se conozca a priori su presión parcial de oxígeno siempre que se respete el dominio electrolítico del electrolito sólido utilizado (ver Apéndice; Patterson, 1971).

El equipo también está preparado para utilizar como referencia un electrodo del tipo metal-óxido metálico en fase saturada, como es por ejemplo el Ni-ONi. En general se mejoran las condiciones experimentales de medición ya que se elimina el peligro de la difusión de oxígeno molecular a través de las pequeñas fisuras que pueden formarse en el electrolito sólido durante los calentamientos o enfriamientos de la celda (Worrel, 1975). Esto daría un error de los valores de FEM como una medida del contenido de oxígeno de la muestra analizada.

Es de hacer notar que existen referencias con potenciales químicos de oxígeno más fijos que una atmósfera de aire, como es el caso de mezclas gaseo-

sas en proporciones definidas o electrodos del tipo metal-óxido metálico en fase saturada. La elección de la misma dependerá de precisión exigida a las medidas.

La pastilla en estudio forma parte del electrodo exterior, tal cual se indica en los diagramas (Figura I y II).

Debido a que por razones de tiempo y comodidad no es posible hacer una preparación previa de la superficie de cada una de las pastillas a analizar, para salvar el problema, que puede presentarse en algunos casos, de un acople no perfecto entre la muestra y el electrolito, y de esta manera eliminar la influencia de la atmósfera inerte sobre la medición, es aconsejable que ésta posea un valor para el potencial químico de oxígeno tan próximo al de equilibrio como sea posible. En nuestros experimentos con óxidos de uranio, esto lo hemos logrado con una trampa del mismo material a analizar, a igual temperatura de trabajo que la celda, por la cual se hace pasar un flujo chico (25 á 30 cm³/min) de un gas inerte (menos de 100ppm de oxígeno).

En el caso de utilizar polvos en lugar de tabletas, el problema anterior es menos evidente.

El contacto en el compartimiento exterior se logra simplemente con el apoyo mecánico de una cazolota contra otra a través de sus caras conductoras (pintadas con pintura de platino).

De acuerdo al diseño que se muestra, la celda es totalmente desarmable permitiendo así el cambio de cualquiera de sus piezas, por ejemplo el electrolito sólido, ya sea para su reparación o para efectuar algún tipo de medición que así lo requiera.

C) CARACTERISTICAS DE OPERACION

El equipo opera preferentemente en posición vertical y en caliente, a la temperatura requerida dentro de los rangos permitidos por el dominio electrolítico (Patterson, 1971).

La carga y descarga de la celda se efectúa por su parte inferior siendo la unidad móvil aquella formada por las dos cazoletas una invertida respecto a la otra, más el soporte de cuarzo y alúmina. El tubo de electrolito sólido es el único que se mantiene siempre solidario al resto de la celda durante la operación de la misma.

Se deben evitar los cambios bruscos de temperatura del material cerámico, como asimismo cuidar que la muestra esté en equilibrio térmico con el electrolito antes de ponerse en contacto con aquél. Estas dos razones limitan la velocidad de operación del sistema.

El equipo está preparado para trabajar con pastillas o polvos ya que se evita el contacto directo con el tubo de electrolito sólido, existiendo una navecilla del mismo material, que se puede limpiar o cambiar luego de cada determinación.

En el caso de querer utilizar a la celda como sensor de oxígeno, sólo hay que armarla sin muestras cuidando que la cara inferior de la navecilla esté limpia. La operación siguiente es proveer un flujo chico del gas a medir (35 a 40 cm³/min).

D) PROCEDIMIENTO DE MEDICION:

Debido a que la pila tiene una $R_{in} \approx 50.000\Omega$, a fin de no polarizarla, para la medición de FEM debe utilizarse un instrumento de alta impedancia de entrada ($> 1M\Omega$).

La temperatura se mide con una termocupla de Pt , Pt - 10% Rh y un circuito potenciométrico.

No es aconsejable hacer lecturas de fuerza electro-motriz antes que la temperatura se haya estabilizado como tampoco interrumpir los flujos gaseosos entre dos determinaciones sucesivas a fin de evitar contaminación de las atmósferas de ambos recintos, con otros gases.

Para las conexiones eléctricas deben emplearse cables cortos y del tipo coaxil para disminuir "ruidos" inducidos.

Con el mismo fin es útil conectar a tierra armazones de sostén, carcaza de horno, etc. Los cables de las termocuplas no deben estar próximos a los de los contactos interior y exterior para evitar inducción de los primeros sobre los segundos.

Es importante determinar el metal a emplear en uno y otro electrodo. El tipo Pt/ZrO₂. 0Ca es conocido como el mejor a los efectos de la reversibilidad de la pila.

II) POSIBILIDADES DEL SISTEMA. CALCULOS

A) DETERMINACION DE ESTEQUIOMETRIA:

Será necesario calibrar previamente el equipo en FEM Vs O/M para el sistema y temperatura de interés.

El hecho que el método es no destructivo permite llevar a cabo esta tarea de una manera sencilla, utilizando para la determinación de la razón O/U análisis convencionales: polarografía, coulombimetría, termogravimetría.-

B) CAMBIO DE ENERGIA LIBRE STANDARD.

Notación: E_m , fuerza electromotriz medida.

