

Figura 4.4.9 Potencial del sensor con Ni como impureza metálica en el LBE y Ar+10%H₂ y Ar 99.999% como gases de cobertura

En este caso, igual que con aire como gas de cobertura, el potencial del sensor se estabiliza en valores de -0.05 V que corresponden a presiones parciales de oxígeno cercanas a 10^{-30} bar, aún menores que en la experiencia anterior. Esto parece confirmar la hipótesis de la formación de una capa de óxido de níquel en la superficie que dificulta el paso de oxígeno hacia el LBE.

La capa que se observa en la superficie del LBE al finalizar cada una de las experiencias confirma esta hipótesis (Figura 4.4.10)



Figura 4.4.10 Superficie del plomo-bismuto después de uno de los experimentos con níquel como impureza metálica.

En conclusión, el efecto del níquel como impureza metálica en el LBE muestra un comportamiento paralelo entre diferentes concentraciones de oxígeno en el gas de cobertura. Así:

- En todas las concentraciones de níquel estudiadas, cuando el LBE es expuesto a un ambiente reductor (10 % H₂ + 90 % Ar) el potencial de los sensores se estabiliza en valores cercanos de 0.4 V, que corresponden a presiones parciales de oxígeno inferiores a 10⁻³⁸ bar.
- Cuando el LBE es expuesto a un gas oxidante (aire y Ar 99.999%), se observan dos tipos de comportamientos:
 - a) Para $x_{Ni} < 3 \cdot 10^{-4}$: El potencial de los sensores evoluciona hacia valores inferiores a -0.4V, que corresponden a la formación de PbO
 - b) Para $x_{Ni} > 6 \cdot 10^{-4}$: Se detectan presiones parciales de oxígeno inferiores a la formación de óxido de níquel. Parece que este hecho puede ser provocado por la formación de una capa de óxido de níquel en la superficie del LBE que dificulta la difusión de oxígeno hacia el LBE.

4.4.2.3.- Efecto del hierro

La variación de energía libre de Gibbs de formación de la magnetita a 500°C es -433036 J/mol O₂ [50]. Entonces, la presión parcial de oxígeno correspondiente a la reacción de equilibrio es $5.5 \cdot 10^{-30}$ bar ([Ec.4.4.1]). En esta situación, para un sensor con sistema de referencia In/In₂O₃, el potencial teórico en condiciones de saturación de oxígeno del sistema Fe-LBE, para $a_{Fe}=1$, debería ser -56 mV.

La Figura 4.4.11 muestra los potenciales teóricos del sensor de oxígeno a diferentes actividades de hierro en LBE en condiciones de saturación de oxígeno.

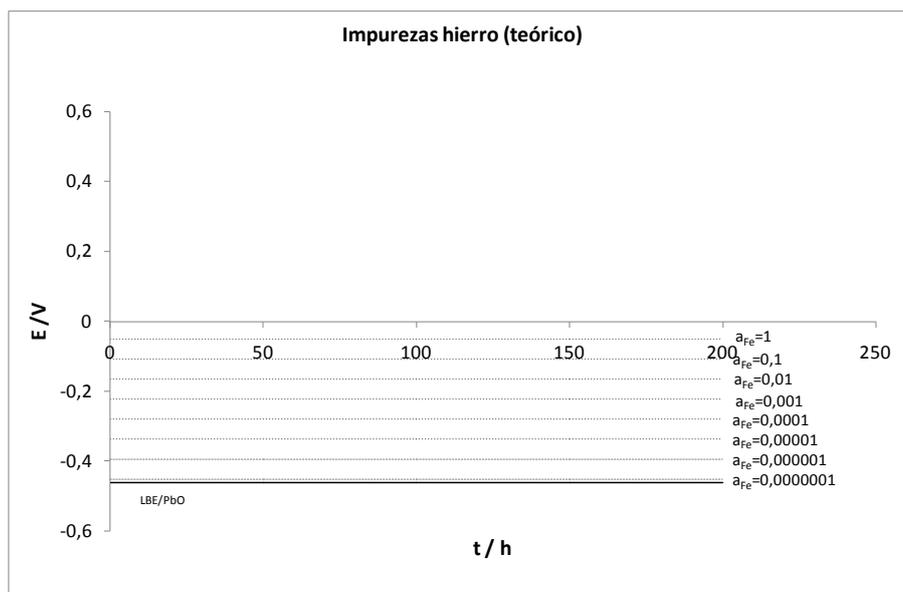


Figura 4.4.11 Potencial teórico del sensor con diferentes actividades de hierro como impureza metálica en el LBE a 500°C y en condiciones de saturación de oxígeno.

Para determinar el efecto de impurezas de hierro disueltas en el LBE, se han llevado a cabo experimentos en que el gas de cobertura se ha cambiado de un ambiente reductor (10% H₂ + 90% Ar) a uno oxidante (aire, $p_{O_2} = 0.2$ bar). Todos los experimentos se han realizado a 500°C con 40g de LBE.

La Figura 4.4.12 muestra la evolución del potencial frente al tiempo de sensores sumergidos en mezclas LBE + Fe ($1 \cdot 10^{-4} < x_{Fe} < 8 \cdot 10^{-4}$).

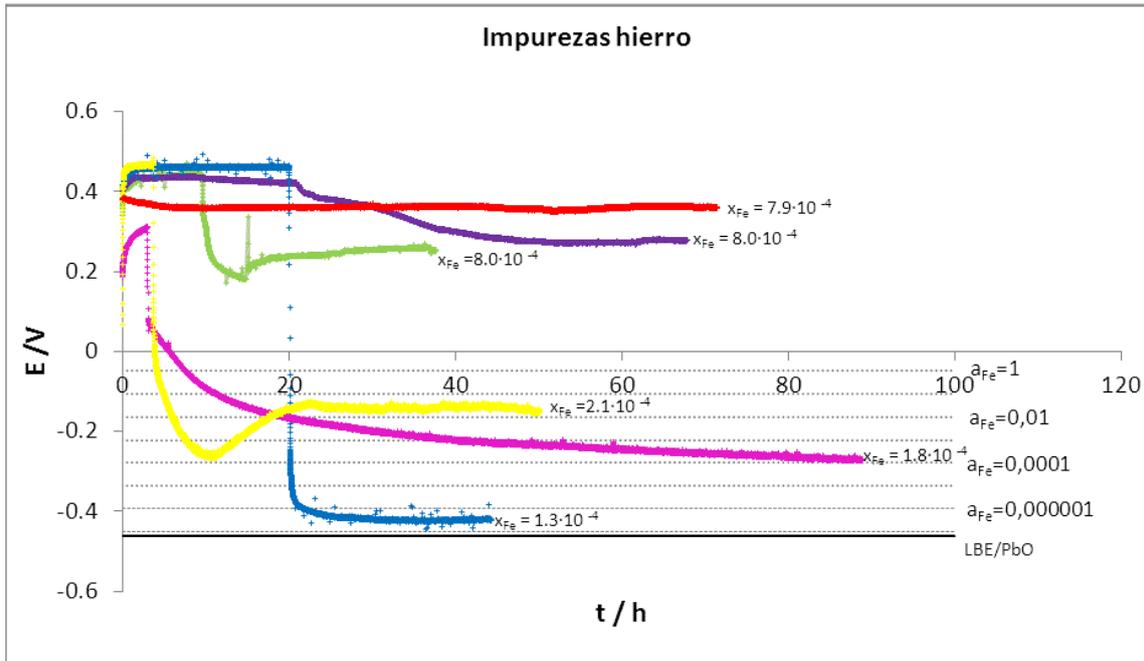


Figura 4.4.12 Potencial del sensor con Fe como impureza metálica en el LBE y Ar+10%H₂ y aire como gases de cobertura

En la primera parte de la experiencia, cuando las mezclas están expuestas al ambiente reductor, el potencial de los sensores es superior a 0.3V en todos los casos. Esto equivale a presiones parciales de oxígeno inferiores a 10^{-35} bar. Una vez el metal fundido se expone a aire como gas de cobertura los sensores pueden seguir diferentes comportamientos:

- $x_{Fe} = 1.3 \cdot 10^{-4}$: El potencial del sensor se estabiliza en potenciales cercanos a la formación de PbO.
- $1.8 \cdot 10^{-4} < x_{Fe} < 2.1 \cdot 10^{-4}$: El potencial de los sensores se estabiliza en valores cercanos a la formación de magnetita para actividades de hierro menores a la unidad.
- $x_{Fe} > 7.9 \cdot 10^{-4}$: El potencial de los sensores no experimenta cambios bruscos, manteniéndose siempre en potenciales positivos, es decir, a presiones parciales de oxígeno en el LBE muy bajas (inferiores a la presión parcial de oxígeno en el sistema de referencia, In/In₂O₃, $3.0 \cdot 10^{-31}$ bar). Esto puede deberse a la formación de una capa de óxido de hierro en la superficie que impide que la transferencia de oxígeno entre el gas de cobertura y el LBE. En este contexto, el sensor no experimenta cambios.

Por otro lado, debido a la baja solubilidad del Fe en LBE, es difícil asegurar que todo el hierro añadido al LBE se ha disuelto al empezar la experiencia. Para evitar errores, se ha preparado una disolución saturada de Fe en LBE. Se ha pesado 0.2 g de Fe (Alfa Aesar, 99.9 %, en polvo, <10 micron (*metals basis*)) y se ha añadido a 1000 g de LBE. Esta mezcla se ha mantenido a 500 °C durante 170 h bajo ambiente reductor (50 mL Ar + 10% H₂/min). Una vez frío, se ha cuantificado el Fe presente en esta solución sólida mediante ICP-OES. El resultado obtenido es 18.6 mg/kg ($x_{\text{Fe}} = 6.7 \cdot 10^{-6}$). Visto esto, podría parecer que en los casos anteriores había una sobresaturación de Fe en las disoluciones. No obstante, este resultado es el hierro total: puede provenir de compuestos intermetálicos o de hierro soluble. Para esta experiencia interesaría conocer el hierro soluble pero por esta técnica no es posible conocerlo.

Para comprobar si esta disolución de Fe se comporta de manera similar a las disoluciones anteriores, se ha medido la evolución del potencial de un sensor frente al tiempo en ésta, al cambiar el gas de cobertura de 10 % H₂ + 90 % Ar a Ar 99.999%. Los resultados se muestran en la Figura 4.4.13.

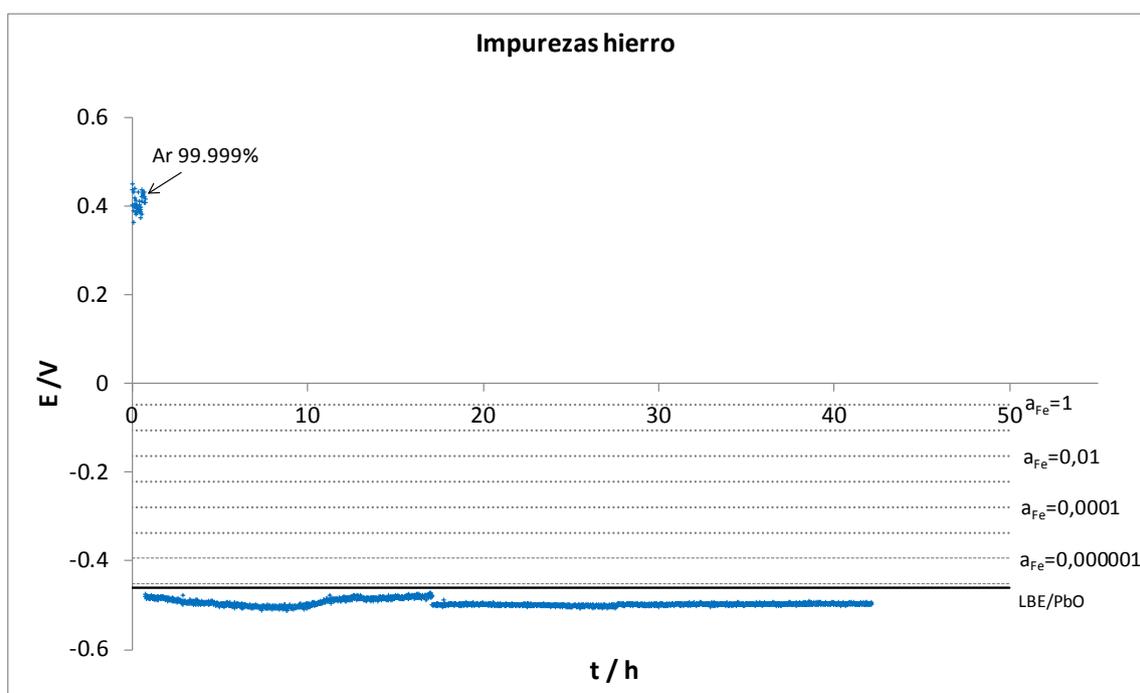


Figura 4.4.13 Potencial del sensor con Fe como impureza metálica en el LBE y Ar+10% H₂ y Ar 99.999% como gases de cobertura

A partir del potencial del sensor no se puede observar la formación de óxidos de hierro; el potencial del sensor se estabiliza a valores cercanos a la formación de PbO. Se comprueba que el resultado confirma los resultados obtenidos en las experiencias anteriores, puesto que para $x_{\text{Fe}} = 1.3 \cdot 10^{-4}$ se había observado formación de PbO y en esta experiencia, con contenidos más bajos de hierro, también se observa solamente la formación de PbO.

