

Figura 4.5.32 Micrografía SEM de una sección transversal del sensor IQS 3 después de 7200h de funcionamiento.

Cabe destacar del análisis EDX de esta pieza que se ha detectado la presencia de Pb en el elemento de referencia (ver Figura 4.5.33).

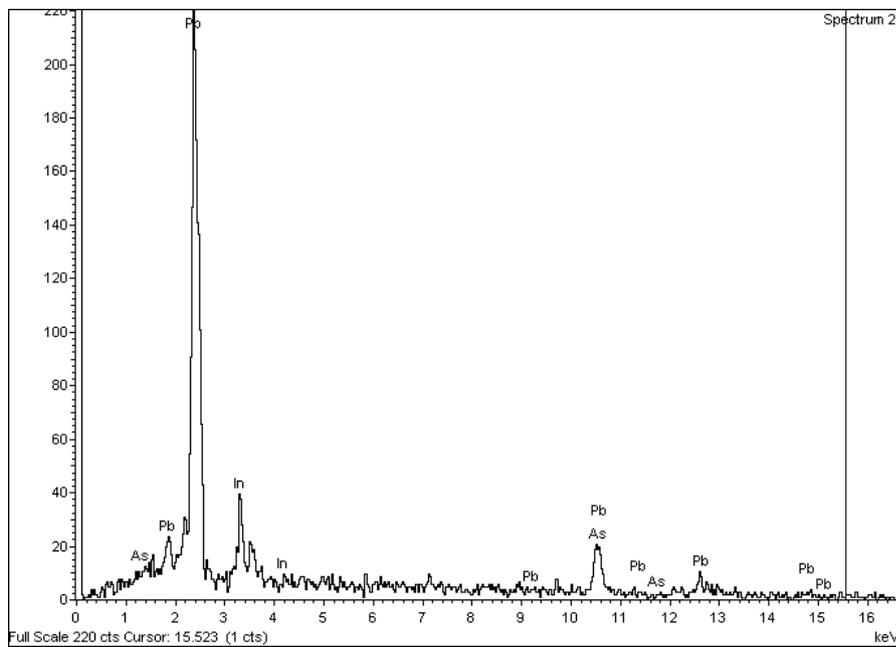


Figura 4.5.33 Espectro EDX de la mezcla de referencia del sensor IQS 3 después de 7200 h de funcionamiento.

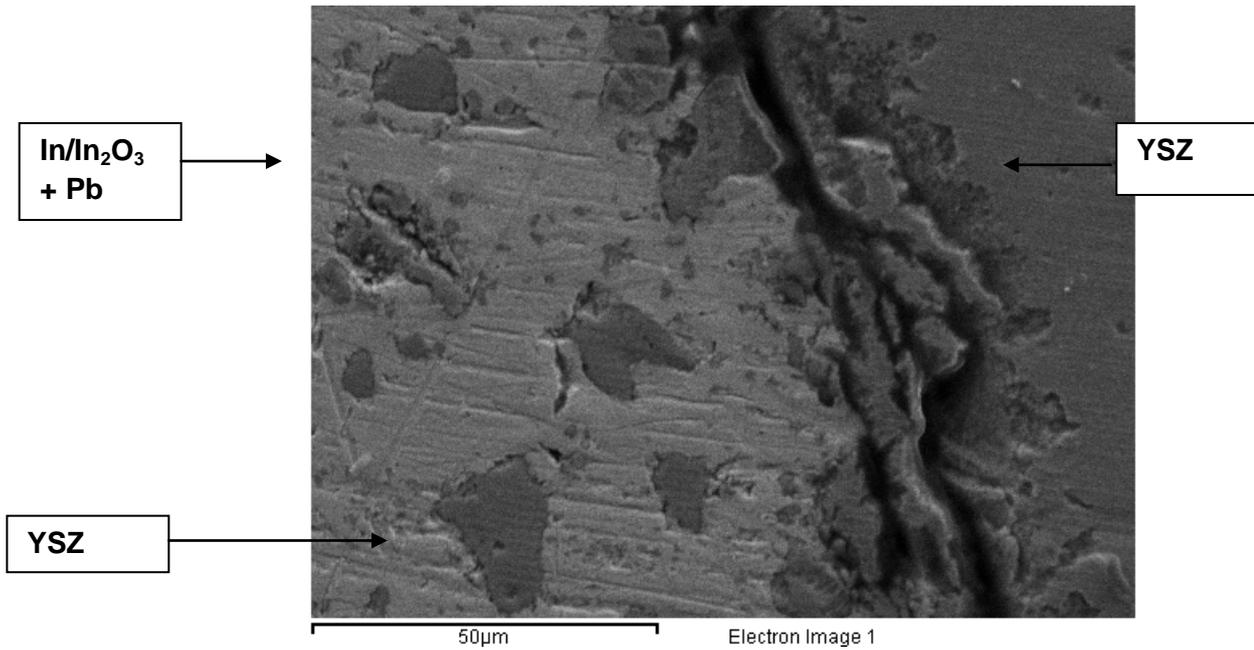


Figura 4.5.34 Micrografía SEM de una sección transversal del sensor IQS 3 después de 7200h de funcionamiento.

La detección de Pb en el sistema de referencia hace pensar que debe existir una rotura lo suficientemente grave como para que haya entrado plomo. Se realizó un corte longitudinal de la vaina (para poder demostrar la existencia de una grieta en algún lugar del sensor que permitiera la entrada de plomo. En la Figura 4.5.35 se puede observar un espacio. El hecho que el plomo se encuentre disuelto en la mezcla In/In₂O₃ certifica que la grieta se ha producido mientras el montaje se hallaba en funcionamiento (en movimiento y a alta temperatura).

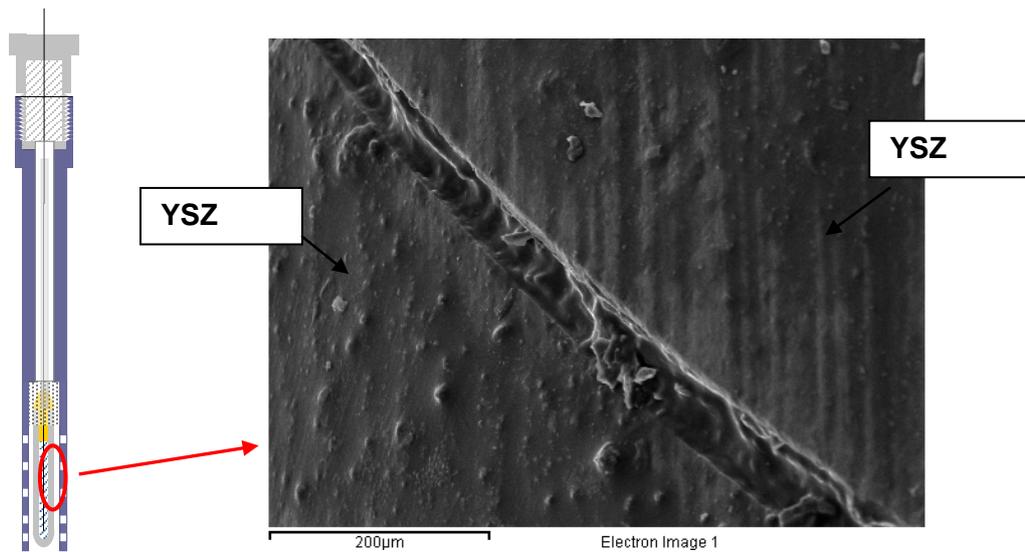


Figura 4.5.35 Situación y micrografía SEM de una sección longitudinal del sensor IQS 3 después de 7200h de funcionamiento.

Este hecho confirma la hipótesis de una posible rotura del electrolito sólido que provoca un cortocircuito en el sensor.

IQS 4 (Bi/Bi₂O₃)

En la Figura 4.5.36 no se observan daños significativos en la cerámica ni en la superficie en contacto con el Pb (parte superior de la imagen) ni en la superficie en contacto con la mezcla de referencia (parte inferior de la imagen). No obstante, la superficie exterior del sensor se encuentra en peor estado que la interior.

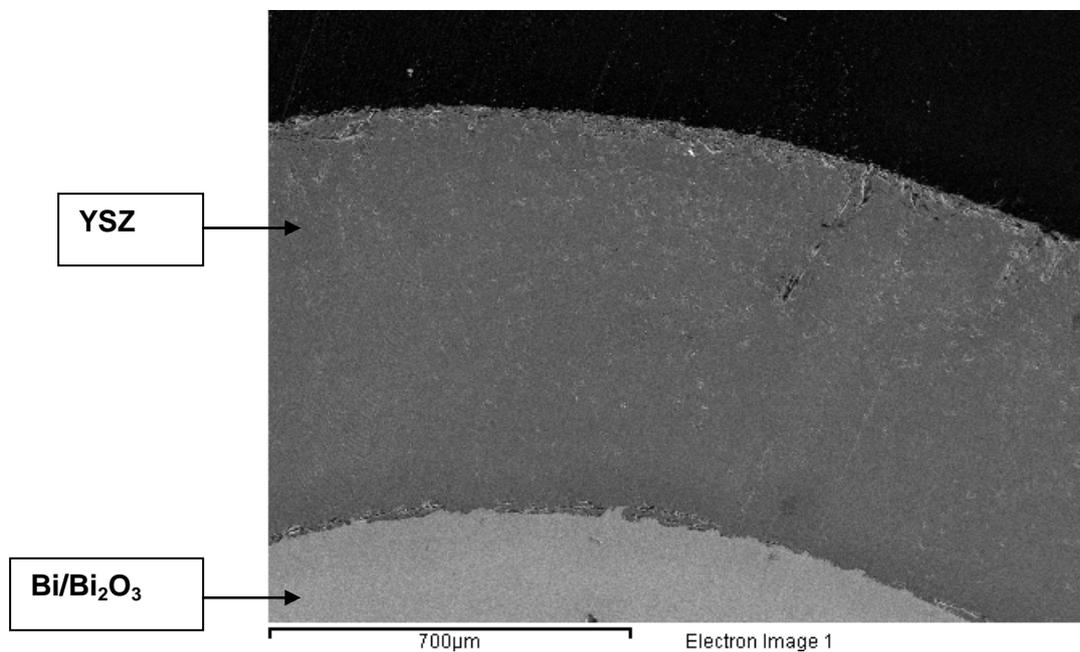


Figura 4.5.36 Micrografía SEM de una sección transversal del sensor IQS 4 después de 7200h de funcionamiento.

Si se toma otro punto de análisis (Figura 4.5.37) se observan también pequeñas grietas en la pared interna de la vaina de YSZ.

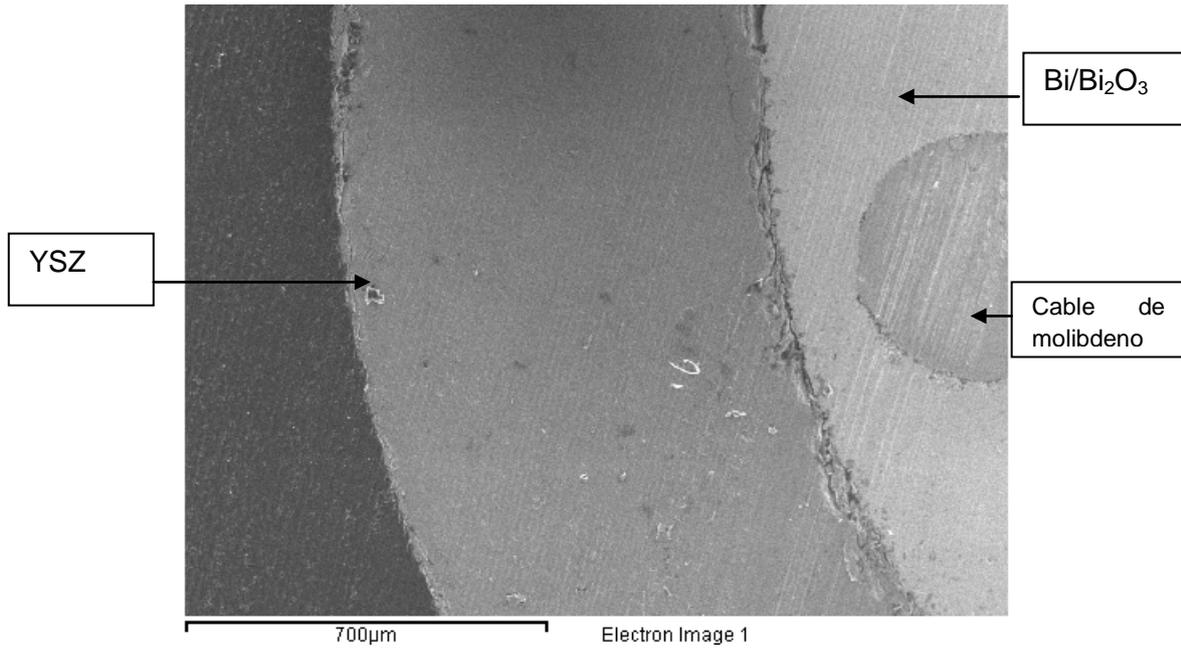


Figura 4.5.37 Micrografía SEM de una sección transversal del sensor IQS 4 después de 7200h de funcionamiento.

Se ha ampliado una zona de la superficie exterior del sensor (Figura 4.5.38) y se observan grietas en la superficie. Aunque en ningún caso estas grietas son representativas del total del grosor de la vaina.

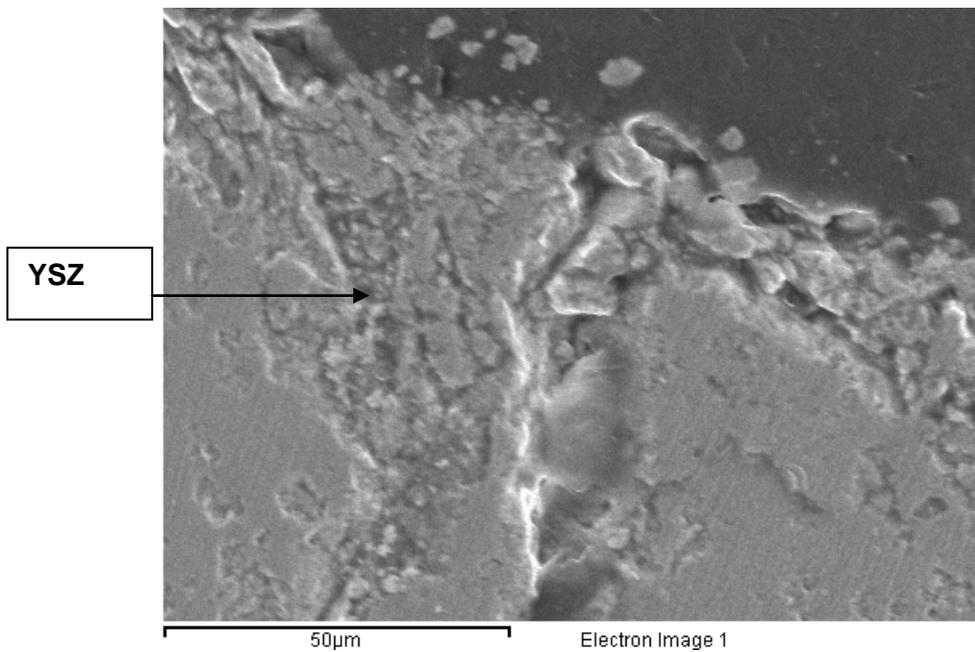


Figura 4.5.38 Micrografía SEM de una sección transversal del sensor IQS 4 después de 7200 h de funcionamiento.

En resumen, el análisis posterior de las vainas cerámicas confirma lo observado experimentalmente. La vaina del sensor IQS 3 (situado en un extremo del montaje y con $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ como elemento de referencia) se ha visto más erosionada -presenta incluso contaminación de plomo en su interior- que la vaina del sensor IQS 4 (situado en la parte central del montaje y con $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ como elemento de referencia)

La explicación puede hallarse en una mezcla de diversos factores:

- El movimiento de este diseño experimental es del tipo vaivén. De este modo, los sensores situados en los extremos del montaje sufren un mayor desgaste que en las zonas centrales porque la velocidad del metal líquido en la caída llega a su punto máximo.
- El extremo en el que se encontraba situado el sensor IQS 3 es el más cercano a la salida de gas. Durante la probable parada en el suministro de gas de cobertura reductor, una entrada de aire pudo tener lugar exactamente por el conducto de salida de gas. Una precipitación de PbO en grandes cantidades en esa zona pudo acelerar la degradación de la vaina.

4.5.4.- Discusión de resultados

A la vista de los resultados obtenidos se pueden destacar varios aspectos:

Sistemas de referencia: In/In₂O₃ y Bi/Bi₂O₃

Las divergencias entre los resultados obtenidos entre sensores con diferentes sistemas de referencia no parecen atribuibles a el cambio de mezcla de referencia sino a otros factores (posición en el montaje, metal líquido, degradación de la vaina...)

Prototipo IQS / CIEMAT

Entre los prototipos de cubierta protectora estudiados, ambos protegen la vaina de un modo aceptable. No obstante en el prototipo CIEMAT se ha detectado la presencia de zonas enriquecidas en oxígeno entre la vaina cerámica y la cubierta protectora. Este hecho impide una repuesta inmediata del sensor a cambios en la concentración de oxígeno. De todas formas, hay que tener en cuenta que la velocidad lineal máxima del LBE en este montaje es de 5cm/s, mucho más lenta que la que tendrá el LBE en el reactor (de 1 a 2 m/s).

Estado vainas cerámicas

En general, en el montaje en plomo, las vainas cerámicas se han degradado en mayor medida que en el montaje en LBE.

Las posibles causas de este fenómeno pueden provenir de diversos aspectos:

- 1- Duración de las experiencias: en el caso del montaje con plomo la experiencia duró 7200h, mientras que en el montaje con LBE 6800h. La diferencia entre el tiempo no es suficientemente representativa.
- 2- La temperatura de la experiencia: en el montaje con LBE se trabajó a 450°C mientras que en el montaje con Pb se ha trabajado a 500°C
- 3- La temperatura de fusión del plomo (327.5°C) es mucho más elevada que la temperatura de fusión del LBE (127.5°C). En cambio la diferencia de temperaturas a las que se ha trabajado es solo de 50°C. En este contexto, pequeñas fluctuaciones en la temperatura pueden provocar una solidificación parcial del plomo. El hecho de tener un sólido en movimiento dentro de un líquido puede ocasionar una deterioración más rápida de las paredes de las vainas cerámica.

4.6.- Sensores de oxígeno para la operación a temperaturas del orden de 300°C

Los materiales estructurales expuestos a metales líquidos pueden corroerse (ver apartado 1.4.3) mediante disolución de algunos componentes del acero estructural, por ejemplo el níquel, que presenta una solubilidad apreciable en LBE. No obstante, la solubilidad de las especies metálicas aumenta con la temperatura (capítulo 4.1, [24]). Así, se baraja operar los reactores a temperaturas más bajas como opción para conseguir velocidades de corrosión menores sobre los aceros estructurales. Además, temperaturas elevadas favorecen la migración del polonio a la fase gas [25]. El punto de fusión relativamente bajo del LBE (123.5°C) facilita la operación a bajas temperaturas (alrededor de 300°C) con un riesgo reducido de solidificación del refrigerante.

Sin embargo, en reactores rápidos, en los que el objetivo sea la generación de energía, no se contempla la reducción de la temperatura de operación. Esto es debido a que al bajar la temperatura máxima del refrigerante, el salto térmico no es tan elevado y no se puede aprovechar tanta energía. En el caso de los ADS, en cambio, operar a una temperatura en la cual la corrosión se mantiene controlada es una opción a tener en cuenta. Se baraja pues la posibilidad de trabajar a temperaturas de 300°C.

Sin embargo, tal como se ha comentado en el capítulo 2, el electrolito sólido con el que se han construido los sensores pierde parte de su capacidad conductora de oxígeno a temperaturas inferiores a 400°C. Así que será necesario buscar estrategias que permitan disminuir la temperatura mínima de trabajo de los sensores de oxígeno. En líneas generales, esta disminución puede conseguirse por dos caminos:

- Calefacción del electrolito sólido: es necesario diseñar algún dispositivo que permita calentar las vainas utilizadas con el fin que la YSZ pueda estar a una temperatura mayor que el LBE.

- Modificación de la composición del electrolito sólido para que sus propiedades de conductor de iones O^{2-} se mantengan hasta temperaturas menores.

Entre estos dos caminos, el primero ofrece algunas ventajas. La más importante, la económica. La investigación y síntesis de nuevas cerámicas a nivel de laboratorio es un procedimiento caro, laborioso y que requiere de tiempo. Además, una vez hallada una nueva composición de electrolito sólido aún faltaría trasladarlo a una escala industrial. En contraposición, en el mercado se encuentran vainas de YSZ disponibles de forma comercial. De esta forma, para evitar la inversión que requeriría usar otras cerámicas no comerciales, se ha decidido intentar ampliar el margen de aplicación de la YSZ a temperaturas más bajas mediante la calefacción del sensor.

4.6.1.- Diseño de los sensores

Con el fin de calentar la vaina de YSZ para que mantenga sus propiedades de conductor iónico de oxígeno a temperaturas más bajas, se ha optado por dos opciones:

- a) Calefacción de la vaina de YSZ
- b) Calefacción del sistema de referencia que, indirectamente, calentará la vaina de YSZ

A continuación se describen los prototipos diseñados para aplicar cada una de estas estrategias y sus pros y contras.

4.6.1.1.-Calefacción de la vaina de YSZ

En este prototipo se ha enrollado un cable de Nicrom de una longitud determinada alrededor de una zona de la vaina de YSZ a modo de resistencia eléctrica. Así, mediante la circulación de corriente eléctrica por el cable, por efecto Joule, actúa como una resistencia calefactora. Sin embargo, en los primeros ensayos realizados, se detectaron dos inconvenientes a este sistema:

- El cable de Nicrom debía situarse en una zona de la vaina que en ningún caso pudiera entrar en contacto con el LBE. En el caso que esto ocurriese, se podrían dar dos circunstancias:
 - Se cortocircuitaría el metal líquido con la resistencia
 - El hilo de Nicrom podría verse seriamente afectado puesto que el LBE puede disolver níquel con relativa facilidad.

Por ello, se decidió recubrir el cable de Nicrom con una capa de cemento cerámico para evitar contactos accidentales.

- El hecho de situar la resistencia calefactora sólo en un extremo del electrolito sólido provoca gradientes de temperatura tan grandes que provocan la rotura de la vaina de YSZ.

Por estas dos razones se decidió calentar indirectamente la YSZ a partir de la calefacción del sistema de referencia. De este modo, el gradiente de temperatura es más homogéneo en toda la longitud de la vaina.

4.6.1.2.-Calefacción del sistema de referencia

Las sondas lambda usadas en automóviles con motores de combustión utilizan una resistencia calefactora interna. Debido a la necesidad de calentar las vainas utilizadas con el fin que la YSZ pueda estar a una temperatura mayor que el LBE se ha decidido aprovechar el elemento calefactor disponible comercialmente en este tipo de sonda. En la Figura 4.6.1 se muestra un esquema de una sonda lambda Bosch LS04. El electrolito sólido (1) se encuentra protegido por un tubo protector (2) y es calentado por el elemento calefactor (3).