Electrodo 1, ánodo (P'O₂) - Incógnita

Electrodo 2, cátodo (P''O₂) - Referencia

Definición: $E_m = E_1 - E_2$

A partir de las ecuaciones (2) y (3):

$$\begin{aligned}\Delta G_m^\circ &= \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ = -2FE_m \\ \Delta G_2^\circ &= RT \ln(P''_{O_2})^{1/2} \\ \therefore \quad &\boxed{\Delta G_1^\circ = \frac{1}{2} RT \cdot \ln(P''_{O_2}) - 2FE_m} \quad (4)\end{aligned}$$

Observación:

Si en las hemirreacciones de ambos electrodos se prefiere trabajar con un (1) mol de oxígeno molecular en lugar de medio (1/2) mol (ver apartado I - A), la ecuación (4) queda multiplicada por un factor 2.

C) PRESION PARCIAL DE OXIGENO DE UN GAS.

A partir de la ecuación (2):

$$\boxed{\ln P'_{O_2} = \ln P''_{O_2} - 4FE_m/RT} \quad (5)$$

En el caso particular de tomar el aire como referencia (21% Oxígeno)

$$\lg P'_{O_2} = -0.678 - 20.2 E_m/T \quad \begin{array}{l} E_m = (\text{Volt}) \\ T = (^\circ\text{K}) \end{array}$$

D) DETERMINACION DE ENTROPIA Y ENTALPIA DE FORMACION

Será necesario medir FEM Vs T a estequiometría constante y asegurarse que la entropía y entalpía no dependen significativamente de la temperatura para el sistema en estudio (suposición válida en la mayoría de los casos). Luego con ayuda de la ecuación (4) y la relación termodinámica

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$$

se obtienen las cantidades ΔS_f y ΔH_f como pendiente y ordenada al origen, respectivamente.

III) FUENTES DE ERROR EN LAS MEDICIONES DE FEM.

A) GRADIENTES DE TEMPERATURA:

Uno de los errores comunes se debe a los gradientes de temperatura a través del electrolito. En el diseño descrito, estos pueden originarse por dos causas: flujos gaseosos demasiado grandes y a una temperatura inferior a la del sistema, y contacto con la muestra a analizar si ésta no ha alcanzado el equilibrio térmico con el electrolito.

En celdas donde la zona de interfase electrolito-electrodo metálico es mayor, suelen ser fuentes de error también, gradientes de temperatura a lo largo del contacto metálico. En nuestro caso no se presenta este problema.

La expresión analítica de la FEM de una pila con presiones parciales de oxígeno P'_{O_2} y P''_{O_2} a temperatura T_1 y T_2 , respectivamente, es: (Goto y Plushkell, 1972)

$$E(T_2, P''_{O_2}, T_1, P'_{O_2}) = \frac{1}{4F} \left[\mu^{\circ}_{O_2}(T_2) + RT_2 \ln P''_{O_2} - \mu^{\circ}_{O_2}(T_1) - RT_1 \ln P'_{O_2} \right] + \frac{1}{4F} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \left[\frac{\bar{S}_{O^{2-}}(ZrO_2)}{T} + \frac{Q^{*(ZrO_2)}_{O^{2-}}}{T^2} \right] dT - \frac{1}{F} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \left[\frac{\bar{S}_{e'}(Pt)}{T} + \frac{Q^{*(Pt)}_{e'}}{T^2} \right] dT$$

donde $\mu^{\circ}_{O_2}$ es el potencial químico standard de oxígeno a 1 atmósfera;

$\bar{S}_{O^{2-}}(ZrO_2)$ y $\bar{S}_{e'}(Pt)$ son las entropías parciales molares de iones O^{2-} en $ZrO_2 \cdot 0Ca$ y de electrones en platino, respectivamente.

$Q^{*(ZrO_2)}_{O^{2-}}$ y $Q^{*(Pt)}_{e'}$ son los calores de transferencia de iones O^{2-} en $ZrO_2 \cdot 0Ca$ y de electrones en platino, respectivamente.

El primer término es la diferencia de potenciales químicos dividido por $4F$, mientras que el segundo y tercero son propiedades características del electrolito sólido y de los metales de los electrodos.

Las entropías parciales molares y los calores de transferencia de aniones oxígeno y electrones, son prácticamente constantes sobre un amplio rango de presiones parciales de oxígeno (Cusak y Kendall, 1968) y (Ruka, Baverle y Dykstra, 1968), con lo que la ecuación anterior se reduce a

$$E = \frac{1}{4 F} \left[\mu_{O_2} (T_2, P''_{O_2}) - \mu_{O_2} (T_1, P'_{O_2}) \right] + \alpha (T_2 - T_1)$$

donde α es una constante relacionada con las entropías parciales y calores de transferencia y depende de la naturaleza del electrolito y de los metales de electrodos en contacto con él.

Para dar una idea del orden de magnitud de este error, para una celda de $ZrO_2 \cdot 0.08 CaO$, en ambos electrodos contactos de platino e idénticas presiones parciales de oxígeno en los dos compartimentos, una diferencia de temperatura de 10 grados acusa una FEM = 5.3 mV. Utilizando aire como referencia, el valor que corresponde a un gas de aproximadamente 1000 ppm, es de 116 mV a 1053°K, con lo cual los 5.3 mV representarían más de 4.5% de error.

Es de notar que se ha tratado sólo el caso en el cual la presión parcial de oxígeno no depende de la temperatura. De existir tal dependencia, como es el caso de las pilas que utilizan mezclas del tipo metal-óxido metálico como referencia, será necesario también agregar esta corrección.

B) ATMOSFERA GASEOSA SOBRE LA MUESTRA.

Sobre todo en el análisis de pastillas se debe tener especial cuidado que el contacto con la navetilla de electrolito sólido sea bueno. De esta manera se evita la influencia de la atmósfera inerte sobre la muestra.