En resumen, en el caso del Fe como impureza metálica:

- $x_{\text{Fe}} < 1.3 \cdot 10^{-4}$ solo se detecta la formación de PbO.
- $1.3 \cdot 10^{-4} < x_{\text{Fe}} < 2.1 \cdot 10^{-4}$ se detecta formación de óxidos de hierro.
- $x_{\text{Fe}} > 7.8 \cdot 10^{-4}$ parece que no llega oxígeno en el LBE, se asocia a la formación de una capa de óxido de hierro que impide la disolución de oxígeno en el LBE.

4.4.2.4– Efecto del cromo

La variación de energía libre de Gibbs para la formación de óxido de cromo (Cr_2O_3) a 500°C es $-624428 \text{ J/mol O}_2$ [50]. Así, la presión parcial de oxígeno correspondiente a esta reacción de equilibrio es $6.5 \cdot 10^{-43} \text{ bar}$ ([Ec.4.4.1]). En esta situación el potencial teórico del sensor en condiciones de saturación de oxígeno del sistema Cr/LBE para $a_{\text{Cr}} = 1$ debería ser igual a 447 mV . Todos los experimentos se han realizado a 500°C .

La Figura 4.4.14 muestra los potenciales teóricos del sensor de oxígeno teórico a diferentes actividades de cromo en LBE en condiciones de saturación de oxígeno.

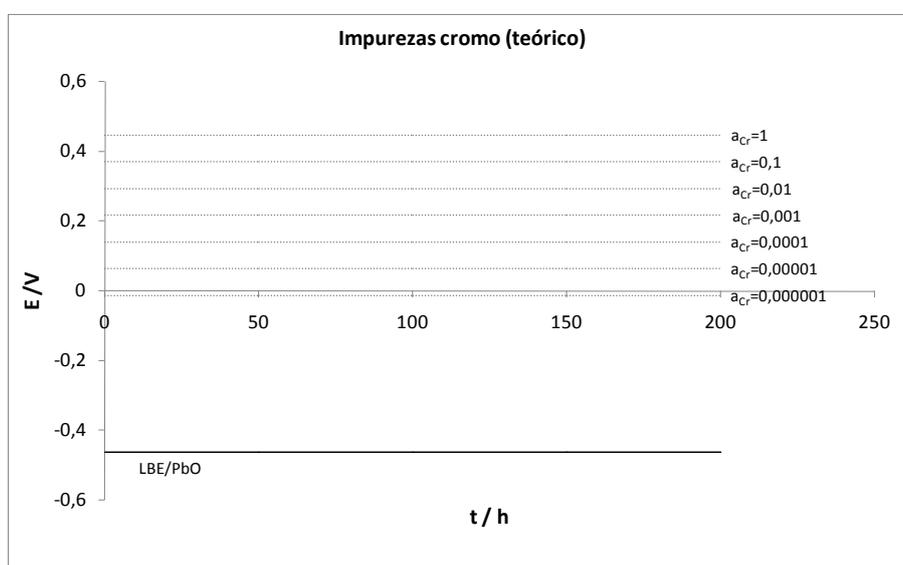


Figura 4.4.14 Potencial teórico del sensor con diferentes actividades de cromo como impureza metálica en el LBE a 500°C y en condiciones de saturación de oxígeno.

Para obtener una disolución saturada de cromo en LBE, se han añadido 0.1 g de Cr (Alfa Aesar, 99.8% , en polvo, $<10 \text{ micron}$ (*metals basis*)) a 200 g de LBE. Esta mezcla se ha mantenido a 500°C durante 120 h bajo ambiente reductor ($50 \text{ mL Ar} + 10 \%$ H_2/min). Una vez frío, se ha analizado el Cr mediante ICP-MS. Pero aun así, no se ha podido cuantificar, teniendo en cuenta el límite de cuantificación de este método analítico, solo se puede afirmar que la concentración de cromo en el LBE es $< 1.2 \text{ mg/kg}$.

Aun así, y debido a la baja solubilidad prevista para el cromo en LBE, se han realizado experiencias con esta disolución saturada. La Figura 4.4.15 y la Figura 4.4.16 muestran la evolución del potencial del sensor cuando el gas de cobertura cambia de un ambiente reductor a Ar 99.999% , Figura 4.4.15, o a aire ($20\% \text{ O}_2$), Figura 4.4.16.

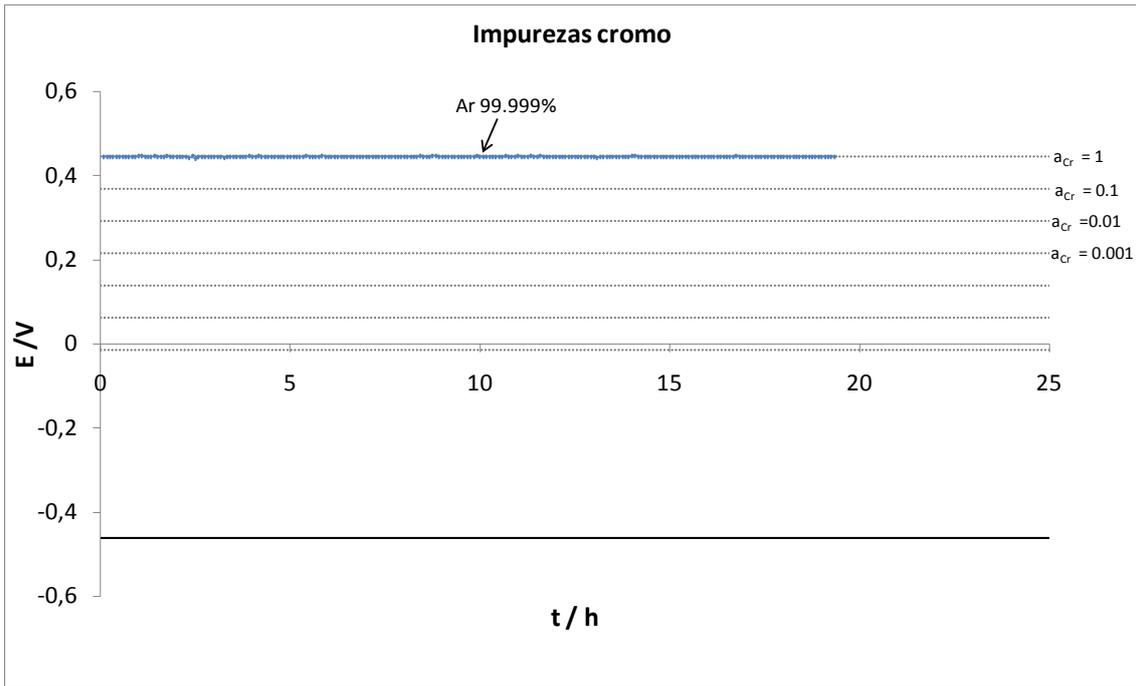


Figura 4.4.15 Potencial del sensor con Cr como impureza metálica en el LBE y Ar+10%H₂ y Ar 99.999% como gases de cobertura

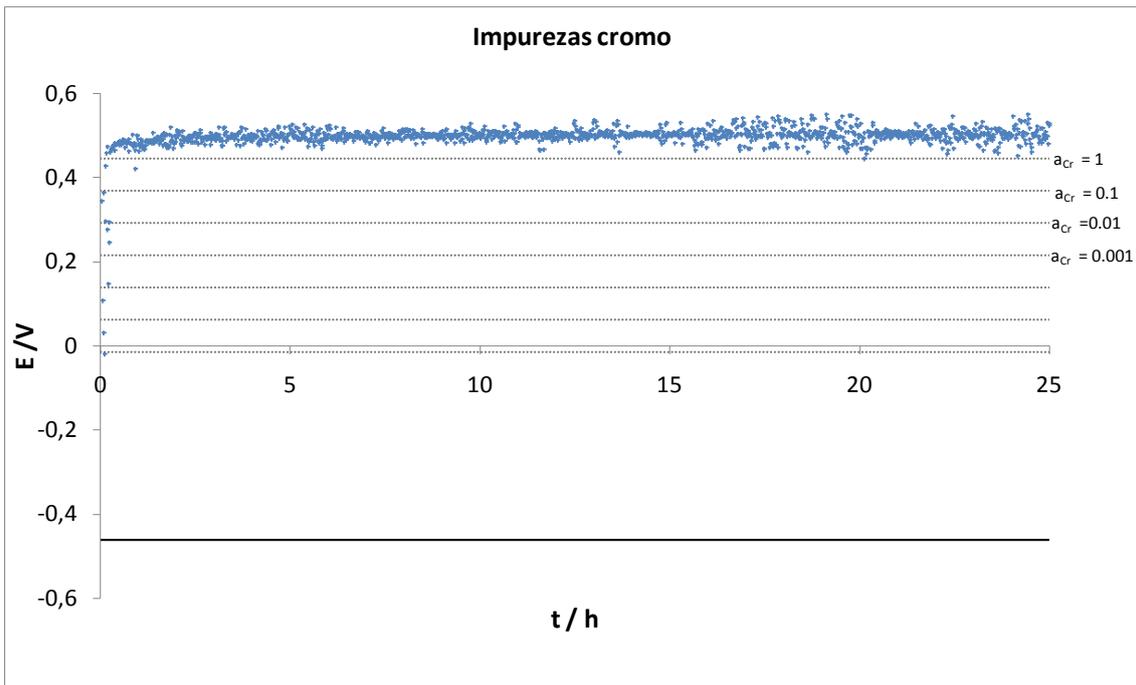


Figura 4.4.16 Potencial del sensor con Cr como impureza metálica en el LBE y Ar+10%H₂ y aire como gases de cobertura

Se puede observar que en ningún caso se detecta la formación de PbO ni ningún cambio en el potencial del sensor. Esto es debido a que la presión parcial de oxígeno en el equilibrio de formación de Cr₂O₃ es muy parecida a la presión parcial de oxígeno en el gas de cobertura reductor (Ar + 10% H₂). Así, no se observa ningún

cambio en la respuesta del sensor cuando se forma óxido de cromo (para actividades de cromo cercanas a la unidad). En las experiencias realizadas, puede influir además, la formación de una capa de óxido cromo en la superficie del LBE que impida el paso de oxígeno entre el gas de cobertura y el metal fundido.