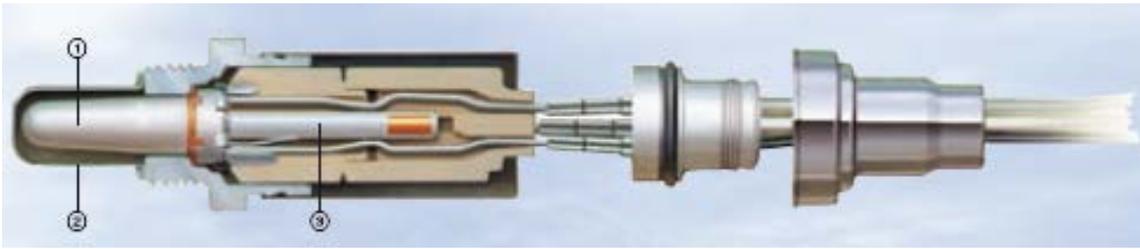


Figura 4.6.1 Esquema de una sonda lambda Bosch LS04. (1) electrolito sólido, (2) tubo protector, (3) elemento calefactor [70]

Así, se han desensamblado sondas Lambda Bosch para disponer de la resistencia cilíndrica de 2Ω . La Figura 4.6.2 muestra el diseño general del sensor de oxígeno que se ha usado para trabajar a bajas temperaturas. Este sensor está compuesto por:

- El electrolito sólido: es una vaina de YSZ de 16.6 mm de diámetro interno, $\frac{3}{4}$ " de diámetro externo y 50mm de altura fabricada por Vicking Chemicals®

- El sistema de referencia: es una mezcla In/ In_2O_3 (12.5 g Indio - Alfa Aesar, Puratronic®, 99.9999% + 2 g In_2O_3 - Alfa Aesar, Puratronic®, 99.997 %). La conexión eléctrica se consigue con un cable de molibdeno aislado por un tubo de alúmina (FRIATEC Frialit-Degussit, Al23, diámetro exterior 3 mm, diámetro interior 1,6 mm, longitud 200 mm)

- La calefacción del sistema de referencia se consigue mediante la resistencia de 2Ω (de Sonda Lambda Bosch LS04) a 12 V. La temperatura se mide mediante un termopar tipo K (Kosmon, 0.5 mm grosor, longitud 250 mm) protegido por una vaina de alúmina (FRIATEC Frialit-Degussit, Capilares Degussit Al23, tubo cerrado: diámetro exterior 3 mm, diámetro interior 1,6 mm, longitud 150 mm) y sumergido en la mezcla de referencia, conectado a un controlador de temperatura PID (ICP Modelo TC-22).

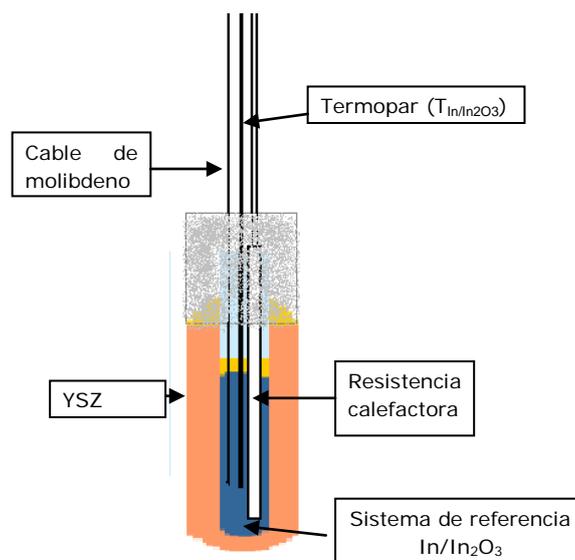


Figura 4.6.2 Prototipo del sensor de oxígeno para bajas temperaturas.

En la Figura 4.6.3 se muestra el aspecto de un sensor con calefacción interna a punto para ensamblar en el montaje experimental.

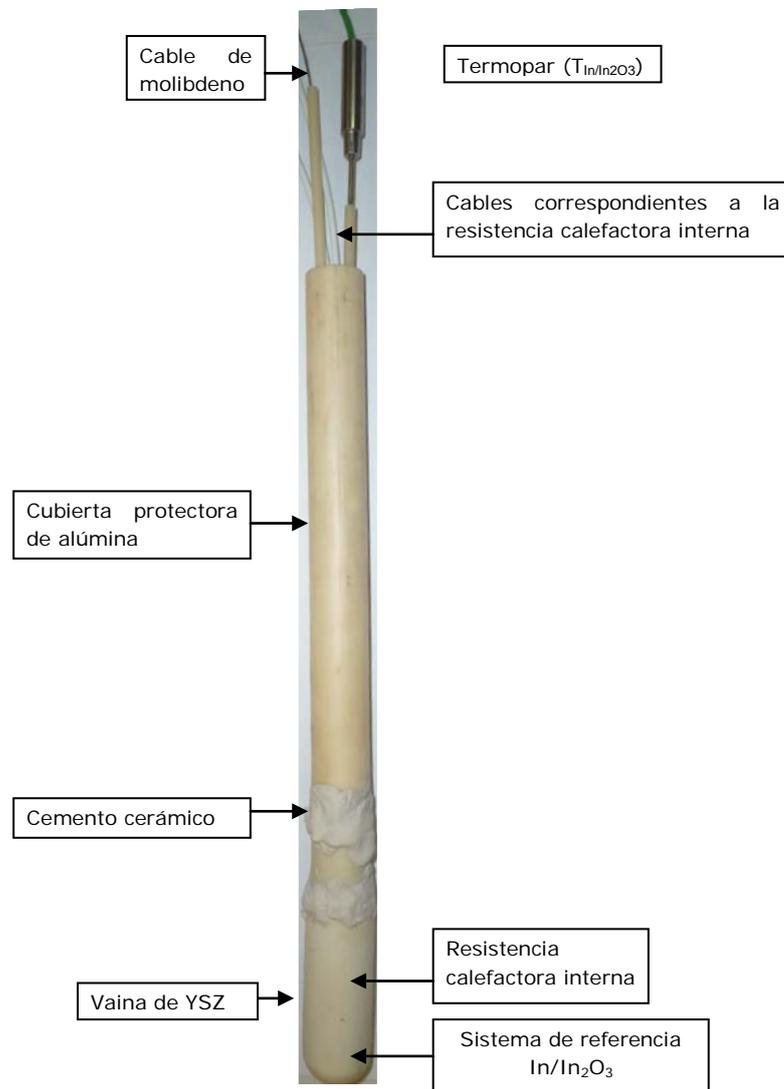


Figura 4.6.3 Aspecto de un sensor con calefacción interna,

El montaje experimental empleado para comprobar el buen funcionamiento del nuevo sensor se detalla a continuación (Figura 4.6.4). Consta de:

- Un crisol cerámico en el que se funden 500 g de LBE situado dentro de un reactor de acero inoxidable. Se ha utilizado más LBE que en todas las experiencias anteriores para que la influencia del sensor de oxígeno como elemento calefactor quede minimizada en la temperatura global.
- Sistema de calefacción y control de temperatura: Una manta calefactora (Bascan, con abrazadera, RC-CC, diámetro interno 86 mm longitud 120 mm. 1.5 KW, 220 V 1.5 m de cable, cierre por bulones) alrededor del reactor que permite calentar el LBE a la temperatura deseada (entre 200 y 500°C). La potencia de la resistencia calefactora varía en función de la temperatura del

LBE gracias a un controlador del tipo PID (ICP Modelo TC-22). La temperatura del LBE se registra mediante un termopar tipo K sumergido en el metal fundido. En algunas experiencias, este se encuentra dentro de una funda cerámica protectora.

- Una entrada de gas que permite controlar el contenido en oxígeno en el LBE a partir del oxígeno del gas de cobertura.
- Una salida de gas.
- El sensor de oxígeno (Figura 4.6.2), formado por una vaina de YSZ con la mezcla metal / óxido de metal de referencia en su interior.
- Un cable de molibdeno sumergido en el metal fundido que actúa como conexión eléctrica con el electrodo de trabajo del sensor de oxígeno, el LBE.

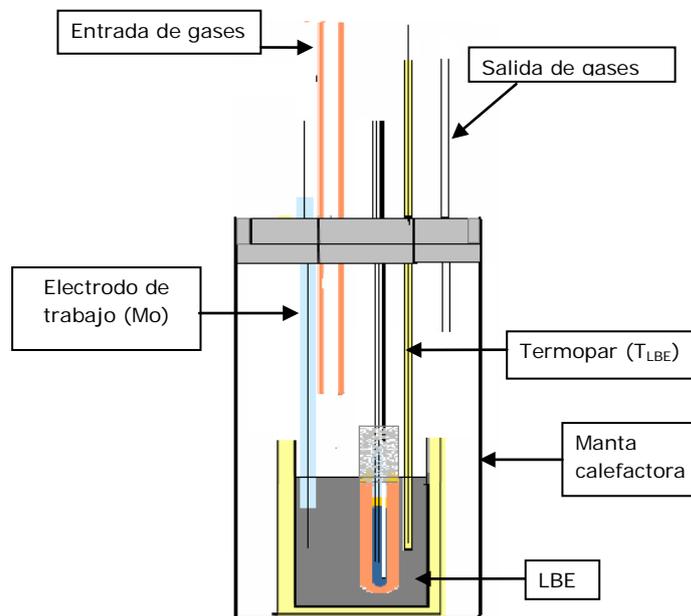


Figura 4.6.4 Diseño experimental

El potencial del sensor se ha medido con un voltímetro de alta impedancia de entrada (tarjeta DBK 17, Iotech).

En la Figura 4.6.5 se muestra el aspecto del montaje experimental una vez ensamblado

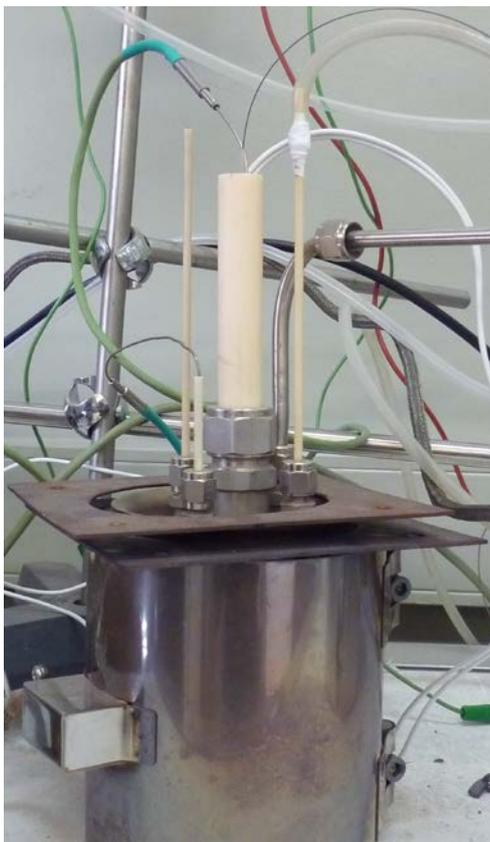


Figura 4.6.5 Aspecto del montaje experimental

4.6.2.- Entorno teórico

En el capítulo 2 se han desarrollado las ecuaciones para el potencial de un sensor en el que el electrodo de referencia y el de trabajo se encuentran a la misma temperatura. De esta forma se ha obtenido la [Ec.4.6.1].

$$[\text{Ec.4.6.1}] \quad E = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'}$$

En este capítulo, las temperaturas del sistema de referencia y el LBE no serán iguales. De esta forma deberá definirse una expresión para el cálculo del potencial de los sensores de oxígeno en esta situación. Hay que recordar que el potencial del sensor, cuando el sistema se encuentra en equilibrio, es función de los potenciales químicos del oxígeno en cada medio ([Ec.4.6.2]) y que el potencial químico del oxígeno es función de la temperatura ([Ec.4.6.3]).

$$[\text{Ec.4.6.2}] \quad E = \frac{(\mu_O'' - \mu_O')}{ZF}$$

Donde μ' y μ'' son los potenciales químicos del oxígeno en el electrodo de trabajo y en el de referencia, Z es el número de electrones, F es la constante de Faraday.

$$[\text{Ec.4.6.3}] \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}$$

Donde R es la constante universal de los gases ($8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$), T es la temperatura en kelvin y p_i la presión parcial de oxígeno.

Así, si el estado estándar corresponde al gas puro ($p_i^0 = 1 \text{ bar}$), la expresión para el cálculo del potencial teórico del sensor en el que el electrodo de referencia y el de trabajo se encuentran a temperaturas diferentes se puede escribir como la [Ec.4.3.13].

$$[\text{Ec.4.6.4}] \quad E = \frac{R}{4F} (T'' \ln p_{O_2}'' - T' \ln p_{O_2}')$$

A partir de las ecuaciones para la energía libre de Gibbs de formación de los óxidos de indio (para el sistema de referencia) y de plomo (para el electrodo de trabajo) en función de la temperatura, la ecuación del potencial teórico del sensor en condiciones de saturación de oxígeno, responde a la [Ec.4.6.5].

$$[\text{Ec.4.6.5}] \quad E = -0.4686 + 5.61 \cdot 10^{-4} T_{\text{In/In}_2\text{O}_3} - 5.52 \cdot 10^{-4} T_{\text{Pb/PbO}}$$

En el caso de presiones parciales de oxígeno inferiores a la formación de óxido de plomo, el potencial del sensor queda descrito por la [Ec.4.6.6] y es función de la temperatura de la mezcla $\text{In/In}_2\text{O}_3$, la temperatura y la presión parcial de oxígeno del LBE.

$$[\text{Ec.4.6.6}] \quad E = -1.5962 + 5.61 \cdot 10^{-4} T_{\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3} - 2.15 \cdot 10^{-5} T_{\text{LBE}} \ln p_{\text{O}_2, \text{LBE}}$$

En la Figura 4.6.6 se ha representado el potencial teórico para un sensor de oxígeno en función de la temperatura del sistema de referencia $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ para LBE a cuatro temperaturas diferentes del LBE fundido (200°C, 250°C, 300°C y 350°C). Esta representación no tiene en cuenta la posible pérdida de conductividad iónica a las temperaturas de trabajo.

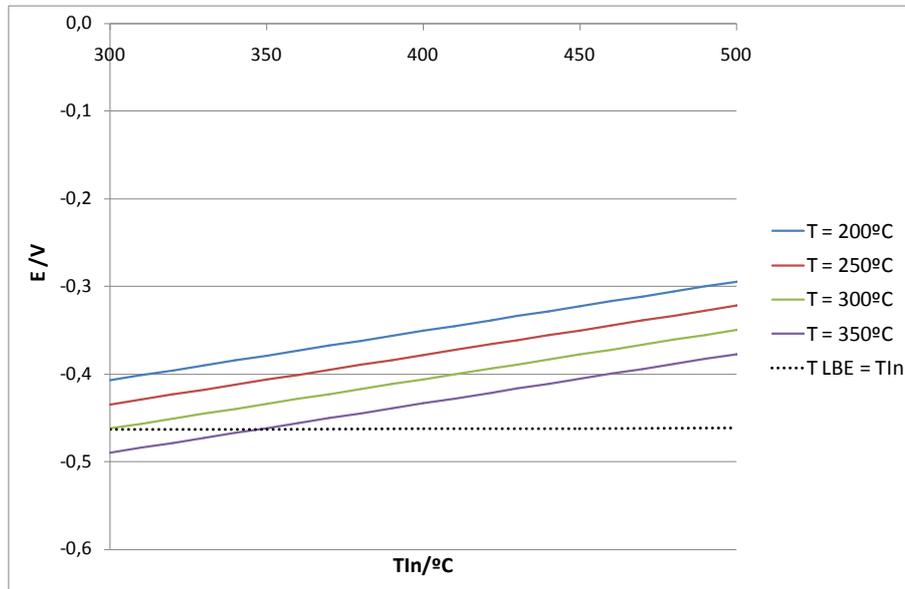


Figura 4.6.6 Potencial teórico de un sensor de oxígeno frente a la temperatura del sistema de referencia (T_{In}) a diferentes temperaturas de LBE (200°C, 250°C, 300°C y 350°C)

Se puede observar que la respuesta del sensor, a una misma temperatura ($T_{\text{LBE}} = T_{\text{In}}$), no varía prácticamente debido a la compensación de los términos $T_{\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3}$ y $T_{\text{Pb}/\text{PbO}}$, que son del mismo orden ([Ec.4.6.5]). En cambio, a mayor diferencia entre ambas temperaturas, mayor es su efecto en el potencial calculado.

4.6.3.- Resultados y discusión

Para comprobar el correcto funcionamiento del nuevo sensor con calefacción interna, se han realizado los tres conjuntos de experiencias que se detallan a continuación:

-Experiencias sin calefacción: en estas experiencias, no se ha utilizado el elemento calefactor interno. El objetivo era comprobar la señal medida por el sensor a diferentes temperaturas sin alterar la temperatura del sistema de referencia.

-Experiencias con calefacción: en estas experiencias, se ha utilizado el elemento calefactor interno. De esta forma, se ha podido mantener la temperatura del sistema de referencia por encima de 400°C a la vez que se ha ido variando la temperatura del LBE. El objetivo era conocer el margen de aplicación de estos sensores. Para ello se han comparado las señales medidas con los potenciales calculados.

-Experiencias de larga duración: en estas experiencias se ha fijado la temperatura para el sistema de referencia (superior a 400°C) para mantener la conductividad iónica y la temperatura del LBE a 300°C para simular las condiciones en las que se prevé operar los reactores ADS. El objetivo de estas experiencias es conocer el comportamiento de estos sensores a lo largo del tiempo, y comprobar la vida útil del elemento calefactor interno en estas condiciones.

A continuación se detallan los resultados obtenidos en cada conjunto de experiencias.

4.6.3.1.-Experiencias sin calefacción

En esta sección se presentan los resultados obtenidos con el nuevo diseño de sensor de oxígeno para la calibración del sensor y para medidas a bajas temperaturas pero sin calefacción de la vaina.

En primer lugar, se ha realizado una calibración del nuevo sensor a 500°C a partir de la comparación del potencial experimental y del potencial calculado para el equilibrio LBE/PbO (ver capítulo 4.1). La Figura 4.6.7 muestra los resultados obtenidos. En la primera parte de la experiencia, el gas de cobertura es Ar + 10% H₂ que fija un ambiente reductor y posteriormente se cambia a aire ($p_{O_2} = 0.2$ bar) para forzar la formación de PbO.

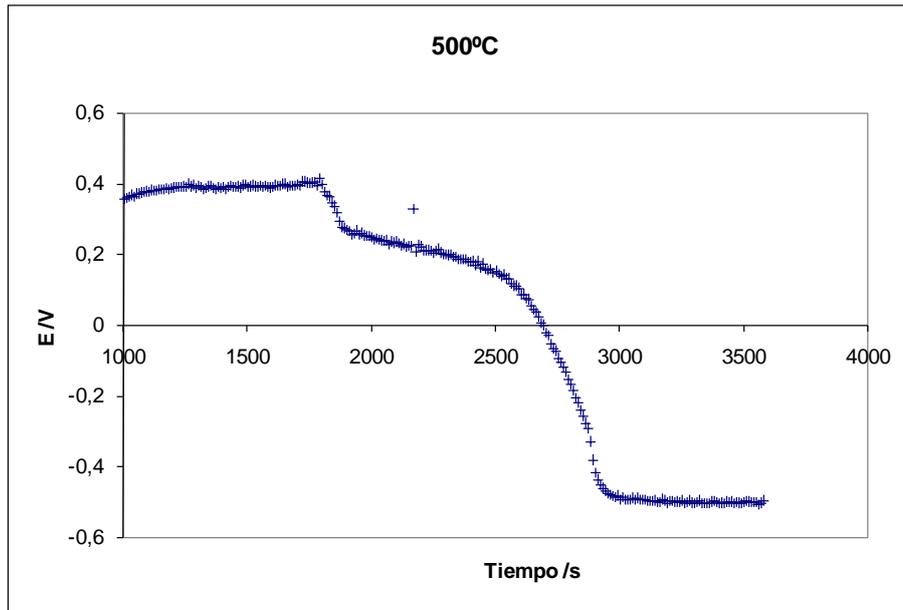


Figura 4.6.7 Calibración del nuevo prototipo de sensor a 500°C

Se puede comprobar que los resultados experimentales concuerdan con los previstos ($E_{\text{teórico, PbO}} = -0.461 \text{ V}$).

Medidas a bajas temperaturas

En esta serie de experiencias no se ha utilizado la calefacción interna. Es decir, el LBE y el sistema de referencia se hallan a la misma temperatura.

Se ha registrado el potencial del sensor a bajas concentraciones de oxígeno utilizando un gas de cobertura reductor ($\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$). Se han realizado experiencias a 350°C, 300°C, 250°C y 200°C.

Los resultados obtenidos a 350°C se presentan en la Figura 4.6.8. En esta experiencia el potencial del sensor se estabiliza alrededor de 0.5 V. En términos de presión parcial de oxígeno, este potencial corresponde a valores inferiores a 10^{-40} bar ([Ec.4.6.1]). Este valor concuerda con el ambiente reductor fijado por el gas de cobertura $\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$.

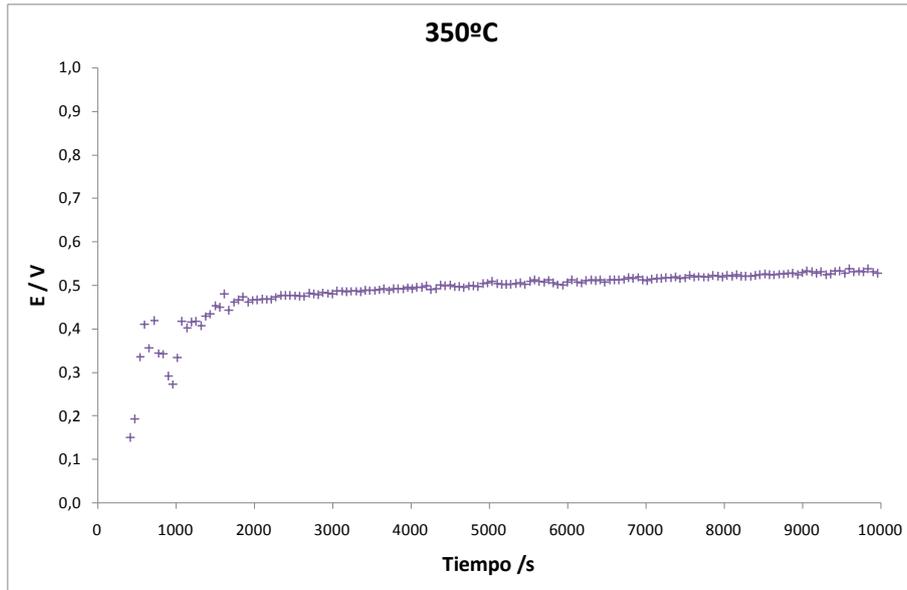


Figura 4.6.8 Potencial de un sensor de oxígeno a $350^{\circ}C$ sin calefacción YSZ.

La experiencias realizadas a temperaturas más bajas se presentan en las figuras siguientes: $300^{\circ}C$ (Figura 4.6.9), $250^{\circ}C$ (Figura 4.6.10) y $200^{\circ}C$ (Figura 4.6.11).

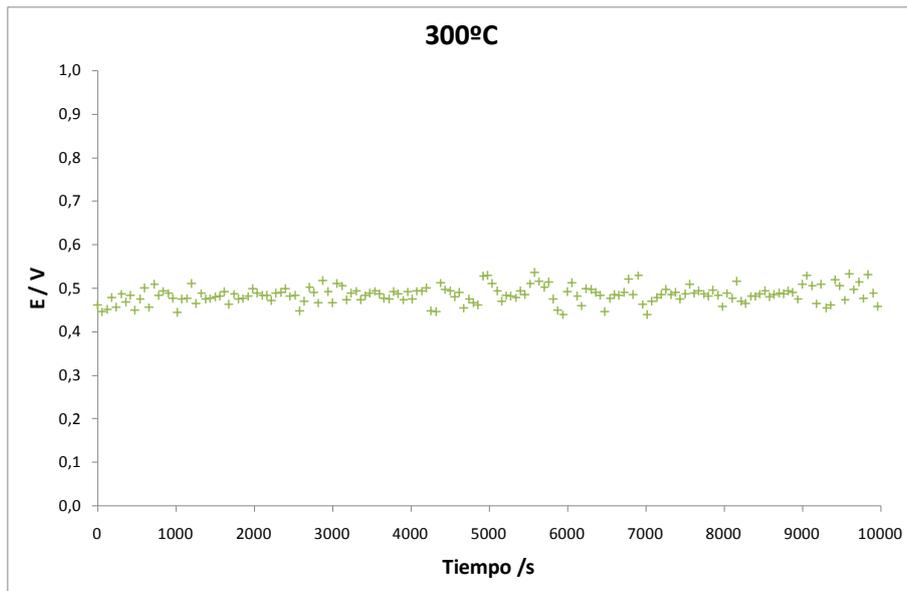


Figura 4.6.9 Potencial de sensores de oxígeno a $300^{\circ}C$ sin calefacción YSZ.