Existen tres maneras de comprobar si el contacto logrado es bueno. Una vez armado el sistema, si se coloca una fuente luminosa intensa detrás y a la altura de la zona de interfase, no debe verse luz a través (Meschter y

Worrell}). Un refinamiento mayor es comprobar que pequeñas variaciones en el flujo del gas presente en el compartimiento, no influye en el valor de la FEM medida. Un cambio en la lectura significa que la atmósfera está infiltrándose en la interfase electrolito-muestra, perturbando así la medición. (Meschter y Worrell). De una manera equivalente, la presencia de una resistencia eléctrica elevada implica un contacto defectuoso.

Como una medida de seguridad más, es aconsejable que la atmósfera inerte en contacto con la muestra posea un valor para el potencial químico de oxígeno tan próximo al de equilibrio como sea posible.

C) REVERSIBILIDAD DE LA FEM.

Los valores medidos de propiedades termodinámicas serán los correctos sólo si las FEM medidas corresponden a un proceso reversible.

Las pruebas de reversibilidad se hacen a partir de impulsos de corriente dados al sistema y observando su respuesta.

IV) RESULTADOS EXPERIMENTALES

Condiciones de trabajo.

Electrolito sólido: CSZ (Zirconia estabilizada con Calcio).

Temperatura: $(800 \pm 3)^{\circ}\text{C}$.

Referencia: aire seco.

Atmósfera sobre la muestra: N_2 99.9999% con trampa de UO_{2+x}

Muestras a analizar: 4-6gr $\text{UO}_2 + x$ (polvos y pastillas).

Determinación de estequiometría: Culombimetría, polarografía y termogravimetría.

T A B L A I

Investigador	Muestra	O/U	E _m (MV)	- ΔG ₁ ^o (Kcal/mol)	Aspecto físico de la muestra
Este Trabajo	1	2.0019 ± 0.0001	845 ± 1	76.3 ± 2	Pastilla
	2	2.0019 ± 0.0001	822 ± 1	74.1 ± 2	Pastilla
	3	2.156 ± 0.005	509 ± 1	45.2 ± 2	Polvo
	4	2.176 ± 0.005	388 ± 1	(34.1 ± 2	Polvo
	5	2.277 ± 0.005	306 ± 1	(31.5 ± 2	Polvo
	6	2.324 ± 0.005	330 ± 1	(33.8 ± 2	Polvo
	7	2.72 ± 0.02	-5.73 ± 0.04	2.8 ± 2	Polvo
P.O. Perron, 1958	-	2.0019	-	75.3	-
	-	2.156	-	46.8	-
	-	2.176	-	(43.6)	-
Kiukkola, 1961	-	2.250	-	(35.12)	-
	-	2.300	-	(35.12)	-
	-	2.667	-	- 2.5	-

Para el cálculo de ΔG₁^o se han considerado hemirreacciones de un (1) mol de O₂ (ver observación Ec. (4)). Los valores entre paréntesis indican zonas de dos fases. En la Fig. III se grafica E Vs O/U que representa un principio de calibración del equipo.

ERRORES RELATIVOS PORCENTUALES

T A B L A II

E (mV)	845	822	509		306	330	-5.73
$\frac{\Delta E}{E} \cdot 100$	1.18	1.22	1.97	2.58	3.27	303	6.98

T A B L A III

$-\Delta G^\circ$ (Kcal/mol)	76.3	74.1	45.2	34.1	35.1	33.8	2.8
$\frac{\Delta (\Delta G^\circ)}{\Delta G^\circ} \cdot 100$	2.62	2.69	4.42	5.86	6.34	5.91	142.85

T A B L A IV

O/U	2.0019	2.0019	2.156	2.176	2.277	2.324	2.72
$\frac{\Delta O/U}{O/U} \cdot 100$	.005	.005	.232	.229	.219	.215	.735

En las figuras IV, V y VI se grafican los valores arriba tabulados.

CONCLUSION

La repetibilidad en las mediciones lograda con el presente instrumento, en la determinación de la razón O/U de muestras oxidadas próximas al valor estequiométrico, posee un margen de error del 3%, aumentando este valor para estequiometrías mayores.

Comparando con valores obtenidos por otros investigadores (Perron, 1968; Kiukkola, 1961) se observa que el método presenta menor margen de error para valores de estequiometría más bien bajos.

Es igualmente factible la operación con pastillas o polvos, no debiendo cuidarse tanto el problema de la atmósfera en contacto con la muestra, en el último caso.

La velocidad de operación es de una determinación cada 30 minutos, como valor promedio, y está limitada a este valor fundamentalmente por dos razones: evitar los cambios bruscos de temperatura del material cerámico y cuidar que la muestra esté en equilibrio térmico con el electrolito antes de ponerse en contacto con aquel.

Determinaciones de la razón O/U, hechas por vía química, insumen en general, un orden de magnitud más, en tiempo.