4.4.3. – Discusión de resultados

Los principales efectos de las impurezas metálicas en la solubilidad de oxígeno en el LBE pueden resumirse de la siguiente manera:

a) A 500°C y usando aire como gas de cobertura, la formación del óxido de una impureza metálica no se detecta cuando la concentración de la impureza metálica es inferior a:

- In $x_{In} < 5 \cdot 10^{-5}$
- Ni $x_{Ni} < 6 \cdot 10^{-4}$
- Fe $x_{Fe} < 1.8 \cdot 10^{-4}$

En estas condiciones se detecta la formación de óxido de plomo

b) En indio, a 500 °C y usando Ar 99.999% (60 ml/min) como gas de cobertura, primero se forma PbO y entonces, aproximadamente 20 h después se forma el óxido de la impureza metálica, probablemente debido a un proceso de concentración de la impureza.

c) Además, en experiencias con concentraciones de Fe elevadas ($x_{Fe} > 7.8 \cdot 10^{-4}$) no se detecta un aumento de concentración de oxígeno al introducir aire como gas de cobertura. Probablemente, esto es debido a la formación de una capa de óxido de hierro en la superficie del LBE que impide la disolución de oxígeno.

d) En cromo como impureza metálica se detecta la formación de PbO. Esto puede ser debido a la formación de una capa superficial de Cr_2O_3 que fija el potencial a valores de presión parcial de oxígeno muy bajos ($p_{O_2} = 10^{-43}$ bar) y dificulta el paso de oxígeno hacia el LBE.

4.5.- Sensores de oxígeno en circuitos experimentales

En los reactores ADS, el metal fundido (LBE o Pb) estará en movimiento. Por este motivo, los sensores de oxígeno deben ser lo suficientemente resistentes para garantizar un tiempo de funcionamiento largo en este entorno. Las cerámicas de que están contruidos estos sensores son frágiles y, por tanto, necesitan una cubierta protectora para trabajar en las condiciones de operación de los futuros reactores. En el contexto del Dominio 4 (DEMETRA) en el proyecto integrado EUROTRANS, en el 6º Programa Marco, diferentes laboratorios europeos han construido circuitos experimentales a gran escala, *loops*, en los cuales se puede trabajar con LBE o Pb en condiciones dinámicas (a velocidades lineales entre 1 y 2 m/s). Entre ellos se encuentran CEA en Francia, KIT en Alemania, ENEA en Italia, NRI en la República Checa y CIEMAT en España. En la Figura 4.5.1 se muestra el circuito experimental de CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Madrid) que recibe el nombre de LINCE. En este circuito experimental se trabaja con 3000 kg de LBE, moviéndose a una velocidad lineal de 1 m/s a una temperatura entre 300 y 400°C.



Figura 4.5.1 LINCE circuito experimental diseñado y construido en el CIEMAT (España)

En una primera fase de pruebas, se ha diseñado un prototipo de sensor y un montaje experimental a pequeña escala que permite trabajar en condiciones dinámicas para evaluar su comportamiento. Además CIEMAT ha cedido uno de sus prototipos para ser probado en el mismo montaje experimental.

En este apartado se detallan las principales características de los prototipos de sensor utilizados y las experiencias llevadas a cabo en dos montajes experimentales en condiciones dinámicas. En el primer montaje se ha trabajado con LBE fundido, mientras que en el segundo se ha empleado plomo líquido puesto que ambos han sido propuestos como refrigerantes y blancos de espalación en reactores ADS (ver capítulo 1.3 y 1.4)

4.5.1.- Diseño de los prototipos de sensores

Se ha trabajado con dos prototipos de sensores. Ambos presentan una cubierta protectora de acero inoxidable para impedir que la cerámica reciba el impacto directo del metal fundido. Las principales diferencias son la mezcla de referencia, la forma del electrolito sólido y el diseño de la cubierta protectora.

El primer prototipo ha sido diseñado por CIEMAT (Figura 4.5.2). En este sensor el sistema de referencia es $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$. El sensor está totalmente protegido por un tubo de acero inoxidable 316, además de una cubierta protectora, también de acero inoxidable, que se ajusta al tubo mediante una rosca mecanizada en la parte inferior. Esta cubierta se ha perforado varias veces a lo largo de su longitud para permitir el paso del metal fundido y su contacto con la vaina de YSZ. Como contacto eléctrico con el metal fundido, se utiliza la misma carcasa metálica del sensor.

El diseño original del sensor incorpora un dissipador de calor como medida de protección; en el caso de rotura de la vaina cerámica, impediría que el metal fundido saliera del circuito, solidificándolo.

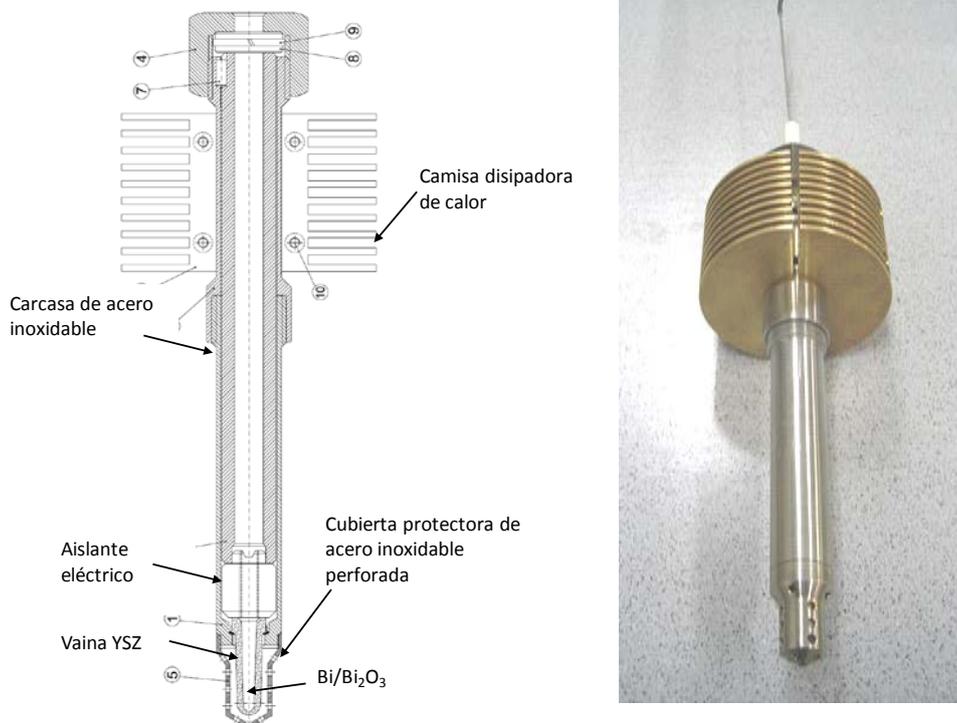


Figura 4.5.2 Esquema del sensor robusto diseñado por el CIEMAT y prototipo

El segundo prototipo ha sido diseñado por el IQS (Figura 4.5.3). Emplea $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ como sistema de referencia. La vaina cerámica está cerrada en este prototipo mediante cemento cerámico (Glassbond Sauereisen, Zircon potting cement No.13R). Como en el diseño anterior, la vaina cerámica se encuentra totalmente protegida por un tubo de acero inoxidable que la protege del movimiento del metal fundido. En este caso, pero, no hay una cubierta roscada sino que es el mismo tubo que se ha perforado en su parte inferior para mantener el contacto de la vaina de YSZ con el metal fundido. Se han realizado agujeros de 4 mm de diámetro repartidos en una longitud de 30 mm. El cemento cerámico, en el momento de la aplicación es una pasta poco viscosa, se ha introducido por los agujeros superiores con la ayuda de una jeringa para sellar totalmente el sensor.

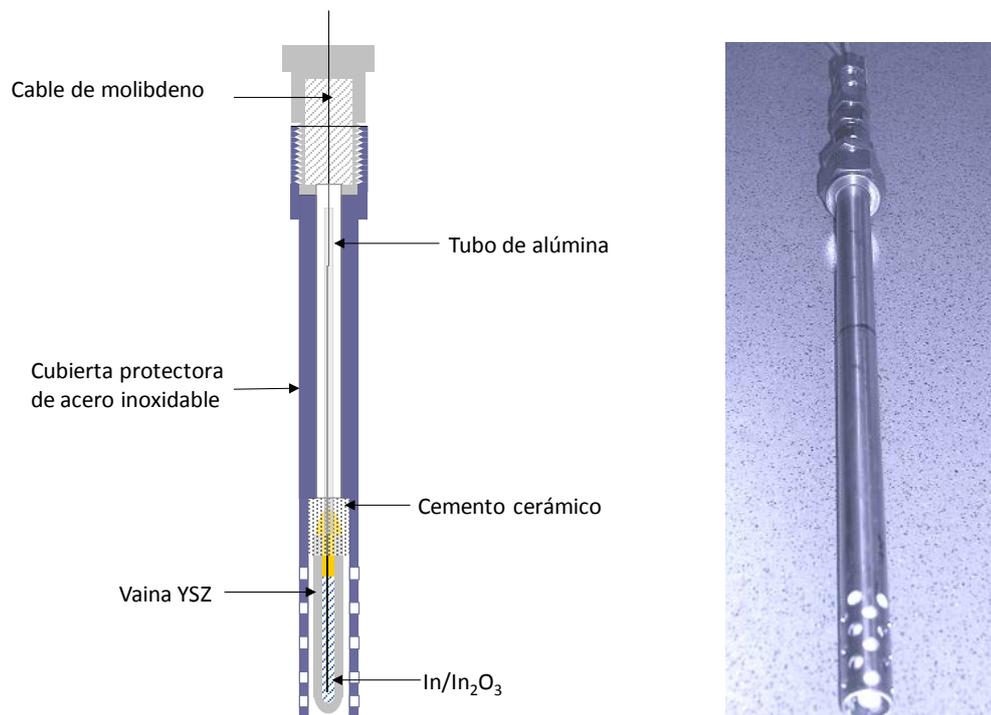


Figura 4.5.3 Esquema del sensor robusto diseñado por el IQS y su prototipo

4.5.2.- Experiencias en LBE

Dado que las experiencias en el laboratorio se realizan, en general, en condiciones estáticas, ha sido necesario disponer de un montaje en condiciones dinámicas. Se ha diseñado un mecanismo que permite tomar medidas con sensores de oxígeno a la vez que el metal fundido se mueve a cierta velocidad. El montaje que se presenta en esta sección se ha utilizado para LBE fundido.

4.5.2.1.- Montaje experimental

El diseño del montaje experimental para poder trabajar en condiciones dinámicas se muestra en la Figura 4.5.4. Ha sido diseñado por el Dr. Guillermo Reyes del Departamento de Ingeniería Industrial del IQS. Está construido en acero inoxidable AISI 316L y formado por una sección de tubo de 300 mm de longitud y 45 mm de diámetro, cerrada por ambos lados por 2 tapas, perforadas en la corona exterior, y unidas mediante 4 tuercas.

