



Universitat Ramon Llull

TESIS DOCTORAL

Título: Química del Oxígeno en el eutéctico 44.5% Plomo 55.5% Bismuto fundido. Aplicación a reactores ADS

Realizada por Ariadna Verdaguer Ferrer

en el Centro Escuela Técnica Superior IQS

y en el Departamento Química Analítica

Dirigida por Dr. Jordi Abellà

Sumario

La gestión de los residuos nucleares de vida larga y alta actividad es una de las mayores preocupaciones acerca de la energía nuclear. En el marco del proyecto europeo IP EUROTRANS (EURATOM *6th Framework Programme*) y de los proyectos españoles COMETA (ENE2005-08611-C02-02) y COPLOGEN (ENE2009-14223-C02-02) se ha propuesto utilizar reactores ADS (*Accelerator Driven Systems*) para transmutar este tipo de residuos. En estos reactores, protones de alta energía colisionarían con el blanco de espalación produciendo neutrones rápidos que, a su vez, serían capaces de transmutar elementos radioactivos de vida larga en otros de vida corta.

En estos reactores, se propone usar el eutéctico plomo-bismuto (44.5 % Pb – 55.5 % Bi) como refrigerante debido a su bajo punto de fusión y a que puede ser usado como blanco de espalación para producir neutrones rápidos. No obstante, esta aleación es altamente corrosiva de los materiales estructurales, especialmente los aceros inoxidables. Por ello, se hace necesaria una capa de óxido de pasivación que los proteja. En este entorno, se deberá controlar el oxígeno del medio, que tiene que ser suficiente para formar la capa de pasivación pero inferior al de formación de PbO. Debe tenerse en cuenta que el plomo-bismuto, en las condiciones de operación, será un líquido en movimiento y no conviene tener partículas sólidas de óxido que puedan erosionar o bloquear partes del reactor.

Con el objetivo de poder medir contenidos de oxígeno del orden de 10^{-20} bar, en esta Tesis Doctoral, se propone utilizar sensores potenciométricos de oxígeno con electrolito sólido de ZrO_2 dopado con Y_2O_3 , YSZ, conductor del ión O^{2-} . Para su uso en circuitos experimentales es necesario establecer un método de calibración de sensores durante su operación y desarrollar prototipos que puedan ser usados en condiciones dinámicas. Por otro lado, debido a que a temperaturas bajas ($T < 400^\circ C$) el electrolito sólido utilizado pierde su capacidad conductora de oxígeno se han adaptado los sensores para su posible utilización a temperaturas del orden de $300^\circ C$.

Para estudiar la corrosión del material estructural y controlar la química del eutéctico en estos reactores se ha determinado la solubilidad y la difusión de oxígeno en el metal fundido y la influencia de impurezas metálicas (In, Ni, Cr y Fe) en la solubilidad de oxígeno en el plomo-bismuto.

Además, dado que centros de investigación de diversos países participan en el proyecto IP EUROTRANS se ha comparado la respuesta de dos sensores de oxígeno fabricados por distintos laboratorios, con diferente sistema de referencia y fabricación del electrolito sólido en las mismas condiciones experimentales

Índice

ÍNDICE

<u>1.- Residuos nucleares y nuevos reactores</u>	1
1.1.- Industria nuclear	3
1.2.- Residuos radioactivos	5
1.2.1.- Emisión alfa, beta y gamma	6
1.2.2.- Gestión de residuos de baja y media actividad	8
1.2.3.- Gestión de residuos de alta actividad	9
1.2.3.1.-Combustible	9
1.2.3.2.-Gestión del combustible gastado	11
1.3.- Propuestas para la gestión de residuos de alta actividad	15
1.3.1.- Almacenamiento geológico profundo	15
1.3.2.- Partición y transmutación (P&T)	17
1.3.2.1.- Transmutación en reactores rápidos (IV Generación)	18
1.3.2.2.- Transmutación en reactores acelerados <i>Accelerator Driven Systems (ADS)</i>	20
1.4.- Reactores nucleares con metales líquidos	26
1.4.1.- Metales ligeros frente metales pesados	26
1.4.2.- Comparación entre metales pesados: Pb frente LBE	29
1.4.2.1.- Ventajas de utilizar el eutéctico Pb Bi	29
1.4.2.2.- Desventajas de utilizar el eutéctico Pb-Bi	30
1.4.3.- Principales inconvenientes del uso de LBE como refrigerante	31
1.4.3.1.- Formación de polonio	31
1.4.3.2.- Corrosión de los materiales estructurales	31
 <u>2. – Sensores de oxígeno</u>	 37
2.1.- Conducción iónica y electrónica	40
2.2.- Electrolito sólido: Óxido de circonio	41
2.3.- Sensores de oxígeno	45
2.3.1.- Desarrollo teórico	45
2.3.2.- Sistemas de referencia	47
2.3.2.1.- Mezcla de gases con contenido en O ₂ conocido	47
2.3.2.2.- Equilibrios que fijan presión parcial de oxígeno	47
2.3.3.- Ejemplo de cálculo del potencial teórico del sensor en unas condiciones determinadas	49
2.3.4.- Ejemplos comerciales	52

2.3.4.1.- Sensor potenciométrico de oxígeno: sonda Lambda	52
2.3.4.2.- Sensor amperométrico de oxígeno: Electrodo de Clark	53
3. – <u>Objetivos</u>	55
4. – <u>Parte experimental y resultados</u>	59
4.1.- Desarrollo de sensores de oxígeno	61
4.1.1.-Diseño sensor de oxígeno	61
4.1.1.1.- Materiales y reactivos	62
4.1.1.2.- Procedimiento para la construcción de un sensor de oxígeno	64
4.1.1.3.- Montaje experimental y sistema de adquisición de datos	65
4.1.2.- Métodos para la calibración de sensores en el laboratorio	68
4.2.-Solubilidad de oxígeno en el eutéctico Pb-Bi. Bomba columbimétrica	70
4.2.1.- Entorno teórico	70
4.2.1.1.- Potencial químico, actividad y coeficiente de actividad	71
4.2.1.2.- Solubilidad de oxígeno en LBE	73
4.2.2.- Diseños experimentales	76
4.2.2.1 Antecedentes. Diseño 1	76
4.2.2.2 Diseño 2	79
4.2.2.3 Diseño 3	83
4.2.3- Discusión de resultados	90
4.2.3.1.- Datos bibliográficos	90
4.2.3.2.- Resultados	92
4.3.- Estudios de difusión de oxígeno.en LBE	94
4.3.1.- Entorno teórico	94
4.3.2.- Diseño experimental	100
4.3.3.- Resultados y discusión	101
4.3.4.- Discusión de resultados	106
4.3.4.1.- Datos bibliográficos	106
4.3.4.2.- Resultados	108
4.4.- Efecto de impurezas metálicas en la solubilidad de oxígeno en LBE	110
4.4.1.- Entorno teórico	111

4.4.2.- Efecto de impurezas metálicas en la solubilidad de oxígeno en LBE	114
4.4.2.1– Efecto del indio	114
4.4.2.2– Efecto del níquel	119
4.4.2.3– Efecto del hierro	123
4.4.2.4– Efecto del cromo	128
4.4.3. – Discusión de resultados	129
4.5.- Sensores de oxígeno en circuitos experimentales	130
4.5.1.- Diseño de los prototipos de sensores	131
4.5.2.- Experiencias en LBE	133
4.5.2.1.- Montaje experimental	133
4.5.2.2.- Resultados	136
4.5.2.3.- Estado del montaje y de los sensores al finalizar la experiencia	141
4.5.2.4.- Evaluación de los resultados	146
4.5.3.- Experiencias en Pb	147
4.5.3.1.- Modificaciones del montaje experimental	147
4.5.3.2.- Resultados	151
4.5.3.3.- Estado del montaje y de los sensores al finalizar la experiencia	153
4.5.4. – Discusión de resultados	162
4.6.- Sensores de oxígeno para la operación a temperaturas del orden de 300°C	163
4.6.1.- Diseño sensores	164
4.6.1.1.-Calefacción de la vaina de YSZ	164
4.6.1.2.-Calefacción del sistema de referencia	164
4.6.2.- Entorno teórico	169
4.6.3.- Resultados y discusión	171
4.6.3.1.-Experiencias sin calefacción	171
4.6.3.2.-Experiencias con calefacción	175
4.6.3.3.-Experiencias de larga duración	179
4.6.4.- Discusión de resultados	181
4.7.- Comparación entre sensores de oxígeno	182
4.7.1.- Entorno teórico	183
4.7.2.- Montaje experimental	185
4.7.2.1– Montaje SECALOR	185
4.7.2.2– Sensores de oxígeno	187

4.7.3.- Resultados y discusión	192
4.7.3.1– Comparación de la microestructura del elemento cerámico	192
4.7.3.2– Resultados del sensor KIT	194
4.7.3.3– Resultados del sensor IQS	198
4.7.4.- Discusión final	202
4.8.- Métodos para monitorizar el estado de los sensores en operación	203
4.8.1.- Intensidades	203
4.8.2.- Espectroscopia de impedancia electroquímica	205
4.8.2.1.- Introducción a la EIS	205
4.8.2.2.- Montaje experimental	207
4.8.2.3.- Resultados	208
4.8.3.- Discusión de resultados	215
5. – <u>Conclusiones</u>	217
6. – <u>Bibliografía</u>	223

1.- Residuos nucleares y nuevos reactores

1.2.- Residuos radioactivos

En España, la Ley 54/1997 de “Regulación del Sector Eléctrico” define residuo radiactivo como “cualquier material o producto de desecho, para el cual no está previsto ningún uso, que contiene o está contaminado con radionúclidos en concentraciones o niveles de actividad superiores a los establecidos por el Ministerio de Industria y Energía, previo informe del Consejo de Seguridad Nuclear”.

Aunque no existe una clasificación oficial de este tipo de residuos, desde el punto de vista de los distintos sistemas de tratamiento y almacenamiento que se pueden utilizar para su gestión, los residuos radiactivos se clasifican, básicamente, en dos grandes grupos: de baja y media actividad (con baja actividad específica por elemento radiactivo, no generan calor, contienen radionúclidos emisores beta-gamma con un periodo de semidesintegración de menos de 30 años) y de alta actividad (contienen radionúclidos emisores alfa, de vida larga, que reducen su actividad a la mitad en más de 30 años).

En España, el Plan General de Residuos Radiactivos, que se revisa periódicamente, establece las previsiones de producción y disposición de los residuos. La gestión está a cargo de la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos (ENRESA), encargada de retirar los residuos de baja y media actividad para su disposición final, y de los combustibles gastados para almacenamiento temporal y, en el futuro, para su disposición definitiva. Los residuos radiactivos en España tienen los siguientes orígenes [3]:

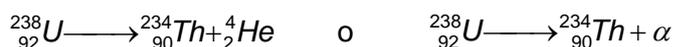
- Operación y desmantelamiento de las centrales nucleares. (8 reactores en operación en 6 emplazamientos + 1 reactor en cese de operación + 1 reactor en desmantelamiento). Una central de 1000 MW produce al año unas 20 tU en forma de combustible gastado y entre 50 y 130 m³ de RBMA (residuos de baja y media actividad).
- Operación y desmantelamiento de la fábrica de elementos combustibles de Juzbado (Salamanca).
- Desmantelamiento de reactores e instalaciones de investigación.
- Aplicación de los radioisótopos a la medicina, industria, agricultura e investigación.
- Operación de las propias instalaciones de almacenamiento.
- Reprocesado en el extranjero de combustible gastado procedente de centrales nucleares españolas.

1.2.1.- Emisión alfa, beta y gamma [5]

Para entender el problema de la gestión de residuos radioactivos, primero deben conocerse los diferentes tipos de desintegración radioactiva y su alcance. La desintegración radioactiva se produce con la emisión de radiación electromagnética en forma de rayos gamma; con la formación de electrones, positrones y núcleos de helio; o por fisión en la que un núcleo se rompe en núcleos más pequeños.

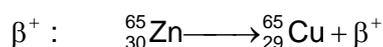
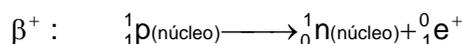
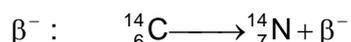
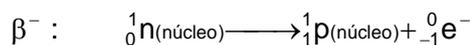
– Desintegración alfa (α): Desintegración radioactiva que sucede en general en átomos pesados, en la que se emite una partícula alfa. Una partícula alfa es una partícula cargada positivamente, idéntica al núcleo del átomo de helio, compuesta por tanto, de dos protones y dos neutrones (${}^4_2\text{He}$). Debido a su elevada masa y carga las partículas alfa son muy ionizantes, aunque por esa misma causa tienen un poder de penetración bajo (algunos centímetros en el aire).

Un ejemplo de desintegración alfa se muestra en las ecuaciones siguientes, en que un núcleo de ${}^{238}_{92}\text{U}$ se transforma en ${}^{234}_{90}\text{Th}$ que tiene un número atómico dos unidades menor mediante la emisión de una partícula alfa.

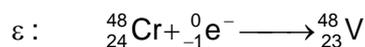
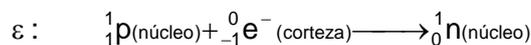


– Desintegración beta (β): Cualquier proceso de desintegración radioactiva de un nucleído en la cual el número másico permanece invariable y el número atómico varía en ± 1 . Existen tres tipos de desintegración β : emisión de una partícula β^- , de una partícula β^+ o la captura electrónica.

Emisión partícula beta



Captura electrónica



Se crean dos tipos de partículas β por desintegración radioactiva. Las β^- son electrones que se forman cuando uno de los neutrones del núcleo se transforma en un protón. En cambio, las β^+ , positrones, cuya masa coincide con la del electrón se forman cuando el número de protones en el núcleo disminuye una unidad. La radiación beta es más penetrante que la alfa (unas decenas de centímetros en aire) pero menos ionizante debido a que su masa es muy inferior a la de las partículas alfa.

– La radiación gamma (γ) está compuesta por fotones. Es, por lo tanto, de naturaleza ondulatoria, carente de masa en reposo y de carga. Muchos procesos de emisión alfa y beta dejan un núcleo en estado excitado que vuelve al estado fundamental emitiendo fotones de rayos γ . El poder de penetración de la radiación gamma es muy superior al de las partículas alfa y beta pero su poder ionizante es menor.

– En núcleos pesados, el núcleo excitado se puede transformar hasta la ruptura en dos fragmentos. Esta descomposición de un núcleo inestable en dos núcleos de inferior número atómico recibe el nombre de fisión. Esta descomposición va acompañada de la emisión de neutrones y grandes cantidades de energía. Este fenómeno puede darse de forma espontánea o inducida mediante bombardeo con partículas de alta energía.

El alcance relativo de los principales tipos de desintegración radioactiva, puede observarse en la Figura 1.2

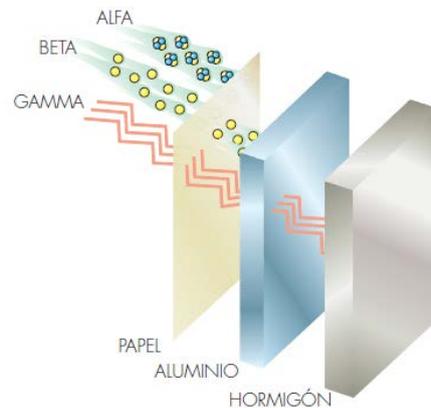


Figura 1.2 Alcance de las emisiones alfa, beta y gamma [6]

1.2.2.- Gestión de residuos de baja y media actividad

La gestión de los residuos radiactivos de baja y media actividad consiste en una serie de actividades encaminadas a aislarlos del medio ambiente, de manera que se impida su liberación en cualquier circunstancia, durante el tiempo necesario para que su radiactividad decaiga hasta niveles inferiores al mineral de uranio en su estado natural.

Para acondicionar los residuos radiactivos se reduce su volumen todo lo posible, separando y evacuando la parte no contaminada, que suele ser la mayor, y concentrando la contaminada. Este acondicionamiento es responsabilidad de los operadores de las centrales, así como su custodia mientras permanezcan en sus instalaciones. Periódicamente, y bajo la responsabilidad de ENRESA, se procede al transporte de los bidones acondicionados, siguiendo las recomendaciones del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) y las prescripciones de la legislación vigente, a las instalaciones de ENRESA en El Cabril, Córdoba (Figura 1.3). Allí se recibe, se controlan y se disponen en grandes contenedores cúbicos de hormigón armado que se rellenan con cemento y se colocan en celdas mayores, con capacidad para 320 contenedores. Las celdas, una vez llenas, se tapan con losas de hormigón y, cuando estén todas llenas, se cubrirán con arcilla y grava para integrar la instalación en la zona. El Cabril dispone de 28 celdas, capaces de almacenar unos 50000 metros cúbicos de residuos, en principio hasta el año 2020 con el ritmo actual.



Figura 1.3 Centro de almacenamiento de residuos radiactivos de baja y media actividad en El Cabril. [7]

1.2.3.- Gestión de residuos de alta actividad

Los residuos nucleares de alta actividad se encuentran mayoritariamente en el combustible nuclear gastado. Un reactor de 1000 MW de potencia genera entre 25 y 30 toneladas de combustible gastado por año. En el combustible gastado está contenida más del 99.5% de la radiactividad artificial que se genera en la producción de energía eléctrica en las centrales nucleares.

1.2.3.1.- Combustible

El combustible nuclear en las centrales de agua ligera (PWR y BWR) se fabrica en forma de pequeñas pastillas cilíndricas de unos 8 mm de diámetro y 11 mm de altura que se alojan en varillas, de unos 4 m, agrupadas en un armazón en forma de prisma. Este recibe el nombre de elemento o conjunto de combustible e incluye elementos de control de la reacción nuclear (Figura 1.4). Así, cada elemento de combustible está constituido por:

- Las pastillas de combustible (UO_2) con una proporción de ^{238}U de entre el 95 y el 97%, enriquecido con el isótopo ^{235}U entre el 5% y el 3% respectivamente.
- Las varillas de combustible formadas por una aleación de circonio.
- Los materiales estructurales que forman el armazón.

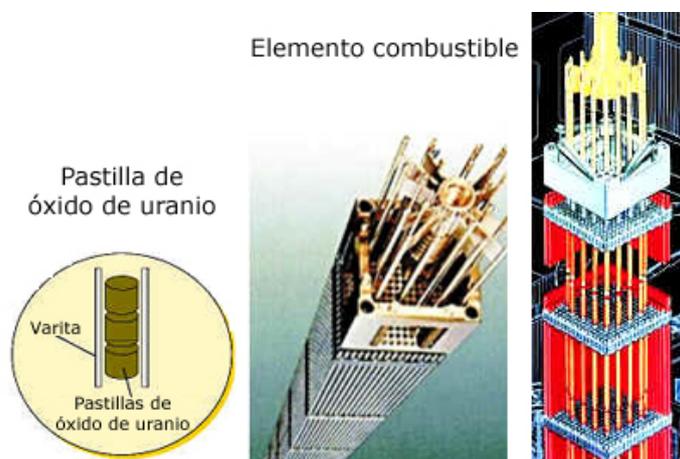


Figura 1.4 Elemento de combustible nuclear [8]

Durante su estancia en el núcleo del reactor, el combustible se encuentra sometido a una elevada irradiación neutrónica. En estas condiciones, la estructura se mantiene pero se producen transformaciones.

El combustible nuclear gastado está formado por tres grupos de elementos en distintas proporciones (Figura 1.5):



Figura 1.5 Porcentaje másico en una pastilla de combustible gastado con un quemado de 40000 MWd/tU [9]

- El uranio no quemado constituye la mayor parte del combustible gastado. Especialmente ²³⁸U (94.3% ²³⁸U, 0.8% ²³⁵U).

- Productos de fisión creados en las reacciones de fisión, en un 3.5%. Son elementos más ligeros generados por la fisión del ²³⁵U, ²³⁹Pu, ²⁴¹Pu y sus posteriores desintegraciones radiactivas. En general son emisores beta y gamma.

- Productos de activación: Principalmente ⁶⁰Co, ⁹³Zr, ⁹⁴Nb, ⁵⁹Ni, ¹⁴C. Generados por activación neutrónica de las vainas de zircaloy, los aceros estructurales y las propias impurezas del UO₂.

- Elementos más pesados que el uranio que reciben el nombre de transuránicos (TRU). Se forman a partir de captura neutrónica en el núcleo del reactor y conforman el 1 % del material. El plutonio es el elemento principal de este grupo en un 0.9%. El neptunio, el americio y el curio también se encuentran en el combustible nuclear gastado pero en menor proporción, reciben el nombre de actínidos minoritarios. De promedio los elementos transuránicos tienen tiempos de semivida mayores que los productos de fisión y se caracterizan por ser emisores alfa. La Tabla 1.3 muestra la distribución de los diferentes isótopos respecto el total de transuránicos y sus respectivos periodos de semidesintegración.

Isótopo	% TRU	Período de semidesintegración /años
²³⁷ Np	4.6	2.1·10 ⁶
²³⁸ Pu	2.3	87.8
²³⁹ Pu	49.0	2.4·10 ⁴
²⁴⁰ Pu	21.5	6.6·10 ³
²⁴¹ Pu	11.4	14.3
²⁴² Pu	6.2	3.7·10 ⁵
²⁴¹ Am	2.8	432.2
²⁴³ Am	1.6	7.4·10 ³
²⁴⁴ Cm	0.5	18.1

Tabla 1.3 Distribución isotópica del total de los transuránidos, TRU, presentes en el combustible nuclear gastado. [10]

Debido a la formación de ^{236}U por captura neutrónica (un 0.4% del ^{235}U), de productos de fisión y de los TRU, que dificultan el mantenimiento de la fisión en cadena al ser absorbentes de neutrones (venenos neutrónicos), la reacción en cadena se ve interrumpida por la disminución de la población neutrónica. Así, se hace necesario renovar el combustible periódicamente.

Se considera que los productos de fisión son residuos que hay que desechar de forma controlada. En cambio, ^{233}U , ^{235}U y el ^{239}Pu son físi les por neutrones térmicos y por tanto, tienen valor energético en las centrales nucleares actuales, por lo que pueden recuperarse para un uso posterior.

1.2.3.2. Gestión del combustible gastado

A la hora de desechar los residuos, hay que tener en cuenta su radiotoxicidad. La radiotoxicidad es la suma de los efectos biológicos de todos los nucleídos presentes en el material. En el caso del combustible nuclear gastado, la radiotoxicidad decae con el tiempo. A tiempos cortos, los productos de fisión son los responsables mayoritarios, especialmente ^{137}Cs y ^{90}Sr . Pero después de unos 700 años los elementos transuránicos se convierten en la única fuente de radiotoxicidad del combustible gastado debido a su elevada toxicidad y a sus largos tiempos de semivida (Figura 1.6).

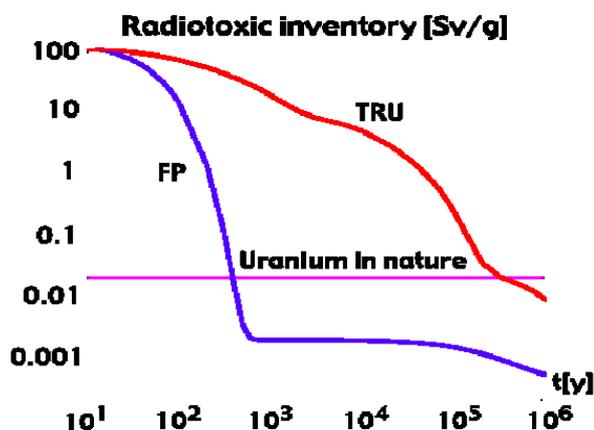


Figura 1.6 Radiotoxicidad de productos de fisión (FP) y transuránicos (TRU) [10]

Los elementos transuránicos, son emisores alfa, y por tanto son peligrosos si se liberan y encuentran camino para ser inhalados (para lo que es preciso que sean transformados en gases) o ingeridos (para lo que es preciso que entren en la cadena trófica alimentaria de vegetales, animales y personas).

Al mantener su estructura sólida, los elementos de combustible retienen todos los elementos producidos, que además quedan retenidos por la vaina que constituye la segunda barrera de confinamiento que evita su diseminación al exterior. Así, sólo la radiación gamma y la neutrónica por su alta penetración salen al exterior, pues la beta y la alfa son absorbidas.

Para la gestión del combustible nuclear gastado se sigue una estrategia en tres etapas que se describen a continuación:

- Enfriamiento en piscinas
- Almacén temporal
- Solución a largo plazo

a) Enfriamiento en piscinas

Los combustibles gastados siguen generando una fracción del calor que producían en el reactor y deben almacenarse durante unos años en piscinas situadas en la propia central (Figura 1.7). El agua de la piscina sirve como refrigerante y como blindaje contra las radiaciones gamma. Esta etapa recibe el nombre de enfriamiento. Las piscinas tienen una profundidad de entre 10 y 13 metros, y el combustible se coloca en un bastidor situado en su fondo, que lleva un enrejado metálico que asegura su inmovilidad. Debe permanecer en ellas un mínimo de 5 años, tras los cuáles disminuye notablemente tanto el calor producido como las radiaciones de los isótopos de vida corta. La elección de piscinas como almacén inicial se debe a su alto coeficiente de transmisión del calor, sus buenas propiedades como blindaje, su transparencia, su manejabilidad y su bajo coste.

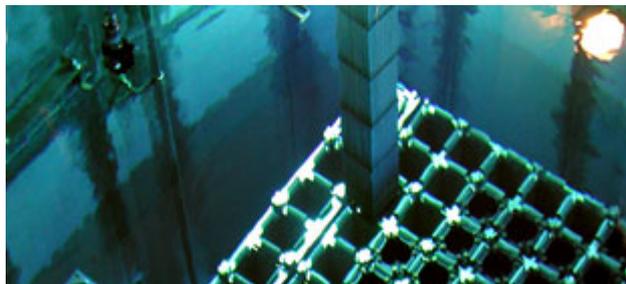


Figura 1.7 Piscina de almacenamiento de combustible gastado en una central nuclear [11]

La piscina se considera saturada cuando se ocupan todas las posiciones, excepto las precisas para alojar el núcleo entero del reactor si fuera necesario vaciarlo. En España, las piscinas están situadas en las propias centrales nucleares y tienen bastidores con capacidad de almacenamiento entre 2013 y 2022, excepto Trillo, que tuvo que suplementar su capacidad con un almacenamiento en seco.

b) Almacén temporal

Una vez terminado el periodo de enfriamiento se puede establecer una solución temporal a la gestión de los residuos: un almacenamiento temporal en seco. Este puede ser individualizado para cada central (ATI) o centralizado para los residuos de una región (ATC). Estos deben asegurar la refrigeración natural, el blindaje contra las radiaciones y el confinamiento hermético.

El Gobierno de España, en los sucesivos Planes Generales de Residuos Radiactivos, y en particular en el VI Plan General de Residuos Radiactivos se ha decantado por la solución centralizada, atendiendo a consideraciones estratégicas, económicas y de seguridad. La propuesta se concreta en la construcción en territorio nacional de una instalación que, bajo la denominación de Almacén Temporal Centralizado (ATC), concentrará durante unos 60 años todo el combustible gastado en las centrales nucleares españolas, así como otros residuos generados en sus desmantelamientos [12].

Diversos países ya cuentan con almacenes de este tipo, como los casos de La Hague y Marcoule (Francia), Sellafield (Reino Unido), Paks (Hungría), Fort St. Vrain (Estados Unidos) o Habog (Holanda),

La instalación ATC española está prevista como una estructura integral de 283 metros de largo, 78 de ancho y 26 de alto, que contará además con unos conductos de salida de aire de 45 metros de altura respecto al nivel del suelo. La instalación contará con los siguientes componentes:

- Área o edificio de recepción del combustible irradiado
- Edificio de procesos, donde se insertará el combustible irradiado en unas cápsulas para su almacenamiento.
- Edificio de servicios y sistemas auxiliares
- Módulos de almacenamiento de las cápsulas de combustible irradiado. Cada uno constará de dos bóvedas con entradas y salidas de aire independientes.
- Nave de almacenamiento de bultos, para otros residuos de alta actividad.

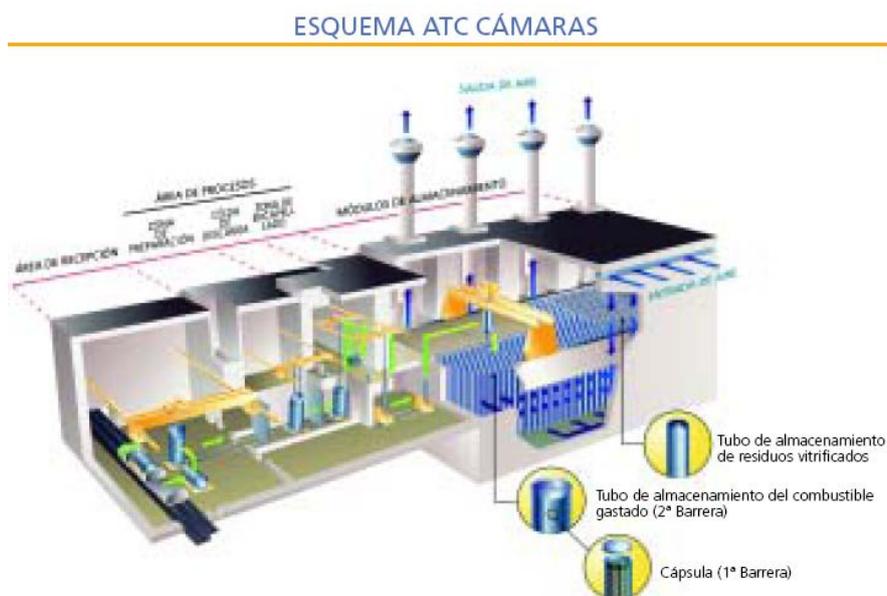


Figura 1.8 Proyecto del almacén temporal centralizado español [13]

A partir de este momento, después del almacenamiento en piscinas y/o en almacenes temporales, existen varias actuaciones posibles. Se considera “ciclo abierto” el caso en que los combustibles gastados se tratan como residuo radiactivo en su totalidad (es el caso de España). Se habla de “ciclo cerrado” del combustible nuclear cuando se reprocessa para recuperar el plutonio y el ^{235}U para su utilización posterior (fabricación del combustible MOX: óxido de uranio y óxido de plutonio) en un nuevo proceso de fisión nuclear como materiales energéticos, mejorando el aprovechamiento del combustible. Los residuos de alta actividad producidos son acondicionados mediante vitrificación para su posterior manejo y almacenamiento final.

c) A largo plazo

En cualquier caso, es necesaria una solución definitiva para el combustible gastado no aprovechable en las centrales actuales. Por su importancia en este trabajo, las posibles soluciones se analizan en el punto 1.3.

1.3.- Propuestas para la gestión de residuos de alta actividad

La investigación alrededor de la gestión de residuos de alta actividad a largo plazo se centra en las siguientes estrategias:

- Almacenamiento geológico profundo
- Partición y transmutación (P&T)

1.3.1.- Almacenamiento geológico profundo

La mayoría de países tienen en estudio la construcción de instalaciones de disposición definitiva (repositorios) de los residuos de alta actividad, especialmente de elementos combustibles gastados, pero también de residuos vitrificados procedentes de la reelaboración de los combustibles sometidos al ciclo cerrado (en España, tienen que volver de Francia vitrificados de este tipo resultantes de la reelaboración de los combustibles de Vandellós I).

En estos repositorios, también llamados AGP (almacén geológico profundo) está previsto que los residuos se encierren en cápsulas herméticas (Figura 1.9) construidas con materiales transmisores del calor y resistentes a la corrosión (barreras tecnológicas) que se disponen después, debidamente cementadas, en galerías subterráneas en formaciones geológicas profundas y estables (barreras naturales), donde no se prevea la circulación de aguas subterráneas ni movimientos sísmicos en un futuro muy prolongado.