REFERENCIAS

- Cusak, N. - Kendall, P. : Proc. Phys. Soc. 72 (1968) 870-896.
- Goto, K. S. - Plushkell, W. : Physics of electrolytes, Vol. 2 (1972) 539-622.
- Headrick, R. W. : Design Criteria for Solid Electrolyte Electrochemical Cells,
Lawrence Berkeley Laboratory, University of California,
Berkeley (1972).
- Heyne, L. : Mass Transport in Oxides, 149 J.B. Wachtman, and A.D. Franklin,
Editors, NBS Special Publication 296, U.S. Government Printing
Office, Washington.
- Kiukkola, K. : High-temperature electrochemical Study of Uranium Oxides in
the UO_2 - U_3O_8 Region, Acta Chem. Scand. 16 (1962) 327-345.
- Meschter, P. J. - Worrel, W. L. : Evaluacion of an Nb O_2 , $\text{Nb}_2 \text{O}_{4.8}$ Reference
Electrode for EMF Measurements at Low
Oxygen Activities, Department of Metallurgy
and Materials Science - University of
Pennsylvania.
- Patterson, J. W. : J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1033.
- Ruka, R. J. - Bauerle, J.E. - Dykstra, L. : J. Electrochem. Soc. 115 (1968)
497-501.
- Worrell, W.L. : Developing New Electrochemical Sensors, Proceedings of the
International Symposium on Metal-Slag-Gas reactions and
Processes. The Electrochemical Society Meeting, Toronto,
Canada, May 11-16 (1975).
- Perron, P.O. : Thermodynamics of non-stoichiometric Uranium Dioxide, Fuel
Materials Branch, Chalk River Nuclear Laboratories, May 1968.

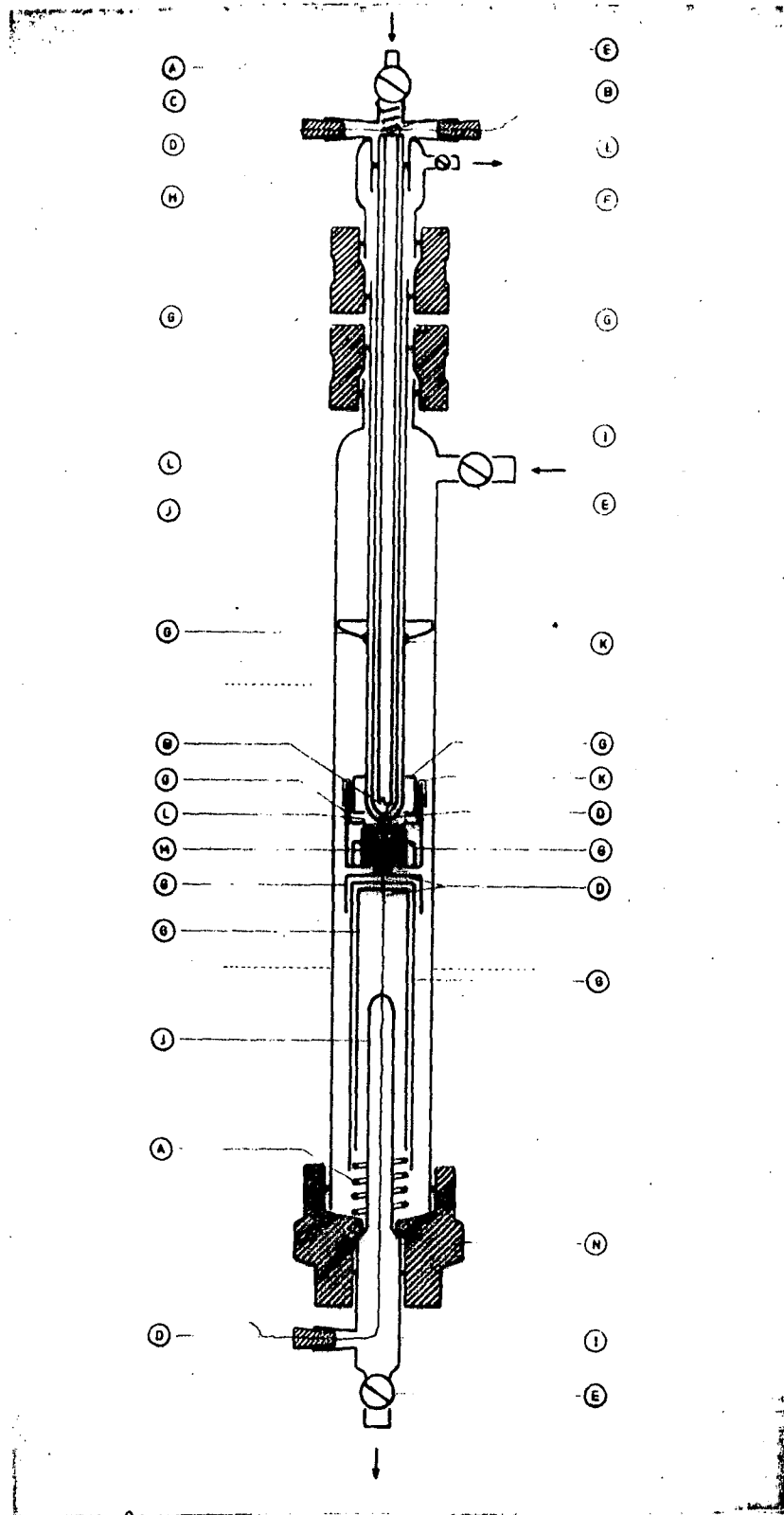


Fig.I. Esquema del Equipo Utilizado.

