

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

“ANÁLISIS DEL PROCESO DE DESOXIDACIÓN DE
COBRE CON MANGANESO USANDO SENSORES
CON ELECTRODOS BASE Pt PREPARADOS POR
MOCVD”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
**MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD
EN INGENIERÍA METALÚRGICA**

P R E S E N T A :

ING. SAMUEL GONZÁLEZ LÓPEZ



ASESOR: DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 19 del mes de Agosto del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.Q.I.E. para examinar la tesis de titulada:

"ANÁLISIS DEL PROCESO DE DESOXIDACIÓN DE COBRE CON MANGANESO USANDO SENSORES CON ELECTRODOS BASE Pt PREPARADOS POR MOCVD"

Presentada por el alumno:

GONZÁLEZ

Apellido paterno

LÓPEZ

Apellido materno

SAMUEL

Nombre(s)

Con registro:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 0 | 5 | 0 | 3 | 4 | 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

EL DIRECTOR DE TESIS

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO

DR. ALEJANDRO CRUZ RAMÍREZ

DR. FEDERICO CHÁVEZ ALGALÁ

DR. AURELIO HERNÁNDEZ RAMÍREZ

DR. RICARDO SÁNCHEZ ALVARADO

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 14 del mes de Agosto del año 2009, el (la) que suscribe Samuel González López alumno(a) del Programa de Maestría en ciencias en InReniería Metalúrgica con número de registro A050342, adscrito a E.S.I.Q.I.E.-IPN , manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. José Antonio Romero Serrano cede los derechos del trabajo intitulado "ANÁLISIS DEL PROCESO DE DESOXIDACIÓN DE COBRE CON MANGANESO USANDO SENSORES CON ELECTRODOS BASE Pt PREPARADOS POR MOCVD", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección sammetal0525@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Samuel González López
Nombre y firma

CONTENIDO

| | |
|--|-------------|
| CONTENIDO | i |
| RESUMEN | iv |
| ABSTRACT | vi |
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE TABLAS | x |
| 1 INTRODUCCION | 1 |
| 1.1 JUSTIFICACIÓN | 1 |
| 1.2 OBJETIVO | 3 |
| 1.3 METAS | 4 |
| 2 ANTECEDENTES | 5 |
| 2.1 Uso del cobre y sus aleaciones | 5 |
| 2.2 Fabricación del cobre mediante fusión | 6 |
| 2.2.1 tostación | 7 |
| 2.2.2 Fundición de matas | 7 |
| 2.2.3 Horno de reverbero | 8 |
| 2.2.4 Horno de fundición instantánea | 9 |
| 2.2.5 Conversión | 10 |
| 2.2.6 Refinación térmica y electrorefinación de cobre blister | 11 |
| 2.2.7 Fundición y colado del cobre | 12 |
| 2.3 Medición continua de la actividad del oxígeno en cobre | 13 |
| 2.4 Modelo de parámetros de interacción para soluciones diluidas | 22 |
| 2.5 Aplicación al proceso de desoxidación de metales | 26 |
| 3 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL SISTEMA Cu-O-M (M = Mn, Fe, P) | 28 |
| 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL | 32 |
| 4.1 Preparación de los moldes de yeso cerámico | 32 |
| 4.2 Elaboración de las celdas electroquímicas | 34 |

CONTENIDO (Continuación)

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.2.1 | Preparación de la suspensión de Zirconia estabilizada con Itria | 35 |
| 4.2.2 | Recubrimiento de la superficie del sensor con una película de platino por la técnica CVD | 38 |
| 4.2.3 | Preparación del electrodo de referencia | 41 |
| 4.3 | Condiciones experimentales | 42 |
| 4.4 | Secuencia experimental | 42 |
| 4.5 | Realización de los análisis de oxígeno utilizando el analizador de gases ELTRA | 46 |
| 4.5.1 | Calibración del analizador de oxígeno | 48 |
| 4.5.2 | Interrupción durante el proceso de análisis | 48 |
| 5 | RESULTADOS | 49 |
| 5.1 | Selección del diseño del sensor de oxígeno | 49 |
| 5.2 | Resultados experimentales | 52 |
| 6 | DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 67 |
| 6.1 | Análisis de los parámetros de interacción | 67 |
| 6.2 | Análisis de las presiones parciales de oxígeno | 71 |
| 6.3 | Comparación de la pO_2 obtenida a partir de análisis químico y la pO_2 obtenida a partir de la FEM del sensor de oxígeno | 72 |
| 6.4 | Análisis de las concentraciones de oxígeno | 75 |
| 7 | CONCLUSIONES | 76 |
| | REFERENCIAS | 78 |

APÉNDICE A

| | |
|---|-------|
| Cálculos termodinámicos del experimento 1 (T = 1100°C, masa Mn = 1 g) | A.1.1 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 1 (Cont.) (T = 1100°C, masa Mn = 1 g) | A.1.2 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 2 (T = 1100°C, masa Mn = 2 g) | A.2.1 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 2 (Cont.) (T = 1100°C, masa Mn = 2 g) | A.2.2 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 3 (T = 1100°C, masa Mn = 4 g) | A.3.1 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 3 (Cont.) (T = 1100°C, masa Mn = 4 g) | A.3.2 |

CONTENIDO (Continuación)

APÉNDICE A (Cont.)

| | |
|---|--------------|
| Cálculos termodinámicos del experimento 4 (T = 1200°C, masa Mn = 1 g) | A.4.1 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 4 (Cont.) (T = 1200°C, masa Mn = 1 g) | A.4.2 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 5 (T = 1200°C, masa Mn = 2 g) | A.5.1 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 5 (Cont.) (T = 1200°C, masa Mn = 2 g) | A.5.2 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 6 (T = 1200°C, masa Mn = 4 g) | A.6.1 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 6 (Cont.) (T = 1200°C, masa Mn = 4 g) | A.6.2 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 7 (T = 1300°C, masa Mn = 1 g) | A7.1 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 7 (Cont.) (T = 1300°C, masa Mn = 1 g) | A7.2 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 8 (T = 1300°C, masa Mn = 2 g) | A.8.1 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 8 (Cont.) (T = 1300°C, masa Mn = 2 g) | A.8.2 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 9 (T = 1300°C, masa Mn = 4 g) | A.9.1 |
| Cálculos termodinámicos del experimento 9 (Cont.) (T = 1300°C, masa Mn = 4 g) | A.9.2 |

Resumen

En este trabajo se utiliza un sensor hecho de zirconia estabilizada con itria (ZEI) para determinar la presión parcial de oxígeno y el contenido de oxígeno en aleaciones líquidas Cu-Mn entre 1100° y 1300 °C. Se probaron diferentes configuraciones del sensor de oxígeno y se observó que al emplear un sensor con una película de Pt depositada mediante el método de deposición en fase vapor (MOCVD) se logró incrementar la eficiencia de las reacciones de la celda electroquímica lo cual dio lugar a valores de FEM y presiones parciales de oxígeno del mismo orden de magnitud que los esperados teóricamente. El tamaño de las partículas de Pt varió entre 100 y 200 nm, mientras que el espesor de la película de Pt fue de 7 μm .

En el desarrollo experimental se emplearon 600 g de cobre electrolítico y como desoxidante manganeso entre 1 y 4 g. Los resultados de la presión parcial de oxígeno estimados con el sensor son consistentes con la teoría. Por ejemplo, empleando en la desoxidación del cobre 2 g Mn, los niveles de $p\text{O}_2$ a 1100 °C están entre 10^{-7} y 10^{-8} atm, a 1200 °C están entre 10^{-7} y 10^{-5} atm y a 1300 °C están entre 10^{-5} y 10^{-3} atm. Esto concuerda con el hecho de que al incrementar la temperatura se incrementa la solubilidad de oxígeno y por ende su presión parcial. La FEM leída por el sensor permitió determinar una cantidad de oxígeno en el baño, la cual es cercana a la obtenida mediante análisis químico, especialmente a 1200° y 1300 °C. Sin embargo, a 1100 °C se presentó cierta discrepancia entre ambos tipos de resultados lo cual se atribuye principalmente a la extrapolación que se requirió efectuar al parámetro de interacción entre el oxígeno y el manganeso (e_{O}^{Mn}) para dicha temperatura. Se comprobó que el sensor con película de Pt da una rápida respuesta y puede ser un valioso auxiliar en el control del proceso de producción de cobre, a pesar de que el sistema no llega al equilibrio.

Finalmente, se realizó un análisis crítico de los parámetros de interacción del sistema Cu-O-Mn reportados en la literatura y se creó una base de datos termodinámicos para el estudio de la desoxidación de cobre empleando manganeso. El proceso de desoxidación del cobre líquido empleando Mn, Fe y P fue también analizado mediante el modelo de parámetros de interacción con lo que se comprobó que el Mn es mejor desoxidante que el Fe y el P.

Abstract

A sensor employing yttria-stabilized zirconia (YSZ) was used to determine the oxygen partial pressure and oxygen content in Cu-Mn liquid alloys in the temperature range 1100° to 1300 °C. There were tested different kinds of sensors and it was found that the sensors with a Pt-film deposited by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) increased the conductivity of the measuring device and decreased their response time, given in this way EMF values and oxygen partial pressures close to those expected theoretically. The Pt film had a particle size in the range of 100-200 nm and the depth was about 7 μm.

600 g of pure copper (99.9 %) were melted and manganese (1 to 4 g) was used as deoxidizing element. The oxygen partial pressures estimated with the sensor were in agreement with the theoretical values. For example, in the deoxidation trial with 2 g Mn, the p_{O_2} at 1100°C was between 10^{-7} and 10^{-8} atm, at 1200 °C was from 10^{-7} to 10^{-5} atm and at 1300 °C was between 10^{-5} and 10^{-3} atm. This is in agreement with the fact that the higher the temperature the higher the solubility of oxygen in the molten copper. The EMF obtained with the sensor enabled us to estimate the oxygen contents, which were close to the values obtained by chemical analysis at 1200° and 1300 °C. However, at 1100°C there was obtained a poor agreement. The deviation in the calculated results can be a consequence of the lack of a reliable value of the interaction parameter (e_O^{Mn}). Even though the system is not in equilibrium, the oxygen probe with Pt electrode films can be a useful process control tool in the casting of copper to estimate the required deoxidizing agent needed to reach a given oxygen level in the system at a fixed temperature.

Finally, a critical analysis of the interaction parameters of the Cu-O-Mn reported in the literature was carried out and a thermodynamic database was created to study

the deoxidation process of copper using manganese. The deoxidation process of liquid copper using Mn, Fe and P was also analyzed by the interaction parameters model and it was confirmed that oxygen reacts more efficiently with manganese than with iron or phosphorus.

LISTA DE FIGURAS

| No. | PIE DE FIGURA | PAG. |
|-----|--|------|
| 01 | Región rica en ZrO_2 del diagrama de equilibrio $ZrO_2 - Y_2O_3$ | 16 |
| 02 | Reacciones de media celda llevadas a cabo en el sensor de oxígeno. | 18 |
| 03 | Solubilidad de oxígeno en los sistemas líquidos Cu-Mn, Cu-Fe y Cu-P en equilibrio a 1200° C. | 31 |
| 04 | (A) Electrolito sólido, ZEI (B) Funda para termopar, Al_2O_3 , (C) Crisol (Al_2O_3) | 33 |
| 05 | Secuencia de la obtención de los electrolitos sólidos en verde | 36 |
| 06 | Horno tipo mufla para cerámicos marca Carbolite, con sistema de programación de velocidad de calentamiento | 37 |
| 07 | Muestra de las piezas obtenidas después del proceso de sinterización | 38 |
| 08 | (a) Fotografía de la capa de Pt depositada. (b) Vista lateral de la película de Pt. | 39 |
| 09 | Representación esquemática del equipo CVD utilizado para la deposición química en fase de vapor | 39 |
| 10 | a) Panel de control de reactor CVD b) Acceso a la cámara de vacío | 40 |
| 11 | Sensor recubierto con Pt mediante la técnica de CVD | 40 |
| 12 | (a) Esquema representativo del armado final del sensor, (b) fotografía que muestra al sensor listo para ser usado. | 41 |
| 13 | Horno de inducción de alta frecuencia conteniendo el crisol con la carga de cobre, el sensor de oxígeno y el termopar. | 43 |
| 14 | Esquema del equipo experimental para la determinación de la disolución de oxígeno en el baño de cobre. | 44 |
| 15 | Diagrama de fases de las sales $CaF_2 - MgF_2$ | 45 |
| 16 | Fotografía del analizador de oxígeno marca Eltra ONH-2000 | 46 |
| 17 | FEM a 1200 °C utilizando sensores con y sin recubrimiento de Pt | 50 |
| 18 | Gráfica de $\log_{10}pO_2$ a 1200 °C utilizando sensores con y sin recubrimiento de Pt. | 50 |
| 19 | Diagrama de equilibrio Cu-O reportado por Hallstedt y colaboradores | 51 |
| 20 | FEM del sensor en función del tiempo y de la temperatura, empleando 1 g de Mn. | 53 |
| 21 | FEM del sensor en función del tiempo y de la temperatura, empleando 2 g de Mn. | 54 |

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

| No. | PIE DE FIGURA | PAG. |
|------------|---|-------------|
| 22 | FEM del sensor en función del tiempo y de la temperatura, empleando 4 g de Mn. | 55 |
| 23 | Presión parcial de oxígeno calculado con la FEM del sensor en función del tiempo y de la temperatura, empleando 1 g de Mn. | 56 |
| 24 | Presión parcial de oxígeno calculado con la FEM del sensor en función del tiempo y de la temperatura, empleando 2 g de Mn. | 57 |
| 25 | Presión parcial de oxígeno calculado con la FEM del sensor en función del tiempo y de la temperatura, empleando 4 g de Mn. | 58 |
| 25 | Contenido de manganeso función del tiempo y de la cantidad inicial de manganeso a 1100 °C. | 59 |
| 27 | Contenido de manganeso función del tiempo y de la cantidad inicial de manganeso a 1200 °C. | 60 |
| 28 | Contenido de manganeso función del tiempo y de la cantidad inicial de manganeso a 1300 °C. | 61 |
| 29 | Contenido de oxígeno obtenido por análisis químico (a.q.) y calculado con la FEM del sensor (fem) en función del tiempo y la temperatura, empleando 1 g de Mn | 64 |
| 30 | Contenido de oxígeno obtenido por análisis químico (a.q.) y calculado con la FEM del sensor (fem) en función del tiempo y la temperatura, empleando 2 g de Mn | 65 |
| 31 | Contenido de oxígeno obtenido por análisis químico (a.q.) y calculado con la FEM del sensor (fem) en función del tiempo y la temperatura, empleando 4 g de Mn | 66 |
| 32 | Comparación de los puntos calculados y experimentales sobre la curva de liquidus Liq-Cu ₂ O del sistema Cu-O | 70 |
| 33 | Comparación entre los potenciales de oxígeno obtenidos con la fem del sensor y los estimados a partir de los análisis químicos de oxígeno. | 73 |
| 34 | Representación esquemática del efecto catalizador del platino | 74 |

LISTA DE TABLAS

| No. | TITULO | PAG. |
|-----|--|------|
| 01 | Principales minerales de los cuales se extrae cobre | 06 |
| 02 | ΔG° de reacción de disolución de O, Mn y P en Cobre (J mol^{-1}) | 28 |
| 03 | Valores de ΔG de las reacciones de desoxidación de cobre líquido | 29 |
| 04 | Parámetros de interacción en aleaciones Cu-O-j | 29 |
| 05 | Características del polvo de $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$. | 35 |
| 06 | Condiciones de depósito en el proceso CVD | 40 |
| 07 | Concentración de oxígeno en equilibrio en el sistema Cu-O | 69 |

1. INTRODUCCION

1.1 JUSTIFICACION

La calidad de los productos de cobre se ha incrementado en las últimas décadas debido a la demanda de mejoras en las propiedades de los materiales empleados principalmente en la industria eléctrica, electrónica, de la construcción y del transporte. En el caso particular del cobre con impurezas de oxígeno, éste será frágil cuando sea expuesto a hidrógeno o hidrocarburos a elevadas temperaturas. El hidrógeno se difunde dentro del metal y cuando se combina con el oxígeno disuelto forma agua. El vapor de agua colectado puede desarrollar suficiente presión para deformar o romper la matriz del metal.

El exceso de oxígeno en cobre es un problema grave y hasta ahora México ha mantenido un atraso tecnológico con respecto a los países desarrollados en el uso de sensores de oxígeno ^[1], que permiten el monitoreo continuo del grado de oxidación del baño metálico para la toma de acciones correctivas en forma automática, cuando la comparación de valores reales con los requeridos presentan divergencias fuera de un valor establecido.

La técnica de desoxidación justo antes de vaciar el metal está diseñada especialmente para remover los óxidos que se forman durante la fusión del metal o que se adicionan con la carga de materiales. Si estas partículas no metálicas permanecen suspendidas en la fundición pueden formar inclusiones o gases en el metal y afectar seriamente las propiedades mecánicas de las piezas finales. Con el uso de materiales desoxidantes se logra reducir el contenido de oxígeno y además se promueve la refinación del grano, combinando así las ventajas de impartir fluidez en el metal y controlar el tamaño de grano.

El cobre es comúnmente desoxidado con fósforo ^[2, 3], el cual tiene un pequeño efecto perjudicial en concentraciones alrededor de 0.04% produciendo un leve incremento en la dureza y una disminución de la ductilidad. El manganeso, el calcio, el magnesio y el boro también son usados como desoxidantes, pero éstos pueden ser perjudiciales si no son usados convenientemente. Más de 0.5% de Mn, por ejemplo, causa inclusiones dañinas en las fundiciones.

1.2 OBJETIVO

Desarrollar celdas electroquímicas utilizando electrolitos sólidos a base de zirconia estabilizada con itria (ZEI) recubiertos con una película de platino usando la técnica de depósito en fase vapor (CVD) para incrementar la eficiencia en la respuesta de los electrodos. Usar las celdas para estudiar el proceso de desoxidación de cobre líquido empleando manganeso. Finalmente, crear una base de datos que permita predecir el comportamiento termodinámico de este tipo de aleaciones.

Este trabajo tiene como finalidad estudiar el comportamiento termodinámico del sistema líquido Cu-O-Mn a 1100, 1200 y 1300 °C. El estudio comprende el uso de un sensor de oxígeno a base de zirconia estabilizada con itria (ZEI) recubierto con una película-electrodo de platino. El desarrollo experimental consiste en fundir 600 g de Cu electrolítico en un horno de inducción. El Mn es adicionado al baño metálico mediante tubos de cobre usados para encapsular la granalla de Mn electrolítico. A lo largo de los experimentos se medirá la fuerza electromotriz (FEM) del sensor y se tomarán muestras con el fin de analizar los contenidos de oxígeno y manganeso. Los valores de FEM y composición química del baño permitirán determinar el potencial de oxígeno y la actividad química del oxígeno. El estudio termodinámico está basado en el modelo de parámetros de interacción que es aplicable a soluciones diluidas como las que se estudian en este trabajo.

1.3 METAS

Las metas establecidas para el desarrollo de este proyecto son las siguientes:

1. Preparación de electrolitos sólidos recubiertos con una película de platino utilizando la técnica CVD para mejorar la eficiencia en la respuesta de los electrodos de las celdas electroquímicas.
2. Desarrollo experimental para desoxidar el baño de cobre empleando manganeso.
3. Emplear la celda electroquímica para monitorear el contenido de oxígeno durante el proceso de desoxidación con manganeso.
4. Comparar el valor del contenido de oxígeno obtenido en la celda electroquímica y el valor obtenido mediante análisis químico.
5. Crear una base de datos para predecir el comportamiento termodinámico del sistema Cu-O-Mn.

2. ANTECEDENTES

2.1 Uso del cobre y sus aleaciones

El cobre tiene una gran variedad de aplicaciones a causa de sus propiedades, como son: su elevada conductividad de calor y electricidad, resistencia a la corrosión, así como su maleabilidad y ductilidad.

Debido a su extraordinaria conductividad, sólo superada por la plata, el uso más extendido del cobre se da en la industria eléctrica. Su ductilidad permite transformarlo en cables de cualquier diámetro, a partir de 0.025 mm. La resistencia a la tracción del alambre de cobre estirado es de unos 4200 kgf/cm². Puede usarse tanto en cables y líneas de alta tensión exteriores como en el cableado eléctrico en interiores, cables de lámparas y maquinaria eléctrica en general: generadores, motores, reguladores, equipos de señalización, aparatos electromagnéticos y sistemas de comunicación.

A lo largo de la historia, el cobre se ha utilizado para acuñar monedas y manufacturar utensilios de cocina, tinajas y objetos ornamentales. En un tiempo era frecuente reforzar con cobre la quilla de los barcos de madera para proteger el casco ante posibles colisiones. El cobre se puede galvanizar fácilmente como tal o como base para otros metales. Con este fin se emplean grandes cantidades en la producción de electrotipos (reproducción de caracteres de impresión).

El cobre puro es blando, pero puede endurecerse posteriormente. Las aleaciones de cobre, mucho más duras que el metal puro, presentan una mayor resistencia eléctrica y por ello no pueden utilizarse en aplicaciones eléctricas. No obstante, su resistencia a la corrosión es casi tan buena como la del cobre puro y son de fácil manejo. Las dos aleaciones más importantes son el latón, una aleación con zinc, y el bronce, una aleación con estaño. A menudo, tanto el zinc como el estaño se funden en una misma aleación, haciendo difícil una diferenciación precisa entre el latón y el bronce. Ambos se emplean en grandes cantidades. También se usa el cobre en aleaciones con oro, plata y níquel, y es un componente importante en aleaciones como el metal monel

(30% Cu, 70% Ni), el bronce fosforado (86-90% Cu, 0-4% Zn, 7-11% Sn) y la plata alemana o alpaca (50% Cu, 30% Zn, 20% Ni).

2.2 Fabricación del cobre mediante fusión

Casi el 90% de cobre que se produce en el mundo proviene de los minerales sulfurosos. La ley o concentración de estos minerales en un mineral es baja, las menas más comunes contienen de 0.5% (minas a cielo abierto) hasta 1 - 5% de cobre (minas subterráneas). Éstos no se tratan fácilmente con los métodos hidrometalúrgicos (no se lixivian con facilidad) de manera que la mayor parte de la extracción es mediante técnicas pirometalúrgicas. El cobre también se presenta en forma de minerales con oxígeno (carbonatos, óxidos, silicatos y sulfatos) pero en menor concentración. La tabla 1 resume los principales minerales de cobre.

Tabla 1. Principales minerales de los cuales se extrae cobre

| Mineral | Formula química |
|-----------------|---|
| Sulfuros | |
| Calcopirita | CuFeS_2 |
| Calcocita | Cu_2S |
| Bornita | Cu_5FeS_4 |
| Covelita | CuS |
| Óxidos | |
| Malaquita | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ |
| Azurita | $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ |
| Cuprita | Cu_2O |
| Crisocola | $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Antlerita | $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ |

2.2.1 Tostación

La tostación consiste en la oxidación parcial de los sulfuros de los concentrados y en la eliminación parcial del azufre en forma de SO_2 . La tostación se lleva a cabo cuando los concentrados reaccionan con el aire a temperaturas entre 500° y 700° C, dentro de tostadores tipo hogar o de lecho fluidizado bajo condiciones bien controladas. El producto del tostador, llamado calcinado, es una mezcla de óxidos, sulfatos y sulfuros cuya composición se puede variar mediante el control de la temperatura del proceso de tostación y la relación de aire al concentrado. El proceso de tostación normalmente es autógeno; produce una corriente concentrada de gases de SO_2 (de 5 - 15% de SO_2), apropiada para la recuperación de azufre como ácido sulfúrico.

La tostación se usa en las plantas de fusión de horno de reverbero y de horno eléctrico donde su propósito principal es secar y calentar la carga del horno, usando el calor de las reacciones exotérmicas de la tostación. Los calcinados calientes del tostador requieren considerablemente menor energía para su fundición que los concentrados húmedos y fríos, de modo que la tostación da como resultado un ahorro considerable de combustible y mayor velocidad de fundición. La tostación también incrementa la concentración de cobre de la mata $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ producida durante la fundición, siendo ésta un factor que disminuye la cantidad de conversión (eliminación de Fe) que se requiera posteriormente.

2.2.2 Fundición de matas

Los objetivos de la fundición de mata son formar una fase líquida de sulfuro (mata) la cual contiene todo el cobre de la carga y una fase líquida de escoria sin cobre. La mata posteriormente es oxidada para formar cobre *blister* impuro (cobre ampollado) y la escoria fundida se desecha directamente o después de una etapa de recuperación de cobre.

La fundición de matas se lleva a cabo en un horno a una temperatura próxima a los 1200° C, normalmente con fundente de sílice. La sílice, alúmina, óxidos de hierro, cal y otros óxidos menores forman la escoria fundida; el cobre, azufre, hierro sin oxidar y los metales preciosos,

forman la mata. La escoria es más ligera que la mata, y casi inmisible en ella y se separa con facilidad.

Un objetivo importante de la fundición de matas es producir una escoria de desecho cuyo contenido de cobre debe ser tan bajo como sea posible. Esto se lleva a cabo al mantener la escoria cerca de su saturación con sílice (lo cual fomenta la inmiscibilidad mata-escoria) y el horno lo suficientemente caliente de manera que la escoria se funda y fluya, evitando así condiciones excesivamente oxidantes. Esta última condición es necesaria para minimizar la formación de magnetita sólida (Fe_3O_4 , cuya temperatura de fusión es de $1597\text{ }^\circ\text{C}$) la cual crea condiciones viscosas y, posteriormente, dificulta la separación de la mata y la escoria.

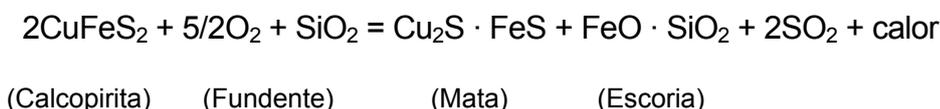
2.2.3 Horno de reverbero

El horno de reverbero es esencialmente un horno de hogar en el cual la carga sólida consiste de concentrados, calcinados, y fundentes junto con escoria fundida y polvos recirculados provenientes del convertidor y que contienen cobre. Dicha carga se calienta a $1200 - 1250\text{ }^\circ\text{C}$ debido a la acción de los gases calientes de combustión que se extiende sobre la superficie del baño. Este horno consiste en un hogar revestido de material refractario (normalmente magnesita o cromo-magnesita) con una bóveda fija (sílice) o suspendida (magnesita). El horno se calienta por la flama de hulla pulverizada, aceite combustible o gas natural proveniente de un extremo para producir gases calientes que se difunden a través del horno para fundir la carga.

Los productos del horno de reverbero son la escoria fundida que se desecha y la mata fundida la cual se transfiere al convertidor para su oxidación y formar cobre "*blister*". La mata y la escoria son retiradas por separado a medida que se acumulan dentro del horno.

2.2.4 Homo de fundición instantánea

Los altos hornos, los hornos de reverbero y eléctricos usan cantidades considerables de combustibles de hidrocarburos o energía eléctrica para la fundición a pesar del hecho de que se puede obtener gran cantidad de energía por la oxidación de las cargas de sulfuro. Por otra parte, el horno de fundición instantánea utiliza gran parte de la energía de combustión de los sulfuros *a)* oxidando parte de la carga de sulfuro y *b)* utilizando el calor así liberado para la fusión de la mata y escoria. Existen dos tipos de fundición instantánea: En el proceso Outokumpu se usa aire precalentado (o aire enriquecido con oxígeno) como oxidante; y en el proceso INCO se usa oxígeno. En ambos procesos, los concentrados finos y secos se inyectan al interior de un horno tipo hogar, donde se queman con aire y oxígeno. La reacción de combustión puede representarse por la siguiente ecuación:



Esta reacción proporciona la mayor parte del calor necesario para el calentamiento y fusión de la carga. Se necesita más combustible de hidrocarburos cuando el aire es el comburente, pero cuando hay oxígeno la ausencia de calor arrastrado por el nitrógeno en los gases de salida hace que el proceso sea autógeno. Se produce una cantidad importante de SO₂ mediante las reacciones dentro del horno. Por fortuna, la concentración de SO₂ en los gases efluentes de este horno es alta (> 10% de SO₂) y el SO₂ puede ser eliminado eficientemente de dichos gases en forma de H₂SO₄ o como SO₂ líquido.

Las ventajas principales de los procesos del horno de fundición instantánea son: *a)* su baja demanda de combustible de hidrocarburos y *b)* la facilidad y eficiencia con la cual el SO₂ puede ser eliminado de sus gases efluentes. Su única desventaja son las pérdidas altas de cobre en la escoria y en los polvos de chimenea, pero la mayor parte de este cobre se recupera mediante el tratamiento de esos materiales. Mucha de la nueva capacidad de fundición ha sido recientemente instalada en la forma de hornos de fundición instantánea particularmente del tipo Outokumpu.

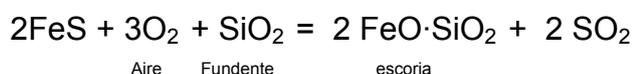
2.2.5 Conversión

La conversión del cobre consiste en la oxidación (con aire) de la mata líquida proveniente de la fundición. La conversión elimina el hierro y el azufre de la mata, dando como resultado la producción de cobre “blister” (cobre ampollado) sin refinar (99% de Cu). El proceso se lleva a cabo en un convertidor horizontal cilíndrico Pierce-Smith revestido con refractario básico, algunas veces modificado con un sistema mejorado de recolección de gases.

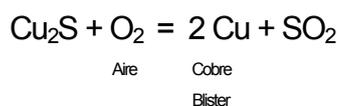
La mata líquida se vierte dentro del convertidor a través de una entrada grande central y el aire de oxidación se introduce por una línea simple de toberas que está a lo largo del recipiente. La mata se adiciona a una temperatura próxima a los 1100 °C y el calor generado en el interior del convertidor por la oxidación del hierro y el azufre es suficiente para hacer el proceso autógeno.

La conversión se lleva a cabo en dos etapas consecutivas, en las cuales se utiliza la inyección de aire hacia el interior de la fase del sulfuro fundida. Estas son:

- a) La etapa formadora de escoria o de eliminación del Fe S, es decir,



- b) La etapa formadora de cobre blister, es decir,



La formación de cobre en la segunda etapa no se efectúa hasta que la mata no contiene menos de 1% de Fe, de modo que casi todo el hierro se elimina del convertidor (como escoria) antes de comenzar la producción de cobre. En la industria el convertidor se carga con mata en varias etapas, y cada etapa es seguida por oxidación parcial y remoción de escoria. Esto da por resultado una acumulación gradual de Cu₂S dentro del convertidor seguido por una inyección “formadora de cobre” final.

El producto del proceso de conversión es el cobre “*blister*” que contiene entre 0.02 y 0.1% de azufre. No ocurre formación significativa de óxido de cobre hasta que el contenido de azufre esté por debajo de 0.02% de modo que la oxidación del cobre no es un problema.

La mayor parte del níquel y los metales preciosos contenidos en la mata forman parte del cobre blister. El hierro y el zinc están casi completamente oxidados en la escoria, mientras que el antimonio, arsénico, bismuto, cadmio y plomo tienden a vaporizarse. La escoria del convertidor inevitablemente contiene 2 - 10% de cobre, el cual se recupera al transferir la escoria al horno de fundición o al enviarla a un horno eléctrico pequeño para que haya asentamiento en condiciones reductoras. Otra forma de recuperación común es por flotación en espuma del cobre contenido en la escoria enfriada y solidificada lentamente.

2.2.6 Refinación térmica y electrorefinación del cobre blíster

Todo el cobre blister virtualmente producido mediante los procesos mencionados antes, se refina electroquímicamente para obtener cobre catódico de alta pureza (> 99.99% de cobre) el cual es apropiado para diversos usos, entre ellos, el eléctrico.

La electrorrefinación requiere ánodos fuertes, planos y delgados que se intercalan con los cátodos en la celda de refinación pero no se pueden obtener al verter directamente el cobre blister. Esto se debe a que su azufre y oxígeno residual forman grandes ampollas de SO₂ durante la solidificación, lo cual a) debilita sensiblemente los ánodos (en la región de las ampollas de SO₂) y b) causa una superficie áspera de espesor irregular. Por esta razón, el azufre y el oxígeno se eliminan mediante técnicas de refinación térmica previas al colado de los ánodos; el azufre, al inyectar aire en el interior del cobre blister fundido; y después el oxígeno al inyectar gas de hidrocarburos. Antes se producía un producto final de cobre por refinación térmica, pero muchas impurezas no se podían eliminar y el producto era inferior al cobre obtenido por electrorrefinación.

La electrorrefinación de cobre consiste en la disolución electroquímica de éste a partir de ánodos impuros y el depósito de cobre puro (es decir, sin las impurezas del ánodo) sobre los cátodos de cobre. El electrolito es una solución de H_2SO_4 (200 kg/m^3) y CuSO_4 (50 kg/m^3) normalmente con una cantidad pequeña de cloruro. Muchas de las impurezas del ánodo son insolubles en este electrolito (Ag, Au, Bi, Pb, Sn y otros metales del grupo del Pt) pero no interfieren en la electrólisis. Otras impurezas como As, Fe y Ni son parcial o totalmente solubles y deben mantenerse a una concentración baja en el electrolito para evitar que sean absorbidas junto con el cobre en el cátodo. Esto se logra pasando continuamente el electrolito a través de un circuito de purificación.

2.2.7 Fundición y colado de cobre

Los cátodos obtenidos por electro-refinación y por separación electrolítica se funden en una atmósfera reductora controlada para colado en moldes comerciales. Los combustibles empleados en la fundición tienen baja concentración de azufre para prevenir su absorción en el producto de cobre. La fundición normalmente se lleva a cabo en un horno de tiro vertical (ASARCO) en el cual los gases calientes producidos por la combustión del combustible en las toberas alrededor del fondo del horno, calientan los cátodos que descienden. La fundición es rápida y eficiente; mientras se mantenga una atmósfera ligeramente reductora no habrá oxidación o absorción de impurezas.

El producto más común de los cátodos electro-refinados es el cobre dúctil refinado electrolíticamente, el cual contiene menos de 10 partes por millón de azufre, pero suficiente oxígeno (150 - 350 ppm) e hidrógeno (0.25 ppm de los gases de combustión del horno). Este cobre se cuele constantemente en sistemas integrados de colado y laminación de alambre continuos, o en barras para estirado en moldes horizontales abiertos, ambos para la fabricación de alambre.

Otros grados de cobre refinado electrolíticamente son el cobre desoxidado con fósforo para soldadura o para soldadura con latón y el cobre sin oxígeno, que se usa en la electrónica. Se cuelean en moldes verticales enfriados con agua o en forma directa en máquinas de colado para reducir las cavidades de contracción y el desperdicio ^[4].

2.3 Medición continua de la actividad del oxígeno en cobre

El contenido de oxígeno es un parámetro importante para las plantas de cobre que tienen como meta producir cobre de alta calidad. Para estas plantas el monitoreo del contenido de oxígeno puede efectuarse fácilmente con un sensor de oxígeno para cobre líquido.

Un sensor de oxígeno es un pequeño dispositivo que consta de un electrodo de referencia con un potencial de oxígeno determinado (cátodo) encapsulado dentro de un electrolito sólido y conectado al exterior a través de un alambre conductor que sirve para extraer la señal de una fuerza electromotriz generada entre este electrodo y el electrodo que es el baño metálico (ánodo) cuando se hace la inmersión del electrolito en el metal fundido. Esto es debido a que dicho electrodo de referencia, al ser puesto en contacto con un metal o aleación metálica a través de un electrolito sólido con buena conductividad iónica, da como resultado una diferencia de potencial o fuerza electromotriz originada por la diferencia de los potenciales de oxígeno característicos de cada uno de los electrodos.

Los sensores basados en electrólitos sólidos tienen muchas aplicaciones en el procesamiento de metales fundidos. Las conductividades de los electrólitos sólidos aumentan con el incremento de la temperatura, así que la alta temperatura de operación requerida durante el procesamiento de metales fundidos es muy adecuada para este tipo de sensores. La fabricación de sensores con electrólitos sólidos está determinada por las propiedades termodinámicas del metal fundido y el electrodo de referencia. Los equipos electrónicos secundarios son relativamente simples ya que un sensor electroquímico produce un Voltaje de c. d. En suma, los electrólitos sólidos

son en general compuestos estables, que pueden soportar el ambiente químico severo que hay en el seno de los metales fundidos.