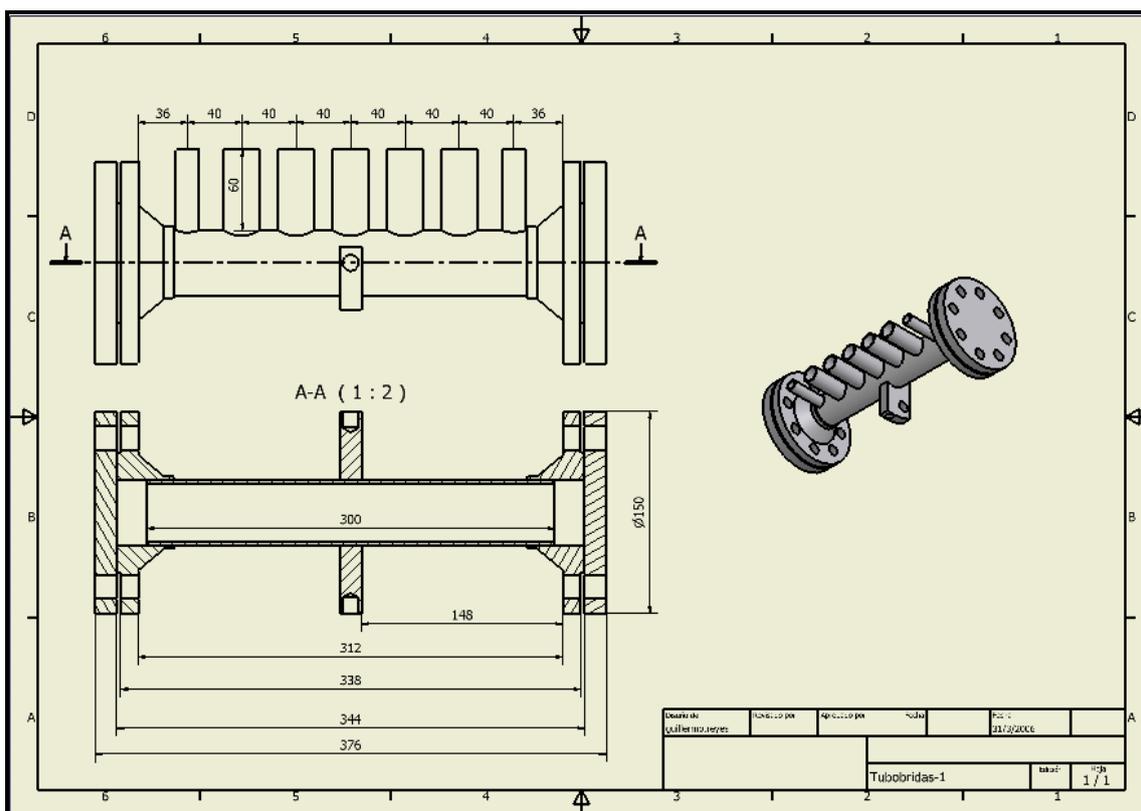


Figura 4.5.4 Diseño del montaje experimental para poder trabajar en condiciones dinámicas

A la sección de tubo entran perpendicularmente 7 tubos de 60 mm de longitud. De estos, 4 son para la entrada de sensores, el central para un termopar tipo K (1.5 mm

de diámetro y 250 mm de longitud) y los de los extremos para la entrada y salida de gases. Esta distribución se muestra en la Figura 4.5.5. El termopar tipo K se introduce en el montaje junto con una vaina protectora de alúmina para evitar el contacto directo con el LBE fundido que podría disolverlo.

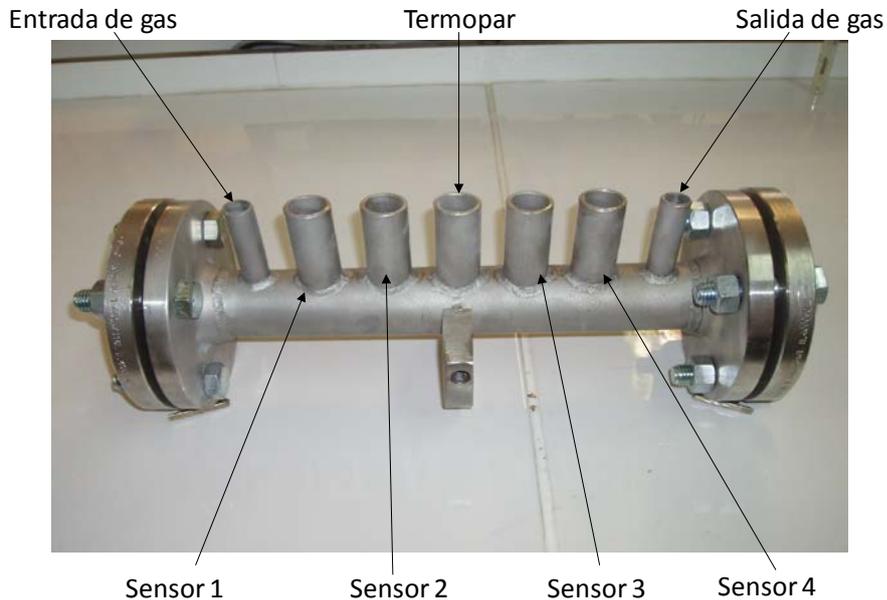


Figura 4.5.5 Distribución de sensores en el montaje experimental

El montaje se calienta mediante dos resistencias calefactoras circulares de 1000W de potencia cada una, conectadas en paralelo a un controlador de temperatura "Electemp", J.P:Selecta, máx. 3100 W).

Para evitar la pérdida de calor, el montaje se ha calorifugado con lana mineral. Por último, se conecta a un motor eléctrico (LANCOR 16334) que permite un movimiento oscilante del metal líquido a una velocidad lineal máxima aproximada de 5cm/s. En la Figura 4.5.6 se muestra el montaje experimental una vez ensamblado y en funcionamiento.

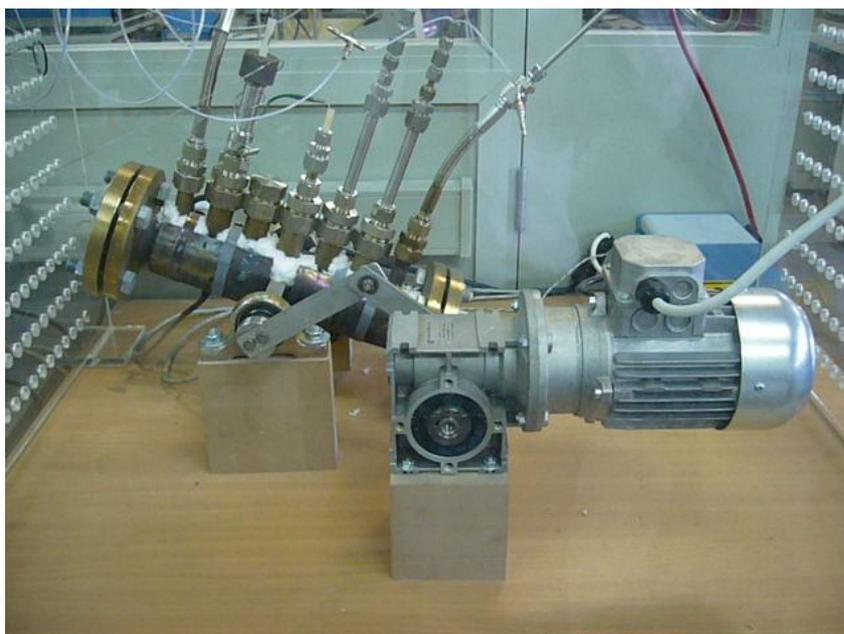


Figura 4.5.6 Montaje experimental, diseñado para probar sensores de oxígeno en condiciones dinámicas, en funcionamiento.

4.5.2.2.- Resultados

Todas las experiencias realizadas en este diseño se han llevado a cabo a 450°C sobre 2200g de LBE. Las experiencias en este montaje se dividieron en dos secuencias comprendidas entre:

- a) Febrero 2007 - Julio 2007 Se analizaron un sensor IQS y un sensor CIEMAT.
- b) Octubre 2007 - Julio 2008. Se analizaron 2 sensores IQS y un sensor CIEMAT.

A continuación se describen los resultados electroquímicos obtenidos en ambos periodos, el estado del montaje y de los sensores al finalizar la experiencia.

a) Febrero 2007 - Julio 2007

En la Figura 4.5.7 se muestra la evolución del potencial del sensor IQS a 450°C situado en la posición 3 (Figura 4.5.5). Los gases de cobertura empleados fueron 90% Ar + 10% H₂ y una mezcla H₂/H₂O (3:1). Ambos fueron dosificados a un caudal de 200mL/min. Esta experiencia se paró después de 3800h en funcionamiento debido a un fallo del sistema de calefacción que provocó la solidificación del LBE y la posterior rotura de los sensores.

Durante todo la experiencia, el potencial del sensor registra valores correspondientes a ambientes más reductores que la formación de In₂O₃ (el sensor IQS utiliza una mezcla de referencia de In/In₂O₃). En la primera parte, este hecho corresponde al gas de cobertura (90% Ar+ 10% H₂). El sensor se estabiliza alrededor de 0.38V, lo que a 450°C equivale a una presión parcial de oxígeno de 10⁻⁴⁴ bar.

En la segunda parte de la experiencia, una mezcla H₂/H₂O (3:1) fija una presión parcial de oxígeno a 450°C de 1·10⁻³¹bar (que corresponde a una señal del sensor de -0.09V). Sin embargo, el potencial del sensor se estabiliza en valores cercanos a 0.25V, lo que corresponde a una presión parcial de oxígeno de 10⁻⁴¹bar. Se observa un cambio en la señal de sensor hacia valores de presión parcial de oxígeno mayores (de 10⁻⁴⁴ a 10⁻⁴¹ bar). Pero este cambio no corresponde a la presión parcial de oxígeno fijada por el gas de cobertura. Esta diferencia puede ser debida a un consumo de oxígeno por parte del acero del montaje que a estas temperaturas puede reaccionar con el oxígeno. Así, el oxígeno disuelto en LBE es muy inferior al oxígeno del gas de cobertura.

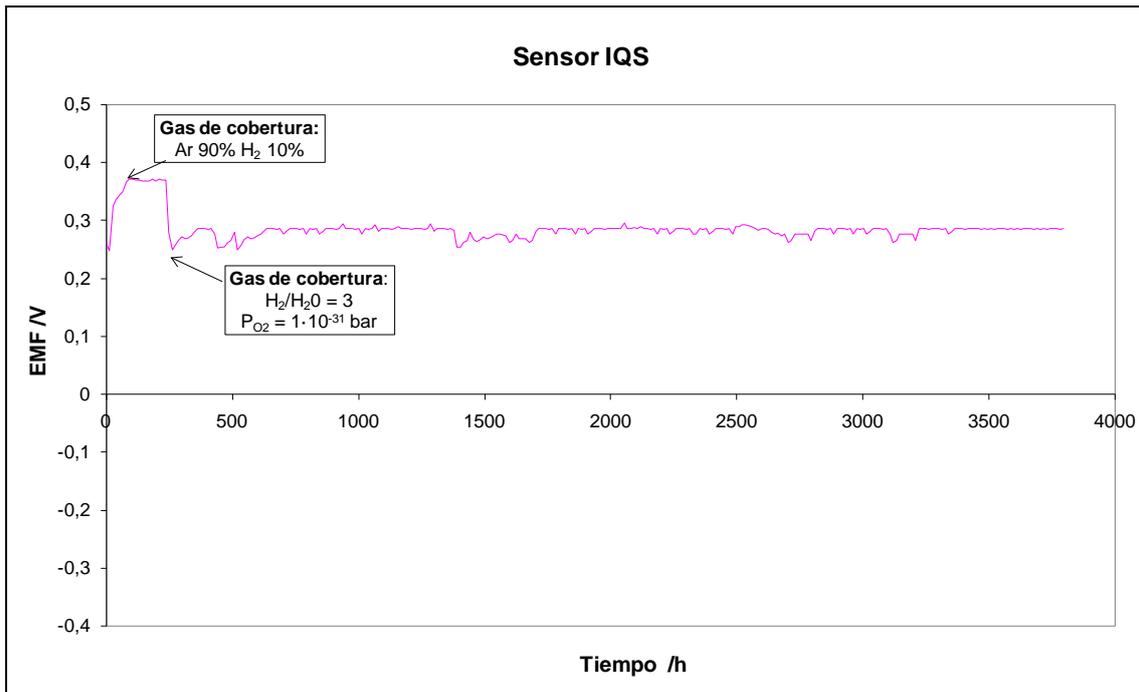


Figura 4.5.7 Evolución con el tiempo de el potencial del sensor IQS en el periodo Febrero - Julio 2007

En la Figura 4.5.8 se muestra la evolución del potencial de un sensor CIEMAT a 450°C situado en la posición 2 (ver Figura 4.5.5). Para un sensor con sistema de referencia Bi/Bi₂O₃, la presión parcial de oxígeno del referencia a 450°C es de $8 \cdot 10^{-19}$ bar. Esto significa que, para un gas de cobertura con una relación H₂/H₂O (3:1), el potencial del sensor debería ser de 0.46 V. Se puede observar que esto no ocurre. El sensor detecta una diferencia de potencial de 0 V aunque cambie la concentración oxígeno del gas de cobertura. Este hecho parece indicar que el sensor está cortocircuitado, Se decidió parar esta experiencia después de 480 h y reutilizar el diseño del sensor CIEMAT para la segunda secuencia de experiencias, cambiando la vaina de YSZ y el elemento de referencia.