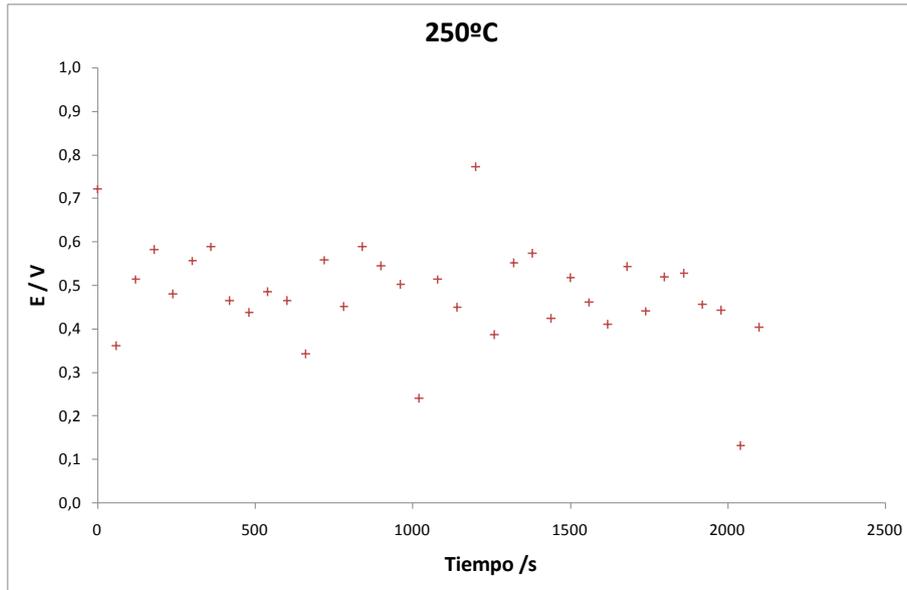


Figura 4.6.10 Potencial de sensores de oxígeno a 250°C sin calefacción YSZ.

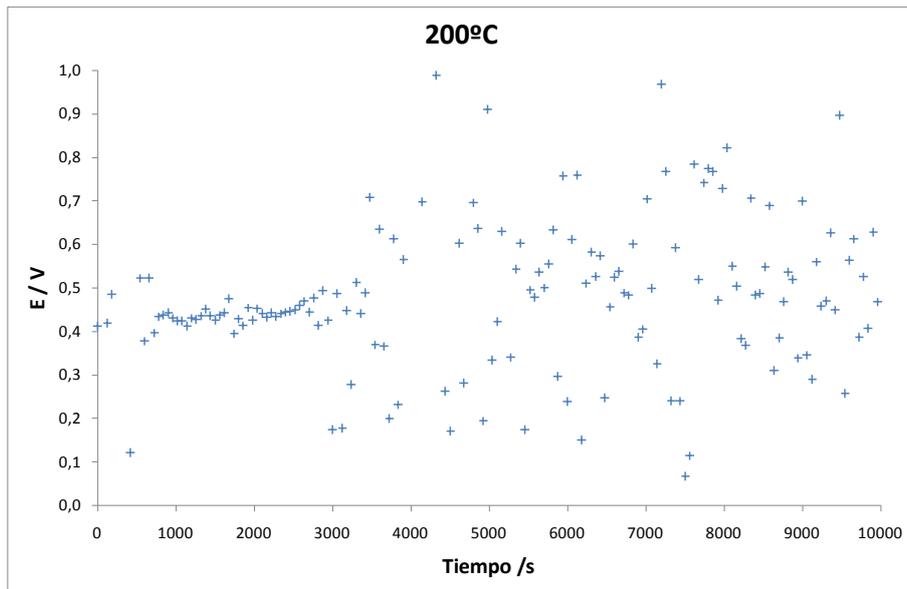


Figura 4.6.11 Potencial de sensores de oxígeno a 200°C sin calefacción YSZ.

Se puede observar que al bajar la temperatura de trabajo desde 350°C a 300°C aumenta el ruido en las medidas de potencial. Se observa que a temperaturas inferiores a 250°C, los datos experimentales no se estabilizan y registran una gran variabilidad. Esto confirma la baja conductividad iónica de la vaina de YSZ a temperaturas relativamente bajas

Por todo ello, es necesario aumentar la temperatura de las medidas de oxígeno hasta un mínimo de 350°C para obtener resultados aceptables.

4.6.3.2.-Experiencias con calefacción

En estas experiencias, se ha utilizado el elemento calefactor interno para mantener la temperatura del sistema de referencia por encima de 400°C. Con el objetivo de conocer el margen de aplicación de estos sensores, se han realizado experiencias a distintas temperaturas del LBE.

En cada experiencia se ha fijado la temperatura del sistema de referencia mediante el controlador de temperatura que regula el elemento calefactor interno (Figura 4.6.2). Por otro lado, se ha regulado la temperatura del LBE mediante el controlador de temperatura que regula la manta calefactora externa (Figura 4.6.4)

Para comprobar el buen funcionamiento de los sensores, se ha registrado el potencial en dos condiciones de gas de cobertura: a bajas concentraciones de oxígeno mediante gas de cobertura reductor ($\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$) y a altas concentraciones al cambiar a aire como gas de cobertura ($P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ bar}$). Las señales medidas se han comparado con los potenciales calculados en condiciones de saturación de oxígeno ([Ec.4.6.5])

En la figura (Figura 4.6.12) se presenta la evolución del potencial frente al tiempo de un sensor en el que se ha mantenido la temperatura del sistema de referencia ($\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$) a 450°C y la temperatura del LBE a 300°C.

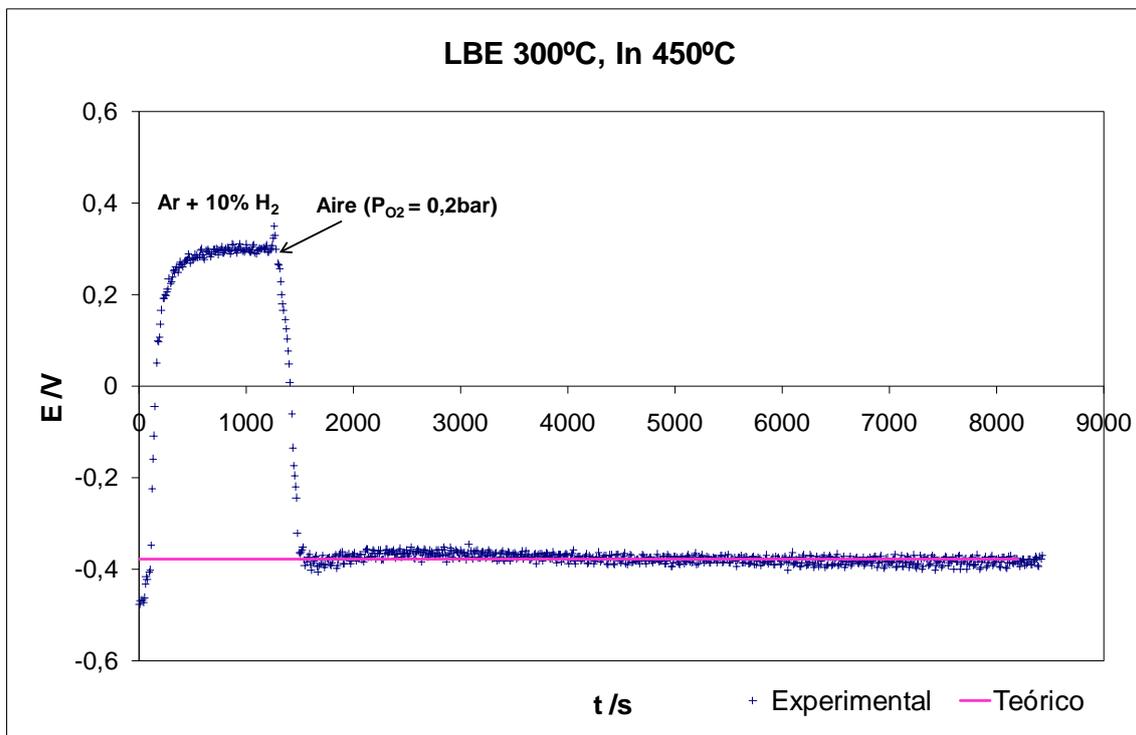


Figura 4.6.12 Evolución del potencial vs tiempo a $T_{\text{LBE}} = 300^\circ\text{C}$ y $T_{\text{In}} = 450^\circ\text{C}$

Se puede observar que a partir de 1500s (aire como gas de cobertura) el potencial del sensor se estabiliza alrededor de los valores calculados por la [Ec.4.6.5].

En la figura (Figura 4.6.13) se presenta la evolución del potencial frente al tiempo de un sensor en el que se ha fijado la temperatura del sistema de referencia ($\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$) a 450°C y la temperatura del LBE a 250°C .

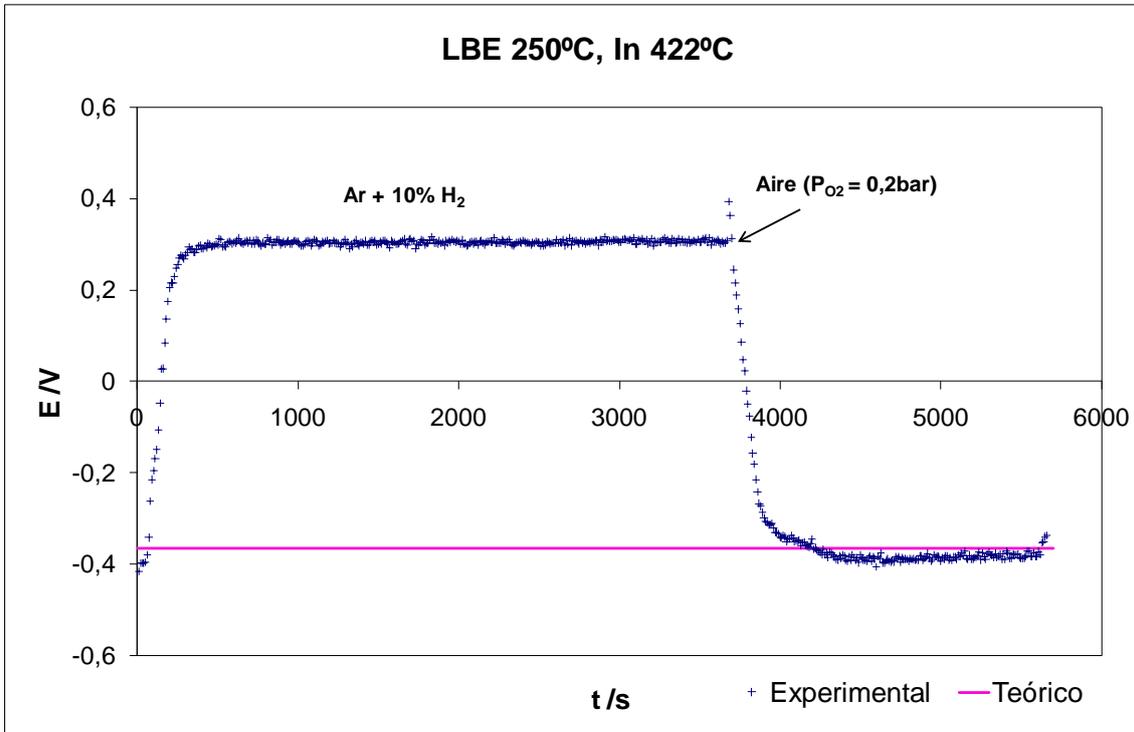


Figura 4.6.13 Evolución del potencial vs tiempo a $T_{\text{LBE}} = 250^\circ\text{C}$ y $T_{\text{In}} = 422^\circ\text{C}$

En estas condiciones, la temperatura del sistema de referencia no ha llegado a estabilizarse en el valor prefijado; durante la experiencia, la temperatura de la mezcla $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ se ha mantenido a 422°C . Aun así, el potencial experimental del sensor se estabiliza en valores cercanos al calculado por la [Ec.4.6.5].

En la Figura 4.6.14 se presenta la evolución del potencial frente al tiempo de un sensor en el que se ha mantenido la temperatura del sistema de referencia ($\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$) a 450°C y la temperatura del LBE a 200°C .

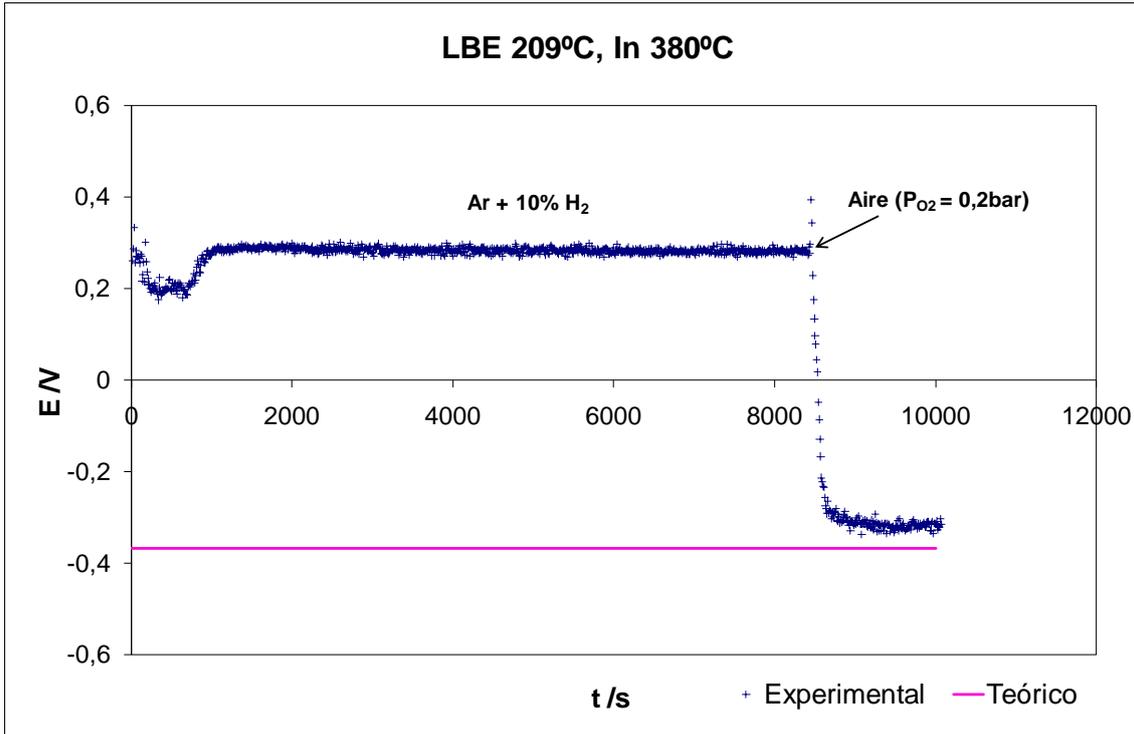


Figura 4.6.14 Evolución del potencial vs tiempo a $T_{LBE} = 209^{\circ}\text{C}$ y $T_{In} = 380^{\circ}\text{C}$

En esta experiencia, la temperatura del sistema de referencia (fijada en 450°C) sólo ha llegado a 380°C . La temperatura del LBE, se ha estabilizado alrededor de 209°C . En estas condiciones, el potencial experimental del sensor se estabiliza en valores cercanos al calculado por la [Ec.4.6.5].

En la Tabla 4.6.1 se muestran las temperaturas a las que se han estabilizado el LBE y el sistema de referencia y los potenciales que ha registrado el sensor frente a los potenciales teóricos

$T_{LBE} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{ref} / ^{\circ}\text{C}$	$E_{calculado} / \text{V}$	$E_{experimental} / \text{V}$
300	450	-0.378	-0.382
250	422	-0.366	-0.380
209	380	-0.367	-0.317

Tabla 4.6.1. Potenciales teóricos y experimentales de los sensores

Se puede observar que a mayor diferencia de temperaturas entre el sistema de referencia y el indicador, mayor es la divergencia entre el potencial calculado y el experimental.

Además, en algunos casos, la temperatura del sistema de referencia no alcanza la temperatura prefijada. Sólo se han conseguido ambos valores prefijados en el primer caso. En los otros dos, el sistema de calefacción del elemento de referencia no ha conseguido llegar a la temperatura fijada, incluso en el último caso el LBE se ha

estabilizado a una temperatura superior a la marcada (209°C en lugar de 200°C). Este hecho es debido a que el sensor de oxígeno con elemento calefactor interno actúa sobre el LBE calentándolo e impidiendo que alcance la temperatura prefijada.

Tal como se ha indicado en el apartado 4.6.1, en todas las experiencias hasta este momento se había aplicado un voltaje de 12 V a la resistencia calefactora interna. Para corregir estas desviaciones se ha decidido aumentar la potencia eléctrica aplicando un voltaje de 18 V.

En la Figura 4.6.15 se muestra la evolución del potencial de un sensor frente al tiempo cuando las temperaturas del sistema de referencia y del LBE son, respectivamente, 200 y 450°C . En estas condiciones, la temperatura del sistema de referencia puede alcanzar la temperatura prefijada. En el gráfico, se muestra como el potencial del sensor se estabiliza alrededor del potencial esperado aunque con una variabilidad mayor que en los casos anteriores.

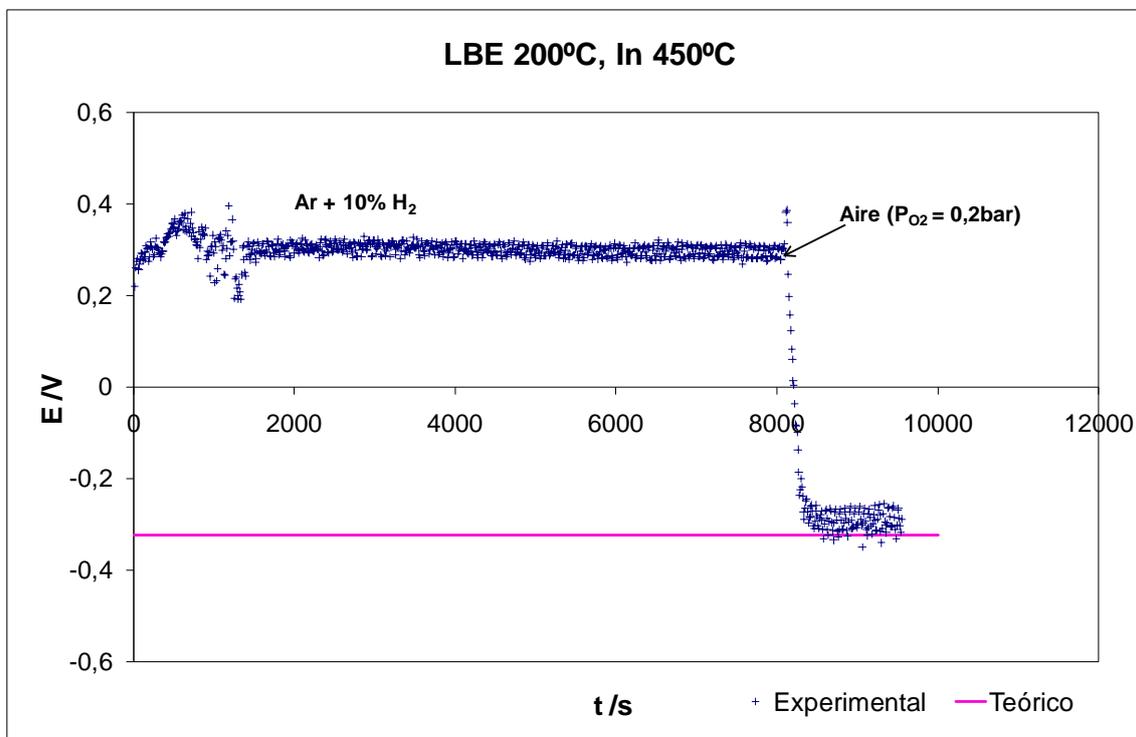


Figura 4.6.15 Evolución del potencial vs tiempo a $T_{\text{LBE}} = 200^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{In}} = 450^{\circ}\text{C}$ con una alimentación de 18V

En resumen, las primeras pruebas demuestran que el nuevo sensor diseñado para trabajar a bajas temperaturas da mejores resultados que trabajar sin calefacción.

4.6.3.3.-Experiencias de larga duración

Dado que las primeras experiencias han llevado a resultados satisfactorios, se decide comprobar cuál es la vida operativa de estos sensores. Para ello se diseñan experiencias de larga duración manteniendo el LBE a 300 °C y el sistema de referencia a 450 °C con una alimentación de 12 V. Como gas de cobertura se utiliza Ar + 10% H₂.

En la primera experiencia de larga duración, el termopar que controla la temperatura del sistema de referencia está directamente sumergido en la mezcla In/In₂O₃. Los resultados se muestran en la Figura 4.6.16. A partir de 450 h el controlador de temperatura deja de medir correctamente, y se observa la aparición de ruido en las medidas. Al parar la experiencia se observa que el termopar del sistema de referencia se halla en muy mal estado, disuelto en parte.

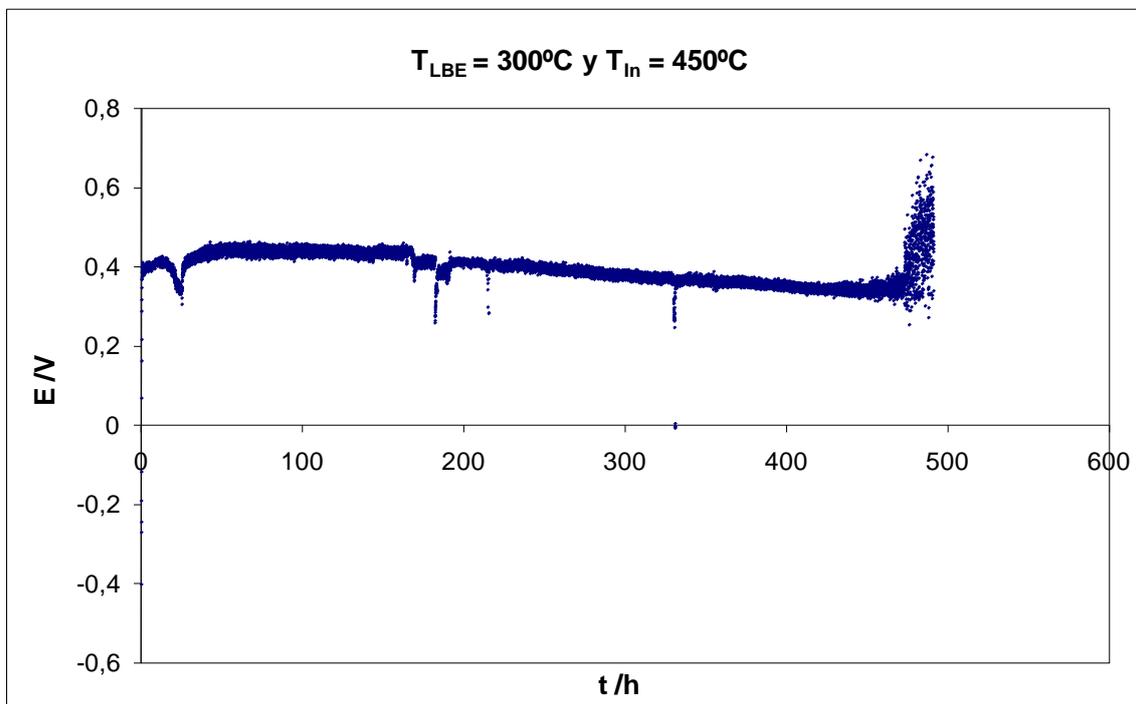


Figura 4.6.16 Potencial vs tiempo. $T_{LBE} = 300^{\circ}\text{C}$ $T_{In/In_2O_3} = 450^{\circ}\text{C}$

Ante este hecho, se decide proteger el termopar mediante una funda protectora de alúmina. Los resultados obtenidos mediante este nuevo sensor se muestran en la Figura 4.6.17. Los saltos de potencial entre las 350 h y las 500 h son debidos a problemas en el flujo de los gases de cobertura.

