

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 3	AÑO 1984

CNEA - NT 10/84

INSTITUTO balseiroCOMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO

Estudio de las Propiedades Termodinámicas y
Estructura de Defectos del Sistema Binario Fe_{1-y}O
(Wüstita) en el Rango $0.0467 \leq y \leq 0.1103$,
entre 600°C y 1050°C , utilizando Celdas
Galvánicas de Electrolitos Sólidos

José Alfredo Barbero

SAN CARLOS DE BARILOCHE

1984

INSTITUTO balseiro

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO



**Estudio de las Propiedades Termodinámicas y
Estructura de Defectos del Sistema Binario Fe_{1-y}O
(Wüstita) en el Rango $0.0467 \leq y \leq 0.1103$,
entre 600°C y 1050°C , utilizando Celdas
Galvánicas de Electrolitos Sólidos**

José Alfredo Barbero

SAN CARLOS DE BARILOCHE

1984

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi profundo y sincero agradecimiento a José Pablo Abriata y a Conrado Franco Varotto quienes me enseñaron, desde un principio, que el camino por recorrer era largo, pero tenía un final. Les doy las gracias a ellos por el asesoramiento y el apoyo dados en todo sentido, por el entusiasmo que me contagiaron y por la amistad que siempre me han brindado.

También quiero agradecer a Eduardo Santos el haberme enseñado los primeros pasos en esta técnica de electrolitos sólidos y en la Termodinámica Química, como así también a Horacio R. Alzabet por sus valiosas opiniones y colaboración en el análisis de muestras.

Deseo manifestar el importante estímulo y ayuda recibida de Alberto Maroto y Miguel Blesa, del Departamento Química de Reactores, quienes tanto me alentaron y apoyaron en el desarrollo de esta tesis.

Asimismo quiero expresar mi sincero agradecimiento a María Orfilia Chavez y a Graciela Rodriguez por su paciencia y esmero en el mecanografiado de este trabajo; y a H. Brendstrup, A. Alaniz y N. Melfi por la importante ayuda recibida en la confección de los dibujos.

Gracias también a todos mis profesores del Instituto Balseiro y a mis compañeros y amigos de la XVII promoción, quienes fueron los primeros en posibilitar que diera este paso en mi vida profesional.

Quiero agradecer a la CNEA, a través de sus Departamentos de Investigación Aplicada y Química de Reactores, el haber financiado este proyecto; y a INVAP S.E. por todo el apoyo recibido,

Hay muchas personas más que contribuyeron directa o indirectamente en la elaboración de este largo trabajo. A ellas no las nombro porque son muchas pero las recuerdo y les doy las gracias.

Reservo mis palabras finales para dos personas con quienes tengo una deuda muy grande de gratitud.

Ellas son Javier Helzel García, del Departamento Química de Reactores ,

quien desinteresadamente compartió conmigo los momentos más difíciles de esta tesis, tanto en la parte experimental como teórica; y Mónica Dolores, mi querida esposa y amiga, quien siempre me ha dado apoyo y aliento a través de su amor. Gracias a todos.

José Alfredo Barbero

"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y ESTRUCTURA DE DEFECTOS DEL SISTEMA BINARIO Fe_{1-y}O (WUSTITA) EN EL RANGO 0.0467 y 0.1103, ENTRE 600°C y 1050°C, UTILIZANDO CELDAS GALVANICAS DE ELECTROLITOS SOLIDOS".

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

Dr. C.F. Varotto
Asesor Científico

Dr. J.P. Abriata
Asesor Científico

Lic. J.A. Barbero
Doctorando

A Mónica Dolores, mi esposa y amiga

*A mis padres, quienes fueron los
primeros maestros que tuve en la
virtud de la perseverancia.*

R E S U M E N

Esta tesis consiste en la investigación experimental y análisis de la estructura de defectos de la fase wüstita del sistema Fe-O. A este fin fue desarrollada y utilizada la técnica de electrolitos sólidos, construyéndose en su totalidad el correspondiente equipo experimental a partir de un diseño propio. En este desarrollo se ha prestado especial atención a: la elección y uso de los electrolitos sólidos; la preparación de los electrodos, tanto de referencia como de estudio; el armado óptimo de las celdas; el control de la temperatura; y la preparación y control de la atmósfera gaseosa. Se ensayaron diferentes prototipos de pilas, y el diseño finalmente adoptado ha permitido la obtención de abundante información termodinámica del sistema Fe-O en forma rápida y confiable. El uso de esta facilidad experimental puede ser ampliado a gases y líquidos (medidas indirectas).

A partir de los presentes resultados experimentales, fuerza electromotriz (FEM) vs. temperatura (T) para cada composición, se han obtenido las cantidades parciales molares e integrales de la fase wüstita. Asimismo, la presencia de una discontinuidad en el comportamiento de los valores medidos FEM vs. T ha permitido establecer la existencia de una subfase dentro de este óxido de hierro. El análisis de los límites de dicha subfase favorece la hipótesis de una transformación de segundo o mayor orden. Además los resultados obtenidos en esta tesis han permitido calcular en detalle los límites de estabilidad de la fase wüstita, resolviendo así la discrepancia existente entre otros autores respecto del rango de existencia de este óxido entre 600°C - 1050°C.

Finalmente, también se ha realizado un estudio de los defectos existentes en el óxido Fe_{1-y}O , lo cual ha permitido ajustar semicuantitativamente las entalpías de formación, llegándose a la conclusión que los defectos constituidos por agregados de 6 vacancias octaédricas (V''_{Fe}) y 2 agujeros

tetraédricos (h') , son los elementos más importantes de la estructura de defectos de la fase wüstita.

Los presentes resultados y conclusiones han sido comparados con los de la literatura, previa revisión exhaustiva de la información existente.

ABSTRACT

This thesis is an experimental study and defect structure analysis of the wüstite phase of the Fe-O system. The solid electrolyte technique was used and developed; the experimental device was built from an original design. Special importance was given to : the proper choice and use of solid electrolytes; preparation of both reference and study electrodes; best assembled cells; temperature control and preparation and control of the gas.

Different galvanic cell prototypes were tested and the final design has allowed a great deal of thermodynamic information on the Fe-O system, to be gathered in a fast and accurate way. The experimental setup can also be modified for indirect measurements in gases and liquids. From the experimental data - electromotive force (EMF) vs. temperature (T)- the partial molar and integral molar quantities of the wüstite phase have been obtained for each composition. The presence of a discontinuity in the measured values of EMF vs. T has shown the existence of a subphase in the Fe_{1-y}O . The analysis of the boundaries of this subphase favours the hypothesis of a transformation of second or higher order. The results obtained have allowed a detailed calculation of the stability limits of the wüstite phase, resolving contradictions in the literature about the range of existence of this oxide between 600°C to 1050°C.

A study of the defects present in the oxide Fe_{1-y}O has also been carried out, and this has allowed a semiquantitative fit of the enthalpies of formation to be made. From this, it was concluded that clusters of 6 octahedral vacancies (V''_{Fe}) and 2 tetrahedral holes (h') are the main elements in the wüstite phase defect structure.

The results and conclusions have been compared with those of other authors after a thorough literature search.

I N D I C E

I. Introducción	
A. El Sistema Binario Fe-O.	1
B. Review de la Información Existente	
1. Termodinámica del Sistema Fe_{1-y}O	7
2. Estructura de Defectos del Sistema Fe_{1-y}O	26
3. Uso de las Celdas Galvánicas de Electrolitos Sólidos en el Estudio Termodinámico de Sistemas Oxidados.	49
C. Objetivos	64
II. Descripción del Método Experimental	
A. Preparación de Muestras	
1. Electrodo de Referencia,	66
2. Electrodo de Estudio.	73
B. Electrolitos Sólidos	78
C. Descripción de las Celdas Utilizadas	84
D. Operación de las Celdas	
1. Criterio de Equilibrio	130
2. Mediciones	132
E. Atmósfera Caséosa ,	149
F. Control de Temperatura	157
III. Resultados	
A. Termodinámica	163
B. Límites de Fases ,	237
C. Subfases	248
D. Estructura de Defectos de Fe_{1-y}O	262
IV. Discusión Final	297
Referencias	300

C A P I T U L O I

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

A. El Sistema Binario Fe - O

B. Review de la Información Existente

1. Termodinámica del Sistema Fe_{1-y}O
2. Estructura de Defectos del Sistema Fe_{1-y}O
3. Uso de las Celdas Galvánicas de Electrolitos Sólidos en el Estudio
Termodinámico de Sistemas Oxidados
4. Objetivos

I - INTRODUCCION

A - EL SISTEMA BINARIO Fe-O

Por razones de obvio interés tecnológico, el sistema Fe-O comenzó a ser estudiado por varios investigadores, fundamentalmente en Alemania, desde fines del siglo XIX. Uno de los primeros trabajos es debido al Profesor A. Ledebur, en Freiberg, en 1883 (1). En él se estableció la solubilidad del oxígeno en Fe líquido. A éste le sucedieron otras investigaciones del mismo tipo (2-6), todas ellas con resultados concordantes. Con el trabajo de Tritton y Hanson (5) comenzó en 1924 a estudiarse la solubilidad del oxígeno en Fe sólido. En este caso hubo discrepancias entre los diferentes autores (5,7-11). Fue éste el comienzo de los estudios sistemáticos del sistema Fe-O. En la Fig. 1 se muestra el diagrama de equilibrio de fases debido a Spencer y Kubaschewski (65) en un review muy completo y el último publicado sobre este sistema al momento de escribir este trabajo.

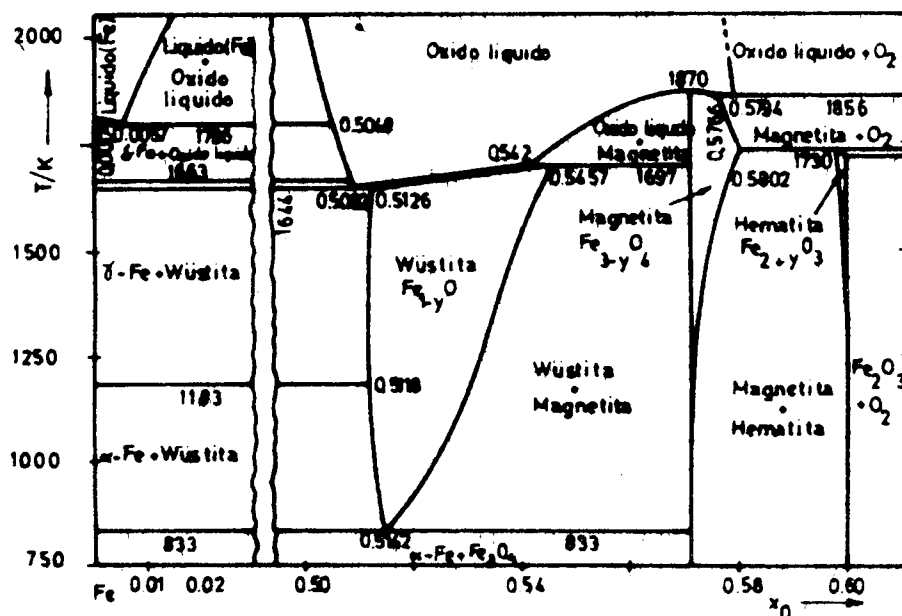


Fig.1: Diagrama de Equilibrio de Fases del Sistema Fe-O según Ref.(65)

El óxido de Fe de menor contenido de oxígeno que se consideró en un principio, fue el de composición estequiométrica FeO (22.27% w O) y una de las primeras propiedades que se estudió fue la solubilidad del óxido ferroso (como se le llamó en un principio) en Fe. Estudios hechos a 772°C dieron un valor de 18%/m (7-9). Finalmente en 1927 quedó demostrado que el compuesto estequiométrico FeO no existe como tal sino que es estable únicamente cuando posee cierto exceso de oxígeno (10,11). A esta fase no estequiométrica se le llamó "wüstita". Todas las investigaciones posteriores confirmaron este resultado (15-18) con excepción de un solo autor (12-14) quien ubicó el límite inferior de la fase (menor contenido de oxígeno) prácticamente coincidiendo con la composición estequiométrica FeO . Se estudiaron en detalle los límites de homogeneidad de la fase wüstita entre 600°C y 1300°C, aproximadamente, existiendo discrepancias entre los resultados hallados (10-17). Estudios posteriores a estos primeros tuvieron por finalidad delimitar con más precisión el rango de existencia de esta fase (19-22, 28-30) aunque las discrepancias continuaron por algún tiempo. Estudios recientes con mejores técnicas experimentales tuvieron resultados coincidentes (59, 60, 63, 87, 94) con la sola excepción del límite rico en oxígeno y por debajo de 1000°C, lo cual motivó parte de la presente investigación (47).

A baja temperatura ($\sim 560^\circ\text{C}$) la fase wüstita, Fe_{1-y}O , se descompone en $\alpha\text{-Fe}$ y Fe_3O_4 . Esto fue descubierto por G. Chaudron en Francia en 1921 (23) y a él luego continuaron otros autores (24-26). Los valores publicados de la temperatura de descomposición varían entre 550°C y 580°C (10-17, 23, 27, 47, 65). El acuerdo es menor entre los valores de estequiometría de descomposición; éstos oscilan entre $y = 0.046$ e $y = 0.093$ (Fe_{1-y}O) (10-17, 47, 65). Está demostrado experimentalmente que el punto de descomposición se desplaza hacia temperaturas menores y concentraciones de oxígeno mayores si se incrementa la presión total del sistema.

Datos experimentales y cálculos teóricos demuestran la existencia de "subfases" adentro del dominio de existencia de la fase wüstita (34-37). El que inició el tema fue el Dr. P. Vallet a quien siguió luego toda

la escuela francesa. Comenzaron con una serie muy larga de investigaciones, en su mayoría experimentales, tendientes a clarificar la existencia de dichas subfases. A éstos continuaron otros hasta el presente (38-47). Finalmente ha quedado confirmada la existencia de por lo menos una de dichas subfases (46,47).

En el diagrama de fases de la Fig. 1 se observa que a alta temperatura hay un equilibrio líquido $\rightleftharpoons$ sólido. Este fue estudiado por diferentes autores (15,48) quienes pusieron de manifiesto la existencia de dos transformaciones, una eutéctica: líquido $\rightleftharpoons$ γ -Fe + Fe_{1-y}O y otra peritética: líquido + $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$ con temperaturas de transformación en los rangos $1366^\circ\text{C} - 1380^\circ\text{C}$ y $1424^\circ\text{C} - 1435^\circ\text{C}$, respectivamente. Darken y Gurry (48) determinaron las curvas "liquidus" y "solidus" en esta región basándose en relaciones de equilibrio entre presiones parciales de oxígeno, temperatura y composición al equilibrar óxido de hierro líquido con diferentes mezclas gaseosas controladas.

El próximo óxido estable que se forma al aumentar el contenido de oxígeno es el llamado "magnetita", Fe_3O_4 , (15, 48-51) el cual es estequiométrico, es decir responde exactamente a la fórmula dada, por debajo de 800°C (Fig. 1). Por encima de esa temperatura su dominio de existencia presenta características semejantes a la wüstita, es decir el óxido presenta un rango en el cual es estable pero no estequiométrico con Fe en defecto como en el óxido anterior, luego su fórmula en esa zona es $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$. Este óxido ha sido y es ampliamente estudiado, debido fundamentalmente a su importancia en problemas de corrosión en calderas y centrales nucleares. Los límites de fase han sido bien determinados y existe acuerdo entre los diferentes autores (48, 50).

Si se continúa aumentando oxígeno, el tercer y último óxido estable de Fe que se forma es el llamado "hematita", Fe_2O_3 , (15, 49, 51). Este es estequiométrico en todo su rango de existencia (Fig. 1). Hay discrepancia en los valores de solubilidad de Fe en Fe_2O_3 dados por los diferentes autores. Mientras para unos es del $0.02^\circ/\text{w Fe}$ para todo el rango de temperatura investigado, $1200^\circ\text{C} - 1450^\circ\text{C}$ (51), otros publican valores de $0.1-0.3^\circ/\text{w Fe}$ a 1300°C y $0.45^\circ/\text{w Fe}$ a 1450°C (50).

El punto de fusión de esta fase se determinó en 1597°C, pudiendo bajar se esta temperatura por el agregado de oxígeno (48).

Los tres óxidos estables de Fe, wüstita, magnetita y hematita, poseen estructuras cristalinas diferentes; a saber, Fe_{1-y}O tiene estructura tipo NaCl y son responsables de su no estequiometría los defectos cristalinos vacancias e intersticiales aislados y agrupados en clusters. La estructura de este óxido fue originalmente estudiada por Wyckhoff y Crittenden en 1925 (53). En la Fig. 2 se muestra la estructura tipo NaCl sin defectos cristalinos.

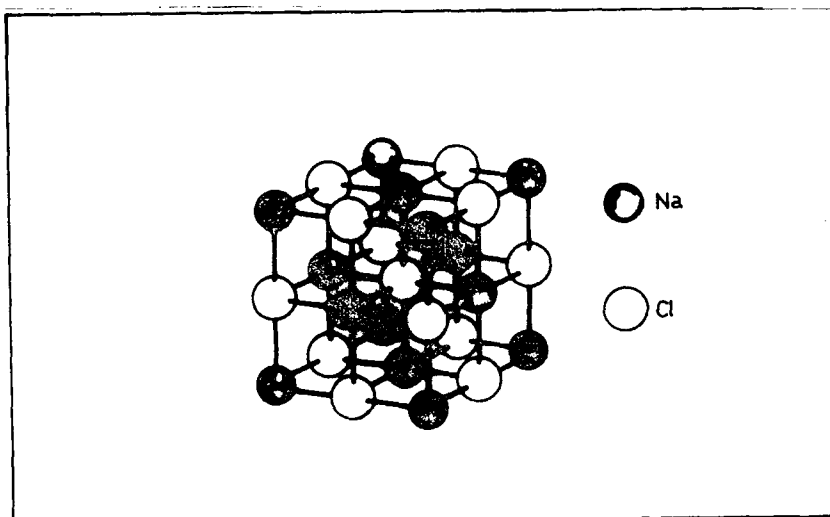


Fig. 2: Estructura Cloruro de Sodio (FCC) correspondiente a Wüstita, Fe_{1-y}O

El parámetro de red disminuye linealmente al incrementar el contenido de oxígeno, desde $a = 4.311 \text{ \AA}$ para $\text{Fe}_{1-0.052}\text{O}$ hasta $a = 4.281 \text{ \AA}$ para $\text{Fe}_{1-0.106}\text{O}$ (16, 54). (Para un tratamiento completo de este tema, ver próximo punto).

La magnetita, Fe_3O_4 , tiene una estructura cristalina más compleja, tipo spinel Hl_1 . Esta estructura puede ser descripta en términos de un empaquetamiento cúbico compacto de aniones, con $\frac{1}{2}$ de los agujeros o holes octaédricos (sitios B) y $\frac{1}{8}$ de los holes tetrahédricos (sitios A) ocupados por cationes. La fórmula general de compuestos con estructura spinel es AB_2X_4 y hay 8 de estas unidades por celda unidad. En la Fig. 3 se muestra la estructura spinel.

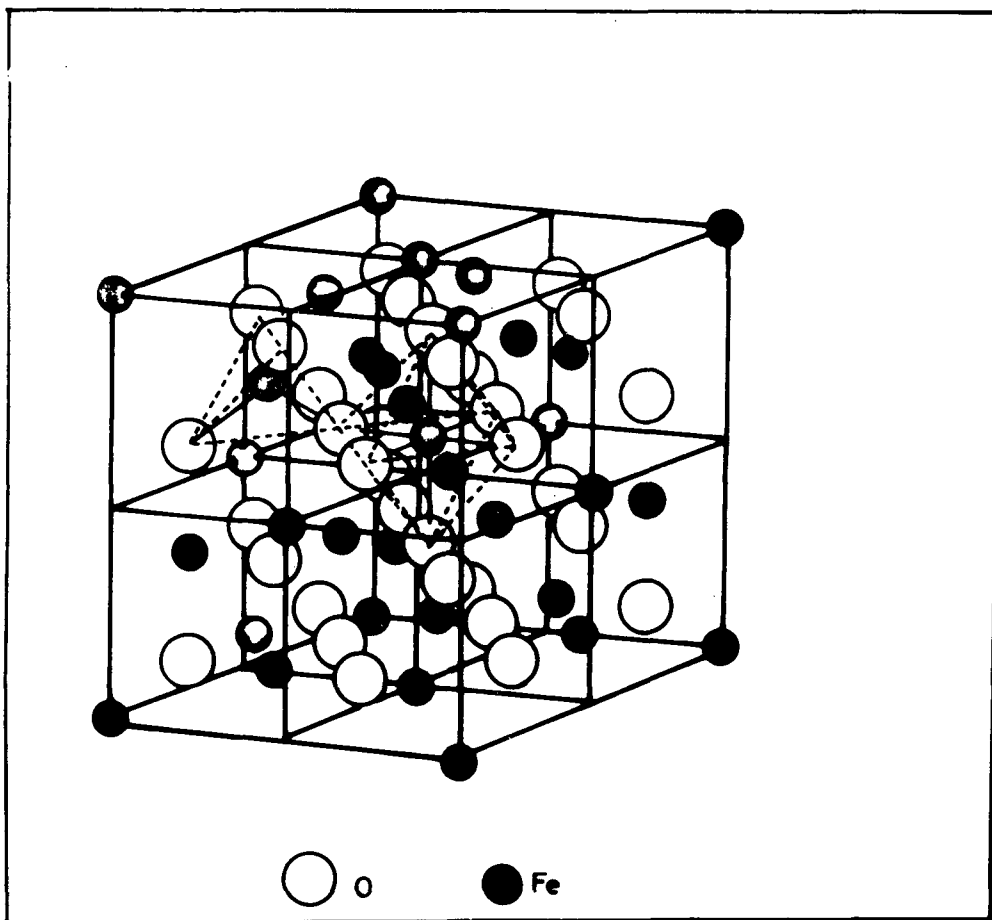


Fig. 3: Estructura Spinel $H1_1$ correspondiente a Magnetita, Fe_3O_4

Utilizando la técnica de difracción de electrones se ha encontrado que el parámetro de red, normalmente aceptado, es $a = 8.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (56). Algunos autores han supuesto que, debido a que la magnetita, Fe_3O_4 , es el óxido que coexiste con la wüstita, $Fe_{1-y}O$, en el lado rico en oxígeno de su diagrama de fases, los clusters de defectos en ésta pueden actuar de núcleos para la precipitación de magnetita cuando la concentración de oxígeno supera el límite aceptado para la fase wüstita, y dar así origen a esta nueva fase de estructura spinel (55).

La hematita, Fe_2O_3 , existe en la forma estable $\alpha-Fe_2O_3$ y en la forma ferromagnética metaestable $\gamma-Fe_2O_3$. La primera es rombohédrica de la $\alpha-Al_2O_3$, tipo corundum $D5_1$. Esta estructura puede ser pensada como capas de átomos de oxígeno en empaquetamiento compacto hexagonal, con átomos metálicos pequeños en los $2/3$ de holes coordinados octahédricamente

entre los átomos de oxígeno. En las Figs. 4a y 4b se muestran un plano basal con su celdas unidad y la estructura en conjunto, respectivamente.

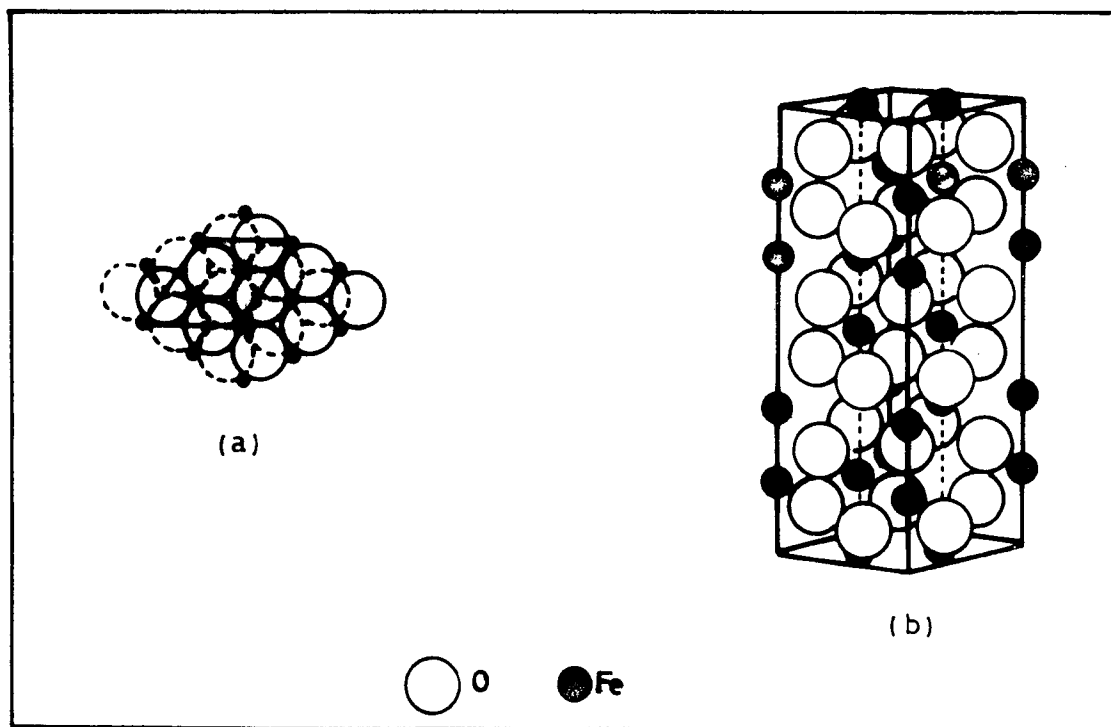


Fig. 4: Estructura Corundum $D5_1$ correspondiente a Hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

(a) Plano basal con celda unidad.

(b) Átomos en posiciones hexagonales simétricas.

La forma estable $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tiene los siguientes parámetros de red, $a = 5.4271 \text{ \AA}$, $\alpha = 55^\circ 15.8'$. La celda unidad hexagonal tiene 30 átomos distribuidos de acuerdo a los siguientes parámetros $a = 5.0345 \text{ \AA}$, $c = 13.749 \text{ \AA}$, $c/a = 2.731$ (57).

La forma metaestable $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se origina por oxidación de magnetita a temperaturas que oscilan entre 200°C y 400°C (31) y posee una superestructura tetragonal con parámetros $a = 8.33 \text{ \AA}$, $c = 24.99 \text{ \AA}$ (58).

I - INTRODUCCION

B - REVIEW DE LA INFORMACION EXISTENTE

1. Termodinámica del Sistema Fe_{1-y}O .

Existe en la literatura abundante información termodinámica de la fase wüstita. Esto ha motivado que ciertos autores hayan considerado a esta fase como referencia en el estudio de otros óxidos de Fe.

Hansen y Anderko, y Elliott y Shunk (31) han resumido en un review muy completo gran parte de los resultados de trabajos experimentales tendientes a determinar los límites de fase.

Existen otros estudios más recientes que proveen información adicional a la ya existente (59, 60, 63, 87, 94).

Los valores de propiedades termodinámicas de wüstita han sido resumidos en tres reviews que tratan el problema en detalle (43, 65, 93). Hay discrepancia de opiniones en la literatura en cuanto a la existencia o no de "subfases" en la zona monofásica (34, 38-47, 66, 67). En la revisión que sigue se considera a la wüstita como fase simple continua.

En la Tabla I se muestra una lista completa de estudios termodinámicos del equilibrio $\text{Fe} - \text{O} - \text{wüstita}$.

TABLA I.

Estudios Termodinámicos sobre la Fase Wüstita

Año	Método	Rango de Temp./°C	Referencia
1927	Equilibrio Gaseoso CO_2/CO	600 - 1100	(10,11)
1930	Equilibrio Gaseoso $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	600 - 1000	(68)
1940	Equilibrio Gaseoso $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	1165 - 1371	(69)
1945	Equilibrio Gaseoso CO_2/CO	1038 - 1365	(17,48)
1952	Teórico (Estadístico-Termodinámico)	1000 - 1540	(109)
1953	Equilibrio Gaseoso $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	800 - 983	(70)
1953	Termogravimetría	900 - 1000	(71)
1953	Equilibrio Gaseoso CO_2/CO y $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	600 - 1400	(72)

TABLA I (Cont.)

Año	Método	Rango de Temp./°C	Referencia
1955	Equilibrio Gaseoso H_2O/H_2	625 - 1225	(73)
1956	Suceptibilidad Magnética	700 - 900	(99)
1957	Celda Galvánica Electrolito Sólido	800 - 1100	(74)
1958	Celda Galvánica Electrolito Sólido	670 - 1250	(75)
1961	Teórico	1100 - 1300	(106)
1961	Presión de Oxígeno de Disociación	1100 - 1400	(108)
1961	Equilibrio Gaseoso	625 - 1371	(76)
1961	Celda Galvánica Electrolito Sólido	750 - 1050	(100)
1962	Termogravimetría con Atmósfera Controlada	800 - 1250	(104)
1962	Teórico	810 - 1300	(105)
1963	Celda Galvánica Electrolito Sólido	500 - 906	(77)
1963	Teórico	910 - 1164	(110)
1964	Celda Galvánica Electrolito Sólido	700 - 1000	(28)
1964	Termogravimetría con Equilibrio Gaseoso CO_2/CO	617 - 1400	(34,78)
1965	Termogravimetría con Equilibrio Gaseoso CO_2/CO	800 - 1250	(38,39)
1965	Equilibrio Gaseoso CO_2/CO	810 - 1040	(79)
1965	Celda Galvánica Electrolito Sólido	600 - 1100	(80)
1965	Celda Galvánica Electrolito Sólido	730 - 1230	(81)
1966	Equilibrio Gaseoso CO_2/CO	699 - 1004	(59)
1966	Conductividad Eléctrica y Medidas Termoeléctricas	650 - 1060	(111)
1967	Equilibrio Gaseoso CO_2/CO	950 - 1250	(60)
1967	Equilibrio Gaseoso CO_2/CO y H_2O/H_2 (Review)	630 - 1402	(82)
1968	Celda Galvánica Electrolito Sólido	1050 - 1200	(64)
1968	Celda Galvánica Electrolito Sólido	765 - 965	(62)
1968	Celda Galvánica Electrolito Sólido	630 - 1270	(83)
1968	Termogravimetría con equilibrio Gaseoso CO_2/CO	1000 - 1300	(84)
1968	Celda Galvánica Electrolito Sólido	1200	(61)

TABLA I (Cont.)

Año	Método	Rango de Temp./°C	Referencia
1969	Celda Galvánica Electrolito Sólido	540 - 1200	(63)
1969	Celda Galvánica Electrolito Sólido	700 - 1350	(40)
1969	Equilibrio Gaseoso CO ₂ /CO y H ₂ O/H ₂	800 - 1100	(85)
1969	Celda Galvánica Electrolito Sólido	700 - 1100	(86)
1969	Celda Galvánica Electrolito Sólido	700 - 1200	(87)
1970	Celda Galvánica Electrolito Sólido	900 - 1037	(88)
1970	Celda Galvánica Electrolito Sólido	530 - 1370	(89)
1970	Termogravimetría con Equilibrio Gaseoso CO ₂ /CO/N ₂	900	(90)
1972	Equilibrio Gaseoso H ₂ O/H ₂	800 - 1100	(91)
1973	Termogravimetría y Celda Galvánica Electrolito Sólido (Review)	700 - 1300	(43)
1974	Celda Galvánica Electrolito Sólido	965 - 1112	(44)
1975	Celda Galvánica Electrolito Sólido	800 - 900	(92)
1975	Equilibrio Gaseoso H ₂ O/H ₂	900 - 1100	(93)
1976	Teórico	25 - 1327	(102)
1978	Teórico (Review)	566 - 1409	(65)
1978	Espectrometría de Masa	1270 - 1300	(107)
1980	Termogravimetría	1100 - 1300	(46)
1980	Celda Galvánica Electrolito Sólido en UHV	700 - 1000	(101)
1981	Celda Galvánica Electrolito Sólido	600 - 1050	(J.A.Barbero Ref.47)
1982	Conductividad Eléctrica con Atmósfera Controlada	26 - 906	(103)

De los trabajos citados, aquellos correspondientes a Darken y Gurry (17, 48) son aceptados en general como los mejores en cuanto a información sobre límites de fase se refiere (31, 43, 65) ya que son auto-consistentes tanto en cuanto a los límites directamente determinados en forma experimental como a valores termodinámicos calculados. En la Fig.5 se muestra un resumen de resultados sobre límites de fase debido a varios investigadores.

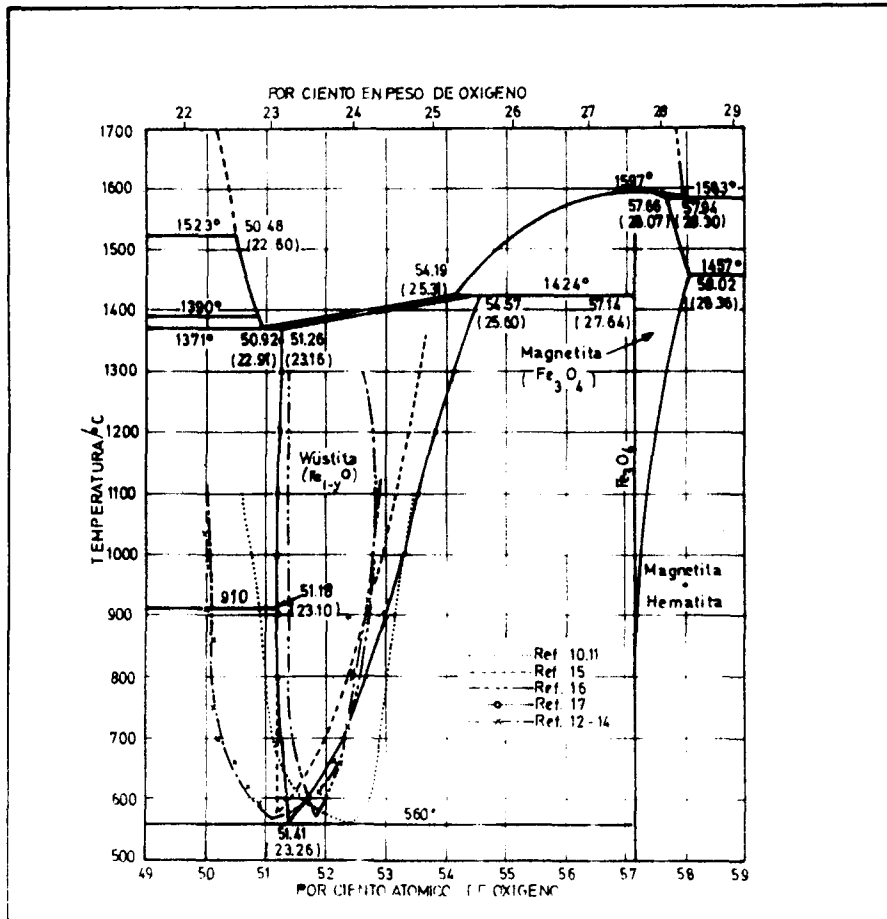


Fig. 5.: Límites del Dominio de Existencia de la Fase Wüstita según Diferentes Autores

Los estudios termodinámicos listados en Tabla I, incluyen principalmente técnicas de termogravimetría, mediciones de FEM con celdas galvánicas de electrolitos sólidos y equilibrio de muestras con mezclas gaseosas CO_2/CO y H_2O/H , y algunos estudios teóricos.

Hay cierta discrepancia entre los autores, fundamentalmente en cuanto a la composición de los límites de fase y a la dependencia de la actividad de oxígeno con la temperatura y composición. Darken y Gurry (17) atribuyen esto a tres causas (a) el estado de equilibrio de las fases sólidas es muy sensible al cambio de la presión parcial efectiva de oxígeno de la fase gaseosa (b) una pequeña cantidad de impureza en la muestra puede afectar seria

mente la determinación experimental de los límites de fase (c) es experimentalmente difícil de conseguir un templado lo suficientemente rápido como para poder asegurar que se mantuvo la estructura en las muestras y así poder atribuir a alta temperatura los resultados medidos por rayos X a temperatura ambiente. Tal lo apuntado por Giddings y Gordon (43), en los estudios que utilizan técnicas de equilibrio gaseoso CO_2/CO hay acuerdo en los valores que se dan de actividad de oxígeno a temperaturas mayores de 900°C no así en medidas hechas con celdas galvánicas de electrolito sólido en donde la discrepancia es grande, sobre todo por debajo de 900°C (28, 40, 47, 61-64) probablemente debido a la conductividad electrónica significativa en los electrolitos utilizados (número de transporte iónico, $\bar{t}_i < 0.99$); medidas hechas sin haberse alcanzado el equilibrio del sistema, o permeabilidad al oxígeno en los electrolitos. En cuanto a la composición de los límites de fase existen dos situaciones diferentes. El límite Fe + wüstita - wüstita no presenta discrepancias grandes en los valores publicados, no así en el límite rico en oxígeno, wüstita - wüstita + magnetita en donde las diferencias son notables. De acuerdo con los datos termodinámicos confiables obtenidos por termogravimetría (17, 38, 43, 59, 60, 84, 104) y celdas galvánicas de electrolitos sólidos (43, 47, 61, 62) puede considerarse lineal la relación funcional entre actividad de oxígeno (expresada como $\log P_{\text{O}_2}$) y composición (expresada como O/Fe). Dicha dependencia funcional no tiene en cuenta la muy probable existencia de "subfases" en el dominio de la fase wüstita como ha sido ampliamente discutido por varios autores (34, 38-42, 46, 47).

Se puede entonces expresar:

$$\log P_{\text{O}_2} = m (\text{O/Fe}) + b \quad (1)$$

donde m y b son constantes que sólo dependen de la temperatura.

En la Fig. 6a se muestran valores experimentales de actividad de oxígeno en función de estequiometría que obedecen a una relación lineal del tipo de la Ec. (1). En la Fig. 6b, y a modo de ejemplo de la disparidad de opiniones que existe en la literatura, se muestran excelentes valores

experimentales medidos recientemente por Takayama et. al. (46) en donde el cambio de pendiente en las rectas indicaría la existencia de "subfases".

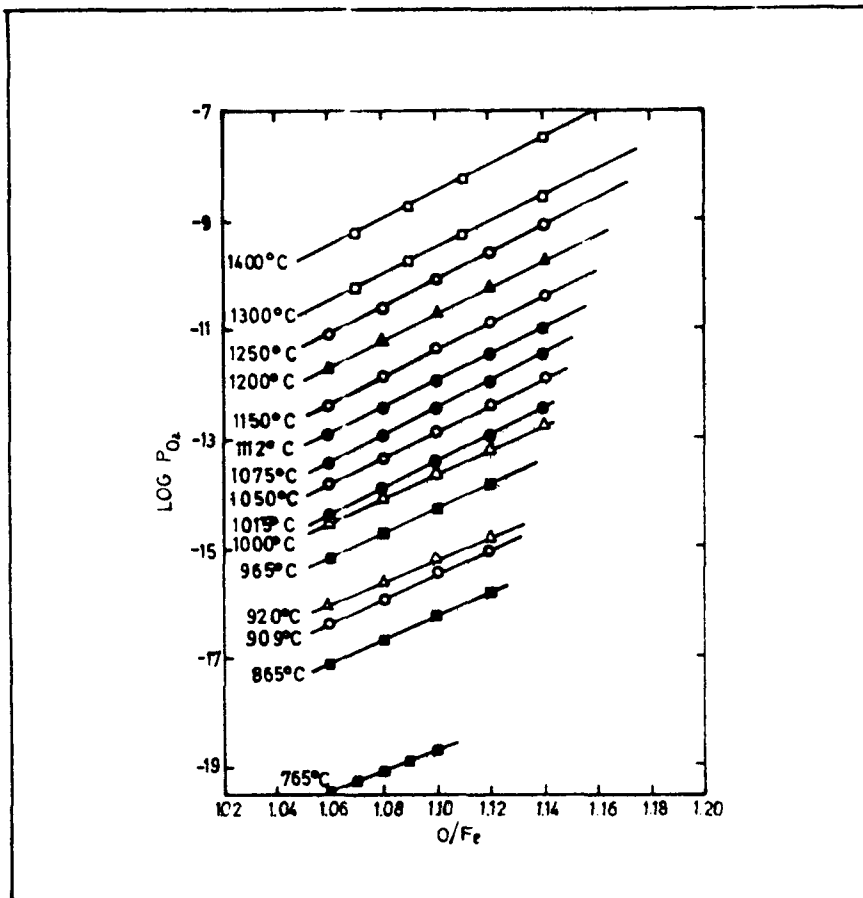


Fig. 6a: Valores Experimentales Debidos a Diferentes Autores, Determinados por Termogravimetría (Ref. (43))

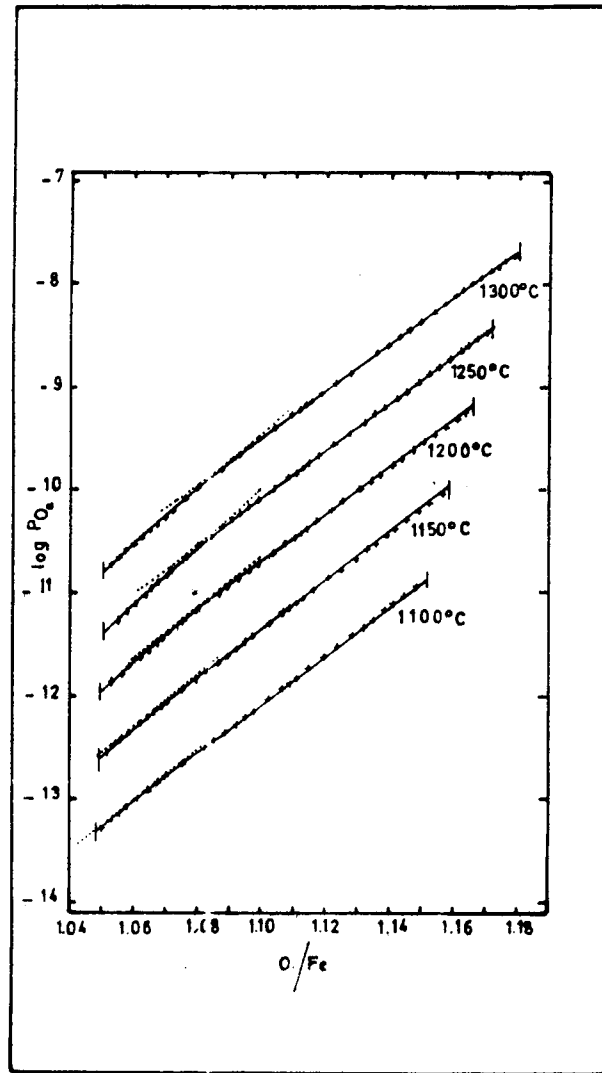


Fig. 6b: Valores Experimentales Determinados por Termogravimetría (Ref.(46))

De acuerdo con un review muy completo de Giddings y Gordon (43), una relación lineal del tipo de la Ec. (1) (mostrado en Fig. 6a), conduce a límites de la zona monofásica $Fe_{1-y}O$ que están en buen acuerdo con los propuestos por Darken y Gurry (17).

En lo que sigue se va a asumir como válida la Ec. (1) en el rango de 600°C a 1400°C (43).

Dado que las actividades de oxígeno para este sistema han sido medidas a diferentes temperaturas por varios autores, es adecuado analizar los datos en conjunto comenzando por ver cual es la dependencia de esta cantidad termodinámica - que es original, la que en rigor se mide en los experimentos - con la temperatura, a composición constante. Los diferentes datos experimentales (17, 38, 59-63, 81, 83, 86, 89, 91) son bien ajustados por una relación del tipo

$$\log P_{O_2} = m \cdot \frac{1}{T} + b \quad (2)$$

Dado que la energía libre parcial molar relativa de oxígeno, $\Delta \bar{G}_{O_2}$, está relacionada con la presión parcial de oxígeno de equilibrio (actividad de oxígeno) a través de la Ec. (3).

$$\Delta \bar{G}_{O_2} = 2.3026 \cdot R \cdot T \cdot \log P_{O_2} \quad (3)$$

donde R es la constante universal de los gases, y haciendo uso de la relación termodinámica general dada por la Ec. (4),

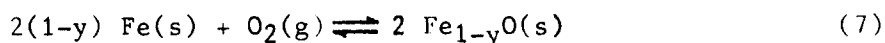
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4)$$

pueden calcularse fácilmente las cantidades parciales $\Delta \bar{H}_{O_2}$ y $\Delta \bar{S}_{O_2}$, (*)

$$\Delta \bar{H}_{O_2} = -m \cdot 19.1418 \cdot 10^3 / \text{KJ.mol}^{-1} \quad (5)$$

$$\Delta \bar{S}_{O_2} = b \cdot 19.1418 \cdot 10^{-3} / \text{KJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (6)$$

En la Tabla II se muestran los valores para estas cantidades termodinámicas según Ref. (43), provenientes de un análisis de cuadrados mínimos y para la reacción:



(*) Para que las Ecs. (5) y (6) sean válidas las cantidades $\Delta \bar{H}_{O_2}$ y $\Delta \bar{S}_{O_2}$, deben ser independientes de la temperatura en el rango de composiciones considerado. Esto es inmediato si los experimentos indican que la dependencia de $\Delta \bar{G}_{O_2}$ con la temperatura es lineal (como en efecto ocurre en este caso) y teniendo en cuenta la relación termodinámica siguiente: $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$

TABLA II
Variación de las Cantidades Parciales Molares Relativas $\Delta\bar{H}_{O_2}$ y $\Delta\bar{S}_{O_2}$
en Wüstita, con la Composición (Ref.(43))

O/Fe	$-\Delta\bar{H}_{O_2}$	$-\Delta\bar{S}_{O_2}$	Desviación Media Standard	Nº de Puntos Considerados	Rango de Temperatura
	KJ.mol ⁻¹ *	KJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹	$\Delta \log P_{O_2}$		°C
1.06	530.330	0.1365	+ 0.0525	30	765 - 1250
1.07	531.845	0.1421	+ 0.0475	34	765 - 1400
1.08	533.870	0.1482	+ 0.0456	30	765 - 1250
1.09	535.728	0.1541	+ 0.0432	34	765 - 1400
1.10	536.129	0.1588	+ 0.0471	30	765 - 1250
1.11	537.602	0.1546	+ 0.0492	34	765 - 1400
1.12	538.941	0.1700	+ 0.0572	29	865 - 1250
1.13	540.456	0.1756	+ 0.0644	28	920 - 1250

La desviación media standard de los valores de $\log P_{O_2}$ ajustados por cuadrados mínimos es aproximadamente ± 0.05 , para todo el rango de composición, según se muestra en la Tabla II. Si se consideran mediciones hechas con celdas galvánicas, ± 0.05 en $\log P_{O_2}$ a 1000°C, es equivalente a un error en la FEM de ± 3.15 mV, lo cual es mayor de lo usual en un experimento de ese tipo, pero comparable; luego los datos presentados tienen al menos la precisión del orden de los datos experimentales individuales (43).

Los datos $\Delta\bar{H}_{O_2}$ y $\Delta\bar{S}_{O_2}$ tabulados en la Tabla II obedecen a una relación lineal con la composición. Hay otros autores que encuentran un comportamiento diferente (17, 34, 38, 43, 46-48, 59-62, 78, 84, 87).

En la Tabla III y Figs. 7 y 8 se muestra un conjunto de estos valores determinados recientemente con medidas muy precisas de termogravimetría por Takayama et. al. (46).

* En el desarrollo de este trabajo se utilizará 1 Kcal = 4.184 KJoules.

TABLA III

Variación de las Cantidades Parciales Molares Relativas $\Delta\bar{H}_{O_2}$ y $\Delta\bar{S}_{O_2}$
en Wüstita, con la Composición (Ref. (46))

O/Fe	$-\Delta\bar{H}_{O_2}$ KJ.mol ⁻¹	$-\Delta\bar{S}_{O_2}$ KJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹
1.06	513.2 $\pm$ 4.7	0.124 $\pm$ 0.003#
1.07	519.8 $\pm$ 4.0	0.134 $\pm$ 0.003
	(517.5 $\pm$ 3.7)*	(0.132 $\pm$ 0.003)
	(538.4 $\pm$ 2.1)	(0.147 $\pm$ 0.001)
1.08	529.5 $\pm$ 3.4	0.145 $\pm$ 0.002
	(521.8 $\pm$ 4.1)	(0.140 $\pm$ 0.003)
	(537.0 $\pm$ 1.9)	(0.151 $\pm$ 0.001)
1.09	535.7 $\pm$ 1.8	0.154 $\pm$ 0.001
1.10	534.3 $\pm$ 1.8	0.158 $\pm$ 0.001
1.11	533.0 $\pm$ 1.8	0.161 $\pm$ 0.001
1.12	531.6 $\pm$ 2.0	0.165 $\pm$ 0.001
1.13	530.3 $\pm$ 2.2	0.168 $\pm$ 0.002
1.14	528.9 $\pm$ 2.5	0.172 $\pm$ 0.002

* Los valores entre paréntesis corresponden a las llamadas "subfases".

Los errores indicados fueron calculados como desviación media standard.

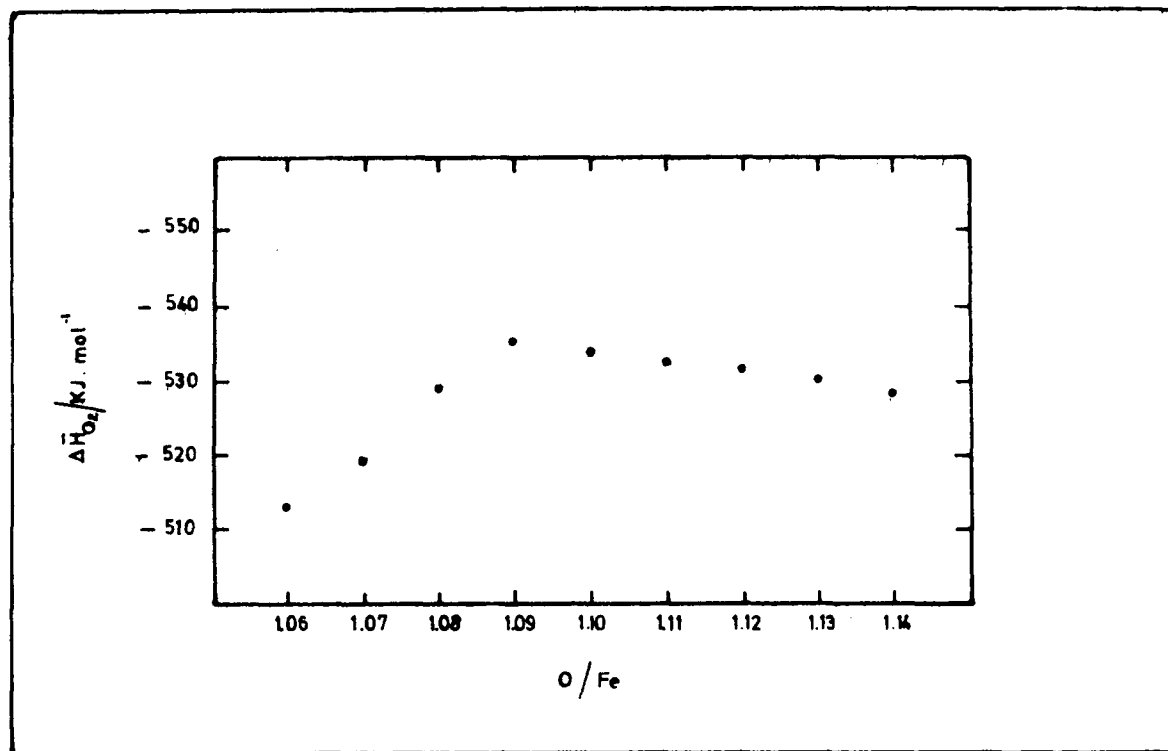


Fig. 7: Entalpía Parcial Molar Relativa de Oxígeno en Wüstita.
(Ref. (46) sin considerar "subfases").

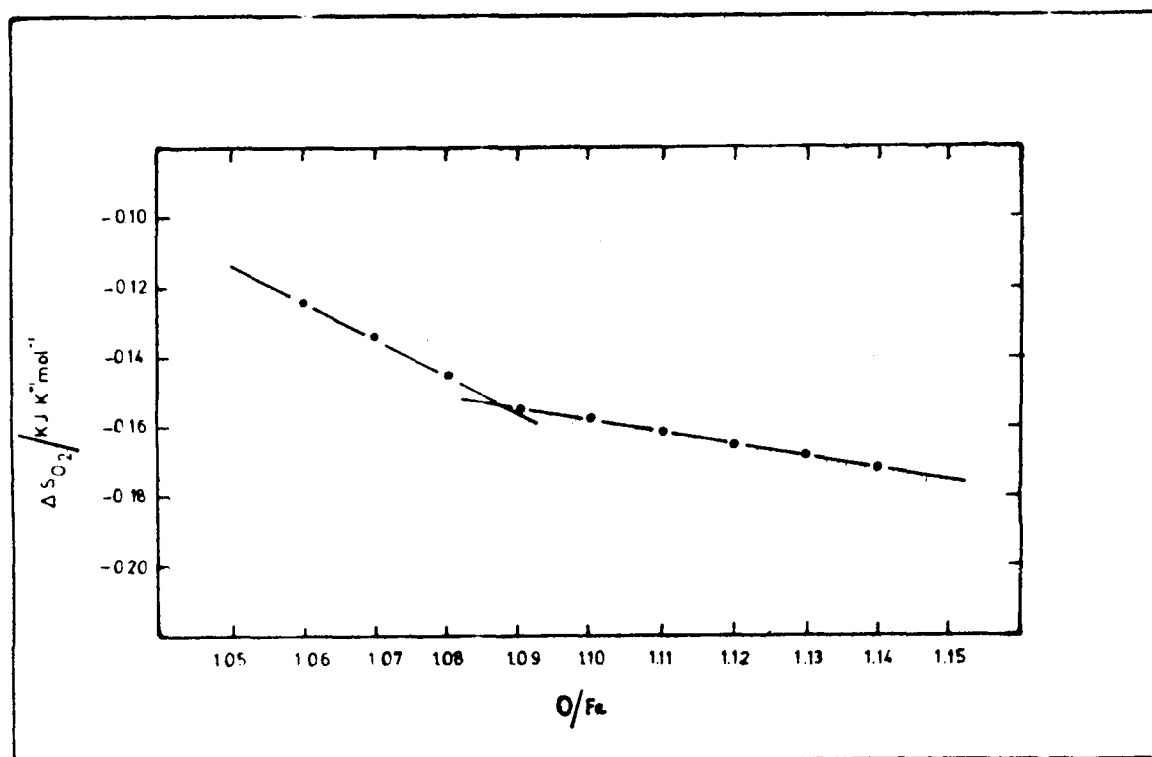


Fig. 8: Entropía Parcial Molar Relativa de Oxígeno en WÜstita.
(Ref. (46) sin considerar "subfases").

A partir de los valores de $\Delta\bar{H}_{O_2}$ y $\Delta\bar{S}_{O_2}$, y utilizando las Ecs. (3) y (4), se puede calcular $\log PO_2$ (o $\Delta\bar{G}_{O_2}$) en función de la composición para las temperaturas de interés. Haciendo un tratamiento de cuadrados mínimos de este nuevo conjunto de valores se obtienen las constantes m y b que mejor ajustan la Ec. (1), para cada temperatura. Este mismo tipo de análisis se puede hacer para muestras comprendidas en las zonas bifásicas Fe + wüstita y wüstita magnetita con la diferencia que en estos casos m = 0 en Ec. (1) dado que el potencial electroquímico de oxígeno, μ_{O_2} (actividad de oxígeno) no varía con la composición en zonas bifásicas. Para cada temperatura de interés, las intersecciones de la "recta monofásica" con las "rectas bifásicas" a izquierda y derecha en el diagrama de equilibrio, determinan las composiciones límites de fase para dicha temperatura. Rizzo et. al. (63) publicaron junto a sus datos experimentales una compilación de valores de límites de fase a diferentes temperaturas obtenidos por varios autores. Dicha compilación se ha completado con nuevos trabajos y se muestra en Tabla IV.

TABLA IV
Compilación de Datos de Límites de la Fase Wüstita

Temperatura /°C.	Composición (O/Fe) de las Regiones Bifásicas		Referencia
	Fe-Fe _{1-x} O	Fe _{1-z} O-Fe ₃ O ₄	
800	-	1.087	(63)
894	-	1.110	
1000	-	1.135-1.147	
1100	-	1.145-1.155	
700	1.055	1.091	(28)
800	1.052	1.102	
850	-	1.107	
900	1.049	1.113	
950	-	1.117	
1000	1.046	1.122	

TABLA IV (Cont.)

Temperatura/°C	Composición (O/Fe) de las Regiones Bifásicas		Referencia
	Fe-Fe _{1-x} O	Fe _{1-z} O-Fe ₃ O ₄	
700	1.058	1.103	(113)
850	1.049	1.122	
1000	1.048	1.139	
750	1.056	1.113	(59)
799	1.052	1.120	
909	1.054	1.132	
1004	1.052	1.137	
800	1.051	1.115	(114) (17)
800	1.049	1.113	
900	1.049	1.129	
950	-	1.135	
1000	1.049	1.141	
1100	1.048	1.154	
1150	-	1.160	
1200	1.049	1.164	
1300	1.050	1.180	
1400	1.053	1.197	(60)
950	1.051	-	
1000	1.050	-	
1050	1.049	-	
1100	1.049	-	
1150	1.049	-	
1200	1.050	-	
1250	1.050	-	

TABLA IV (Cont.)

Temperatura/°C	Composición (O/Fe) de las Regiones Bifásicas		Referencia
	Fe-Fe _{1-x} O	Fe _{1-z} O-Fe ₃ O ₄	
567	-	1.06	(43)
602	-	1.07	
640	-	1.08	
681	-	1.09	
700	1.0555	1.0939	
800	1.0538	1.1133	
900	1.0525	1.1294	
1000	1.0514	1.1432	
1100	1.0506	1.1552	
1200	1.0500	1.1666	
1300	1.0492	1.1753	(65)
600	-	1.0704	
700	-	1.0947	
800	-	1.1119	
900	-	1.1263	
1000	-	1.1400	
1100	-	1.1524	
1200	-	1.1650	
1300	-	1.1796	

Se pueden calcular valores de energías libres parciales molares relativas de Fe, o actividades de hierro en wüstita, a través de una integración de Gibbs-Duhem de la actividad de oxígeno. Darken y Gurry (17) hicieron este tipo de cálculo definiendo a la actividad de Fe igual a la unidad, en el límite de fase Fe-Fe_{1-x}O. Esta definición no es errónea ya que debido a la baja solubilidad del oxígeno en Fe (2 á 3 ppm a 950°C y 25 ppm a 1350°C según Ref. (115)) puede considerarse como el estado standard para el Fe. Se utilizó (17) la ec. (8)

$$\log a_{Fe} = - \int (O/Fe) d (\log PO_2) \quad (8)$$

integrando desde la composición en equilibrio con Fe metálico hasta la composición de interés. Los valores obtenidos se muestran en Tabla V.

TABLA V
Actividades de Fe en Wüstita (Ref. (17)).

O/Fe	- log a _{Fe}			
	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
1.0477	1	-	-	-
1.0495	-	1	-	-
1.0506	-	-	1	-
1.0528	-	-	-	1
1.055	0.085	0.073	0.057	0.035
1.07	0.266	0.269	0.267	0.266
1.09	0.517	0.530	0.540	0.547
1.11	0.780	0.797	0.809	0.816
1.14	1.186	1.197	1.203	1.209
1.1528	1.362	-	-	-
1.16	(1.462)*	1.470	1.468	1.473
1.1656	-	1.545	-	-
1.1797	-	-	1.738	-
1.1965	-	-	-	1.950

Considerando los valores termodinámicos seleccionados por Spencer y Kubaschewski (65) se observa que la relación funcional de $\Delta \bar{G}_{Fe}$ con la temperatura, es lineal **::

$$\Delta \bar{G}_{Fe} = a + bT \quad (9)$$

donde a y b son constantes que no dependen de la temperatura. En forma inmediata puede calcularse la entropía parcial molar relativa de Fe, $\Delta \bar{S}_{Fe}$, a partir de la relación siguiente:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = - \Delta S \quad (10)$$

* Valor que está afuera del dominio de existencia de la fase wüstita pero incluido por los autores para usar en interpolaciones.

** Ver Fig. 60 y observación en el texto, punto III.A.

y la entalpía parcial molar relativa de Fe, $\Delta\bar{H}_{Fe}$, utilizando la relación termodinámica general,

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (11)$$

En el caso tratado, $\Delta\bar{H}_{Fe}$ y $\Delta\bar{S}_{Fe}$ no dependen de la temperatura en el rango de composiciones considerado.

En la Tabla VI se muestran los valores para estas cantidades termodinámicas según Ref (65).

TABLA VI
Valores Termodinámicos Seleccionados de $\Delta\bar{H}_{Fe}$ y $\Delta\bar{S}_{Fe}$
Según Ref. (65)

O/Fe	$\Delta\bar{H}_{Fe}$	$\Delta\bar{S}_{Fe}$	Rango de Temperatura
	J . mol ⁻¹	J . K ⁻¹ . mol ⁻¹	K
1.06	1445	3.81	839 - 1647
1.07	2885	7.32	872 - 1660
1.08	4150	10.75	910 - 1664
1.09	5375	14.18	952 - 1668
1.10	6505	17.57	1000 - 1661
1.11	7550	20.92	1060 - 1664
1.12	7930	23.68	1126 - 1668
1.13	7545	26.11	1200 - 1672
1.14	6570	28.16	1274 - 1676
1.15	5295	30.04	1352 - 1679
1.16	3450	31.46	1433 - 1682

Las cantidades termodinámicas integrales de formación de wüstita de una dada composición ($O/Fe \geq 1.05$) a partir de sus elementos en estado standard, es calculada por Rizzo et. al. (64) a través de las siguientes Ecs. :

$$\Delta G_{f(FeO_x)} = \Delta G_{f(FeO_{1.05})}^{\circ} + \Delta G_{MIX} \quad (12)$$

donde :

$$\Delta G_{MIX} = R.T. \ln a_{FeO_{1.05}} + \frac{x - 1.05}{2} . R.T. \ln p_{O_2} \quad (13)$$

y $\Delta G_{f(FeO_{1.05})}^{\circ}$ es la energía libre standard de formación de un mol de wüstita de composición $O/Fe = 1.05$

Análogamente,

$$\Delta H_{f(FeO_x)} = \Delta H_{f(FeO_{1.05})}^{\circ} + \Delta H_{MIX} \quad (14)$$

donde,

$$\Delta H_{MIX} = (x - 1.05) \Delta \bar{H}_O + \Delta \bar{H}_{FeO_{1.05}} \quad (15)$$

y Ecs. semejantes para $\Delta S_{f(FeO_x)}$ y ΔS_{MIX}

En las Tablas VII y VIII se muestran los valores de estas cantidades publicados en Ref. (64)

TABLA VII
Energías Libres Integrales Molares de
Formación de Wüstita (Ref.(64))

O/Fe	$-\Delta G_f(FeO_x) / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$										
	1.05	1.06	1.07	1.08	1.09	1.10	1.11	1.12	1.13	1.14	1.15
Temp. /°C											
1057	185.966	187.715	189.431	191.104	192.757	194.368	195.958	197.464	199.011	200.539	202.192
1075	184.770	186.502	188.217	189.870	191.523	193.092	194.682	196.188	197.715	199.221	200.686
1100	183.109	184.828	186.502	188.134	189.723	191.292	192.841	194.284	195.743	197.380	198.761
1139	180.514	182.213	183.845	185.450	187.067	188.573	190.071	191.564	192.987	194.410	195.790
1150	179.786	181.481	183.113	184.703	186.272	187.799	189.326	190.811	192.275	193.740	195.058
1200	176.460	177.694	179.724	181.27	182.778	184.242	185.686	187.088	188.463	189.828	191.125

TABLA VIII
Entalpías y Entropías Integrales Molares de
Formación de Wüstita (Ref.(64))

O/Fe	$-\Delta H_f(FeO_x)$ KJ . mol ⁻¹	$-\Delta S_f(FeO_x)$ KJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹
1.05	274.5 $\pm$ 0.2	6.33 . 10 ⁻²
1.06	277.2 $\pm$ 0.3	6.40 . 10 ⁻²
1.07	280.0 $\pm$ 0.5	6.44 . 10 ⁻²
1.08	282.8 $\pm$ 0.8	6.57 . 10 ⁻²
1.09	285.7 $\pm$ 1.0	6.66 . 10 ⁻²
1.10	288.7 $\pm$ 0.9	6.76 . 10 ⁻²
1.11	291.6 $\pm$ 0.9	6.86 . 10 ⁻²
1.12	293.8 $\pm$ 1.4	6.93 . 10 ⁻²
1.13	296.9 $\pm$ 1.4	7.03 . 10 ⁻²
1.14	300.0 $\pm$ 1.9	7.15 . 10 ⁻²
1.15	304.4 $\pm$ 1.4	7.36 . 10 ⁻²

La única cantidad termodinámica medida a baja temperatura, en wüstita, es Cp. Dado que por debajo de 560°C, aproximadamente, la wüstita se descompone en α -Fe y Fe₃O₄, las medidas de Cp llevadas a cabo por Todd y Bonnickson (97) entre 52 K y 298 K, se refieren a una fase metaestable de wüstita de estequiometría O/Fe = 1.056. Los mismos autores han calculado a partir de sus medidas de Cp, el valor de la entropía standard a 25°C y O/Fe = 1.056, $S_{298}^0 = (0.05941 \pm 0.84 \cdot 10^{-3})$ KJ . K⁻¹ . mol⁻¹.

Para la zona de wüstita sólida, para una composición O/Fe = 1.056, en el rango 25°C - 1371°C, es decir incluyendo la zona de wüstita metaestable entre 25°C y 560°C, los autores proponen la Ec. (16),

$$\begin{aligned} & (O/Fe = 1.056; 25^\circ C - 1371^\circ C) \\ & C_p = 48.79 + 8.37 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.80 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 / J.K^{-1} . mol^{-1} \end{aligned} \quad (16)$$

La fase líquida tiene una capacidad calorífica constante de 68.2 J.K⁻¹ . mol⁻¹.

De acuerdo a Ref.(65), utilizando a la wüstita de composición $O/Fe = 1.058$ como referencia para el cálculo de propiedades termodinámicas de la fase a temperatura ambiente, se dan los siguientes valores.

$$\Delta H_f(298K, FeO_{1.058}) = - 263005 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$S_{298}^{\circ}(FeO_{1.058}) = 59.79 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

A pesar de existir un número elevado de estudios experimentales y teóricos (Tabla I) que en conjunto aportan gran cantidad de información termodinámica sobre la fase wüstita, $Fe_{1-y}O$, tal como se ha descrito, existe discrepancia entre los autores en el valor de ciertas cantidades termodinámicas. Por ejemplo, la dependencia de la actividad de oxígeno con la temperatura y composición por debajo de $900^{\circ}C$, y el límite de fase wüstita - wüstita + magnetita en el rango $560^{\circ}C - 1000^{\circ}C$.

Una mención especial merece el caso de las "subfases" en el dominio de la fase wüstita. Este tema está en discusión desde la década del 60 y aún con el desarrollo de técnicas más precisas como termogravimetría y celdas galvánicas de electrolitos sólidos no se cuenta con datos experimentales lo suficientemente confiables como para dar una solución al problema. Son necesarios más y mejores valores experimentales.

I - INTRODUCCION

B - REVIEW DE LA INFORMACION EXISTENTE

2. Estructura de Defectos del Sistema Fe_{1-y}O .

En 1925 Wyckoff y Crittenden(53) publicaron por primera vez que la fase wüstita tenía estructura tipo NaCl a partir de sus medidas de parámetro de red con rayos x a temperatura ambiente, sobre muestras templadas desde alta temperatura. Poco más tarde, en 1927, Shenk y Dingmann (10) demostraron que el compuesto estequiométrico FeO no existía como tal. El único investigador que no aceptó esto fue Bénard (14), pero todas las investigaciones posteriores dieron la razón a las investigaciones originales de Shenk y Dingmann.

Posteriormente Jette y Foote (54) determinaron, a través de mediciones muy cuidadosas de parámetro de red y densidad en función de composición, a temperatura ambiente, sobre muestras templadas desde 1050°C , que los sitios octaédricos de la estructura NaCl correspondientes a los iones oxígeno estaban ocupados en su totalidad, pero que el número de ocupación era ligeramente menor que 1 para los iones de hierro. *

A estos primeros trabajos continuaron otros del mismo tipo donde además se determinó parámetro de red en función de temperatura. No todos ellos llegaron a resultados coincidentes probablemente debido a precipitación de la fase magnetita, Fe_3O_4 , al hacer el templado de las muestras. Hayakawa et.al.(67) destacan que es prácticamente imposible hacer un templado de wüstita sin precipitar una segunda fase, cerca de los límites de fase. Los autores no dan razón experimental o teórica alguna para que esto sea

* Es ésta la razón por la cual se prefiere, sobre todo en trabajos sobre estructura cristalina, utilizar la notación Fe_{1-y}O ; es decir una notación que ponga de manifiesto que existe un déficit de iones de hierro en la estructura (116). Hay autores que prefieren, en estudios termodinámicos, la notación FeO_x (41). En el presente se adoptará, preferentemente, la primera, Fe_{1-y}O .

así, pero sí hacen referencia al trabajo de Levin y Wagner (120) sobre medidas de parámetros de red de polvos de wüstita templados desde alta temperatura. Su dependencia con la composición presenta un "achataamiento" en las zonas próximas a los límites de fase. Levin y Wagner (120) atribuyen este apartamiento de la linealidad al cambio en la composición de la matriz de wüstita cuando precipita una segunda fase.

Una explicación alternativa, desde el punto de vista teórico, de la precipitación de una segunda fase al templar muestras de wüstita, resulta del análisis de resultados obtenidos por Catlow y Fender (157) a partir de un estudio de energías asociadas a defectos en la red cristalina. A menos que la velocidad de templado sea muy elevada se estará permitiendo a la muestra de wüstita permanecer un lapso de tiempo (aunque pequeño) a temperatura baja. Cálculos teóricos demuestran (157) que las energías de unión por vacancia de complejos de defectos constituidos por 16 vacancias octahédricas de Fe^{2+} y 5 Fe^{3+} intersticiales tetrahédricos (clusters (16:5)) y de complejos menores (6:2) y (8:3), son semejantes (Ver Tabla XI). Cuando la temperatura es baja el peso de los términos de entropía configuracional es pequeño y por lo tanto se favorecería la formación de clusters (16:5) que prefigurarían una nucleación de Fe_3O_4 .

En la Tabla IX se muestra una lista completa de estudios sobre parámetros de red de la fase wüstita.

TABLA IX
Estudios sobre Parámetros de Red en Fase Wüstita

Año	Método	Temperatura /°C	Referencia
1925	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ con tratamiento térmico. Rayos X Temp. Amb. (polvos)	-	(53)
1928	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ con tratamiento térmico. Rayos X temp. amb. (polvos)	-	(124)
1933	$\text{Fe}_{1-y}\text{O} + \text{Fe}$ con tratamiento térmico. Rayos X temp. amb. (polvos)	1050	(54)
1936	Descomposición de Fe_{1-y}O	350 - 600	(25)

TABLA IX (Cont.)

Año	Método	Temperatura	Referencia
		/°C	
1937	Reducción de Fe ₂ O ₃ en atmósfera controlada H ₂ O/H ₂ y CO ₂ /CO. Rayos X temp.amb. (polvos)	580 - 980	(12)
1949	Reducción de Fe ₂ O ₃ en atmósfera controlada H ₂ O/H ₂ . Rayos X temp. amb. (polvos)	595 - 1040	(14)
1953	Descomposición Oxalato Ferroso. Rayos X temp.Amb. (polvos)	90K - 25	(123)
1956	Fe+Fe ₂ O ₃ con tratamiento térmico RayosX alta temp. (polvos)	1000	(30)
1960	Reducción de Fe ₂ O ₃ en atmósfera controlada H ₂ O/H ₂ . Rayos X temp. amb. (polvos)	1000	(127)
1961	Oxidación de Fe en atmósfera controlada H ₂ O/H ₂ . Rayos X temp. amb. (polvos)	600 - 900	(121)
1964	Oxidación de Fe en atmósfera controlada H ₂ O/H ₂ . Rayos X temp. amb. (polvos)	900 y 1050	(36)
1965	Rayos X temp. amb. (polvos)	890 - 1340	(117)
1966	Oxidación de Fe en atmósfera controlada CO ₂ /CO. Rayos X temp.amb. (polvos)	1000	(120)
1967	Oxidación de Fe en atmósfera controlada CO ₂ /CO. Rayos X alta temp. y temp.amb.(polvos)	800 - 1150	(126)
1968	Rayos X	1000	(128)
1972	Crecimiento de monocristales a partir de Fe+Fe ₂ O ₃ . Rayos X alta temperatura.	911 - 1177	(67)
1980	Reducción de Fe ₂ O ₃ en atmósfera controlada H ₂ O/H ₂ . Rayos X temp. amb. (polvos)	900 y 1100	(125)
1981	Modelo teórico	800 - 1075	(119)
1982	Evaluación de datos de literatura (Ref.(67))	950 - 1050	(122)

De estos trabajos, el de Jette y Foote (54) es considerado como uno de los mejores por el cuidado con que fueron hechas sus medidas.

En una estructura tipo NaCl ideal, los aniones se ubican según un empaquetamiento compacto y todos los agujeros octahédricos son ocupados por cationes. En el caso de la wüstita, Fe_{1-y}O , se puede considerar que los iones oxígeno están ubicados según una red cúbica perfecta con todos sus sitios ocupados. Los iones hierro en cambio ocuparían gran parte de los agujeros octahédricos que quedan entre los iones oxígeno, pero también habría una fracción de ellos que se ubicaría en sitios tetrahédricos (54, 126).

Wyckoff y Crittenden (53) propusieron un primer modelo estructural muy sencillo en el cual todos los iones oxígeno ocupaban sitios octahédricos y los iones hierro, que estaban en defecto, se distribuían al azar en el resto de sitios octahédricos de la red. De esta manera la estructura continuaba siendo NaCl pero con un grado de ocupación menor que uno.

Este modelo tan sencillo sirvió, en un principio, para explicar los datos experimentales de difracción de rayos X.

Un segundo modelo, ya más elaborado, fue propuesto originalmente por Richardson (144) según el cual existía un cierto ordenamiento de los defectos y se agrupaban estos en los clusters muy elementales como eran la asociación lineal de un ion Fe^{3+} con una vacancia de Fe^{2+} , ambos octahédricos, o bien de dos iones Fe^{3+} con una vacancia, los tres octahédricos. En el primer caso la carga del complejo era (-1) y en el segundo cero. Más tarde se designaría a estas agrupaciones de defectos simplemente vacancias (-1) y vacancias neutras, respectivamente (145). En la Fig. 9 se muestran estos dos tipos de defectos, según Ref. (145).

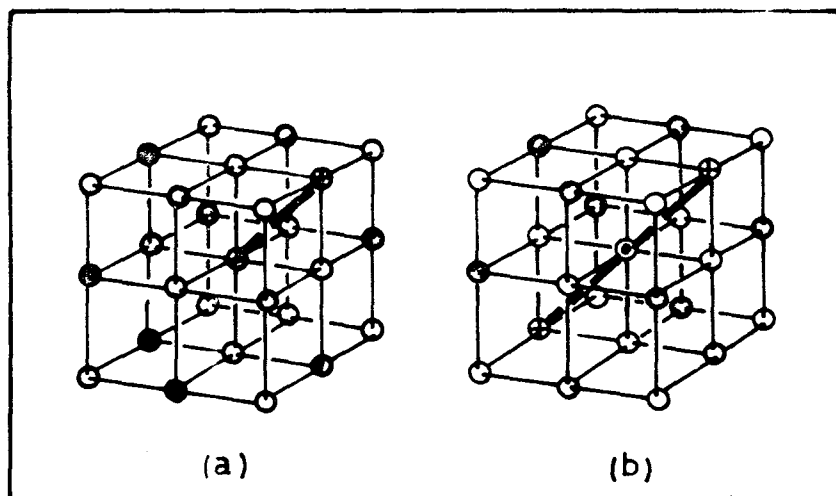


Fig. 9: Defectos en Wüstita (a) Vacancia (-1); (b) Vacancia Neutra

○ : O^{2-} ; ● : Fe^{2+} ; ⊕ : Fe^{3+} ; ⊖ : Vacancia de Fe^{2+} . Ref. (145)

Durante varios años tuvo gran aceptación un modelo desarrollado sobre una base exclusivamente termodinámica y que consistía sólo en vacancias libres de Fe^{2+} (vacancias (-2)). Este modelo tan sencillo logró explicar el comportamiento de cantidades estructurales (parámetro de red) y propiedades físicas (densidad y conductividad eléctrica) de wüstita (129). A fin de analizar este modelo es necesario comenzar, como lo hizo Swalin (129), observando la dependencia del parámetro de red y la densidad con la composición de la muestra.

En la Tabla X se muestran los valores de parámetro de red y densidad medidas por Jette y Foote (54).

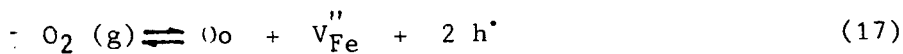
TABLA X

Parámetro de Red y Densidad de Wüstita en Función de la Composición, según Ref. (54)

O/Fe	Parámetro de Red / Å	Densidad / gr.cm ⁻³
1.058	4.301	5.728
1.075	4.292	5.658
1.087	4.285	5.624
1.099	4.282	5.613

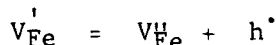
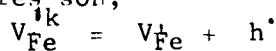
De los datos tabulados se observa que a medida que se incrementa el contenido de oxígeno de la muestra, alejándose del valor estequiométrico FeO y aumentando por lo tanto el número de defectos de la red, hay una disminución en la densidad y una contracción de la celda unidad. Swalin (129) supone que una desviación de la estequiometría del tipo de la hallada para Fe_{1-y}O , es decir un exceso de oxígeno, puede ocurrir de alguna de las dos maneras siguientes: (a) por formación de vacancias catiónicas o (b) por formación de oxígenos intersticiales. Si la causa de la no-estequiometría fuera el caso (b) la densidad debería aumentar y la celda unidad expandir, en la medida que se incrementa el contenido de oxígeno, es decir la razón O/Fe. El comportamiento esperado sería exactamente opuesto si se piensa en vacancias catiónicas como responsables de la no-estequiometría. Los datos experimentales listados en Tabla X se ajustarían a la última situación, es decir que, según el análisis de Swalin (129), en la fase Fe_{1-y}O habría un exceso de oxígeno en la red que se manifestaría con la formación de vacancias de hierro y no con oxígenos intersticiales.

Teniendo en cuenta que las vacancias catiónicas pueden actuar como aceptores*, y utilizando una notación semejante a la de Kröger y Vink (130), la ecuación que describe el proceso es la Ec. (17),



Asumiendo que el único proceso de formación de defectos en wüstita es el descrito por la Ec.(17), es inmediato que por cada oxígeno que se introduzca en la red por encima del valor estequiométrico (FeO), se formarán dos agujeros o holes de electrones en la banda de valencia. La manera física de cómo se manifiestan estos holes en la red es a través de la formación de cationes Fe^{3+} .

* Las reacciones que ponen de manifiesto que las vacancias catiónicas pueden actuar de aceptores son,



asumiendo que son doblemente ionizadas.

Tal lo destacado por Swalin (129), existe una evidencia más de la utilidad de este modelo sencillo para ajustar datos experimentales. De acuerdo con el modelo, el tipo de desorden atómico en la red está asociado con holes en exceso en la banda de valencia. Esto puede ser confirmado analizando la conductividad eléctrica. En la Fig. 10 se muestran datos experimentales de conductividad eléctrica de Fe_{1-y}O en función de la actividad de oxígeno, válidos en el rango de composición $1.077 \leq \text{O/Fe} \leq 1.131$.

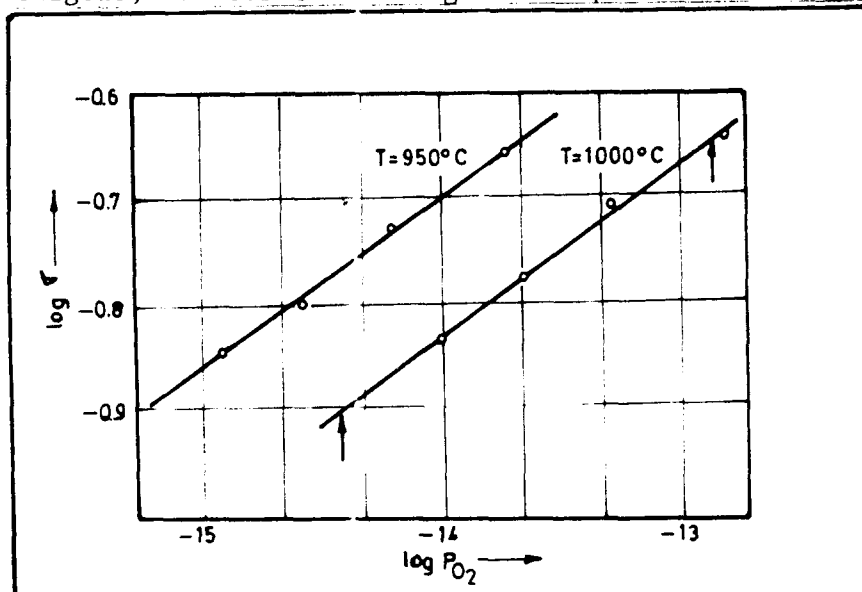


Fig. 10: Conductividad Eléctrica de Fe_{1-y}O en Función de la Actividad de Oxígeno, según Ref. (71) (Citado por Ref.(129)).

Las medidas experimentales indican que la wüstita se comporta como un semiconductor tipo p, y de las pendientes de las rectas mostradas en la Fig. 10, la relación entre conductividad eléctrica y actividad o presión parcial de oxígeno, está dada por la Ec. (18),

$$\sigma \sim P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (18)$$

Swalin (129) analiza a continuación si esta dependencia puede ser explicada por medio de la Ec. (17).

Asumiendo que los defectos presentes en la red obedecen a la ley de Henry para soluciones diluidas (concentración $\ll 10^{20}$ defectos cm^{-3}) lo cual es válido a temperaturas próximas a 1000°C (60), la Ec. (17) tiene una constante de equilibrio K, dada por la Ec. (19).

$$K = \frac{[h^\cdot]^2 [V_{\text{Fe}}'']}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (19)$$

Dado que, de acuerdo al presente modelo, por cada vacancia V_{Fe}'' se forman dos holes $h^\cdot$ (carga positiva) y la concentración de defectos intrínsecos es despreciable (131), de la Ec. (17) se obtiene la relación siguiente,

$$2 [h^\cdot] = [V_{\text{Fe}}''] \quad (20)$$

Sustituyendo en la Ec. (19)

$$[h^\cdot] = 2^{-1/3} \cdot K^{1/3} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (21)$$

y dado que el gap de energía es grande (129) toda la conducción eléctrica se hace a través de holes formados de acuerdo a la Ec. (17), con lo que se llega a:

$$\sigma \sim P_{\text{O}_2}^{1/6}$$

tal como lo demuestran los resultados experimentales, según la Ec. (18).

La principal característica del modelo descripto es suponer que los defectos son solamente vacancias catiónicas doblemente ionizadas, V_{Fe}'' , y holes en la banda de valencia, $h^\cdot$, y que entre ellos no existe interacción alguna, es decir constituyen una solución ideal.

Swarrop y Wagner (60) destacaron que a temperaturas inferiores a 1000°C la conductividad eléctrica, σ , de la wüstita, varía con la actividad de oxígeno de manera tal de sugerir una interacción efectiva entre holes de electrones y vacancias catiónicas (111).

Hubieron otras investigaciones que basándose en la determinación de propiedades físicas de Fe_{1-y}O , demostraron la necesidad de modelos más complejos. Así Geiger et.al. (111), Tannhauser (133), Bransky y Tannhauser (134) y Hillegas (135), haciendo mediciones termoeléctricas y de conductividad, encontraron una transformación p - n en el rango 950°C a 1330°C. También se demostró, (111), que a alta temperatura y a alta concentración de defectos, la conductividad eléctrica es independiente de la presión parcial de oxígeno de equilibrio, dentro del error experimental.