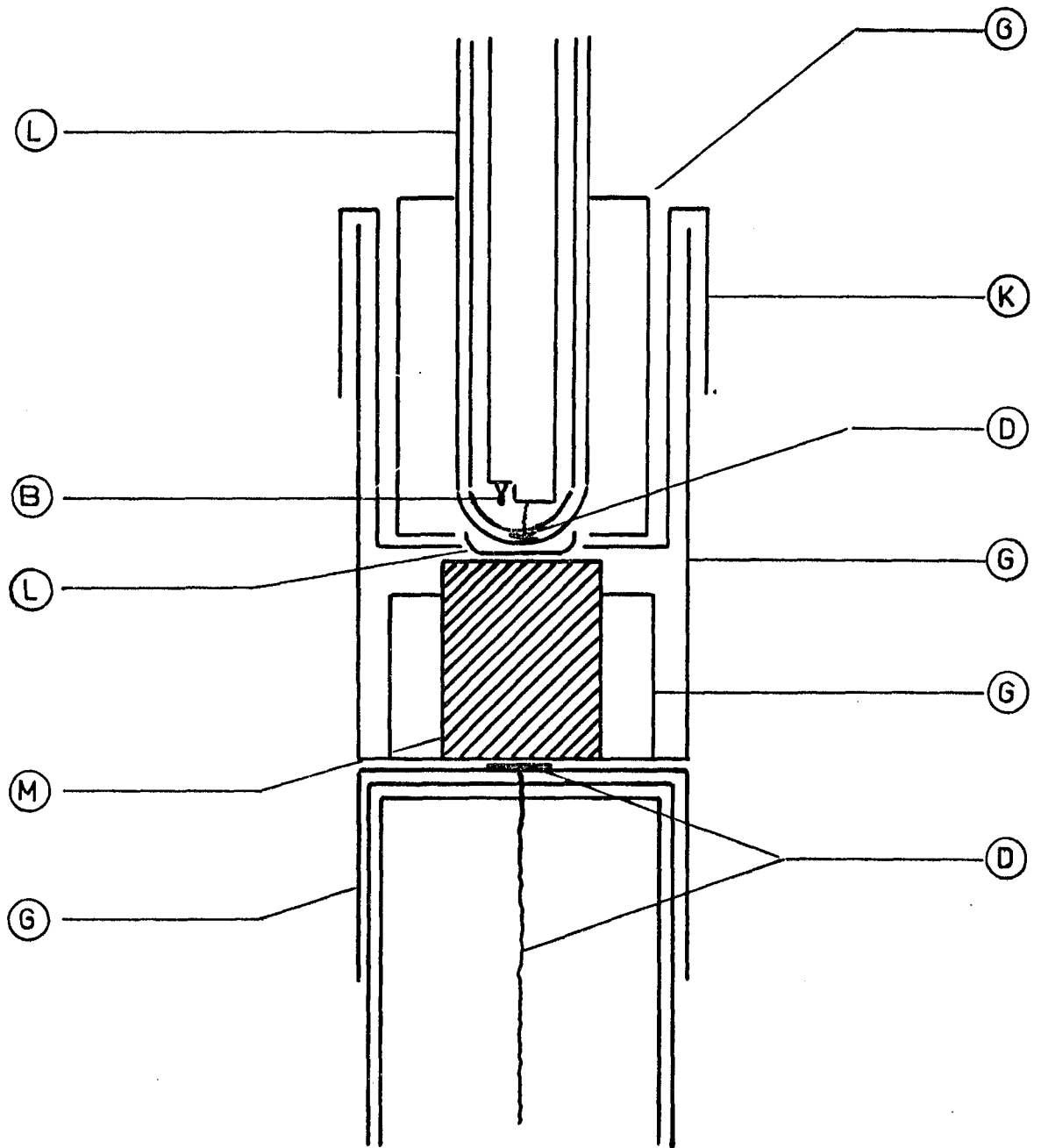


Fig.II.Detalle de la Zona de Interfase.

MATERIALES UTILIZADOS EN LA CONSTRUCCION DEL EQUIPO (Fig. 1).

- A - Acero Inoxidable
- B - Termocupla Pt vs Pt - 10% Rh
- C - Goma
- D - Pt (Hilo)
- E - Llaves (Pyrex)
- F - Sistema de Cierre con Aro-Sello (Pyrex)
- G - Al_2O_3
- H - Pyrex
- I - Gradiente Cuarzo-Pyrex
- J - Cuarzo
- K - Pt (Cinta)
- L - Electrolito Sólido (CSZ)
- M - Muestra a Analizar (UO_{2+x})
- N - Sistema de Cierre con Aro-Sellos (Aluminio).