La conducción iónica en un electrolito sólido en particular ocurrirá a través del transporte de un defecto puntual iónico específico en general. El voltaje generado a través del electrolito es proporcional al logaritmo de la concentración de la especie móvil, de acuerdo con la ecuación de Nernst. Por ejemplo, las vacantes del ión oxígeno son móviles en Zirconia, de tal manera que los electrólitos a base de zirconia pueden ser usados para sensores de oxígeno. Afortunadamente, los sensores electroquímicos no se limitan a la detección de la especie móvil en el electrolito.

El equilibrio entre una especie inmóvil y una especie móvil establece una concentración de la especie móvil, que puede generar un voltaje medible que está relacionado con la concentración de la especie inmóvil. Además, una fase adicional (usado como un electrodo auxiliar) puede ser añadida para proveer sensibilidad a una especie que no está presente en el electrolito. Por lo tanto, los sensores pueden ser diseñados para detectar una gran variedad de especies a través de la selección juiciosa del electrolito y los materiales del electrodo.

Hay un gran número de aplicaciones en donde los sensores químicos pueden mejorar la eficiencia y la calidad de un producto durante el procesamiento de metales fundidos. En algunas de esas aplicaciones, los sensores comerciales están disponibles y son usados ampliamente, mientras en otros los sensores necesarios no están disponibles o su aplicación no es redituable. La tecnología de los sensores es una rama de la industria que está avanzando rápidamente y cientos de sensores son usados ampliamente en muchos campos de la industria.

Muchos materiales cerámicos, como la sílice (SiO_2) y la zirconia (anhídrido de zirconia, dióxido de zirconio u óxido de zirconio, ZrO_2), son polimórficos. Durante su calentamiento o enfriamiento, la transformación puede acompañarse de un cambio de

volumen; si no se controla en forma adecuada, este cambio de volumen hace que el material cerámico, que es frágil, se agriete y fracture. Para la zirconia (ZrO_2), la forma estable a temperatura ambiente de $\sim 25^\circ C$ es la monoclinica. Al aumentar la temperatura, hay estructuras cristalinas más simétricas que se vuelven estables. A $1170^\circ C$, la zirconia monoclinica se transforma a una estructura tetragonal. La forma tetragonal es estable hasta $2370^\circ C$, punto en el cual se transforma en una forma cúbica. La forma cúbica es estable desde $2370^\circ C$ hasta la temperatura de fusión de $2680^\circ C$.



Los componentes cerámicos hechos de zirconia pura suelen fracturarse al bajar su temperatura, cuando la zirconia se transforma de tetragonal a monoclinica, debido a la expansión volumétrica (el cambio de fase cúbica a tetragonal no causa mucho cambio en volumen). El resultado es que no se usan las formas monoclinicas o tetragonales de la zirconia pura. En su lugar, se ha encontrado que agregando dopantes como itria (Y_2O_3) es posible estabilizar la fase cúbica de la zirconia, aun a temperatura ambiente. ^[5]

Las celdas con electrolitos sólidos son muy utilizadas ya que la concentración de algunas especies en sistemas a temperaturas elevadas se puede medir fácilmente usando estos dispositivos también llamados celdas galvánicas en estado sólido. Al igual que en los electrolitos líquidos, es importante que los electrolitos sólidos presenten una elevada conductividad iónica. Los electrolitos más comúnmente empleados consisten en zirconia (ZrO_2) estabilizada con CaO o con Itria (Y_2O_3). La composición de las impurezas está en el intervalo de 7–15% mol, ya que es la concentración que ofrece la máxima conductividad iónica. Esto es debido a que se promueve la formación de la fase cúbica de alta conductividad iónica, como se ilustra en el diagrama de equilibrio ^[6] $ZrO_2 - Y_2O_3$ de la figura 1. Dicha fase cúbica tiene la facilidad de permitir el paso de iones de oxígeno.

La elección del electrodo de referencia depende de un variado número de factores. El electrodo debe ser reversible y debe exhibir poca tendencia a la polarización. Otro factor importante es el ataque químico del electrodo sobre el electrolito. Con respecto a esto se ha notado que el uso de “Fe-FeO” afecta seriamente la vida de la celda galvánica. Se ha encontrado que un electrodo de “Ni-NiO” es muy conveniente para mediciones a diferentes temperaturas de cobre líquido. Un tercer factor que debe ser considerado es la diferencia en los potenciales de oxígeno de los electrodos. Una diferencia muy grande conduciría a una fuerza electromotriz de la celda muy grande, lo que requeriría un factor de corrección debido a la conducción inherente del electrolito. Se prefiere generalmente elegir un electrodo que tenga un potencial de oxígeno cercano al electrodo de medición, al respecto, el electrodo Ni-NiO parece ser muy conveniente para las mediciones en sistemas líquidos de cobre ^[10, 11].

El sensor de oxígeno puede ser representado mediante la figura 2, en donde se usa platino (Pt) para cerrar el circuito, debido a su alto punto de fusión, buena conductividad eléctrica y sobre todo por ser un electro-catalizador natural; promoviendo de esta manera la transferencia de cargas de la reacción. La fuerza impulsora que causa el flujo iónico de oxígeno y por consecuencia también el de la corriente eléctrica a través del circuito es debida a la diferencia de potencial de oxígeno que se da entre ambos electrodos que conforman la celda electroquímica, como consecuencia del paso de iones y del flujo de electrones. En cada electrodo se llevan a cabo las reacciones de media celda, ilustradas en la figura 2.

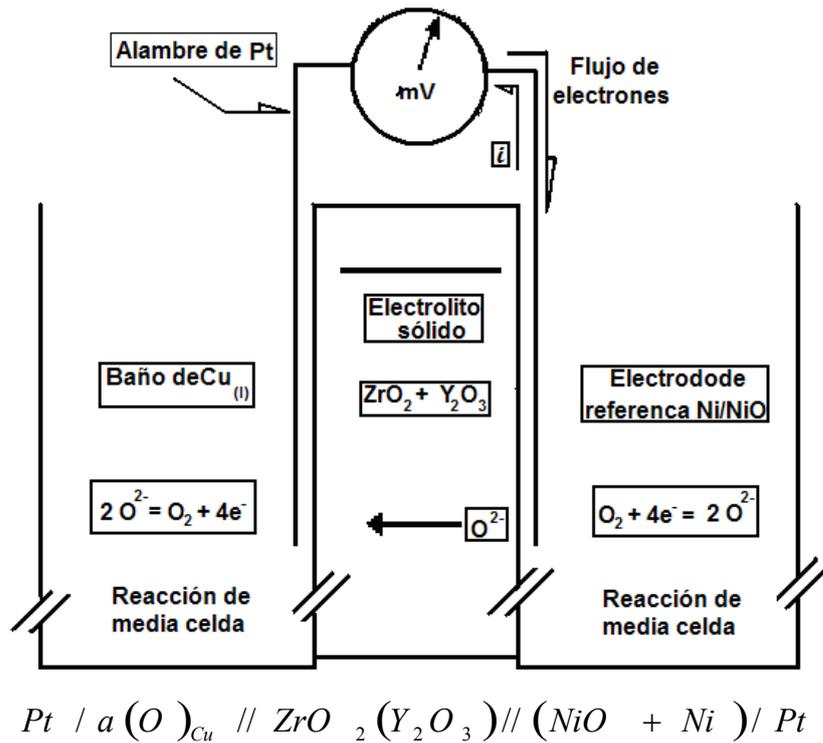
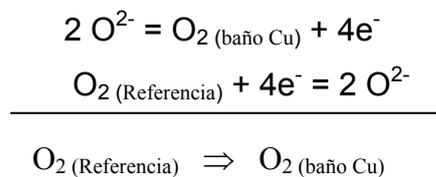


Figura 2. Reacciones de media celda llevadas a cabo en el sensor de oxígeno.

Observando las reacciones de media celda en la figura 2, se obtiene la siguiente reacción global:



La expresión que relaciona el voltaje medido por una celda y la concentración de especies (en este caso oxígeno) se conoce como ECUACIÓN DE NERNST ^[12], la cual se representa de la siguiente forma:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{pO_{2(\text{ref})}}{pO_{2(\text{metal})}} \right) \quad (1)$$

Donde:

- ✓ **E** es el voltaje medido por el sensor (V)
- ✓ **R** es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- ✓ **T** es la temperatura absoluta (K)
- ✓ **F** es la constante de Faraday ($96487 \text{ J mol}^{-1} \text{ V}^{-1}$)
- ✓ **pO_{2(ref)}** es el potencial de oxígeno en el electrodo de referencia
- ✓ **pO_{2(metal)}** es el potencial de oxígeno en el líquido de prueba
- ✓ **z** es el número de e⁻ transferidos, en este caso es 4 ya que en la reacción participan 2 átomos de oxígeno con dos cargas negativas cada uno.

Para calcular la actividad de oxígeno en el baño metálico (a_o), primero se considera la reacción que se lleva a cabo en el electrodo de referencia y su respectiva energía libre de Gibbs (ΔG°):



$$\Delta G^\circ_{\text{Ni/NiO}} = -RT \ln [K_{\text{Ni/NiO}}] \quad (3)$$

La constante de equilibrio de la reacción (2) es:

$$K_{\text{Ni/NiO}} = \left[\frac{a_{\text{NiO}}}{a_{\text{Ni}} \cdot \text{pO}_{2(\text{ref})}^{1/2}} \right] \quad (4)$$

El NiO y el Ni son especies puras y sus actividades son consideradas igual a uno, por lo cual resulta:

$$K_{\text{Ni/NiO}} = \frac{1}{p\text{O}_2^{1/2}(\text{ref})} \quad (5)$$

Sustituyendo la ecuación (5) en (3) se obtiene:

$$\Delta G_{\text{Ni/NiO}}^0 = -RT \ln \left[\frac{1}{p\text{O}_2^{1/2}(\text{ref})} \right] \quad (6)$$

De la ecuación (6) es posible expresar la presión parcial de oxígeno del electrodo de referencia en función de la temperatura y de la energía estándar de reacción, la cual puede ser obtenida de datos termodinámicos reportados en la literatura. Esta ecuación se expresa como:

$$p\text{O}_{2(\text{Ref})} = \left[e^{\frac{\Delta G_{\text{Ni/NiO}}^0}{RT}} \right]^2 \quad (7)$$

La presión parcial calculada de oxígeno sobre el baño de cobre se interpreta físicamente como la presión de vapor equivalente que estaría sobre el baño de cobre fundido y que mantendría un equilibrio con cierta cantidad de oxígeno disuelto. Para calcular esta presión se sustituye la ec. (7) en la ecuación de NERNST (1):

$$p\text{O}_{2(\text{metal})} = (p\text{O}_{2(\text{ref})}) \cdot e^{-\left[\frac{EzF}{RT} \right]} \quad (8)$$

Una vez conocida la $p\text{O}_{2(\text{metal})}$ se puede determinar la actividad de oxígeno en equilibrio con el baño metálico mediante el siguiente análisis. El oxígeno sobre el baño de cobre, se introduce y se disuelve en éste, tal fenómeno se describe de acuerdo a la siguiente reacción de disolución:



El cambio de energía libre estándar de la ecuación anterior en equilibrio será:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln[K] \quad (10)$$

La constante de equilibrio de esta reacción se expresa como:

$$K = \frac{h_{\text{O}(1\%w)}}{p\text{O}_2^{1/2}(\text{metal})} \quad (11)$$

Al sustituir la expresión (11) en la energía libre para la disolución de oxígeno (ecuación 10) se obtiene la actividad de oxígeno en la escala de 1% peso ($h_{\text{O}(1\%w)}$) en el metal.

$$h_{\text{O}(1\%w)} = (p\text{O}_2(\text{metal}))^{1/2} \cdot e^{-\left[\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right]} \quad (12)$$

Cabe hacer notar que la actividad de oxígeno $h_{\text{O}(1\%w)}$ en el baño, es función de la temperatura del sistema y del cambio de energía libre para la reacción de disolución de oxígeno en el cobre líquido.

2.4 Modelo de parámetros de interacción para soluciones diluidas

El desarrollo de parámetros de interacción se inició con los trabajos de Carl Wagner [16]. Este tipo de modelos se enfoca a la representación termodinámica de las propiedades de las soluciones diluidas, particularmente, aleaciones base hierro, con las cuales se pueden determinar los coeficientes de actividad para concentraciones pequeñas del soluto. Considerar una solución multicomponente i, j, k, etc., donde i es el solvente. La cuestión principal es saber cuál es el efecto de los elementos sobre la actividad (o el coeficiente de actividad) de uno de los solutos en particular.

En el formalismo propuesto por Carl Wagner se considera que el coeficiente de actividad de un soluto dado, γ_i , depende de la composición de todos los solutos, por esta razón Wagner efectuó la expansión en series de Taylor de $\ln(\gamma_2)$, donde los números 2, 3, ..., representan los elementos solutos:

$$\ln \gamma_2 = \ln(\gamma_2^0) + \left[X_2 \frac{\partial(\ln \gamma_2)}{\partial X_2} + X_3 \frac{\partial(\ln \gamma_2)}{\partial X_3} \dots \right] + \left[X_2^2 \frac{\partial^2(\ln \gamma_2)}{\partial X_2^2} + (X_3)^2 \frac{\partial^2(\ln \gamma_2)}{\partial X_3^2} \dots \right] \quad (13)$$

Donde γ_2^0 es el coeficiente de actividad henriano del soluto "2" y las derivadas son para los casos límite de concentración cero de cada soluto. Para soluciones diluidas, los términos de tercer o mayor orden pueden despreciarse para dar una expresión simplificada.

$$\ln \gamma_2 = \ln(\gamma_2^0) + X_2 \epsilon_2^2 + X_3 \epsilon_2^3 + X_4 \epsilon_2^4 + \dots + (X_2)^2 \rho_2^2 + (X_3)^2 \rho_2^3 + (X_4)^2 \rho_2^4 + \dots \quad (14)$$

Donde $\varepsilon_2^{(2)}, \varepsilon_2^{(3)}$, etc., son los parámetros de interacción de primer orden y $\rho_2^{(2)}, \rho_2^{(3)}$, etc., son los parámetros de interacción de segundo orden, los cuales se definen como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^2 &= \lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_2}, & \varepsilon_2^3 &= \lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_3} \dots \\ \rho_2^2 &= \lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial X_2^2}, & \rho_2^3 &= \lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial X_3^2} \dots \end{aligned} \quad (15)$$

ε_2^2 y ρ_2^2 representan el efecto del soluto "2" sobre sí mismo, mientras que ε_2^3 y ρ_2^3 indican el efecto del soluto "3" sobre el soluto "2". Para soluciones infinitamente diluidas en las que $x_2 \rightarrow 0$ y $x_3 \rightarrow 0$ se puede considerar la siguiente aproximación:

$$\varepsilon_2^3 = \varepsilon_3^2$$

Generalizando

$$\varepsilon_j^k = \varepsilon_k^j$$

Donde "j" es el soluto "2" y "k" es el tercer (o cuarto o quinto, etc.) elemento cuyo efecto sobre el coeficiente de actividad de "j" en el solvente "i" se está analizando. Desde el punto de vista práctico es más conveniente emplear el % en peso para expresar las concentraciones de los componentes en forma conjunta con el estado estándar del 1 % en peso para el soluto 2. Esto es muy adecuado cuando se trabaja con soluciones diluidas como las que se tienen en los aceros líquidos. Por analogía de las ecuaciones (14) y (15) se tiene.

$$\begin{aligned} \log_{10} f_2 &= e_2^2(\%_w 2) + e_2^3(\%_w 3) + e_2^4(\%_w 4) + \dots \\ &+ r_2^2(\%_w 2)^2 + r_2^3(\%_w 3)^2 + r_2^4(\%_w 4)^2 + \dots \end{aligned} \quad (16)$$

donde

$$\begin{aligned} e_2^2 &= \lim_{(\%_w 2) \rightarrow 0} \frac{\partial(\log f_2)}{\partial(\%_w 2)}, & e_3^3 &= \lim_{(\%_w 3) \rightarrow 0} \frac{\partial(\log f_2)}{\partial(\%_w 3)} \dots \\ r_2^2 &= \lim_{(\%_w 2) \rightarrow 0} \frac{\partial^2(\log f_2)}{\partial(\%_w 2)^2}, & r_3^3 &= \lim_{(\%_w 3) \rightarrow 0} \frac{\partial^2(\log f_2)}{\partial(\%_w 3)^2} \dots \end{aligned} \quad (17)$$

donde $\%_w 2, \%_w 3, \dots$ etc. representan los porcentajes en peso de los componentes 2, 3, etc. Nótese que en la escala del 1% en peso el coeficiente f_2^0 es igual a la unidad por lo que el $\log_{10}(f_2^0)$ es igual a cero y no aparece en la ecuación (16)

La conversión de los parámetros de interacción del estado estándar del 1% en peso (e y r) a los parámetros de interacción en el estado estándar Raoultiano (ε y ρ) se efectúa mediante las siguientes expresiones:

$$\varepsilon_i^i = 230 \left(\frac{M_i}{M_1} \right) e_i^i + \frac{M_1 - M_i}{M_1} \quad (18)$$

$$\varepsilon_i^j = 230 \left(\frac{M_j}{M_1} \right) e_i^j + \frac{M_1 - M_j}{M_1} \quad (19)$$

$$\rho_i^j = \frac{230}{(M_1)^2} \left[100 M_j^2 r_i^j + (M_1 - M_j) M_j e_i^j \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{M_1 - M_j}{M_1} \right], i = 2, 3 \dots \quad (20)$$

Donde M_1 es el peso atómico del solvente.

La conversión de los parámetros de interacción del estado estándar Raoultiano (ε y ρ) a los parámetros de interacción en el estado estándar del 1% en peso (e y r) se efectúa mediante las siguientes expresiones:

$$e_i^j = \frac{\varepsilon_i^j - \frac{M_1 - M_j}{M_1}}{230 \frac{M_j}{M_1}} \quad (21)$$

$$e_j^i = \frac{M_j}{M_i} e_i^j + \frac{1}{230} \left(\frac{M_i - M_j}{M_i} \right) \quad (22)$$

Nótese que: $e_i^j \neq e_j^i$

$$r_i^j = \frac{\left[\rho_i^j - \frac{1}{2} \left(\frac{M_1 - M_j}{M_1} \right)^2 \right] \left(\frac{M_1}{230} \right) - M_j (M_1 - M_j) e_i^j}{100(M_j)^2} \quad (23)$$

En ocasiones se pueden expresar los parámetros de interacción en función de la temperatura. Por ejemplo, para el caso del sistema Cu-O-Fe se tiene:

$$\varepsilon_O^{Fe} = 2183 - 4.04 \times 10^6 / T$$

$$\rho^{Fe} = 0.0036125$$

Usando las ecuaciones (21) a (23) se obtienen los parámetros en el estado estándar del 1% peso del sistema Cu-O-Fe:

$$e_O^{Fe} = 10.778 - 1998/T$$

$$e_{Fe}^O = 37.679 - 69756/T$$

$$r_O^{Fe} = 200$$

2.5 Aplicación al proceso de desoxidación de metales

La desoxidación es una etapa importante en la refinación de aceros y otras aleaciones y se han realizado considerables esfuerzos para la obtención de los datos requeridos para su control. La reacción de desoxidación se puede escribir como:



Donde M es el elemento desoxidante agregado a la solución. Si K es la constante de equilibrio de la reacción (24), se tiene entonces:

$$K = \frac{a_{M_x O_y}}{(h_M)^x (h_O)^y} = \frac{a_{M_x O_y}}{(f_M \%M)^x (f_O \%O)^y} \quad (25)$$

O

$$\log a_{M_x O_y} - x (\log \%M + \log f_M) - y (\log \%O + \log f_O) = \log K \quad (26)$$

Los coeficientes de actividad se expresan de la siguiente manera

$$\log(f_M) = e_M^M(\%M) + r_M^M(\%M)^2 + e_M^O(\%O) + r_M^O(\%O)^2 \quad (27)$$

$$\log(f_O) = e_O^O(\%O) + r_O^O(\%O)^2 + e_O^M(\%M) + r_O^M(\%M)^2 \quad (28)$$

Sustituyendo (27) y (28) en (26) y considerando que la actividad de $M_x O_y$ es igual a la unidad se obtiene una ecuación no lineal con la cual el %O se puede obtener como una función de % M.

$$\begin{aligned}
-\log(K) = & x \left\{ \log(\%M) + e_M^M(\%M) + r_M^M(\%M)^2 + e_M^O(\%O) + r_M^O(\%O)^2 \right\} \\
& + y \left\{ \log(\%O) + e_O^O(\%O) + r_O^O(\%O)^2 + e_O^M(\%M) + r_O^M(\%M)^2 \right\} \quad (29)
\end{aligned}$$

Las gráficas del % O en solución (y en equilibrio con el óxido M_xO_y) como una función de % M generalmente muestran un mínimo, es decir, una cantidad óptima de desoxidante. Arriba de una cierta concentración de M el nivel de oxígeno aumenta. La existencia y posición de este mínimo se encuentra fácilmente diferenciando la ecuación (29) con respecto a %M. En el punto mínimo se tendrá:

$$\frac{\partial(\%O)}{\partial(\%M)} = 0 \quad (30)$$

Con lo cual resulta una ecuación de segundo grado

$$(\%M)^2 (2x r_M^M + 2y r_O^M) + (\%M)(x e_M^M + y e_O^M) + x(0.434295) = 0 \quad (31)$$

Un desoxidante tiene gran afinidad por el oxígeno por lo cual el coeficiente de interacción e_O^M es grande y negativo (en valores absolutos, éste es mucho más grande que e_M^M). Consecuentemente, se obtiene que $(\%M)_{\min}$ sea una cantidad positiva.

3. ANALISIS TERMODINAMICO DEL SISTEMA Cu-O-M (M = Mn, Fe, P)

La tabla 2 muestra los valores de ΔG° de la reacción de disolución de oxígeno, manganeso y fósforo en cobre líquido reportados en la literatura.

Tabla 2. ΔG° de reacción de disolución de O, Mn y P en Cobre (J mol^{-1})

| Reacción* | Expresión | Comentarios | Referencia |
|---|--|---------------|------------|
| $\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \underline{\text{O}}_{(h)}$ | $\Delta G^\circ = -42742 + 46.245 T$ | 1050<T<1360 K | [13] |
| $\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \underline{\text{O}}_{(h)}$ | $\Delta G^\circ = -74105 - 0.71 T$ | 1350<T<1800 K | [13] |
| $\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \underline{\text{O}}_{(1\%w)}$ | $\Delta G^\circ = -74105 + 10.76 T$ | 1350<T<1800 K | [13] |
| $\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \underline{\text{O}}_{(h)}$ | $\Delta G^\circ = -20400 + 10.80T$ | 1373<T<1573 K | [14] |
| $\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \underline{\text{O}}_{(1\%w)}$ | $\Delta G^\circ = -85353.6 + 18.5 T$ | 1373<T<1573 K | [14] |
| $\text{Mn}_{(l)} = \underline{\text{Mn}}_{(1\%w)}$ | $\Delta G^\circ = -8158.8 + 36.9447 T$ | 1373<T<1573 K | [14] |
| $\frac{1}{2} \text{P}_{2(g)} = \underline{\text{P}}_{(1\%w)}$ | $\Delta G^\circ = -125,000 + 0.54 T$ | 1473<T<1573 K | [15] |

* El subíndice h se refiere al estado estándar Henriano y 1%w al estado estándar del 1 % en peso.

La tabla 3 muestra los cambios de energía libre de las reacciones de desoxidación de cobre líquido empleando fósforo, hierro y manganeso así como la constante de equilibrio a 1473 K.

La tabla 4 contiene los parámetros de interacción en los estados estándar Raoultiano y del 1% en peso para aleaciones del sistema Cu-O-j.

Tabla 3. Valores de ΔG de las reacciones de desoxidación de cobre líquido

| Reacción | ΔG (J) | $K_{1473\text{ K}}$ |
|---|------------------------|---------------------|
| $2 \underline{P} + 5 \underline{O} = P_2O_5(l)$ | $-975,758 + 493.82 T$ | 642,045 |
| $\underline{Fe} + \underline{O} = FeO(s)$ | $-242,222 + 99.672 T$ | 2,417 |
| $\underline{Mn} + \underline{O} = MnO(s)$ | $-320,814 + 111.972 T$ | 337,207 |

Tabla 4. Parámetros de interacción en aleaciones Cu-O-j

| Especie (j) | ϵ_O^j | ρ_O^j | e_O^j | e_j^O | r_O^j |
|-------------|-----------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| O | $19.77 - 39610/T$ | $-13.98 + 19970/T$ | $0.32844 - 683.93/T$ | $0.32844 - 683.93/T$ | $-0.01953 + 34.014/T$ |
| Fe | $2183 - 4.04 \times 10^6/T$ | 200 | $10.788 - 19984/T$ | $37.679 - 69756/T$ | -0.0036125 |
| P | $385 - 700000/T$ | -40 | $3.4297 - 6244.2/T$ | $6.6346 - 12086/T$ | -0.043414 |
| Mn | $9586.7 - 16775530/T$ | 0 | $48.205 - 84354/T$ | $165.51 - 289650/T$ | 0 |

Los parámetros de interacción Mn-Mn para el sistema Cu-O-Mn son los siguientes:

$$\epsilon_{Mn}^{Mn} = 6$$

$$\rho_{Mn}^{Mn} = -8$$

Usando las ecuaciones (21) a (23) se obtienen los parámetros en el estado estándar del 1% peso del sistema Cu-O-Mn:

$$e_{Mn}^{Mn} = 0.02949$$

$$r_{Mn}^{Mn} = -0.00051194$$

La figura 3 muestra las gráficas de solubilidad de oxígeno en equilibrio en función del %M disuelto (M = Mn, Fe y P) a 1473 K para los sistemas Cu-Mn, Cu-Fe, Cu-P. Estos resultados fueron obtenidos empleando la constante de equilibrio de la reacción de desoxidación y los parámetros de interacción dados en las tablas 3 y 4. Como se observa, existe un punto mínimo en estas curvas a pesar de que en los sistemas Cu-Fe y Cu-P el mínimo no es muy pronunciado.

Los parámetros de interacción para Mn, Fe y P a 1473 K son $e_{\text{O}}^{\text{Mn}} = -9.062$, $e_{\text{O}}^{\text{Fe}} = -2.779$ y $e_{\text{O}}^{\text{P}} = -0.809$. Evidentemente, debido a que el parámetro de interacción del manganeso es más negativo que los correspondientes para el hierro y el fósforo, este metal reaccionará más eficientemente con el oxígeno.

Kulkarni ^[19] reportó que la mínima solubilidad de oxígeno en el sistema Cu-Fe fue de 22 ppm O en alrededor de 0.97 %masa Fe. La discrepancia con respecto a lo obtenido en forma termodinámica puede ser debida a que el FeO es considerado en el cálculo termodinámico como producto de oxidación mientras que Kulkarni consideró una mezcla de FeO y Fe₃O₄. Sin embargo, existe una buena concordancia entre los valores experimentales ^[14] y los calculados en este trabajo para el sistema Cu-Mn.

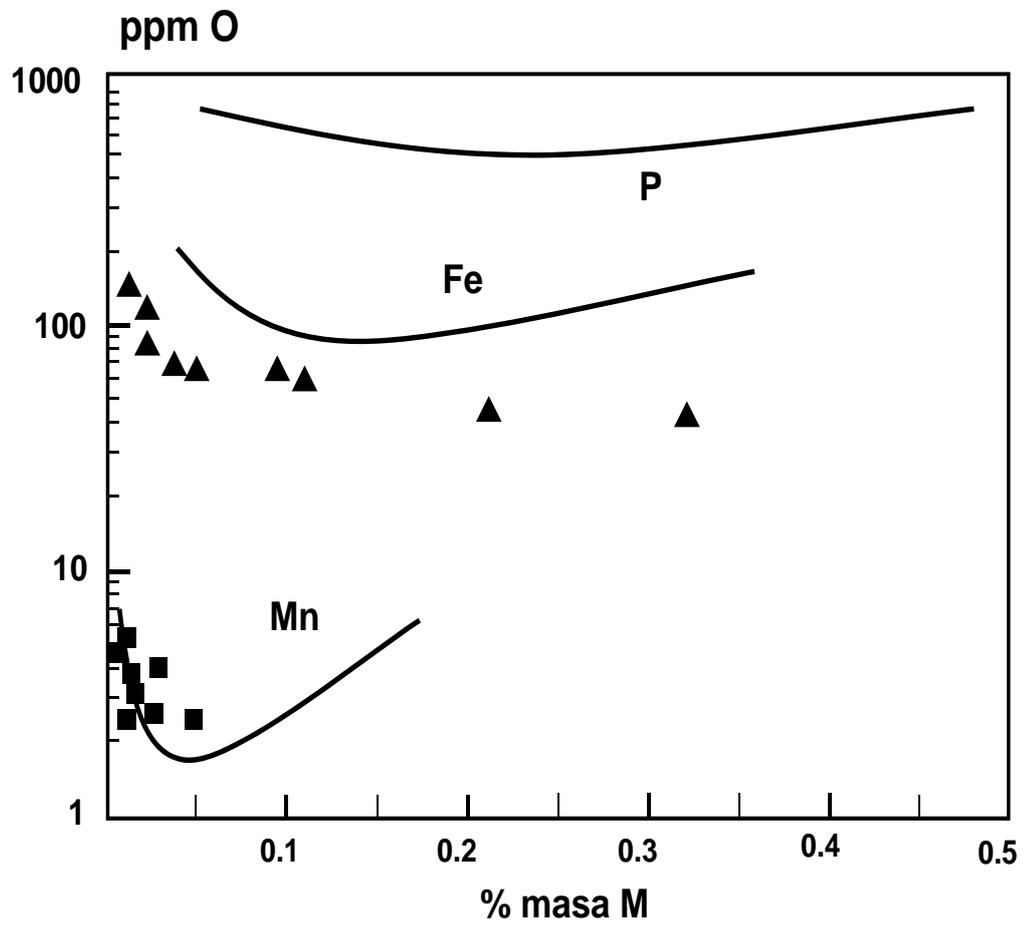


Figura 3. Solubilidad de oxígeno en los sistemas líquidos Cu-Mn, Cu-Fe y Cu-P en equilibrio a 1200° C. Puntos experimentales: (■) Cu-Mn ^[14]; (▲) Cu-Fe ^[19].

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Preparación de los moldes de yeso cerámico

Para la obtención de los electrolitos en estado sólido (ZEI), las fundas protectoras de alúmina para los termopares y los crisoles de alúmina utilizados en esta serie de experimentos se recurrió a la utilización de moldes fabricados con yeso cerámico.

Para la fabricación de los moldes se utilizó yeso cerámico del tipo “ultramold”, el cual es de fraguado rápido, alta resistencia mecánica y alta capacidad de absorción de agua. El electrolito ZEI sinterizado tiene un diámetro exterior de 9mm, un espesor de pared de 1mm y una longitud de 50 mm. Estas dimensiones son consideradas para el cálculo de la cavidad receptora de la suspensión y formadora de la pieza en verde. Tomando en cuenta que la pieza sinterizada disminuye un 40% en su diámetro y un 20% en longitud el molde debe tener un diámetro de 15 mm y una profundidad de 62.5 mm. La densidad del yeso fraguado es de 1.144 g/cm³.

El molde fabricado es robusto para lograr una captación eficiente de humedad. Para este caso el diámetro exterior es de 4 pulgadas de diámetro y 6 pulgadas de altura. La mezcla de yeso se prepara con la cantidad de yeso calculada para obtener la pieza deseada y se adiciona un 60% en peso de agua. La mezcla se agita de forma violenta y rápida, evitando con esto la formación de grumos y una gran absorción de aire causante de poros en las piezas terminadas. Una vez que se tiene la mezcla homogénea se vacía inmediatamente a un molde cilíndrico de PVC fijado a una base de acrílico, la que ya contiene una matriz de aluminio para dar la forma a la cavidad en la cual va a nuclear y a crecer la pieza determinada del electrolito. Al realizar el vaciado al molde hay que picar la mezcla para que todo el material se reparta en forma uniforme y también para lograr desalojar la mayor cantidad de aire que se haya logrado absorber durante la agitación.

La pieza de yeso vaciada se deja en el molde cilíndrico durante 24 h para lograr que fragüe y se consolide, después de esto se tiende a desmoldar y la pieza obtenida se deja secar durante 15 días a temperatura ambiente para que desaloje de su interior la mayor cantidad de agua. Moldes con estas mismas dimensiones son fabricados para la obtención de las fundas protectoras de termopares, fabricadas con alúmina, tomando en consideración que la alúmina se contrae un 25% en sus dimensiones.

Los moldes de yeso para los crisoles se elaboraron de 6 pulgadas de diámetro con una cavidad al centro de cada cilindro de yeso en forma de copa con una altura de 70 mm un diámetro superior en la boca de 77 mm y un diámetro inferior en el fondo de 65 mm para producir los crisoles de alúmina sinterizados con una altura de 60 mm, diámetro superior en la boca de 65 mm y un diámetro inferior en el fondo de 55 mm; estas dimensiones dan como resultado un volumen capaz de albergar en el interior del crisol los 600 g de cobre utilizados en cada experimento, ya que el volumen que este peso de cobre requiere de 0.0674 dm^3 y el volumen interior del crisol es de 0.1700 dm^3 . La figura 4 muestra las fotografías de las piezas fabricadas para la experimentación.

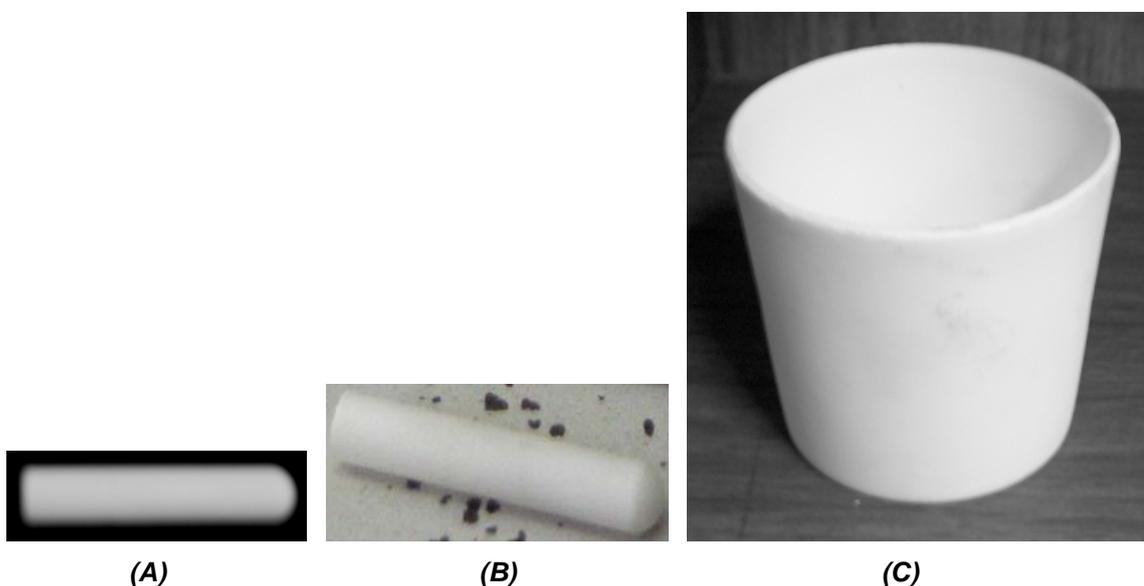


Figura 4. (A) Electrolito sólido, ZEI **(B)** Funda para termopar, Al_2O_3 , **(C)** Crisol (Al_2O_3)

4.2 Elaboración de las Celdas Electroquímicas

Las celdas electroquímicas se obtienen a partir de la fabricación de un electrolito sólido que soporta elevadas temperaturas que se obtiene a partir de la preparación de una suspensión (barbotina) de zirconia estabilizada con itria ($ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$) y que es vaciada en moldes de yeso cerámico ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) con la forma final del electrolito sólido en verde. Los moldes tienen la capacidad de absorber una cantidad considerable de agua por capilaridad en tiempos relativamente cortos a través de todo su volumen. Debido a este fenómeno, la zona de la suspensión que está en contacto con el molde comienza a perder humedad en forma acelerada, tendiendo a formarse la pieza en la interfase barbotina-molde y creciendo en un tiempo relativamente corto, dando como resultado la pieza del electrolito sólido en verde; la pieza así obtenida se deja reposar en un lugar seco y a temperatura ambiente durante un periodo de 2 a 3 semanas, con el objeto de que el agua atrapada en su seno sea evacuada.