Los primeros indicios de la existencia de clusters de defectos en la fase wüstita aparecieron con los estudios de difracción de neutrones de Roth (127). Se pusieron de manifiesto tres hechos, (a) que la concentración de vacancias en una muestra de Fe_{1-y}O , era mayor que la cantidad "y" determinada por los análisis químicos convencionales; (b) los datos de difracción presentaban una intensidad que no coincidía con la calculada a partir de un modelo simple de vacancia y holes como el descrito antes y (c) se encontraba mayor acuerdo entre lo calculado y lo medido si se suponía la existencia de clusters sencillos de defectos, constituidos por dos vacancias octaédricas y un intersticial tetrahédrico cada uno (clusters (2:1)).

Roth (127) también destacó que la estructura cristalina en inmediaciones de un defecto como el descrito, era similar a la de la magnetita, Fe_3O_4 , es decir spinel. Consideraciones semejantes a ésta habían sido hechas anteriormente por Jette y Foote (54).

En la Fig. 11 se muestra un "plano (111)" de empaquetamiento compacto, con su respectiva imagen en tres dimensiones, de la fase wüstita con la estructura de defectos propuesta por Roth (127).

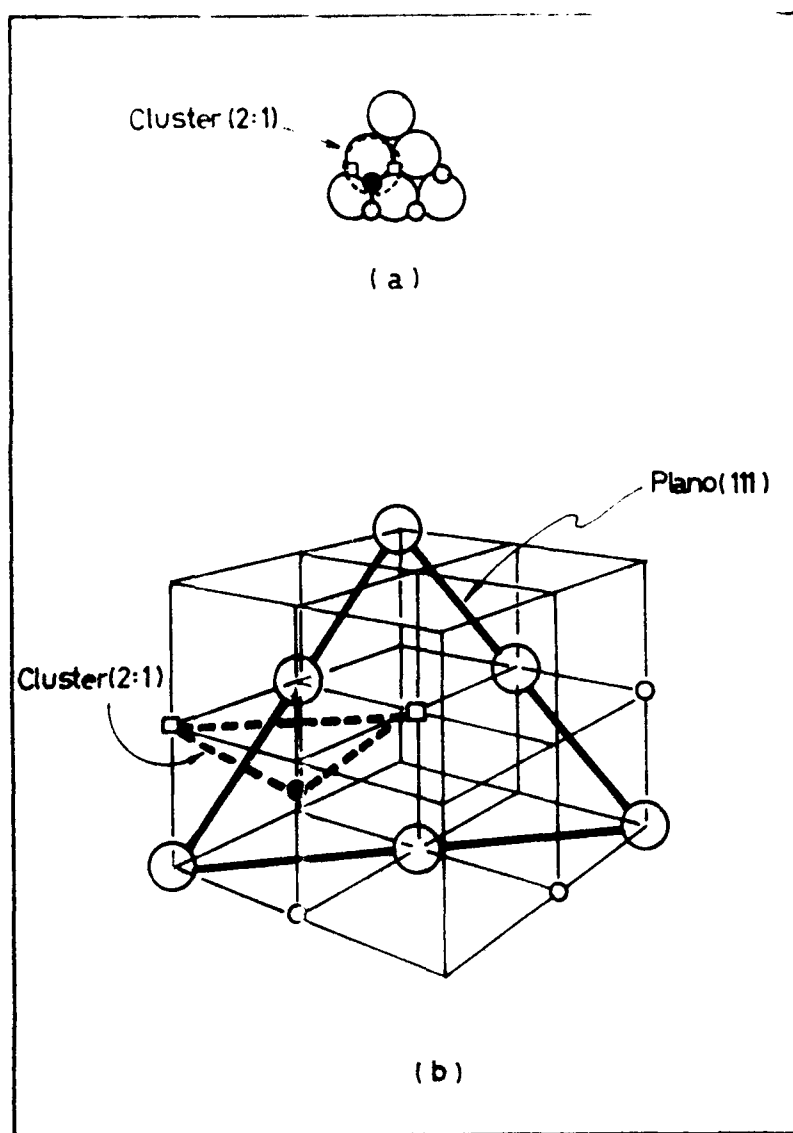


Fig. 11: Estructura de Defectos de la Fase Wüstita según lo propuesto originalmente por Roth (127). (a) Plano (111) de empaquetamiento compacto (b) Imagen en tres dimensiones. $\bigcirc$ O^{2-} ; $\small\bigcirc$ Fe^{2+} ; $\bullet$ Fe^{3+} ; $\square$ V''_{Fe}

En la Fig. 12 se muestran sólo "planos" (111) de empaquetamiento compacto wüstita y magnetita según la concepción de Roth (127).

Si el compuesto fuera estequiométrico, cada uno de los 32 sitios octaédricos designados como ① en la Fig. 12 (a) estaría ocupado por un catión Fe^{2+} . Por ser la wüstita no-estequiométrica, la repulsión coulombica entre cationes adyacentes ubicados en sitios octaédricos y tetrahédricos, disminuirá si las vacancias octaédricas están directamente asociadas con los cationes intersticiales Fe^{3+} (tetrahédricos) (127).

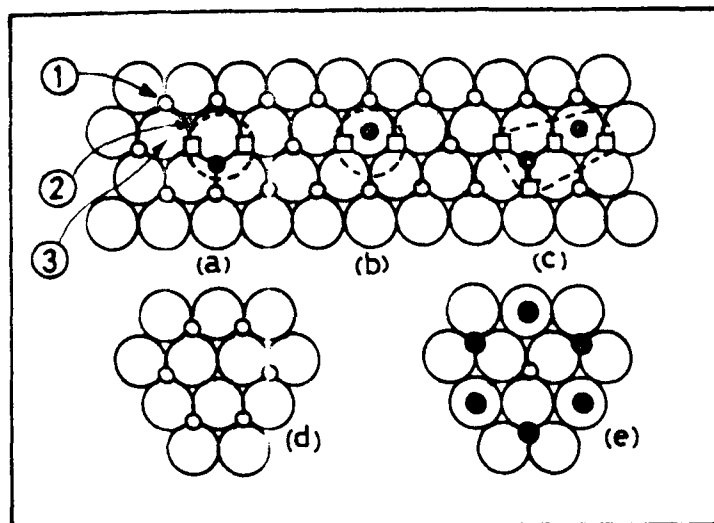


Fig. 12.(a), (b), (c) Estructura de Defectos de la Fase Wüstita según lo Propuesto Originalmente por Roth (127). (Se muestran monocapas de empaquetamiento compacto - planos (111) donde, ○ : aniones oxígeno en sitios octahédricos; ○ : cationes hierro en sitios octahédricos; ● : cationes hierro en sitios tetrahédricos; □ : vacancias octahédricas) (d) y (e) corresponden a la fase magnetita, Fe_3O_4 .

Las dos posibilidades de ubicación de cationes tetrahédricos están indicadas como ② y ③ en la Fig. 12 (a). Esto da origen a dos clusters equivalentes (Fig. 12 (a) y (b)) constituidos cada uno de ellos por dos vacancias V_{Fe}'' octahédricas y un catión intersticial tetrahédrico Fe^{3+} .

Las características del modelo de defectos propuesto por Roth (127), son los siguientes, (a) debido a la repulsión coulombica entre un catión en posición intersticial tetrahédrico y aquellos primeros vecinos octahédricos, el ión intersticial será probablemente desplazado a una posición intermedia entre dos sitios tetrahédricos (máxima distancia), (b) a fin de no violar neutralidad eléctrica las vacancias octahédricas poseerán carga (+1), (c) la repulsión coulombica entre cationes tetrahédricos y octahédricos pueden disminuirse aún más si una vacancia octahédrica es compartida por dos cationes intersticiales dando origen a un nuevo cluster mayor, como el indicado en la Fig. 12 (c). Este sería un paso previo a la formación de Fe_3O_4 , en la cual solamente 16 sitios octahédricos y 8 tetrahédricos están ocupados por cationes. La estructura de la magnetita, Fe_3O_4 , se obtiene superponiendo capas de átomos como las indicadas en la Fig. 12 (d) y (e) con empaquetamiento cúbico compacto (127). En la

Fig. 13 (a) se muestra el modelo de clusters (2:1) propuesto por Roth (127) y se indica un microdominio que prefigura la estructura tipo spinel correspondiente a la magnetita (b).

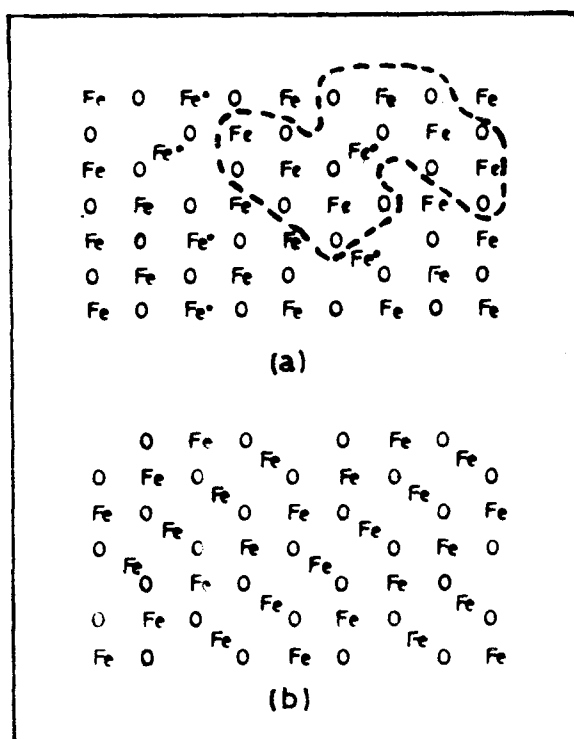


Fig.13: Estructura de Defectos de la Fase Wüstita Propuesta por Roth (127)
 (a) Clusters (2:1) y microdominios prefigurando la estructura tipo spinel correspondiente a magnetita, Fe_3O_4 (b).

Los estudios de Roth (127) que se acaban de describir fueron cuestionados posteriormente (55) debido a que sus muestras de wüstita habían sido templadas desde la temperatura de equilibrio, y determinada su estructura de defectos por rayos X a temperatura ambiente. La pregunta que surgió fue si realmente los clusters que él describía existían a alta temperatura. Koch (126) realizó mediciones de rayos X a alta temperatura (y también a temperatura ambiente sobre muestras templadas) y demostró (a) que las vacancias se agrupaban en torno a iones hierro (presumiblemente cationes Fe^{3+}) formando clusters, y (b) que las reflexiones de rayos X obtenidas, mostraban características de líneas de superred, lo cual indicaba sin lugar a dudas un cierto ordenamiento.

Paralelamente al desarrollo de los modelos de estructura de defectos de wüstita, como los que se están describiendo, Anderson (136, 137), citado por Libowitz (55), trabajó sobre una teoría de microdominios, la cual sostiene que los clusters de defectos cristalinos pueden ser considerados como microdominios con estructuras similares a la de las fases adyacentes al compuesto en estudio, y sería el ordenamiento o estado de agregación de estos microdominios distribuidos al azar lo que daría paso a la nueva fase, al cambiar la composición del compuesto considerado. Más aún, estos microdominios existirían también en composiciones estequiométricas; en ese caso la red del compuesto estequiométrico contendría microdominios correspondientes a los óxidos menores y mayores en contenido de oxígeno.

También Ariya y Morozova (138) trabajaron en este tema sobre la base de consideraciones termodinámicas y se refirieron a estos microdominios como "submicroheterogeneidad". Posteriormente Ariya y Popov (139) modificaron este concepto y se aproximaron a las ideas de Anderson (136, 137), ya citadas.

Tal lo destacado por Libowitz (55), el concepto de microdominios es por el momento sólo una hipótesis ya que su existencia ha sido deducida indirectamente. Hay autores (140) que opinan que la naturaleza de los microdominios puede ser similar a la estructura de "antifases" observada en ciertos compuestos intermetálicos como CuAu.

En virtud que los modelos sencillos de vacancias no asociadas y con distribución al azar no sirvieron para explicar, de acuerdo a los nuevos resultados experimentales (111, 133 - 135), el comportamiento de propiedades de la wüstita, y motivados por los resultados de difracción de neutrones obtenidos por Roth (127) y Koch y Cohen (132), Kofstad y Hed (141) y Libowitz (55) propusieron sendos modelos de clusters de defectos semejantes al ya propuesto anteriormente por Roth (127), es decir un ión hierro tetrahédrico y dos vacancias V_{Fe}'' octahédricas asociadas (clusters (2:1)), pero que presentaban la ventaja sobre aquel de poder ser chequeado con cantidades termodinámicas medidas experimentalmente.

En el caso de Kofstad y Hed (141) asumieron que los complejos podían ser neutros o cargados con carga (+1). Aplicando la Ley de Acción de Masas, condiciones de electroneutralidad y haciendo un análisis de ocupación de lugares en la red, llegaron a las expresiones dadas por Ecs. (23) y (24).

$$P_{O_2} = \left[\frac{K_1 (1 - 2y - \beta) (2 - y)}{y - \beta} \right]^{-2} \quad (23)$$

$$\beta = \frac{K_1 (1-y) + \left[K_i^2 (1-3y)^2 + 4 K_i y (1-2y) \right]^{\frac{1}{2}}}{2 (1-K_i)} \quad (24)$$

donde "y" indica la desviación a la estequiometría en $Fe_{1-y}O$, K_1 y K_i son las constantes de equilibrio asociadas con la formación e ionización del cluster de defectos, respectivamente.

Libowitz (55) hizo una observación al modelo propuesto por Kofstad y Hed (141) diciendo que en la derivación de las expresiones analíticas no era conveniente aplicar una Ley de Acción de Masas sencilla dada la alta concentración de defectos que tenía la wüstita.

En lugar de eso se proponía (55) un tratamiento termodinámico estadístico. Las primeras ecuaciones se obtuvieron para un modelo sencillo de vacancias libres, sin interacción entre ellas,

$$P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = C_{V_{Fe}}'' \cdot \frac{y^3}{(1-3y)^2} \quad (25)$$

donde $C_{V_{Fe}}''$ es una constante que se determina a partir de datos experimentales.

Considerando el mismo modelo anterior pero con interacción entre las vacancias, a la Ec (25) había que agregarle un término adicional de interacción (55, 142), transformándose en la Ec. (26)

$$P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = C_{V_{Fe}}'' \cdot \frac{y^3}{(1-3y)^2} \cdot \exp \left(\frac{1359.138}{T(K)} \cdot y (2-y) \right) \quad (26)$$

Finalmente adoptado el modelo de clusters propuesto por Roth (127), es decir dos vacancias octahédricas asociadas a un ión intersticial tetrahédrico, se llega a la Ec. (27)

$$P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = C_c \left[\frac{y^2 (1-2y) (1-y)^{-0.255}}{(1-3y)^2 (12-47y)^{0.745}} \right] \quad (27)$$

donde nuevamente C_c es una constante que se determina a partir de datos experimentales.

Tanto las Ecs. (23) y (24) propuestas por Kofstad y Hed (141) como las Ecs. (25) - (27) debidas a Libowitz (55) no ajustan bien los valores experimentales de actividad de oxígeno en función de la composición (38, 59, 60, 64) a $T \leq 1000^\circ\text{C}$, como se muestra, a modo de ejemplo, en la Fig. 14.

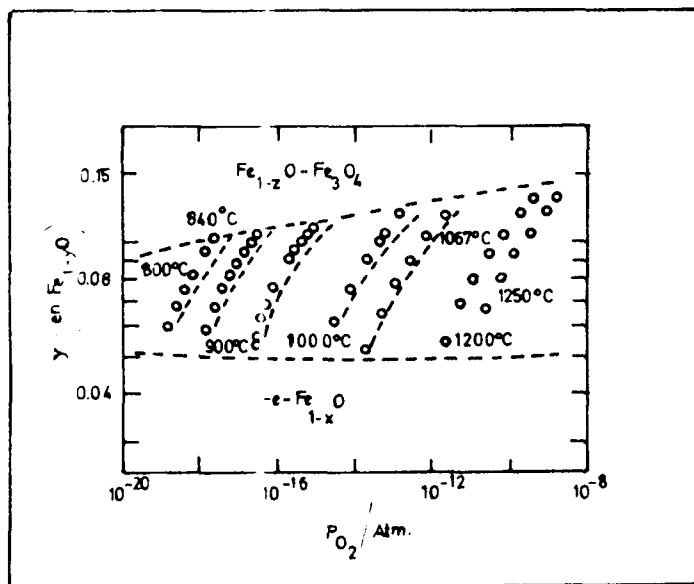


Fig. 14: Desviación de la Estequiometría Vs Presión Parcial de Oxígeno de Equilibrio, para Diferentes Temperaturas. $\circ$ Puntos experimentales. Ref. (38); --- modelo Propuesto por Kofstad y Hed (141) (clusters (2:1) con carga (+1))

Libowitz (55) atribuyó el desacuerdo a la existencia de "subfases" en el dominio de la fase wüstita, por debajo de 1000°C , de acuerdo al diagrama de fases propuesto por Vallet y Raccach (34) y según el cual había un determinado ordenamiento de los defectos a baja temperatura ($T < 1000^\circ\text{C}$) (143). Por su parte Kofstad y Hed (141) opinaron que la posible existencia de estas subfases implicaban cambios pequeños en las propiedades de la wüstita y no estaban contemplados en el modelo propuesto; como así tampoco

clusters mayores que los (2:1) mencionados que implicasen un mayor orden. Posteriormente se continuó con las investigaciones experimentales sobre la estructura de defectos de wüstita empleando diferentes técnicas. Tarte et.al. (146) interpretando patrones de absorción de infrarrojo (IR) se inclinaron en favor de la presencia de iones Fe^{3+} en sitios tetrahédricos (formación de clusters) y además de la existencia de otros cationes Fe^{3+} en lugares tetrahédricos próximos, prefigurando la formación de magnetita, Fe_3O_4 . En la Fig. 15 se muestran ambos casos. El cluster es del tipo (4:1), es decir 4 vacancias V_{Fe}'' octahédricas que comparten 1 Fe^{3+} intersticial tetrahédrico.

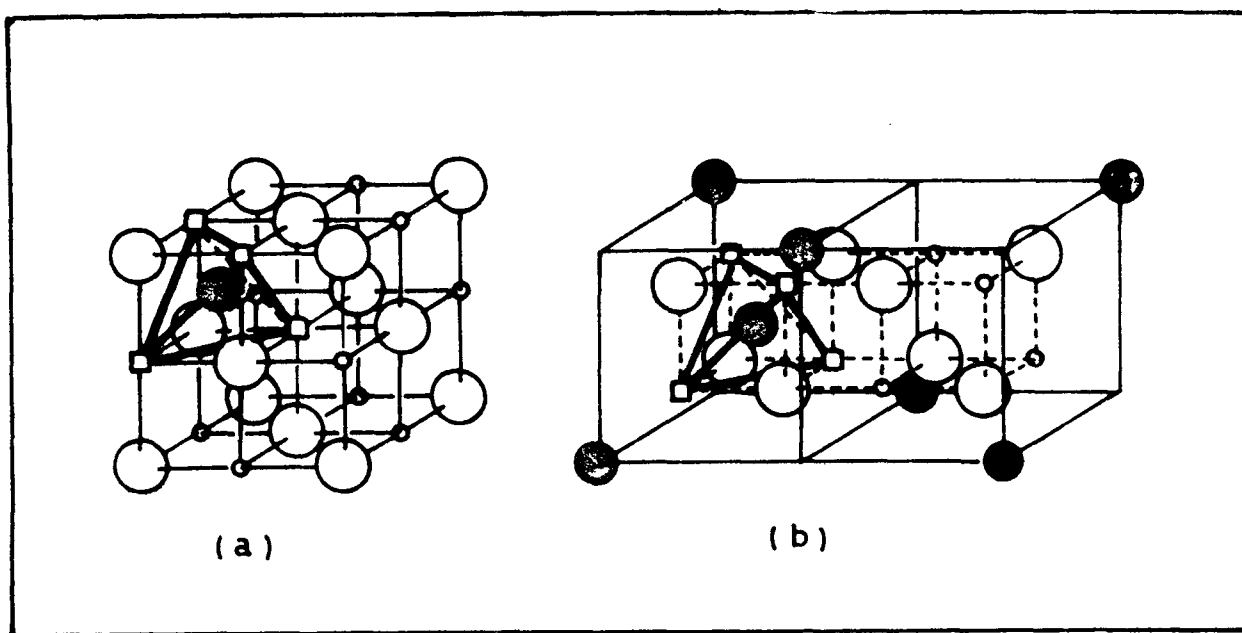


Fig. 15: Clusters (4:1) (a) wüstita, Fe_{1-y}O ; (b) magnetita, Fe_3O_4 , donde,
 $\bigcirc$: O^{2-} ; $\circ$: Fe^{2+} ; $\bullet$: Fe^{3+} ; $\square$: V_{Fe}''

Siguiendo un review elaborado por Gavarri et.al.(116) se destaca que han habido también numerosos trabajos experimentales que han estudiado clusters y super-redes en wüstita. Las principales técnicas empleadas han sido difracción, efecto Mössbauer y microscopía electrónica. Fundamentalmente se ha investigado (i) la existencia de orden de largo alcance de iones intersticiales y vacancias dando origen a super-redes (ii) orden de corto alcance, es decir diferentes tipos de clusters (m:n) dentro de una estructura matriz tipo NaCl.

Entre los trabajos que usaron difracción se pueden citar a Collonges (147) y Carel et.al. (117, 148); en estos estudios se mostró la existencia de super-redes tetragonales, en muestras templadas muy despacio desde alta temperatura.

Manenc (37) utilizando también la misma técnica experimental logró descubrir dos super-redes que podrían provenir de un ordenamiento de vacancias pero ser diferentes de magnetita. Una fue a partir de un templado desde 1050°C y la otra desde 900°C. Ambas estarían ubicadas en la zona de "subfases" según el diagrama de fases propuesto por Vallet y Raccach (34).

Koch y Cohen (132) desarrollaron un estudio difractométrico muy completo tanto desde el punto de vista experimental como de interpretación de los resultados. Utilizaron rayos X sobre monocristales de wüstita, en muestras templadas y en muestras mantenidas en equilibrio a alta temperatura. Las principales contribuciones de este trabajo han sido la descripción de un cluster (13:4) sobre la base de una estructura tipo NaCl, en la fase Fe_{1-y}O (Fig. 16) y el haber utilizado en forma conjunta orden de corto y largo alcance en la descripción de la estructura de wüstita.

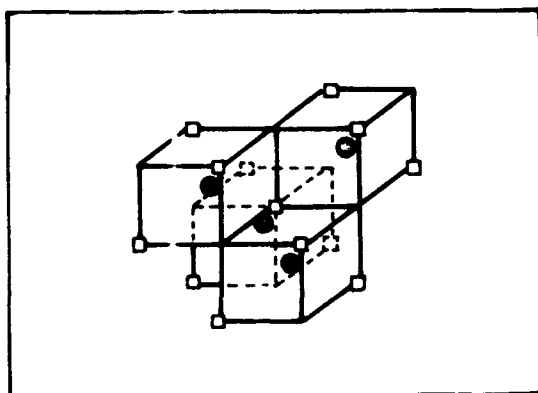


Fig. 16: Cluster (13:4) o Cluster Koch-Cohen en la estructura de defectos de wüstita. Ref. (132). ● : Fe^{3+} tetrahédricos; □ : $\text{V}_{\text{Fe}}^{\text{II}}$ octahédricas

Cheetham et.al. (42) aportaron considerable información sobre la formación de clusters de wüstita, midiendo la razón de vacancias a intersticiales a partir de sus estudios de difracción de neutrones. El valor hallado por ellos fue ~ 3 en la zona de alta concentración de vacancias, es decir un valor próximo al de 3.25 correspondiente a clusters Koch-Cohen. A temperaturas elevadas y baja concentración de defectos, la razón se eleva a ~ 4 , lo cual sugeriría, según los mismos autores (42), una disociación de clusters (13:4) en clusters menores (4:1) (Fig. 15 (a)).

Anderson y Sletnes (149,150) utilizando difracción de rayos x y de electrones sobre muestras de wüstita templadas desde 1000°C, identificaron microdominios ordenados de un tamaño de 10 á 20 Å, distribuidos al azar en la matriz del óxido, e identificaron clusters (10:3) y (13:4).

Utilizando la técnica de efecto Mössbauer sobre muestras de wüstita templadas desde alta temperatura, un conjunto de trabajos (151 - 156) han confirmado la evolución de la estructura del óxido en función de su composición y la existencia de un cierto orden en las vacancias dando así origen a los clusters. Greenwood y Howe (153 - 155) hicieron un análisis en función de composición de las muestras, temperatura de templado y velocidad de templado. El modelo de clusters (4:1) ajustó bien los datos experimentales (espectro) de muestras con composición O/Fe = 1.056. Al aumentar la desviación de la estequiometría, se incrementaría también el tamaño de los clusters, pasando a ser tipo (13:4)

Gavarri et.al. (116) analizando los principales estudios experimentales (146 - 156) llegaron a la conclusión que existen sólo dos tipos de clusters y ambos son derivados de un único cluster base que es el (4:1). Los dos tipos diferentes se muestran en la Fig. 17 y están formados por clusters (7:2), (10:3) y (16:5) (Tipo 1) y por clusters (7:2), (13:4) y (16:6) (Tipo 2).

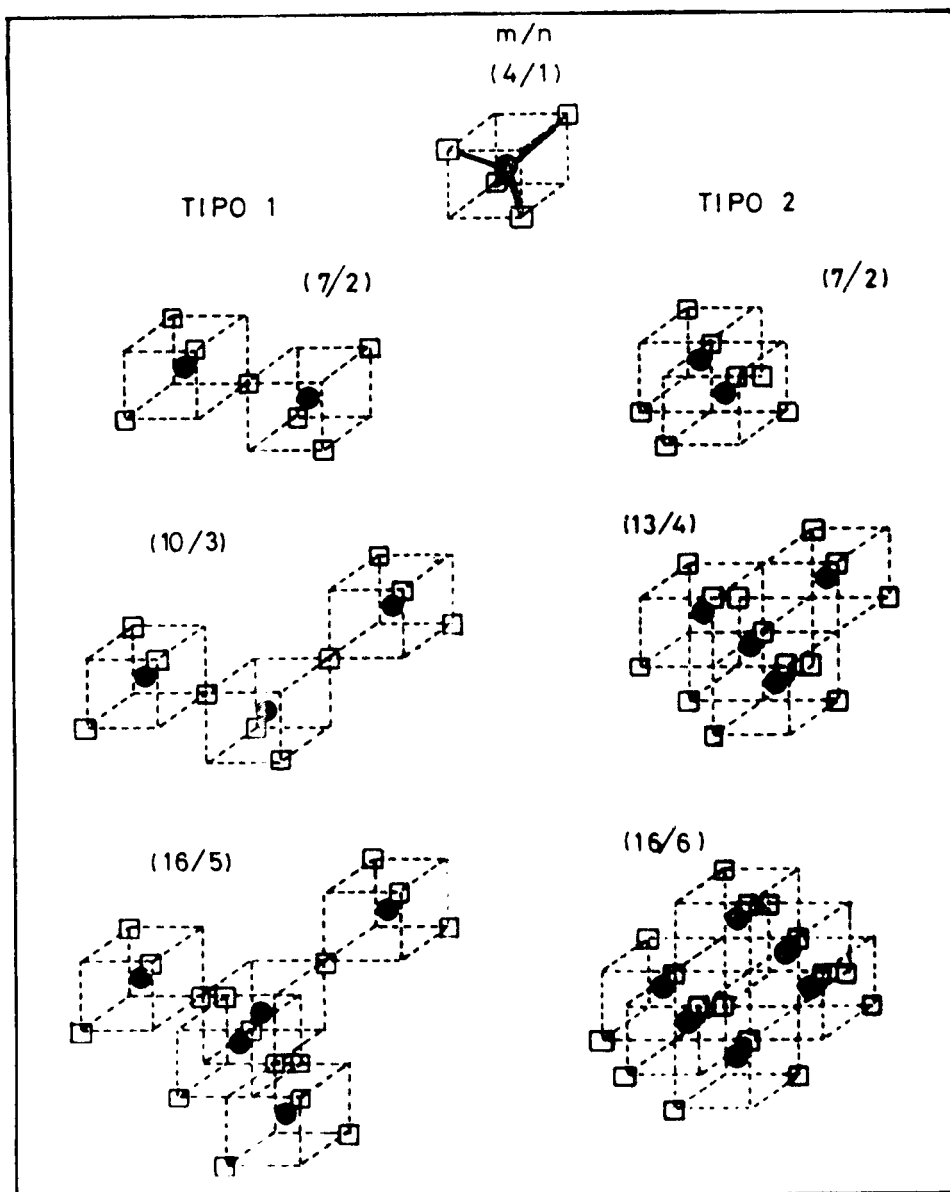


Fig. 17: Posibles Clusters Formados a Partir del Cluster Base (4:1)

Clusters del tipo 1 conducen a la estructura tipo spinel correspondiente a magnetita cuando se repiten ad infinitum en el espacio tridimensional. Además también se obtienen los tripletes $\text{Fe}^{3+} - \text{V}_{\text{Fe}}'' - \text{Fe}^{3+}$ ya mencionados (144) y que constituyen la base de los primeros modelos sencillos.

Los clusters del tipo 2, por el contrario, no conducen a la estructura spinel debido a que la distancia $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ en la red, es menor y además no se forman los tripletes lineales.

Catlow y Fender (157) realizaron un estudio teórico muy completo sobre la estructura de defectos de la wüstita a través de cálculos de energía asociadas a éstos, en la red cristalina. Su trabajo puede resumirse en la Tabla XI.

TABLA XI
Esquema de Clusters / Energías Asociadas a Defectos en
Wüstita según Ref. (157).

Cluster	Número Neto de Vacancias	Energía de Formación /eV	Energía de Unión por Vacancia /eV
1 V_{Fe}'' oct. +	1	-0.90	-0.90
2 Fe^{3+} oct.			
Cluster (4:1) (-1)	3	-5.94	-1.98
Cluster (4:1) (-2) (Fe^{2+} interst.)	3	-5.25	-1.75
Cluster (6:2)	4	-9.70	-2.42
Cluster (8:3) (+1)	5	-12.60	-2.52
Cluster (10:4)	6	-11.40	-1.90
Cluster (13:4) (-2)	9	-18.90	-2.10
Agregado Tipo Espinél (16:5) (-1)	11	-26.18	-2.38

Catlow y Fender (157) propusieron el esquema de clusters de defectos mostrado, en el que el primer tipo de complejos formados son clusters (4:1) a lo que sigue un estado de agregación a través de clusters que comparten aristas ("edge-sharing") dando origen así a clusters (6:2) y (8:3). Puede haber un segundo estado de agregación de defectos pero en este caso sólo es posible la formación de complejos mayores a través de asociaciones compartiendo vértices ("corner-sharing") como es el caso de clusters (16:5). Destacan también los autores (157) que a temperaturas elevadas, los términos de entropía configuracional harían menos favorables a estos clusters grandes, dado que, según se muestra en la Tabla XI, las energías de unión por vacancia de clusters (16:5) y de aquellos menores (6:2) y (8:3) son muy parecidas, luego se formarían estos últimos por "edge-sharing" y no los primeros.

Los resultados de difracción de electrones obtenidos por Iijima (158) corroboraron el esquema de clusters propuesto por Catlow y Fender (157).

En la Tabla XII se muestra una lista completa de los estudios sobre estructura de defectos realizados sobre la fase wüstita.

TABLA XII

Estudios sobre Estructura de Defectos en la Fase Wüstita.

Año	Método	Estructura de Defectos	Referencia
1925	Parámetro de red	V_{Fe}^{II} (oct) libres, distrib. al azar	(53)
1933	Parámetro de red y densidad	V_{Fe}^{II} (oct); Fe^{3+} (tetr) libres, distrib. al azar	(54)
1948		Fe^{3+} (oct) - V_{Fe}^{II} (oct) Fe^{3+} (oct) - V_{Fe}^{II} (oct) - Fe^{3+} (oct)	(144)
1954	Difracción de rayos X	Super-red tetragonal	(147)
1958		Microheterogeneidad	(138)
1960	Difracción de neutrones	Clusters (2:1)	(127)
1962		Microheterogeneidad	(139)
1963	Difracción de rayos X	Super-red tetragonal	(37)

TABLA XII(Cont.)

Año	Método	Estructura de Defectos	Referencia
1963/64	Evaluación de datos de literatura	Microdominios	(136,137)
1964	Difracción de rayos X	Super-red tetragonal	(148)
1965	Difracción de rayos X	Super-red tetragonal	(117)
1967	Difracción de rayos X	Clusters (13:4)	(126)
1968	Teórico (Termodinámico-estadístico)	Clusters (2:1)	(55)
1968	Teórico (Ley de Acción de Masas)	Clusters (2:1)	(141)
1969	Teórico (Ley de Acción de Masas)	V ^{II} _{Fe} (oct) libres, dist. al azar	(129)
1969	Difracción de rayos X	Clusters (13:4)	(132)
1969	Patrones de absorción I.R.	Clusters (4:1); formación de Fe ₃ O ₄	(146)
1971	Difracción de neutrones	Clusters (m:n) con m/n = 3 y 4	(42)
1972	Efecto Mössbauer	Clusters (4:1), Clusters (13:4)	(153-155)
1974	Difracción de electrones	Clusters (6:2); Clusters (8:3)	(158)
1975	Difracción de rayos X y difracción de neutrones	Microdominios;clusters (10:3); clusters (13:4)	(149)
1975	Teórico (Cálculo de energías asociadas a defectos)	Fe ³⁺ (oct)-V ^{II} _{Fe} (oct)-Fe ³⁺ (oct) clusters (4:1), clusters (6:2); clusters (8:3); clusters(10:4); clusters(13:4); clusters(16:5);(157)	
1976	Evaluación de datos de literatura	Clusters(7:2);clusters(10:3); clusters(16:5);clusters(13:4); clusters(16:6)	(116)
1977	Difracción de rayos X y difracción de electrones	Microdominios, clusters (10:3); clusters (13:4)	(150)
1977	Teórico (Cálculo de energías asociadas a defectos)	Clusters (4:1);clusters (6:2); clusters (16:5)	(159)
1981	Teórico (Ley de Acción de Masas)	Fe ³⁺ (oct)-V ^{II} _{Fe} (oct); Fe ³⁺ (oct)-V ^{II} _{Fe} (oct)-Fe ³⁺ (oct); clusters (4:1);clusters(6:2)	(145)

Tal lo expresado por la Tabla XII, existe un número considerable de trabajos sobre estructura de defectos de la fase wüstita, no obstante existen puntos que aún deben ser aclarados. Habiéndose realizado la mayoría (ver texto) de los trabajos experimentales a temperatura ambiente, con qué porcentaje de error es lícito asegurar que los grandes agregados de defectos existen a alta temperatura?; cómo se compatibilizan los modelos de vacancias V''_{Fe} libres (129) con los de los clusters (157) siendo que los primeros logran explicar ciertas propiedades físicas de la wüstita, mientras que la observación experimental se inclina por los últimos?; existe alguna relación entre tipo de agregado y número total de defectos presentes? (145); y por último, cual es la situación termodinámica de estos defectos, están ellos totalmente caracterizados o no? Para dar una respuesta a estas preguntas es necesario contar con buenos datos experimentales obtenidos a alta temperatura y el tratamiento termodinámico debe ser hecho con rigurosidad.

I - INTRODUCCION

B - REVIEW DE LA INFORMACION EXISTENTE

3. Uso de Celdas Galvánicas de Electrolitos Sólidos en el Estudio Termodinámico de Sistemas Oxidados.

En el estudio termodinámico de sistemas oxidados a altas temperaturas ($> 500^{\circ}\text{C}$ (160)) la variable de mayor interés es la energía libre (129). Esta cantidad termodinámica puede ser obtenida por tres caminos diferentes.

(a) Por determinación calorimétrica directa. A partir de las mediciones hechas con un calorímetro se puede obtener la entalpía, ΔH , para una reacción, y ya que las mediciones pueden, en principio, ser hechas a diferentes temperaturas, determinar así ΔC_p por medio de la Ec. (28),

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p \quad (28)$$

Inversamente, si lo que se mide en forma directa es ΔC_p para la reacción, la entalpía, ΔH , puede obtenerse por integración de la misma Ec. (28).

Sin embargo la situación es diferente para la entropía, ΔS , de una reacción. Esta cantidad termodinámica no puede obtenerse en forma directa a partir de mediciones térmicas. Por lo tanto para completar la información necesaria para conocer la energía libre de la reacción a partir de la Ec. (29),

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (29)$$

será necesario hacer uso del Teorema del Calor de Nernst (Nernst Heat Theorem) expresado por la Ec. (30),

$$\Delta S = 0 \quad \text{a} \quad T = 0 \text{ K} \quad (30)$$

que se interpreta diciendo que las entropías de las sustancias deben aproximarse al mismo valor en $T = 0 \text{ K}$. Esto no significa que para dos sustancias A y B, $(S_A)_0$ y $(S_B)_0$ sean iguales a cero sino que toman el mismo valor.

A los fines de cálculo cualquier estado de referencia es válido en tanto se especifique claramente cual es él. En el caso de ΔS para una reacción, arbitrariamente puede elegirse $(S_A)_0 = (S_B)_0 = 0$ como estado de referencia, y así podrán calcularse entropías "absolutas" de componentes, a cualquier temperatura, a partir de datos de capacidades caloríficas, utilizando la Ec. (31)

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + S_0 \quad (31)$$

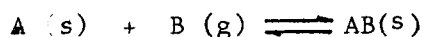
dado que $S_0 = 0$ por lo dicho antes (129).

Otra forma de atacar el problema y que conduce al mismo resultado es hacer uso de la Tercera Ley de la Termodinámica que de acuerdo al enunciado dado por Sommerfeld (1903) puede expresarse como "la entropía tiende a un valor constante S_0 al aproximarse la temperatura al cero absoluto, independientemente de la presión, estado de agregación etc."

(b) El segundo camino para obtener la cantidad ΔG es a través de la medición de la constante de equilibrio y de su variación con la temperatura, Ec. (32)

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (32)$$

Supóngase la reacción siguiente,



aquí la determinación puede hacerse en forma directa midiendo la presión del gas B o en forma indirecta a través de técnicas de equilibrio con mezclas gaseosas en las que el potencial químico de B, μ_B , sea conocido.

(c) El tercer método para el estudio termodinámico de sistemas oxidados a altas temperaturas, es a través de celdas galvánicas. Estas pueden ser de dos tipos diferentes según cuales sean los portadores de carga, pilas galvánicas cuyo electrolito sean sales fundidas (portadores A^{z+}), y pilas galvánicas con electrolitos sólidos (portadores O^{2-}).

Una celda galvánica de electrolito sólido puede pensarse, desde un punto de vista físico-químico, como una celda de concentración de oxígeno. Esta está esquematizada en la Fig. 18.

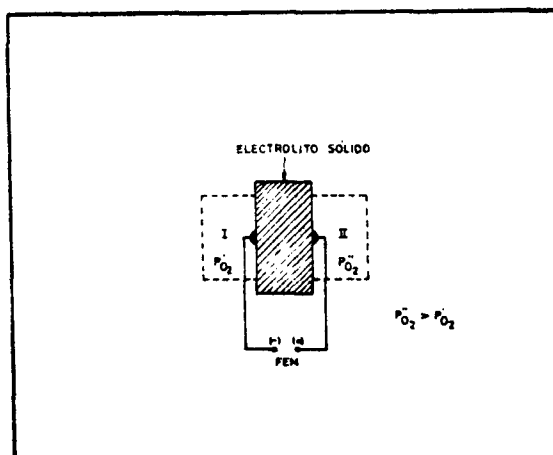


Fig. 18: Esquema de Celda Galvánica de Electrolito Sólido

Consiste en un electrolito sólido que separa dos compartimientos electroquímicos (I) y (II) con presiones parciales de oxígeno definidas $P_{O_2}^I$ y $P_{O_2}^{II}$, respectivamente. Existen dos electrodos metálicos (normalmente platino poroso) (161) que están en contacto con las interfases del electrolito.

Si se considera a la celda galvánica esquematizada en la Fig. 18 como un sistema termodinámico, pueden combinarse la Primera y Segunda Leyes de la Termodinámica y ser aplicadas a un proceso reversible. Esto queda expresado en la Ec. (33).

$$dG = V.dP - S.dT - dw \quad (33)$$

donde dw representa trabajo eléctrico.

El cambio de energía libre, dG , producido en el sistema por el paso de un Faraday (F) de cargas eléctricas a través de la celda, es igual al trabajo eléctrico reversible, $F.dE$, asumiendo que las propiedades intensivas temperatura, T , y presión total, P , se mantienen constantes. Por lo tanto, a partir de la Ec. (33) se obtienen las siguientes igualdades,

$$\begin{aligned} dG &= -dw = -F.dE \\ \text{ó} \quad \Delta G &= -E.F \end{aligned} \quad (34)$$

Es decir, ΔG en la Ec.(34) representa el cambio en energía libre que experimenta el sistema por el paso de F cargas eléctricas a potencial eléctrico E constante.

Si el proceso virtualmente reversible consiste sólo en el paso de O^{2-} a través del electrolito sólido, asumiendo que las propiedades intensivas T y P se mantienen constantes y que los electrodos metálicos están constituídos por el mismo metal, el potencial eléctrico E estará dado por la expresión que derivó Wagner (162) para el voltaje, a circuito abierto, generado a través del electrolito, por el paso de 4 Faradays ,

$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} t_{ion} \cdot d \ln P_{O_2} \quad (35)$$

donde P'_{O_2} y P''_{O_2} son las presiones parciales de oxígeno de equilibrio en ambas interfases del electrolito, R la constante de los gases y t_{ion} es el número de transporte iónico en el electrolito sólido. Éste está definido como la razón de la conductividad iónica a la conductividad total del electrolito.

Al trabajar con electrolitos sólidos a alta temperatura, existen ciertas limitaciones en la aplicación de la Ec.(35), que han sido analizadas en detalle por Ramanarayanan y Worrell (163).

Asumiendo que $t_{ion} \approx 1$ (≥ 0.99); es decir que la conductividad puede considerarse iónica pura, la integración de la Ec (35) conduce a la ecuación de cálculo siguiente,

$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left(\frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}}\right) \quad (36)$$

correspondiendo el polo (+) de la celda representada en la Fig.18, a la interfase del compartimiento electródico de mayor presión parcial de oxígeno. Si P''_{O_2} es conocida y tomada como referencia, P'_{O_2} puede ser calculada a partir del valor de fuerza electromotriz(FEM) E , medida, por medio de la Ec. (36).

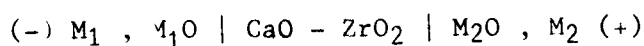
Si bien las celdas electroquímicas con electrolitos sólidos se han utilizado desde principios de siglo (164), es a partir de los trabajos de Kiukkola y Wagner en 1957 (74, 165) cuando la técnica comienza a ser reconocida como herramienta de suma utilidad en el estudio termodinámico de sistemas oxidados.

Supóngase, como lo hicieron Charette y Flengas (83), una reacción de intercambio espontánea del tipo,



donde M_1O y M_2O son las fases metálicas saturadas de los dos óxidos.

El cambio de energía libre asociado a esta reacción irreversible puede obtenerse directamente de la medida de la FEM de equilibrio de la siguiente celda galvánica de electrolito sólido,

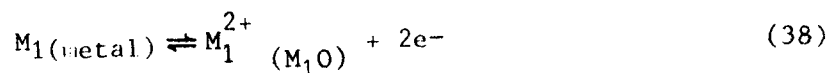


que utiliza óxido de circonio dopado con óxido de calcio, como electrolito sólido (CSZ).

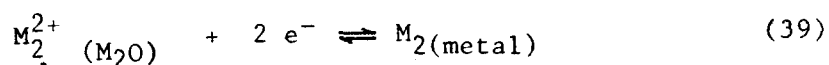
Para describir la reacción total de la celda pueden seguirse dos modelos, catiónico o aniónico. Por el paso de dos Faradays de electricidad, estos modelos predicen las siguientes operaciones de transferencia de carga,

(a) modelo catiónico.

en el electrodo (-), (oxidación),



en el electrodo (+) (reducción),



aniones oxígeno a través de la membrana $CaO - ZrO_2$,



Por lo tanto la reacción total de la celda está dada por la expresión siguiente,

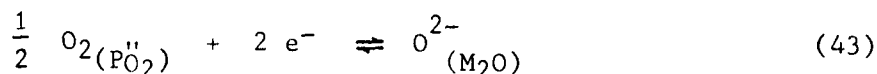


(b) modelo aniónico

en el electrodo (-) (oxidación),



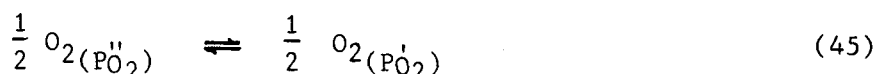
en el electrodo (-) (reducción),



aniones oxígeno a través de la membrana $CaO - ZrO_2$,



Por lo tanto, según este modelo aniónico, la reacción total de la celda está dada por la expresión siguiente,



donde P''_{O_2} y P'_{O_2} son las presiones parciales de oxígeno en equilibrio con las fases oxidadas M_2O y M_1O , respectivamente.

En el desarrollo anterior se ha asumido que el número de transporte, t_i , de aniones oxígeno a través del electrolito sólido, es la unidad, suposición que es correcta en la mayoría de los casos prácticos.

Se llega así a dos expresiones equivalentes para el potencial de celda, independientemente de cual sea el análisis que se haga. Para la reacción de celda dada por la Expres. (41), el potencial de la pila galvánica está dada por,

$$E_C = - \left[\frac{\Delta G^{\circ}_f, M_1O - \Delta G^{\circ}_f, M_2O}{2F} \right] \quad (46)$$

donde, $\Delta G^{\circ}_f, M_1O$ y $\Delta G^{\circ}_f, M_2O$ son las energías libres standard de formación de los óxidos M_1O y M_2O , respectivamente, a la temperatura de medición.

Para la reacción de celda dada por la Expres.(45), el potencial de la pila galvánica está dado por,

$$E_A = - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (47)$$

En este caso la pila se comporta como una celda de concentración de oxígeno, siendo equivalentes las Ecs. (36) y (47) (en este último caso el desarrollo se hizo considerando el paso de $2F$ en lugar de 4 como lo hizo Wagner (162)). La reacción neta de la celda, Ec (47), corresponde

a una transferencia de oxígeno desde el compartimiento electródico con mayor presión parcial de oxígeno, hacia el de menor presión parcial de oxígeno. Los electrodos metálicos se han considerado como totalmente inertes. Las Ecs. (46) y (47) son diferentes expresiones de un mismo potencial,

$$E = E_C = E_A \quad (48)$$

sólo cuando las presiones de oxígeno sobre los óxidos M_1O y M_2O correspondan a los valores de equilibrio, a la temperatura de medición. En este caso la Ec.(47) puede ser convertida en la Ec. (46) introduciendo la expresión de la energía libre standard de formación de óxidos (equivalente a la Ec. (31)),

$$\Delta G^\circ_{f,MO} = - RT \ln(P_{O_2})_{eq}^{\frac{1}{2}} \quad (49)$$

A través de este análisis queda después claro que, bajo condiciones de presiones parciales de oxígeno de equilibrio en ambos compartimientos electródicos, (a) las hemirreacciones pueden ser descritas tanto desde un punto de vista de un proceso catiónico como aniónico, (b) una celda de este tipo puede ser considerada tanto una celda o pila galvánica (modelo catiónico) como una celda de concentración de oxígeno (modelo aniónico).

Si el contenido de oxígeno de las atmósferas de los compartimientos electródicos no es el que corresponde al valor de equilibrio de las fases metal-óxido metálico presentes, el potencial de celda medido, no es necesariamente el potencial termodinámico del sistema, (83).

En cuanto a los electrolitos sólidos utilizados en estas celdas, aquellos con que se han obtenido mejores resultados han sido óxidos de elementos del grupo IVB, ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 y ThO_2 teniendo como aditivos óxidos alcalinos térreos, Sc_2O_3 , Y_2O_3 u óxidos de tierras raras. La razón por la cual estas membranas cerámicas se comportan como conductores iónicos puros ($\tau \sim 1.0$) es que al formarse las soluciones sólidas en los sistemas anteriores, la presencia de cationes di ó trivalentes en la subred de cationes da origen a la formación de vacancias aniónicas a fin de ser preservada la neutralidad eléctrica. Como resultado se incrementa la con-

ductividad de aniones O^{2-} en el electrolito, y éste llega a ser un conductor aniónico puro ($t_i \approx 0.99$) dentro de ciertos rangos de presión de oxígeno y temperatura (166). A pesar que entre las condiciones más importantes que un sistema oxidado debe cumplir para ser considerado un electrolito sólido están la permeabilidad, resistencia a choques térmicos y al ataque químico por parte de los materiales de electrodos, las propiedades definitorias son la conductividad iónica y el número de transporte (167, 168).

Los electrolitos sólidos han sido y son utilizados en la construcción de celdas galvánicas para diferentes finalidades, medición de propiedades termodinámicas y cinéticas de sistemas oxidados, sensores de oxígeno para mezcla de gases y metales líquidos y en celdas combustibles de alta temperatura.

En la Tabla XIII se muestra una lista completa por orden cronológico de los principales estudios termodinámicos de sistemas oxidados, que se han realizado utilizando celdas galvánicas de electrolitos sólidos, tomando como base el review de Etsell y Flengas de 1970 (168). En la misma se observa que sólo se han considerado trabajos que utilizaron como electrolito sólido base a los óxidos ZrO_2 , ThO_2 o ambos en algunos casos. Esto se debe a que son esos los electrolitos sólidos los que revisten mayor importancia.

TABLA XIII

Estudios Termodinámicos de Sistemas Oxidados Utilizando Celdas
Galvánicas de Electrolitos Sólidos

Año	Sistemas Estudiados	Electrolito Sólido Base	Referencia
1957	Cu_2O ; NiO ; CoO ; Fe_{1-z}O - Fe_3O_4	ZrO_2	(74)
1958	Cu_2O ; NiO , CoO , Fe_{1-y}O	ThO_2	(75)
1958	UO_{2+x}	ZrO_2	(204)
1960	$\text{WO}_{2.72}$	ZrO_2	(205)
1960	NiCr_2O_4 ; NiAl_2O_4 ; CoAl_2O_4 ; $\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_4$; Co_2TiO_4	ZrO_2	(206)
1960	$\text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+x}$	ZrO_2	(207)
1960	$\text{Co}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$; Fe_{1-z}O - Fe_3O_4	ZrO_2	(208)
1961	MnO - Mn_3O_4 ; Fe_3O_4 - Fe_2O_3	ZrO_2	(100)
1961	MgMoO_4 ; Fe_{1-z}O - Fe_3O_4	ZrO_2	(209)
1961	CaWO_4	ZrO_2 , ThO_2	(210)
1961	$\text{U}_y\text{Zr}_{1-y}\text{O}_{2+x}$	ZrO_2	(211)
1961	PbSiO_3 ; Pb_2SiO_4 ; $\text{Pb}_4\text{Si}_3\text{O}_{16}$	ZrO_2	(212)
1961	CeO_{2-x}	ThO_2	(213)
1961	Nb - NbO	ThO_2	(214)
1961	MgMoO_4	ThO_2	(209)
1962	W - WO_2 ; WO_2 - $\text{WO}_{2.72}$	ZrO_2	(205)
1962	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$; $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$	ZrO_2	(215)
1962	UO_{2+x}	ZrO_2	(112)
1962	UO_{2+x}	ZrO_2	(216-218)
1962	Cu_2O	ZrO_2	(219)
1962	Fe_{1-z}O - Fe_3O_4 ; NiO - Nb - NbO	ZrO_2 , ThO_2	(171)
1962	WO_2	ThO_2	(220)
1963	MoO_2 ; NiO	ZrO_2	(221)
1963	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$	ZrO_2	(222)
1963	$\text{Ni}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$	ZrO_2	(223)
1963	SrWO_4	ZrO_2 , ThO_2	(224)
1963	Fe_{1-y}O	ZrO_2	(225)

Cont. TABLA XIII

Año	Sistemas Estudiados	Electrolito Sólido Base	Referencia
1963	TiO _{2-x}	ZrO ₂	(226)
1963	Mg _y Fe _{3-y} O ₄ ; Fe _{1-x} O; Fe ₃ O ₄ - Fe ₂ O ₃ Fe _{1-z} O - Fe ₃ O ₄	ZrO ₂	(227)
1963	MgWO ₄	ThO ₂	(228)
1963	FeAl ₂ O ₄	ThO ₂	(229)
1964	Cu ₂ O; CuO; Fe _{1-x} O; Fe ₃ O ₄ ; PbO; PbO(liq.) SnO; PbO - SiO ₂	ZrO ₂	(230)
1964	NiO; Fe ₃ O ₄ ; MoO ₂ ; WO ₂	ZrO ₂	(232)
1964	NiO; Fe _{1-x} O; CoO; NiTiO ₃ ; FeTiO ₃ ; Fe ₂ TiO ₄ ; CoTiO ₃ ; Co ₂ TiO ₄ ; Ni ₂ SiO ₄ ; Fe ₂ SiO ₄	ZrO ₂	(233)
1964	PbO; Cu ₂ O	ZrO ₂	(234)
1964	(Fe,Ni)O; NiO; Fe _{1-z} O - Fe ₃ O ₄	ZrO ₂	(235)
1964	(Mn, Fe) ₃ O ₄ ; MnFe ₂ O ₄	ZrO ₂	(236)
1964	Fe _{1-y} O; Fe _{1-z} O - Fe ₃ O ₄	ZrO ₂	(28)
1964	PbO	ThO ₂	(234)
1964	CaTiO ₃	ThO ₂	(237)
1965	Cu ₂ O; NiO; PbO	ZrO ₂	(80)
1965	Cu ₂ O	ZrO ₂	(238)
1965	Cu ₂ O; NiO; Fe _{1-x} O; CoO; Cr ₂ O ₃ ; CuCr ₂ O ₄ ; NiCr ₂ O ₄ ; FeCr ₂ O ₄ ; CoCr ₂ O ₄ ; MgCr ₂ O ₄ ; NiAl ₂ O ₄ ; CoAl ₂ O ₄	ZrO ₂	(81)
1965	(Mn,Fe)O - (Mn,Fe) ₃ O ₄	ZrO ₂	(239)
1965	Mn _y Fe _{3-y} O _{4+x}	ZrO ₂	(240)
1965	Cu ₂ O	ZrO ₂	(241)
1965	Nb ₂ O ₄ - Nb ₂ O _{5-x} ; Nb ₂ O _{5-x}	ZrO ₂	(242)
1965	Fe _{1-x} O	ZrO ₂	(243)
1965	NbO-NbO ₂ ; Nb-NbO; NbO; NbO ₂ -Nb ₂ O _{5-x}	ThO ₂	(80)
1965	Nb-NbO	ThO ₂	(241)
1965	Nb-NbO; NbO	ThO ₂	(244)
1965	NiO; NiCr ₂ O ₄	ThO ₂	(245)
1965	SnO ₂	ThO ₂	(246)
1965	CoO; CoCr ₂ O ₄	ThO ₂	(247)
1965	MoO ₂	ThO ₂	(248)

Cont. TABLA XIII

Año	Sistemas estudiados	Electrolito Sólido Base	Referencia
1965	Cr_2O_3	ThO_2	(249)
1965	CoMoO_3 ; CoMoO_4	ThO_2	(250)
1965	FeCr_2O_4	ThO_2	(251)
1965	CoTiO_3	ThO_2	(252)
1965	$\text{U}_y\text{Pu}_{1-y}\text{O}_{2+x}$	ThO_2	(253)
1966	Cu_2O ; CuO ; Fe_{1-x}O ; Fe_3O_4 ; PbO ; $\text{PbO}(\text{liq})$; SnO ; PbO-SiO_2	ZrO_2	(231)
1966	Cu_2O ; Cu_2O (Liq.)	ZrO_2	(254)
1966	Cu_2O	ZrO_2	(255)
1966	$\text{Fe}_{1-2}\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4$	ZrO_2	(256)
1966	Cr_2O_3	ZrO_2	(257)
1966	$(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} - (\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$	ZrO_2	(258)
1966	$\text{Ni}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$; $\text{Co}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$; $\text{Mg}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$; $\text{Mg}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_{4-x}$	ZrO_2	(259)
1966	$\text{MnFe}_2\text{O}_{4+x}$	ZrO_2	(260)
1966	Cu_2O	ZrO_2	(261)
1966	Nb-NbO	ThO_2	(172)
1966	NbO-NbO_2 ; $\text{Ta-Ta}_2\text{O}_5$; Nb-NbO ; NbO ; $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$; Ta_2O_5 ; $\text{NbO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_{5-x}$	ThO_2	(172, 231)
1966	Nb-NbO	ThO_2	(244)
1966	PuO_{2-x}	ThO_2	(231, 262)
1966	$\text{Al-Al}_2\text{O}_3$; Al_2O_3	ThO_2	(263)
1966	Zr-ZrO_2	ThO_2	(264)
1966	CaWO_4 ; CaWO_6 ; LaWO_4 ; B_2WO_6	ThO_2	(265)
1966	NiAl_2O_4 ; CoAl_2O_4	ThO_2	(266)
1967	Cu_2O ; NiO	ZrO_2	(267)
1967	WO_2 ; $\text{WO}_{2.72}$; $\text{WO}_{2.90}$; Wf_3	ZrO_2	(268)
1967	CuO	ZrO_2	(269)
1967	$\text{MnO} - \text{Mn}_3\text{O}_4$; $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$ $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$; MnFe_2O_4	ZrO_2	(270)
1967	SiO_2 ; $\text{Mn} - \text{MnO}$	ZrO_2	(176)
1967	MnFe_2O_4 ; $\text{MnFe}_2\text{O}_{4+x}$	ZrO_2	(271)

Cont. TABLA XIII

Año	Sistemas Estudiados	Electrolito Sólido Base	Referencia
1967	$UO_{2+x}; Cu_2O$	ZrO_2	(272)
1967	$Ni_{1-x}O$	ZrO_2	(273)
1967	Fe_2O_{3-x}	ZrO_2	(274)
1967	$MgFe_2O_{4-x}$	ZrO_2	(275)
1967	$MgFe_{2-y}Cr_yO_{4\pm x}$	ZrO_2	(276,277)
1967	Cu_2O	ZrO_2	(278)
1967	$CeO_{2-x}; Ta-Ta_2O_5$	ThO_2	(272)
1967	$TiO_{2-x}; NbO_{2-x}; Ti_{0.5}Nb_{0.5}O_{2\pm x}$	ThO_2	(279)
1967	$US - UOS - UO_2$	ThO_2	(278)
1967	$Mn - MnO$	ThO_2	(280)
1967	$Mn - MnO; MnO$	ThO_2	(281)
1967	$Mn - MnO; MnO - (Fe, Mn)$	ThO_2	(176)
1967	WO_2	ThO_2	(282)
1967	$MgMoO_3; MgMoO_4$	ThO_2	(283)
1967	TiO_{2-x}	ThO_2	(284)
1968	$Cu_2O; Cu_2O (Liq.); CuO$	ZrO_2	(285)
1968	$Cu_2O; Cu_2O (Liq.)$	ZrO_2	(286)
1968	$Cu_2O; CuO; Fe_{1-z}O - Fe_3O_4; NiO; Fe_{1-y}O; Fe_3O_4 - Fe_2O_3; PbO; PbO (Liq.); MnO-Mn_3O_4; Mn_3O_4 - Mn_2O_3$	ZrO_2	(83)
1968	$SnO (Liq.); SnO - SiO_2$	ZrO_2	(287)
1968	In_2O_3	ZrO_2	(288)
1968	$(Mg, Ni)O$	ZrO_2	(289)
1968	$(PbO - SiO_2)$	ZrO_2	(290)
1968	$NiO - SiO_2$	ZrO_2	(291)
1968	$NiO - SiO_2; CoO - SiO_2$	ZrO_2	(292)
1968	$Fe_{1-y}O; Co_yFe_{3-y}O_{4-x}; Co_{1-x}O; Ni_{1-x}O$	ZrO_2	(61)
1968	$Fe_{1-y}O$	ZrO_2	(62)
1968	$Fe - O$	ZrO_2	(195)
1968	$Ta - Ta_2O_5; Nb - NbO; Ta_2O_5; NbO$	ThO_2	(293)
1968	$(Mn, Ni)O$	ThO_2	(294)

Cont. TABLA XIII

Año	Sistemas Estudiados	Electrolito Sólido Base	Referencia
1968	Ta ₂ O _{5-x}	ThO ₂	(295)
1968	TiO _{2-x} ; NbO _{2-x} ; Ti _{0.5} Nb _{0.5} O _{2±x}	ThO ₂	(296)
1969	Cu ₂ O	ZrO ₂	(297)
1969	Fe _{1-x} O; Fe _{1-z} O - Fe ₃ O ₄	ZrO ₂	(63, 64)
1969	Fe _{1-z} O - Fe ₃ O ₄	ZrO ₂	(298)
1969	ZnO	ZrO ₂	(299)
1969	FeCr ₂ O ₄	ZrO ₂	(300)
1969	Ni _{1-x} O; LiFe ₅ O _{8-x}	ZrO ₂	(301)
1969	Fe _{1-y} O; Fe _{1-z} O - Fe ₃ O ₄	ZrO ₂	(40)
1969	NiO; Cu ₂ O; CoO; Fe _{1-z} O - Fe ₃ O ₄ ; Fe ₃ O ₄ - Fe ₂ O ₃ ; Fe _{1-x} O	ZrO ₂	(86)
1969	Cu ₂ O; Fe _{1-x} O; Fe _{1-z} O - Fe ₃ O ₄	ThO ₂	(86)
1969	Ta - Ta ₂ O ₅	ThO ₂	(302)
1969	RuO ₂	ZrO ₂	(200)
1969	Rh ₂ O ₃	ZrO ₂	(201)
1970	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	(169)
1970	NiO; UO _{2+x}	ZrO ₂	(183)
1970	PdO	ZrO ₂	(202)
1973	U ₄ O ₉ - U ₃ O _{8-y}	ZrO ₂	(175)
1973	MoO ₂ ; WO ₂ ; In ₂ O ₃ ; Ga ₂ O ₃	ZrO ₂	(188)
1973	Fe - Al ₂ O ₃ - FeO. Al ₂ O ₃	ZrO ₂ -ThO ₂	(194)
1974	Cr ₂ O ₃	ThO ₂	(170)
1974	UO _{2+x} ; UO _{2+x} - U ₄ O _{9-y} ; U ₄ O ₉ - U ₃ O _{8-z}	ZrO ₂	(191)
1975	TiO _x ; Cr ₂ O ₃ ; Ta ₂ O ₅ ; MnO	ThO ₂	(173)
1975	Fe - FeCr ₂ O ₄ - Cr ₂ O ₃ ; Fe-FeV ₂ O ₄ - V ₂ O ₃	ZrO ₂	(179)
1975	Fe - FeCr ₂ O ₄ - Cr ₂ O ₃ ; Fe - FeV ₂ O ₄ - V ₂ O ₃	ZrO ₂ -ThO ₂	(179)
1975	Zn ₂ TiO ₄ ; ZnTiO ₃	ZrO ₂ -ThO ₂	(193)
1976	(U,Pu)O ₂	ZrO ₂ -ThO ₂	(174)
1976	Na-Na ₃ UO ₄ - UO ₂ ; K-KUO ₂ - UO ₂ ; KUO ₃ ; NaK-UO _{2+x} ; Cs-Cs ₂ UO ₄ -U ₂ ; Cs ₂ UO ₄	ThO ₂	(187)
1976	CuGaO ₂ ; CuGa ₂ O ₄ ; Ga ₂ O ₃	ZrO ₂	(199)
1977	Co-CoO; CoO-Co ₃ O ₄	ZrO ₂	(177)

Cont. TABLA XIII

Año	Sistemas Estudiados	Electrolito Sólido Base	Referencia
1977	CeO_{2-x}	ThO_2	(178)
1977	$(\text{U}_{0.80} \text{Pu}_{0.20}) \text{O}_{2\pm x}$	ZrO_2	(178)
1977	$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$	ZrO_2	(180)
1977	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	ZrO_2	(189)
1977	NiAl_2O_4 ; $\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$	ZrO_2	(197)
1977	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$; $\text{Cu-CuFeO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4$; CuFeO_2 ; CuFe_2O_4	ZrO_2	(198)
1978	FeMoO_3	ZrO_2	(190)
1979	CoGa_2O_4 ; NiGa_2O_4	ZrO_2	(181)
1979	Sb_2O_3 ; Bi_2O_3	ZrO_2	(183)
1979	$\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25} \text{O}_{2\pm x}$	ThO_2	(185)
1979	NiO ; Cu_2O ; CoO	ZrO_2	(186)
1979	$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$	ZrO_2	(192)
1979	Sb_2O_3 ; GeO_2 ; In_2O_3	ZrO_2	(196)
1981	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	ZrO_2	(182)

La sola observación de la Tabla XIII pone de manifiesto la importancia de esta técnica en el estudio termodinámico de sistemas oxidados. Su rápida difusión a partir de los trabajos de Kiukkola y Wagner (74, 165), quienes mostraron la potencialidad del método, se debió principalmente a los siguientes factores, (a) confiabilidad ofrecida por la información termodinámica obtenida, (b) sencillez de operación de los sistemas experimentales, (c) precisión de datos experimentales y rapidez en su obtención, (d) versatilidad para el estudio de sistemas gaseosos (sensor y/o bomba de oxígeno), líquidos (oxígeno disuelto) y sólidos (sistemas oxidados en general).

A pesar de existir dos óxidos que se prefieren, por sus características, como los mejores electrolitos sólidos, ZrO_2 y ThO_2 , existen en la actualidad numerosas investigaciones tendientes a incrementar el número de éstos.

Varios de los trabajos están orientados a descubrir electrolitos sólidos que presenten un número de transporte iónico ~ 1 a temperaturas cercanas a la ambiente (25°C). Esto daría la posibilidad de utilizar con éxito a estas membranas en la construcción de pH-metros.

I - INTRODUCCION

C - OBJETIVOS

De la información recopilada en el review anterior se destacan algunos puntos de interés.

A la importancia tecnológica que presenta el sistema Fe-O se suma lo que emerge desde un punto de vista básico como es el conocer en detalle la termodinámica y estructura de defectos de la fase wüstita, Fe_{1-y}O . El estudio de esta fase presenta ventajas como las siguientes: amplio rango de no-estequiometría, abundante información termodinámica y cristalográfica, posibilidad de ser estudiada por medio de técnicas experimentales tan precisas como son las celdas galvánicas de electrolitos sólidos y la termogravimetría. Los modelos teóricos que proponen una estructura de defectos de este óxido deben así ser capaces de relacionar las informaciones termodinámicas y estructurales existentes. Dado que la wüstita presenta características semejantes a otros óxidos de metales de transición tales como NiO; CoO y MnO, dichos modelos pueden, en principio ser aplicados a estos óxidos, extendiéndose así el rango de aplicación de un estudio como el propuesto.

Se ha destacado oportunamente que en la literatura existe discrepancia entre los autores en cuanto al rango de existencia de esta fase Fe_{1-y}O , sobretodo en el límite rico en oxígeno por debajo de 1000°C , como así también en el valor de ciertas cantidades termodinámicas, por ejemplo la dependencia de la presión parcial de oxígeno de equilibrio con la temperatura por debajo de 900°C .

El tema de las "subfases" en el dominio de la fase wüstita está en discusión desde la década del 60 y aún no ha sido resuelta satisfactoriamente por no contarse con datos experimentales suficientemente confiables. Este tema es de capital importancia tanto desde el punto de vista básico como tecnológico, debido al role que juega el diagrama de fases en el comportamiento de las propiedades de los materiales.

En cuanto a la estructura de defectos de este óxido hay preguntas que surgen naturalmente al hacer un estudio de este tipo y que no son de sencilla respuesta, por ejemplo como se compatibilizan los modelos clásicos de vacancias V''_{Fe} libres con los de clusters, siendo que los primeros logran explicar ciertas propiedades físicas (densidad y conductividad eléctrica) y estructurales (parámetro de red) de la wüstita, mientras que la observación experimental cristalográfica evidencia la existencia de los últimos?; además, existe alguna relación entre el tipo agregado y el número total de defectos presentes (o lo que es lo mismo composición total) o es independiente totalmente?. Responder este tipo de preguntas exige no sólo contar con información experimental altamente confiable, sino también el desarrollo de un modelo teórico que relacione la termodinámica con la estructura de defectos del sistema.

Por lo expresado anteriormente, los objetivos de este trabajo son :

- Delimitar con precisión el rango de existencia de esta fase entre 600°C y 1050°C.
 - Obtener valores para todas las cantidades termodinámicas parciales molares e integrales molares de formación de la fase wüstita.
 - Discutir el tema de las "subfases" teniendo en cuenta información existente en la literatura y resultados propios.
 - Dar una respuesta satisfactoria a las preguntas surgidas a partir del estudio de la estructura de defectos de esta fase en relación con evidencias experimentales y modelos teóricos simples y complejos.
 - Realizar un análisis detallado de los defectos existentes en este óxido, que aporte información sobre la estructura de defectos de la wüstita y permita el ajuste de datos termodinámicos experimentales.
-

C A P I T U L O I I

D E S C R I P C I O N D E L M E T O D O E X P E R I M E N T A L

A. Preparación de Muestras

1. Electrodo de Referencia
2. Electrodo de Estudio

B. Electrolitos Sólidos

C. Descripción de las Celdas Utilizadas

D. Operación de las Celdas

1. Criterio de Equilibrio
2. Mediciones

E. Atmósfera Gaseosa

F. Control de Temperatura

II - DESCRIPCION DEL METODO EXPERIMENTAL

A - PREPARACION DE MUESTRAS

1. Electrodo de Referencia

Tal como fue discutido anteriormente en el punto I.B.3, en la construcción y uso de celdas galvánicas de electrolitos sólidos es necesario contar con dos electrodos , que pueden ser denominados como "referencia" y "sistema a estudiar". Una vez determinado el segundo, es de capital importancia la elección del primero; esto es debido fundamentalmente a razones experimentales y de cálculo. Si la presión parcial de oxígeno, P_{O_2} , equilibrio en el electrodo a estudiar es menor en más de cinco órdenes de magnitud que la correspondiente al electrodo de referencia, a la temperatura de medición, el ajuste de la P_{O_2} de la atmósfera gaseosa a fin de evitar oxidación en el electrodo bajo estudio, podrá producir una reducción en el electrodo de referencia, en celdas con un único compartimiento común, a ambos electrodos. Esta reducción puede perturbar el equilibrio metal-óxido metálico en la interfase electrodo-electrolito sólido (303). No obstante este problema puede ser corregido si se preparan cuidadosamente las superficies de las pastillas a ponerse en contacto. Una técnica comunmente seguida al utilizar este tipo de diseño y que da resultados muy satisfactorios es la de colocar una fuente luminosa intensa por detrás de la celda una vez armada. El no ver luz en las interfases electrodo-electrolito sólido asegura, en la mayoría de los casos, un contacto íntimo entre las pastillas lo que reduce considerablemente los peligros de reducción u oxidación de las muestras.

Existe además otra razón experimental que es necesario tener en cuenta al elegir el par "referencia - sistema a estudiar". Si la diferencia de presiones parciales de oxígeno de equilibrio a ambos lados de la membrana cerámica es muy grande (más de 6 órdenes de magnitud a la temperatura de medición) puede producirse una difusión de oxígeno gaseoso a través

del electrolito sólido desde el electrodo con mayor presión parcial de oxígeno hacia el de menor. Este error puede evitarse si se utiliza un electrodo al cual se le haya disminuído considerablemente la porosidad por sinterizado en atmósfera oxidante (304).

El hecho de existir infiltración de oxígeno en la interfase del electrodo sólido con el electrodo en estudio hace que la fuerza electromotriz (FEM) medida sea menor que el verdadero valor de equilibrio, con el consecuente error de medición. Una manera de averiguar si esto está ocurriendo es variar el flujo de la atmósfera gaseosa común a ambos electrodos y observar si tiene alguna influencia sobre el valor de la FEM leída (303).

Por razones que se expondrán a continuación, en este trabajo se ha elegido el sistema Ni-NiO como referencia. En la Tabla XIV se presentan valores aproximados de las presiones parciales de oxígeno de equilibrio de los sistemas Ni-NiO; Fe-wüstita y wüstita-magnetita a 600°C y 1000°C.

TABLA XIV

Presiones Parciales de Oxígeno de Equilibrio de los Sistemas Ni-NiO, Fe-Wüstita y Wüstita-Magnetita. Valores Aproximados. Ref.(129)

Temp.	Sistema		
	Ni-NiO	Fe-Wüstita	Wüstita-Magnetita
600°C	$\sim 10^{-20}$ Atm.	$\sim 10^{-25}$ Atm.	$\sim 10^{-25}$ Atm.
1000°C	$\sim 10^{-10}$ Atm.	$\sim 10^{-15}$ Atm.	$\sim 10^{-13}$ Atm.

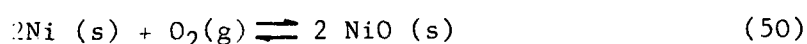
A partir de los valores tabulados se observa que en el estudio de la fase wüstita, desde su equilibrio con Fe (límite de menor contenido de oxígeno) hasta su equilibrio con magnetita (límite de mayor contenido de oxígeno), no se presentan los problemas antes mencionados, entre 600°C y 1000°C, si se elige al sistema Ni-NiO como referencia en una celda galvánica de compartimiento único, dado que en los casos más desfavorables la diferencia de las presiones parciales de oxígeno de equilibrio llega a ser aproximadamente cinco órdenes de magnitud, pero no más que eso.

El sistema Ni-NiO ha sido utilizado con éxito como electrodo de referencia en numerosos estudios termodinámicos de sistemas oxidados cuyas presiones parciales de oxígeno de equilibrio a 1000°C eran mayores de 10^{-15} atmósferas (74, 80, 83, 221, 303, 305).

Además de las razones ya comentadas, el sistema Ni-NiO ha sido elegido como referencia en este trabajo dado que el NiO saturado con Ni es conocido como un sistema estequiométrico (306) y el Ni metálico disuelve muy poco oxígeno hasta los 1438°C (31). Estos factores hacen que el Ni-NiO sea un sistema de referencia ideal (83).

Existe muy buen acuerdo entre los valores de energía libre de formación del NiO publicados en la literatura y que han sido calculados a partir de datos termoquímicos (83, 305, 307-311). Ellos presentan una dispersión de ± 200 á ± 500 cal a 1000°C.

La reacción de formación del NiO es expresada por la Expres. (50)



En la Tabla XV se presentan valores de energía libre de formación de NiO a partir de sus elementos en estados standard, de acuerdo a la Expres. (50), según Ref. (74, 83, 186, 191, 217, 267, 303, 312, 313).

TABLA XV

Valores de Energía Libre de Formación de NiO

$-\Delta G_f(\text{NiO})/\text{KJ.mol}^{-1}$

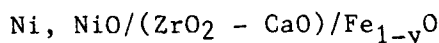
Ref. Temp. °C	(74)	(83)	(186)	(191)	(217)	(267)	(303)	(312)	(313)
560		326.18			329.41		326.43	325.77	
600		319.41			322.46		319.78	318.95	
650		310.91		311.29	313.76	311.29	311.46	310.45	
700		302.42		302.75	305.09	302.75	303.13	301.96	
750	294.55	293.93		294.26	296.39	294.26	294.80	293.46	
800	286.44	285.43		285.77	287.73	285.73	286.48	284.97	285.77
850	278.57	276.94		277.23	279.03	277.23	278.15	276.48	277.15
900	269.03	268.44	268.78	268.74	270.37	268.69	269.83	267.98	268.53
950	260.99	259.95	260.41	260.24	261.67	260.16	261.50	259.49	259.95
1000	252.29	251.46	253.05	251.71	253.01	251.67	253.21	250.99	251.33
1050	243.68	243.01	243.72	243.22	244.30	243.13	244.89	242.50	242.77
1100	235.22	234.51	235.35	234.72	235.64	234.64	236.56	234.01	234.03

Analizando los 88 puntos anteriores por el método de cuadrados mínimos se obtiene la siguiente expresión de la energía libre de formación de NiO en función de la temperatura,

$$\Delta G_f(\text{NiO}) = 0.16941 \cdot T(\text{K}) - 468.3687/(\text{KJ.mol}^{-1}) \quad (51)$$

La Ec. (51) es la que se ha considerado en los cálculos termodinámicos de este trabajo. En ellos se han utilizado los valores experimentales de FEM y la Ec. (52), obtenida ésta a partir de la Ec. (46) para el paso de 4 Faradios de cargas eléctricas a través de la celda,

Celda:



Ecuación de cálculo:

$$\Delta \bar{G}_{\text{O}_2} = 4FE + \Delta G_f(\text{NiO}) \quad (52)$$

En la preparación del electrodo de referencia se utilizó material de alta pureza. Como Ni se usó "INCO Nickel" (99.90/w⁺) y como NiO, "Fisher Certified, green powder"(99.990/w).

Ambos polvos se secaron en estufa a 120°C durante tres horas en forma separada y en navetas de alúmina, Al₂O₃, de alta pureza (Zircoa Products, Ohio, USA). Luego se mezclaron cantidades equimolares de Ni y NiO utilizando para ello un mezclador tipo Y. Dada la granulometría de los polvos, 2000 vueltas, aproximadamente, en dicho mezclador aseguraron una mezcla homogénea a material de electrodo.

El polvo Ni-NiO así obtenido fue prensado en matriz de acero indeformable templado construida especialmente, a una presión máxima de 4 tons, cm⁻² durante 1 minuto. Se obtuvieron pastillas "verdes" (i.e. sin sinterizado) de 10 mm de diámetro, 3 mm de espesor y 1 gr de peso cada una. Una vez comprobada la homogeneidad del Ni y NiO de estos pellets, se decidió no sinterizarlos sino armar las celdas con estas pastillas "verdes" a fin de lograr un contacto más íntimo en la interfase electrolito sólido-electrodo de referencia. Dado que las celdas utilizadas en la obtención de datos termodinámicos fueron del tipo de comportamiento único u "open" (314), es decir ambos electrodos expuestos a una misma atmósfera gaseosa, un buen contacto en la interfase electrolito-electrodo permitió eliminar el problema de infiltración de oxígeno antes comentado.

Esta forma de fabricar y utilizar los electrodos de referencia, es totalmente original (47) y sólo puede adoptarse si se cuenta con una técnica muy depurada de preparación como la aquí expuesta. En la Fig. 19 se muestra una fotografía de matriz empleada en la fabricación de las pastillas Ni-NiO, junto a los tres elementos constituyentes de una celda. En este caso el electrolito sólido tiene geometría de crisol y ya tiene la referencia en su interior (polvo Ni-NiO compactado). De los dos pellets restantes, el más oscuro es el de wüstita (no sinterizado) y ha sido construido en una matriz semejante a la que aquí se muestra. El pellet restante es el de Ni-NiO, este sí está sinterizado y en él pueden distinguirse dos zonas de diferente coloración; la central, más clara corresponde a la zona de contacto electrolito-electrodo, y la periferia más oscura debido a una reducción intencional producido por la atmósfera, tal como se comentó anteriormente.

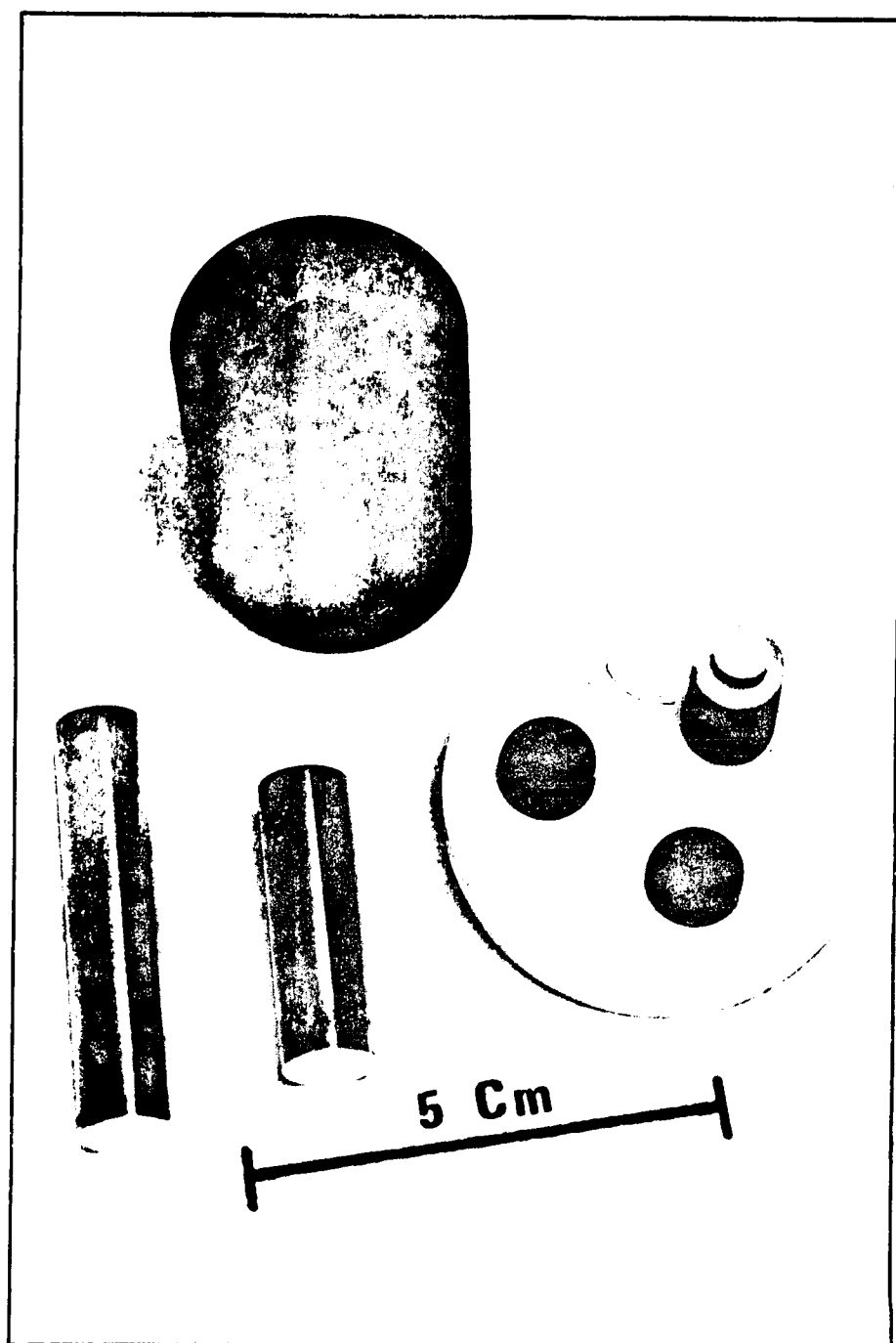
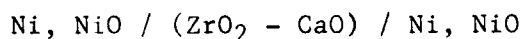


Fig. 19: Matriz de Preparación de Electrodo de Referencia, Crisol de Electrodo Sólido y Pellets de Fe_{1-y}O y Ni-NiO

Dada la importancia del electrodo de referencia en la obtención de datos termodinámicos por esta técnica, se examinó la superficie de las pastillas con microscopio óptico y se evaluó periódicamente al sistema Ni-NiO, a través de la siguiente pila simétrica ,



Se hicieron corridas entre 550°C y 1100°C variando el flujo de argón purificado, gas que se utilizó como atmósfera inerte en todos los experimentos. La máxima desviación del cero observada fue de ± 0.2 mV.

En el rango de temperaturas indicado no hubo ataque del electrolito sólido por parte del Ni-NiO, tal lo revelado por los análisis de rayos x realizados sobre pastillas de CSZ ("Calcium Stabilized Zirconia") utilizadas en varios experimentos como el descrito antes.

La coexistencia de las fases Ni y NiO, necesaria para poder asegurar un potencial de oxígeno de equilibrio, se comprobó a través de análisis químicos y de rayos x de pastillas ya utilizadas (sinterizadas).