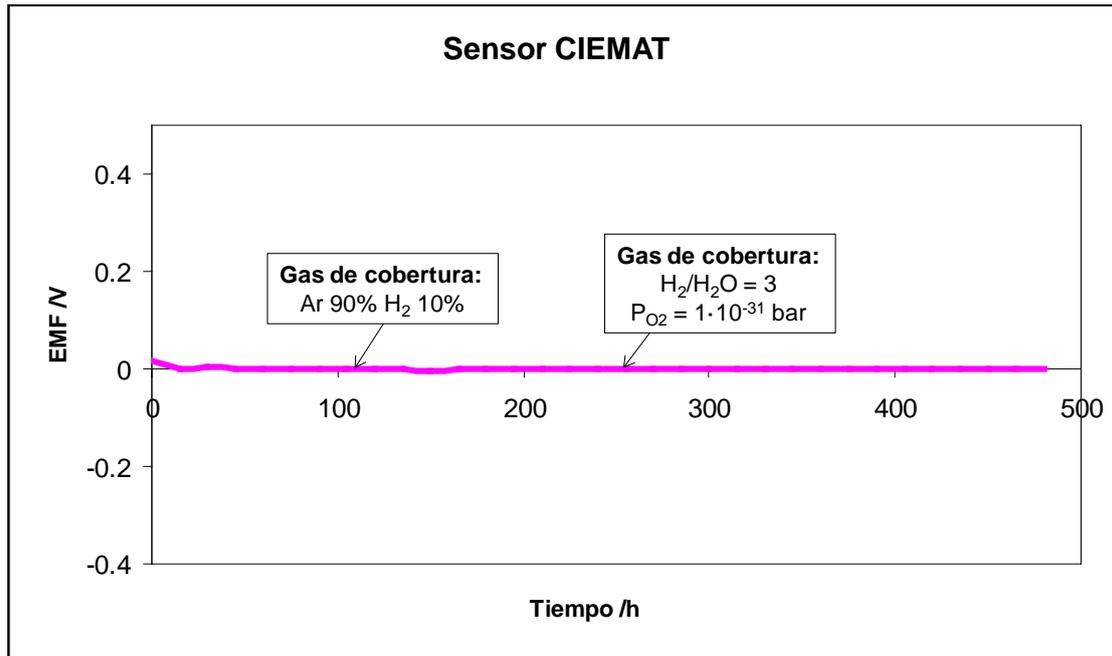


Figura 4.5.8 Evolución con el tiempo del potencial del sensor CIEMAT durante Febrero de 2007

b) Octubre 2007 - Julio 2008

En la segunda secuencia de experiencias, una nueva vaina de YSZ se adaptó al diseño de cubierta metálica CIEMAT y el elemento de referencia de este nuevo sensor se cambió por $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$, de esta forma la única diferencia entre los diseños CIEMAT y IQS pasó a ser la cubierta protectora.

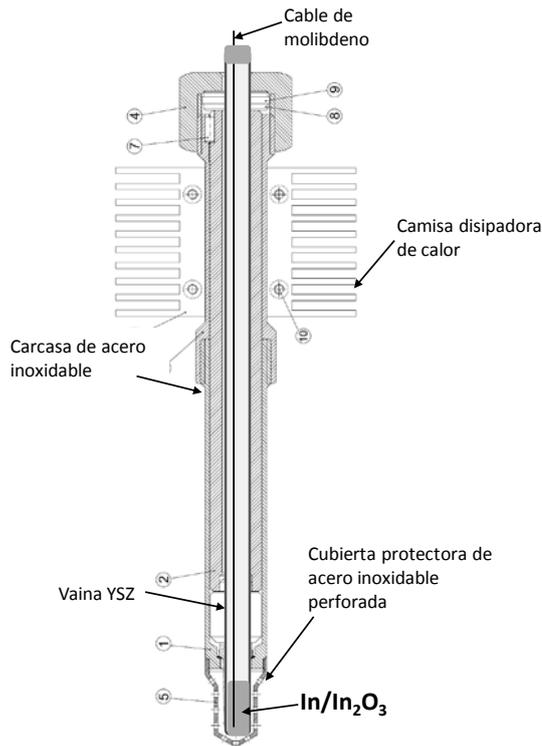


Figura 4.5.9 Esquema del sensor robusto diseñado por el CIEMAT. El elemento de referencia se ha cambiado a $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$

Durante el período comprendido entre Octubre 2007 y Julio 2008 se estudió el comportamiento de 2 sensores con diseño robusto IQS (IQS 1 e IQS 2) y 1 sensor con diseño robusto CIEMAT. Los 3 diseños tenían como mezcla de referencia $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$

La Figura 4.5.10 muestra la evolución del potencial de los sensores con el tiempo. En este caso, el gas empleado durante toda la experiencia como gas de cobertura fue 90% Ar + 10% H_2 a un caudal de 200mL/min. El sensor del CIEMAT se introdujo en el sistema 2300h después de haber empezado la experiencia.

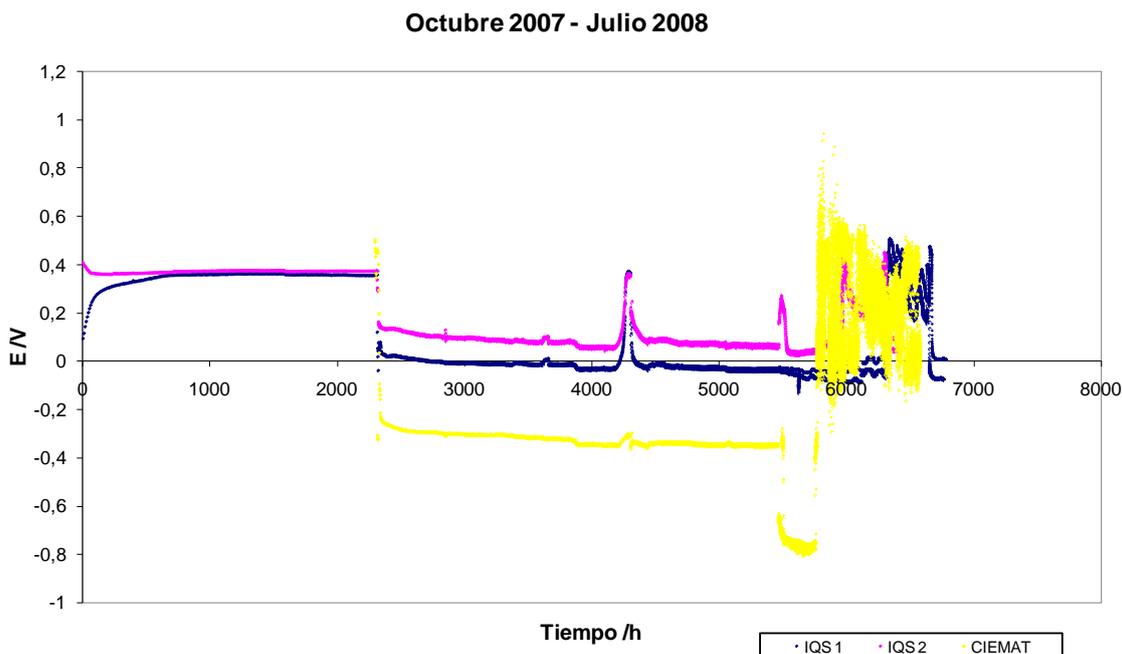


Figura 4.5.10 Evolución con el tiempo del potencial de los sensores IQS 1, IQS 2 y CIEMAT ($\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$) durante el periodo comprendido entre Octubre 2007 y Julio 2008.

Durante la primera parte de la experiencia, el potencial de los sensores de oxígeno IQS corresponde a un ambiente muy reductor ($P_{\text{O}_2} < 10^{-43}$ bar). Ésta es debida al ambiente reductor que fija el gas de cobertura empleado (90% Ar + 10% H_2). No obstante, se observa una bajada en el potencial (presiones parciales de oxígeno mayores) de ambos sensores cuando el sensor CIEMAT se introduce en el sistema. En este momento se supone que entró aire en el montaje, y los dos sensores IQS detectaron una entrada de oxígeno. Durante el resto de la experiencia no se recuperaron los valores de potenciales correspondientes al ambiente reductor inicial.

A partir de las 2500h, si se siguen los potenciales de cada sensor, se observa que los potenciales siguen tendencias paralelas pero a distintas concentraciones de oxígeno. El valor del sensor CIEMAT es muy cercano al del equilibrio Pb/PbO, mientras que los sensores IQS se quedan en valores intermedios de concentración de oxígeno. Si se compara la parte inferior de ambos diseños de sensores en la Figura 4.5.3 y la Figura 4.5.9, se observa que en el diseño CIEMAT la zona de la cubierta perforada es más estanca que en el diseño IQS. En el caso de llegar a formarse PbO en algún momento de la experiencia, podrían llegar a establecerse equilibrios Pb/PbO en esta zona que el movimiento del LBE difícilmente arrastrará fuera del sensor. Estos equilibrios podrían crear ambientes localizados ricos en oxígeno cerca de la vaina conductora que podrían provocar cambios en la señal absoluta de los sensores contruidos con este diseño. De todas formas, hay que tener en cuenta que la velocidad lineal máxima del LBE en este montaje es de 5 cm/s, mucho más lenta que la que tendrá el LBE en el reactor (de 1 a 2 m/s). Por tanto, habría que comprobar si a estas velocidades también se mantienen estas zonas enriquecidas en oxígeno.

Después de 4200 h del inicio de la experiencia, los sensores IQS detectan una disminución de la presión parcial de oxígeno en el LBE que casi no es detectada por el sensor CIEMAT. Este hecho reafirma la hipótesis que el contenido en oxígeno que mide el sensor CIEMAT está fijado por un equilibrio Me/MeO. Esta disminución del contenido en oxígeno es tan solo un hecho puntual y se puede interpretar como un consumo momentáneo de oxígeno dado que los sensores vuelven a recuperar los valores de potencial al cabo de un intervalo de tiempo muy corto.

Hacia el final de la experiencia (5600 h de funcionamiento), el potencial de los tres sensores empieza a mostrar fluctuaciones y a aumentar el ruido, En este momento se decide detener la experiencia y analizar el estado de los sensores y del montaje.

4.5.2.3.- Estado del montaje y de los sensores al finalizar la experiencia

En la Figura 4.5.11 se muestra una fotografía del aspecto general del montaje una vez desmontados los sensores y las dos cubiertas laterales.

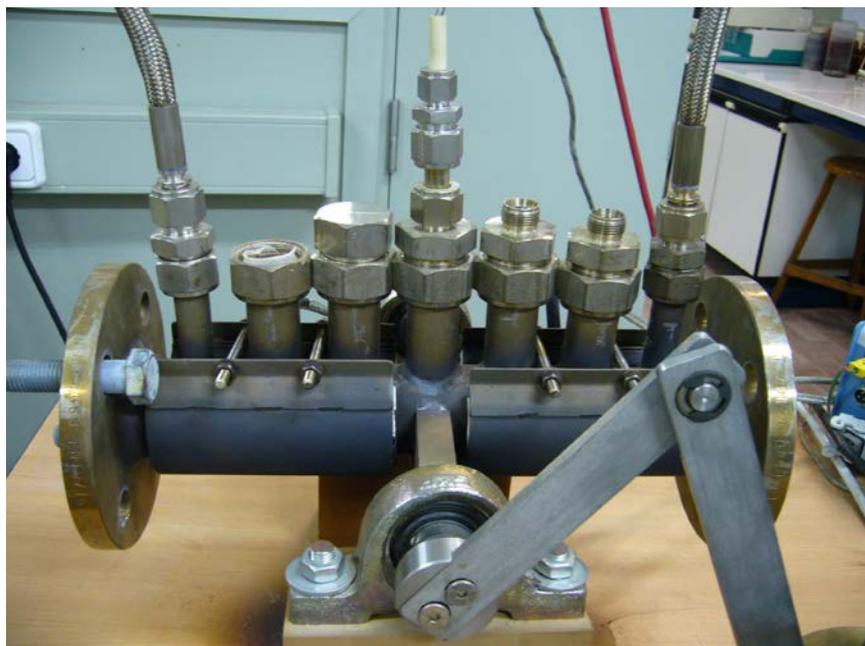


Figura 4.5.11 Aspecto del montaje experimental una vez acabada la experiencia y desmontados los sensores.