Esta pieza se somete a un proceso de sinterización para consolidarla y para promover la formación de la fase cúbica de alta conductividad iónica, ya que el fenómeno de conducción en electrolitos sólidos se basa en el movimiento de iones oxígeno a través de las vacancias que se generan cuando la zirconia se estabiliza mediante la adición de ciertos óxidos.

4.2.1 Preparación de la suspensión de Zirconia Estabilizada con Itria

En la Tabla 5 se muestran algunas propiedades del polvo de zirconia estabilizada con itria ($ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$).

Tabla 5. Características del polvo de $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$.

| | |
|---------------------|---------|
| Punto de fusión | 2680° C |
| Densidad | 5.9 |
| Tamaño de partícula | 250 Å |
| Y_2O_3 | 8% mol |
| Al_2O_3 | 0.006 |
| SiO_2 | 0.004 |
| Fe_2O_3 | 0.004 |

Los materiales empleados en la preparación de la barbotina de zirconia estabilizada con itria son los siguientes

- Polvo de zirconia estabilizada con 8% mol de Itria (91.6 g)
- Dispersante (Poliacrilato de amonio) 0.35 ml
- Solución de $NaNO_3$ 0.01 M (50 ml)
- Ácido Nítrico
- Hidróxido de sodio

Los utensilios y equipos empleados son:

- Pipeta graduada
- Vaso de precipitados
- Molino de plástico
- Bolas de zirconia

A continuación se describe el procedimiento para la preparación de la suspensión

1. Se agrega dentro del molino la cantidad de polvo de $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$, el cual ya debe contener las bolas de zirconia.
2. Se coloca la cantidad de solución de NaNO_3 0.01 M y de dispersante indicados
3. Se mide el pH de la suspensión, este debe ser de 8.5. En caso de que el pH no sea el indicado se debe ajustar con HNO_3 o NaOH .
4. Se cierra perfectamente el molino y se pone a rotar sobre rodillos mecánicos durante 24 horas, esto se realiza para evitar la aglomeración de las partículas de $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$.
5. Posteriormente esta suspensión se mantiene en un sistema de vacío durante 20 min para desgasificarla, evitando así la formación de poros en las piezas.
6. La suspensión desgasificada se vacía en moldes de yeso, los cuales ya tienen la forma final de la superficie y se deja un promedio de 2 min, tiempo después del cual se elimina la suspensión restante, quedando en el molde el cuerpo de la pieza de $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ en verde.
7. Las piezas obtenidas se sacan de los moldes y se dejan secar durante un periodo de 3 semanas a temperatura ambiente

La figura 5 muestra con fotografías la secuencia seguida para la obtención de los electrolitos sólidos en verde.

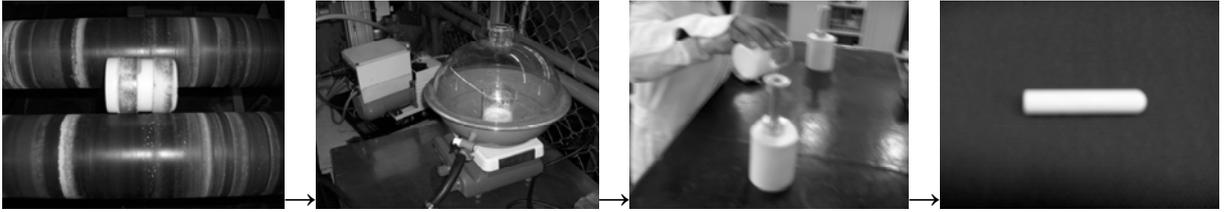


Figura 5. Secuencia de la obtención de los electrolitos sólidos en verde

Las piezas obtenidas por vaciado de suspensiones se sinterizan a una temperatura de 1600°C de acuerdo a la siguiente marcha de sinterización

- a) Se programa el horno especial para materiales cerámicos de la marca “carbolite”, mostrado en la figura 6, para que caliente con una velocidad de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta llegar a 1600°C .
- b) Se mantiene esa temperatura por un espacio de 2 h y se enfría a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura ambiente.
- c) Las piezas obtenidas se muestran en la figura 7.

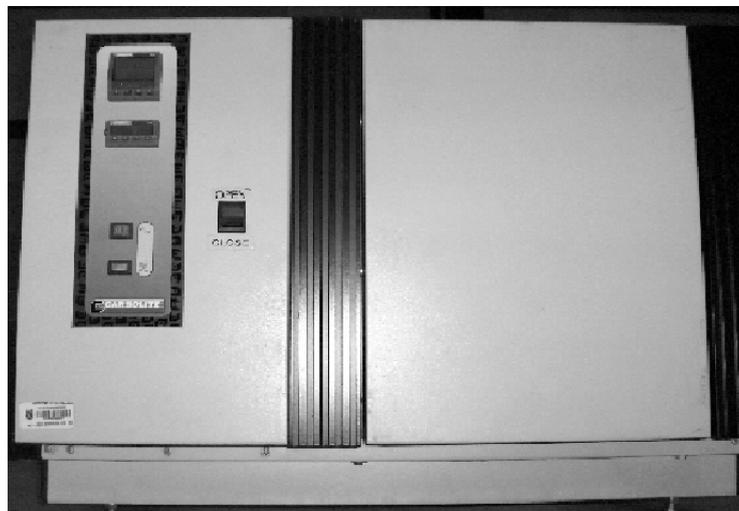


Figura 6. Horno tipo mufla para cerámicos marca Carbolite, con sistema de programación de velocidad de calentamiento

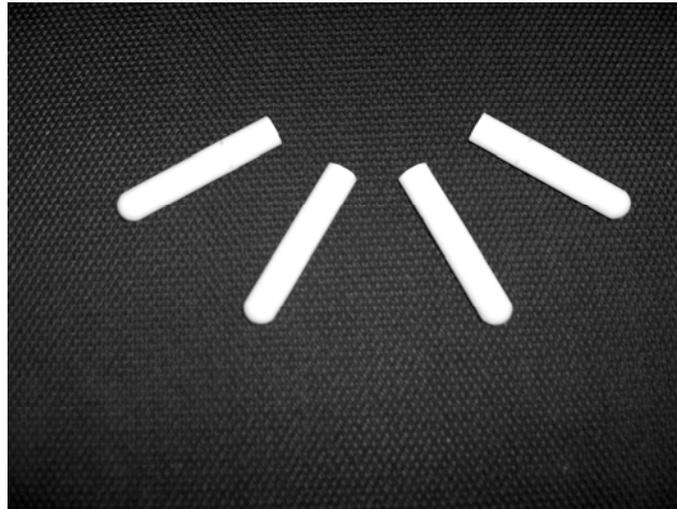


Figura 7. Muestra de las piezas obtenidas después del proceso de sinterización

4.2.2 Recubrimiento de la superficie externa del sensor con una película de Pt por la técnica CVD

La técnica de depósito en fase vapor (CVD) consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a una reacción química en la superficie de un sustrato; generando al menos un compuesto sólido. Los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior mediante un sistema de bombeo de alta velocidad. Esta técnica permite preparar películas metálicas muy finas mediante el control de las condiciones del proceso. Al electrolito sólido de $ZrO_2 - Y_2O_3$ se le realiza un depósito de película porosa de Pt sobre la pared mediante la técnica CVD, como se ilustra en la figura 8. El depósito se lleva a cabo en un equipo CVD horizontal, cuyo esquema se muestra en la figura 9 y algunos detalles de este reactor se muestran en la figura 10. Se utiliza como precursor sólido acetilacetonato de Platino [Aldrich 97%, $(CH_3COCHCH-CH_3)_2Pt$]. La figura 11 muestra una fotografía del sensor recubierto con Pt.

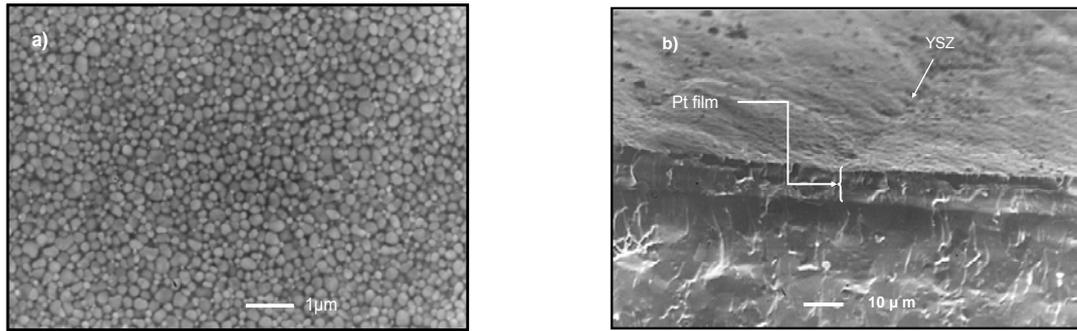


Figura 8. (a) Fotografía de la capa de Pt depositada. (b) Vista lateral de la película de Pt.

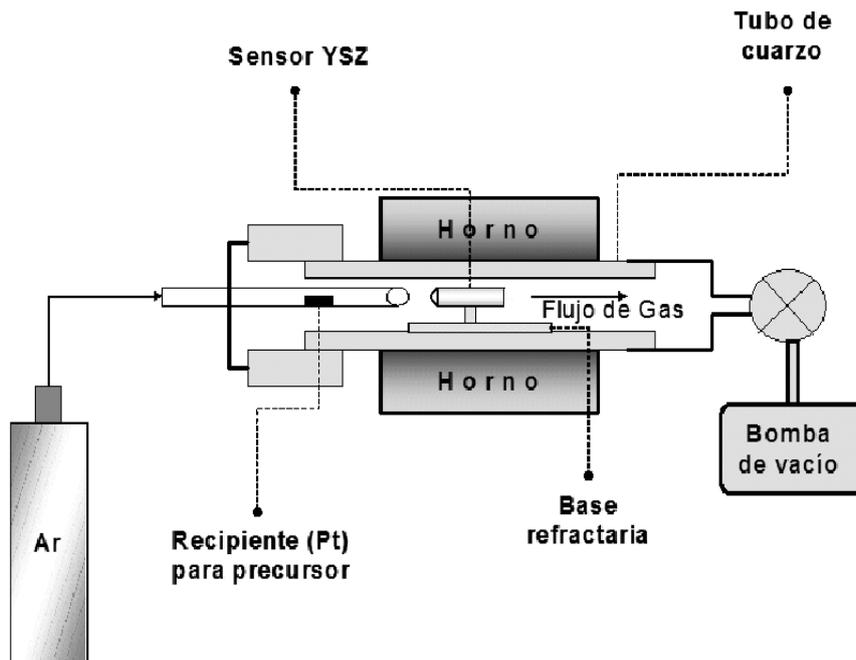
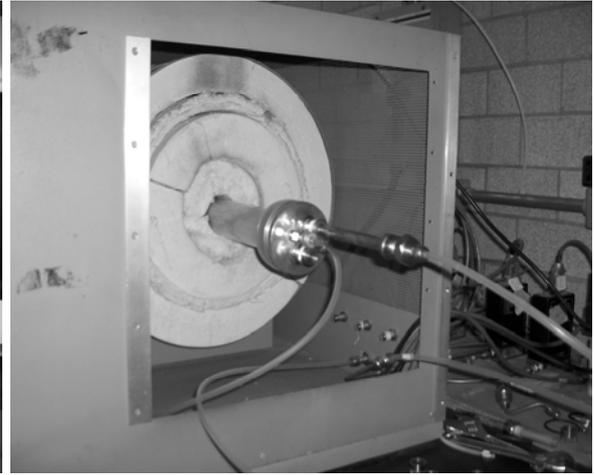


Figura 9. Representación esquemática del equipo CVD utilizado para la deposición química en fase de vapor



(a)



(b)

Figura 10. a) Panel de control de reactor CVD b) Acceso a la cámara de vacío



Figura 11. Sensor recubierto con Pt mediante la técnica de CVD

Las condiciones del depósito para el recubrimiento del sensor se resumen en la tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de depósito en el proceso CVD

| Temperatura del sustrato (° C) | Temperatura del precursor (° C) | Presión total (torr) | Flujo de Ar (cm ³ / min.) |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| 400 | 180-240 | 1 | 180 |

Antes de realizar el depósito a la superficie del tubo de zirconia se le adhiere un alambre de platino utilizando una mezcla de alúmina refractaria y una pasta de platino (Alfa-AESAR, fuel cell grade) para fijarlo sobre la superficie superior externa; esta mezcla se calienta a 1000° C durante 1h para sinterizar la mezcla de refractario y Pt.

4.2.3 Preparación del Electrodo de Referencia

Una vez que se aplica la capa de Pt, el sensor se arma colocando en su interior el electrodo de referencia consistente en una mezcla de Ni-NiO en una relación 8:1 y el alambre de platino que se usa para obtener la señal que se genera, se rellena con polvo de Al_2O_3 y se sella con material refractario Duralig 63. Enseguida se deja fraguar el refractario y se monta el sensor en un tubo refractario de Al_2O_3 utilizando el mismo refractario Duralig 63; se deja fraguar el refractario, quedando lista la celda para ser utilizada, como se ilustra en la figura 12.

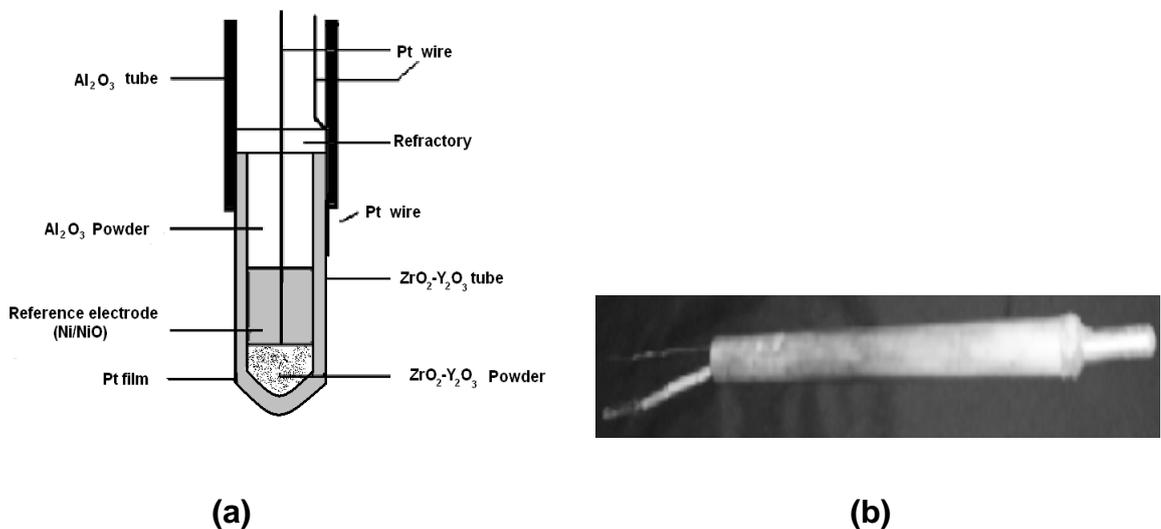


Figura 12. (a) Esquema representativo del armado final del sensor, **(b)** fotografía que muestra al sensor listo para ser usado.

4.3. Condiciones Experimentales

Para el desarrollo de la experimentación en la que se utilizarán los sensores para determinar la actividad y los contenidos de oxígeno en el baño de cobre se emplean las siguientes condiciones:

Parámetros constantes

- a) Masa de cobre: 600 g
- b) Pureza del cobre: 99.9%
- c) Manganeso Q. P.

Parámetros variables

- a) Temperatura: 1100, 1200 y 1300 °C
- b) Masa de Mn: 1, 2 y 4 g
- c) Tiempo de muestreo: 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 6 y 8 min.

4.4. Secuencia Experimental

- Fusión de 600 g. de cobre electrolítico dentro un horno de inducción marca BIRLEC de 42 KW, 400 V y 3000 ciclos. La fusión se realiza de la siguiente manera: Se carga un crisol de grafito al crisol del horno de inducción, el cual es utilizado como elemento térmico. Este crisol se fija en el Interior del horno con polvo de grafito para evitar que se mueva durante el proceso de fusión, también sirve para retardar el deterioro de la pared de dicho crisol por oxidación. En este crisol se deposita un crisol de alúmina; el crisol de alúmina se carga con cobre electrolítico y se sitúan cercanos a este metal el sensor de oxígeno y el termopar para precalentarlos y evitar un choque térmico violento en el momento de introducirlos al baño metálico. La figura 13 muestra la fotografía del sistema experimental para la fusión.



Figura 13. Horno de inducción de alta frecuencia conteniendo el crisol con la carga de cobre, el sensor de oxígeno y el termopar.

- El cobre fundido se lleva a la temperatura seleccionada (1100, 1200 o 1300 °C), la cual se mide utilizando un termopar tipo “R” encapsulado en una funda protectora de alúmina conectado un pirómetro marca HERAEUS DT-400.
- Alcanzada la temperatura seleccionada se procederá a introducir la celda electroquímica de medición de la FEM conectada a un registrador y se observa la señal hasta que se estabiliza. El esquema experimental se ilustra en la figura 14.

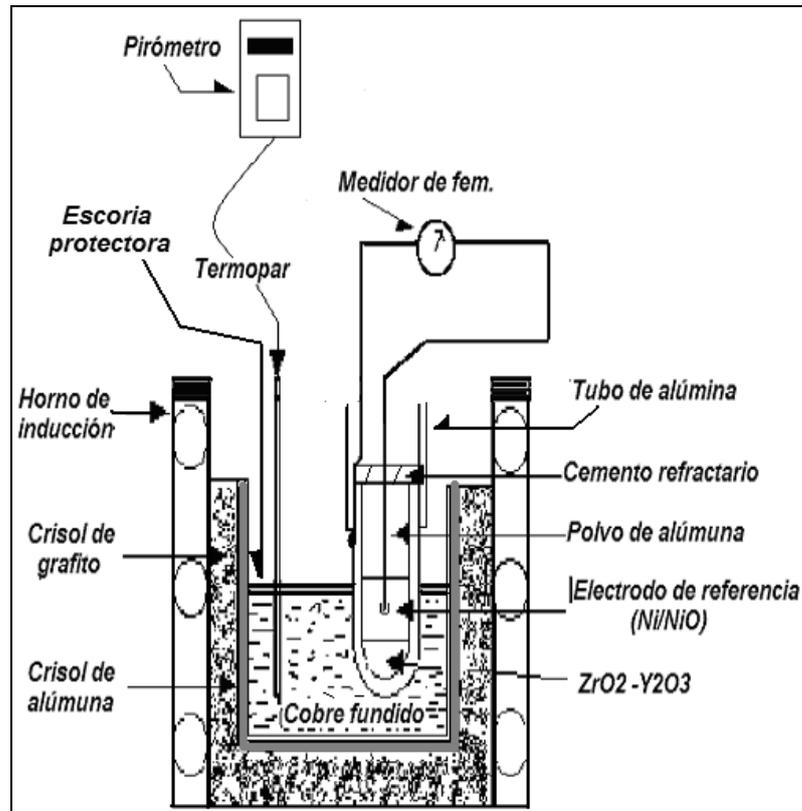


Figura 14. Esquema del equipo experimental para la determinación de la disolución de oxígeno en el baño de cobre.

- Para evitar la oxidación excesiva del baño de cobre se agrega una capa protectora de sales a base de 46 % mol de CaF₂ y 56 % mol de MgF₂. Esta composición corresponde con el punto eutéctico del diagrama de fases MgF₂-CaF₂ de la figura 15, y que funde a 935 °C.

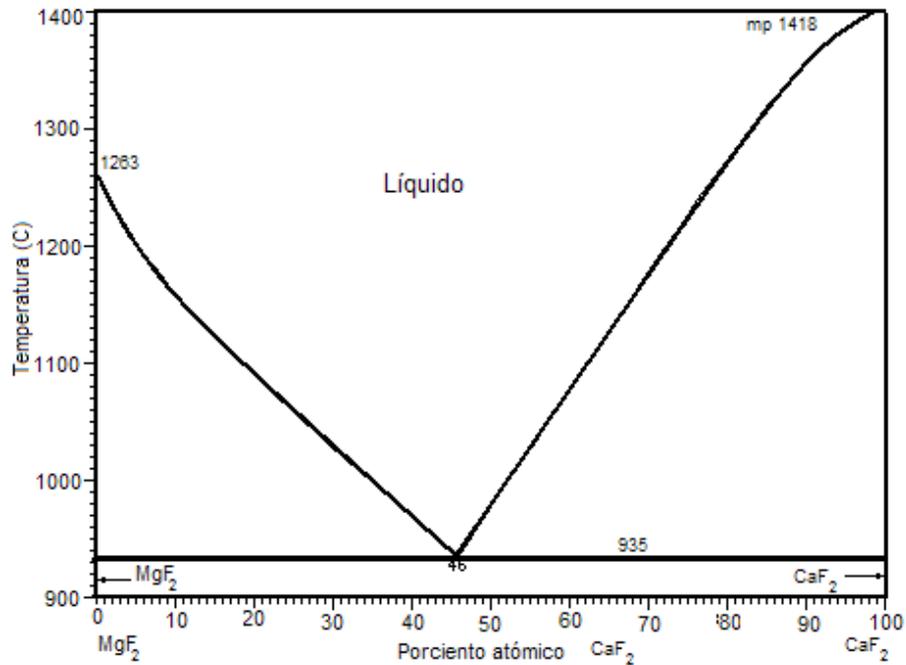


Figura 15. Diagrama de fases de las sales CaF₂ – MgF₂

- La adición del tercer elemento (Mn) se realiza en las cantidades seleccionadas de 1, 2 y 4 g.
- Las tomas de muestra para análisis realizan en periodos de tiempo de 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 6 y 8 min. La toma de muestra y el registro de la FEM se realizará 7 veces.
- El registro de la FEM de la celda se realiza cada 15 segundos a lo largo de los 8 minutos que dura el experimento.
- El análisis químico de oxígeno de las muestras se realiza mediante un analizador de oxígeno marca ELTRA modelo ONH 2000. El manganeso será determinado mediante absorción atómica. La figura 16 muestra una fotografía del analizador de oxígeno



Figura 16. Fotografía del analizador de oxígeno marca Eltra ONH-2000

4.5 Realización de los Análisis de Oxígeno Utilizando el Analizador ELTRA

Antes de encender el equipo se deben abrir las válvulas del agua de enfriamiento, para evitar daños al sistema. Enseguida se abre el flujo de los gases: He (para analizar N_2 y O_2), N_2 (para H_2 y O_2) y aire comprimido (para controlar el sistema neumático). Las presiones en los reguladores de gas deben oscilar entre 30 y 60 psi.

1. Si el equipo ha estado apagado un largo tiempo, se debe encender el regulador principal y colocar la perilla del interruptor principal en la posición 1 durante 2 h. Encender la computadora y abrir el programa controlador del equipo haciendo clic en el icono "Uni". Cerrar el horno con un clic en la tecla F2. Después de 2 h se hace un clic en el icono configuración de pantalla y en el menú flotante que aparece se

hace clic en la pestaña monitoreo, con lo que se abre la ventana correspondiente y sí se observa que el estado es inestable, entonces se coloca la perilla en la posición 2 y el sistema se comienza a estabilizar hasta que se enciende la luz verde que indica la estabilización de todo el sistema.

2. Si el equipo no ha estado apagado y se ha mantenido en la posición 1, se puede colocar la perilla del interruptor en la posición 2 de forma inmediata previa a realizar el análisis. Para este punto es bueno esperar un periodo de tiempo de 15 minutos después de regresar la perilla al punto 2 antes de realizar el primer análisis.
3. Regresar a la ventana de análisis y comenzar el análisis.
4. Abrir el horno con la tecla F2, colocar el crisol de grafito en la platina sujetadora y proceder a identificar la muestra.
5. Se procede a cerrar el horno con un clic en la tecla F2
6. Al emplear la balanza analítica, se aconseja poner una tara contenedora de la muestra a ser analizada para no dañar la platina de la balanza y tarar con un clic en la tecla F6. Pesar la muestra, cuyo peso debe ser ~ 1 gr. El peso se registra en el sistema con un clic en la tecla F4.
7. Colocar enseguida la muestra en la tolva de carga del horno
8. El análisis comienza automáticamente al hacer un clic en la pestaña analizar
9. Después de un tiempo transcurrido de análisis los resultados de composición de gases aparecen en la pantalla

4.5.1 Calibración del Analizador de Oxígeno

El analizador se calibra utilizando los estándares adecuados para cada aplicación. En las etiquetas de estos productos están establecidos los porcentajes de gases contenidos en cada muestra patrón. En el caso de requerirse una calibración, por ejemplo, para oxígeno, se procede de la siguiente manera:

- i. Abrir el horno con la tecla F2, colocar el crisol de grafito en la platina sujetadora y proceder a identificar la muestra. Es importante identificar la muestra antes de cerrar nuevamente el horno.
- ii. Se procede a cerrar el horno con un clic en la tecla F2.
- iii. Encender la balanza analítica que está conectada al sistema. Es aconsejable poner una tara contenedora de la muestra a ser analizada para no dañar la platina de la balanza y tarar con un clic en la tecla F6. Pesar la muestra, el peso de los patrones de análisis es ~ 1 gr. El peso se registra en el sistema con un clic en la tecla F4.
- iv. Colocar la muestra en la tolva de carga del horno
- v. Seleccionar la muestra que salió desviada de los valores contenidos en la etiqueta, se hace clic en la pestaña de calibración, en este caso se marca O_{bajo} y en la ventana se pone el valor de la etiqueta del patrón.
- vi. Se realiza el análisis nuevamente al hacer un clic en la pestaña analizar, para corroborar que el aparato está calibrado para el tipo de material que se desea analizar. El análisis comienza automáticamente.

4.5.2 Interrupciones durante el Proceso de Análisis

Mantener cerrado el horno para evitar el acarreo de gases y la oxidación de los electrodos. Si en una jornada es necesario parar el proceso durante un periodo largo, la perilla del interruptor puede estar en la posición No. 2. Solo es necesario tornarla a la posición No. 1 cuando se deje de trabajar por espacios de tiempo relativamente largos. Si la perilla del analizador está en 1 y se reposiciona en 2, entonces es necesario esperar un tiempo mínimo de 15 min antes del primer análisis.

5. RESULTADOS

5.1 Selección del diseño del sensor de oxígeno

En este trabajo se realizaron pruebas de monitoreo de la fuerza electromotriz utilizando sensores con diferentes configuraciones. Se hicieron estas pruebas con el fin de encontrar la configuración del sensor que dé los resultados de FEM más cercanos a los niveles esperados en el baño de cobre. De esta manera, la configuración óptima será empleada en la determinación del contenido de oxígeno en el sistema Cu-O-Mn.

Se utilizaron sensores con y sin la aplicación de un recubrimiento de película de platino empleando el método CVD. En ambas configuraciones se empleó una “cama” de polvo de zirconia estabilizada con itria como soporte del electrodo de referencia. La prueba de ambas configuraciones consistió en fundir 600 g de cobre electrolítico a 1200 °C y adicionar fosfuro de cobre para efectuar la desoxidación del baño. En ambas pruebas se midió la FEM de los sensores en función del tiempo de proceso. Los resultados de FEM en función del tiempo se ilustran en la figura 17.

Aplicando la ecuación de Nernst (ecuación 1) se determinó el potencial de oxígeno en equilibrio con el baño (p_{O_2}) cuya gráfica se muestra en la figura 18. Como se observa en esta figura, el orden de magnitud del potencial de oxígeno obtenido con el sensor recubierto con platino está entre 10^{-4} y 10^{-2} atm, mientras que el sensor sin recubrimiento de platino da lugar a un potencial de oxígeno que varía entre 10^{-8} y 10^{-7} atm.

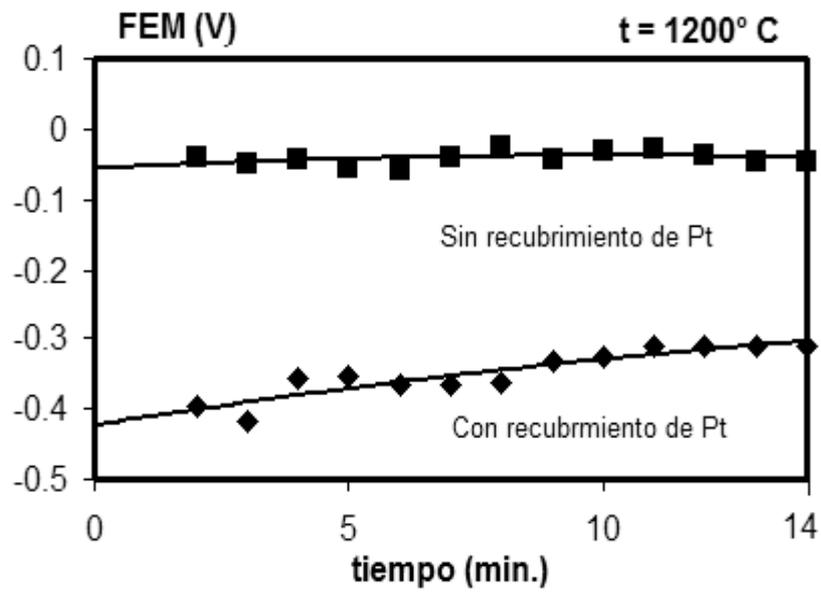


Figura 17. FEM a 1200 °C utilizando sensores con y sin recubrimiento de Pt.

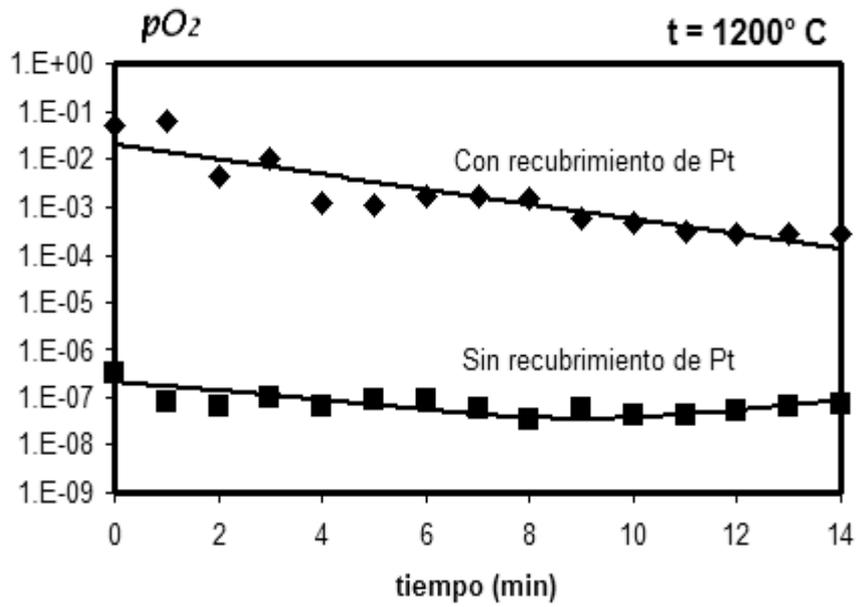


Figura 18. Gráfica de log₁₀pO₂ a 1200 °C utilizando sensores con y sin recubrimiento de Pt.

La figura 19 muestra el diagrama de equilibrio Cu-O reportado por Hallstedt y colaboradores⁽²⁰⁾ en el cual se presentan las líneas isobáricas de presión parcial de oxígeno. Este diagrama indica que la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el metal líquido a 1200 °C está alrededor de 10^{-4} atm. Dicho resultado concuerda con los valores estimados empleando el sensor con recubrimiento de platino, por lo cual se empleará este diseño de sensor en el resto de la experimentación.

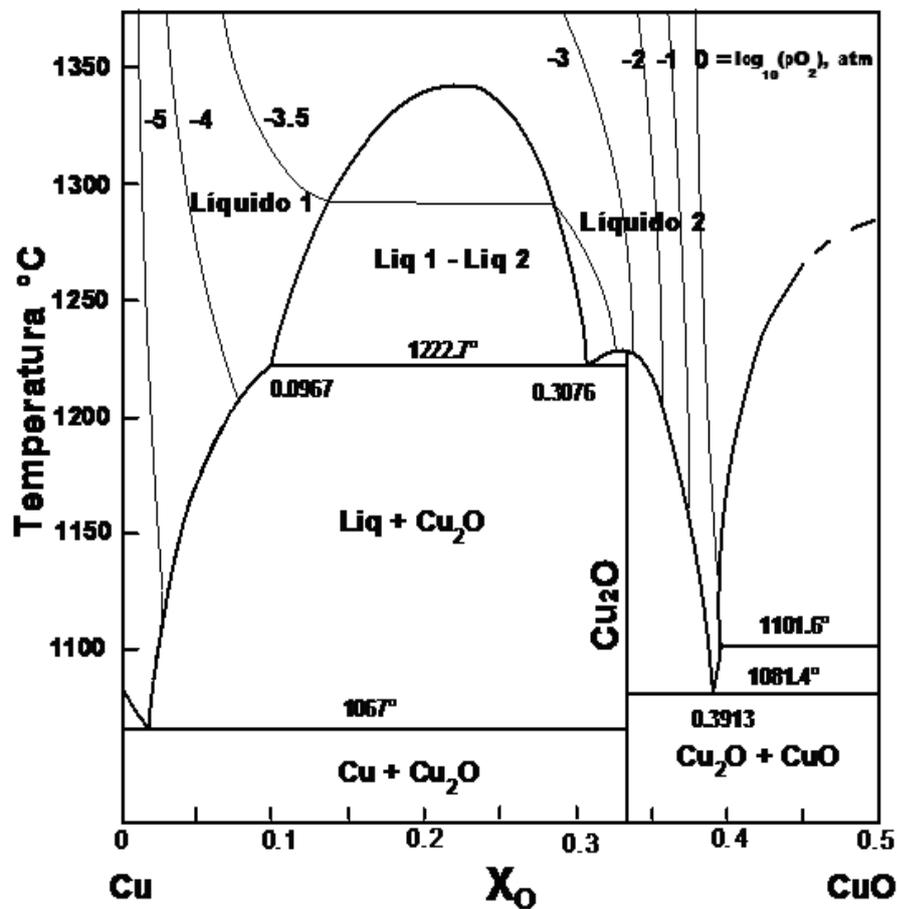


Figura 19. Diagrama de equilibrio Cu-O reportado por Hallstedt y colaboradores⁽²⁰⁾

5.2 Resultados Experimentales

Los resultados obtenidos en la serie de experimentos realizados a las temperaturas 1100°, 1200° y 1300° C y adicionando 1, 2, y 4 g de Mn se presentan en las figuras 20 a 31; las cuales muestran las gráficas en función del tiempo y la temperatura.

Las figuras 20 a 22 muestran las gráficas de la señal de la fuerza electromotriz. Los resultados de FEM más estables se muestran en la figura 20 y se obtuvieron con la adición de 1 g de Mn a las temperaturas de 1100, 1200 y 1300° C. Con la adición de 2 g de Mn se observa una gran dispersión de los resultados en las lecturas de FEM y con la adición de 4 g de Mn las señales obtenidas son demasiado negativas aunque se obtienen mediciones que dan como resultado una estabilidad en las tendencias de las curvas.

Las figuras 23 a 25 muestran las gráficas de la pO_2 en el baño metálico de Cu. Los resultados más estables del sensor de oxígeno se obtuvieron adicionando 1 g de Mn, como se observa en la figura 23. En la figura 25 se observa que los resultados calculados de pO_2 a 1200° C, adicionando 4 g de Mn, no se muestran después de un minuto y medio debido a que la señal de la fuerza electromotriz obtenida comenzó a ser más negativa y los valores obtenidos en los cálculos realizados dieron como resultado que la pO_2 se elevara demasiado. En la misma figura 25 se omitieron todos los resultados de la pO_2 a 1300° C, adicionando 4 g de Mn, debido a que el valor de estas presiones son excesivamente altas, mayores a 1 atmósfera, esto se debe a que los resultados obtenidos de la fuerza electromotriz son demasiado negativos; como lo muestra la figura 22.