11 - DESCRIPCION DEL METODO EXPERIMENTAL

A - PREPARACION DE MUESTRAS

2. Electrodo de Estudio.

Dado que el sistema investigado en este trabajo ha sido la fase wüstita dentro de los óxidos de hierro, como electrodo de estudio se prepararon tres tipos diferentes de muestras de acuerdo a su estequiometría.

- (a) Muestras correspondientes a la zona bifásica $\text{Fe-Fe}_{1-x}\text{O}$.
- (b) Muestras correspondientes a la zona monofásica Fe_{1-y}O .
- (c) Muestras correspondientes a la zona bifásica $\text{Fe}_{1-z}\text{O-Fe}_3\text{O}_4$.

La técnica de preparación y tratamiento de las muestras fue el mismo en los tres casos.

Las diferentes estequiometrías se lograron partiendo de hierro y hematita en polvo, mezclados en distintas proporciones. Al igual que en el caso del electrodo de referencia, se emplearon aquí materiales de alta pureza. Como Fe se usó "Fisher Certified electrolytic powder" (99.99%/w) y como Fe_2O_3 , "Fisher Certified, anhydrous powder" (99.999%/w).

La preparación fue ligeramente diferente al caso anterior. Una vez que los polvos de Fe y Fe_2O_3 fueron secados en estufa a 120°C durante 3 horas en navecillas de Al_2O_3 , se tomaron diferentes partes de hierro y hematita según la estequiometría final deseada para wüstita, cuyo rango se fijó en $0.0291 \leq y \leq 0.2308$ ($1.030 \leq \text{O/Fe} \leq 1.300$). La mezcla se hizo vía húmeda utilizando acetona ("Fisher Certified, 99.9%/M Pure") como agente humectante y mortero de ágata como recipiente de mezclado. Luego se llevó a sequedad con estufa a 120°C durante 3 horas, y agitando la mezcla continuamente.

El polvo así obtenido se prensó en una matriz semejante a la utilizada para el electrodo de referencia, pero distinta, para evitar cualquier contaminación. La máxima presión de prensado fue 4 Tons.cm^{-2} durante un minuto, obteniéndose pastillas verdes de 10 mm de diámetro, 3 mm de espesor y aproximadamente 1 gr de peso cada una. Estos pellets se ordenaron

en conjuntos de 5 navecillas de Al_2O_3 de alta pureza; a su vez cada una de éstas se colocó en una ampolla de cuarzo opaco (Quartz Scientific, Inc, Ohio, USA) que se purgó con argón especial purificado ($\text{PO}_2 \sim 10^{-15}$ atm) y vacío ($P \sim 1 \mu\text{mHg}$) durante 5 minutos, repitiendo el procedimiento tres veces. Finalmente la ampolla se selló en vacío de argón con una $P_{\text{Ar}} \sim 1 \text{mmHg}$. Todo este procedimiento de purgado y cierre se hizo en forma horizontal para evitar todo contacto de las muestras con las paredes de la ampolla de cuarzo a fin de evitar cualquier posible contaminación.

Las muestras así encapsuladas fueron sinterizadas en un horno horizontal de 1100°C durante 2 días. La formación del compuesto binario se aseguró a través del análisis por difracción de rayos x, y la estequiometría final determinada por medio de uno o más, de los tres tipos diferentes de análisis siguientes:

Método 1.

- . Se pesó la muestra ($\sim 500.00 \text{ mg} \pm 0.01 \text{ mg}$).
- . Utilizando un Baño María se disolvieron 300 mg de muestra de HCl concentrado (12N), en un tubo con burbujeo continuo de N_2 a fin de eliminar O_2 .
- . Empleando una alícuota se redujo Fe^{3+} a Fe^{2+} con una solución de SnCl_2 en caliente. El exceso de reductor se eliminó con HgCl_2 , con formación de Hg_2Cl_2 insoluble.
- . Se determinó Fe^{2+} titulando en medio sulfofosfórico con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ valorado.
- . El resultado se expresó en número de moles de Fe_{total} .
- . Cálculos.

Masa total = Masa Fe_{total} + Masa Oxígeno

$$\therefore M_o = M_t - M_{\text{Fe}_{\text{total}}}$$

$$n_o = \frac{M_o}{P A O} \quad ; \quad n_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}_{\text{total}}}}{P A \text{Fe}}$$

$$\therefore \quad \boxed{\% \text{A O} = \frac{n_o}{n_o + n_{\text{Fe}}} \times 100}$$

$$\text{Fe}_{1-y}\text{O} \rightarrow \frac{1}{1+1-y} = \frac{\text{o/A O}}{100}$$

$$\therefore \boxed{y = 2 - \frac{100}{\text{o/A O}}}$$

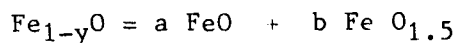
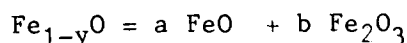
El error de las estequiometrías (expresadas en °/AO) obtenidas por este método fue de 0.05% - 0.10%, aproximadamente, atribuyéndose principalmente a las masas relativas de Fe y O.

Método 2.

- Se obtuvo la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ por medio de una titulación, determinando Fe^{2+} , y una reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y posterior titulación de Fe^{2+} determinando Fe_{total} . La técnica empleada fue semejante a la del método 1.

· Cálculos

A los fines de cálculo se puede expresar,



Por lo tanto, a través de un equilibrio de masas, puede plantearse el siguiente sistema de ecuaciones,

$$(\text{Fe}) \quad 1-y = a + b$$

$$(\text{O}) \quad 1 = a + 1.5 b$$

$$\therefore 1-y = \frac{a + b}{a + 1.5b}$$

$$\boxed{y = 1 - \left(\frac{a + b}{a + 1.5 b} \right)}$$

donde, $a = M_{\text{Fe}^{2+}}$

$$b = M_{\text{Fe}^{3+}} = M_{\text{Fe}_{\text{total}}} - M_{\text{Fe}^{2+}}$$

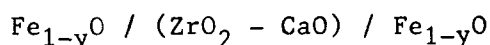
Al igual que en el caso anterior el error de las estequiometrías (expresadas en °/AO) obtenidas por este método fue de 0.05% - 0.10%, aproximadamente, siendo las principales fuentes de error, las mismas que en aquel caso.

Método 3.

- Espectrofotometría utilizando 2,2 Bpiridina, G.R.
- El error de este método fue mayor y por ello sólo se utilizó en algunos

A fin de lograr un íntimo contacto en la interfase electrolito-electrodo y de evitar cualquier posible oxidación de la superficie de contacto con el electrolito sólido, se sometió a las pastillas a un pulido metalográfico (vía seca) con papeles de granulometría dada por los números 220, 320, 400 y 600 (en ese orden).

Como en el caso del electrodo de referencia se evaluó la técnica de preparación de muestras y armado de la celda a partir de resultados obtenidos con la siguiente pila simétrica,



en la que se utilizaron muestras preparadas juntas. Se varió flujo de argón especial purificado y temperatura (el rango de ésta quedó determinado por la estequiometría de la muestra) y la máxima desviación del cero observada en las pruebas fue $\pm 0.5\text{mV}$ aproximadamente.

A diferencia del caso Ni-NiO aquí sí se observó ataque del electrolito sólido por parte del óxido de hierro. Este problema pudo evitarse utilizando ZrO_2 estabilizado con bajo porcentaje de CaO (6°/M).

Una segunda precaución que se tomó fue la de utilizar, en la mayoría de los experimentos, pastillas nuevas de ZrO_2 -6°/M CaO, a pesar de no haber hallado una diferencia apreciable en los resultados con electrolitos usados por segunda vez.

En la Fig. 20 se muestra una fotografía de una de las cápsulas de cuarzo opaco utilizadas en la preparación del electrodo Fe_{1-y}O , aún sin abrir. A modo de comparación se presentan dos pellets de wüstita, uno "verde" de 10 mm de diámetro tal cual sale de la matriz una vez prensado el polvo, y otro sinterizado de menor tamaño debido al proceso térmico. Se muestran también dos electrolitos sólidos, una pastilla, geometría utilizada en la mayoría de los experimentos, y un crisol. En su parte superior puede observarse el aspecto vitreoso de un cierre hecho con vidrio de bajo punto de fusión.

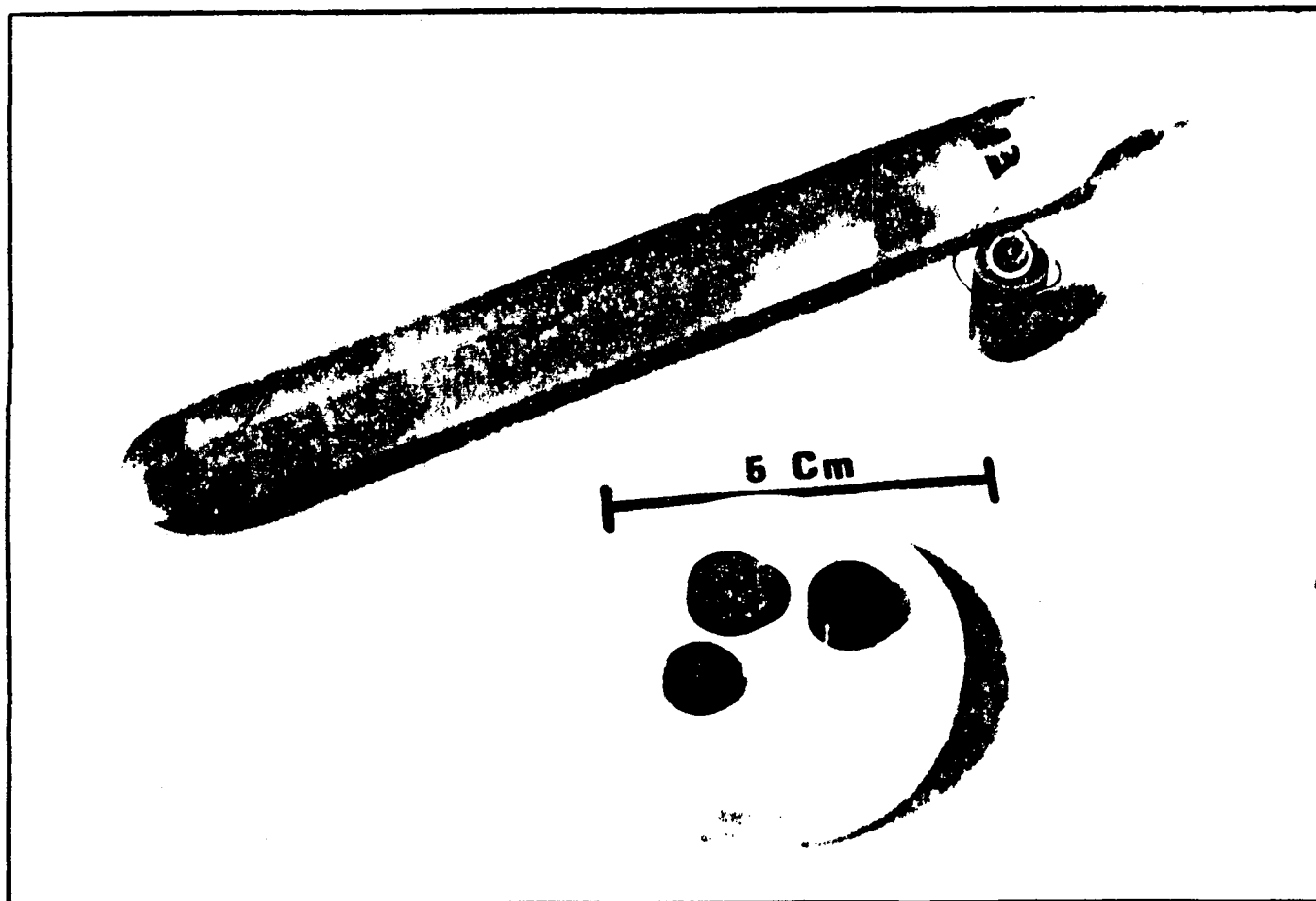


Fig. 20: Cápsula de Cuarzo para el Sinterizado de Pastillas de Fe_{1-y}O . Pellets "verde" y sinterizado de wüstita, y dos geometrías diferentes de Electrolitos Sólidos.

II - DESCRIPCION DEL METODO EXPERIMENTAL

B - ELECTROLITOS SOLIDOS

En forma genérica puede definirse a un electrolito sólido, o cerámico, como suele llamarse en la literatura (167), a un sólido que tiene conductividad iónica en un rango útil de temperatura y potencial químico (presión parcial) (167, 316).

Tal como ha sido puesto de manifiesto en el capítulo anterior, estas membranas cerámicas han tenido gran difusión como elemento indispensable en la construcción de celdas galvánicas para el estudio de propiedades termodinámicas de gases, metales líquidos y sistemas oxidados y aleaciones, a partir de los trabajos originales de Kiukkola y Wagner (74, 165), en la década del 50.

En la Tabla XIII se han citado más de 150 trabajos que utilizan ZrO_2 o ThO_2 (o ambos en algunos casos) como electrolito sólido base, para el estudio de propiedades termodinámicas de sistemas oxidados, solamente. Esto indica la importancia del conocimiento y uso de estos cerámicos, en particular de los dos mencionados antes y que son los que mejores características de conductores iónicos "perfectos" presentan.

Simplificando al máximo el problema, puede decirse que las características iónicas de estos compuestos, que son soluciones sólidas, provienen de la alta concentración de vacancias de oxígeno que se origina cuando se reemplaza el metal base por cationes dopantes. Por ejemplo en el caso del ZrO_2 -CaO, el reemplazo de Zr^{4+} por Ca^{2+} origina la creación de vacancias V''_O necesaria para la conservación de carga. (Se utilizó notación de defectos según Ref. (130)).

Los problemas más serios que se presentan en el uso de estos cerámicos, son de tipo experimental. conductividad, porosidad y microcracks.

Una pequeña corriente electrónica a través del electrolito puede cambiar en forma considerable los potenciales químicos de oxígeno en ambas interfases electrodo-electrolito (167).

Cuando ello ocurre, la FEM de la celda no se estabiliza en un valor de equilibrio sino que decrece en forma continua. Una manera de evitar este problema es utilizar electrolitos sólidos de alta pureza y dentro del así llamado dominio electrolítico, es decir un rango apropiado de P_{O_2} y T en el cual puede considerarse que el número de transporte iónico del cerámico es ~ 1 (≥ 0.99).

En la Fig. 21 se muestra el dominio electrolítico de los principales electrolitos sólidos según Ref. (166).

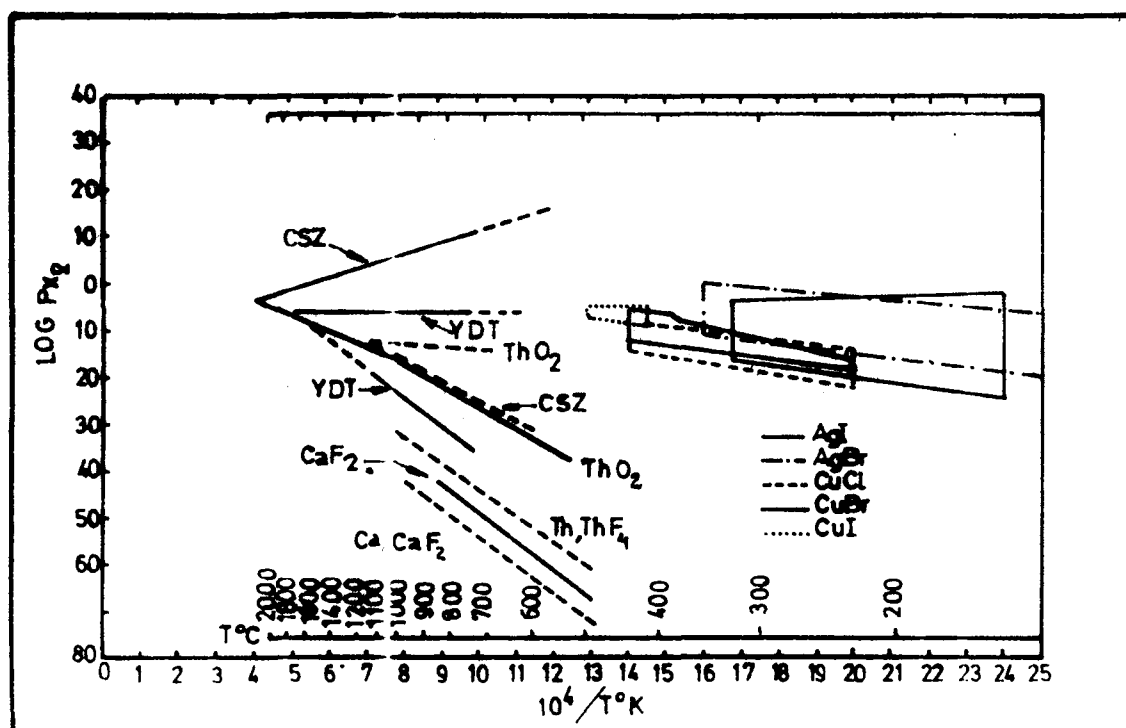


Fig. 21: Dominio Electrolítico de los Principales Electrolitos Sólidos según Ref. (166)

(CSZ: Calcio Stabilized Zirconia)

(YDT: Yttria Doped Thoria)

Se observa que CSZ es el electrolito sólido que mejores características presenta a los fines de este trabajo, por los rangos de temperaturas y presiones parciales de oxígeno en los cuales se extiende su dominio electrolítico. Esta fue la principal razón por la cual se eligió este sistema para el armado de las celdas.

La concentración de dopante tiene una fuerte influencia en la conductividad del electrolito. Esto ha sido estudiado por varios autores(317-322). La conclusión general que se saca es que para lograr el máximo de conductividad es necesario que la concentración de dopante sea mayor que la míma requerida para que la estructura cristalina sea estable.

Particularizando para el caso del $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$, el máximo de conductividad se logra para una concentración de dopante, CaO, próxima al 12 %/M.

En ciertos casos es necesario resolver una situación de compromiso entre un máximo en la conductividad y ataque del electrolito por parte del material de electrodo. Así por ejemplo al trabajar con óxidos de hierro, como es este caso, debe cuidarse la formación del compuesto $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, al producirse la reacción entre un electrodo formado por Fe, $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ y el CaO del electrolito (167,315). Ante situaciones como ésta es necesario disminuir la concentración de dopante, sin implicar ello un alejamiento considerable del valor ideal de conductividad iónica del electrolito, $t_{\text{O}^{2-}}=1$.

En el presente trabajo se hicieron pruebas con ZrO_2 dopado con 4.5 %/M, 6 %/M y 15 %/M CaO adoptando como valor más conveniente para las mediciones sobre wüstita el valor de 6 %/M CaO, tal como ya se ha destacado.

Además de la conductividad también se mencionaron la porosidad y los microcraks como problemas experimentales que suelen presentarse al trabajar con celdas de electrolitos sólidos. Tanto uno como el otro pueden dar origen a caminos libres que el oxígeno molecular utiliza para pasar de un electrodo al otro, a través del electrolito. Esto trae como consecuencia cambios en los potenciales químicos de oxígeno en ambas interfases electrodo-electrolito semejantes a los originados cuando existe un importante gradiente de P_{O_2} a un lado y otro de la membrana cerámica.

Estos problemas pueden evitarse si las técnicas de preparación y sinterizado de los electrolitos sólidos son apropiadas.

En el caso de este trabajo los electrolitos no se fabricaron en el laboratorio sino que fueron comerciales (Zircoa Products, Ohio, USA). En las pocas oportunidades que se utilizan tubos con un extremo cerrado, estos fueron controlados con alto vacío ($P \sim 10^{-7}$ atm) y detector de He a fin de descubrir eventuales pérdidas en ellos. Las pastillas por el contrario fueron analizadas cuidadosamente con un microscopio óptico.

En caso de existir porosidad, una forma de eliminarla parcialmente es, tal como fue apuntado, sinterizar nuevamente el material a 1800°C , aproximadamente, en atmósfera oxidante (304). Una de las precauciones que es necesario tomar para evitar la formación de microcracks en los electrolitos es calentar y enfriar las celdas despacio ($\sim 100^{\circ}\text{C.hora}^{-1}$) eliminando así los choques térmicos.

Particularmente con electrolitos con geometría de pastillas y celdas de compartimiento único, suelen presentarse como inconveniente el no poder mantener un potencial de oxígeno fijo en la interfase electrodo-electrolito. Esto puede deberse a tres factores diferentes.

- (a) Influencia de la atmósfera gaseosa. Solución: buen ajuste mecánico en la interfase (pulido de superficies, uso de sistemas de compresión en el diseño de celdas).
- (b) Reacciones secundarias en los electrodos, particularmente las debidas a vapor de H_2O (314). Solución: mucha limpieza en la técnica de preparación y armado de las celdas; tren de purificación (incluye secado) de gases en óptimas condiciones de trabajo. Verificación periódica del mismo.
- (c) Desviación del equilibrio entre los elementos que constituyen los electrodos. Solución: empleo de material de alta pureza en la fabricación de electrodos. Mucha limpieza en la técnica de preparación de los mismos.

Siempre es necesario tener en cuenta el tiempo y las condiciones experimentales necesarias para permitir que se alcance el equilibrio interno entre los materiales constituyentes de los electrodos.

Los tiempos de equilibrio tienen que ver con un proceso difusional y varían con cada electrodo en particular (167, 323). Una forma de favorecer la interrelación entre partículas es fabricar los electrodos con polvo bien compactado (en este trabajo se utilizó $P_{\text{compactado}} = 4 \text{ tons.cm}^{-2}$) y de granulometría pequeña (malla 325). Estos dos aspectos son muy importantes de tener en cuenta sobre todo si los electrodos no se pre-equilibran por sinterizado, como en el caso de la referencia Ni-NiO utilizada en este trabajo.

A pesar de existir trabajos en los que se han utilizado electrolitos sólidos en celdas a baja temperatura ($300^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$) (184, 217, 241, 324), en general los experimentos con estos cerámicos se realizan entre 500°C (246, 325) y 1600°C (326), siendo el rango más común entre 700°C y 1200°C . El límite inferior está dado en general por la falta de equilibrio entre los elementos constituyentes de los electrodos, por ejemplo entre un material y su óxido, dado que el proceso difusional se hace muy lento. Además a baja temperatura la conductividad iónica del electrolito puede apartarse considerablemente del valor ideal $t_i \sim 1$ (166). Por el contrario el límite superior en temperatura está determinado o bien por reacciones secundarias en los electrodos o bien por la aparición de conductividad electrónica en el electrolito.

Tal como ya ha sido destacado, en el presente trabajo se ha utilizado $\text{ZrO}_2 - 6^{\circ}/\text{M CaO}$ como electrolito sólido. La geometría preferida en la mayoría de los experimentos fue de pastillas (10.5 mm de diámetro y 3 mm de espesor). En experimentos de pruebas preliminares se utilizaron tubos de un extremo redondo cerrado, de composiciones $\text{ZrO}_2 - 4.5^{\circ}/\text{M CaO}$ (Degussa Corp., West Germany) y $\text{ZrO}_2 - 15^{\circ}/\text{M CaO}$ (Zircoa Products, Ohio, USA), y finalmente crioles y pastillas de composición $\text{ZrO}_2 - 8^{\circ}/\text{M Y}_2\text{O}_3$ (Zircoa Products, Ohio, USA).

En el caso de electrolitos CSZ la estructura fluorita fue confirmada por patrones de difracción de rayos x a temperatura ambiente.

En la Fig. 22 se muestra un conjunto de electrolitos sólidos con diferentes geometrías utilizadas en la construcción de celdas y sensor de oxígeno para el control de atmósfera inerte. El material más claro corresponde al dopaje con 8^o/M Y₂O₃.

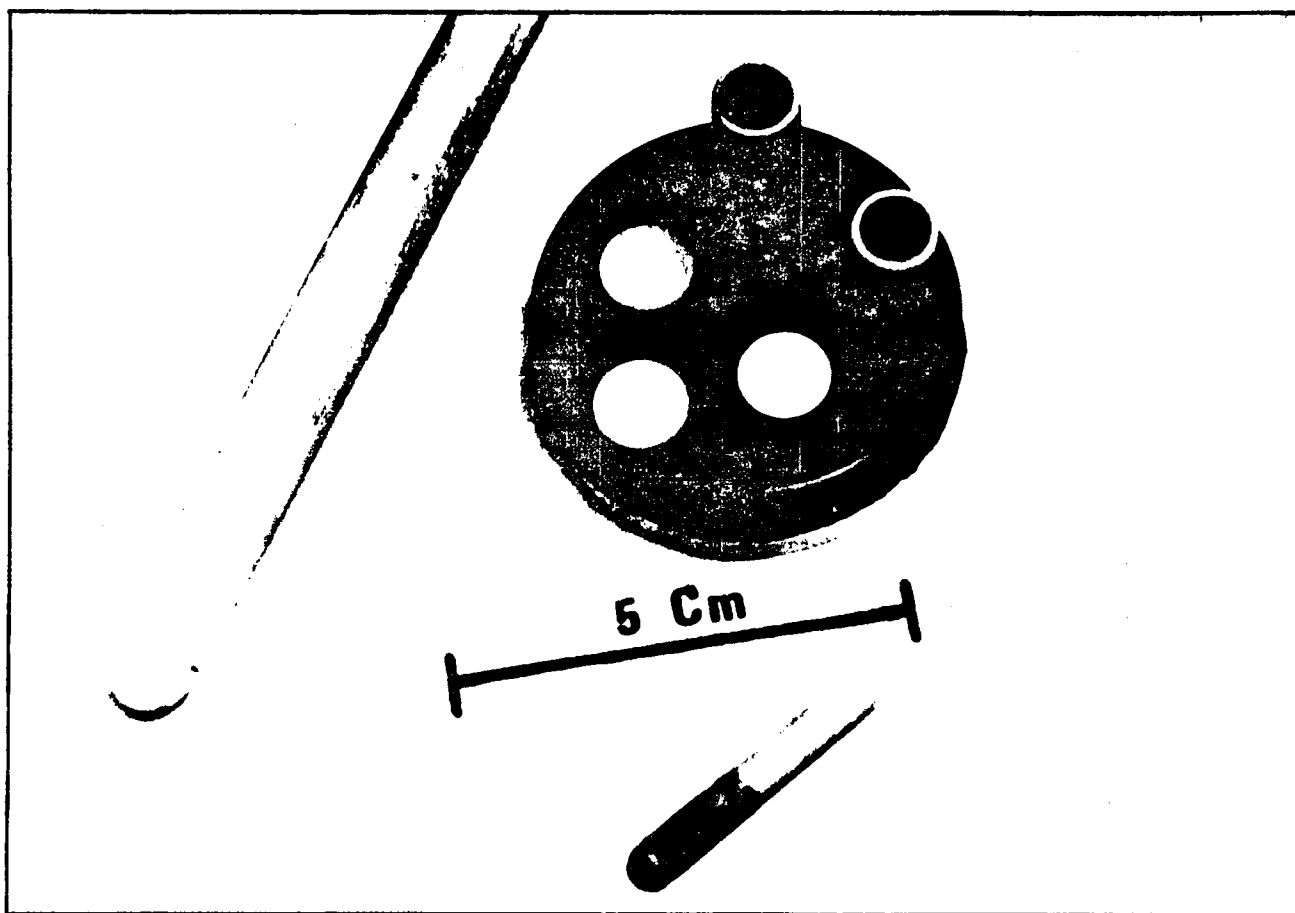


Fig. 22: Electrolitos Sólidos Utilizados en la Construcción de Celdas y Sensor de Oxígeno.

II - DESCRIPCION DEL METODO EXPERIMENTAL

C - DESCRIPCION DE LAS CELDAS UTILIZADAS

El trabajo experimental en celdas se inició con un estudio comparativo de diferentes diseños y electrolitos sólidos, a fin de hallar el sistema más apropiado para un estudio termodinámico sistemático de la fase wüstita.

Tal como se discute en el texto que sigue, en el empleo de la técnica de celdas de electrolitos sólidos, es común encontrarse con errores sistemáticos a los que se podrá evitar si se trabaja con cuidado y en forma sistemática.

En una celda galvánica de este tipo existen variables tales como diseño experimental, electrolito sólido, electrodo de referencia, etc., que es necesario combinar de la manera más adecuada al sistema a estudiar. Ya ha sido discutido en detalle la importancia de la elección del electrodo de referencia y del electrodo sólido (puntos II.A.1 y II.B, respectivamente); queda ahora por encontrar el diseño experimental que mejor satisfaga las necesidades para un estudio termodinámico como el que aquí interesa.

A continuación se da un resumen, que luego se trata en detalle en el texto, de todo el trabajo hecho en este sentido; es decir, se desarrollaron ocho celdas diferentes con el fin de hallar la más apropiada. En cada una de ellas se varió en forma sistemática, diseño experimental, electrolito sólido y electrodo de estudio.

Fueron ellas las siguientes:

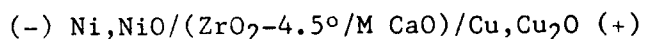
- | | | |
|-------|--|---|
| (I) | (-)Ni,NiO/(ZrO ₂ -4.5°/M CaO)/Cu,Cu ₂ O (+) | Copartimientos
separados |
| (II) | (-)Ni,NiO/(ZrO ₂ -4.5°/M CaO)/Cu,Cu ₂ O (+) | Compartimientos separados,
otro diseño |
| (III) | (+)Ni,NiO/(ZrO ₂ -4.5°/M CaO)/Fe,Fe _{1-x} O(-) | Compartimientos
separados |

(IV)	(-)Ni,NiO/(ZrO ₂ -15°/M CaO)/Cu,Cu ₂ O (+)	Compartimientos separados
(V)	(+)Ni,NiO/(ZrO ₂ -15°/M CaO)/Fe,Fe _{1-x} O (-)	Compartimientos separados
(VI)	(-)Ni,NiO/(ZrO ₂ -15°/M CaO)/Cu,Cu ₂ O (+)	Compartimiento único
(VII)	(+)Ni,NiO/(ZrO ₂ -15°/M CaO)/Fe,Fe _{1-x} O(-)	Compartimiento único
(VIII)	(+)Ni,NiO/(ZrO ₂ -6°/M CaO)/Fe _{1-y} O (-)	Compartimiento único

Este estudio sistemático condujo a una celda final, celda (VIII), que dadas sus características de diseño y resultados obtenidos, fue la que definitivamente se adoptó para el estudio termodinámico de la fase wüstita.

A continuación se comentan detalles de construcción y armado, ventajas y desventajas, y algunos resultados experimentales de cada una de las celdas que se ensayaron.

CELDA (I)



Se trata de un clásico diseño de compartimientos separados (tipo "closed") (314) ampliamente utilizado en la determinación de cantidades termodinámicas de diferentes sistemas (80, 83, 174, 178, 183, 189, 190, 196, 314, 326-328).

En la Fig. 23 se muestra un esquema del diseño utilizado.

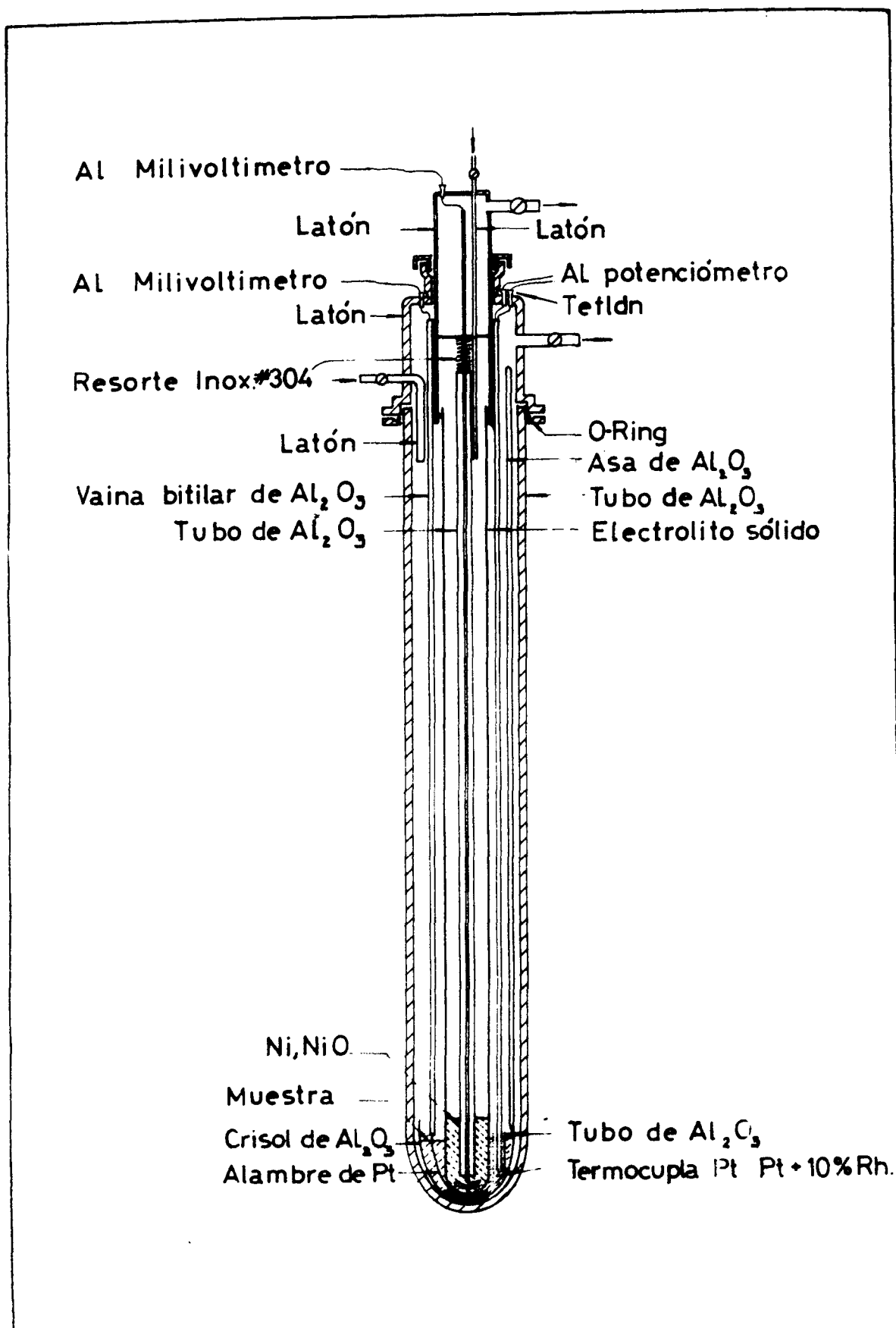


Fig. 23: Esquema del Diseño Utilizado en la Construcción de la Celda (I).
 $Ni, NiO / (ZrO_2 - 4.5\% CaO) / Cu, Cu_2O$.

En el caso de esta celda el electrodo de referencia, Ni-NiO, se preparó según la técnica antes expuesta, reemplazando el prensado por un buen compactado manual a fin de asegurar íntimo contacto entre las partículas.

Para la formación del electrodo de estudio se empleó material de alta pureza. Como Cu se usó "Fisher Certified Electrolytic Powder" (99.99%/w) y como Cu₂O, "Fisher Certified, anhydrous powder"(99.99%/w). El electrodo se formó con una mezcla 50%/M Cu-Cu₂O siguiendo una técnica de preparación semejante a la del Ni-NiO.

El electrolito sólido utilizado fue un tubo de ZrO₂-4.5%/w CaO (Degussa Corp.) con un extremo redondo cerrado. Previo al armado de la celda se lo sometió a prueba de vacío con detector de He a fin de descubrir en él eventuales pérdidas por defectos de fabricación.

En el armado de la celda se utilizaron, además del tubo CSZ, cinco tubos y un crisol de Al₂O₃ (Zircoa Products, Ohio, USA). A este último se le cementó una varilla, también de alúmina, a modo de asa, a fin de facilitar el armado de la celda. El cemento utilizado fue comercial (Ceramabond 505, Aremco Prod., N.Y., USA) con características de material inerte inclusive a altas temperaturas.

Tal como se muestra en la Fig. 22, tres de los tubos de Al₂O₃ sirvieron como elemento aislante para contactos de Pt y termocupla, el resto se empleó en el montaje de la celda. El tubo exterior fue probado con detector de He.

La estanqueidad y aislación de los compartimientos anódico y catódico se hizo por o-rings debidamente refrigerados (Fig.23).

El cabezal se construyó en latón y sus principales características fueron, poseer entrada y salida independiente para gases en ambos compartimientos; pasantes de teflón para contactos y termocupla; entrada y salida de agua del circuito de refrigeración de o-rings, y cabezales para manómetros de termocupla.

En la Fig. 24 se muestra un esquema del cabezal de la celda.

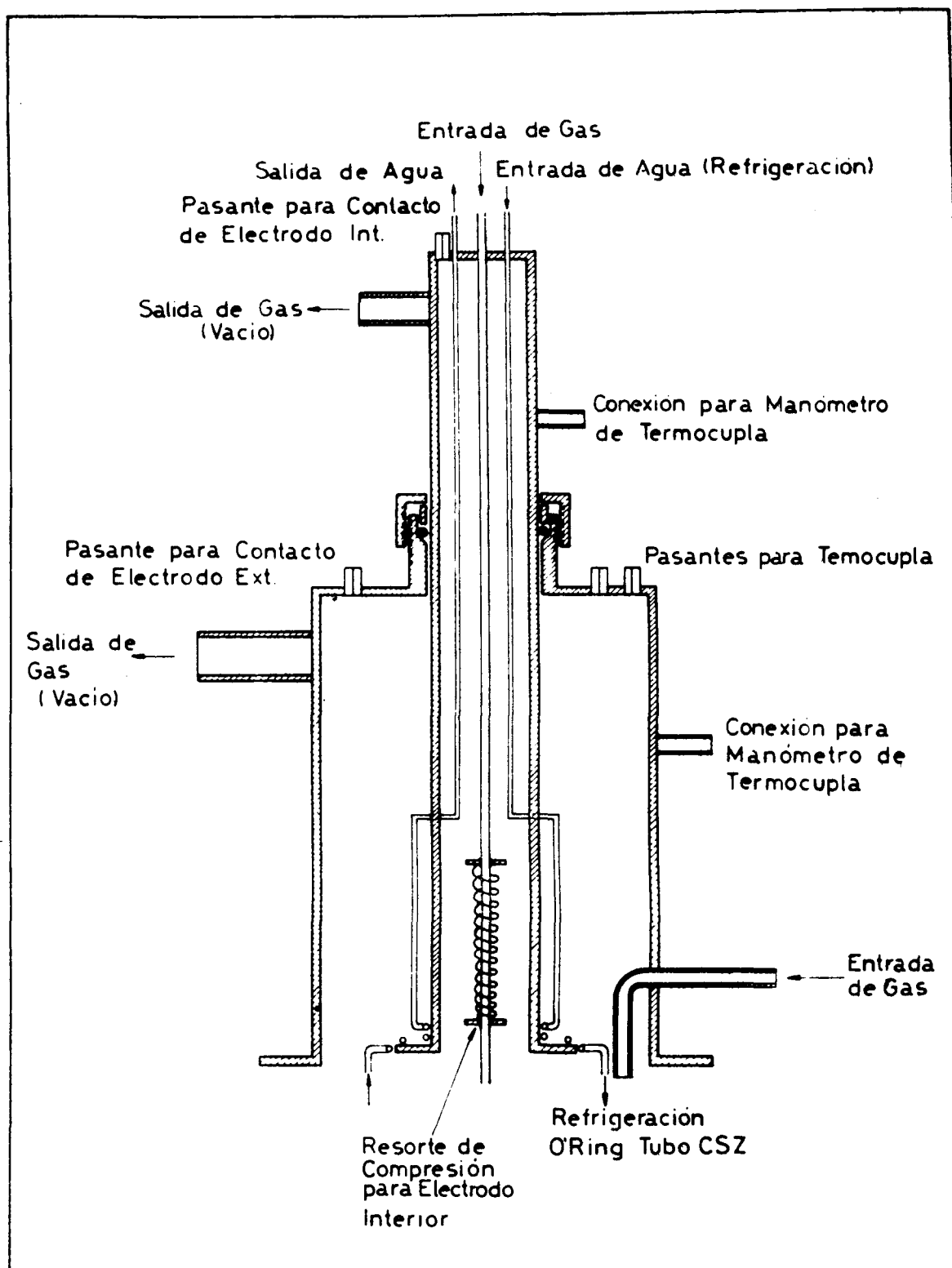


Fig. 24 . Esquema del Cabezal de la Celda (I) , Ni , NiO /
(ZrO₂ - 4.5% / CaO)/Cu, Cu₂O

La hemicelda interior se formó con el electrodo de referencia, compactando el polvo de Ni-NiO en el interior del tubo CSZ. El contacto se hizo con una espiral de alambre de Pt de 0.20 mm de diámetro, colocado en la base del tubo. El contacto se mejoró por medio de un tubo de alúmina y un resorte de acero inoxidable, colocado en la parte fría de la celda, que ejercían una ligera presión sobre el electrodo (Fig. 23)

Para la hemicelda exterior se utilizó el crisol de alúmina con asa, en el que se colocó la mezcla Cu-Cu₂O compactada. El contacto eléctrico se hizo de manera similar al caso anterior, colocándose la espiral de Pt en el seno del polvo Cu-Cu₂O, por debajo del tubo CSZ (Fig. 23).

El diseño permitió formar estos electrodos trabajando con comodidad, pudiendo así poner especial cuidado en el contacto íntimo entre polvos y conductores.

La termocupla se dispuso a lo largo del tubo CSZ, según se indica, estando su zona de registro muy próxima a las interfases electrodos-electrolito. Un dispositivo de este tipo aseguró una buena medición de la temperatura de trabajo de la celda.

El armado se completó colocando todo adentro de un tubo de alúmina, superponiendo al mismo el cabezal metálico. En la Fig. 25 se muestra una fotografía en conjunto de la celda (I) armada.

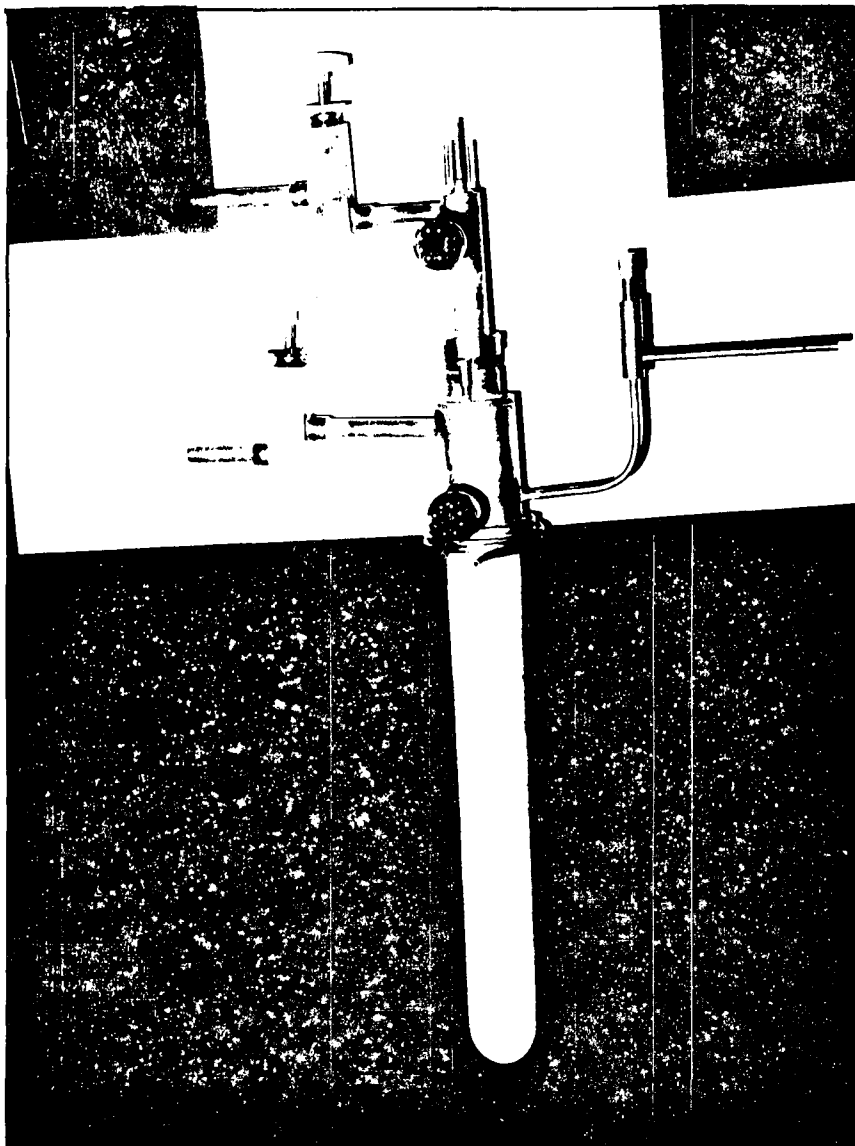


Fig. 25: Fotografía de la Celda (I), $\text{Ni}, \text{NiO} / (\text{ZrO}_2 - 4.5\% \text{M CaO}) / \text{Cu}, \text{Cu}_2\text{O}$, Armada en Conjunto.

Para el calentamiento de la celda se construyó un horno eléctrico tubular con bobinado anti-inductivo alimentado por un controlador proporcional programado de temperatura (diseño y construcción del Departamento Investigación Aplicada, Centro Atómico Bariloche).

Las medidas del FEM se efectuaron con un milivoltímetro de alta impedancia de entrada ($>10^{10} \Omega$) a fin de no producir polarizaciones indeseadas en las celdas (Keithley Instruments, Inc., Model 150B).

La temperatura se midió con una termocupla de Pt-Pt/10%Rh y un circuito potenciométrico (Leeds&Northrup, Model K-3).

A fin de facilitar el desplazamiento de la atmósfera de aire del interior de la celda y su posterior purga con gas inerte, se construyó un sistema de vacío con bombas mecánica y difusora.

El gas inerte utilizado en todas las mediciones fue argón especial purificado.

En la literatura existe abundante información sobre medidas de FEM con la celda (I) (74, 80, 83, 267, 314, 329-331) resultando así ser un buen sistema para la prueba de nuevos diseños de celdas galvánicas.

En la corrida #1 se purgó, durante 30 minutos aproximadamente, todo el sistema con argón especial purificado, a temperatura ambiente. Se facilitó el lavado haciendo vacío con bomba mecánica solamente. Finalmente se dejaron estancos ($\sim 10^{-3}$ mm Hg) ambos compartimientos electródicos y se hicieron mediciones de FEM vs. Temperatura. En la Fig. 26 se muestran los resultados experimentales obtenidos junto a valores de literatura para su comparación.

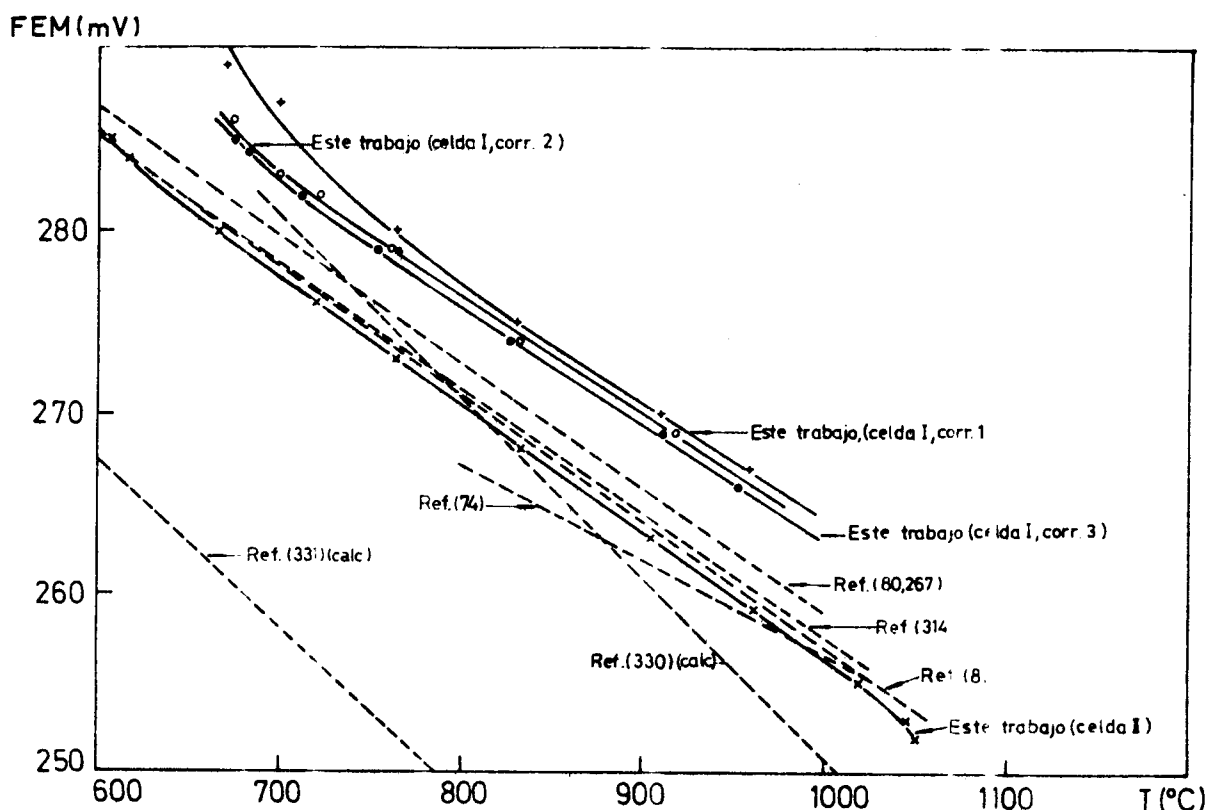


Fig. 26. Comparación de Valores Experimentales de FEM Vs. Temperatura del Sistema Ni-NiO/Cu-Cu₂O Obtenidos en este Trabajo, con Datos de Literatura.

Los datos experimentales obtenidos en esta corrida #1 presentaron dos problemas. Los puntos experimentales describieron una curva cóncava hacia arriba en lugar de una recta con una única pendiente como lo exige el diagrama de fases del sistema Cu-O (31). Este problema se manifestó sobre todo a baja temperatura. En segundo lugar, los valores obtenidos fueron sustancialmente mayores (4-6 mV) que aquellos normalmente aceptados en la literatura (80, 83, 314, 329).

Se atribuyen estas discrepancias a dos razones, (a) pérdida del vacío de Ar purificado en el compartimiento catódico (Cu-Cu₂O), comprobado por el manómetro de termocupla. (b) humedad en uno o ambos compartimientos, dando origen así a reacciones secundarias en los electrodos (314). Esto no fue visible a simple vista dado el diseño y materiales empleados en la construcción de la celda (I) (Fig. 23).

En la corrida #2 se purgó todo el sistema con argón especial purificado durante 2 horas a 120°C. Se hizo vacío con bomba mecánica y las mediciones se efectuaron con ambos compartimientos estancos ($\sim 10^{-3}$ mm Hg). Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 26.

Se observa que el problema de la no-linealidad es menos marcado que antes (corrida #1) y los valores siguieron siendo altos comparados con los de literatura.

A lo largo del experimento se comprobó que se mantuvo el vacío de Ar en el interior del tubo CSZ, no así en el compartimiento que contenía el Cu-Cu₂O.

Se sacaron dos conclusiones importantes, (a) la presencia de humedad en los compartimientos anódico (Ni-NiO) y catódico (Cu-Cu₂O) produjo reacciones secundarias en los electrodos que se manifestaron dando valores de FEM no lineales con la temperatura y mayores que los que correspondían por diferencia de potenciales químicos entre ambos electrodos; (b) al mantener atmósfera inerte estática y no dinámica durante las mediciones (condición importante por tratarse de polvos no compactados) hubiera sido indispensable asegurarse estanqueidad en los compartimientos electródicos. Los altos valores (y del mismo signo) de FEM son explicables debido a contaminación con oxígeno del aire del recinto que contenía el electrodo

Cu-Cu₂O. Debe recordarse que la FEM es proporcional, a través de la ecuación de Nernst, Ec.(47), a la diferencia de presiones parciales de oxígeno de equilibrio entre ánodo y cátodo.

En la corrida #3 se desgasó todo el sistema durante 4 horas a 220°C, se purgó con argón especial purificado y nuevamente se desgasó durante toda una noche a temperatura ambiente.

Las mediciones se hicieron con ambos compartimientos estancos. Los valores experimentales obtenidos se muestran en la Fig. 26 junto a los correspondientes a las corridas #1 y #2 y a datos de literatura. Se observa que la diferencia entre las dos últimas corridas es pequeña, $\sim +0.6\text{mV}$, continuando así la discrepancia con los valores generalmente aceptados (Fig. 26). Este resultado era esperable ya que si bien en la corrida #3 se puso especial cuidado en eliminar la humedad a través de un desgasado más completo, no se logró mantener el vacío de Ar en el compartimiento catódico por existir problemas de cierre en la unión cabezal metálico-alúmina (Figs.23 y 24). Así los altos valores de FEM obtenidos fueron atribuidos a la presencia de oxígeno, proveniente de la atmósfera, sobre el electrodo Cu-Cu₂O; y a trazas de vapor de agua que puedan haber quedado tanto en el compartimiento anódico como en el catódico.

El diseño empleado en esta celda tiene la ventaja de permitir armar afuera los electrodos y luego colocar todo adentro del tubo exterior de alúmina, brindando así confiabilidad en el armado de la celda. Dos son las principales desventajas, en primer lugar este diseño involucra un cierre cerámico-metal, el cual se hizo a través de o-rings. Dado que es difícil lograr una superficie completamente cilíndrica y lisa en tubos de alúmina, sobre todo en diámetros grandes, un cierre como el descrito, además de presentar el inconveniente de la temperatura por conducción del material cerámico, en general no es confiable a presiones inferiores a 1 $\mu\text{m Hg}$. La segunda desventaja fue el tamaño y volumen muerto de la celda, que dificultaron el desgasado y facilitaron la absorción de la humedad en tubos y material de electrodos.

Dado el diseño de esta celda resultó difícil subsanar estos inconvenientes de una manera sencilla y rápida. Se decidió entonces volver a

un modelo más simple pero más seguro, con cabezal de "Pyrex" y cuerpo de cuarzo (celda (II))

CELDA (II)

(-) Ni,NiO/(ZrO₂-4.5°/M CaO)/Cu,Cu₂O (+)

Al igual que la celda (I) se trata de un clásico diseño de compartimientos separados. En la Fig. 27 se muestra un esquema de su diseño.

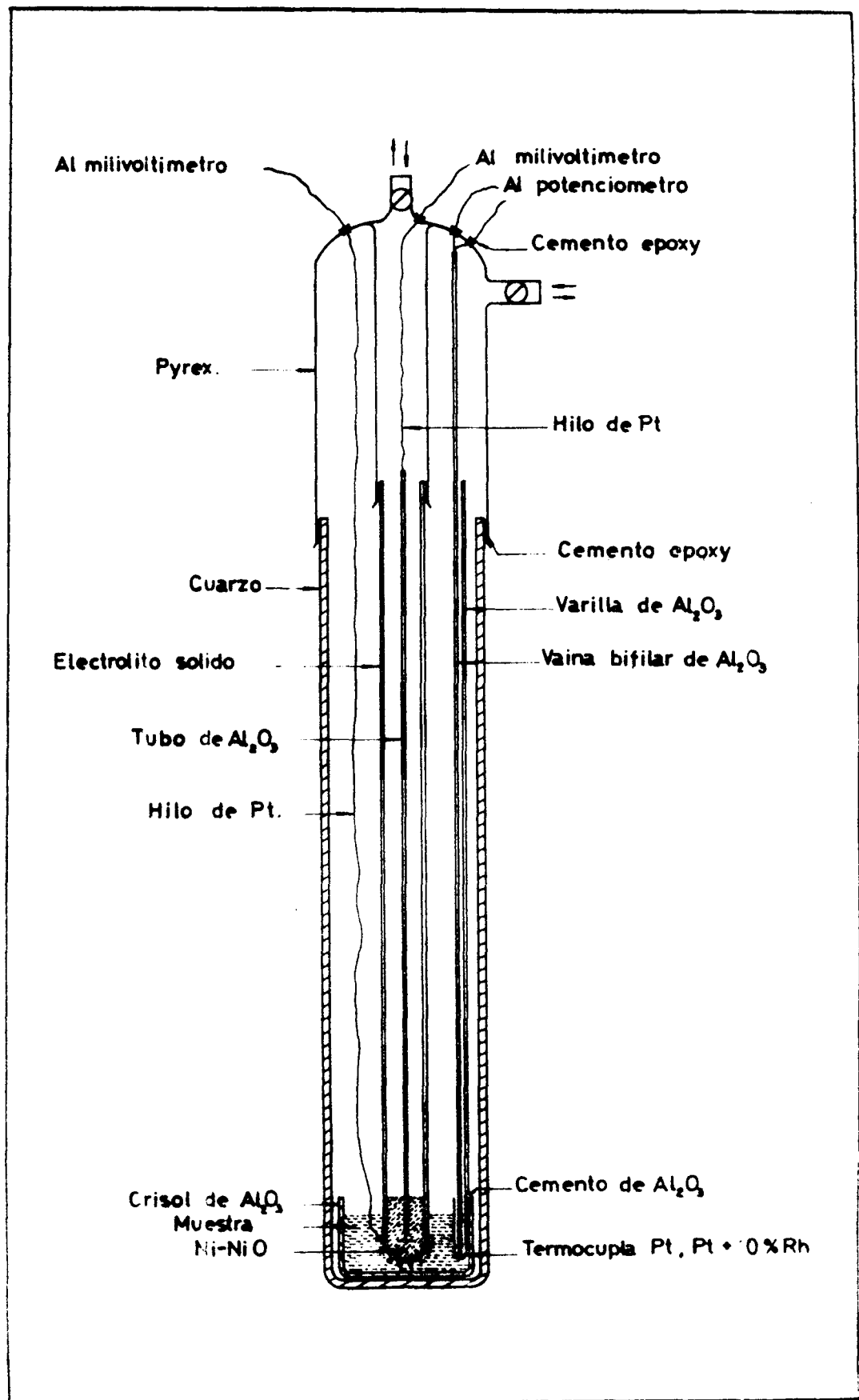


Fig. 27: Esquema del Diseño Utilizado en la Construcción de la Celda (II)

Por tratarse de un prototipo semejante al utilizado en la celda (I), valen aquí las mismas consideraciones de construcción, armado y operación hechas en aquel caso. Las diferencias más significativas son el cabezal construido en vidrio "Pyrex" y el cierre hermético, por cemento epoxy, de las uniones "Pyrex"-CSZ y "Pyrex"-cuarzo. El cabezal tuvo un diseño más sencillo y por lo tanto menos posibilidades (principalmente de armado y desarmado) que el anterior, pero consecuentemente más seguro, sobre todo en cuanto a pérdidas de vacío.

El material de electrodos, equipamiento e instrumental, fue el mismo que el utilizado en la celda (I).

A fin de poder verificar la suposición hecha en la celda (I) sobre la existencia de humedad en el interior de la misma, se trataron de repetir aquí, las condiciones experimentales anteriores. Se degasó todo el sistema durante 2 horas a temperatura ambiente y luego se hicieron 4 purgas con argón purificado dejando ambos compartimientos estancos. Cuando la temperatura de la celda alcanzó 300°C, efectivamente pudo comprobarse la existencia de vapor de agua condensado en el cabezal de "Pyrex", tanto en el recinto interior como en el exterior.

A continuación se conectó la celda a la línea de vacío y se bajó la temperatura hasta 220°C, aproximadamente. Se mantuvo en estas condiciones durante 4 horas y se terminó el ciclo purgando 4 veces con argón purificado.

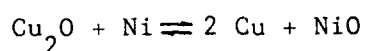
Con ambos compartimientos estancos se elevó nuevamente a temperatura de la celda y esta vez ya no apareció vapor de agua condensado en el cabezal, al menos en cantidades visibles a simple vista.

Se monitoreó el vacío de Ar por medio de un chispero, indicando buen cierre tanto en el compartimiento interior como en el exterior.

Con estas condiciones experimentales se midió FEM vs. temperatura entre 600°C y 1050°C. Valores típicos medidos con esta celda se muestran en la Tabla XVI y han sido graficados en la Fig. 26 para su comparación con valores de celda (I) y de literatura.

TABLA XVI

Valores Experimentales de FEM vs. Temperatura Obtenidos con la Celda (II), correspondientes a la reacción



T/°C	FEM/mV	T/°C	FEM/mV
606	285	906	263
616	284	962	259
665	280	1020	255
721	276	1046	253
764	273	1052	252
833	268	-	-

Los valores tabulados obedecen a una relación lineal con excelente factor de correlación, si se eliminan los correspondientes a baja y alta temperatura,

$$E = - 0.0704 \text{ T}(^{\circ}\text{C}) + 326.8001 \quad (640^{\circ}\text{C}-1020^{\circ}\text{C})$$

$$r^2 = 1.0000$$

Sin embargo en la Fig. 26 pueden observarse que los valores FEM obtenidos con la celda (II) son bajos, inclusive menores que los publicados por Charette y Flengas (83), y los extremos de baja y alta temperatura describen curvas cóncavas hacia arriba y hacia abajo, respectivamente.

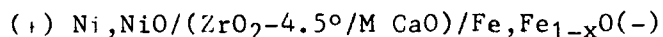
Estas curvaturas pueden haberse debido a una muy pequeña cantidad de humedad residual en el interior de la celda, lo cual explicaría, sobre todo, el comportamiento anómalo a baja temperatura (314).

El electrolito sólido utilizado tuvo solamente 4.5°/M CaO de dopaje y por lo tanto es probable que el número de transporte iónico, t_i , se haya apartado considerablemente de la unidad. La conducción electrónica se pondría de manifiesto especialmente a alta temperatura ($T > 950^{\circ}\text{C}$) (166,332, 333).

A través de la observación superficial con microscopio óptico del electrolito sólido se encontraron algunos microcracks en la zona de electrodos. Esto, debido probablemente a choques térmicos, explicaría los valores un poco bajos de FEM obtenidos para todo el rango de temperatura (Fig.26).

Antes de cambiar la concentración del dopante en el electrolito, se decidió hacer una rápida incursión por el sistema Fe-O, en particular se hicieron algunas medidas del equilibrio Fe-wüstita, a fin de corroborar suposiciones hechas sobre el arreglo experimental empleado en esta celda.

CELDA (III)



La primer diferencia que presentó esta celda fue el cambio en la polaridad, es decir el electrodo de referencia, Ni-NiO, que era (-) en las celdas anteriores, en ésta pasó a ser (+). Esto se debe a la ubicación relativa de las curvas de ΔG_f de los materiales de electrodos, en el diagrama de Ellingham (129).

Para el armado de esta celda se utilizó el mismo dispositivo experimental que en la celda (II) (Fig.27).

El electrodo de estudio se preparó partiendo de material de alta pureza. Como Fe se usó "Fisher Certified electrolytic powder" (99.96% w) y como Fe_2O_3 , "Fisher Certified, anhydrous powder" (99.999% w). Se secaron ambos polvos, por separado en navetas de alúmina, en estufa a 120°C durante 2 horas. Luego se tomaron las cantidades apropiadas para obtener una estequiometría final próxima a $\text{O/Fe} = 1.025$, y se mezcló un total de 10 gr - 15 gr de este polvo en un mezclador tipo "Y" (aproximadamente 2000 vueltas). Se hicieron pellets de 10mm de diámetro y 4 mm de altura, aproximadamente; se encapsularon todas juntas en una única ampolla de cuarzo, en vacío de argón especial (sin purificar). El sinterizado se hizo a 1000°C durante un día y medio. El producto ya homogeneizado se moló en mortero de ágata, ocupando este polvo como muestra a analizar.

Se trataron de repetir las condiciones experimentales a las que se sometió la celda (II). Se midió FEM vs. Temperatura entre 700°C y 1050°C. En la Tabla XVII se muestran valores de una corrida típica con esta celda.

TABLA XVII

Valores Experimentales de FEM vs. Temperatura Obtenidos con la Celda (III), correspondientes a la Reacción



T/°C	FEM/mV	T/°C	FEM/mV
700	255	947	278
716	256	961	281
760	259	1017	285
802	264	1040	286
830	267	1053	287
906	274	-	-

Los valores tabulados presentan el mismo comportamiento que aquellos correspondientes a la celda (II) (Tabla XVI), obedecen a una relación lineal, si se eliminan los de baja y alta temperatura,

$$E = 0.1013 T(^{\circ}\text{C}) + 182.4819 \quad (750^{\circ}\text{C}-1000^{\circ}\text{C})$$

$$r^2 = 0.9957$$

En la Fig. 28 se grafican los valores dados en la Tabla XVII, junto a datos de literatura para su comparación. Al igual que en el caso de la celda (II), en general son 2mV - 6mV más bajos que los normalmente aceptados para este sistema (17, 74, 80, 83, 221, 245) y presentan las mismas curvaturas que los valores obtenidos con celda (II) (Fig. 26), o sea cóncava hacia arriba a baja temperatura y cóncava hacia abajo a alta temperatura.

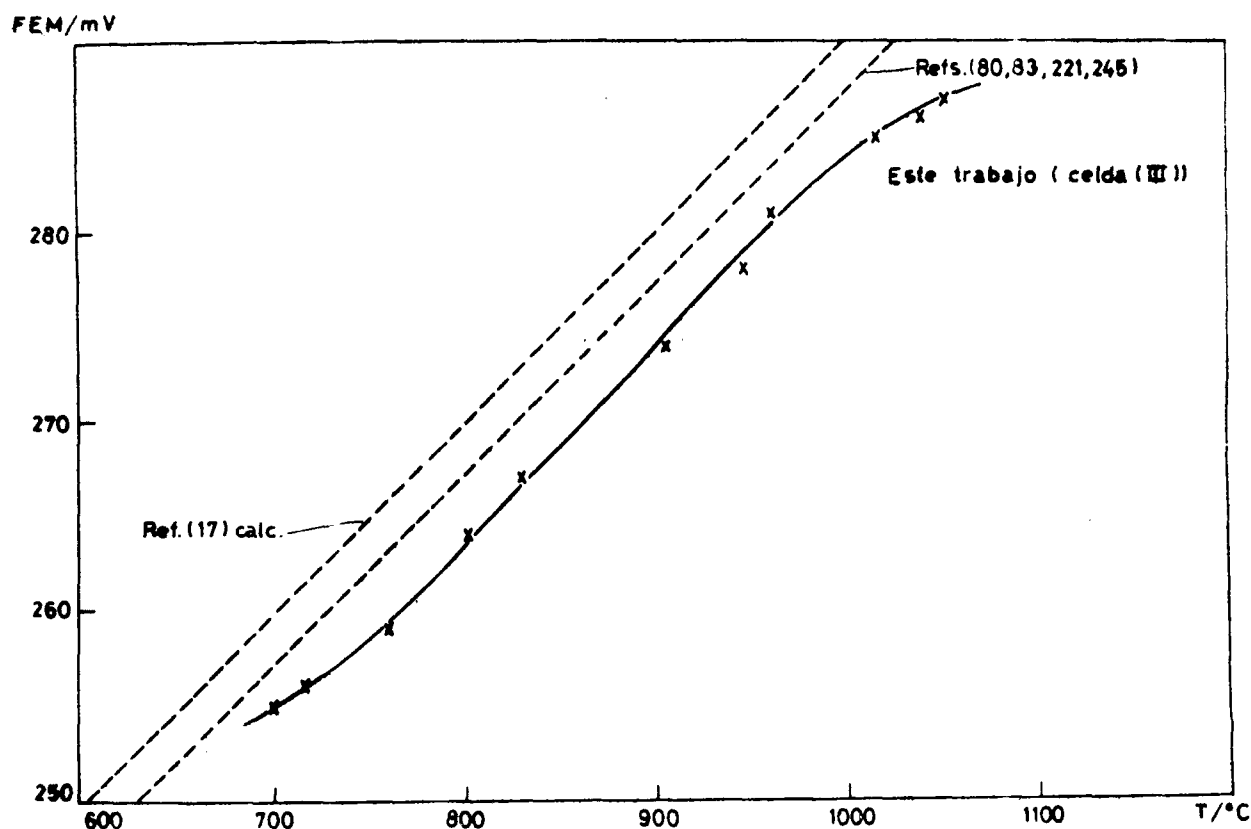


Fig. 28: Comparación de Valores Experimentales de FEM vs. Temperatura del del Sistema $\text{Ni-NiO/Fe-Fe}_{1-x}\text{O}$ obtenidos en Celda(III), con Datos de Literatura.

Con estos resultados se corroboraron en parte las suposiciones hechas en la celda (II) en el sentido que las discrepancias con valores publicados surgieron del arreglo experimental y no del sistema en estudio, Fe-O en este caso.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para el sistema $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ en la celda (II), se ve que los valores son aún más bajos, al ser comparados con los de literatura. Esto se debió al incremento de los microcraks del electrolito sólido, al ciclar térmicamente la celda, aumentando así los cortocircuitos entre ánodo y cátodo. Sin embargo en la observación con microscopio no hubo una diferencia apreciable con la celda(II).-

Asimismo la Fig. 28 muestra mayor dispersión de los puntos experimentales, que en el caso Cu-O; esto sí es atribuible al sistema Fe-O a la luz de los resultados que se exponen más adelante al hacer el estudio detallado de la fase wüstita, Fe_{1-y}O .

A continuación se ensayaron otras celdas de compartimientos separados (tipo "closed") antes de pasar a las de compartimiento único.

CELDA (IV)

(-) $\text{Ni,NiO}/(\text{ZrO}_2\text{-}15\% \text{M CaO})/\text{Cu,Cu}_2\text{O}$ (+)

Se trata de un prototipo de compartimientos separados que originalmente se diseñó para la determinación de estequiometría de pastillas de elementos combustibles (334). La única diferencia con aquel caso es el haber utilizado polvo y no pastilla en el electrodo de estudio.

En la Fig. 29 se muestra un esquema de diseño utilizado en este prototipo.

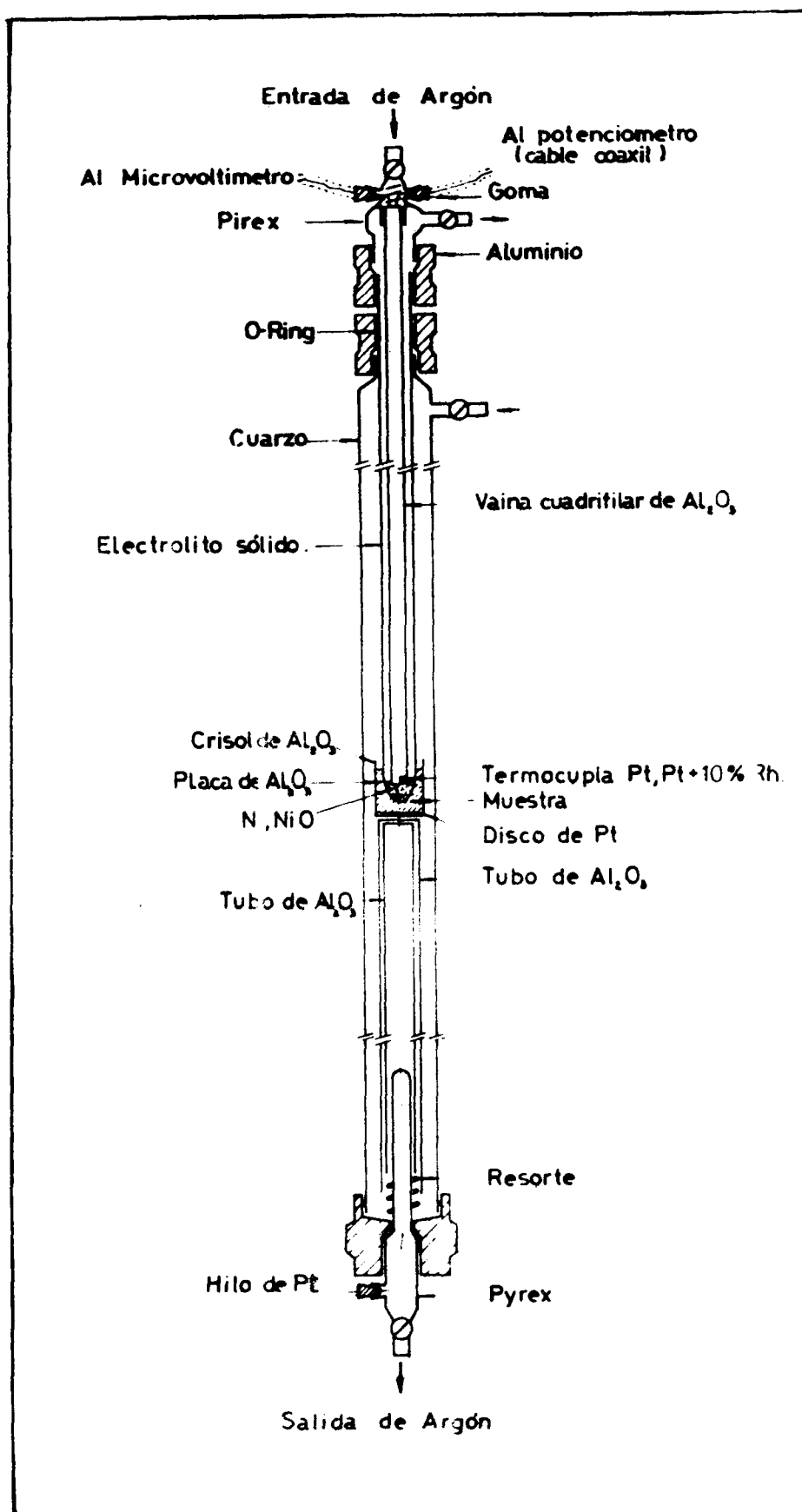


Fig. 29: Esquema del Diseño Utilizado en la Construcción de la Celda (IV),
 $\text{Ni, NiO}/(\text{ZrO}_2\text{-15\% CaO})/\text{Cu, Cu}_2\text{O}$

El electrodo de referencia, Ni-NiO, se preparó de una manera similar al de las celdas precedentes, compactándose la mezcla final en el fondo del tubo de electrolito sólido. El contacto eléctrico se hizo a través de un resorte helicoidal ubicado en el seno de la mezcla compactada de Ni-NiO (Fig. 29).

El electrodo de estudio fue una mezcla 50°/M Cu-Cu₂O preparada con la técnica ya expuesta. El polvo se colocó en un crisol de alúmina en cuya base había un disco de platino para el contacto eléctrico. El paso del hilo de platino se hizo a través de agujeros muy pequeños hechos en la base del crisol y tubos de alúmina (Fig.29). El diseño de esta celda permitió armar este electrodo afuera y luego introducirlo en la celda hasta ponerlo en contacto con la punta del tubo de electrolito sólido.

Como electrolito sólido se utilizó ZrO₂ estabilizado con 15°/M CaO (Zircoa Products) en forma de tubo con un extremo redondo cerrado.

Al igual que los otros tubos de electrolito sólido utilizados, éste fue probado en alto vacío con detector de He, a fin de detectar eventuales pérdidas por defectos de fabricación.

En la construcción de este prototipo se utilizó la experiencia ganada en los dos anteriores (Figs. 23 y 27, respectivamente), lográndose un diseño en el que se conjugaron las posibilidades del primero (celda (I)) y la sencillez del segundo (celdas (II) y (III)).

Sus principales características fueron:

- (a) entrada y salida de gases independientes para ambos compartimientos.
- (b) sistema totalmente desarmable.
- (c) Posibilidad de reemplazo del electrolito sólido sin necesidad de tocar la muestra.
- (d) montaje sencillo por acoples rápidos (tipo "quick coupling", Cenco, USA)
- (e) contacto íntimo en las interfases electrodo-electrolito por resortes independientes.
- (f) posibilidad de ser utilizado con referencia gaseosa y muestra en forma de pastilla (334).

La resistencia interna (R_i) de esta celda a 800°C fue del orden de 10 K Ω . A fin de disminuir los ruidos electrónicos capacitivos y/o resistivos en la FEM de salida, se blindó todo el conjunto con una camisa metálica conectada a tierra. Lo mismo se hizo con los armazones del horno y el sostén de todo el sistema. En los contactos de electrodos y termocupla se utilizó cable coaxil y se colocaron separados unos de otros para evitar inducciones.

El calentamiento de la celda se hizo con un horno eléctrico tubular con bobinado anti-inductivo controlado por un regulador termoelectrónico proporcional (Derc).

La temperatura se midió con una termocupla de Pt - Pt/10% Rh y un circuito potenciométrico (Leeds & Northrup, Model K-1).

Las medidas de FEM se efectuaron con un milivoltímetro digital de alta impedancia de entrada ($>10^{10}\Omega$) (Solartron).

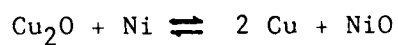
En todos los experimentos se utilizó argón especial purificado, como atmósfera inerte.

Al determinar las condiciones experimentales de operación de esta celda se prestó especial atención a la experiencia ganada en los modelos anteriores (celdas (I) (II) y (III)). Se trató de eliminar la humedad residual, especialmente en los electrodos, a través de un degasado cuidadoso hecho entre temperatura ambiente y 200°C aproximadamente. El control de estanqueidad con chispero se hizo dificultoso dado que el sistema poseía partes metálicas (acoples rápidos, Fig. 29) por lo que se decidió trabajar, en general, con atmósfera estática en los compartimientos electrónicos con una presión ligeramente superior a la normal.

Las mediciones experimentales se hicieron entre 600°C y 1070°C. Los resultados de una corrida típica se muestran en Tabla XVIII.

TABLA XVIII

Valores Experimentales de FEM vs. Temperatura Obtenidos con la Celda (IV), correspondientes a la reacción



T/°C	FEM/mV	T/°C	FEM/mV
606	287	796	271
630	284	814	270
640	283	860	267
650	282	900	264
694	279	970	259
712	277	1010	256
742	275	1060	253

Los valores tabulados obedecen a una relación lineal con excelente factor de correlación, si se eliminan los correspondientes a baja temperatura,

$$E = - 0.0708 T(^{\circ}\text{C}) + 327.7549 \quad (650^{\circ}\text{C}-1060^{\circ}\text{C})$$

$$r^2 = 0.9992$$

En la Fig. 30 se grafican los valores antes tabulados (Tabla XVIII) junto a datos experimentales obtenidos por otros autores (80, 83, 267).

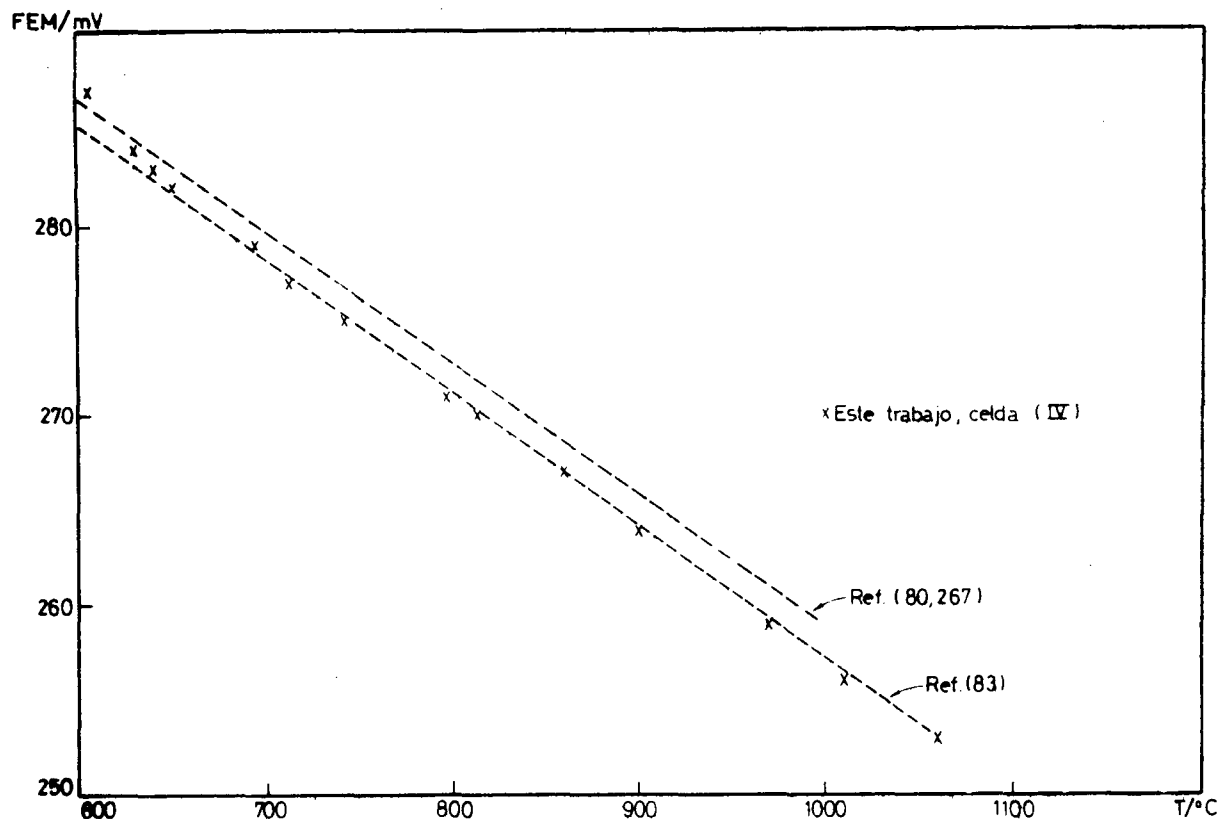


Fig. 30: Comparación de Valores Experimentales de FEM vs. Temperatura del Sistema Ni-NiO/Cu-Cu₂O Obtenidos con Celda (IV), con Datos de Literatura.

Se observa que el acuerdo con los datos de literatura fue excelente a partir de 700°C; por debajo de esa temperatura los puntos experimentales describieron una ligera curva cóncava hacia arriba, semejante a la ya obtenida en celdas anteriores. Como en esos casos se atribuye aquí dicha curvatura a algo de humedad residual que pueda haber quedado adsorbida principalmente en los polvos de los electrodos. En este tipo de sistema la remoción de impurezas volátiles en general, debe hacerse a través de difusión por poros, lo cual es un proceso lento que sólo puede ser acelerado a través de calor y vacío simultáneos.

La repetibilidad de los valores fue buena ($\pm 0.8\text{mV}$, aproximadamente) para $T > 800^\circ\text{C}$; por debajo de esa temperatura fue mala y empeoró con el correr del tiempo. No obstante, los resultados obtenidos con esta celda

se consideraron satisfactorios por lo que se decidió armar una nueva celda empleando el mismo dispositivo experimental pero reemplazando el sistema Cu-Cu₂O por el Fe-Fe_{1-x}O. (celda V).

CELDA (V)

(+) Ni, NiO/(ZrO₂-15% CaO)/Fe, Fe_{1-x}O (-)

Por tratarse del mismo dispositivo experimental empleado en la celda (IV), valen aquí todas las consideraciones de armado y operación hechas en aquel caso. El electrodo de estudio, Fe-Fe_{1-x}O, se preparó siguiendo la misma técnica descrita en la celda (III).

En la Tabla XIX y Fig. 31 se muestran valores experimentales de una corrida hecha con esta celda.