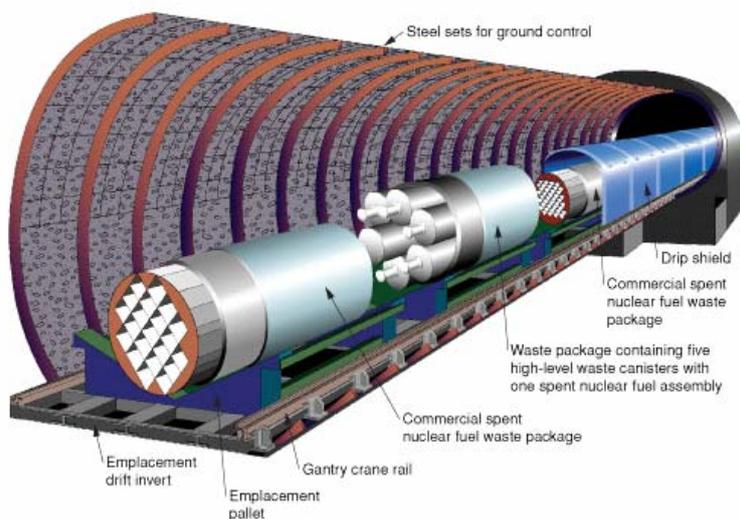


Figura 1.9 Cápsula de almacenamiento diseñada para el repositorio en Yucca Mountain. [14]

Aunque es imposible garantizar la integridad de las cápsulas durante millones de años, los estudios realizados con prospecciones geológicas profundas y modelos de cálculo dan suficiente seguridad de que el contenido radiactivo de los isótopos de vida más larga no llegará nunca a la biosfera. Varios análogos naturales lo confirman:

el llamado reactor natural de Oklo, en Gabón, funcionó hace unos 2000 millones de años y se ha comprobado que sus residuos apenas se movieron del lugar original. Se trata de una localización muy profunda donde existe mineral de uranio muy concentrado. Hace 2000 millones de años el uranio natural contenía un 3% de ^{235}U . La combinación de este uranio y agua que llegó al yacimiento provocó reacciones en cadena que duraron quizá centenares de miles de años, lo que está demostrado por muestras de uranio que tienen hoy un contenido de ^{235}U ligeramente inferior al 0.712% del uranio natural en la Tierra y en todo el sistema solar. Además la composición isotópica de elementos intermedios está alterada, revelando la contribución de productos de fisión y sus descendientes. En este entorno, el rastro del plutonio y de los otros productos del funcionamiento del “reactor”, 2000 millones de años después, sin barreras tecnológicas ni nada parecido, apenas se separa del lugar de los hechos.

Los únicos países que, en algún momento, han decidido un emplazamiento del repositorio son Estados Unidos en Yucca Mountain (Nevada), y Finlandia en Olkiluoto, en las proximidades de la central nuclear del mismo nombre. Ninguno de ellos ha reprocesado sus combustibles gastados procedentes de los reactores comerciales.

Olkiluoto está en la fase de elaboración del proyecto, tendrá una capacidad de 5.600 toneladas de combustible con un presupuesto de 3000 millones de euros y será instalado en granito.

El repositorio de Yucca Mountain estaría situado en una toba volcánica (tuff), y debería almacenar 70000 toneladas de combustible. No obstante, la administración de Barack Obama ha decidido abandonar el proyecto que había empezado en 1987. Así pues, en Estados Unidos se ha restablecido el debate sobre si el combustible gastado es un residuo o una fuente de energía y como debe gestionarse. Hasta el año 2009, el DOE (Departamento de Energía) había invertido más de 5000 millones de dólares. Por el momento el combustible nuclear gastado continúa almacenándose en las piscinas de las centrales nucleares.

El AGP es una opción que no se ha implantado de manera generalizada debido a que su construcción requiere largos periodos para la selección de las formaciones geológicas adecuadas, estudios para respaldar las autorizaciones necesarias e importantes infraestructuras.

1.3.2.- Partición y transmutación (P&T)

De la misma forma que a los alquimistas les pareció atractiva la idea de convertir plomo en oro, la transmutación se plantea como una opción para convertir los núcleos de vida larga en otros estables o de vida más corta. El concepto es equivalente a “quemar” los radionucleidos como si de una incineradora se tratara. Esta transmutación puede ser llevada a cabo mediante muchas formas de bombardeo aunque la única que parece tener aplicación práctica es el bombardeo mediante neutrones rápidos que pueden provenir de reactores nucleares o de aceleradores de partículas.

Se han considerado diferentes opciones técnicas mediante las cuales llevar a cabo la transmutación. No obstante, con la tecnología actual ninguna de ellas es la solución definitiva. Los sistemas propuestos inicialmente para llevar a cabo la transmutación han sido los reactores nucleares convencionales (térmicos) y reactores rápidos, aunque en la actualidad están cobrando mucho interés los sistemas subcríticos accionados por aceleradores de partículas.

El ^{233}U , ^{235}U y el ^{239}Pu son físi les en el espectro térmico pero sus isótopos pares y los actínidos minoritarios absorben los neutrones y no se fisionan. La probabilidad de fisionarse frente a la absorción depende de la energía del neutrón que causa la reacción. Con neutrones de energías elevadas (rápidos) los elementos transuránicos son fisionables. Algunos nucleidos como el ^{238}U y el ^{232}Th , por captura neutrónica pueden transmutar a nucleidos físi les por neutrones térmicos, por esta razón reciben el nombre de nucleidos fértiles.

En la Figura 1.10 se muestra la probabilidad de fisión de un isótopo de ^{239}Pu y de ^{241}Am (actínido minoritario) en función de la energía de los neutrones. Se puede comprobar que el ^{239}Pu es fisil en el espectro térmico de neutrones mientras que a estas energías el ^{241}Am absorbe preferentemente los neutrones en lugar de fisionarse.

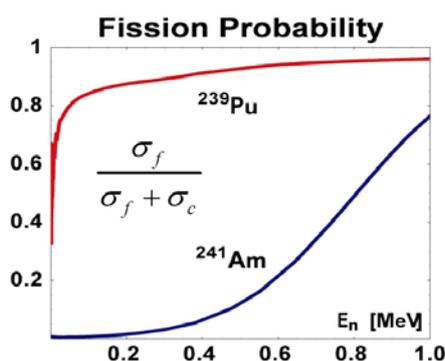


Figura 1.10 Probabilidad de fisión frente a probabilidad de captura neutrónica de ^{239}Pu y ^{241}Am en función de la energía de los neutrones [10]

Por todo ello, se necesita un reactor con neutrones rápidos para transmutar los isótopos transuránicos no – físi les con neutrones térmicos.

1.3.2.1.- Transmutación en reactores rápidos. Reactores de IV Generación

Las centrales nucleares están dotadas con reactores que han evolucionado considerablemente desde los años 40. Los reactores pueden clasificarse en cuatro generaciones:

Generación I.- Los primeros prototipos de uso comercial construidos en Estados Unidos, Reino Unido, Canadá, Francia y la entonces Unión Soviética y poco después los demostradores algo mayores del orden de 500MWe.

Generación II.- Reactores de mayor potencia, sistemas modernos de control y seguridad, redundancia de equipos los hicieron más seguros y fáciles de operar. A esta generación pertenecen todas las centrales actualmente en operación, incluidas las españolas.

Generación III.- Optimización de la actividad nuclear para evitar los problemas que habían contribuido al descenso de los años 80 y 90. Se incrementa la modularización y sobre todo se introducen modificaciones que confían a fuerzas naturales (gravedad, convección natural) funciones antes asignadas a sistemas y componentes activos (bombas, motores, válvulas) susceptibles de fallo.

Generación IV.- A poner en funcionamiento a partir del 2030. Presentan como característica principal la sostenibilidad (aprovechamiento integral de los recursos de combustible) y que cumplan con los requisitos de mejora de la seguridad, mejora de la economía y baja susceptibilidad a la proliferación. También tendrán en cuenta el gran interés que van a tener las altas temperaturas obtenibles, con vistas a la producción de hidrógeno. Los aspectos que son objeto de investigación son: la refrigeración con metales líquidos, el trabajo con altas temperaturas de 900 °C, uso del torio como combustible, mejora de la obtención de energía del uranio y plutonio, y desarrollo de reactores rápidos que multiplican los recursos de uranio por 50.

Los reactores rápidos son reactores de fisión donde el espectro de neutrones en el núcleo es muy cercano al espectro de neutrones de fisión, esto es debido a que los neutrones no han sido "termalizados" como en un reactor convencional de agua ligera. El refrigerante de un reactor rápido debe ser escogido apropiadamente para ser un efectivo transferente de calor sin disminuir la energía del espectro de neutrones. Para conseguir este objetivo, se pueden usar metales líquidos (Na o Pb, Pb-Bi) o gases (He).

En este tipo de reactores no existe el elemento moderador para los neutrones y por tanto el flujo de neutrones cae en la zona de los neutrones rápidos. En estos reactores el combustible de la zona central formado por un óxido de uranio y plutonio, se rodea de una zona de óxido de uranio empobrecido, con un contenido de ^{235}U menor o igual al del uranio natural [15].

Con esta disposición, y si se usa un refrigerante que no produzca la moderación de neutrones, se puede conseguir que en la capa de ^{238}U que rodea al combustible se genere más plutonio que el que se consume. De esta forma, al mismo tiempo que se está generando energía térmica, se está produciendo combustible en forma de ^{239}Pu , que puede usarse en cualquier tipo de reactor, tanto rápido como

térmico. A este tipo de reactores también se los conoce por reactores reproductores, y su importancia es enorme, ya que permiten obtener un mejor aprovechamiento de los recursos existentes de uranio. Hasta este momento existen muy pocos países que dispongan de centrales nucleoelectricas con este tipo de reactores. En primer lugar, Francia con el Superphenix de 1200 MWe que funcionó hasta 1998, y ha sido la mayor central de estas características. Le sigue la antigua Unión Soviética e India, que tienen reactores de baja y media potencia en operación. En la actualidad, ha aumentado el interés por estos reactores y existen programas importantes de desarrollo en régimen internacional. Destacan dos iniciativas internacionales para desarrollar reactores avanzados:

- El GIF (*Generation IV International Forum*), en el que participan EEUU y Francia, además de otros países occidentales y de Extremo Oriente, y que coordina la OCDE.

- El INPRO (*International Project on Innovative Nuclear Reactors and Fuel Cycles*), promovido por el OIEA, y en el que participan la Unión Europea, Rusia y otros países, incluida España.

Estos grupos han seleccionado para su estudio dos reactores refrigerados por gas a alta temperatura (uno térmico y otro rápido), otros dos reactores rápidos (uno refrigerado por sodio y otro por plomo), un reactor refrigerado por agua supercrítica y uno de sales fundidas. Así, los tipos de reactor incluidos en esta generación son seis:

- a) *Very-High-Temperature Reactor System* VHTR: Reactores térmicos de muy alta temperatura, refrigerados por gas, con combustible sin partes metálicas, que podrán tener altos rendimientos y servir para aplicaciones como la producción de hidrógeno.
- b) *Supercritical-Water-Cooled Reactor System* SCWR: Reactor térmico de agua supercrítica (alta temperatura y rendimiento)
- c) *Molten Salt Reactor System* MSR: Reactor térmico o rápido de combustible en sales fundidas.
- d) *Sodium-Cooled Fast Reactor System* SFR: Reactores rápidos refrigerados por sodio, de los cuales existe experiencia pasada (evolución de los LMFBR (SuperPhénix). Estos reactores pueden diseñarse de forma que aprovechen integralmente los recursos de uranio
- e) *Gas-Cooled Fast Reactor System* GFR: Reactor rápido refrigerado por gas (Helio o CO₂ supercrítico) Los reactores rápidos refrigerados por gas proporcionan un espectro de neutrones rápidos y un ciclo cerrado de combustible por una eficiente conversión del uranio y manejo de los actínidos minoritarios.
- f) *Lead-Cooled Fast Reactor System* LFR: Reactor rápido refrigerado por plomo (fundido).

En la Figura 1.11 se presenta un esquema de un reactor rápido refrigerado con plomo que proporciona un espectro de neutrones rápidos y un ciclo cerrado del combustible mediante una conversión eficiente del uranio fértil y un manejo de los actínidos. El sistema utiliza plomo o eutéctico plomo-bismuto como refrigerante

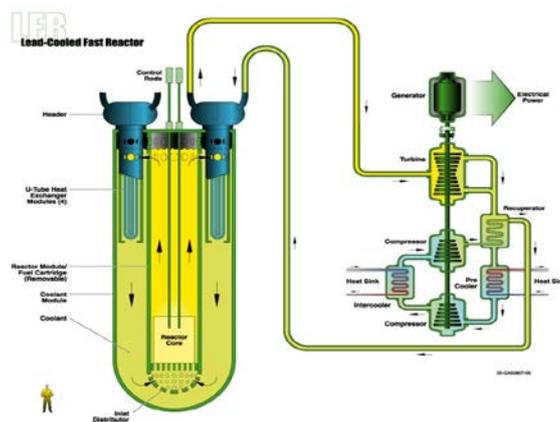


Figura 1.11 Esquema de un reactor rápido refrigerado por plomo ([16])

En las series radiactivas provocadas por los productos de fisión inmediatos, puede aparecer un núcleo que tenga todavía una energía en exceso, la cual necesite eliminar mediante la emisión de un neutrón. En este caso, el núcleo recibe el nombre de precursor, y el neutrón, se emite varios segundos después de la fisión, neutrón diferido. Por ello, los neutrones diferidos facilitan la operación y el control del reactor, contribuyendo así a la seguridad intrínseca de éste.

Los actínidos minoritarios presentan una baja fracción de neutrones diferidos. En este sentido, un reactor rápido crítico tendría algunos problemas asociados a la fisión de un combustible con alto contenido en actínidos minoritarios principalmente.

1.3.2.2.-Transmutación en reactores acelerados [17, 18]

Desde la década de los cuarenta se empezó a contemplar el concepto de la transmutación en reactores acelerados como forma para convertir material fértil como ^{238}U (99.3% de abundancia natural) y ^{232}Th (100%) en isótopos físiiles: ^{233}U y ^{239}Pu respectivamente [19]. Pero, desde hace algunos años que la transmutación acelerada de residuos (ATW: *accelerator transmutation waste* o ADS: *accelerator driven systems*) se contempla, a nivel internacional, como una posible vía para la gestión de residuos de alta actividad y combustible gastado, que permita reducir la cantidad de residuos a gestionar o, al menos, su impacto. Además de considerarse como una forma de obtener energía mediante sistemas subcríticos. La estrategia de P&T (*Partition and transmutation*) consiste en separar químicamente el plutonio, actínidos minoritarios (Np, Am, Cm) y algunos productos de fisión de vida larga, de los combustibles gastados y su posterior transmutación por partículas de muy alta energía producidas en reactores subcríticos acoplados a aceleradores de partículas. Con la transmutación se transforman los radionúclidos de vida larga en otros de vida corta que se pueden evacuar más fácilmente.

Se puede observar en el Figura 1.12 la caída de la radiotoxicidad del combustible gastado sin tratamiento, en comparación con la radiotoxicidad del combustible al que se ha extraído el plutonio, y al que se le ha extraído el plutonio y los actínidos minoritarios. Si se recicla el plutonio en reactores se consigue una reducción de la radiotoxicidad por un factor de 10 y, si además se queman los restantes actínidos, pueden obtenerse factores superiores a 100. Es de destacar que

la reducción es tal que la radiotoxicidad es comparable a la del uranio inicial en menos de 800 años.

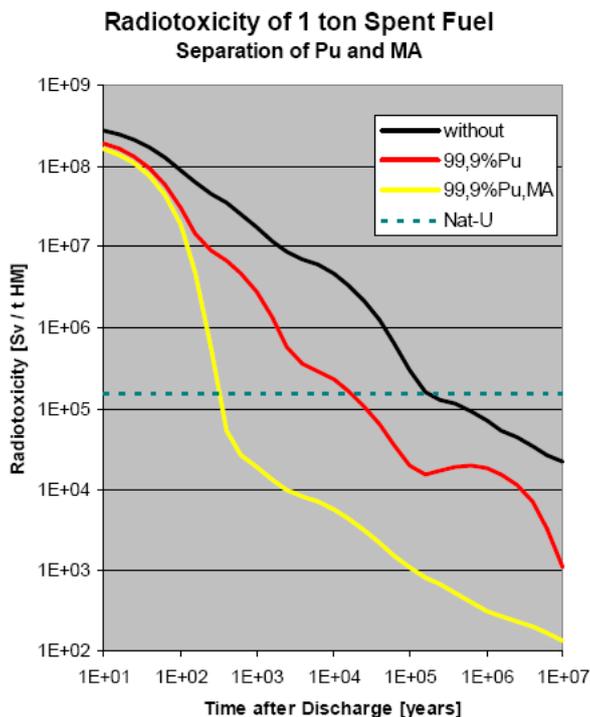


Figura 1.12 Radiotoxicidad del combustible nuclear gastado. [20]

El ciclo de combustible en que el plutonio y los actínidos minoritarios serían separados y transmutados en radionúclidos de vida más corta recibiría el nombre de “ciclo cerrado avanzado”. En la Figura 1.13 se muestra un esquema de la gestión de del combustible nuclear gastado los diferentes ciclos. Se puede observar la necesidad de un AGP al final de todo el tratamiento aunque el volumen de residuos que deberían almacenarse en este caso sería mucho menor.

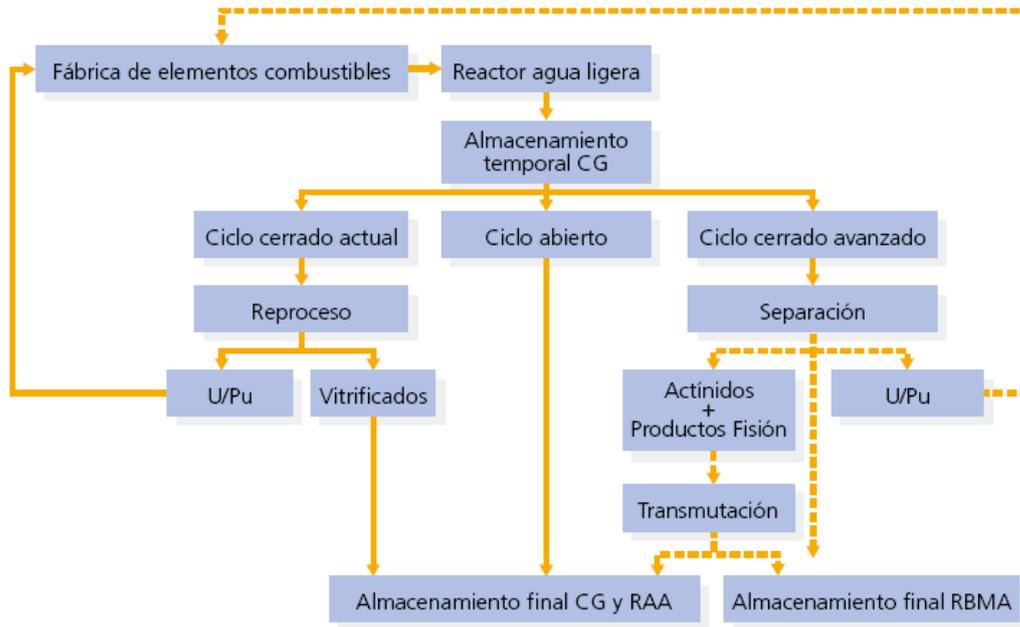


Figura 1.13 Opciones de gestión del combustible nuclear gastado [15]

Así pues, el ADS es un concepto de tratamiento de residuos nucleares gastados que intenta reducir los problemas a largo plazo de la disposición final del combustible nuclear. Esta tecnología dispone de dos procesos básicos:

a) **PARTICIÓN:** Un proceso químico para aislar del combustible nuclear gastado los radioisótopos de vida más larga y los transuránicos. Para el reproceso avanzado se están ensayando sistemas por vía húmeda (*hidrometalúrgicos*) y por vía seca (*pirometalúrgica*). Los primeros son una continuación del reproceso convencional para recuperar actínidos minoritarios (Np, Am y Cm). En el segundo, pirometalúrgico, se persigue la separación conjunta de todos los transuránicos [9]

b) **TRANSMUTACIÓN:** En los reactores acelerados, la transmutación tiene lugar en un reactor nuclear subcrítico mediante partículas aceleradas en un acelerador (Figura 1.14). Así, los principales componentes de un ADS se detallan a continuación:

- Un acelerador (lineal o ciclotrón) para crear un haz de protones de energías comprendidas entre 250 MeV y 2 GeV que, al interactuar con un material pesado, como por ejemplo plomo, producen neutrones de alta energía mediante reacciones de espalación. Una reacción de espalación es una reacción originada por una partícula de alta energía (por ejemplo un protón de 1 GeV) en un núcleo pesado, como uranio o plomo. En la reacción se liberan varios neutrones. Una partícula muy energética provoca espalación en varios núcleos consecutivamente y es posible que aparezcan algunas

decenas de neutrones por cada protón de 1 GeV que impacta en el blanco [21]

- Un reactor nuclear subcrítico con un blanco de espalación formado por material físil para poder obtener neutrones. En este reactor, el haz de protones es convertido primero en un flujo de neutrones gracias a las reacciones de espalación. Este puede emitir partículas ligeras, dejando un núcleo residual (el producto de espalación). Dependiendo de las condiciones, el número de partículas ligeras emitidas, especialmente de neutrones, puede ser muy alto. Entonces, estos neutrones de alta energía pueden provocar la transmutación de isótopos físis y de productos de fisión de vida larga en radioisótopos de vida corta y núcleos estables. Alrededor del blanco de espalación se encuentra el combustible nuclear gastado para ser incinerado (o en su caso el combustible nuclear para la obtención de energía)

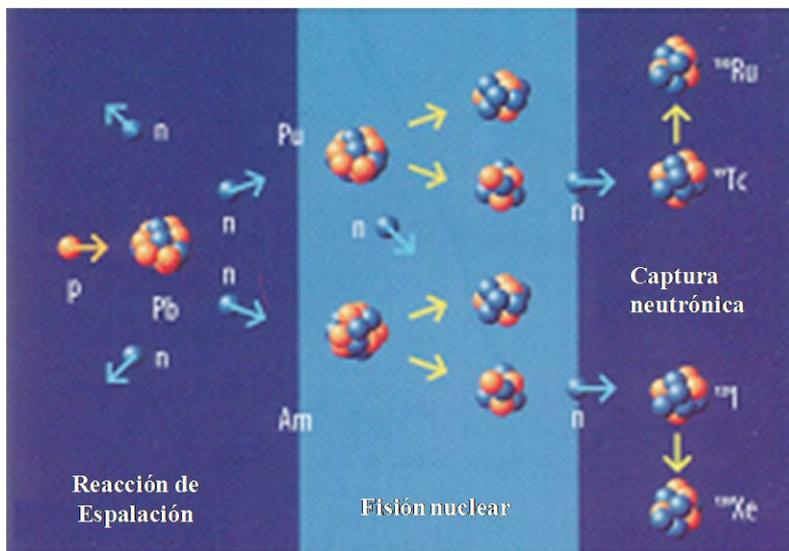


Figura 1.14 Esquema de la reacción de transmutación en un reactor ADS [15]

La energía producida por un sistema de este tipo puede ser transferida a la red eléctrica a excepción de un 10-20% que se debe utilizar para el mismo funcionamiento del ADS [19].

En la Figura 1.15 se muestra un esquema del proceso que se propone realizar en los reactores ADS, donde se puede observar el acelerador de partículas y el reactor nuclear subcrítico.

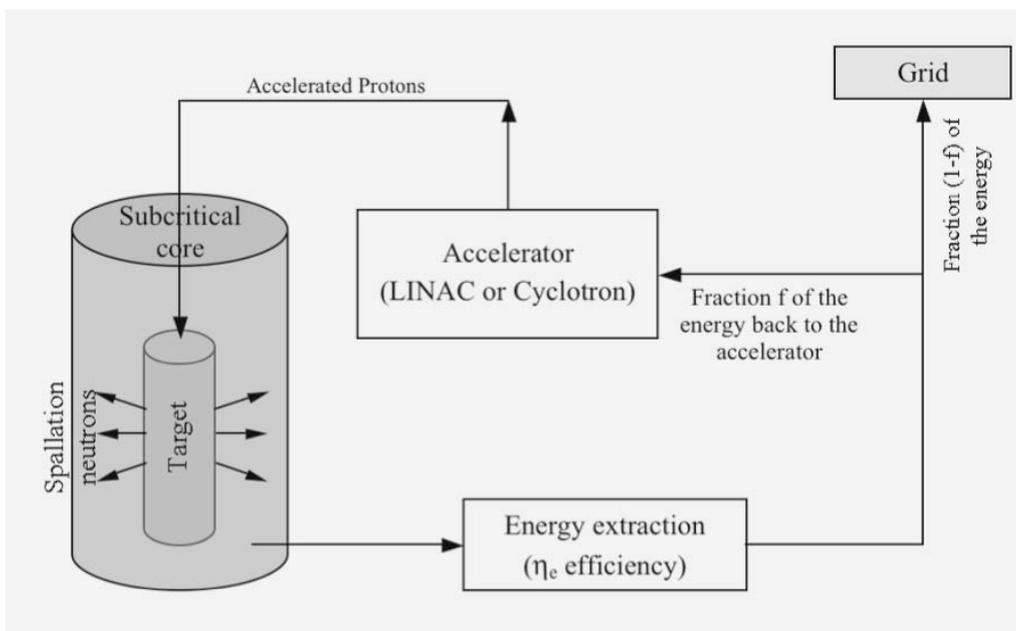


Figura 1.15 Esquema del proceso que se propone realizar en los reactores ADS. [10]

En la Figura 1.16 se muestra una visión esquemática de un reactor ADS subcrítico donde tendría lugar la reacción de espalación mediante protones acelerados con el acelerador de partículas externo y la reacción de transmutación. Se puede observar que el refrigerante (y blanco de espalación) usado en este esquema es plomo. El combustible está dispuesto alrededor de la zona de espalación para un máximo aprovechamiento de los neutrones generados en la espalación [22]. La configuración tipo tanque permite incorporar en la vasija del reactor los intercambiadores de calor [23].

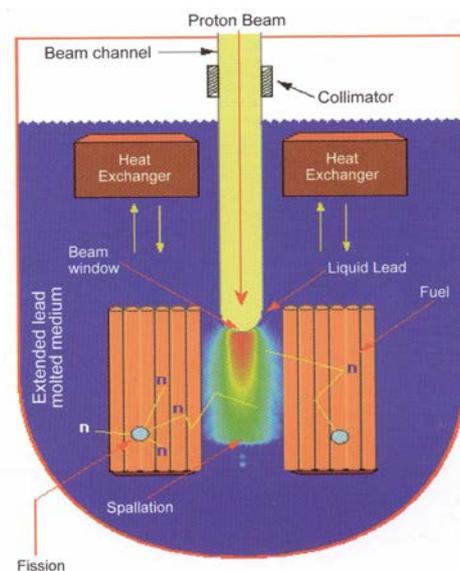


Figura 1.16 Esquema de un reactor ADS [22]

Además, este sistema puede ofrecer un suplemento a los ciclos de combustible actuales que utilizan MOX y un soporte a reactores rápidos. Puede ayudar a convertir

reactores térmicos de ciclos de $^{235}\text{U}/^{239}\text{Pu}$ en ciclos de $^{232}\text{Th}/^{233}\text{U}$, aparte del campo de almacenamiento de residuos.

Actualmente, existen muchos proyectos de investigación internacionales dirigidos a desarrollar sistemas que permitan la transmutación del combustible nuclear gastado. En Europa, el primero a proponer el concepto ADS (*Accelerator Drive System*) fue Carlo Rubbia [17]. En Estados Unidos, la primera propuesta provino de C.D. Bowman en el marco del proyecto ADTT (*Accelerator Driven Transmutation Technology*). En Japón, el *Japan Atomic Energy Research Institute*, JAERI, ha impulsado el estudio de la tecnología ADS a través del proyecto OMEGA [23].

La reducción del volumen de residuos y de su generación de calor favorecen la capacidad del futuro repositorio y la irradiación conjunta del plutonio y los demás actínidos aumentan la resistencia a la proliferación nuclear. Sin embargo, la transmutación de los productos de fisión de larga vida, como el ^{99}Tc ($2.1 \cdot 10^5$ años) y el ^{129}I ($1.6 \cdot 10^7$ años) no produce resultados adecuados, por lo cual se seguirá requiriendo un repositorio, aunque de menor volumen o capacidad.

Actualmente sólo se dispone de experiencia industrial en la separación del plutonio y su empleo en reactores como combustible MOX, por lo que serán precisas investigaciones más profundas para la separación y la transmutación empleando los métodos actuales de química en sistemas acuosos, ya que los estudios sobre procesos piroquímicos están menos desarrollados.

Ventajas de un reactor ADS frente a un reactor rápido: SUBCRITICIDAD

Se dice que un reactor es crítico cuando, en una reacción de fisión en cadena, para cada neutrón proveniente de una fisión se provoca otra fisión, por tanto, el número de fisiones que tienen lugar por segundo es constante y la reacción está controlada. Si para cada fisión se provocase más de una, la velocidad y potencia del reactor aumentarían. En ese caso, se diría que el reactor es supercrítico. Para poder aumentar la potencia, los reactores convencionales se han diseñado para ser levemente supercríticos cuando se eliminan todos los controles.

Los sistemas ADS operan en modo de reacción en cadena no autosostenida, es decir, son sistemas subcríticos. Se mantienen en modo subcrítico, esté el acelerador en operación o no [21]. Esto aporta un nivel superior de seguridad ante accidentes relacionados con la criticidad del reactor, como el de Chernobyl, en el que la reacción se descontroló, por culpa de haber retirado los elementos de control antes de tiempo, durante un experimento para comprobar cuánto tiempo podía la turbina continuar proporcionando energía una vez parado el reactor. En los reactores ADS, el acelerador puede actuar como mecanismo de control, más conveniente que las barras de control en un reactor crítico. Del mismo modo, permite separar la fuente de neutrones (provenientes de la espalación) del combustible fisible. Los ADS aceptan combustibles que no serían aceptables en reactores críticos (actínidos minoritarios, altos contenidos en plutonio...)

1.4.- Reactores nucleares con metales líquidos

Los metales líquidos han sido estudiados como refrigerantes para reactores rápidos y también para los reactores acelerados (ADS) propuestos para la transmutación de los residuos de alta actividad. Además, se propone utilizar los metales pesados líquidos como blancos de espalación para producir neutrones rápidos a partir de los protones acelerados mediante un acelerador de partículas. Así, los protones que colisionan con el metal líquido generan neutrones que sostienen la reacción en cadena en el núcleo subcrítico [24].

Metales pesados líquidos como plomo o el eutéctico plomo-bismuto (LBE) han sido propuestos e investigados como refrigerantes para reactores rápidos desde la década de 1950. En los sesenta, el sodio empezó a ganar espacio.

No obstante, el LBE fue escogido como refrigerante en algunos submarinos nucleares de la antigua Unión Soviética, lo que llevó a una investigación y desarrollo extensivos del refrigerante y los materiales, haciendo particular énfasis en el control químico del metal líquido para evitar la obstrucción debida a formación de escorias y la mejora de la resistencia a la corrosión de aceros desarrollados específicamente para esta utilidad.

Más recientemente, Rusia ha renovado en interés en el plomo o LBE como refrigerantes para reactores rápidos civiles. El BREST refrigerado por plomo (acrónimo ruso para el reactor rápido refrigerado por plomo) y el SVBR refrigerado por LBE (acrónimo ruso para el reactor rápido refrigerado por LBE) son los más conocidos. Sus características y las tecnologías asociadas inspiraron diversos proyectos en el campo de los ADS.