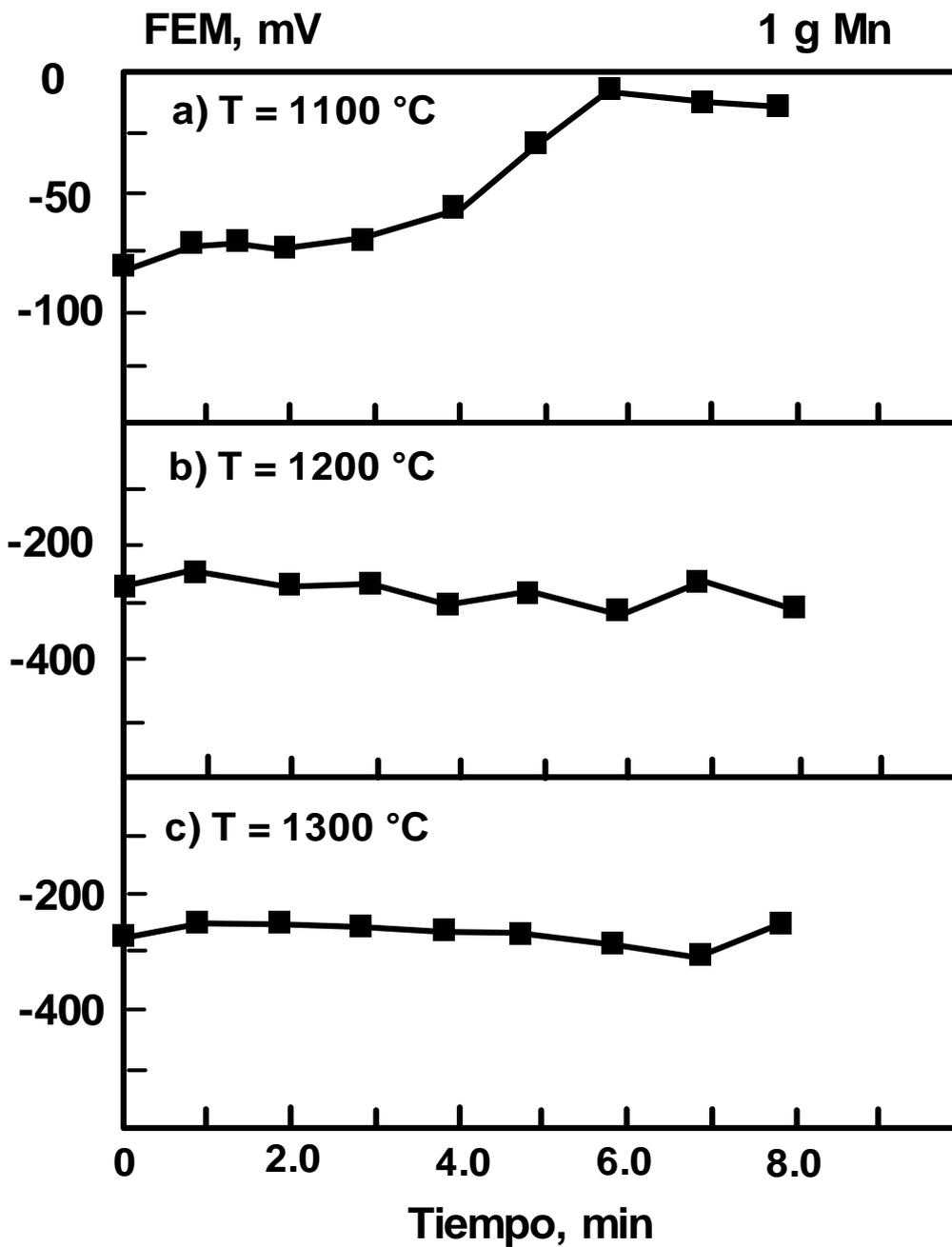


Figura 20. FEM del sensor en función del tiempo y de la temperatura, empleando 1 g de Mn.

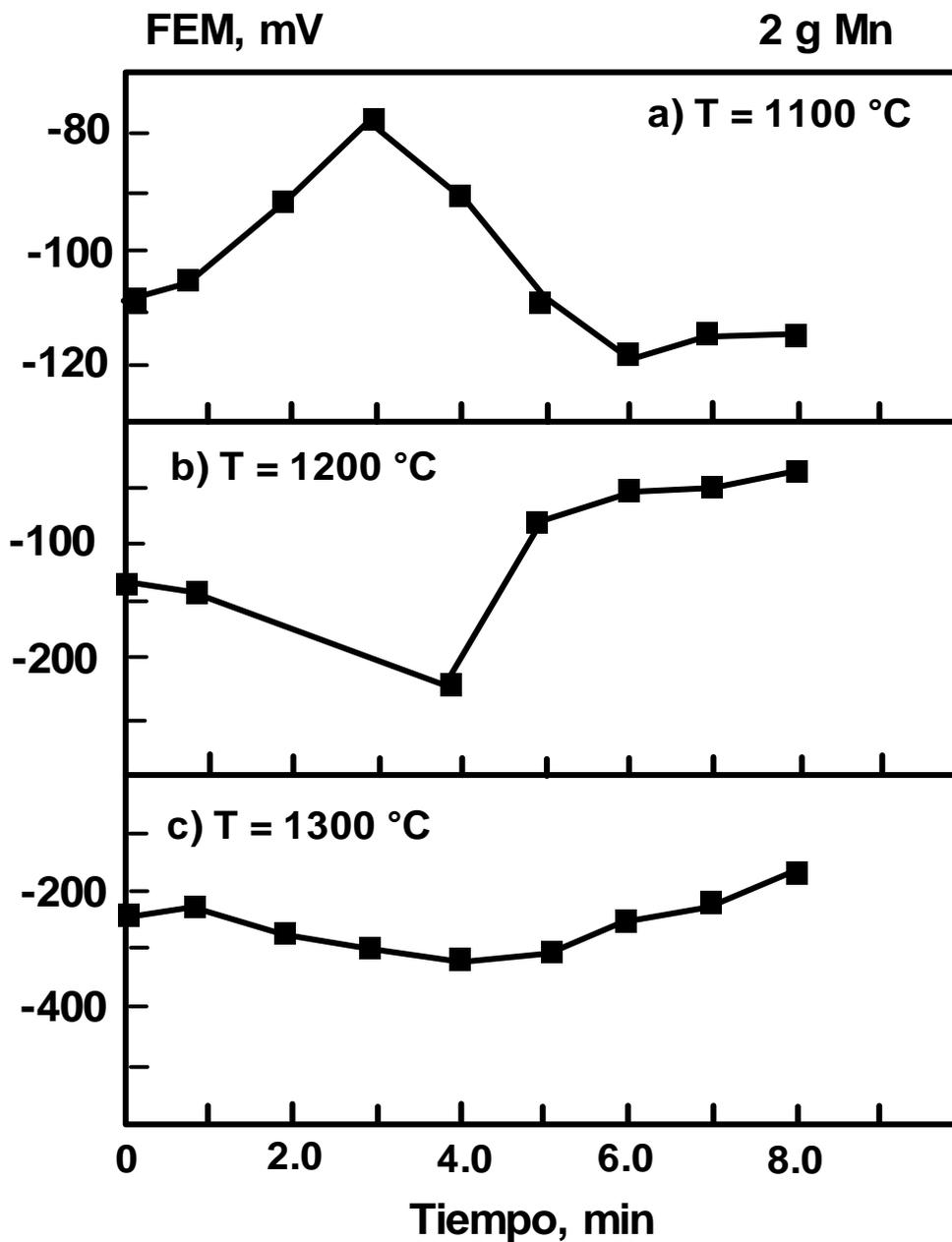


Figura 21. FEM del sensor en función del tiempo y de la temperatura, empleando 2 g de Mn.

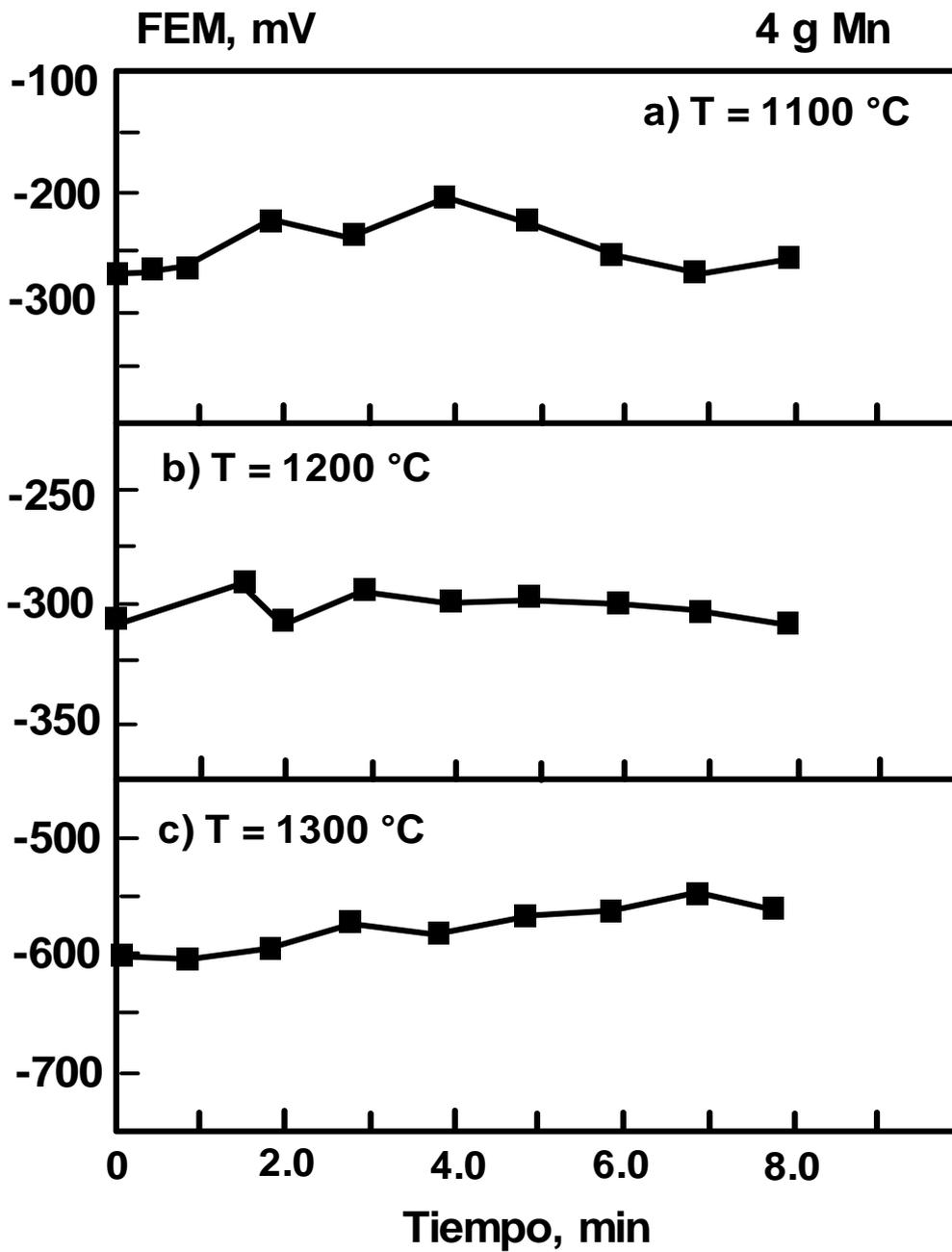


Figura 22. FEM del sensor en función del tiempo y de la temperatura, empleando 4 g de Mn.

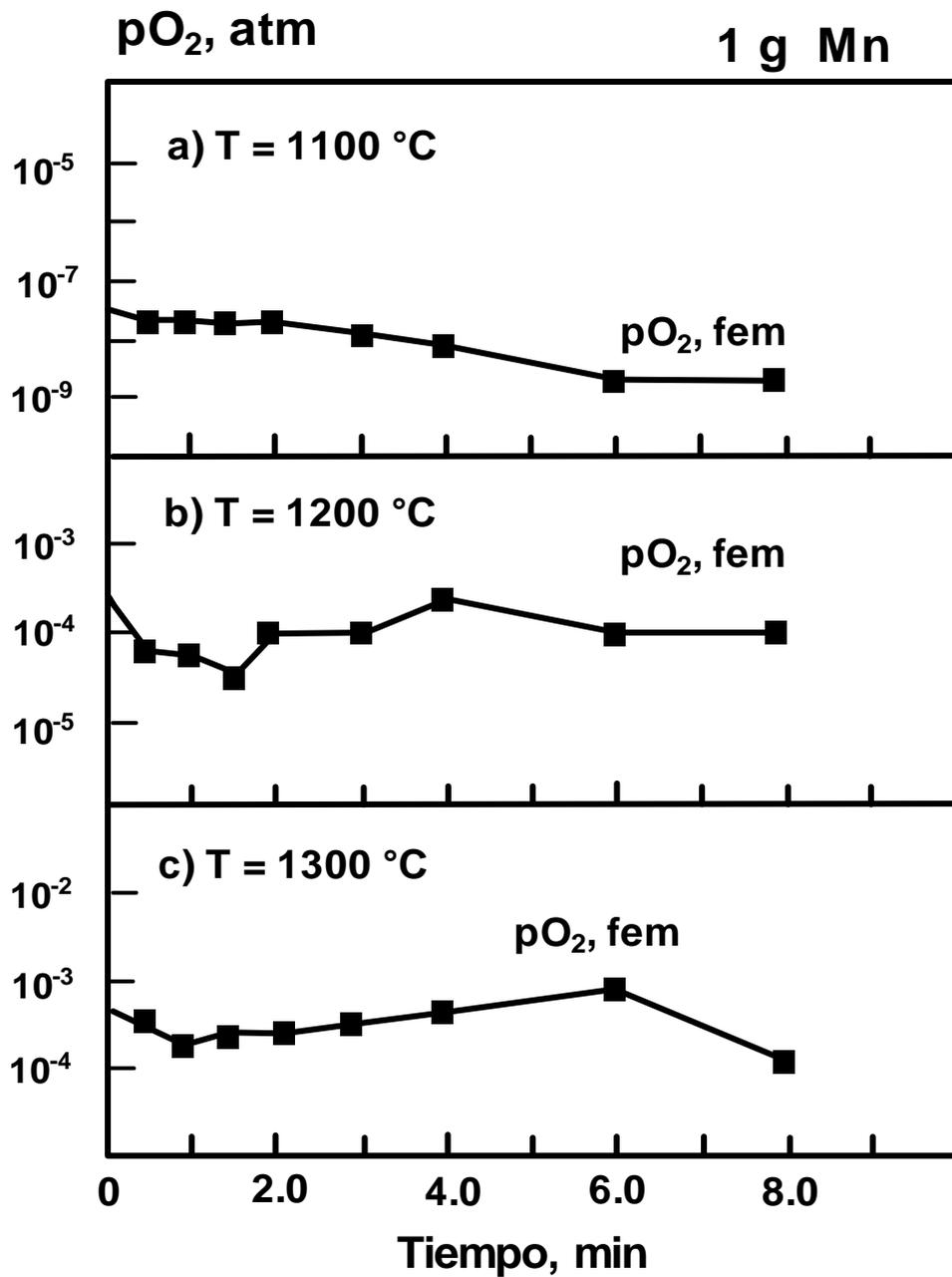


Figura 23. Presión parcial de oxígeno calculado con la FEM del sensor en función del tiempo y de la temperatura, empleando 1 g de Mn.

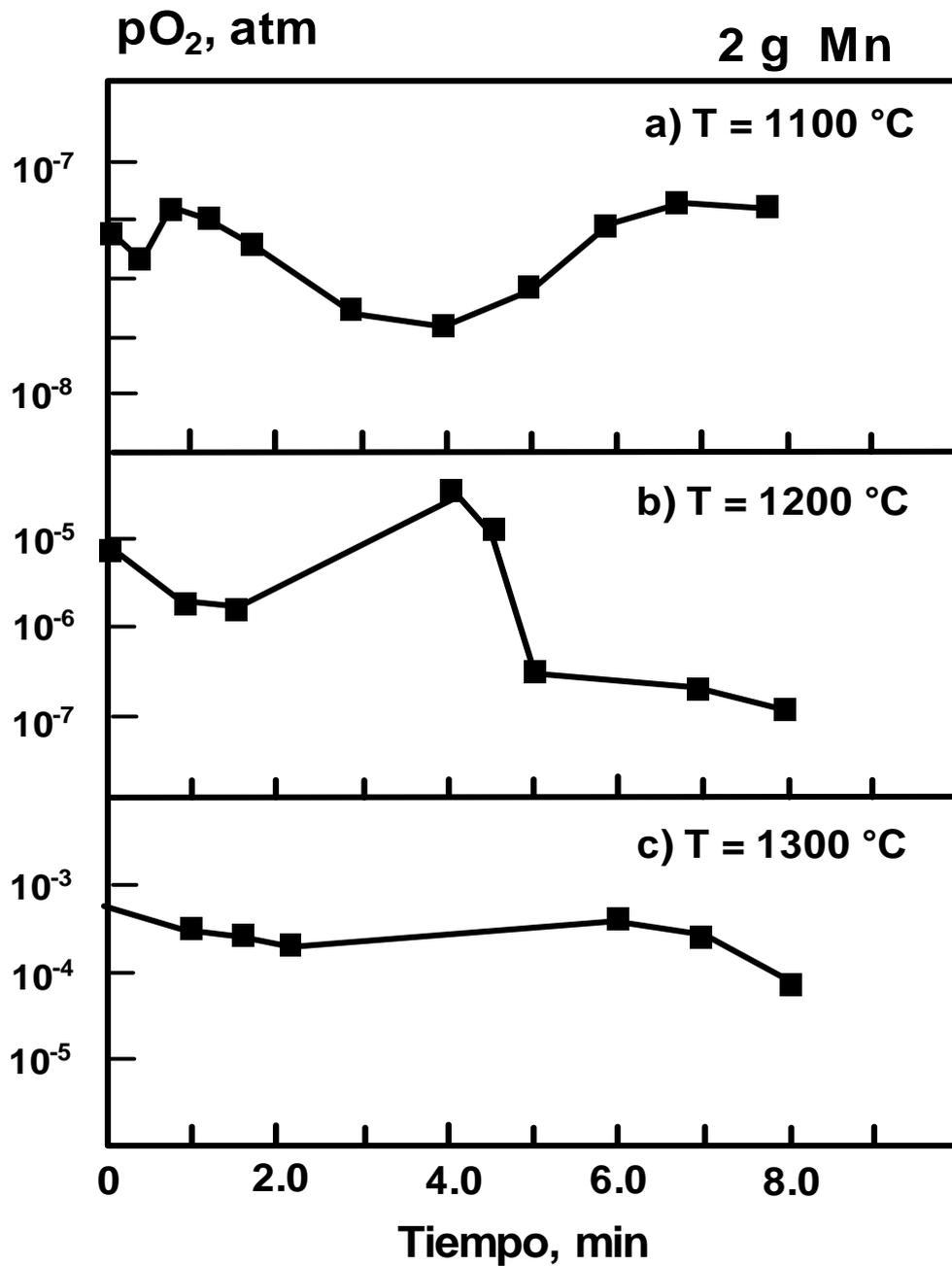


Figura 24. Presión parcial de oxígeno calculado con la FEM del sensor en función del tiempo y de la temperatura, empleando 2 g de Mn.

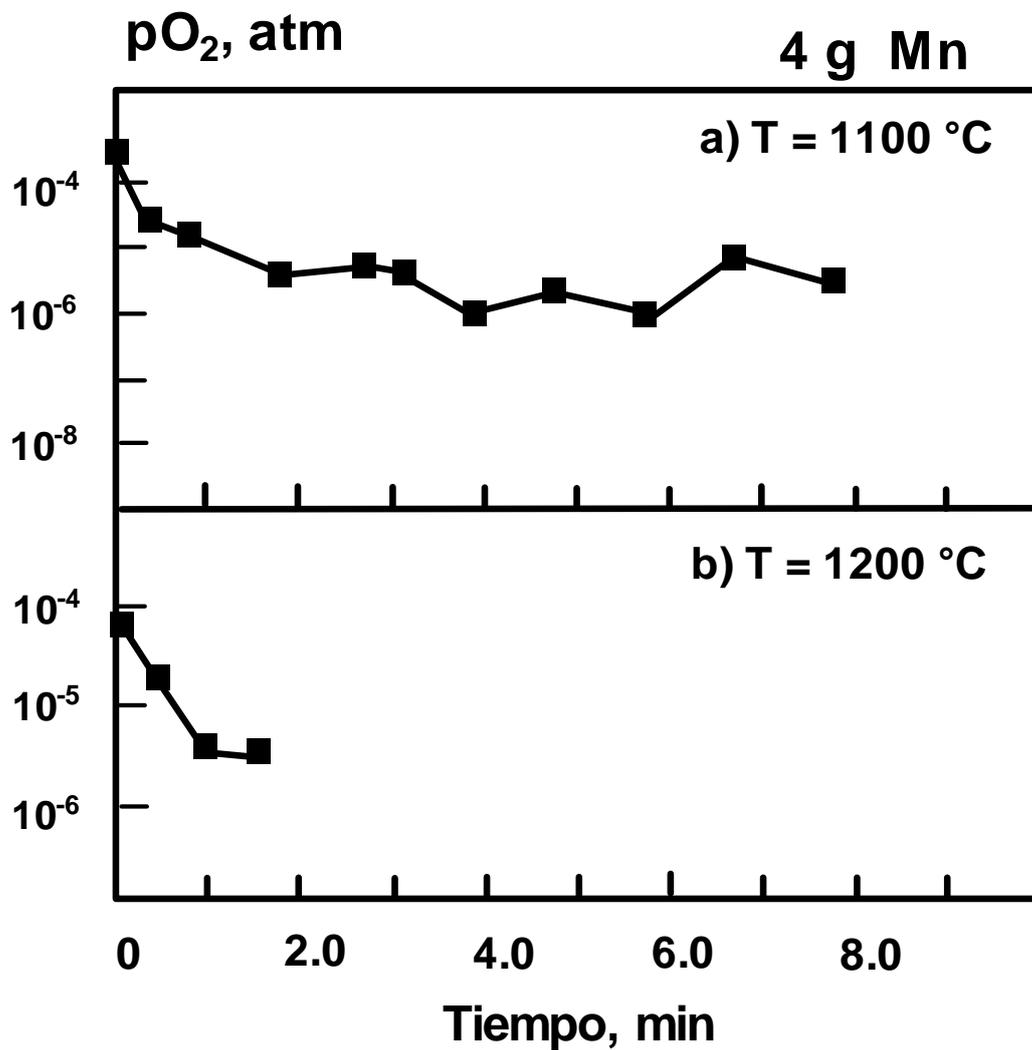


Figura 25. Presión parcial de oxígeno calculado con la FEM del sensor en función del tiempo y de la temperatura, empleando 4 g de Mn.

Las figuras 26 a 28 presentan las gráficas del contenido de Mn obtenido del análisis químico de las muestras de cobre tomadas durante la realización de la serie de experimentos, en las cuales se observa un aumento del contenido de dicho elemento a los tiempos cercanos a su adición al baño de cobre, después tiende a disminuir, esto se atribuye a que reacciona con el oxígeno presente en dicho baño. Se observa en estas gráficas que disminuye el contenido de Mn, tendiendo las curvas a hacerse asintóticas. En la figura 28 no se muestran los resultados del contenido de Mn en el cobre a 1300 ° C y 1g de Mn debido a que se presentaron problemas en el muestreo durante el desarrollo de este experimento.

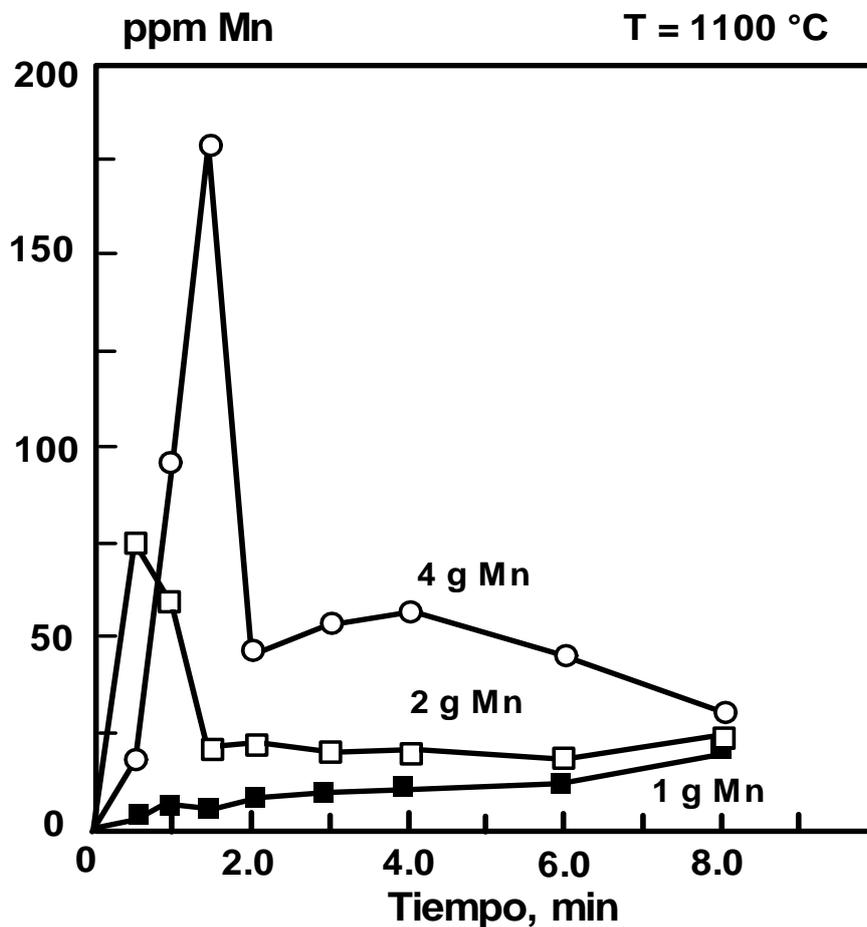


Figura 26. Contenido de manganeso en función del tiempo y de la cantidad inicial de manganeso a 1100 °C.

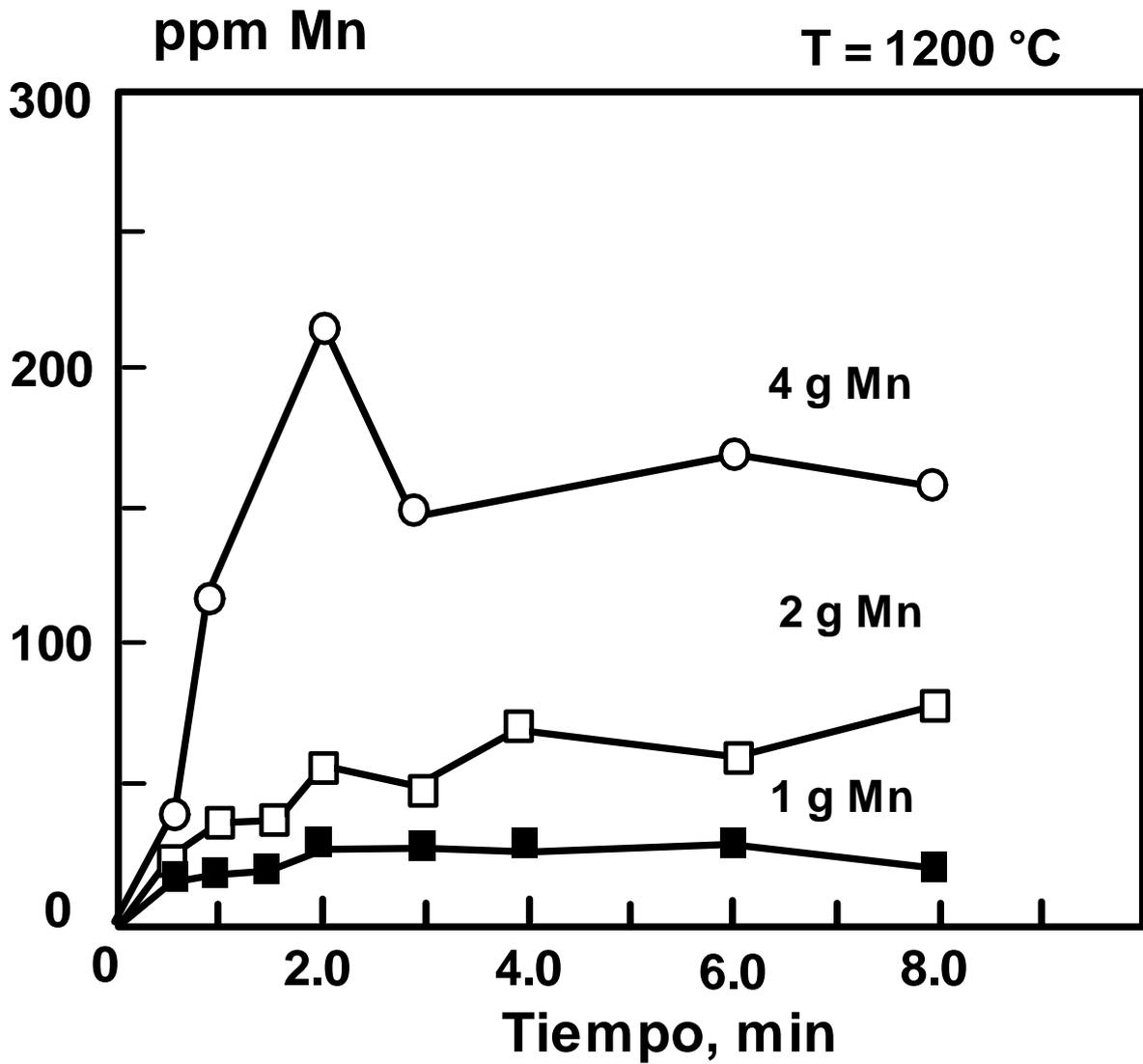


Figura 27. Contenido de manganeso en función del tiempo y de la cantidad inicial de manganeso a 1200 °C.

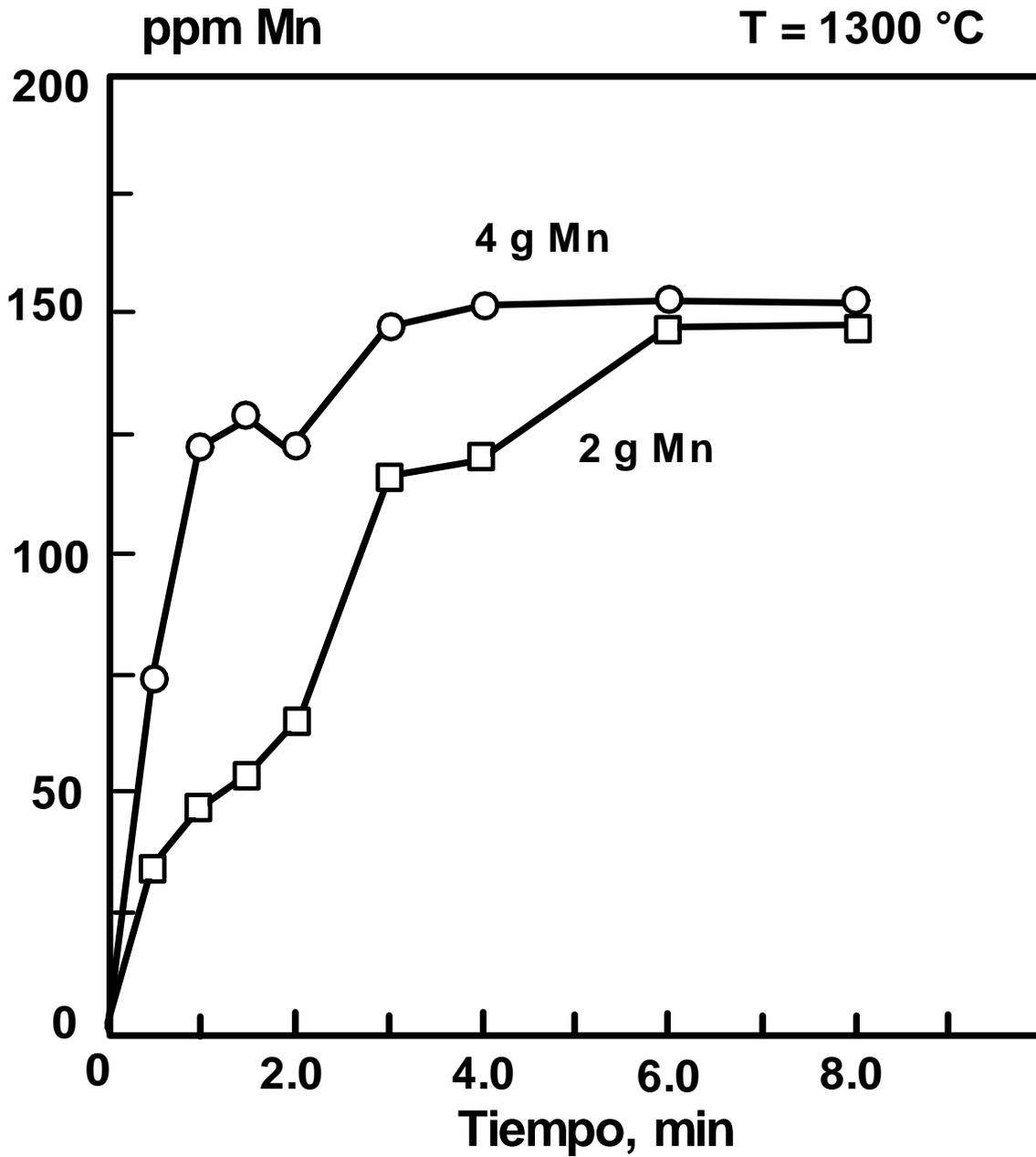
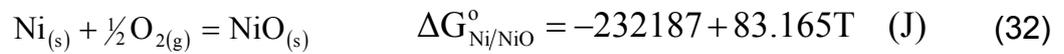


Figura 28. Contenido de manganeso en función del tiempo y de la cantidad inicial de manganeso a 1300 °C.

Las figuras 29 a 31 muestran una comparación entre los contenidos de oxígeno obtenidos de los cálculos realizados a partir de la FEM del sensor (%O,fem) y los contenidos de oxígeno obtenidos mediante el análisis químico (%O,a.q.).

El porcentaje de oxígeno contenido en las muestras a partir de los datos recopilados de la fuerza electromotriz y la temperatura son procesados para dar lugar al contenido de oxígeno de la siguiente manera:

Primero se calculan los valores de $\Delta G_{Ni/NiO}^0$ en el electrodo de referencia



Con este valor de energía se determina el potencial de oxígeno del electrodo de referencia $pO_{2(Ref)}$ con la expresión

$$pO_{2(Ref)} = \left[e^{\frac{\Delta G_{Ni/NiO}^0}{RT}} \right]^2 \quad (33)$$

El valor del potencial de oxígeno en el baño metálico se determina empleando la ecuación de Nernst:

$$pO_{2(metal)} = [pO_{2(Ref)}] \cdot e^{-\left[\frac{E4F}{RT}\right]} \quad (34)$$

Es en este cálculo donde se aplican los datos de la FEM del sensor (E). Posteriormente se determina la energía libre estándar de la reacción de disolución de oxígeno al seno del metal ΔG_o^0 :

$$1/2 O_2 = [O]_{(1\%w)}, \quad \Delta G_O^\circ = -74105 + 10.76T \quad (J) \quad (35)$$

Con este dato se realiza el cálculo de la actividad del oxígeno en el sistema utilizando la ecuación

$$h_{O(1\%w)} = (pO_{2(metal)})^{1/2} \cdot e^{-\left[\frac{\Delta G_O^\circ}{RT}\right]} \quad (36)$$

Finalmente, la actividad se puede relacionar con el coeficiente de actividad, el cuál a su vez se expresa en términos de los parámetros de interacción, con lo que se obtiene la siguiente ecuación no lineal:

$$\log_{10} h_{O(1wt\%)} = e_O^O (wt\%O) + r_O^O (wt\%O)^2 + e_O^{Mn} (wt\%Mn) + \log_{10} (wt\%O) \quad (37)$$

Como el contenido de manganeso se obtiene de manera experimental, la única incógnita en la expresión anterior es el porcentaje en peso de oxígeno.

El contenido de oxígeno obtenido mediante análisis químico se realizó en un analizador de gases del tipo infrarrojo de la marca ELTRA ONH-2000, cuyo procedimiento de análisis se explicó en el capítulo 4.