TABLA XIX

Valores Experimentales de FEM vs. Temperatura obtenidas con la Celda (V), correspondientes a la Reacción



T/°C	FEM/mV	T/°C	FEM/mV
618	256	800	272
640	257	824	274
650	258	854	277
682	259	870	280
718	264	885	282
754	266	924	285
780	270	950	288

$$E = 0.1079 T(^{\circ}\text{C}) + 185.6267 \quad (680^{\circ}\text{C}-950^{\circ}\text{C})$$

$$r^2 = 0.9953$$

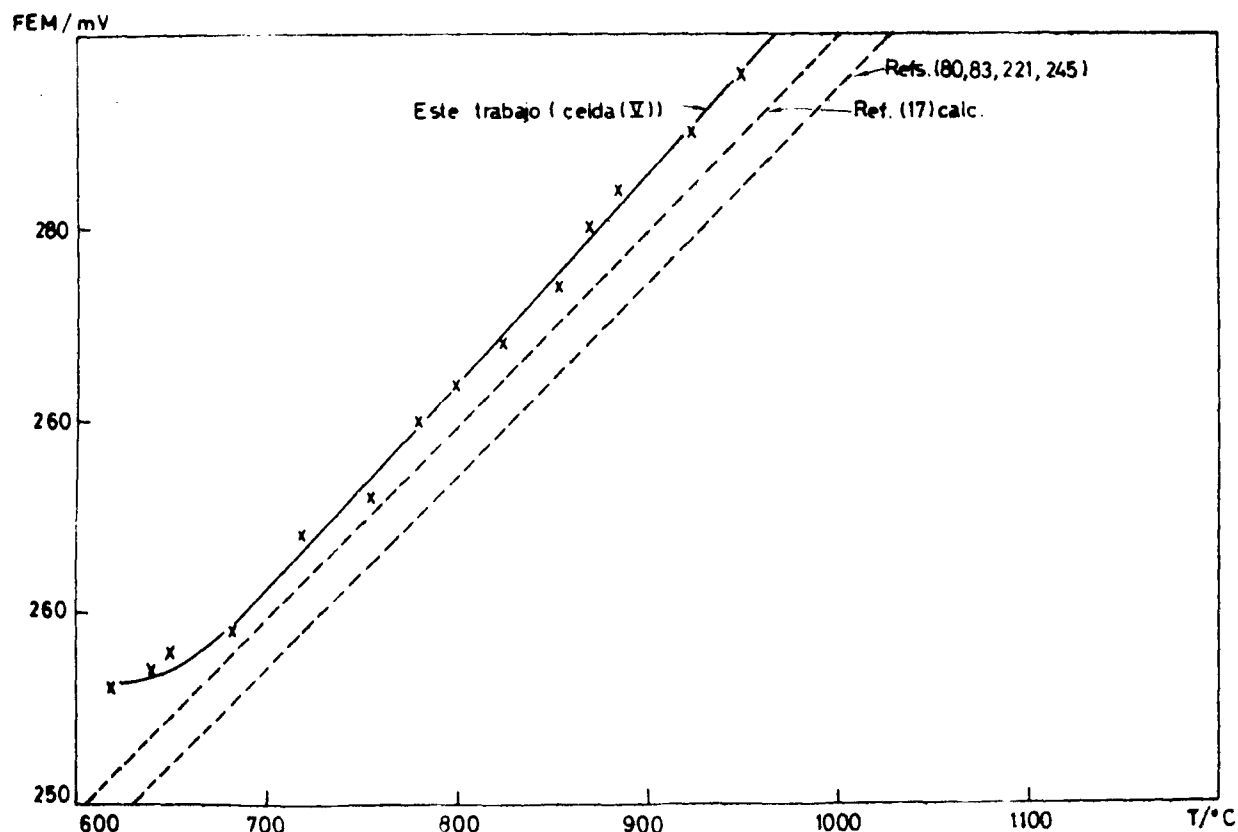


Fig. 31: Comparación de Valores Experimentales de FEM vs. Temperatura del Sistema Ni-NiO/Fe-Fe_{1-x}O Obtenidos en Celda (V), con Datos de Literatura.

Si se comparan estos resultados con aquellos obtenidos con la celda (III), Fig. 28, se observa que la nueva recta de FEM vs. Temperatura está corrida aproximadamente 8 mV hacia valores mayores de FEM. La celda se cicló entre 700°C y 900°C varias veces obteniéndose muy buena repetibilidad en los valores.

Estos resultados corroborarían las suposiciones hechas con respecto a los bajos valores de FEM medidos con la celda (III), para el mismo sistema; es decir la existencia de microcracks en el electrolito sólido produjo cortocircuitos entre ánodo y cátodo resultando así valores de FEM menores que los verdaderos.

Como en aquel caso, los resultados de la celda (V) muestran una dispersión característica del sistema Fe-O.

Por debajo de 680°C se volvió a poner de manifiesto la curva cóncava hacia arriba y una muy mala repetibilidad de los valores de FEM (± 3 mV, aproximadamente). Ambos hechos fueron atribuidos a la presencia de impurezas volátiles, principalmente agua, en el material de electrodos. Este es un problema inherente a las celdas que utilizan polvos en ánodo y/o cátodo dado que ahí, como ya fue destacado, las impurezas volátiles deben ser eliminadas por difusión por poros, proceso que es lento.

Este inconveniente se puso de manifiesto, en mayor o menor grado, en todos los diseños de celdas de compartimientos separados utilizados en este trabajo, y fue una de las razones que motivó el ensayar nuevos prototipos de celdas "open", o de compartimiento único.

La segunda razón para haber abandonado las celdas que utilizan tubos de un extremo cerrado como electrolito sólido, fue el haber encontrado manchas en el cerámico en la interfase con el electrodo $\text{Fe-Fe}_{1-x}\text{O}$, luego de haber permanecido la celda a alta temperatura (900°C-1000°C) durante algunas horas.

Este ataque por parte del hierro ya fue comentado y puede hacerse debido a la alta concentración del dopante (15% CaO). A pesar de no contar en ese momento con información suficiente para valorar el efecto de dicho ataque sobre los resultados experimentales de FEM, se prefirió, como medida preventiva, utilizar un diseño que eventualmente permitiera, a un costo no tan alto, cambiar el electrolito sólido periódicamente. A modo de ejemplo se destaca que una pastilla CSZ tiene un costo aproximado de U\$S 16 frente a U\$S 95 de un tubo del mismo material y de 3/8" de diámetro por 12" de longitud.

De acuerdo a Headrick (314) el agua tendría el siguiente efecto sobre las medidas de FEM. Supóngase que en un compartimiento electródico existe vapor de agua y que además existe un gradiente de temperatura a lo largo del mismo, lo cual siempre es así por el diseño de las celdas. En este caso el flujo hacia la zona fría (T_1) producido por la difusión termomolecular se opone al flujo producido por la difusión ordinaria.

La presión de vapor de agua en el electrodo (T2) está relacionada con la correspondiente a la de la zona fría (T1), a través de la Ec. (53), despreciando efectos de transporte convectivos,

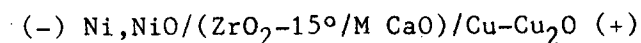
$$P_{H_2O}(T2) = P_{H_2O}(T1) \cdot (T2 / T1)^{-1/2} \quad (53)$$

donde T1 y T2 son temperaturas expresadas en K.

La presión de vapor de agua condensada a 25°C es 23.7 torr. Si este vapor está en equilibrio dinámico con una mezcla metal-óxido metálico en un electrodo a 1000°C, la presión de vapor de agua es de aproximadamente 49 torr en el electrodo (T2). Además la disociación de vapor de agua a 1000°C crea una presión parcial de oxígeno $P_{O_2} = 10^{-5.8}$ atm, la cual es suficiente para oxidar los electrodos de Ni-NiO ($P_{O_2}(eq) = 10^{-10.35}$ atm), Cu-Cu₂O ($P_{O_2}(eq) = 10^{-6.29}$ atm) y Fe-Fe_{1-x}O ($P_{O_2}(eq) = 10^{-15}$ atm). Sin embargo, dado que cada electrodo está constituido por un metal y su óxido, ambos coexistiendo, la presencia de vapor de agua debería tener sólo efectos dinámicos pero no debería perturbar el equilibrio del oxígeno sobre los electrodos, siempre y cuando exista suficiente cantidad de las dos fases presentes. De acuerdo con Headrick este fenómeno aún no ha sido totalmente comprendido.

Concluidas las pruebas con celdas de compartimientos separados se pasó a ensayar algunos prototipos de compartimiento único.

CELDA (VI)



Una celda de compartimiento único básicamente consiste en un "sandwich" formado por una pastilla de electrolito sólido en el centro y dos electrodos a ambos costados. En la Fig. 32 se muestra un esquema elemental de dicho tipo de celda.

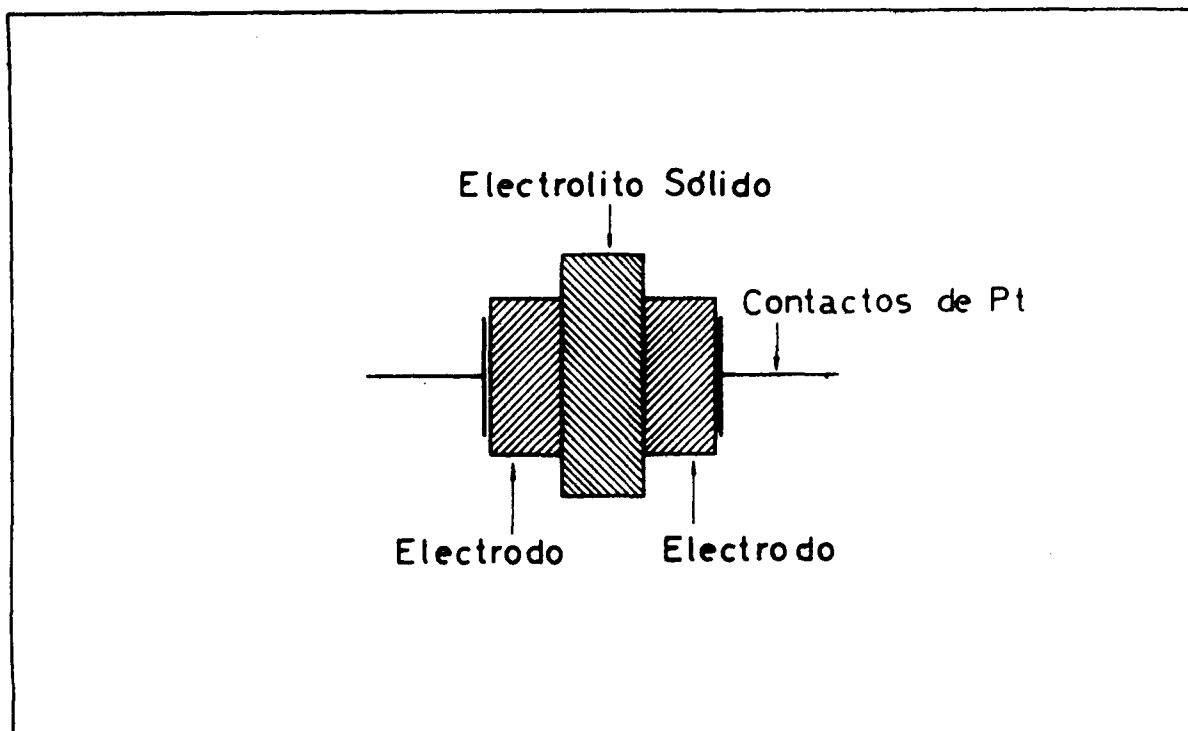


Fig. 32: Esquema de Celda de Electrolito Sólido de Compartimiento Único.

En el caso de la celda (VI) el pellet de Ni-NiO fue fabricado de acuerdo a la técnica ya expuesta en el punto II.A.1. con la única diferencia que en este caso las pastillas no fueron utilizadas en "verde" sino que se sinterizaron a 1100°C en atmósfera de argón especial purificado durante 6 horas aproximadamente. La cara en contacto con el electrolito se sometió a un pulido metalográfico (vía seca) con papeles de granulometría 220, 320, 400 y 600 (en ese orden).

El electrodo de Cu-Cu₂O fue preparado en forma similar.

Como electrolito sólido se utilizó una pastilla de ZrO₂ estabilizado con 15% M CaO (origen: Zircoa) de 10.5 mm de diámetro y 3 mm de espesor. La preparación de las superficies se hizo como ya fue indicado anteriormente, a fin de evitar infiltración de oxígeno gaseoso en las interfases electrodo-electrolito.

En la Fig. 33 se muestra un esquema del diseño utilizado.

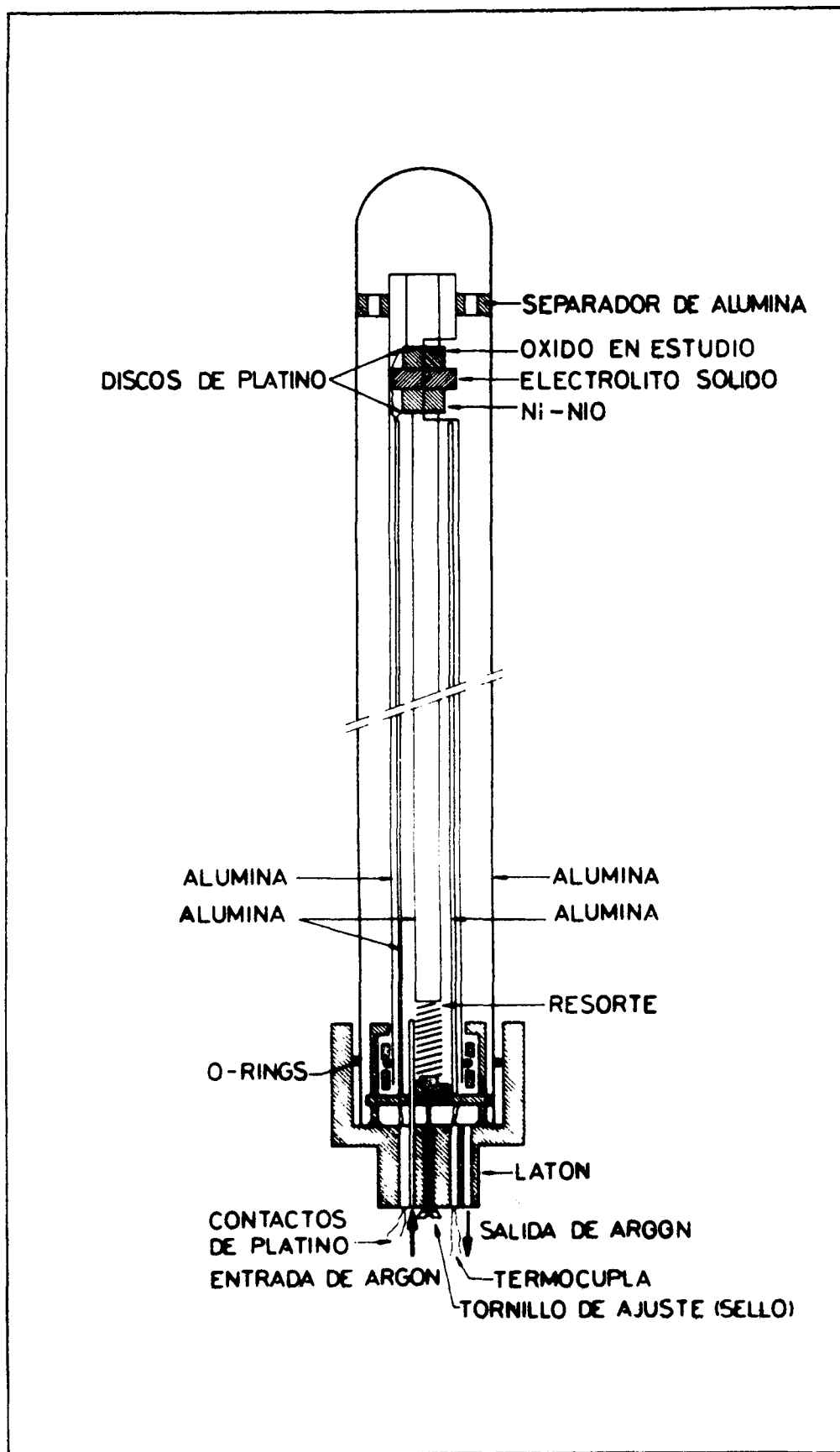


Fig. 33: Esquema del Diseño Utilizado en la Construcción de la celda (VI)

En la construcción de este prototipo se emplearon tubos de alúmina de alta pureza (Zircoa) y cabezal metálico fabricado en latón con cierres por o-rings (no refrigerados) y pasantes de teflón.

Entre las características más importantes de esta celda está el hecho que los cierres por o-rings no fueron refrigerados dado que la longitud total del dispositivo (90 cm, aproximadamente) permitió tener los cierres a temperatura ambiente. Esto simplificó considerablemente el diseño.

En general debe decirse que los sellos es un problema común en el diseño de celdas galvánicas de electrolitos sólidos. El aumentar la distancia sello-horno es una solución ya adoptada por otros autores (314). Lo que ocurre es que esta solución debe ser manejada con cuidado ya que si bien se soluciona un problema, se puede crear otro y es el del vapor de agua en el interior de la celda. Al incrementar la longitud total de la celda se incrementa también el área libre y volumen interiores de la misma con lo cual aumenta el agua adsorbida en las superficies de los tubos y se requiere un desgasado mayor. Este problema es más crítico en celdas que utilizan polvos en sus electrodos.

La segunda característica importante de este diseño fue el permitir un ajuste de la presión ejercida por el resorte sobre el sandwich de electrolito sólido, una vez armado todo el dispositivo. (Fig. 33).

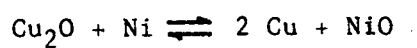
Esta celda fue utilizada en forma horizontal.

La preparación para las mediciones se hizo en forma semejante a la de las celdas anteriores, es decir varias purgas con argón purificado y vacío a temperatura ambiente, y luego un desgasado final a 200°C, aproximadamente, con vacío de argón ($\sim 1\mu\text{m Hg}$) durante 2-3 horas. Las mediciones se hicieron con el sistema estanco.

En la Tabla XX y Fig. 34 se muestran valores experimentales de una corrida hecha con esta celda.

TABLA XX

Valores Experimentales de FEM vs. Temperatura Obtenidos con la Celda (VI), Correspondientes a la Reacción



T/°C	FEM/mV	T/°C	FEM/mV
610	285	856	268
624	284	896	264
642	282	940	262
666	281	960	261
690	279	1019	257
702	278	1050	255
750	275	1058	255
800	272	-	-

$$E = -0.0675T(^{\circ}\text{C}) + 325.6766 \quad (600^{\circ}\text{C}-1060^{\circ}\text{C})$$

$$r^2 = 0.9982$$

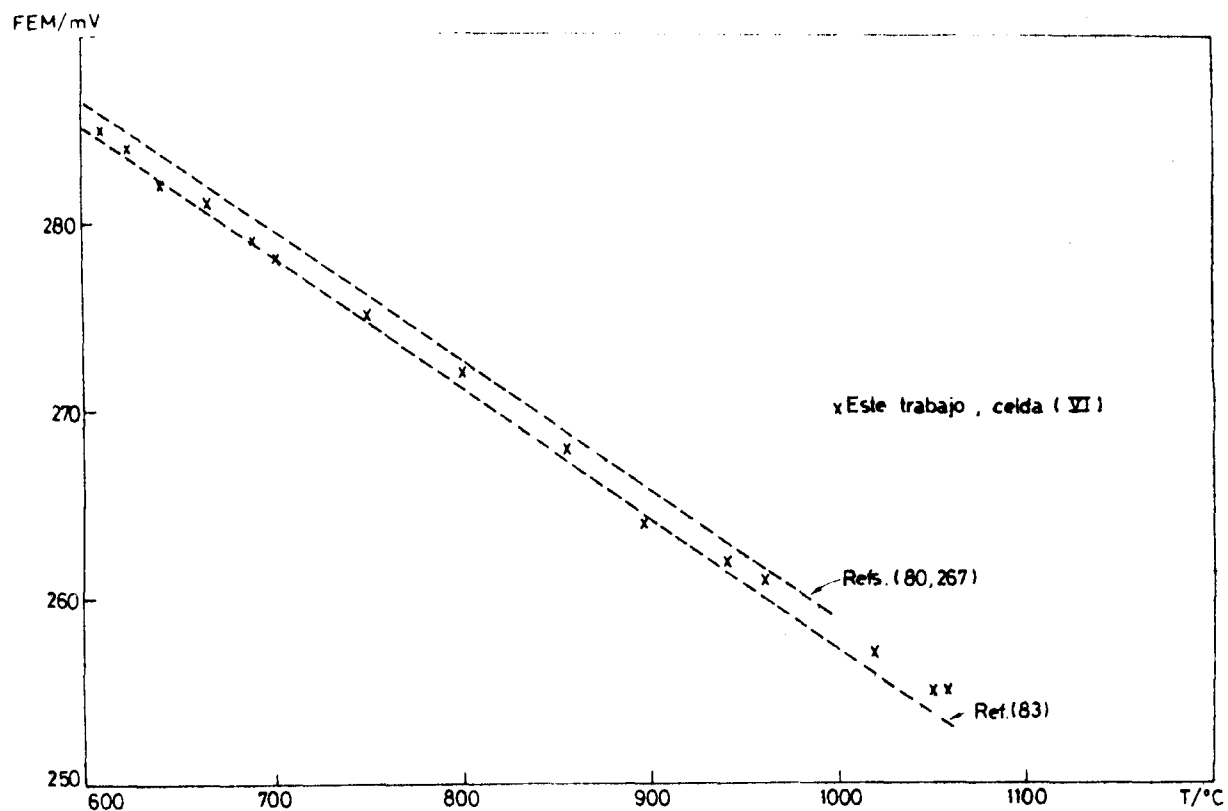


Fig. 34: Comparación de Valores Experimentales de FEM vs. Temperatura del Sistema Ni-NiO/Cu-Cu₂O Obtenidos en Celda (VI) con Datos de Literatura.

Se observa que el acuerdo con los datos de literatura fue excelente. Comparado con los valores obtenidos en la celda (IV) (Fig.30) se ve que los nuevos resultados presentaron mayor dispersión que los anteriores y un ligero corrimiento hacia valores mayores de FEM. A baja temperatura desapareció la curvatura cóncava hacia arriba y se mejoró la repetibilidad de los valores.

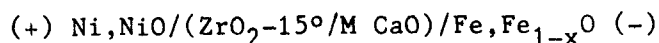
Dichas mejoras se atribuyeron al hecho de haber desaparecido, parcial o totalmente, las reacciones secundarias en los electrodos debidas al vapor de agua y otras impurezas volátiles. Esta fue la primera ventaja que presentó esta celda con electrodos compactos.

La segunda ventaja de este diseño fue la comodidad con que pudo armarse el sandwich del electrolito afuera, antes de colocar todo adentro del tubo exterior de alúmina. Esto permitió revisar que el contacto mecánico fuera bueno en la zona de interfases electrodo-electrolito, fundamental en este tipo de celdas.

La principal desventaja fue la inercia térmica de todo el sistema dada la gran cantidad de material cerámico involucrado en la construcción de la celda, y el tener que evitar choques térmicos por la misma razón.

A continuación se hicieron algunas medidas sobre el sistema Fe-wüstita, empleando el mismo dispositivo experimental (Celda (VII)).

CELDA (VII)

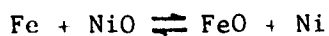


Por tratarse del mismo dispositivo experimental empleado en la celda (VI), valen aquí todas las consideraciones de armado y operación hechas en aquel caso. El electrodo de estudio, Fe-Fe_{1-x}O, se preparó de acuerdo a una técnica semejante a la descrita en el punto II.A.2.

En la Tabla XXI y Fig. 35 se muestran valores experimentales de una corrida hecha con esta celda.

TABLA XXI

Valores Experimentales de FEM vs. Temperatura Obtenidos con la Celda (VII), Correspondientes a la Reacción



T/°C	FEM/mV	T/°C	FEM/mV
615	253	794	272
645	255	828	276
664	258	866	280
713	262	890	284
754	268	935	288

$$E = 0.1125 T(^{\circ}\text{C}) + 182.9587$$

(600°C-950°C)

$$r^2 = 0.9974$$

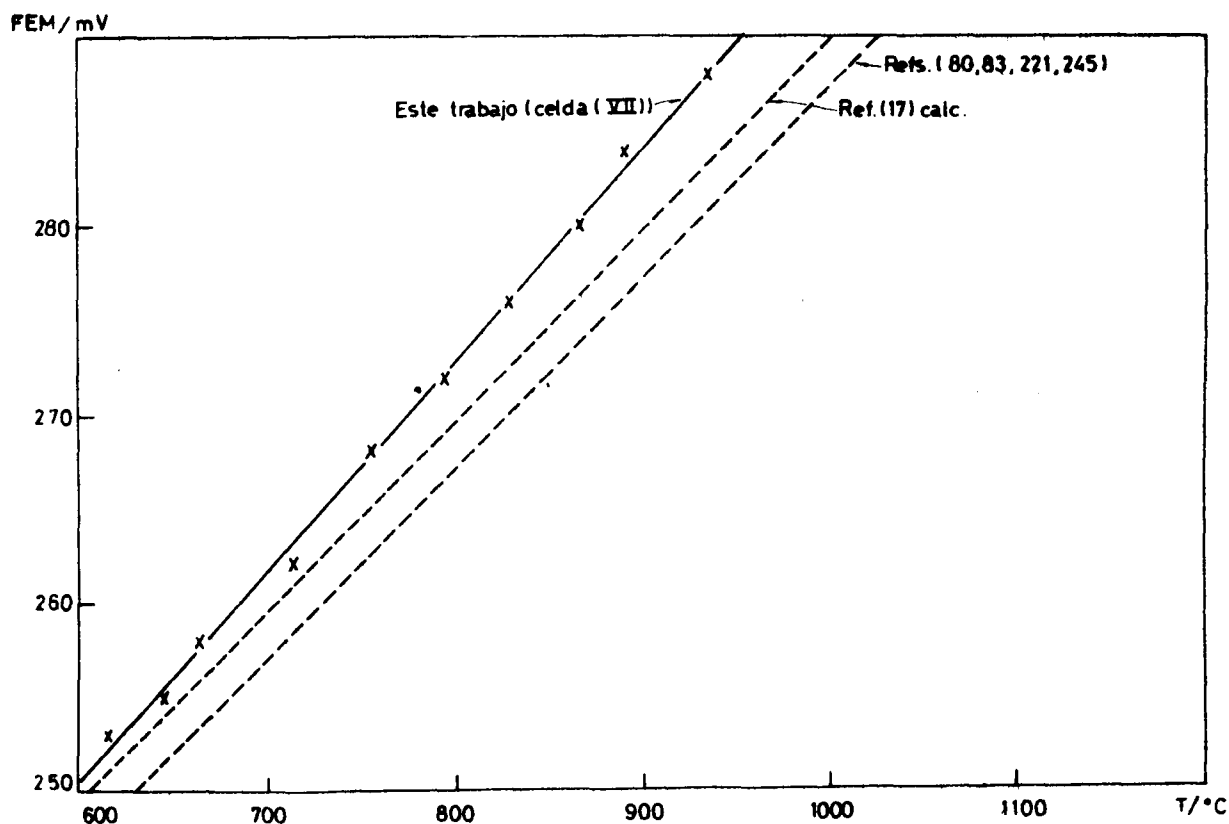


Fig. 35: Comparación de Valores Experimentales de FEM vs. Temperatura del Sistema Ni-NiO/Fe-Fe_{1-x}O Obtenidos en Celda (VII), con datos de Literatura.

Al igual que en el caso de la celda (V) (Fig. 31) los valores de FEM medidos fueron 4 - 6 mV mayores que aquellos publicados por otros autores (17, 80, 83, 221, 245), sin embargo la diferencia entre ambas celdas, (V) y (VII), (Fig. 31 y 35 respectivamente) es de sólo 1 mV a pesar de ser diseños totalmente diferentes y en un caso tener electrodos en forma de polvos y en el otro pastillas. Este acuerdo entre los dos conjuntos de datos da confiabilidad a los valores medidos en estas corridas preliminares del sistema Fe-O.

El hecho que prácticamente desapareció la curvatura cóncava hacia arriba a baja temperatura corrobora lo ya comentado con relación a esto en la celda (VI).

Como ya fue comentado, esta celda operó perfectamente en forma horizontal por características de diseño; además se utilizó en su construcción una gran cantidad de material cerámico lo cual le dió mucha inercia térmica a todo el sistema y además obligó a evitar choques térmicos por peligro de roturas. Estos dos últimos factores eran limitantes sobre todo al tener que realizar un número elevado de experimentos, tal lo exigido por el estudio sistemático que se pretendía hacer sobre la fase wüstita.

Se volvieron a encontrar manchas en el electrolito sólido, en su interfase con la pastilla Fe-Fe_{1-x}O, luego de haber permanecido la celda algunas horas a alta temperatura (~1000°C).

Asumiendo que el ataque se debió a la alta concentración de dopante (15°/M CaO), con formación del compuesto 2 CaO . Fe₂O₃, (303), se decidió cambiar el electrolito y modificar ligeramente el diseño reemplazando la alúmina por cuarzo, a fin de evitar problemas de inercia y choques térmicos antes discutidos (celda (VIII))[§].

CELDA (VIII)

(+) Ni, NiO / (ZrO ₂ -6°/M CaO) / Fe _{1-y} O (-)
--

Esta fue la última celda que se probó y que finalmente fue adoptada para las mediciones de la fase wüstita.

Se construyeron dos celdas semejantes con una pequeña diferencia entre ambas en el sistema de cierre, por lo que en adelante se describirá sólo una de ellas. En la Fig. 36 se muestra un esquema del diseño utilizado.

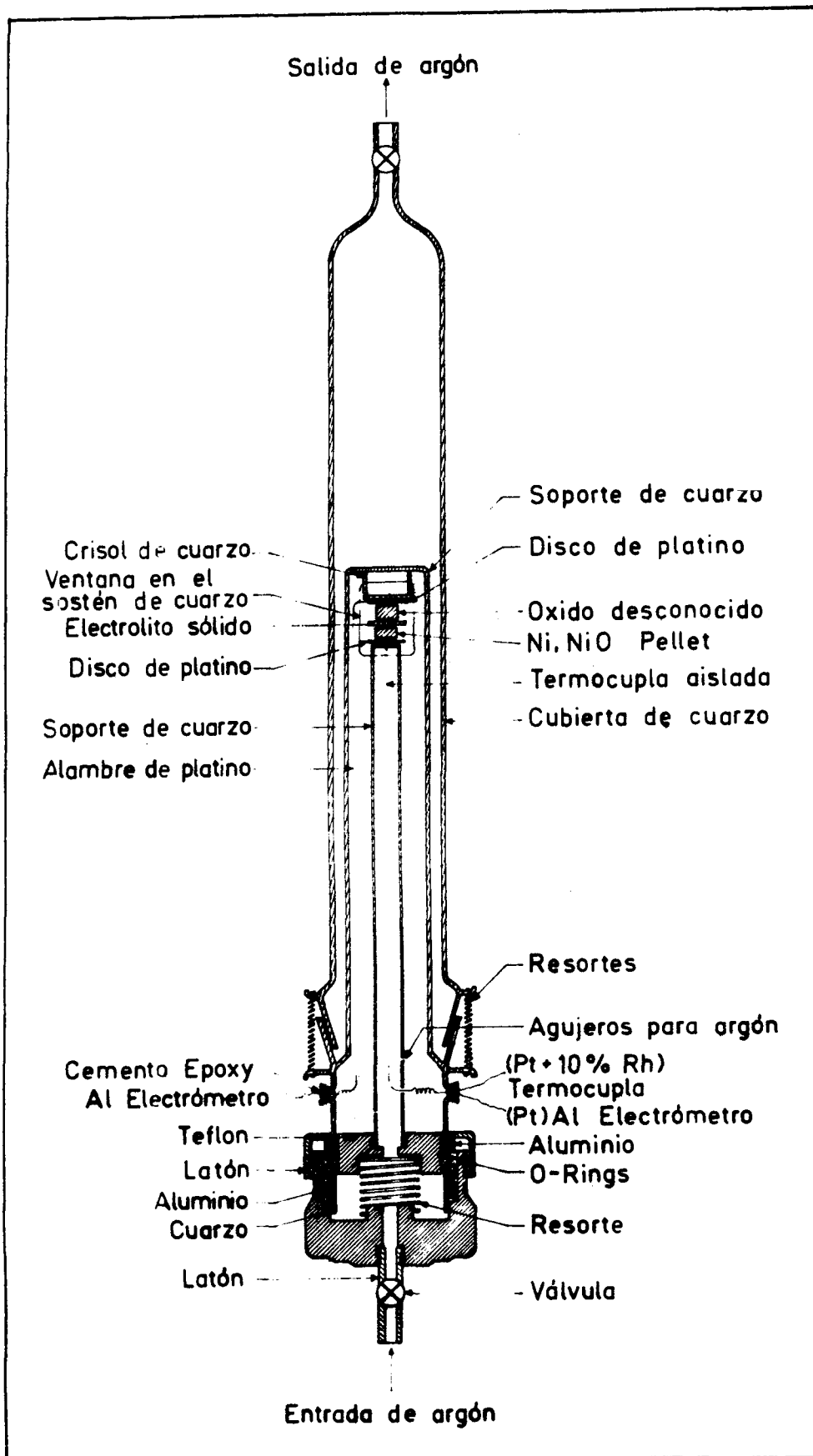


Fig. 36 :Esquema del diseño de la Celda Utilizada en el Estudio de la Fase Wüstita Celda (VIII).

La preparación del electrodo de referencia (Ni-NiO) y de estudio (Fe_{1-y}O) ya ha sido discutida en detalle en los puntos II.A.1 y II.A.2, respectivamente.

De acuerdo a la experiencia obtenida con las celdas (V) y (VII), en ésta se decidió utilizar un electrolito con menor porcentaje de dopante. Se hicieron pruebas con $\text{ZrO}_2\text{-}8^\circ/\text{M Y}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-}6^\circ/\text{M CaO}$ no registrándose diferencias apreciables en los resultados experimentales. Así finalmente se adoptó el segundo como electrolito sólido para todas las mediciones de la fase wüstita. Se utilizaron dos geometrías diferentes, pastillas (10,5 mm de diámetro y 3 mm de espesor) y crisol (10 mm de diámetro exterior y 14,5 mm de altura). En este último caso la muestra de wüstita se colocó adentro del crisol en forma de polvo compactado, aislándolo de la atmósfera a través de una capa de alúmina en polvo y vidrio de bajo punto de fusión a modo de sello. Por afuera, la referencia Ni-NiO se usó en forma de pellet "verde" como ya ha sido descrito. En la Fig. 37 se muestra un esquema detallado de cómo fue armada esta celda.

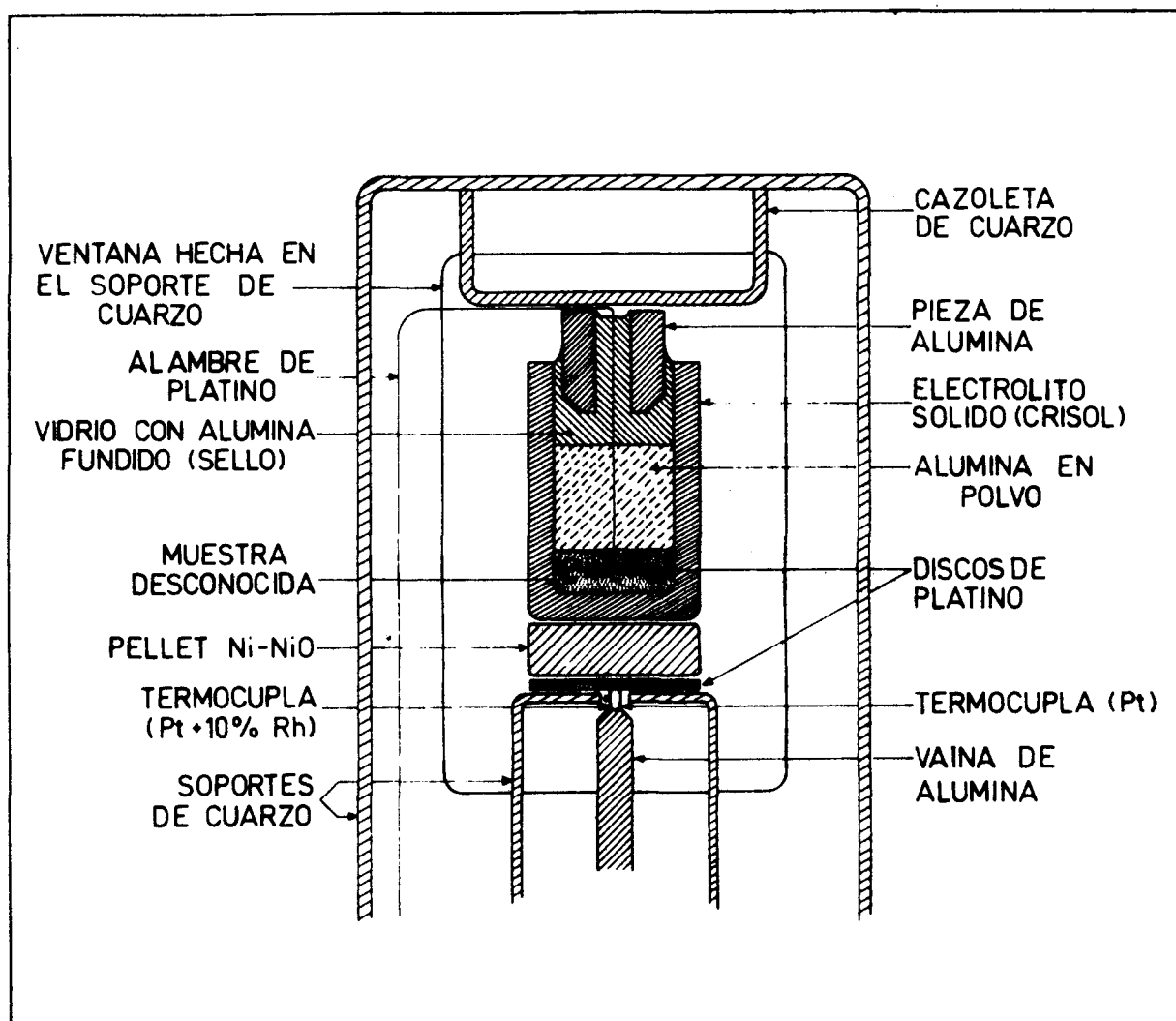


Fig. 37: Detalle de Armado de la Celda (VIII) con Electrolito Sólido en Forma de Crisol.

En la Fig. 38 se muestra una fotografía indicando cómo quedó armada en el laboratorio una celda de este tipo.



Fig. 38: Fotografía Indicando el Detalle de Armado de la Celda (VIII)
con Electrolito Sólido en Forma de Crisol.

En los resultados experimentales no se observó ninguna diferencia entre los valores obtenidos con una geometría o con la otra, indicando ello que no hubo perturbación de la atmósfera gaseosa en las interfaces electrodo-electrolito (pastilla).

Los datos experimentales utilizados en los cálculos termodinámicos se obtuvieron indistintamente con una u otra geometría de electrolito sólido. Periódicamente se hicieron pruebas con muestras de wüstita de igual estequiometría, de un mismo lote, a fin de verificar que los resultados eran independientes del arreglo experimental.

Tanto en las pruebas hechas con $\text{ZrO}_2\text{-}8^\circ/\text{M Y}_2\text{O}_3$ como en las mediciones definitivas realizadas con $\text{ZrO}_2\text{-}6^\circ/\text{M CaO}$, como electrolitos sólidos, no se observó ataque en el cerámico por parte del Fe_{1-y}O . Sólo en aquellos experimentos en los que se mantuvo la celda a temperaturas superiores a los 1000°C durante varias horas, se observó una ligera coloración rosada en la cara del electrodo en contacto con la wüstita. En esos casos la pastilla cerámica fue reemplazada por una nueva. Por el contrario en los experimentos normales se utilizó el mismo electrolito sólido dos o tres veces, tomando la precaución de pulir las superficies de contacto (lija 600) antes de comenzar una nueva corrida.

En el caso de $\text{ZrO}_2\text{-}6^\circ/\text{M CaO}$ se comprobó la existencia de una fase simple con estructura fluorita a través de patrones de difracción de rayos x tomados a temperatura ambiente.

Tal como ya ha sido comentado, esta celda se construyó principalmente de cuarzo, sólo quedando alúmina en la aislación eléctrica de la termocupla (fig. 36). Con esto se evitaron los problemas de inercia y choques térmicos.

La celda tuvo un doble sistema de cierre, lo cual permitió que fuera totalmente desarmable. Esto facilitó el armado y mantenimiento. En la Fig. 39 se muestra una fotografía del soporte inferior de cuarzo en el cual se observan dos cierres, uno metálico con o-rings y otro de cuarzo esmerilado.

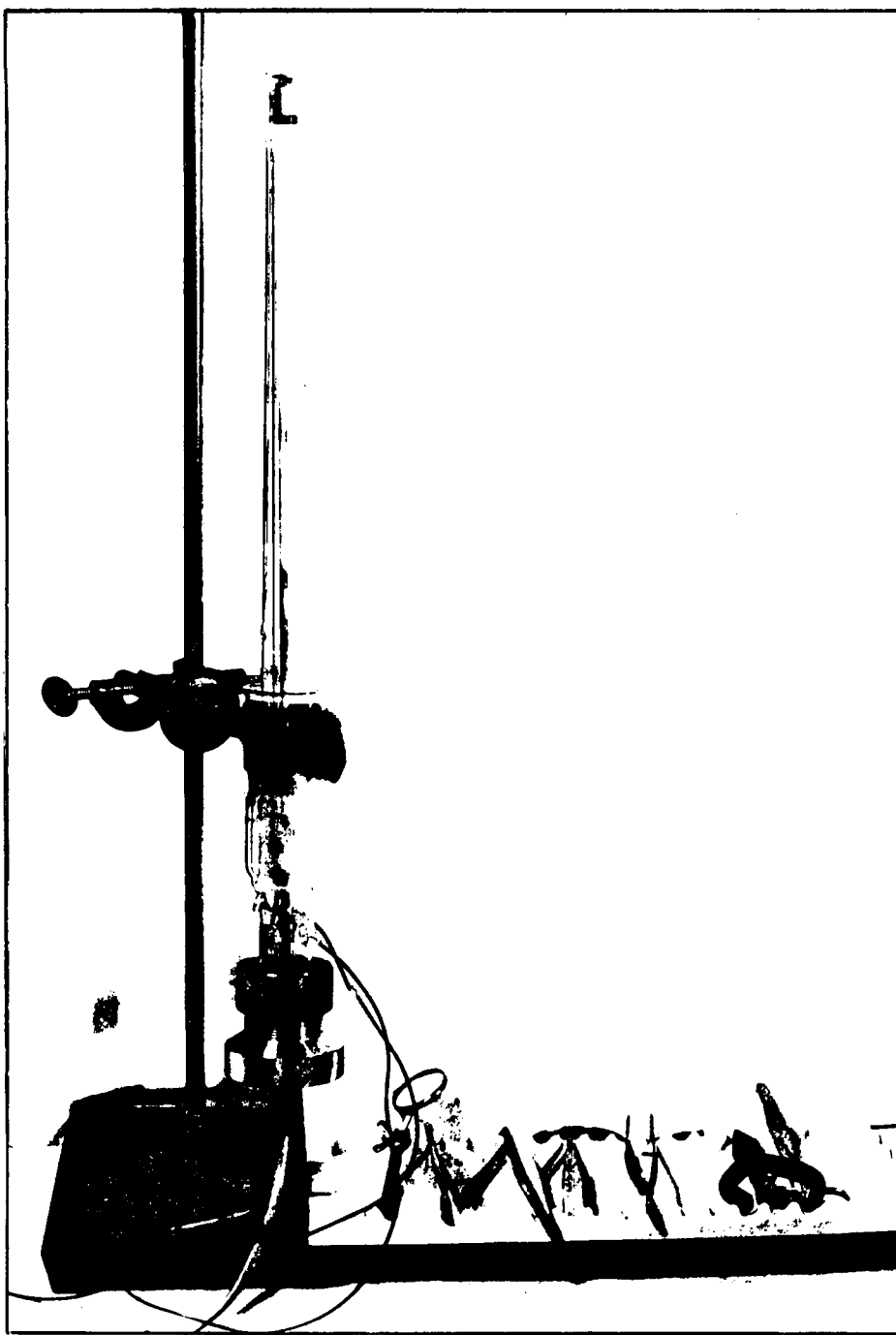


Fig. 39: Soporte Inferior de Cuarzo de una de las Celdas Utilizadas en el Estudio de la Fase Wüstita.

No fue necesario refrigerar los sellos dada la longitud total del sistema (~ 75 cm), siendo 15 cm la mínima distancia horno-cierre esmerilado, y la posición de trabajo vertical.

Las celdas prácticamente no necesitaron mantenimiento a lo largo de todo el trabajo y sólo el soporte inferior de cuarzo presentó el deterioro que se muestra en las Figs. 40 a y b. En las mismas también puede observarse como quedó armada en el laboratorio una celda en la que sólo se utilizaron pastillas.

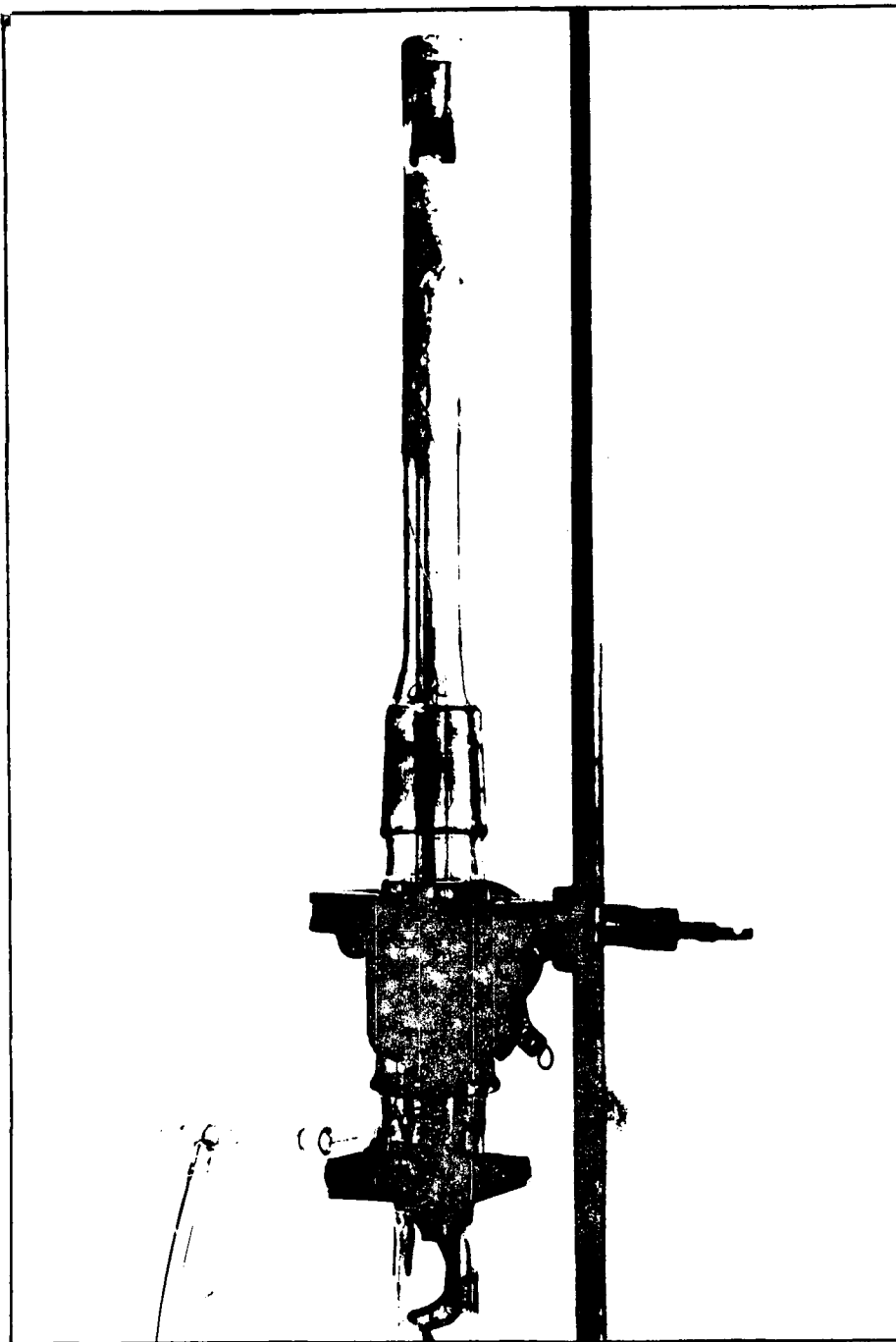


Fig. 40 a. : Soporte Inferior de Cuarzo Deteriorado por la Alta Temperatura.

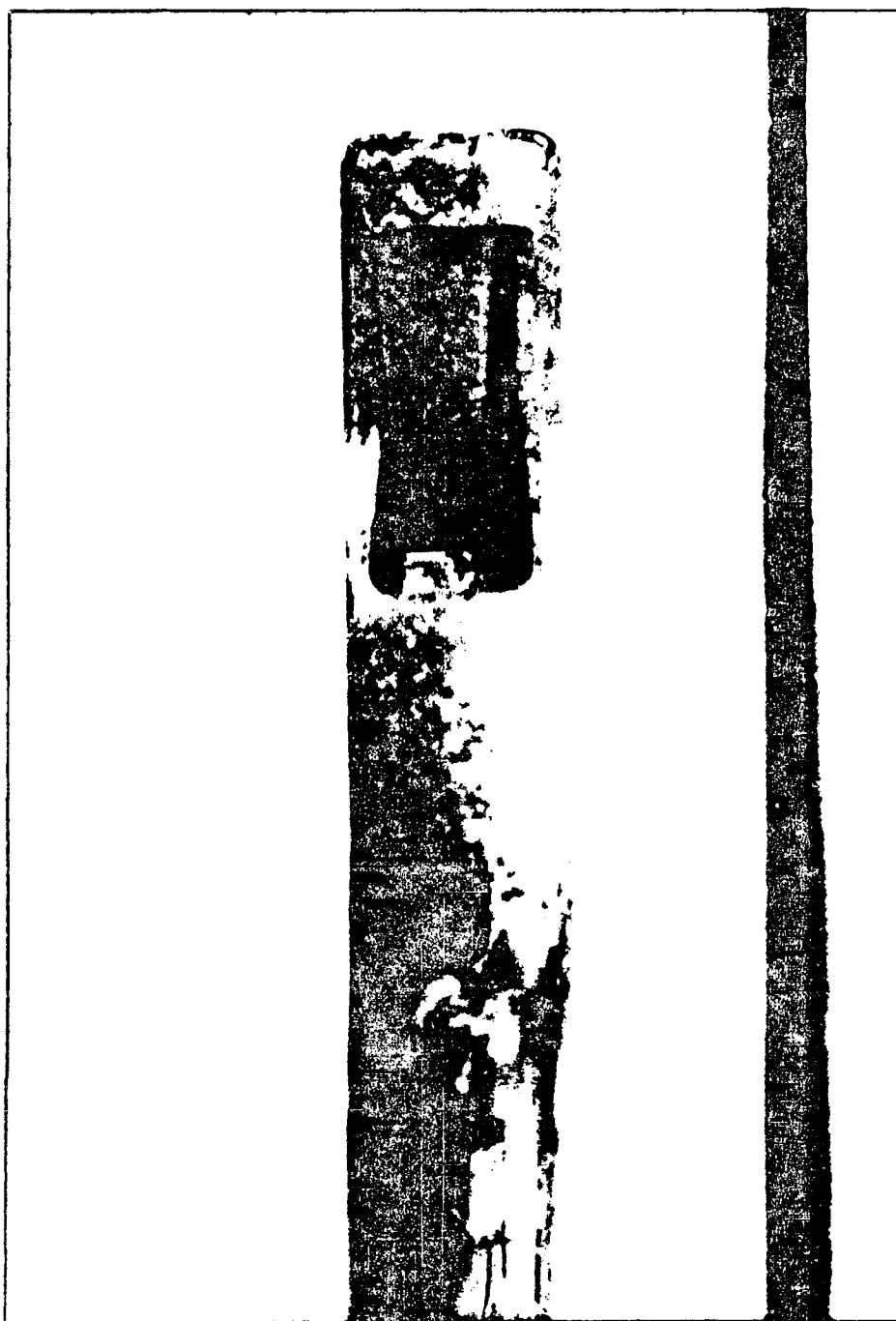


Fig. 40 b. Detalle de Armado de la Celda (VIII) con Electrolito Sólido en Forma de Pastilla indicando el Deterioro del Cuarzo por la Alta Temperatura.

Las celdas trabajaron en forma vertical, efectuándose la carga y descarga de muestras por su parte inferior. En la Fig. 41 se muestra una fotografía de las dos celdas en operación tal cual se realizaron los experimentos en el laboratorio.

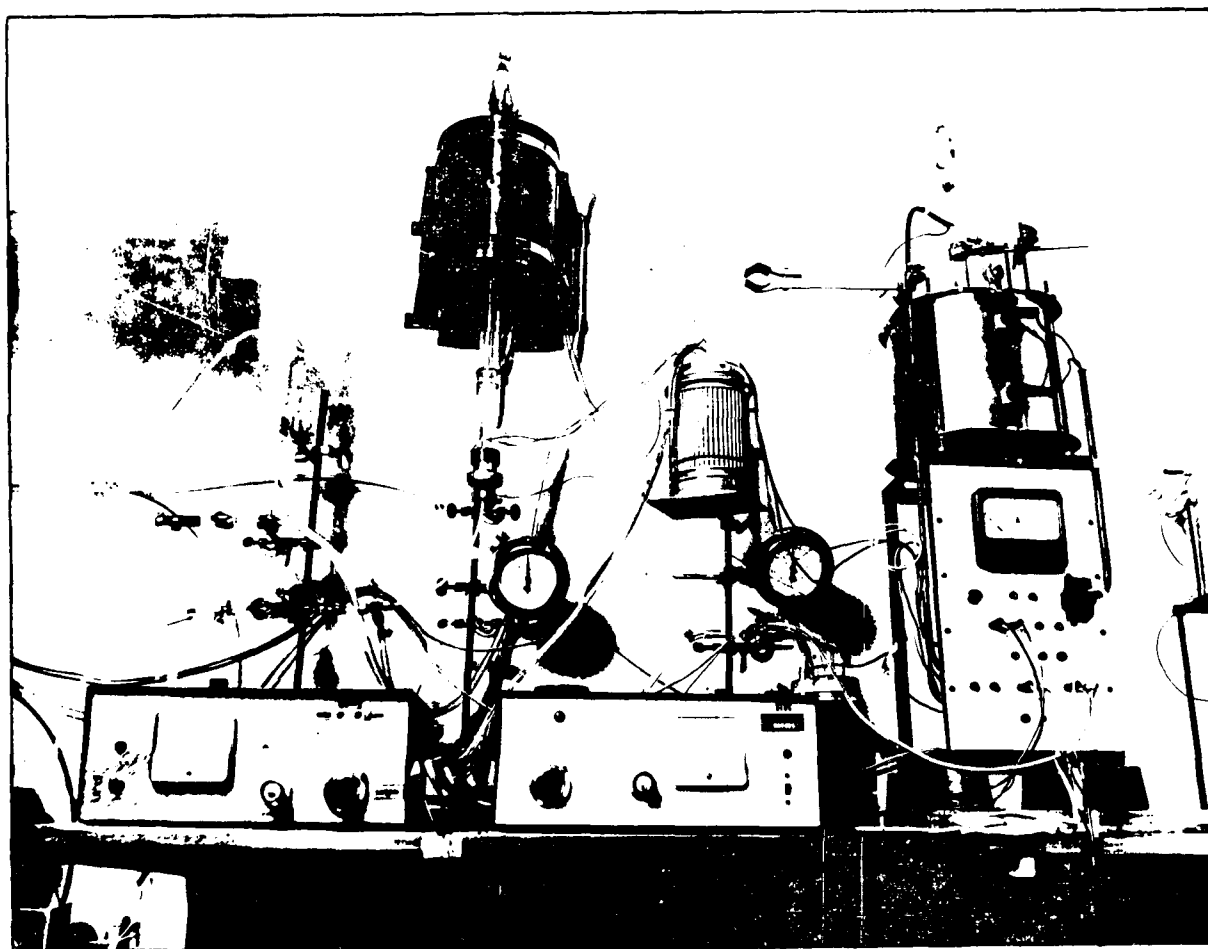


Fig. 41: Vista en Conjunto de las Dos Celdas (VIII) en Operación.

La preparación de las celdas para las mediciones se hizo siguiendo el método ya utilizado en casos anteriores, es decir una vez armadas las dos celdas se evacuó todo el sistema ($\sim 1 \mu\text{m Hg}$) y se purgó con argón especial purificado (Ver punto 11.E.). Esta operación se repitió dos o tres veces a temperatura ambiente y otras tantas a 200°C - 220°C . Finalmente se dejó a las celdas en atmósfera estática de argón en algunos casos, mientras que en otros se permitió un pequeño flujo de la atmósfera inerte, con burbujeador con aceite de siliconas a la salida de ambas celdas. En estas condiciones se elevó la temperatura hasta alcanzar el valor deseado.

Las mediciones de FEM se realizaron bajo atmósfera dinámica pero no se observó diferencia con aquellas hechas en atmósfera estática.

La razón por la cual se prefirió tener un flujo continuo de argón en las celdas, fue para evitar reacciones secundarias debidas a vapor de agua, tal cual ya fue señalado en pruebas hechas con otros modelos de celdas.

Para la mediciones de FEM se utilizó un electrómetro Keithley Model 602, como adaptador de impedancias ($R_i \geq 10^{14} \Omega$) y un registrador x - t Mettler GA 13 con supresor de cero para verificar constancia en el valor de FEM de la pila. Las lecturas se hicieron con un multímetro digital Fluke 8010 A de $4\frac{1}{2}$ dígitos.

La temperatura de las celdas se midió con termocupla de Pt-Pt/10%Rh y un circuito potenciométrico Leeds & Northrup Model K-1.

II - DESCRIPCION DEL METODO EXPERIMENTAL

D - OPERACION DE LAS CELDAS

1. Criterio de Equilibrio.

El estudio termodinámico de un sistema oxidado utilizando celdas galvánicas de electrolitos sólidos, puede hacerse siguiendo dos técnicas operativas diferentes. En un caso sólo se varía la temperatura manteniéndose la estequiometría de la muestra constante a lo largo de todo el experimento. Una segunda posibilidad es cambiar "in situ" la composición del electrodo de estudio a través de un paso de corriente. Este segundo caso corresponde a una titulación coulombimétrica de la muestra.

Cualquiera de los dos tipos de medición conduce a medidas de equilibrio, tal como se deduce del análisis que se hace a continuación, pero para el desarrollo de este trabajo se adoptó el primero, es decir manteniendo la estequiometría de la muestra constante. Este método es más laborioso pero las medidas están afectadas en un error mucho menor ($\leq 0.1\%$) que en el caso de las titulaciones coulombimétricas. En éstas, la principal fuente de error está en la determinación de la estequiometría de la muestra, dado que experimentalmente resulta difícil poder asegurar que toda la corriente eléctrica sensada en la titulación está asociada a un cambio de composición del electrodo de estudio (112).

De acuerdo con Fermi (337) una celda electrolítica se dice reversible cuando una inversión de la corriente que fluye a través de ella, invierte también el sentido de las reacciones químicas que se producen en su interior. Dado que una celda galvánica de electrolito sólido puede pensarse, desde un punto de vista físico-químico, como una celda de concentración de oxígeno (punto I.B.3.), la condición de reversibilidad exigiría aquí que el potencial químico de oxígeno de los electrodos cambie, en uno u otro sentido, en forma virtualmente reversible, pasando por sucesivos estados de equilibrio.

Conceptualmente esto se logra por medio de un potenciómetro variable que oponga a la FEM de la celda, una diferencia de potencial del mismo signo e igual en magnitud o con diferencias infinitesimales en uno u otro sentido. De esta manera el sistema termodinámico definido como "celda + potenciómetro" estará en equilibrio, y los pequeños apartamientos producidos intencionalmente constituyen las llamadas "pruebas de reversibilidad" del sistema.

En la práctica el potenciómetro variable fue reemplazado por un voltímetro de muy alta impedancia ($R_i \approx 10^{14} \Omega$) de tal manera que pudo considerarse que las mediciones se efectuaron sin pasaje de corriente, es decir a estequiometría constante. Las pruebas de reversibilidad se hicieron aplicando pulsos instantáneos de corriente en uno u otro sentido una vez alcanzado el valor estable de FEM.

Las pruebas de reversibilidad son perturbaciones que tienen por finalidad sacar momentáneamente al sistema del equilibrio a fin de comprobar que se trata de un estado recuperable y estable. La metaestabilidad es una situación a la que se llega cuando en los electrodos se producen reacciones secundarias típicamente irreversibles (impurezas, vapor de agua, etc.). En otras palabras las pruebas de reversibilidad sirven para verificar si el sistema que se está investigando cumple con las condiciones de sistema termodinámico.

En el laboratorio se siguió el siguiente criterio práctico para decidir si una medida dada era de equilibrio o no. Una vez alcanzada la temperatura de interés de la celda, la correspondiente medida de FEM, llegó a un valor estable en un tiempo que osciló entre 15 y 60 minutos, dependiendo de la estequiometría de la muestra y de la temperatura. Cuando la lectura se mantuvo constante $\pm 0.5, \pm 0.8 \text{ mV}$ durante un tiempo prudencial (40 - 60 minutos) se hicieron una o dos pruebas de reversibilidad (polarizaciones instantáneas de la pila). Si los nuevos valores de FEM leídos coincidían con los anteriores en $\pm 0.1 \pm 0.2 \text{ mV}$, se asumió que la medida era de equilibrio.

II - DESCRIPCION DEL METODO EXPERIMENTAL

D - OPERACION DE LAS CELDAS

2. Mediciones

Tal como ha sido comentado en el punto anterior, II.D.1., para el desarrollo de este trabajo se adoptó el tipo de medidas en el cual la estequiometría de la muestra se mantuvo constante a lo largo de toda su permanencia en la celda.

Se partió de muestras en forma de pastillas con una dada estequiometría preparadas "a priori" según la técnica expuesta en el punto II.A.2.

Una vez armada la celda correspondiente, se midió FEM Vs. Temperatura de acuerdo a la siguiente secuencia de operaciones:

- (a) Se evacuó todo el sistema ($\sim 1/\mu\text{m Hg}$) y se purgó con argón especial purificado (ver punto II.E). Esta operación se repitió dos o tres veces a temperatura ambiente y otras tantas a $200^{\circ}\text{C} - 220^{\circ}\text{C}$.
- (b) Quedando la celda bajo un flujo pequeño de argón, se elevó la temperatura del horno hasta alcanzar el valor deseado. Usualmente las medidas comenzaron cerca de 600°C , dadas las características de conductividad iónica del electrolito utilizado, $\text{ZrO}_2 - 6^{\circ}/\text{M CaO}$ (166,317-322) y se extendieron hasta 1050°C , aproximadamente.
- (c) Durante las mediciones la temperatura fue mantenida constante ($^{+}0.8 - 1.0^{\circ}\text{C}$) por un regulador termoeléctrico proporcional (ver punto II.F). Bajo estas condiciones se esperó (15-60 minutos) hasta obtener una lectura constante ($^{-}0.5 - 0.8 \text{ mV}$) de FEM. La evolución de la FEM con el tiempo se siguió por medio de un graficador del tipo x-t. En este trabajo se utilizó en particular un Mettler GA 13 con supresor de cero.

- (d) Una vez alcanzado el valor estable de FEM se esperó aproximadamente una hora y si la lectura se mantuvo constante ($\pm 0.5 - 0.8$ mV) durante ese lapso de tiempo, se procedió a las pruebas de reversibilidad. Estas consistieron en la aplicación de pequeñas corrientes en uno u otro sentido, por períodos muy cortos, a fin de verificar la operación reversible y estado de equilibrio estable y recuperable de la celda. Si esta era la situación experimental real, el valor original de FEM fue rápidamente restituido luego de transcurrida la perturbación.
- (e) Criterio práctico de equilibrio: una lectura de FEM se consideró como medida de equilibrio cuando el nuevo valor leído después de las pruebas de reversibilidad no difería en más de $\pm 0.1 - 0.2$ mV de la lectura original.
- (f) En estas condiciones se construyeron las tablas de FEM Vs.T que se exponen a continuación, Tabla XXII, y que corresponden a temperatura en aumento en todos los casos, tal como se deduce de la correlatividad de los puntos experimentales.

TABLAS XXII

Valores Experimentales de FEM vs. Temperatura
Obtenidos con la Celda VIII y Utilizados en el Estudio
Termodinámico de la Fase Wüstita

MUESTRA # 1		
O/Fe = 1.036		
°/A° = 50.90		
MEDICION #	T/°C	FEM/mV
1	699	261
2	715	263
3	732	265
4	749	268
5	770	270
6	797	274
7	823	277
8	852	280
9	879	283
10	883	283
11	900	286
12	912	287
13	934	289
14	939	290
15	962	292
16	996	296
17	1021	299

TABLAS XXII(Continuación)

			O/Fe = 1.037
MUESTRA # 13			°/A0 = 50.92
MEDICION #	T/°C	FEM/mV	
18	611	253	
19	620	255	
20	635	256	
21	642	257	
22	654	259	
23	671	261	
24	699	264	
25	722	267	
26	740	269	
27	756	271	
28	795	276	
29	813	278	
30	841	281	
31	890	287	
32	938	293	
33	988	299	
34	994	300	
35	1016	302	
36	1032	304	
37	1048	306	
			O/Fe = 1.049
MUESTRA # 2			°/A0 = 51.21
38	772	269	
39	790	271	
40	801	271	
41	825	273	
42	856	275	

TABLAS XXII(Continuación)

MUESTRA # 2 (Cont.)			O/Fe = 1.049
			°/A O = 51.21
MEDICION #	T/°C	FEM mV	
43	870	277	
44	881	277	
45	899	279	
46	917	280	
47	931	281	
48	956	283	
MUESTRA # 3			O/Fe = 1.056
			°/A O = 51.37
49	621	250	
50	667	255	
51	726	258	
52	756	259	
53	797	262	
54	825	263	
55	882	267	
56	950	271	
57	1004	274	
MUESTRA # 4			O/Fe = 1.074
			°/A O = 51.79
58	590	237	
59	605	236	
60	657	237	
61	692.5	235	
62	724	239	
63	750	237	
64	774	238	
65	801	238	

TABLAS XXII(Continuación)

MUESTRA # 4 (Cont.)			O/Fe = 1.074
			°/A° = 51.79
MEDICION #	T/°C	rEM/mV	
66	821	238	
67	828.5	238	
68	858.5	239	
69	870	239	
70	880	239	
71	896	239	
72	922	239	
73	931.5	240	
74	934	240	
75	957	240	
			O/Fe = 1.075
MUESTRA # 14			°/A° = 51.81
76	592	235	
77	603	236	
78	635	236	
79	658	237	
80	689	238	
81	720	238	
82	745	239	
83	775	239	
84	800	240	
85	828	241	
86	842	241	
87	865	241	
88	879	242	
89	895	242	
90	920	243	
91	931	243	

TABLAS XXII(Continuación)

MUESTRA # 14 (Cont.)			O/Fe = 1.075
			$\alpha_A O = 51.81$
MEDICION #	T/°C	FEM/mV	
92	938	243	
93	963	244	
94	996	244	
95	1012	245	
MUESTRA # 15			O/Fe = 1.080
			$\alpha_A O = 51.92$
96	613	231	
97	620	231	
98	646	231	
99	654	231.5	
100	667	231.5	
101	689	232	
102	718	232	
103	745	232	
104	780	233	
105	812	233	
106	821	233	
107	842	234	
108	870	233.5	
109	882	233.5	
110	921	234	
111	957	235	
112	984	235	
113	1040	236	

TABLAS XXII(Continuación)

MUESTRA # 16			O/Fe = 1.082
			°/A° = 51.97
MEDICION #	T/°C	FEM /mV	
114	623	229	
115	633	230	
116	659	230	
117	683	229	
118	700	230	
119	735	230	
120	754	230	
121	774	230	
122	815	231	
123	843	230	
124	883	231	
125	916	231	
126	954	232	
127	983	231	
128	1035	232	
MUESTRA # 5			O/Fe = 1.083
			°/A° = 52.00
129	635	228	
130	655	227	
131	660	227	
132	675	227	
133	695	226	
134	728	226	
135	771	225	
136	790	225	
137	805	225	
138	827	224	
139	853	224	

TABLAS XXII(Continuación)

MUESTRA # 5			O/Fe = 1.083
(Cont.)			$\frac{O}{A}O = 52.00$
MEDICION #	T/°C	FEM/ mV	
140	870	224	
141	882	224	
142	915	224	
143	939	223	
MUESTRA # 6			O/Fe = 1.091
			$\frac{O}{A}O = 52.17$
144	524	201	
145	531	202	
146	548	206	
147	559	208	
148	568	208	
149	597	213	
150	672	220	
151	692	219	
152	722	219	
153	741	218	
154	779	217	
155	802	216	
156	814	216	
157	852	215	
158	853	215	
159	870	215	
160	878	214	
161	900	214	
162	925	213	
163	1005	212	
164	1050	210	

TABLAS XXII(Continuación)

			O/Fe = 1.092
MUESTRA # 17			°/A° = 52.20
MEDICION #	T/°C	FEM/mV	
165	590	236	
166	605	233	
167	622	229	
168	684	219	
169	705	219	
170	722	218	
171	745	217	
172	763	217	
173	810	216	
174	831	216	
175	860	215	
176	920	215	
177	962	215.5	
178	974	215.5	
			O/Fe = 1.096
MUESTRA # 7			°/A° = 52.29
179	568	215	
180	612	221	
181	651	222	
182	687	213	
183	720	211	
184	736	210	
185	745	210	
186	774	208	
187	814	207	
188	845	205	
189	854	205	

TABLAS XXII(Continuación)

MUESTRA # 7 (Cont.)			O/Fe = 1.096
			$\alpha_A O = 52.29$
MEDICION #	T/°C	FEM /mV	
190	873	204	
191	891	203	
192	914	203	
193	960	202	
194	971	202	
195	1005	201	
196	1050	200	
MUESTRA # 18			O/Fe = 1.096
			$\alpha_A O = 52.29$
197	623	229	
198	650	222	
199	681	215	
200	714	211	
201	726	211	
202	750	210	
203	800	209	
204	822	209	
205	846	208	
206	864	208	
207	882	207	
208	910	207	
209	921	207	
210	942	206.5	
211	996	206.5	

TABLAS XXII(Continuación)

MUESTRA # 8			O/Fe = 1.103
			$\alpha_A O = 52.46$
MEDICION #	T/°C	FEM /mV	
212	704	208	
213	748	200	
214	763	199	
215	773	198	
216	781	198	
217	800	197	
218	807	196	
219	830	195	
220	850	194	
221	872	193	
222	882	192	
223	896	192	
224	905	191	
225	931	190	
226	952	189	
227	979	188	
228	1005	187	
229	1037	186	
MUESTRA # 19			O/Fe = 1.110
			$\alpha_A O = 52.60$
230	612	232	
231	640	226	
232	668	218	
233	700	211	
234	738	200	
235	779	193	

TABLAS XXII(Continuación)

			O/Fe = 1.110
MUESTRA # 19			
(Cont.)			°/A O = 52.60
MEDICION #	T/°C	FEM / mV	
236	797	190	
237	857	188	
238	867	187	
239	893	186	
240	925	185	
241	952	184	
242	967	183.5	
243	990	183	
244	1009	183	
245	1060	182	
			O/Fe = 1.116
MUESTRA # 20			
			°/A O = 52.75
246	621	229	
247	648	223	
248	687	213	
249	705	210	
250	727	205	
251	739	202	
252	771	193	
253	783	192	
254	842	178	
255	869	174	
256	880	173	
257	891	172	
258	907	171	
259	927	170	

TABLAS XXII(Continuación)

MUESTRA # 20 (Cont.)			O/Fe = 1.116
			$\alpha_A^O = 52.75$
MEDICION #	T/°C	FEM / mV	
260	947	169	
261	995	167	
262	1003	167	
263	1027	166	
264	1040	166	
265	1050	166	
MUESTRA # 21			O/Fe = 1.120
			$\alpha_A^O = 52.84$
266	616	231	
267	649	223	
268	684	214	
269	710	207	
270	747	200	
271	797	188	
272	820	182	
273	852	176	
274	869	172	
275	911	165	
276	928	164	
277	937	163	
278	954	162	
279	970	161	
280	986	160	
281	1001	160	
282	1020	159.5	
283	1027	159	
284	1037	159	
285	1051	159	

TABLAS XXII(Continuación)

MUESTRA # 9			O/Fe = 1.121
			°/A O = 52.85
MEDICION #	T/°C	FEM /mV	
286	745	200	
287	803	188	
288	852	177	
289	913	164	
290	922	163	
291	939	162	
292	958	160	
293	978	158	
294	992	158	
295	1015	156	
296	1032	155	
MUESTRA # 10			O/Fe = 1.124
			°/A O = 52.92
297	645	224	
298	689	214	
299	745	201	
300	838	181	
301	884	171	
302	914	162	
303	942	157	
304	954	156	
305	963	155	
306	970	154	
307	999	152	
308	1028	150	
309	1043	149	

TABLAS XXII(Continuación)

MUESTRA # 11			O/Fe = 1.201
			$\alpha_A^O = 54.57$
MEDICION #	T/°C	FEM /mV	
310	742	201	
311	751	202	
312	801	191	
313	808	185	
314	861	175	
315	883	170	
316	914	162	
317	969	150	
318	1033	136	
MUESTRA # 22			O/Fe = 1.202
			$\alpha_A^O = 54.59$
319	625	228	
320	638	225	
321	653	222	
322	678	216	
323	712	208	
324	741	201	
325	780	192	
326	834	180	
327	866	172	
328	898	165	
329	932	157	
330	965	149	
331	999	141	
332	1015	138	
333	1031	134	
334	1041	131	
335	1049	130	

TABLAS XXII(Continuación)

		$O/Fe = 1.299$
MUESTRA # 12		$^{\circ}/_A O = 56.51$
MEDICION #	T/°C	FEM / mV
336	676	214
337	713	209
338	750	200
339	774	198
340	803	188
341	829	182
342	852	177
343	912	162
344	914	163
345	943	155
346	971	150
347	989	146
348	1032	136

II - DESCRIPCION DEL METODO EXPERIMENTAL

E - ATMOSFERA GASEOSA

Tal como ya ha sido destacado (punto II.C), todos los experimentos fueron realizados bajo atmósfera inerte. Se utilizó argón especial(99,9%) al que se sometió al siguiente tren de purificación, previo a su uso en las celdas, de acuerdo al orden que se detalla a continuación :

- (a) Trampa de tamiz molecular. Su finalidad fue quitar la humedad inicial que pudiera contener el gas. Los tamices moleculares son buenos desecantes a temperatura ambiente.-
- (b) Trampa de "BTS", producto comercial(BASF, W.GERMANY) a base de cobre para atrapar oxígeno. Su temperatura de trabajo fue 130°C, aproximadamente, y la P_{O_2} final alcanzada de $\sim 10^{-7}$ atm.
- (c) Trampa con granallas de hidróxido de sodio a temperatura ambiente. Su finalidad fue la de atrapar trazas de CO y CO₂ que pudiera contenerer el gas.
- (d) Indicador de humedad residual del gas luego de haber pasado por las tres trampas anteriores. Se utilizó para ello un pequeño tubo con sílica gel que cambia su color de azul a rosa en presencia de humedad. La finalidad de este indicador fue la de alertar sobre una posible saturación de la trampa de pentóxido de fósforo, siguiente en la línea de purificación.-
- (e) Trampa de pentóxido de fósforo(P₂O₅) , para completar la deshidratación del gas. Su eficiencia es de 2×10^{-5} mg H₂O por litro del gas desecado a 25°C (338). Esta trampa se utilizó a temperatura ambiente.-
- (f) Trampa de esponja de magnesio metálico. Esta fue la última etapa de la línea de purificación y su finalidad fue la de atrapar trazas de O₂ que pudieran haber quedado en el gas. La temperatura de trabajo fue de 650°C, aproximadamente.

En los primeros experimentos, en lugar de esta trampa, se utilizó

una de granallas de Ti-Zr que operó a 600°C. Al igual que en el caso del tantalio, la eliminación del oxígeno en estos casos se hace por combinación química. Este tipo de trampa también absorbió trazas de N₂.

Tanto en el caso de Mg como en el del Ti-Zr la eficiencia fue excelente, obteniéndose una $P_{O_2} \sim 10^{-16}$ atm. a 1000°C, es decir ligeramente inferior a la $P_{O_2}(eq)$ correspondiente al equilibrio Fe - Fe_{1-x}O a esa temperatura ($P_{O_2} \sim 10^{-15}$ atm.) (ver Fig. 43)

Periódicamente se controló la presión parcial de oxígeno del gas ya purificado a fin de verificar el correcto funcionamiento de las trampas correspondientes. Para ello se utilizó un sensor de oxígeno con electrolito sólido (CSZ) construido especialmente para este fin (339).-

En la Fig. 42 se muestra un esquema del diseño utilizado en la construcción del sensor de oxígeno

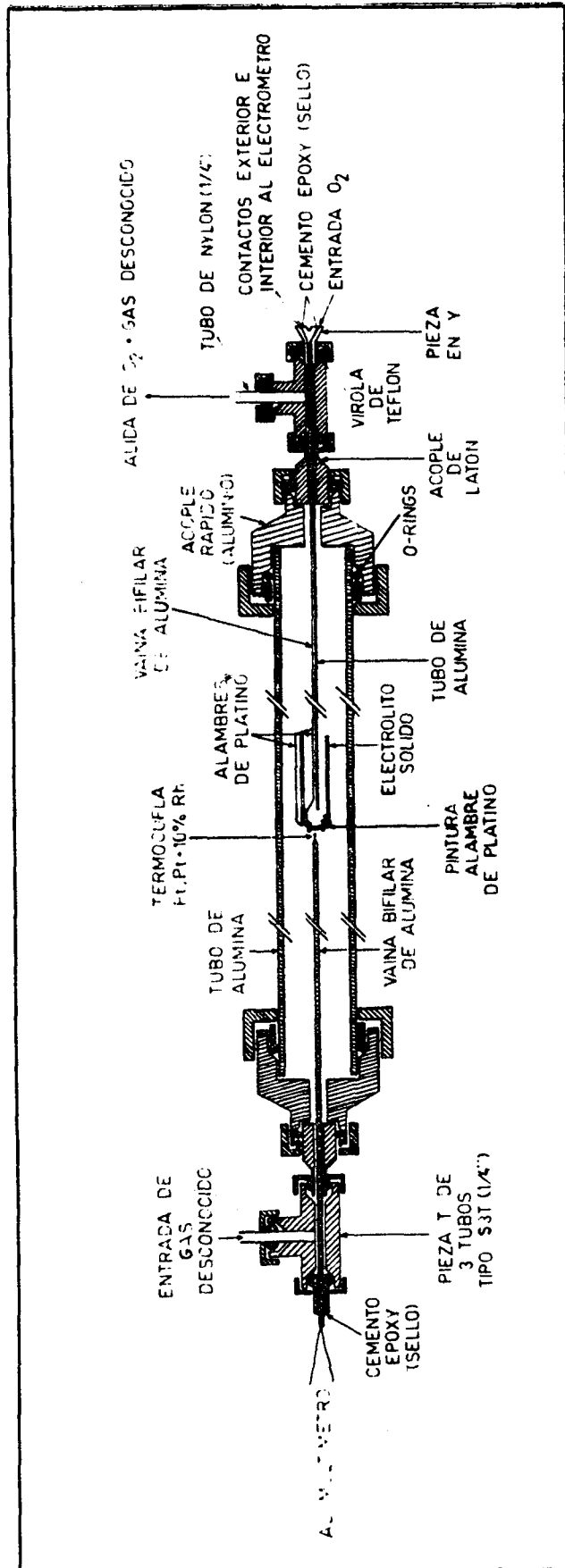


Fig. 42 Esquema del Sensor de Oxígeno.

El sensor utilizó O_2 como referencia, y por lo tanto, siguiendo la Ec. (36), la relación entre FEM(E) y presión parcial de oxígeno del argón fue dada a través de la siguiente ecuación de cálculo,

$$\log P_{O_2} = - 46.4471 \cdot E \cdot T^{-1} \quad (54) \quad \begin{cases} E = \text{mV} \\ T = K \end{cases}$$

En la Fig.43 se muestran algunos valores de presión parcial de oxígeno de la atmósfera de argón especial purificado en función de la temperatura, calculados a partir de mediciones hechas con el sensor de oxígeno.

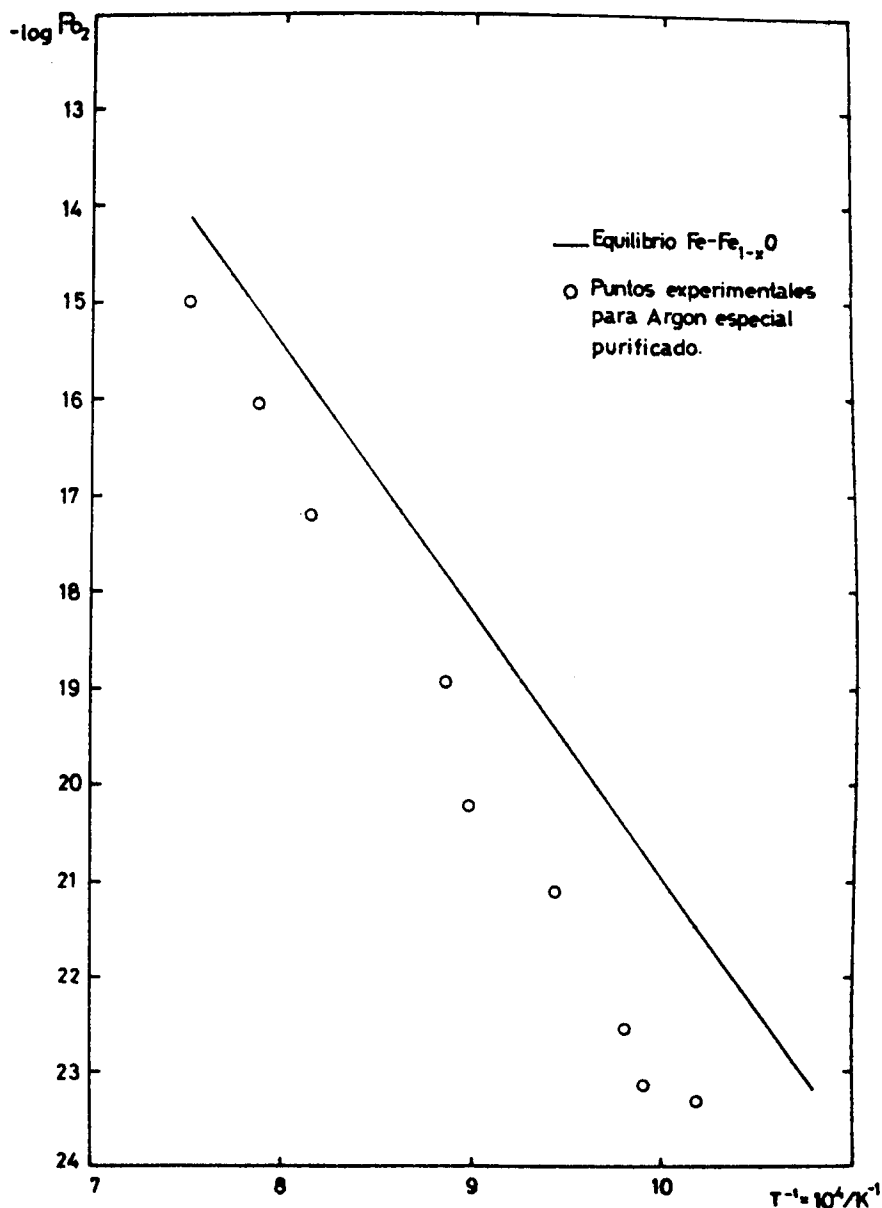


Fig.43. Presión Parcial de Oxígeno de la Atmósfera de Argón Especial Purificado en Función de la Temperatura

Debido fundamentalmente a problemas térmicos, este tipo de medidor de oxígeno es sensible a los cambios de flujo de los gases de referencia y de estudio. Dado que durante los experimentos el sensor estuvo en general conectado en línea con el sistema, a la salida de las celdas, y que las mediciones se realizaban durante el día y la noche, fue necesario un registro eléctrico permanente del caudal de los gases en cuestión. A tal fin se diseñó y construyó un caudalímetro para gases con registro continuo(340). Este, básicamente consistió en una columna de Hg en la que se hallaba sumergida una cinta metálica cuya resistencia eléctrica variaba según la porción de ella que estuviera libre de Hg, es decir según cual fuera la altura de la columna líquida. Debido a que dicha altura estaba en relación directa con el flujo de gas a través de la pérdida de carga producida por un capilar colocado en la línea, resultó sencillo hacer una calibración flujo de gas Vs. resistencia de la cinta. Utilizando una fuente de corriente constante se hizo una calibración equivalente, ϕ_{GAS} Vs. V , siendo V la caída de potencial a lo largo de la cinta metálica.