El desarrollo de los ADS en los EEUU, Europa, Japón y la República de Corea ha adoptado un metal pesado líquido (frecuentemente LBE) como refrigerante del núcleo sub-crítico y blanco de espalación que proporcionará una fuente de neutrones externa. En la actualidad, existen en todo el mundo numerosos programas experimentales para la transmutación de los residuos nucleares y el desarrollo de reactores rápidos refrigerados por metales pesados líquidos. Entre ellos destaca la Unión Europea con *Integrated Project EUROpean Research Programme for the TRANsmutation of High Level Nuclear Waste in an Accelerator Driven System*, IP-EUROTRANS (04/2005-04/2009), dentro del cual se emmarca esta tesis doctoral.

1.4.1.- Metales ligeros frente metales pesados

Los criterios de selección para el uso de metales líquidos como medio de transferencia de calor incluyen los siguientes:

Neutrónica: relacionado con el espectro rápido requerido para la conversión del combustible y la transmutación de los actínidos en la nueva generación de reactores rápidos y ADS. En este caso el refrigerante debería tener:

- Pequeña sección eficaz de captura

- Pérdidas de neutrones fuera del núcleo pequeñas
- Pérdidas de energía pequeñas por colisión (poco efecto moderador)
- Alta temperatura de ebullición (para prevenir efectos derivados de la ebullición del refrigerante).

Materiales:

- Corrosión aceptable y poca degradación mecánica de los materiales estructurales y vida del equipamiento
- Alta estabilidad del metal líquido (reacciones químicas limitadas con los refrigerantes secundarios y el aire o la formación de productos de espalación).

Termohidráulica:

- Requerimientos de energía para recircular el metal líquido moderados.
- Alto coeficiente de transferencia de calor.

Seguridad:

- Riesgos químicos y radiactivos controlables.
- Sistemas y medidas de seguridad simples y fiables.

Económico

- Su precio debe permitir operar con grandes cantidades del metal líquido y que los reactores sean viables económicamente.

Teniendo en cuenta estos factores, en la Tabla 1.4 puede concluirse que los metales líquidos son una buena opción en núcleos de reactores rápidos. De hecho, el uso de metales líquidos permite un espectro de neutrones rápidos. Además otras características que deben tener los refrigerantes son una baja temperatura de fusión y alta temperatura de ebullición. La alta temperatura de ebullición es una característica importante para la seguridad, elimina los problemas asociados a la presurización y ebullición. La temperatura de fusión relativamente baja reduce el riesgo de solidificación incontrolada.

Refrigerante	Masa atómica g/mol	Poder moderador relativo	Sección de captura neutrónica (1MeV) (mbarn)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Reactividad química (con aire y agua)
Pb	207	1	6.001	327	1737	Inerte
LBE	208	0.82	1.492	125	1670	Inerte
Na	23	1.80	0.230	98	883	Altamente reactivo
H ₂ O	18	421	0.1056	0	100	Inerte
D ₂ O	20	49	0.0002115	0	100	Inerte
He	2	0.27	0.007953	-	-269	Inerte

Tabla 1.4 Características de diferentes refrigerantes [25]

Otras características favorables de los metales pesados líquidos son: baja reactividad asociada a un hipotético vaciado del refrigerante, mejor protección frente a rayos gamma y neutrones rápidos, no reaccionan con el agua o el aire (elimina la posibilidad de incendios) [23].

Una desventaja asociada al uso de refrigerantes metales líquidos es la complejidad potencial de inspección y mantenimiento. Con respecto a los blancos de espalación, existe un consenso general que por encima de 1 MW de potencia del haz, los blancos sólidos dejan de ser fiables desde un punto de vista de eliminación de calor. En estos casos, los metales líquidos parecen la mejor opción. Entre ellos, se prefieren aleaciones en base a plomo en el caso de requerir temperaturas de operación altas. En la Tabla 1.5 se presentan las propiedades de algunos metales pesados que pueden ser usados como blancos de espalación.

Refrigerante	Composición (at. %)	Densidad a 20°C (g/cm ³)	Densidad del líquido (g/cm ³)	Cambio de volumen en la solidificación (%)	Absorción de neutrones térmicos (barn)
Pb	Elemento	11.35	10.7	3.32	0.17
Bi	Elemento	9.75	10.07	-3.35	0.004
Eutéctico Pb-Mg	Pb 97.5% Mg 2.5%	-	10.6	0	0.17
LBE	Pb 45% Bi 55%	10.5	10.5	0	0.11
Hg	Elemento	-	13.55	-	389

Tabla 1.5 Algunas propiedades de metales líquidos propuestos como candidatos [25]

1.4.2.- Comparación entre metales pesados: Pb frente LBE

Se puede observar que una de las opciones a tener en cuenta como metal líquido es el eutéctico plomo-bismuto. En la Figura 1.17 se muestra el diagrama de fases de esta aleación donde se puede comprobar la composición del eutéctico a una composición 45% Pb y 55% Bi.

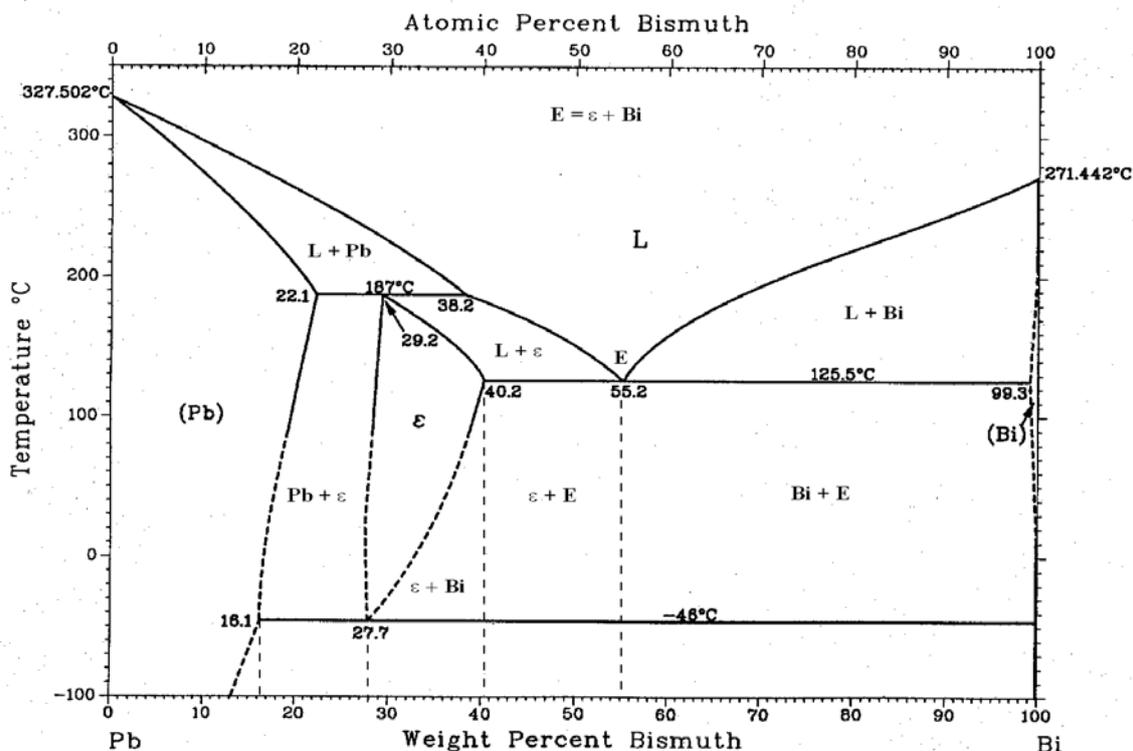


Figura 1.17 Diagrama de fases de la aleación plomo-bismuto [16]

En 1963, el Pb-Bi fue utilizado con éxito por primera vez como refrigerante en los reactores de un submarino ruso, modelo 645. No obstante, en 1968, el submarino 645 sufrió un accidente. Las causas fueron el desconocimiento del refrigerante y de sus propiedades negativas. No se habían creado formas de monitorizar y regular la calidad del refrigerante. Además no había manera de purificar el refrigerante ni el circuito. Se acumularon impurezas durante la operación, mayoritariamente óxidos de los componentes del refrigerante. Esto degradó rápidamente la eliminación de calor del núcleo. Estos fallos desembocaron en la necesidad de estudiar más a fondo las propiedades del plomo-bismuto como refrigerante.

A continuación se describen algunas de las principales ventajas e inconvenientes de la utilización del eutéctico plomo-bismuto en los reactores ADS.

1.4.2.1.- Ventajas de utilizar el eutéctico Pb Bi [25-28]

- Puede utilizarse como refrigerante y blanco de espalación.
- A diferencia del sodio es inerte en presencia de agua y aire. Así, puede utilizarse agua como refrigerante en el circuito secundario.

- Baja sección eficaz de captura neutrónica, incluso menor que el plomo.
- Punto de ebullición alto: elimina la posibilidad de una explosión y fuego y ebullición del refrigerante en algunas secciones más calientes del sistema
- Punto de fusión bajo. Ventajas operativas frente al plomo; la temperatura de fusión del Pb-Bi es 123°C mientras que el plomo funde a 327°C. Esto permite simplificar el manejo del refrigerante y el diseño y la operación del reactor.
- Posible convección natural

La viabilidad de LBE como blanco de espalación con una potencia de haz de 1 MW quedó demostrada en uno de los experimentos clave en la ruta hacia la construcción de los ADS. El *MEGAWatt Pilot Experiment* (MEGAPIE) se inició en 1999 para diseñar y construir un blanco de espalación de plomo-bismuto líquido y operarlo en la instalación de espalación neutrónica SINQ en el Paul Scherrer Institute (PSI) en Suiza. En este proyecto participaron un grupo internacional de instituciones [29-30].

Los primeros protones fueron acelerados y dirigidos al blanco de espalación el 14 de agosto de 2006. Después de una semana, el haz de protones llegó a la potencia completa y la respuesta del blanco y de los sistemas de seguridad fue satisfactoria. A partir de ahí, los usuarios de la instalación empezaron a disponer de neutrones, producto de la reacción de espalación. El experimento terminó, tal como estaba previsto, en diciembre de 2006.

1.4.2.2.- Desventajas de utilizar el eutéctico Pb-Bi [25- 28]

- Es más caro que el plomo puro puesto que el bismuto es un metal relativamente escaso.
- Elevada densidad. El combustible y el acero flotan.
- Opacidad: manejo del combustible a ciegas.
- Generación de ^{210}Po ($\tau_{1/2} = 138$ días), un emisor alfa, a partir del bismuto por captura de neutrones térmicos
- Altamente corrosivo para aceros estructurales. La solubilidad del acero es mayor en Bi que en el Pb. Por ello, se requiere un control activo del oxígeno.

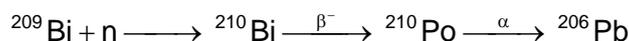
Por su gran importancia, los dos últimos inconvenientes son tratados en el siguiente apartado.

1.4.3.- Principales inconvenientes del uso de LBE como refrigerante

A continuación se describen los dos principales inconvenientes de utilizar LBE como refrigerante en los reactores ADS: la formación de polonio y la corrosión de los materiales estructurales.

1.4.3.1.- Formación de polonio [31- 33]

Uno de los problemas más graves asociados al uso de LBE como refrigerante y blanco de espalación en ADS es la formación de ^{210}Po por captura neutrónica del ^{209}Bi , según la reacción:



El ^{210}Bi tiene un tiempo de semivida de 5 días mientras que el ^{210}Po es un potente emisor alfa de $\tau_{1/2} = 138$ días. En diseños en que el sistema primario está sellado y separado del secundario, el polonio queda retenido durante las condiciones normales de operación del reactor y puede crear un problema solo si hay una fuga de refrigerante. Sin embargo parte del polonio puede migrar al gas de cobertura en el reactor y difundir fuera del circuito primario si el reactor no está perfectamente sellado. También, durante actividades de mantenimiento en las que se necesite acceder a estructuras sumergidas, el polonio se convierte en un problema; puede limitar el acceso a superficies en las cuales se deposite, incrementando los costes de mantenimiento y las dosis de exposición. La peligrosidad del polonio puede ser reducida significativamente mediante un sistema de extracción porque la velocidad de liberación es proporcional a la concentración de polonio en el LBE

1.4.3.2.-Corrosión de los materiales estructurales [26]

El plomo-bismuto es corrosivo para los materiales estructurales. Durante la operación del sistema, el refrigerante puede contaminarse por impurezas sólidas como resultado de la interacción con los materiales estructurales y el oxígeno. Consecuentemente, los dos problemas básicos que necesitan ser solventados para la operación a largo plazo de este tipo de reactores: el refrigerante y las superficies internas de los materiales estructurales del circuito deben tener la pureza requerida y los materiales estructurales en contacto con la aleación deben ser resistentes a la corrosión.

La composición y la cantidad de impurezas en el refrigerante dependen de los materiales estructurales empleados y el régimen de operación. Pueden provenir de la difusión de los componentes de los materiales estructurales a través de los óxidos protectores, la corrosión y la erosión de los materiales, además de la formación de nuevos elementos cuando el refrigerante es irradiado por neutrones y protones. Además, las impurezas pueden entrar en el circuito durante operaciones de mantenimiento y pueden encontrarse disueltas o en la forma de partículas sólidas finamente dispersadas.

Una de las elecciones más importantes antes de la construcción de los primeros prototipos de ADS es el material estructural. Los materiales estructurales usados en un reactor nuclear deberían tener en cuenta las siguientes características:

- Mínimo de 60 años de vida útil
- Comportamiento ante neutrones rápidos (combustible y materiales del núcleo): mínimo efecto de la irradiación en la microestructura, precipitación, endurecimiento, fragilización.
- Compatibilidad entre el metal líquido y el material estructural
- Erosión / corrosión
- Fragilización por el metal líquido

Ante esto, se puede hacer una primera selección de materiales [34] de la cual se puede extraer que:

- Las aleaciones base aluminio no soportarían altas temperaturas y además, las condiciones de irradiación provocarían una gran fragilización.
- Las aleaciones base níquel tienen una gran afinidad a ser disueltas por Pb-Bi aparte de su inestabilidad bajo radiación.
- Las aleaciones base circonio presentarían una pérdida de ductilidad drástica a altas temperaturas bajo irradiación en presencia de hidrógeno.
- Aceros austeníticos, ampliamente usados pero tienen poca capacidad de transferencia de calor, son susceptibles al hinchamiento inducido por radiación y tienen poca resistencia a la corrosión en aleaciones base plomo líquidas a alta temperatura
- Aceros ferríticos/martensíticos, fueron los primeros sustitutos considerados para reemplazar los aceros austeníticos en aplicaciones estructurales en reactores rápidos con metales líquidos. Pueden trabajar con éxito a temperaturas entre 390 y 600°C a dosis que excedan los 200dpa. Si embargo, la irradiación provoca cambios en la microestructura significantes y fragilización a bajas temperaturas.
- Los aceros ODS (Oxide Dispersion Strengthened), ofrecen una alternativa prometedora una vez se conozcan rutas de fabricación económicas

Por ahora de entre los comercialmente accesibles, se barajan distintos tipos de acero de entre los cuales destacan:

- T91: acero ferrítico/martensítico con una composición de 9% Cr y 1% Mo.
- Acero inoxidable 316: austenítico.

En la Tabla 1.6 se muestra la composición de ambos tipos de acero.

Material	Cr (%p/p)	Mo (%p/p)	Nb (%p/p)	N (%p/p)	C (%p/p)	V (%p/p)
T91	8 - 9.5	0.85 - 1.05	0.06 - 0.1	0.03 - 0.07	0.08 - 0.12	0.18 - 0.25
AISI 316L	16 - 18	2 - 3	-	0.1	0.03	-

Material	Mn (%p/p)	P (%p/p)	Si (%p/p)	Ni (%p/p)	Al (%p/p)	S (%p/p)
T91	0.30 - 0.60	<0.02	0.2 - 0.5	<0.4	<0.04	<0.01
AISI 316L	2	0.045	0.75	10-14	-	0.03

Tabla 1.6 Composición de las aleaciones T91 y Acero 316

En general, las aleaciones fundidas de plomo son corrosivas para los aceros a las temperaturas de trabajo de los reactores ADS (entre 500 y 600°C) [35]. Desde hace años, numerosos grupos han publicado resultados de la exposición de aceros (austeníticos y ferríticos/martensíticos) a plomo en movimiento a diferentes concentraciones de oxígeno en el rango de 10^{-10} - 10^{-4} %p/p [36-38]. Cualitativamente, los resultados se agrupan en diferentes zonas. La Figura 1.18 esquematiza estos comportamientos:

- A bajas concentraciones de oxígeno: la corrosión está dominada por la disolución de algunos constituyentes de los aceros. En estas condiciones, la cantidad de metal que puede disolverse de su respectivo óxido aumenta, debido a que su producto de solubilidad se mantiene constante. Níquel en primer lugar, seguido de óxidos de hierro, cromo. En el caso que el contenido en oxígeno sea tan bajo que los óxidos no puedan formarse para un acero determinado, entonces la disolución será independiente de la concentración de oxígeno [22].
- A concentraciones de oxígeno más altas: el mecanismo de corrosión predominante es la formación de una capa de óxido más o menos protectora en la superficie del acero. La velocidad de crecimiento de esta capa determinará la degradación del material. Los óxidos tienden a formarse más rápidamente cuanto más alta sea la concentración de oxígeno en el ambiente

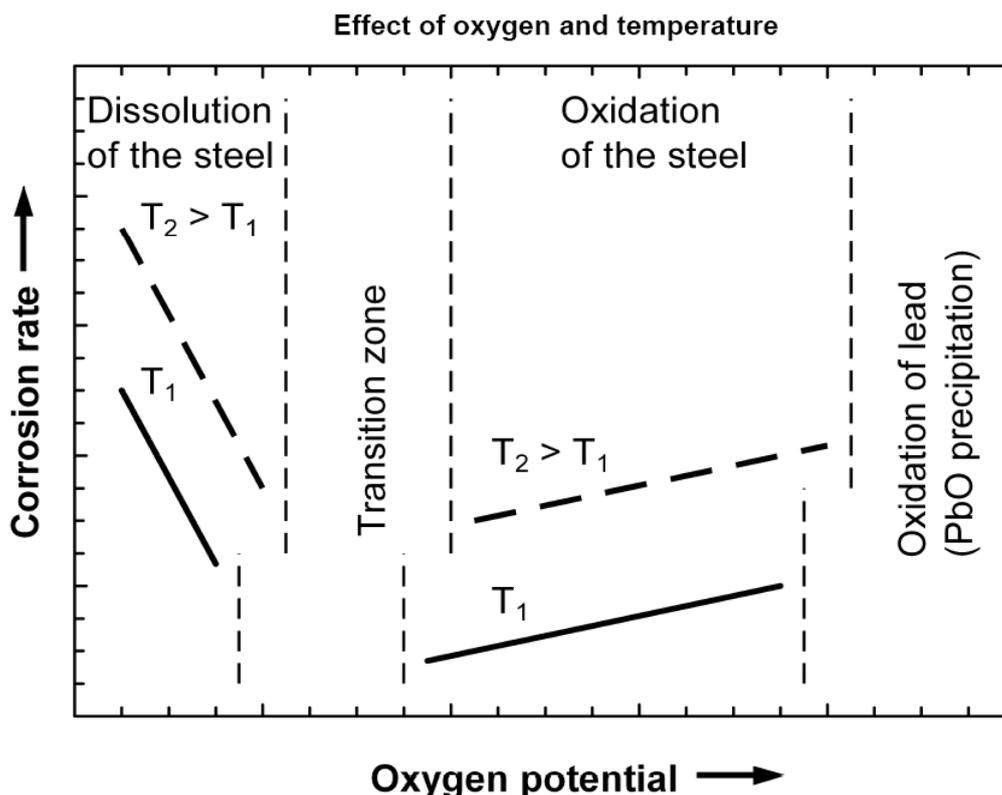


Figura 1.18 Disolución/oxidación de aceros en función de la concentración de oxígeno, [20]

Trazas de oxígeno en el metal fundido son suficientes para formar óxidos de cromo y hierro que son los principales constituyentes de los materiales estructurales empleados. Debido a estos procesos de oxidación, el contenido de oxígeno del metal pesado líquido disminuye. De esta forma se aumenta la disolución de los componentes de los aceros. Esto ocurre especialmente con el níquel de los aceros austeníticos; cuando el contenido de oxígeno cae por debajo del nivel necesario para mantener una capa de óxido en la superficie de los aceros. Una forma de prevenir esta disolución que empieza localmente, preferencialmente en los puntos más débiles de la capa de óxido, es añadir pequeñas cantidades de oxígeno continuamente al metal líquido, de forma que la capa protectora se mantenga estable en la superficie del acero sin que los constituyentes de la aleación fundida, como el plomo, sean oxidados.

Así, para poder trabajar con LBE como refrigerante y blanco de espalación en un reactor ADS, la presión parcial de oxígeno en el metal fundido debe hallarse dentro de los márgenes definidos por la formación de Fe_3O_4 (capa de pasivación) y la formación de PbO (ver Figura 1.19). Si la presión parcial de oxígeno es demasiado baja, entonces los aceros no pueden formar la capa de óxido protector, quedan expuestos a la aleación fundida y sujetos a la disolución y la corrosión. Si la presión parcial de oxígeno es demasiado alta, el óxido de plomo precipitado contaminará el refrigerante y puede acumularse y dañar componentes del circuito del refrigerante [39].

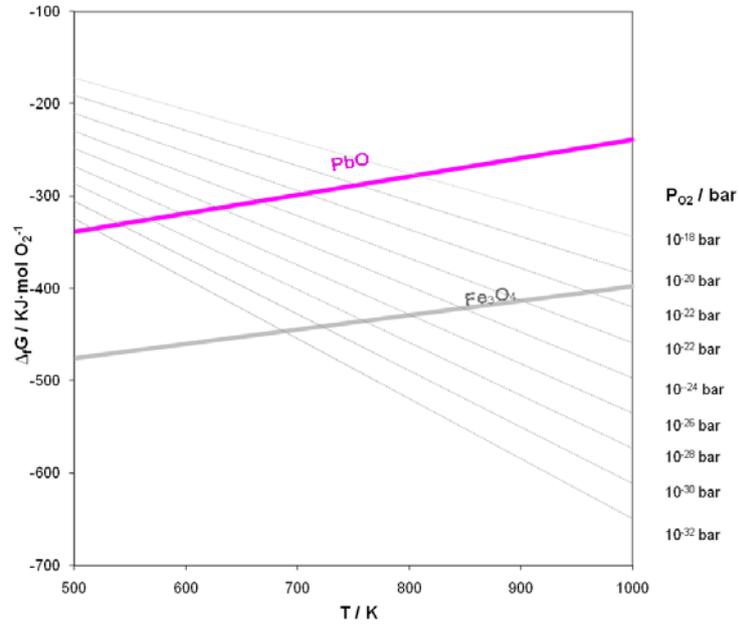


Figura 1.19 Diagrama de Ellingham. Energía libre de Gibbs para la formación de óxidos metálicos entre 500 y 1000K.

Por todo ello, el control de oxígeno y su monitorización son imprescindibles para el correcto funcionamiento de un reactor ADS. En el capítulo 2 se describen sensores capaces de medir concentraciones de oxígeno a niveles muy bajos [40, 41].

2.- Sensores de oxígeno

2.- SENSORES DE OXÍGENO

En general, un sensor es un instrumento capaz de percibir cambios en las propiedades físicas de un medio y transformarlos en una señal medible. Los sensores químicos son capaces de transformar información química, por ejemplo la concentración de un analito, en una señal medible. Por lo común, están compuestos por un receptor sensible a la composición química de la muestra y un transductor que transforma los cambios en las propiedades del receptor en una señal medible [42, 43].

Los sensores químicos pueden clasificarse de acuerdo con el principio de operación del transductor. Así, los sensores en que la información química se transforma en una señal eléctrica reciben el nombre de sensores electroquímicos y conforman el grupo más amplio y antiguo de sensores químicos. Estos pueden clasificarse en sensores amperométricos, conductimétricos o potenciométricos en función de la propiedad eléctrica (intensidad, conductividad o potencial) utilizada para la medida [44].

En este entorno se pueden englobar sensores tan diversos como sensores para medir glucosa en sangre, electrodos de pH, electrodos para monitorizar monóxido de carbono en aire...

Entre ellos destacan, por su gran aplicabilidad, los electrodos selectivos a iones con electrolito sólido. En general, una celda electroquímica consta de dos electrodos en contacto con un electrolito, que puede ser una disolución, un líquido o un sólido. Un electrolito sólido pues, es un material en el cual predomina la conducción iónica frente a la conducción electrónica [43].

Pero, ¿qué materiales presentan esta propiedad?, ¿qué ventajas presenta el uso de un electrolito sólido? Para poder contestar estas preguntas, es necesario, en primer lugar, distinguir entre los conceptos conducción iónica y conducción electrónica.

2.1.- Conducción iónica y conducción electrónica

En cualquier óxido sólido o líquido, una corriente eléctrica puede ser conducida mediante migración de partículas iónicas, electrones y vacantes en la red cristalina. La conductividad eléctrica de los materiales se representa generalmente como σ y viene definida en la [Ec.2.1].

$$[\text{Ec.2.1}] \quad i = -\sigma \frac{dE}{dx}$$

donde i es la densidad de corriente, en A/cm^2 , E es el potencial eléctrico en V y x es la distancia en cm.

Así, la conductividad, σ , tiene unidades de $A / (cm \cdot V)$ o $1 / (cm \cdot \Omega)$ y puede ser definida como la suma ([Ec.2.2]) de las conductividades parciales de iones (σ_{ion}), electrones (σ_e), y vacantes (σ_p), cuando estas son las especies que migran a través del óxido.

$$[\text{Ec.2.2}] \quad \sigma = \sigma_{ion} + \sigma_e + \sigma_p$$

Si se define u como la movilidad en $cm^2 / (s \cdot V)$, es decir, la velocidad de un portador de carga bajo un gradiente de potencial unidad, entonces la conductividad parcial puede ser expresada como la [Ec.2.3].

$$[\text{Ec.2.3}] \quad \sigma = n_i \cdot |z_i| \cdot e \cdot u_i$$

donde n_i es el número de portadores de carga i por cm^3 , z_i es su carga, e es la carga de un electrón ($1.6 \cdot 10^{-19}C$). Si se combinan las dos ecuaciones anteriores, y se asumen ion , e y p como iones, electrones en exceso y vacantes de la red cristalina respectivamente, se obtiene:

$$[\text{Ec.2.4}] \quad \sigma = n_{ion} \cdot |z_i| \cdot e \cdot u_{ion} + n_e \cdot e \cdot u_e + n_p \cdot e \cdot u_p$$

Esta ecuación lleva a la definición de conductividad iónica y electrónica de los óxidos. Un óxido recibe el nombre de conductor iónico cuando el término σ_{ion} es el predominante y los otros son despreciables. En el caso que σ_e sea el término predominante, el óxido recibe el nombre de semiconductor tipo n y si es σ_p entonces se trata de un semiconductor tipo p .

Para separar la conducción iónica de la electrónica se define el número de transporte, t_{ion} , como la relación entre la conductividad iónica y la conductividad total. Así, para un conductor puramente iónico $t_{ion} = 1$ i para un conductor puramente electrónico $t_{ion} = 0$.

$$[\text{Ec.2.5}] \quad t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ion} + \sigma_e + \sigma_p}$$

Además, de la [Ec.2.4] se puede deducir cómo afectarán a la conductividad de los óxidos los cambios de temperatura (en general producen cambios significantes a u_{ion} , n_e y n_p), de presión parcial de oxígeno y de la composición de los óxidos.

Generalmente, en electrolitos sólidos, la conductividad iónica es predominante ($t_{ion} = 1$) solo hasta un potencial químico determinado. La conductividad electrónica es un factor importante que puede limitar la aplicación de un determinado electrolito sólido en sensores electroquímicos.

2.2.- Electrolito sólido: Óxido de circonio

Desde que Warburg demostró que la conducción eléctrica a través del vidrio era debida al transporte de iones Na^+ de acuerdo con la ley de Faraday, la conducción iónica se ha observado en un número elevado de sólidos y se ha convertido en la base de muchas aplicaciones industriales y de investigación [45]. Además, el interés creciente en nuevos aspectos relacionados con la industria energética, ha sido un fuerte estímulo para la investigación y desarrollo de muchos de ellos. La aplicación científica más importante de los sólidos conductores iónicos es su uso como electrolitos sólidos en celdas galvánicas diseñadas para proporcionar datos termodinámicos (equilibrios) y cinéticos (estudios de polarización del electrodo, difusión de oxígeno en metales, reacciones controladas por difusión...).

Una de las familias más utilizadas de electrolitos sólidos conductores al ión O^{2-} se basa en ZrO_2 totalmente estabilizado en su fase cúbica mediante el dopaje con cationes de valencia menor. La fase cúbica (estructura tipo fluorita, cúbica centrada en las caras, Figura 2.1) del óxido de circonio sólo es estable a muy altas temperaturas, se transforma, al enfriar, a una forma tetragonal y después a una monoclinica con muy poca conducción iónica.

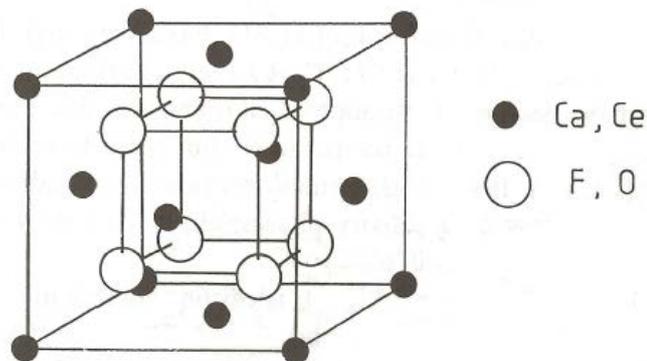


Figura 2.1 Estructura cúbica centrada en las caras, tipo fluorita, CaF_2 o CeO_2 [46]

El dopaje con cationes de valencia menor (como Y^{3+} , Ca^{2+} o Mg^{2+}) genera defectos de iones oxígeno en la red cristalina con el fin de mantener la neutralidad de carga. Estas vacantes son las responsables de la conducción iónica de estos materiales. Además, el dopaje hace posible la estabilización de la fase cúbica a temperaturas relativamente bajas. En la Figura 2.2 se muestra un esquema de la formación de vacantes de oxígeno en el dopaje del óxido de circonio.

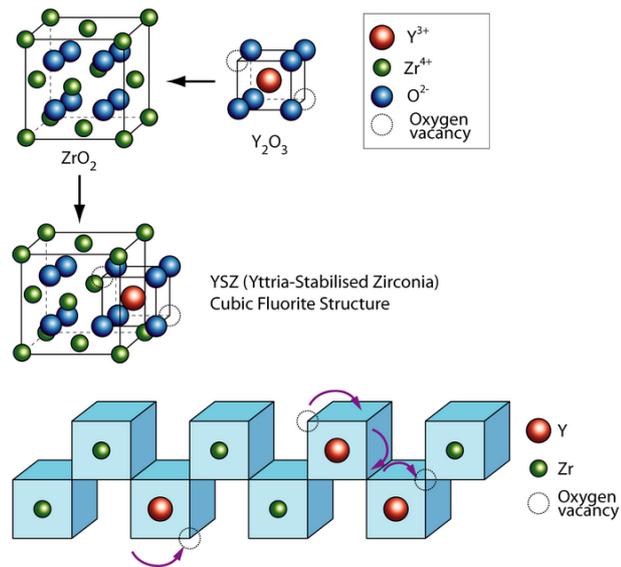


Figura 2.2 Formación y transporte de vacantes de oxígeno [47]

La conductividad iónica máxima en sistemas basados en ZrO_2 se obtiene cuando la concentración del dopante tipo aceptor es cercana a la mínima necesaria para estabilizar completamente la red cristalina en fase cúbica. En la Figura 2.3 se muestra el diagrama de fases para el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 . La fase cúbica de ZrO_2 es estable desde aproximadamente $2300^\circ C$ hasta $0^\circ C$ cuando el óxido de itrio en solución sólida se encuentra entre 5 a 45 mol%.