Esta experiencia tuvo una duración de más de 1300 h. En todo este tiempo la señal de los sensores y la temperatura del sistema de referencia se mantuvieron estables. Estos resultados demuestran una vida útil de los sensores superior a 1300 h



Figura 4.6.17 Potencial vs tiempo. $T_{LBE} = 300^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{In/In}_2\text{O}_3} = 450^{\circ}\text{C}$

4.6.4.- Discusión de resultados

Los resultados obtenidos en este capítulo han llevado al desarrollo de un sensor potenciométrico de oxígeno que puede ser usado a temperaturas inferiores a 400 °C a partir de un sistema de calefacción de la mezcla de referencia In/In₂O₃.

Por una parte, se ha demostrado experimentalmente que a temperaturas inferiores a 300 °C, la señal de un sensor de YSZ no se estabiliza y las medidas presentan una gran variabilidad. Esto es debido a la disminución de la conductividad iónica que el óxido de circonio dopado presenta a bajas temperaturas. Tal como se ha explicado en el capítulo 2, en el margen de aplicación de electrolitos sólidos, estos deben ser conductores iónicos. Si este hecho deja de cumplirse, la utilización de sensores de oxígeno basados en YSZ deja de ser recomendable.

No obstante, se ha comprobado que una manera de evitar este problema es mantener la vaina de YSZ a temperatura más elevada que el LBE durante las medidas de potencial. Para ello, se ha diseñado un modo de calefacción del sistema de referencia basado en una resistencia calefactora de 2 Ω y un termopar tipo K capaz de medir la temperatura conectado a un controlador de temperatura externo.

Se ha obtenido una buena correlación entre la señal de los sensores con calefacción y los valores calculados con el LBE a temperaturas entre 200 °C y 350 °C. En todos los casos se ha mantenido la temperatura del sistema de referencia por encima de 380 °C.

Además, se ha comprobado que, para el uso en continuo de sensores con calefacción interna, es imprescindible una vaina protectora de alúmina en el termopar para evitar la degradación con el tiempo. Se han obtenido resultados satisfactorios en experiencias en condiciones estáticas de más de 1000 h de duración.

Por todo ello, se recomienda utilizar sensores con calefacción interna en el caso de circuitos o reactores que se prevea que deban trabajar a temperaturas inferiores a 350 °C en algún tramo.

4.7.- Comparación sensores de oxígeno

En el contexto del Dominio 4 (DEMETRA) en el proyecto integrado EUROTRANS, en el 6º Programa Marco, cinco laboratorios europeos han diseñado sensores de oxígeno en Francia, Alemania, Italia, la República Checa y España para ser usados en reactores ADS. Entre ellos, el KIT, Karlsruhe Institute of Technology (anteriormente FZK, Forschungszentrum Karlsruhe, Alemania) y el IQS han propuesto dos prototipos diferentes.

Los dos sensores utilizan YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) como electrolito sólido y una mezcla de metal / óxido de metal como sistema de referencia. No obstante, se diferencian por el sistema de referencia y el proveedor del electrolito sólido.

En cuanto al sistema de referencia, los sensores KIT utilizan Bi/Bi₂O₃ mientras que los sensores IQS trabajan con In/In₂O₃. En cuanto al proveedor de YSZ, los sensores KIT emplean cerámicas de Friatec[®] (División FRIALIT[®]-DEGUSSIT[®]) en cambio los sensores IQS las emplean de Vicking Chemicals[®].

En este entorno, es necesario comparar ambos sensores con el fin de comprobar el efecto de diferentes componentes en la respuesta del sensor. Así, en el marco del VELLA Transnational Access Project "*Simultaneous behavior of FZK and IQS oxygen sensors and comparison of their components in different oxygen environments*", ha sido posible estudiar el efecto del sistema de referencia y de la fabricación del electrolito sólido utilizado en sensores de IQS y de KIT. Para ello, se han realizado todos los ensayos en las mismas condiciones experimentales en las instalaciones del KIT.

En este capítulo se detallan el entorno teórico y las condiciones experimentales de los ensayos llevados a cabo en las instalaciones del KIT, el estudio de ambos electrolitos sólidos, los resultados para ambos sensores y las conclusiones a las que se ha llegado.

4.7.1.- Entorno teórico

Tal y como se ha detallado en el capítulo 2, los sensores potenciométricos de oxígeno pueden ser descritos como una pila de concentración de oxígeno y, como se ha visto pueden ser representados por la expresión



Donde p_1 y p_2 son las presiones parciales de oxígeno en el sistema de referencia e indicador respectivamente. Éstas pueden venir fijadas por un gas de cobertura o por un equilibrio metal / óxido de metal. El potencial del sensor puede ser calculado mediante la ecuación de Nernst que se ha descrito en capítulos anteriores. En este capítulo se han comparado sensores con sistemas de referencia In/In_2O_3 (sensor IQS) y Bi/Bi_2O_3 (sensor KIT).

En el capítulo 4.4 se ha mostrado el diagrama de Ellingham para la formación de algunos de los óxidos de impurezas metálicas cuya presencia es probable en la operación de los ADS. En los ensayos realizados en este capítulo se ha prestado especial atención en no contaminar el LBE. De esta forma los únicos elementos metálicos presentes son: Pb, Bi y Mo (utilizado para cerrar el circuito eléctrico). En la Figura 4.7.1, el diagrama de Ellingham presenta los incrementos de energía libre de Gibbs frente a la temperatura para la reacción de oxidación de estos elementos metálicos.

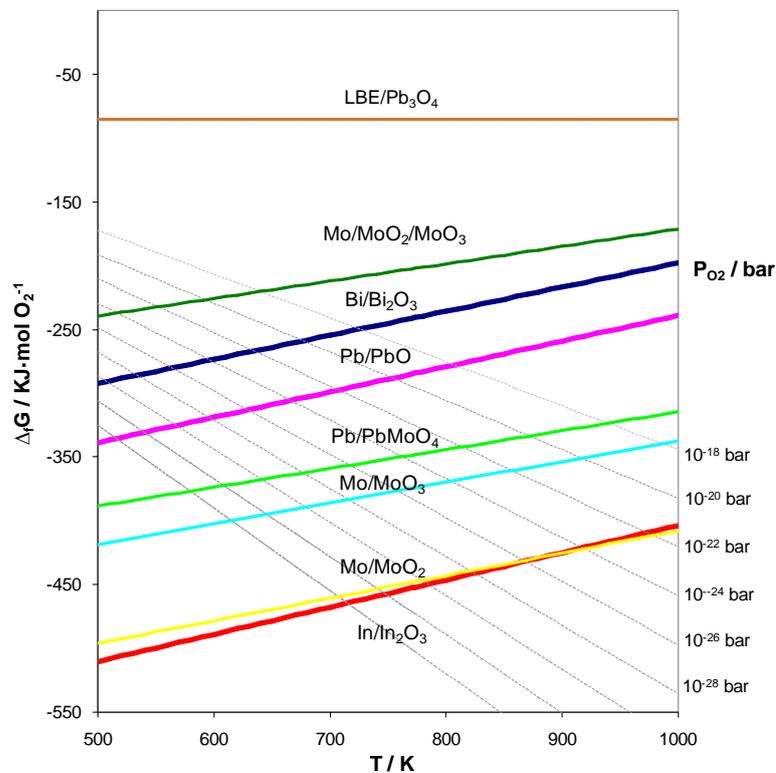


Figura 4.7.1 Diagrama de Ellingham. Incremento de energía libre de Gibbs de formación de óxidos metálicos desde 500 K hasta 1000 K.

La exactitud de los sensores deberá calcularse en base a las desviaciones respecto las predicciones teóricas. Estas divergencias pueden presentarse por no tener en cuenta ciertos factores: conductividad eléctrica del electrolito sólido, impedancia de entrada del voltímetro no suficientemente elevada.

En este entorno, se ha elegido trabajar con el diseño experimental SECALOR para comprobar las desviaciones en los potenciales de los sensores respecto las predicciones teóricas. En este montaje el eutéctico plomo-bismuto se sitúa dentro de un crisol cerámico y se satura con oxígeno burbujeando gas dentro del metal fundido.

4.7.2.- Montaje experimental

En este apartado se describe el montaje experimental y se comparan los sensores utilizados: el sensor IQS con $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ como sistema de referencia y Vicking Chemicals[®] como proveedor de YSZ y el sensor KIT con $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ y Friatec[®].

4.7.2.1– Montaje SECALOR

El montaje empleado para determinar la exactitud de los sensores a partir de las desviaciones respecto el potencial calculado es el SECALOR. Este montaje se encuentra en el laboratorio IMF III, Institute for Materials Research III, dentro de las instalaciones del KIT, y su diseño experimental se presenta en la Figura 4.7.2.

En este diseño, 600g de LBE se funden dentro de crisol cerámico que a su vez se halla dentro de una cápsula de acero inoxidable. Esta cápsula permite el cierre hermético para trabajar en condiciones de estanqueidad. El diseño consta de:

- Una entrada de gas que permite controlar el contenido en oxígeno en el LBE sumergida dentro del metal líquido.
- Una salida de gas conectada a un sensor de oxígeno Pt/aire que permite controlar el contenido en oxígeno del gas una vez ha burbujeado dentro del metal líquido. Esto permite comprobar si se ha llegado al equilibrio entre el oxígeno del gas y del líquido o el sistema continúa disolviendo oxígeno.
- Un termopar tipo K que controla la temperatura de la resistencia calefactora
- Un termopar tipo K sumergido en el metal fundido que registra la temperatura del LBE. Éste se encuentra dentro de una funda cerámica protectora.
- El sensor de oxígeno, formado por una vaina de YSZ con la mezcla metal / óxido de metal de referencia en su interior.
- Un cable de molibdeno sumergido en el metal fundido que actúa como electrodo de trabajo del sensor de oxígeno.

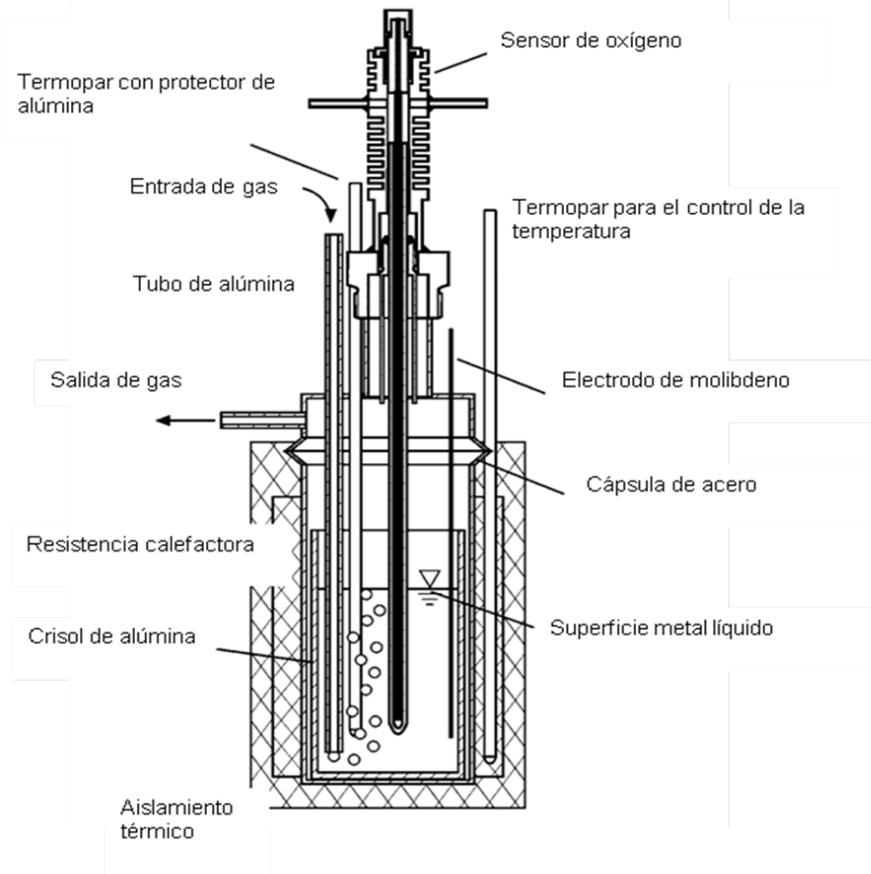


Figura 4.7.2 Diseño experimental del método SECALOR

La exactitud del sensor se ha determinado mediante la comparación de su respuesta con las predicciones teóricas para el caso de saturación de oxígeno, es decir, de formación de óxido de plomo. A partir de analizar la respuesta del sensor durante una rampa lenta de calentamiento y enfriamiento se ha obtenido información sobre la dependencia de la exactitud con la temperatura y, además, de la cinética del sensor. No obstante, hay que tener en cuenta que pueden existir desviaciones significativas respecto la predicción debidas a estados transitorios en el metal líquido.

Para obtener condiciones de saturación de oxígeno, es suficiente con trabajar con argón de alta pureza (99.999 %), puesto que su contenido en oxígeno es suficiente elevado para formar PbO. Así pues, los experimentos se han llevado a cabo burbujeando, en continuo, 5.0 ml/min de Ar 99.999 % como gas de cobertura. En los casos en que ha sido necesario fijar un ambiente reductor, se ha utilizado una corriente de Ar + 15% H₂ (entre 1.0 y 5.0 ml/min). Para entrar más oxígeno se ha utilizado una corriente de 1.0 ml/min de aire sintético.

El potencial del sensor se ha medido con un voltímetro de alta impedancia de entrada (PREMA 4000 Digital Multimeter).

4.7.2.2– Sensores de oxígeno

En este apartado se describen los sensores que se ha comparado, su diseño y sus principales diferencias.

A partir de la ecuación de Nernst y de los datos termodinámicos de la Figura 4.7.1, se pueden deducir las ecuaciones que describen la respuesta del sensor en condiciones de formación de óxido de plomo para los sistemas de referencia utilizados, In/In₂O₃ y Bi/Bi₂O₃ ([Ec.4.7.1] y [Ec.4.7.2] respectivamente).

$$[\text{Ec.4.7.1}] \quad \text{In/In}_2\text{O}_3 \text{ vs LBE/PbO:} \quad E^* / V = -0.4686 - 9.3085 \cdot 10^{-6} T/K$$

$$[\text{Ec.4.7.2}] \quad \text{Bi/Bi}_2\text{O}_3 \text{ vs LBE/PbO:} \quad E^* / V = 0.1199 - 4.4495 \cdot 10^{-5} T/K$$

En el caso de la formación de otros óxidos metálicos, la respuesta de los sensores se puede calcular de la misma forma. Los metales, además del plomo, que pueden formar óxidos durante este experimento son el bismuto, procedente del eutéctico, y el molibdeno, que se ha utilizado para cerrar circuito eléctrico con el eutéctico. En la Figura 4.7.1 se puede comprobar que la formación de Bi₂O₃ no está favorecida termodinámicamente. Así, se han calculado los potenciales teóricos de formación para todos los óxidos metálicos de Pb y Mo cuyos datos termodinámicos se encuentran descritos en bibliografía [50]. En la Figura 4.7.3 y la Figura 4.7.4 se muestran, respectivamente, los potenciales calculados de los sensores Bi/Bi₂O₃ y In/In₂O₃ en el margen de temperatura comprendido entre 300 y 750 °C para la formación de diversos óxidos metálicos.

Es necesario remarcar que la señal 0 mV puede corresponder a una fractura del elemento cerámico (cortocircuito eléctrico) o bien a un contenido de oxígeno en el LBE igual al del sistema de referencia. Esto corresponde a la formación de Bi/Bi₂O₃ en el electrodo indicador en los sensores KIT y a la formación de In/In₂O₃ en el electrodo indicador en los sensores IQS.

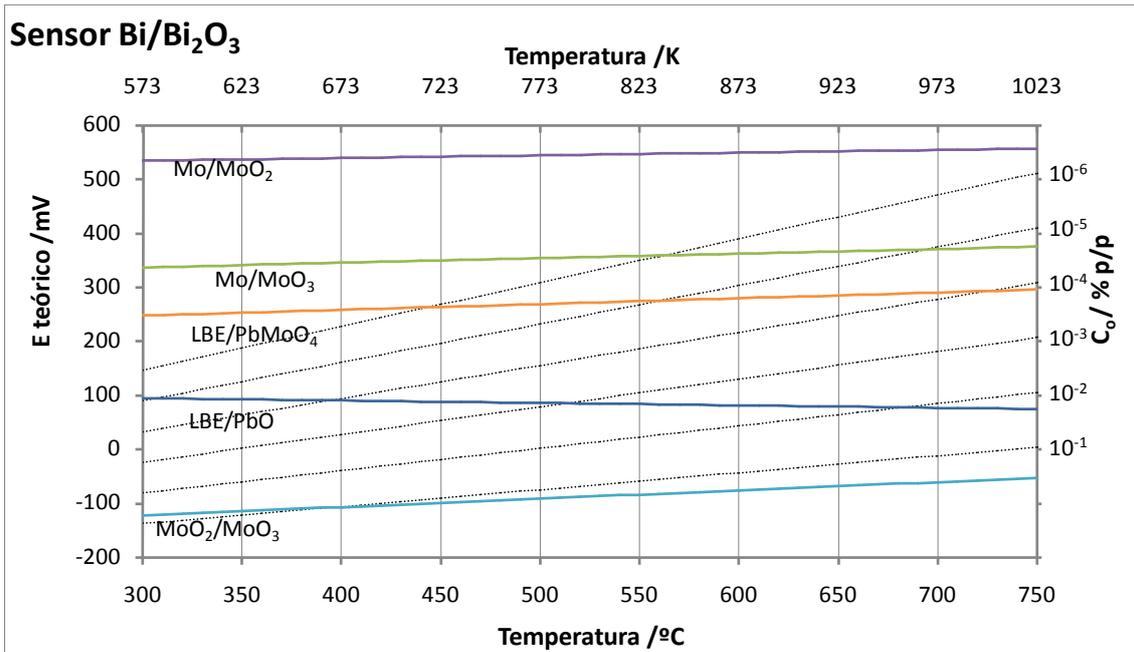


Figura 4.7.3 Potencial calculado del sensor de oxígeno con sistema de referencia Bi/Bi₂O₃ en función de la temperatura, donde C_O es el contenido de oxígeno del LBE líquido (en % p/p) para la formación de óxidos de Pb y Mo.

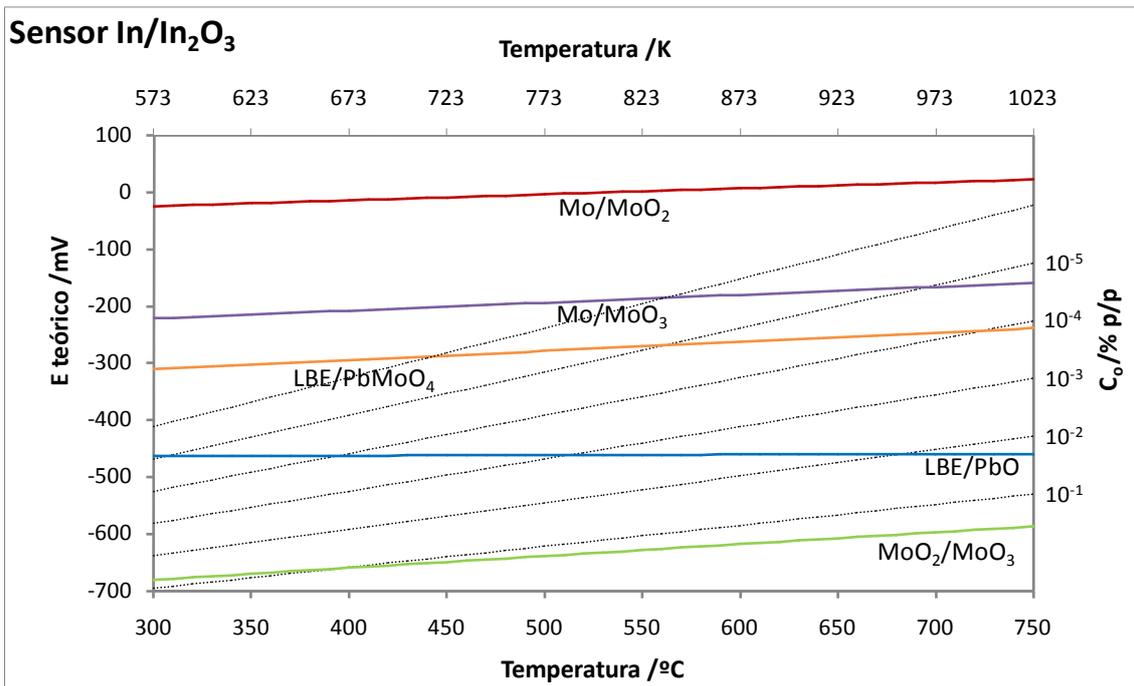


Figura 4.7.4 Potencial calculado del sensor de oxígeno con sistema de referencia In/In₂O₃ en función de la temperatura, donde C_O es el contenido de oxígeno del LBE líquido (en % p/p) para la formación de óxidos de Pb y Mo.

Sensor KIT

La Figura 4.7.5 muestra el diseño general de un sensor de oxígeno KIT. En este sensor, el sistema de referencia es una mezcla Bi/Bi₂O₃ y el electrolito sólido es fabricado por Friatec® (FRIALIT-DEGUSSIT). Cuando el sensor se utiliza en un circuito experimental en condiciones dinámicas la vaina de YSZ se encuentra protegida por una cubierta de acero inoxidable (tubo de 12 mm), perforada para permitir el paso del metal fundido. Dado que en este experimento se trabajará en condiciones estáticas y para minimizar las contaminaciones de otros elementos metálicos, se ha omitido la cubierta perforada de acero. Así sólo el molibdeno del electrodo de trabajo podrá disolverse como impureza metálica en el LBE.

En este prototipo, la vaina cerámica de YSZ está cerrada por un tapón cerámico al final del tubo y el sensor entero está situado dentro de una carcasa de acero inoxidable sujeto mediante un anillo sellante. Esta carcasa incluye una rosca de acero inoxidable en la parte inferior que permite el cierre hermético con la cápsula de acero (ver Figura 4.7.5) y evita la entrada de oxígeno del exterior.