En la Fig.44 se muestra un esquema del caudalímetro y en la Fig.45 una fotografía de dos de ellos junto al sensor de oxígeno (arriba), tal como fueron utilizados en las mediciones con las celdas.

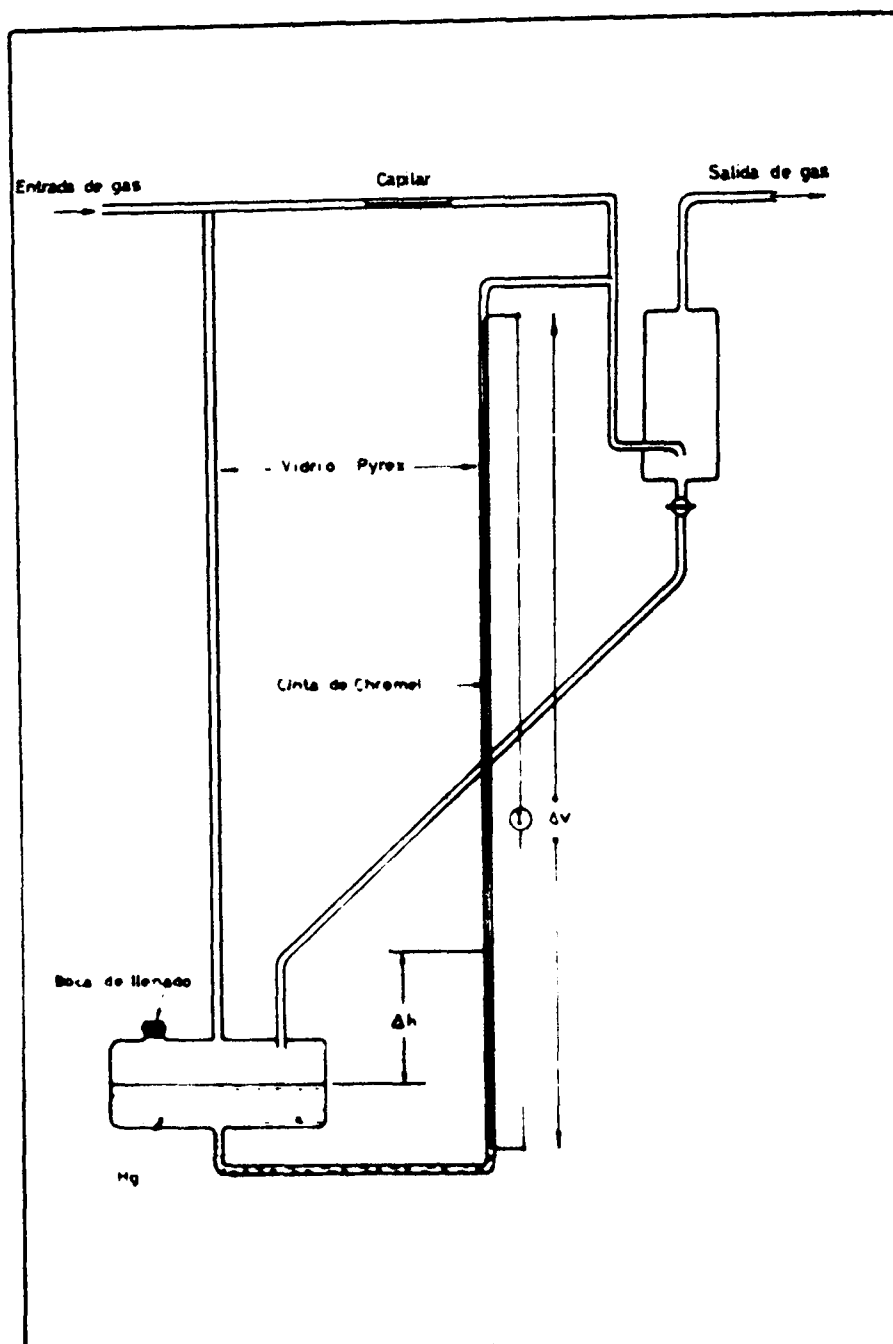


Fig. 44. Esquema del Caudalímetro para Gases con Registro Continuo . Ref.(340)

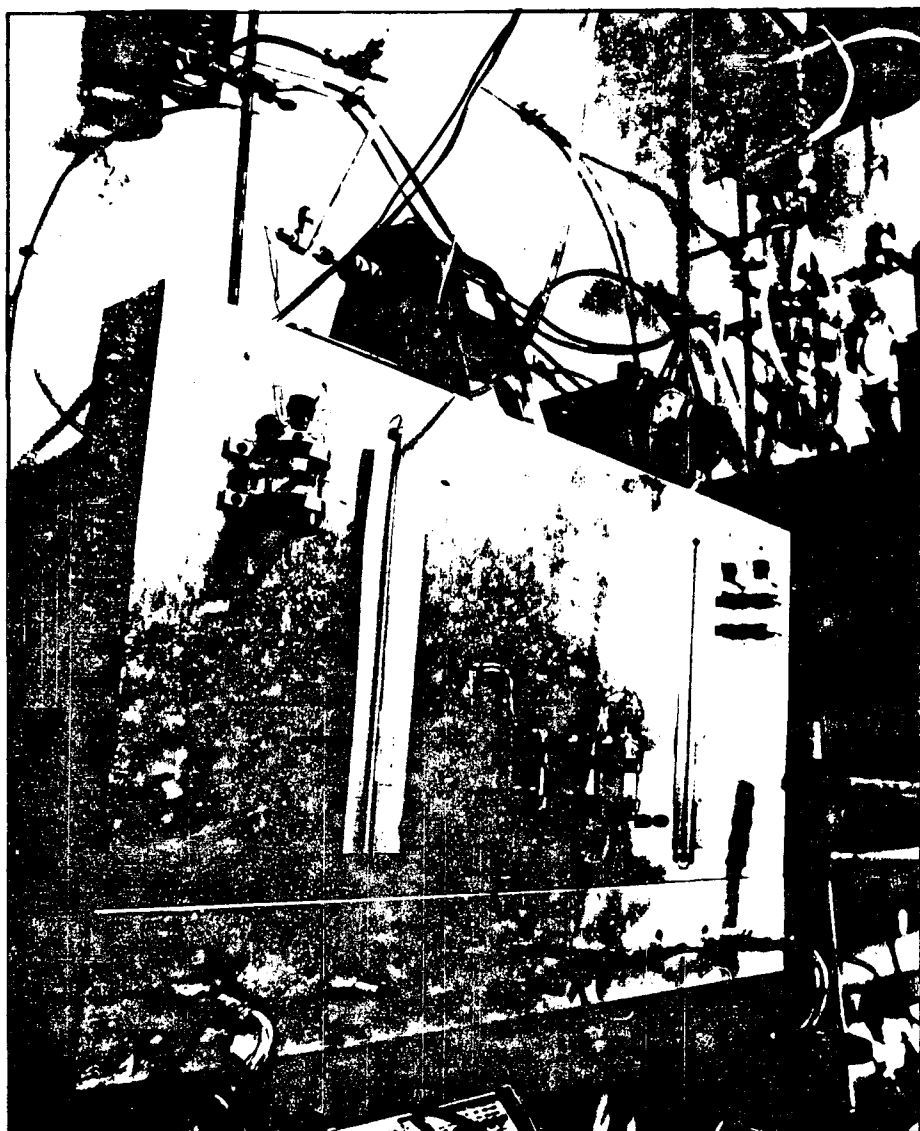


Fig. 45 Caudalímetro Doble y Sensor de Oxígeno.

En la Fig. 46 se muestra una fotografía de la línea de purificación de gases, caudalímetros, sensor de oxígeno y celdas galvánicas tal cual se hicieron las mediciones en el laboratorio.

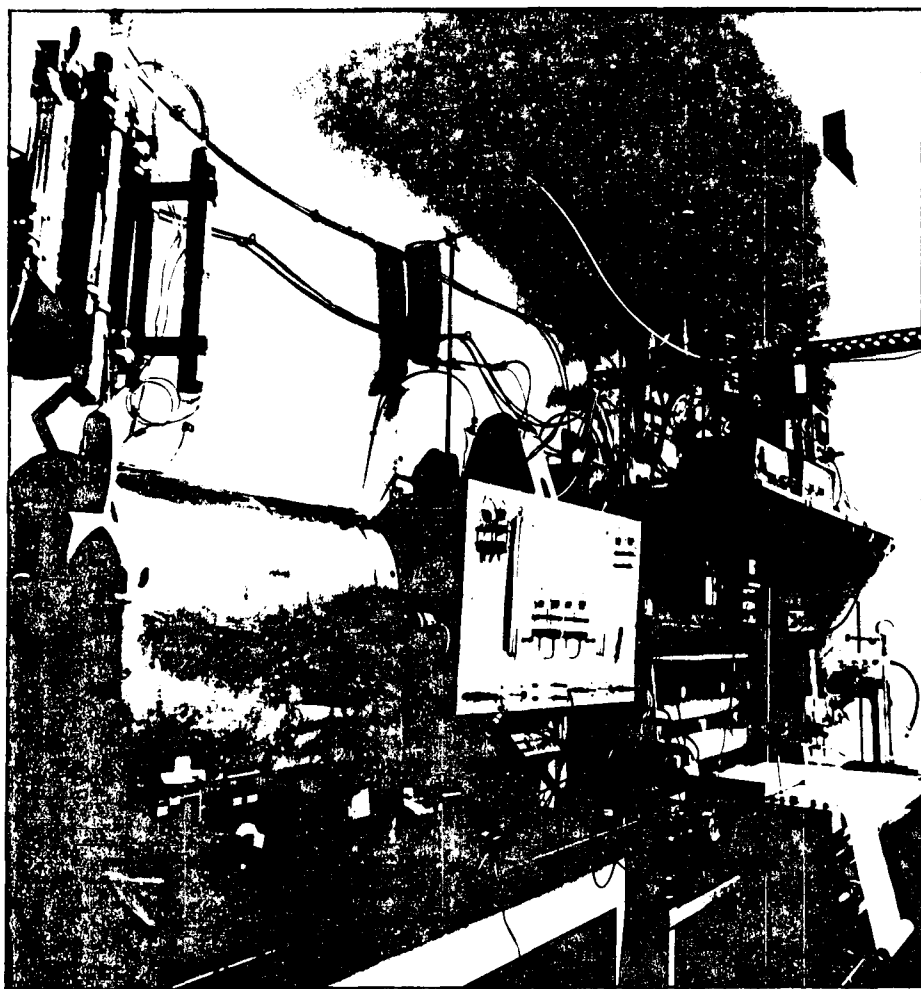


Fig. 46. Vista General de Los Sistemas de Medición.

II - DESCRIPCION DEL METODO EXPERIMENTAL

F - CONTROL DE TEMPERATURA

Para el control de temperatura de las dos celdas de medición (Fig.41) se utilizaron reguladores termocléctricos proporcionales de lazo cerrado (closed loop control). Su marca comercial es "Derc".-

La salida de un instrumento de este tipo está controlada por la diferencia de voltaje entre una referencia que se fija, la cual puede ser programa da, y la señal de la termocupla de control ubicada en el horno de calenta- miento. En la Fig.47 se muestra el circuito electrónico básico de un instru-
mento de este tipo tal cual fue presentado originalmente por Boschi y Pam-
pillo(335).

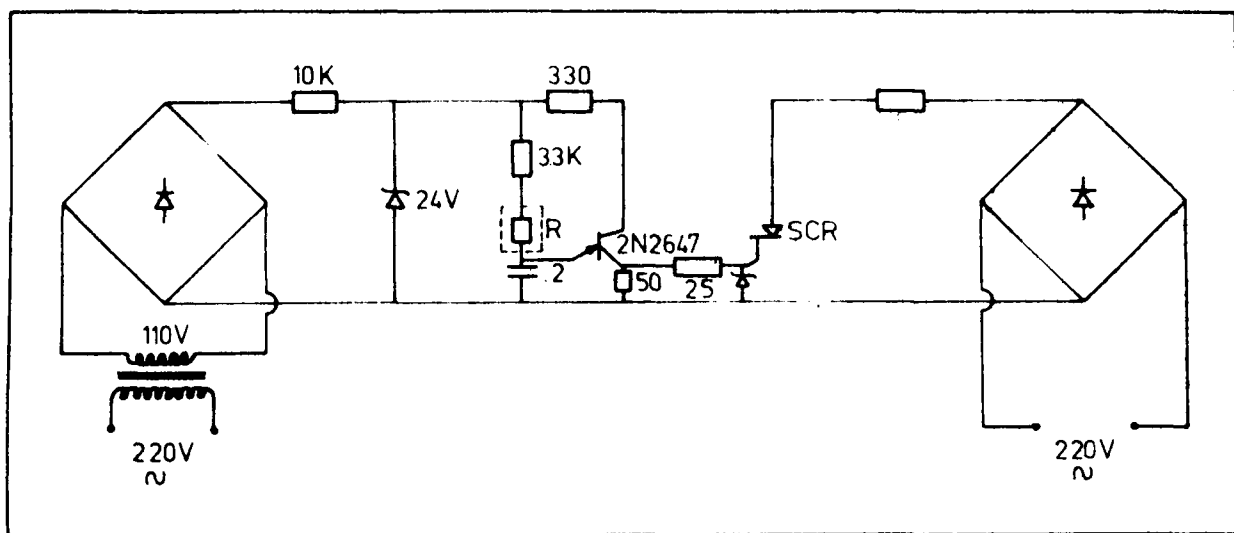


Fig. 47 Circuito Electrónico Básico de un Regulador Termoeléctrico Proporcional, según Ref.(335).

Una ventaja importante que presenta este controlador de temperatura sobre otros semejantes, es el desacople eléctrico entre la señal de bajo voltaje de la termocupla y el circuito de potencia. Esto se logra a través de un milivoltímetro analógico que actúa como instrumento de cero, y a cuya aguja se le adosa una banderita cuya función es interrumpir el paso de luz, parcial o totalmente, entre una fuente luminosa y una celda fotoeléct-

trica. La potencia entregada por el circuito a la carga, es proporcional al apartamiento del cero del instrumento. y por lo tanto a la cantidad de luz recibida por la celda fotoeléctrica.

Este desacople eléctrico entre señales de bajo y alto voltaje evitó introducir ruidos electrónicos en las lecturas de FEM.

La situación es más crítica cuando se trabaja con celdas de muy alta resistencia interna ($R_i \sim 10^6 \Omega$) en cuyo caso no sólo se hace imprescindible un tipo de desacople eléctrico como el descrito, sino que también es necesario un blindaje eléctrico de la celda, conectado a tierra. Este problema no se presentó en las celdas utilizadas en el presente trabajo dado que se puso especial cuidado en el armado de las mismas para que su resistencia interna fuera baja ($R_i \sim 10^3 \Omega$).-

En algunos experimentos se utilizaron los reguladores "derc", unidos a un circuito más complejo que incluía un programador y una lógica de control (336). Este sistema permitió desarrollar los experimentos de una manera más automática.

En la Fig. 48 se muestra un diagrama de bloque indicando las principales partes que lo componían.

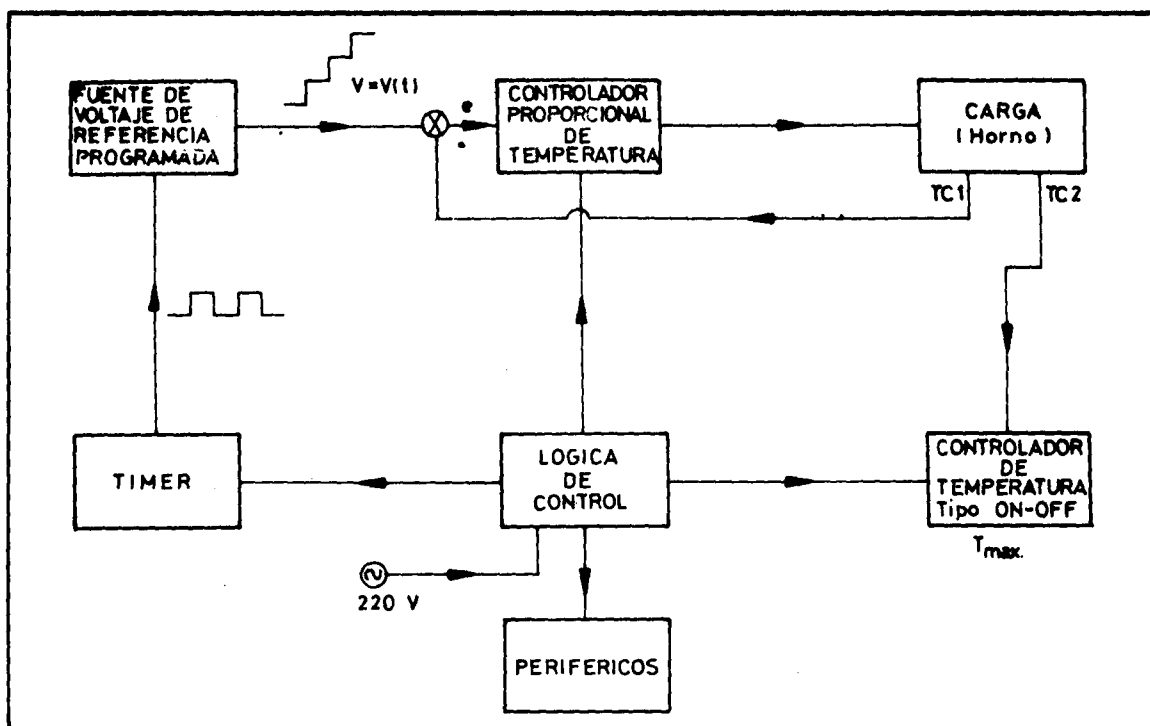


Fig. 48. Diagrama de bloque de un Sistema Automático para Tratamientos Térmicos, según Ref. (336).

El programador se hizo reemplazando el potenciómetro multivuelas, que en el controlador original determinaba la temperatura a controlar(voltaje de referencia), por un relay por pasos de 36 posiciones unido a un divisor de tensión de 36 puntos. En las Figs. 49a y 49b se muestran el circuito eléctrico y el detalle de construcción, respectivamente, del programador.

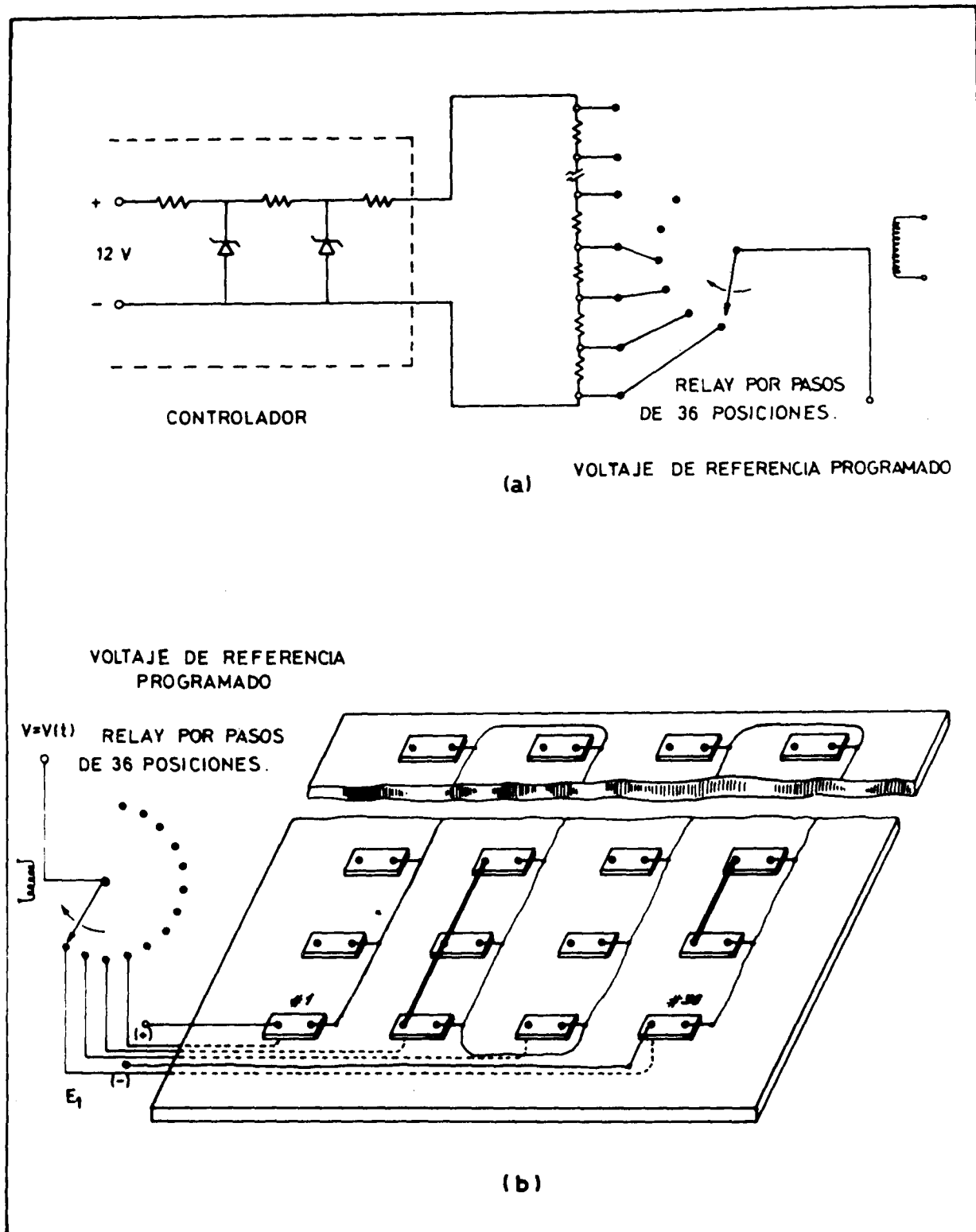


Fig. 49. Programador de Temperatura . (a) Circuito Eléctrico. (b) Detalle de Construcción. Ref.(336).

El relay por pasos fué disparado por el timer, que por no tener reseteo automático al final del ciclo sino a través de un punto de voltaje cero (Z C P, zero crossing point), debió ser energizado al final de cada período por medio de un relay de doble contacto (RL1, Fig.51). El tiempo de no-conexión de éste se incrementó a través de una jeringa con aguja hipodérmica parcialmente ocluída que actuó como amortiguador neumático. En la Fig. 50 se muestra el detalle de montaje en RL1.

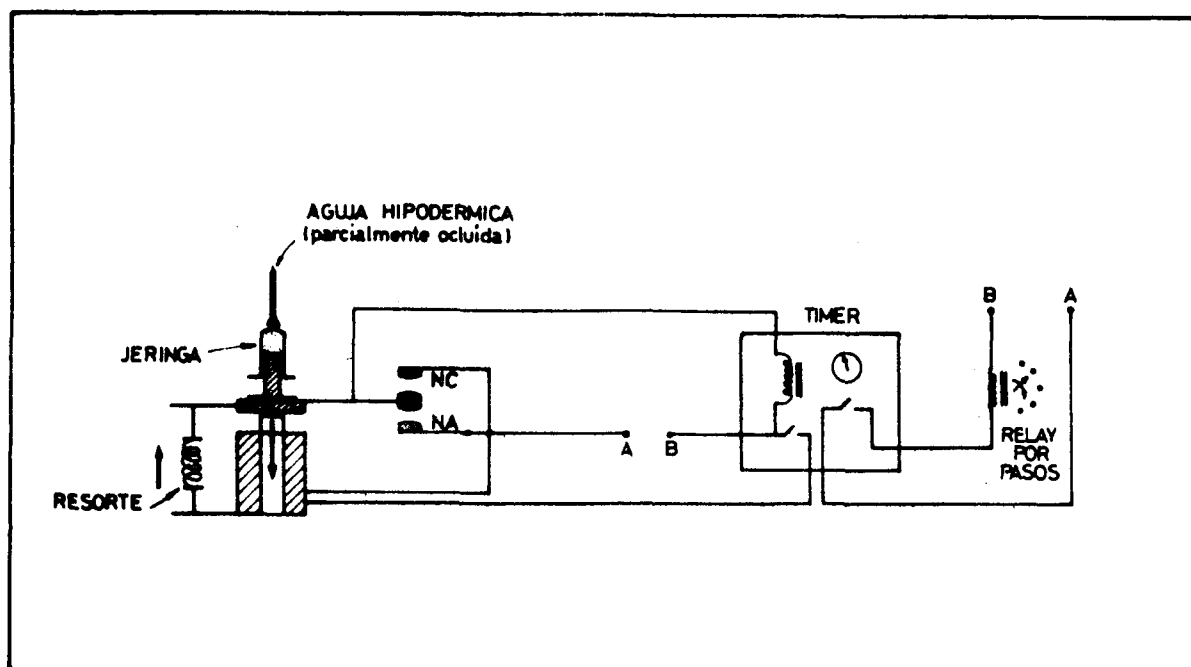


Fig. 50. Detalle de Montaje del Amortiguador Neumático en el Relay de Doble Contacto. Ref. (336).

De esta manera se logró el reseteo automático del timer al final de cada ciclo. Esta característica unida al programador, permitieron desarrollar una lógica de control en el sistema que facilitó la operación de las celdas, incrementando en forma automática la temperatura de las mismas en la etapa inicial, y luego una vez alcanzados los valores de FEM de equilibrio. En la Fig.51 se muestra el circuito eléctrico de dicha lógica de control.

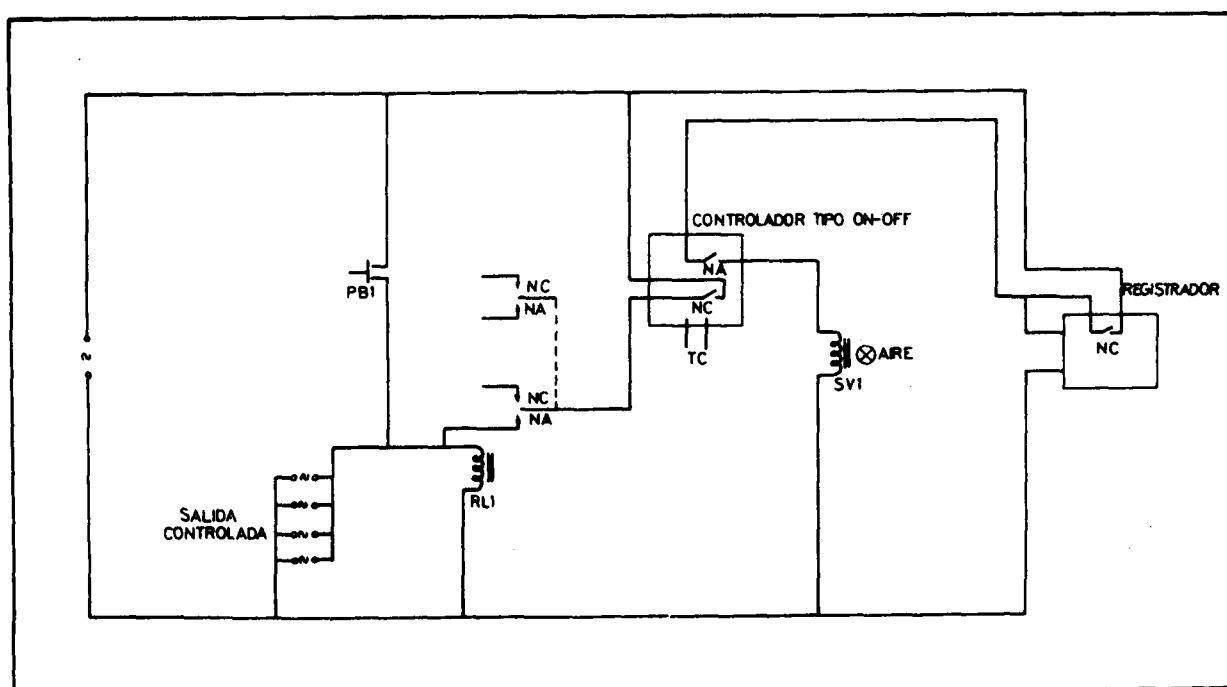


Fig.51 Circuito Eléctrico de la Lógica de Control del Sistema Automático de Temperatura. (Ref. (336)).

Los reguladores termoeléctricos proporcionales descritos al comienzo de este punto, permitieron la regulación de la temperatura con un error de $\pm 0.8 - 1.0$ °C entre 600°C y 1050°C, que fue el rango en el cual se midió con las celdas.-

C A P I T U L O III

R E S U L T A D O S

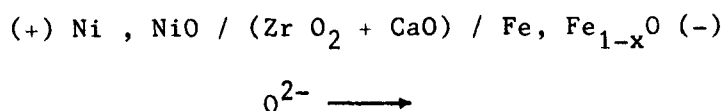
- A. Termodinámica
- B. Límites de Fases
- C. Subfases
- D. Estructura de Defectos de Fe_{1-y}O

III . RESULTADOS

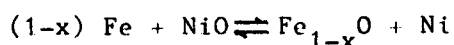
A - TERMODINAMICA.

Antes de comenzar con el análisis de los datos experimentales , es importante dar una definición precisa de cada una de las cantidades termodinámicas que surgen al trabajar con celdas galvánicas.

Sea la pila : referencia / elect.sólido / muestra , definida respectivamente de la siguiente manera,



La reacción total que describe el proceso en la celda es :



o en forma simplificada, por tratarse de un x chico ($\sim 10^{-2} - 10^{-1}$) ,



Asociadas con ella se definen las siguientes cantidades termodinámicas,

$\bar{G}'_{\text{O}_2}$: energía libre parcial molar de oxígeno en el lado derecho de la celda.

$\bar{G}''_{\text{O}_2}$: energía libre parcial molar de oxígeno en el lado izquierdo de la celda.

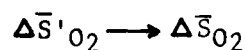
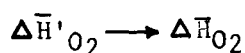
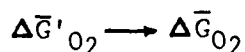
$G^{\circ}_{\text{O}_2}$: energía libre standard molar de oxígeno.

$\Delta \bar{G}'_{\text{O}_2} = (\bar{G}'_{\text{O}_2} - G^{\circ}_{\text{O}_2})$: energía libre parcial molar relativa de oxígeno en el electrodo derecho, Fe - Fe_{1-x}O

$\Delta \bar{G}''_{\text{O}_2} = (\bar{G}''_{\text{O}_2} - G^{\circ}_{\text{O}_2})$: energía libre parcial molar relativa de oxígeno en el electrodo izquierdo, Ni - NiO

De una manera equivalente se definen las cantidades parciales molares relativas $\Delta \bar{H}'_{\text{O}_2}$; $\Delta \bar{H}''_{\text{O}_2}$; $\Delta \bar{S}'_{\text{O}_2}$ y $\Delta \bar{S}''_{\text{O}_2}$.

Dado que en este tipo de estudio es de interés lo que ocurre fundamentalmente en el electrodo derecho, tal como ha sido escrita la celda, en lo sucesivo se va a simplificar la escritura sobrentendiendo tácitamente lo que se quiere significar. Así ,



El otro componente de interés en el lado derecho es el hierro, y para él se definen cantidades termodinámicas análogas a las del oxígeno. Adoptando la notación simplificada anterior, se tiene ,

$\Delta \bar{G}_{Fe}$: energía libre parcial molar relativa de hierro en wüstita.

$\Delta \bar{H}_{Fe}$: entalpía parcial molar relativa de hierro en wüstita.

$\Delta \bar{S}_{Fe}$: entropía parcial molar relativa de hierro en wüstita.

Los estados standard de elementos puros considerados en este trabajo son:

- oxígeno , gas a una atmósfera de presión y la temperatura especificada.
- hierro, sólido a una atmósfera de presión y la temperatura especificada.

Las cantidades integrales se definen a partir de una integración de GIBBS - DUHEM de las cantidades parciales molares relativas, y ellas son:

ΔG_f : energía libre integral molar relativa de formación.

ΔH_f : entalpía integral molar relativa de formación.

ΔS_f : entropía integral molar relativa de formación.

Los resultados termodinámicos calculados a partir de los valores experimentales de FEM(E) Vs. Temperatura (T) , son cantidades parciales molares relativas y cantidades integrales de formación, de muestras pertenecientes a los equilibrios Fe - Fe_{1-x}O y Fe_{1-z}O - Fe₃O₄ (zonas bifásicas) y a la única fase wüstita , Fe_{1-y}O.

Es muy importante notar que los datos experimentales de E vs. T fueron bien ajustados por una única recta en las muestras con composiciones dadas por la razón $O/Fe \leq 1.075$. A partir de ese valor se obtuvo mejor ajuste de los puntos considerando dos rectas en lugar de una.

A modo de ejemplo se considera el caso de la muestra # 17 en la tabla XXIII y Figs. 52(a) y (b). Los mismos puntos experimentales son analizados de dos maneras diferentes, para su comparación.

TABLA XXIII. Muestra # 17 ($O/Fe = 1.092$). Análisis de los Valores Experimentales E vs. T considerando una o dos rectas para su mejor ajuste*

Medición #	T/°C	Em/mV	Ec = 230.4492 - 0.01268 T(K) Ec = 240.5606 - 0.02258 T(K) T ≤ 862°C Ec = 209.3578 - 0.00490 T(K) T > 862°C			
			Ec /mV	Em-Ec/mV	Ec / mV	Em -Ec / mV
165	590	236	—	—	—	—
166	605	233	—	—	—	—
167	622	229	—	—	—	—
168	684	219	218.31	+0.69	218.95	+0.05
169	705	219	218.04	+0.96	218.48	+0.52
170	722	218	217.83	+0.17	218.09	-0.09
171	745	217	217.54	-0.54	217.57	-0.57
172	763	217	217.31	-0.31	217.17	-0.17
173	810	216	216.71	-0.71	216.11	-0.11
174	831	216	216.45	-0.45	215.63	+0.37
175	860	215	216.08	-1.08	214.91	+0.09
176	920	215	215.32	-0.32	215.21	-0.21
177	962	215.5	214.78	+0.72	215.41	+0.09
178	974	215.5	214.29	+1.21	215.47	+0.03

* Temperatura de corte con el equilibrio $Fe_{1-2}O - Fe_3O_4$: 666°C

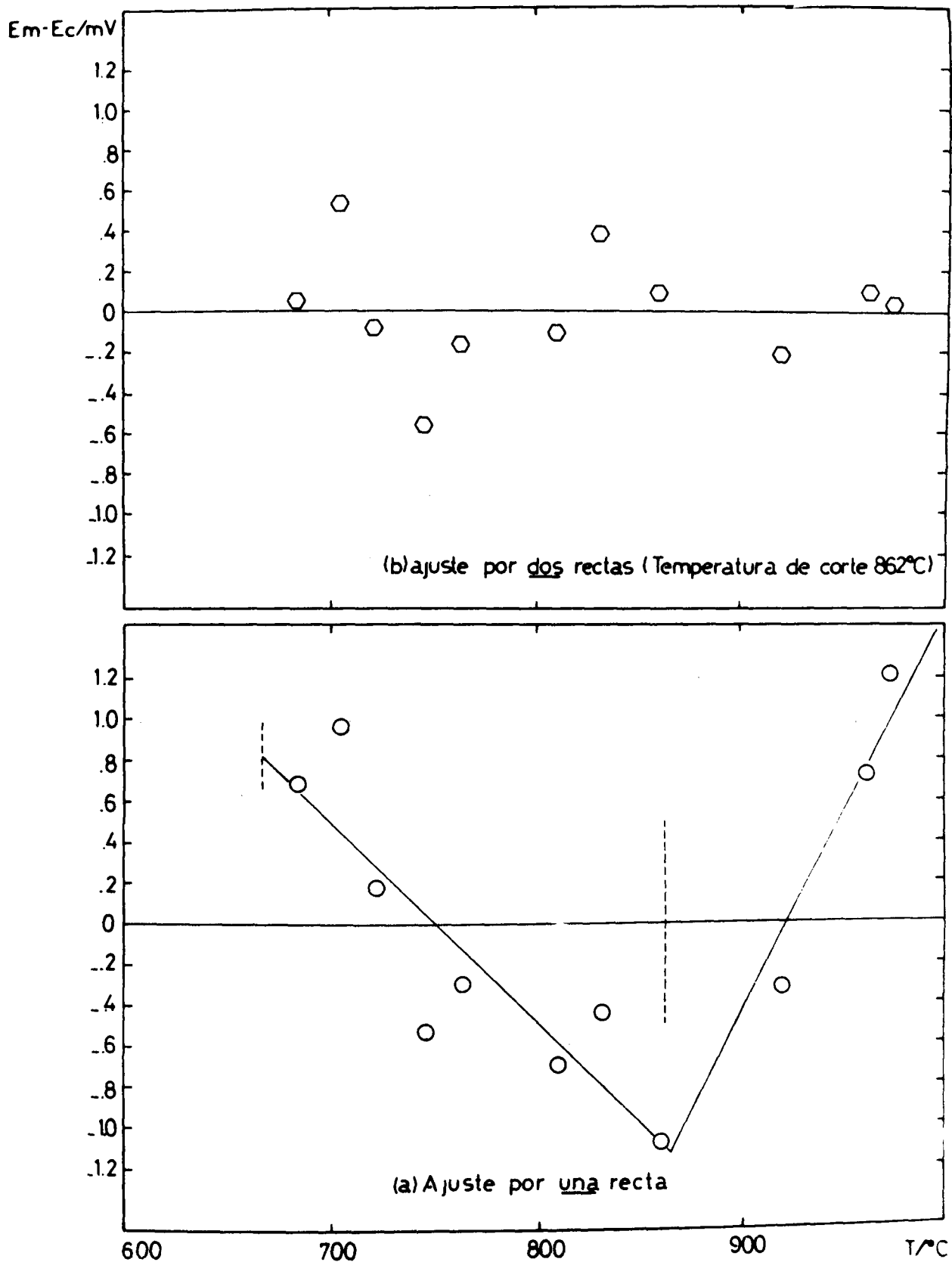


Fig. 52. Muestra # 17 ($O/Fe = 1.092$) Diferencia de FEM medida y calculada ($E_m - E_c$) Vs. Temperatura (a) Considerando una Recta, (b) Considerando dos rectas.

Al intentar ajustar los puntos experimentales de E Vs. T con una única recta, la Fig. 52(a) muestra que las diferencias FEM medida (Em) menos FEM calculada (Ec) no toman valores pequeños y distribuidos al azar alrededor del cero, sino que son valores grandes con una marcada tendendencia hacia un máximo ubicado a 860°C, aproximadamente.

Si por el contrario los puntos experimentales son analizados considerando dos rectas, la Fig. 52(b) muestra que las diferencias Em - Ec se hacen pequeñas y con distribución al azar alrededor de cero.

Este sencillo análisis se hizo con cada una de las muestras y determinó cuales valores experimentales, E Vs. T, debían ser tratados como alineados según una única pendiente y cuales según dos.

En la tabla XXIV se presentan los valores de ordenada al origen y pendiente de las relaciones lineales de E Vs. T; energía libre parcial molar relativa de oxígeno ($\Delta \bar{G}_{O_2}$) Vs. T y $\log P_{O_2}$ Vs. T, correspondientes al sistema Fe - O.

$\Delta \bar{G}_{O_2}$ y $\log P_{O_2}$ se obtienen a partir de E, que es la cantidad que se mide.

Ecuaciones que se utilizan :

$$1) \Delta G_{f(NiO)} = 0.16941 \cdot T - 468.3687 \quad \begin{cases} T = K \\ \Delta G_{f(NiO)} = KJ \cdot mol^{-1} \end{cases}$$

Tal como se explicó en el punto II.A.1, esta ecuación proviene de un análisis por cuadrados mínimos sobre 88 valores termodinámicos seleccionados.

$$2) \Delta \bar{G}_{O_2} = 4 FE + \Delta G_{f(NiO)}$$

$$3) \log P_{O_2} = 52.2365 \cdot T^{-1} \cdot \Delta \bar{G}_{O_2}$$

$$\begin{cases} T = K \\ \Delta \bar{G}_{O_2} = KJ \cdot mol^{-1} \end{cases}$$

TABLA XXIV

Coeficientes de las Relaciones Lineales de E ; $\Delta\bar{G}_{O_2}$ y $\log P_{O_2}$ en Función de la Temperatura .

MUESTRA #	O/Fe	Rango de Temperatura /°C	E = a + bT(K) /mV		$\Delta\bar{G}_{O_2} = a + bT(K) /KJ.mol^{-1}$		$-\log P_{O_2} = a + b.10^4.T^{-1}(K^{-1})$	
			a	b	a	b	a	b
1	1.036	554 - 1050	147.5462	0.11742	- 525.3142	0.1241	- 6.4513	2.7406
13	1.037	548 - 1050	147.0672	0.12041	- 525.1293	0.1229	- 6.4207	2.7433
2	1.049	745 - 1050	190.3708	0.07534	-541.8423	0.1403	- 7.3250	2.8291
3	1.056	598 - 1050	197.4149	0.06017	- 544.5610	0.1462	- 7.6026	2.8400
4	1.074	592 - 1050	227.1277	0.01029	- 556.0286	0.1654	- 8.7322	2.9150
14	1.075	594 - 1050	215.9194	0.02247	- 551.7028	0.1607	- 8.3803	2.8803
15	1.080	{ 613 - 658	223.1485	0.00880	- 554.4928	0.1660	- 8.7311	2.9018
		{ 658 - 1050	220.7275	0.01140	- 553.5585	0.1650	- 8.6396	2.8937
16	1.082	{ 620 - 713	226.6878	0.00312	- 555.8589	0.1682	- 8.7444	2.9000
		{ 713 - 1050	223.2477	0.00661	- 554.5311	0.1669	- 8.7456	2.9003
5	1.083	{ 629 - 749	246.6006	-0.02085	- 563.5442	0.1775	- 9.4678	2.9624
		{ 749 - 1050	236.0473	-0.01052	- 559.4712	0.1735	- 9.1211	2.9284
6	1.091	{ 662 - 814	246.8131	- 0.0284	- 563.6262	0.1804	- 9.5725	2.9594
		{ 814 - 1050	241.5932	- 0.0236	- 561.6116	0.1785	- 9.2244	2.9206
17	1.092	{ 663 - 862	240.5606	- 0.02258	- 561.2130	0.1781	- 9.3111	2.9332
		{ 862 - 1050	209.3578	0.00490	- 549.1704	0.1675	- 8.6557	2.8570

TABLA XXIV . (Continuación)

MUESTRA#	O/Fe	Rango de Temperatura /°C	E = a+bT(K)		ΔG _{O2} = a+bT(K) /KJ.mol ⁻¹		- log P _{O2} = a+b.10 ⁴ .T ⁻¹ (K ⁻¹)	
			a	b	a	b	a	b
7	1.096	{ 698 - 886 886 - 1050	256.2554	-0.04560	-567.2705	0.1870	-9.8069	2.9670
			226.2738	-0.01974	-555.6991	0.1770	-9.1967	2.8966
18	1.096	{ 697 - 893 893 - 1050	233.1566	-0.02239	-558.3555	0.1780	-9.3388	2.9206
			214.1706	-0.00611	-551.0278	0.1718	-8.9990	2.8818
8	1.103	{ 754 - 935 935 - 1050	253.9873	-0.05333	-566.3951	0.1900	-9.9256	2.9588
			232.4632	-0.03551	-558.0879	0.1831	-9.8142	2.9483
19	1.110	{ 788 - 960 960 - 1050	232.0517	-0.03930	-557.9291	0.1846	-9.5799	2.9072
			202.8119	-0.01558	-546.6439	0.1754	-9.2295	2.8650
20	1.116	{ 857 - 965 965 - 1050	245.3773	-0.06279	-563.0721	0.1936	-10.1219	2.9428
			194.4469	-0.02164	-543.4155	0.1778	-9.0519	2.8083
21	1.120	{ 891 - 981 981 - 1050	246.5751	-0.06890	-563.5344	0.1960	-10.2988	2.9509
			184.1471	-0.01912	-539.4403	0.1768	-9.1722	2.8110
9	1.121	{ 907 - 975 975 - 1050	266.0120	-0.0861	-571.0360	0.2026	-10.5215	2.9749
			234.3218	-0.0607	-558.8052	0.1928	-9.8244	2.8875

TABLA XXIV . (Continuación)

MUESTRA #	O/Fe	Rango de Temperatura /°C	E = a+bT(K)		$\Delta \bar{G}_{O_2} = a+bT(K)$ /KJ.mol ⁻¹		$-\log P_{O_2} = a+b \cdot 10^4 \cdot T^{-1} (K^{-1})$	
			a	b	a	b	a	b
10	1.124	{ 938 - 985 985 - 1050	271.9730	-0.09459	-573.3367	0.2059	-12.5724	3.2174
			239.2669	-0.0686	-560.7138	0.1959	-10.8424	3.0076
11	1.201	554 - 1050	435.8550	-0.2300	-636.5869	0.2582	-13.5457	3.3325
22	1.202	548 - 1050	436.7352	-0.2322	-636.9266	0.2590	-13.5042	3.3243
12	1.299	554 - 1050	431.3910	-0.2262	-634.8641	0.2567	-13.3620	3.3108

A partir de la relación lineal hallada entre $\log P_{O_2}$ y T^{-1} para todas las composiciones estudiadas ,

$$\log P_{O_2} = a + b \cdot 10^4 \cdot T^{-1}$$

y utilizando la relación termodinámica general ,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

pueden calcularse en forma directa las entalpías y entropías parciales molares relativas de oxígeno, $\Delta \bar{H}_{O_2}$ y $\Delta \bar{S}_{O_2}$ respectivamente, por medio de las Ecs. (5) y (6) (Ver punto I.B.1)

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{O_2} &= -b \cdot 19.1418 \cdot 10 & \Delta \bar{H}_{O_2} &= \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta \bar{S}_{O_2} &= a \cdot 19.1418 \cdot 10^{-3} & \Delta \bar{S}_{O_2} &= \text{KJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Para que esta forma de cálculo sea válida, las cantidades $\Delta \bar{H}_{O_2}$ y $\Delta \bar{S}_{O_2}$ deben ser independientes de la temperatura en el rango de composiciones considerado. Es evidente que esta condición se cumple en este caso ya que experimentalmente se ha encontrado para $\Delta \bar{G}_{O_2}$ una dependencia lineal con la temperatura ,

$$\Delta \bar{G}_{O_2} = c + dT$$

y además

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S$$

por lo tanto $\Delta \bar{S}_{O_2} \propto d \neq f(T)$ y por idéntica razón $\Delta \bar{H}_{O_2} \propto c \neq f(T)$.-

En la tabla XXV se muestran los valores calculados de $\Delta \bar{H}_{O_2}$ y $\Delta \bar{S}_{O_2}$ en función de la composición. Los errores fueron los de la pendiente (b) y ordenada al origen (a) de la relación lineal de $\log P_{O_2}$ Vs. T^{-1} , determinados por el método de cuadrados mínimos (341).

TABLA XXV
Entalpía y Entropía Parciales Molares Relativas de Oxígeno enFunción de la Composición.

MUESTRA #	O/Fe	Rango de Temperatura °C	$-\Delta\bar{H}_{O_2}$ KJ·(mol O ₂) ⁻¹	Error en $\Delta\bar{H}_{O_2}$ KJ·(mol O ₂) ⁻¹	$-\Delta\bar{S}_{O_2}$ KJ·K ⁻¹ ·(mol O ₂) ⁻¹	Error en $\Delta\bar{S}_{O_2}$ KJ·K ⁻¹ ·(mol O ₂) ⁻¹
1	1.036	554 - 1050	524.593	± 0.991	0.1235	± 0.0009
13	1.037	548 - 1050	525.123	± 0.305	0.1229	± 0.0003
2	1.049	745 - 1050	541.546	± 2.006	0.1402	± 0.0018
3	1.056	598 - 1050	543.636	± 1.020	0.1455	± 0.0010
4	1.074	592 - 1050	557.987	± 1.305	0.1671	± 0.0012
14	1.075	594 - 1050	551.340	± 0.386	0.1604	± 0.0004
15	1.080	$\left\{ \begin{array}{l} 613 - 658 \\ 658 - 1050 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 555.460 \\ 553.897 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm 0.456 \\ \pm 0.445 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1671 \\ 0.1654 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm 0.0005 \\ \pm 0.0004 \end{array} \right\}$
16	1.082	$\left\{ \begin{array}{l} 620 - 713 \\ 713 - 1050 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 555.109 \\ 555.165 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm 2.638 \\ \pm 0.789 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1674 \\ 0.1674 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm 0.0028 \\ \pm 0.0007 \end{array} \right\}$
5	1.083	$\left\{ \begin{array}{l} 629 - 749 \\ 749 - 1050 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 567.055 \\ 560.551 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm 2.977 \\ \pm 0.889 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1812 \\ 0.1746 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm 0.0031 \\ \pm 0.0008 \end{array} \right\}$
6	1.091	$\left\{ \begin{array}{l} 662 - 814 \\ 814 - 1050 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 566.491 \\ 559.064 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm 1.208 \\ \pm 1.719 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1832 \\ 0.1766 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm 0.0012 \\ \pm 0.0015 \end{array} \right\}$
17	1.092	$\left\{ \begin{array}{l} 663 - 862 \\ 862 - 1050 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 561.473 \\ 546.875 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm 1.989 \\ \pm 1.668 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1782 \\ 0.1657 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm 0.0019 \\ \pm 0.0014 \end{array} \right\}$

TABLA XXV (Continuación)

MUESTRA #	O/Fe	Rango de Temperatura °C	$-\Delta\bar{H}_{O_2}$ KJ·(mol O ₂) ⁻¹	Error en $\Delta\bar{H}_{O_2}$ KJ·(mol O ₂) ⁻¹	$-\Delta\bar{S}_{O_2}$ KJ·K ⁻¹ ·(mol O ₂) ⁻¹	Error en $\Delta\bar{S}_{O_2}$ KJ·K ⁻¹ ·(mol O ₂) ⁻¹
7	1.096	$\left\{ \begin{array}{l} 698 - 886 \\ 886 - 1050 \end{array} \right\}$	567.938 554.460	± 1.419 ± 1.893	0.1877 0.1760	± 0.0013 ± 0.0015
18	1.096	$\left\{ \begin{array}{l} 697 - 893 \\ 893 - 1050 \end{array} \right\}$	559.048 551.626	± 1.111 ± 4.061	0.1788 0.1723	± 0.0010 ± 0.0033
8	1.103	$\left\{ \begin{array}{l} 754 - 935 \\ 935 - 1050 \end{array} \right\}$	566.361 564.357	± 1.667 ± 2.766	0.1900 0.1879	± 0.0015 ± 0.0022
19	1.110	$\left\{ \begin{array}{l} 788 - 960 \\ 960 - 1050 \end{array} \right\}$	556.493 548.417	± 2.084 ± 4.602	0.1834 0.1767	± 0.0018 ± 0.0036
20	1.116	$\left\{ \begin{array}{l} 857 - 965 \\ 965 - 1050 \end{array} \right\}$	563.304 537.554	± 3.775 ± 4.727	0.1938 0.1733	± 0.0032 ± 0.0036
21	1.120	$\left\{ \begin{array}{l} 891 - 981 \\ 981 - 1050 \end{array} \right\}$	564.850 538.081	± 6.017 ± 2.537	0.1971 0.1756	± 0.0050 ± 0.0020
9	1.121	$\left\{ \begin{array}{l} 907 - 975 \\ 975 - 1050 \end{array} \right\}$	569.443 552.727	± 7.344 ± 11.403	0.2014 0.1881	± 0.0061 ± 0.0089
10	1.124	$\left\{ \begin{array}{l} 938 - 985 \\ 985 - 1050 \end{array} \right\}$	615.867 575.718	± 15.133 ± 8.201	0.2407 0.2075	± 0.0123 ± 0.0063
11	1.201	554 - 1050	637.895	± 2.753	0.2593	± 0.0024
22	1.202	548 - 1050	636.322	± 0.439	0.2585	± 0.0004
12	1.299	554 - 1050	633.745	± 1.930	0.2558	± 0.0017

En la Fig. 53 se grafican los valores de $\Delta \bar{H}_{O_2}$ obtenidos en este trabajo, y también datos de literatura(17,43, 46) para su comparación. Debe notarse que para algunos de los puntos aquí medidos, existen dos valores de $\Delta \bar{H}_{O_2}$ diferentes para una misma estequiometría. Estos corresponden a una zona u otra del diagrama de fases, según cual sea el rango de temperatura que se esté considerando(ver Tabla XXV y Punto III. B)

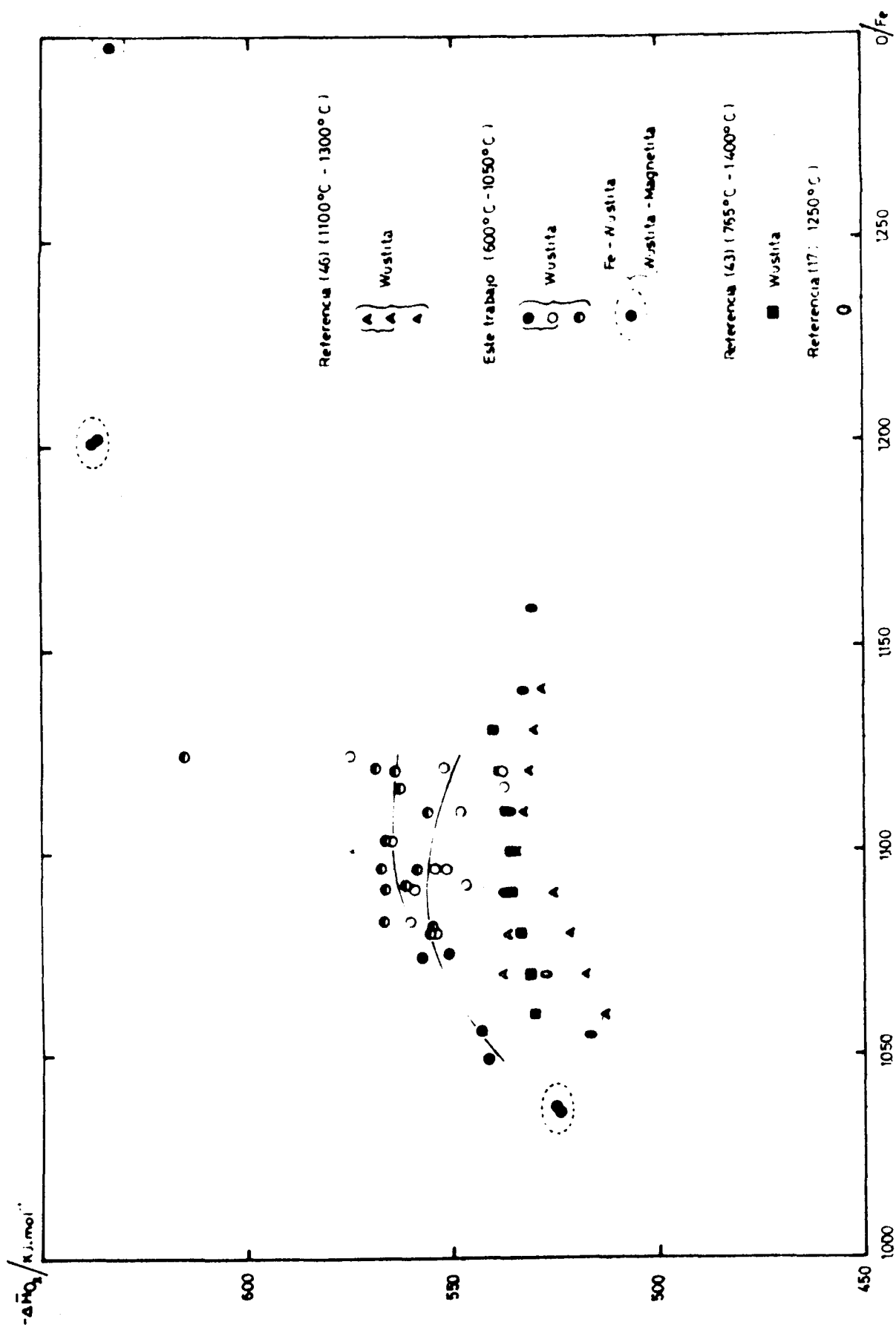


FIG. 53. Entalpía Parcial Molar Relativa de Oxígeno en Función de la Estequiometría.

En la Fig.54 se grafican los valores de $\Delta \bar{S}_{O_2}$ obtenidos en este trabajo y también datos de literatura(43,46) para su comparación. Valen aquí las mismas consideraciones hechas en el caso de $\Delta \bar{H}_{O_2}$ en cuanto a valores dobles de $\Delta \bar{S}_{O_2}$ para ciertas estequiometrías.

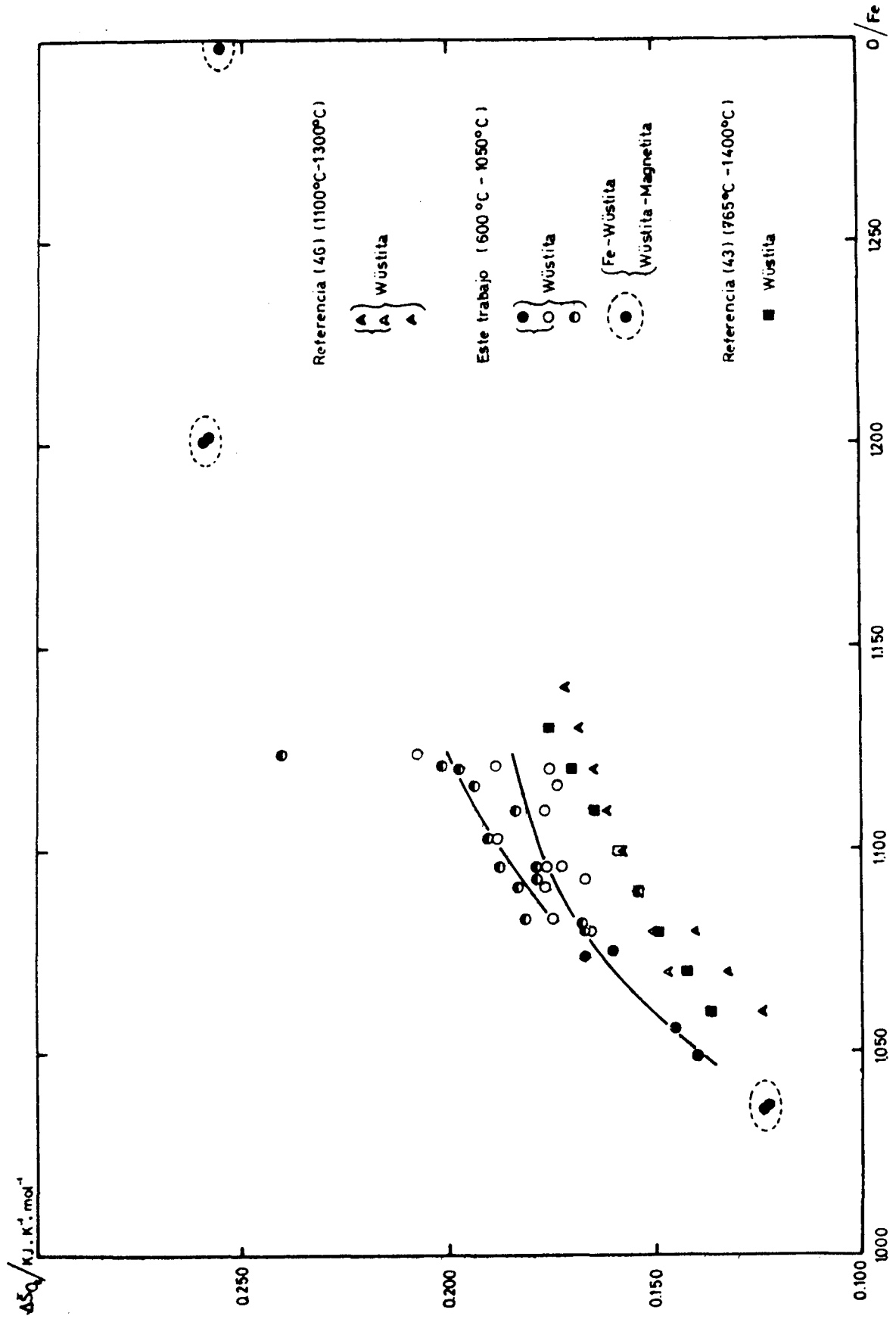


Fig. 54 . Entropía Parcial Molar Relativa de Oxígeno en Función de la Estequiometría .

A continuación se va a calcular la presión parcial de oxígeno de equilibrio en función de la estequiometría de las muestras, siendo la temperatura un parámetro. Para ello primero es necesario calcular $\log P_{O_2}$ para cada temperatura de interés a partir de la ecuación siguiente,

$$-\log P_{O_2} = a + b \cdot 10^4 \cdot T^{-1}(K^{-1})$$

con los coeficientes a y b dados en la tabla XXIV.

Los cálculos se hacen entre 600°C y 1050°C con intervalos de 50°C.

En la tabla XXVI se muestran los nuevos valores obtenidos.

TABLA XXVI

Presión Parcial de Oxígeno de Equilibrio en Función de la Temperatura, para Diferentes Estequiometrías.

O/Fe	-log P _{O₂}									
	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
1.036	24.942	23.241	21.715	20.339	19.090	17.953	16.913	15.958	15.077	14.264
1.037	25.003	23.301	21.774	20.396	19.146	18.008	16.966	16.010	15.129	14.315
1.049	—	—	—	20.330	19.041	17.867	16.793	15.807	14.899	14.059
1.056	24.929	23.167	21.585	20.159	18.865	17.687	16.609	15.619	14.707	13.864
1.074	24.658	22.850	21.227	19.762	18.435	17.225	16.119	15.103	14.166	13.301
1.075	24.613	22.826	21.222	19.775	18.463	17.268	16.175	15.171	14.246	13.391
1.080	—	22.708	21.100	19.647	18.329	17.128	16.030	15.021	14.092	13.233
1.082	—	22.675	21.060	19.605	18.284	17.081	15.980	14.969	14.038	13.177
1.083	—	22.628	20.978	19.505	18.171	16.955	15.844	14.823	13.883	13.013
1.091	—	—	20.843	19.356	18.003	16.783	15.674	14.656	13.718	12.851
1.092	—	—	20.835	19.361	18.025	16.808	15.701	14.705	13.787	12.939
1.096	—	—	20.686	19.196	17.845	16.613	15.497	14.488	13.557	12.697
1.096	—	—	20.678	19.211	17.880	16.668	15.569	14.564	13.639	12.783
1.103	—	—	—	—	17.649	16.422	15.299	14.293	13.346	12.471
1.110	—	—	—	—	17.514	16.308	15.204	14.191	13.276	12.426
1.116	—	—	—	—	—	—	14.966	13.940	13.009	12.175
1.120	—	—	—	—	—	—	14.858	13.830	12.909	12.075
1.121	—	—	—	—	—	—	—	13.803	12.858	12.001

TABLA XXVI . (Continuación)

O/Fe	-log P _{O2}										180
	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C	
1.124	—	—	—	—	—	—	—	13.735	12.784	11.891	—
1.201	24.627	22.559	20.704	19.030	17.512	16.129	14.864	13.703	12.633	11.643	—
1.202*	24.575	22.512	20.661	18.991	17.477	16.098	14.836	13.677	12.610	11.623	—
1.299	24.562	22.508	20.665	19.002	17.494	16.120	14.863	13.709	12.646	11.663	—

* Cada vez que en el desarrollo de los cálculos se han necesitado valores correspondientes a la zona bifásica Fe-wüstita se ha considerado a la muestra # 13(O/Fe = 1.037) y lo análogo ha ocurrido con la zona bifásica wüstita-magnetita y la muestra #22(O/Fe=1.202), por ser muestras con menor error experimental.-

Los valores de $-\log P_{O_2}$ que no han sido calculados en la tabla XXVI, corresponden a temperaturas para las cuales, en esa estequiometría, no existe la fase wüstita, de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos en este trabajo (ver rango de temperatura de existencia, en la tabla XXIV).

Los valores tabulados arriba son bien ajustados, para cada temperatura, por una relación lineal del tipo siguiente,

$$-\log P_{O_2} = a + b(O/Fe) \quad T = \text{cte} \quad (58)$$

Para muestras pertenecientes a la fase wüstita debe recordarse que, para algunas estequiometrías, los datos experimentales E vs. T fueron mejor ajustados por dos rectas en lugar de una, y que por lo tanto ello determinó puntos de coordenadas (O/Fe, T) que fijaron los rangos de existencia de una u otra recta. Continuando con ese mismo tipo de análisis, los valores de $-\log P_{O_2}$ calculados en la tabla XXVI deben ser tratados también de la misma manera, es decir dada una determinada temperatura, los puntos son ajustados por una recta o por otra según cual sea el rango de estequiometría al cual pertenezcan dichos puntos:

$$\left. \begin{array}{l} -\log P_{O_2} = a_1 + b_1(O/Fe) \text{ para } O/Fe < A \\ -\log P_{O_2} = a_2 + b_2(O/Fe) \text{ para } O/Fe \geq A \end{array} \right\} T = T_i$$

donde A es una constante cuyo valor depende de la temperatura de la isoterma que se trate.-

Una segunda razón para tratar los datos de la manera que se explica arriba surge al analizar las isotermas E vs. O/Fe (ver punto III.B, Fig. 63) Existe un cambio de pendiente (en algunos casos muy pronunciados, por ejemplo isoterma de 750°C) en las rectas a izquierda y derecha del límite de composición (ver cálculo de puntos de límites de fase en III.B)

En la tabla XXVII se muestran los valores de las constantes $a_{1,2}$ y $b_{1,2}$, con sus respectivos errores, obtenidos de un análisis de cuadrados mínimos de los datos de la tabla XXVI.

TABLA XXVII

Coeficientes de la Relación Lineal de $-\log P_{O_2}$ en Función de O/Fe

T/°C	Límite de * Composición	- log P _{O2} = a + b(O/Fe)				
		O/Fe	a	Δa	b	Δb
600	—		41.750	± 1.46	-15.929	± 1.37
650	{ < 1.0798 ≥ 1.0798		41.961	± 0.32	-17.797	± 0.30
			49.943	± 8.21	-25.214	± 7.59
700	{ < 1.0813 ≥ 1.0813		42.626	± 0.68	-19.923	± 0.64
			47.403	± 2.62	-24.363	± 2.41
750	{ < 1.0835 ≥ 1.0835		44.016	± 1.05	-22.580	± 0.98
			55.914	± 5.03	-33.494	± 4.60
800	{ < 1.0869 ≥ 1.0869		43.928	± 1.22	-23.724	± 1.14
			48.174	± 2.21	-27.645	± 2.01
850	{ < 1.0915 ≥ 1.0915		44.445	± 1.20	-25.328	± 1.11
			46.595	± 3.68	-27.316	± 3.35
900	{ < 1.0975 ≥ 1.0975		44.706	± 0.99	-26.594	± 0.92
			45.143	± 4.44	-27.027	± 4.00
950	{ < 1.1067 ≥ 1.1067		44.685	± 0.99	-27.510	± 0.91
			50.555	± 2.87	-32.781	± 2.56
1000	—		44.572	± 0.62	-28.264	± 0.57
1050	—		43.851	± 0.70	-28.388	± 0.64

*Ver punto III. B

En la Fig. 55 se grafican los valores expuestos en la tabla XXVI junto a su ajuste lineal según las constantes dadas en la tabla XXVII.

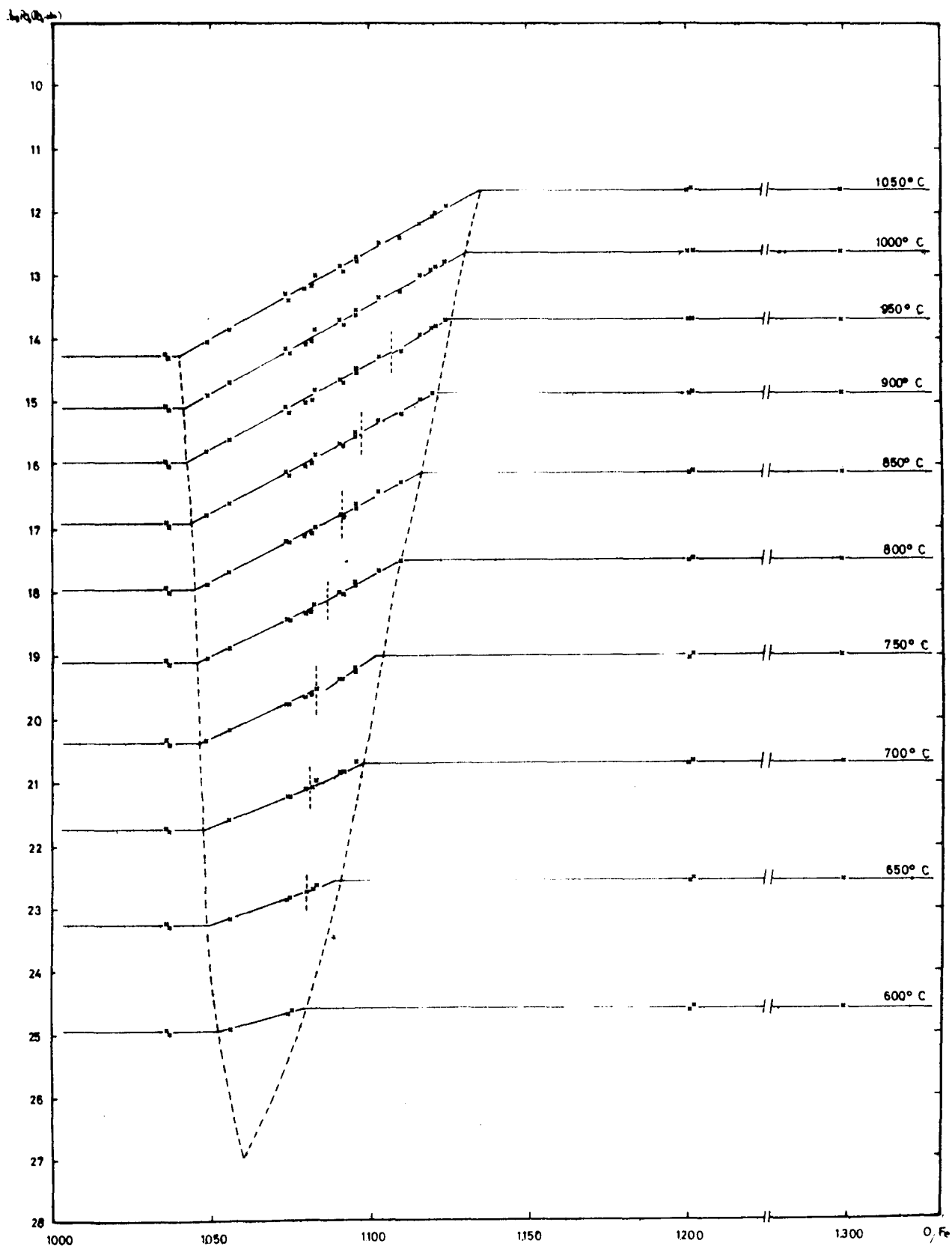


Fig. 55 . Variación de la Presión Parcial de Oxígeno de Equilibrio con la Composición, para Temperaturas equiespaciadas 50°C, entre 600°C y 1050°C.

En línea de puntos se indican los límites de la fase wüstita.

Dentro del error experimental se observa que las rectas pertenecientes a las zonas bisáficas Fe-wüstita y wüstita-magnetita (izquierda y derecha, respectivamente, en la Fig.55) tienen pendiente nula, lo cual es correcto dado que el potencial electroquímico de oxígeno no varía con la composición de la muestra en zonas bifásicas.

Puede verse que los cálculos hechos para averiguar las cantidades parciales molares $\Delta \bar{G}_{O_2}$, $\Delta \bar{H}_{O_2}$ y $\Delta \bar{S}_{O_2}$ son autoconsistentes. Para ello puede llegarse a $\Delta \bar{H}_{O_2}$ y $\Delta \bar{S}_{O_2}$ por un camino diferente al utilizado (tabla XXV)

Experimentalmente se encontró una relación del tipo ,

$$- \log P_{O_2} \approx a + b (O/Fe)$$

$$\Delta \bar{G}_{O_2} = 1.9145 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot \left[-a - b(O/Fe) \right] \quad \begin{cases} T = K \\ \Delta \bar{G}_{O_2} = KJ \cdot K^{-1} \end{cases}$$

Es decir , para cada temperatura se tiene la ecuación siguiente ,

$$\Delta \bar{G}_{O_2} = c + d(O/Fe)$$

donde ,

$$c = 1.9145 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot (-a) \quad T = K$$

$$d = 1.9145 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot (-b) \quad T = K$$

luego

$$- \Delta \bar{S}_{O_2} = \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_{O_2}}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial c}{\partial T} + \frac{\partial d}{\partial T} (O/Fe)$$

Utilizando la información de la tabla XXVII, se obtuvieron las siguientes ecuaciones para la zona del diagrama de equilibrio de estequiometría menores que las fijadas por el límite hallado en la fase wüstita (ver punto III.B)

$$c = 127.332 - 0.954 T \quad (r^2 = 0.993) \quad T = K$$

$$d = -634.615 + 1.040 T \quad (r^2 = 0.995) \quad T = K$$

$$\therefore \frac{c}{T} = -0.954 \quad ; \quad \frac{d}{T} = 1.040$$

Una vez conocida la cantidad $\Delta \bar{S}_{O_2}$, $\Delta \bar{H}_{O_2}$ se conoce en forma inmediata a partir de la ecuación,

$$\Delta \bar{H}_{O_2} = \Delta \bar{G}_{O_2} + T \Delta \bar{S}_{O_2}$$

Aplicando los valores y ecuaciones anteriores al cálculo de $\Delta \bar{S}_{O_2}$ y $\Delta \bar{H}_{O_2}$, para $O/Fe = 1.080$, se obtienen las siguientes cantidades :

$$\Delta \bar{S}_{O_2} = -0.169 \quad \Delta \bar{S}_{O_2} = KJ \cdot K^{-1} \cdot (mol \ O_2)^{-1}$$

$$\Delta \bar{H}_{O_2} = -557.828 \quad \Delta \bar{H}_{O_2} = KJ \cdot (mol \ O_2)^{-1}$$

frente a :

$$\Delta \bar{S}_{O_2} = -0.167 \quad \Delta \bar{S}_{O_2} = KJ \cdot K^{-1} \cdot (mol \ O_2)^{-1}$$

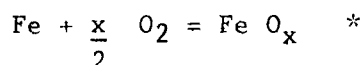
$$\Delta \bar{H}_{O_2} = -555.460 \quad \Delta \bar{H}_{O_2} = KJ \cdot (mol \ O_2)^{-1}$$

obtenidos a partir de $\log P_{O_2}$ Vs. T^{-1} (tabla XXV).

Las cantidades parciales molares son muy útiles para describir la variación de las cantidades termodinámicas con la desviación de la estequiometría.

Dado que el sistema en estudio es $Fe - O$, y hasta ahora se han obtenido las cantidades parciales molares relativas del oxígeno, a continuación se calculan las correspondientes al hierro.

La elección de los componentes es arbitraria. Por ejemplo, si se eligen como componentes del sistema al $Fe(s)$ y al $O_2(g)$, la reacción de formación de wüstita de cualquier estequiometría puede escribirse de la siguiente manera :



* A pesar de la aclaración hecha en el punto respecto del uso de la notación $Fe_{1-y}O$, aquí se prefiere la $Fe O_x$ dado que en las integraciones GIBBS-DUHEM se utiliza la razón O/Fe .

Teniendo en cuenta esta reacción, la actividad de Fe en el campo monofásico wüstita puede ser calculada, a partir del conocimiento de la actividad del oxígeno, en el mismo dominio, por integración de la siguiente ecuación de GIBBS - DUHEM,

$$N_{Fe} \cdot d \ln a_{Fe} + N_O \cdot d \ln a_{O_2} = 0 \quad (59)$$

$$\text{donde } N_{Fe} = \frac{1}{1 + \frac{x}{2}}$$

$$N_O = \frac{\frac{x}{2}}{1 + \frac{x}{2}}$$

Integrando la Ec.(59) y reemplazando a_{O_2} por P_{O_2} (gas ideal) se obtiene,

$$\ln a_{Fe} = - \frac{1}{2} \int (O/Fe) \cdot d \ln P_{O_2} \quad (60)$$

Considerando el mismo estado de referencia de Darken y Gurry (17), se va a asumir que $a_{Fe} = 1$ en el límite de fases Fe - wüstita. Esta suposición es correcta dado que, debido a la baja solubilidad del oxígeno en hierro sólido (2 - 3 ppm á 950°C y 25 ppm á 1350°C (115)), en realidad se trata del estado standard del Fe, (hierro puro).-

Luego los límites de integración de la Ec.(60) estarán dados por el límite de fase Fe + wüstita, el inferior($(O/Fe)_{\text{corte}}$), y por la composición de interés, el superior ($(O/Fe)_{\text{final}}$) .-

Reemplazando $\ln$ por $\log$ y utilizando la relación hallada experimentalmente, Ec. (58),

$$- \log P_{O_2} = a + b (O/Fe) ,$$

la Ec. (60) permite calcular la energía libre parcial molar relativa de Fe en wüstita,

$$\Delta \bar{G}_{Fe} = 0.9573 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot b \cdot \int_{(O/Fe)_{\text{corte}}}^{(O/Fe)_{\text{final}}} (O/Fe) d(O/Fe) \quad \left\{ \begin{array}{l} T = K \\ \Delta \bar{G}_{Fe} = KJ \cdot (molFe)^{-1} \end{array} \right. \quad (61)$$

En las tablas XXVIII y XXIX se dan los resultados del cálculo. En él se ha tenido en cuenta el límite encontrado adentro de la fase wüstita.

TABLA XXVIII .

Cálculos Parciales de la Cantidad ΔG_{Fe} /KJ.(mol Fe)⁻¹

Muestra #	RANGOS DE VALIDEZ *	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
2	Límite Fe/W - Límite W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W - O/Fe = 1.049	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W - O/Fe=1.049	—	—	—	-0.0232	-0.4087	-0.8556	-1.1881	-1.5843	-2.0178	-2.5935
3	Límite Fe/W - Límite W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W - O/Fe = 1.056	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W - O/Fe=1.056	-0.0281	-0.4974	-1.0164	-1.6522	-2.2039	-2.8615	-3.3880	-3.9569	-4.5552	-5.2421
4	Límite Fe/W - Límite W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W - O/Fe=1.074	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W - O/Fe=1.074	-2.5798	-3.5116	-4.5735	-5.8908	-6.8749	-8.0807	-9.1121	-10.1306	-11.1573	-12.1337
14	Límite Fe/W - Límite W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W - O/Fe = 1.075	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W - O/Fe=1.075	-2.7228	-3.6806	-4.7729	-6.1284	-7.1367	-8.3732	-9.4330	-10.4766	-11.5274	-12.5200
15	Límite Fe/W - Límite W	—	-4.4937	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W - O/Fe=1.080	—	-0.0481	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W - O/Fe=1.080	—	-4.5418	-5.7725	-7.3196	-8.4494	-9.8400	-11.0417	-12.2117	-13.3828	-14.4568
16	Límite Fe/W - Límite W	—	-4.4937	-6.0332	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W - O/Fe=1.082	—	-0.5297	-0.1718	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W - O/Fe=1.082	—	-5.0234	-6.2050	-7.7977	-8.9762	-10.4287	-11.6872	-12.9079	-14.1274	-15.2340

* Es necesario subdividir el rango de validez en dos zonas diferentes dado el cambio de ecuación de $-\log P_{O_2}$ hallado experimentalmente en el dominio de la fase wüstita (Ver tabla XXVII).

TABLA XXVIII .(Continuación)

MUESTRA #	RANGOS DE VALIDEZ *	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C	188
5	Límite Fe/W-Límite W	—	-4.4937	-6.0332	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe = 1.083	—	-0.7709	-0.4174	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W - O/Fe=1.083	—	-5.2646	-6.4506	-8.0370	-9.2400	-10.7234	-12.0105	-13.2565	-14.5003	-15.6232	—
6	Límite Fe/W - Límite W	—	-4.4937	-6.0332	-8.1568	-10.2710	—	—	—	—	—	—
	Límite W -O/Fe = 1.091	—	-2.7080	-2.3906	-2.6745	-1.2677	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W - O/Fe=1.091	—	-7.2017	-8.4238	-10.8313	-11.5387	-13.0910	-14.6070	-16.0571	-17.4952	-18.7494	—
17	Límite Fe/W - Límite W	—	-4.4937	-6.0332	-8.1568	-10.2710	-13.2395	—	—	—	—	—
	Límite W -O/Fe=1.092	—	-2.9512	-2.6383	-3.0324	-1.5776	-0.1603	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W- O/Fe=1.092	—	-7.4449	-8.6715	-11.1892	-11.8486	-13.3998	-14.9330	-16.4086	-17.8711	-19.1418	—
7	Límite Fe/W - Límite W	—	—	-6.0332	-8.1568	-10.2710	-13.2395	—	—	—	—	—
	Límite W-O/ Fe=1.096	—	—	-3.6312	-4.4677	-2.8201	-1.4452	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.096	—	—	-9.6644	-12.6245	-13.0911	-14.6847	-16.2396	-17.8179	-19.3782	-20.7150	—
18	Límite Fe/W -Límite W	—	—	-6.0332	-8.1568	-10.2710	-13.2395	—	—	—	—	—
	Límite W- O/Fe=1.096	—	—	-3.6312	-4.4677	-2.8201	-1.4452	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.096	—	—	-9.6644	-12.6245	-13.0911	-14.6847	-16.2396	-17.8179	-19.3782	-20.7150	—
8	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	-10.2710	-13.2395	-16.7309	—	—	—	—
	Límite W -O/Fe = 1.103	—	—	—	—	-5.0054	-3.7051	-1.8363	—	—	—	—
	Límite Fe/W -O/Fe=1.103	—	—	—	—	-15.2764	-16.9446	-18.5672	-20.2965	-22.0288	-23.4818	—

* Es necesario subdividir el rango de validez en dos zonas diferentes dado el cambio de ecuación de $-\log p_{O_2}$ hallado experimentalmente en el dominio de la fase wüstita (Ver tabla XXVII).

TABLA XXVIII (Continuación)

MUESTRA #	RANGOS DE VALIDEZ	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
19	Límite Fe/W - Límite W	—	—	—	—	-10.2710	-13.2395	-16.7309	-21.6130	—	—
	Límite W - O/Fe = 1.110	—	—	—	—	-7.2046	-5.9794	-4.1868	-1.4036	—	—
	Límite Fe/W - O/Fe=1.110	—	—	—	—	-17.4756	-19.2189	-20.9177	-23.0166	-24.6964	-26.2663
20	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	-13.2395	-16.7309	-21.6130	—	—
	Límite W-O/Fe=1.116	—	—	—	—	—	-7.9403	-6.2133	-3.9663	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.116	—	—	—	—	—	-21.1798	-22.9442	-25.5793	-26.9963	-28.6671
21	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	-16.7309	-21.6130	—	—
	Límite W-O/Fe=1.120	—	—	—	—	—	—	-7.5703	-5.6824	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.120	—	—	—	—	—	—	-24.3012	-27.2954	-28.5365	-30.2748
9	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	—	-21.6130	—	—
	Límite W-O/Fe=1.121	—	—	—	—	—	—	—	-6.1124	—	—
	Límite Fe /W-O/Fe=1.121	—	—	—	—	—	—	—	-27.7254	-28.9224	-30.6776
10	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	—	-21.6130	—	—
	Límite W-O/Fe=1.124	—	—	—	—	—	—	—	-7.4047	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.124	—	—	—	—	—	—	—	-29.0177	-30.0822	-31.8882

* Es necesario subdividir el rango de validez en dos zonas diferentes dado el cambio de ecuación de $-\log f_{O_2}$ hallado experimentalmente en el dominio de la fase Müstita (Ver tabla XXVII).

Energía Libre Parcial Molar Relativa de Fe en wüstita, $\Delta \bar{G}_{Fe}$, en Función de la Temperatura y Estequiometría.