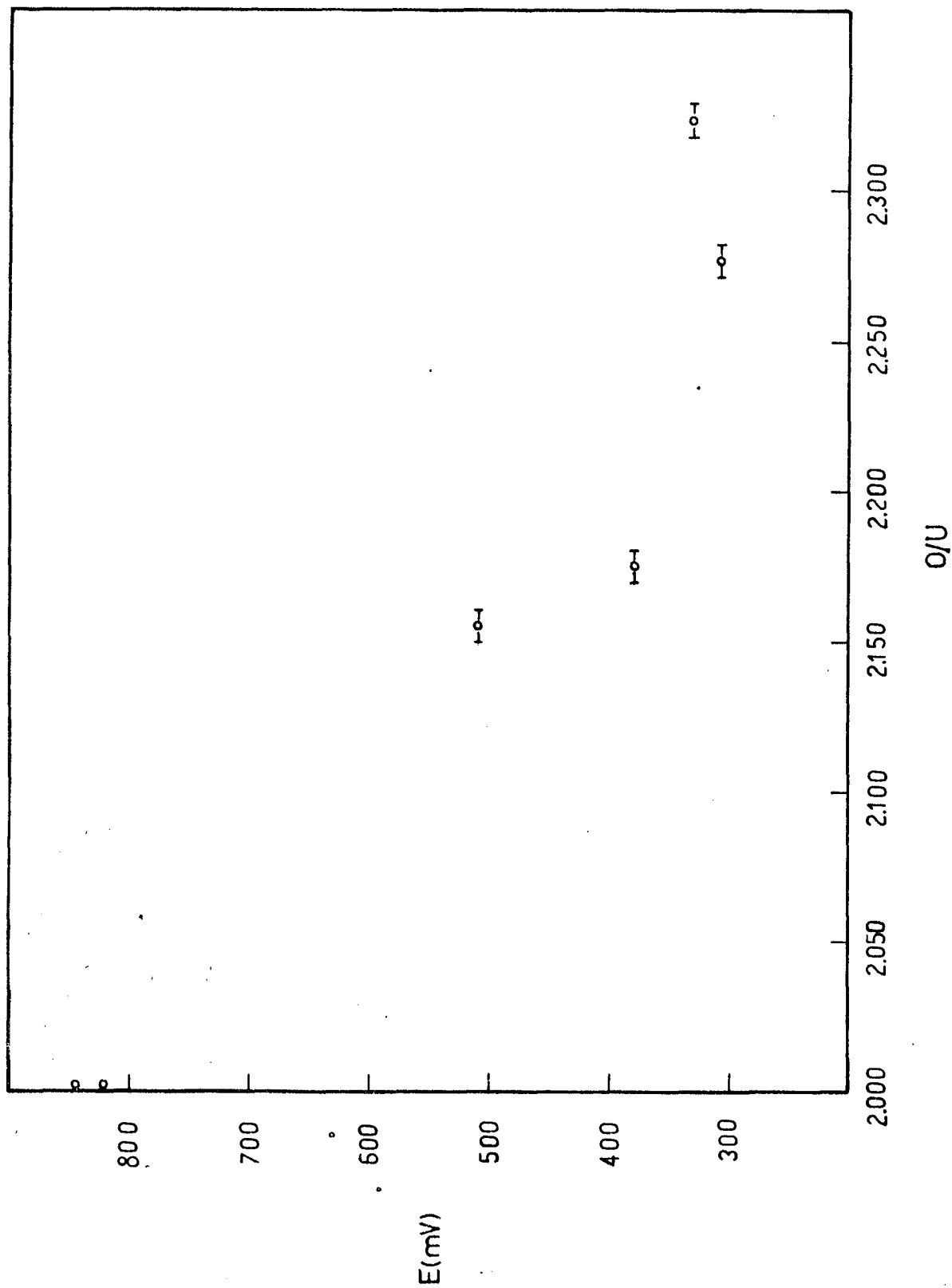


Fig.III.Respuesta del Equipo Frente a los Cambios de Estequiometría (Principio de Curva de Calibración del Sistema).

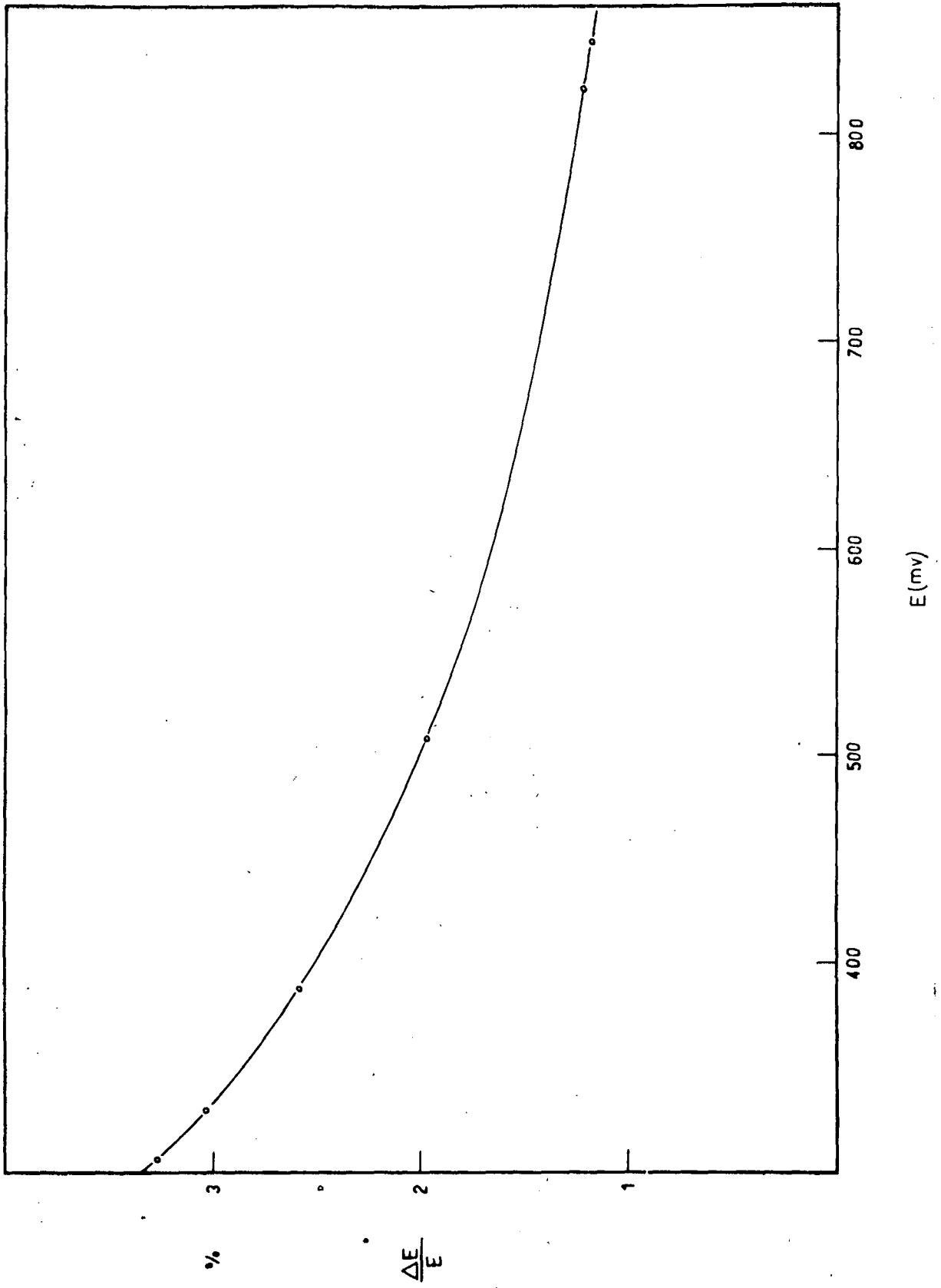


Fig.IV. Errores Relativos Porcentuales de las Fuerzas Electro-motrices Medidas.