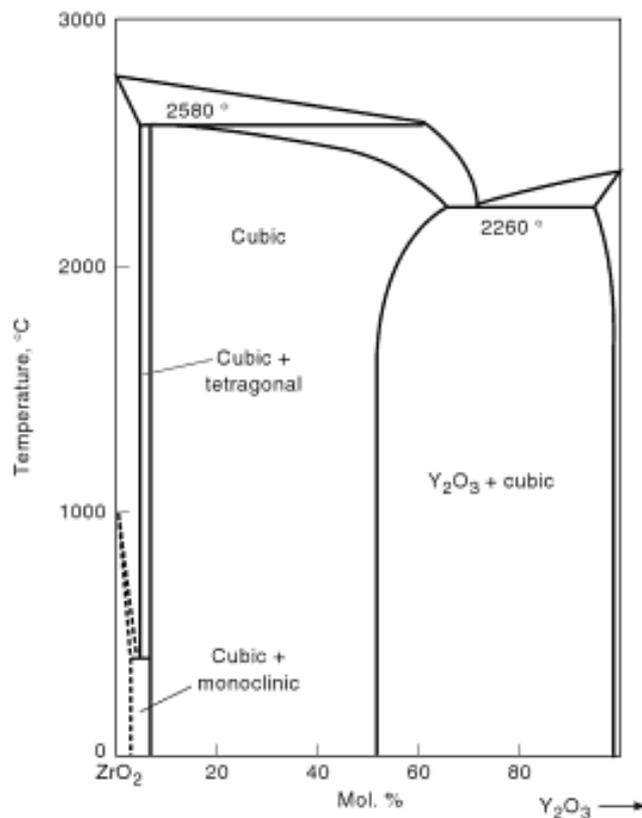


Figura 2.3 Diagrama de fases correspondiente a óxido de circonio dopado con óxido de itrio. [48]

En la Figura 2.4 se amplía la zona de 0 al 20% de óxido de itrio.

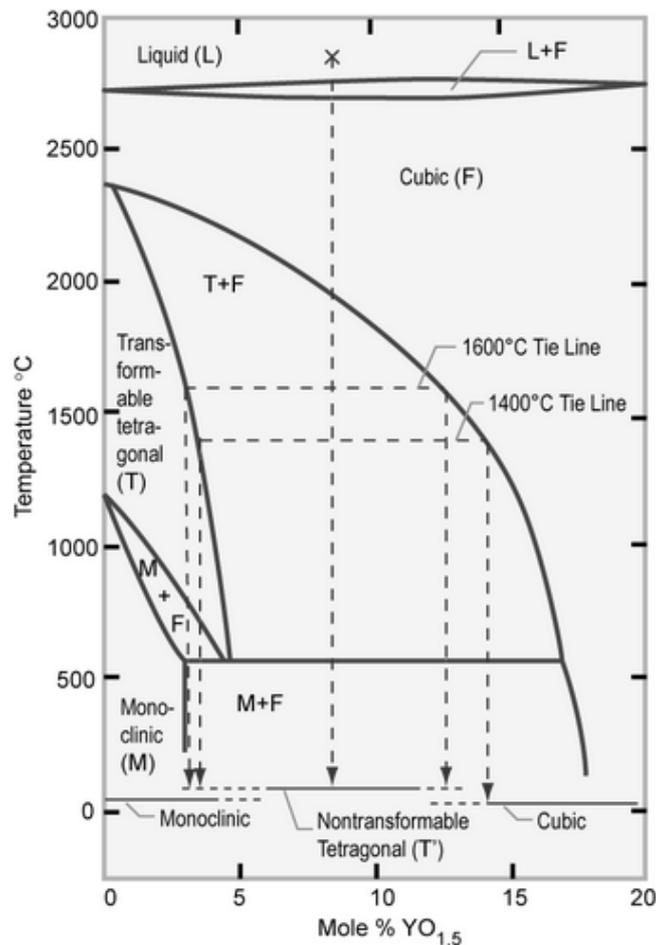


Figura 2.4 Diagrama de fases de óxido de circonio dopado con óxido de itrio (0-20 %) [47]

El nivel más alto de conductividad en una cerámica tipo $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ se observa para $x = 0.08 - 0.11$. Adiciones mayores disminuyen la conducción iónica debido a la asociación progresiva de vacantes de oxígeno y cationes dopantes. Este tipo de cerámicas reciben el nombre de *fully yttria - stabilized zirconia* (FSZ) y es uno de los electrolitos sólidos más ampliamente usados. Con respecto a otros electrolitos sólidos, las cerámicas de óxido de circonio estabilizado muestran una muy baja contribución electrónica a la conductividad total en un rango amplio de potenciales químicos de oxígeno. Pero debe tenerse en cuenta que, aunque la conductividad iónica es independiente de la p_{O_2} , no ocurre lo mismo con la conductividad debida a electrones y vacantes. σ_e es proporcional a $p_{O_2}^{-1/n}$, mientras que σ_p es proporcional a $p_{O_2}^{1/n}$. Así a presiones extremas sí que debería tenerse en cuenta la conductividad electrónica. Para los electrolitos sólidos basados en óxido de circonio, el número de transporte iónico es 1 a presiones parciales de oxígeno relativamente elevadas.

No obstante, para muchas aplicaciones se prefiere utilizar óxido de circonio parcialmente estabilizado, dopado con 2-4% Y_2O_3 (*Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystalline Electrolytes*, TZP). Esto es debido a sus mejores propiedades mecánicas [46, 49], como por ejemplo su mayor resistencia a la rotura. En la Tabla 2.1

se pueden comparar algunas propiedades mecánicas y la conductividad eléctrica para ambos tipos de ZrO_2 .

Propiedad	TZP	FSZ
Resistencia a la rotura (MPa)	1200	300
Tenacidad a la rotura ($MN m^{-1.5}$)	8	3
Conductividad eléctrica a $1000^{\circ}C$ ($S cm^{-1}$)	$6.5 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$

Tabla 2.1 Propiedades mecánicas y conductividad eléctrica de ZrO_2 dopada con 3% Y_2O_3 (TZP) y ZrO_2 dopada con 8% Y_2O_3 (FSZ)

En la Figura 2.5 se puede observar la conductividad iónica en función de la temperatura para varias cerámicas entre ellas óxido de circonio dopado con 10% de óxido de itrio ($(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$) y TZP óxido de circonio dopado con 3% de óxido de itrio ($(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$).

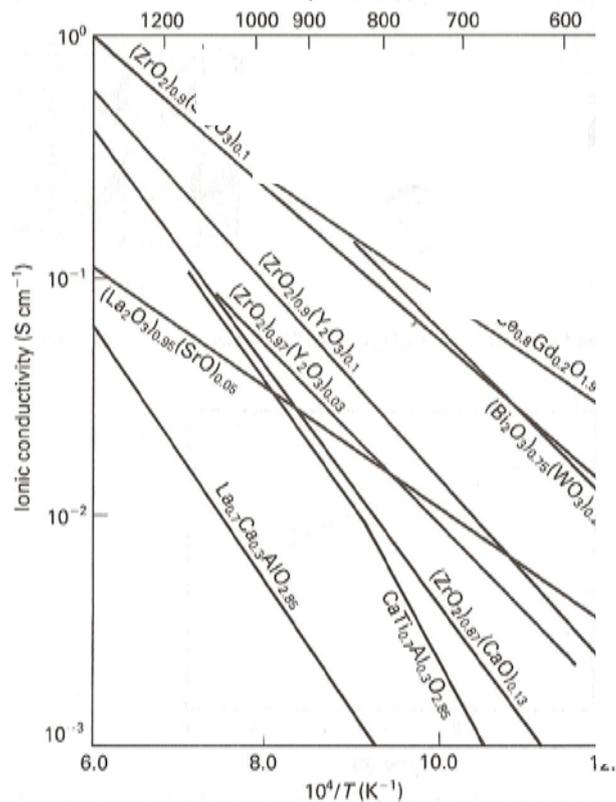


Figura 2.5 Dependencia de la conductividad iónica del ion oxígeno con la temperatura para algunas cerámicas [46]

Se puede observar que la conductividad iónica de la cerámica parcialmente estabilizada es ligeramente menor que la totalmente estabilizada. Pero la mejora en las propiedades mecánicas puede compensar, en muchos casos, esta disminución.

2.3.- Sensores de oxígeno

2.3.1.- Desarrollo teórico

La celda galvánica de la Figura 2.6 describe un sensor electroquímico de oxígeno con electrolito sólido.

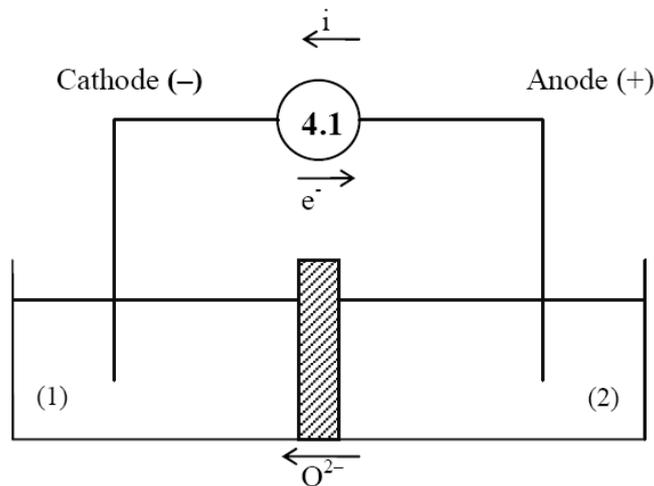


Figura 2.6 Celda galvánica de un sensor electroquímico de oxígeno [24]

El sensor electroquímico de la figura es una celda electroquímica que consta de dos electrodos en contacto con un electrolito sólido que es conductor de iones oxígeno [43].

Un sensor potenciométrico de electrolito sólido puede representarse como [Ec.2.3].

$$[\text{Ec.2.6}] \quad \mu_x' // MX // \mu_x''$$

donde μ' y μ'' son los potenciales químicos de X (el analito) en el polo positivo y negativo respectivamente, y M y X son el metal y el no-metal que conforman el electrolito sólido MX [46].

La diferencia de potencial de este sistema viene descrita por la relación

$$[\text{Ec.2.7}] \quad E = \frac{1}{n_x F} \int_{\mu_x'}^{\mu_x''} t_{\text{ion}} d\mu_x$$

Donde n es el número de electrones por mol, F es la constante de Faraday y t_{ion} es el número de transporte de las especies conductoras iónicas en el electrolito sólido. Para un electrolito sólido en que $t_{\text{ion}} = 1$, esta ecuación se puede simplificar resultando:

$$[\text{Ec.2.8}] \quad E = \frac{(\mu_x'' - \mu_x')}{n_x F}$$

Esta relación se cumple cuando el sistema se encuentra en equilibrio, es decir, cuando el potencial es medido a circuito abierto y $\Delta G = -nFE$, y requiere idealmente que la conducción sea puramente iónica y mediante una sola especie. Que estas condiciones se den, es función de la temperatura y de los potenciales químicos de las especies iónicas susceptibles de ser conductoras. El potencial químico (μ) de una sustancia i en una fase puede ser expresado por el potencial químico de esta sustancia en su estado estándar, μ_i^0 , y un término que depende de la composición de la fase. Para una mezcla real de gases:

$$[\text{Ec.2.9}] \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}$$

Donde f_i y f_i^0 son la fugacidad de i en la mezcla de gases y la fugacidad de i en el estado estándar escogido, respectivamente. Considerando gases ideales en mezclas ideales de gases, la fugacidad coincide con la presión parcial de i en la mezcla, p_i . Si el estado estándar escogido es el gas i , puro, a la presión de referencia p^0 y a una temperatura dada, el potencial químico de un gas ideal en una mezcla ideal de gases se define como [Ec.2.10]

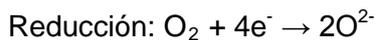
$$[\text{Ec.2.10}] \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}$$

La IUPAC [79], recomienda utilizar $p^0 = 100 \text{ MPa}$. No obstante, la opción más comúnmente utilizada, y la que se usa en esta Tesis Doctoral, es considerar $p^0 = 1 \text{ bar}$.

Por todo ello, la diferencia de potencial del sistema de la [Ec.2.2] puede calcularse en base a las presiones parciales del gas x en el ánodo y el cátodo.

$$[\text{Ec.2.11}] \quad E = \frac{RT}{n_x F} \ln \frac{p_x'}{p_x''}$$

Tal como se ha explicado en el apartado anterior, el sensor electroquímico más ampliamente usado basado en electrolitos sólidos, es el sensor de oxígeno con electrolito de ZrO_2 parcialmente estabilizada con óxido de itrio (8%p/p Y_2O_3). Es muy usado en la industria, sobre todo en el campo de la automoción, para ajustar la relación aire / combustible a proporciones estequiométricas en el motor (ver apartado 2.3.2). La celda galvánica que define estos sensores y la ecuación del potencial del sensor se detallan a continuación



$$[\text{Ec.2.13}] \quad E = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}''}{p_{\text{O}_2}'}$$

donde p'_{O_2} es la presión parcial de oxígeno en un electrodo y p''_{O_2} es la presión parcial de oxígeno en el otro electrodo.

Para poder determinar el contenido en oxígeno de un gas, a partir del potencial del sensor, deberá conocerse una de ambas presiones parciales. Este electrodo recibe el nombre de *referencia* y su función es mantener un potencial químico de oxígeno constante ($p_{O_2,ref.}$). Como convenio se asigna p'_{O_2} al electrodo de referencia. Dada la importancia de los sistemas de referencia en el correcto funcionamiento de los sensores de oxígeno, estos se tratan en un capítulo aparte.

2.3.2.- Sistemas de referencia

Para poder relacionar el potencial de un sensor potenciométrico de oxígeno con la presión parcial de oxígeno en el electrodo indicador, es necesario, pues, conocer la presión parcial de oxígeno del electrodo de referencia.

Existen diversas formas de fijar una presión parcial conocida que pueden ser utilizadas:

- Mezcla de gases con contenido en O_2 conocido
- Equilibrios que fijan presión parcial de oxígeno

2.3.2.1- Mezcla de gases con contenido en O_2 conocido

Llamadas mezclas de calibración, adjuntan certificados que aseguran el contenido en oxígeno desde $\mu\text{l/l}$ de oxígeno hasta oxígeno puro.

2.3.2.2- Equilibrios que fijan la presión parcial de oxígeno

En este caso, se utilizan equilibrios (en fase gas o líquido-sólido) que permiten fijar y conocer la presión parcial de oxígeno. Se utilizan mezclas hidrógeno/agua y metal/óxido de metal.

a) H_2/H_2O

Basado en el equilibrio de formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno ([Ec.2.14]).



La ecuación para la constante de equilibrio se muestra en la [Ec.2.15].

$$[\text{Ec.2.15}] \quad k_{eq} = \frac{p_{O_2}(p_{H_2})^2}{(p_{H_2O})^2}$$

De ella puede aislarse la presión parcial de oxígeno ([Ec.2.16]) de forma que si se conoce la presión parcial de vapor de agua y la presión parcial de hidrógeno en la fase gas, se puede calcular la presión parcial de oxígeno.

$$[\text{Ec.2.16}] \quad p_{\text{O}_2} = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(p_{\text{H}_2})^2} k_{\text{eq}}$$

Así, el método consiste en saturar con vapor de agua un gas con contenido de hidrógeno conocido. El gas se satura con agua a una temperatura determinada para conocer la presión de vapor de agua con la que se satura. Generalmente se utiliza agua a 7.4°C para generar una presión de vapor de agua de 0.01 bar [50].

b) Me/MeO:

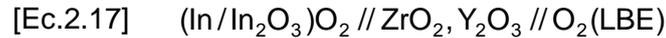
Basado en mezclas metal / óxido de metal, cuyo equilibrio fija un contenido en oxígeno determinado. Para poder ser utilizado, el metal debe tener una temperatura de fusión inferior a la temperatura de trabajo.

Las más utilizadas son Bi/Bi₂O₃ y In/In₂O₃. En el apartado 2.3.3 se mostrará un ejemplo de cálculo para un sistema de referencia In/In₂O₃.

2.3.3.- Ejemplo de cálculo del potencial teórico del sensor en unas condiciones determinadas

En este apartado se presenta un ejemplo de cálculo del potencial teórico de un sensor de oxígeno en unas condiciones determinadas.

Se ha escogido el sensor que puede describirse como la [Ec.2.17], por ser el más utilizado en la presente Tesis Doctoral.



Este sensor consta de un sistema de referencia formado por una mezcla de indio y óxido de indio como sistema de referencia; óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio como electrólito sólido; oxígeno presente en el LBE como electrodo indicador.

En la Figura 2.7 se muestra un esquema general del aspecto de un sensor de estas características extraído del *Handbook on Lead-Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties* [24]

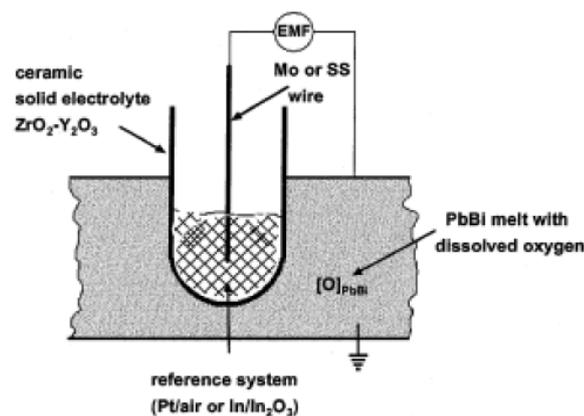


Figura 2.7 Sensor potenciométrico de oxígeno para medida de oxígeno en LBE fundido [24]

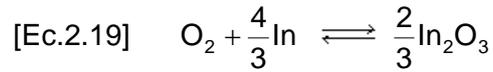
Para calcular el potencial teórico de un sensor de oxígeno en unas condiciones determinadas, deben seguirse los siguientes pasos:

- Cálculo de la presión parcial de oxígeno en el sistema de referencia
- Cálculo de la presión parcial de oxígeno en el LBE
- Aplicación de la [Ec.2.13] para el cálculo del potencial teórico del sensor en las condiciones escogidas y a una temperatura determinada

Para el ejemplo se ha escogido la condición de saturación de oxígeno en el LBE ([Ec.2.18]), es decir, la formación de óxido de plomo.



La [Ec.2.19] muestra la reacción de equilibrio para la formación de óxido de indio. La constante de equilibrio para este equilibrio se describe en la [Ec.2.20].



$$[\text{Ec.2.20}] \quad k_{\text{eq}} = \frac{(a_{\text{In}_2\text{O}_3})^{2/3}}{(p_{\text{O}_2}) \cdot (a_{\text{In}})^{4/3}}$$

Dado que a las temperaturas de trabajo el óxido de indio es un sólido su actividad es la unidad. Asimismo, en esta mezcla, el indio es el único líquido de forma que su actividad también es equivalente a la unidad. De esta forma la [Ec.2.20] puede simplificarse como [Ec.2.21].

$$[\text{Ec.2.21}] \quad k_{\text{eq}} = \frac{1}{p_{\text{O}_2}}$$

La constante de equilibrio y la energía libre de una reacción están relacionadas mediante la [Ec.2.22].

$$[\text{Ec.2.22}] \quad \Delta G = -RT \cdot \ln(k_{\text{eq}})$$

Así, la presión parcial de oxígeno en el electrodo de referencia ($p_{\text{O}_2,\text{ref}}$) puede calcularse según la [Ec.2.23].

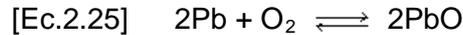
$$[\text{Ec.2.23}] \quad \Delta G_r = \frac{2}{3} \Delta G_{\text{In}_2\text{O}_3} = -R \cdot T \cdot \ln(k_{\text{eq}}) = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{1}{p_{\text{O}_2,\text{ref}}}\right)$$

Para determinar la presión parcial de oxígeno correspondiente al equilibrio de precipitación de óxido de indio se debe conocer su energía libre de formación. La energía libre de formación de In_2O_3 (por mol de oxígeno) puede calcularse en el rango de temperatura de 430 a 1000K usando la expresión descrita en la [Ec.2.24] [50].

$$[\text{Ec.2.24}] \quad \frac{2}{3} \Delta G_{f,\text{In}_2\text{O}_3} = -618134 + 215.3T \quad (\text{J/mol O}_2)$$

De esta forma, en un sistema de referencia formado por una mezcla $\text{In} / \text{In}_2\text{O}_3$, la presión parcial de oxígeno puede calcularse a partir de la [Ec.2.23] y la [Ec.2.24] para una temperatura determinada. A 500°C, por ejemplo, la presión parcial de oxígeno en el electrodo de referencia sería de $2.68 \cdot 10^{-31}$ bar.

De forma análoga al cálculo de la presión parcial de oxígeno en una mezcla In/In₂O₃ se puede calcular la presión parcial de oxígeno correspondiente a la precipitación de óxido de plomo. La [Ec.2.25] muestra la reacción de equilibrio para la formación de óxido de plomo.



La constante de equilibrio para este equilibrio se describe en la [Ec.2.26]. En este caso la actividad del plomo no puede asumirse 1 puesto que en el LBE el plomo fundido se halla mezclado con bismuto en la proporción eutéctica (44.5% Pb, 55.5% Bi).

$$[\text{Ec.2.26}] \quad k_{\text{eq}} = \frac{1}{(p_{\text{O}_2}) \cdot a_{\text{Pb}}^2}$$

La energía libre para este proceso puede ser descrita mediante la [Ec.2.27], entre 400 y 1000K [50]

$$[\text{Ec.2.27}] \quad \Delta G (\text{PbO}) (\text{J/mol O}_2) = -437872 + 198.824 \cdot T(\text{K})$$

Así, la presión parcial de oxígeno en el electrodo de referencia ($p_{\text{O}_2, \text{ref}}$) puede calcularse según la [Ec.2.23].

$$[\text{Ec.2.28}] \quad \Delta G_r = 2\Delta G_{\text{PbO}} = -R \cdot T \cdot \ln(k_{\text{eq}}) = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{1}{(p_{\text{O}_2}) \cdot a_{\text{Pb}}^2}\right)$$

De esta forma, en LBE fundido, en condiciones de saturación de oxígeno, la presión parcial de oxígeno puede calcularse a partir de la [Ec.2.27] y la [Ec.2.28] para una temperatura determinada. Asumiendo la actividad de plomo en LBE como 0.445, a 500°C, la presión parcial de oxígeno correspondiente a la formación de óxido de plomo sería de $2.9 \cdot 10^{-19}$ bar.

Según lo explicado en el apartado 2.3.1, el potencial de un sensor potenciométrico de oxígeno puede calcularse si se conocen las presiones parciales de oxígeno en el sistema indicador y en el sistema de referencia según la [Ec.2.13].

$$E = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2(\text{Pb/PbO})}}{p_{\text{O}_2(\text{In/In}_2\text{O}_3)}}$$

En el caso estudiado, a 500°C y una actividad de Pb en LBE de 0.445, el potencial calculado para el sensor es de -0.461V.

2.3.4.- Ejemplos comerciales

Desde los años 50, se han desarrollado muchos tipos de sensores electroquímicos de oxígeno basados en electrolitos sólidos conductores del anión O^{2-} . Entre ellos los más comunes se basan en la medida de la diferencia de potencial químico a través del electrolito sólido en condiciones de circuito abierto (sensores potenciométricos) o bien de la carga que ha circulado a través del electrolito sólido (sensores amperométricos).

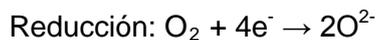
2.3.4.1.- Sensor potenciométrico de oxígeno: sonda Lambda

También se conoce como sensor lambda, es un sensor potenciométrico de oxígeno que se utiliza para monitorizar la presión parcial de oxígeno, por ejemplo, en los gases de combustión de automóviles para controlar la relación aire/combustible que llega al motor [43]. El término lambda tiene su origen en el número estequiométrico λ que describe la composición de la mezcla aire/combustible, [Ec.2.29].

$$[Ec.2.29] \quad \lambda = \frac{(m_{aire} / m_{combustible})_{real}}{(m_{aire} / m_{combustible})_{esteq}}$$

Donde m_{aire} es la masa de aire, $m_{combustible}$ es la masa de combustible, el subíndice “real” hace referencia a la relación en el momento de la medida y “esteq” a la relación estequiométrica (que depende de la composición exacta del combustible). Cuando $\lambda < 1$ hay un exceso de combustible y cuando $\lambda > 1$ hay un exceso de aire. La sonda lambda proporciona un gran salto de potencial a $\lambda = 1$ y puede, por tanto, ser usada para detectar el punto estequiométrico. Que un automóvil funcione en el punto estequiométrico mejora la eficiencia del motor además de reducir de gases tóxicos como el CO y los NO_x en los gases de combustión [46].

La sonda lambda (Figura 2.8) consiste en un electrolito sólido (óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio) recubierto con electrodos de platino en la parte interior y exterior. En general, presenta la forma de un cono o cilindro cerrado por un extremo que es insertado en los gases de combustión. El interior del cilindro está en contacto con aire ambiental con una presión parcial de oxígeno constante ($P_{O_2,1}$) y el exterior con los gases de combustión, en los cuales la $P_{O_2,2}$ es monitorizada a partir de la medida de la diferencia de potencial entre los dos electrodos de platino donde tienen lugar las siguientes dos reacciones:



Los iones O^{2-} son transportados a través del electrolito sólido a una temperatura elevada (por encima de 400°C).

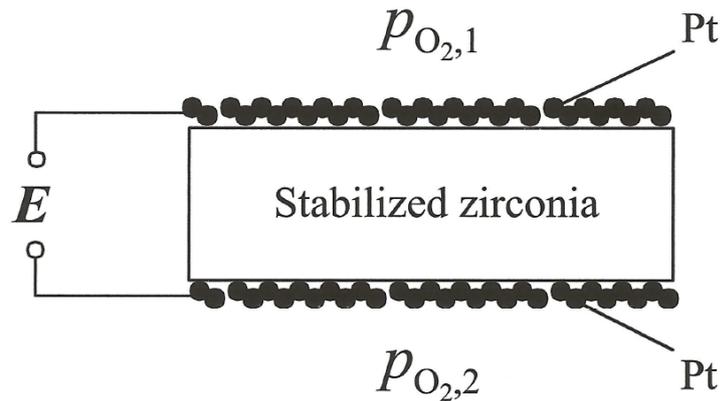


Figura 2.8 Esquema de sonda lambda

2.3.4.2.- Sensor amperométrico de oxígeno: Electrodo de Clark

Es un sensor amperométrico de oxígeno usado para la medida de la concentración de oxígeno. La celda de dos electrodos ([Ec.2.8]) contiene un disco de plata de gran superficie que actúa como ánodo y un disco de platino o oro de menor tamaño que actúa como cátodo donde el oxígeno es reducido ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$). Una membrana porosa no permeable al electrolito acuoso del interior del sensor previene pérdidas de la solución interna mientras permite la difusión del oxígeno desde el exterior hasta el interior [43].

El potencial aplicado entre los electrodos se ajusta a un valor suficiente para que la intensidad que circule esté limitada por la difusión hacia el cátodo. La gran área del disco de plata del ánodo impide que la corriente se vea limitada por el proceso de oxidación. De esta forma, la corriente sólo depende de la concentración de oxígeno presente en el cátodo; que depende de la concentración de oxígeno en el exterior.

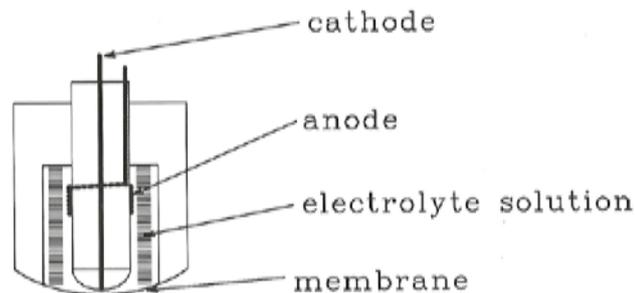


Figura 2.9 Electrodo de Clark

3.- Objetivos

3.- OBJETIVOS

El objetivo fundamental de la presente Tesis Doctoral es describir el comportamiento químico del oxígeno en el eutéctico plomo-bismuto fundido.

Para ello, los objetivos de esta Tesis Doctoral son:

1.- Determinar la solubilidad de oxígeno en el eutéctico plomo – bismuto fundido a diferentes temperaturas.

2.- Determinar la difusión de oxígeno en el eutéctico plomo-bismuto a diferentes temperaturas.

3.- Estudiar el efecto de indio, níquel, cromo y hierro como impurezas metálicas en la solubilidad de oxígeno en el plomo – bismuto.

4.- Desarrollar sensores de oxígeno para ser usados en circuitos experimentales y comprobar su correcto funcionamiento en un montaje que permita trabajar en condiciones dinámicas.

5.- Adaptar los sensores de oxígeno desarrollados para su operación a temperaturas del orden de 300°C.

6.- Comparar la respuesta de sensores de oxígeno construidos en diferentes laboratorios, trabajando en las mismas condiciones experimentales.

7.- Desarrollar un método para comprobar el correcto funcionamiento de sensores durante su operación.

4.- Parte experimental y resultados

4.- PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

En este capítulo se describe la parte experimental de la presente Tesis Doctoral, y los resultados obtenidos en el desarrollo de cada uno de los objetivos.

4.1.- Desarrollo de sensores de oxígeno

En este capítulo se presenta el diseño de los sensores de oxígeno (componentes, materiales, ...), el montaje experimental y el sistema de adquisición de datos utilizados. Además se presenta el método utilizado para la calibración de sensores en el laboratorio.