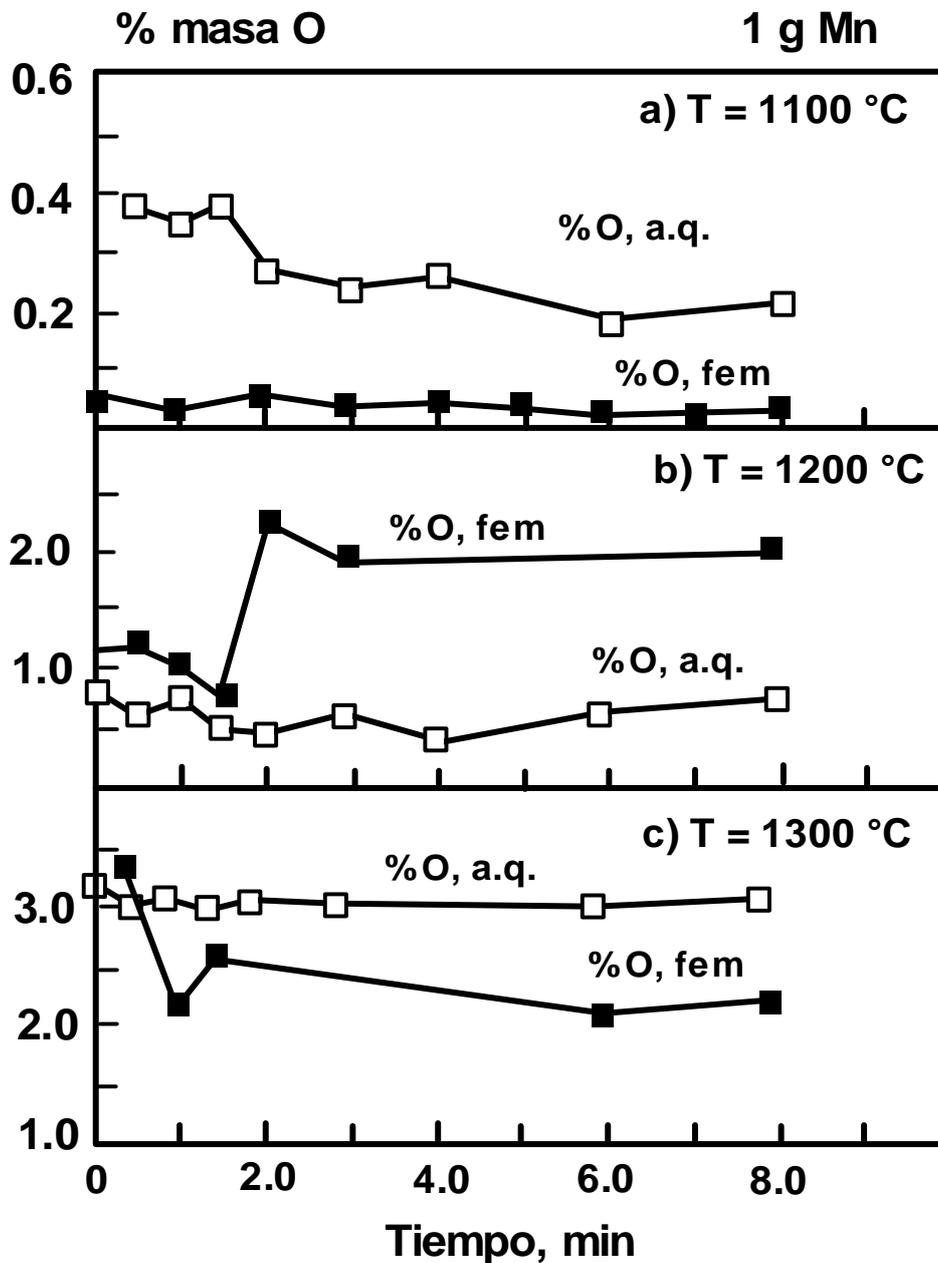


Figura 29. Contenido de oxígeno obtenido por análisis químico (a.q.) y calculado con la FEM del sensor (fem) en función del tiempo y la temperatura, empleando 1 g de Mn

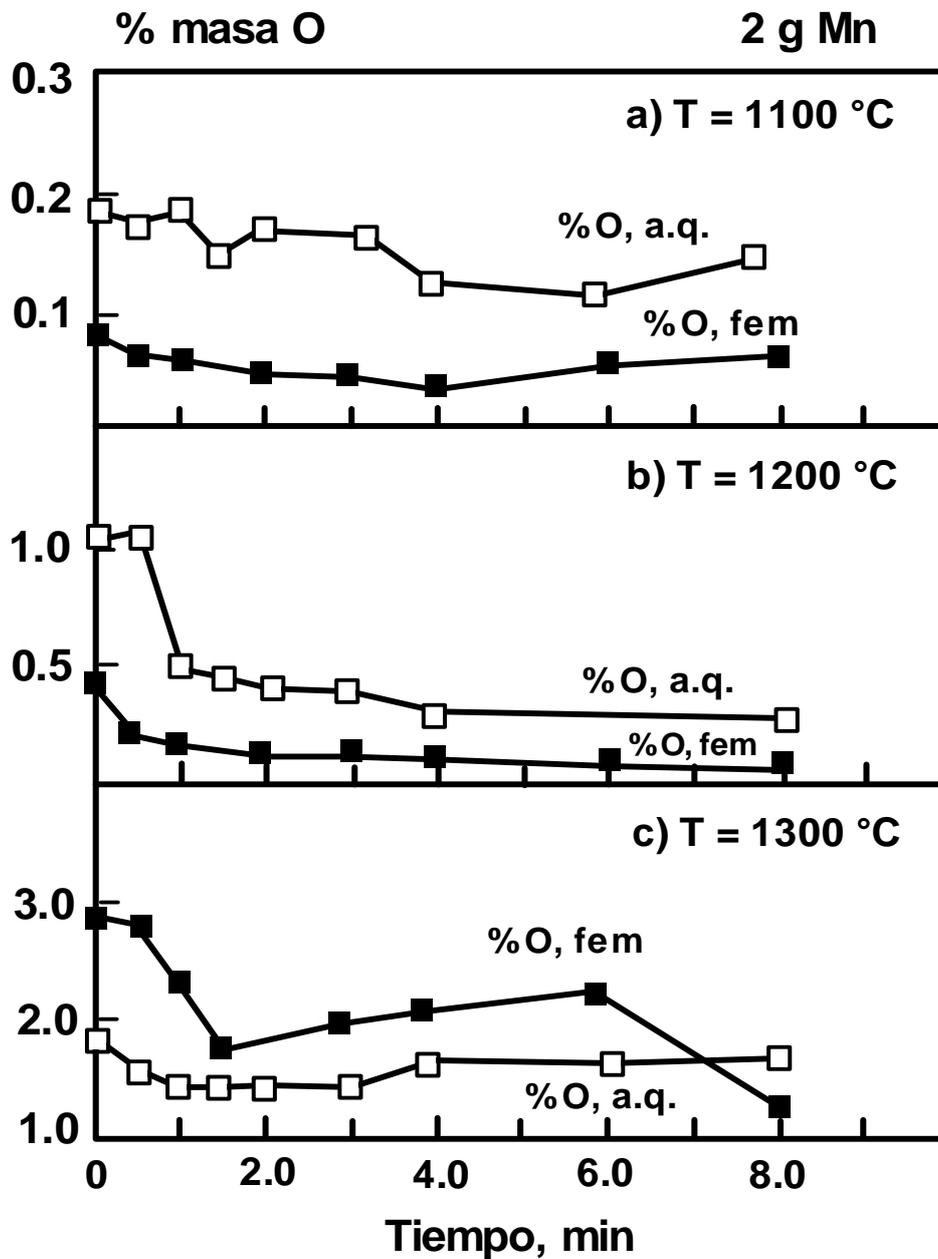


Figura 30. Contenido de oxígeno obtenido por análisis químico (a.q.) y calculado con la FEM del sensor (fem) en función del tiempo y la temperatura, empleando 2 g de Mn

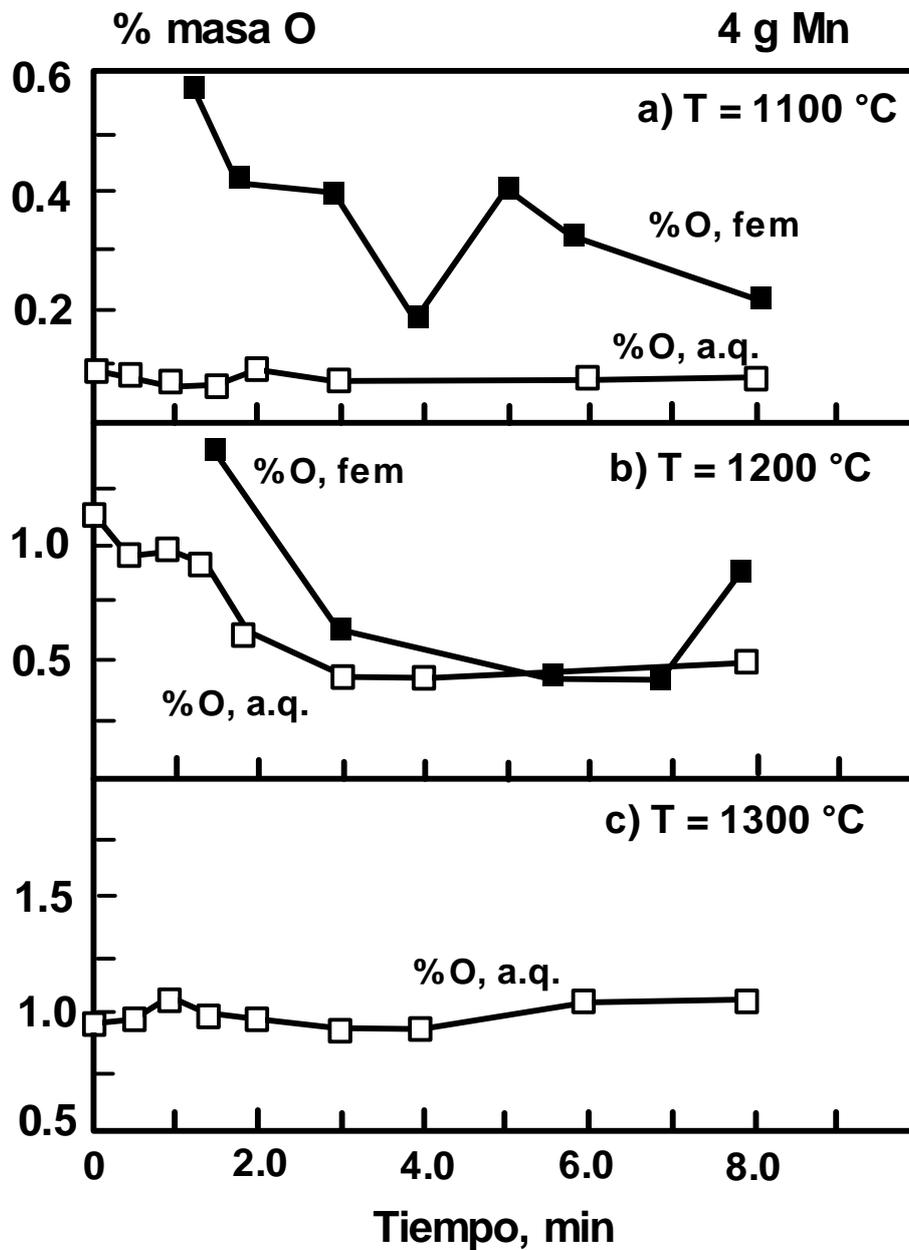


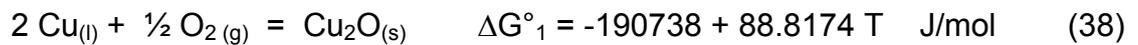
Figura 31. Contenido de oxígeno obtenido por análisis químico (a.q.) y calculado con la FEM del sensor (fem) en función del tiempo y la temperatura, empleando 4 g de Mn

6. DISCUSION DE RESULTADOS

6.1 Análisis de los Parámetros de Interacción

Dentro de los factores termodinámicos importantes en el equilibrio Cu-O-Mn se tienen a los parámetros de interacción del oxígeno. Si estos parámetros no se conocen con precisión se pueden obtener valores equivocados al determinar la solubilidad del oxígeno en el baño de cobre. Para verificar la validez de los parámetros empleados en esta tesis, se determinará la curva de liquidus del diagrama de equilibrio Cu-O, empleando para ello la reacción de oxidación del cobre y los parámetros de interacción del sistema Cu-O.

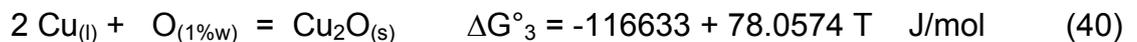
De los datos termodinámicos del sistema FACTSage⁽²²⁾ se tiene el cambio de energía libre de la reacción entre Cu y O:



La reacción de disolución de oxígeno en el cobre está dada como:



Restando la ecuación (39) de (38) se obtiene



La constante de equilibrio de la reacción (40) está dada por:

$$K = e^{-\left(\frac{\Delta G^\circ_3}{RT}\right)} = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}}}{a_{\text{Cu}}^2 h_{\text{O}(1\%w)}} \quad (41)$$

Considerando que el Cu_2O es una especie pura y que el cobre se encuentra muy concentrado y cumple con la ley de Raoult, entonces se tendrá:

$$a_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1, \quad a_{\text{Cu}} = X_{\text{Cu}} \quad (42)$$

La actividad del oxígeno se relaciona con el $\%_w\text{O}$ mediante su coeficiente de actividad

$$h_{\text{O}(\%_w)} = f_{\text{O}} (\%_w \text{O}) \quad (43)$$

Combinando las ecuaciones (41) y (43) y obteniendo logaritmos de base 10 resulta

$$2 \log (X_{\text{Cu}}) + \log(f_{\text{O}}) + \log (\%_w\text{O}) + \log(K) = 0 \quad (44)$$

Como se ha mencionado con anterioridad, del modelo de parámetros de interacción, el coeficiente de actividad se puede expresar de la siguiente manera:

$$\log(f_{\text{O}}) = e_{\text{O}}^{\text{O}} (\%_w \text{O}) + r_{\text{O}}^{\text{O}} (\%_w \text{O})^2 \quad (45)$$

Como la concentración de cobre está expresada en fracción mol es posible relacionarla con el $\%_w\text{O}$ considerando que el sistema solo está constituido por cobre y oxígeno:

$$X_{\text{Cu}} = 1 - X_{\text{O}} = 1 - \frac{\%_{\text{at}} \text{O}}{100} = 1 - \frac{\frac{\%_w \text{O}}{M_{\text{O}}}}{\frac{\%_w \text{O}}{M_{\text{O}}} + \frac{\%_w \text{Cu}}{M_{\text{Cu}}}} (100) \quad (46)$$

Donde M_{Cu} y M_{O} representan los pesos moleculares de cobre y oxígeno, respectivamente. De lo anterior resulta

$$X_{Cu} = \frac{100 - \%_w O}{100 - 2.97125 \%_w O} \quad (47)$$

Sustituyendo (45) y (47) en (44) se obtiene:

$$2 \log \left[\frac{100 - \%_w O}{100 - 2.97125 \%_w O} \right] + e_O^0 (\%_w O) + r_O^0 (\%_w O)^2 + \log(\%_w O) + \log(K) = 0 \quad (48)$$

De esta manera resulta una ecuación no lineal cuya única incógnita es la concentración en masa del oxígeno.

La dependencia de los parámetros de interacción y la temperatura está dada como:

$$e_O^0 = 0.318 - \frac{666}{T} \quad (49)$$

$$r_O^0 = -0.0136 - \frac{24.3}{T} \quad (50)$$

La tabla 7 muestra los resultados obtenidos del contenido de oxígeno a diferentes temperaturas calculados mediante la ecuación (48)

Tabla 7. Concentración de oxígeno en equilibrio en el sistema Cu-O

| T (°C) | % _w O | X _O |
|--------|------------------|----------------|
| 1080 | 0.4699 | 0.01840 |
| 1100 | 0.5667 | 0.02213 |
| 1120 | 0.6847 | 0.02665 |
| 1140 | 0.8307 | 0.03219 |
| 1160 | 1.0149 | 0.03912 |
| 1180 | 1.0149 | 0.04807 |
| 1200 | 1.2557 | 0.06038 |
| 1230 | 3.1498 | 0.11438 |

La figura 32 muestra la comparación entre los resultados calculados con la ecuación (48) y la curva de liquidus del diagrama Cu-O obtenido experimentalmente por Hallstedt et al.^[20] Nótese que el diagrama está expresado en fracción molar por lo que los resultados de %_wO de la ecuación (48) deben convertirse a X_O con ayuda de la ecuación (46). La figura (32) muestra que existe una buena concordancia entre los resultados termodinámicos y el diagrama experimental, por lo cual se concluye que los parámetros de interacción para el sistema Cu-O empleados en este trabajo son confiables desde el punto de vista termodinámico.

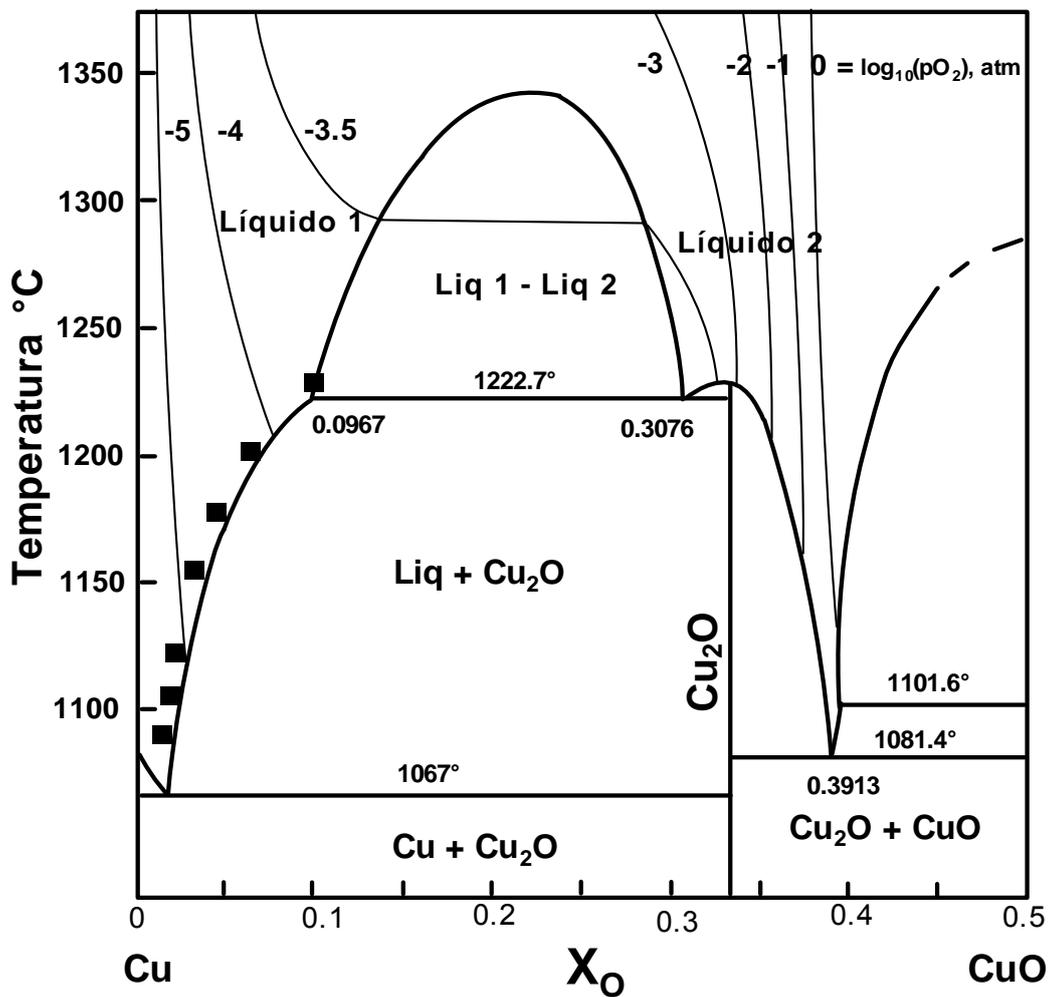


Figura 32. Comparación de los puntos calculados y experimentales sobre la curva de liquidus Liq-Cu₂O del sistema Cu-O⁽²⁰⁾.

6.2 Análisis de las Presiones Parciales de Oxígeno

La figura 23 muestra los resultados de la presión parcial de oxígeno en los sistemas desoxidados con 1 g Mn. Esta figura indica que a 1100 °C los niveles de pO_2 están entre 10^{-7} y 10^{-9} atm, a 1200 °C están entre 10^{-4} y 10^{-5} atm y a 1300 °C están entre 10^{-3} y 10^{-4} . Estos niveles de oxidación son consistentes con lo esperado teóricamente ya que al incrementar la temperatura se incrementa la solubilidad de oxígeno en el baño de cobre. De manera general se observa en esta figura que al inicio del proceso de desoxidación la pO_2 disminuye aunque después de algunos minutos este parámetro tiende nuevamente a subir. Esto puede deberse a que los experimentos se realizaron en un horno de inducción abierto y aunque se intentó cubrir la superficie del baño con una mezcla de sales no se logró aislar totalmente al baño.

La figura 24 muestra los resultados de la presión parcial de oxígeno empleando en la desoxidación del cobre 2 g Mn. Esta figura muestra resultados similares a los obtenidos en la figura 23. En este caso los niveles de pO_2 a 1100 °C están entre 10^{-7} y 10^{-8} atm, a 1200 °C están entre 10^{-7} y 10^{-5} atm y a 1300 °C están entre 10^{-5} y 10^{-3} atm. Estos resultados son consistentes entre sí, ya que nuevamente se esperaba que al incrementar la temperatura se obtuvieran valores más elevados de presión parcial de oxígeno.

Los resultados de la desoxidación empleando 4 g de Mn solo pudieron obtenerse completos a 1100 °C y en forma parcial a 1200 °C ya que se presentaron algunos problemas en el manejo del sensor de oxígeno durante estos experimentos. A pesar de ello, nuevamente se observan mayores niveles de pO_2 a 1200 °C con respecto a los obtenidos a 1100 °C.

6.3 Comparación de la pO_2 obtenida a partir de análisis químico y la pO_2 obtenida a partir de la FEM del sensor de oxígeno

Con el fin de determinar que tan apegado está el sistema con respecto a un estado de equilibrio se decidió realizar una comparación entre los valores de la presión parcial de oxígeno en equilibrio (la cual es obtenida a través de las expresiones que la relacionan con la composición del sistema) y la presión parcial determinada a partir de la FEM del sensor. La primera presión parcial, que se identifica como pO_2 , a.q., se determina calculando primeramente la actividad del oxígeno mediante la composición de Mn y O y la ecuación:

$$\log_{10} h_{O(1wt\%)} = e_O^O (wt\%O) + r_O^O (wt\%O)^2 + e_O^{Mn} (wt\%Mn) + \log_{10} (wt\%O) \quad (51)$$

Este valor de actividad de oxígeno se puede relacionar con la presión parcial de oxígeno, mediante la reacción de disolución de oxígeno y su respectivo valor de energía libre de Gibbs



Con lo cual resulta

$$pO_{2(metal)} = \left(\frac{h_O}{e^{-\left(\frac{\Delta G_O^0}{RT}\right)}} \right)^2 \quad (53)$$

La presión parcial indicada en la figura 33 como pO_2 , fem representa los valores obtenidos mediante la FEM del sensor y la ecuación de Nernst, ecuación (1).

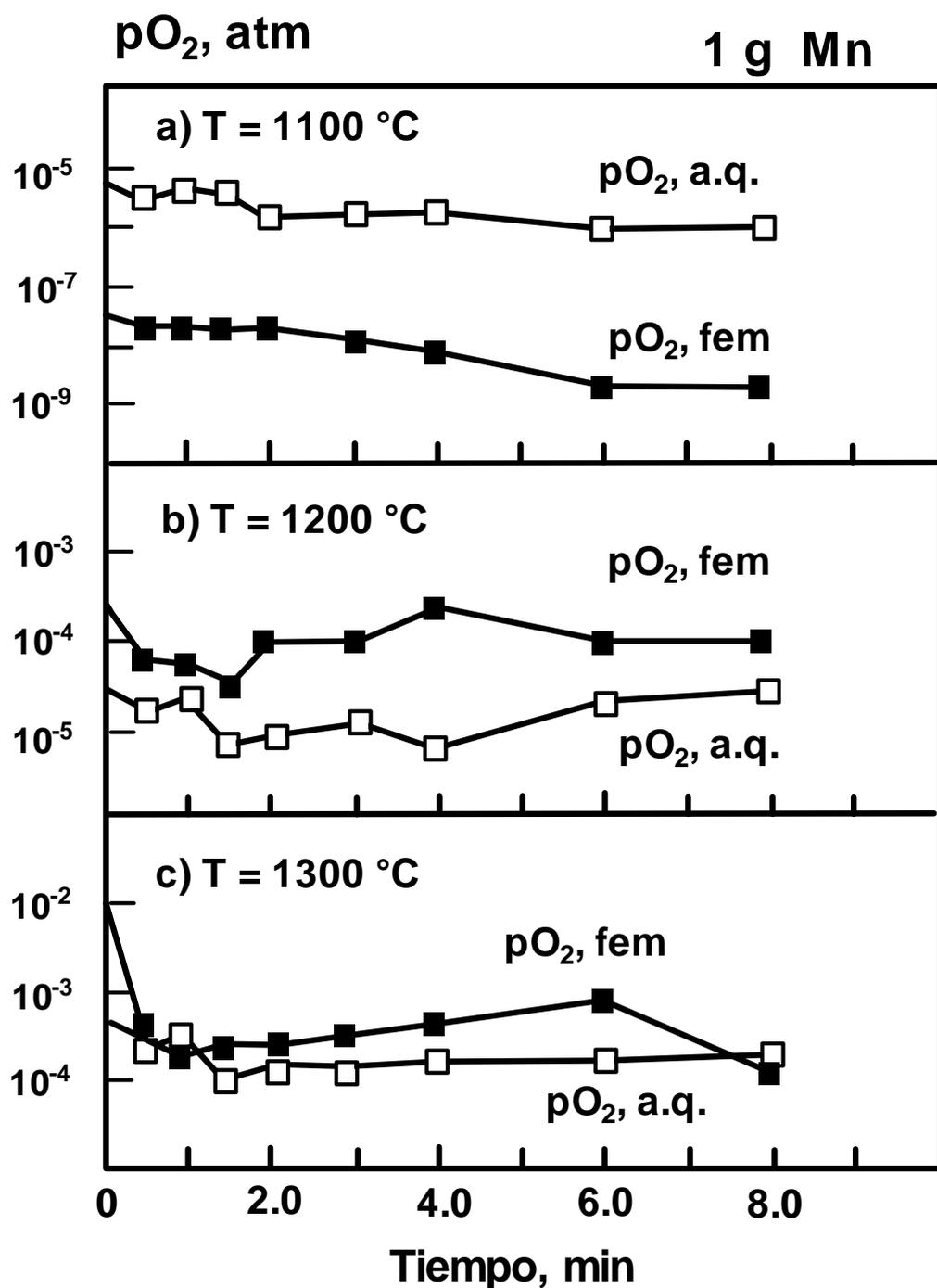


Figura 33. Comparación entre los potenciales de oxígeno obtenidos con la fem del sensor y los estimados a partir de los análisis químicos de oxígeno.

La figura 33 muestra que existe buena concordancia entre ambos tipos de resultados, especialmente a 1200° y 1300 °C. La discrepancia en los resultados obtenidos a 1100 °C puede deberse a que el parámetro de interacción del sistema Cu-O-Mn (e_O^{Mn}) fue reportado por Sigworth y Elliot⁽¹⁴⁾ a 1200° y 1300 °C, por lo que para este cálculo se requirió hacer una extrapolación. Aunado a lo anterior, es de esperarse que la cinética de las reacciones sea mayor a elevada temperatura por lo que la transferencia de los iones oxígeno a través del electrolito sólido (ZEI) sea más eficiente a dichas temperaturas.

La figura 33 indica que a pesar de que el sistema no está en equilibrio ya que no se da un tiempo suficientemente grande para que el sensor se estabilice para una composición determinada de oxígeno, la respuesta de este dispositivo es suficientemente rápida para monitorear los cambios que se presentan en la concentración de oxígeno debido a la presencia de manganeso en el baño metálico. Esto se debe principalmente a que el sensor de oxígeno contiene una capa de platino que actúa como catalizador, como se ilustra en la figura 34.

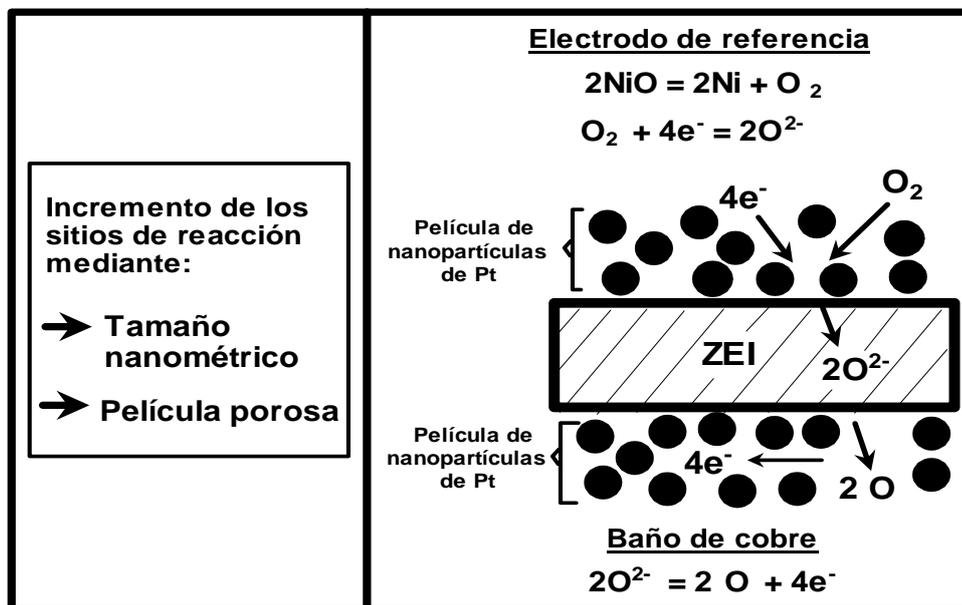


Figura 34. Representación esquemática del efecto catalizador del platino

6.4 Análisis de las concentraciones de oxígeno

Los contenidos de oxígeno fueron calculados empleando la FEM del sensor, el contenido de Mn y los parámetros de interacción del sistema Cu-O-Mn, mediante la ecuación (37). Estos valores de oxígeno calculados son comparados con los obtenidos mediante análisis químico en las Figuras 29 a 31. Como se puede observar en dichas figuras, existe una buena concordancia entre las concentraciones de oxígeno calculadas y experimentales, aunque una comparación estricta muestra cierto grado de discrepancia. La desviación en los resultados calculados, especialmente a 1100 °C, puede deberse nuevamente a que el parámetro de interacción (e_O^{Mn}) tuvo que ser extrapolado para dicha temperatura, ya que los valores encontrados en la literatura correspondían para las temperaturas de 1200° y 1300 °C.

Otra posible razón de la discrepancia entre ambos tipos de resultados puede deberse a los altos contenidos de oxígeno que se presentan en el cobre líquido. Esto puede provocar que el modelo de parámetros de interacción no se ajuste adecuadamente a las soluciones en las que la cantidad de los solutos, en este caso el oxígeno, ya no es muy pequeña

Evidentemente, el sistema experimental no llega a un estado de equilibrio y las solubilidades de oxígeno obtenidas en este trabajo son menores a los valores reportados por Schmid^[13]: 0.56 % masa O a 1100 °C, 2.16 % O a 1200 °C y 4.25 %O a 1300 °C. A pesar de que el sistema no está en equilibrio, el sensor de oxígeno con película de Pt puede ser útil en el control del proceso de producción de cobre ya que permite establecer que tan oxidado se encuentra el baño y así estimar la cantidad de agentes desoxidantes necesarios para conseguir el grado de desoxidación deseado del metal a cierta temperatura.

7. CONCLUSIONES

En la presente tesis se empleó un sensor de ZEI recubierto con una película de Pt mediante el proceso CVD con el fin de estudiar la desoxidación de cobre líquido empleando manganeso. Las conclusiones a las que se llegó en este trabajo son las siguientes:

1. Se realizó un análisis crítico de los parámetros de interacción del sistema Cu-O-Mn reportados en la literatura y se creó una base de datos termodinámicos para el estudio de la desoxidación de cobre empleando manganeso.
2. Se probaron diferentes configuraciones del sensor de oxígeno y se observó que al emplear un sensor con una película de Pt se logró incrementar la eficiencia de las reacciones de la celda electroquímica lo cual dio lugar a valores de FEM y presiones parciales de oxígeno del mismo orden de magnitud que los esperados teóricamente. El tamaño de las partículas de Pt varió entre 100 y 200 nm.
3. Los resultados de la presión parcial de oxígeno estimados con el sensor son consistentes con la teoría. Por ejemplo, empleando en la desoxidación del cobre 2 g Mn, los niveles de p_{O_2} a 1100 °C están entre 10^{-7} y 10^{-8} atm, a 1200 °C están entre 10^{-7} y 10^{-5} atm y a 1300 °C están entre 10^{-5} y 10^{-3} atm. Esto concuerda con el hecho de que al incrementar la temperatura se incrementa la solubilidad de oxígeno y por ende su presión parcial.

4. La FEM leída por el sensor permitió determinar una cantidad de oxígeno en el baño, la cual es cercana a la obtenida mediante análisis químico, especialmente a 1200° y 1300 °C. Sin embargo, a 1100 °C se presentó la mayor discrepancia entre ambos tipos de resultados lo cual se atribuye principalmente a la extrapolación que se requirió efectuar al parámetro de interacción entre el oxígeno y el manganeso (e_O^{Mn}) para dicha temperatura.
5. Se comprobó que el sensor con película de Pt da una rápida respuesta y puede ser un valioso auxiliar en el control del proceso de producción de cobre, a pesar de que el sistema no llega al equilibrio.

REFERENCIAS

- [1] Dr. José F. Chávez Alcalá. “Uso de sensores para la automatización de procesos siderúrgicos”. Laboratorios de Metalurgia. ESQIE-IPN, (1994). pp. 1-2.
- [2] A.A. Belousov, E.A. Pastukhov, S.N. Aleshina. “Effect of temperature, partial pressure of oxygen on kinetics of oxidation of liquid copper”. *Raspavy*, (2003),p.3-6.
- [3] E. Krasicka-Cydzik, D. Inman, R.V. Kumar. “Copper Deoxidation With Calcium Carbide Melts”. *Journal of Applied Electrochemistry*, (2001) pp. 1155-61.
- [4] A.K. Biswas, W.G. Davenport. “Metalurgia Extractiva del Cobre”. Ed. Limusa. 1993. pp. 20–35.
- [5] Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé. “Ciencia e ingeniería de los materiales”. Thomson Learning, 4° edición. 2004. pp. 84 y 85
- [6] F. Farel Valencia, Tesis de licenciatura: “Fabricación de Sensores de Oxígeno ($ZrO_2-8\%Y_2O_3$) por el Método de Vaciado de Suspensiones”, ESQIE-IPN. México, (2001), pp. 2-4.
- [7] G.R. Fitterer. “Progress in the Development of a Device for the Direct Determination of oxygen in Liquid Steel”. *Journal of Metals*, (1966). Pp. 961 – 966.
- [8] A. Hernández, A. Romero, R.D. Morales, F. Chávez and M. Angeles. “Dephosphorization and Desulfurization Pretreatment of Liquid Iron with CaO–SiO₂–CaF–FeO–Na₂O slags”. *ISIJ Int.* Vol. 38, (1998), No.2, pp. 126 – 131.
- [9] F.W. Krämer. “Contribution to Basicity of Technical Glass Melts in Relation to Redox Equilibria and Gas Solubilities”. *Glastech. Ver.* Vol. 64, (1991). Pp. 71 – 80.