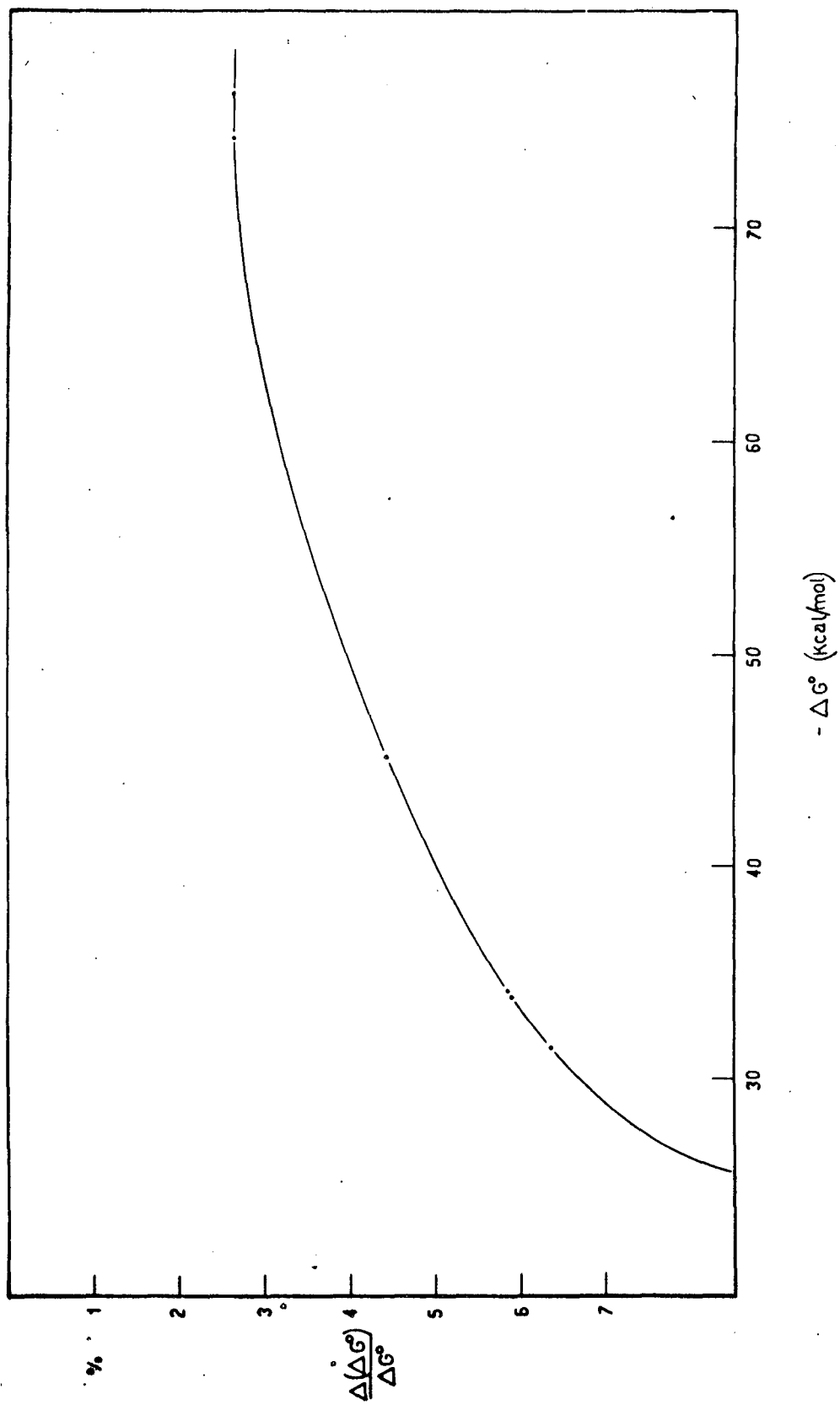


Fig.V. Errores Relativos Porcentuales de las Energías Libres Standard Medidas.