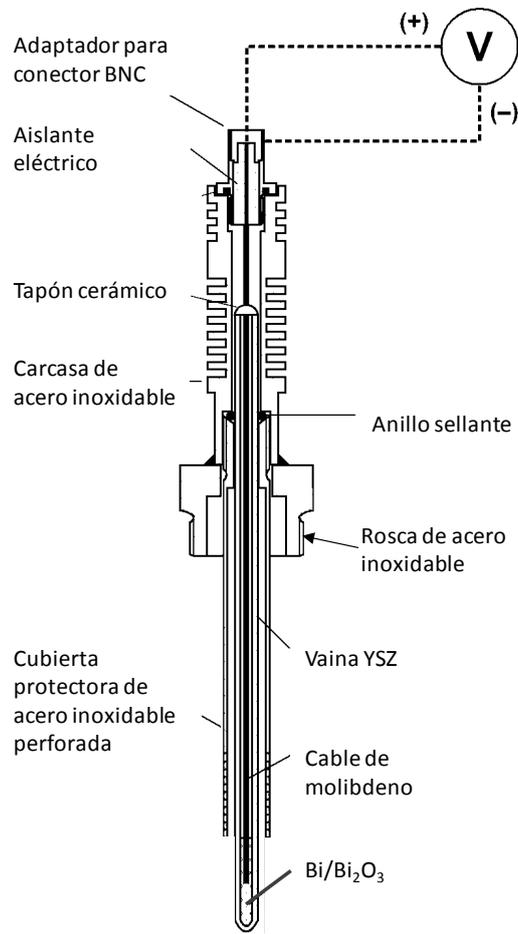


Figura 4.7.5 Prototipo del sensor de oxígeno KIT. La mezcla de referencia es Bi/Bi₂O₃ y el suministrador del electrolito sólido es Friatec®.

Sensor IQS

El diseño general del sensor de oxígeno IQS se presenta en la Figura 4.7.6. En este sensor el sistema de referencia utilizado es $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ y el suministrador de YSZ es Vicking Chemicals®. El sensor utilizado en el capítulo 4.5 para el circuito experimental en condiciones dinámicas del IQS se ha adaptado a las dimensiones del SECALOR. El diámetro del tubo de acero inoxidable ha pasado de $\frac{1}{2}$ " a 12 mm para poder cerrar el montaje. Además, del mismo modo que en el sensor KIT, para minimizar contaminaciones, se ha eliminado la cubierta de acero perforada de la parte inferior del sensor, la que está en contacto con el metal fundido. De esta manera, solo el molibdeno del electrodo de trabajo estará en contacto con el LBE.

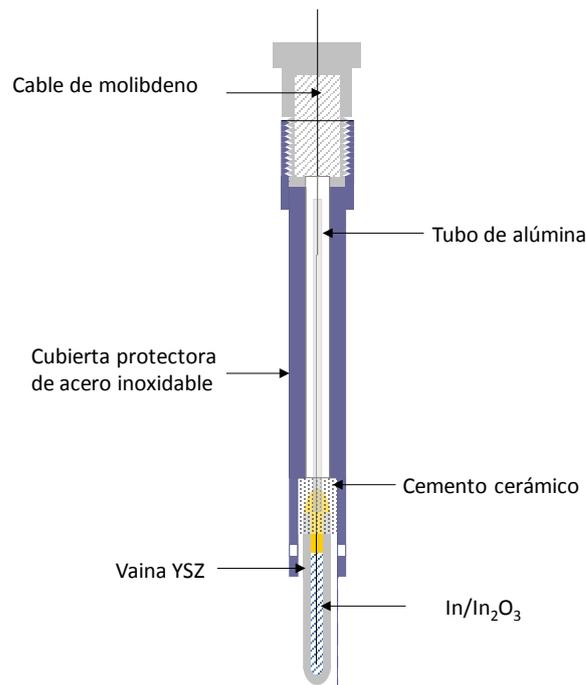


Figura 4.7.6 Prototipo del sensor de oxígeno IQS. La mezcla de referencia es $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ y el suministrador del electrolito sólido es Vicking Chemicals®.

Al comparar ambos sensores, algunos factores deben ser tomados en cuenta:

- Dimensiones YSZ: La vaina de YSZ del sensor IQS es más corta (50 mm) que la vaina del sensor KIT (250 mm). Así, mientras que en el sensor KIT el sellado con el tapón cerámico se encuentra fuera de la cápsula de acero (a temperaturas más bajas), en el sensor IQS esto pasa dentro (a temperaturas cercanas a la de ensayo). Deberá tenerse en cuenta a la hora de sumergir el sensor en el metal fundido para evitar sumergir totalmente la vaina y que el cemento cerámico entre en contacto con el LBE.

- Microestructura del elemento cerámico: Debido a la diferente procedencia de ambas vainas de YSZ se hace necesaria una caracterización de la microestructura del electrolito sólido.

- El efecto termoeléctrico o efecto Seebeck: En presencia de una diferencia de temperatura entre dos metales o semiconductores diferentes, se genera una pequeña diferencia de potencial. Este efecto solo debe tenerse en cuenta en los sensores KIT,

en los cuales el cable de molibdeno del electrodo de referencia está conectado a un cable de acero inoxidable dentro del sensor. Esta unión de metales a diferentes temperaturas puede generar un efecto termoeléctrico. En los sensores IQS ambos electrodos son de molibdeno en su totalidad; en consecuencia este efecto no puede tener lugar.

- Oxidación del cable de molibdeno en el electrodo de referencia: En el caso de mezclas Bi/Bi₂O₃, el cable eléctrico del electrodo de referencia puede llegar a oxidarse puesto que el molibdeno es un metal menos noble que el bismuto (ver Figura 4.7.1). Este fenómeno no debería darse para mezclas de referencia In/In₂O₃.

4.7.3.- Resultados y discusión

A continuación se presentan una comparación de la microestructura de los elementos cerámicos y los resultados electroquímicos obtenidos en las instalaciones del KIT (IMF3, Junio 2009) para ambos sensores y se discuten las desviaciones sobre las predicciones teóricas.

4.7.3.1– Comparación de la microestructura de los elementos cerámicos

Muchas características de la microestructura de la cerámica pueden afectar a la respuesta del sensor o a su cinética. La densidad, el tamaño de grano, la temperatura de sinterización, la precipitación de fases de baja conductividad, el envejecimiento o la precipitación de impurezas son ejemplos de ello. Todos estos parámetros dependen de cada cerámica específica y pueden cambiar de un fabricante a otro. Para comparar las cerámicas de los diferentes fabricantes se han realizado diversas micrografías mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM).

La Figura 4.7.7 muestra una micrografía por SEM de la superficie del elemento cerámico del sensor IQS (Vicking Chemicals®). Puede observarse una superficie rugosa y relativamente porosa. De hecho, una micrografía de una sección transversal mediante una cortadora de precisión con disco de diamante, Figura 4.7.8, muestra porosidad también en el interior del elemento cerámico. Mediante un análisis elemental EDX no se han podido observar elementos diferentes del zirconio, ytrio y oxígeno esperados.

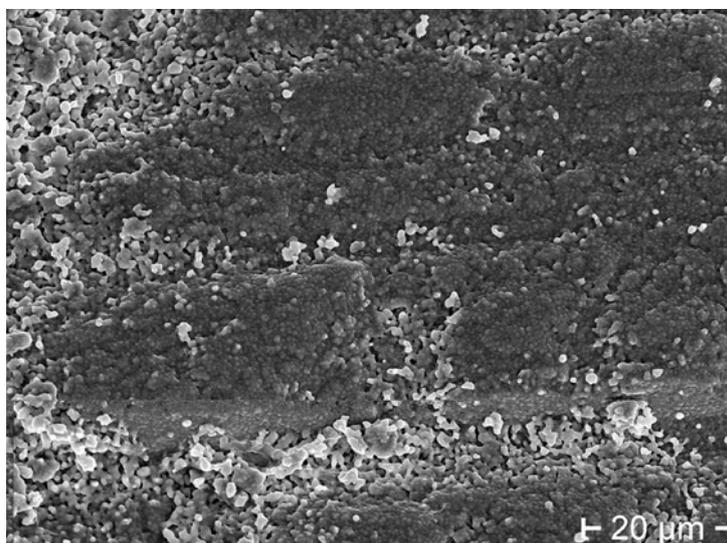


Figura 4.7.7 Micrografía SEM de la superficie de la vaina de YSZ de Vicking Chemicals®

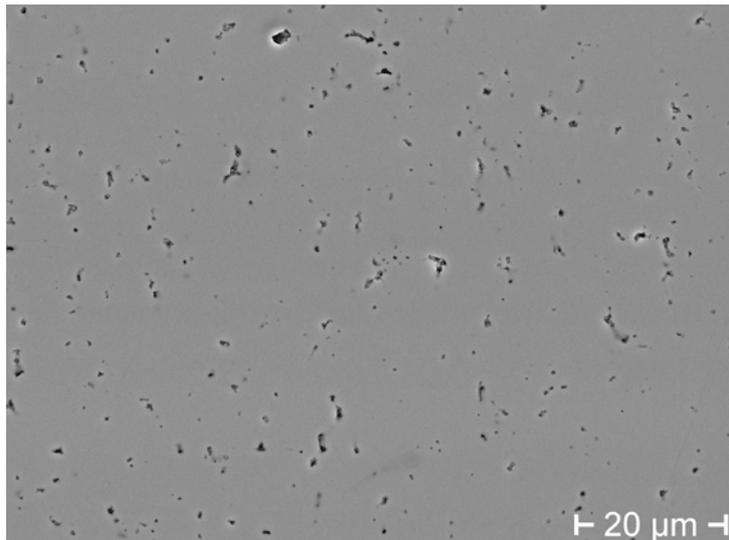


Figura 4.7.8 Micrografía SEM de una sección transversal de la vaina de Vicking Chemicals®

La Figura 4.7.9 muestra una micrografía SEM de la superficie del elemento cerámico del KIT (Friatec®) mientras que la Figura 4.7.10 muestra una micrografía SEM de la sección transversal. Comparando con el YSZ de Vicking Chemicals®, en esta cerámica, se detectan inclusiones relativamente grandes (en la figura, en negro) en la superficie y en los límites de grano internos. El análisis EDX identifica estas incrustaciones como alúmina (Al y O). Consultado el fabricante, ha confirmado la adición de este compuesto en la formulación para mejorar las propiedades mecánicas durante la sinterización. Estas inclusiones se acumulan en la parte inferior de la vaina ocupando, en esta zona hasta un 20 % de la superficie expuesta al LBE. Este hecho debe tenerse en cuenta a la hora de analizar los resultados; podría provocar una disminución de la permeabilidad de la vaina a iones oxígeno ya que la alúmina no tiene esta propiedad.

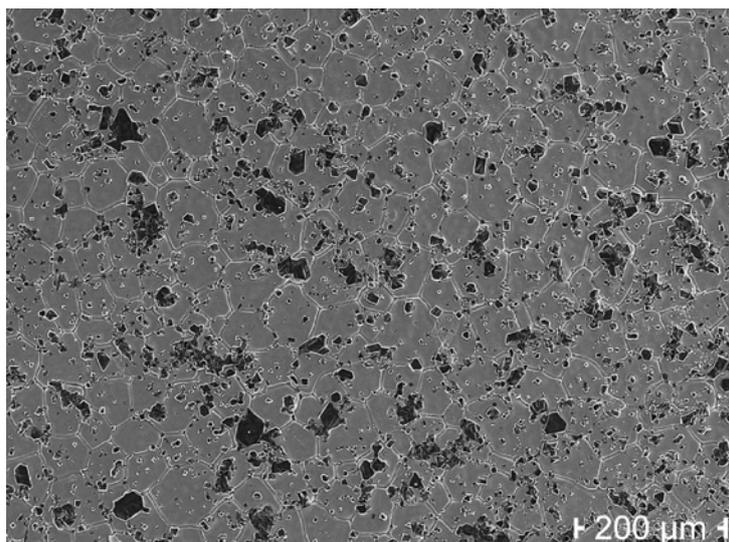


Figura 4.7.9 Micrografía SEM de la superficie de la vaina de YSZ de Friatec®

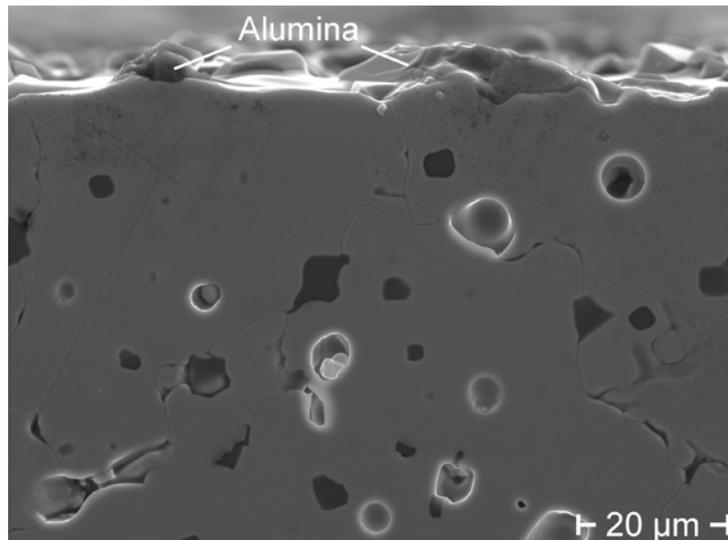


Figura 4.7.10 Micrografía SEM de una sección transversal de la vaina de Friatec®

4.7.3.2– Resultados del sensor KIT

Se ha utilizado el montaje SECALOR para obtener medidas de potencial del sensor KIT en condiciones de saturación de oxígeno. Se han obtenido resultados en la rampa de calentamiento a 550°C, 600°C, 650°C y 700°C. Una vez alcanzada la temperatura más alta se ha enfriado de forma escalonada hasta obtener otra serie de resultados a 650°C y 600°C. Cada temperatura se ha mantenido hasta conseguir un potencial constante del sensor.

El burbujeo de 5.0 mL/min de Ar 99.999% debería ser suficiente para saturar el LBE. Sin embargo, experimentalmente se comprueba que no lo es. Esto es debido al consumo de oxígeno por parte de las superficies de acero inoxidable de la cápsula que, a las temperaturas de trabajo, actúan como trampas de oxígeno. Este efecto se incrementa a medida que se sube la temperatura de trabajo. Para entrar oxígeno al LBE, ha sido necesario introducir un gas con un contenido en oxígeno más alto. Para ello se ha utilizado una corriente de 1.0 mL/min de aire sintético.

En cuanto al efecto termoeléctrico, se han registrado las temperaturas del cable de molibdeno y de acero inoxidable que conectan el electrodo de referencia. Los cálculos de la influencia del efecto termoeléctrico sobre el potencial del sensor muestran valores cercanos a 1 mV (0.6 mV a 350°C, 1.6 mV a 700°C). Estos valores no son significativos en el marco del experimento por tanto se trabaja con los datos primarios obtenidos.

Para comprobar la exactitud de las medidas se han comparado con los valores esperados según las predicciones teóricas. (Tabla 4.7.1 y Figura 4.7.11).

T _{objetivo} /°C	T /°C	E /mV	E _{Calculado} /mV	Desviación /mV
550	551,8	82,8	83,3	-0,5
600	598,7	80,7	81,0	-0,3
650	650,4	79,4	78,8	0,6
700	702,6	77,8	76,6	1,2
650	650,5	80,7	78,8	1,9
600	599,2	82,0	81,0	1,0

Tabla 4.7.1. Desviaciones de potencial entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas en el sensor KIT

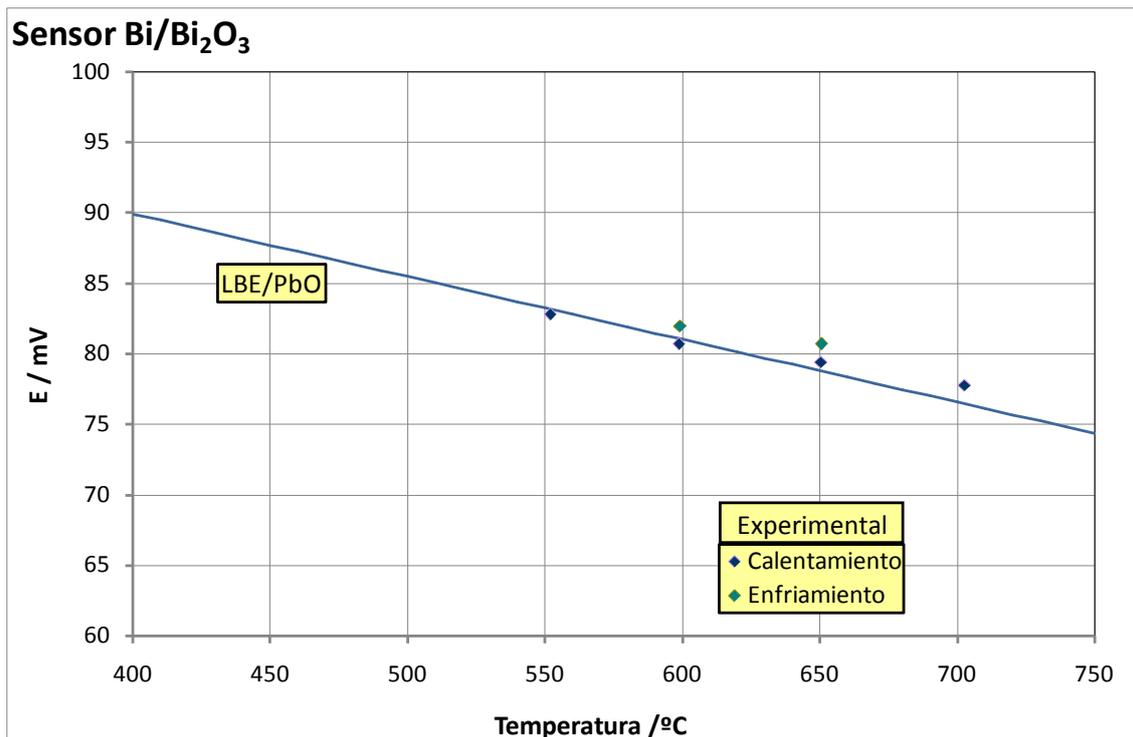


Figura 4.7.11 Desviaciones de potencial entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas en el sensor KIT

El potencial a la que se estabiliza el sensor para cada temperatura concuerda con las predicciones teóricas con una desviación inferior a 2 mV.

Aun así, en la Figura 4.7.12 se muestra como en la rampa de enfriamiento el potencial del sensor se estabilizó en transitorios situados a valores inferiores a la predicción teórica (una desviación de -30 mV).

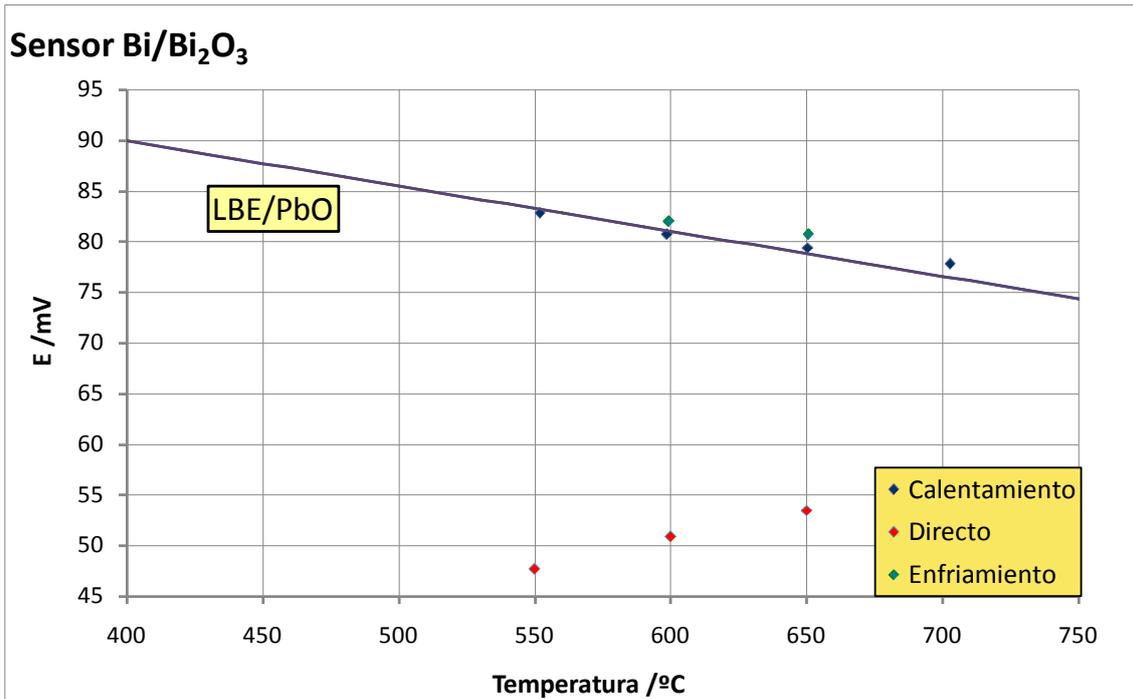


Figura 4.7.12 Desviaciones de potencial entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas en el sensor KIT

En estos casos fue necesaria una corriente de gas reductor (Ar + 15% H₂, entre 1.0 y 5.0 ml/min) para desplazar el equilibrio hasta valores correspondientes a la formación de PbO. Estos gases han permitido trabajar en condiciones de saturación manteniendo el contenido en oxígeno lo más bajo posible. Los valores de potencial directos (previos a la eliminación de oxígeno) se presentan en la Figura 4.7.13.

Para hallar cuál es la causa de este contenido en oxígeno superior al esperado, se plantean diferentes hipótesis que se desarrollan a continuación

- a) Situaciones transitorias de sobresaturación de oxígeno
- b) Formación de otro óxido metálico diferente del PbO

a) Situaciones transitorias de sobresaturación de oxígeno

La primera hipótesis de la explicación a este comportamiento ha sido considerar situaciones transitorias de sobresaturación de oxígeno en el proceso de enfriamiento. Cuando el LBE se enfría, en el metal líquido hay disuelto más oxígeno que el necesario para mantener el equilibrio Pb/PbO. Al cabo de cierto tiempo, el contenido en oxígeno debería disminuir hasta alcanzar el nuevo equilibrio Pb/PbO, pero, podría ser que la cinética de este equilibrio fuera tan lenta que la señal se estabilizara a potenciales intermedios.

Para verificar esta hipótesis, en la Figura 4.7.13 se han representado líneas de constante contenido en oxígeno. Si la hipótesis de sobresaturación de oxígeno fuera cierta, el potencial alcanzado sin la corriente de gas reductor debería corresponder a

las líneas de contenido en oxígeno constante a la temperatura de procedencia. Puede observarse que, aunque la tendencia es parecida, los potenciales a los que se estabiliza el sensor (en la figura, en rojo) no corresponden al estado de sobresaturación de oxígeno durante el enfriamiento. Se descarta pues esta hipótesis.