En la Figura 4.5.12 y la Figura 4.5.13 se observa el aspecto de los extremos del montaje, correspondientes a la entrada y a la salida de gas respectivamente. Se puede observar en ambos casos la formación de grandes cantidades de óxido de plomo. En el caso de la salida de gas, el óxido de plomo llega a taponar toda la superficie del tubo. Todo esto parece indicar que el cierre mediante bridas por los extremos del tubo

no es hermético; ha entrado aire y ha oxidado el plomo del LBE en ambos extremos del tubo. En el extremo de la entrada de gas, el ambiente reductor ha impedido parcialmente la oxidación pero aun así, se observa la presencia de óxido de plomo.



Figura 4.5.12 Extremo del montaje correspondiente a la entrada de gas después de 6800h de funcionamiento



Figura 4.5.13 Extremo del montaje correspondiente a la salida de gas después de 6800h de funcionamiento.

La Figura 4.5.14 muestra el aspecto del sensor IQS 1 después de 6800h de funcionamiento. Se puede observar la formación de óxido del acero inoxidable de la cubierta perforada debido a las condiciones de alta temperatura de trabajo y algunos restos de LBE, pero no se observa la presencia de PbO.



Figura 4.5.14 Aspecto del sensor IQS 1 después de 6800h de funcionamiento

En la Figura 4.5.15 se muestra la superficie de la vaina conductora de YSZ una vez cortada la cubierta protectora. En ella se observa una capa de óxido sobre el electrodo de molibdeno y una capa de óxido amarillento sobre la superficie de la vaina. Además, se puede observar una grieta longitudinal en la YSZ.

La capa de óxido amarillento, óxido de plomo, refleja la parte de la vaina que ha estado en contacto con el LBE. La grieta longitudinal puede explicar el mal funcionamiento del sensor durante las últimas horas de la experiencia. Si el indio del elemento de referencia llega a estar en contacto con el plomo, esto puede cortocircuitar el sensor y llegar a resultados incorrectos.



Figura 4.5.15 Aspecto de la vaina de YSZ del sensor IQS 1

Por otro lado, la Figura 4.5.16 muestra el aspecto del sensor CIEMAT ($\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$) después de 4300 h de funcionamiento.



Figura 4.5.16 Aspecto del sensor CIEMAT (In/In₂O₃) después de 4300h de funcionamiento

La Figura 4.5.17 muestra el aspecto de la vaina de YSZ del sensor CIEMAT. Se puede observar que solo hay presencia de óxidos adheridos a la superficie de la vaina en la parte inferior y en la cubierta protectora. Esto justificaría la existencia de una zona enriquecida en oxígeno alrededor de la vaina.



Figura 4.5.17 Aspecto de la vaina de YSZ del sensor CIEMAT (In/In₂O₃)

Una vez efectuado el estudio externo del estado de los sensores, se procedió a estudiar el estado de la cerámica del sensor IQS 1. Para ello, se ha encapsulado una parte de la vaina de YSZ y posteriormente se ha realizado un corte transversal mediante una cortadora de precisión con disco de diamante.

Se ha analizado la cerámica encapsulada mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM, JEOL JSM 5310). En la Figura 4.5.18 no se observan daños en la cerámica ni en la cara en contacto con el LBE (parte izquierda de la imagen) ni en la cara en contacto con la mezcla de referencia (parte derecha de la imagen)

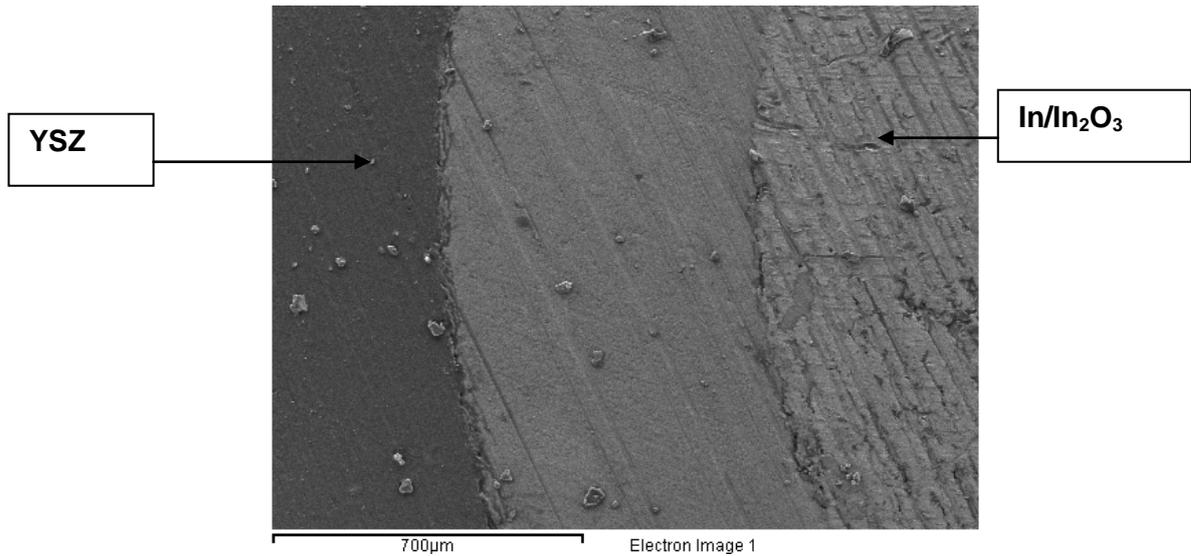


Figura 4.5.18 Micrografía SEM de una sección transversal del sensor IQS 1 después de 6800h de funcionamiento.

No obstante, tomando otro punto de análisis (Figura 4.5.19) se observan pequeñas erosiones en la pared interna de la vaina de YSZ, probablemente producidas por el impacto de la mezcla de referencia durante el movimiento de vaivén.

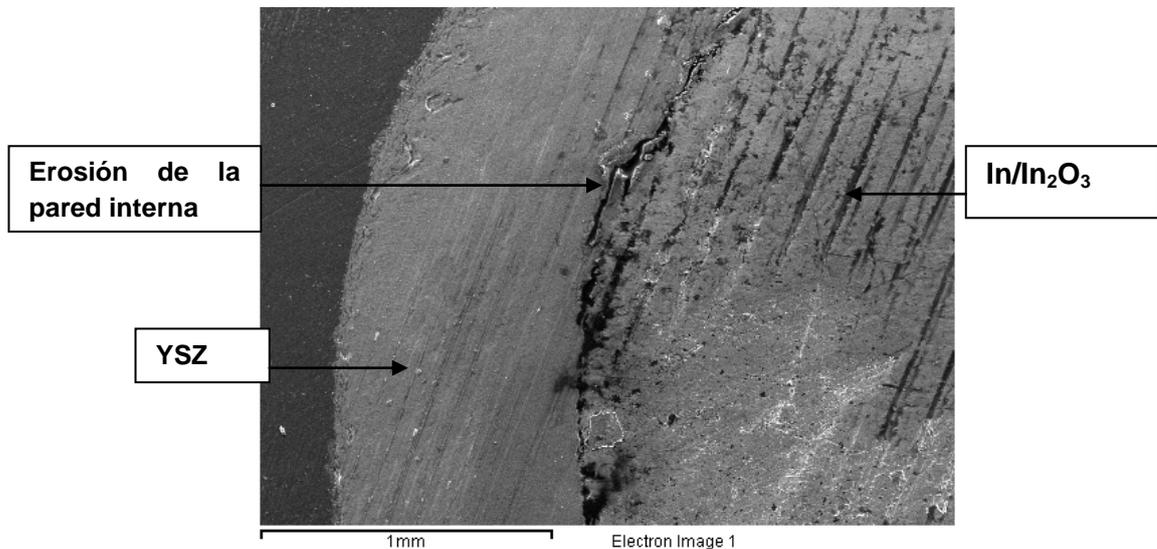


Figura 4.5.19 Micrografía SEM de una sección transversal del sensor IQS 1 después de 6800h de funcionamiento.

Visto esto, se decide ampliar la zona de análisis de la Figura 4.5.18 y se observa (Figura 4.5.20) que a esta escala también se identifican pequeñas grietas en la cara interna del electrolito sólido. En ningún caso se observan grietas que lleguen a atravesar la vaina.

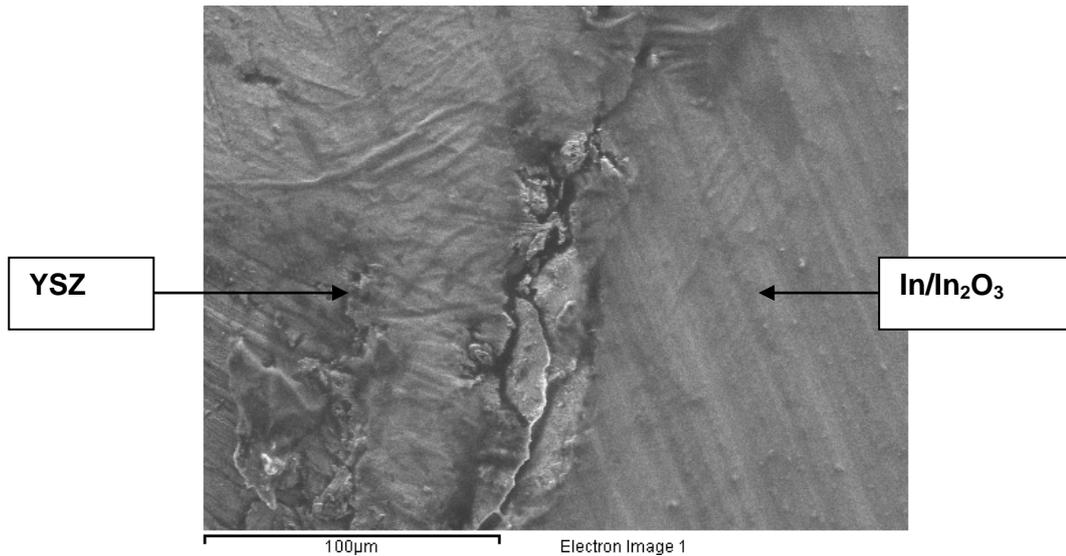


Figura 4.5.20 Micrografía SEM de una sección transversal del sensor IQS 1 después de 6800h de funcionamiento.

4.5.2.4.- Evaluación de los resultados

En resumen, durante estos experimentos de larga duración con LBE a 450°C, la vaina cerámica no se ha visto afectada de manera significativa. Este hecho confirma el importante papel que ejerce la cubierta protectora.

Los sensores de oxígeno estudiados han demostrado ser capaces de detectar cambios en la presión parcial de oxígeno. No obstante, a la velocidad de LBE a la que se ha trabajado (5 cm/s en el centro del montaje), el diseño CIEMAT ha reaccionado más lentamente a los cambios que el diseño IQS, posiblemente porque el diseño dificulta una buena homogeneización del LBE y, por tanto, facilita la formación de ambientes locales de oxígeno alrededor de la vaina. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las velocidades a las que se trabaja en circuitos experimentales (1m/s en el LINCE, CIEMAT) son muy superiores. Este hecho podría facilitar la homogeneización entre el contenido en oxígeno en el circuito y los ambientes locales ricos en oxígeno.

4.5.3.- Experiencias en Pb

La tendencia en los últimos años ha sido volver a pensar en el plomo como posible refrigerante para los reactores ADS y reactores de Generación IV. El hecho de utilizar plomo como refrigerante presenta como inconveniente principal su mayor temperatura de fusión respecto a LBE (327.5°C vs 123.5°C). Por el contrario, sus ventajas son que no tiene asociados problemas tan graves de corrosión como el LBE ni la generación de un emisor alfa como el ^{210}Po por bombardeo del refrigerante con neutrones.

Para comprobar el funcionamiento y la vida útil de los sensores en plomo se ha realizado el mismo estudio de larga duración en condiciones dinámicas. A continuación se describen las diferencias en el montaje experimental y los resultados obtenidos.