4.1.1.-Diseño del sensor de oxígeno

En este trabajo se han utilizado sensores potenciométricos de oxígeno para determinar su contenido en LBE fundido. En la Figura 4.1.1 se muestra un esquema general de los sensores de oxígeno utilizados. Estos se han construido en el laboratorio a partir de los componentes y materiales que se describen en el apartado 4.1.1.1:

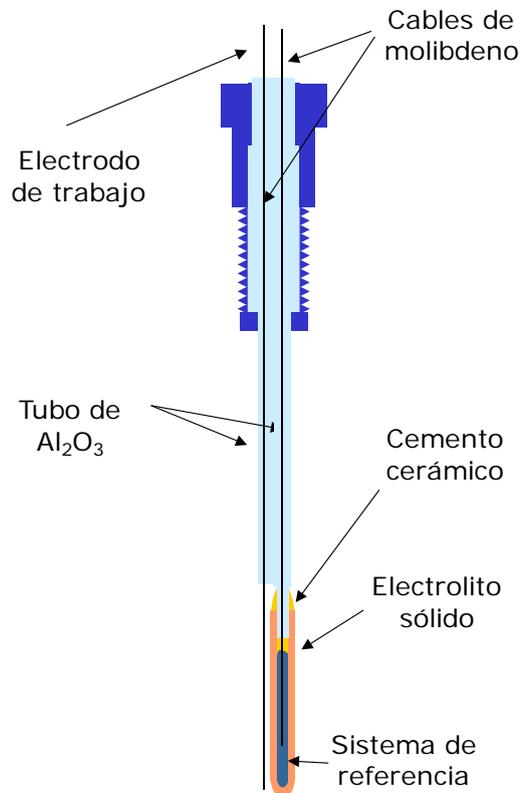


Figura 4.1.1 Sensor potenciométrico de oxígeno

4.1.1.1.- Materiales y reactivos

Sistema de referencia: Como sistemas de referencia se han empleado mezclas de metal/óxido de metal ($\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$) y Pt/gas. A continuación se detallan las características de los reactivos comerciales utilizados:

- $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$

- *Indio, In:* Alfa Aesar, Puratronic®, 99.9999 % (*metals basis*)
- *Óxido de indio (III), In_2O_3 :* Alfa Aesar, Puratronic®, 99.997 % (*metals basis*)

- $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$

- *Bismuto, Bi:* Alfa Aesar, Puratronic®, 99.9999 % barra 8 mm diámetro x 145 mm longitud (*metals basis*)
- *Óxido de bismuto (III), Bi_2O_3 :* Alfa Aesar, Puratronic®, 99.999 % (*metals basis*)

- Pt/gas

- *Cable de platino, Pt:* Alfa Aesar, 99.95 %, 0.5 mm diámetro (*metals basis*)
- *Malla de platino, Pt:* Alfa Aesar, 99.9 %, 45 mesh tejido con cable de 0.198 mm de diámetro (*metals basis*)
- *Pintura de platino, Pt:* Alfa Aesar, para sustratos cerámicos

Electrolito sólido: Las vainas utilizadas son de óxido de circonio parcialmente estabilizado, Vicking Chemicals®, YSZ 8 % p/p Y_2O_3 , 6.35 mm (1/4") diámetro externo x 50 mm longitud (Figura 4.1.2).



Figura 4.1.2 Vaina de YSZ, Vicking Chemicals®

Los elementos minoritarios de esta cerámica se detallan en la Tabla 4.8.1 en %p/p:

Elementos minoritarios de la cerámica	
ZrO ₂ parcialmente estabilizada con 8%p/p Y ₂ O ₃	Composición química (en %p/p)
Hf	aprox. 1%
Si	0.001%
Al	0.001%
Fe	0.001%
Na	0.002%
Ca	0.002%
Resto de impurezas	<0.001%
Contenido total en impurezas (excepto Hf)	Máx. 0.05%

Tabla 4.8.1. Elementos minoritarios (en %p/p) de las vainas de YSZ de Vicking Chemicals[®], proporcionada por el fabricante

En la Tabla 4.8.2 se detallan las propiedades físicas de la cerámica que detalla el fabricante

Propiedades físicas de las vainas YSZ Vicking	
Estructura cristalina	Tetragonal/cúbica
Densidad (teórica)	6.03 g/cm ³
Densidad (aparente)	6.01 g/cm ³
Porosidad	0 %
Tamaño de grano	0.4 μm
Coefficiente de expansión térmica	10.6 · 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Conductividad iónica	6.0 · 10 ⁻⁵ Ω ⁻¹ cm ⁻¹ (400°C)
	3.4 · 10 ⁻³ Ω ⁻¹ cm ⁻¹ (600°C)
	3.7 · 10 ⁻² Ω ⁻¹ cm ⁻¹ (800°C)

Tabla 4.8.2. Propiedades físicas de las vainas de YSZ de Vicking Chemicals[®], proporcionada por el fabricante

Cables de molibdeno, Mo: Se han utilizado para cerrar el circuito eléctrico entre el sensor y el instrumento de medida. Alfa Aesar, 99.95%, 0.5 mm diámetro (metals basis)

Tubos de alúmina, Al₂O₃: Se han utilizado para aislar eléctricamente los cables de molibdeno. Glynwed Pipesystems (FRIATEC Frialit-Degussit), Capilares Degussit Al23 (Al₂O₃ densa, baja porosidad, alta pureza): diámetro 2.5 mm y longitud 400 mm con 2 agujeros de diámetro 0.7 mm

Cemento cerámico: Para sellar la vaina y el tubo de alúmina. Glassbond Sauereisen, Zircon potting cement No.13R. Temperatura máxima 1400 °C. Modo de preparación: mezclar 10 partes de polvo con 1 parte de agua (en peso). Curar a temperatura ambiente durante 24 h, para acelerar el proceso, situarlo a la estufa a 80 °C.

4.1.1.2.- Procedimiento para la construcción de un sensor de oxígeno

El proceso de construcción de un sensor consta de varias etapas. A continuación se describe el procedimiento para la construcción de un sensor de $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ como sistema de referencia:

1.- Se corta el lingote de indio en trozos suficientemente estrechos para que puedan entrar en la vaina de YSZ. El indio es un metal muy maleable; con una espátula se puede cortar fácilmente.

2.- Se pesa 1 g de In y 0.25 g de In_2O_3 en una vaina de YSZ y se mezclan. Se debe evitar en todo momento que el In y el In_2O_3 toquen las paredes externas de la vaina con el fin de no contaminar el sensor y provocar lecturas erróneas. Para ello, durante todo el proceso se protege la parte exterior de la vaina con papel secamanos.

3.- La vaina se calienta a 250 °C para fundir el indio.

4.- Por otro lado, se introducen dos cables de molibdeno de unos 25 cm de longitud en los orificios de un tubo de alúmina de 15 cm de longitud. De esta manera, quedan unos 5 cm de molibdeno libres en cada extremo.

5.- Uno de los cables de molibdeno se introduce en la vaina de YSZ y se sumerge en el indio fundido (será el electrodo de referencia). Se deja enfriar el conjunto hasta que el indio fundido solidifica.

6.- Se prepara la mezcla de agua y cemento cerámico. Con esta mezcla se sella la unión entre el tubo de alúmina y la vaina de YSZ y se deja curar a la estufa a 80 °C durante 2 h.

Una vez terminado el proceso, los sensores ya están preparados para ser utilizados. En el caso que un sensor se use para más de una experiencia, deben limpiarse los posibles restos de óxido de plomo de la superficie de la vaina y pulirse el cable de molibdeno que se sumerge en el LBE fundido.

Cuando el sensor esté en el montaje experimental no será posible distinguir visualmente el electrodo indicador del electrodo de referencia. Hay que tener la precaución de marcar la parte superior del cable de molibdeno correspondiente al electrodo indicador de alguna manera. Para ello, es suficiente con pintarlo con rotulador permanente o doblar el cable, de forma que el pliegue quede marcado.

4.1.1.3.- Montaje experimental y sistema de adquisición de datos

En general, todos los experimentos se han realizado en un montaje estanco a una temperatura determinada, como el de la Figura 4.1.3. En cada experiencia se ha trabajado con unos 40 g de LBE situados dentro un crisol de porcelana (Haldenwanger 30 mm de diámetro, 38 mm altura, 15 mL de capacidad) para evitar el contacto con el acero del montaje. La temperatura se controla mediante un termopar tipo K (Kosmon, 1.5 mm grosor, longitud 250 mm) unido al crisol de porcelana mediante cemento cerámico (Glassbond Sauereisen, *Zircon potting cement* No.13R), conectado a un controlador de temperatura PID (ICP Modelo TC-22) que regula una manta calefactora (Bascan, con abrazadera, RC-CC, diámetro interno 86 mm longitud 120 mm. 1.5 KW cierre por bulones).

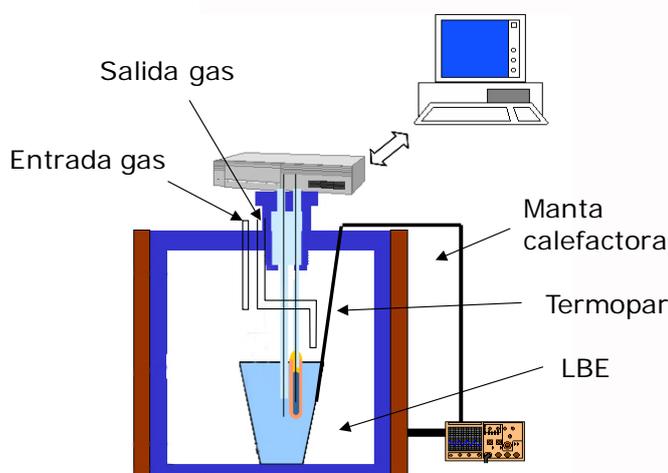


Figura 4.1.3 Montaje experimental para medidas de potencial del sensor

El montaje permite, mediante una entrada y una salida de gases, cambiar el gas de cobertura con facilidad y trabajar siempre con ambientes controlados.

Para ello se dispone de 2 controladores de caudal másico de gas *M+W Instruments GmbH D-1511* analógicos. Estos controladores poseen un *display* en el que se muestra el caudal del gas de salida. Los controladores analógicos están calibrados entre 4 y 200mL/min de nitrógeno.

Además se dispone de 3 controladores de caudal másico de gas por efecto térmico Bronkhorst EL-FLOW[®]- *Select* digitales (ver Figura 4.1.4). Los caudales que pueden fijarse con cada controlador se detallan a continuación:

Controlador 1: 40-2000 mL/min Ar (serie *F-201-CV*)

Controlador 2: 5-250 mL/min Ar (serie *F-201-CV*)

Controlador 3: 0.2-10 mL/min Ar +10%H₂ (serie *F-200-CV*)

Los controladores digitales están dispuestos de forma que puedan realizarse mezclas de gases (controlador 1-2 o 1-3).



Figura 4.1.4 Controlador digital Bronkhorst EL-FLOW®- Select

Se ha utilizado un FLOW-BUS de la serie E-7500 como fuente de alimentación y junto al software FlowDDE, como interfase entre los tres controladores y el PC. Además también se dispone de las herramientas FlowView y FlowPlot para operar y monitorizar respectivamente los parámetros instrumentales (ver Figura 4.1.5).

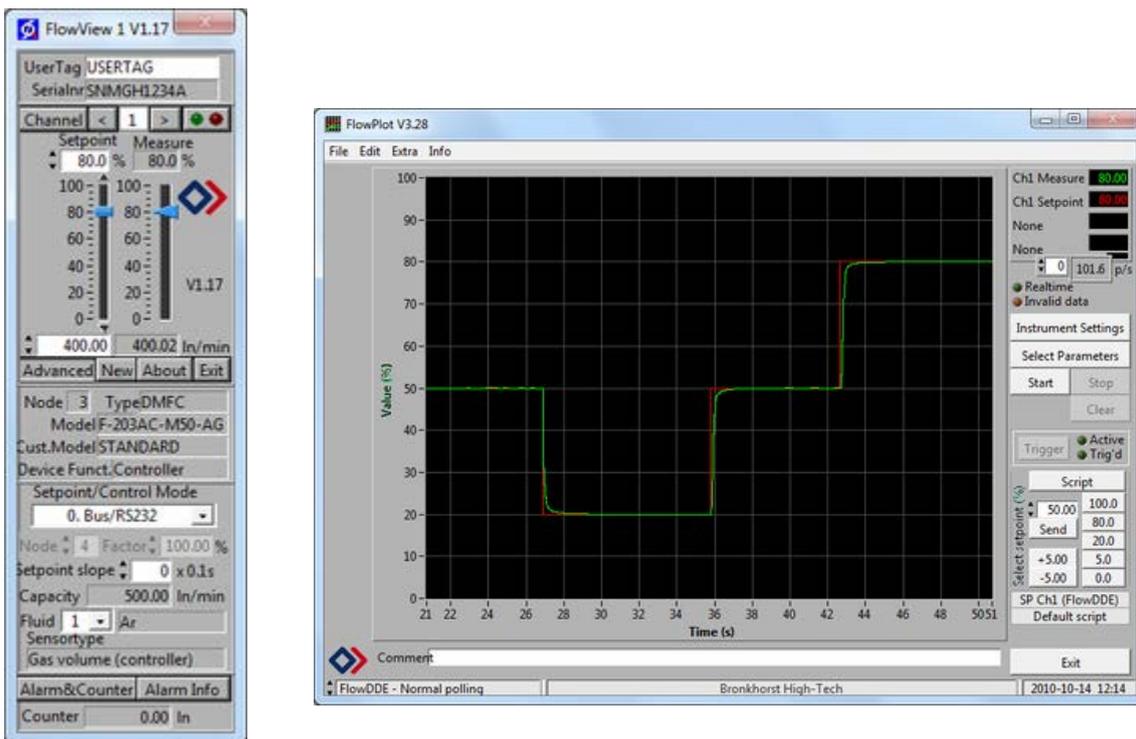


Figura 4.1.5 Herramientas FlowView y FlowPlot utilizadas en el control y monitorización del caudal de gas.

Los gases utilizados como gases de cobertura se describen a continuación:

Argón 5.0, Ar: 99.999 %, Abelló-Linde.

Nitrógeno 5.0, N₂: 99.999 %, Abelló-Linde.

Ar + 10 % H₂, Varigón H10: Abelló-Linde

Ar + 1000 µL/L H₂: Abelló-Linde, mezcla de calibración

Ar + 10 µL/L H₂: Abelló-Linde, mezcla de calibración

El potencial del sensor se ha medido mediante un voltímetro de alta impedancia de entrada. Los instrumentos de medida utilizados son dos tarjetas lotech DBK 17 (Figura 4.1.6). Cada una de estas tarjetas presenta cuatro voltímetros de alta impedancia ($5 \times 10^{12} \Omega$) independientes. Para la toma de datos se han utilizado cables coaxiales con conector BNC macho y 2 bananas de 4 mm en el otro extremo (roja y negra).

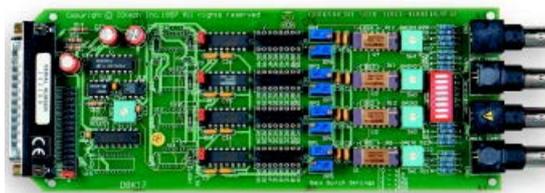


Figura 4.1.6 Tarjeta lotech DBK 17

El modelo lotech, DaqBoard 2000 se ha utilizado como convertor analógico-digital de la señal de medida. Este instrumento permite la comunicación entre cada uno de los voltímetros y el software procesador de datos del PC.



Figura 4.1.7 Convertor analógico/digital DaqBoard 2000.

Como software para procesar los datos de potencial se ha utilizado el DaqViewXL/Plus. Este software permite, fijar las condiciones del ensayo (tipo de estudio, variables electroquímicas, tiempo de medida), observar los datos en tiempo real (numérica o gráficamente) y convertirlos a formato Excel al terminar el experimento para poder procesarlos.

4.1.2.- Método para la calibración de sensores en el laboratorio

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) se hace necesario hallar un método rápido y eficiente que permita comprobar si las medidas de potencial se corresponden con las predicciones teóricas.

Se ha establecido un sistema, a nivel de laboratorio, basado en los equilibrios metal/óxido de metal que fijan una determinada presión parcial de oxígeno. Así, se puede comprobar que sensores siguen las predicciones de la ecuación de Nernst.

La presión parcial de oxígeno más sencilla de fijar en un metal líquido es la correspondiente al equilibrio del metal líquido con su óxido. De esta forma, el sistema utilizado en el laboratorio para confirmar que los sensores están midiendo correctamente consiste en saturar el metal líquido con oxígeno, para formar su óxido, mientras se mide el potencial del sensor de oxígeno. Si se tiene en cuenta lo expuesto en el capítulo 2, según la ecuación de Nernst, el potencial del sensor de $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ a 500°C para el equilibrio LBE/PbO debe ser -0.461 V, lo que corresponde a una presión parcial de oxígeno de $3 \cdot 10^{-19}$ bar.

Para realizar estos ensayos se dispone de un montaje como el de la Figura 4.1.3 con el LBE a 500°C . Para cada sensor estudiado se divide la experiencia en dos partes: una primera en la que el gas utilizado es $\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$ y una segunda parte en la que se utiliza aire ($p_{\text{O}_2} = 0.2$ bar). Mientras que en la primera parte de la experiencia no se aporta suficiente oxígeno para la oxidación del plomo, en la segunda parte, el aire contiene una cantidad de oxígeno muy superior a la necesaria para formar PbO .

A modo de ejemplo, en la Figura 4.1.8 se puede observar la evolución del potencial con el tiempo durante la calibración de cuatro sensores de $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ como sistema de referencia. En la primera parte de cada calibración (con gas de cobertura reductor $\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$) el potencial de los sensores ronda los 0.4 V lo que equivale a presiones parciales de oxígeno de 10^{-41} bar. Se puede observar que en el momento de cambiar el gas de cobertura a aire, los cuatro sensores experimentan un descenso en los valores de potencial medidos, hasta estabilizarse en valores similares al potencial calculado para el equilibrio LBE/PbO . Este hecho permite asegurar que los cuatro sensores presentados responden de la forma esperada a los cambios de presión parcial de oxígeno y por tanto son aptos para su utilización en el laboratorio o en el reactor.

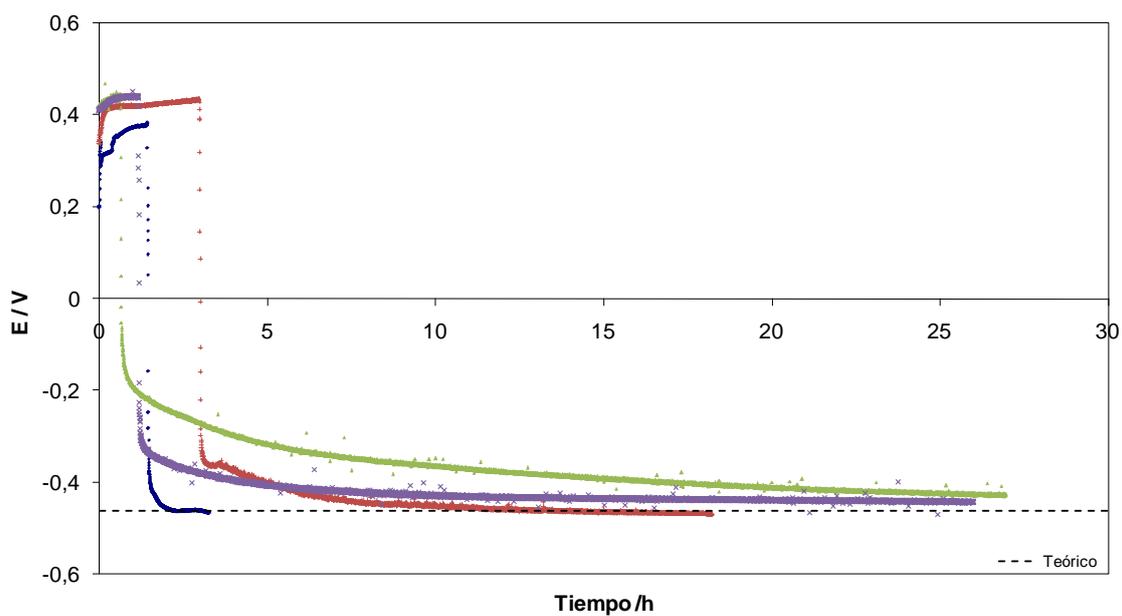


Figura 4.1.8 Calibración de cuatro sensores con sistema de referencia In/In_2O_3

Los sensores potenciométricos de oxígeno muestran una buena correlación entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas cuando son analizados en el laboratorio frente a mezclas plomo – óxido de plomo.

4.2.- Solubilidad de oxígeno en el eutéctico Pb-Bi. Bomba columbimétrica

Entre todos los parámetros fisicoquímicos del oxígeno en el eutéctico plomo-bismuto fundido que deberían conocerse (temperatura de fusión y de ebullición, tensión superficial, capacidad calorífica, solubilidad de impurezas metálicas...), la solubilidad es uno de los más útiles de cara a la operación de los reactores ADS. Con estos datos, se pueden determinar las cantidades de oxígeno a dosificar en el metal fundido para conseguir presiones parciales de oxígeno que garanticen que los óxidos de pasivación de los materiales estructurales sean termodinámicamente estables.

Por ello, se ha desarrollado un método para determinar la solubilidad de oxígeno en LBE. En bibliografía [40,51] se hallan diversas aplicaciones del uso de técnicas electroquímicas con este fin. Estos procedimientos se basan, en general, en la dosificación de cantidades conocidas de oxígeno en el metal fundido y en el seguimiento de la señal de un sensor de oxígeno.

El potencial del sensor es función de la actividad de oxígeno en el medio, pero no de la concentración de oxígeno. Si se dosifican cantidades conocidas de oxígeno en el metal fundido (concentración conocida) y se estudia la respuesta en el potencial del sensor se podrá hallar la correspondencia entre la concentración de oxígeno y la actividad. En condiciones de saturación, por este método, será posible determinar la solubilidad de oxígeno.

4.2.1- Entorno teórico

Existen algunas magnitudes fisicoquímicas que es necesario conocer antes de hablar de la solubilidad de oxígeno en LBE propiamente dicha. Por ello se ha incorporado un apartado introductorio de los términos potencial químico, actividad y coeficiente de actividad

4.2.1.1.-Potencial químico, actividad y coeficiente de actividad [52, 53]

En general, el potencial químico (μ) de la sustancia i , en una fase, puede ser expresado por el potencial químico de esta sustancia en su estado estándar, μ_i^0 , y un término que depende de la composición de la fase. En el caso de trabajar en fase gas, una mezcla real de gases cumple la [Ec.4.2.1]

$$[\text{Ec.4.2.1}] \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}$$

Donde f_i y f_i^0 son la fugacidad de i en la mezcla de gases y la fugacidad de i en el estado estándar escogido, respectivamente. Considerando gases ideales en mezclas ideales de gases, la fugacidad coincide con la presión parcial de i en la mezcla, p_i . Si el estado estándar escogido es el gas puro i a la presión de referencia p^0 y a una temperatura dada, el potencial químico de un gas ideal en una mezcla ideal de gases se define en la [Ec.4.2.2]:

$$[\text{Ec.4.2.2}] \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}$$

Como se ha descrito en el capítulo 2, la presión de referencia se fija en 1 bar.

Para obtener una expresión similar para la dependencia del potencial químico en fases condensadas (sólido, líquido), se introduce la actividad de una sustancia i , a_i , de manera que el potencial químico también se puede expresar como la [Ec.4.2.3].

$$[\text{Ec.4.2.3}] \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

La relación entre a_i y la concentración de i , x_i , en la fase condensada es

$$[\text{Ec.4.2.4}] \quad a_i = \gamma_i x_i$$

Donde el valor del coeficiente de actividad γ_i depende del estado de referencia escogido, de la escala de concentración usada (fracción molar, fracción másica...), temperatura y, en general, de la concentración de todos los componentes de la fase considerada. Existen dos casos limitantes en los cuales γ_i es independiente de la concentración de la sustancia i :

- En una solución ideal (Ley de Raoult: $\gamma_i = 1$ cuando x_i se expresa en fracción molar).
- En una solución a dilución infinita (Ley de Henry)

En adelante se asumirá que la ley de Henry es aplicable a las soluciones diluidas en consideración. En este caso, la relación entre la actividad del soluto y la concentración queda definida por la [Ec.4.2.5].

$$[\text{Ec.4.2.5}] \quad a_i = k_i x_i$$

Donde la constante de Henry del soluto i , k_i , es independiente de la concentración x_i , pero depende de la temperatura y de la composición del disolvente. Para determinar k_i , es suficiente conocer la actividad a_i , correspondiente a una concentración x_i en el margen de validez de la ley de Henry. Si la ley de Henry es válida hasta la concentración de saturación, $x_{i,s}$, del soluto i , entonces se cumple la [Ec.4.2.6].

$$[\text{Ec.4.2.6}] \quad k_i = \frac{1}{x_{i,s}}$$

El estado de referencia para un potencial químico del soluto es escogido apropiadamente de manera que la actividad corresponda a la unidad para la solución saturada. Al combinar las ecuaciones [Ec.4.2.5] y [Ec.4.2.6] se obtiene la relación siguiente:

$$[\text{Ec.4.2.7}] \quad a_i = \frac{x_i}{x_{i,s}}$$

donde x_i es la fracción molar de la sustancia i .

Lo que significa que, en este caso, la actividad de i a una temperatura dada resulta de la relación entre la concentración actual y la concentración de saturación a la temperatura dada. La fracción molar del soluto del soluto se define como se expresa en la [Ec.4.2.8].

$$[\text{Ec.4.2.8}] \quad x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$$

donde x_i es la fracción molar de la sustancia i y es función de su número de moles (n_i) y del número de moles total (n_{total}).

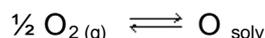
4.1.2.2.- Solubilidad de oxígeno en LBE

Los sensores potenciométricos de oxígeno propuestos para ser usados en los reactores ADS, son sensibles a la presión parcial de O_2 y pueden ser descritos como pilas de concentración de oxígeno. Según la ecuación de Nernst aplicada a la celda electroquímica en cuestión (capítulo 2)



$$[Ec.4.2.9] \quad E_{SENSOR} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2,RE}}{p_{O_2,LBE}}$$

La química del oxígeno en el LBE fundido se basa en el equilibrio entre el oxígeno solvatado en la aleación fundida y el oxígeno gas presente en el medio según la reacción:



En la que O_{solv} es el oxígeno disuelto en la aleación fundida. Esta reacción indica que cada concentración de oxígeno disuelto en la aleación fundida está en equilibrio con una determinada presión parcial de oxígeno en el metal líquido.

La señal de los sensores potenciométricos de oxígeno es función de la presión parcial de oxígeno en el LBE, sin embargo en la operación de este tipo de reactores, es más importante conocer la concentración de oxígeno disuelto. Para correlacionar la señal del sensor con la concentración de oxígeno es imprescindible conocer el coeficiente de actividad del oxígeno en el eutéctico plomo bismuto a las temperaturas de interés.

Si se dispusiera de un dispositivo capaz de dosificar cantidades conocidas de oxígeno al LBE se podría comprobar el efecto de una adición o eliminación de oxígeno conocida sobre el potencial del sensor (es decir, sobre la presión parcial de oxígeno). Y, de esta forma, hallar la solubilidad de oxígeno en el LBE a una temperatura determinada.

Para este objetivo, en este trabajo se han diseñado bombas columbimétricas de oxígeno basadas en la capacidad de la YSZ de actuar como bomba de oxígeno. En estos dispositivos se dosifica o se elimina electroquímicamente una cantidad determinada de oxígeno mientras que la presión parcial se puede determinar mediante un sensor potenciométrico de oxígeno.

Cuando el oxígeno se halla solvatado en el LBE, el potencial del sensor es función de la actividad de oxígeno, como se puede observar en la [Ec.4.2.10]. La actividad de oxígeno puede expresarse también como fracción molar si se tiene en cuenta el coeficiente de actividad.

$$[\text{Ec.4.2.10}] \quad E = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{ref}}^{1/2}}{a_{\text{O}}} \right) = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{ref}}^{1/2}}{\gamma_{\text{O}} x_{\text{O}}} \right)$$

Desde esta ecuación es posible obtener la fracción molar de oxígeno disuelto en el LBE a partir del coeficiente de actividad y del potencial del sensor, [Ec.4.2.11]

$$[\text{Ec.4.2.11}] \quad x_{\text{O}} = \frac{1}{\gamma_{\text{O}}} \cdot (p_{\text{O}_2, \text{ref}})^{1/2} \cdot \left(e^{\frac{-2 \cdot F \cdot E}{R \cdot T}} \right)$$

La fracción molar de oxígeno corresponde a $n_{\text{O}} / (n_{\text{O}} + n_{\text{LBE}})$ donde n_{O} y n_{LBE} son los moles de oxígeno y de LBE presentes en el medio. Como n_{O} es muy inferior a n_{LBE} , la fracción molar de oxígeno puede asimilarse a $n_{\text{O}} / n_{\text{LBE}}$. De esta forma la [Ec.4.2.11] puede expresarse en función de los moles de oxígeno disuelto:

$$[\text{Ec.4.2.12}] \quad n_{\text{O}} = \frac{1}{\gamma_{\text{O}}} \cdot n_{\text{LBE}} \cdot (p_{\text{O}_2, \text{ref}})^{1/2} \cdot \left(e^{\frac{-2 \cdot F \cdot E}{R \cdot T}} \right)$$

Los moles de LBE pueden ser calculados con la masa atómica ponderada del LBE (M_{LBE}) y el peso de LBE utilizado en cada experiencia (W_{LBE}). Así, la [Ec.4.2.13] relaciona la diferencia de potencial del sensor con el número de moles de oxígeno disueltos en el LBE.

$$[\text{Ec.4.2.13}] \quad n_{\text{O}} = \frac{1}{\gamma_{\text{O}}} \cdot \frac{W_{\text{m}}}{M_{\text{m}}} \cdot (p_{\text{O}_2, \text{ref}})^{1/2} \cdot \left(e^{\frac{-2 \cdot F \cdot E}{R \cdot T}} \right)$$

Por otra parte, en una bomba columbimétrica, el oxígeno es dosificado o eliminado del LBE por la corriente electroquímica que se hace circular a través del electrolito sólido. Debido a que la YSZ es selectiva a los iones oxígeno, la cantidad de oxígeno dosificado o eliminado ($n_{\text{O}}^f - n_{\text{O}}^i$) puede ser calculada usando la carga iónica que ha circulado a través de la celda ([Ec.4.2.14] y [Ec.4.2.15])

$$[\text{Ec.4.2.14}] \quad Q_{\text{ion}} = \int_0^t I_{\text{ion}} dt$$

$$[\text{Ec.4.2.15}] \quad n_{\text{O}}^f - n_{\text{O}}^i = \frac{Q_{\text{ion}}}{2 \cdot F}$$

El número de moles de oxígeno dosificados o eliminados del LBE, puede calcularse también a partir de la [Ec.4.2.13] aplicada a dos situaciones diferentes (i inicial y f final) resultando la [Ec.4.2.16]

$$[\text{Ec.4.2.16}] \quad n_{\text{O}}^{\text{f}} - n_{\text{O}}^{\text{i}} = \frac{1}{\gamma_{\text{O}}} \cdot \frac{W_{\text{m}}}{M_{\text{m}}} \cdot (p_{\text{O}_2, \text{ref}})^{1/2} \cdot \left(e^{\frac{-2 \cdot F \cdot E_{\text{f}}}{R \cdot T}} - e^{\frac{-2 \cdot F \cdot E_{\text{i}}}{R \cdot T}} \right)$$

Así, para cada experiencia de transporte de oxígeno, $n_{\text{O}}^{\text{f}} - n_{\text{O}}^{\text{i}}$ puede calcularse de dos formas:

- Mediante el potencial del sensor antes y después de la experiencia [Ec.4.2.16]
- Mediante la carga iónica que ha circulado a través del electrolito sólido [Ec.4.2.15].

Esta igualdad es función de parámetros conocidos ($p_{\text{O}_2, \text{ref}}$, M_{m} , W_{m} , F , R , T y Q_{ion}) y de uno desconocido: el coeficiente de actividad de oxígeno en el LBE, γ_{O} . De manera que pueden utilizarse estas experiencias para determinar este parámetro:

- A partir de una experiencia puntual [Ec.4.2.17]

$$[\text{Ec.4.2.17}] \quad \gamma_{\text{O}} = \frac{2F}{Q_{\text{ion}}} \cdot \frac{W_{\text{m}}}{M_{\text{m}}} \cdot (p_{\text{O}_2, \text{ref}})^{1/2} \cdot \left(e^{\frac{-2 \cdot F \cdot E_{\text{f}}}{R \cdot T}} - e^{\frac{-2 \cdot F \cdot E_{\text{i}}}{R \cdot T}} \right)$$

- A partir de una serie de experiencias en las que se ajusta una recta en la cual la pendiente corresponde a $1/\gamma_{\text{O}}$. La [Ec.4.2.16] se puede expresar como:

$$[\text{Ec.4.2.18}] \quad n_{\text{O}}^{\text{f}} - n_{\text{O}}^{\text{i}} = \frac{1}{\gamma_{\text{O}}} \cdot A$$

Donde A corresponde a la [Ec.4.2.19]

$$[\text{Ec.4.2.19}] \quad A = \frac{W_{\text{m}}}{M_{\text{m}}} \cdot (p_{\text{O}_2, \text{ref}})^{1/2} \cdot \left(e^{\frac{-2 \cdot F \cdot E_{\text{f}}}{R \cdot T}} - e^{\frac{-2 \cdot F \cdot E_{\text{i}}}{R \cdot T}} \right)$$

4.2.2- Diseños experimentales

En base al diseño de una bomba coulombimétrica y a la experiencia previa en el grupo de trabajo [54] se han diseñado y construido dos montajes experimentales estancos secuencialmente de forma que cada montaje pueda mejorar y solventar problemas previos.