- 190 -

MUESTRA #	O/Fe	$\Delta \bar{G}_{Fe} / \text{KJ} \cdot (\text{mol Fe})^{-1}$									
		600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
2	1.049				-0.0232	-0.4087	-0.8556	-1.1881	-1.5843	-2.0178	-2.5935
3	1.056	-0.0281	-0.4974	-1.0164	-1.6522	-2.2039	-2.8615	-3.3880	-3.9569	-4.5552	-5.2421
4	1.074	-2.5798	-3.5116	-4.5735	-5.8908	-6.8749	-8.0807	-9.1121	-10.1306	-11.1573	-12.1337
14	1.075	-2.7228	-3.6806	-4.7729	-6.1284	-7.1367	-8.3732	-9.4330	-10.4766	-11.5274	-12.5200
15	1.080		-4.5418	-5.7725	-7.3196	-8.4494	-9.8400	-11.0417	-12.2117	-13.3828	-14.4568
16	1.082		-5.0234	-6.2050	-7.7977	-8.9762	-10.4287	-11.6872	-12.9079	-14.1274	-15.2340
5	1.083		-5.2646	-6.4506	-8.0370	-9.2400	-10.7234	-12.0105	-13.2565	-14.5003	-15.6232
6	1.091		-7.2017	-8.4238	-10.8313	-11.5387	-13.0910	-14.6070	-16.0571	-17.4952	-18.7494
17	1.092		-7.4449	-8.6715	-11.1892	-11.8486	-13.3998	-14.9330	-16.4086	-17.8711	-19.1418
7,18	1.096			-9.6644	-12.6245	-13.0911	-14.6847	-16.2396	-17.8179	-19.3782	-20.7150
8	1.103					-15.2764	-16.9446	-18.5672	-20.2965	-22.0288	-23.4818
19	1.110					-17.4756	-19.2189	-20.9177	-23.0166	-24.6964	-26.2663
20	1.116						-21.1798	-22.9442	-25.5793	-26.9963	-28.6671
21	1.120							-24.3012	-27.2954	-28.5365	-30.2748
9	1.121								-27.7254	-28.9224	-30.6776
10	1.124								-29.0177	-30.0822	-31.8882

Por la forma en que han sido calculados los valores de $\Delta \bar{G}_{Fe}$, arriba tabulados, ellos deben ser tratados de la misma manera que lo fueron los de $-\log P_{O_2}$ como función de la temperatura y estequiometría (ver tabla XXVI y Ec. (58)). Es decir cada isoterma es una ecuación lineal del tipo siguiente,

$$\Delta \bar{G}_{Fe} = a + b(O/Fe) \quad T = \text{cte} \quad (62)$$

Por las mismas razones expuestas en aquel caso, existe aquí un desdoblamiento de la Ec.(62) según cual sea el rango de estequiometría que se esté considerando:

$$\left. \begin{array}{ll} \Delta \bar{G}_{Fe} = a_1 + b_1(O/Fe) & \text{para } (O/Fe) < A \\ \Delta \bar{G}_{Fe} = a_2 + b_2(O/Fe) & \text{para } (O/Fe) \geq A \end{array} \right\} T = T_i$$

donde A es una constante cuyo valor depende de la temperatura de la isoterma que se trata, de acuerdo al límite hallado adentro del campo de la fase wüstita (ver punto III.B)

En la tabla XXX se muestran los valores de las constantes $a_{1,2}$ y $b_{1,2}$, con sus respectivos errores, obtenidos de un análisis de cuadrados mínimos de los datos de la tabla XXIX.

TABLA XXX

Coeficientes de la Relación Lineal de $\Delta \bar{G}_{Fe}$ en Función de O/Fe

T/°C	Límite de Composición O/Fe	$\Delta \bar{G}_{Fe} = a + b(O/Fe) \quad / \quad \text{KJ} \cdot (\text{mol Fe})^{-1}$			
		a	Δa	b	Δb
600	—	149.710	± 0.46	-141.797	± 0.43
650	< 1.0798	176.383	± 0.59	-167.501	± 0.55
	≥ 1.0798	256.819	± 0.37	-241.999	± 0.34
700	< 1.0813	208.062	± 0.50	-197.989	± 0.47
	≥ 1.0813	261.034	± 0.43	-246.985	± 0.39

* Ver punto III.B.

TABLA XXX (Continuación)

T/°C	Límite de Composición* O/Fe	$\Delta \bar{G}_{Fe} = a + b(O/Fe) \quad / \quad KJ \cdot (mol \ Fe)^{-1}$			
		a	Δa	b	Δb
750	< 1.0835	247.276	± 0.40	-235.735	± 0.37
	≥ 1.0835	380.505	± 4.74	-358.693	± 4.34
800	< 1.0869	272.116	± 0.41	-259.782	± 0.38
	≥ 1.0869	329.307	± 0.93	-312.412	± 0.85
850	< 1.0915	304.424	± 0.67	-290.995	± 0.62
	≥ 1.0915	340.573	± 0.80	-324.142	± 0.72
900	< 1.0975	334.733	± 0.85	-320.186	± 0.79
	≥ 1.0975	353.435	± 1.86	-337.260	± 1.68
950	< 1.1067	360.719	± 0.92	-345.333	± 0.86
	≥ 1.1067	439.676	± 5.09	-416.939	± 4.56
1000	—	391.758	± 1.17	-375.195	± 1.07
1050	—	408.445	± 1.22	-391.643	± 1.11

En la Fig.56 se grafican los valores expuestos en la tabla XXIX, correspondientes a 600°C , 800°C y 1000°C, junto con su ajuste lineal según las constantes dadas en la tabla XXX. Para su comparación, en la misma figura también se exponen algunos datos de literatura.(Valores termodinámicos seleccionados, Ref.(65) .

* Ver punto III.B

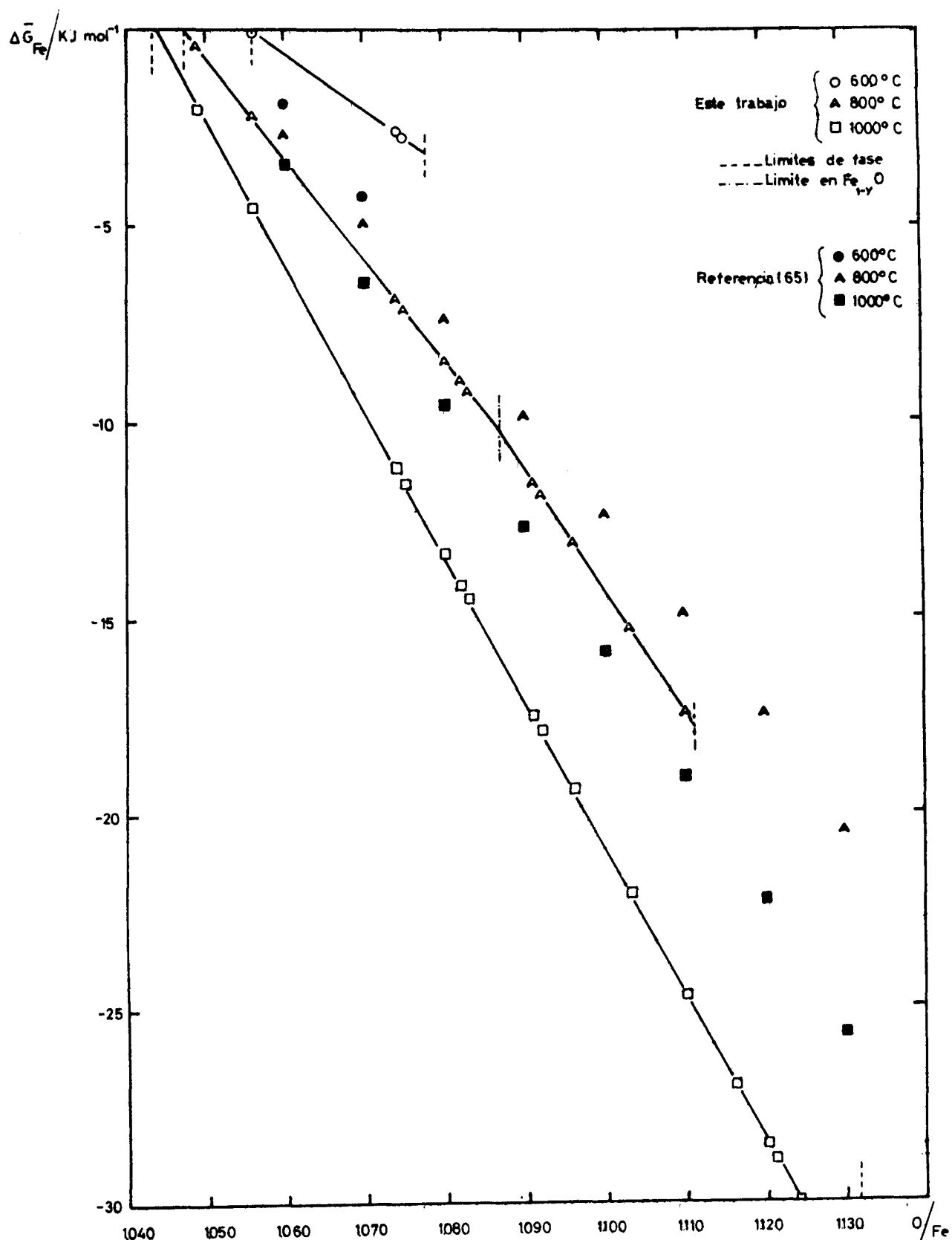


Fig. 56. Isothermas $\Delta \bar{G}_{Fe}$ en Función de la Composición.

En línea de puntos se indican los límites de la fase wüstita, para cada temperatura, y en la isoterma de 800°C el límite hallado adentro del dominio de existencia de esta fase.

Los puntos de Ref.(65) correspondientes a 800°C también parecen sugerir la alineación por dos rectas en lugar de una.

Los datos de la tabla XXIX también pueden ser analizados en función de la temperatura, a composición constante. Ello conduce a relaciones lineales del tipo,

$$\Delta \bar{G}_{Fe} = a + bT$$

donde a y b son constantes que no dependen de la temperatura *. En forma inmediata pueden calcularse la entropía parcial molar relativa de Fe , $\Delta \bar{S}_{Fe}$, a partir de la relación termodinámica general siguiente ,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S$$

y la entalpía parcial molar relativa de Fe , $\Delta \bar{H}_{Fe}$, utilizando la relación siguiente ,

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

En la tabla XXXI se muestran los valores de $\Delta \bar{H}_{Fe}$ y $\Delta \bar{S}_{Fe}$ así calculados.

* Tal como ocurre en el caso del O_2 ,esto conduce a que las cantidades $\Delta \bar{H}_{Fe}$ y $\Delta \bar{S}_{Fe}$ no dependan de la temperatura en el rango de composición considerado.

TABLA XXXI

Entalpía y Entropía Parciales Molares Relativas de Fe en Función de la Composición.

195

MUESTRA #	O/Fe	Rango de Temperatura °C	$\Delta \bar{H}_{Fe}$ KJ. (mol Fe) ⁻¹	$\Delta (\Delta \bar{H}_{Fe})$ KJ. (mol Fe) ⁻¹	$\Delta \bar{S}_{Fe}$ KJ. K ⁻¹ . (mol Fe) ⁻¹	$\Delta (\Delta \bar{S}_{Fe})$ KJ. K ⁻¹ . (mol Fe) ⁻¹
2	1.049	745 - 1050	8.529	+ 0.307	8.327 . 10 ⁻³	+ 2.611 . 10 ⁻⁴
3	1.056	598 - 1050	10.223	+ 0.146	1.162 . 10 ⁻²	+ 1.321 . 10 ⁻⁴
4	1.074	592 - 1050	16.307	+ 0.255	2.160 . 10 ⁻²	+ 2.300 . 10 ⁻⁴
14	1.075	594 - 1050	16.648	+ 0.269	2.215 . 10 ⁻²	+ 2.427 . 10 ⁻⁴
15	1.080	$\left\{ \begin{array}{l} 613 - 658 \\ 658 - 1050 \end{array} \right\}$	$\overline{\hspace{1cm}}$ 18.007	$\overline{\hspace{1cm}}$ + 0.512	$\overline{\hspace{1cm}}$ 2.467 . 10 ⁻²	$\overline{\hspace{1cm}}$ + 4.435 . 10 ⁻⁴
16	1.082	$\left\{ \begin{array}{l} 620 - 713 \\ 713 - 1050 \end{array} \right\}$	16.789 17.807	$\overline{\hspace{1cm}}$ + 0.440	2.363 . 10 ⁻² 2.506 . 10 ⁻²	$\overline{\hspace{1cm}}$ + 3.737 . 10 ⁻⁴
5	1.083	$\left\{ \begin{array}{l} 629 - 749 \\ 749 - 1050 \end{array} \right\}$	16.629 18.093	$\overline{\hspace{1cm}}$ + 0.460	2.372 . 10 ⁻² 2.558 . 10 ⁻²	$\overline{\hspace{1cm}}$ + 3.904 . 10 ⁻⁴
6	1.091	$\left\{ \begin{array}{l} 662 - 814 \\ 814 - 1050 \end{array} \right\}$	21.276 18.745	+ 4.391 + 0.673	3.084 . 10 ⁻² 2.841 . 10 ⁻²	+ 4.393 . 10 ⁻³ + 5.491 . 10 ⁻⁴
17	1.092	$\left\{ \begin{array}{l} 663 - 862 \\ 862 - 1050 \end{array} \right\}$	20.357 18.077	+ 2.943 + 0.869	3.017 . 10 ⁻² 2.818 . 10 ⁻²	+ 2.870 . 10 ⁻³ + 6.955 . 10 ⁻⁴
7, 18	1.096	$\left\{ \begin{array}{l} 698 - 886 \\ 886 - 1050 \end{array} \right\}$	20.029 18.869	+ 7.032 + 1.021	3.106 . 10 ⁻² 2.997 . 10 ⁻²	+ 6.700 . 10 ⁻³ + 8.171 . 10 ⁻⁴
8	1.103	$\left\{ \begin{array}{l} 754 - 935 \\ 935 - 1050 \end{array} \right\}$	20.026 18.613	+ 0.297 + 2.054	3.291 . 10 ⁻² 3.185 . 10 ⁻²	+ 2.642 . 10 ⁻⁴ + 1.613 . 10 ⁻³

TABLA XXXI (Continuación)

MUESTRA#	O/Fe	Rango de Temperatura °C	$\Delta \bar{H}_{Fe}$ KJ·(molFe) ⁻¹	$\Delta(\Delta \bar{H}_{Fe})$ KJ·(molFe) ⁻¹	$\Delta \bar{S}_{Fe}$ KJ·K ⁻¹ ·(molFe) ⁻¹	$\Delta(\Delta \bar{S}_{Fe})$ KJ·K ⁻¹ ·(molFe) ⁻¹	196
19	1.110	$\begin{Bmatrix} 788 - 960 \\ 960 - 1050 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 21.910 \\ 15.276 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +1.481 \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} 3.664 \cdot 10^{-2} \\ 3.140 \cdot 10^{-2} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \pm 1.288 \cdot 10^{-3} \\ - \end{matrix}$	
20	1.116	$\begin{Bmatrix} 857 - 965 \\ 965 - 1050 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 28.372 \\ 15.542 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +5.900 \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} 4.400 \cdot 10^{-2} \\ 3.342 \cdot 10^{-2} \end{matrix}$	$\begin{matrix} + 5.027 \cdot 10^{-3} \\ - \end{matrix}$	
21	1.120	$\begin{Bmatrix} 891 - 981 \\ 981 - 1050 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 45.943 \\ 15.721 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} 5.988 \cdot 10^{-2} \\ 3.477 \cdot 10^{-2} \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$	
9	1.121	$\begin{Bmatrix} 907 - 975 \\ 975 - 1050 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} - \\ 15.765 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ 3.510 \cdot 10^{-2} \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$	
10	1.124	$\begin{Bmatrix} 938 - 985 \\ 985 - 1050 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} - \\ 15.899 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ 3.612 \cdot 10^{-2} \end{matrix}$	$\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$	

En la Fig. 57 se grafican los valores de $\Delta \bar{H}_{Fe}$ obtenidos en este trabajo, y también datos de literatura para su comparación (Valores Termodinámicos seleccionados, Ref.(65)). Debe notarse que para algunos de los puntos aquí medidos, existen dos valores de $\Delta \bar{H}_{Fe}$ diferentes para una misma composición. La razón es la misma que la ya comentada en el caso $\Delta \bar{H}_{O_2}$ (Ver tablas XXV, XXXI y punto III.B)

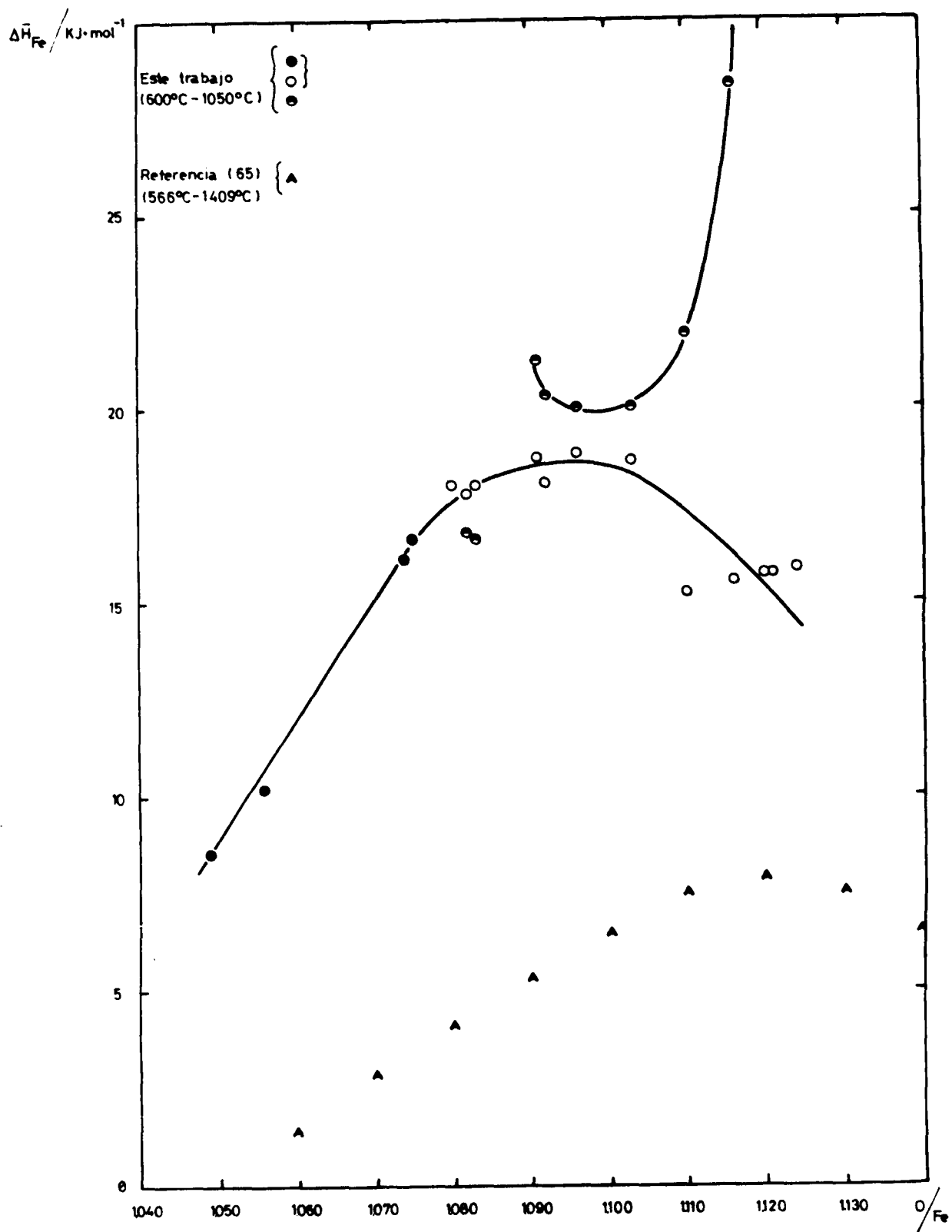


Fig. 57. Entalpía Parcial Molar Relativa de Fe en función de la Estequiometría.

En la Fig. 58 se grafican los valores de $\Delta \bar{S}_{Fe}$ obtenidos en este trabajo, y también datos de literatura para su comparación (Valores Termodinámicos seleccionados, Ref.(65)). Valen aquí las mismas consideraciones hechas en el caso de $\Delta \bar{H}_{Fe}$ y $\Delta \bar{S}_{O_2}$ en cuanto a valores dobles de $\Delta \bar{S}_{Fe}$ para ciertas estequiometrías.

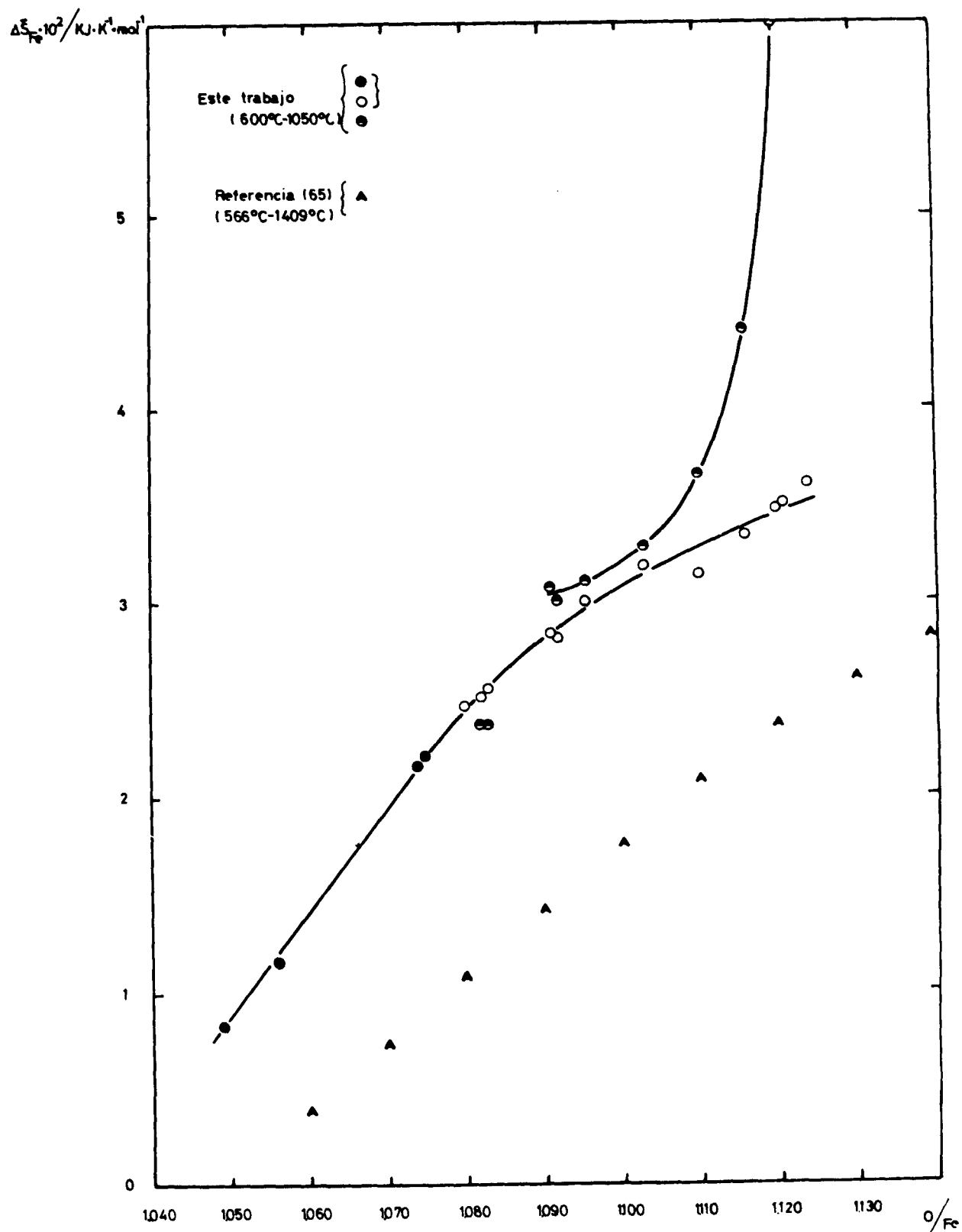


Fig.58 .Entropía Parcial Molar Relativa de Fe en Función de la Estequiometría.

La autoconsistencia mostrada en el caso de $\Delta\bar{G}_{O_2}$, $\Delta\bar{H}_{O_2}$ y $\Delta\bar{S}_{O_2}$ también puede verificarse aquí para el Fe, por medio de un ejemplo semejante. Considerando la misma zona del diagrama de equilibrio de la fase wüstita, es decir estequiometrías menores que las determinadas por el límite hallado (Ver punto III.B), se obtienen las siguientes ecuaciones :

$$\Delta\bar{G}_{Fe} = c + d(O/Fe)$$

donde

$$c = -366.011 + 0.593 T \quad (r^2 = 0.997) \quad T = K$$

$$d = 356.074 - 0.573 T \quad (r^2 = 0.997) \quad T = K$$

Calculando para $O/Fe = 1.091$, por ejemplo, se tiene :

$$\Delta\bar{S}_{Fe} = 3.214 \cdot 10^{-2} \quad \Delta\bar{S}_{Fe} = KJ \cdot K^{-1} \cdot (mol Fe)^{-1}$$

$$\Delta\bar{H}_{Fe} = 22.462 \quad \Delta\bar{H}_{Fe} = KJ \cdot (mol Fe)^{-1}$$

frente a :

$$\Delta\bar{S}_{Fe} = 3.084 \cdot 10^{-2} \quad \Delta\bar{S}_{Fe} = KJ \cdot K^{-1} \cdot (mol Fe)^{-1}$$

$$\Delta\bar{H}_{Fe} = 21.276 \quad \Delta\bar{H}_{Fe} = KJ \cdot (mol Fe)^{-1}$$

obtenidos a partir de $\Delta\bar{G}_{Fe}$ Vs. T (tabla XXXI)

Antes de realizar el cálculo de las cantidades integrales de formación de wüstita, es necesario determinar con precisión la referencia que se considerará. Su elección es totalmente arbitraria. Así por ejemplo, hay autores(64) que refieren todo al compuesto menos rico en oxígeno (según sus propios resultados experimentales) fijado por $O/Fe = 1.05 = cte.$ para el rango de temperatura considerado. Otros(17) definen wüstita de actividad 1 a aquella que está en equilibrio con Fe, a cada temperatura.

En este trabajo se considerarán, en forma separada, dos estados de referencia diferentes. Por un lado se darán valores de las cantidades integrales referidas a Fe puro dado que es un estado que usualmente se toma como referencia (64) y por lo tanto resulta inmediato la comparación con datos de literatura. Por otro lado se darán valores referidos al estado determinado por $O/Fe = 1$. Dado que el compuesto FeO no existe en forma estable a la presión ordinaria(10,11), él no debe, en verdad, ser confundido con la razón $O/Fe = 1$ que

corresponde a un estado del campo bifásico en el cual se encontrará una mezcla de Fe y Fe_{1-x}O en proporciones fijadas por la Regla de la Palanca (Lever Rule) (x queda determinado por la temperatura, según el límite de fase).

Contar con valores de cantidades integrales de formación referidas al citado estado del campo bifásico es útil por varias razones. En primer lugar permite establecer una comparación entre los comportamientos de los estados estable y metaestable de la fase wüstita. (Ver punto III.D). Además, a partir de dichos valores es inmediato el conocimiento de las cantidades integrales de formación referidas al compuesto estequiométrico FeO (Ver Fig. 59) cantidades que son útiles si se desean relacionar medidas termodinámicas y teoría de defectos.

Admitiendo que existe una pequeña solubilidad de O en Fe sólido (115), el diagrama de energías libres del sistema Fe-O, Vs. composición, será, para una dada temperatura, del tipo del mostrado en la Fig. 59,

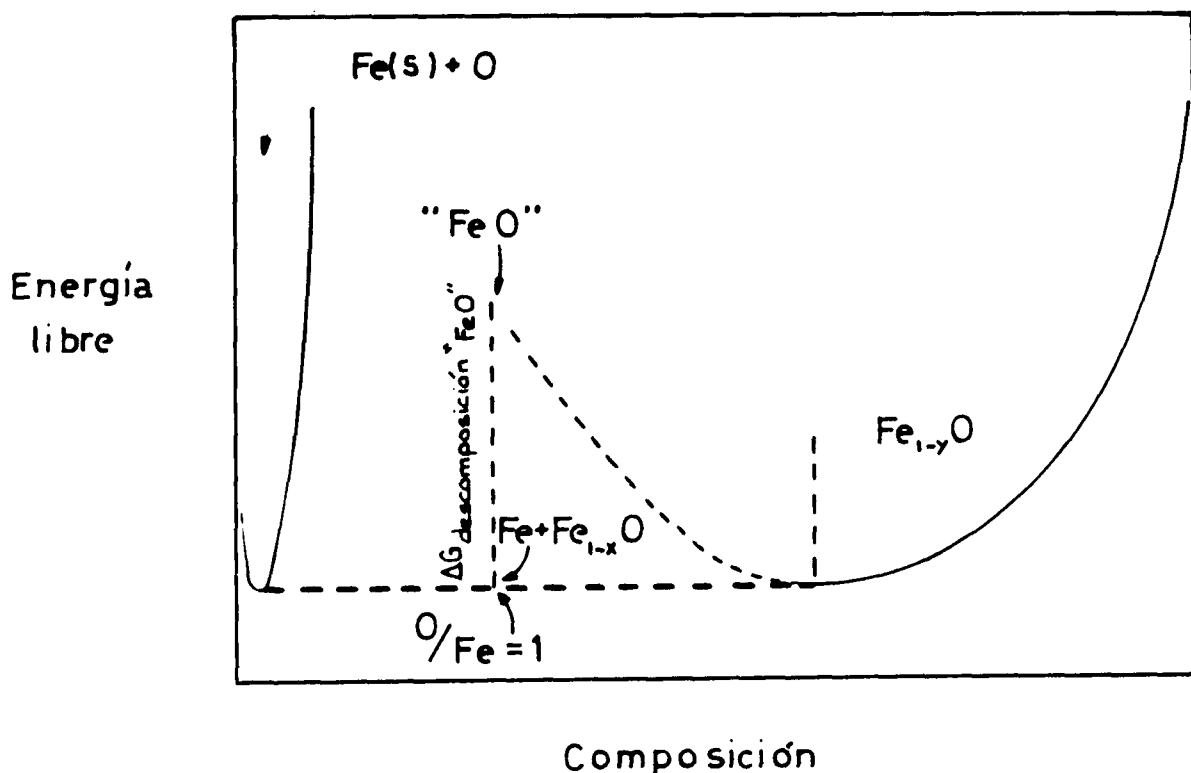


Fig. 59 . Ejemplo de Diagrama de Energías Libres del sistema Fe-O, Vs. Composición, a una Dada Temperatura.

Esto significa que si para calcular la energía libre integral molar relativa de formación, ΔG_f , se emplea una ecuación de GIBBS-DUHEM, la integración deberá dividirse en dos partes, una correspondiente al campo bifásico Fe + wüstita y otra al campo monofásico wüstita.

Dado que la primera parte de la integración se realiza en un campo bifásico, ésta se estará calculando a lo largo de la tangente a las curvas de energías libres de Fe(S) y $Fe_{1-y}O$, como se indica en la Fig.59.

En el caso de referir a Fe puro la integración deberá partir de $O/Fe = 0$, en cambio si se refiere a $FeO(Fe+w)$, se hará desde $O/Fe = 1$ (Ver Fig. 59).-

Es por lo tanto evidente que la diferencia entre los dos casos es una integración desde $O/Fe = 0$ a $O/Fe=1$, a lo largo de la tangente de la Fig. 59, lo cual equivale a la formación de una determinada cantidad de wüstita (de composición correspondiente al límite de fase) fijada por la Regla de la Palanca, según la composición global dada por $O/Fe = 1$.

Es importante destacar que a pesar de haber elegido como uno de los estados de referencia para los cálculos el dado por $O/Fe=1$, ello no significa que se está partiendo de FeO (compuesto metaestable) sino de $Fe + Fe_{1-x}O$. La diferencia de las dos situaciones está dada por la energía libre de descomposición del Fe O(ver Fig.59).

Una cantidad parcial molar puede obtenerse a partir de una cantidad molar, utilizando el método tratado en detalle por Darken y Gurry (346), y que para el caso particular de un sistema binario, se resume en la expresión siguiente,

$$\bar{Z}_2 = Z + (1-N_2) \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial N_2} \right)_{T, P} \quad (63)$$

donde $Z=G,H,S$ son cantidades molares correspondientes al sistema binario.

$Z_2 = G_2, H_2, S_2$ son cantidades parciales molares correspondientes a uno de los componentes del sistema binario.

N_2 = fracción molar del componente 2.

Dividiendo ambos miembros de la Ec.(63) por $(1-N_2)^2$, resulta:

$$\frac{\bar{z}_2}{(1-N_2)^2} = \frac{z}{(1-N_2)^2} + \frac{1}{(1-N_2)} \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial N_2} \right)_{T,P} \quad (64)$$

y esta expresión puede escribirse en la forma:

$$\frac{\bar{z}_2}{(1-N_2)^2} = \frac{\partial}{\partial N_2} \left(\frac{z}{(1-N_2)} \right)_{T,P} \quad (65)$$

Integrando la Ec.(65), resulta :

$$\frac{z}{(1-N_2)} = \int_{N_2=0}^{N_2=N_2} \frac{\bar{z}_2}{(1-N_2)^2} dN_2 \quad (66)$$

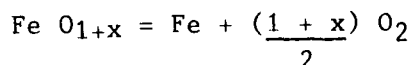
Dado que $(1-N_2) = N_1$, la Ec.(66) tendrá unidades por mol de componente 1.

Particularizando para el caso de la wüstita, los componentes del sistema binario que se considerarán serán, Fe(componente 1) y O_2 (componente 2)

por lo tanto, la energía libre integral molar relativa de formación, ΔG_f , puede calcularse, a partir de la Ec.(66), por la expresión siguiente :

$$\Delta G_f = \frac{\Delta G}{N_{Fe}} = \int_{N_{O_2}=0}^{N_{O_2}=N_{O_2}} \frac{\Delta \bar{G}_{O_2}}{(1-N_{O_2})^2} dN_{O_2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta \bar{G}_{O_2} = KJ \cdot (\text{mol } O_2)^{-1} \\ \Delta G_f = KJ \cdot (\text{mol } Fe)^{-1} \end{array} \right. \quad (67)$$

Si se supone como reacción de formación a la siguiente,*



$$N_{O_2} = \frac{1+x}{3+x}$$

$$N_{Fe} = \frac{2}{3+x}$$

Haciendo el cambio de variables siguiente,

$$O/Fe = 1+x$$

resulta :

- - - - -

* Es equivalente considerar a la reacción $Fe_{1-y}O = (1-y)FeO + (y/2)O_2$. En este caso las fracciones molares N_{O_2} y N_{FeO} estarán dadas por :

$$N_{O_2} = \frac{y}{2-y} \quad ; \quad N_{FeO} = \frac{2(1-y)}{2-y}$$

y los resultados a los que se llega son exactamente iguales. Se prefiere

$$N_{O_2} = \frac{O/Fe}{2+O/Fe}$$

$$N_{Fe} = \frac{2}{2+O/Fe}$$

$$1-N_{O_2} = \frac{2}{2+O/Fe}$$

$$dN_{O_2} = \frac{2}{(2+O/Fe)^2} d(O/Fe)$$

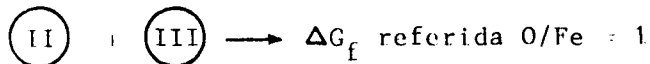
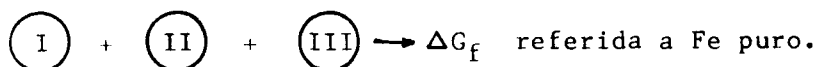
con lo cual la integración de GIBBS-DUHEM toma la forma siguiente :

$$\begin{array}{l} O/Fe = O/Fe \\ \Delta G_f = \frac{1}{2} \int_{O/Fe=0}^{O/Fe=O/Fe} \Delta \bar{G}_{O_2} \cdot d(O/Fe) \\ O/Fe = 0 \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta \bar{G}_{O_2} = KJ \cdot (mol O_2)^{-1} \\ \Delta G_f = KJ \cdot (mol Fe)^{-1} \end{array} \right. \quad (68)$$

$\Delta \bar{G}_{O_2} \neq f(O/Fe)$ en zonas bifásicas del diagrama de fases, pero
 $\Delta \bar{G}_{O_2} = f(O/Fe)$ en zonas monofásicas, luego la Ec.(68) podrá escribirse de la siguiente forma :

$$\Delta G_f = \underbrace{\frac{\Delta \bar{G}_{O_2}}{2} \int_{O/Fe=0}^{O/Fe=1} d(O/Fe)}_{\text{I}} + \underbrace{\frac{\Delta \bar{G}_{O_2}}{2} \int_{O/Fe=1}^{O/Fe=(O/Fe)_{\text{corte}}} d(O/Fe)}_{\text{II}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int_{O/Fe=(O/Fe)_{\text{corte}}}^{O/Fe=O/fe} \Delta \bar{G}_{O_2} d(O/Fe)}_{\text{III}} \quad (69)$$

Por lo tanto, retomando el tema de los estados de referencia, se tiene :



En la tabla XXXII se dan los valores correspondientes a la zona bifásica Fe + wüstita, es decir II y $\text{I} + \text{III}$, habiéndose tomado como puntos

(continuación de página anterior)

trabajar a partir de la reacción anterior para ser consecuente con la elección de Fe y O_2 como componentes del sistema binario.

de corte aquellos que resultan de los límites de fase (ver punto siguiente, III. B).

TABLA XXXII .

Cálculo $\Delta G_F = \frac{1}{2} \int \Delta \bar{G}_{O_2} d(O/Fe)$ en el Campo Bifásico Fe - wüstita /KJ.(mol Fe)⁻¹

T	$-\Delta \bar{G}_{O_2}^*$	(O/Fe) corte	(I)	(III)	(I) + (II)
°C	KJ.(mol O ₂) ⁻¹	—	KJ.(mol Fe) ⁻¹	KJ.(mol Fe) ⁻¹	KJ.(mol Fe) ⁻¹
600	417.8376	1.0558	-208.9188	-11.6577	-220.5765
650	411.6926	1.0530	-205.8463	-10.9099	-216.7562
700	405.5476	1.0508	-202.7738	-10.3009	-213.0747
750	399.4026	1.0489	-199.7013	-9.7654	-209.4667
800	393.2576	1.0474	-196.6288	-9.3202	-205.9490
850	387.1126	1.0460	-193.5563	-8.9036	-202.4599
900	380.9676	1.0452	-190.4838	-8.6099	-199.0937
950	374.8226	1.0443	-187.4113	-8.3023	-195.7136
1000	368.6776	1.0434	-184.3388	-8.0003	-192.3391
1050	362.5326	1.0421	-181.2663	-7.6313	-188.8976

A fin de completar el cálculo de ΔG_F , falta evaluar la cantidad (III), es decir la integración en el campo de la fase wüstita. En esta zona monofásica, $\Delta \bar{G}_{O_2} = f(O/Fe)$ y su expresión es conocida explícitamente. No obstante los coeficientes de la relación lineal que la definen, varían con la temperatura

* Esta cantidad $\Delta \bar{G}_{O_2}$ corresponde a la zona bifásica Fe+Fe_{1-x}O, y para su cálculo se considera la ecuación correspondiente a la muestra # 13(O/Fe = 1.037) dado que los coeficientes a y b de su expresión lineal en función de T, tienen menos error que los correspondientes a la muestra # 1(O/Fe=1.036) que también pertenece a la zona bifásica Fe + Fe_{1-x}O.-

y aún, para ciertas isothermas, dependen sus valores del rango de estequiometría de que se trate. Todos estos factores son tenidos en cuenta en la Tabla XXXIII, donde se tabulan los coeficientes antes mencionados, a partir de datos de la tabla XXVII.-

TABLA XXXIII

Coeficientes de la Relación Lineal de $\Delta \bar{G}_{O_2}$ en Función de O/Fe .

T/°C	Límite de Composición O/Fe *	$\Delta \bar{G}_{O_2} = a + b (O/Fe) \quad / \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
		a	b
600	—	- 697.745	266.213
650	{ < 1.0798	- 741.436	314.467
	{ ≥ 1.0798	- 882.475	445.522
700	{ < 1.0813	- 793.987	371.102
	{ ≥ 1.0813	- 882.967	453.805
750	{ < 1.0835	- 862.010	442.207
	{ ≥ 1.0835	-1095.020	655.947
800	{ < 1.0869	- 902.334	487.319
	{ ≥ 1.0869	- 989.551	567.861
850	{ < 1.0915	- 955.495	544.511
	{ ≥ 1.0915	-1001.717	587.250
900	{ < 1.0975	-1003.898	597.183
	{ ≥ 1.0975	-1013.711	606.906
950	{ < 1.1067	-1046.199	644.085
	{ ≥ 1.1067	-1183.631	767.493
1000	—	-1086.217	688.792
1050	—	-1110.619	718.986

* Ver punto III. B

Reemplazando en la integral (III) de la Ec.(69), la expresión lineal hallada para $\Delta \bar{G}_{O_2}$ en función de O/Fe, resulta :

$$(III) = \frac{1}{2} \cdot \int_{O/Fe = (O/Fe)_{\text{corte}}}^{O/Fe = O/Fe} [a + b (O/Fe)] d(O/Fe)$$

En la tabla XXXIV se dan los resultados del cálculo para cada muestra y cada isoterma.

TABLA XXXIV. Cálculo de $\textcircled{\text{III}} = \frac{1}{2} \int [a + b(\text{O/Fe})] d(\text{O/Fe})$ en el dominio de Existencia de la Fase Wüstita. Ec.(69) .
/KJ.(mol Fe)-1

MUESTRA #	Rangos de Validez	*	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
2	Límite Fe/W - Límite W		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W - O/Fe=1.049		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.049		—	—	—	-0.0199	-0.3132	-0.5777	-0.7193	-0.8744	-1.0237	-1.2381
3	Límite Fe/W-Límite W		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.056		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.056		-0.0417	-0.6147	-1.0480	-1.4080	-1.6762	-1.9161	-2.0331	-2.1634	-2.2881	-2.4767
4	Límite Fe/W-Límite W		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.074		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.074		-3.7697	-4.2735	-4.6368	-4.9275	-5.1263	-5.2964	-5.3442	-5.4056	-5.4620	-5.5808
14	Límite Fe/W-Límite W		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.075		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.075		-3.9756	-4.4753	-4.8345	-5.1209	-5.3156	-5.4816	-5.5253	-5.5827	-5.6350	-5.7499
15	Límite Fe/W-Límite W		—	-5.4416	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.080		—	-0.0401	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.080		—	-5.4817	-5.8198	-6.0848	-6.2588	-6.4036	-6.4264	-6.4632	-6.4952	-6.5897

* Es necesario subdividir el rango de validez en dos zonas diferentes dado el cambio de ecuación de $\Delta\bar{\text{CO}}_2$ hallado experimentalmente en el dominio de la fase wüstita. Ver tabla XXIX.

TABLA XXXIV (Continuación)

- 210 -

MUESTRA #	Rango de Validez *	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
16	Límite Fe/W-Límite W	—	-5.4416	-6.0752	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.082	—	-0.4410	-0.1372	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe-W-O/Fe=1.082	—	-5.8826	-6.2124	-6.4687	-6.6343	-6.7704	-6.7847	-6.8131	-6.8368	-6.9230
5	Límite Fe/W-Límite W	—	-5.4416	-6.0752	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.083	—	-0.6411	-0.3331	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.083	—	-6.0827	-6.4083	-6.6604	-6.8217	-6.9535	-6.9634	-6.9876	-7.0071	-7.0892
6	Límite Fe/W-Límite W	—	-5.4416	-6.0752	-6.7561	-7.5503	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.091	—	-2.2339	-1.8918	-1.4319	-0.7609	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.091	—	-7.6755	-7.9670	-8.1880	-8.3112	-8.4079	-8.3825	-8.3719	-8.3571	-8.4055
17	Límite Fe/W-Límite W	—	-5.4416	-6.0752	-6.7561	-7.5503	-8.4982	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.092	—	-2.4320	-2.0856	-1.6214	-0.9458	-0.0901	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.092	—	-7.8736	-8.1608	-8.3775	-8.4961	-8.5883	-8.5585	-8.5435	-8.5243	-8.5685
7	Límite Fe/W-Límite W	—	—	-6.0752	-6.7561	-7.5503	-8.4982	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.096	—	—	-2.8587	-2.3763	-1.6824	-0.8087	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.096	—	—	-8.9339	-9.1324	-9.2327	-9.3069	-9.2597	-9.2267	-9.1896	-9.2166
18	Límite Fe/W-Límite W	—	—	-6.0752	-6.7561	-7.5503	-8.4982	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.096	—	—	-2.8587	-2.3763	-1.6824	-0.8087	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.096	—	—	-8.9339	-9.1324	-9.2327	-9.3069	-9.2597	-9.2267	-9.1896	-9.2166

* Es necesario subdividir el rango de validez en dos zonas diferentes dado el cambio de ecuación de ΔG_{O_2} hallado experimentalmente en el dominio de la fase wüstita. Ver tabla XXIX.-

TABLA XXXIV (Continuación)

MUESTRA #	Rangos de Validez *	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
8	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	-7.5503	-8.4982	-9.5214	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.103	—	—	—	—	-2.9606	-2.0548	-0.9514	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.103	—	—	—	—	-10.5109	-10.5530	-10.4728	-10.4098	-10.3408	-10.3369
19	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	-7.5503	-8.4982	-9.5214	-11.0288	—	—
	Límite W-O/Fe=1.110	—	—	—	—	-4.2248	-3.2865	-2.1490	-0.5494	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.110	—	—	—	—	-11.7751	-11.7847	-11.6704	-11.5782	-11.4750	-11.4396
20	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	-8.4982	-9.5214	-11.0288	—	—
	Límite W-O/Fe=1.116	—	—	—	—	—	-4.3309	-3.1637	-1.5377	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.116	—	—	—	—	—	-12.8291	-12.6851	-12.5655	-12.4338	-12.3708
21	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	-9.5214	-11.0288	—	—
	Límite W-O/Fe=1.120	—	—	—	—	—	—	-3.8340	-2.1888	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.120	—	—	—	—	—	—	-13.3554	-13.2176	-13.0861	-12.9843
9	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	—	-11.0288	—	—
	Límite W-O/Fe=1.121	—	—	—	—	—	—	—	-2.3506	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.121	—	—	—	—	—	—	—	-13.3794	-13.2233	-13.1368
10	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	—	-11.0288	—	—
	Límite W-O/Fe=1.124	—	—	—	—	—	—	—	-2.8338	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.124	—	—	—	—	—	—	—	-13.8626	-13.6929	-13.5922

* Es necesario subdividir el rango de validez de dos zonas diferentes dado el cambio de ecuación de ΔG_{O_2} hallado experimentalmente en el dominio de la fase wüstita. Ver Tabla XXIX.-

El último paso que queda por hacer en el cálculo de la cantidad ΔG_f es sumar los resultados parciales obtenidos en la tablas XXXII y XXXIV. En la tabla XXXV se muestran los valores de ΔG_f referidos a Fe puro, es decir retomando la Ec.(69) equivale a sumar los términos $\textcircled{\text{I}} + \textcircled{\text{II}} + \textcircled{\text{III}}$.

TABLA XXXV . Energía Libre Integral Molar Relativa de Formación , ΔG_f , Referida a Fe Puro , en Función de la Temperatura y Estequiometría .

Muestra #	O/Fe	$\Delta G_f / \text{KJ} \cdot (\text{mol Fe})^{-1}$										
		600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C	
2	1.049				-209.4866	-206.2622	-203.0376	-199.8130	-196.5880	-193.3628	-190.1357	
3	1.056	-220.6182	-217.3709	-214.1227	-210.8747	-207.6252	-204.3760	-201.1268	-197.8770	-194.6272	-191.3743	
4	1.074	-224.3462	-221.0297	-217.7115	-214.3942	-211.0753	-207.7563	-204.4379	-201.1192	-197.8011	-194.4784	
14	1.075	-224.5521	-221.2315	-217.9092	-214.5876	-211.2646	-207.9415	-204.6190	-201.2963	-197.9741	-194.6475	
15	1.080		-222.2379	-218.8945	-215.5515	-212.2078	-208.8635	-205.5201	-202.1768	-198.8343	-195.4873	
16	1.082		-222.6388	-219.2871	-215.9354	-212.5833	-209.2303	-205.8784	-202.5267	-199.1759	-195.8206	
5	1.083		-222.8389	-219.4830	-216.1271	-212.7707	-209.4134	-206.0571	-202.7012	-199.3462	-195.9868	
6	1.091		-224.4317	-221.0417	-217.6547	-214.2602	-210.8678	-207.4762	-204.0855	-200.6962	-197.3031	
17	1.092		-224.6298	-221.2355	-217.8442	-214.4451	-211.0482	-207.6522	-204.2571	-200.8634	-197.4661	
7,18	1.096			-222.0086	-218.5991	-215.1817	-211.7668	-208.3534	-204.9403	-201.5287	-198.1142	
8	1.103					-216.4599	-213.0129	-209.5665	-206.1234	-202.6799	-199.2345	
19	1.110					-217.7241	-214.2446	-210.7641	-207.2918	-203.8141	-200.3372	
20	1.116						-215.2890	-211.7788	-208.2801	-204.7729	-201.2684	
21	1.120							-212.4491	-208.9312	-205.4052	-201.8819	
9	1.121								-209.0930	-205.5624	-202.0344	
10	1.124								-209.5762	-206.0320	-202.4898	

En la Tabla XXXVI se muestran los valores de ΔG_f referidos a $O/Fe=1$,
es decir retomando la Ec. (69) equivale a sumar los términos $\textcircled{\text{II}}$ + $\textcircled{\text{III}}$.

TABLA XXXVI . Energía Libre Integral Molar Relativa de Formación , ΔG_f , Referida a $O/Fe = 1$, en Función de la Temperatura y Estequiometría .

MUESTRA #	O/Fe	$\Delta G_f / KJ.(mol Fe)^{-1}$									
		600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
2	1.049	—	—	—	-9.7853	-9.6334	-9.4813	-9.3292	-9.1767	-9.0240	-8.8694
3	1.056	-11.6994	-11.5246	-11.3489	-11.1734	-10.9954	-10.8197	-10.6430	-10.4657	-10.2884	-10.1080
4	1.074	-15.4274	-15.1834	-14.9377	-14.6929	-14.4465	-14.2000	-13.9541	-13.7079	-13.4623	-13.2121
14	1.075	-15.6333	-15.3852	-15.1354	-14.8863	-14.6358	-14.3852	-14.1352	-13.8850	-13.6353	-13.3812
15	1.080	—	-16.3916	-16.1207	-15.8502	-15.5790	-15.3072	-15.0363	-14.7655	-14.4955	-14.2210
16	1.082	—	-16.7925	-16.5133	-16.2341	-15.9545	-15.6740	-15.3946	-15.1154	-14.8371	-14.5543
5	1.083	—	-16.9926	-16.7092	-16.4258	-16.1419	-15.8571	-15.5733	-15.2899	-15.0074	-14.7205
6	1.091	—	-18.5854	-18.2679	-17.9534	-17.6314	-17.3115	-16.9924	-16.6742	-16.3574	-16.0368
17	1.092	—	-18.7835	-18.4617	-18.1429	-17.8163	-17.4919	-17.1684	-16.8458	-16.5246	-16.1998
7,18	1.096	—	—	-19.2348	-18.8978	-18.5529	-18.2105	-17.8696	-17.5290	-17.1899	-16.8479
8	1.103	—	—	—	—	-19.8311	-19.4566	-19.0827	-18.7121	-18.3411	-17.9682
19	1.110	—	—	—	—	-21.0953	-20.6883	-20.2803	-19.8805	-19.4753	-19.0709
20	1.116	—	—	—	—	—	-21.7327	-21.2950	-20.8688	-20.4341	-20.0021
21	1.120	—	—	—	—	—	—	-21.9653	-21.5199	-21.0664	-20.6156
9	1.121	—	—	—	—	—	—	—	-21.6817	-21.2236	-20.7681
10	1.124	—	—	—	—	—	—	—	-22.1649	-21.6932	-21.2235

En la Fig.60 se grafica ΔG_f Vs. Composición para las isotermas de 600°C, 800°C y 1000°C, solamente, a fin de mantener la claridad del dibujo. Los valores de G_f corresponden a aquellos dados en la Tabla XXXV, es decir referidos a Fe puro. En los tres casos se observa que, correctamente, la curvatura es positiva en todo el rango de composición. Es decir, el hecho que $d^2 G_f / d(O/Fe)^2 > 0$ en el dominio de existencia de $Fe_{1-y}O$, implica que la fase es estable (342). En la misma figura se muestran datos de literatura (65) para su comparación.-

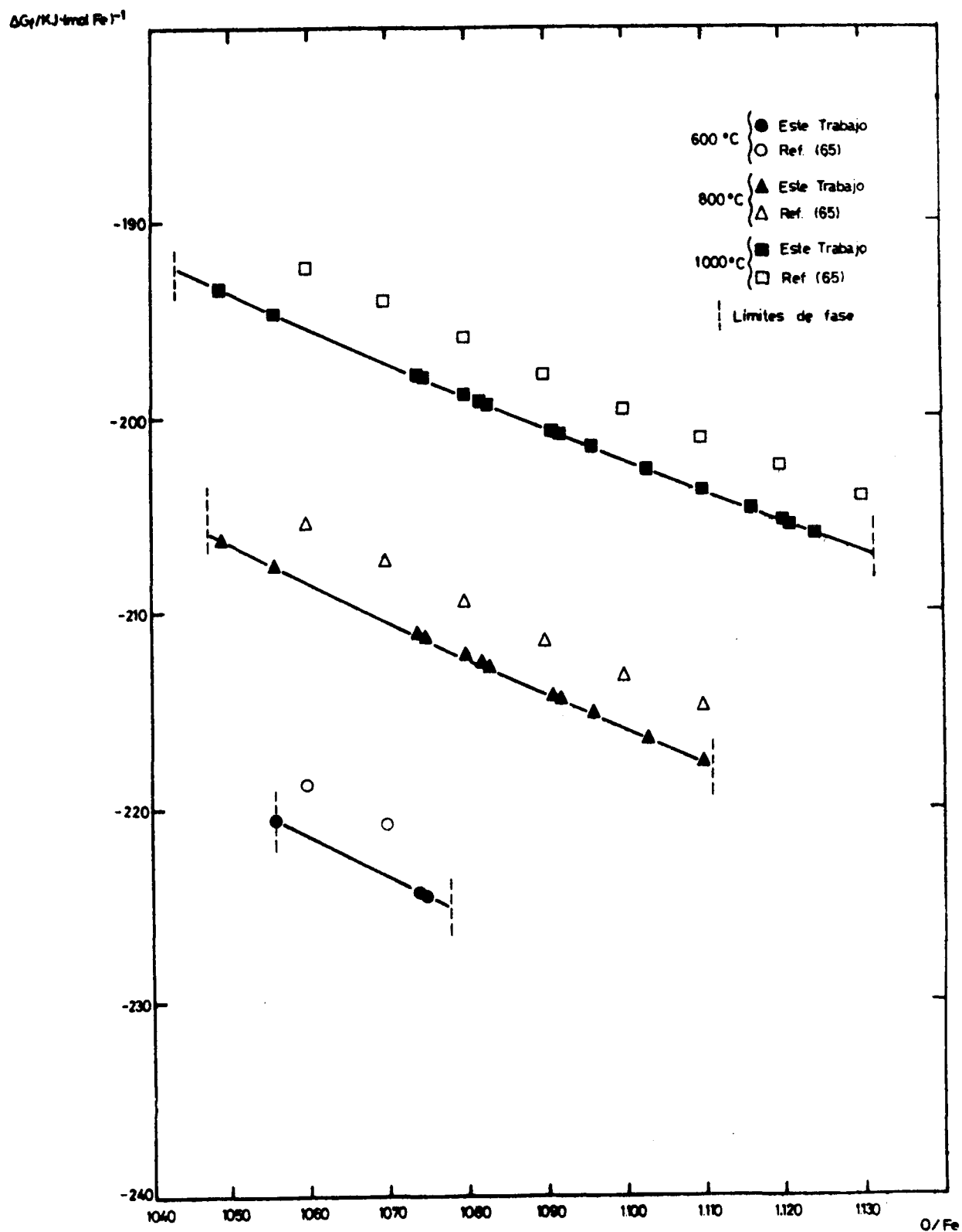


Fig. 60. Isothermas ΔG_f en Función de la Composición. Los Valores están Referidos a Fe Puro.

Al igual que en el caso de ΔG_f , para el cálculo de la entalpía integral molar relativa de formación, ΔH_f , se utiliza la Ec.(66), que en este caso, toma la forma siguiente:

$$\Delta H_f = \frac{\Delta H}{N_{Fe}} = \int_{N_{O_2}=0}^{N_{O_2}=N_{O_2}} \frac{\Delta \bar{H}_{O_2}}{(1-N_{O_2})^2} dN_{O_2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta \bar{H}_{O_2} = KJ \cdot (\text{mol } O_2)^{-1} \\ \Delta \bar{H}_f = KJ \cdot (\text{Mol } Fe)^{-1} \end{array} \right. \quad (70)$$

Análogamente al caso de ΔG_f , la Ec.(70) puede escribirse en términos de la variable (O/Fe) :

$$\Delta H_f = \frac{1}{2} \int_{O/Fe=0}^{O/Fe=O/Fe} \Delta \bar{H}_{O_2} \cdot d(O/Fe) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta \bar{H}_{O_2} = KJ \cdot (\text{mol } O_2)^{-1} \\ \Delta H_f = KJ \cdot (\text{mol } Fe)^{-1} \end{array} \right. \quad (71)$$

Dividiendo el cálculo en tres partes diferentes, según los límites de integración, se obtiene una ecuación análoga a la Ec.(69) para ΔG_f :

$$H_f = \underbrace{\frac{\Delta \bar{H}_{O_2}}{2} \cdot \int_{O/Fe=0}^{O/Fe=1} d(O/Fe)}_{\text{I}} + \underbrace{\frac{\Delta \bar{H}_{O_2}}{2} \cdot \int_{O/Fe=1}^{O/Fe=(O/Fe)_{\text{corte}}} d(O/Fe)}_{\text{II}} + \underbrace{\frac{1}{2} \cdot \int_{O/Fe=(O/Fe)_{\text{corte}}}^{O/Fe=O/Fe} \Delta \bar{H}_{O_2} \cdot d(O/Fe)}_{\text{III}} \quad (72)$$

En la Tabla XXXVII se dan los valores correspondientes a la zona bifásica Fe + Wüstita, donde $\Delta \bar{H}_{O_2} \neq f(\text{Composición})$. Se calcula (II) y (I) + (II).

TABLA XXXVII. Cálculo de $\Delta H_f = \frac{1}{2} \int \Delta \bar{H}_{O_2} \cdot d(O/Fe)$ en el Campo Bifásico
Fe-wüstita. /KJ.(mol Fe)⁻¹

T	$-\Delta \bar{H}_{O_2}^*$	(O/Fe) _{corte}	(I)	(II)	(I) + (II)
°C	KJ.(mol O ₂) ⁻¹	---	KJ.(mol Fe) ⁻¹	KJ.(mol Fe) ⁻¹	KJ.(mol Fe) ⁻¹
600	525.123	1.0558	-262.5615	-14.6509	-277.2124
650	525.123	1.0530	-262.5615	-13.9158	-276.4773
700	525.123	1.0508	-262.5615	-13.3381	-275.8996
750	525.123	1.0489	-262.5615	-12.8393	-275.4008
800	525.123	1.0474	-262.5615	-12.4454	-275.0069
850	525.123	1.0460	-262.5615	-12.0778	-274.6393
900	525.123	1.0452	-262.5615	-11.8678	-274.4293
950	525.123	1.0443	-262.5615	-11.6315	-274.1930
1000	525.123	1.0434	-262.5615	-11.3952	-273.9567
1050	525.123	1.0421	-262.5615	-11.0538	-273.6153

En la fase wüstita $\Delta \bar{H}_{O_2} = f(\text{Composición})$, por lo tanto al realizar la integración (III) (Ec.(72)), es necesario conocer la forma explícita de dicha función. Dado que a partir de O/Fe=1.075 existen dos valores diferentes de $\Delta \bar{H}_{O_2}$ para cada estequiometría(ver Tabla XXV y Fig.53), el ajuste de los puntos se realiza a través de dos ecuaciones diferentes.

Para ello se utilizan polinomios de segundo grado.

Caso a: Estequiometrías comprendidas en el rango 1.048 ≤ O/Fe ≤ 1.124(en el diagrama de fases, son los puntos ubicados entre el límite Fe/wüstita-wüstita y el límite hallado adentro de la fase wüstita. Este ha sido denotado como "Límite W" en la Tabla XXXIII).-

* Esta cantidad $\Delta \bar{H}_{O_2}$ corresponde a la zona bifásica Fe-Fe_{1-x}. Se toma como referencia el valor correspondiente a la muestra # 13(O/Fe=1.037).

Ver Tabla XXV.-

$$\Delta \bar{H}_{O_2} = 10880.00 - 20938.45(O/Fe) + 9583.33(O/Fe)^2 \quad (73)$$

Esta es la ecuación de la curva inferior que se muestra en la Fig.53.

Caso b : Estequiometrías comprendidas en el rango $1.080 < O/Fe \leq 1.124$.

(en el diagrama de fases, son los puntos ubicados entre el límite wüstita-wüstita/magnetita y el límite hallado dentro de la fase wüstita)

$$\Delta \bar{H}_{O_2} = 9116.68 - 17496.67(O/Fe) + 7904.76(O/Fe)^2 \quad (74)$$

Esta es la ecuación de la curva superior que se muestra en la Fig.53.

Luego la integral (III) toma la forma siguiente :

$$(III) = \frac{1}{2} \cdot \int_{O/Fe = (O/Fe)_{\text{corte}}}^{O/Fe = O/Fe} [a + b(O/Fe) + c(O/Fe)^2] d(O/Fe)$$

En la Tabla XXXVIII se dan los resultados del cálculo para cada muestra y cada isoterma.

TABLA XXXVIII . Cálculo de $\textcircled{\text{III}} = \frac{1}{2} \int \left[\frac{a+b(\text{O/Fe})+c(\text{O/Fe})^2}{\text{KJ} \cdot (\text{mol Fe})^{-1}} \right] d(\text{O/Fe})$ en el Dominio de Existencia de la Fase Wüstita.
(Ec.(72))

MUESTRA #	RANGOS DE VALIDEZ *	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
2	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.049	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.049	—	—	—	-0.0269	-0.4306	-0.8065	-1.0209	-1.2617	-1.5022	-1.8489
3	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.056	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.056	-0.0544	0.8148	-1.4102	-1.9228	-2.3265	-2.7024	-2.9168	-3.1576	-3.3981	-3.7448
4	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.074	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite FW/W-O/Fe=1.074	-5.0003	-5.7607	-6.3560	-6.8687	-7.2723	-7.6482	-7.8626	-8.1035	-8.3439	-8.6906
14	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.075	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.075	-5.2772	-6.0376	-6.6330	-7.1457	-7.5493	-7.9252	-8.1396	-8.3804	-8.6209	-8.9676
15	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.080	—	-0.0560	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.080	—	-7.4252	-8.0201	-8.5328	-8.9364	-9.3123	-9.5267	-9.7676	-10.0080	-10.3547
16	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.082	—	-0.6160	-0.1961	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.082	—	-7.9852	-8.5774	-9.0885	-9.4922	-9.8681	-10.0825	-10.3233	-10.5638	-10.9105

* Es necesario subdividir el rango de validez en dos zonas diferentes dado el cambio de ecuación de $\Delta \bar{H}_{\text{O}_2}$ hallado experimentalmente en el dominio de la fase wüstita.-

TABLA XXXVIII. (Continuación)

MUESTRA #	RANGOS DE VALIDEZ *	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C	222
5	Límite Fe/W-Límite W	—	-7.3692	-8.3813	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.083	—	-0.8963	-0.4764	—	—	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.083	—	-8.2655	-8.8577	-9.3666	-9.7702	-10.1461	-10.3605	-10.6013	-10.8418	-11.1885	—
6	Límite Fe/W-Límite W	—	-7.3692	-8.3813	-9.5056	-10.8553	—	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.091	—	-3.1448	-2.7250	-2.1083	-1.1536	—	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.091	—	-10.5140	-11.1063	-11.6139	-12.0089	-12.3728	-12.5872	-12.8281	-13.0685	-13.4152	—
17	Límite Fe/W-Límite W	—	-7.3692	-8.3813	-9.5056	-10.8553	-12.5121	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.092	—	-3.4266	-3.0067	-2.3900	-1.4353	-0.1409	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.092	—	-10.7958	-11.3880	-11.8956	-12.2906	-12.6530	-12.8657	-13.1066	-13.3470	-13.6937	—
7	Límite Fe/W-Límite W	—	—	-8.3813	-9.5056	-10.8553	-12.5121	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.096	—	—	-4.1346	-3.5180	-2.5633	-1.2688	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.096	—	—	-12.5159	-13.0236	-13.4186	-13.7809	-13.9797	-14.2205	-14.4610	-14.8077	—
18	Límite Fe/W-Límite W	—	—	-8.3813	-9.5056	-10.8553	-12.5121	—	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.096	—	—	-4.1346	-3.5180	-2.5633	-1.2688	—	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.096	—	—	-12.5159	-13.0236	-13.4186	-13.7809	-13.9797	-14.2205	-14.4610	-14.8077	—
8	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	-10.8553	-12.5121	-14.3973	—	—	—	—
	Límite W-O/Fe=1.103	—	—	—	—	-4.5401	-3.2456	-1.5535	—	—	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.103	—	—	—	—	-15.3954	-15.7577	-15.9508	-16.1683	-16.4087	-16.7554	—

* Es necesario subdividir el rango de validez en dos zonas diferentes dado el cambio de ecuación de ΔH_{O_2} hallado experimentalmente en el dominio de la fase wüstita.

TABLA XXXVIII. (Continuación)

MUESTRA #	RANGOS DE VALIDEZ *	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
19	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	-10.8553	-12.5121	-14.3973	-17.1960	—	—
	Límite W-O/Fe=1.110	—	—	—	—	-6.5184	-5.2239	-3.5318	-0.9326	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.110	—	—	—	—	-17.3737	-17.7360	-17.9291	-18.1286	-18.3515	-18.6982
20	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	-12.5121	-14.3973	-17.1960	—	—
	Límite W-O/Fe=1.116	—	—	—	—	—	-6.9187	-5.2265	-2.6274	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.116	—	—	—	—	—	19.4308	-19.6238	-19.8234	-20.0103	-20.3570
21	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	-14.3973	-17.1960	—	—
	Límite W-O/Fe=1.120	—	—	—	—	—	—	-6.3550	-3.7559	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.120	—	—	—	—	—	—	-20.7523	-20.9519	-21.1118	-21.4585
9	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	—	-17.1960	—	—
	Límite W-O/Fe=1.121	—	—	—	—	—	—	—	-4.0377	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.121	—	—	—	—	—	—	—	-21.2337	-21.3865	-21.7332
10	Límite Fe/W-Límite W	—	—	—	—	—	—	—	-17.1960	—	—
	Límite W-O/Fe=1.124	—	—	—	—	—	—	—	-4.8826	—	—
	Límite Fe/W-O/Fe=1.124	—	—	—	—	—	—	—	-22.0786	-22.2090	-22.5557

* Es necesario subdividir el rango de validez en dos zonas diferentes dado el cambio de ecuación de ΔH_{O_2} hallado experimentalmente en el dominio de la fase wüstita.

La cantidad de ΔH_f se obtiene sumando los resultados parciales obtenidos en las Tablas XXXVII y XXXVIII. En la Tabla XXXIX se muestran los valores de ΔH_f referidos a Fe puro, es decir refiriéndose a la Ec.(72) equivale a sumar los términos $\textcircled{\text{I}} + \textcircled{\text{II}} + \textcircled{\text{III}}$.

TABLA XXXIX . Entalpía Integral Molar Relativa de Formación , ΔH_f , Referida a Fe Puro .

225

MUESTRA #	O Fe	$\Delta H_f / \text{KJ} \cdot (\text{mol Fe})^{-1}$										
		600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C	
2	1.049	—	—	—	-275.4277	-275.4375	-275.4458	-275.4502	-275.4547	-275.4589	-275.4642	
3	1.056	-277.2668	-277.2921	-277.3098	-277.3236	-277.3334	-277.3417	-277.3461	-277.3506	-277.3548	-277.3601	
4	1.074	-282.2127	-282.2380	-282.2556	-282.2695	-282.2792	-282.2875	-282.2919	-282.2965	-282.3006	-282.3059	
14	1.075	-282.4896	-282.5149	-282.5326	-282.5465	-282.5562	-282.5645	-282.5689	-282.5734	-282.5776	-282.5829	
15	1.080	—	-283.9025	-283.9197	-283.9336	-283.9433	-283.9516	-283.9560	-283.9606	-283.9647	-283.9700	
16	1.082	—	-284.4625	-284.4770	-284.4893	-284.4991	-284.5074	-284.5118	-284.5163	-284.5205	-284.5258	
5	1.083	—	-284.7428	-284.7573	-284.7674	-284.7771	-284.7854	-284.7898	-284.7943	-284.7985	-284.8038	
6	1.091	—	-286.9913	-287.0059	-287.0147	-287.0158	-287.0121	-287.0165	-287.0211	-287.0252	-287.0305	
17	1.092	—	-287.2731	-287.2876	-287.2964	-287.2975	-287.2923	-287.2950	-287.2996	-287.3037	-287.3090	
7,18	1.096	—	—	-288.4155	-288.4244	-288.4255	-288.4202	-288.4090	-288.4135	-288.4177	-288.4230	
8	1.103	—	—	—	—	-290.4023	-290.3970	-290.3801	-290.3613	-290.3654	-290.3707	
19	1.110	—	—	—	—	-292.3806	-292.3753	-292.3584	-292.3216	-292.3082	-292.3135	
20	1.116	—	—	—	—	—	-294.0701	-294.0531	-294.0164	-293.9670	-293.9723	
21	1.120	—	—	—	—	—	—	-295.1816	-295.1449	-295.0685	-295.0738	
9	1.121	—	—	—	—	—	—	—	-295.4267	-295.3432	-295.3485	
10	1.124	—	—	—	—	—	—	—	-296.2716	-296.1657	-296.1710	

En la Tabla XL se muestran los valores de ΔH_f referidos a O/Fe-1, es decir retomando la Ec.(72) equivale a sumar los términos (II) + (III).

TABLA XL . Entalpía Integral Molar Relativa de Formación , ΔH_f , Referida a O/Fe = 1 .

MUESTRA #	O/Fe	$\Delta H_f / \text{KJ. (mol Fe)}^{-1}$									
		600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
2	1.049	—	—	—	-12.8662	-12.8760	-12.8843	-12.8887	-12.8932	-12.8974	-12.9027
3	1.056	-14.7053	-14.7306	-14.7483	-14.7621	-14.7719	-14.7802	-14.7846	-14.7891	-14.7933	-14.7986
4	1.074	-19.6512	-19.6765	-19.6941	-19.7080	-19.7177	-19.7260	-19.7304	-19.7350	-19.7391	-19.7444
14	1.075	-19.9281	-19.9534	-19.9711	-19.9850	-19.9947	-20.0030	-20.0074	-20.0119	-20.0161	-20.0214
15	1.080	—	-21.3410	-21.3582	-21.3721	-21.3818	-21.3901	-21.3945	-21.3991	-21.4032	-21.4085
16	1.082	—	-21.9010	-21.9155	-21.9278	-21.9376	-21.9459	-21.9503	-21.9548	-21.9590	-21.9643
5	1.083	—	-22.1813	-22.1958	-22.2059	-22.2156	-22.2239	-22.2283	-22.2328	-22.2370	-22.2423
6	1.091	—	-24.4298	-24.4444	-24.4532	-24.4543	-24.4506	-24.4550	-24.4596	-24.4637	-24.4690
17	1.092	—	-24.7116	-24.7261	-24.7349	-24.7360	-24.7308	-24.7335	-24.7381	-24.7422	-24.7475
7,18	1.096	—	—	-25.8540	-25.8629	-25.8640	-25.8587	-25.8475	-25.8520	-25.8562	-25.8615
8	1.103	—	—	—	—	-27.8408	-27.8355	-27.8186	-27.7998	-27.8039	-27.8092
19	1.110	—	—	—	—	-29.8191	-29.8138	-29.7969	-29.7601	-29.7467	-29.7520
20	1.116	—	—	—	—	—	-31.5086	-31.4916	-31.4549	-31.4055	-31.4108
21	1.120	—	—	—	—	—	—	-32.6201	-32.5834	-32.5070	-32.5123
9	1.121	—	—	—	—	—	—	—	-32.8652	-32.7817	-32.7870
10	1.124	—	—	—	—	—	—	—	-33.7101	-33.6042	-33.6095

En la Fig.61 se grafican algunos de los valores de ΔH_f referidos a Fe puro. (Tabla XXXIX). Para su comparación también se muestran datos de literatura. (Ref.(65)).-

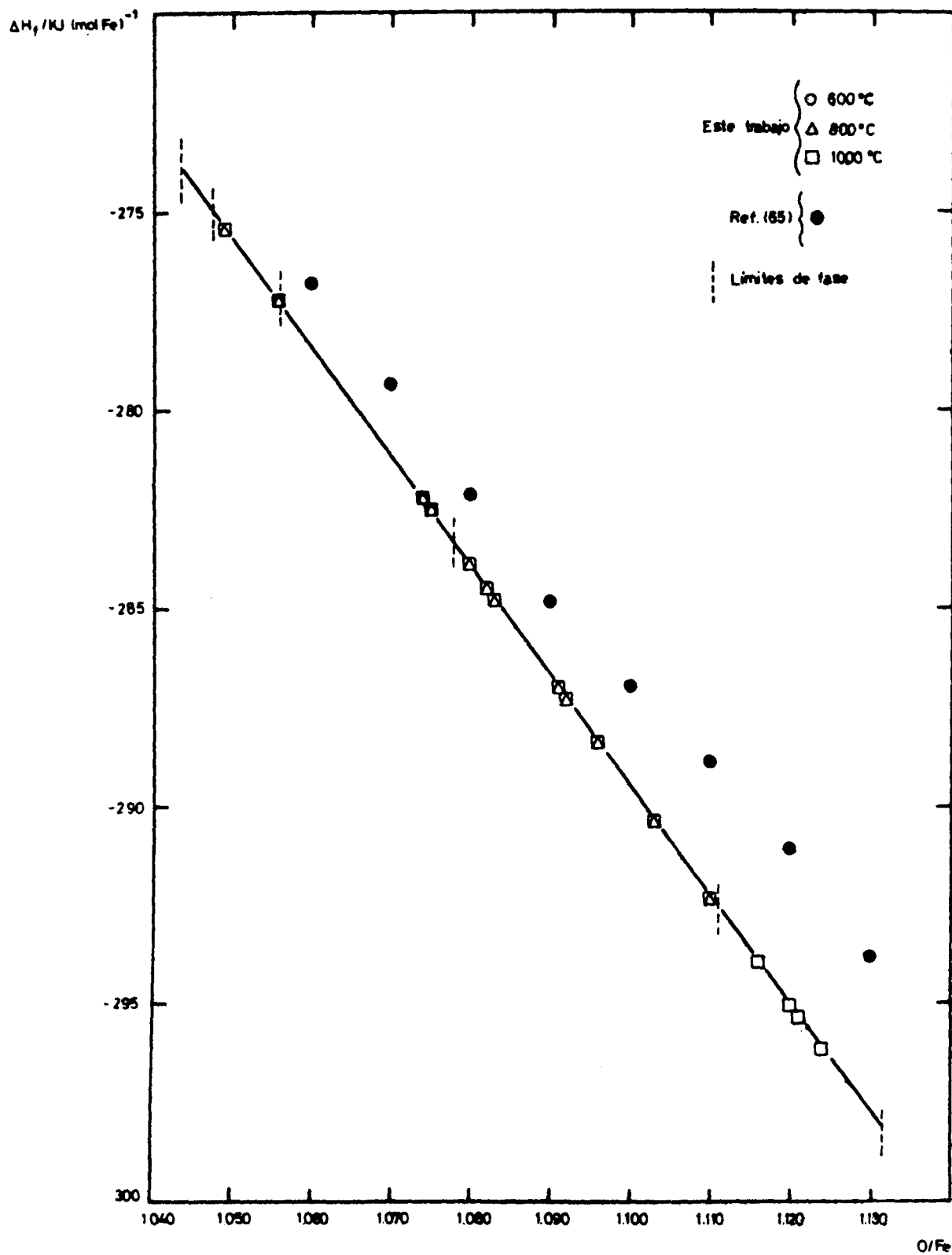


Fig. 61. Valores de ΔH_f en Función de la Composición.

Siendo conocidas las cantidades ΔG_f y ΔH_f , el cálculo de la entropía integral molar de formación ΔS_f , es inmediato utilizando la relación termodinámica fundamental siguiente (Ec.(29)) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Por lo tanto,

$$\Delta S_f = (\Delta H_f - \Delta G_f) \cdot T^{-1}$$

En la Tabla XLI se muestran los valores de ΔS_f , así calculados, referidos a Fe puro (se toman como base las Tablas XXXV y XXXIX).

TABLA XLI . Entropía Integral Molar Relativa de Formación , ΔS_f , Referida a Fe Puro .

MUESTRA #	O/Fe	$\Delta S_f \cdot 10^3 / \text{KJ} \cdot \text{K}^{-1} (\text{mol Fe})^{-1}$									
		600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
2	1.049	—	—	—	-64.4586	-64.4691	-64.4775	-64.4818	-64.4863	-64.4903	-64.4962
3	1.056	-64.8896	-64.9200	-64.9405	-64.9549	-64.9657	-64.9739	-64.9781	-64.9825	-64.9863	-64.9930
4	1.074	-66.2847	-66.3145	-66.3351	-66.3493	-66.3596	-66.3679	-66.3717	-66.3756	-66.3782	-66.3851
14	1.075	-66.3660	-66.3959	-66.4166	-66.4310	-66.4414	-66.4497	-66.4535	-66.4572	-66.4599	-66.4667
15	1.080	—	-66.8089.	-66.8296	-66.8447	-66.8551	-66.8638	-66.8678	-66.8715	-66.8738	-66.8803
16	1.082	—	-66.9813	-66.9989	-67.0126	-67.0231	-67.0321	-67.0361	-67.0397	-66.0421	-67.0485
5	1.083	—	-67.0681	-67.0856	-67.0971	-67.1075	-67.1167	-67.1208	-67.1244	-67.1267	-67.1330
6	1.091	—	-67.7785	-67.7947	-67.8006	-67.8058	-67.8044	-67.8093	-67.8132	-67.8154	-67.8212
17	1.092	—	-67.8592	-67.8850	-67.8907	-67.8960	-67.8932	-67.8967	-67.9007	-67.9028	-67.9085
7,18	1.096	—	—	-68.2496	-68.2554	-68.2608	-68.2577	-68.2486	-68.2528	-68.2553	-68.2606
8	1.103	—	—	—	—	-68.9118	-68.9084	-68.8948	-68.8781	-68.8810	-68.8860
19	1.110	—	—	—	—	-69.5774	-69.5732	-69.5604	-69.5256	-69.5162	-69.5210
20	1.116	—	—	—	—	—	-70.1524	-70.1401	-70.1033	-70.0661	-70.0710
21	1.120	—	—	—	—	—	—	-70.5307	-70.4936	-70.4346	-70.4398
9	1.121	—	—	—	—	—	—	—	-70.5917	-70.5269	-70.5322
10	1.124	—	—	—	—	—	—	—	-70.8875	-70.8042	-70.8097

En la Tabla XLII se muestran los valores de ΔS_f referidos a $O/Fe = 1$.
(Para su cálculo se consideran los datos de las Tablas XXXVI y XL).

TABLA XLII . Entropía Integral Molar Relativa de Formación, ΔS_f , Referida a $O/Fe = 1$.

MUESTRA #	O Fe	$\Delta S_f \cdot 10^3 / KJ.K^{-1} \cdot (mol Fe)^{-1}$									
		600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
2	1.049	—	—	—	-3.0116	-3.0220	-3.0303	-3.0345	-3.0388	-3.0427	-3.0486
3	1.056	-3.4432	-3.4735	-3.4937	-3.5080	-3.5186	-3.5267	-3.5308	-3.5351	-3.5388	-3.5454
4	1.074	-4.8383	-4.8679	-4.8884	-4.9023	-4.9126	-4.9207	-4.9244	-4.9281	-4.9307	-4.9375
14	1.075	-4.9196	-4.9493	-4.9699	-4.9841	-4.9943	-5.0025	-5.0061	-5.0097	-5.0124	-5.0190
15	1.080	—	-5.3623.	-5.3828	-5.3978	-5.4080	-5.4167	-5.4205	-5.4240	-5.4263	-5.4327
16	1.082	—	-5.5347	-5.5521	-5.5657	-5.5760.	-5.5850	-5.5888	-5.5923	-5.5946	-5.6009
5	1.083	—	-5.6216	-5.6388	-5.6501	-5.6605	-5.6695	-5.6735	-5.6769	-5.6792	-5.6854
6	1.091	—	-6.3320	-6.3479	-6.3537	-6.3587	-6.3572	-6.3620	-6.3658	-6.3679	-6.3735
17	1.092	—	-6.4226	-6.4382	-6.4438	-6.4489	-6.4460	-6.4494	-6.4532	-6.4553	-6.4608
7,18	1.096	—	—	-6.8029	-6.8085	-6.8137	-6.8105	-6.8013	-6.8054	-6.8078	-6.8130
8	1.103	—	—	—	—	-7.4648	-7.4612	-7.4475	-7.4307	-7.4335	-7.4384
19	1.110	—	—	—	—	-8.1303	-8.1260	-8.1130	-8.0782	-8.0687	-8.0734
20	1.116	—	—	—	—	—	-8.7052	-8.6928	-8.6558	-8.6185	-8.6234
21	1.120	—	—	—	—	—	—	-9.0834	-9.0462	-8.9871	-8.9922
9	1.121	—	—	—	—	—	—	—	-9.1443	-9.0794	-9.0846
10	1.124	—	—	—	—	—	—	—	-9.4409	-9.3566	-9.3621

En la Fig. 62 se grafican algunos de los valores de ΔS_f referidos a Fe puro. (Tabla XLI) . Para su comparación también se muestran datos de literatura (Ref.(65)) .