4.5.3.1.- Modificaciones del montaje experimental

Después de la experiencia en los ensayos dinámicos con LBE como metal líquido y en vistas a realizar las mismas experiencias con plomo, se decidió realizar algunos cambios en el diseño del montaje dinámico por dos razones:

1.- Limpieza: Después de un año y medio en funcionamiento, en el cuerpo central del montaje (tubo de 300 mm de longitud y 45 mm de diámetro), se planteaba la primera pregunta, ¿cómo vaciar y limpiar el montaje para volverlo a utilizar? Para limpiarlo, una vez separadas las tapas de los extremos, se fundió el LBE solidificado y se vació el montaje. Para ello se aprovechó el movimiento del motor para inclinar el tubo central y facilitar el trabajo.

Pero, así como el LBE funde a temperaturas relativamente bajas, el óxido de plomo no. Como se ha podido observar en la Figura 4.5.12 y la Figura 4.5.13, al terminar las experiencias se encontró óxido de plomo en los extremos del tubo. Este hecho, dificultaba en gran medida la limpieza completa del tubo.

2.-Cierre: En el primer diseño, entró oxígeno por los cierres laterales. Parece pues que un sistema abierto con tapas perforadas no asegura la estanqueidad requerida para este tipo de experiencias. Además, este hecho provocó la oxidación de la superficie interna del tubo. En la Figura 4.5.12, se puede observar la superficie interna.

Dado el mal estado del tubo y la dificultad en la limpieza del metal, se decidió construir un nuevo montaje realizando los cambios necesarios para mejorar el sistema. Las modificaciones principales que se realizaron se describen a continuación:

- *Estanqueidad:* La primera cuestión a plantear fue como cerrar bien el sistema. Parecería que una solución más efectiva sería un tubo cerrado por ambos extremos que sólo pueda estar en contacto con el exterior por los tubos perpendiculares. Sin embargo, en el caso que se contaminara accidentalmente el plomo debería ser posible vaciar su contenido y reemplazarlo. Entonces ¿cómo cerrar bien y mantener la posibilidad de vaciarlo?

Se decidió cerrar los extremos del tubo central pero mantener un pequeño orificio (17 mm de diámetro) en uno de los extremos. En este se soldó un tubo de acero inoxidable de 50mm de longitud. Este tubo permite el vaciado completo del montaje pero a su vez puede sellarse con un racor y mantener el montaje completamente estanco. En la Figura 4.5.21 se muestra un esquema de este diseño.

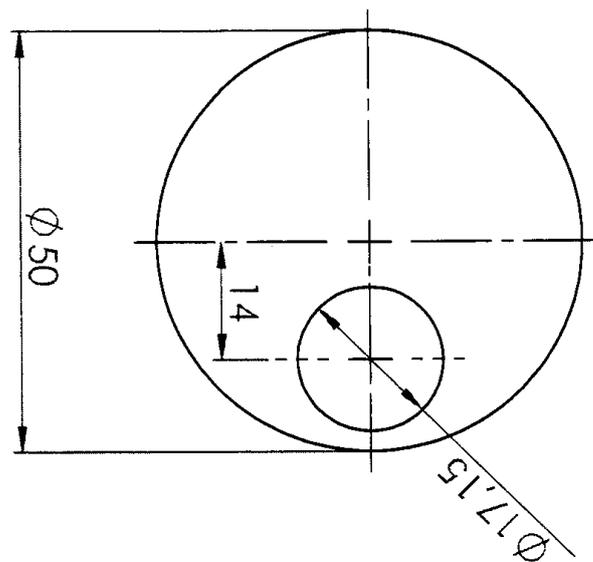


Figura 4.5.21 Esquema del extremo del montaje, con el orificio para el tubo de vaciado.

- *Sistema de calefacción:* en el primer diseño, fue uno de los puntos más conflictivos. Además de ser capaz de mantener la temperatura constante por encima de los 400°C, el montaje está en movimiento. Esto significa que las pérdidas de calor del sistema, aunque calorifugado, son muy altas. A todo esto hay que añadir que el plomo funde a una temperatura mucho mayor que el eutéctico; un pequeño fallo de las resistencias calefactoras provocaría la solidificación del metal líquido. Por todo ello, es de vital importancia asegurar un buen sistema de calefacción.

- *Material de los soportes:* En la Figura 4.5.22 se puede observar el estado de la mesa y los soportes al finalizar las experiencias con LBE. Aunque el sistema de calefacción estaba calorifugado, los materiales se habían visto afectados por el exceso de calor. Se decidió poner una protección en la mesa (una placa de mica de 10 mm de espesor) y cambiar el material de los soportes, que en el primer montaje eran de resina, por piezas de acero con una placa de 10 mm de espesor de mica en la parte superior.



Figura 4.5.22 Estado de la mesa y los soportes al terminar las experiencias con LBE

Además de estas modificaciones principales, una vez decidido construir otro montaje, se cambiaron otros aspectos de menor importancia pero que hacen el instrumento más manejable y seguro:

- Se dejó más espacio entre los tubos perpendiculares por donde entran los sensores para poder manejarlos mejor.
- Se soldaron los racores de conexión de los sensores a los tubos de entrada para evitar posibles entradas accidentales de aire.

El montaje experimental para poder trabajar en condiciones dinámicas está construido en acero inoxidable AISI 316L. Se basa en el esquema de la Figura 4.5.4.

A la sección de tubo entran perpendicularmente 7 tubos de 60 mm de longitud. De estos, 4 son para la entrada de sensores, el central para un termopar tipo K (1.5 mm de diámetro y 250 mm de longitud) y los de los extremos para la entrada y salida de gases. Se ha mantenido la distribución del anterior montaje. Igualmente, el termopar tipo K se introduce en el montaje junto con una vaina protectora de alúmina

El montaje se calienta mediante dos resistencias calefactoras circulares de 1500 W de potencia cada una, conectadas en paralelo a un controlador de temperatura Kosmon, máx. 3500 W. Para evitar los problemas con el sistema de calefacción se ha aumentado la potencia de las mantas calefactoras. Además, del mismo modo que en el montaje anterior, se ha calorifugado con lana mineral.

Todos los cambios se han realizado en el cuerpo central, de forma que se ha aprovechado el motor eléctrico. Así, la velocidad lineal máxima del plomo continúa estando alrededor de 5 cm/s. En la Figura 4.5.23 se muestra el montaje experimental una vez se ha ensamblado uno de los sensores.



Figura 4.5.23 Montaje experimental para el ensayo de sensores de oxígeno en condiciones dinámicas.

En cuanto a los sensores utilizados, se ha decidido prescindir del prototipo CIEMAT puesto que la velocidad del ensayo no se ha cambiado y se prevén los mismos problemas de enriquecimiento en oxígeno en determinadas zonas.

Se han ensayado dos sensores prototipo IQS, uno de los cuales corresponde exactamente al explicado anteriormente (Figura 4.5.3). Al otro, se le ha cambiado el sistema de referencia. En lugar de utilizar una mezcla $\text{In/In}_2\text{O}_3$, se ha utilizado $\text{Bi/Bi}_2\text{O}_3$.

4.5.3.2.- Resultados

En este diseño se ha trabajado con 7000 g de Pb a una temperatura de 500°C. Se ha realizado esta experiencia en una sola secuencia en el periodo comprendido entre Septiembre 2009 y Julio 2010.

A continuación se describen los resultados electroquímicos obtenidos en ambos periodos, el estado del montaje y de los sensores al finalizar la experiencia

En la Figura 4.5.24 se muestra la evolución del potencial del sensor IQS 3 (con una mezcla de referencia de $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$) a 500°C situado en la posición 4 (Figura 4.5.5). El gas de cobertura empleado fue 90% Ar + 10% H_2 dosificado a un caudal de 200mL/min.

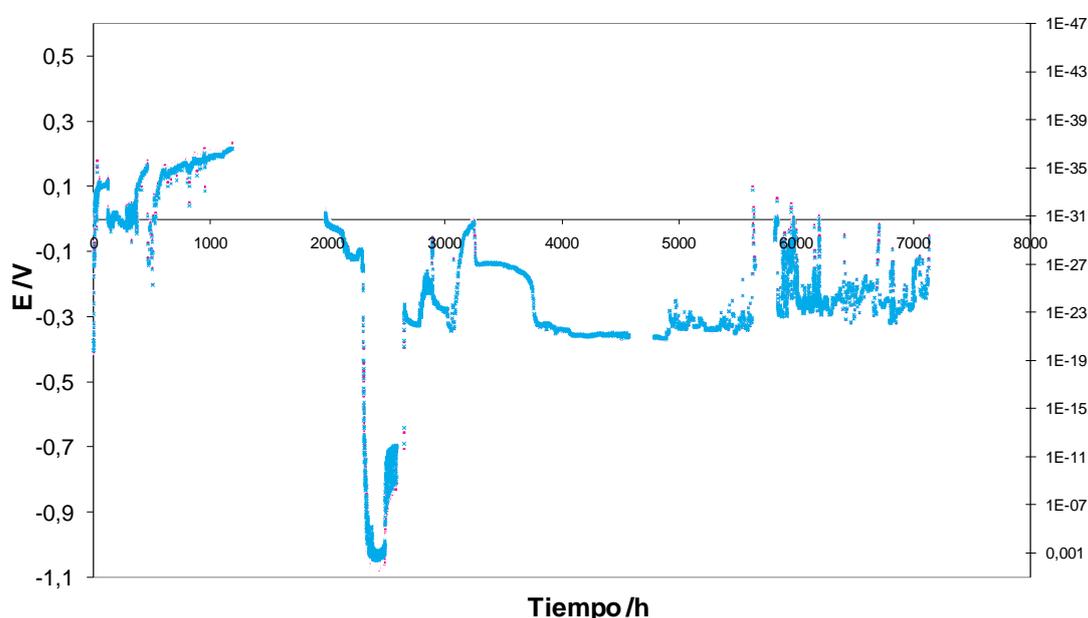


Figura 4.5.24 Evolución con el tiempo del potencial del sensor IQS 3 con sistema de referencia $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$

Durante la primera parte de la experiencia ($t < 1200$ h), el potencial del sensor registra valores correspondientes a ambientes más reductores que la formación de In_2O_3 . Este hecho corresponde con el gas de cobertura utilizado: 90% Ar + 10% H_2 . El potencial del sensor toma valores alrededor de 0.2 V, lo que a 500 °C equivale a una presión parcial de oxígeno de 10^{-35} bar.

Hacia las 2200 h de experiencia se observa una disminución brusca del potencial hasta presiones parciales de oxígeno muy superiores a la de formación de óxido de plomo (el potencial registrado llega a valores cercanos a -1 V lo que corresponde a presiones parciales de oxígeno cercanas a 0.001 bar). Este hecho puede ser debido a un problema en el suministro de gas de cobertura reductor, esto podría haber provocado una entrada de aire que por un momento sobresaturaría el medio en oxígeno.

A partir de ese momento, el potencial del sensor vuelve a evolucionar hasta valores cercanos a -0.4 V lo que corresponde a la presión parcial de oxígeno del equilibrio Pb/PbO (-0.434 V). Se puede observar que a partir de las 5200h el potencial del sensor presenta alteraciones en la medida, entre $-0,3$ V (correspondiente a una presión parcial de oxígeno de 10^{-23} bar) y 0 V (correspondiente a una presión parcial de oxígeno de 10^{-31} bar, equivalente a la del equilibrio In/In₂O₃). Un potencial de 0 V podría significar un cortocircuito entre el sistema de referencia y el Pb. Este hecho podría indicar una posible degradación de la vaina cerámica.

En la Figura 4.5.25 se muestra la evolución del potencial del sensor IQS 4 (con sistema de referencia Bi/Bi₂O₃) a 500°C situado en la posición 3 (Figura 4.5.5). Se puede observar que durante la mayor parte de la experiencia, el sensor mide potenciales entre 0 y $0,1$ V que, a esta temperatura, corresponden a presiones parciales de oxígeno entre $5.5 \cdot 10^{-17}$ y 10^{-19} bar respectivamente.