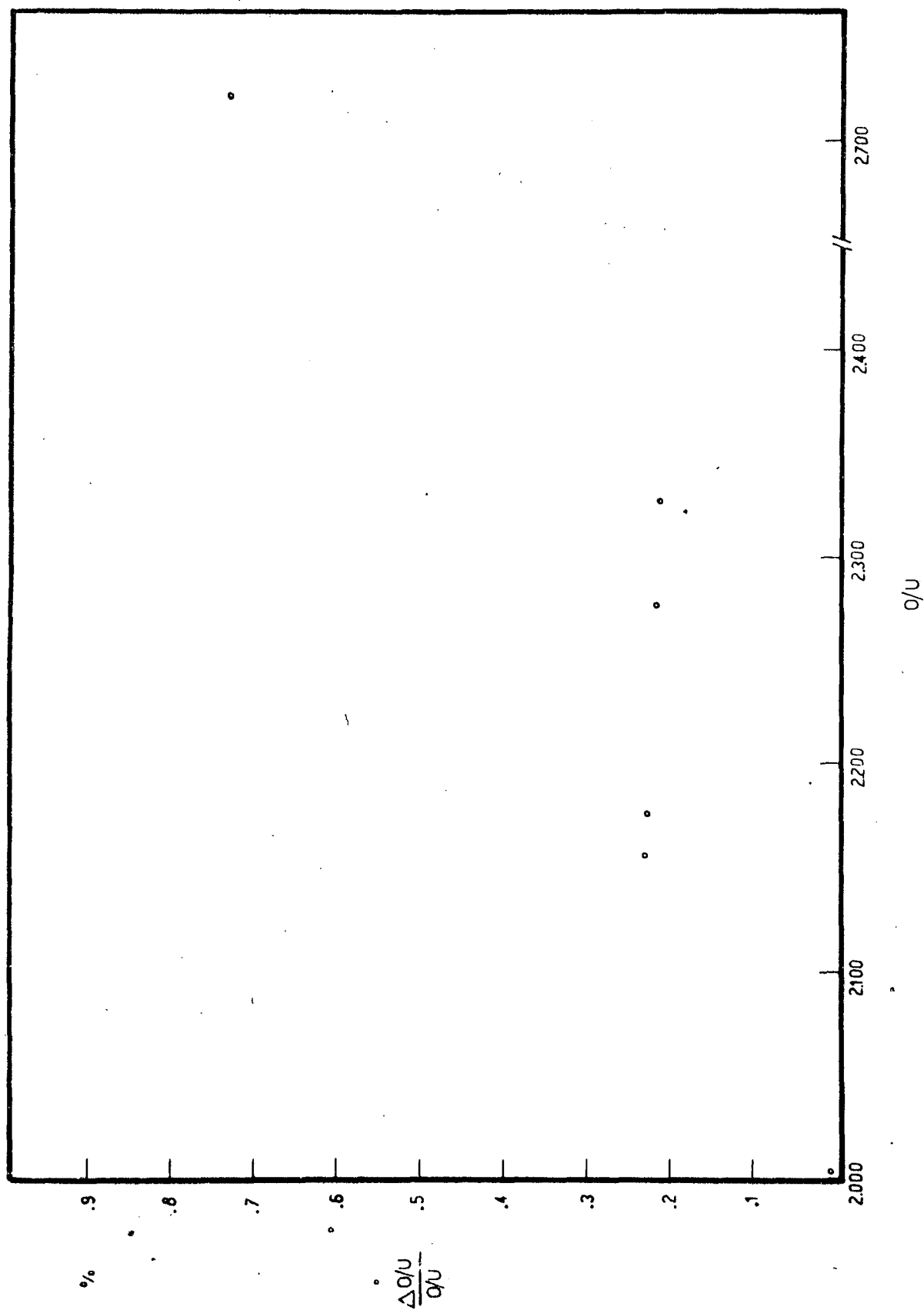


Fig. VI. Errores Relativos Porcentuales de las Estequiometrias Determinadas por Métodos Convencionales.

APENDICE . Dominio Electrolítico para CSZ e YDT

En la fig.VII se muestra el dominio electrolítico (variables: presión parcial de oxígeno y temperatura) para los electrolitos sólidos óxidos Zirconia estabilizada con Calcia (CSZ) e Ytria dopada con Toria (YDT) según lo dado por Patterson.

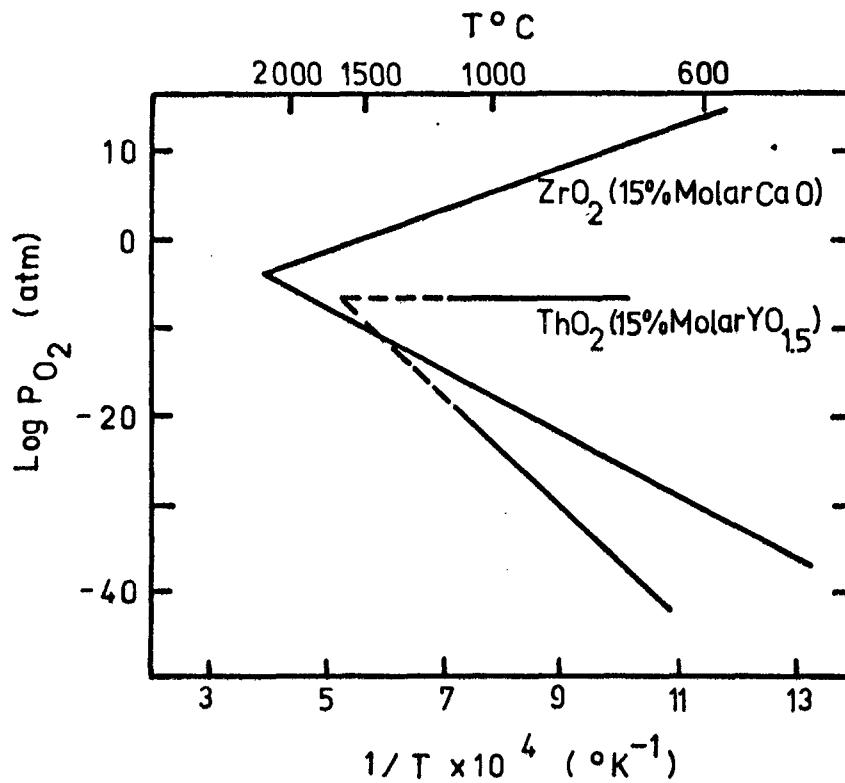


Fig.VII.Dominio Electrolítico para CSZ e YDT (Patterson,1971)