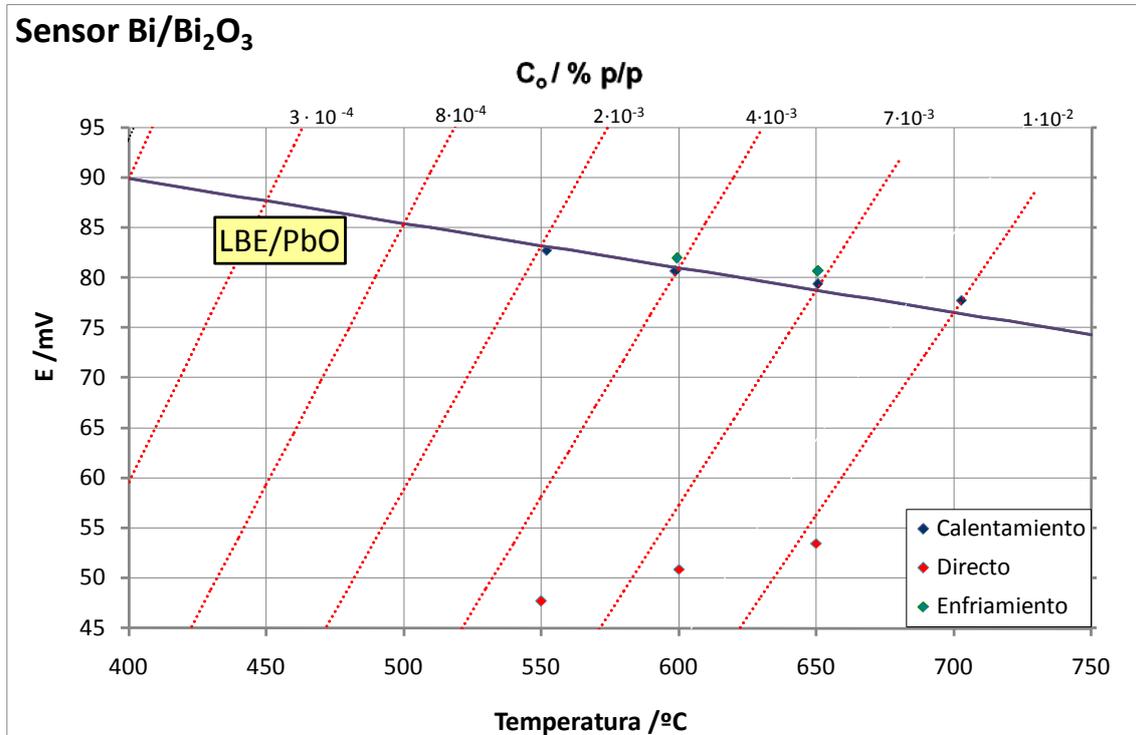


Figura 4.7.13 Comprobación de la hipótesis de transitorios en sobresaturación de oxígeno. Los potenciales directos no se ajustan a los contenidos constantes de oxígeno respecto la temperatura de procedencia.

b) Formación de otro óxido metálico diferente del PbO

La segunda hipótesis para la explicación a este comportamiento es la formación de un óxido metálico más noble que el óxido de plomo. Para comprobar esta explicación, se han utilizado todos los valores intermedios en los cuales el sensor se ha estabilizado en algún momento del experimento. Se han comparado estos potenciales directos obtenidos con las predicciones teóricas para la formación de óxidos metálicos cuya información termodinámica se ha hallado en bibliografía (Figura 4.7.3). En la Figura 4.7.14 se presentan los datos de potencial de sensor superpuestos a las predicciones teóricas de señal del sensor para la formación de los óxidos de Pb, Bi y Mo, los elementos presentes en el diseño experimental.

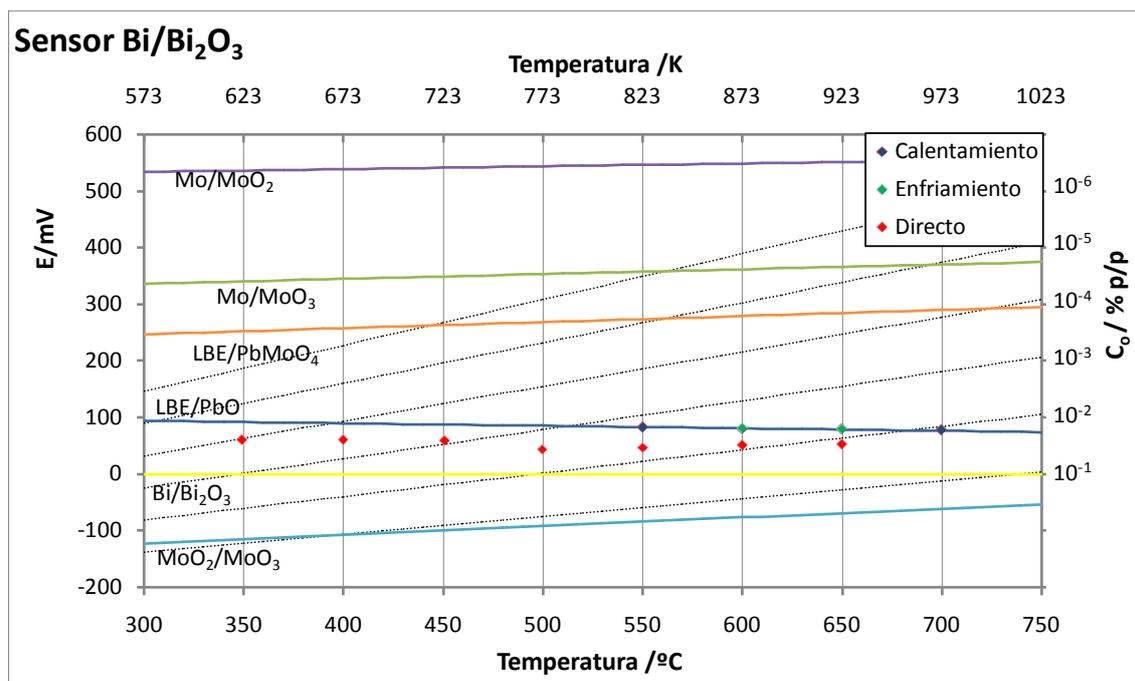


Figura 4.7.14 Comprobación de la hipótesis de formación de otro óxido metálico diferente al PbO.

Se puede observar que los datos experimentales no corresponden a ningún óxido conocido. Por otro lado, todos los valores parecen seguir una tendencia lineal que podría corresponder a la formación de un óxido metálico para el cual no se han encontrado datos bibliográficos.

Aun así, en el estado estacionario final los sensores KIT muestran desviaciones frente los valores esperados menores de 2 mV. Los errores en la exactitud de estos sensores se aceptan hasta 5mV de desviación frente a las predicciones, lo que corresponde a 0.1 órdenes de magnitud de presión parcial de oxígeno en condiciones de saturación: $3.2 \cdot 10^{-19}$ bar \pm $1 \cdot 10^{-19}$ bar. Por tanto, los sensores KIT son aptos para este uso. Sin embargo, hubiera sido de interés poder realizar otra experiencia con LBE limpio para saber si este óxido desconocido continúa detectándose.

4.7.3.3– Resultados del sensor IQS

El sensor IQS ha sido probado en condiciones de saturación de oxígeno en el montaje SECALOR. Se han obtenido valores de potencial del sensor a 450°C, 500°C, 550°C y 650°C en la rampa de calentamiento. Para probar la exactitud en la respuesta del sensor, los valores de potencial en los que el sensor se ha estabilizado se han comparado con las predicciones teóricas a cada temperatura; los resultados se muestran en la Tabla 4.7.2 y se representan frente la predicción teórica en la Figura 4.7.15.

$T_{\text{objetivo}}/^{\circ}\text{C}$	$T/^{\circ}\text{C}$	E/mV	$E_{\text{Calculado}}/\text{mV}$	Desviación /mV
450	441,0	-463,6	-461,9	-1,7
500	502,1	-455,8	-461,4	5,6
550	550,0	-461,6	-461,0	-0,6
650	650,0	-461,0	-460,0	-1,0

Tabla 4.7.2. Desviaciones entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas en el sensor IQS

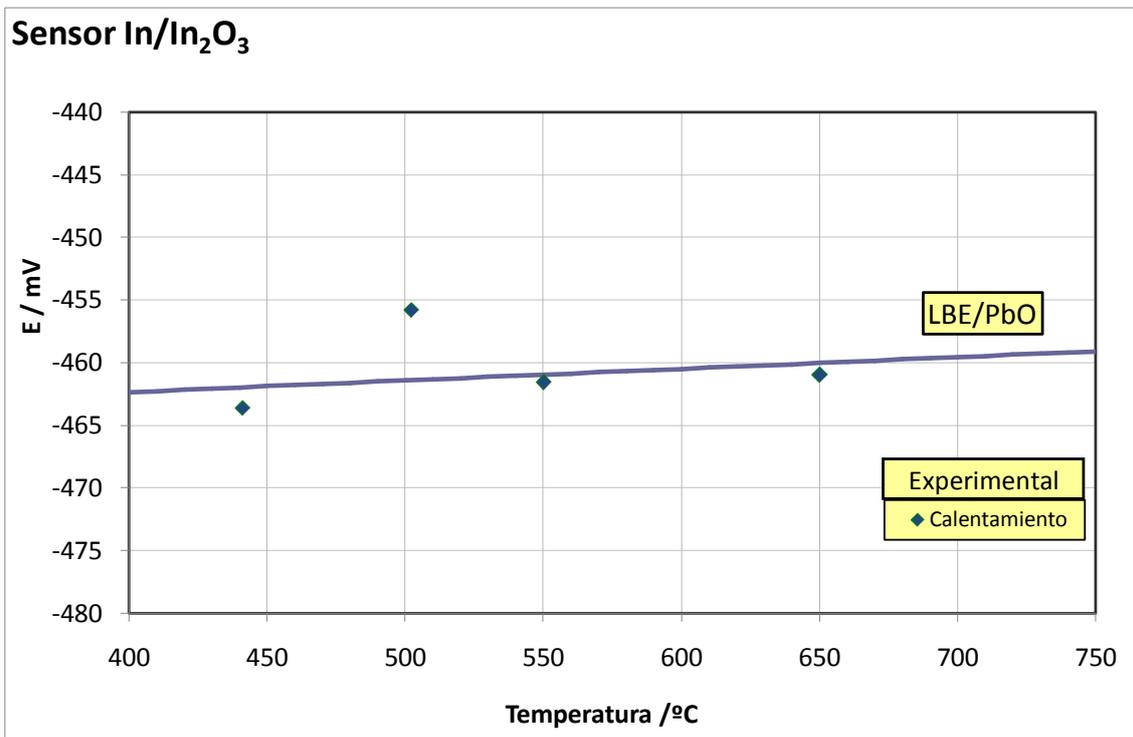


Figura 4.7.15 Desviaciones entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas en el sensor IQS

Se puede observar que los sensores IQS muestran desviaciones respecto las predicciones teóricas menores a 2 mV a 450°C, 550°C y 650°C. Sin embargo, en el caso de 500°C la desviación observada es de 5.6mV. Esto es debido a que la temperatura se ha incrementado antes de que el potencial del sensor fuera estrictamente constante. En la Figura 4.7.16 se muestra la evolución del potencial del sensor con el tiempo a esta temperatura. Aunque la pendiente es muy ligera (<0.13 mV/h) el potencial continúa disminuyendo al final del gráfico, esto indica un estado transitorio. Probablemente, esperar hasta un potencial realmente constante, hubiera llevado a resultados más fiables. Es por eso que se decidió alargar el tiempo de permanencia del sensor a cada temperatura en detrimento del número de experiencias.

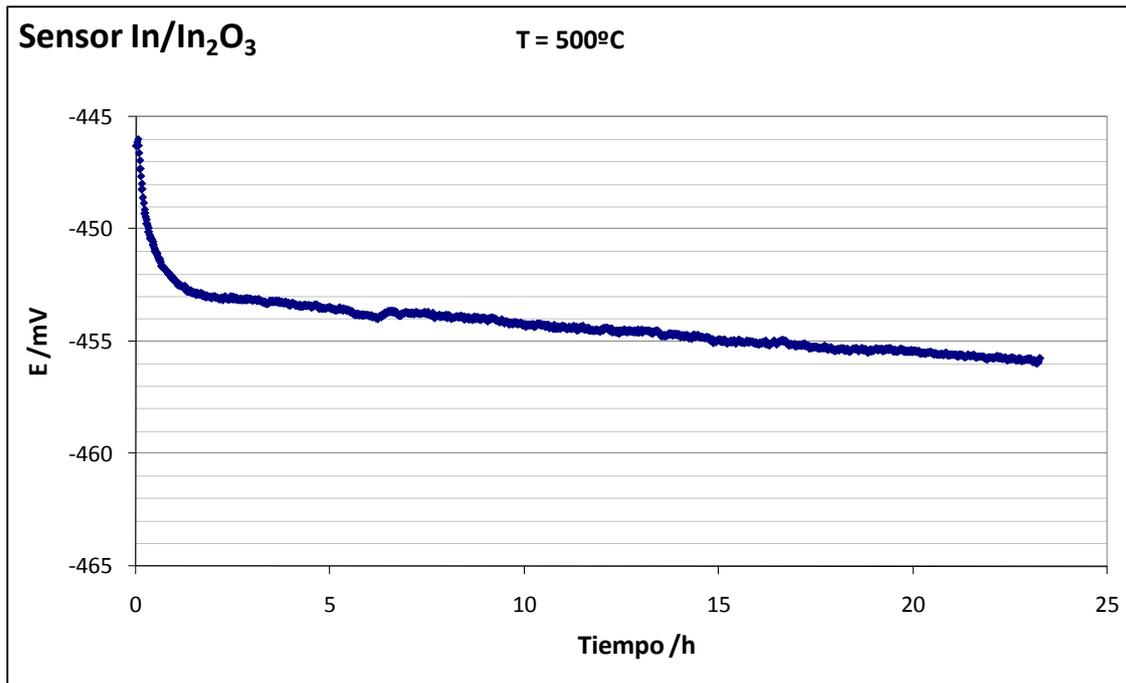


Figura 4.7.16 Evolución del potencial del sensor IQS con el tiempo a 500°C

Con respecto a la estabilización del potencial del sensor a valores diferentes a los esperados, tal como ocurre en el sensor KIT, solo se ha observado a 650°C. A esta temperatura, el potencial del sensor se estabilizó en valores cercanos a -430mV antes de llegar a -462 mV.

En la Figura 4.7.17 se han representado los valores de potencial experimental junto con las predicciones teóricas para el potencial del sensor cuando se forman otros óxidos metálicos. Aun así, -430 mV tampoco corresponde a ningún otro óxido metálico para el cual se hayan encontrado datos termodinámicos.

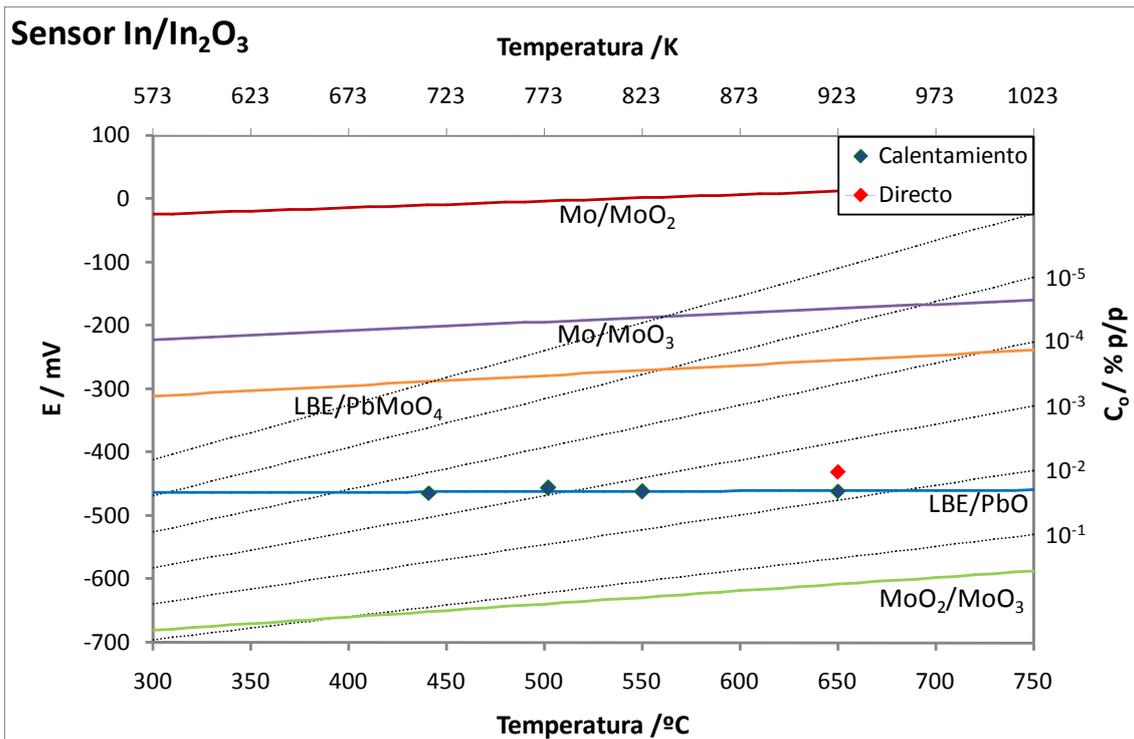


Figura 4.7.17 Comprobación de la hipótesis de formación de otro óxido metálico diferente al PbO .

Los sensores IQS muestran desviaciones respecto los cálculos teóricos menores que 2 mV excepto en el caso de 500°C que ya se ha comentado. Debido a que para su utilización en el reactor se espera que presenten un error menor a 5mV (0.1 órdenes de magnitud en términos de presión parcial de oxígeno en condiciones de saturación), parece que los sensores IQS son aptos para este uso. No obstante, debería probarse en el reactor si el comportamiento observado a 650°C en el laboratorio se repite.

Al comparar los datos obtenidos para los dos tipos de sensores estudiados (IQS y KIT, no se observan diferencias significativas respecto las predicciones. Aunque deberían poder realizarse más experiencias para confirmar-lo, parece que los distintos fabricantes de YSZ y la mezcla Me/MeO de referencia, no afecta a la exactitud de los sensores.

4.7.4.- Discusión de resultados

Los resultados obtenidos en este capítulo permiten comparar el comportamiento de los dos sensores.

No se han encontrado desviaciones respecto los cálculos teóricos entre los potenciales del sensor para el estado estacionario a las temperaturas de estudio. En ambos casos, las desviaciones respecto las predicciones están en el margen de 5mV. Estas desviaciones también se han observado entre análisis del mismo sensor en experiencias diferentes por tanto, no se consideran relevantes. En este contexto, no se ha considerado analizar sensores mixtos, es decir, sensor de $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ con formato KIT y vaina Friatec[®] y sensor de $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ con formato IQS y vaina Vicking Chemicals[®]. Si el cambio de todos los componentes no afecta en la desviación final, cambiar solo uno de los componentes tampoco debería afectar.

Los sensores KIT y IQS constan de un electrolito sólido de óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio como elemento cerámico (de fabricantes diferentes: Friatec[®] y Vicking Chemicals[®]). Se han realizado análisis de la composición de ambas vainas y la principal diferencia observada es la presencia de alúmina en la YSZ de Friatec[®], especialmente en la parte inferior de la vaina. En esta zona, las incrustaciones de alúmina ocupan hasta un 20% de la superficie expuesta al LBE. La alúmina no es conductora de iones oxígeno por lo cual, una acumulación de este compuesto podría llevar a resultados erróneos, especialmente debidos a una cinética más lenta de los sensores.

4.8.- Métodos para monitorizar el estado de los sensores en operación

Debido a que existen algunos factores no controlables que afectan al buen funcionamiento de los sensores potenciométricos de oxígeno (en general relacionados con la conductividad iónica del electrolito sólido) es necesario hallar un método rápido y eficiente que permita comprobar si las medidas de potencial se corresponden con las predicciones teóricas.

En el capítulo 4.1 se ha explicado el método que se ha utilizado a nivel de laboratorio. Este se basa en los equilibrios metal/óxido de metal que fijan una determinada presión parcial de oxígeno. Así, se puede comprobar qué sensores siguen las predicciones de la ecuación de Nernst.

Pero este método no es adecuado cuando los sensores se hallen dentro del reactor; allí el contenido en oxígeno no se podrá variar para calibrar los sensores.

Por ello, se han desarrollado dos métodos para monitorizar el estado de los sensores en operación, basados en la respuesta de los sensores a la aplicación de diferentes métodos electroquímicos.

4.8.1.- Intensidades

En este método se fija una pequeña intensidad de corriente durante un breve espacio de tiempo entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo y se mide la diferencia de potencial generada.

Para desarrollar este método se han seleccionado sensores que han dado resultados satisfactorios en la calibración así como sensores para los cuales no se han obtenido resultados satisfactorios.

Todos los sensores utilizados han sido construidos con $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ como sistema de referencia. Los márgenes de corriente aplicados han estado comprendidos entre 0.1 y 10 μA . Además se han seleccionado dos concentraciones de oxígeno en el gas de cobertura: aire (saturación de oxígeno en el LBE) y $\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$ (ambiente reductor). Los experimentos se han realizado a 500°C.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.8.1 y la Figura 4.8.2. Se puede observar como los sensores que calibran satisfactoriamente, definen una región de potenciales, representada con puntos grises. Está región se encuentra mejor definida cuando la corriente aplicada es de 10 μA y el LBE se halla saturado de oxígeno.

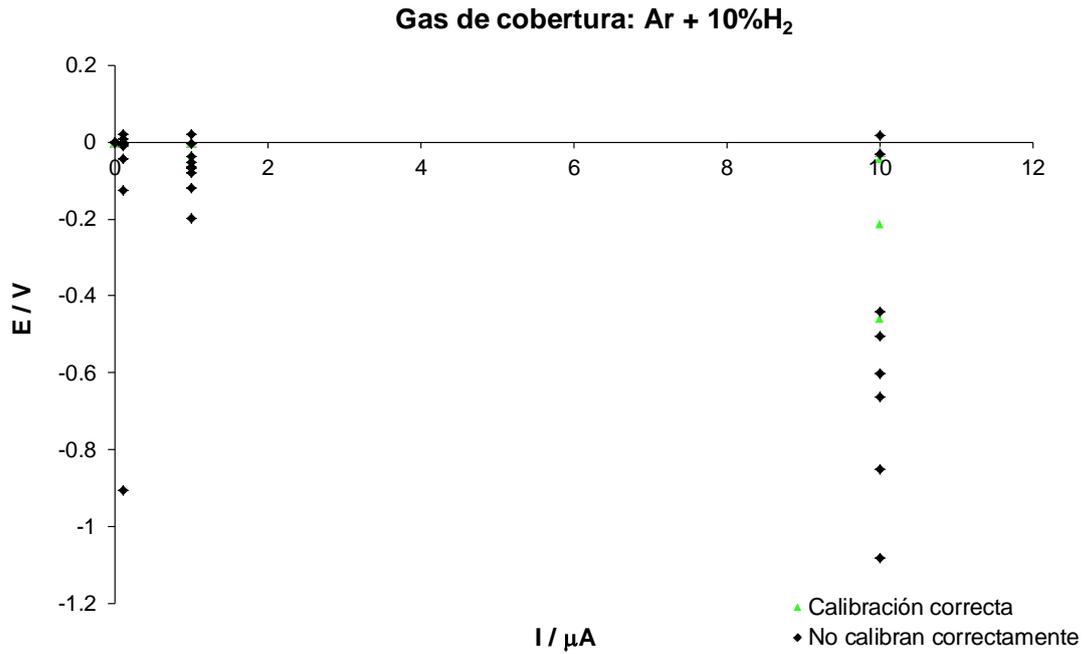


Figura 4.8.1 Resultados obtenidos para diferentes sensores de oxígeno al aplicar una corriente entre 0.1 y 10 μ A con Ar + 10% H₂ como gas de cobertura

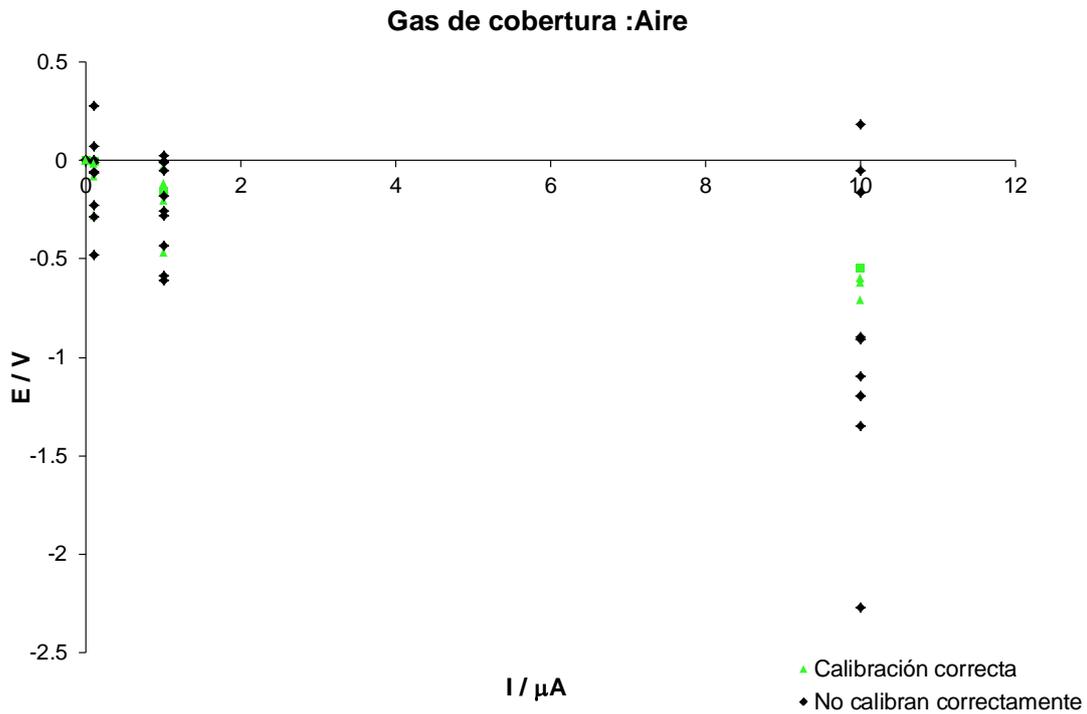


Figura 4.8.2 Resultados obtenidos para diferentes sensores de oxígeno al aplicar una corriente entre 0.1 y 10 μ A con aire como gas de cobertura

Así, se ha observado que los sensores que responden bien a los cambios en la presión parcial de oxígeno, presentan unas diferencias de potencial parecidas. Por tanto, se pueden establecer unos márgenes que permitirían saber *a priori* si un sensor responderá adecuadamente o no.