- [10] S. Seetheraman, Du Sichen and A. Jakobsson. "Development and Application of Oxygen Sensors in Copper Metallurgy". TMS-2007 Congress, (1997). pp.327–345.
- [11] Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé "Ciencia e ingeniería de los materiales", 4a edición. 2003. Ed. Brooks Cole, pp.950-51
- [12] Geon Lee. "Chemical Thermodynamics for Metals and Materials". Imperial College Press. London (2000), pp. 253
- [13] R. Schmid, "A Thermodynamic Analysis of the Cu-O System With an Associated Solution Model", Metall. Trans. B, Vol. 14B, (1983), pp. 473-481.
- [14] G.K Sigworth, J.F. Elliot, "The Thermodynamic of Dilute Liquid Copper Alloy", Can. Met. Quarterly, Vol. 13, (1974), pp. 455-461.
- [15] M. Iwase, E. Ichise, N. Yamada, "Activities of Phosphorus in Liquid Copper by Solid Oxide Galvanic Cell", Steel Research, Vol. 56, (1985), pp. 319-326.
- [16] Carl Wagner. "Thermodynamics of Alloys". Ed Adisson-Wesley, NY 1962. p. 51.
- [17] C.H. Lupis "Chemical Thermodynamics of Materials" ©1983 by Elsevier Science Publishing Co., Inc. North-Holland, pp. 257-258
- [18] José Antonio Romero Serrano "Modelo de parámetros de interacción" Depto. de Ingeniería Metalúrgica y Materiales. ESIQIE IPN. 2008. p. 6
- [19] A.D. Kulkarni, "The Thermodynamic Studies of Liquid Copper Alloys by Electromotive Force Method", Metall. Trans, 4 (1973) 1713-1721.
- [20] B. Hallstedt, D. Risold, and L. J. Gauckler, J. Phase Equilib. 15 (1994) 483-499.

- [21] R. Aune, P. Fredriksson, S. Seetharaman. "Solute interactions with dissolved oxygen in molten copper systems" Division of Metallurgy, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden. 2003. p. 122
- [22] W.T. Thompson, C.W. Bale, A.D. Pelton: FACTSage-Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics, (2007), User's manual.

APÉNDICE A

Tabla A.1.1. Cálculos termodinámicos del experimento 1 (T = 1100°C, masa Mn = 1 g)

| EXPERIMENTO No 1 | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|--------|---------|--|-------------------------|---------|-----------------------|---------------------------|---|----------------|--------------------|---------|------------------------|---------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 1g (1 Adición); t = 1100 °C; W de escoria protectora = 60g (CaF ₂ -MgF ₂); Electrolito sólido recubierto con Pt (CVD) y con cama "ZEI" | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | t (°C) | T (K) | ΔG_{Ni}^0 2Ni+O ₂ = 2NiO | p O ₂ (ref.) | FEM (V) | p O ₂ (Cu) | log p O ₂ (Cu) | ΔG_o^0 $\frac{1}{2} O = O _{(1wt\%)}$ | h _o | Log h _o | Mn (%) | O _(teo) (%) | O _(Real) |
| 1 | - | 1105 | 1378.15 | -235146.3105 | 1.222E-9 | -0.0922 | 2.7285E-8 | -7.5641 | -59276.106 | 0.0292 | -1.5353 | 0.00000 | 0.0295 | 0.5457 |
| * | 0.00 | 1104 | 1377.15 | -235312.6405 | 1.187E-9 | -0.0775 | 1.6178E-8 | -7.7911 | -59286.866 | 0.0226 | -1.6467 | 0.00000 | 0.0228 | 0.4894 |
| | 0.25 | 1105 | 1378.15 | -235146.3105 | 1.2223E-9 | -0.0769 | 1.6297E-8 | -7.7879 | -59276.106 | 0.0225 | -1.6472 | 0.00023 | 0.0229 | 0.4330 |
| 2 | 0.50 | 1106 | 1379.15 | -234979.9805 | 1.259E-9 | -0.0763 | 1.6417E-8 | -7.7847 | -59265.346 | 0.0225 | -1.6476 | 0.00045 | 0.0230 | 0.3767 |
| | 0.75 | 1107 | 1380.15 | -234813.6505 | 1.296E-9 | -0.0747 | 1.5990E-8 | -7.7961 | -59254.586 | 0.0221 | -1.6553 | 0.00048 | 0.0226 | 0.3677 |
| 3 | 1.00 | 1111 | 1384.15 | -234148.3305 | 1.457E-9 | -0.0715 | 1.6028E-8 | -7.7951 | -59211.546 | 0.0217 | -1.6630 | 0.00050 | 0.0222 | 0.3476 |
| | 1.25 | 1110 | 1383.15 | -234314.6605 | 1.415E-9 | -0.0682 | 1.3959E-8 | -7.8551 | -59222.306 | 0.0204 | -1.6910 | 0.00051 | 0.0208 | 0.3577 |
| 4 | 1.50 | 1111 | 1384.15 | -234148.3305 | 1.457E-9 | -0.0713 | 1.5921E-8 | -7.7980 | -59211.546 | 0.0217 | -1.6644 | 0.00052 | 0.0222 | 0.3878 |
| | 1.75 | 1111 | 1384.15 | -234148.3305 | 1.457E-9 | -0.0725 | 1.6575E-8 | -7.7806 | -59211.546 | 0.0221 | -1.6557 | 0.00066 | 0.0227 | 0.2974 |
| 5 | 2.00 | 1113 | 1386.15 | -233815.6705 | 1.544E-9 | -0.0746 | 1.8782E-8 | -7.7262 | -59190.026 | 0.0233 | -1.6326 | 0.00070 | 0.0240 | 0.2673 |
| | 2.25 | 1113 | 1386.15 | -233815.6705 | 1.544E-9 | -0.0660 | 1.4082E-8 | -7.8513 | -59190.026 | 0.0202 | -1.6951 | 0.00072 | 0.0208 | 0.2601 |
| | 2.50 | 1110 | 1383.15 | -234314.6605 | 1.415E-9 | -0.0613 | 1.1074E-8 | -7.9557 | -59222.306 | 0.0181 | -1.7412 | 0.00073 | 0.0187 | 0.2529 |
| | 2.75 | 1111 | 1384.15 | -234148.3305 | 1.457E-9 | -0.0629 | 1.2012E-8 | -7.9204 | -59211.546 | 0.0188 | -1.7256 | 0.00075 | 0.0194 | 0.2457 |
| 6 | 3.00 | 1110 | 1383.15 | -234314.6605 | 1.415E-9 | -0.0673 | 1.3544E-8 | -7.8683 | -59222.306 | 0.0201 | -1.6975 | 0.00076 | 0.0207 | 0.2385 |
| | 3.25 | 1106 | 1379.15 | -234979.9805 | 1.259E-9 | -0.0528 | 7.4432E-9 | -8.1282 | -59265.346 | 0.0152 | -1.8194 | 0.00076 | 0.0156 | 0.2439 |
| | 3.50 | 1105 | 1378.15 | -235146.3105 | 1.222E-9 | -0.0464 | 5.8336E-9 | -8.2341 | -59276.106 | 0.0135 | -1.8703 | 0.00075 | 0.0139 | 0.2493 |
| | 3.75 | 1108 | 1381.15 | -234647.3205 | 1.335E-9 | -0.0460 | 6.2640E-9 | -8.2031 | -59243.826 | 0.0138 | -1.8609 | 0.00075 | 0.0142 | 0.2546 |
| 7 | 4.00 | 1111 | 1384.15 | -234148.3305 | 1.457E-9 | -0.0530 | 8.6183E-9 | -8.0646 | -59211.546 | 0.0159 | -1.7977 | 0.00074 | 0.0164 | 0.2600 |
| | 4.25 | 1111 | 1384.15 | -234148.3305 | 1.457E-9 | -0.0516 | 8.2230E-9 | -8.0850 | -59211.546 | 0.0156 | -1.8079 | 0.00075 | 0.0160 | 0.2513 |
| | 4.50 | 1112 | 1385.15 | -233982.0005 | 1.500E-9 | -0.0457 | 6.9385E-9 | -8.1587 | -59200.786 | 0.0142 | -1.8468 | 0.00075 | 0.0146 | 0.2425 |
| | 4.75 | 1113 | 1386.15 | -233815.6705 | 1.544E-9 | -0.0372 | 5.3678E-9 | -8.2702 | -59190.026 | 0.0125 | -1.9045 | 0.00076 | 0.0128 | 0.2338 |
| | 5.00 | 1112 | 1385.15 | -233982.0005 | 1.500E-9 | -0.0294 | 4.0181E-9 | -8.3960 | -59200.786 | 0.0108 | -1.9654 | 0.00077 | 0.0111 | 0.2250 |
| | 5.25 | 1108 | 1381.15 | -234647.3205 | 1.335E-9 | -0.0225 | 2.8433E-9 | -8.5462 | -59243.826 | 0.0093 | -2.0324 | 0.00077 | 0.0095 | 0.2163 |
| | 5.50 | 1103 | 1376.15 | -235478.9705 | 1.152E-9 | -0.0151 | 1.9178E-9 | -8.7172 | -59297.626 | 0.0078 | -2.1078 | 0.00078 | 0.0080 | 0.2075 |
| | 5.75 | 1106 | 1379.15 | -234979.9805 | 1.259E-9 | -0.0101 | 1.7684E-9 | -8.7524 | -59265.346 | 0.0074 | -2.1315 | 0.00078 | 0.0076 | 0.1988 |
| 08 | 6.0 | 1109 | 1382.15 | -234480.9905 | 1.374E-9 | -0.0029 | 1.5150E-9 | -8.8196 | -59233.066 | 0.0067 | -2.1712 | 0.00079 | 0.0069 | 0.1900 |
| | 6.25 | 1107 | 1380.15 | -234813.6506 | 1.296E-9 | -0.0035 | 1.4581E-9 | -8.8362 | -59254.586 | 0.0067 | -2.1754 | 0.00094 | 0.0069 | 0.1933 |
| | 6.50 | 1109 | 1382.15 | -234480.9905 | 1.374E-9 | -0.0071 | 1.7445E-9 | -8.7583 | -59233.066 | 0.0072 | -2.1405 | 0.00109 | 0.0075 | 0.1966 |
| | 6.75 | 1111 | 1384.15 | -234148.3305 | 1.457E-9 | -0.0183 | 2.6916E-9 | -8.5700 | -59211.546 | 0.0089 | -2.0504 | 0.00124 | 0.0093 | 0.1998 |
| | 7.00 | 1112 | 1385.15 | -233982.0005 | 2.500E-9 | -0.0165 | 2.6078E-9 | -8.5837 | -59200.786 | 0.0087 | -2.0593 | 0.00140 | 0.0091 | 0.2031 |
| | 7.25 | 1111 | 1384.15 | -234148.3305 | 1.457E-9 | -0.0126 | 2.2232E-9 | -8.6530 | -59211.546 | 0.0081 | -2.0919 | 0.00155 | 0.0085 | 0.2064 |
| | 7.50 | 1107 | 1380.15 | -234813.6505 | 1.296E-9 | -0.0115 | 1.9080E-9 | -8.7193 | -59254.586 | 0.0076 | -2.1170 | 0.00170 | 0.0081 | 0.2097 |
| | 7.75 | 1105 | 1378.15 | -235146.3105 | 1.222E-9 | -0.0207 | 2.4546E-9 | -8.6100 | -59276.106 | 0.0087 | -2.0582 | 0.00185 | 0.0093 | 0.2129 |
| 09 | 8.0 | 1107 | 1380.15 | -234813.6505 | 1.296E-9 | -0.0155 | 2.1832E-9 | -8.6609 | -59254.586 | 0.0082 | -2.0878 | 0.00200 | 0.0087 | 0.2162 |

Tabla A.1.2. Cálculos termodinámicos del experimento 1 (Cont.) (T = 1100°C, masa Mn = 1 g)

| EXPERIMENTO No 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|---------|--------------------------|---|----------------|--------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|------------------------------|---------|--------------------|----------------|---------------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 1g (1 Adición); t = 1100 °C; $\varepsilon_O^{Mn} = -2526$ (valor extrapolado) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | T (K) | pO ₂ Cu (Teo) | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = [O]_{(1wt\%)}$ | h _o | Log h _o | O _(teo) (%) | O _(Real) | e _O ^O | r _O ^O | ε_O^{Mn} | e _O ^{Mn} | Mn (%) | Log h _o | h _o | pO ₂ Cu (Real) |
| 1 | 0.00 | 1378.15 | 2.7285E-8 | -59276.106 | 0.0292 | -1.5353 | 0.0295 | 0.5457 | -0.1653 | 0.0040 | -2490 | -12.5230 | 0.00000 | -0.3521 | 0.4446 | 6.3439E-6 |
| 2 | 0.50 | 1379.15 | 1.6417E-8 | -59265.346 | 0.0225 | -1.6476 | 0.0230 | 0.3767 | -0.1649 | 0.0040 | -2483 | -12.4878 | 0.00045 | -0.4912 | 0.3227 | 3.3744E-6 |
| 3 | 1.00 | 1384.15 | 1.6028E-8 | -59211.546 | 0.0217 | -1.6630 | 0.0222 | 0.3476 | -0.1632 | 0.0040 | -2446 | -12.3018 | 0.00050 | -0.5213 | 0.3011 | 3.0774E-6 |
| 4 | 1.50 | 1384.15 | 1.5921E-8 | -59211.546 | 0.0217 | -1.6644 | 0.0222 | 0.3878 | -0.1632 | 0.0040 | -2446 | -12.3018 | 0.00052 | -0.4805 | 0.3308 | 3.7142E-6 |
| 5 | 2.00 | 1386.15 | 1.8782E-8 | -59190.026 | 0.0233 | -1.6326 | 0.0240 | 0.2673 | -0.1625 | 0.0039 | -2432 | -12.2314 | 0.00070 | -0.6247 | 0.2373 | 1.9474E-6 |
| 6 | 3.00 | 1383.15 | 1.3544E-8 | -59222.306 | 0.0201 | -1.6975 | 0.0207 | 0.2385 | -0.1635 | 0.0040 | -2454 | -12.3420 | 0.00076 | -0.6707 | 0.2135 | 1.5327E-6 |
| 7 | 4.00 | 1384.15 | 8.6183E-9 | -59211.546 | 0.0159 | -1.7977 | 0.0164 | 0.2600 | -0.1632 | 0.0040 | -2446 | -12.3018 | 0.00074 | -0.6363 | 0.2311 | 1.8123E-6 |
| 08 | 6.0 | 1382.15 | 1.5150E-9 | -59233.066 | 0.0067 | -2.1712 | 0.0069 | 0.1900 | -0.1639 | 0.0040 | -2461 | -12.3772 | 0.00079 | -0.7620 | 0.1730 | 9.9698E-7 |
| 09 | 8.0 | 1380.15 | 2.1832E-9 | -59254.586 | 0.0082 | -2.0878 | 0.0087 | 0.2162 | -0.1646 | 0.0040 | -2475 | -12.4476 | 0.00200 | -0.7254 | 0.1882 | 1.1581E-6 |

Tabla A.2.1. Cálculos termodinámicos del experimento 2 (T = 1100°C, masa Mn = 2 g)

| EXPERIMENTO No 2 | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|--------|---------|---|-------------------------|---------|-----------------------|---------------------------|---|----------------|--------------------|--------|------------------------|---------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 2g (1 Adición); t = 1100 °C; W de escoria protectora = 60g (CaF ₂ -MgF ₂); Electrolito sólido recubierto con Pt (CVD) y con cama "ZEI" | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | t (°C) | T (K) | ΔG_{Ni}^0 2Ni+O ₂ =2NiO | p O ₂ (ref.) | FEM (V) | p O ₂ (Cu) | log p O ₂ (Cu) | ΔG_o^0 $\frac{1}{2} O = [O]_{(1wt\%)}$ | h _o | Log h _o | Mn (%) | O _(teo) (%) | O _(Real) |
| 1 | - | 1120 | 1393.15 | -232651.3605 | 1.8909E-9 | -0.1105 | 7.5118E-8 | -7.1243 | -59114.706 | 0.0451 | -1.3456 | 0.0000 | 0.0459 | 0.2061 |
| * | 0.00 | 1113 | 1386.15 | -233815.6705 | 1.5444E-9 | -0.1023 | 4.7493E-8 | -7.3234 | -59190.026 | 0.0371 | -1.4311 | 0.0000 | 0.0376 | 0.1957 |
| | 0.25 | 1111 | 1384.15 | -234148.3305 | 1.4570E-9 | -0.1023 | 4.5029E-8 | -7.3465 | -59211.546 | 0.0364 | -1.4387 | 0.0037 | 0.0412 | 0.1854 |
| 2 | 0.50 | 1110 | 1383.15 | -234314.6605 | 1.4151E-9 | -0.1048 | 4.7680E-8 | -7.3217 | -59222.306 | 0.0377 | -1.4242 | 0.0073 | 0.0475 | 0.1750 |
| | 0.75 | 1112 | 1385.15 | -233982.0005 | 1.5001E-9 | -0.1065 | 5.3235E-8 | -7.2738 | -59200.786 | 0.0394 | -1.4043 | 0.0068 | 0.0490 | 0.1802 |
| 3 | 1.00 | 1116 | 1389.15 | -233316.6805 | 1.6848E-9 | -0.1070 | 6.0175E-8 | -7.2206 | -59157.746 | 0.0411 | -1.3858 | 0.0063 | 0.0503 | 0.1853 |
| | 1.25 | 1120 | 1393.15 | -232651.3605 | 1.8909E-9 | -0.1060 | 6.4658E-8 | -7.1894 | -59114.706 | 0.0419 | -1.3782 | 0.0041 | 0.0479 | 0.1643 |
| 4 | 1.50 | 1121 | 1394.15 | -232485.0305 | 1.9461E-9 | -0.1001 | 5.4538E-8 | -7.2633 | -59103.946 | 0.0383 | -1.4171 | 0.0018 | 0.0409 | 0.1432 |
| | 1.75 | 1123 | 1396.15 | -232152.3705 | 2.0611E-9 | -0.0915 | 4.3188E-8 | -7.3646 | -59082.426 | 0.0337 | -1.4718 | 0.0019 | 0.0361 | 0.1592 |
| 5 | 2.00 | 1122 | 1395.15 | -232318.7005 | 2.0028E-9 | -0.0916 | 4.2199E-8 | -7.3747 | -59093.186 | 0.0335 | -1.4748 | 0.0019 | 0.0358 | 0.1752 |
| | 2.25 | 1122 | 1395.15 | -232318.7005 | 2.0028E-9 | -0.0845 | 3.3320E-8 | -7.4773 | -59093.186 | 0.0298 | -1.5261 | 0.0017 | 0.0316 | 0.1736 |
| | 2.50 | 1122 | 1395.15 | -232318.7005 | 2.0028E-9 | -0.0834 | 3.2122E-8 | -7.4932 | -59093.186 | 0.0292 | -1.5341 | 0.0016 | 0.0309 | 0.1720 |
| | 2.75 | 1120 | 1393.15 | -232651.3605 | 1.8909E-9 | -0.0844 | 3.1481E-8 | -7.5020 | -59114.706 | 0.0292 | -1.5345 | 0.0014 | 0.0307 | 0.1703 |
| 6 | 3.00 | 1117 | 1390.15 | -233150.3505 | 1.7342E-9 | -0.0784 | 2.3773E-8 | -7.6239 | -59146.986 | 0.0257 | -1.5894 | 0.0012 | 0.0269 | 0.1687 |
| | 3.25 | 1111 | 1384.15 | -234148.3305 | 1.4570E-9 | -0.0477 | 7.2148E-9 | -8.1418 | -59211.546 | 0.0146 | -1.8363 | 0.0012 | 0.0152 | 0.1603 |
| | 3.50 | 1108 | 1381.15 | -234647.3205 | 1.3347E-9 | -0.0628 | 1.1018E-8 | -7.9579 | -59243.826 | 0.0183 | -1.7383 | 0.0012 | 0.0191 | 0.1520 |
| | 3.75 | 1107 | 1380.15 | -234813.6505 | 1.2962E-9 | -0.0776 | 1.7628E-8 | -7.7538 | -59254.586 | 0.0232 | -1.6342 | 0.0011 | 0.0242 | 0.1432 |
| 7 | 4.00 | 1110 | 1383.15 | -234314.6605 | 1.4151E-9 | -0.0914 | 3.0410E-8 | -7.5170 | -59222.306 | 0.0301 | -1.5219 | 0.0011 | 0.0314 | 0.1352 |
| | 4.25 | 1108 | 1381.15 | -234647.3205 | 1.3347E-9 | -0.0969 | 3.4661E-8 | -7.4602 | -59243.826 | 0.0324 | -1.4894 | 0.0029 | 0.0358 | 0.1343 |
| | 4.50 | 1114 | 1387.15 | -233649.3405 | 1.5899E-9 | -0.0944 | 3.7442E-8 | -7.4266 | -59179.266 | 0.0328 | -1.4848 | 0.0047 | 0.0381 | 0.1335 |
| | 4.75 | 1112 | 1385.15 | -233982.0005 | 1.5001E-9 | -0.1020 | 4.5783E-8 | -7.3393 | -59200.786 | 0.0366 | -1.4371 | 0.0065 | 0.0450 | 0.1326 |
| | 5.00 | 1107 | 1380.15 | -234813.6505 | 1.2962E-9 | -0.1090 | 5.0686E-8 | -7.2951 | -59254.586 | 0.0394 | -1.4049 | 0.0084 | 0.0515 | 0.1317 |
| | 5.25 | 1107 | 1380.15 | -234813.6505 | 1.2962E-9 | -0.1141 | 6.0171E-8 | -7.2206 | -59254.586 | 0.0429 | -1.3676 | 0.0102 | 0.0594 | 0.1308 |
| | 5.50 | 1102 | 1375.15 | -235645.3005 | 1.1188E-9 | -0.1148 | 5.3927E-8 | -7.2682 | -59308.386 | 0.0416 | -1.3812 | 0.0120 | 0.0612 | 0.1300 |
| | 5.75 | 1103 | 1376.15 | -235478.9705 | 1.1523E-9 | -0.1178 | 6.1285E-8 | -7.2126 | -59297.626 | 0.0441 | -1.3555 | 0.0138 | 0.0686 | 0.1291 |
| 08 | 6.0 | 1100 | 1373.15 | -235977.9605 | 1.0546E-9 | -0.1200 | 6.0941E-8 | -7.2151 | -59329.906 | 0.0446 | -1.3506 | 0.0156 | 0.0738 | 0.1282 |
| | 6.25 | 1117 | 1390.15 | -233150.3505 | 1.7342E-9 | -0.1197 | 9.4416E-8 | -7.0250 | -59146.986 | 0.0513 | -1.2900 | 0.0139 | 0.0787 | 0.1305 |
| | 6.50 | 1115 | 1388.15 | -233483.0105 | 1.6367E-9 | -0.1186 | 8.6383E-8 | -7.0636 | -59168.506 | 0.0495 | -1.3053 | 0.0122 | 0.0724 | 0.1329 |
| | 6.75 | 1112 | 1385.15 | -233982.0005 | 1.5001E-9 | -0.1174 | 7.6709E-8 | -7.1152 | -59200.786 | 0.0473 | -1.3250 | 0.0104 | 0.0657 | 0.1352 |
| | 7.00 | 1114 | 1387.15 | -233649.3405 | 1.5899E-9 | -0.1141 | 7.2389E-8 | -7.1403 | -59179.266 | 0.0455 | -1.3416 | 0.0087 | 0.0599 | 0.1375 |
| | 7.25 | 1116 | 1389.15 | -233316.6805 | 1.6848E-9 | -0.1149 | 7.8356E-8 | -7.1059 | -59157.746 | 0.0469 | -1.3284 | 0.0069 | 0.0585 | 0.1398 |
| | 7.50 | 1117 | 1390.15 | -233150.3505 | 1.7342E-9 | -0.1141 | 7.8312E-8 | -7.1062 | -59146.986 | 0.0467 | -1.3306 | 0.0052 | 0.0554 | 0.1422 |
| | 7.75 | 1116 | 1389.15 | -233316.6805 | 1.6848E-9 | -0.1125 | 7.2317E-8 | -7.1408 | -59157.746 | 0.0451 | -1.3459 | 0.0034 | 0.0507 | 0.1445 |
| 09 | 8.0 | 1115 | 1388.15 | -233483.0105 | 1.6367E-9 | -0.1140 | 7.4066E-8 | -7.1304 | -59168.506 | 0.0459 | -1.3387 | 0.0017 | 0.0490 | 0.1468 |

Tabla A.2.2. Cálculos termodinámicos del experimento 2 (Cont.) (T = 1100°C, masa Mn = 2 g)

| EXPERIMENTO No 2 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|---------|-----------------|---|--------|-----------|-----------------|--------------|---------|---------|----------------------|------------|--------|-----------|--------|------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 2g (1 Adición); t = 1100 °C; $\mathcal{E}_O^{Mn} = -2526$ (valor extrapolado) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | T (K) | pO_2 Cu (Teo) | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = [O]_{(Int\%)}$ | h_o | Log h_o | $O_{(teo)}$ (%) | $O_{(Real)}$ | e_O^O | r_O^O | \mathcal{E}_O^{Mn} | e_O^{Mn} | Mn (%) | Log h_o | h_o | pO_2 Cu (Real) |
| 1 | 0.00 | 1393.15 | 7.5118E-8 | -59114.706 | 0.0451 | -1.3456 | 0.0459 | 0.2061 | -0.1601 | 0.0038 | -2381 | -11.9749 | 0.0000 | -0.7188 | 0.1911 | 1.3472E-6 |
| 2 | 0.50 | 1383.15 | 4.7680E-8 | -59222.306 | 0.0377 | -1.4242 | 0.0475 | 0.1750 | -0.1635 | 0.0040 | -2454 | -12.3420 | 0.0073 | -0.8755 | 0.1332 | 5.9660E-7 |
| 3 | 1.00 | 1389.15 | 6.0175E-8 | -59157.746 | 0.0411 | -1.3858 | 0.0503 | 0.1853 | -0.1614 | 0.0039 | -2410 | -12.1207 | 0.0063 | -0.8383 | 0.1451 | 7.4893E-7 |
| 4 | 1.50 | 1394.15 | 5.4538E-8 | -59103.946 | 0.0383 | -1.4171 | 0.0409 | 0.1432 | -0.1597 | 0.0038 | -2374 | -11.9397 | 0.0018 | -0.8883 | 0.1293 | 6.2268E-7 |
| 5 | 2.00 | 1395.15 | 4.2199E-8 | -59093.186 | 0.0335 | -1.4748 | 0.0358 | 0.1752 | -0.1594 | 0.0038 | -2367 | -11.9045 | 0.0019 | -0.8069 | 0.1560 | 9.1440E-7 |
| 6 | 3.00 | 1390.15 | 2.3773E-8 | -59146.986 | 0.0257 | -1.5894 | 0.0269 | 0.1687 | -0.1611 | 0.0039 | -2403 | -12.0855 | 0.0012 | -0.8145 | 0.1533 | 8.4344E-7 |
| 7 | 4.00 | 1383.15 | 3.0410E-8 | -59222.306 | 0.0301 | -1.5219 | 0.0314 | 0.1352 | -0.1635 | 0.0040 | -2454 | -12.3420 | 0.0011 | -0.9046 | 0.1246 | 5.2181E-7 |
| 08 | 6.0 | 1373.15 | 6.0941E-8 | -59329.906 | 0.0446 | -1.3506 | 0.0738 | 0.1282 | -0.1670 | 0.0041 | -2526 | -12.7041 | 0.0156 | -1.1116 | 0.0773 | 1.8312E-7 |
| 09 | 8.0 | 1388.15 | 7.4066E-8 | -59168.506 | 0.0459 | -1.3387 | 0.0490 | 0.1468 | -0.1618 | 0.0039 | -2417 | -12.1559 | 0.0017 | -0.8776 | 0.1326 | 6.1905E-7 |

Tabla A.3.1. Cálculos termodinámicos del experimento 3 (T = 1100°C, masa Mn = 4 g)

| EXPERIMENTO No 3 | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|--------|---------|--|-------------------------|---------|-----------------------|---------------------------|---|----------------|--------------------|---------|------------------------|---------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 4g (1 Adición); t = 1100 °C; W de escoria protectora = 60g (CaF ₂ -MgF ₂); Electrolito sólido recubierto con Pt (CVD) y con cama "ZEI" | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | t (°C) | T (K) | ΔG_{Ni}^0 2Ni+O ₂ = 2NiO | p O ₂ (ref.) | FEM (V) | p O ₂ (Cu) | log p O ₂ (Cu) | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = [O]_{(1wt\%)}$ | h _o | Log h _o | Mn (%) | O _(teo) (%) | O _(Real) |
| 1 | - | 1102 | 1375.15 | -235645.3005 | 1.1188E-9 | -0.3538 | 1.7207E-4 | -3.7643 | -59308.386 | 2.3482 | 0.3707 | 0.00000 | N/C | 0.0900 |
| * | 0.00 | 1090 | 1363.15 | -237641.2605 | 7.8249E-10 | -0.4627 | 5.4535E-3 | -2.2633 | -59437.506 | 13.9962 | 1.1460 | 0.00000 | N/C | 0.0920 |
| | 0.25 | 1092 | 1365.15 | -237308.6005 | 8.3090E-10 | -0.3096 | 3.1027E-5 | -4.5083 | -59415.986 | 1.0456 | 0.0194 | 0.0009 | N/C | 0.0941 |
| 2 | 0.50 | 1099 | 1372.15 | -236144.2905 | 1.0238E-9 | -0.2809 | 1.3721E-5 | -4.8626 | -59340.666 | 0.6726 | -0.1723 | 0.0017 | 1.0512 | 0.0961 |
| | 0.75 | 1105 | 1378.15 | -235146.3105 | 1.2223E-9 | -0.2286 | 2.6995E-6 | -4.5687 | -59276.106 | 0.2900 | -0.5376 | 0.0055 | 0.3971 | 0.0941 |
| 3 | 1.00 | 1110 | 1383.15 | -234314.6605 | 1.4151E-9 | -0.2646 | 1.0176E-5 | -4.9924 | -59222.306 | 0.5500 | -0.2596 | 0.0094 | 1.0763 | 0.0921 |
| | 1.25 | 1111 | 1384.15 | -234148.3305 | 1.4570E-9 | -0.2661 | 1.0947E-5 | -4.9607 | -59211.546 | 0.5679 | -0.5678 | 0.0132 | 1.3808 | 0.0900 |
| 4 | 1.50 | 1113 | 1386.15 | -233815.6705 | 1.5444E-9 | -0.2359 | 4.1663E-6 | -5.3803 | -59190.026 | 0.3471 | -0.4596 | 0.0170 | 0.7501 | 0.0880 |
| | 1.75 | 1115 | 1388.15 | -233483.0105 | 1.6367E-9 | -0.2329 | 3.9486E-6 | -5.4036 | -59168.506 | 0.3348 | -0.4752 | 0.0103 | 0.5525 | 0.0908 |
| 5 | 2.00 | 1116 | 1389.15 | -233316.6805 | 1.6848E-9 | -0.2324 | 3.9750E-6 | -5.4007 | -59157.746 | 0.3343 | -0.4758 | 0.0035 | 0.4338 | 0.0936 |
| | 2.25 | 1116 | 1389.15 | -233316.6805 | 1.6848E-9 | -0.2241 | 3.0122E-6 | -5.5211 | -59157.746 | 0.2910 | -0.5360 | 0.0041 | 0.3762 | 0.0910 |
| | 2.50 | 1117 | 1390.15 | -233150.3505 | 1.7342E-9 | -0.2364 | 4.6503E-6 | -5.3325 | -59146.986 | 0.3600 | -0.4437 | 0.0046 | 0.4920 | 0.0885 |
| | 2.75 | 1117 | 1390.15 | -233150.3505 | 1.7342E-9 | -0.2388 | 5.0383E-6 | -5.2977 | -59146.986 | 0.3747 | -0.4263 | 0.0052 | 0.5278 | 0.0859 |
| 6 | 3.00 | 1119 | 1392.15 | -232817.6905 | 1.8373E-9 | -0.2193 | 2.7541E-6 | -7.5600 | -59125.466 | 0.2745 | -0.5615 | 0.0057 | 0.3697 | 0.0833 |
| | 3.25 | 1114 | 1387.15 | -233649.3405 | 1.5899E-9 | -0.2200 | 2.5050E-6 | -5.6012 | -59179.266 | 0.2679 | -0.5721 | 0.0058 | 0.3625 | 0.0920 |
| | 3.50 | 1113 | 1386.15 | -233815.6705 | 1.5444E-9 | -0.2223 | 2.6421E-6 | -5.5781 | -59190.026 | 0.2764 | -0.5585 | 0.0060 | 0.3788 | 0.1007 |
| | 3.75 | 1116 | 1389.15 | -233316.6805 | 1.6848E-9 | -0.2029 | 1.4832E-6 | -5.8288 | -59157.746 | 0.2042 | -0.6899 | 0.0061 | 0.2689 | 0.1094 |
| 7 | 4.00 | 1117 | 1390.15 | -233150.3505 | 1.7342E-9 | -0.1789 | 6.8169E-7 | -6.1664 | -59146.986 | 0.1378 | -0.8607 | 0.0062 | 0.1757 | 0.1181 |
| | 4.25 | 1114 | 1387.15 | -233649.3405 | 1.5899E-9 | -0.1958 | 1.1145E-6 | -5.9529 | -59179.266 | 0.1787 | -0.7479 | 0.0058 | 0.2303 | 0.1147 |
| | 4.50 | 1112 | 1385.15 | -233982.0005 | 1.5001E-9 | -0.2126 | 1.8641E-6 | -5.7295 | -59200.786 | 0.2332 | -0.6322 | 0.0053 | 0.3051 | 0.1113 |
| | 4.75 | 1113 | 1386.15 | -233815.6705 | 1.5444E-9 | -0.2252 | 2.9115E-6 | -5.5359 | -59190.026 | 0.2901 | -0.5374 | 0.0049 | 0.3861 | 0.1079 |
| | 5.00 | 1115 | 1388.15 | -233483.0105 | 1.6367E-9 | -0.2278 | 3.3295E-6 | -5.4776 | -59168.506 | 0.3074 | -0.5123 | 0.0044 | 0.4055 | 0.1045 |
| | 5.25 | 1115 | 1388.15 | -233483.0105 | 1.6367E-9 | -0.2554 | 8.3796E-6 | -5.0768 | -59168.506 | 0.4877 | -0.3119 | 0.0040 | 0.7101 | 0.1010 |
| | 5.50 | 1113 | 1386.15 | -233815.6705 | 1.5444E-9 | -0.2533 | 7.4614E-6 | -5.1272 | -59190.026 | 0.4645 | -0.3330 | 0.0035 | 0.6545 | 0.0976 |
| | 5.75 | 1112 | 1385.15 | -233982.0005 | 1.5001E-9 | -0.2093 | 1.6689E-6 | -5.7776 | -59200.786 | 0.2207 | -0.6562 | 0.0031 | 0.2669 | 0.0942 |
| 08 | 6.0 | 1111 | 1384.15 | -234148.3305 | 1.4570E-9 | -0.2234 | 2.6143E-6 | -5.5826 | -59211.546 | 0.2775 | -0.5567 | 0.0026 | 0.3399 | 0.0908 |
| | 6.25 | 1107 | 1380.15 | -234813.6506 | 1.2962E-9 | -0.2501 | 5.8346E-6 | -5.2340 | -59254.586 | 0.4224 | -0.3743 | 0.0024 | 0.5590 | 0.0908 |
| | 6.50 | 1103 | 1376.15 | -235478.9705 | 1.1523E-9 | -0.2553 | 6.3347E-6 | -5.1983 | -59297.626 | 0.4484 | -0.3483 | 0.0022 | 0.6000 | 0.0908 |
| | 6.75 | 1110 | 1383.15 | -234314.6605 | 1.4151E-9 | -0.2903 | 2.4108E-5 | -4.6178 | -59222.306 | 0.8466 | -0.0723 | 0.0020 | 1.6049 | 0.0908 |
| | 7.00 | 1099 | 1372.15 | -236144.2905 | 1.0238E-9 | -0.2719 | 1.0120E-5 | -4.9949 | -59340.666 | 0.5776 | -0.2384 | 0.0018 | 0.8370 | 0.0908 |
| | 7.25 | 1099 | 1372.15 | -236144.2905 | 1.0238E-9 | -0.1940 | 7.2540E-7 | -6.1394 | -59340.666 | 0.1546 | -0.8107 | 0.0016 | 0.1736 | 0.0908 |
| | 7.50 | 1104 | 1377.15 | -235312.6405 | 1.1868E-9 | -0.1874 | 6.5735E-7 | -6.1822 | -59286.866 | 0.1438 | -0.8423 | 0.0014 | 0.1593 | 0.0908 |
| | 7.75 | 1110 | 1383.15 | -234314.6605 | 1.4151E-9 | -0.2095 | 1.6011E-6 | -5.7956 | -59222.306 | 0.2182 | -0.6612 | 0.0012 | 0.2480 | 0.0908 |
| 09 | 8.0 | 1108 | 1381.15 | -234647.3205 | 1.3347E-9 | -0.2457 | 5.1507E-6 | -5.2881 | -59243.826 | 0.3950 | -0.4034 | 0.0010 | 0.4883 | 0.0908 |