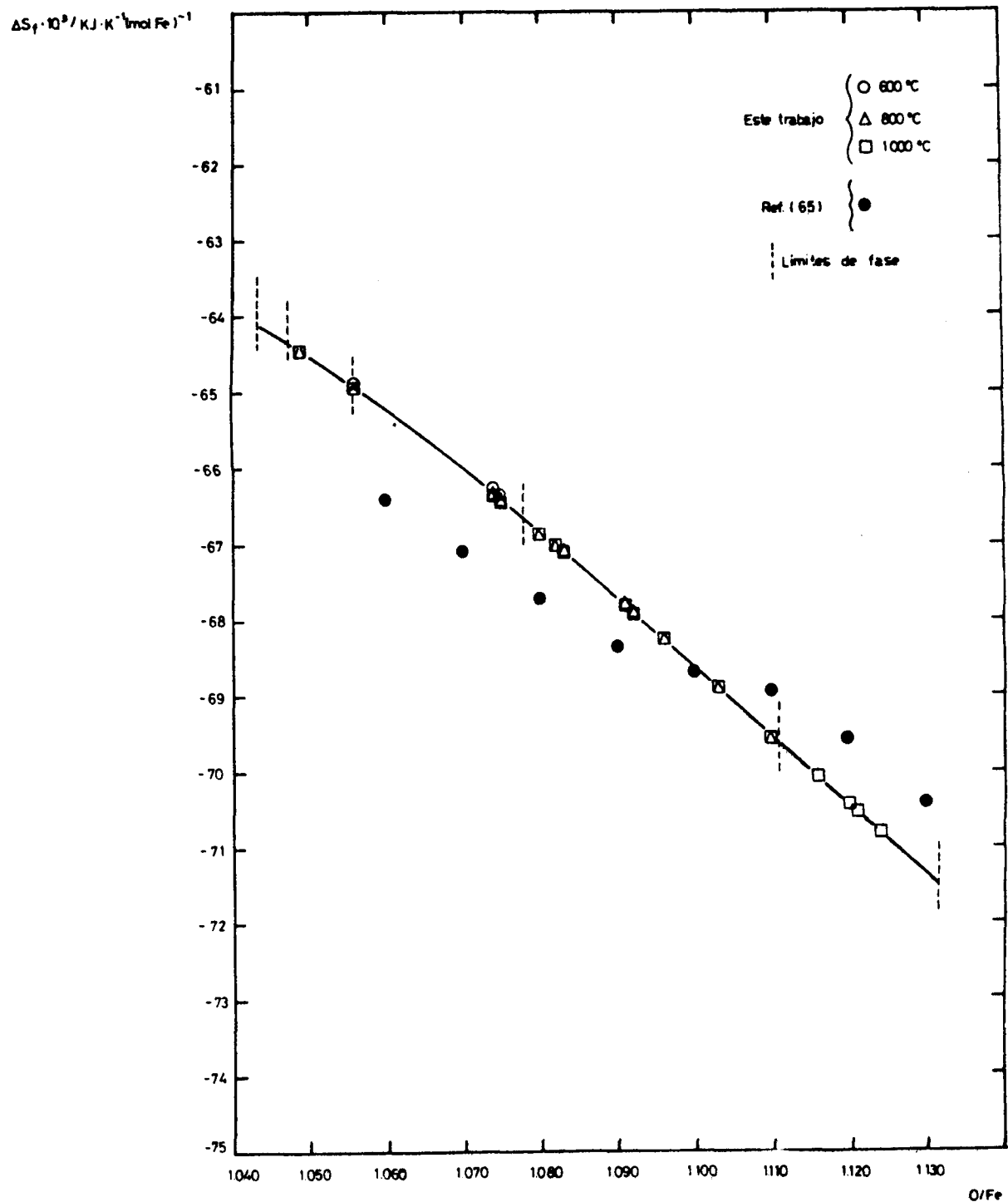


Fig. 62 . Valores de ΔS_f en Función de la Composición .

Finaliza así el análisis de los datos experimentales. La información termodinámica de la fase wüstita en los rangos $1.049 \leq O/Fe \leq 1.124$ y $600^{\circ}C \leq T \leq 1050^{\circ}C$, se completa con los límites de fase, hallados experimentalmente y calculados, que se tratan en detalle en el próximo punto (III.B).

La información termodinámica de sistemas no-estequiométricos es de suma utilidad en el tratamiento de estructura de defectos de estos compuestos. Esto ha sido demostrado por varios autores (55, 129, 141, 145) quienes han propuesto modelos basados exclusivamente en este tipo de información. Dada la ventaja que tiene este tipo de tratamiento, cuando se cuenta con abundantes y confiables datos termodinámicos, en el punto III.D de este trabajo se desarrolla un nuevo modelo de la estructura de defectos de la fase no-estequiométrica wüstita. En este caso particular son de suma utilidad las cantidades integrales molares de formación, de ahí que se haya puesto énfasis en su cálculo.-

III . RESULTADOS

B. Límites de fase.

Al comienzo de este capítulo, en el punto III. A, han quedado definidos algunos puntos de límites de fase al explicitar las ecuaciones lineales de FEM Vs. Temperatura. En la Tabla XXIV se dan los coeficientes a y b correspondientes a la relación:

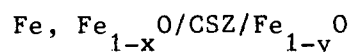
$$E = a + b T \quad \begin{cases} T = K \\ E = mV \end{cases}$$

Las muestras # 1 (O/Fe=1.036) y # 13 (O/Fe=1.037) pertenecen al campo bifásico Fe + wüstita. Las muestras # 11 (O/Fe=1.201), # 22 (O/Fe=1.202) y # 12 (O/Fe=1.299) pertenecen al campo bifásico wüstita + magnetita. Entre estas estequiometrías límitesse encuentran el resto de las muestras analizadas, pertenecientes a la fase wüstita.

Tal como se observa en la Tabla XXIV, los valores medidos de FEM y Temperatura de todas las muestras, obedecen a relaciones lineales del tipo anterior. Las intersecciones de rectas pertenecientes a muestras de la fase $Fe_{1-y}O$ con rectas pertenecientes a muestras de los campos bifásicos $Fe + Fe_{1-x}O$ y $Fe_{1-z}O + Fe_3O_4$ determinan "puntos experimentales" de límites de fase $Fe + Fe_{1-x}O - Fe_{1-y}O$ y $Fe_{1-y}O - Fe_{1-z}O + Fe_3O_4$, respectivamente (ver Fig.64). Estos puntos de coordenadas (O/Fe,T), fijaron los rangos de temperatura, de validez, de cada una de las ecuaciones E Vs T (ver Tabla XXIV).

A fin de tener una buena definición del dominio de existencia de la fase $Fe_{1-y}O$, especialmente a baja temperatura (47), es necesario contar con la mayor cantidad de puntos posible. Dado que el número de los determinados experimentalmente quedó fijo por el número de muestras con estequiometrías diferentes, fue necesario emplear un método de cálculo (28).

La idea básica es suponer la siguiente celda galvánica,



decir referir todos los valores de FEM medidos contra Ni-NiO, a Fe-wüstita.

Se pueden así calcular isothermas en un gráfico del tipo E Vs. (O/Fe)

Las intersecciones de dichas isothermas con el eje de abscisas ("eje Fe-Fe_{1-x}O") determinan puntos de límite de fase Fe-wüstita/wüstita.

En forma análoga, en el otro extremo de las isothermas, las intersecciones con las rectas correspondientes a la muestra (medida) bifásica Fe_{1-z}O - Fe₃O₄, para cada temperatura, determinan puntos de límite de fase wüstita/wüstita-magnetita.

En la tabla XLIII se refieren los valores de FEM a Fe-Fe_{1-x}O de acuerdo al siguiente esquema (obedece a razones experimentales)

a) Muestras # 1 á # 12 :

$$FEM = E_{Fe-Fe_{1-x}O} = \begin{cases} E \text{ exp. (muestra \# 1, referencia)} \\ E \text{ (Fe/wüst.)-E(wüstita) (muestras \# 2 á \# 10)} \\ E \text{ (Fe/wüst.)-E(wüst./magnet.) (muestras \# 11 y \# 12)} \end{cases}$$

b) Muestras # 13 á # 22 :

$$FEM = E_{Fe-Fe_{1-x}O} = \begin{cases} E \text{ exp. (muestra \# 13, referencia)} \\ E \text{ (Fe/wüst.)-E(wüstita) (muestras \# 14 á \# 21)} \\ E \text{ (Fe/wüst.)-E(wüst./magnet.) (muestra \# 22)} \end{cases}$$

Todos los cálculos se hacen considerando las ecuaciones E=f(T) dadas en la tabla XXIV.

Tabla XLIII . Valores de FEM Referidos a Fe - Wüstita .

MUESTRA #	O/Fe	FEM/ mV										1239
		600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C	
1 *	1.036	250.1	255.9	261.8	267.7	273.5	279.4	285.3	291.2	297.0	302.9	
13 *	1.037	252.2	258.2	264.2	270.2	276.3	282.3	288.3	294.3	300.3	306.4	
2	1.049	---	---	---	0.3	2.3	4.4	6.6	8.7	10.7	12.9	
3	1.056	0.2	2.9	5.8	8.7	11.5	14.4	17.3	20.2	23.0	25.9	
4	1.074	14.0	19.3	24.7	30.0	35.3	40.7	46.1	51.5	56.8	62.2	
14	1.075	16.7	21.5	26.4	31.3	36.3	41.1	46.0	50.9	55.8	60.8	
15	1.080	---	26.9	32.4	37.8	43.3	48.8	54.2	59.6	65.1	70.6	
16	1.082	---	28.6	34.5	40.2	46.0	51.6	57.3	63.0	68.6	74.4	
5	1.083	---	28.5	35.5	42.4	48.7	55.2	61.6	68.0	74.3	80.8	
6	1.091	---	---	42.6	49.9	57.2	64.3	71.4	78.5	85.4	92.5	
17	1.092	---	---	45.6	52.7	60.0	67.1	73.2	78.9	84.7	90.6	
7	1.096	---	---	49.9	58.1	66.2	74.4	82.2	89.1	95.9	102.7	
18	1.096	---	---	52.8	59.9	67.2	74.3	81.3	87.6	93.9	100.3	
8	1.103	---	---	---	---	76.7	85.3	93.9	102.2	109.7	117.4	
19	1.110	---	---	---	---	86.4	94.4	102.3	110.3	117.3	124.2	
20	1.116	---	---	---	---	---	---	116.6	125.7	133.4	140.6	
21	1.120	---	---	---	---	---	---	122.5	132.0	140.5	147.5	
9	1.121	---	---	---	---	---	---	---	130.5	139.9	148.9	
10	1.124	---	---	---	---	---	---	---	134.9	145.1	154.4	
11	1.201	15.0	32.3	49.7	67.1	84.4	101.8	119.2	136.6	153.9	171.3	
22	1.202	18.2	35.8	53.4	71.0	88.7	106.3	123.9	141.5	159.2	176.9	
12	1.299	16.2	33.3	50.5	67.7	84.8	102.0	119.2	136.5	153.6	170.8	

*Muestras tomadas como referencia en los cálculos.

En la Fig. 63 se grafican los valores de tabla XLIII, con el fin de aclarar el método de cálculo de puntos de límite de fase, que se está desarrollando.-

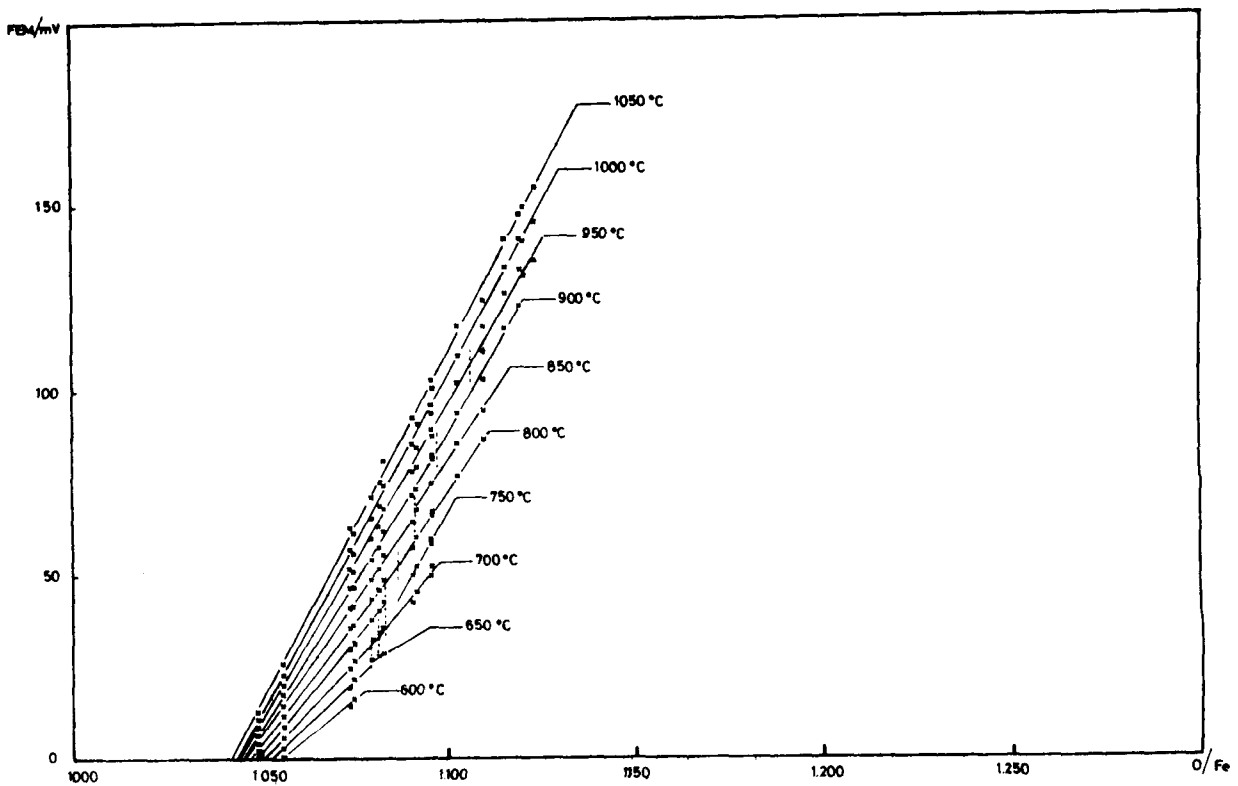


Fig. 63. Isothermas de Valores de FEM referidos a Fe-wüstita en Función de la Composición.

De acuerdo a lo ya comentado en el punto III.A, los puntos experimentales FEM Vs. T de muestras con $O/Fe > 1.075$, fueron bien ajustados por dos rectas de diferentes pendientes. Tal como se muestra en la tabla XXIV, quedaron así definidos los puntos de coordenadas (O/Fe , T) que se tabulan a continuación (Tabla XLIV).

Tabla XLIV . Coordenadas Experimentales de Puntos de Corte de Rectas FEM
Vs. T en el Dominio de Existencia de la Fase Wüstita.

MUESTRA #	O/Fe	T/°C
15	1.080	658
16	1.082	713
5	1.083	749
6	1.091	814
17	1.092	862
7	1.096	886
18	1.096	893
8	1.103	935
19	1.110	960
20	1.116	965
21	1.120	981
9	1.121	975
10	1.124	985

Estos puntos describen una curva en el dominio de existencia de la fase wüstita y pueden ser ajustados por un polinomio de grado 4 en (O/Fe),

$$T = -2.503 \cdot 10^8 + 9.025 \cdot 10^8 (O/Fe) - 1.221 \cdot 10^9 (O/Fe)^2 + 7.336 \cdot 10^8 (O/Fe)^3 - 1.654 \cdot 10^8 (O/Fe)^4$$

El próximo paso en el cálculo es aproximar las isotermas de Fig.63 por rectas, teniendo en cuenta los rangos de estequiometría de validez de ellas de acuerdo a las dos zonas que separa el polinomio anterior en el espacio (O/Fe:T). Estos límites se encuentran hallando las raíces del polinomio para cada una de las temperaturas de interés.

En la tabla XLV se muestran los valores calculados gráficamente.

Tabla XLV . Coordenadas Calculadas de Puntos de Corte de Rectas FEM Vs. T
en el dominio de Existencia de la Fase Wüstita.

T/°C	O/Fe
600	---
650	1.0798
700	1.0813
750	1.0835
800	1.0869
850	1.0915
900	1.0975
950	1.1067
1000	---
1050	---

En la tabla XLVI se dan los valores de pendientes y ordenadas al origen de las rectas graficadas en la Fig.63 y las composiciones en las cuales dichas rectas interceptan al eje de abscisas y a las rectas que corresponden a la zona bifásica wüstita-magnetita, para cada temperatura de interés.

Estas intercepciones definen puntos de límites de fase con Fe-wüstita y wüstita-magnetita, respectivamente..-

Tabla XLVI . Cálculo de Límites de Fase

T/°C	Límite de Composición O/Fe	$E/Fe-Fe_{1-x}^0 = a+b(O/Fe)$		Factor de Correlación r^2	Límite Fe-W $O/Fe=-a.b^{-1}$	Límite W-M [*] $O/Fe=(C-a)b^{-1}$
		a	b			
600	---	-868.97	823.03	0.989	1.0558	1.0779
650	$\left\{ \begin{array}{l} < 1.0798 \\ \geq 1.0798 \end{array} \right\}$	-998.95	948.69	0.996	1.0530	---
		-597.82	578.57	0.858	---	1.0951
700	$\left\{ \begin{array}{l} < 1.0813 \\ \geq 1.0813 \end{array} \right\}$	-1150.06	1094.41	0.998	1.0508	---
		-1250.17	1186.84	0.964	---	1.0984
750	$\left\{ \begin{array}{l} < 1.0835 \\ \geq 1.0835 \end{array} \right\}$	-1277.65	1218.07	0.999	1.0489	---
		-1845.08	1737.35	0.966	---	1.1029
800	$\left\{ \begin{array}{l} < 1.0869 \\ \geq 1.0869 \end{array} \right\}$	-1401.46	1338.00	0.999	1.0474	---
		-1578.47	1500.38	0.994	---	1.1112
850	$\left\{ \begin{array}{l} < 1.0915 \\ \geq 1.0915 \end{array} \right\}$	-1508.74	1442.43	0.998	1.0460	---
		-1574.33	1503.94	0.996	---	1.1175
900	$\left\{ \begin{array}{l} < 1.0975 \\ \geq 1.0975 \end{array} \right\}$	-1656.08	1584.48	0.998	1.0452	---
		-1834.66	1747.34	0.981	---	1.1209
950	$\left\{ \begin{array}{l} < 1.1067 \\ \geq 1.1067 \end{array} \right\}$	-1778.22	1702.77	0.997	1.0443	---
		-1830.36	1750.17	0.942	---	1.1267
1000	---	-1887.14	1808.57	0.998	1.0434	1.1315
1050	---	-1964.10	1884.77	0.998	1.0421	1.1359

* C = Valor de FEM Correspondiente al Equilibrio Wüstita-Magnetita a la Temperatura de Interés.

En la Fig. 64 se muestra el dominio de existencia de la fase wüstita de acuerdo a los límites hallados en este trabajo. Para su determinación se consideraron puntos experimentales (rectas E Vs. T , tabla XXIV) y puntos calculados analíticamente (tabla XLVI).

En la misma figura también se han graficado los puntos experimentales y calculados que definen el límite hallado en la fase wüstita (línea de puntos en Fig. 64).

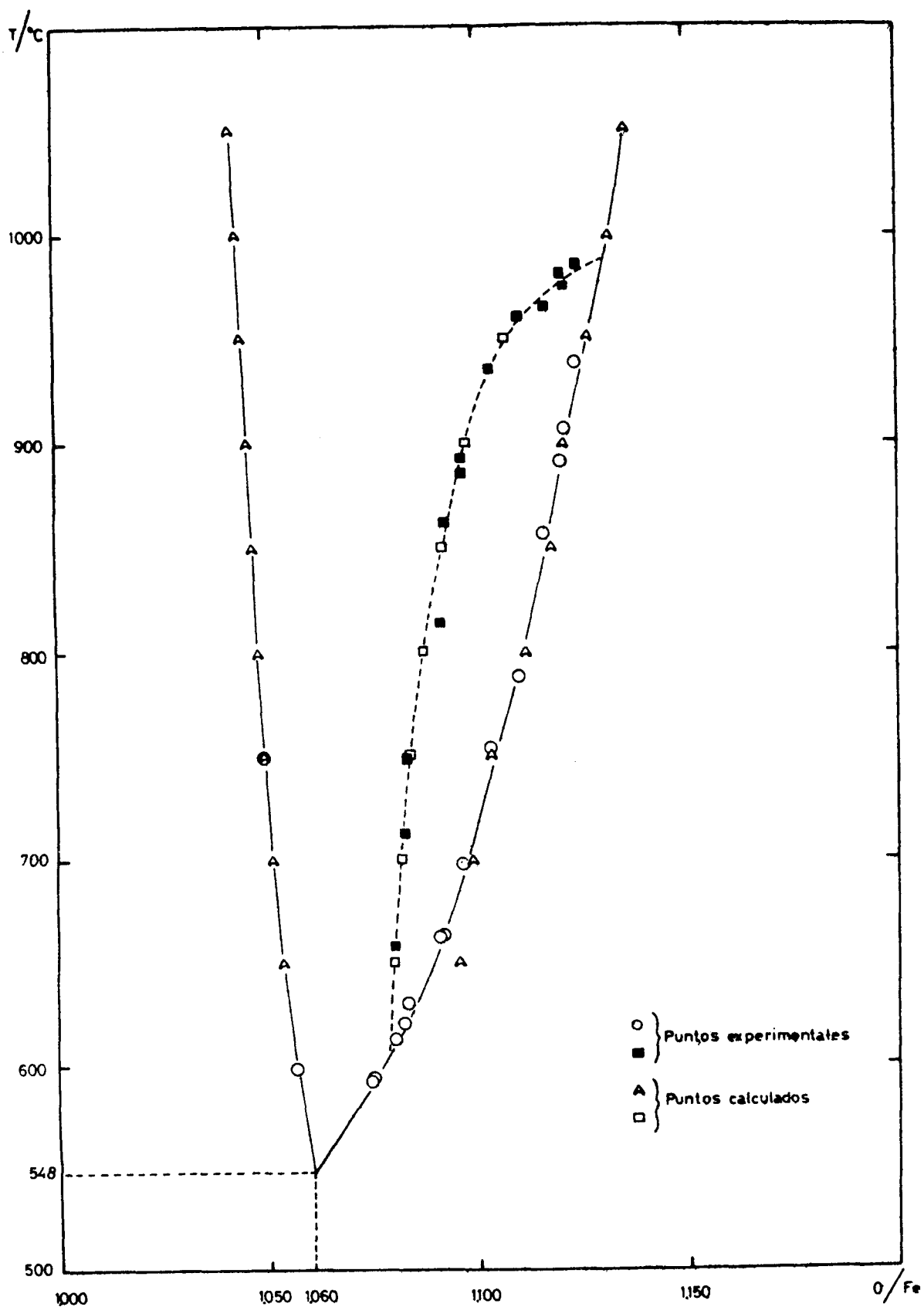


Fig. 64 Dominio de la existencia de la Fase Wüstita, Según Este Trabajo.

En la Fig. 65 se muestra el diagrama de la fase wüstita aquí obtenido y otros de literatura, para su comparación. Se observa que el acuerdo es excelente en particular con el diagrama propuesto por Darken y Gurry (17), que es considerado como uno de los más confiables.

Una de las ventajas del diagrama que aquí se expone, sobre los anteriores, es que una gran cantidad de puntos experimentales y calculados (ver Fig. 64) permiten una definición clara de los límites de fase, en particular a baja temperatura donde la discrepancia de los autores es significativa.

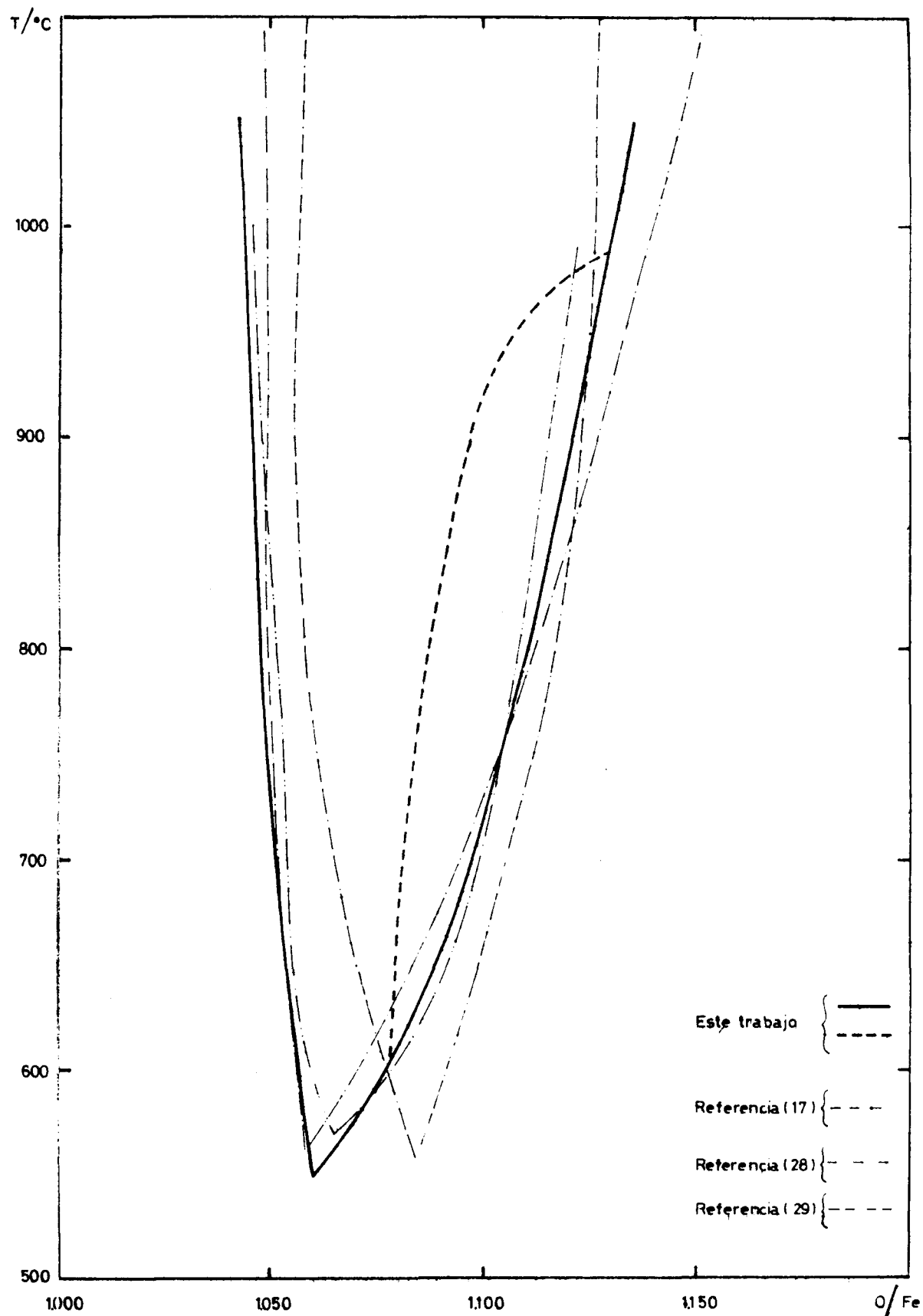


Fig. 65. Comparación de Diferentes Diagramas Propuestos de la Fase Wüstita.

III . RESULTADOS

C . Subfases

La existencia de "subfases" o "variedades alotrópicas" (41) en el campo de equilibrio de la fase wüstita ha sido tratada por diferentes autores, a partir de la década del 60, en trabajos tanto de tipo termodinámicos como estructurales. En la Tabla XLVII se muestra una lista, por orden cronológico, de los principales trabajos que han tratado el tema.

TABLA XLVII . Principales Trabajos en los que se Trata el Tema de Subfases en la Fase Wüstita.

Año	Tipo de Estudio	Existencia de Subfases	Referencia
1961/62	Termogravimetría con equilibrio gaseoso CO_2 / CO	positiva	(349)
1963	Análisis de datos termogravimétricos	positiva	(110)
1964	Análisis de datos termogravimétricos	positiva	(34)
1965	Termogravimetría con equilibrio gaseoso CO_2 / CO y conductividad eléctrica (cualitativa)	positiva	(38)
1965	Análisis de datos termogravimétricos	positiva	(39)
1966	Conductividad eléctrica y medidas termoeléctricas	positiva	(111)
1966	Dilatometría y radiocristalografía de muestras templadas desde alta temperatura	positiva	(350)
1968	Medidas de equilibrio con celdas galvánicas de electrolitos sólidos	positiva	(195)

TABLA XLVII . (Continuación)

Año	Tipo de Estudio	Existencia de Subfases	Referencia
1969	Medidas de equilibrio con celdas galvánicas de electrolitos sólidos	positiva	(40)
1970	Termogravimetría con equilibrio gaseoso $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{N}_2$	positiva	(90)
1971	Difracción de neutrones a alta temperatura	positiva	(42)
1972	Difracción de rayos X a alta temperatura	negativa	(67)
1973	Análisis de datos termogravimétricos y de celdas galvánicas de electrolitos sólidos	negativa	(43)
1974	Medidas de equilibrio con celdas galvánicas de electrolitos sólidos	negativa	(44)
1975	Análisis de datos termogravimétricos	positiva	(347,348)
1976	Análisis de datos dilatométricos y radiocristalográficos	positiva	(41)
1977	Análisis de conclusiones obtenidas por Refs.(41) y (67)	negativa	(45)
1977	Análisis de conclusiones obtenidas por Ref.(45)	positiva	(353)
1979	Análisis numérico-estadístico	positiva	(344)
1979	Difracción de neutrones a alta temperatura	positiva	(345)
1980	Termogravimetría con equilibrio gaseoso CO_2/H_2	positiva	(46)

TABLA XLVII . (Continuación)

Año	Tipo de Estudio	Existencia de Subfases	Referencia
1981	Medidas de equilibrio con celdas galvánicas de electrolitos sólidos	positiva	J.A.Barbero, Ref.(47)
1982	Teórico-estructural(método de composición de clusters)	positiva	(122)

El trabajo de tesis doctoral de Paul Raccah (349) aportó, en 1961, una gran cantidad de información termodinámica sobre la fase wüstita, a partir de medidas termogravimétricas. Tomando esto como base, toda la escuela francesa, encabezada por Pierre Vallet, se interesó por el tema de la existencia de subfases en este óxido de hierro, interés que ha continuado hasta el presente (122).

La tabla XLVII pone de manifiesto que las opiniones de los autores están divididas en cuanto a la existencia o no de dichas subfases. Dada la importancia que reviste el tema, tanto desde el punto de vista básico como aplicado, en el presente trabajo se lo discute a partir de información experimental propia como así también de datos de literatura.

En la Fig.66 se muestra el diagrama de equilibrio de la fase wüstita según lo propusieron Vallet y Raccah (34) en 1964.

* El comportamiento de un material está determinado, en gran medida, por su diagrama de fases, el cuál contiene mucha información de interés práctico.

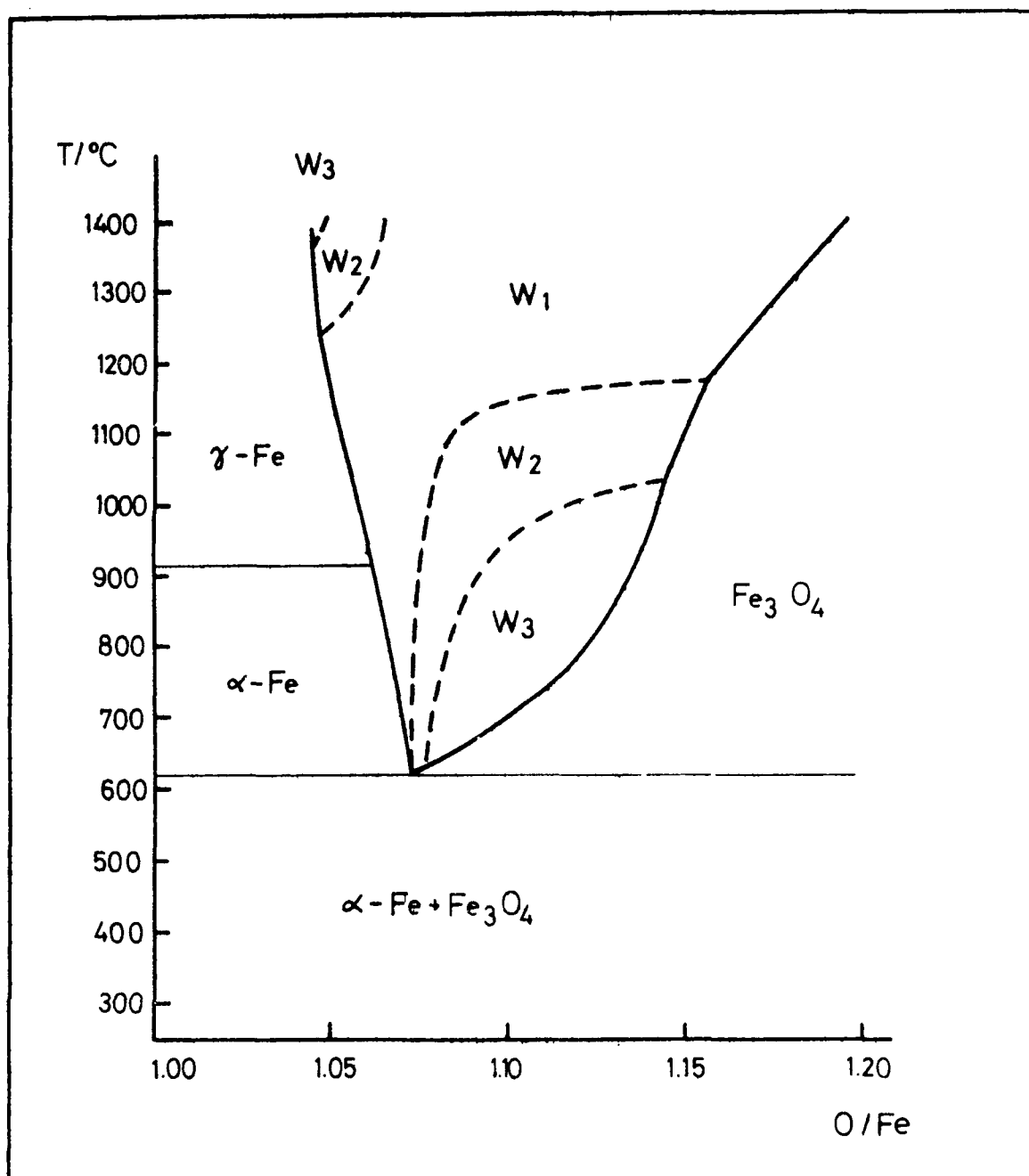


Fig. 66 . Diagrama de Equilibrio de la Fase Wüstita, según Ref. (34)

Al momento de escribir este trabajo y de acuerdo a la búsqueda bibliográfica hecha por el autor, existe un único estudio similar al de esta te-

sis, que trata el tema de las subfases en detalle, y es el llevado a cabo por Fender y Riley (40) en 1969. Estos autores obtuvieron información termodinámica de la fase wüstita utilizando tres tipos diferentes de celdas galvánicas de electrolitos sólidos. Las medidas fueron realizadas manteniendo la composición de la muestra constante y variando su temperatura, excepto en una única serie de experimentos en la que, a través de titulaciones coulombimétricas, se cambió in situ la estequiometría del óxido.

Los cambios de pendiente de las rectas FEM Vs. T en el campo monofásico confirmaron la existencia de tres subfases y determinaron sus límites.

Este trabajo ha sido objeto de diferentes críticas que alcanzan tanto el aspecto experimental como el de las conclusiones que de él extrajeron los autores.

Los presentes experimentos se llevaron a cabo a partir de un análisis detallado de cada uno de los puntos cuestionados, utilizando una técnica que permitió dar mayor confiabilidad a los resultados obtenidos.

A continuación se detallan las principales críticas hechas a este tipo de técnica y como se evitaron esos problemas en el presente trabajo.

1. Un error común en este tipo de mediciones es el utilizar sistemas con atmósfera gaseosa dinámica (28,64) sin el control adecuado del estado de equilibrio de los electrodos (43).

En este trabajo dicha situación no se presentó dada la técnica de preparación de la celda; además se hicieron pruebas para verificar que la atmósfera de argón especial purificado no tenía influencia sobre los valores de FEM leídos (ver capítulo II).

2. Otra fuente de error suele ser el cambio de estequiometría de las muestras, producido por la contaminación del oxígeno que pase a través del electrolito sólido, en particular a temperaturas $> 1000^{\circ}\text{C}$ (40,43). Este

error puede ser minimizado (59) o corregido (61,64,352). En el caso del presente trabajo fue eliminado ya que la máxima temperatura de medición fue 1050°C, aproximadamente; además se utilizaron muestras grandes y electrolitos sólidos sin microcracks ni poros, tal como fue destacado en los puntos II.A. 2 y II. B, respectivamente.

3. Una situación que también puede conducir a resultados erróneos es hacer mediciones que no correspondan a un estado de equilibrio del sistema(43). En este trabajo dicho problema experimental también se tuvo en cuenta, a través de las pruebas de reversibilidad, ya discutidas en los puntos II.D.1 y II.D.2, y que tuvieron por finalidad verificar la operación reversible y estado de equilibrio estable y recuperable de la celda.

4. Otro de los puntos cuestionados por Giddings y Gordon (43) en su review crítico sobre este tema, es la relación funcional de $\log P_{O_2}$ Vs. O/Fe. Para los autores existe, a una temperatura fija, una recta con una única pendiente válida en todo el rango de existencia de la fase. Llegan a esta conclusión a través de un análisis de datos de literatura que no es adecuado dada la dispersión que presentan. A partir de los valores que ellos consideran resulta difícil discernir con certeza si los puntos de cambios de pendientes existen o no.

Por el contrario Takayama y Kimizuka (46), en un reciente trabajo de termogravimetría, obtuvieron, en forma directa, gráficos de $\log P_{O_2}$ Vs. O/Fe, entre 1100°C y 1300°C, que presentan un claro cambio de pendiente en O/Fe ~ 1.08 . Estos resultados coinciden con los aquí obtenidos entre 600°C y 1050°C (ver Fig.55).

5. Dado que FEM y temperatura son las variables que se miden en forma directa, la propagación de errores en ellas es de primer orden y por lo tanto los gráficos más recomendables para observar cambios de pendientes que indiquen subfases son los FEM Vs.T y no $\log P_{O_2}$ (o $\Delta \bar{G}_{O_2}$) Vs.O/Fe en donde

hay cálculos intermedios involucrados.

Esta puede ser la razón por la cual Rizzo y Smith (62), quienes también utilizaron la técnica de electrolitos sólidos, no encontraron transiciones de fase como las que aquí se proponen (40).

6. Vallet y Raccach (34,38) y Kleman (39), al encontrar cambios abruptos en las pendientes de $\log P_{O_2}$ Vs. O/Fe obtenidos por métodos termogravimétricos, propusieron la existencia de tres subfases por debajo de 900°C. Sin embargo el análisis semiempírico que los autores hicieron no es adecuado ya que para calcular los límites de las subfases ellos utilizaron pendientes promedio de $\log P_{O_2}$ Vs. O/Fe en un rango de composición que sobrepasó el rango de la subfase cuyo límite se deseaba calcular.

Es por lo tanto más correcto basarse exclusivamente en datos experimentales, como se hace en esta tesis con los puntos de cambio de pendiente de las rectas FEM Vs. T (ver tabla XXIV).

7. Una prueba indirecta que da confiabilidad a los resultados termodinámicos consiste de la reproducción del diagrama de fases. En el caso de Fender y Riley (40), los límites que dan de la fase wüstita difieren considerablemente de los normalmente aceptados (Darken y Gurry (17), Takayama y Kimizuka(46)). Ello hace pensar que efectivamente estos autores (40) han tenido algún problema de tipo experimental, tal como el de paso de oxígeno a través del electrolito, error que por otra parte ya ha sido sugerido por otros autores (43, 46).

Es de destacar que el diagrama de fases que se propone en este trabajo está en buen acuerdo con los normalmente aceptados. (ver Fig.65).

Las razones expuestas anteriormente confieren confiabilidad a los datos termodinámicos obtenidos en la presente tesis.

En los puntos III.A y III.B se ha explicado cómo el cambio de pendiente de las rectas experimentales FEM Vs. Temperatura definieron una curva

en el espacio (O/Fe : T) que en aquella oportunidad se designó como "límite en la fase wüstita" o "límite w", simplemente.

Si se compara esta curva con el límite entre las subfases W_2 y W_3 propuestas por Vallet y Raccach (34), se observa que el acuerdo es excelente. En la Fig. 67 se muestra dicha comparación.

Por el contrario, en este trabajo no se encontró evidencia experimental del otro límite de subfase propuesto por Vallet y Raccach, es decir el límite W_1 / W_2 según la nomenclatura de esos autores. Esto a pesar de haberse puesto especial atención en el desarrollo de nuestros experimentos, de tal manera que debería haberse manifestado la otra subfase,

A idéntica conclusión llegaron Geiger et al.(111) al hacer medidas de conductividad eléctrica entre 650°C y 1060°C. A partir de puntos de cambio de pendiente de $\log \sigma$ Vs. $\log P_{O_2}$ estos autores encontraron experimentalmente un límite en el diagrama de equilibrio de la fase wüstita, que está en buen acuerdo con la transición $W_2 \rightarrow W_3$ propuesto por Vallet y Raccach, pero no tuvieron una evidencia clara de $W_1 \rightarrow W_2$, en particular a baja temperatura.

Dado que en esta tesis las medidas se hicieron hasta 1050°C, tampoco pudo comprobarse la existencia de subfases propuestas a mayor temperatura (34). (ver Fig.66).

De acuerdo a los resultados obtenidos y su comparación con Ref.(34) puede asegurarse que en la fase wüstita existe por lo menos una subfase, que coincide con la W_3 indicada originalmente por Vallet y Raccach, y que también ha sido propuesta por otros autores (consultar Refs.de Tabla XLVII).

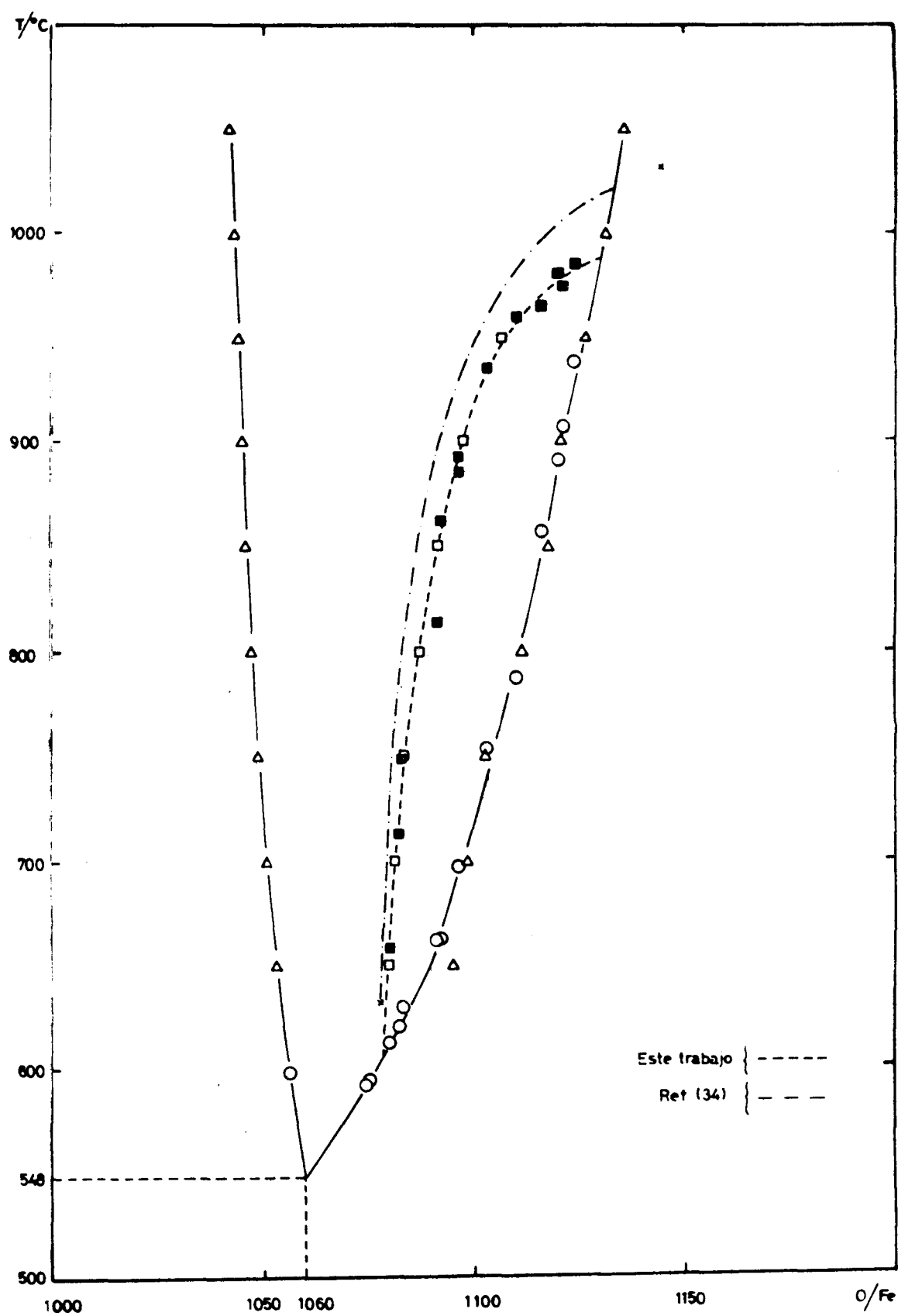


Fig. 67. Límite de Subfase en la Fase Wüstita. Comparación con Resultados de Ref.(34).

Existen diferentes opiniones en la literatura respecto a los cambios que se producen en el sistema al cruzar la frontera de la subfase.

Frontera de la subfase : Transformación orden-desorden.

Takayama y Kimizuka (46) proponen un cambio de estructura que deducen a partir de valores de $\Delta\bar{S}_{O_2}$ por ellos calculados. Analizando el comportamiento de $\Delta\bar{S}_{O_2}$ con la composición, se observa que decrece al incrementar O/Fe, pero no en forma monótona sino que en la región rica en oxígeno la pendiente es menor que en la zona rica en hierro. Luego los autores hacen el siguiente análisis. En la fase wüstita los átomos de oxígeno forman una subred aniónica casi perfecta (54). Además, el parámetro de red disminuye linealmente al incrementar O/Fe (67). Por lo tanto, es esperable que la tendencia de la entropía vibracional sea decrecer al aumentar O/Fe. Dado que esta situación no se observa experimentalmente, los autores concluyen en que es probable que exista un cambio de estructura en las proximidades del punto de cambio de pendiente de $\Delta\bar{S}_{O_2}$ Vs. O/Fe. Una conclusión semejante sacan al hacer el análisis equivalente con $\Delta\bar{H}_{O_2}$.

Es de destacar que las tendencias de variación de $\Delta\bar{H}_{O_2}$ y $\Delta\bar{S}_{O_2}$ con la composición, obtenidas en esta tesis están en buen acuerdo con los resultados de Takayama y Kimizuka. (Ver: Tabla 2 de Ref.(47); Tabla XXV y Figs. 53 y 54). Carel y Gavarri(41) proponen también un cambio de estructura en la frontera de la subfase a partir de datos de difracción de rayos X obtenidos en muestras de wüstita a 840°C((351), citado por Ref.(41)). Esta conclusión ha sido cuestionada por Hayakama et al.(45).

Koch (126) realizó estudios sobre la fase wüstita con rayos X a alta T. A partir de la variación del scattering difuso en función de la composición y temperatura, este autor se inclina a favor de la hipótesis que el paso de la fase wüstita a la subfase implica un incremento en el grado del orden, resultando por lo tanto una transformación del tipo orden-desorden.

Geiger et al.(111) a partir de sus resultados de conductividad eléctrica, sugieren un mayor orden en la región del diagrama de fases que coincide

con la subfase W_3 de Vallet y Raccach. Con anterioridad, otros autores (171, 354, 355) habían llegado a la misma conclusión.

Swaroop y Wagner (60) hicieron medidas termogravimétricas entre 950°C y 1250°C, sobre muestras de wüstita de composiciones próximas a la transformación $p \rightarrow n$ observada por otros investigadores (133-135). Los resultados pusieron de manifiesto una mayor asociación entre vacancias catiónicas y holes en la región del diagrama rica en oxígeno, indicando ello un mayor orden en la zona de la subfase W_3 .

Frontera de la Subfase : Zona Bifásica.

Si las dos regiones en que queda dividido el diagrama de equilibrio de la fase wüstita, constituyen dos fases diferentes, también tiene sentido el suponer que el paso de una a otra se realiza a través de una angosta zona bifásica en lugar de ser una simple transformación del tipo orden-desorden.

Esta posibilidad surge, en forma natural, al aplicar los conceptos desarrollados por Ariya et al. (139) a partir de 1962. Estos autores propusieron una teoría de microdominios para explicar la naturaleza de la no estequiometría de ciertos compuestos, idea sobre la cual ya estaban trabajando también otros autores (136-138).

Lo que se propone es que en una fase no estequiométrica existen microdominios cuyas cantidades relativas van cambiando con el apartamiento de la estequiometría. La composición de estos microdominios es distinta de la composición global de la muestra. Los conceptos dados por Ariya pueden ser aplicados al caso de la wüstita para explicar la naturaleza de las subfases (149, 150).

Al respecto Swallin (129) menciona que, sobre la base de mediciones de difracción de rayos X se han encontrado, en ciertos sistemas metal-óxido, una serie de fases discretas muy poco espaciadas unas de otras y a las cuales, anteriormente, se las pensaba como constituyendo una única fase con un amplio rango de no estequiometría.

Estas fases discretas son llamadas fases Magneli y suelen tener estructura compleja y energías libres de formación muy similares. Esta situación es ilustrada con el caso de óxido de vanadio, V_xO_{2x-1} , que presenta una serie de 5 óxidos, V_2O_3 , V_3O_5 , V_4O_7 , V_5O_9 y V_6O_{11} , con energías libres de formación que difieren en un 2% una de otra. Inclusive, comparadas con la fase no estequiométrica que las comprende a todas (V_2O_3 a VO_2), la diferencia es sólo del 8 %. En la Fig. 68 se ejemplifica este caso de acuerdo a un análisis hecho por J.S. Anderson (356).

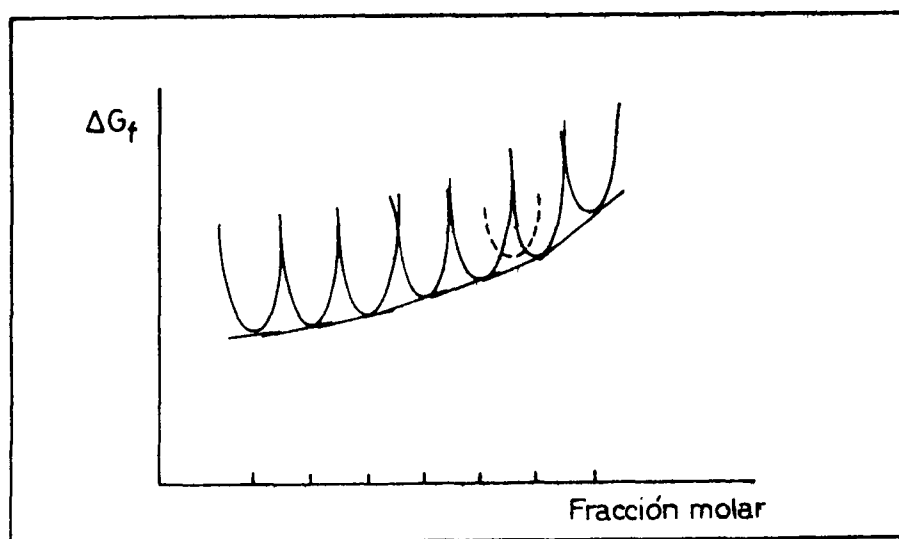


Fig. 68. Energías Libres de Formación de Sucesivas Subfases Constituyentes de una Fase No Estequiométrica, según Ref.(356).

En la Fig. 68 se muestra claramente que las tangentes de fases adyacentes difieren muy poco unas de otras y por lo tanto todas ellas forman una curva envolvente casi continua. La consecuencia más importante es que en situaciones de este tipo es muy probable que las discontinuidades anteriores queden ocultas detrás de los errores experimentales y por lo tanto se

pierda así la información de las diferentes subfases existentes.

Por esta razón es importante, en técnicas como la de electrolitos sólidos, observar con cuidado gráficos del tipo FEM Vs. Temperatura, que son las magnitudes que se miden en forma directa. Si el error experimental es pequeño y el sistema bajo estudio presenta subfases, es en este tipo de gráficos donde deben verse más fácilmente las correspondientes discontinuidades.

Esta discusión es totalmente aplicable al caso de la wüstita, y tal como lo destacaran Fender y Riley (40), es probablemente ésta la razón por la cual en trabajos similares, tales como el de Rizzo y Smith, (62), donde los autores fundamentalmente observaron gráficos del tipo $\Delta \bar{G}_{O_2}$ Vs. O/Fe, la wüstita se presente como una única fase no estequiométrica.

Esta teoría de microdominios estaría entonces de acuerdo con la hipótesis de que para la wüstita, el paso a la subfase se realizaría a través de una zona bifásica con un angosto dominio de existencia.

Posición adoptada en este trabajo respecto del problema de las subfases:

Existiendo el antecedente del límite hallado en la fase wüstita, a partir del primer conjunto de mediciones (muestras # 1 a #12, inclusives), en la segunda parte del trabajo (muestras # 13 a # 22, inclusives) se puso especial cuidado en aquellas medidas que involucraban el cruce de la frontera de la subfase. Lo único que se observó fue un cambio definido de pendiente de FEM Vs. T, tal como se ha descrito, no existiendo evidencia de una zona bifásica.

Analizando la cantidad $\Delta \bar{H}_{O_2}$ y su dependencia con la composición (Tabla XXV y Fig. 53) se observa que a pesar de la dispersión que presentan los puntos, no existe una discontinuidad de los valores en un punto determinado. Tomando los datos experimentales sin considerar la existencia de la subfase en los cálculos de $\Delta \bar{H}_{O_2}$ se llega a un comportamiento similar (ver Tabla 2 de Ref. (47)). Este hecho sugiere que la subfase implica una transformación de segundo o mayor orden.

A una conclusión semejante se llega si se analiza la cantidad termodinámica $\Delta \bar{S}_{O_2}$ (ver Tabla XXV y Fig.54). No existen, entre los valores calculados, puntos de discontinuidad característicos de transformaciones de primer orden.

Los resultados experimentales obtenidos en esta tesis están de acuerdo con aquellos autores que proponen una transformación de segundo o mayor orden, y no la existencia de una zona bifásica, en la frontera de la subfase hallada.

Los cambios de pendientes de las rectas experimentales FEM Vs. Temperatura obtenidas en esta tesis con celdas galvánicas de electrolitos sólidos en muestras de wüstita, evidencian la existencia de por lo menos una subfase en el campo de este óxido. Los límites de dicha subfase están en excelente acuerdo con las de la así llamada " W_3 " por Vallet y Raccach.

Nuestros resultados experimentales favorecen la posición de los autores que definen a la transformación como de segundo o mayor orden, probablemente del tipo orden-desorden. No se encontró evidencia de una región bifásica en la frontera de la subfase.

III . RESULTADOS

D. Estructura de Defectos de Fe_{1-y}O

G.G. Libowitz (55) elaboró dos modelos diferentes de la estructura de defectos de la fase wüstita. Ambos fueron desarrollados a partir de un tratamiento termodinámico-estadístico suponiendo un único tipo de defecto presente por vez. A continuación se comenta, brevemente, este trabajo de Libowitz.

En el primer modelo G.G.Libowitz considera como único tipo de defecto presente a vacancias de Fe^{2+} , es decir V''_{Fe} utilizando la notación de Kröger y Viñk (130). Estas pueden tener o no interacción entre ellas, lo cual da origen a dos tratamientos diferentes :

Modelo de vacancias catiónicas libres, V''_{Fe} , sin interacción entre ellas (55)

$$P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} = C_{V''_{\text{Fe}}} \cdot \frac{y^3}{(1-3y)^2}$$

donde ,

$C_{V''_{\text{Fe}}} = C_{V''_{\text{Fe}}}(T)$ es una constante de ajuste de los datos experimentales.-

y : corresponde a la notación Fe_{1-y}O .

. Modelo de vacancias catiónicas libres, V''_{Fe} , con interacción entre ellas (55)

$$P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} = C_{V''_{\text{Fe}}} \cdot \frac{y^3}{(1-3y)^2} \cdot \exp (1359.138 \cdot T^{-1} \cdot y(2-y))$$

donde los símbolos tienen el mismo significado anterior.

Puede verificarse este modelo propuesto por Libowitz con los datos experimentales obtenidos en este trabajo. Para ello es necesario conocer los

valores de las constantes $C_{V''}$ en función de la temperatura. Dichas cantidades pueden ser asimiladas a constantes de equilibrio por la forma en que aparecen en las ecuaciones anteriores.

Dado que las C son en realidad constantes de ajuste de los valores experimentales, para su cálculo se utilizan las presiones parciales de oxígeno de equilibrio, P_{O_2} , determinadas a cada temperatura, y las expresiones en y dadas en las expresiones de cada modelo.

En la Tabla XLVIII se dan los elementos necesarios para el cálculo de $C_{V''}$ (sin interacciones) a 800°C

Tabla XLVIII. Cálculo de la Constante $C_{V''}$ Involucrada en el Modelo de Vacancias Libres sin Interacciones Propuesto por Libowitz (55)
T = 800°C

Muestra	y (en $Fe_{1-y}O$)	$-\log P_{O_2}$ (exp.)	$P_{O_2}^{1/2}$ /atm.	$\frac{y^3}{(1-3y)^2}$
2	0.0467	19.050	$2.9871 \cdot 10^{-10}$	$0.1377 \cdot 10^{-3}$
3	0.0530	18.8737	$3.6572 \cdot 10^{-10}$	$0.2105 \cdot 10^{-3}$
4	0.0689	18.4291	$6.1017 \cdot 10^{-10}$	$0.5197 \cdot 10^{-3}$
14	0.0698	18.4619	$5.8756 \cdot 10^{-10}$	$0.5441 \cdot 10^{-3}$
15	0.0741	18.3292	$6.8454 \cdot 10^{-10}$	$0.6727 \cdot 10^{-3}$
16	0.0758	18.2799	$7.2452 \cdot 10^{-10}$	$0.7296 \cdot 10^{-3}$
5	0.0766	18.1735	$8.1894 \cdot 10^{-10}$	$0.7577 \cdot 10^{-3}$
6	0.0834	18.0153	$9.8254 \cdot 10^{-10}$	$1.0318 \cdot 10^{-3}$
17	0.0842	18.0170	$9.8062 \cdot 10^{-10}$	$1.0686 \cdot 10^{-3}$
7	0.0876	17.8480	$11.9124 \cdot 10^{-10}$	$1.2369 \cdot 10^{-3}$
18	0.0876	17.8815	$11.4617 \cdot 10^{-10}$	$1.2369 \cdot 10^{-3}$
8	0.0934	17.6487	$14.9848 \cdot 10^{-10}$	$1.5726 \cdot 10^{-3}$
19	0.0991	17.5197	$17.3840 \cdot 10^{-10}$	$1.9710 \cdot 10^{-3}$

Los valores tabulados de $P_{O_2}^{1/2}$ y $\frac{y^3}{(1-3y)^2}$ tratados por cuadrados mínimos, admitiendo la relación funcional propuesta por Libowitz (55), conducen al siguiente valor de $C_{V''}$:

$$C_{V_{Fe}}'' = 8.0113 \cdot 10^{-7} \quad T = 800^{\circ}\text{C} \quad P_{O_2} / \text{atm}$$

Siendo ahora conocida la constante, pueden calcularse nuevos valores de $P_{O_2}^{1/2}$ y $\log P_{O_2}$.

Tabla XLVIII . (Cont.)

y (en Fe_{1-y}O)	$P_{O_2}^{1/2} / \text{atm.}$ (calc.)	$-\log P_{O_2}$ (calc.)
0.050	$1.3860 \cdot 10^{-10}$	19.7164
0.060	$2.5735 \cdot 10^{-10}$	19.1789
0.070	$4.4029 \cdot 10^{-10}$	18.7125
0.080	$7.1014 \cdot 10^{-10}$	18.2973
0.090	$1.0959 \cdot 10^{-10}$	17.9204

En su segundo modelo, G.G. Libowitz (55), considera como único tipo de defecto presente a clusters (2:1) tal como fue propuesto por Roth (127) y llega a la siguiente ecuación:

. Modelo de clusters (2:1) (55)

$$P_{O_2}^{1/2} = C_c \cdot \left[\frac{y^2(1-2y)(1-y)^{-0.255}}{(1-3y)^2(12-47y)^{0.745}} \right]$$

donde,

$C_c = C_c(T)$ es una constante de ajuste de los datos experimentales.

El significado de esta constante es el mismo que el dado a $C_{V_{Fe}}''$, y su cálculo se realiza de una manera equivalente.

Tal como fue indicado, una vez conocidas $C_{V_{Fe}}''$ y C_c en función de la temperatura, pueden calcularse nuevos valores de $P_{O_2}^{1/2}$ y ser comparados con los datos experimentales obtenidos en esta tesis.

Los cálculos se hicieron para los dos modelos propuestos por Libowitz, entre 600°C y 1050°C .

En la Fig. 69 se muestran los resultados obtenidos para $T = 800^\circ\text{C}$ y se comparan con los valores experimentales . En líneas de puntos se indican los límites de fase *.

En los gráficos mostrados en la Fig. 69 se observa que la dependencia de P_{O_2} con y propuesta por Libowitz (55) está en buen acuerdo con los valores experimentales obtenidos en este trabajo (en particular el modelo de clusters (2:1)). No obstante es de destacar que los modelos anteriores utilizan constantes $C_{V''}$ y C_c , respectivamente, las cuales fuerzan, de alguna manera, a las predicciones teóricas a ajustar los puntos experimentales. Ello les quita generalidad debido a que no se pueden independizar del conjunto de datos experimentales a los cuales se pretenden aplicar.

Debido al estado actual del conocimiento de los defectos responsables de la no-estequiometría de la fase wüstita, hay argumentos muy fuertes para asegurar que en la actualidad no son aplicables los modelos comentados, propuestos por Libowitz.

Tal como ha sido señalado al comienzo de esta tesis (punto I.B.2), que hay ya suficiente evidencia experimental y teórica (ver Tabla XII) que la fase de wüstita presenta una estructura de defectos no sólo compuesta por

* En la construcción de los gráficos, en lugar de considerar los valores de $\log P_{O_2}$ de la Tabla XXVI, se utilizaron los dados por una relación lineal del tipo:

$$-\log P_{O_2} = a + b T^{-1}$$

originada a partir de valores de $\log P_{O_2}$ calculados para cada uno de los puntos medidos (ver Tabla I, Ref.(47)).² Las diferencias son muy pequeñas y la única consecuencia es una ligera variación de las constantes $C_{V''}$ y C_c quedando inalterada la forma de los gráficos.-

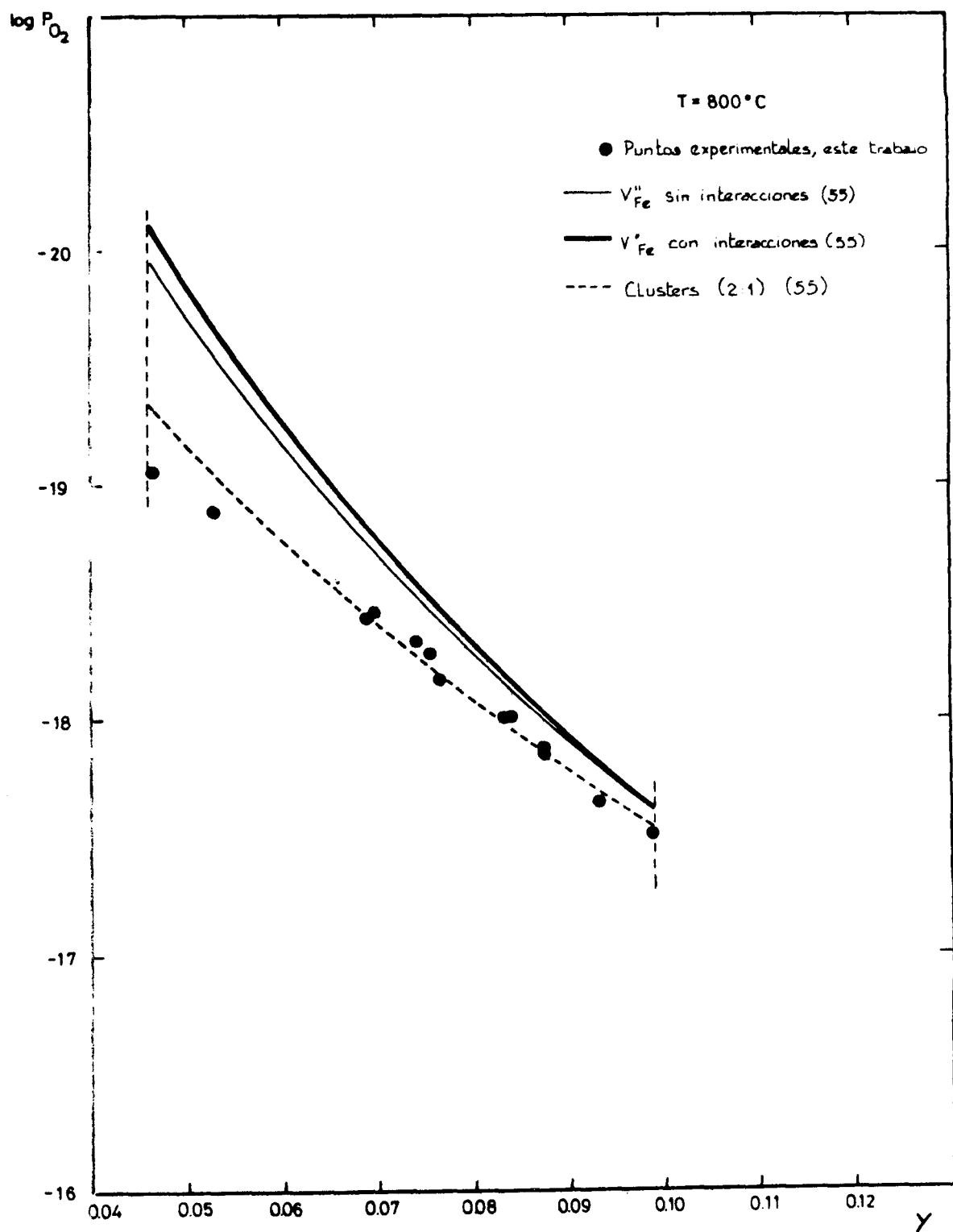


Fig. 69. $\log P_{\text{O}_2}$ vs. y (en Fe_{1-y}O) a 800°C . Comparación de Valores Experimentales con Predicciones de Modelos Propuestos por G.G. Libowitz (55).

vacancias catiónicas libres, V''_{Fe} , o agregados sencillos (2:1) del tipo de los propuestos por Roth(127) en 1960, sino que también existen clusters mayores.

Koch y Cohen (132) por medio de sus estudios de difracción de rayos X sobre muestras de $FeO_{0.902}$ templadas desde alta temperatura observaron en forma directa los agregados de vacancias e intersticiales (Fe^{3+} en sitios tetrahédricos).

Estos autores propusieron así la formación de clusters (13:4), hoy conocidos como "clusters Koch-Cohen". También Greenwood y Howe (153-155) explicaron sus observaciones de Mössbauer sobre muestras de wüstita de alta velocidad de templado, por la formación de clusters (4:1) y (13:4). Cheetham et al. a partir de sus estudios de difracción de neutrones también encontraron evidencia de la formación de agregados de defectos en la fase wüstita a alta temperatura : clusters (m:n) con $m/n \approx 3$ y 4. Estos valores son próximos al de 3.25 correspondiente a clusters Koch-Cohen. Tarte et al. (146), interpretando patrones de absorción de IR también llegaron a la conclusión que los clusters (4:1) debían contarse entre los agregados responsables de la no estequiometría del óxido. Finalmente, Catlow y Fender(157), a partir de un detallado estudio teórico de energías de red basado en un modelo de Born((359,360) citados por (157)) concluyeron que el cluster básico a partir del cual se formarían los restantes debía ser el (4:1). Además los cálculos de energía,(157), demostraron que los agregados mayores más estables son los formados sobre la base de los (4:1) compartiendo aristas (edge-sharing) (más que vértices - corner sharing) de lo cual resulta que los clusters (6 : 2) y (8 : 3) son los más favorecidos energéticamente.

A continuación se va a desarrollar un tratamiento de Ley de Acción de Masas con el objeto de calcular las concentraciones de cada uno de los tipos

de defectos presentes en función de la composición y temperatura de la muestra.

En el desarrollo se van a considerar los siguientes defectos :

- . Vacancias libres (-2) , V''_{Fe}
- . Agujeros o holes libres (+1), $h^{\bullet}$. Estos corresponden a la presencia de Fe^{3+} en la red.
- . Vacancias (-1). Están constituidas por una V''_{Fe} y un $h^{\bullet}$, ambos octaédricos (ver Fig. 70 a)
- . Vacancias neutras. Están constituidas por una V''_{Fe} y dos $h^{\bullet}$, los tres octaédricos (ver Fig. 70b)
- . Clusters (4:1). Están constituidos por cuatro V''_{Fe} octaédricas y un Fe^{3+} intersticial tetrahédrico (ver Fig. 70 c)
- . Clusters (6 : 2). Están constituidos por seis V''_{Fe} octaédricas y dos Fe^{3+} intersticiales tetrahédricos (ver Fig. 70 d)

En la Fig. 70 se muestran los cuatro complejos de defectos considerados en este tratamiento.

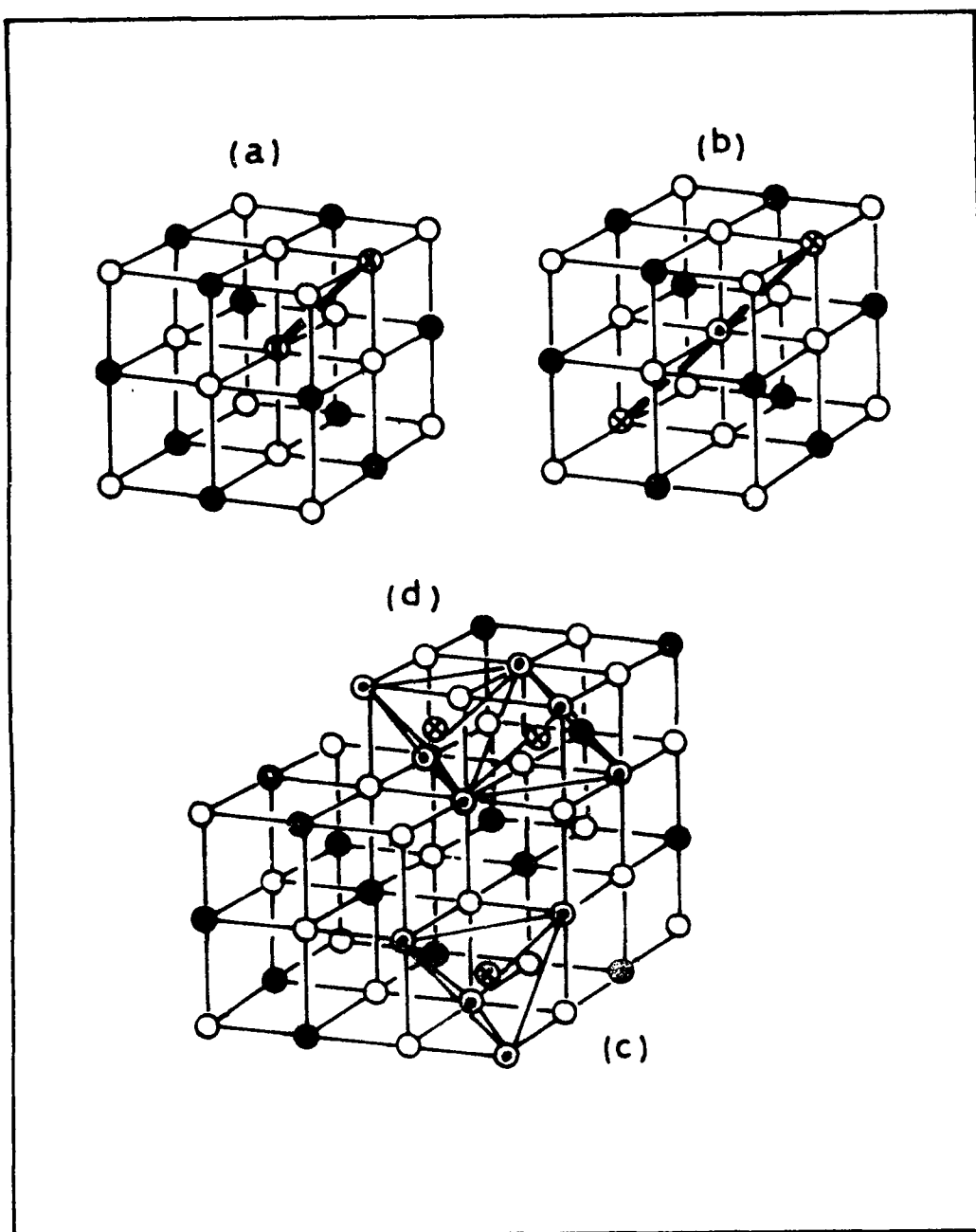


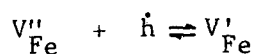
Fig. 70 . Complejos de Defectos Considerados en este Trabajo. (a) VACANCIA(-1); (b) VACANCIA NEUTRA ; (c) CLUSTER (4:1) ; (d) CLUSTER (6:2) . $\bigcirc$ O²⁻ ; $\bullet$ Fe²⁺ ; $\otimes$ Fe³⁺ ; $\odot$ V_{Fe}^{II}.

. Ley de Acción de Masas

Dado que la concentración de defectos presente es baja, se puede considerar una solución diluída de los mismos y aplicar un tratamiento de Acción de Masas.

Reacciones y constantes de equilibrio

a) Formación de vacancias (-1), V'_{Fe} , a partir de los defectos aislados.



$$\therefore K_1 = \frac{x_1}{x_2 \cdot x_h} \quad (75)$$

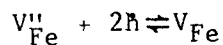
donde,

x_1 : concentración de vacancias (-1), V'_{Fe}

x_2 : concentración de vacancias (-2), V''_{Fe}

x_h : concentración de agujeros (+1), h

b) Formación de vacancias neutras, V_{Fe} , a partir de los defectos aislados.

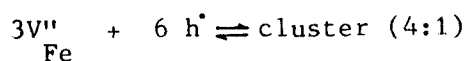


$$\therefore K_2 = \frac{x_o}{x_2 \cdot x_h^2} \quad (76)$$

donde,

x_o : concentración de vacancias neutras, V_{Fe}

c) Formación de clusters (4:1) a partir de los defectos aislados.



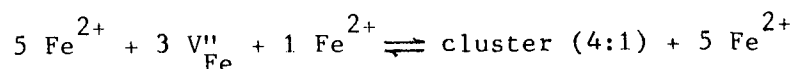
$$\therefore K_3 = \frac{x_4}{x_2^3 \cdot x_h^6} \quad (77)$$

donde,

x_4 : concentración de clusters (4:1)

En este caso el número neto de vacancias V''_{Fe} es 3 (y no 4) ya que en el cluster existe 1 intersticial (Fe^{3+} tetrahédrico).

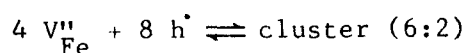
En la formación del cluster (4:1) hay 6 partículas involucradas. La reacción de formación anterior escrita en forma completa, toma la siguiente forma:



Este agregado es eléctricamente neutro debido a la presencia de iones Fe^{3+} en los sitios primeros vecinos octahédricos, siendo estos así esenciales para la estabilidad del cluster.

En relación a esto es importante destacar el comentario de Catlow y Fender (157) en el sentido que , en general, una estructura de mínima energía es aquella para la cual la carga total es cero.-

d) Formación de clusters (6:2) a partir de los defectos aislados.



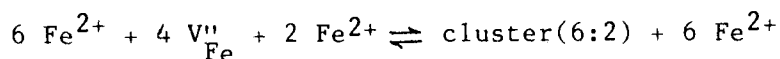
$$\therefore K_4 = \frac{x_6}{x_2^4 \cdot x_h^8} \quad (78)$$

donde,

x_6 : concentración de clusters (6:2)

El número neto de vacancias V''_{Fe} es 4 (y no 6) dado que en este caso hay 2 intersticiales formando parte del cluster (Fe^{3+} tetrahédricos).

En la formación del cluster (6:2) hay 8 partículas involucradas. La reacción de formación del agregado escrita en forma completa, toma la forma siguiente:



Este agregado, formado sobre la base del anterior (dos clusters (4:1) que comparten una arista), también es eléctricamente neutro debido a la presencia de iones Fe^{3+} en sitios primeros vecinos octahédricos.-

En las Ecs. (75-78), las concentraciones x_0 , x_1 , x_2 , x_h , x_4 , x_6 son incógnitas.

A fin de poder conocerlas es necesario agregar, a las ecuaciones anteriores, dos más a fin de completar un total de seis.

La primera ecuación que se debe plantear corresponde a un "balance de masa". Es decir el número total de vacancias V''_{Fe} involucradas en el tratamiento, es igual al apartamiento de la estequiometría (y en $Fe_{1-y}O$):

$$x_2 + x_1 + x_0 + 3x_4 + 4x_6 = y \quad (79)$$

(obsérvese que se computa el número neto de V''_{Fe} presente en cada tipo de defecto).

La segunda ecuación que se debe plantear corresponde a un "balance de carga". A tal fin es necesario tener en cuenta que los clusters (4:1) y 6:2 son eléctricamente neutros, tal como fue ya destacado. Quedan por lo tanto los siguientes defectos cargados : agujeros libres (+1), $h^\bullet$; vacancias(-2), V''_{Fe} y vacancias (-1), V'_{Fe} .-

Por lo tanto la ecuación de balance de carga toma la forma siguiente :

$$2x_2 + x_1 = x_h \quad (80)$$

Concentración de cada tipo de defecto.

A fin de calcular la concentración de cada uno de los tipos de defectos, considerados en este análisis, en función de la temperatura y estequiometria, es necesario resolver el siguiente sistema de 6 ecuaciones (Ecs.(75- 80)) con 6 incógnitas :

$$\left. \begin{aligned} \frac{x_1}{x_2 \cdot x_h} &= K_1 \\ \frac{x_o}{x_2 \cdot x_h^2} &= K_2 \\ \frac{x_4}{x_2^3 \cdot x_h^6} &= K_3 \\ \frac{x_6}{x_2^4 \cdot x_h^8} &= K_4 \\ x_2 + x_1 + x_o + 3x_4 + 4x_6 &= y \\ 2x_2 + x_1 &= x_h \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

Las constantes de equilibrio K_i están relacionadas con las energías libres de formación a través de la siguiente ecuación termodinámica general

$$\Delta G_f = -k \cdot T \cdot \ln K$$

$$o \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{k \cdot T}\right)$$

Para el defecto i -ésimo se tiene:

$$\Delta G_f^{(i)} = \Delta H_f^{(i)} - T \cdot \Delta S_v^{(i)} \quad (82)$$

donde los subíndices f y v denotan formación y vibración, respectivamente.

En este cálculo se va a asumir que todos los términos entrópicos no configuracionales son nulos ($\Delta S_v^{(i)} = 0$), como alternativa para poder seguir adelante con la resolución, dado que al momento de escribir este trabajo no existen en la literatura valores publicados de ΔS_v para complejos de defectos.

Por lo tanto, en esta primera etapa se va a suponer que :

$$\Delta G_f^{(i)} \approx \Delta H_f^{(i)}$$

con lo cual,

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta H_f^{(i)}}{k \cdot T}\right)$$

Se consideran para $\Delta H_f^{(i)}$ los siguientes valores de literatura (157, 159, 357) *

$$\text{Vacancia } (-1), V_{Fe}^1 : \Delta H_f^{(1)} = - 48.2 \text{ KJ}$$

$$\text{Vacancia } (0), V_{Fe} : \Delta H_f^{(2)} = - 86.8 \text{ KJ}$$

$$\text{Cluster } (4:1) : \Delta H_f^{(3)} = - 573.1 \text{ KJ}$$

$$\text{Cluster } (6:2) : \Delta H_f^{(4)} = - 935.9 \text{ KJ}$$

Considerando para k el valor $8.6171 \cdot 10^{-5} \text{ ev} \cdot K^{-1}$, las constantes

* Se utiliza la equivalencia $1 \text{ ev} = 96.4830 \text{ KJ}$

K_i toman los siguientes valores :

$$K_1 = \exp \left(\frac{5802.4}{T} \right)$$

$$K_2 = \exp \left(\frac{10444.3}{T} \right)$$

$$K_3 = \exp \left(\frac{68932.7}{T} \right)$$

$$K_4 = \exp \left(\frac{112566.9}{T} \right)$$

donde la temperatura T debe llevar unidades Kelvin .

En la Tabla XLIX se dan los valores de K^i entre 600°C y 1050°C .

Tabla XLIX . Valores de las Constantes de Equilibrio, K_i , Para la Formación de Complejos de Defectos, en Función
 de la Temperatura.

T/°C	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050
K_1	770.1	537.2	388.9	290.6	223.1	175.4	140.7	114.9	95.4	80.3
K_2	156950.9	82092.4	45895.5	27159.5	16877.5	10941.9	7360.8	5114.8	3657.3	2682.2
K_3	$1.9598 \cdot 10^{34}$	$2.7199 \cdot 10^{32}$	$5.8590 \cdot 10^{30}$	$1.8366 \cdot 10^{29}$	$7.9500 \cdot 10^{27}$	$4.5513 \cdot 10^{26}$	$3.3252 \cdot 10^{25}$	$3.0089 \cdot 10^{24}$	$3.2882 \cdot 10^{23}$	$4.2480 \cdot 10^{22}$
K_4	$9.9785 \cdot 10^{55}$	$9.2370 \cdot 10^{52}$	$1.7529 \cdot 10^{50}$	$6.1384 \cdot 10^{47}$	$3.6410 \cdot 10^{45}$	$3.4093 \cdot 10^{43}$	$4.7539 \cdot 10^{41}$	$9.4009 \cdot 10^{39}$	$2.5301 \cdot 10^{38}$	$8.9488 \cdot 10^{36}$

Con los valores de las constantes K_i arriba tabulados se resuelve el sistema de ecuaciones, indicado como (81), utilizando el método iterativo de Newton - Raphson. Las variables $\underline{y}$ y $\underline{T}$ son parámetros que se van variando de acuerdo al dominio de existencia de la fase wüstita, cuyos límites han sido tabulados en el punto III.B

El programa de cálculo se utilizó en la computadora de la siguiente manera : se fijó T y se varió y en intervalos de 0.005 unidades (excepto en el caso de 600°C en donde el intervalo fue de 0.002 unidades a fin de tener mayor cantidad de puntos). Los cálculos se hicieron entre 600°C y 1050°C, con intervalos de 50°C. (20 interacciones).-

Los valores de las concentraciones x_i de cada uno de los defectos considerados, en función de y , para cada temperatura, fueron bien ajustados por ecuaciones lineales (clusters(6:2)) y polinomios de cuarto orden (resto de los defectos).

En la Fig. 71 se muestra un ejemplo de los dos comportamientos diferentes a 1050°C (clusters (6:2) y h^*).

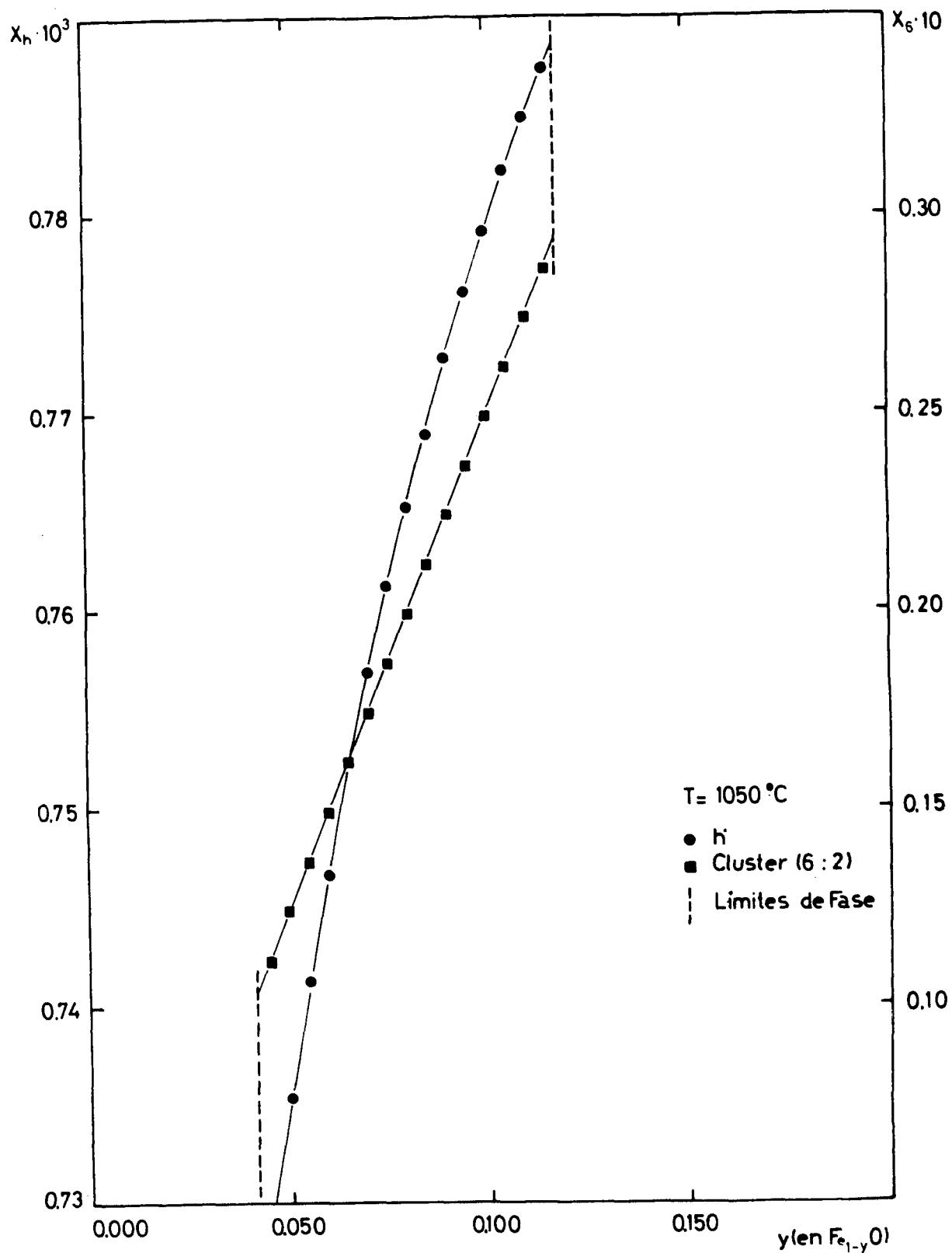


Fig. 71 . Dependencia de x_6 (clusters(6:2)) y x_h (h') con la Composición, a 1050°C . Ejemplo.-

En la Tabla L se dan los coeficientes de los polinomios del tipo :

$$x_i = d_0 + d_1 \cdot y + d_2 \cdot y^2 + d_3 \cdot y^3 + d_4 \cdot y^4$$

para cada uno de los defectos considerados, en el intervalo 600°C - 1050°C.