4.8.2.- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

En este método se utiliza la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*) para evaluar la conductividad iónica del elemento cerámico en plomo fundido a diferentes temperaturas (350°C, 425°C y 500°C), en ambientes con diferentes concentraciones de oxígeno y para estudiar la posible acumulación de PbO en los alrededores del electrolito sólido. En el último conjunto de experimentos, se ha medido la impedancia de un sensor cortocircuitado para evaluar el uso de EIS como herramienta para detectar la fractura del elemento cerámico durante su uso.

La respuesta del sensor depende de la conductividad iónica de la cerámica. Existen diversos factores que afectan a la conductividad iónica de oxígeno: la microestructura de la cerámica (densidad y tamaño de grano), la temperatura de sinterización, precipitación de fases poco conductoras, envejecimiento o precipitación de impurezas. Además, los sensores deberían estar diseñados para sostener ciclos térmicos sin roturas que acorten su vida útil.

En cualquier caso, si disminuye la conductividad iónica del elemento cerámico la impedancia del sensor cambiará. Así, su impedancia puede ser usada como diagnóstico. La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica puede ser utilizada para este fin. Además es una técnica no destructiva lo que significa que el sensor puede ser examinado durante su uso.

4.8.2.1-Introducción a la EIS [71-73]

La impedancia electroquímica es normalmente medida mediante la aplicación de un potencial en corriente alterna y la medida de la corriente que circula a través de la celda en función de la frecuencia. Normalmente se utiliza una pequeña señal de excitación, que expresada como una función del tiempo presenta la forma de la [Ec.4.8.1].

$$[\text{Ec.4.8.1}] \quad E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

Donde $E(t)$ es el potencial a tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal, y ω es la frecuencia radial, expresada en rad/s. La relación entre la frecuencia radial ω y la frecuencia f , expresada en Hz viene definida por la [Ec.4.8.2].

$$[\text{Ec.4.8.2}] \quad \omega = 2\pi f$$

En un sistema lineal, la respuesta, I_t , varía su fase y su amplitud ([Ec.4.8.3])

$$[\text{Ec.4.8.3}] \quad I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi)$$

Una expresión análoga a la ley de Ohm permite calcular la impedancia del sistema como la [Ec.4.8.4]. Así, la impedancia se puede expresar en términos de magnitud, Z_0 , y cambio de fase.

$$[\text{Ec.4.8.4}] \quad Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)}$$

Representaciones de los datos: Los datos experimentales para impedancias complejas, Z , medidas para un conjunto de valores de frecuencia, pueden analizarse mediante el uso de diversas coordenadas. A continuación se describen las más comunes: los diagramas de Nyquist y Bode.

- Diagrama de Nyquist: La impedancia, por definición, es una cantidad compleja que puede expresarse como la [Ec.4.8.5]. Donde j , la unidad imaginaria, equivale a $(-1)^{1/2}$.

$$[\text{Ec.4.8.5}] \quad Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi)$$

En los diagramas de Nyquist, la parte real de Z ($\text{Re}Z = Z'$) se muestra en el eje X mientras que la parte imaginaria de Z ($\text{Im}Z = Z''$) se representa en el eje Y del gráfico (ver Figura 4.8.3).

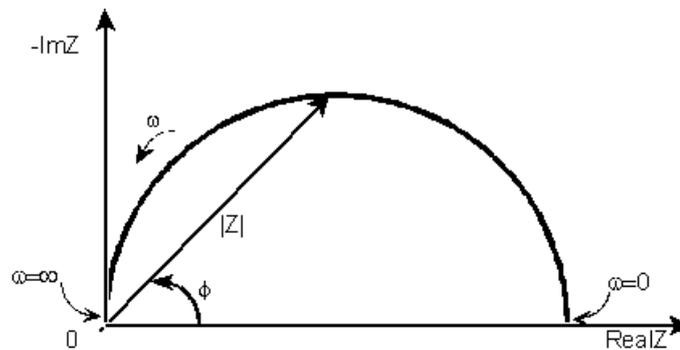


Figura 4.8.3 Ejemplo de diagrama de Nyquist

- Diagrama de Bode: Se basa en distinguir el valor absoluto de la impedancia ($|Z|$, "módulo de la impedancia") y su fase ($\arg Z$, "ángulo de fase"). Entonces, $|Z|$ y $\arg Z$ o sus logaritmos se representan como función del logaritmo decimal de la frecuencia. Reciben el nombre de diagramas de Bode de módulo y de fase respectivamente. En la Figura 4.8.4 se muestra un ejemplo.

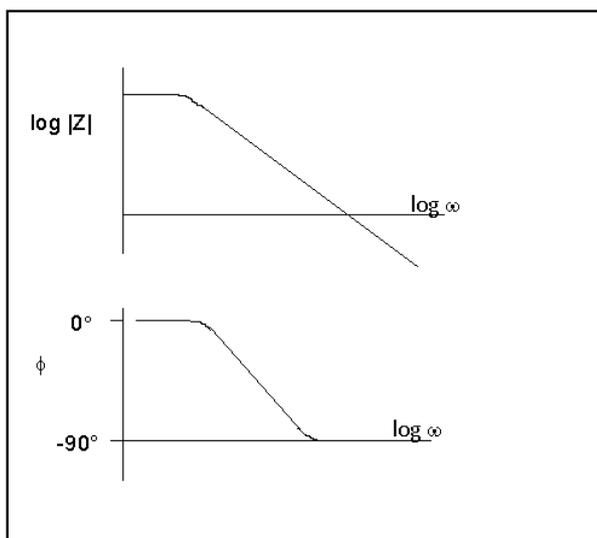


Figura 4.8.4 Ejemplo de los diagramas de Bode

4.8.2.2.-Montaje experimental

Para estudiar la respuesta del sensor se ha utilizado plomo fundido como electrodo de trabajo. Todos los experimentos se han realizado en un montaje estanco como el que se ha descrito anteriormente con plomo en el crisol cerámico. Los gases de cobertura utilizados ha sido: Ar + 10% H₂, Ar de alta pureza (99.999%), aire ($p_{O_2} = 0.2$ bar) y una mezcla Ar + 10% H₂ / H₂O con una presión parcial de oxígeno resultante de $2 \cdot 10^{-26}$ bar. El caudal de gas de cobertura se ha mantenido constante en todos los experimentos 40mL/min.

Las medidas de impedancia se han obtenido mediante un Solartron 1250 *Frequency Response Analyzer* (FRA) acoplado con un Solartron 1286 *Electrochemical Interface*, en un rango de frecuencias entre 65.5 kHz y 0.1Hz. Se han utilizado tres electrodos para las medidas de impedancia:

- Electrodo de trabajo: el cable de molibdeno de la mezcla In/In₂O₃
- Electrodo auxiliar; el cable de molibdeno sumergido en el plomo.
- Electrodo de referencia (un segundo sensor de oxígeno sumergido en el plomo fundido)

El software utilizado para el análisis de datos es ZView® (Scribner Associates, Inc). El circuito equivalente usado como modelo del mecanismo de conducción se muestra en la Figura 4.8.5 y representa el espectro de impedancia de una cerámica YSZ tal como sugiere N. Matsui [74].

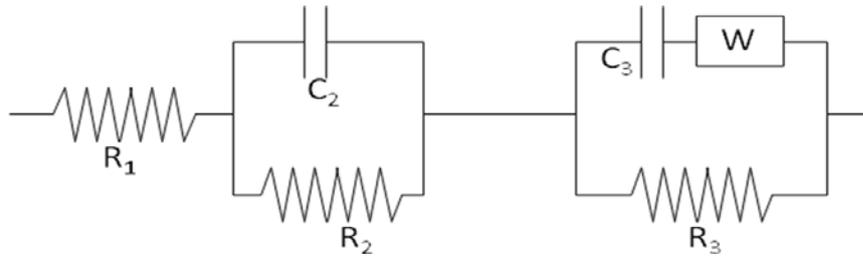


Figura 4.8.5 Circuito equivalente al mecanismo de conducción. R1 corresponde a la del medio, R2 / C2 para el límite de grano y R3, C3 y W (elemento de Warburg) para la reacción del oxígeno en el electrodo [74].

El semicírculo en el rango de bajas frecuencias estaría determinado por el aumento de impedancia en la reacción del oxígeno en el electrodo:



Estaría representada en el circuito equivalente por R3. El semicírculo a altas frecuencias representaría la resistencia del metal líquido y la resistencia del límite de grano y estaría representado por R1 y R2. El elemento Warburg se utiliza como un elemento de longitud finita [71]. Se describe como [Ec.4.8.6]:

$$[\text{Ec.4.8.6}] \quad Z_W = R_{DO} [\tanh(jS)^{-1/2}/(jS)^{-1/2}]$$

donde S se define como [Ec.4.8.7].

$$[\text{Ec.4.8.7}] \quad S = L^2 / D$$

donde L es el espesor de difusión efectiva y D es el coeficiente de difusión efectivo.

4.8.2.3.- Resultados

Los experimentos realizados se detallan a continuación:

- a) Influencia de la temperatura de operación en la conductividad iónica del elemento cerámico.
- b) Evaluación de la conductividad iónica del sensor en atmosferas con diferente contenido en oxígeno a 773K.
- c) Efecto de una capa de PbO en la impedancia del sensor
- d) Medida de la impedancia de un sensor cortocircuitado.

a) Influencia de la temperatura de operación en la conductividad iónica del elemento cerámico del sensor

Tal como se ha explicado en el capítulo 2, a temperaturas inferiores a 500°C la conductividad iónica de la YSZ disminuye de forma que deja de ser útil como electrolito sólido para sensores de oxígeno.

El objetivo de este experimento es explorar la influencia de la temperatura en la conductividad iónica de la YSZ. Se ha evaluado su efecto a 350°C, 425°C y 500°C.

Estos experimentos se han llevado a cabo con Ar 99.999% como gas de cobertura. Los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos a las tres temperaturas de trabajo se muestran en la Figura 4.8.6. Se puede observar que cuando la temperatura de trabajo se incrementa hay una reducción en el *loop* a bajas frecuencias.

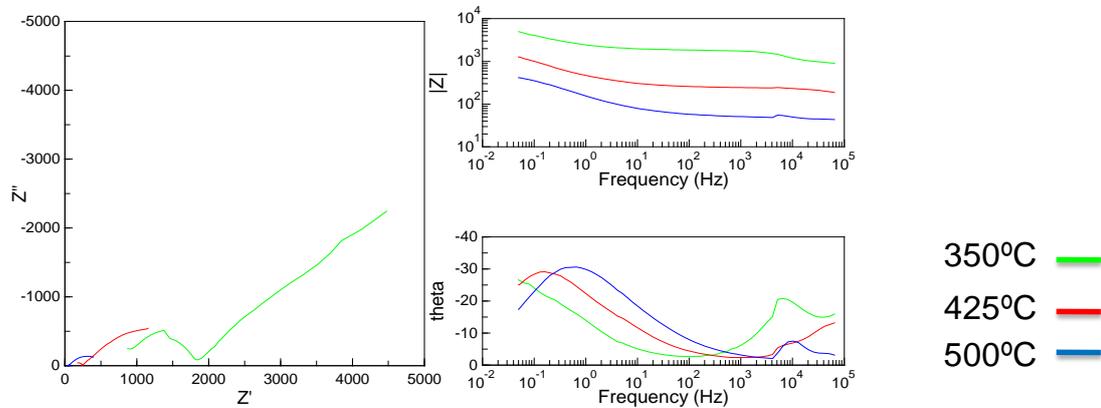


Figura 4.8.6 Diagramas de Nyquist y Bode de un sensor de oxígeno en plomo a 350°C, 425°C y 500°C con Ar 99.999% como gas de cobertura

La Tabla 4.8.1 muestra los parámetros ajustados para el circuito equivalente. Los datos experimentales correlacionan satisfactoriamente con los valores de impedancia ajustados al aplicar el circuito equivalente propuesto.

	350°C	425°C	500°C
R_1 (Ω)	872	155	42
R_2 (Ω)	894	84	7
C_2 (F)	$2.63 \cdot 10^{-8}$	$4.89 \cdot 10^{-8}$	$1.21 \cdot 10^{-6}$
R_{D_0} (Ω)	12303	2735	596
S (s)	31	16	4
R_3 (Ω)	15435	1920	515
C_3 (F)	$9.1 \cdot 10^{-3}$	$5.15 \cdot 10^{-3}$	$6.53 \cdot 10^{-3}$

Tabla 4.8.1. Parámetros del circuito equivalente a las tres temperatura analizadas

En la Tabla 4.8.1 se puede observar que al incrementar la temperatura de trabajo la resistencia del metal fundido obtenida del circuito equivalente (R_1) disminuye desde 872 Ω hasta 42 Ω . Además, se observa una disminución en el *loop* a altas frecuencias cuando se incrementa la temperatura. El *loop* a altas frecuencias aparece debido a la impedancia de los límites de grano [74-78]. Este fenómeno indica, tal como era esperado, que el incremento de la conductividad iónica en el elemento cerámico induce una reducción de la impedancia en el *loop* a alta frecuencia.

Cabe destacar que si se incrementa la temperatura se observa una bajada en el *loop* a bajas frecuencias. El semicírculo en el rango de las bajas frecuencias viene determinado por la impedancia derivada de la reacción del oxígeno. Así, puede observarse que si se trabaja a bajas temperaturas, la reacción del oxígeno en el electrodo está más impedida que a altas temperaturas.

Además, se observa una reducción en el parámetro S del elemento de Warburg cuando la temperatura aumenta. S se define como la relación entre el espesor de difusión efectiva y el coeficiente de difusión efectivo (ver [Ec.4.8.7]). Este fenómeno puede explicarse por el cambio en el coeficiente de difusión cuando cambia la temperatura. Un aumento en la temperatura incrementa el coeficiente de difusión de oxígeno en el elemento cerámico. En la Tabla 4.8.2 se muestran los coeficientes de difusión de oxígeno en la YSZ calculados a partir de la [Ec.4.8.7] (utilizando un espesor de pared del elemento cerámico del sensor de 1mm).

	S (s)	D (cm ² /s)
350°C	31	3.2·10 ⁻⁴
425°C	16	6.2·10 ⁻⁴
500°C	4	2.5·10 ⁻³

Tabla 4.8.2. Parámetro S obtenido del circuito equivalente y coeficiente de difusión de oxígeno en YSZ calculado a 350°C, 425°C y 500°C usando Ar 99.999% como gas de cobertura. Espesor de pared de YSZ de 1mm (L).

b) Evaluación de la conductividad iónica del sensor usando atmósferas con diferente contenido en oxígeno

Las propiedades de un electrolito en estado sólido pueden cambiar en función de las propiedades químicas de la atmósfera en la que se encuentre. Para evaluar estos cambios, se han expuesto sensores de oxígeno sumergidos en plomo fundido a los gases de cobertura siguientes:

- 90% Ar + 10% H₂, para evaluar las propiedades del sensor en un ambiente reductor
- Ar 99.999% donde el contenido en oxígeno es relativamente bajo (2 μL/L), aunque suficiente para oxidar el plomo a óxido de plomo.

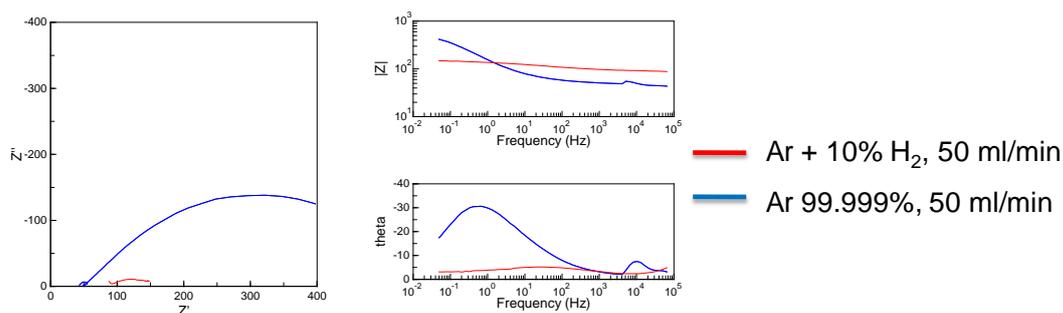


Figura 4.8.7 Diagramas de Nyquist y Bode de un sensor de oxígeno en plomo a 500°C, con Ar 99.999% y Ar + 10% H₂ como gases de cobertura

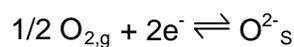
La Tabla 4.8.3 muestra los parámetros obtenidos. Los datos experimentales concuerdan satisfactoriamente con los valores de impedancia ajustados al aplicar el circuito equivalente propuesto.

	Ar 99.999%	Ar+10%H ₂
R ₁ (Ω)	42	42
R ₂ (Ω)	7	49
C ₂ (F)	1.21·10 ⁻⁶	9.27·10 ⁻⁹
R _{Do} (Ω)	1845	4020
S (s)	41	41
R ₃ (Ω)	448	54
C ₃ (F)	5.07·10 ⁻³	1.59·10 ⁻³

Tabla 4.8.3. Parámetros del circuito equivalente usando Ar 99.999% y Ar + 10% H₂ a 500°C

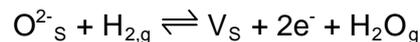
Puede observarse en la Tabla 4.8.3 que la resistencia del metal líquido obtenida para ambos gases de cobertura es la misma y que hay un ligero incremento en la resistencia asociada a los límites de grano. Los principales cambios se observan en la capacitancia asociada a límites de grano.

Se ha observado un cambio significativo en los parámetros correspondientes a la reacción del oxígeno (*loop* a bajas frecuencias)



Cuando los sensores son expuestos a un ambiente reductor se observa una reducción en la resistencia de la reacción de oxígeno. No se observan diferencias significativas en S ni en la capacitancia de la reacción de oxígeno en el electrodo (C₃).

La presencia de hidrógeno en el gas de cobertura establecería la siguiente reacción de equilibrio:



De esta forma, las posiciones de oxígeno en el elemento cerámico reaccionarían con hidrógeno para producir vacantes, electrones y agua. En este contexto, las vacantes generadas en el electrolito en estado sólido provocan un aumento en la conductividad iónica. Esto debería llevar a una disminución en la impedancia tal como se observa.

c) Efecto de una capa de PbO en la impedancia del sensor

Un problema relacionado con el uso industrial de sensores de oxígeno basados en electrolitos en estado sólido es la acumulación de materiales no conductores en la superficie del electrodo. Si el contenido de oxígeno en el plomo es alto puede llevar a la formación de óxido de plomo. Además, pueden circular por el refrigerante escamas de otros óxidos metálicos provenientes de materiales estructurales del reactor. Estos materiales pueden acumularse en la superficie del electrodo bloqueando su área activa. En este sentido, se propone utilizar la EIS como herramienta de diagnóstico para detectar la acumulación de óxidos metálicos en la superficie del electrolito sólido.

Previamente al experimento, se ha forzado la formación de una capa de PbO en la superficie del electrodo, Para ello se ha sumergido el sensor en plomo fundido y se ha expuesto a un caudal de aire para oxidarlo. Este proceso se ha repetido diversas veces. En la Figura 4.8.8 se muestra una micrografía SEM del elemento cerámico del sensor cubierto con la capa de PbO. Se puede observar que la capa de PbO está adherida a la superficie del sensor y que tiene un espesor de unos 90 μm .

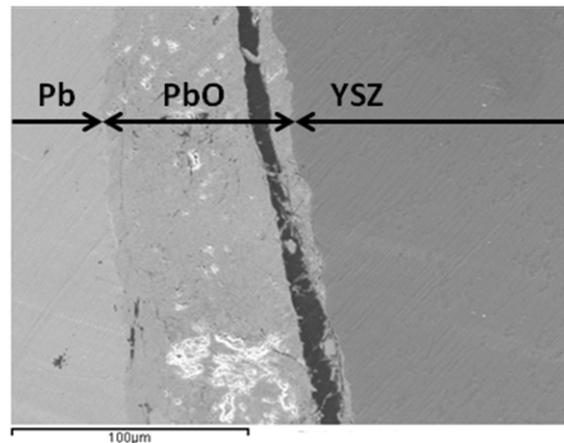


Figura 4.8.8 Micrografía SEM de la capa de PbO depositada en el sensor de oxígeno.

Los diagramas de Nyquist obtenidos para el sensor antes y después de la formación de la capa de PbO se muestran en la Figura 4.8.9. El experimento se llevó a cabo con Ar 99.999% como gas de cobertura a 500°C. Se puede observar una diferencia significativa en la impedancia del sistema debida a la formación de PbO. Puede observarse que en el caso del sensor cubierto con una capa de PbO, hay un incremento de impedancia en el *loop* a bajas frecuencias.