Tabla A.3.2. Cálculos termodinámicos del experimento 3 (Cont.) (T = 1100°C, masa Mn = 4 g)

| EXPERIMENTO No 3 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|---------|-----------------|---|--------|-----------|-----------------|--------------|---------|---------|----------------------|------------|--------|-----------|--------|------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 4g (1 Adición); t = 1100 °C; $\varepsilon_O^{Mn} = -2526$ (valor extrapolado) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | T (K) | pO_2 Cu (Teo) | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = [O]_{(Int\%)}$ | h_o | Log h_o | $O_{(teo)}$ (%) | $O_{(Real)}$ | e_O^O | r_O^O | ε_O^{Mn} | e_O^{Mn} | Mn (%) | Log h_o | h_o | pO_2 Cu (Real) |
| 1 | 0.00 | 1375.15 | 1.7207E-4 | -59308.386 | 2.3482 | 0.3707 | N/C | 0.0900 | -0.1663 | 0.0041 | -2512 | -12.6337 | 0.0000 | -1.0607 | 0.0870 | 2.3596E-7 |
| 2 | 0.50 | 1372.15 | 1.3721E-5 | -59340.666 | 0.6726 | -0.1723 | 1.0512 | 0.0961 | -0.1674 | 0.0041 | -2533 | -12.7393 | 0.0017 | -1.0550 | 0.0881 | 2.3547E-7 |
| 3 | 1.00 | 1383.15 | 1.0176E-5 | -59222.306 | 0.5500 | -0.2596 | 1.0763 | 0.0921 | -0.1635 | 0.0040 | -2454 | -12.3420 | 0.0094 | -1.1668 | 0.0681 | 1.5603E-7 |
| 4 | 1.50 | 1386.15 | 4.1663E-6 | -59190.026 | 0.3471 | -0.4596 | 0.7501 | 0.0880 | -0.1625 | 0.0039 | -2432 | -12.2314 | 0.0170 | -1.2777 | 0.0528 | 9.6261E-8 |
| 5 | 2.00 | 1389.15 | 3.9750E-6 | -59157.746 | 0.3343 | -0.4758 | 0.4338 | 0.0936 | -0.1614 | 0.0039 | -2410 | -12.1207 | 0.0035 | -1.0862 | 0.0820 | 2.3907E-7 |
| 6 | 3.00 | 1392.15 | 2.7541E-6 | -59125.466 | 0.2745 | -0.5615 | 0.3697 | 0.0833 | -0.1604 | 0.0039 | -2388 | -12.0101 | 0.0057 | -1.1611 | 0.0690 | 1.7405E-7 |
| 7 | 4.00 | 1390.15 | 6.8169E-7 | -59146.986 | 0.1378 | -0.8607 | 0.1757 | 0.1181 | -0.1611 | 0.0039 | -2403 | -12.0855 | 0.0062 | -1.0217 | 0.0951 | 3.2483E-7 |
| 08 | 6.0 | 1384.15 | 2.6143E-6 | -59211.546 | 0.2775 | -0.5567 | 0.3399 | 0.0908 | -0.1632 | 0.0040 | -2446 | -12.3018 | 0.0026 | -1.0887 | 0.0815 | 2.2566E-7 |
| 09 | 8.0 | 1381.15 | 5.1507E-6 | -59243.826 | 0.3950 | -0.4034 | 0.4883 | 0.0908 | -0.1642 | 0.0040 | -2468 | -12.4124 | 0.0010 | -1.0692 | 0.0853 | 2.4003E-7 |

Tabla A.4.1. Cálculos termodinámicos del experimento 4 (T = 1200°C, masa Mn = 1 g)

| EXPERIMENTO No 4 | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|----------|---------|--|----------------|---------|--------------|-------------------|---|--------|-----------|--------|------------------------|---------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 1g (1 Adición); T = 1200 °C; W de escoria protectora = 60g (CaF ₂ -MgF ₂); Electrolito sólido recubierto con Pt (CVD) y con cama "ZEI" | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | t (°C) | T (K) | ΔG_{Ni}^0 2Ni+O ₂ = 2NiO | $p O_2$ (ref.) | FEM (V) | $p O_2$ (Cu) | $\log p O_2$ (Cu) | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = O _{(1wt\%)}$ | h_o | Log h_o | Mn (%) | O _(teo) (%) | O _(Real) |
| 1 | - | 1217 | 1490.15 | -216517.3505 | 2.571E-8 | -0.2878 | 2.0128E-4 | -3.6962 | -58070.986 | 1.5401 | 0.1875 | 0.0000 | N/C | 0.6621 |
| * | 0.00 | 1205 | 1478.15 | -218513.3105 | 1.896E-8 | -0.3442 | 9.3864E-4 | -3.0275 | -58200.106 | 3.4913 | 0.5430 | | | |
| | 0.25 | 1196 | 1469.15 | -220010.2805 | 1.505E-8 | -0.2988 | 1.8955E-4 | -3.7223 | -58296.946 | 1.6280 | 0.2116 | | | |
| 2 | 0.50 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.2539 | 4.9767E-5 | -4.3031 | -58253.906 | 0.8205 | -0.0859 | 0.0016 | 1.2266 | 0.5746 |
| | 0.75 | 1205 | 1478.15 | -218513.3105 | 1.896E-8 | -0.2568 | 6.0317E-5 | -4.2196 | -58200.106 | 0.8850 | -0.0530 | | | |
| 3 | 1.00 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.2492 | 4.2916E-5 | -4.3674 | -58253.906 | 0.7620 | -0.1181 | 0.0018 | 1.1032 | 0.6954 |
| | 1.25 | 1193 | 1466.15 | -220509.2705 | 1.392E-8 | -0.2187 | 1.4154E-5 | -4.8491 | -58329.226 | 0.4504 | -0.3464 | | | |
| 4 | 1.50 | 1203 | 1476.15 | -218845.9705 | 1.802E-8 | -0.2302 | 2.5099E-5 | -4.6003 | -58221.626 | 0.5756 | -0.2399 | 0.0022 | 0.7567 | 0.4517 |
| | 1.75 | 1202 | 1475.15 | -219012.3005 | 1.756E-8 | -0.2475 | 4.2373E-5 | -4.3729 | -58232.386 | 0.7510 | -0.1244 | | | |
| 5 | 2.00 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.2738 | 9.3171E-5 | -4.0307 | -58253.906 | 1.1227 | 0.0503 | 0.0027 | 2.3944 | 0.4017 |
| | 2.25 | 1195 | 1468.15 | -220176.6105 | 1.466E-8 | -0.2973 | 1.7728E-4 | -3.7513 | -58307.706 | 1.5809 | 0.1989 | | | |
| | 2.50 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.2492 | 4.2916E-5 | -4.3674 | -58253.906 | 0.7620 | -0.1181 | | | |
| | 2.75 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.2502 | 4.4290E-5 | -4.3537 | -58253.906 | 0.7741 | -0.1112 | | | |
| 6 | 3.00 | 1202 | 1475.15 | -219012.3005 | 1.756E-8 | -0.2694 | 8.4410E-5 | -4.0736 | -58232.386 | 1.0599 | 0.0253 | 0.0024 | 2.0132 | 0.5306 |
| | 3.25 | 1199 | 1472.15 | -219511.2905 | 1.626E-8 | -0.2724 | 8.7392E-5 | -4.0585 | -58264.666 | 1.0918 | 0.0381 | | | |
| | 3.50 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.2809 | 1.1653E-4 | -3.9336 | -58253.906 | 1.2556 | 0.0989 | | | |
| | 3.75 | 1203 | 1476.15 | -218845.9705 | 1.802E-8 | -0.2928 | 1.7973E-4 | -3.7454 | -58221.626 | 1.5403 | 0.1876 | | | |
| 7 | 4.00 | 1201 | 1474.15 | -219178.6305 | 1.712E-8 | -0.2980 | 2.0364E-4 | -3.6911 | -58243.146 | 1.6530 | 0.2183 | 0.0027 | N/C | 0.3580 |
| | 4.25 | 1195 | 1468.15 | -220176.6105 | 1.466E-8 | -0.3097 | 2.6239E-4 | -3.5811 | -58307.706 | 1.9233 | 0.2840 | | | |
| | 4.50 | 1199 | 1472.15 | -219511.2905 | 1.626E-8 | -0.2872 | 1.3936E-4 | -3.8558 | -58264.666 | 1.3788 | 0.1395 | | | |
| | 4.75 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.2703 | 8.3442E-5 | -4.0786 | -58253.906 | 1.0625 | 0.0263 | | | |
| | 5.00 | 1201 | 1474.15 | -219178.6305 | 1.712E-8 | -0.2699 | 8.4057E-5 | -4.0754 | -58243.146 | 1.0620 | 0.0261 | | | |
| | 5.25 | 1201 | 1474.15 | -219178.6305 | 1.712E-8 | -0.2711 | 8.7294E-5 | -4.0590 | -58243.146 | 1.0823 | 0.0343 | | | |
| | 5.50 | 1203 | 1476.15 | -218845.9705 | 1.802E-8 | -0.2712 | 9.1122E-5 | -4.0404 | -58221.626 | 1.0967 | 0.0401 | | | |
| | 5.75 | 1203 | 1476.15 | -218845.9705 | 1.802E-8 | -0.2732 | 9.7037E-5 | -4.0131 | -58221.626 | 1.1318 | 0.0538 | | | |
| 08 | 6.0 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.2768 | 1.0241E-4 | -3.9897 | -58253.906 | 1.1771 | 0.0708 | 0.0054 | N/C | 0.6565 |
| | 6.25 | 1196 | 1469.15 | -220010.2805 | 1.505E-8 | -0.2910 | 1.4814E-4 | -3.8293 | -58296.946 | 1.4392 | 0.1581 | | | |
| | 6.50 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.2972 | 1.9477E-4 | -3.7105 | -58253.906 | 1.6233 | 0.2104 | | | |
| | 6.75 | 1202 | 1475.15 | -219012.3005 | 1.756E-8 | -0.2744 | 9.8793E-5 | -4.0053 | -58232.386 | 1.1466 | 0.0594 | | | |
| | 7.00 | 1204 | 1477.15 | -218679.6405 | 1.849E-8 | -0.2532 | 5.2792E-5 | -4.2774 | -58210.866 | 0.8314 | -0.0802 | | | |
| | 7.25 | 1203 | 1476.15 | -218845.9705 | 1.802E-8 | -0.2622 | 6.8660E-5 | -4.1633 | -58221.626 | 0.9520 | -0.0214 | | | |
| | 7.50 | 1196 | 1469.15 | -220010.2805 | 1.505E-8 | -0.2630 | 6.1157E-5 | -4.2136 | -58296.946 | 0.9247 | -0.0340 | | | |
| | 7.75 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.2848 | 1.3177E-4 | -3.8802 | -58253.906 | 1.3352 | 0.1255 | | | |
| 09 | 8.0 | 1202 | 1475.15 | -219012.3005 | 1.756E-8 | -0.2702 | 8.6562E-5 | -4.0627 | -58232.386 | 1.0733 | 0.0307 | 0.0028 | 2.1152 | 0.7133 |

Tabla A.4.2. Cálculos termodinámicos del experimento 4 (Cont.) (T = 1200°C, masa Mn = 1 g)

| EXPERIMENTO No 4 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|---------|----------------------------|--|--------|-----------|-----------------|--------------|---------|---------|----------------------|------------|--------|-----------|--------|------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 1g (1 Adición); t = 1200 °C; W de escoria protectora = 60g (CaF ₂ -MgF ₂); Electrolito sólido recubierto con Pt (CVD) y con cama "ZEI" | | | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | T (K) | pO_2 Cu _(Teo) | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = [O]_{(wt\%)}$ | h_o | Log h_o | $O_{(teo)}$ (%) | $O_{(Real)}$ | e_O^O | r_O^O | ε_O^{Mn} | e_O^{Mn} | Mn (%) | Log h_o | h_o | pO_2 Cu (Real) |
| 01 | 0.00 | 1490.15 | 2.0128E-4 | -58070.986 | 1.5401 | 0.1875 | N/C | 0.6621 | -0.1289 | 0.0027 | -1679 | -8.4445 | 0.0000 | -0.2632 | 0.5455 | 2.5248E-5 |
| 02 | 0.50 | 1473.15 | 4.9767E-5 | -58253.906 | 0.8205 | -0.0859 | 1.2266 | 0.5746 | -0.1341 | 0.0029 | -1802 | -9.0630 | 0.0016 | -0.3312 | 0.4664 | 1.6080E-5 |
| 03 | 1.00 | 1473.15 | 4.2916E-5 | -58253.906 | 0.7620 | -0.1181 | 1.1032 | 0.6954 | -0.1341 | 0.0029 | -1802 | -9.0630 | 0.0018 | -0.2659 | 0.5421 | 2.1721E-5 |
| 04 | 1.50 | 1476.15 | 2.5099E-5 | -58221.626 | 0.5756 | -0.2399 | 0.7567 | 0.4517 | -0.1332 | 0.0029 | -1780 | -8.9524 | 0.0022 | -0.4244 | 0.3763 | 1.0730E-5 |
| 05 | 2.00 | 1473.15 | 9.3171E-5 | -58253.906 | 1.1227 | 0.0503 | 2.3944 | 0.4017 | -0.1341 | 0.0029 | -1802 | -9.0630 | 0.0027 | -0.4740 | 0.3358 | 8.3331E-6 |
| 06 | 3.00 | 1475.15 | 8.4410E-5 | -58232.386 | 1.0599 | 0.0253 | 2.0132 | 0.5306 | -0.1335 | 0.0029 | -1788 | -8.9926 | 0.0024 | -0.3668 | 0.4297 | 1.3874E-5 |
| 07 | 4.00 | 1474.15 | 2.0364E-4 | -58243.146 | 1.6530 | 0.2183 | N/C | 0.3580 | -0.1338 | 0.0029 | -1795 | -9.0278 | 0.0027 | -0.5180 | 0.3034 | 6.8591E-6 |
| 08 | 6.0 | 1473.15 | 1.0241E-4 | -58253.906 | 1.1771 | 0.0708 | N/C | 0.6565 | -0.1341 | 0.0029 | -1802 | -9.0630 | 0.0054 | -0.3185 | 0.4803 | 1.7051E-5 |
| 09 | 8.0 | 1475.15 | 8.6562E-5 | -58232.386 | 1.0733 | 0.0307 | 2.1152 | 0.7133 | -0.1335 | 0.0029 | -1788 | -8.9926 | 0.0028 | -0.2657 | 0.5424 | 2.2108E-5 |

Tabla A.5.1. Cálculos termodinámicos del experimento 5 (T = 1200°C, masa Mn = 2 g)

| EXPERIMENTO No 5 | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|---------|---------|--|------------------------|---------|----------------------|-------------------------|---|----------------|--------------------|--------|------------------------|---------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 2g (1 Adición); t = 1200° C; W de escoria protectora = 60g (CaF ₂ -MgF ₂); Electrolito sólido recubierto con Pt (CVD) y con cama "ZEI" | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | t (° C) | T (K) | ΔG_{Ni}^0 2Ni+O ₂ = 2NiO | p O _{2(ref.)} | FEM (V) | p O _{2(Cu)} | log pO _{2(Cu)} | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = O _{(1wt\%)}$ | h _o | Log h _o | Mn (%) | O _(teo) (%) | O _(Real) |
| 1 | 0.00 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.1706 | 3.6054E-6 | -5.4430 | -58253.906 | 0.2209 | -0.6559 | - | 0.2376 | 1.0588 |
| * | * | 1202 | 1475.15 | -219012.3005 | 1.756E-8 | -0.1960 | 8.3801E-6 | -5.0767 | -58232.386 | 0.3340 | -0.4763 | - | 0.3743 | |
| | 0.25 | 1198 | 1471.15 | -219677.66205 | 1.584E-8 | -0.1740 | 3.8400E-6 | -5.4157 | -58275.426 | 0.2298 | -0.6386 | 0.0008 | 0.2527 | |
| 2 | 0.50 | 1201 | 1474.15 | -219178.6305 | 1.712E-8 | -0.1999 | 2.6315E-6 | -5.5798 | -58243.146 | 0.1879 | -0.7261 | 0.0016 | 0.2070 | 1.0988 |
| | 0.75 | 1205 | 1478.15 | -218513.3105 | 1.896E-8 | -0.1466 | 1.8942E-6 | -5.7226 | -58200.106 | 0.1568 | -0.8046 | 0.0020 | 0.1722 | |
| 3 | 1.00 | 1206 | 1479.15 | -218346.9805 | 1.945E-8 | -0.1473 | 1.9802E-6 | -5.7033 | -58189.346 | 0.1597 | -0.7967 | 0.0024 | 0.1769 | 0.8988 |
| | 1.25 | 1208 | 1481.15 | -218014.3205 | 2.047E-8 | -0.1435 | 1.8383E-6 | -5.7356 | -58167.826 | 0.1526 | -0.8164 | 0.0030 | 0.1707 | |
| 4 | 1.50 | 1206 | 1479.15 | -218346.9805 | 1.945E-8 | -0.4103 | 7.6094E-3 | -2.1186 | -58189.346 | 9.9002 | 0.9956 | 0.0035 | N / C | 0.8914 |
| | 1.75 | 1204 | 1477.15 | -218679.6405 | 1.849E-8 | -0.4062 | 6.4678E-3 | -2.1892 | -58210.866 | 9.2022 | 0.9639 | 0.0049 | N / C | |
| 5 | 2.00 | 1202 | 1475.15 | -219012.3005 | 1.756E-8 | -0.4035 | 5.7426E-3 | -2.2409 | -58232.386 | 8.7422 | 0.9416 | 0.0063 | N / C | 0.8839 |
| | 2.25 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.4105 | 6.9194E-3 | -2.1599 | -58253.906 | 9.6753 | 0.9857 | 0.0058 | N / C | |
| | 2.50 | 1196 | 1469.15 | -220010.2805 | 1.505E-8 | -0.4186 | 8.3500E-3 | -2.0783 | -58296.946 | 10.8051 | 1.0336 | 0.0053 | N / C | |
| | 2.75 | 1194 | 1467.15 | -220342.9405 | 1.429E-8 | -0.4100 | 6.1494E-3 | -2.2112 | -58318.466 | 9.3496 | 0.9708 | 0.0048 | N / C | |
| 6 | 3.00 | 1197 | 1470.15 | -219843.9505 | 1.544E-8 | -0.3133 | 3.0549E-4 | -3.5150 | -58286.186 | 2.0582 | 0.3135 | 0.0043 | N / C | 0.8176 |
| | 3.25 | 1198 | 1471.15 | -219677.6205 | 1.584E-8 | -0.3513 | 1.0329E-3 | -2.9860 | -58275.426 | 3.7690 | 0.5762 | 0.0046 | N / C | |
| | 3.50 | 1197 | 1470.15 | -219843.9505 | 1.544E-8 | -0.2952 | 1.7250E-4 | -3.7632 | -58286.186 | 1.5466 | 0.1894 | 0.0048 | N / C | |
| | 3.75 | 1198 | 1471.15 | -219677.6205 | 1.584E-8 | -0.2641 | 6.5927E-5 | -4.1809 | -58275.426 | 0.9522 | -0.0213 | 0.0051 | 1.8265 | |
| 7 | 4.00 | 1201 | 1474.15 | -219178.6305 | 1.712E-8 | -0.2428 | 3.5806E-5 | -4.4460 | -58243.146 | 0.6931 | -0.1592 | 0.0053 | 1.0667 | 0.7513 |
| | 4.25 | 1201 | 1474.15 | -219178.6305 | 1.712E-8 | -0.2155 | 1.5156E-5 | -4.8194 | -58243.146 | 0.4510 | -0.3459 | 0.0055 | 0.6082 | |
| | 4.50 | 1201 | 1474.15 | -219178.6305 | 1.712E-8 | -0.2131 | 1.4053E-5 | -4.8522 | -58243.146 | 0.4342 | -0.3623 | 0.0057 | 0.5838 | |
| | 4.75 | 1199 | 1472.15 | -219511.2905 | 1.626E-8 | -0.2335 | 2.5630E-5 | -4.5913 | -58264.666 | 0.5913 | -0.2282 | 0.0058 | 0.8693 | |
| | 5.00 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.0744 | 1.7395E-7 | -6.7596 | -58253.906 | 0.0485 | -1.3142 | 0.0060 | 0.0559 | |
| | 5.25 | 1201 | 1474.15 | -219178.6305 | 1.712E-8 | -0.0675 | 1.4340E-7 | -6.8435 | -58243.146 | 0.0439 | -1.3579 | 0.0062 | 0.0507 | |
| | 5.50 | 1202 | 1475.15 | -219012.3005 | 1.756E-8 | -0.0617 | 1.2240E-7 | -6.9122 | -58232.386 | 0.0404 | -1.3940 | 0.0064 | 0.0467 | |
| | 5.75 | 1202 | 1475.15 | -219012.3005 | 1.756E-8 | -0.0085 | 2.2947E-8 | -7.6393 | -58232.386 | 0.0175 | -1.7576 | 0.0066 | 0.0202 | |
| | 6.0 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.0380 | 5.0372E-9 | -8.2978 | -58253.906 | 0.0083 | -2.0833 | 0.0068 | 0.0318 | |
| | 6.25 | 1201 | 1474.15 | -219178.6305 | 1.712E-8 | -0.0555 | 2.9811E-9 | -8.5256 | -58243.146 | 0.0063 | -2.1990 | 0.0069 | 0.0425 | |
| | 6.50 | 1203 | 1476.15 | -218845.9705 | 1.802E-8 | -0.0826 | 1.3415E-9 | -8.8724 | -58221.626 | 0.0042 | -2.3759 | 0.0071 | 0.0668 | |
| | 6.75 | 1201 | 1474.15 | -219178.6305 | 1.712E-8 | -0.0642 | 2.2667E-9 | -8.6446 | -58243.146 | 0.0055 | -2.2585 | 0.0073 | 0.0492 | |
| | 7.00 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.0603 | 2.4946E-9 | -6.6030 | -58253.906 | 0.0058 | -2.2359 | 0.0075 | 0.0461 | |
| | 7.25 | 1198 | 1471.15 | -219677.6205 | 1.584E-8 | -0.0460 | 3.7108E-9 | -8.4305 | -58275.426 | 0.0071 | -2.1461 | 0.0077 | 0.0363 | |
| | 7.50 | 1198 | 1471.15 | -219677.6205 | 1.584E-8 | -0.0355 | 5.1684E-9 | -8.2866 | -58275.426 | 0.0084 | -2.0741 | 0.0078 | 0.0307 | |
| | 7.75 | 1197 | 1470.15 | -219843.9505 | 1.544E-8 | -0.0324 | 5.5504E-9 | -8.2557 | -58286.186 | 0.0088 | -2.0568 | 0.0080 | 0.0292 | |
| 8 | 8.0 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.0345 | 4.9474E-8 | -7.3056 | -58253.906 | 0.0259 | -1.5872 | 0.0082 | 0.0310 | 0.6850 |

Tabla A.5.2. Cálculos termodinámicos del experimento 5 (Cont.) (T = 1200°C, masa Mn = 2 g)

| EXPERIMENTO No 5 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----------------|---------|--------------------------|---|----------------|--------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|------------------------------|--------|--------------------|----------------|---------------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 2g, 1 Adición; t = 1200° C; $\varepsilon_O^{Mn} = -1802$ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | T (K) | pO ₂ Cu (Teo) | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = [O]_{(Int\%)}$ | h _o | Log h _o | O _(teo) (%) | O _(Real) | e _O ^O | r _O ^O | ε_O^{Mn} | e _O ^{Mn} | Mn (%) | Log h _o | h _o | pO ₂ Cu (Real) |
| 1 | 0.00 | 1473.15 | 3.6054E-6 | -58253.906 | 0.2209 | -0.6559 | 0.2376 | 1.0588 | -0.1341 | 0.0029 | -1802 | -9.0630 | 0.0000 | -0.1139 | 0.7693 | 4.3742E-5 |
| 2 | 0.50 | 1474.15 | 2.6315E-6 | -58243.146 | 0.1879 | -0.7261 | 0.2070 | 1.0988 | -0.1338 | 0.0029 | -1795 | -9.0278 | 0.0016 | -0.1170 | 0.7638 | 4.3473E-5 |
| 3 | 1.00 | 1479.15 | 1.9802E-6 | -58189.346 | 0.1597 | -0.7967 | 0.1769 | 0.8988 | -0.1323 | 0.0028 | -1759 | -8.8468 | 0.0024 | -0.1842 | 0.6543 | 3.3237E-5 |
| 4 | 1.50 | 1479.15 | 7.6094E-3 | -58189.346 | 9.9002 | 0.9956 | N / C | 0.8914 | -0.1323 | 0.0028 | -1759 | -8.8468 | 0.0035 | -0.1966 | 0.6359 | 3.1395E-5 |
| 5 | 2.00 | 1475.15 | 5.7426E-3 | -58232.386 | 8.7422 | 0.9416 | N / C | 0.8839 | -0.1335 | 0.0029 | -1788 | -8.9926 | 0.0063 | -0.2260 | 0.5943 | 2.6540E-5 |
| 6 | 3.00 | 1470.15 | 3.0549E-4 | -58286.186 | 2.0582 | 0.3135 | N / C | 0.8176 | -0.1350 | 0.0029 | -1824 | -9.1737 | 0.0043 | -0.2353 | 0.5816 | 2.4397E-5 |
| 7 | 4.00 | 1474.15 | 3.5806E-5 | -58243.146 | 0.6931 | -0.1592 | 1.0667 | 0.7513 | -0.1338 | 0.0029 | -1795 | -9.0278 | 0.0053 | -0.2709 | 0.5359 | 2.1403E-5 |
| 8 | 8.0 | 1473.15 | 4.9474E-8 | -58253.906 | 0.0259 | -1.5872 | 0.0310 | 0.6850 | -0.1341 | 0.0029 | -1802 | -9.0630 | 0.0082 | -0.3291 | 0.4687 | 1.6237E-5 |

Tabla A.6.1. Cálculos termodinámicos del experimento 6 (T = 1200°C, masa Mn = 4 g)

| EXPERIMENTO No 6 | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----------------|---------|---------|--|-------------------------|---------|-----------------------|---------------------------|---|----------------|--------------------|--------|------------------------|---------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 4g, 1 Adición; t = 1200° C; W de escoria protectora = 60g (CaF ₂ -MgF ₂); Electrolito sólido recubierto con Pt (CVD) y con cama "ZEI" | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | t (° C) | T (K) | ΔG_{Ni}^0 2Ni+O ₂ = 2NiO | p O ₂ (ref.) | FEM (V) | p O ₂ (Cu) | log p O ₂ (Cu) | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = [O]_{(1wt\%)}$ | h _o | Log h _o | Mn (%) | O _(teo) (%) | O _(Real) |
| 1 | * | 1202 | 1475.15 | -219012.3005 | 1.756E-8 | -0.2696 | 8.4943E-5 | -4.0709 | -58232.386 | 1.0632 | 0.0266 | 0.0000 | 1.8198 | 1.0950 |
| * | 0.00 | 1202 | 1475.15 | -219012.3005 | 1.756E-8 | -0.5203 | 2.2667E-1 | -0.6446 | -58232.386 | 54.9242 | 1.7398 | 0.0000 | N / C | |
| | 0.25 | 1188 | 1461.15 | -221340.9205 | 1.222E-8 | -0.3118 | 2.4498E-4 | -3.6109 | -58383.026 | 1.9133 | 0.2818 | 0.0022 | N / C | |
| 2 | 0.50 | 1195 | 1468.15 | -220176.6105 | 1.466E-8 | -0.2210 | 1.5882E-5 | -4.7991 | -58307.706 | 0.4732 | -0.3250 | 0.0044 | 0.6312 | 0.9550 |
| | 0.75 | 1209 | 1482.15 | -217847.9905 | 2.100E-8 | -0.1669 | 3.9123E-6 | -5.4076 | -58157.066 | 0.2218 | -0.6541 | 0.0079 | 0.2829 | |
| 3 | 1.00 | 1230 | 1503.15 | -214355.0605 | 3.555E-8 | -0.1553 | 4.3031E-6 | -5.3662 | -57931.106 | 0.2138 | -0.6699 | 0.0114 | 0.2856 | 0.9808 |
| | 1.25 | 1226 | 1499.15 | -215020.3805 | 3.220E-8 | -0.1417 | 2.5906E-6 | -5.5866 | -57974.146 | 0.1686 | -0.7732 | 0.0267 | 0.3019 | |
| 4 | 1.50 | 1207 | 1480.15 | -218180.6505 | 1.996E-8 | -0.1869 | 7.0114E-6 | -5.1542 | -58178.586 | 0.2993 | -0.5239 | 0.0420 | 0.9209 | 0.9135 |
| | 1.75 | 1212 | 1485.15 | -217349.0005 | 2.266E-8 | -0.2770 | 1.3046E-4 | -3.8845 | -58124.786 | 1.2652 | 0.1021 | 0.0320 | N / C | |
| 5 | 2.00 | 1212 | 1485.15 | -217349.0005 | 2.266E-8 | -0.3169 | 4.5407E-4 | -3.3429 | -58124.786 | 2.3603 | 0.3730 | 0.0220 | N / C | 0.5327 |
| | 2.25 | 1210 | 1483.15 | -217681.6605 | 2.154E-8 | -0.2836 | 1.5426E-4 | -3.8117 | -58146.306 | 1.3869 | 0.1420 | 0.0200 | N / C | |
| | 2.50 | 1201 | 1474.15 | -219178.6305 | 1.712E-8 | -0.2899 | 1.5780E-4 | -3.8019 | -58243.146 | 1.4551 | 0.1629 | 0.0180 | N / C | |
| | 2.75 | 1202 | 1475.15 | -219012.3005 | 1.756E-8 | -0.2943 | 1.8480E-4 | -3.7333 | -58232.386 | 1.5682 | 0.1954 | 0.0160 | N / C | |
| 6 | 3.00 | 1193 | 1466.15 | -220509.2705 | 1.392E-8 | -0.2878 | 1.2620E-4 | -3.8989 | -58329.226 | 1.3450 | 0.1287 | 0.0140 | N / C | 0.4553 |
| | 3.25 | 1193 | 1466.15 | -220509.2705 | 1.392E-8 | -0.3003 | 1.8748E-4 | -3.7271 | -58329.226 | 1.6393 | 0.2146 | 0.0263 | N / C | |
| | 3.50 | 1193 | 1466.15 | -220509.2705 | 1.392E-8 | -0.2993 | 1.8163E-4 | -3.7408 | -58329.226 | 1.6135 | 0.2078 | 0.0385 | N / C | |
| | 3.75 | 1197 | 1470.15 | -219843.9505 | 1.544E-8 | -0.2966 | 1.8030E-4 | -3.7440 | -58286.186 | 1.5812 | 0.1990 | 0.0508 | N / C | |
| 7 | 4.00 | 1193 | 1466.15 | -220509.2705 | 1.392E-8 | -0.3047 | 2.1550E-4 | -3.6665 | -58329.226 | 1.7575 | 0.2449 | 0.0630 | N / C | 0.4791 |
| | 4.25 | 1196 | 1469.15 | -220010.2805 | 1.505E-8 | -0.2986 | 1.8835E-4 | -3.7250 | -58296.946 | 1.6228 | 0.2103 | 0.0601 | N / C | |
| | 4.50 | 1193 | 1466.15 | -220509.2705 | 1.392E-8 | -0.2995 | 1.8279E-4 | -3.7381 | -58329.226 | 1.6186 | 0.2091 | 0.0571 | N / C | |
| | 4.75 | 1196 | 1469.15 | -220010.2805 | 1.505E-8 | -0.2990 | 1.9075E-4 | -3.7195 | -58296.946 | 1.6331 | 0.2130 | 0.0542 | N / C | |
| | 5.00 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.3012 | 2.2093E-4 | -3.6557 | -58253.906 | 1.7289 | 0.2378 | 0.0513 | N / C | |
| | 5.25 | 1195 | 1468.15 | -220176.6105 | 1.466E-8 | -0.3028 | 2.1096E-4 | -3.6758 | -58307.706 | 1.7245 | 0.2367 | 0.0483 | N / C | |
| | 5.50 | 1200 | 1473.15 | -219394.9605 | 1.668E-8 | -0.3005 | 2.1611E-4 | -3.6653 | -58253.906 | 1.7099 | 0.2330 | 0.0454 | N / C | |
| | 5.75 | 1202 | 1475.15 | -219012.3005 | 1.756E-8 | -0.3013 | 2.3034E-4 | -3.6376 | -58232.386 | 1.7508 | 0.2432 | 0.0424 | N / C | |
| | 6.00 | 1201 | 1474.15 | -219178.6305 | 1.712E-8 | -0.3041 | 2.4677E-4 | -3.6077 | -58243.146 | 1.8197 | 0.2600 | 0.0395 | N / C | |
| | 6.25 | 1198 | 1471.15 | -219677.6205 | 1.584E-8 | -0.3020 | 2.1799E-4 | -3.6616 | -58275.426 | 1.7315 | 0.2384 | 0.0366 | N / C | |
| | 6.50 | 1203 | 1476.15 | -218845.9705 | 1.802E-8 | -0.3050 | 2.6378E-4 | -3.5788 | -58221.626 | 1.8660 | 0.2709 | 0.0336 | N / C | |
| | 6.75 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.3071 | 2.6608E-4 | -3.5750 | -58253.906 | 1.8973 | 0.2781 | 0.0307 | N / C | |
| | 7.00 | 1202 | 1475.15 | -219012.3005 | 1.756E-8 | -0.3066 | 2.7214E-4 | -3.5652 | -58232.386 | 1.9031 | 0.2795 | 0.0278 | N / C | |
| | 7.25 | 1198 | 1471.15 | -219677.6205 | 1.584E-8 | -0.3093 | 2.7446E-4 | -3.5615 | -58275.426 | 1.9429 | 0.2884 | 0.0248 | N / C | |
| | 7.50 | 1207 | 1480.15 | -218180.6505 | 1.996E-8 | -0.3067 | 3.0030E-4 | -3.5224 | -58178.586 | 1.9588 | 0.2920 | 0.0219 | N / C | |
| | 7.75 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.3109 | 2.9992E-4 | -3.5230 | -58253.906 | 2.0143 | 0.3041 | 0.0189 | N / C | |
| 8 | 8.0 | 1200 | 1473.15 | -219344.9605 | 1.668E-8 | -0.3082 | 2.7546E-4 | -3.5599 | -58253.906 | 1.9305 | 0.2857 | 0.0160 | N / C | 0.5107 |