TABLA L. Coeficientes de los Polinomios de Ajuste de las Concentraciones, x_i , de Cada Uno de los Defectos Considerados, en Función de la Estequiometría.

Defecto	d_i	$x_i = d_0 + d_1 \cdot y + d_2 \cdot y^2 + d_3 \cdot y^3 + d_4 \cdot y^4$ *									
		600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
Holes Libres (+), h^+	d_0	$1.6022 \cdot 10^{-5}$	$2.8996 \cdot 10^{-5}$	$4.8866 \cdot 10^{-5}$	$7.8524 \cdot 10^{-5}$	$1.2070 \cdot 10^{-4}$	$1.7780 \cdot 10^{-4}$	$3.1223 \cdot 10^{-4}$	$1.8756 \cdot 10^{-4}$	$2.3209 \cdot 10^{-4}$	$6.3380 \cdot 10^{-4}$
	d_1	$9.0682 \cdot 10^{-5}$	$1.4946 \cdot 10^{-4}$	$2.6152 \cdot 10^{-4}$	$4.1406 \cdot 10^{-4}$	$6.2707 \cdot 10^{-4}$	$9.5478 \cdot 10^{-4}$	$-2.9433 \cdot 10^{-3}$	$1.2323 \cdot 10^{-2}$	$1.7347 \cdot 10^{-2}$	$3.0724 \cdot 10^{-3}$
	d_2	$-1.1219 \cdot 10^{-3}$	$-1.6387 \cdot 10^{-3}$	$-2.8958 \cdot 10^{-3}$	$-4.4309 \cdot 10^{-3}$	$-6.5055 \cdot 10^{-3}$	$-1.0036 \cdot 10^{-2}$	$9.0080 \cdot 10^{-2}$	$-2.5565 \cdot 10^{-1}$	$-3.5290 \cdot 10^{-1}$	$-2.7089 \cdot 10^{-2}$
	d_3	$8.2870 \cdot 10^{-3}$	$1.0738 \cdot 10^{-2}$	$1.9136 \cdot 10^{-2}$	$2.8291 \cdot 10^{-2}$	$4.0246 \cdot 10^{-2}$	$6.2573 \cdot 10^{-2}$	$-9.4588 \cdot 10^{-1}$	2.3699	3.2903	$1.4082 \cdot 10^{-1}$
	d_4	$-2.5855 \cdot 10^{-2}$	$-2.9667 \cdot 10^{-2}$	$-5.3123 \cdot 10^{-2}$	$-7.5768 \cdot 10^{-2}$	$-1.0427 \cdot 10^{-1}$	$-1.6244 \cdot 10^{-1}$	3.4053	-7.9622	$-1.1435 \cdot 10^{-1}$	$-3.1777 \cdot 10^{-1}$
$\pi_{Fe}^{(-2)}, \pi_{Fe}^{(-)}$	d_0	$7.9763 \cdot 10^{-6}$	$1.4371 \cdot 10^{-5}$	$2.4192 \cdot 10^{-5}$	$3.8798 \cdot 10^{-5}$	$5.9525 \cdot 10^{-5}$	$8.7497 \cdot 10^{-5}$	$1.4575 \cdot 10^{-4}$	$1.1413 \cdot 10^{-4}$	$0.1453 \cdot 10^{-3}$	$3.0913 \cdot 10^{-4}$
	d_1	$4.4809 \cdot 10^{-5}$	$0.0754 \cdot 10^{-3}$	$0.1295 \cdot 10^{-3}$	$2.0342 \cdot 10^{-4}$	$3.0552 \cdot 10^{-4}$	$4.6256 \cdot 10^{-4}$	$-8.9112 \cdot 10^{-4}$	$4.6083 \cdot 10^{-3}$	$0.6521 \cdot 10^{-2}$	$1.4588 \cdot 10^{-3}$
	d_2	$-5.3861 \cdot 10^{-4}$	$-0.8302 \cdot 10^{-3}$	$-0.1426 \cdot 10^{-2}$	$-2.1690 \cdot 10^{-3}$	$-3.1575 \cdot 10^{-3}$	$-4.8532 \cdot 10^{-3}$	$3.0571 \cdot 10^{-2}$	$-9.3121 \cdot 10^{-2}$	-0.1296	$-1.3043 \cdot 10^{-2}$
	d_3	$3.8857 \cdot 10^{-3}$	$0.5491 \cdot 10^{-2}$	$0.9409 \cdot 10^{-2}$	$1.3834 \cdot 10^{-2}$	$1.9497 \cdot 10^{-2}$	$3.0242 \cdot 10^{-2}$	$-3.2811 \cdot 10^{-1}$	$8.5526 \cdot 10^{-1}$	1.1983	$6.8789 \cdot 10^{-2}$
	d_4	$-1.1855 \cdot 10^{-2}$	$-0.1533 \cdot 10^{-1}$	$-0.2609 \cdot 10^{-1}$	$-3.7025 \cdot 10^{-2}$	$-5.0435 \cdot 10^{-2}$	$-7.8468 \cdot 10^{-2}$	1.1915	-2.8604	-4.1452	$-1.5546 \cdot 10^{-1}$
$V_{Fe}^{(-1)}, V_{Fe}^{(-)}$	d_0	$9.7968 \cdot 10^{-8}$	$2.2103 \cdot 10^{-7}$	$0.45318 \cdot 10^{-7}$	$8.7242 \cdot 10^{-7}$	$1.5795 \cdot 10^{-6}$	$2.6892 \cdot 10^{-6}$	$4.8296 \cdot 10^{-6}$	$5.5438 \cdot 10^{-6}$	$8.2792 \cdot 10^{-6}$	$1.5099 \cdot 10^{-5}$
	d_1	$1.2308 \cdot 10^{-6}$	$2.6270 \cdot 10^{-6}$	$5.4916 \cdot 10^{-6}$	$1.0290 \cdot 10^{-5}$	$1.8180 \cdot 10^{-5}$	$3.1750 \cdot 10^{-5}$	$1.9846 \cdot 10^{-5}$	$1.6672 \cdot 10^{-4}$	$0.2538 \cdot 10^{-3}$	$1.9111 \cdot 10^{-4}$
	d_2	$-1.3458 \cdot 10^{-5}$	$-2.6972 \cdot 10^{-5}$	$-0.0570 \cdot 10^{-3}$	$-1.0338 \cdot 10^{-4}$	$-1.7737 \cdot 10^{-4}$	$-3.1461 \cdot 10^{-4}$	$2.5969 \cdot 10^{-4}$	$-2.7343 \cdot 10^{-3}$	$-0.4106 \cdot 10^{-2}$	$-1.9602 \cdot 10^{-3}$
	d_3	$9.2458 \cdot 10^{-5}$	$0.1737 \cdot 10^{-3}$	$0.3692 \cdot 10^{-3}$	$6.4778 \cdot 10^{-4}$	$1.0772 \cdot 10^{-3}$	$1.9280 \cdot 10^{-3}$	$-4.5106 \cdot 10^{-3}$	$2.3287 \cdot 10^{-2}$	$0.3521 \cdot 10^{-1}$	$1.2169 \cdot 10^{-2}$
	d_4	$-2.7137 \cdot 10^{-4}$	$-0.4767 \cdot 10^{-3}$	$-0.1015 \cdot 10^{-3}$	$-1.7194 \cdot 10^{-3}$	$-2.7657 \cdot 10^{-3}$	$-4.9643 \cdot 10^{-3}$	$1.8798 \cdot 10^{-2}$	$-7.5036 \cdot 10^{-2}$	-0.1174	$-3.1212 \cdot 10^{-2}$

* El rango de validez de esta ecuación está determinada por los límites de fase a cada temperatura.-

TABLA L . (Cont.)

Defecto	d_i	$x_i = d_0 + d_1 \cdot y + d_2 \cdot y^2 + d_3 \cdot y^3 + d_4 \cdot y^4$ *									
		600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
V_{Fe} Vacancias (0)	d_0	$3.1245 \cdot 10^{-10}$	$9.5355 \cdot 10^{-10}$	$2.5400 \cdot 10^{-9}$	$6.2225 \cdot 10^{-9}$	$1.4019 \cdot 10^{-8}$	$2.9008 \cdot 10^{-8}$	$5.6094 \cdot 10^{-8}$	$1.0634 \cdot 10^{-7}$	$1.8743 \cdot 10^{-7}$	$3.1826 \cdot 10^{-7}$
	d_1	$6.7175 \cdot 10^{-9}$	$1.9085 \cdot 10^{-8}$	$5.1873 \cdot 10^{-8}$	$1.2338 \cdot 10^{-7}$	$2.7076 \cdot 10^{-7}$	$5.7423 \cdot 10^{-7}$	$1.1656 \cdot 10^{-6}$	$2.0065 \cdot 10^{-6}$	$3.5489 \cdot 10^{-6}$	$5.9030 \cdot 10^{-6}$
	d_2	$-6.9454 \cdot 10^{-8}$	$-1.8321 \cdot 10^{-7}$	$-5.0559 \cdot 10^{-7}$	$-1.1644 \cdot 10^{-6}$	$-2.4818 \cdot 10^{-6}$	$-5.3499 \cdot 10^{-6}$	$-1.1432 \cdot 10^{-5}$	$-1.7669 \cdot 10^{-5}$	$-3.1279 \cdot 10^{-5}$	$-5.068 \cdot 10^{-5}$
	d_3	$4.7280 \cdot 10^{-7}$	$1.1552 \cdot 10^{-6}$	$3.2222 \cdot 10^{-6}$	$7.1711 \cdot 10^{-6}$	$1.4811 \cdot 10^{-5}$	$3.2231 \cdot 10^{-5}$	$7.2768 \cdot 10^{-5}$	$1.0006 \cdot 10^{-4}$	$0.1772 \cdot 10^{-3}$	$2.7893 \cdot 10^{-4}$
	d_4	$-1.3877 \cdot 10^{-6}$	$-3.1333 \cdot 10^{-6}$	$-8.7955 \cdot 10^{-6}$	$-1.8881 \cdot 10^{-5}$	$-3.7716 \cdot 10^{-5}$	$-8.2335 \cdot 10^{-5}$	$-1.9766 \cdot 10^{-4}$	$-2.3922 \cdot 10^{-4}$	$-0.4237 \cdot 10^{-3}$	$-6.4678 \cdot 10^{-4}$
Clusters (4:1) (0)	d_0	$8.1766 \cdot 10^{-11}$	$2.2425 \cdot 10^{-10}$	$5.2669 \cdot 10^{-10}$	$1.1665 \cdot 10^{-9}$	$2.4073 \cdot 10^{-9}$	$4.4652 \cdot 10^{-9}$	$8.1150 \cdot 10^{-9}$	$1.4188 \cdot 10^{-8}$	$2.3102 \cdot 10^{-8}$	$3.7032 \cdot 10^{-8}$
	d_1	$1.5900 \cdot 10^{-8}$	$4.0905 \cdot 10^{-8}$	$9.7080 \cdot 10^{-8}$	$2.0999 \cdot 10^{-7}$	$4.2205 \cdot 10^{-7}$	$8.0729 \cdot 10^{-7}$	$1.4459 \cdot 10^{-6}$	$2.4573 \cdot 10^{-6}$	$4.0409 \cdot 10^{-6}$	$6.3459 \cdot 10^{-6}$
	d_2	$-7.7027 \cdot 10^{-8}$	$-1.8520 \cdot 10^{-7}$	$-4.4118 \cdot 10^{-7}$	$-9.2735 \cdot 10^{-7}$	$-1.8051 \cdot 10^{-6}$	$-3.5144 \cdot 10^{-6}$	$-6.1540 \cdot 10^{-6}$	$-1.0018 \cdot 10^{-5}$	$-1.6446 \cdot 10^{-5}$	$-2.4873 \cdot 10^{-5}$
	d_3	$4.5955 \cdot 10^{-7}$	$1.0304 \cdot 10^{-6}$	$2.4523 \cdot 10^{-6}$	$4.9979 \cdot 10^{-6}$	$9.4036 \cdot 10^{-6}$	$1.8503 \cdot 10^{-5}$	$3.1617 \cdot 10^{-5}$	$4.9056 \cdot 10^{-5}$	$0.0803 \cdot 10^{-3}$	$0.1168 \cdot 10^{-3}$
	d_4	$-1.2785 \cdot 10^{-6}$	$-2.6667 \cdot 10^{-6}$	$-6.3137 \cdot 10^{-6}$	$-1.2450 \cdot 10^{-5}$	$-2.2604 \cdot 10^{-5}$	$-4.4663 \cdot 10^{-5}$	$-7.4333 \cdot 10^{-5}$	$-1.0957 \cdot 10^{-4}$	$-0.1784 \cdot 10^{-3}$	$-0.2499 \cdot 10^{-3}$
Clusters (6:2) (0)	d_0	$-2.2084 \cdot 10^{-6}$	$-3.9852 \cdot 10^{-6}$	$-6.7532 \cdot 10^{-6}$	$-1.0884 \cdot 10^{-5}$	$-1.6788 \cdot 10^{-5}$	$-2.4819 \cdot 10^{-5}$	$-3.5196 \cdot 10^{-5}$	$-4.9357 \cdot 10^{-5}$	$-0.6841 \cdot 10^{-4}$	$-0.8957 \cdot 10^{-4}$
	d_1	$2.5000 \cdot 10^{-1}$	$2.4999 \cdot 10^{-1}$	$2.4999 \cdot 10^{-1}$	$2.4999 \cdot 10^{-1}$	0.24998	$-2.4997 \cdot 10^{-1}$	$2.4995 \cdot 10^{-1}$	0.24993	0.24993	0.24989
	d_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	d_3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	d_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

* El rango de validez de esta ecuación está determinado por los límites de fase a cada temperatura.-

A partir de los valores tabulados (Tabla L) pueden calcularse las concentraciones en que estarán presentes cada uno de los tipos de defectos considerados en este modelo, para la temperatura y composición de interés.

Hay una importante conclusión que se saca a partir de las concentraciones x_i obtenidas.

Haciendo este tipo de cálculo con los valores de $\Delta H_f^{(i)}$ dados en la literatura (157,159,357), puede mostrarse que sólo tres de las seis clases diferentes de defectos son mayoritarios, pudiendo despreciarse al resto en una primera aproximación. Por ejemplo, a $T = 1050^\circ\text{C}$ se obtienen los porcentajes indicados en la Tabla LI (se consideran tres composiciones significativas del diagrama de equilibrio a 1050°C).

Tabla LI . Concentraciones Porcentuales de Cada Tipo de Defecto a 1050°C .

Defecto	y=0.045 O/Fe=1.047	y=0.085 O/Fe=1.093	y=0.115 O/Fe=1.130
(xh)	5.9 %	3.4 %	2.6 %
(x ₂)	2.9 %	1.7 %	1.3 %
x ₁	$1.7 \cdot 10^{-1} \%$	$1.0 \cdot 10^{-1} \%$	$8.1 \cdot 10^{-2} \%$
x ₀	$4.1 \cdot 10^{-3} \%$	$2.7 \cdot 10^{-3} \%$	$2.1 \cdot 10^{-3} \%$
x ₄	$2.3 \cdot 10^{-3} \%$	$2.0 \cdot 10^{-3} \%$	$1.9 \cdot 10^{-3} \%$
(x ₆)	91.0 %	94.8 %	96.0 %

Con un círculo se indican los tres tipos de defectos mayoritarios, es decir, agujeros libres (+1), vacancias libres (-2) y clusters(6:2).

En la Fig.72 se grafican, para $T = 1050^\circ\text{C}$, las concentraciones porcentua-

les de vacancias V''_{Fe} presentes en clusters(6:2) y vacancias V''_{Fe} libres en función de la composición. Los límites de fase , a 1050°C, están indicados en líneas de puntos.

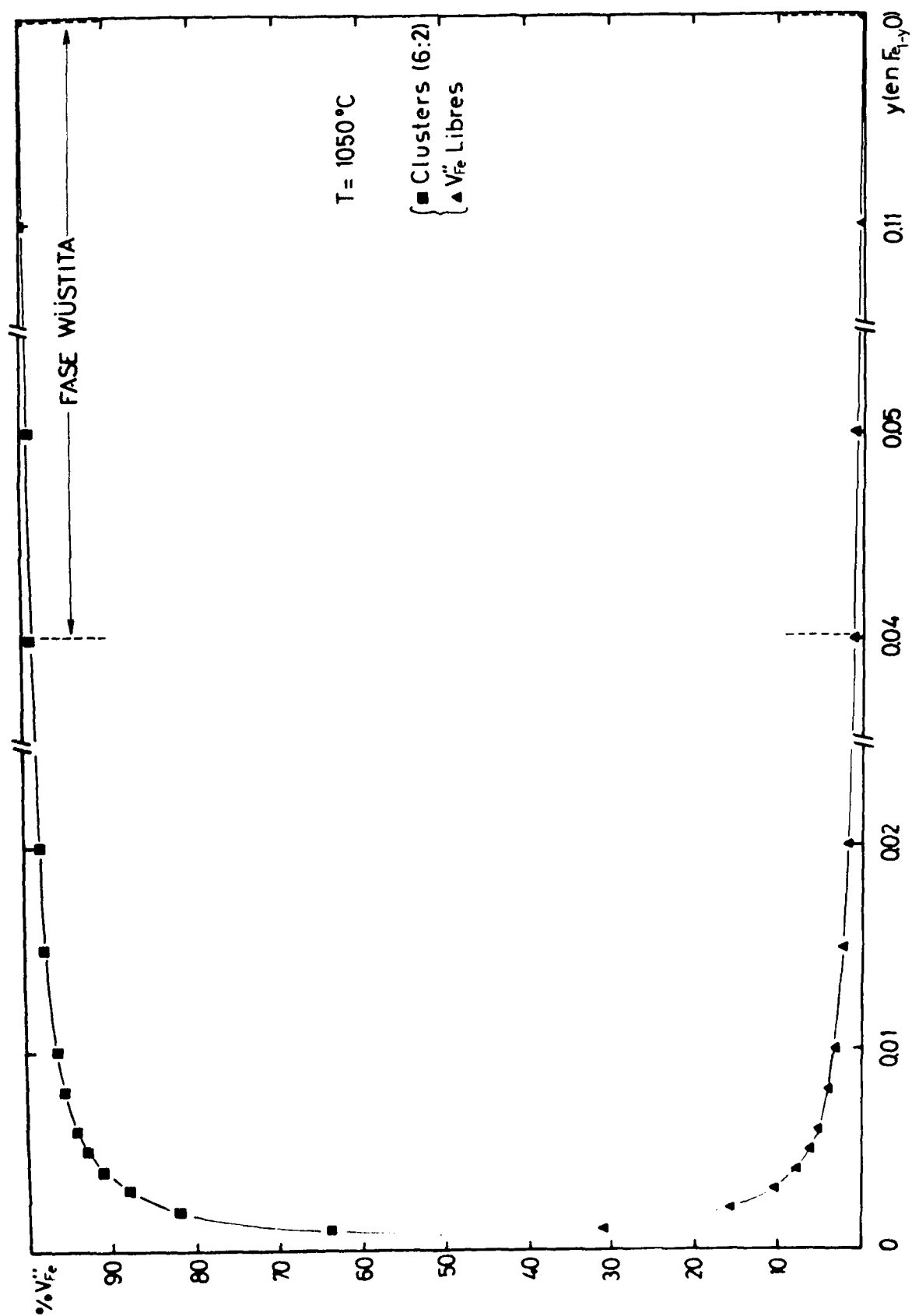


Fig. 72. Concentraciones Porcentuales de V_{Fe}'' en Clusters(6:2), y V_{Fe}'' Libres en Función de la Composición, a $1050^\circ C$.

Es obvio de la tabla L que el comportamiento de las concentraciones x_i con y en todo el rango de temperaturas, es semejante a aquel observado a 1050°C. Así la Fig. 72 pone de manifiesto la abundancia de clusters(6:2) frente a los otros tipos de defectos considerados en todo el dominio de la existencia de la fase wüstita.

En proximidades del hipotético compuesto estequiométrico FeO ($y \sim 0.005$), la afirmación anterior ya no es válida como así tampoco la aproximación de sólo tres tipos de defectos mayoritarios como responsables de la no estequiometría del óxido. Tal como indica la Fig.72, en esa región hay otros defectos que comienzan a ser significativos.-

Análisis en el campo monofásico Fe_{1-y}O .

Analizando el comportamiento de la entalpía integral molar relativa de formación, ΔH_f , en el campo monofásico Fe_{1-y}O , se observa que a una dada temperatura su valor disminuye al aumentar el apartamiento de la estequiometría (Ver Tabla XXXVIII).

Este comportamiento puede ser explicado, en términos de defectos, de acuerdo al siguiente análisis.

Los resultados recién obtenidos demuestran que de los seis tipos de defectos considerados sólo tres de ellos contribuyen significativamente a la no estequiometría del óxido, de los cuales los clusters (6:2) son mayoritarios en más de un 90% sobre el resto(Ver Tabla LI y Fig.72).

Aparte de ello debe recordarse que de acuerdo a los valores publicados por Catlow et.al.(157,159,357) la entalpía de formación de los clusters (6:2) a partir de los defectos aislados es negativa ($\Delta H_f^{(4)} = -935.9 \text{ KJ}$).

Luego es razonable pensar que la disminución de la entalpía de formación puesta de manifiesto por los resultados experimentales, es debida fundamentalmente al clustering de vacancias V_{Fe}'' en agregados del tipo (6:2).

Dado que, aunque en mucho menor proporción, también están presentes los defectos libres V''_{Fe} y $h^{\cdot}$, ellos deben ser tenidos en cuenta y por lo tanto se plantea, a una dada temperatura, la siguiente ecuación:

$$\Delta \left[\sum_i x_i \cdot \Delta H_f^{(i)} \right] = \Delta H_f \quad (83)$$

El miembro izquierdo de esta ecuación computa la diferencia entre la entalpía asociada a la formación de defectos presentes en un óxido de composición dada por la fórmula $Fe_{1-y}O$, y aquella correspondiente al óxido cuya composición corresponda al borde $Fe/Fe_{1-x}O$ del campo monofásico, a la temperatura fijada. Es decir

$$\Delta \left[\sum_i x_i \cdot \Delta H_f^{(i)} \right] = \left[\sum_i x_i \cdot \Delta H_f^{(i)} \right]_{Fe_{1-y}O} - \left[\sum_i x_i \cdot \Delta H_f^{(i)} \right]_{Fe/Fe_{1-x}O} \quad (84)$$

El miembro derecho de la Ec.(83) es la entalpía integral molar relativa de formación del óxido $Fe_{1-y}O$ referida al borde $Fe/Fe_{1-x}O$ del campo monofásico.

Esta cantidad ΔH_f ha sido tabulada, para cada temperatura, en función de la estequiometría (Ver Tabla XXXVIII). Estos valores experimentales son bien ajustados por una relación lineal en y (y en $Fe_{1-y}O$) del tipo siguiente:

$$\Delta H_f = a + b y \quad (T = \text{cte.}) \quad (85)$$

En la Tabla LII se dan los coeficientes a y b de ajuste, por cuadrados mínimos, de los puntos experimentales.-

La Ec.(83) establece un nexo entre los cálculos teóricos y la información experimental.

Verificación de la Ec.(83) a 1050°C

Dado el carácter mayoritario de los clusters(6:2) en la estructura de defectos de la fase wüstita, la Ec.(83) puede ser verificada, en primera aproximación, sólo teniendo en cuenta a ese tipo de defectos, es decir:

$$\Delta(x_6 \cdot \Delta H_f^{(4)}) \approx \Delta H_f$$

Por lo tanto, usando las concentraciones dadas en la Tabla L, se tiene:*

$$\Delta(x_6 \cdot \Delta H_f^{(4)}) = (-0.8957 \cdot 10^{-4} + 0.24989 \cdot y) \cdot (-935.86) - (-9.364) \quad /KJ \cdot (molFe)^{-1}$$

$$\Delta(x_6 \cdot \Delta H_f^{(4)}) = 9.448 - 233.86 \cdot y \quad /KJ \cdot (molFe)^{-1} \quad (86)$$

Por otra parte ΔH_f , a 1050°C, está dada por la siguiente expresión(Ver Tabla LII) :

$$\Delta H_f = 13,971 - 329.876 y \quad /KJ \cdot (molFe)^{-1} \quad (87)$$

En la Tabla LIII se comparan valores de entalpías de formación de wüstita medidos experimentalmente(Ec.(87)) con aquellos calculados a partir del modelo (Ec.(86)), a 1050°C.

* El borde Fe/Fe_{1-x}O está dado, a 1050°C, por y=0.0404(Ver punto III.B)

TABLA LIII . Comparación de Entalpías de Formación de Wüstita Medidas Experimentalmente y Calculadas a Partir del Modelo de Defectos Propuesto, a $T = 1050^{\circ}\text{C}$.

y (en Fe_{1-y}O)	ΔH_f /KJ•(molFe) ⁻¹	
	Exp.	Calc.
0.05	-2.52	-2.25
0.06	-5.82	-4.58
0.07	-9.12	-6.92
0.08	-12.42	-9.26
0.09	-15.72	-11.60
0.10	-19.02	-13.94
0.11	-22.32	-16.28
0.12	-25.61	-18.62

En la Fig.73 se grafican los valores de la Tabla LIII.

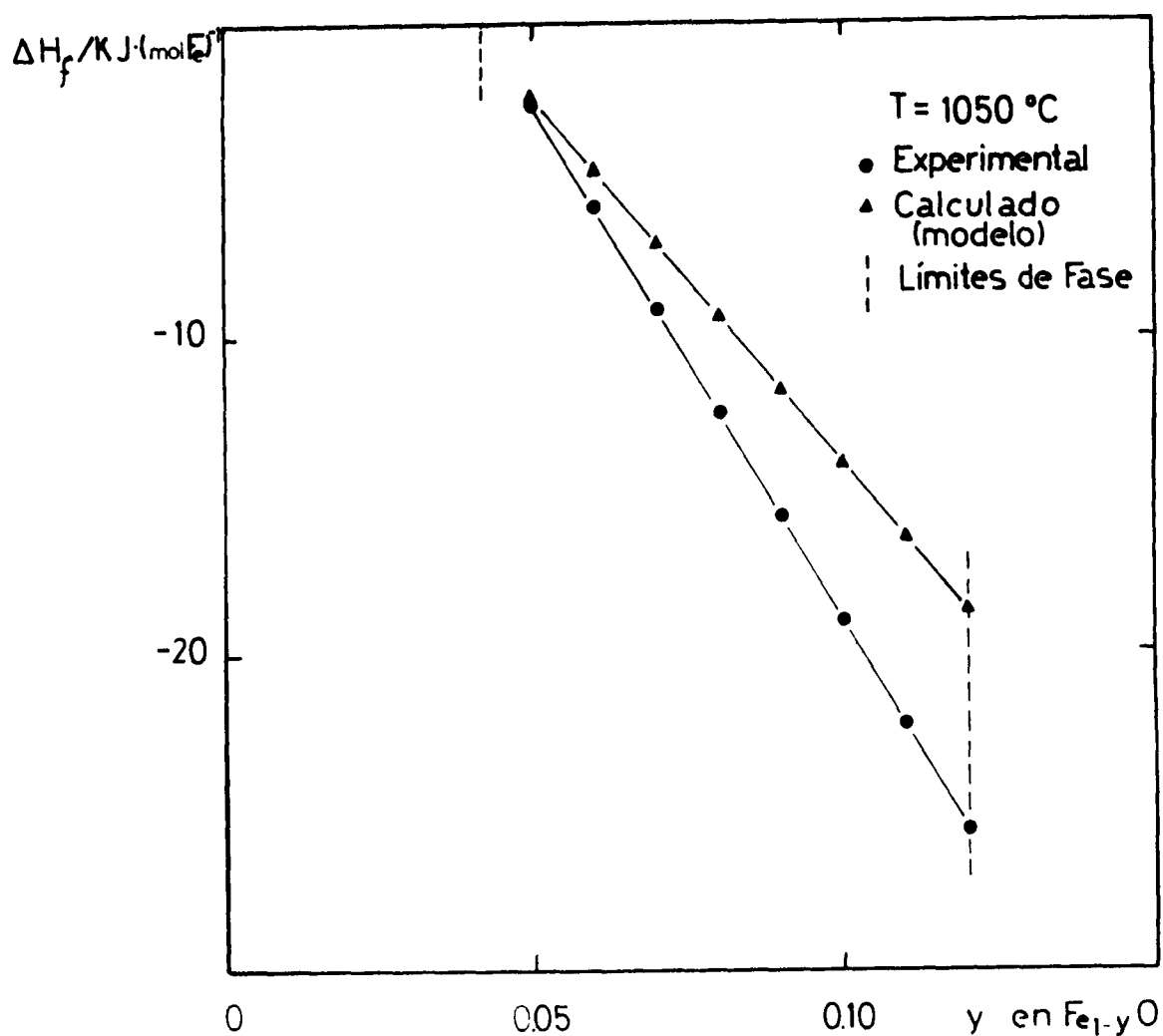


Fig. 73. Comparación de Entalpías de Formación de Wüstita Determinadas Experimentalmente y Calculadas a Partir del Modelo de Defectos Propuesto, a $T=1050^\circ\text{C}$.

La Tabla LIII y Fig.73 ponen de manifiesto un acuerdo semicuantitativo logrado entre los valores experimentales y calculados de la entalpía de formación de wüstita en el campo monofásico Fe_{1-y}O .

A partir de este acuerdo se sacan las siguientes conclusiones:

. El esquema de defectos propuesto es aceptable y, teniendo en cuenta la evidencia experimental de la existencia de agregados mayores de defectos (clusters(4:1) y (6:2)), parece más adecuado que los modelos presentados por Libowitz (55) y Kofstad y Hed (141).

. En el campo monofásico Fe_{1-y}O los tipos de defectos mayoritarios son tres : V''_{Fe} , h^+ y clusters(6:2), de los cuales el último está presente en un porcentaje que supera el 90% , y por esta razón domina a la cantidad ΔH_f .

. Se ha visto que el modelo propuesto permite ajustar, semicuantitativamente, los valores experimentales de entalpías. Esto da confianza en las conclusiones alcanzadas si se tiene en cuenta que ajustar entalpías es en general más exigente que ajustar energías libres.

Ello se debe a que las medidas de ΔG están relacionadas con estados de mínima energía, o sea estados de equilibrio del sistema; pequeños apartamientos de esta situación afectan sólo cuadráticamente a las cantidades ΔG ; por el contrario, la dependencia es lineal con estos parámetros en el caso de ΔH .

Los apartamientos observados en la Fig.73 pueden deberse a los siguientes factores:

a) En el tratamiento anterior no se han tenido en cuenta clusters (8:3) para los cuales se ha demostrado(157), a partir de consideraciones energéticas, que su existencia es posible. Estos clusters(8:3) tienen una entalpía de formación, a partir de los defectos aislados, muy baja ($\Delta H_f^{(5)} \sim -1216\text{KJ}$).

Por lo tanto el clustering de vacancias V''_{Fe} en agregados del tipo(8:3), favorecido en la región de gran número de defectos(y grande), podría explicar el apartamiento de los valores ΔH_f calculados, respecto de los experimentales. En un modelo más elaborado dichos clusters(8:3) deberían ser tenidos en cuenta.

b) Si bien es cierto que los resultados obtenidos demuestran que las ental

pías de formación de clusters, $\Delta H_f^{(i)}$, calculadas por Catlow et. al. son correctas, pueden no ser totalmente exactas, y esa diferencia dar origen a un error en el valor de las concentraciones xi, pero más importante aún influir directamente en la Ec.(83).

Análisis en el campo bifásico Fe + Fe_{1-x}O

En este rango de composiciones no es aplicable el esquema de defectos antes propuesto dado que él está basado en observaciones experimentales realizadas en la fase wüstita estable. No obstante es interesante analizar el paso desde el hipotético compuesto estequiométrico FeO hasta el borde Fe/Fe_{1-x}O.

En este análisis lo primero que interesa es calcular el término $\Delta H_{d(FeO)}$ que corresponde a la entalpía de descomposición del FeO en Fe+wüstita.

Este término puede calcularse por medio de la siguiente expresión:

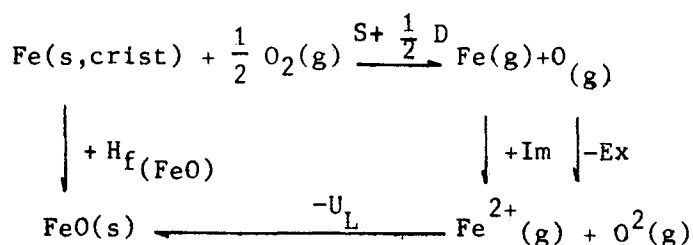
$$\Delta H_{d(FeO)} = \Delta H_{f(O/Fe=1)} - H_{f(FeO)} \quad (88)$$

donde,

$\Delta H_{f(O/Fe=1)}$ es la entalpía de formación del sistema Fe+wüstita, caracterizado por la composición global O/Fe=1, a partir de los elementos Fe y O₂. Su valor es de -262.56 KJ.(mol Fe)⁻¹, de acuerdo a la Tabla XXXVII.

$H_{f(FeO)}$ es la entalpía molar de formación de FeO.

Este último término no puede ser medido experimentalmente por no existir el compuesto como tal a la presión normal, pero sí puede calcularse a partir del ciclo de Born-Haber que se esquematiza a continuación:



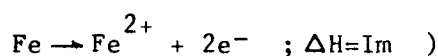
donde,

S : energía de sublimación de Fe(s)

D : energía de disociación de O₂(g)

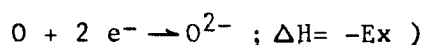
Im: suma de los dos primeros potenciales de ionización de Fe
(energía necesaria para quitar dos electrones de un átomo de

Fe:



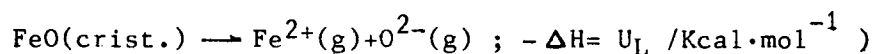
-Ex: suma de las dos primeras afinidades electrónicas de O

(energía necesaria para formar un anión O²⁻ a partir de un
átomo de O :



U_L: energía de red considerando al FeO como cristal iónico ideal.

(energía necesaria para convertir 1 mol del cristal en los
iones que lo constituyen, separados estos una distancia infi
nita y hecho todo el proceso a T = OK :



En el diagrama anterior el signo + significa calor absorbido y el signo
- calor entregado. Los términos expansivos (del tipo nRT) fueron desprecia-
dos ya que ellos están dentro del error experimental con que se conocen las
cantidades involucradas en el cálculo.

Por lo tanto, aplicando la Ley de Hess al sistema anterior, puede expre-
sarse :

$$H_f(\text{FeO}) = S + \frac{1}{2} D + \text{Im} - \text{Ex} - U_L \quad (89)$$

Para el caso del FeO, las cantidades anteriores tienen los siguientes

valores:

$$S = 88.3 \text{ Kcal} \cdot (\text{g atom})^{-1}$$

$$D = 119 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$I_m = 555.3 \text{ Kcal} \cdot (\text{g atom})^{-1}$$

$$- Ex = 172 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La cantidad U_L se calcula suponiendo al FeO como un cristal iónico ideal a partir de la siguiente fórmula (358) :

$$U_L = \frac{N_o \cdot A \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{r_o} \cdot \left(1 - \frac{\rho}{r_o}\right) \quad (90)$$

donde,

$$N_o = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ (número de Avogadro)}$$

$$A = 1.74756 \text{ (constante de Madelung)}$$

$$Z_1 \cdot Z_2 = 2 \text{ (carga de iones)}$$

$$e = 4.803 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.u (carga electrónica)}$$

$$r_o \approx 2.211 \text{ Å (distancia internuclear)}$$

$$\rho = 0.345 \text{ (constante)}$$

Reemplazando estos valores en la Ec.(90), se obtiene:

$$U_L = 886.93 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Por lo tanto la Ec.(89) conduce al siguiente valor de $H_{f(\text{FeO})}$:

$$H_{f(\text{FeO})} = 88.3 + \frac{1}{2} (119) + 555.3 + 172 - 886.93 = -11.8 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-49.5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Reemplazando $\Delta H_{f(\text{O/Fe}=1)}$ y $H_{f(\text{FeO})}$ por sus respectivos valores, en la Ec.(88), se tiene:

$$\Delta H_{d(\text{FeO})} = -213.06$$

$$/\text{KJ} \cdot (\text{mol Fe})^{-1}$$

El segundo paso de este análisis en el campo bifásico es el cálculo de la entalpía de formación de wüstita de composición correspondiente al borde Fe/Fe_{1-x}O, a la temperatura de interés.

Este término es notado como $\Delta H_{f(Fe_{1-y}O)_c}^{(O/Fe=1)}$ y ha sido calculado en la Tabla XXXVII, en función de la temperatura.

Habiendo sido calculados los términos parciales, puede ahora obtenerse la entalpía de formación de wüstita de composición correspondiente al límite Fe/Fe_{1-x}O, para cualquier temperatura entre 600°C y 1050°C.

Realizando los cálculos para T=1050°C, se tiene:

$$\begin{array}{ccc} \text{(FeO)} & \text{(O/Fe=1)} & \\ \Delta H_{f(Fe_{1-y}O)_c} & = \Delta H_{d(FeO)} + \Delta H_{f(Fe_{1-y}O)_c} & (91) \end{array}$$

Reemplazando por los respectivos valores, se tiene:

$$\begin{array}{ccc} \text{(FeO)} & & \\ \Delta H_{f(Fe_{1-y}O)_c} & = -213.06 + (-11.05) & \\ & = -224.11 & / \text{ KJ} \cdot (\text{mol Fe})^{-1} \end{array}$$

Este mismo tipo de cálculo puede realizarse suponiendo que el comportamiento del óxido en el campo bifásico es el mismo que aquel observado en la región monofásica Fe_{1-y}O. Extrapolando la entalpía integral molar relativa de formación, ΔH_f , válida en la fase wüstita, al valor O/Fe = 1.

A partir de los datos de la Tabla XXXIX, correspondientes a T=1050°C, se obtiene:

$$\begin{array}{ccc} \Delta H_f & = 14.973 - 276.820(O/Fe) & / \text{ KJ} \cdot (\text{mol Fe})^{-1} \quad (92) \\ (r^2=1.000) & & \end{array}$$

Para O/Fe = 1, se obtiene:

$$\Delta H_{f(FeO)} = -261.847 \quad / \text{ KJ} \cdot (\text{mol Fe})^{-1}$$

Es decir $\Delta H_{f(FeO)}$ es la entalpía de formación del hipotético compuesto estequiométrico FeO a partir de Fe y O_2 , asumiendo que la fase wüstita metaestable tiene el mismo comportamiento observado en la fase estable.

Utilizando la misma Ec.(92) se obtiene el siguiente valor para el límite Fe/Fe_{1-x}O á 1050°C (O/Fe = 1.0421) :

$$\Delta H_{f(Fe_{1-y}O)_c} = -273.50 \quad /KJ \cdot (molFe)^{-1}$$

Por lo tanto combinando los dos valores anteriores se tiene:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f(Fe_{1-y}O)_c}^{(FeO)} &= (-273.50) - (-261.85) = \\ &= -11.65 \quad /KJ \cdot (molFe)^{-1} \end{aligned}$$

Este valor debe ser comparado con $-224.11 \text{ KJ} \cdot (molFe)^{-1}$ obtenido anteriormente.

La diferencia entre ambos valores pone de manifiesto que:

. El comportamiento de la wüstita metaestable en el campo bifásico Fe+Fe_{1-x}O es totalmente diferente al observado en el campo monofásico donde la fase es estable y por lo tanto no pueden ser extrapolados los resultados de una región a la otra.

. El esquema de defectos presentado en el modelo para la fase wüstita, predice un comportamiento de las concentraciones x_i muy complicado en la región próxima al valor estequiométrico, tal como se pone de manifiesto en la Fig.72 .

Entonces es de esperar que en la primer etapa de formación de los diferentes tipos de defectos, todos ellos tendrán un papel importante en las cantidades termodinámicas del compuesto.

C A P I T U L O I V

D I S C U S I O N F I N A L

IV . DISCUSION FINAL

Esta tesis ha consistido en la investigación experimental y análisis de la estructura de defectos de la fase wüstita del sistema Fe - O.

El trabajo realizado está sustentado por una exhaustiva búsqueda bibliográfica la cual permitió conocer cuales eran los principales puntos que estaban en discusión y poder así hacer incapié en el esclarecimiento de ellos. Los logros obtenidos pueden resumirse de la siguiente manera : (a) determinación precisa de los límites de homogeneidad de la fase wüstita a baja temperatura (600°C - 1050°C); (b) comprobación experimental de la existencia de una subfase dentro del dominio de existencia de la fase estable; y (c) obtención de un esquema de defectos compatible con observaciones experimentales cristalográficas y termodinámicas.

(a) Las discrepancias más grandes en la literatura en cuanto a límites de fase, están referidas al borde $\text{Fe}_{1-z}\text{O}|\text{Fe}_3\text{O}_4$, en particular por debajo de 1000°C . La situación no es tan caótica en el borde rico en Fe, donde el acuerdo es mayor. En la presente tesis se hizo uso de las ventajas que presenta la técnica de electrolitos sólidos en la determinación de puntos de cambio de fase, para definir con precisión los límites a través de determinaciones experimentales y valores calculados (Ver punto III, B).

El diagrama obtenido está en excelente acuerdo con el presentado por Darken y Gurry(17), pero discrepa con los otros autores (Ref.(29), por ejemplo)

(b) A través de discontinuidades presentadas por valores medidos de fuerza electromotriz (FEM) vs. temperatura (T) pudo comprobarse experimentalmente la existencia de una subfase dentro de la fase wüstita. Para llegar a esta conclusión se tuvieron en cuenta todos los factores experimentales que pudieran conducir a resultados dudosos o erróneos. Dicha subfase está en buen acuerdo con la así llamada W_3 por Vallet y Raccah (34) (Ver

Fig.67). No se encontró evidencia de otras subfases propuestas por estos autores.

(c) El análisis realizado sobre la estructura de defectos de este óxido de hierro puso de manifiesto que las conclusiones de observaciones cristalográficas realizadas por medio de difracción de neutrones y rayos x son compatibles con los resultados termodinámicos; y que los agregados compuestos por 6 vacancias octahédricas (V''_{Fe}) y 2 agujeros tetrahédricos ($h^{\bullet}$) son los principales elementos de la estructura de defectos de la fase wüstita. Estas conclusiones están sustentadas por el hecho que el modelo permite ajustar entalpías de formación, lo cual es más exigente que fitear energías libres, tal como se discute en el texto.

La técnica de electrolitos aquí empleada ha permitido obtener abundante información termodinámica del sistema $Fe_{1-y}O$ en forma rápida y confiable.

En particular se han calculado las cantidades parciales molares correspondientes al oxígeno ($\Delta\bar{G}_{O_2}$, $\Delta\bar{H}_{O_2}$ y $\Delta\bar{S}_{O_2}$). Todas ellas son consistentes con valores publicados como se deduce de las Figs. 53 y 54, y presentan dos comportamientos diferentes adentro y afuera de la subfase hallada.

A partir del conocimiento anterior y de la integración de la ecuación de Gibbs - Duhem, se calcularon las cantidades parciales molares correspondientes al hierro ($\Delta\bar{G}_{Fe}$, $\Delta\bar{H}_{Fe}$ y $\Delta\bar{S}_{Fe}$). El acuerdo con los pocos datos de literatura existentes es razonable, y las diferencias pueden deberse a que otros autores (65) han hecho sus cálculos considerando a la wüstita como una fase continua sin tener en cuenta la existencia de subfases en ella. Al momento de escribir este trabajo, y de acuerdo a la búsqueda bibliográfica realizada por el autor, no existen valores publicados de $\Delta\bar{H}_{Fe}$ y $\Delta\bar{S}_{Fe}$ correspondientes a la subfase aquí hallada. Su comportamiento no es sencillo de ser analizado (Ver Fig.57 y 58).

Por último fueron calculadas las cantidades integrales de formación a partir de los datos anteriores. Estas no presentan dependencia con la temperatura y no se observa en ellas discontinuidad en el borde de la subfase.

El acuerdo con datos seleccionados de literatura es bueno a pesar que el comportamiento en el caso de ΔS_f es diferente (Ver Figs. 60,61).-

R E F E R E N C I A S

1. A. Ledebur , Stahl u Eisen, 3 (1883) 502
2. L. Romanoff , Stahl u Eisen, 19 (1899) 267
3. H. Le Chatelier, Rev. Mét., 9 (1912) 514
4. W. Austin, J. Iron Steel Inst., 92 (1915) 157
5. F.S. Tritton and D. Hanson, J. Iron Steel Inst., 110 (1924) 90
6. C.H. Herty, Trans. AIME, 73 (1926) 1107
7. A. Matsubara, Trans. AIME , 67 (1922) 3
8. A. Matsubara, Z. anorg. Chem., 124 (1922) 39
9. E.D. Eastman and R.M. Evans, J. Am. Chem. Soc., 46 (1924) 888
10. R. Schenck and T. Dingmann , Z. anorg. Chem., 166 (1927) 113
11. R. Schenck and T. Dingmann , Z. anorg. Chem., 171 (1928) 239
12. J. Bénard, Compt. rend., 205 (1937) 912
13. J. Bénard, Ann. chim. (Paris), 12 (1939) 5
14. J. Bénard, Bull. soc. chim. France, 16 (1949) D 109
15. L. B. Pfeil, J. Iron Steel Inst., 123 (1931) 237
16. E. R. Jette and F. Foote, Trans. AIME, 105 (1933) 276
17. L.S. Darken and R.W. Gurry, J. Am. Chem. Soc., 67 (1945) 1398
18. E.E. Wood and J.B. Ferguson, J. Wash. Acad. Sci., 26 (1936) 289
19. J. Aubry and Marion, Compt. rend., 240 (1955) 1770
20. G. Chaudron, Compt. rend., 240 (1955) 1771
21. F. Marion, Doc. Métallurg., 24 (1955) 87
22. H. Engell, Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) 109
23. G. Chaudron, Compt. rend., 172 (1921) 152
24. G. Chaudron and H. Forestier, Compt. rend., 178 (1924) 2173
25. J. Bénard and G. Chaudron, Compt. rend., 202 (1936) 1336
26. L. Castelliz, W. de Sutter and F. Halla, Monatsh. Chem., 85 (1954) 487
27. G. Chaudron and J. Bénard, Bull. soc. chim. France, 16 (1949) D117

R E F E R E N C I A S (cont.)

28. G.B. Barbi, J. Phys. Chem., 68 (1964) 2912
29. C. Offroy and J. Aubry, Mem. Sci. Rev. Met., 60 (1963) 476
30. P.K. Foster and A.J. E. Welch, Trans. Faraday Soc., 52 (1956) 1626
31. M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", pp 684-691, Mc Graw-Hill, Inc. New York (1958); Supplements: pp 337 - 338 and pp 423-424
32. V.I. Arkharov and D.K.Bulychev, Fiz.Metal. i Metalloved, 6 (1958) 1027
(citado por referencia 31)
33. V.I. Arkharov and D.K.Bulychev, Phys.Metals Metallog.(USSR), 6 (1958)
67 (citado por referencia 31)
34. P.Vallet and P. Raccach, Compt. rend., 258 (1964) 3679
35. C.Carel and P. Vallet, Compt. rend., 258 (1964) 3281
36. T. Herai and J. Manenc, Mem. Sci. Rev. Met., 61 (1964) 677
37. J. Manenc, J. Phys. (Paris), 24 (1963) 447
38. P. Vallet and P. Raccach, Mem.Sci. Rev. Met., 62 (1965) 1
39. M. Kleman, ibid, 62 (1965) 457
40. B.E.F. Fender and F.D.Riley, J. Phys.Chem. Solids. 30 (1969) 793
41. C. Carel and J.R. Gavarri, Mater. Res. Bull., 11 (1976) 745
42. A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, and R.I. Taylor, J. Phys.C, 4(1971) 2160
43. R.A. Giddings and R.S. Gordon, J. Am. Ceram. Soc., 56 (1973) 111
44. R.A. Giddings and R.S.Gordon, J. Electrochem. Soc., 121(1974) 793
45. M. Hayakawa, J.B. Wagner, Jr. and J.B. Cohen, Mater. Res.Bull.,
12 (1977) 429
46. E.Takayama and N. Kimizuka, J. Electrochem. Soc.,127 (1980) 970
47. J.A.Barbero, M.A. Blesa, and A.J.G.Maroto, Z. Phys. Chem.(N.F.), 124
(1981) 139
48. L.S.Darken and R.W. Gurry, J.Am.Chem. Soc., 68 (1946) 798
49. L.B. Pfeil, J. Iron Steel Inst., 119 (1929) 501
50. J. White, R. Graham, and R. Hay , J.Iron Steel Inst., 131 (1935) 91
51. J.W. Greig, E.Posnjak, H.E. Merwin, and R.B. Sosman, Am.J.Sci.,
30 (1935) 239

R E F E R E N C I A S (cont.)

52. M.P. Morozova and V.N. Ponomavera, Russ. J.Inorg.Chem., 9 (1964) 267
53. R.W. Wyckhoff and E.D. Crittenden, J.Am. Chem.Soc., 47 (1925) 2876
54. E.R. Jette and Foote, J.Chem.Phys., 1 (1933) 29
55. G.G.Libowitz, "Mass Transport in Oxides", N.B.S. Special Publication
296 (1968) 109
56. G.G.Dvoryankina and Z.G. Pinsker, Soviet Phys."Doklady", 132(1960) 110
57. B.T.M. Willis and H.P. Roosksby, Proc. Phys Soc.(London), B65 (1952)
950
58. G.W. van Oosterhout and C.J.M. Rooijams, Nature, 181 (1958) 44
59. R.J. Ackermann and R.W. Sandford ,Jr., Tech.Rept.ANL - 7250(1966)
60. B. Swaroop and J.B. Wagner, Jr.Trans. AIME, 239 (1967) 1215
61. H.G. Sockel and H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72(1968)745
62. F.E. Rizzo and J.V. Smith, J. Phys. Chem., 72 (1968) 485
63. H.F. Rizzo, R.S. Gordon and I.B. Cutler, J.Electrochem.Soc., 116
(1969) 266
64. H.F. Rizzo, R.S.Gordon and I.B. Cutler, N B S , Spec. Publ.# 296
(1968) 129
65. P.J. Spencer and O. Kubaschewski, CALPHAD , 2(1978) 147
66. M. Hayakawa, M. Morinaga and J.B.Cohen, " Defects and Transport in
Oxides" M.S.Seltzer and R.I.Jaffee, Editors, Plenu m Press, New York
(1974) 177
67. M.Hayakawa, J. B.Cohen , and T.B. Reed, J.Am. Ceram.Soc., 55 (1972)
160
68. P.H. Emmet and J.F.Schultz, J.Am. Chem.Soc., 52 (1930) 4268
69. J. Chipman and S. Marshall, J.Am. Chem.Soc., 62 (1940) 299
70. L. Himmel, R.F.Mehl and C.E.Birchenall, Trans. AIME, 197 (1953) 827
71. K. Hauffe and H. Pfeiffer, Z. Metallkunde, 44 (1953) 27

R E F E R E N C I A S (cont.)

72. J.O. Edström, J. Iron and Steel Inst., 175 (1953) 289
73. F. Marion, Doc. Metall., Nº 24 (1955) 87
74. K. Kiukkola and C. Wagner, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 379
75. H. Peters and G. Mann, Naturwiss., 45 (1958) 209
76. H.J. Koch, Dissertation, Techn. Universität Berlin (1961)
77. Y. Matsushita and K. Goto, Tetsu-To-Hagané, 49 (1963) 1436
78. P. Vallet and P. Raccach, Compt. rend., 258 (1964) 4028
79. J. Gerlach, H. Probst, and D. Neuschütz, Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965) 543
80. B.C.H. Steele and C.B. Alcock, Trans. AIME, 233 (1965) 1359
81. J.D. Tretyakov and H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 69 (1965) 396
82. L.v. Bogdandy and H.J. Engell, "die Reduktion der Eisenerze", Springer Verlag, Düsseldorf (1967)
83. G.G. Charette and S.N. Flengas, J. Electrochem. Soc., 115 (1968) 796
84. I. Bransky and A.Z. Hed, J. Am. Ceram. Soc., 51 (1968) 231
85. E. Riecke and K. Bohnenkamp, Arch. Eisenhüttenwes., 40 (1969) 717
86. J. Moriyama, N. Sato, H. Asao and Z. Kozuka, Mem. Faculty of Eng., Kyoto Univ. vol. 31, part 2, (1969) 253
87. A.A. Lykasov, Yu. S. Kuznetsov, E.I. Pil'ko, V.I. Shishkov and V.A. Kozhevrov, Russ. J. Phys. Chem., 43 (1969) 1754
88. S.M. Ariya and M.S. Yakovleva, Russ. J. Phys. Chem., 44 (1970) 281
89. W.A. Fischer and G. Pateisky, Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970) 661
90. F.C. Picard and M. Dodé, Bull. soc. chim. France, Nº 7 (1970) 2486
91. G.S. Viktorovich, D.I. Lisovskii and V.S. Zhaglow, Russ. J. Phys. Chem., 46 (1972) 882
92. Su-IL Pyum, Ph.D. Thesis, Rhein.- Westf. Techn. Hochschule Aachen (1975)

R E F E R E N C I A S (cont.)

93. K. Löhberg and W. Stannek, Ber.d. Bunsen-Ges, 79 (1975) 244
94. J. Campserveux, G. Boreau, C.Picard and P.Gerdanian, Rev.Int.Hautes Tempér et Réfract., 6 (1969) 165
95. J.F.Marucco, P. Gerdanian and M. Dodé, J. Chim.Phys., 67 (1970) 906
96. J.F.Marucco, P. Gerdanian and M. Dodé, Compt. rend., 265 (1967) 566
97. K.R. Bonnickson and S.S. Todd, J.Am.Chem.Soc., 73(1951) 3894
98. J.P. Coughlin, E. G. King, and K.R. Bonnickson, J.Am. Chem.Soc., 73 (1951) 3891
99. S.M. Ariya and G. Grossman , J.Inorg. Chem. USSR, 1 (1956) 34
100. R.N. Blumenthal and D.H. Whitmore, J.Am. Cer.Soc., 44 (1961) 508
101. H.J.Grabke and H. Viefhaus, Ber.Bun.Ges., 84 (1980) 152
102. J.L.Haas, Jr. and J.R. Fisher, Am.J.Sci, 276 (1976) 525
103. J. Rogez, J.F. Marucco, R. Castanet, and J.C. Mathieu, Ann.Chim.Fr.,7 (1982) 63
104. P. Raccah and P. Vallet, Compt. rend., 255 (1962) 1919
105. P. Raccah and P. Vallet, Compt. rend., 254 (1962) 1038
106. P. Raccah and P. Vallet, Compt. rend., 253 (1961) 2682
107. W.M. Shchedrin , I.S. Kulikov, V.N. Vas'kin, and A.A.Teleguin, J.Chem. Thermodynamics, 10 (1978) 9
108. O.N. Salmon, J. Phys. Chem., 65 (1961) 550
109. S. Takeuchi and K. Igaki, Sci. Rep. Res.Inst.Tohoku Univ., 4 (1952) 164
110. P. Vallet, M. Kleman, and P. Raccah, Compt. rend., 256 (1963) 136
111. G.H. Geiger, R.L.Levin, and J.B. Wagner, Jr., J.Phys. Chem. Solids, 27 (1966) 947
112. K. Kiukkola, Acta Chem. Scand., 16 (1962) 327
113. R.A. Meussner, L.E. Richards, and C.T.Fujii, Report of NRL Progress, P.26 Naval Research Lab., Washington D.C.

R E F E R E N C I A S (cont.)

114. P. Gerdanian and M. Dodé. Compt. rend. , 258 (1964) 892
115. J.H. Swisher and E.T. Turkdogen, Trans. AIME, 229 (1967) 426
116. J.R. Gavarri, D. Weigel and C. Carel, Mat. Res.Bull., 11 (1976)917
117. C. Carel, D. Weigel, and P. Vallet, Compt. rend., 260(1965) 4325
118. V. Cirilli and C. Brisi. Ann.Chim. appl., 41 (1951) 508
119. J.R. Gavarri and C.Carel, J. Solid St. Chem., 38 (1981) 363
120. R.L. Levin and J.B. Wagner, Jr., Trans. AIME, 236 (1966) 516
121. R.Sifferlen, Publ. Sci. Tech. Min.Air., N.T. 104 (1961) 1
122. A.N. Men and C. Carel, Compt. rend., 294 (1982) 253
123. B.T.M. Willis and H.P.Rooksby, Acta Cryst., 6 (1953) 827
124. Groebler, Physik., 48 (1928) 567
125. E. Bauer, A. Pianelli, A. Aubry, and F. Jeannot, Mat. Res. Bull.,
15 (1980) 323
126. F.B. Koch, Ph. D. Thesis, Northwestern Univ. (1967)
127. W.L. Roth, Acta Cryst., 13 (1960) 140
128. C.T. Fujii and R.A. Meussner, Trans. AIME, 242 (1968) 1259
129. R.A. Swalin, " Thermodynamics of Solids", John Wiley & Sons, New York
(1969)
130. F.A. Kröger and H.J.Vink, Solid St. Phys., 3 (1956)
131. D.G. Muxworthy , UKAEA , Report No. Aere-TP 667 (1976)
132. F. Koch and J.B.Cohen, Acta Cryst., B25 (1969) 275
133. D.S. Tannhauser, J. Phys. Chem. Solids, 23 (1962) 52
134. I. Bransky and D. Tannhauser. Trans. AIME, 239 (1967) 75
135. W.J. Hillegas, Jr., Ph. D. Thesis, Northwestern Univ. (1968)
136. J.S. Anderson, "Advances in Chemistry" series Nº39 (1963) 1
137. J.S. Anderson, Proc. Chem. Soc.,June (1964) 166
138. S.M. Ariya and M.P. Morozova, J. Genl. Chem., 28 (1958) 2647

R E F E R E N C I A S (cont.)

139. S.M. Ariya and Y.G. Popov, J.Genl.Chem., 32 (1962) 2054
140. D.W. Pashley, "Modern Developments in Electron Microscopy", . B.M. Siegel ed., Academic Press (1964) 238
141. P. Kofstad and A.Z. Hed, J. Electrochem.Soc., 115 (1968) 102
142. J.B. Lighstone and G.G. Libowitz, Bull.Am.Phys.Soc., 12 (1967) 389
143. P.Raccah, private communication, citado como ref. # 24 por Ref.(55)
144. F.D. Richardson, Discuss. Farad. Soc., 4 (1948) 256
145. C.R.A. Catlow and A.M. Stoneham, J.Am.Ceram. Soc., 64 (1981) 234
146. P. Tarte, J. Preudhomme, F.Jeannot, and O.Evrard, Compt.rend., C269 (1969) 1529
147. R.Collonges, Ph. D. Thesis, Serie A, N° 2934(Paris) (1954)
148. G.Carel, D. Weigel and P.Vallet, Compt. rend., 258 (1964) 6126
149. B. Andersson and J.O.Sletnes, Acta Cryst., A31S3 (1975) S86
150. B. Andersson and J.O. Sletnes, Acta Cryst., A33 (1977) 268
151. G. Shirane, D.E. Cox. and S.L. Ruby, Phys.Rev., 125 (1962) 1158
152. D.P. Johnson, Solid St. Comm., 7 (1969) 1785
153. N.N. Greenwood and A.T. Howe, J. Chem. Soc., A110 (1972) 116
154. N.N. Greenwood and A.T.Howe, J. Chem.Soc., A110 (1972) 122
155. N.N. Greenwood and A.T.Howe, React. Sol.Proc.Int. Symp., Chapman and Hall, London (1972) 240
156. L.F. Checherskaya, V.P. Romanov, and P.A. Tatsienko, Phys. Stat. Sol. (a) 19 (1973) K177
157. C.R.A. Catlow and B.E.F. Fender. Solid St.Phys., 8 (1975) 3267
158. S.Iijima, Proc. of Conference on the Diffraction of Real Atoms and Real Crystals, Melbourne, Australia (1974)
159. C.R.A. Catlow, B. Fender, and D.G. Muxworthy, J. Physique, 38(1977)

R E F E R E N C I A S (cont.)

160. O. Kubaschewski and W.A. Dench, "Physicochemical Measurements at High Temperatures", J.O.M. Bockris, J.L. White, and J.D. Mackenzie, ed., London (1959)
161. J. Weissbart and R. Ruka, Rev.Sci.Inst., 32 (1961) 593
162. C. Wagner, Z. Physik. Chem. B21 (1933) 25
163. T.A. Ramanarayanan and W.L. Worrell, Can. Met. Quart., 13 (1974) 325
164. F. Haber and S. Tolloczko, Z. anorg. Chem., 41 (1904) 407
165. K. Kiukkola and C. Wagner, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 279
166. J.W. Patterson, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 1033
167. W.L. Worrell, Am. Ceram. Soc. Bull., 53 (1974) 425
168. T.H. Etsell and S.N. Flengas, Chem. Rev., 70 (1970) 339
169. L.A. Pugliese and G.R. Fitterer, Met. Trans., 1 (1970) 1997
170. F.N. Mazandarany and R.D. Pehlke, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 711
171. M. Hoch, A.S. Iyer, and J. Nelken, J. Phys. Chem. Solids, 23 (1962) 1463
172. W.L. Worrell, "Thermodynamics", International Atomic Energy Agency, Vienna (1966) 131
173. K. Suzuki and K. Sanbongi, Trans. ISIJ, 15 (1975) 618
174. D. Vollath, IAEA - SR - 7/8 (1976) 165 ó KFK 2097 (1975) 12 p.
175. D.I. Marchidan and S. Matei - Tănăsescu, Rev. Roum. Chim., 18 (1973) 1681
176. K. Schwerdtfeger, Trans. AIME, 239 (1967) 1276
177. K. Enoki, S. Hagiwara, H. Kaneko and Y. Saito, J. Japan Inst. Met., 41 (1977) 505
178. C.M. Mari. S. Pizzini, L. Manes, and F. Toci, J. Electrochem. Soc., 124 (1977) 1831
179. K.T. Jacob and C.B. Alcock, Met. Trans. B, 6B (1975) 215
180. I. Katayama, J. Shibata, M. Aoki, and Z. Kozuka, Trans. JIM, 18 (1977) 743
181. I. Katayama, N. Kemori, and Z. Kozuka, J. Chem. Thermodynamics, 11 (1979) 757

R E F E R E N C I A S (cont.)

182. C.W.P. Finn and D.B. Wellbeloved, Solid St.Ionics, 3/4 (1981) 547
183. S.K.Hahn and D.A. Stevenson, J. Chem. Thermodynamics, 11 (1979) 1
184. C. Ferro, S. Moretti, and C.Patimo, LA- 4160-TR (1970) 7p.
185. R.E. Woodley and M.G.Adamson, J. Nucl.Mat., 82 (1979) 65
186. N. Kemori, I. Katayama, and Z.Kozuka, J.Chem. Thermodynamics, 11 (1979) 215
187. M.G. Adamson, E.A.Aitken, and D.W.Jeter, Intern.Conf.Liq.Met. Tech. Energy Prod., Champion, Pa., USA(1976) 9p.
188. I. Katayama And Z. Kozuka, Tech.Rep.Osaka Univ., Japan, 23 (1973)411
189. T.J.Anderson and L.F.Donaghey, J. Chem.Thermodynamics, 9 (1977) 603
190. T.N.Rezukhina and T.A.Kashina, J. Chem. Thermodynamics, 10 (1978)279
191. Y.Saito, J.Nucl.Mat., 51 (1974) 112
192. I. Katayama, Y. Watanabe, and Z.Kozuka, Trans.JIM,20 (1979) 593
193. K.T.Jacob and C.B. Alcock, High Temp.- High Press., 7 (1975) 433
194. J.C.Chan, C.B.Alcock, and K.T. Jacob, Can.Met.Quat.,12 (1973) 439
195. H.F. Rizzo, Ph.D Thesis, Univ. of Utah, USA(1968)
196. I.Katayama, J. Shibata, and Z.Kozuka, Tech. Rep. Osaka Univ., Japan 29 (1979) 51
197. K.T. Jacob and C.B. Alcock, J. Solid St. Chem., 20 (1977) 79
198. K.T. Jacob K.Fitzner, and C.B. Alcock, Metallurg. Trans. B, 8B (1977) 451
199. K.T.Jacob and C.B.Alcock, Rev.int.Htes.Temp.et Réfract., 13 (1976)37
200. H.Kleykamp, Z.Phys. Chem.(N.F.), 66 (1969) 131
201. H.Kleykamp, Z.Phys. Chem.(N.F.), 67 (1969) 277
202. H.Kleykamp, Z.Phys. Chem.(N.F.), 71 (1970) 142
203. A. Sommerfeld," Thermodynamics and Statistical Mechanics", Springer, Berlin, 1956

R E F E R E N C I A S (cont.)

204. S. Aronson and J. Belle, J. Chem.Phys., 29 (1958) 151
205. Y.I.Gerasimov, I.A. Vasil'eva, T.P.Chusova, V.A.Geiderikh, and M.A. Timofeeva, Dokl. Akad.Nauk SSSR, 134 (1960) 1350
206. H. Schmalzried, Z.Phys. Chem.(Frankfurt am Main), 25 (1960) 178
207. S. Aronson and J.C.Clayton, J.Chem.Phys., 32 (1960) 749
208. R.E.Carter, J.Am.Ceram. Soc., 43 (1960) 448
209. T.N. Rezhukhina, V.A. Levitskii, and N.M.Kazimirova, Russ. J.Phys. Chem. 35 (1961) 1305
210. T.N.Rezhukhina, V.J.Lavrent'ev, V.A.Levitskii, and F.A.Kuznetsov, Russ. J. Phys. Chem., 35 (1961) 671
211. S.Aronson and J.C. Clayton, J.Chem.Phys., 35 (1961) 1055
212. R.Benz and H.Schmalzried, Z.Phys.Chem.(Frankfurt am Main), 29 (1961) 77
213. F.A. Kuznetsov, V.I.Belyi, T.N. Rezhukhina, and Y.I. Gerasimov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 139 (1961) 1405
214. V.I.Laurent'ev, Y.I.Gerasimov, and T.N.Rezhukhina, Dokl.Akad. Nauk SSSR, 136 (1961) 1372
215. H.J.Engell, Z.Phys. Chem.(Frankfurt am Main), 35 (1962) 192
216. T.L.Markin, L.E.J.Roberts, and A.Walter, Thermodyn. Nucl. Mat.,Proc. Symp.(1962) 693
217. T.L. Markin and R.J.Bones, UKAEA Report AERE-R 4042(1962)
218. T.L. Markin and R.J.Bones, UKAEA Report AERE-R 4178(1962)
219. R.A. Rapp and F.Maak, Acta Met., 10 (1962) 63
220. T.N. Rezhukhina and Z.V.Proshina, Russ.J.Phys. Chem., 36(1962)333
221. R.A. Rapp, Trans. Met. Soc.AIME, 227 (1963) 371
222. I.V. Gordeev, Y.D. Tretyakov, and K.G.Khomyakov, Vestn. Mosk. Univ., Ser.II, 18 (1963) 59

R E F E R E N C I A S (cont.)

223. I.V. Gordeev and Y.D. Tretyakov, Vestn.Mosk.Univ.,Ser.II, 18(1963) 32
224. V.A. Levitskii and T.N. Rezhukhina, Russ. J.Phys.Chem.,37 (1963) 599
225. M.S. Yakovleva and S.M. Ariya, Vestn.Leningrad.,Univ.,Ser. Fiz.Khim.,
18 (1963) 130
226. R.N.Blumenthal and D.H.Whitmore, J.Electrochem.Soc., 110 (1963) 92
227. I.V.Gordeev and Y.D. Tretyakov, Russ.J.Inorg. Chem., 8 (1963) 943
228. T.N.Rezhukhina and V.A. Levitskii, Russ.J. Phys..Chem., 37 (1963) 1277
229. T.N.Rezhukhina and V.A. Levitskii, and P. Ozhegov, Russ. J. Phys.Chem.,
37 (1963) 358
230. Y. Matsushita and K. Goto, J.Fac.Eng.Tokyo Univ., 27 (1964) 217
231. Y. Matsushita and K. Goto, "Thermodynamics", Vol.I, International
Atomic Energy Agency, Vienna (1966) 111
232. G.B. Barbi, J.Phys. Chem., 68 (1964) 1025
233. R.W. Taylor and H.Schmalzried, J.Phys. Chem., 68 (1964) 2444
234. C.B. Alcock and T.N. Belford, Trans. Faraday Soc., 60 (1964) 822
235. G.A. Roeder and W.W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 1074
236. I.V. Gordeev, Y.D.Tretyakov, and K.G. Khomyakov, Russ.J. Inorg.Chem.,
9 (1964) 89
237. A.N. Golubenko and T.N. Rezhukhina, Russ. J.Phys.Chem., 38 (1964) 1587
238. W.Pluschkell and H.J. Engell, Z. Metallk., 56 (1965) 450
239. Y.D. Tretyakov, Y.G. Saksonov, and I.V. Gordeev; Izv. Akad.Nauk SSSR,
Neorg. Mater., 1 (1965) 413
240. Y.D.Tretyakov, Izv. Akad.Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1(1965) 1928
241. C.B. Alcock and B.C.H. Steele, Sci. Ceram., 2 (1965) 397
242. R.N. Blumenthal, J.B. Moser, and D.H. Whitmore, J.Amer.Ceram.Soc.,
48 (1965) 617
243. K. Schwerdtfeger and A. Muan, Acta Met., 13 (1965) 509

R E F E R E N C I A S (cont.)

244. V.N. Drobyshev and T.N. Rezhukhina, Russ. Met. (1966) 85
245. V.A. Levitskii , T.N.Rezhukhina, and V.G. Dneprova. Sov. Electrochem.,
1 (1965) 833
246. T.N. Belford and C.B. Alcock, Trans. Faraday Soc., 61 (1965) 443
247. V.A.Levitskii, T.N. Rezhukhina, and A.S. Guzei, Sov. Electrochem.,
1 (1965) 200
248. V.N. Drobyshev, T.N. Rezhukhina, and L.A. Tarasova, Russ. J.Phys Chem.,
39 (1965) 70
249. E.J.Mc Iver and S.S. Teale, UKAEA , Report AERE - R 4942 (1965)
250. V.A. Levitskii, M.Y. Frenkel, and T.N. Rezhukhina, Sov.Electrochem.
1 (1965) 1229
251. T.N. Rezhukhina, V.A. Levitskii, and B.A. Istomin, Sov. Electrochem.
1 (1965) 404
252. A.N. Golubenko, O.A.Ustinov, and T.N. Rezhukhina, Russ. J. Phys.
Chem. 39 (1965) 616
253. T.L. Markin and E.J. Mc. Iver, " Plutonium 1965" , Proceedings of the
3rd International Conference on Plutonium, London (1965) 845
254. J. Osterwald, Z. Phys Chem. (Frankfurt am Main), 49 (1966) 138
255. T.C. Wilder, Trans. AIME (1966) 1035
256. N. Birks, Nature, 210 (1966) 407
257. Y.D. Tretyakou, Inorg. Mat., 2 (1966) 432
258. K.H. Ulrich, K. Bonnenkamp, and H.J. Engell, Z. Phys. Chem.(Frankfurt
am Main), 51 (1966) 35
259. H. Schmalzried and Y.D. Tretyakov, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70
(1966) 180
260. V.I. Roshchupkin and V.I. Lavrent'ev, Izv. Akad.Nauk SSSR, Neorg.
Mater., 2 (1966) 712

R E F E R E N C I A S (cont.)

261. C.M. Sellars and F. Maak, Trans.AIME, 236 (1966) 457
262. T.L. Markin and M.H.Rand, "Thermodynamics", Vol.I, International Atomic Energy Agency, Vienna(1966) 145
263. G.B. Barbi, Trans. Faraday Soc., 62 (1966) 1589
264. W.L. Worrell, "Thermodynamics" , Vol. I. International Atomic Energy Agency, Vienna (1966) 187
265. T.N. Rezhukhina, V.A.Levitskii, and M.Y. Frenkel, Inorg. Mater., 2 (1966) 279
266. V.A. Levitskii and T.N. Rezhukhina , Inorg. Mater., 2 (1966) 122
267. F.E. Rizzo, L.R. Bidwell, and D.F. Frank, Trans. AIME, 239(1967) 593
268. F.E. Rizzo, L.R. Bidwell, and D.F. Frank, Trans. AIME, 239(1967) 1901
269. L.R. Bidwell, J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 30
270. K. Schwerdtfeger and A. Muan, Trans. AIME, 239 (1967) 1114
271. V.I. Roshchupkin and V.I. Lavrent'ev, Izv. Akad.Nauk SSSR, Neorg. Mater., 3 (1967) 551
272. T.L. Markin, R.J. Bones, and V.J. Wheeler, Proc.Brit.Ceram. Soc., 8 (1967) 51
273. S. Pizzini and R. Morlotti, J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 1179
274. V.F. Komarov, N.N. Oleinikov, and Y.D. Tretyakov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 3 (1967) 1064
275. A.S. Guzei, V.I. Lavrent'ev, and T.I. Bulgakova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 3 (1967) 860
276. A.S. Guzei, V.I. Lavrent'ev, T.I. Bulgakova, O.S. Zaitzev, and E.I. Rosenfel'd, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 3 (1967) 909
277. V.J. Lavrent'ev, A.S.Guzei, T.I. Bulgakova, and G.A. Sokolova, Russ. J. Phys. Chem., 41 (1967) 1676

R E F E R E N C I A S (cont.)

278. W.A. Yuill and E.D. Carter, J. Phys. Chem., 71 (1967) 1436
279. C.B. Alcock, S. Zador, and B.C.H. Steele, Proc. Brit. Ceram. Soc.,
8 (1967) 231
280. J.M. Wimmer, L.R. Bidwell, and N.M. Tallan, J. Amer.Ceram.Soc., 50
(1967) 198
281. C.B. Alcock and S.Zador, Electrochem. Acta, 12 (1967) 673
282. T.N. Rezhukhina and Y.G. Golovanova, Izq. Akad. Nauk SSSR, Neorg.
Mater., 3 (1967) 867
283. T.N. Rezhukhina and V.A. Levitskii, Izv. Akad Nauk SSSR, Neorg.Mater.,
3 (1967) 138
284. A.N. Golubenko and T.N.Rezhukhina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.,
3 (1967) 101
285. J. Osterwald,Z. Metallk., 59 (1968) 573
286. J. Gerlach, J. Osterwald, and W. Stichel, Z. Metallk., 59 (1968) 576
287. Z. Kozuka, P. Siahaan, and J. Moriyama, Trans.Jap. Inst.Metals, 9
(1968) 200
288. G.R. Newns and J.M. Pelmore, J.Chem. Soc.,A (1968) 360
289. S. Seetheraman and K.P.Abraham, Indian J. Technol.,6 (1968) 123
290. G.G. Charette and S.N. Flengas, Can Met. Quart ., 7 (1968) 191
291. H.S. Ray, Indian J. Chem., 6 (1968) 736
292. H.S. Ray, Indian J. Chem., 6 (1968) 738
293. S. Ignatowicz and M.W. Davies, J. Less- Common Metals, 15 (1968) 100
294. S. Seetharaman and K.P. Abraham, Inst. Mining Met. Trans., 77C
(1968) 209
295. V.G. Dneprova, T.N. Rezhukhina, and Y.I. Gerasimov, Russ. J. Phys.
Chem., 42 (1968) 802
296. S. Zador, " Electromotive Force Measurements in High - Temperature

R E F E R E N C I A S (cont.)

- Systems, "C.B.Alcock, Ed., Institution of Mining and Metallurgy,
London, (1968) 145
297. R.J.Fruehan and F.D. Richardson, Trans.AIME, 245 (1969) 1721
298. L.R. Pastorek and R.A. Rapp, Trans. AIME, 245 (1969) 1711
299. T.C.Wilder, Trans. AIME, 245 (1969) 1370
300. R.J. Fruehan , Trans. AIME, 245 (1969) 1215
301. Y.D. Tretyakov and R.A. Rapp, Trans.AIME, 245 (1969) 1235
302. S.R. Levine and M. Kolodney, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1420
303. P.J. Meschter and W.L. Worrell, "Evaluation of an NbO₂, Nb₂ O_{4.8}
Reference Electrode for EMF Measurements at Low Oxygen Activities",
University of Pennsylvania, (1974) 13 p.
304. D.A. Stevenson, comunicación privada
305. R.N. Pease and R.S. Cook, J.Am.Chem. Soc., 48 (1926) 1199
306. E.M. Levin, C.R. Robbins, and H.F. Mc Murdie , " Phase Diagramas for
Ceramists", M.K. Resor, Editor, Americam Ceramic Soc., Columbus,
Ohio (1964)
307. C.E. Wicks and F.E. Block, U.S. Bureau of Mines, Bull.605 (1963)
308. "Fuel Cells", Vol.II, G.J. Young, Editor, Reinhold Publishing Corp.
Vew York (1963)
309. M. Watanabe, Sci. Rep. Imp. Tohoku Univ., I,22 (1933) 436
310. R. Fricke and G. Weitbrecht, Z. Elektrochem., 48 (1942) 87
311. J. Chipman, Pure and Applied Chem., 5 (1962) 669
312. R.A.Rapp, "Techniques of Metals Research", B.F. Bunshah, editor, Vol.
IV, Part 2, Interscience Publ., New York (1970)
313. T. Oishi, T. Hiruma, and J. Moriyama, J.Japan Inst Met, 36 (1975)481
314. R.W. Headrick, Lawrence Berkeley Laboratory Report, LBL - 839 (1972)
315. R.E. Johnson and A.Muan, J. Am. Ceram.Soc., 48 (1965) 360

R E F E R E N C I A S (cont.)

316. "Fast Ion Transport in Solids; Solid State Batteries and Devices".
W. van Gool, ed., North Holland Publishing Co., Amsterdam (1973)
317. J.M.Dixon, L.D. Lagrange, U.Merten, C.F.Miller, and J.T. Porter,
J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 276
318. T.Y. Tien and E.C.Subbarao, J. Chem.Phys., 39 (1963) 1041
319. H.A. Johansen and J.G.Cleary, J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 100
320. D.W. Strickler and W.G. Carlson, J.Am. Cer.Soc., 47 (1964) 122
321. D.W. Strickler and W.G. Carlson, J.Am. Cer. Soc., 48 (1965) 286
322. E.C. Subbarao and P.H. Sutter, J.Phys.Chem. Solids, 25 (1964) 148
323. T.A. Ramanarayanan and W.L.Worrell, Proceedings Symposium on
Physico - Chemical Techniques at High Temperatures, IUPAC , Baden
near Vienna (1973)
324. G.W. Horsley, UKAEA Report AERE - R 3427 (1961)
325. C.B. Alcock and T.N. Belford, Trans. Faraday Soc., 60 (1964) 822
326. R.J. Fruehan, L.J.Martonik and T.E.Turkdogan, Trans.AIME, 245(1969)
1501
327. J.A. Barbero y J. De Pino, Report CNEA, i.a. 125/76(1976)
328. S.K. Hahn and D.A. Stevenson, High Temp. Sc., 9 (1977) 165
329. W.G. Bugden and J.N. Pratt, Inst. Mining Met., Trans., Sec.C, 79
(1970) 221
330. O.Kubaschewski and E.Evans, " Metallurgical Thermochemistry",
Pergamon Press, London (1958)
331. USBM Bulletin 605
332. H. Schmalzried , Z. Electrochem., 66 (1962) 572
333. T.H. Etsell and S.N. Flengas, J. Electrochem. Soc., 119(1972) 1
334. J.A. Barbero y L. Boschi, Report CNEA, i.a. 124/76 (1976)
335. L.A. Boschi and C.A. Pampillo, Rev.Sc. Inst., 38 (1967) 116

R E F E R E N C I A S (cont.)

336. J.A. Barbero and H.R. Alzabet, "An automatic device for thermal treatments" (a ser publicado)
337. E. Fermi, "Termodinámica", EUDEBA , Buenos Aires (1970)
338. National Research Council, International Critical Tables, vol.III, N.Y., Mc Graw Hill Co. (1928) p. 585.
339. J.A. Barbero and J. Helzel García, " An oxygen sensor of easy construction" (en preparación).
340. J. Helzel García, J.A. Barbero, and E. Baungartner, J. Chem.Ed., 60 (1983) 144
341. Y.V. Linnik, "Methode des moindres carrés", Dunod, París (1963) cap. VI
342. A. Cottrell, "An Introduction to Metallurgy", Edward Arnold (Publishers) Ltd., Great Britain (1979)
343. O. Knacke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87 (1983) 797
344. P. Vallet and C. Carel, Mat. Res. Bull., 14 (1979) 1181
345. J.R. Gavarri, C. Carel and D. Weigel, J. Solid St. Chem., 29(1979) 81
346. L.S. Darken and R.W. Gurry, " Physical Chemistry of Metals", Mc Graw-Hill Book Co., Inc., New York (1953)
347. P. Vallet, Compt. rend., C280 (1975) 239
348. P. Vallet, Compt. rend., C281 (1975) 291
349. P.M. Raccach, Thèse série B # 7, # d'ordre 8, Rennes (1962)
350. C. Carel, Thèse série B # 27, # d'ordre 58, Rennes (1966)
351. J.B. Cohen, comunicaciones privadas con C. Carel y J.R. Gavarri (11/73 y 8/75) - (Citado como Ref. # 24 por Ref. (41)).-
352. R.A. Giddings, Ph. D. Thesis, University of Utah, Salt Lake City, UT, (1972).
353. C. Carel, J.R. Gavarri, and D. Weigel, Mat. Res. Bull., 12(1977) 432.
354. J. Byrnestad and H. Flood, Z. Electrochem., 62 (1958) 953
355. G.L. Humphrey, E.G. King, and K.K. Kelley U.S. Bureau Mines R.I.4870(1952)
356. J.S. Anderson, "The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids", L. Eyring and M.O'Keefe, eds., North-Holland, Amsterdam (1970)- (citado por Ref.(129)).

357. C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt, M.J. Norgett, and A.M. Stoneham, Phil. Mag.A, 40 (1979) 161
358. N.N. Greenwood, "Ionic Crystals Lattice Defects and Nonstoichiometry", Butterworth & Co. Ltd. (1970) 18
359. A.B. Lidiard and M.J. Norgett, " Computational Solid State Physics", F. Herman, N.W.Dalton and R.K. Koehler, eds.; Plenum Press, N.Y. (1972) 385
360. M.J. Norgett, UKAEA Report, AERE - R 7650 (1974)
-