4.2.2.1. – Antecedentes. Diseño 1 [54]

Este diseño (Figura 4.2.10) consiste en dos vainas de YSZ. La primera actúa como sensor de oxígeno con $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ como elemento de referencia mientras que la segunda actúa como bomba coulombimétrica con Pt/aire como electrodo auxiliar. Ambas vainas están sumergidas en 25 g de LBE dentro de un crisol de alúmina sellado con un racor de acero inoxidable. Este diseño permite trabajar bajo atmosferas controladas de gas. Todas las experiencias se hicieron en atmósfera estanca reductora de 10 % H_2 + 90 % Ar.

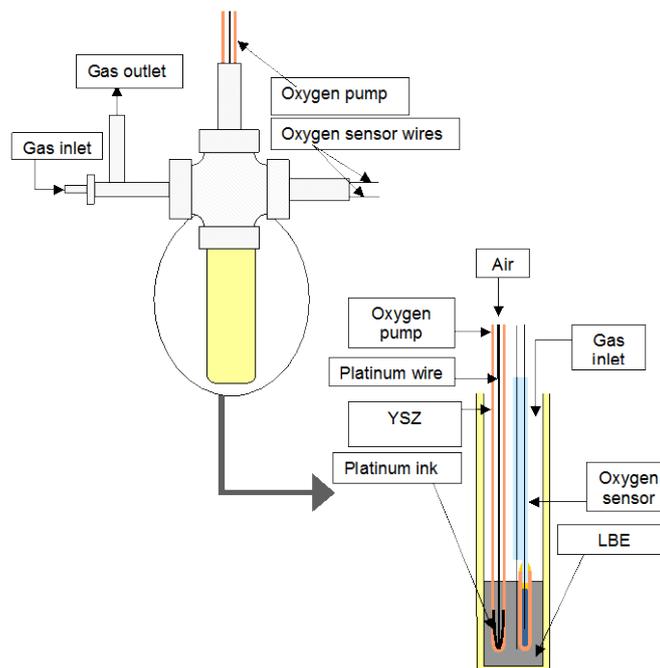


Figura 4.2.10 Antecedentes en el diseño experimental de una bomba coulombimétrica de oxígeno

En cada uno de los experimentos se forzó la entrada o eliminación de oxígeno del LBE mediante el paso forzado de una intensidad determinada durante un tiempo determinado a través de la bomba de oxígeno (interfase electroquímico GAMRY PC3-300). Para tener datos de presión parcial de oxígeno se registró la diferencia de potencial del sensor de oxígeno mediante un voltímetro de alta impedancia de entrada. (tarjeta DBK 17, Iotech)

Todos los experimentos se han llevado a cabo a 500°C. La temperatura se ha medido mediante un termopar tipo K (Kosmon, 1.5 mm grosor, longitud 250 mm) unido al crisol de alúmina mediante cemento cerámico (Glassbond Sauereisen, Zircon potting cement No.13R), conectado a un controlador de temperatura PID (ICP Modelo TC-22) que regula 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). La Figura 4.2.11 muestra el aspecto del montaje una vez todas las piezas se hallaban ensambladas.



Figura 4.2.11 Primer prototipo de montaje para determinación de solubilidad de oxígeno en LBE.

Con este diseño se obtuvieron unos primeros resultados experimentales que se muestran en la Figura 4.2.12, en la que se ha representado la evolución del potencial del sensor frente al tiempo. Se puede observar como las pequeñas entradas de oxígeno al LBE (a partir de la circulación de una corriente durante un tiempo determinado a través de la YSZ), corresponden con bajadas en el potencial del sensor (aumento de concentración de oxígeno en el LBE).

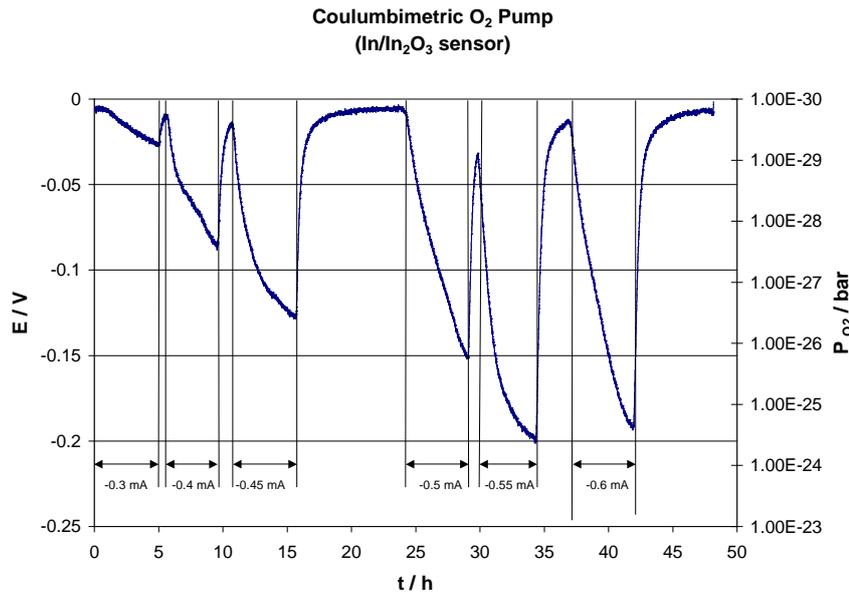


Figura 4.2.12 Evolución del potencial del sensor de oxígeno respecto al tiempo al dosificar electroquímicamente pequeñas cantidades de oxígeno al LBE mediante el paso una corriente a través de la YSZ. [54]

Sin embargo, se puede observar una brusca subida del potencial del sensor cuando termina la adición de oxígeno. Esto significa un repentino consumo de oxígeno. Posteriormente, se realizaron más experiencias, basadas en estos antecedentes, pero se obtuvieron resultados similares. Se barajaron posibles explicaciones a este fenómeno; la más convincente radica en el gas de cobertura usado, 10 % H₂ + 90 % Ar, que puede actuar como consumidor de oxígeno. Debería trabajarse pues con gases de cobertura más inertes. Además, se decidió simplificar el montaje; este diseño contaba con muchas posibles fuentes de error, por ejemplo, varias conexiones de acero inoxidable cada una de las cuales constituía un punto de posible entrada de oxígeno.

4.2.2.2. – Diseño 2

Debido a la necesidad de simplificar el montaje, se cambió el diseño experimental. Este segundo diseño es más pequeño y contiene menos conexiones de acero inoxidable que el anterior. Además, en el Diseño 1 había sólo una bomba columbimétrica de oxígeno; en el Diseño 2 hay dos. Una de ellas debería ser capaz de eliminar oxígeno del gas de cobertura y la otra puede adicionar o eliminar oxígeno directamente del LBE.

El dispositivo, esquematizado en la Figura 4.2.13 consta de:

- Un crisol de YSZ (FRIATEC Frialit-Degussit, 8.5 % Y_2O_3 , 30 mm diámetro x 100 mm longitud) dentro del cual se introduce una cantidad conocida de LBE (unos 175 g). Este crisol se platiniza por su cara externa hasta la altura correspondiente al LBE introducido con pintura de platino (Alfa Aesar, para sustratos cerámicos). Un cable de platino (Alfa Aesar, 99.95 %, 0.5 mm diámetro, metals basis) enrollado a la parte platinada del crisol de YSZ hace la función de contacto eléctrico.
- Una tapa de acero inoxidable que, con un conector roscado y férulas de Teflon® aísla el LBE del exterior. Esta tapa se ha agujereado y se le han soldado racores para poder disponer de tres entradas correspondientes a:
 - 1) Un sensor de oxígeno con sistema de referencia In/In_2O_3 sumergido en el LBE cuyo potencial permite monitorizar el contenido en oxígeno del LBE.
 - 2) Una vaina de YSZ (FRIATEC Frialit - Degussit, YSZ 8.5 % Y_2O_3 , 8 mm diámetro externo x 5 mm diámetro interno x 400 mm longitud) platinada en su parte inferior (2 cm de altura) interna y externamente. Ésta puede actuar como sensor de oxígeno en la fase gas y como bomba columbimétrica para adicionar o eliminar oxígeno de la fase gas. Los contactos eléctricos a ambos lados del electrolito se realizan mediante cables de platino. Como gas de referencia externo se utiliza aire.
 - 3) Entrada y salida de gas, con las mismas conexiones que en el Diseño 1. Para evitar problemas de consumo de oxígeno, las experiencias se realizan en Ar 99.999 % como gas de cobertura.

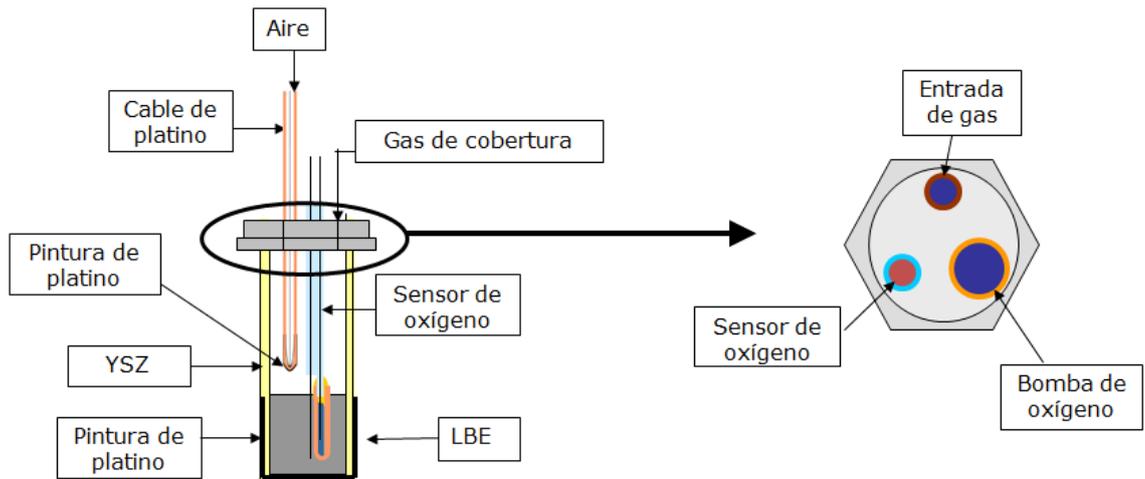


Figura 4.2.13 Diseño 2 de una bomba columbimétrica de oxígeno

En cada experiencia se adiciona o elimina oxígeno del LBE mediante la circulación de una corriente electroquímica a través del electrolito sólido de las bombas columbimétricas (interfase electroquímico GAMRY PC3-300). Durante estos experimentos se ha registrado la diferencia de potencial del sensor de oxígeno mediante un voltímetro de alta impedancia de entrada (tarjeta DBK 17, lotech). Todos los experimentos se han realizado a 500 °C.

La temperatura se ha medido mediante un termopar tipo K (Kosmon, 1.5 mm grosor, longitud 250 mm) sellado a la parte no platinada del crisol de YSZ mediante cemento cerámico (Glassbond Sauereisen, Zircon potting cement No.13R). Este termopar está conectado a un controlador de temperatura PID (ICP Modelo TC-22) que regula 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). La Figura 4.2.14 muestra el aspecto del montaje totalmente ensamblado.



Figura 4.2.14 Montaje del Diseño 2 para determinación de solubilidad de oxígeno en LBE

Resultados preliminares

En primer lugar, se han purificado los 175 g de LBE que se han utilizado, calentándolos a 500 °C en un ambiente reductor (10 % H₂ + 90 % Ar) durante 170 h. A partir de aquí, todas las partes del dispositivo ya pueden ensamblarse. Se ha dejado estabilizar todo el montaje a 500 °C con una corriente de Ar 99.999 % antes de aislarlo del exterior mediante el cierre de las válvulas de entrada y salida de gases.

Para eliminar el oxígeno residual que contiene del Ar 99.999 % se ha fijado una intensidad de 0.2 mA a través de la bomba coulombimétrica de la fase gas de forma que el oxígeno presente en el interior se reduzca a O²⁻ para oxidarse en el exterior a O₂.

Una vez se ha eliminado en su mayor parte el oxígeno de la fase gas, pequeñas cantidades de oxígeno son dosificadas electroquímicamente a través del crisol de YSZ que contiene el LBE. Los datos experimentales de potencial del sensor frente a tiempo se muestran en la Figura 4.2.15.

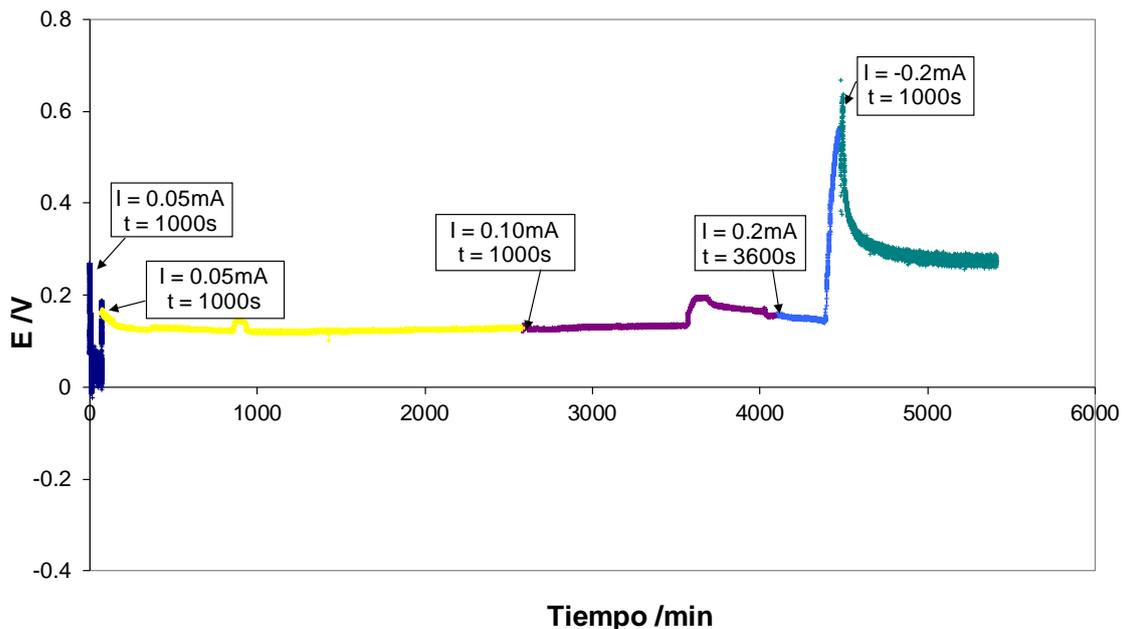


Figura 4.2.15 Evolución de la diferencia de potencial del sensor de oxígeno con el tiempo en sucesivas entradas de oxígeno.

A diferencia de lo que podría esperarse, el potencial del sensor no varía cuando se dosifica electroquímicamente oxígeno. Parece pues el oxígeno no se está disolviendo en el LBE.

En busca de alguna evidencia experimental que explique este comportamiento se analiza el LBE una vez finalizado el experimento. En la Figura 4.2.16 se puede

observar el aspecto de la superficie del LBE solidificado y la cara interna del crisol de YSZ.

LBE



Crisol de YSZ



Figura 4.2.16 LBE y la cara interna del crisol de YSZ una vez finalizado el experimento.

En ambos se puede observar la aparición de una sustancia de color amarillento, óxido de plomo. Esto demuestra que la bomba de oxígeno funciona correctamente y que está entrando oxígeno al LBE a través del crisol de YSZ. Pero las cantidades de oxígeno que se han forzado a entrar han provocado la formación de óxido de plomo. Así, el oxígeno dosificado se consume en forma de PbO y el O_2 no puede difundir a través del LBE para llegar al sensor.

Se han realizado otros ensayos en las mismas condiciones y se han obtenido resultados similares. Parece que la difusión de oxígeno en el LBE es más lenta que la entrada de oxígeno por circulación de corriente. Así, las zonas cercanas al crisol se enriquecen en oxígeno en comparación con las internas lo que provoca la oxidación del plomo en contacto con las paredes del crisol. De este hecho se derivan dos consecuencias:

- Consumo de oxígeno. La formación de PbO consume el oxígeno que se está adicionando al LBE.
- Formación de una capa de PbO alrededor de la superficie interna del crisol. El PbO no es un conductor iónico y por tanto su presencia reduce el área de electrolito sólido en contacto con el LBE.

Se decide diseñar un nuevo dispositivo que cumpla las siguientes condiciones:

- En primer lugar, para evitar la formación de PbO , se decide cambiar el modo de entrada de oxígeno. En lugar de forzar la circulación de una intensidad determinada, se impondrá una diferencia de potencial preseleccionada entre los electrodos. De esta forma se podrá controlar que sea inferior a la formación de PbO .

- En segundo lugar se decidió simplificar el montaje aún más, disminuyendo la la cantidad de LBE usada y eliminando en su mayor parte las conexiones de acero inoxidable.

4.2.2.3. – Diseño 3

De acuerdo con los resultados anteriores y experiencias descritas en la bibliografía [55, 56], se ha diseñado un tercer dispositivo de análisis mucho más simplificado que todos los anteriores. Las principales modificaciones son la disminución de la cantidad de LBE utilizada en cada experiencia, y que la adición o eliminación de oxígeno se provoque imponiendo una diferencia de potencial entre los electrodos para evitar la formación de PbO.

El aspecto del dispositivo (Figura 4.2.17), es muy parecido al de un sensor de oxígeno.

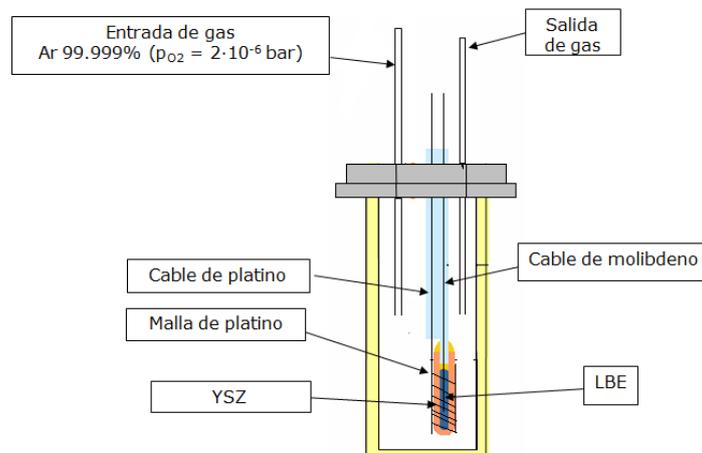


Figura 4.2.17 Diseño 3 de una bomba columbimétrica de oxígeno

El diseño está basado en:

- 1) Reactor de acero inoxidable que puede cerrarse herméticamente mediante una tapa también de acero inoxidable. A esta cubierta se le han soldado racores para poder disponer de las entradas necesarias sin romper la estanqueidad.
- 2) Entrada y salida de gas, con tubo de 1/4" y 1/8" respectivamente. Las experiencias se realizan en Ar 99.999 % y Ar 90 % + H₂ 10 % como gases de cobertura. En toda la duración del experimento el gas de referencia se mantendrá circulando con un flujo de 100 ml/min.
- 3) Un tubo de Al₂O₃ de 1/8" de diámetro exterior (Al23 Glynwed Pipesystems (FRIATEC Frialit-Degussit), por donde se introduce el cable de platino que está en contacto con el exterior de la vaina platinada.
- 4) Un tubo de Al₂O₃ de 1/8" de diámetro exterior (Al23 Glynwed Pipesystems (FRIATEC Frialit-Degussit), por donde se introduce el sensor/nomba columbimétrica.

Este sensor/bomba columbimétrica está compuesto de los siguientes componentes:

- Electrolito sólido: Una vaina de YSZ de dimensiones idénticas a las que se han utilizado para los sensores potenciométricos de oxígeno (Vicking Chemicals®, YSZ 8 % Y_2O_3 , 6.4 mm diámetro x 50 mm longitud). La única diferencia radica en que ésta se halla ya platinada en su cara exterior.

- Sistema de referencia (exterior de la vaina): Pt/gas

Aunque, en este caso, la vaina de YSZ ya se comercializa platinada en su parte exterior, para asegurar el contacto eléctrico con la parte platinada se cubre con una malla de platino (Alfa Aesar, 99.9 %, 45 mesh tejido con cable de 0.198 mm de diámetro, 25 x 25 mm).

El cable de platino (Alfa Aesar, 99.95 %, 0.5 mm diámetro, metals basis) que se utilizará como contacto eléctrico, se enrolla alrededor de la vaina y la malla de platino.

Además, para mejorar la conducción entre el cable y la malla se electrodeposita platino encima de la malla y el cable a partir de una disolución de ácido hexacloroplatínico a un potencial de -1.3 V frente a un contraelectrodo de platino en un equipo para electrólisis (EG-01, SBS Instruments).

- LBE (interior de la vaina):

En este caso, el LBE se sitúa dentro de la vaina de YSZ y se sella mediante cemento cerámico (*Zircon potting cement* No.13R, Glassbond Sauereisen). El circuito eléctrico se cierra mediante un cable de molibdeno.

El LBE utilizado ha sido purificado durante 170 h mediante el burbujeo de una corriente de 200 ml/min de Ar + 10 % H_2 . La cantidad de LBE que se ha introducido para cada experiencia es de unos 8g. Además, para prevenir oxidaciones durante el montaje de los sensores, el LBE se introduce en las vainas de YSZ y se sella con cemento cerámico dentro de una caja de guantes P(BOX)-T2 de JACOMEX, con atmosfera controlada de nitrógeno, $p_{O_2} < 0.1 \mu L / L..$

Así, ésta puede actuar como sensor de oxígeno con sistema de referencia Pt/gas para determinar el oxígeno del LBE: medida diferencia de potencial en voltímetro de alta impedancia de entrada (tarjeta DBK 17, Iotech); y como bomba columbimétrica para adicionar o eliminar oxígeno mediante la imposición de una diferencia de potencial prefijada (interfase electroquímico GAMRY PC3-300) entre el platino de la cara exterior de la vaina de YSZ y el molibdeno sumergido en el LBE.

Los experimentos se han realizado a 460, 500 y 540 °C. La temperatura se ha medido mediante un termopar tipo K (Kosmon, 1.5 mm grosor, longitud 250 mm) sellado a la parte no platinada de la vaina de YSZ mediante cemento cerámico (Glassbond Sauereisen, Zircon potting cement No.13R). Este termopar está conectado

a un controlador de temperatura PID (ICP Modelo TC-22) que regula 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).

Calibración del sistema de referencia Pt/gas.

Antes de empezar los experimentos, es necesario verificar que el potencial de la celda electroquímica cumpla las predicciones teóricas (es decir, que la presión parcial de oxígeno en el sistema de referencia se corresponda a la calculada) y podrá ser usado para la determinación del contenido de oxígeno en el LBE.

Para poder realizar esta comprobación, se preparan vainas de YSZ idénticas al diseño pero en lugar de LBE, se rellenan con mezclas Me/MeO cuyo equilibrio fija una presión parcial de oxígeno conocida. Estas celdas pueden describirse como (Pt) O_{2, ref} // YSZ // O₂ (Me/MeO). La diferencia de potencial teórica de estas celdas a 500°C puede calcularse mediante la ecuación del sensor de oxígeno ([Ec.4.2.9]) ya que las dos presiones parciales de oxígeno son conocidas

Para validar el diseño se han construido 2 nuevas celdas cuyas mezclas Me/MeO de referencia y P_{O_{2, ref}} en el sistema Pt/gas se detallan a continuación.

$$\text{a) In/In}_2\text{O}_3 \quad p_{\text{O}_2, \text{ref}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

$$\text{b) Pb/PbO} \quad p_{\text{O}_2, \text{ref}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

$$p_{\text{O}_2, \text{ref}} = 2 \cdot 10^{-30} \text{ bar}$$

La variación de energía libre de Gibbs para la formación de In₂O₃ a 500°C es -451716 J/mol O₂ [50]. Así, la presión parcial de oxígeno correspondiente a esta reacción de equilibrio es 2.68·10⁻³¹ bar (Figura 4.2.18).

El Argón 99.999% que se utiliza tiene un contenido en oxígeno de 2ppmv (2μL/L c.n.). Al considerar que el comportamiento de este gas es ideal, 2ppmv equivalen a una p_{O₂} de 2·10⁻⁶ bar. En esta situación el potencial teórico del sensor debería ser -0.989 V. En la Figura 4.2.18, se puede observar que el potencial experimental del sensor se estabiliza a valores más negativos que este valor. -1.012 V, hecho que indica una buena correspondencia con las predicciones teóricas.

La energía libre de Gibbs de formación del PbO a 500°C es -284151 J/mol O₂ [50]. Así, la presión parcial de oxígeno correspondiente a esta reacción de equilibrio en Pb puro es 6.3·10⁻²⁰ bar. El potencial medido por el sensor debería ser de -0.518 V cuando el gas de cobertura es Ar 99.999% (en p_{O_{2, ref}} = 2·10⁻⁶ bar). En la Figura 4.2.19 se puede observar como los valores de potencial del sensor cuando el gas de cobertura es argón se estabilizan alrededor de -0.515V. En el caso de utilizar una mezcla Ar + 10% H₂ saturada con H₂O a 7 °C, la presión parcial de oxígeno queda definida por el equilibrio H₂/H₂O, tal como se ha explicado en el capítulo 2, a 2·10⁻³⁰ bar. En este caso el potencial de sensor debería estabilizarse alrededor de 0.402 V. En la Figura 4.2.19 se puede observar que el potencial del sensor en estas

condiciones se estabiliza alrededor de 0.420 V. Se puede observar que hay una buena correlación entre los datos experimentales y las predicciones teóricas.

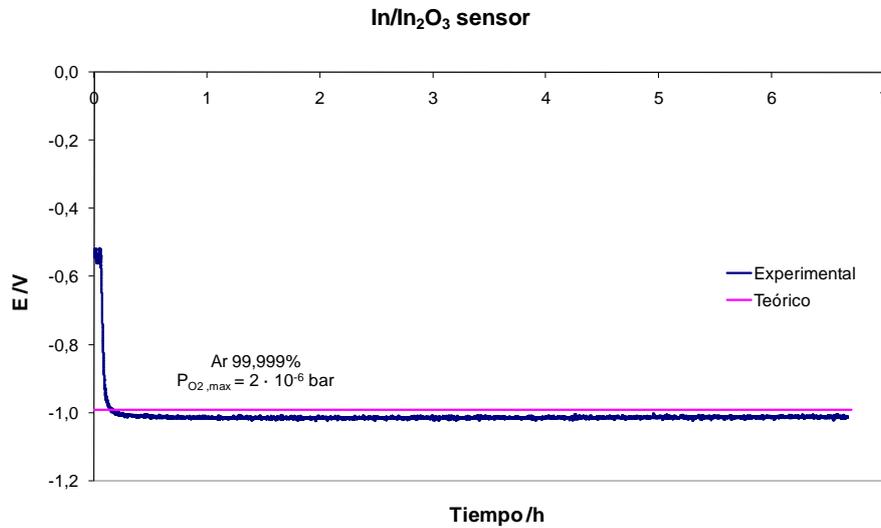


Figura 4.2.18 Diferencia de potencial del sensor con In/In₂O₃ como mezcla de referencia y Ar 99.999% como gas de referencia

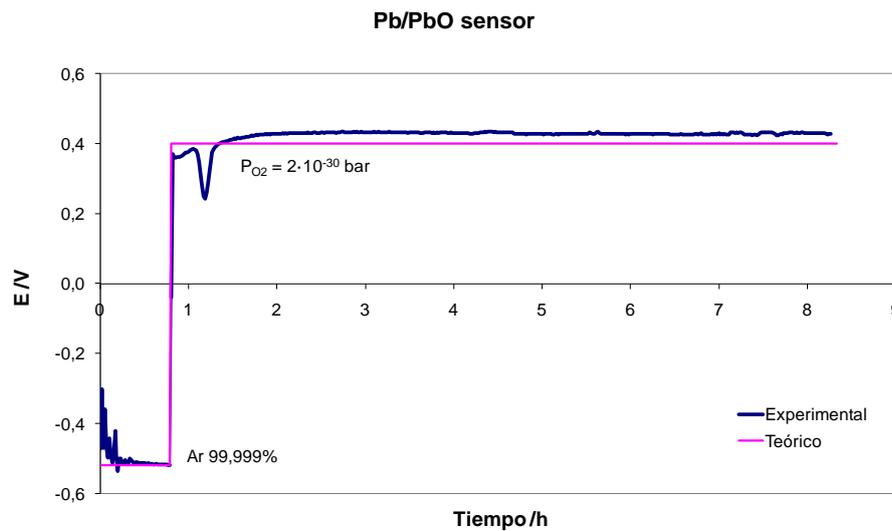


Figura 4.2.19 Diferencia de potencial del sensor con Pb/PbO como mezcla de referencia y Ar 99.999% y Ar + 10% H₂/H₂O como gases de referencia

En la Tabla 4.2.1 se comparan los resultados obtenidos para las calibraciones realizadas y se muestra la desviación respecto los potenciales calculados en tanto por ciento.

Mezcla de referencia	$p_{O_2, ref} / \text{bar}$	E / V	$E_{\text{Calculado}} / V$	Desviación / %
In /In ₂ O ₃	$2 \cdot 10^{-6}$	-1.012	-0.989	2.3
Pb/PbO	$2 \cdot 10^{-6}$	-0.518	-0.515	0.6
Pb/PbO	$2 \cdot 10^{-30}$	0.420	0.402	4.4

Tabla 4.2.1 Desviaciones entre los potenciales obtenidos en las calibraciones y los resultados esperados

Las variaciones son menores al 5% lo que demuestra que los resultados de la calibración son consistentes con las predicciones teóricas. Por tanto se decide continuar con este diseño.

Resultados

En primer lugar, ha sido necesario eliminar el oxígeno del LBE mediante la imposición de un potencial preseleccionado entre los electrodos. Entonces, se dosifican pequeñas cantidades de oxígeno a través de la vaina de YSZ, hacia el LBE o hacia el exterior. Es importante eliminar la formación de PbO, por tanto la diferencia de potencial impuesta entre los electrodos debe ser inferior a la correspondiente a la presión parcial de oxígeno de formación del óxido de plomo.