Tabla A.6.2. Cálculos termodinámicos del experimento 6 (Cont.) (T = 1200°C, masa Mn = 4 g)

| EXPERIMENTO No 6 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|---------|--------------------------|---|----------------|--------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|------------------------------|--------|--------------------|----------------|---------------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 4g, 1 Adición; t = 1200° C; $\epsilon_O^{Mn} = -1802$ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | T (K) | pO ₂ Cu (Teo) | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = [O]_{(1wt\%)}$ | h _O | Log h _O | O _(teo) (%) | O _(Real) | e _O ^O | r _O ^O | ϵ_O^{Mn} | e _O ^{Mn} | Mn (%) | Log h _O | h _O | pO ₂ Cu (Real) |
| 1 | 0.00 | 1475.15 | 8.4943E-5 | -58232.386 | 1.0632 | 0.0266 | 1.8198 | 1.0950 | -0.1335 | 0.0029 | -1787 | -8.9876 | 0.0000 | -0.1033 | 0.7883 | 4.6697E-5 |
| 2 | 0.50 | 1468.15 | 1.5882E-5 | -58307.706 | 0.4732 | -0.3250 | 0.6312 | 0.9550 | -0.1356 | 0.0030 | -1838 | -9.2441 | 0.0044 | -0.1874 | 0.6495 | 2.9921E-5 |
| 3 | 1.00 | 1503.15 | 4.3031E-6 | -57931.106 | 0.2138 | -0.6699 | 0.2856 | 0.9808 | -0.1251 | 0.0026 | -1585 | -7.9717 | 0.0114 | -0.2195 | 0.6033 | 3.4248E-5 |
| 4 | 1.50 | 1480.15 | 7.0114E-6 | -58178.586 | 0.2993 | -0.5239 | 0.9209 | 0.9135 | -0.1320 | 0.0028 | -1751 | -8.8066 | 0.0420 | -0.5274 | 0.2969 | 6.8987E-6 |
| 5 | 2.00 | 1485.15 | 4.5407E-4 | -58124.786 | 2.3603 | 0.3730 | N / C | 0.5327 | -0.1304 | 0.0028 | -1715 | -8.6255 | 0.0220 | -0.5319 | 0.2938 | 7.0357E-6 |
| 6 | 3.00 | 1466.15 | 1.2620E-4 | -58329.226 | 1.3450 | 0.1287 | N / C | 0.4553 | -0.1363 | 0.0030 | -1853 | -9.3195 | 0.0140 | -0.5336 | 0.2927 | 5.9762E-6 |
| 7 | 4.00 | 1466.15 | 2.1550E-4 | -58329.226 | 1.7575 | 0.2449 | N / C | 0.4791 | -0.1363 | 0.0030 | -1853 | -9.3195 | 0.0630 | -0.9713 | 0.1068 | 7.9620E-7 |
| 8 | 8.0 | 1473.15 | 2.7546E-4 | -58253.906 | 1.9305 | 0.2857 | N / C | 0.5107 | -0.1341 | 0.0029 | -1802 | -9.0630 | 0.0160 | -0.5046 | 0.3129 | 7.2377E-6 |

Tabla A7.1. Cálculos termodinámicos del experimento 7 (T = 1300°C, masa Mn = 1 g)

| EXPERIMENTO No 7 | | | | | | | | | | | | | | |
|--|----------|---------|---------|--|------------------------|---------|----------------------|--------------------------|---|----------------|--------------------|--------|------------------------|---------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 1g, 1 Adición; t = 1300° C; W de escoria protectora = 60g CaF ₂ -MgF ₂ ; Electrolito sólido recubierto con Pt (CVD) y con cama "ZEI" | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | t (° C) | T (K) | ΔG _{Ni} ⁰ 2Ni+O ₂ = 2NiO | p O _{2(ref.)} | FEM (V) | p O _{2(Cu)} | log p O _{2(Cu)} | ΔG _O ⁰ ½ O = [O] _(1wt%) | h _o | Log h _o | Mn (%) | O _(teo) (%) | O _(Real) |
| 1 | - | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.372 | 1.0871E-2 | -1.9637 | -57177.906 | 8.2553 | 0.9167 | 0 | N / C | 3.2031 |
| * | 0.00 | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.268 | 5.0521E-4 | -3.2965 | -57177.906 | 1.7796 | 0.2503 | 0 | N / C | |
| | 0.25 | 1295 | 1568.15 | -203543.6105 | 1.659E-7 | -0.280 | 6.5998E-4 | -3.1805 | -57231.706 | 2.0711 | 0.3162 | 0.0016 | N / C | |
| 2 | 0.50 | 1292 | 1565.15 | -204042.6005 | 1.549E-7 | -0.261 | 3.5649E-4 | -3.4480 | -57263.986 | 1.5388 | 0.1872 | 0.0032 | 4.1807 | 3.0754 |
| | 0.75 | 1280 | 1553.15 | -206038.5605 | 1.176E-7 | -0.260 | 2.7880E-4 | -3.5547 | -57393.106 | 1.4221 | 0.1529 | 0.0035 | 3.2761 | |
| 3 | 1.00 | 1288 | 1561.15 | -204707.9205 | 1.414E-7 | -0.246 | 2.1244E-4 | -3.6728 | -57307.026 | 1.2054 | 0.0811 | 0.0038 | 2.1044 | 3.1143 |
| | 1.25 | 1289 | 1562.15 | -204541.5905 | 1.447E-7 | -0.252 | 2.5858E-4 | -3.5874 | -57296.266 | 1.3250 | 0.1222 | 0.0264 | N / C | |
| 4 | 1.50 | 1290 | 1563.15 | -204375.2605 | 1.480E-7 | -0.247 | 2.2696E-4 | 3.6440 | -57285.506 | 1.2368 | 0.0923 | 0.049 | N / C | 2.9901 |
| | 1.75 | 1291 | 1564.15 | -204208.9305 | 1.514E-7 | -0.249 | 2.4525E-4 | -3.6104 | -57274.746 | 1.2810 | 0.1076 | 0.0405 | N / C | |
| 5 | 2.00 | 1295 | 1568.15 | -203543.6105 | 1.659E-7 | -0.245 | 2.3419E-4 | -3.6304 | -57231.706 | 1.2337 | 0.0912 | 0.0320 | N / C | 3.1037 |
| | 2.25 | 1297 | 1570.15 | -203210.9505 | 1.736E-7 | -0.240 | 2.0944E-4 | -3.6789 | -57210.186 | 1.1583 | 0.0638 | 0.0365 | N / C | |
| | 2.50 | 1302 | 1575.15 | -202379.3005 | 1.943E-7 | -0.243 | 2.5044E-4 | -3.6013 | -57156.386 | 1.2440 | 0.0948 | 0.0410 | N / C | |
| | 2.75 | 1304 | 1577.15 | -202046.6405 | 2.033E-7 | -0.247 | 2.9203E-4 | 3.5346 | -57134.866 | 1.3337 | 0.1251 | 0.0455 | N / C | |
| 6 | 3.00 | 1304 | 1577.15 | -202046.6405 | 2.033E-7 | -0.248 | 3.0075E-4 | -3.5218 | -57134.866 | 1.3535 | 0.1315 | 0.0500 | N / C | 3.0830 |
| | 3.25 | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.250 | 2.9703E-4 | -3.5272 | -57177.906 | 1.3646 | 0.1350 | 0.0460 | N / C | |
| | 3.50 | 1297 | 1570.15 | -203210.9505 | 1.736E-7 | -0.253 | 3.0759E-4 | -3.5120 | -57210.186 | 1.4037 | 0.1473 | 0.0420 | N / C | |
| | 3.75 | 1296 | 1569.15 | -203377.2805 | 1.697E-7 | -0.257 | 3.4009E-4 | -3.4684 | -57220.946 | 1.4814 | 0.1707 | 0.0380 | N / C | |
| 7 | 4.00 | 1296 | 1569.15 | -203377.2805 | 1.697E-7 | -0.259 | 3.6082E-4 | -3.4427 | -57220.946 | 1.5258 | 0.1835 | 0.0340 | N / C | 3.4916 |
| | 4.25 | 1292 | 1565.15 | -204042.6005 | 1.549E-7 | -0.261 | 3.5649E-4 | -3.4480 | -57263.986 | 1.5388 | 0.1872 | 0.0346 | N / C | |
| | 4.50 | 1290 | 1563.15 | -204375.2605 | 1.480E-7 | -0.263 | 3.6502E-4 | -3.4377 | -57285.506 | 1.5685 | 0.1955 | 0.0353 | N / C | |
| | 4.75 | 1298 | 1571.15 | -203044.6205 | 1.775E-7 | -0.262 | 4.0853E-4 | -3.3888 | -57199.426 | 1.6119 | 0.2073 | 0.0359 | N / C | |
| | 5.00 | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.268 | 5.0521E-4 | -3.2965 | -57177.906 | 1.7796 | 0.2503 | 0.0365 | N / C | |
| | 5.25 | 1303 | 1576.15 | -202212.9705 | 1.987E-7 | -0.270 | 5.6476E-4 | -3.2481 | -57145.626 | 1.8614 | 0.2698 | 0.0371 | N / C | |
| | 5.50 | 1307 | 1580.15 | -201547.6505 | 2.174E-7 | -0.273 | 6.6124E-4 | -3.1796 | -57102.586 | 1.9855 | 0.2979 | 0.0378 | N / C | |
| | 5.75 | 1306 | 1579.15 | -201713.9805 | 2.126E-7 | -0.275 | 6.8925E-4 | -3.1616 | -57113.346 | 2.0344 | 0.3084 | 0.0384 | N / C | |
| 08 | 6.0 | 1305 | 1578.15 | -201880.3105 | 2.079E-7 | -0.275 | 6.7744E-4 | -3.1691 | -57124.106 | 2.0241 | 0.3062 | 0.0390 | N / C | 3.1574 |
| | 6.25 | 1298 | 1571.15 | -203044.6205 | 1.775E-7 | -0.270 | 5.1746E-4 | -3.2861 | -57199.426 | 1.8141 | 0.2587 | 0.0380 | N / C | |
| | 6.50 | 1297 | 1570.15 | -203210.9505 | 1.736E-7 | -0.271 | 5.2371E-4 | -3.2809 | -57210.186 | 1.8317 | 0.2628 | 0.0370 | N / C | |
| | 6.75 | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.272 | 5.6850E-4 | -3.2453 | -57177.906 | 1.8878 | 0.2760 | 0.0360 | N / C | |
| | 7.00 | 1302 | 1575.15 | -202379.3005 | 1.943E-7 | -0.271 | 5.7159E-4 | -3.2429 | -57156.386 | 1.8794 | 0.2740 | 0.0350 | N / C | |
| | 7.25 | 1304 | 1577.15 | -202046.6405 | 2.033E-7 | -0.267 | 5.2612E-4 | -3.2789 | -57134.866 | 1.7902 | 0.2529 | 0.0340 | N / C | |
| | 7.50 | 1304 | 1577.15 | -202046.6405 | 2.033E-7 | -0.251 | 3.2852E-4 | -3.4834 | -57134.866 | 1.4146 | 0.1506 | 0.0330 | N / C | |
| | 7.75 | 1302 | 1575.15 | -202379.3005 | 1.943E-7 | -0.218 | 1.1988E-4 | -3.9213 | -57156.386 | 0.8607 | -0.0652 | 0.0320 | 2.0624 | |
| 09 | 8.0 | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.221 | 1.2623E-4 | -3.8989 | -57177.906 | 0.8895 | -0.0508 | 0.0310 | 2.1752 | 3.2477 |

Tabla A7.2. Cálculos termodinámicos del experimento 7 (Cont.) (T = 1300°C, masa Mn = 1 g)

| EXPERIMENTO No 7 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|---------|--------------------------|---|--------|-----------|------------------------|---------------------|---------|---------|-------------------|------------|--------|------------|--------|---------------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 1g, 1 Adición; t = 1300° C; $\epsilon_O^{Mn} = -1078$ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | T (K) | pO ₂ Cu (Teo) | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = [O]_{(1wt\%)}$ | h_o | Log h_o | O _(teo) (%) | O _(Real) | e_O^O | r_O^O | ϵ_O^{Mn} | e_O^{Mn} | Mn (%) | Log h_o | h_o | pO ₂ Cu (Real) |
| 1 | 0.00 | 1573.15 | 1.0871E-2 | -57177.906 | 8.2553 | 0.9167 | N / C | 3.2031 | -0.1054 | 0.0018 | -1078 | -5.4220 | 0.0000 | 0.1864 | 1.5361 | 3.7642E-4 |
| 2 | 0.50 | 1565.15 | 3.5649E-4 | -57263.986 | 1.5388 | 0.1872 | 4.1807 | 3.0754 | -0.1075 | 0.0019 | -1136 | -5.7137 | 0.0032 | 0.1570 | 1.4354 | 3.1018E-4 |
| 3 | 1.00 | 1561.15 | 2.1244E-4 | -57307.026 | 1.2054 | 0.0811 | 2.1044 | 3.1143 | -0.1086 | 0.0020 | -1165 | -5.8595 | 0.0038 | 0.1523 | 1.4200 | 2.9481E-4 |
| 4 | 1.50 | 1563.15 | 2.2696E-4 | -57285.506 | 1.2368 | 0.0923 | N / C | 2.9901 | -0.1081 | 0.0019 | -1150 | -5.7841 | 0.0490 | -0.1140 | 0.7692 | 8.7775E-5 |
| 5 | 2.00 | 1568.15 | 2.3419E-4 | -57231.706 | 1.2337 | 0.0912 | N / C | 3.1037 | -0.1067 | 0.0019 | -1114 | -5.6031 | 0.0320 | -2.8164E-4 | 0.9994 | 1.5366E-4 |
| 6 | 3.00 | 1577.15 | 3.0075E-4 | -57134.866 | 1.3535 | 0.1315 | N / C | 3.0830 | -0.1043 | 0.0018 | -1049 | -5.2762 | 0.0500 | -0.0793 | 0.8331 | 1.1395E-4 |
| 7 | 4.00 | 1569.15 | 3.6082E-4 | -57220.946 | 1.5258 | 0.1835 | N / C | 3.4916 | -0.1064 | 0.0019 | -1107 | -5.5678 | 0.0340 | 5.3765E-3 | 1.0125 | 1.5886E-4 |
| 8 | 6.0 | 1578.15 | 6.7744E-4 | -57124.106 | 2.0241 | 0.3062 | N / C | 3.1574 | -0.1040 | 0.0018 | -1042 | -5.2410 | 0.0390 | -0.0155 | 0.9650 | 1.5396E-4 |
| 9 | 8.0 | 1573.15 | 1.2623E-4 | -57177.906 | 0.8895 | -0.0508 | 2.1752 | 3.2477 | -0.1054 | 0.0018 | -1078 | -5.4220 | 0.0310 | 0.0202 | 1.0475 | 1.7505E-4 |

Tabla A.8.1. Cálculos termodinámicos del experimento 8 (T = 1300°C, masa Mn = 2 g)

| EXPERIMENTO No 8 | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|---------|---------|---|----------------------|---------|-----------------------|----------------------|---|----------------|--------------------|--------|------------------------|-------------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 2g (1 Adición); t = 1300° C; W de escoria protectora = 60g (CaF ₂ -MgF ₂); Electrolito sólido recubierto con Pt (CVD) y con cama "ZEI" | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | t (° C) | T (K) | ΔG_{Ni}^0 2Ni+O ₂ =2NiO | p O ₂ (t) | FEM (V) | p O ₂ (Cu) | log p O ₂ | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = [O]_{(1wt\%)}$ | h _o | Log h _o | Mn (%) | O _(teo) (%) | O _(Real) (%) |
| 1 | - | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.691 | 133.1670 | 2.1244 | -57177.906 | 913.6787 | 2.9608 | 0 | N/C | 1.2848 |
| * | 0.00 | 1304 | 1577.15 | -202046.6405 | 2.033E-7 | -0.381 | 1.5078E-2 | -1.8217 | -57134.866 | 9.5835 | 0.9815 | 0 | N/C | |
| | 0.25 | 1289 | 1562.15 | -204541.5905 | 1.447E-7 | -0.292 | 8.4882E-4 | -3.0712 | -57296.266 | 2.4007 | 0.3803 | 0.0015 | N/C | |
| 2 | 0.50 | 1296 | 1569.15 | -203377.2805 | 1.697E-7 | -0.262 | 3.9430E-4 | -3.4042 | -57220.946 | 1.5951 | 0.2028 | 0.0030 | N/C | 1.4721 |
| | 0.75 | 1299 | 1572.15 | -202878.2905 | 1.816E-7 | -0.266 | 4.6795E-4 | -3.3298 | -57188.666 | 1.7189 | 0.2353 | 0.0035 | N/C | |
| 3 | 1.00 | 1303 | 1576.15 | -202212.9705 | 1.987E-7 | -0.252 | 3.3237E-4 | -3.4784 | -57145.626 | 1.4280 | 0.1547 | 0.0040 | 2.9271 | 1.4213 |
| | 1.25 | 1302 | 1575.15 | -202379.3005 | 1.943E-7 | -0.248 | 2.9021E-4 | -3.5373 | -57156.386 | 1.3391 | 0.1268 | 0.0050 | 2.5829 | |
| 4 | 1.50 | 1303 | 1576.15 | -202212.9705 | 1.987E-7 | -0.231 | 1.7907E-4 | -3.7470 | -57145.626 | 1.0481 | 0.0204 | 0.0060 | 1.6645 | 1.3902 |
| | 1.75 | 1301 | 1574.15 | -202545.6305 | 1.900E-7 | -0.228 | 1.5805E-4 | -3.8012 | -57167.146 | 0.9918 | -0.0036 | 0.0065 | 1.5625 | |
| 5 | 2.00 | 1302 | 1575.15 | -202379.3005 | 1.943E-7 | -0.264 | 4.6504E-4 | -3.3325 | -57156.386 | 1.6952 | 0.2292 | 0.0070 | N/C | 1.4046 |
| | 2.25 | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.277 | 6.5889E-4 | -3.1812 | -57177.906 | 2.0324 | 0.3080 | 0.0083 | N/C | |
| | 2.50 | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.288 | 9.1155E-4 | -3.0402 | -57177.906 | 2.3905 | 0.3785 | 0.0095 | N/C | |
| | 2.75 | 1301 | 1574.15 | -202545.6305 | 1.900E-7 | -0.291 | 1.0131E-3 | -2.9943 | -57167.146 | 2.5111 | 0.3999 | 0.0108 | N/C | |
| 6 | 3.00 | 1301 | 1574.15 | -202545.6305 | 1.900E-7 | -0.303 | 1.4432E-3 | -2.8407 | -57167.146 | 2.9971 | 0.4767 | 0.0120 | N/C | 1.4526 |
| | 3.25 | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.307 | 1.5969E-3 | -2.7967 | -57177.906 | 3.1640 | 0.5002 | 0.0120 | N/C | |
| | 3.50 | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.310 | 1.7447E-3 | -2.7583 | -57177.906 | 3.3072 | 0.5195 | 0.0120 | N/C | |
| | 3.75 | 1301 | 1574.15 | -202545.6305 | 1.900E-7 | -0.308 | 1.6725E-3 | -2.7766 | -57167.146 | 3.2264 | 0.5087 | 0.0120 | N/C | |
| 7 | 4.00 | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.309 | 1.6940E-3 | -2.7711 | -57177.906 | 3.2587 | 0.5130 | 0.0120 | N/C | 1.5163 |
| | 4.25 | 1298 | 1571.15 | -203044.6205 | 1.775E-7 | -0.325 | 2.6280E-3 | -2.5804 | -57199.426 | 4.0883 | 0.6115 | 0.0124 | N/C | |
| | 4.50 | 1297 | 1570.15 | -203210.9505 | 1.736E-7 | -0.320 | 2.2297E-3 | -2.6518 | -57210.186 | 3.7794 | 0.5774 | 0.0128 | N/C | |
| | 4.75 | 1299 | 1572.15 | -202878.2905 | 1.816E-7 | -0.305 | 1.4802E-3 | -2.8297 | -57188.666 | 3.0572 | 0.4853 | 0.0131 | N/C | |
| | 5.00 | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.290 | 9.6697E-4 | -3.0146 | -57177.906 | 2.4621 | 0.3913 | 0.0135 | N/C | |
| | 5.25 | 1301 | 1574.15 | -202545.6305 | 1.900E-7 | -0.283 | 8.0019E-4 | -3.0968 | -57167.146 | 2.2317 | 0.3486 | 0.0139 | N/C | |
| | 5.50 | 1302 | 1575.15 | -202379.3005 | 1.943E-7 | -0.267 | 5.0803E-4 | -3.2941 | -57156.386 | 1.7718 | 0.2484 | 0.0143 | N/C | |
| | 5.75 | 1303 | 1576.15 | -202212.9705 | 1.987E-7 | -0.257 | 3.8511E-4 | -3.4144 | -57145.626 | 1.5371 | 0.1867 | 0.0146 | N/C | |
| 08 | 6.0 | 1304 | 1577.15 | -202046.6405 | 2.033E-7 | -0.246 | 2.8356E-4 | -3.5474 | -57134.866 | 1.3142 | 0.1187 | 0.0150 | 3.4016 | 1.5115 |
| | 6.25 | 1303 | 1576.15 | -202212.9705 | 1.987E-7 | -0.237 | 2.1368E-4 | -3.6702 | -57145.626 | 1.1450 | 0.0588 | 0.0150 | N/C | |
| | 6.50 | 1303 | 1576.15 | -202212.9705 | 1.987E-7 | -0.236 | 2.0748E-4 | -3.6830 | -57145.626 | 1.1282 | 0.0524 | 0.0150 | N/C | |
| | 6.75 | 1305 | 1578.15 | -201880.3105 | 2.079E-7 | -0.226 | 1.6029E-4 | -3.7951 | -57124.106 | 0.9846 | -0.0067 | 0.0150 | N/C | |
| | 7.00 | 1306 | 1579.15 | -201713.9805 | 2.126E-7 | -0.216 | 1.2166E-4 | -3.9149 | -57113.346 | 0.8547 | -0.0682 | 0.0150 | N/C | |
| | 7.25 | 1306 | 1579.15 | -201713.9805 | 2.126E-7 | -0.213 | 1.1139E-4 | -3.9532 | -57113.346 | 0.8178 | -0.0873 | 0.0150 | N/C | |
| | 7.50 | 1307 | 1580.15 | -201547.6505 | 2.174E-7 | -0.206 | 9.2370E-5 | -4.0345 | -57102.586 | 0.7421 | -0.1295 | 0.0150 | N/C | |
| | 7.75 | 1307 | 1580.15 | -201547.6505 | 2.174E-7 | -0.202 | 8.2129E-5 | -4.0855 | -57102.586 | 0.6997 | -0.1551 | 0.0150 | N/C | |
| 09 | 8.0 | 1306 | 1579.15 | -201713.9805 | 2.126E-7 | -0.191 | 5.8341E-5 | -4.2340 | -57113.346 | 0.5919 | -0.2278 | 0.0150 | 0.8965 | 1.5343 |

Tabla A.8.2. Cálculos termodinámicos del experimento 8 (Cont.) (T = 1300°C, masa Mn = 2 g)

| EXPERIMENTO No 8 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|---------|--------------------------|---|----------------|--------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|------------------------------|--------|--------------------|----------------|---------------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 2g, 1 Adición; t = 1300° C; $\epsilon_O^{Mn} = -1078$ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | T (K) | pO ₂ Cu (Teo) | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = [O]_{(1wt\%)}$ | h _o | Log h _o | O _(teo) (%) | O _(Real) | e _O ^O | r _O ^O | ϵ_O^{Mn} | e _O ^{Mn} | Mn (%) | Log h _o | h _o | pO ₂ Cu (Real) |
| 1 | 0.00 | 1573.15 | 133.1670 | -57177.906 | 913.6787 | 2.9608 | N/C | 1.2848 | -0.1054 | 0.0018 | -1078 | -5.4220 | 0.0000 | -0.0236 | 0.9471 | 1.4308E-4 |
| 2 | 0.50 | 1569.15 | 3.9430E-4 | -57220.946 | 1.5951 | 0.2028 | N/C | 1.4721 | -0.1064 | 0.0019 | -1107 | -5.5678 | 0.0030 | -1.2801E-3 | 0.9971 | 1.5407E-4 |
| 3 | 1.00 | 1576.15 | 3.3237E-4 | -57145.626 | 1.4280 | 0.1547 | 2.9271 | 1.4213 | -0.1045 | 0.0018 | -1056 | -5.3114 | 0.0040 | -0.0134 | 0.9695 | 1.5321E-4 |
| 4 | 1.50 | 1576.15 | 1.7907E-4 | -57145.626 | 1.0481 | 0.0204 | 1.6645 | 1.3902 | -0.1045 | 0.0018 | -1056 | -5.3114 | 0.0060 | -0.0306 | 0.9320 | 1.4158E-4 |
| 5 | 2.00 | 1575.15 | 4.6504E-4 | -57156.386 | 1.6952 | 0.2292 | N/C | 1.4046 | -0.1048 | 0.0018 | -1064 | -5.3516 | 0.0070 | -0.0336 | 0.9256 | 1.3866E-4 |
| 6 | 3.00 | 1574.15 | 1.4432E-3 | -57167.146 | 2.9971 | 0.4767 | N/C | 1.4526 | -0.1051 | 0.0018 | -1071 | -5.3868 | 0.0120 | -0.0514 | 0.8885 | 1.2682E-4 |
| 7 | 4.00 | 1573.15 | 1.6940E-3 | -57177.906 | 3.2587 | 0.5130 | N/C | 1.5163 | -0.1054 | 0.0018 | -1078 | -5.4220 | 0.0120 | -0.0400 | 0.9121 | 1.3271E-4 |
| 8 | 6.0 | 1577.15 | 2.8356E-4 | -57134.866 | 1.3142 | 0.1187 | 3.4016 | 1.5115 | -0.1043 | 0.0018 | -1049 | -5.2762 | 0.0150 | -0.0533 | 0.8846 | 1.2845E-4 |
| 9 | 8.0 | 1579.15 | 5.8341E-5 | -57113.346 | 0.5919 | -0.2278 | 0.8965 | 1.5343 | -0.1037 | 0.0018 | -1035 | -5.2058 | 0.0150 | -0.0470 | 0.8973 | 1.3410E-4 |

Tabla A.9.1. Cálculos termodinámicos del experimento 9 (T = 1300°C, masa Mn = 4 g)

| EXPERIMENTO No 9 | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----------------|---------|---------|--|----------------------|---------|-----------------------|----------------------|---|----------------|--------------------|--------|------------------------|-------------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 4g (1 Adición); t = 1300° C; W de escoria protectora =60g (CaF ₂ -MgF ₂); Electrolito sólido recubierto con Pt (CVD) y con cama "ZEI" | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | t (° C) | T (K) | ΔG_{Ni}^0 2Ni+O ₂ = 2NiO | p O ₂ (t) | FEM (V) | p O ₂ (Cu) | log p O ₂ | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = O _{(1wt\%)}$ | h _o | Log h _o | Mn (%) | O _(teo) (%) | O _(Real) (%) |
| 1 | - | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.6004 | 9.1901 | 0.9633 | -57177.906 | 240.0241 | 2.3803 | - | | 0.9146 |
| * | 0.00 | 1298 | 1571.15 | -203044.6205 | 1.775E-7 | -0.5943 | 7.5026 | 0.8756 | -57199.426 | 218.4406 | 2.3393 | - | | |
| | 0.25 | 1296 | 1569.15 | -203377.2805 | 1.697E-7 | -0.6017 | 9.1270 | 0.9603 | -57220.946 | 242.6791 | 2.3850 | | | |
| 2 | 0.50 | 1306 | 1579.15 | -201713.9805 | 2.126E-7 | -0.5999 | 9.6892 | 0.9863 | -57113.346 | 241.2069 | 2.3824 | 0.0075 | N/C | 0.9788 |
| | 0.75 | 1310 | 1583.15 | -201048.6605 | 2.325E-7 | -0.5980 | 9.5841 | 0.9816 | -57070.306 | 236.4987 | 2.3738 | | | |
| 3 | 1.00 | 1311 | 1584.15 | -200882.3305 | 2.377E-7 | -0.5986 | 9.8640 | 0.9941 | -57059.546 | 239.0759 | 2.3785 | 0.012 | N/C | 1.0171 |
| | 1.25 | 1309 | 1582.15 | -201214.9905 | 2.273E-7 | -0.5972 | 9.2574 | 0.9665 | -57081.066 | 233.2607 | 2.3678 | | | |
| 4 | 1.50 | 1305 | 1578.15 | -201880.3105 | 2.079E-7 | -0.5959 | 8.5174 | 0.9303 | -57124.106 | 226.9620 | 2.3560 | 0.013 | N/C | 0.9844 |
| | 1.75 | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.5974 | 8.4115 | 0.9249 | -57177.906 | 229.6316 | 2.3610 | | | |
| 5 | 2.00 | 1299 | 1572.15 | -202878.2905 | 1.816E-7 | -0.5945 | 7.6339 | 0.8827 | -57188.666 | 219.5500 | 2.3415 | 0.012 | N/C | 0.9731 |
| | 2.25 | 1298 | 1571.15 | -203044.6205 | 1.775E-7 | -0.5927 | 7.1562 | 0.8547 | -57199.426 | 213.3379 | 2.3291 | | | |
| | 2.50 | 1306 | 1579.15 | -201713.9805 | 2.126E-7 | -0.5806 | 5.4940 | 0.7399 | -57113.346 | 181.6314 | 2.2592 | | | |
| | 2.75 | 1307 | 1580.15 | -201547.6505 | 2.174E-7 | -0.5807 | 5.5744 | 0.7462 | -57102.586 | 182.3025 | 2.2608 | | | |
| 6 | 3.00 | 1305 | 1578.15 | -201880.3105 | 2.079E-7 | -0.5758 | 4.7156 | 0.6735 | -57124.106 | 168.8753 | 2.2276 | 0.014 | N/C | 0.9407 |
| | 3.25 | 1301 | 1574.15 | -202545.6305 | 1.900E-7 | -0.5808 | 5.2144 | 0.7172 | -57167.146 | 180.1499 | 2.2556 | | | |
| | 3.50 | 1301 | 1574.15 | -202545.6305 | 1.900E-7 | -0.5752 | 4.4206 | 0.6455 | -57167.146 | 165.8722 | 2.2198 | | | |
| | 3.75 | 1301 | 1574.15 | -202545.6305 | 1.900E-7 | -0.5743 | 4.3048 | 0.6340 | -57167.146 | 163.6856 | 2.2140 | | | |
| 7 | 4.00 | 1301 | 1574.15 | -202545.6305 | 1.900E-7 | -0.5791 | 4.9594 | 0.6954 | -57167.146 | 175.6903 | 2.2447 | 0.015 | N/C | 0.9339 |
| | 4.25 | 1297 | 1570.15 | -203210.9505 | 1.736E-7 | -0.5769 | 4.4343 | 0.6468 | -57210.186 | 168.5417 | 2.2267 | | | |
| | 4.50 | 1298 | 1571.15 | -203044.6205 | 1.775E-7 | -0.5790 | 4.7740 | 0.6789 | -57199.426 | 174.2491 | 2.2412 | | | |
| | 4.75 | 1302 | 1575.15 | -202379.3005 | 1.943E-7 | -0.5771 | 4.7305 | 0.6749 | -57156.386 | 170.9719 | 2.2329 | | | |
| | 5.00 | 1305 | 1578.15 | -201880.3105 | 2.079E-7 | -0.5715 | 4.1553 | 0.6186 | -57124.106 | 158.5259 | 2.2001 | | | |
| | 5.25 | 1307 | 1580.15 | -201547.6505 | 2.174E-7 | -0.5668 | 3.7055 | 0.5689 | -57102.586 | 148.6346 | 2.1721 | | | |
| | 5.50 | 1307 | 1580.15 | -201547.6505 | 2.174E-7 | -0.5663 | 3.6515 | 0.5625 | -57102.586 | 147.5470 | 2.1689 | | | |
| | 5.75 | 1307 | 1580.15 | -201547.6505 | 2.174E-7 | -0.5630 | 3.3141 | 0.5204 | -57102.586 | 140.5654 | 2.1479 | | | |
| 08 | 6.0 | 1305 | 1578.15 | -201880.3105 | 2.079E-7 | -0.5713 | 4.1309 | 0.6160 | -57124.106 | 158.0603 | 2.1988 | 0.015 | N/C | 1.0271 |
| | 6.25 | 1300 | 1573.15 | -202711.9605 | 1.858E-7 | -0.5666 | 3.3897 | 0.5302 | -57177.906 | 145.7720 | 2.1637 | | | |
| | 6.50 | 1303 | 1576.15 | -202212.9705 | 1.987E-7 | -0.5710 | 3.9991 | 0.6020 | -57145.626 | 156.6373 | 2.1949 | | | |
| | 6.75 | 1302 | 1575.15 | -202379.3005 | 1.943E-7 | -0.5662 | 3.4308 | 0.5354 | -57156.386 | 145.6027 | 2.1632 | | | |
| | 7.00 | 1306 | 1579.15 | -201713.9805 | 2.126E-7 | -0.5585 | 2.8691 | 0.4577 | -57113.346 | 131.2558 | 2.1181 | | | |
| | 7.25 | 1305 | 1578.15 | -201880.3105 | 2.079E-7 | -0.5595 | 2.9195 | 0.4653 | -57124.106 | 132.8775 | 2.1235 | | | |
| | 7.50 | 1305 | 1578.15 | -201880.3105 | 2.079E-7 | -0.5652 | 3.4524 | 0.5381 | -57124.106 | 144.4973 | 2.1599 | | | |
| | 7.75 | 1304 | 1577.15 | -202046.6405 | 2.033E-7 | -0.5660 | 3.4928 | 0.5432 | -57134.866 | 145.8627 | 2.1639 | | | |
| 09 | 8.0 | 1302 | 1575.15 | -202379.3005 | 1.943E-7 | -0.5659 | 3.4006 | 0.5316 | -57156.386 | 144.9604 | 2.1612 | 0.015 | N/C | 1.0114 |

Tabla A.9.2. Cálculos termodinámicos del experimento 9 (Cont.) (T = 1300°C, masa Mn = 4 g)

| EXPERIMENTO No. 9 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----------------|---------|-----------------|---|----------|-----------|-----------------|--------------|---------|---------|----------------------|------------|--------|-----------|--------|------------------|
| W _{Cu} = 600g; W _{Mn} = 4g (1 Adición); t = 1300° C; W de escoria protectora =60g (CaF ₂ -MgF ₂); Electrolito sólido recubierto con Pt (CVD) y con cama "ZEI" | | | | | | | | | | | | | | | | |
| No. Mtra. | θ (min.) | T (K) | pO_2 Cu (Teo) | ΔG_O^0 $\frac{1}{2} O = [O]_{(1wt\%)}$ | h_o | Log h_o | $O_{(teo)}$ (%) | $O_{(Real)}$ | e_O^O | r_O^O | ε_O^{Mn} | e_O^{Mn} | Mn (%) | Log h_o | h_o | pO_2 Cu (Real) |
| 1 | 0.00 | 1573.15 | 9.1901 | -57177.906 | 240.0241 | 2.3803 | N/C | 0.9146 | -0.1054 | 0.0018 | -1078 | -5.4220 | 0.0000 | -0.1337 | 0.7351 | 8.6199E-5 |
| 2 | 0.50 | 1579.15 | 9.6892 | -57113.346 | 241.2069 | 2.3824 | N/C | 0.9788 | -0.1037 | 0.0018 | -1035 | -5.2058 | 0.0075 | -0.1481 | 0.7110 | 8.4187E-5 |
| 3 | 1.00 | 1584.15 | 9.8640 | -57059.546 | 239.0759 | 2.3785 | N/C | 1.0171 | -0.1024 | 0.0017 | -0998 | -5.0197 | 0.0120 | -0.1553 | 0.6994 | 8.4418E-5 |
| 4 | 1.50 | 1578.15 | 8.5174 | -57124.106 | 226.9620 | 2.3560 | N/C | 0.9844 | -0.1040 | 0.0018 | -1042 | -5.2410 | 0.0130 | -0.1756 | 0.6674 | 7.3650E-5 |
| 5 | 2.00 | 1572.15 | 7.6339 | -57188.666 | 219.5500 | 2.3415 | N/C | 0.9731 | -0.1056 | 0.0019 | -1085 | -5.4572 | 0.0120 | -0.1783 | 0.6633 | 6.9679E-5 |
| 6 | 3.00 | 1578.15 | 4.7156 | -57124.106 | 168.8753 | 2.2276 | N/C | 0.9407 | -0.1040 | 0.0018 | -1042 | -5.2410 | 0.0140 | -0.1962 | 0.6366 | 6.7009E-5 |
| 7 | 4.00 | 1574.15 | 4.9594 | -57167.146 | 175.6903 | 2.2447 | N/C | 0.9339 | -0.1051 | 0.0018 | -1071 | -5.3868 | 0.0150 | -0.2071 | 0.6207 | 6.1901E-5 |
| 8 | 6.0 | 1578.15 | 4.1309 | -57124.106 | 158.0603 | 2.1988 | N/C | 1.0271 | -0.1040 | 0.0018 | -1042 | -5.2410 | 0.0150 | -0.1719 | 0.6731 | 7.4914E-5 |
| 9 | 8.0 | 1575.15 | 3.4006 | -57156.386 | 144.9604 | 2.1612 | N/C | 1.0114 | -0.1048 | 0.0018 | -1064 | -5.3516 | 0.0150 | -0.1795 | 0.6614 | 7.0792E-5 |