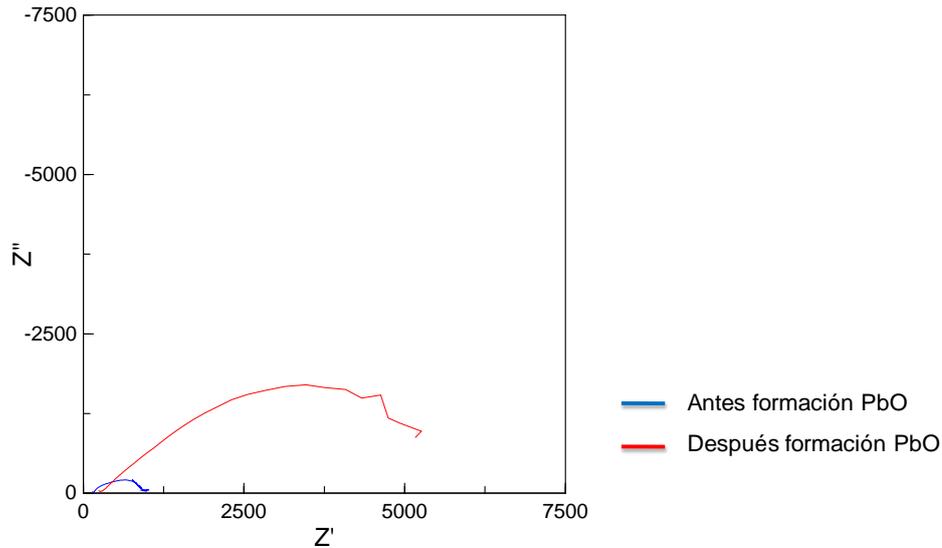


Figura 4.8.9 Diagrama de Nyquist de un sensor de oxígeno en plomo a 500°C con Ar 99.999%. La superficie del sensor ha sido cubierta previamente con PbO

Esto significaría que la reacción del oxígeno en el electrodo se halla parcialmente impedida debido a la presencia de una barrera (PbO) entre el electrodo de trabajo (Pb fundido) y la superficie del electrolito en estado sólido (YSZ)

Estos resultados parecen demostrar que la EIS es un método apropiado para detectar la acumulación de óxidos metálicos no conductores en el sensor durante su operación.

d) Impedancia de un sensor cortocircuitado

La presión parcial de oxígeno correspondiente a la formación de capas de pasivación estables en los aceros estructurales sumergidos en plomo fundido es cercana a la presión parcial de oxígeno teórica del sistema de referencia ($\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$, $p_{\text{O}_2} = 2.68 \cdot 10^{-31}$ bar a 500°C). De esta forma, el potencial medido sería cercano a 0 mV. En esta circunstancia, no sería posible saber si el sensor estaría midiendo una p_{O_2} válida, o si, por el contrario, se hallaría cortocircuitado

La impedancia de un sensor cortocircuitado se ha medido a 500°C usando Ar 99.999% como gas de cobertura. El diagrama de Nyquist obtenido se muestra en la Figura 4.8.10.

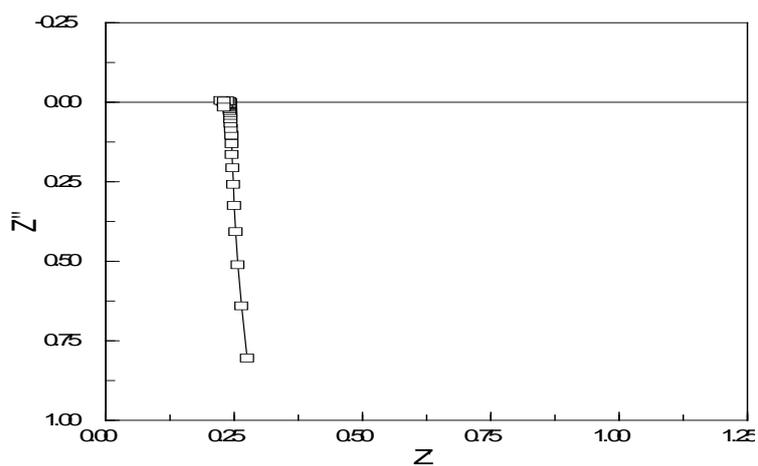


Figura 4.8.10 Diagrama de Nyquist de un sensor de oxígeno cortocircuitado a 773K en plomo

Es importante notar que se obtiene una impedancia muy baja y casi independiente de la frecuencia. Este resultado es indicativo que el sensor se halla cortocircuitado.

4.8.3.- Discusión de resultados

En este capítulo se han propuesto dos métodos para monitorizar el estado de los sensores en operación. El primero está basado en forzar la circulación de una intensidad a través del electrolito sólido. El segundo se basa en la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

-En el método de las intensidades se puede observar como los sensores que calibran satisfactoriamente, definen una región de potenciales cuando se les aplica una corriente durante un breve espacio de tiempo. Esta región se encuentra mejor definida cuando la corriente aplicada es de 10 μA y el LBE se halla saturado de oxígeno. Este hecho podría permitir el desarrollo de un test de rutina durante el uso de los sensores para confirmar que su respuesta continua siendo satisfactoria.

-En el método basado en el uso de la espectroscopia de impedancia electroquímica:

- Se ha observado una reducción significativa de la impedancia del sensor cuando la temperatura aumenta debido a un cambio en las propiedades de la disolución, límites de grano y la reacción del oxígeno en el electrodo.
- En ambientes reductores se produce una disminución de la impedancia del sensor en comparación con ambientes con alto contenido en oxígeno. Esto puede ser justificado por el aumento de la conductividad iónica del electrolito en estado sólido debido a la creación de vacantes de oxígeno.
- Se ha demostrado que la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es capaz de detectar la acumulación de óxidos metálicos en la superficie de los sensores y una posible fractura del elemento cerámico durante la operación de los sensores.

5.- Conclusiones

5.- CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral se deducen las siguientes conclusiones:

1. Los valores obtenidos para la solubilidad de oxígeno en LBE en el margen de temperaturas comprendido entre 460 y 540 °C van desde $5.8 \cdot 10^{-4}$ % en peso a 460 °C hasta $1.4 \cdot 10^{-3}$ % en peso a 540 °C. Los resultados obtenidos corroboran los resultados de Ganesan [55] y Ghetta [62].
2. Los valores obtenidos para los coeficientes de difusión de oxígeno en LBE en el margen de temperaturas comprendido entre 460 y 540 °C van desde $4.4 \cdot 10^{-6}$ cm^2s^{-1} a 460°C hasta $9.3 \cdot 10^{-6}$ cm^2s^{-1} a 540°C y muestran una correlación con los datos bibliográficos existentes, especialmente con los obtenidos por Ganesan [55] aunque el rango de temperaturas sea inferior.
3. En el estudio del efecto de las impurezas metálicas en experiencias realizadas a 500°C, no se observan efectos en la solubilidad de oxígeno en el LBE cuando la fracción molar de la impureza metálica es inferior a $5 \cdot 10^{-5}$ para el indio, $6 \cdot 10^{-4}$ para el níquel y $1.8 \cdot 10^{-4}$ para el hierro.
4. En el caso del indio, para fracciones molares superiores a $1 \cdot 10^{-4}$ y con Ar 99.999%, como gas de cobertura pobre en oxígeno, se observa una estabilización del potencial a valores correspondientes a actividad unidad, lo que corresponde a la saturación de indio en el LBE. No obstante, en gases de cobertura ricos en oxígeno y fracciones molares de indio entre $5 \cdot 10^{-5}$ y $1 \cdot 10^{-4}$ se observa inicialmente formación de PbO para formar posteriormente In_2O_3 . Este resultado indica que la formación de PbO se halla cinéticamente favorecida aunque, con el tiempo, se produce un enriquecimiento en indio del LBE.
5. En concentraciones elevadas de hierro ($x_{\text{Fe}} > 7.8 \cdot 10^{-4}$) no se detecta un aumento de concentración de oxígeno al introducir aire como gas de cobertura. Este hecho se explica por la formación de una capa de óxido de hierro en la superficie del LBE, que impide la disolución de oxígeno. Se ha observado un comportamiento paralelo en disoluciones saturadas en cromo.

6. Los prototipos de cubierta protectora IQS y CIEMAT permiten que los sensores puedan ser utilizados en condiciones dinámicas de LBE y Pb (velocidad lineal máxima del metal fundido de 5 cm/s) ya que protegen la vaina cerámica. En el montaje en plomo, las vainas cerámicas se han degradado en mayor medida que en el montaje en LBE. En el prototipo CIEMAT se ha observado la creación de zonas enriquecidas en oxígeno entre la vaina cerámica y la cubierta protectora. Este hecho impide una repuesta inmediata del sensor a cambios en la concentración de oxígeno.

Las diferencias entre los resultados obtenidos entre sensores con diferentes sistemas de referencia ($\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$) no son atribuibles al cambio de dicho sistema de referencia si no a otros factores como su posición en el montaje o la degradación de la vaina.

7. Se ha desarrollado un sistema para utilizar los sensores de oxígeno en LBE a temperaturas del orden de 300 °C basado en un sistema de calefacción de la mezcla de referencia $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$. Se observa una buena correlación entre los valores calculados para el LBE a temperaturas entre 200 °C y 350 °C y los valores experimentales. Para el uso en continuo de sensores con calefacción interna, es necesario proteger con una vaina de alúmina el termopar para evitar su degradación con el tiempo. Se han obtenido resultados satisfactorios en experiencias en condiciones estáticas de más de 1000 h de duración.

8. Se ha comparado la respuesta de los sensores utilizados en la presente Tesis Doctoral con otros diseñados por otro laboratorio (KIT, Alemania). Los sistemas de referencia que emplean los dos sensores son distintos. Los resultados obtenidos con los dos sensores ensayados en idénticas condiciones experimentales son equivalentes: en ambos casos, las desviaciones respecto a los cálculos teóricos están en el margen de 5 mV.

9. Se han desarrollado dos métodos para la verificación del estado de sensores de oxígeno en operación en Pb-Bi fundido: mediante la circulación de una intensidad de corriente a través de YSZ o mediante el uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Según el método de las intensidades, los sensores que funcionan de forma satisfactoria definen una región de potenciales (entre -0.5 V y -0.75 V) cuando se les aplica una corriente durante un breve espacio de tiempo. Esta región se encuentra mejor definida cuando la corriente aplicada es de 10 μA y el LBE se halla saturado de oxígeno. Este hecho podría permitir el desarrollo de un test de rutina durante el uso de los sensores para confirmar que su respuesta continua siendo satisfactoria.

El uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica permite detectar la acumulación de óxidos metálicos en la superficie de los sensores y posibles

fracturas del elemento cerámico durante la operación de los sensores. La impedancia del sensor se reduce significativamente cuando la temperatura aumenta debido a un cambio en las propiedades de la disolución, límites de grano y la reacción del oxígeno en el electrodo. Además, en ambientes reductores se produce una disminución de la impedancia del sensor en comparación con ambientes con alto contenido en oxígeno. Este hecho puede ser explicado por el aumento de la conductividad iónica del electrolito en estado sólido debido a la creación de vacantes de oxígeno.

6.- Bibliografía

6.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] FORO Nuclear, http://www.foronuclear.org/energia_nuclear_mundo.jsp, 12/6/2012.
- [2] FORO Nuclear, http://www.foronuclear.org/energia_nuclear_espana.jsp, 5/11/2011.
- [3] Producción de Energía Eléctrica Nuclear - Energía nuclear - Energía - Mº de Industria, Turismo y Comercio
http://www.mityc.es/energia/nuclear/Centrales/Espana/Produccion/Paginas/produccion_Nucleoelectrica.aspx, 5/11/2011.
- [4] El sistema eléctrico español 2009,
http://www.ree.es/sistema_electrico/pdf/infosis/sintesis_REE_2009.pdf, 05/11/2011.
- [5] K.H. Lieser, Nuclear and Radiochemistry: Fundamentals and Applications, VCH, (1997) 300.
- [6] El CSN y las radiaciones, <http://www.csn.es/publicaciones/gupro.pdf>, 05/11/2011.
- [7] El Cabril
http://www.csn.es/index.php?option=com_content&view=article&id=50&Itemid=86&lang=en, 5/11/2011
- [8] Fabricación de elementos combustibles - Energía nuclear - Energía - Mº de Industria, Turismo y Comercio
<http://www.mityc.es/energia/nuclear/Combustible/Paginas/FabCombustibles.aspx>, 5/11/2011.
- [9] El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad Principios básicos y tecnología,
<http://www.geousal9803.com/descargas/almacenamiento%20geologico%20profundo.pdf>, 05/11/2011.
- [10] P&T as a Waste Management Option. Impact of P&T on Nuclear Waste Management. Workshop on Managing Nuclear Knowledge, 22-26 August, Trieste,
http://www.iaea.org/inisnkm/nkm/aws/fnss/fulltext/ictp2005_Gudowski_Trieste-2005-PartA.pdf, 05/11/2011.
- [11] Características del almacenamiento en piscinas - Residuos de Alta Actividad - Actividades y Proyectos - Enresa
http://www.enresa.es/actividades_y_proyectos/raa/almacenamiento_en_piscinas, 5/11/2011.
- [12] Presentación del proyecto - Comisión interministerial para selección del emplazamiento ATC y centro tecnológico,
http://www.emplazamientoatc.es/Paginas/presentacion_proyecto.aspx, 5/11/2011.
- [13] El almacén temporal centralizado,

http://www.enresa.es/files/multimedios/dossier_atc.pdf, 05/11/2011.

- [14] Corrosion-Resistant Materials for Yucca Mountain, https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-materials-yucca_mountain, 21/04/2010.
- [15] de la Torre , Alfonso, L. Palacios, 222 cuestiones sobre la energía, Foro de la Industria Nuclear Española, Madrid, 2007.
- [16] J. Konys, Material compability with HLM, experimental facilities for corrosion and results, Vella Thematic School, Karlsruhe (2008).
- [17] V. Baylac-Domengetroy, Investigations related to the generation of reaction products in the target of accelerator driven systems for nuclear waste incineration, *Wiss. Ber. - Forschungszent. Karlsruhe* (2003) i-x, 1-91.
- [18] ENRESA, Separación de elementos transuránicos y algunos productos de fisión presentes en los combustibles nucleares irradiados, *Publicación técnica*. 02 (2006).
- [19] H. Condé, The Impact of Nuclear Science on Life Science. Introduction on ADS for Waste Incineration and Energy Production, Uppsala University (2003).
- [20] C. Fazio, Lead Fast reactor systems: Key technological and materials issues Vella Workshop, Karlsruhe (2009).
- [21] W.Gudowski, Why Accelerator-Driven Transmutation of Wastes Enables Future Nuclear Power. FR202, XX International Linac Conference, Monterrey, California (2000) 1038.
- [22] The European Technical Working Group, A European Roadmap for Developing Accelerator Driven Systems (ADS) for nuclear incineration (2001).
- [23] Y. Kurata, T. Takizuka, T. Osugi, H. Takano, The accelerator driven system strategy in Japan., *J. Nucl. Mater.* 301 (2002) 1-7.
- [24] Working Group on Lead-bismuth Eutectic, Handbook on Lead-Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compability, Thermal-hydraulics and Technologies, 2007 ed., OECD, 2007.
- [25] IAEA, Comparative assessment of thermophysical and thermohydraulic characteristics of lead, lead-bismuth and sodium coolants for fast reactors, TECDOC-1289 (2002).
- [26] A.V. Zrodnikov, A.D. Efanov, Y.I. Orlov, P.N. Martynov, V.M. Troyanov, A.E. Rusanov, Heavy Liquid Metal Coolant - Lead-Bismuth and Lead - Technology., *At. Energy (N. Y. , NY, U. S.)*. 97 (2004) 534-537.
- [27] L. Cinotti, B. Giraud, H.A. Abderrahim, The experimental accelerator driven system (XADS) designs in the EURATOM 5th framework program., *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 148-155.
- [28] L. Cinotti, G. Gherardi, The Pb-Bi cooled XADS status of development., *J. Nucl. Mater.* 301 (2002) 8-14.

- [29] OECD, Utilisation and Reliability of High Power Proton Accelerators (HPPA5). Workshop Proceedings, Mol, Belgium (2008).
- [30] F. Groeschel, C. Fazio, J. Knebel, C. Perret, A. Janett, G. Laffont, L. Cachon, T. Kirchner, A. Cadiou, A. Guertin, P. Agostini, The MEGAPIE 1 MW target in support to ADS development: status of R&D and design., *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 156-162.
- [31] J. Buongiorno, C. Larson, K.R. Czerwinski, Speciation of polonium released from molten lead-bismuth., *Radiochim. Acta.* 91 (2003) 153-158.
- [32] L. Ortiz, J. Braet, Literature Study of Polonium Removal Techniques from LBE, *Proceedings Fifth Edition of the International Workshop on Materials for Heavy Liquid Metal cooled Reactors and Related Technologies (HeLiMeRT)*, Mol, Belgium (2009).
- [33] H. Glasbrenner, J. Eikenberg, F. Groeschel, L. Zanini, Polonium formation in Pb-55.5Bi under proton irradiation., *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 270-274.
- [34] A. Almazouzi, Material classification and Selection for application in ADS and fast nuclear systems, Vella Thematic School, Karlsruhe (2008).
- [35] C. Schroer, Z. Voss, J. Novotny, J. Konys, Quantification of the degradation of steels exposed to liquid lead-bismuth eutectic., *Wiss. Ber. - Forschungszent. Karlsruhe* (2006) i-v, 1-23.
- [36] F.J. Martin, L. Soler, F. Hernandez, D. Gomez-Briceno, Oxide layer stability in lead-bismuth at high temperature., *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 194-198.
- [37] G. Muller, A. Heinzl, J. Konys, G. Schumacher, A. Weisenburger, F. Zimmermann, V. Engelko, A. Rusanov, V. Markov, Results of steel corrosion tests in flowing liquid Pb/Bi at 420-600 °C after 2000 h., *J. Nucl. Mater.* 301 (2002) 40-46.
- [38] F. Barbier, G. Benamati, C. Fazio, A. Rusanov, Compatibility tests of steels in flowing liquid lead-bismuth., *J. Nucl. Mater.* 295 (2001) 149-156.
- [39] N. Li, Active control of oxygen in molten lead-bismuth eutectic systems to prevent steel corrosion and coolant contamination., *J. Nucl. Mater.* 300 (2002) 73-81.
- [40] V. Ghetta, J. Fouletier, M. Henault, A. Le Moulec, Control and monitoring of oxygen content in molten metals. application to lead and lead-bismuth melts., *J. Phys. N.* 12 (2002) 123-140.
- [41] G. Mueller, A. Heinzl, G. Schumacher, A. Weisenburger, Control of oxygen concentration in liquid lead and lead-bismuth., *J. Nucl. Mater.* 321 (2003) 256-262.
- [42] J.R. Stetter, W.R. Penrose, S. Yao, Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS., *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) S11-S16.
- [43] A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, *Electrochemical Dictionary*, 1st ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [44] J. Janata, *Principles of chemical sensors*, Plenum Publishing corporation, Nueva York, 1989.

- [45] J.N. Pratt, Applications of solid electrolytes in thermodynamic studies of materials: a review., *Metall. Trans. A.* 21A (1990) 1223-1250.
- [46] P.G. Bruce, Solid State Electrochemistry, 1st ed., Cambridge University Press, Reino Unido, 1995.
- [47] DoITPoMS TLP Library Fuel Cells Electrolyte http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php, 31/08/2011.
- [48] R.E. Chinn, Ceramography: Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, American Ceramic Society (2002) 214.
- [49] S.P.S. Badwal, Yttria tetragonal zirconia polycrystalline electrolytes for solid state electrochemical cells., *Appl. Phys. A.* A50 (1990) 449-462.
- [50] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, (1989) 1829.
- [51] R. Ganesan, T. Gnanasekaran, R.S. Srinivasa, Electrochemical study on determination of diffusivity, activity and solubility of oxygen in liquid bismuth., *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 739-747.
- [52] P.W. Atkins, Physical Chemistry, 6th Edition. (1998) 1014.
- [53] C. Schroer, J. Konys, Physical chemistry of corrosion and oxygen control in liquid lead and lead-bismuth eutectic., *Wiss. Ber. - Forschungszent. Karlsruhe* (2007) i-v, 1-42.
- [54] S. Colominas, Tesis Doctoral, Desarrollo de un sensor potenciométrico de oxígeno para el eutéctico 44.5% Pb - 55.5% Bi fundido, IQS (2006).
- [55] R. Ganesan, T. Gnanasekaran, R.S. Srinivasa, Diffusivity, activity and solubility of oxygen in liquid lead and lead-bismuth eutectic alloy by electrochemical methods., *J. Nucl. Mater.* 349 (2006) 133-149.
- [56] K.E. Oberg, L.M. Friedman, W.M. Boorstein, R.A. Rapp, Diffusivity and solubility of oxygen in liquid copper and liquid silver from electrochemical measurements., *Met. Trans.* 4 (1973) 61-67.
- [57] Working Group on Lead-bismuth Eutectic, Thermodynamic Relationships and Heavy Liquid metal interaction with other coolants, in: OECD/NEA Nuclear Science Committee Working Party on Scientific Issues of the Fuel Cycle (Ed.), Handbook on Lead-Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compability, Thermal-hydraulics and Technologies, OECD, Borrador 2010.
- [58] H. Steen, O. Grinder, Solubility of oxygen in liquid lead and two lead alloys., *Scand. J. Metall.* 11 (1982) 155-157.
- [59] E.N. Rodigina, K.Z. Gornel'skii, V.F. Luginina, Enthalpy and specific heat of yellow lead monoxide at high temperatures., *Zh. Fiz. Khim.* 35 (1961) 1799-1802.
- [60] A. Taskinen, Thermodynamics and solubility of oxygen in liquid lead., *Scand. J. Metall.* 8 (1979) 185-190.

- [61] J.-. Courouau, Electrochemical oxygen sensors for on-line monitoring in lead-bismuth alloys: status of development., *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 254-259.
- [62] V. Ghetta, A. Maitre, J. Gachon, Thermodynamic and Corrosion Studies Related to Liquid PbBi, Proceedings of the MEGAPIE Technical Review Meeting (2004).
- [63] J. Crank, The Mathematics of Diffusion. 2d Ed, Clarendon Press (1975) 414.
- [64] R. Szwarc, K.E. Oberg, R.A. Rapp, Diffusivity and solubility of oxygen in liquid lead from electrochemical measurements., *High Temp. Sci.* 4 (1972) 347-356.
- [65] G.K. Bandyopadhyay, H.S. Ray, Kinetics of oxygen solution in molten lead., *Met. Trans.* 2 (1971) 3055-3061.
- [66] S. Honma, N. Sano, Y. Matsushita, Electrochemical measurement of the diffusivity of oxygen in liquid lead., *Met. Trans.* 2 (1971) 1494-1496.
- [67] B.F. Gromov, B.A. Shmatko, , *Journal of Obninsk.* N4 (1996).
- [68] S. Otsuka, Z. Kozuka, Diffusivity of oxygen in liquid lead by electrochemical measurements., *Metall. Trans. , B.* 6B (1975) 389-394.
- [69] H. Charle, J. Osterwald, Electrochemical equilibrium and diffusion studies in the lead-oxygen system., *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main).* 99 (1976) 199-208.
- [70] R. Bosch, Lambda oxygen sensors. Catalogue (2008).
- [71] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems, John Wiley & Sons, Canada, 1987.
- [72] A.J. Bard, L.R. Faulkner, ELECTROCHEMICAL METHODS. Fundamentals and Applications, 2nd ed., Wiley, Estados Unidos, 2001.
- [73] Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión, <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>, 27/09/2011.
- [74] N. Matsui, Complex-impedance analysis for the development of zirconia oxygen sensors, *Solid State Ionics.* 3-4 (1981) 525-529.
- [75] D. Eder, R. Kramer, Impedance spectroscopy of reduced monoclinic zirconia., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 4476-4483.
- [76] C.M.S. Rodrigues, J.A. Labrincha, F.M.B. Marques, Study of yttria-stabilized zirconia-glass composites by impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 4303-4309.
- [77] F.C. Fonseca, D.Z. de Florio, R. Muccillo, Impedance spectroscopy study of the sintering of yttria-stabilized zirconia/magnesia composites, *Solid State Ionics.* 180 (2009) 822-826.
- [78] E.J. Abram, D.C. Sinclair, A.R. West, A strategy for analysis and modelling of impedance spectroscopy data of electroceramics. Doped lanthanum gallate., *J. Electroceram.* 10 (2003) 165-177.

[79] IUPAC, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 3rd Edition, 2007

[80] OIEA, <http://pris.iaea.org/pris/> 12/06/12