Se realizan una serie experiencias en las que el oxígeno es adicionado o eliminado del LBE. De estos experimentos, el número de moles de oxígeno eliminados o añadidos, $n_o^f - n_o^i$, puede ser calculado. Además, se obtienen los datos de diferencia de potencial del sensor al principio y al final de cada experimento

La [Ec.4.2.16] se puede expresar como:

$$[\text{Ec.4.2.20}] \quad n_o^f - n_o^i = \frac{1}{\gamma_o} \cdot A$$

Donde A corresponde a la [Ec.4.2.21]

$$[\text{Ec.4.2.21}] \quad A = \frac{W_m}{M_m} \cdot (p_{O_2, ref})^{1/2} \cdot \left(e^{\frac{-2 \cdot F \cdot E_f}{R \cdot T}} - e^{\frac{-2 \cdot F \cdot E_i}{R \cdot T}} \right)$$

La Figura 4.2.20 muestra los resultados de todas las experiencias realizadas para este sensor frente al parámetro A. El ajuste por mínimos cuadrados de estos datos se presenta en la [Ec.4.2.22]

$$[\text{Ec.4.2.22}] \quad n_o^f - n_o^i = 1.29 \cdot 10^6 A - 0.0000002$$

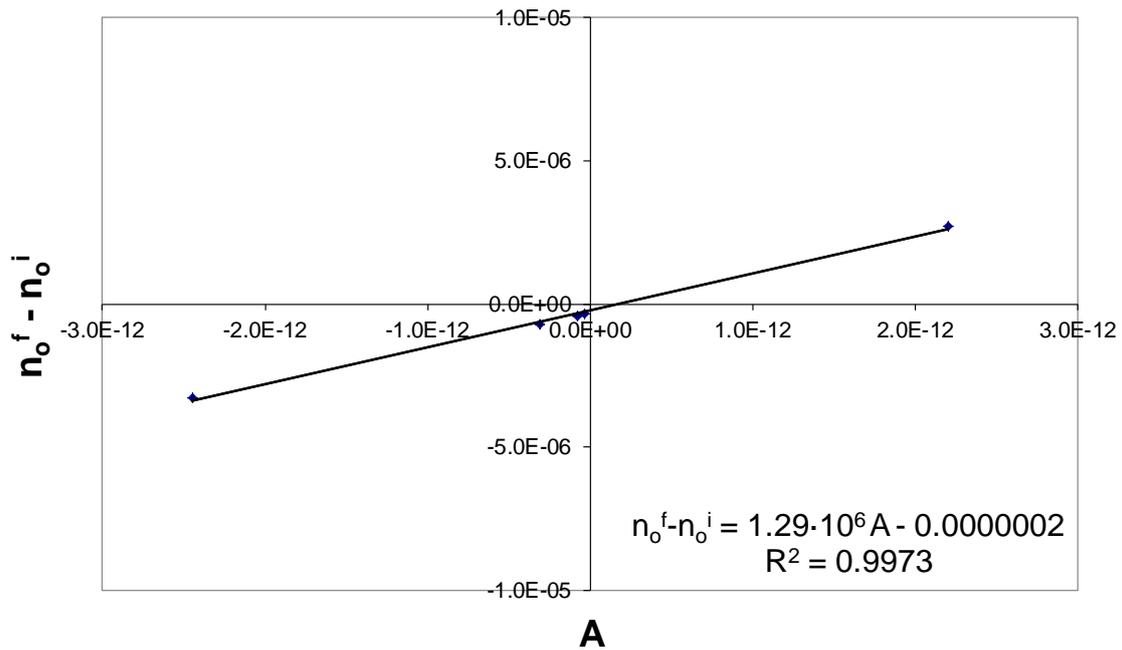


Figura 4.2.20 $n_o^f - n_o^i$ frente al parámetro A. La pendiente de esta recta es función del coeficiente de actividad del oxígeno disuelto

Según la [Ec.4.2.20], la pendiente de esta recta es función del coeficiente de actividad del oxígeno disuelto.

Tal como se describe en la [Ec.4.2.11], el coeficiente de actividad relaciona el potencial medido por el sensor con la fracción molar de oxígeno disuelto en LBE. Si se aplica esta ecuación en condiciones de saturación, se debe utilizar el potencial registrado por el sensor en estas condiciones. En este caso, se puede calcular la fracción molar de saturación de oxígeno en LBE, es decir la solubilidad de oxígeno.

$$[\text{Ec.4.2.23}] \quad x_{\text{sat}} = \frac{1}{\gamma_{\text{O}}} \cdot (p_{\text{O}_2, \text{ref}})^{1/2} \cdot \left(e^{\frac{-2 \cdot F \cdot E_{\text{sat}}}{R \cdot T}} \right)$$

En condiciones de saturación, el potencial experimental del sensor es -0.56 V. Usando la [Ec.4.2.23], la fracción molar de oxígeno en condiciones de saturación a 500°C es 8.2×10^{-5} . Esto significa que la solubilidad de oxígeno en LBE a 500°C es $6.3 \cdot 10^{-4} \%$ (p/p).

Efecto de la temperatura en la solubilidad de oxígeno en el LBE.

Se han realizado experiencias a 460°C, 500°C y 540°C. En la Tabla 4.2.2 se muestran las rectas obtenidas ($n_o^f - n_o^i$ frente al parámetro A) para las experiencias a diferentes temperaturas. Se presentan las ecuaciones de las rectas obtenidas mediante el ajuste por mínimos cuadrados y el coeficiente R^2 . Hay que tener en cuenta que el resultado final de solubilidad es función de la pendiente de la recta, de la presión parcial de oxígeno del gas de cobertura y del potencial de saturación registrado por el sensor.

Temperatura /°C	Ecuación de la recta	R^2
460	$n_o^f - n_o^i = 6.41 \cdot 10^{12} A - 0.0000009$	0.9950
500	$n_o^f - n_o^i = 1.29 \cdot 10^6 A - 0.0000002$	0.9973
540	$n_o^f - n_o^i = 1,57 \cdot 10^7 A - 0.0000003$	0.9956

Tabla 4.2.2 Ecuaciones de las rectas y coeficiente de correlación (R^2) para las experiencias de solubilidad de oxígeno a 460, 500 y 540°C.

En la Tabla 4.2.3 se muestran los resultados obtenidos a cada temperatura expresados como fracción molar y como porcentaje en peso.

Temperatura / °C	x_o	% (p/p)
460	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$
500	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$
540	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$

Tabla 4.2.3 Solubilidad de oxígeno promedio en LBE a 460°C, 500°C and 540°C, expresada como fracción molar y porcentaje atómico.

4.2.3- Discusión de resultados

En este apartado se comparan los resultados obtenidos con otros datos presentes en bibliografía.

4.2.3.1.- Datos bibliográficos

En la bibliografía [24, 57] se hallan diferentes determinaciones de la solubilidad de oxígeno en plomo y LBE. Se han utilizado mayoritariamente métodos de muestreo y técnicas electroquímicas aunque también se muestran los resultados derivados de modelos teóricos. Entre los métodos utilizados destacan:

- Adición de oxígeno en un baño de plomo líquido y toma de muestra del baño. La muestra de plomo se vuelve a fundir en un crisol de grafito. Se mide la producción de CO₂ y se convierte a concentración de oxígeno en el baño [Steen, 1982] [58].
- El contenido de oxígeno se puede obtener mediante medidas calorimétricas [Rodigina, 1961] [59].
- Se disuelve PbO en el metal fundido y el contenido de oxígeno se monitoriza mediante un sensor potenciométrico [Taskinen, 1979] [60] [Martynov, 1998] [57] (técnica electroquímica)
- Con la recta de calibrado de un sensor de oxígeno [Courouau, 2004] [61] (técnica electroquímica).
- El oxígeno se introduce en el metal fundido mediante técnicas electroquímicas usando una sonda de ZrO₂ estabilizada [Ghetta, 2002] [40], [Ganesan 2006] [55] (técnica electroquímica).
- La solubilidad de oxígeno en LBE también puede deducirse de las solubilidades de oxígeno en Pb y Bi puros mediante cálculos termodinámicos usando la energía de Gibbs de formación de los óxidos de plomo y bismuto [Müller, 2003] [41] (cálculo teórico).

En la Tabla 4.2.1 se presentan los datos de solubilidad de oxígeno en LBE que se han detallado. Los parámetros A y B están referidos a la siguiente ecuación:

$$\text{Log}(S, \text{wt}\%) = A - B/T$$

donde S es la solubilidad de oxígeno en LBE expresada en % en peso y T es la temperatura en K.

Ref.	T (°C)	A	B
[Gromov, 1998] [Martynov, 1998] [57]	400-700	1.2	3400
[Ghetta, 2004] [62]	400-500	3.27	4852
[Müller, 2003] [41]	200-600	2.52	4803
[Courouau, 2004] [61]	350-500	3.34	4962
[Ganesan, 2006] [55]	540-740	2.42	4287
Recomendada	400-740	2.25	4125

Tabla 4.2.1. Solubilidad de oxígeno en LBE bibliográfica [57]

En la Figura 4.2.21 se puede observar la gran discrepancia entre los resultados experimentales. Tal como se ha comentado, las técnicas experimentales también son muy diversas.

En general se asume como valores de referencia el ajuste lineal entre los resultados de [Ganesan, 2006] [55], a temperaturas altas, y [Ghetta, 2004] [62], a temperaturas bajas. Esta recta corresponde a la opción “recomendada” de la Tabla 4.2.1.

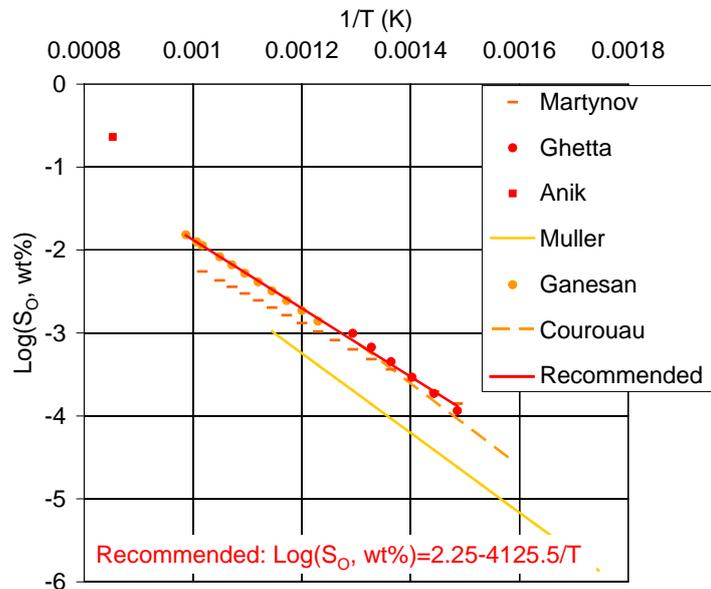


Figura 4.2.21 Solubilidad de oxígeno en LBE, datos bibliográficos [57]

4.2.3.2.- Resultados

En este estudio, se ha desarrollado una bomba columbimétrica capaz de extraer o añadir oxígeno al LBE, la cual se ha utilizado para determinar la solubilidad de oxígeno. Después de evaluar tres diseños, se ha escogido aquel en el que el LBE se encuentra contenido en una vaina de pequeñas dimensiones sellada con cemento cerámico. El oxígeno es forzado a entrar o a salir del LBE mediante la imposición de un potencial preseleccionado entre el platino de la cara externa del YSZ y el LBE. Los resultados de su calibración son consistentes con las predicciones teóricas por tanto la celda electroquímica propuesta puede ser utilizada.

La Figura 4.2.22 compara los datos de solubilidad obtenidos del presente trabajo con los datos descritos en la bibliografía.

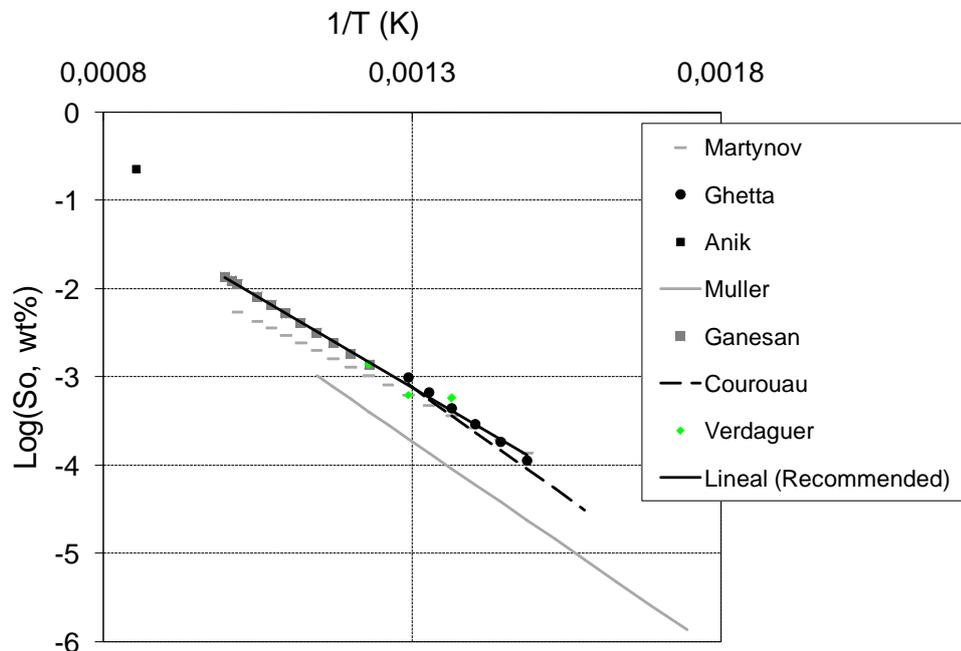


Figura 4.2.22 Comparación entre los datos bibliográficos de solubilidad de oxígeno en LBE y los hallados en este estudio.

Se puede observar que los resultados obtenidos en este estudio:

- Las temperaturas a las que se han realizado las experiencias están en la zona de transición entre Ganesan [55] y Ghetta [62]
- Siguen tendencia de resultados de Ganesan [55] y Ghetta [62] (que son los datos utilizados por [57] para establecer una recta de solubilidad de oxígeno).

- Los datos obtenidos parecen descartar la tendencia definida por Muller en sus cálculos teóricos y confirmar la tendencia marcada por Ghetta [62], Anik, Ganesan [55] y Courouau.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el desarrollo teórico y el método experimental presentados en este trabajo son útiles para determinar la solubilidad de oxígeno en LBE. La solubilidad de oxígeno en LBE en el rango de temperaturas estudiado oscila entre $5.8 \cdot 10^{-4}$ y $1.4 \cdot 10^{-3}$ % en peso.

4.3.- Estudios de difusión de oxígeno en LBE

Aunque en los circuitos experimentales y prototipos ADS existe convección del eutéctico Pb-Bi, siempre habrá una zona en la interfase entre el material estructural y la aleación en la que el transporte de materia estará controlado por difusión. Este control difusional también afectará al oxígeno que se habrá dosificado al circuito para garantizar la estabilidad de las capas de óxido y mantener así los materiales estructurales pasivados.

Es necesario conocer el coeficiente de difusión de oxígeno a las temperaturas de operación, pues es un dato requerido por los diseñadores ya que la escala de tiempo del proceso de control de oxígeno está determinada por la cinética de reacción de los gases con el metal líquido y por la difusión del oxígeno en el metal líquido [55].

Debe pues, diseñarse un experimento que permita determinar la difusión de oxígeno en el LBE a una temperatura determinada. En general, el transporte de materia puede darse por migración, convección o difusión. Si en un experimento se eliminan la migración y la convección, la velocidad de la reacción electroquímica se verá limitada por la difusión de la especie química hacia o desde el electrodo. Aprovechando el diseño de la bomba columbimétrica explicado en el capítulo 4.2, que permite introducir o extraer una cantidad determinada de oxígeno del eutéctico Pb-Bi, y teniendo en cuenta las leyes de Fick para una geometría cilíndrica, será posible calcular la difusión a partir de las curvas intensidad frente tiempo.

4.3.1.- Entorno teórico

En un medio en el que existen gradientes de potencial químico de una sustancia se produce un flujo de partículas que tiende a homogeneizar la disolución y uniformizar la concentración. El flujo homogeneizador es una consecuencia estadística del movimiento aleatorio de las partículas y se conoce con el nombre de difusión.

Así, la difusión es el proceso por el cual la materia es transportada desde una parte de un sistema a otra como resultado de movimientos moleculares aleatorios. Debido a que la transferencia de calor en una disolución es también causa de movimientos aleatorios, Fick (1855) fue el primero en hablar de cuantificar la difusión adoptando la ecuación matemática de la conducción de calor establecida unos años antes por Fourier (1822). La teoría matemática de la difusión en sustancias isotrópicas está basada en la hipótesis que la velocidad de transferencia por difusión de una sustancia por unidad de área de una sección es proporcional al gradiente de concentraciones medido perpendicularmente a la sección ([Ec.4.3.1]). Esta ecuación suele conocerse como la primera Ley de Fick.

$$[\text{Ec.4.3.1}] \quad J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)$$

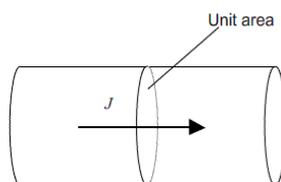


Figura 4.3.1 Representación de la primera ley de Fick

donde J es la velocidad de transferencia por unidad de área de la sección (Figura 4.3.1), C es la concentración de la sustancia que difunde, x es la coordenada espacial normal a la sección y D es el llamado *coeficiente de difusión*.

En algunos casos, por ejemplo en la difusión en disoluciones muy diluidas, D puede ser tomado como una constante. En otros casos, varía pronunciadamente con la concentración [63]. La cuantificación de la velocidad en la que ocurre un proceso de difusión se expresa normalmente en términos de su coeficiente de difusión.

De la [Ec.4.3.1] puede obtenerse la ecuación diferencial para un medio isotrópico ([Ec.4.3.2]) si la difusión es unidimensional. Esta ecuación suele conocerse como la segunda ley de Fick.

$$[\text{Ec.4.3.2}] \quad \frac{dC}{dx} = D \left(\frac{d^2 C}{dx^2} \right)$$

Esta ecuación relaciona la velocidad de cambio de la concentración en un punto con la variación espacial de la concentración en ese punto.

En la determinación experimental de la difusión, si se considera una reacción electroquímica global como compuesta por una serie de pasos intermedios que llegan a la reducción u oxidación final de la especie a estudio, la corriente o velocidad de reacción está gobernada por la velocidad del más lento de ellos. Entre estos procesos intermedios se hallan:

1.- Transferencia de materia: la especie a estudio debe llegar hasta la superficie del electrodo.

2.- Transferencia electrónica en la superficie del electrodo; la reacción de reducción u oxidación propiamente dicha.

3.- Reacciones químicas que precedan o sigan a la transferencia electrónica. Estas pueden ser procesos homogéneos o heterogéneos (por ejemplo, descomposiciones catalíticas) a la superficie del electrodo.

4.- Otras reacciones superficiales como adsorción, desorción, o cristalización (electrodeposición).

Las reacciones electródicas más simples son aquellas en que las velocidades de todas las reacciones químicas asociadas son comparativamente rápidas frente a los procesos de transferencia de materia. Esta transferencia es el movimiento de materia de una localización a otra y puede deberse a diferencias de potencial químico o eléctrico entre ellas o al movimiento de la disolución. Así, los distintos modos de transferencia de materia son:

-Migración: es el movimiento de un cuerpo cargado bajo la influencia de un campo eléctrico (un gradiente de potencial eléctrico).

-Difusión: es el movimiento de las especies bajo la influencia de un gradiente de potencial químico (por ejemplo, un gradiente de concentraciones)

-Convección: es el movimiento de las especies debido a la agitación o al transporte hidrodinámico. Generalmente el flujo se puede dar por *convección natural* (convección causada por gradientes de densidad) o *convección forzada*, y se puede caracterizar mediante regiones estáticas, flujo laminar y flujo turbulento.

Por todo ello, la transferencia de masa hacia un electrodo está gobernada por la ecuación de Nernst-Planck. Ésta es una ampliación de la primera ley de Fick. En ella queda reflejado que el flujo depende de las contribuciones de la difusión, la migración y la convección.

Para una transferencia unidimensional a través del eje x se puede escribir que

$$[\text{Ec.4.3.3}] \quad J_i(x) = -D_i \frac{dC_i(x)}{dx} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{d\phi(x)}{dx} + C_i v(x)$$

donde

$J_i(x)$: es el flujo de especies i ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) a una distancia x de la superficie

D_i : es el coeficiente de difusión (cm^2/s)

$dC_i(x)/dx$: es el gradiente de concentración a una distancia x

$d\Phi/dx$: es el gradiente de potencial a una distancia x

z_i : es la carga (adimensional)

C_i : es la concentración ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) de la especie i

$v(x)$: es la velocidad (cm/s) con la cual un volumen de la solución se mueve a través del eje.

Una solución general a esta ecuación no es sencilla de obtener cuando las tres formas de transferencia de materia son significativas. Por ello, los sistemas electroquímicos a menudo se diseñan para que una o dos de estas contribuciones puedan considerarse despreciables. En este experimento, la convección se ha evitado

impidiendo la agitación y las vibraciones de la celda electroquímica y se ha asumido que la migración a través del electrolito sólido es un proceso relativamente rápido comparado con la difusión.

Los coeficientes de difusión han sido obtenidos a partir de la siguiente celda electroquímica, con una vaina cilíndrica de YSZ.



Tal como se ha explicado en el capítulo anterior, en esta celda es posible forzar la circulación de pequeñas cantidades de oxígeno a través del electrolito sólido, añadiéndolo al eutéctico Pb-Bi o eliminándolo de la disolución. Para provocar este movimiento, se impone una diferencia de potencial preseleccionada entre los electrodos. Para impedir la formación de óxido de plomo, la diferencia de potencial impuesta entre ambos electrodos debería ser inferior a la necesaria para la formación de PbO.

Teniendo en cuenta que el electrolito sólido YSZ es selectivo al anión O^{2-} , en cada experiencia el coeficiente de difusión de oxígeno puede ser calculado mediante la segunda ley de Fick para un electrodo cilíndrico. Tomando la [Ec.4.3.2] y considerando un elemento de volumen de un cilindro de lados dr , $r d\theta$, dz , se obtiene la ecuación de difusión en un cilindro [Ec.4.3.4] en términos de las coordenadas cilíndricas r , θ , z .

$$[\text{Ec.4.3.4}] \quad \frac{dC}{dt} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{d}{dr} \left(rD \frac{dC}{dr} \right) + \frac{d}{d\theta} \left(\frac{D}{r} \frac{dC}{d\theta} \right) + \frac{d}{dz} \left(rD \frac{dC}{dz} \right) \right\}$$

Asumiendo que la difusión en las condiciones de trabajo es únicamente radial, la ecuación anterior puede simplificarse considerando despreciable la difusión en los ejes θ y z , [Ec.4.3.5].

$$[\text{Ec.4.3.5}] \quad \frac{dC_o}{dt} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(rD_o \frac{dC_o}{dr} \right)$$

donde D_o es el coeficiente de difusión del oxígeno (cm^2/s), C_o es la concentración de oxígeno a una distancia r (mol/cm^3) y r es la distancia (cm).

Al ser ésta una ecuación diferencial de segundo orden con respecto a la distancia y de primer orden respecto al tiempo, para resolverla, se deben especificar dos límites para la dependencia espacial y una condición inicial para la dependencia con el tiempo. Las condiciones de contorno son:

$$\text{Para } t = 0 \text{ y } 0 < r < a \quad C_o(r, 0) = C_o \quad (1)$$

$$\text{Para } t > 0 \text{ y } r = a \quad C_o(a, t) = C_o \quad (2)$$

siendo a el radio del cilindro.

Entonces, la solución a esta ecuación diferencial es la [Ec.4.3.6].

$$[\text{Ec.4.3.6}] \quad \frac{C_o(1) - C_o(r,t)}{C_o(1) - C_o(2)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n^2} e^{-\frac{D_o \cdot \lambda_n^2 \cdot t}{a^2}}$$

donde, λ_n son las raíces de Bessel de orden cero.

La primera parte de la ecuación corresponde al incremento de concentración en función del tiempo y puede ser calculado como la variación en el número de moles de oxígeno por unidad de volumen ([Ec.4.3.7]). La variación en el número de moles de oxígeno puede ser conocida mediante la carga iónica que circula a través de la celda ([Ec.4.3.8]) y la constante de Faraday ([Ec.4.3.9]) tal como se ha explicado en el capítulo anterior. El volumen, corresponde al volumen de LBE utilizado en cada experiencia (cm^3):

$$[\text{Ec.4.3.7}] \quad C_o(1) - C_o(r,t) = \frac{n_o^f - n_o^i}{V}$$

$$[\text{Ec.4.3.8}] \quad Q_{\text{ion}} = \int_0^t i_{\text{ion}} dt$$

$$[\text{Ec.4.3.9}] \quad n_o^f - n_o^i = \frac{Q_{\text{ion}}}{2 \cdot F}$$

Teniendo en cuenta todo esto, la [Ec.4.3.6] se puede escribir como la [Ec.4.3.10], donde h es la altura (cm) del LBE fundido en el tubo de YSZ y por tanto, $\pi a^2 h$ es el volumen de LBE.

$$[\text{Ec.4.3.10}] \quad \frac{(1/2F) \int_0^t i_{\text{ion}} dt}{\pi a^2 h (C_o(1) - C_o(2))} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n^2} e^{-\frac{D_o \cdot \lambda_n^2 \cdot t}{a^2}}$$

Para tiempos largos, cuando el estado estacionario se ha alcanzado, se puede simplificar la ecuación y aislando la intensidad iónica, se obtiene la [Ec.4.3.11], donde 2.405 es la primera raíz de orden cero de la función de Bessel. Esta ecuación rectifica de forma logarítmica del modo en que se muestra en la [Ec.4.3.12], representando $\ln(i_{\text{ion}})$ frente al tiempo, siendo $A = 8\pi h F D_o (C_o(1) - C_o(2))$.

$$[\text{Ec.4.3.11}] \quad i_{\text{ion}} = 8\pi h F D_o (C_o(1) - C_o(2)) e^{-\frac{2.405^2 D_o \cdot t}{a^2}}$$

$$[\text{Ec.4.3.12}] \quad \ln i_{\text{ion}} = -\frac{2.405^2 D_o}{a^2} \cdot t + \ln A$$

Así, el coeficiente de difusión de oxígeno se puede obtener, para cada experiencia de entrada o salida de oxígeno del LBE, de la pendiente o la ordenada de

esta recta. En cada caso, deberían conocerse con exactitud todos los parámetros que influyen en el cálculo

- En el cálculo mediante la pendiente, se requiere el radio de la vaina (a)
- En el cálculo mediante la ordenada, se requiere conocer la altura de la columna de LBE (h) y el incremento en la concentración de oxígeno ($C_{O(1)} - C_{O(2)}$).

Debido a que la ordenada en el origen depende del incremento de concentración de oxígeno, que es un dato experimental sujeto a error (capítulo 4.2) hecho que podrían introducir error en los cálculos, se ha preferido utilizar la pendiente para realizar dichos cálculos.

4.3.2.- Diseño experimental

Del mismo modo que en el Diseño 3 del capítulo 4.2 (apartado 4.2.2.3), el diseño experimental consiste en una celda electroquímica, que hace las funciones de sensor de oxígeno y de bomba columbimétrica.

En la Figura 4.3.2 se muestra un esquema del montaje a modo de recordatorio.

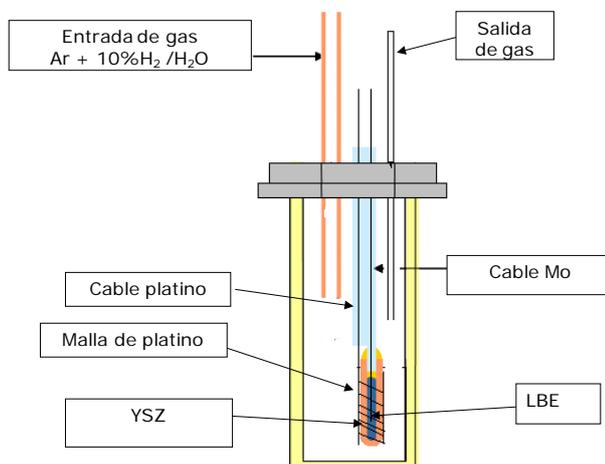


Figura 4.3.2 Diseño experimental. Bomba columbimétrica de oxígeno

El oxígeno es dosificado o eliminado del LBE aplicando una diferencia de potencial entre el cable de molibdeno (LBE) y el cable de platino en contacto con el platino de la superficie externa del electrolito sólido. Un interfase electroquímico Gamry PC3-300 se emplea para aplicar la diferencia de potencial y medir la corriente resultante.

Durante cada periodo de entrada o salida de oxígeno (Figura 4.3.3) se almacenan los datos de I vs t . Se han realizado experiencias a temperaturas de 460, 500 y 540°C, valores que se encuentran en el margen de temperaturas de operación previstos para los reactores ADS. El ajuste de las temperaturas se realiza del mismo modo que se describe en el capítulo 4.2.

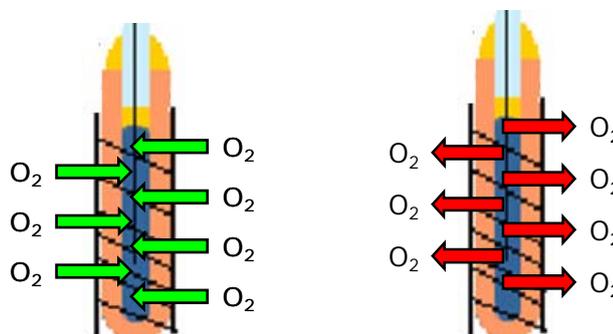


Figura 4.3.3 Dosificación y eliminación de oxígeno del LBE respectivamente.

4.3.3.- Resultados y discusión

Los datos primarios obtenidos para cada experiencia son de intensidad frente a tiempo. En la Figura 4.3.4 se muestra un ejemplo de la curva intensidad frente a tiempo para uno de los casos en que se ha eliminado oxígeno del LBE.

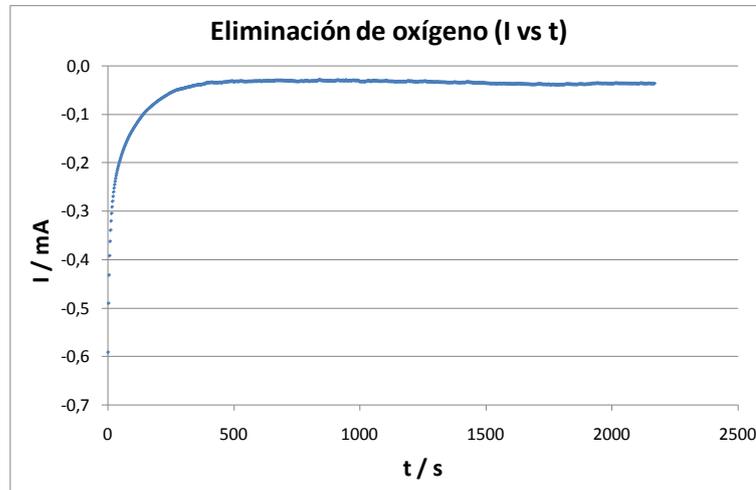


Figura 4.3.4 Evolución de la intensidad frente a tiempo en una experiencia de eliminación de oxígeno.

En la Figura 4.3.5, en cambio, se muestra un ejemplo en que se ha dosificado oxígeno al metal líquido.

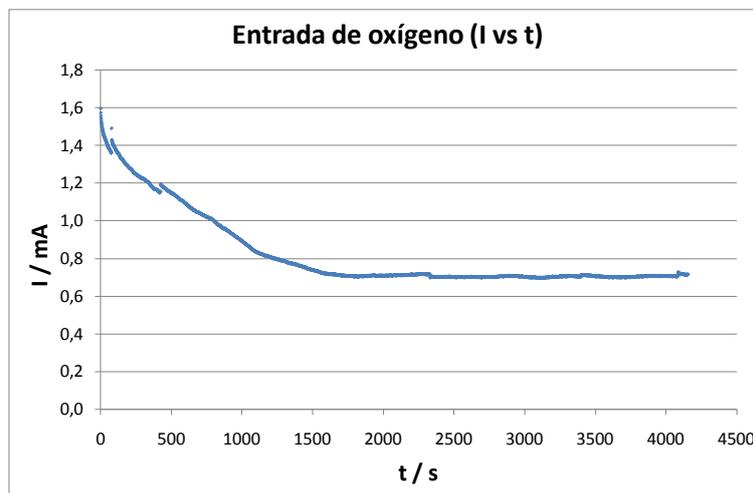


Figura 4.3.5 Evolución de la intensidad frente a tiempo en una experiencia de dosificación de oxígeno.