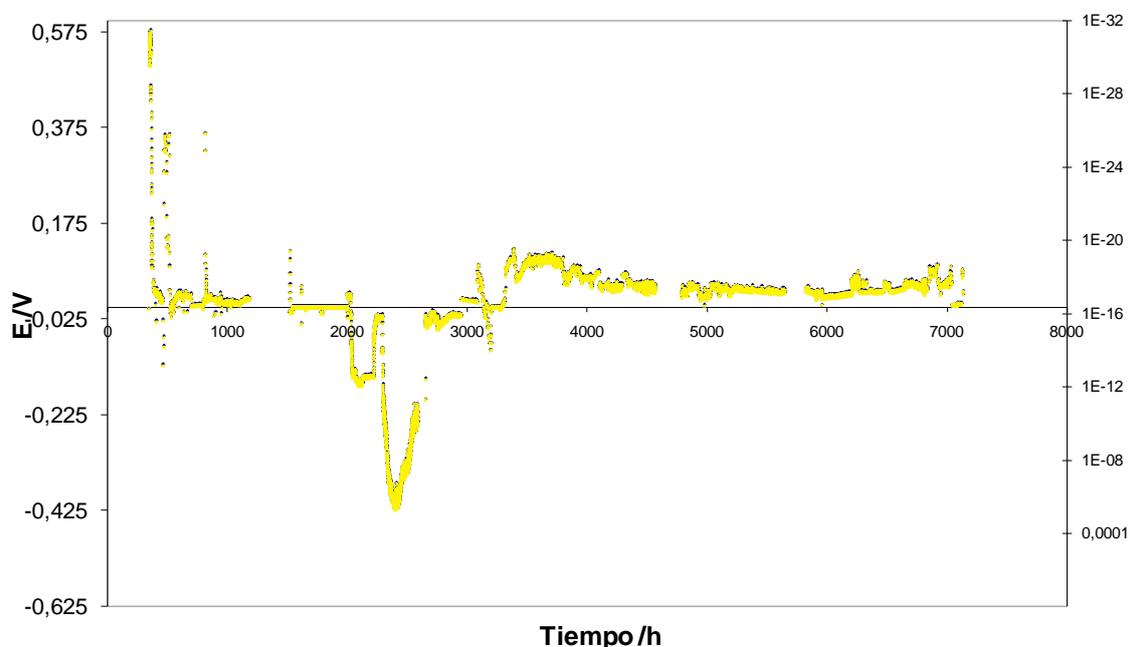


Figura 4.5.25 Evolución con el tiempo del potencial del sensor IQS 4 con sistema de referencia Bi/Bi₂O₃

De la misma forma que en el sensor IQS 3, a las 2200h se observa una disminución brusca del potencial hasta -0.4 V, que equivale a presiones parciales de oxígeno de 10^{-6} bar, muy superiores a la de formación de óxido de plomo. Este hecho demuestra que el sensor es sensible a cambios en la actividad de oxígeno y por tanto que funciona correctamente. Cabe destacar que en ningún momento del resto de la experiencia no se recuperaron los valores de potenciales correspondientes al ambiente reductor inicial.

Para poder correlacionar los valores de potencial de los dos sensores con sistema de referencia distinto, se ha representado la presión parcial de oxígeno medida por los sensores frente al tiempo (Figura 4.5.26). Se puede observar que los cambios bruscos de potencial se corresponden entre un sensor y otro.

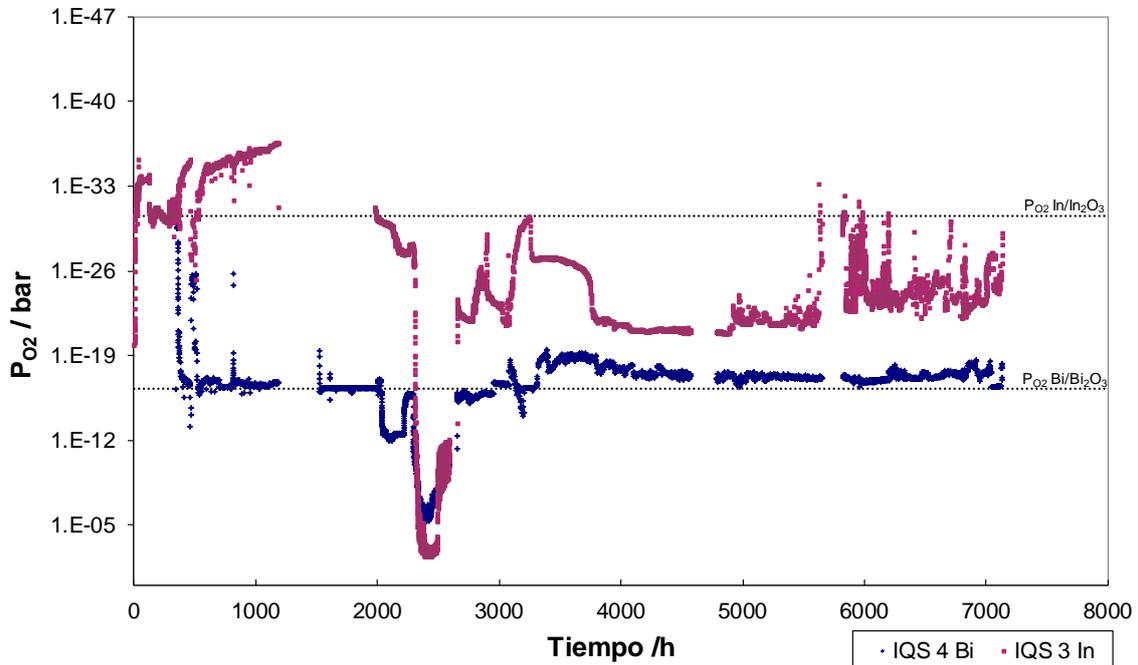


Figura 4.5.26 Evolución con el tiempo de la presión parcial de oxígeno medida por el sensor IQS 3 ($\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$) y el sensor IQS 4 ($\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$)

Hacia el final de la experiencia (5600 h de funcionamiento), el potencial del sensor IQS 3 empieza a mostrar fluctuaciones y a aumentar el ruido. Se decidió detener la experiencia a las 7200 h de duración.

4.5.3.3.- Estado del montaje y de los sensores al finalizar la experiencia

Una vez finalizada la experiencia se procede a desensamblar el montaje y analizar el estado de los sensores: la cubierta protectora y la vaina cerámica.

La Figura 4.5.27 muestra el aspecto del sensor IQS 3 después de 7200 h de funcionamiento. Se puede observar la formación de óxido del acero inoxidable de la cubierta perforada debido a las condiciones de alta temperatura de trabajo y algunos restos de Pb, pero no se observa una presencia mayoritaria de PbO.



Figura 4.5.27 Aspecto del sensor IQS 3 después de 7200 h de funcionamiento situado en la posición 4 del diseño experimental

En la Figura 4.5.28 se muestra la superficie de la vaina conductora de YSZ del mismo sensor una vez cortada la cubierta protectora.



Figura 4.5.28 Aspecto de la vaina de YSZ del sensor IQS 3 situado en la posición 4 del diseño experimental

En ella se observa una capa de óxido sobre el electrodo de molibdeno y una capa de óxido amarillento sobre la superficie de la vaina (la que ha estado en contacto con el Pb). Este óxido puede ser de la oxidación del Pb en el montaje.

Por otro lado, la Figura 4.5.29 muestra el aspecto del sensor IQS 4 ($\text{Bi/Bi}_2\text{O}_3$) después de 7200 h de funcionamiento. Se puede observar que la vaina cerámica sobresale de la cubierta protectora. Por alguna razón la vaina cerámica se ha desplazado hacia fuera durante la experiencia o el desensamblaje del sensor. Por otra parte, este sensor muestra incrustaciones de óxido de plomo en la parte superior de la cubierta protectora.



Figura 4.5.29 Aspecto del sensor IQS 4 ($\text{Bi/Bi}_2\text{O}_3$) después de 7200 h de funcionamiento situado en la posición 3 del diseño experimental

La Figura 4.5.30 muestra el aspecto de la vaina de YSZ del sensor IQS 4. En el inicio de la experiencia (del mismo modo que el sensor IQS 3) el cable de molibdeno y la vaina cerámica estaban situados a una misma altura. Se puede observar que mientras que la vaina cerámica se ha desplazado, el cable de molibdeno se ha mantenido en su posición inicial. Este hecho parece indicar un movimiento parcial del sensor.



Figura 4.5.30 Aspecto de la vaina de YSZ del sensor IQS 4 ($\text{Bi/Bi}_2\text{O}_3$) situado en la posición 3 del diseño experimental

Una vez efectuado el estudio externo del estado de los sensores, se procedió a estudiar el estado de la cerámica. Para ello se ha encapsulado una parte de cada una de las vainas de YSZ y se ha realizado un corte transversal mediante una cortadora de precisión con disco de diamante para evaluar el desgaste interno de la cerámica.

A continuación se presentan los resultados obtenidos del estudio de ambas cerámicas:

IQS 3 (In/In₂O₃)

En la Figura 4.5.31 no se observan daños en la cerámica ni en la superficie en contacto con el Pb (parte derecha de la imagen) ni en la superficie en contacto con la mezcla de referencia (parte izquierda de la imagen)

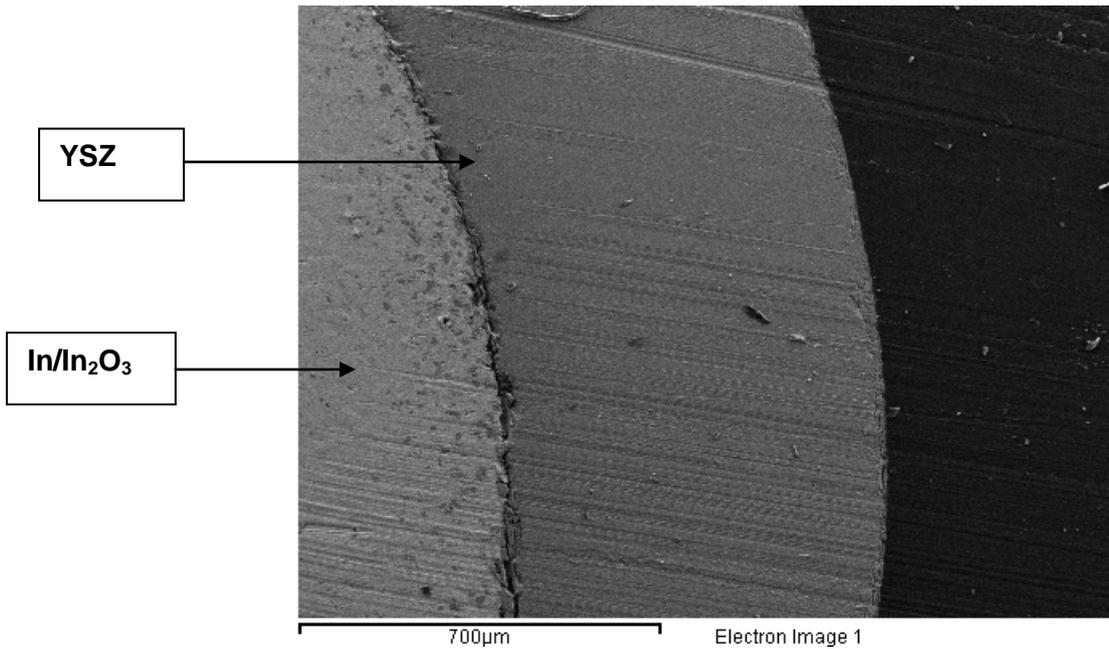


Figura 4.5.31 Micrografía SEM de una sección transversal del sensor IQS 3 después de 7200h de funcionamiento.

No obstante, si se toma otro punto de análisis (Figura 4.5.32) se observan daños tanto en la pared interna como en la pared externa de la vaina de YSZ. Incluso en la Figura 4.5.34 se observan incrustaciones de YSZ que se ha desprendido de la vaina cerámica y se ha dispersado en la mezcla In/In₂O₃.