Según la [Ec.4.3.12], la pendiente de la recta $\ln(I_{ion})$ frente al tiempo es directamente proporcional a la difusión. Habrá que tener en cuenta pues, la contribución electrónica a la intensidad para poder representar I_{ion} en lugar de I_{TOTAL} . La contribución electrónica debe asumirse como constante durante todo el

experimento puesto que es función de las desviaciones respecto una conducción puramente iónica [55,56,64].

Debido a que el paso de corriente iónica depende del aporte o eliminación de oxígeno a la interficie metal líquido/electrolito sólido por difusión en el metal líquido, ésta disminuye con el tiempo hasta anularse al llegar al estado estacionario. En ese momento la relación entre la $P_{O_2, LBE}$ y la $P_{O_2, ref}$ cumple la ecuación de Nernst para el potencial aplicado y la $I_{ion} = 0$.

$$[Ec.4.3.13] \quad E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{O_2, ind}}{P_{O_2, ref}}$$

Así, la condición de estado estacionario se alcanza cuando la corriente iónica es despreciable y el contenido en oxígeno del metal líquido ha llegado a la nueva presión parcial. Para poder representar I_{ion} se hace necesario abstraer el valor constante de I_e a cada uno de los valores de I . La Figura 4.3.6 y la Figura 4.3.7 muestran los valores de intensidad de los ejemplos anteriores corregidos, eliminando la contribución electrónica a la intensidad.

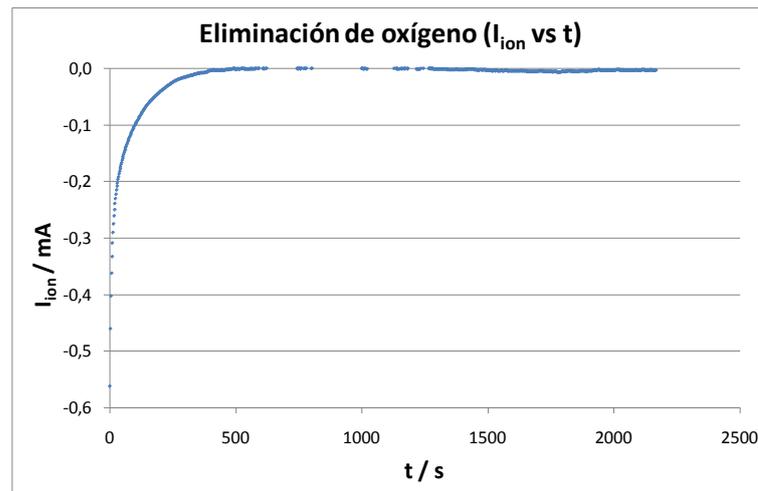


Figura 4.3.6 Evolución de la intensidad iónica frente a tiempo en una experiencia de eliminación de oxígeno.

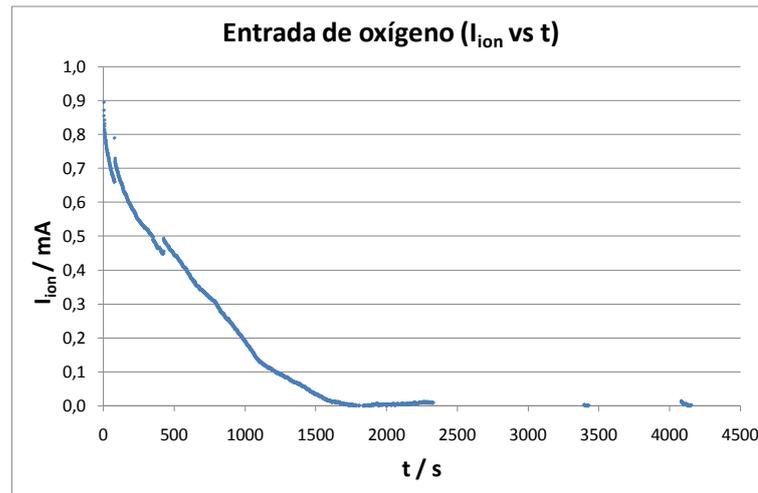


Figura 4.3.7 Evolución de la intensidad iónica frente a tiempo en una experiencia de dosificación de oxígeno.

Como se ha visto en el apartado 4.3.1, los datos de coeficiente de difusión de oxígeno se pueden obtener del ajuste lineal de $\ln(I_{ion})$ frente al tiempo, a tiempos suficientemente altos para que la solución a largo tiempo con la que se trabaja se cumpla ([Ec.4.3.12]). Así, para cada experiencia de adición o eliminación de oxígeno al LBE se ha realizado el ajuste a tiempos entre 500 y 1500 segundos.

A continuación se muestra un caso completo del cálculo del coeficiente de difusión a 500°C. Los pasos que se han seguido para cada una de las experiencias de adición o eliminación de oxígeno han sido:

- 1) Registro de la curva intensidad frente a tiempo durante la aplicación de un potencial constante entre ambos lados de la YSZ

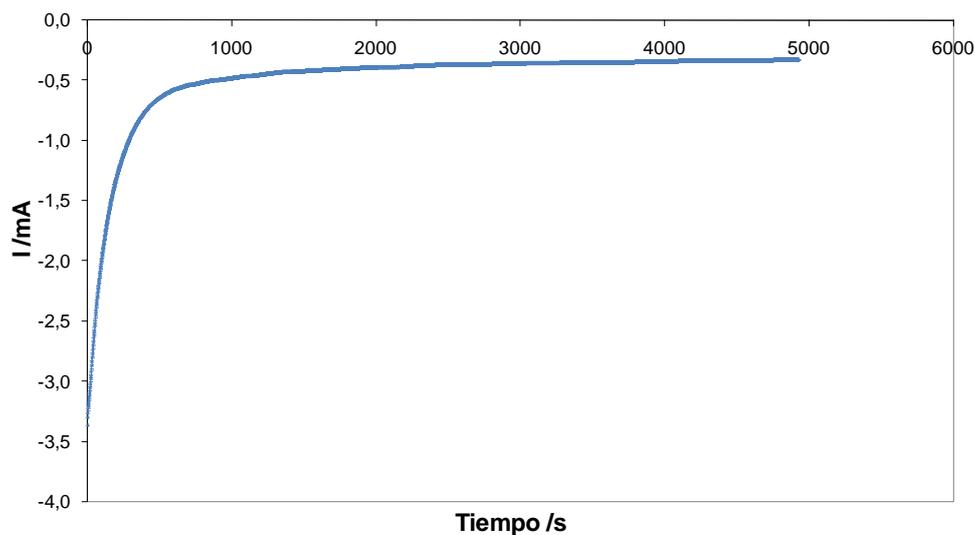


Figura 4.3.8 Evolución de la intensidad frente a tiempo en una experiencia de eliminación de oxígeno.

- 2) Determinación de la intensidad electrónica y representación de la curva intensidad iónica ($I-I_e$) frente a tiempo.

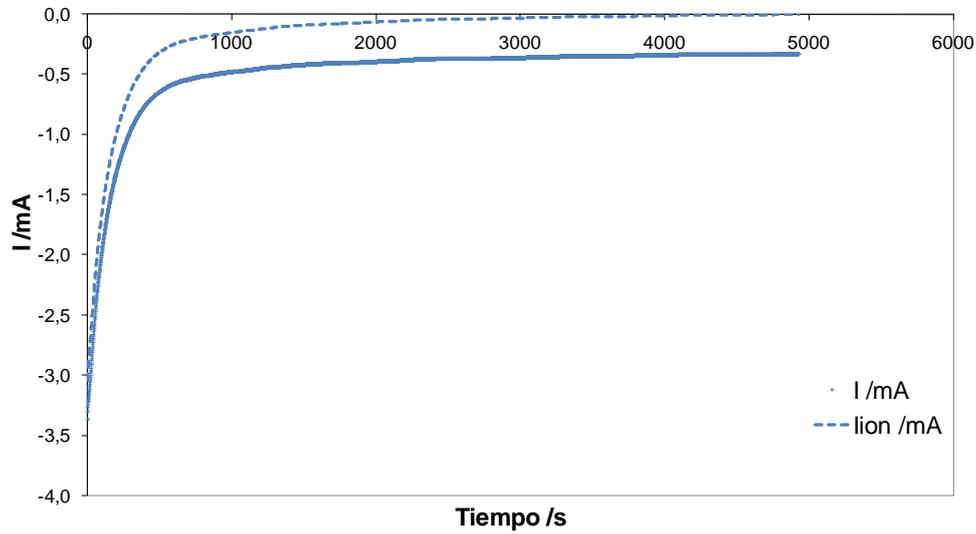


Figura 4.3.9 Evolución de la intensidad iónica frente a tiempo en una experiencia de eliminación de oxígeno.

- 3) Ajuste de una recta en la zona lineal de la curva $\ln(I_{ion})$ frente a tiempo.

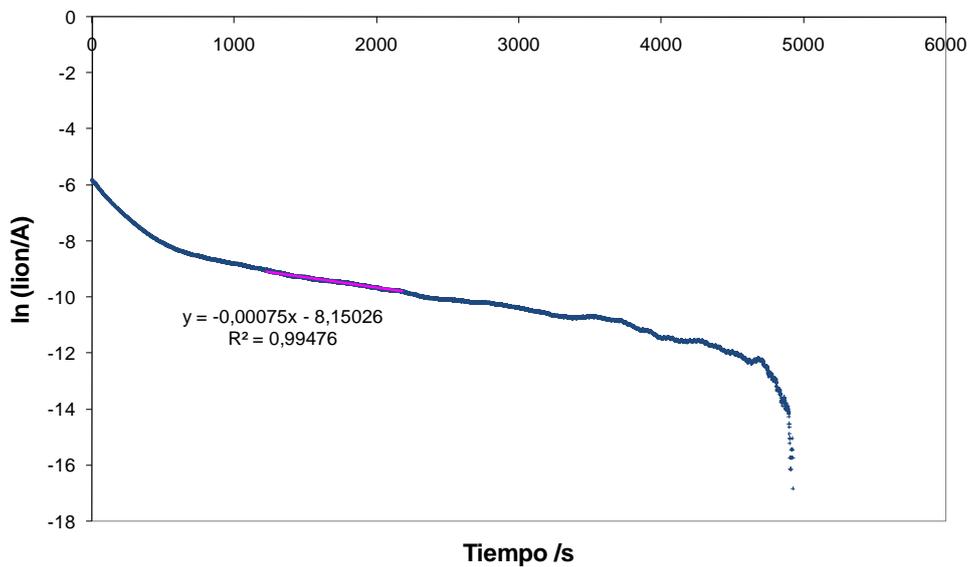


Figura 4.3.10 Evolución de $\ln(I_{ion})$ frente a tiempo en una experiencia de eliminación de oxígeno.

- 4) Según la [Ec.4.3.12], la pendiente de esta recta es función del coeficiente de difusión de oxígeno a la temperatura de estudio y del radio del crisol de YSZ (0.225 cm). Así, para esta experiencia, se puede determinar que D_o equivale a $6.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ([Ec.4.3.14])

$$[\text{Ec.4.3.14}] \quad D_o = \frac{0.00075 \cdot a^2}{2.405^2} = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Se ha seguido este mismo procedimiento para determinar el coeficiente de difusión de oxígeno a las temperaturas de 460°C, 500°C y 540°C.

La media de los resultados obtenidos para cada temperatura se muestra a continuación en la Tabla 4.3.1. Los valores numéricos muestran una ligera tendencia creciente de la difusión con la temperatura.

T /°C	$D_o / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
460	$4.3 \cdot 10^{-6}$
500	$6.2 \cdot 10^{-6}$
540	$8.4 \cdot 10^{-6}$

Tabla 4.3.1. Coeficientes de difusión de oxígeno a 460°C, 500°C y 540°C

4.3.4.- Discusión de resultados

4.3.4.1.- Datos bibliográficos

En los últimos años se han utilizado diferentes técnicas para determinar el coeficiente de difusión de oxígeno en metales líquidos. A continuación se presenta un resumen de los experimentos que se han llevado a cabo y los resultados obtenidos de difusión de oxígeno en Pb, Bi y LBE [57].

Los métodos utilizados son en su mayor parte electroquímicos:

-Medida electroquímica con óxido de circonio estabilizado como electrolito [Szwarc, 1972], [Bandyopadhyay, 1971] y [Honma, 1971] [64-66]. El principio es realizar amperometrías al potencial de reducción del oxígeno. Las variaciones en la intensidad se pueden relacionar con el coeficiente de difusión del oxígeno en el metal líquido.

-Medidas electroquímicas con ZrO_2 estabilizado en cada lado de una columna horizontal de metal líquido. Se utiliza una de las paredes para introducir oxígeno en el líquido. La otra, en el lado opuesto, se utiliza para medir la concentración de oxígeno en función del tiempo a partir del potencial. Estos datos se utilizan para determinar el coeficiente de difusión de oxígeno.

-Medida de la pérdida de peso de un disco rotatorio de PbO [Gromov, 1996] [67]. La cinética de disolución del PbO en plomo líquido o LBE depende de la solubilidad de oxígeno, la velocidad de rotación del disco, la viscosidad del líquido y el coeficiente de difusión de oxígeno a la temperatura.

En la Tabla 4.3.2 se muestran los principales datos de difusión de oxígeno en plomo, bismuto y plomo-bismuto hallados en la bibliografía.

Líquido	Rango T °C	Coefficiente de difusión de oxígeno ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), $R(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	Referencia
Pb	700-900	$6.32 \cdot 10^{-5} e^{(-14979/RT)}$	[Arcella, 1968] [57]
Pb	800-1100	$(9.65 \pm 0.71) \cdot 10^{-5} e^{(-20083 \pm 6067/RT)}$	[Honma, 1971] [66]
Pb	750	$1.29 \cdot 10^{-5}$	[Bandyopadhyay, 1971] [65]
Pb	740-1080	$(1.44 \pm 0.45) \cdot 10^{-3} e^{(-25942 \pm 2803/RT)}$	[Szwarc, 1972] [64]
Pb	900-1100	$(1.48 \pm 0.6) \cdot 10^{-3} e^{(-19497 \pm 10711/RT)}$	[Otsuka, 1975][68]
Pb	900-1100	$1.90 \cdot 10^{-3} e^{(-20927/RT)}$	[Charle, 1976][69]
Pb	400-1000	$6.6 \cdot 10^{-5} e^{(-16158/RT)}$	[Gromov, 1996] [67]
Pb	550-780	$2.79 \cdot 10^{-3} e^{(-45587/RT)}$	[Ganesan, 2006] [55]
Pb	790	$1.30 \cdot 10^{-5}$	[Kawakami, 1973] [57]
LBE	200-1000	$2.39 \cdot 10^{-2} e^{(-43073/RT)}$	[Gromov, 1996] [67]
LBE	540-700	$0.154 e^{(-69069/RT)}$	[Ganesan, 2006] [55]
Bi	678-827	$1.07 \cdot 10^{-2} e^{(-49229/RT)}$	[Fitzner, 1980] [57]
Bi	750-1000	$1.98 \cdot 10^{-4} e^{(-26610/RT)}$	[Heshmatpour, 1981] [57]

Tabla 4.3.2. Coeficientes de difusión de oxígeno en Pb, Bi y LBE [57]

En la Figura 4.3.11 se representan los resultados bibliográficos del coeficiente de difusión de oxígeno para Pb, Bi y LBE.

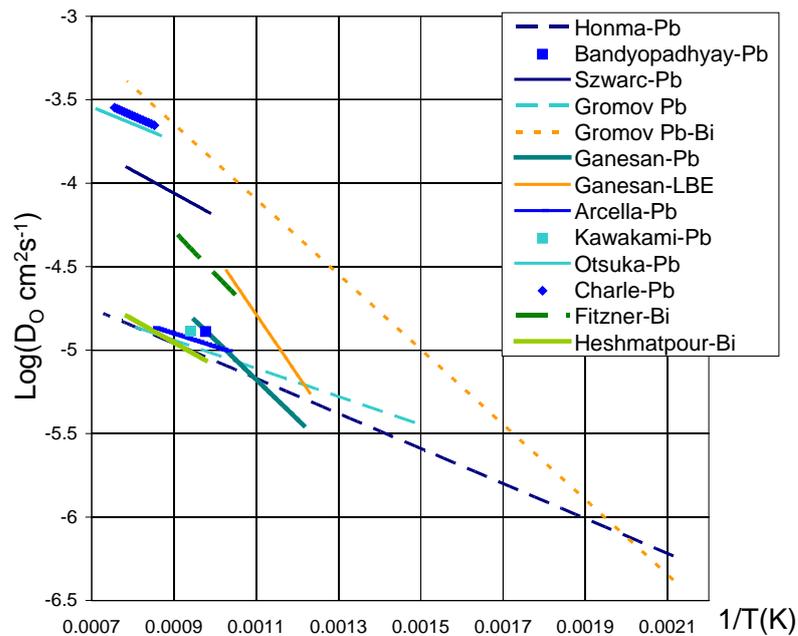


Figura 4.3.11 Coeficientes de difusión de oxígeno en Pb, Bi y LBE [57]

A la vista de los datos existentes, pueden realizarse diversas consideraciones:

- Existen pocos datos bibliográficos disponibles para difusión de oxígeno en LBE y Bi. Además existe una disparidad notable (alrededor de un orden de magnitud de diferencia) entre los autores que han publicado resultados sobre este tema.
- En el caso de la difusión de oxígeno en plomo, diversos autores han publicado resultados y, en general, hay una cierta coincidencia alrededor de 600-700°C.
- Los coeficientes de difusión de oxígeno en LBE son, en general, mayores que en plomo.
- La falta de datos bibliográficos es aun mayor a temperaturas inferiores a 550°C

4.3.4.2.- Resultados

En la Figura 4.3.12 se muestran los resultados obtenidos en este estudio frente a los resultados para LBE de [Gromov, 1996] [67] y [Ganesan, 2006] [55] en LBE.

En primer lugar, cabe destacar que los datos obtenidos en este estudio son inferiores a los obtenidos por [Gromov, 1996] en casi un orden de magnitud. Aunque la tendencia con la temperatura parece coincidir con la determinada en sus ensayos gravimétricos.

Por otro lado, los resultados obtenidos son relativamente cercanos a los obtenidos por [Ganesan, 2006] aunque el intervalo de temperaturas estudiado es diferente.

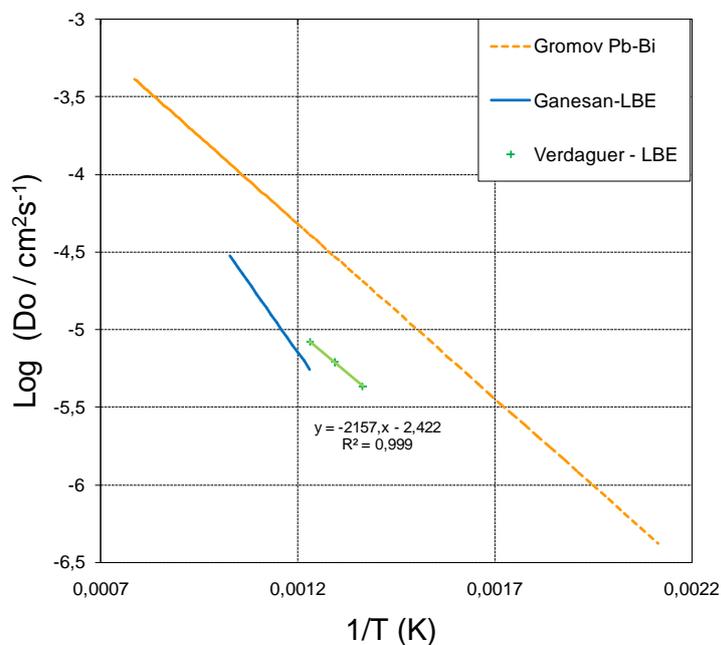


Figura 4.3.12 Comparación entre datos bibliográficos de oxígeno en LBE y los obtenidos en este estudio.

En resumen, la bomba columbimétrica desarrollada para la determinación de la solubilidad de oxígeno en LBE, se ha podido utilizar para la determinación del coeficiente de difusión de oxígeno a una determinada temperatura. A la vista de los resultados obtenidos, el método experimental presentado es adecuado para este fin.

Los resultados obtenidos van desde $4.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a 460°C hasta $9.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a 540°C y muestran una razonable correlación con los pocos datos bibliográficos existentes obtenidos por métodos electrométricos similares al utilizado.

4.4.- Efecto de impurezas metálicas en la solubilidad de oxígeno en LBE

La presencia de contaminantes en el LBE fundido puede afectar a sus propiedades físicas y químicas, como por ejemplo limitar la solubilidad de oxígeno en el metal fundido. Estos contaminantes pueden ser impurezas metálicas disueltas provenientes de los materiales estructurales (Ni, Cr o Fe) o de otras fuentes como productos de activación de la reacción de espalación, como por ejemplo Po. El oxígeno juega un papel clave durante la operación de los reactores ADS (ver apartado 1.4.3), por tanto es importante saber si la presencia de estas impurezas metálicas puede modificar la química del oxígeno en la aleación fundida. Esto puede darse de dos maneras:

- Por la formación de óxidos (por ejemplo de cromo) a presiones parciales de oxígeno muy inferiores a la formación de magnetita (componente mayoritario de la capa de pasivación). Esto limita en gran medida la presencia de oxígeno en el LBE e impide la correcta protección de los materiales estructurales.
- Por la formación de óxidos (por ejemplo de indio, hierro y estaño) a presiones parciales de oxígeno muy próximas a la formación de magnetita. Esto puede provocar que las especies compitan para formar su óxido de forma que la estabilidad de la capa de pasivación se vea afectada

Para determinar el efecto de impurezas metálicas en la solubilidad de oxígeno en el LBE se han utilizado sensores potenciométricos de oxígeno. En este trabajo se ha estudiado el efecto de In, Ni, Fe y Cr en oxígeno disuelto en LBE bajo distintas presiones parciales de oxígeno en el gas de cobertura a una temperatura similar a la operación prevista para los reactores ADS (500°C).

4.4.1.- Entorno teórico [24]

Aunque el elemento que presenta un efecto más importante en el comportamiento químico del LBE es el oxígeno (tal como se ha explicado en el apartado 1.4.3), existen otras fuentes de contaminación que pueden presentar efectos a nivel macroscópico. A parte del oxígeno, las otras principales fuentes de contaminación incluyen:

- a) Productos de corrosión (Fe principalmente, Ni, Cr ...). Se espera que sean generados a una velocidad constante que será función de la temperatura de trabajo, del flujo de metal líquido...
- b) Productos de activación de la reacción de espalación, activación de productos de corrosión o fisión (Po, Hg, Tl, Cs, Mn, ...)
- c) Producción de partículas ligeras como el hidrógeno (incluyendo tritio) en el núcleo del reactor o el blanco de espalación

El efecto de las impurezas, sean del tipo que sean, puede tener un papel significativo en el nivel de oxígeno requerido para mantener la protección del material estructural. Especialmente durante fenómenos transitorios como las paradas del reactor, que pueden afectar la distribución de impurezas y su estabilidad en el metal líquido.

En la Figura 4.4.1, el diagrama de Ellingham representa la energía libre de formación de algunos óxidos metálicos ($\Delta_f G$) frente la temperatura. También están representadas en este diagrama las líneas correspondientes a la presión parcial de oxígeno expresadas como $\Delta_f G$ frente a temperatura. Los puntos de cruce entre unas rectas y otras permiten conocer las presiones parciales de oxígeno correspondientes a la formación de cada uno de los óxidos metálicos para el caso de actividad de impureza igual a la unidad.

Además de representar la formación de los óxidos de plomo y bismuto, como componentes del LBE, se han escogido los elementos metálicos más probables de convertirse en impurezas en el LBE. Hierro, cromo y níquel como principales componentes de los aceros estructurales; estaño porque presenta una gran solubilidad en plomo; indio debido a su presencia en el sistema de referencia de los sensores de oxígeno. Es conveniente comprobar el efecto del indio como impureza metálica puesto que el elemento cerámico es relativamente frágil y puede romperse durante su operación. En este caso, el indio entraría en contacto con el LBE.

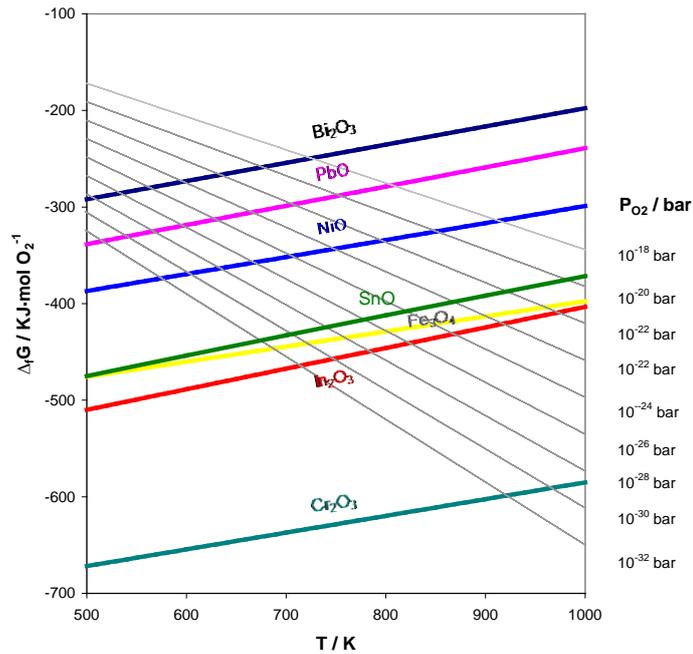


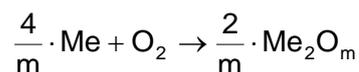
Figura 4.4.1 Diagrama de Ellingham. Energía libre de Gibbs para la formación de óxidos metálicos entre 500 y 1000K.

Si se asume que la capa de protección sobre los aceros estructurales será mayoritariamente magnetita (Fe_3O_4), el contenido de oxígeno en la operación normal de los reactores ADS debería ser superior a la formación de ésta pero inferior a la formación del PbO . En la Figura 4.4.1 se puede comprobar que algunas impurezas como el cromo y el indio pueden limitar la concentración de oxígeno disuelto en el LBE ya que fijan presiones parciales de oxígeno inferiores a la formación de magnetita. Por otro lado, otras impurezas, como el níquel o el estaño, fijan presiones parciales intermedias, entre la formación del PbO y la magnetita.

Así, una impureza metálica limitará la solubilidad de oxígeno en el plomo-bismuto siempre y cuando se cumpla que:

- La impureza metálica es soluble en LBE fundido
- La energía de formación de su óxido correspondiente es más negativa que la formación de óxido de plomo.

Dicho de otra manera, el contenido máximo de oxígeno en el LBE se verá limitado por la reacción de equilibrio siguiente:



donde Me es la impureza metálica y Me_2O_m su óxido.

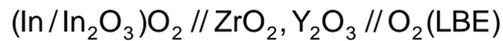
Esto implica que el oxígeno oxidará primero la impureza metálica para formar su óxido. Por tanto, hasta que no se haya consumido la impureza metálica, el plomo no podrá ser oxidado a óxido de plomo.

Para esta reacción, la energía libre de formación por mol de oxígeno está relacionada con la energía libre de formación por mol de óxido, en base a la estequiometría de reacción. De ella, se puede calcular la presión parcial de oxígeno determinada por este equilibrio ([Ec.4.4.1]). Así, la impureza metálica podrá actuar como limitante del oxígeno disuelto en el LBE.

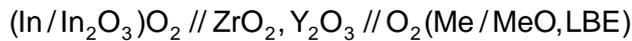
$$[\text{Ec.4.4.1}] \quad \Delta G_r = \frac{2}{m} \cdot \Delta G_{\text{Me}_2\text{O}_m} = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{1}{a_{\text{Me}}^{4/m} p_{\text{O}_2}} \right)$$

De esta ecuación, se puede deducir que el producto ($a_{\text{Me}}^{4/m} \cdot p_{\text{O}_2}$) es una constante a una temperatura determinada y que, la actividad de la impureza metálica fija la presión parcial de oxígeno. Por tanto, es posible fijar presiones parciales de oxígeno intermedias, fijando la actividad de la impureza metálica.

Tal como se ha explicado en el capítulo 2, los sensores de oxígeno utilizados pueden ser esquematizados, en general, por la siguiente celda electroquímica:



En el caso que haya formación de un óxido de impureza metálica, entonces, el oxígeno disuelto en el LBE estará limitado por el equilibrio Me/MeO. En este caso la celda electroquímica podría escribirse como:



Al disponer de sensores capaces de medir la presión parcial de oxígeno en disolución, si ésta puede venir fijada por la presencia de una impureza metálica, entonces los sensores podrán ser usados también como indicadores indirectos de la presencia de impurezas metálicas, a partir de la ecuación de Nernst, [Ec.4.4.2].

$$[\text{Ec.4.4.2}] \quad E_{\text{SENSOR}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2, \text{REF}}}{p_{\text{O}_2, \text{LBE}}}$$

4.4.2.- Efecto de impurezas metálicas en la solubilidad de oxígeno en LBE

Tal como se ha explicado en el apartado anterior, las impurezas metálicas pueden afectar al contenido de oxígeno que se halla disuelto en el LBE. Para estudiar este efecto, la presión parcial de oxígeno en la aleación fundida se ha medido con sensores potenciométricos de oxígeno como los explicados en el apartado 4.1. Como electrodo de referencia se ha empleado $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ que, a 500°C , fija una presión parcial de oxígeno de $3.0 \cdot 10^{-31}$ bar. Se han utilizado cables de molibdeno para cerrar el circuito eléctrico.

En todos los experimentos llevados a cabo se ha cambiado el gas de cobertura, desde un ambiente reductor ($\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$) hasta un ambiente oxidante ($\text{Ar} 99.999\%$, o aire, $20\% \text{O}_2$). Se han utilizado estos gases para poder medir el potencial del sensor en ambientes pobres en oxígeno y en condiciones de saturación.

Los experimentos se han realizado en un montaje como el explicado en el apartado 4.1.1.3 a 500°C .

En todas las experiencias, la concentración de impureza metálica (In , Ni , Fe , Cr) se expresa como fracción molar calculada tal como muestra la [Ec.4.4.3]:

$$[\text{Ec.4.4.3}] \quad x_{\text{Me}} = \frac{n_{\text{Me}}}{n_{\text{LBE}} + n_{\text{Me}}}$$

donde x_{Me} es la fracción molar de la impureza, n_{Me} es el número de moles de la impureza metálica y n_{LBE} es el número de moles del LBE.

4.4.2.1– Efecto del indio

La energía libre de formación del óxido de indio (In_2O_3) a 500°C es -451716 J/mol O_2 [50]. A partir de la [Ec.4.4.1], la presión parcial de oxígeno correspondiente para la reacción de equilibrio es $3.0 \cdot 10^{-31}$ bar si la actividad de indio es 1. En esta situación, en un sensor cuyo sistema de referencia es justamente el equilibrio indio/óxido de indio, el potencial del sensor en condiciones de saturación de oxígeno del sistema In/LBE , para $a_{\text{In}}=1$, debería ser 0 V puesto que el sistema de referencia y el electrodo indicador tienen exactamente la misma presión parcial de oxígeno.

Siguiendo el mismo razonamiento, la Figura 4.4.2 muestra los valores de potencial teórico del sensor a diferentes actividades de indio disuelto en LBE en condiciones de saturación de oxígeno (líneas discontinuas). Además, muestra el potencial teórico del sensor en el caso de la formación de óxido de plomo (línea continua).

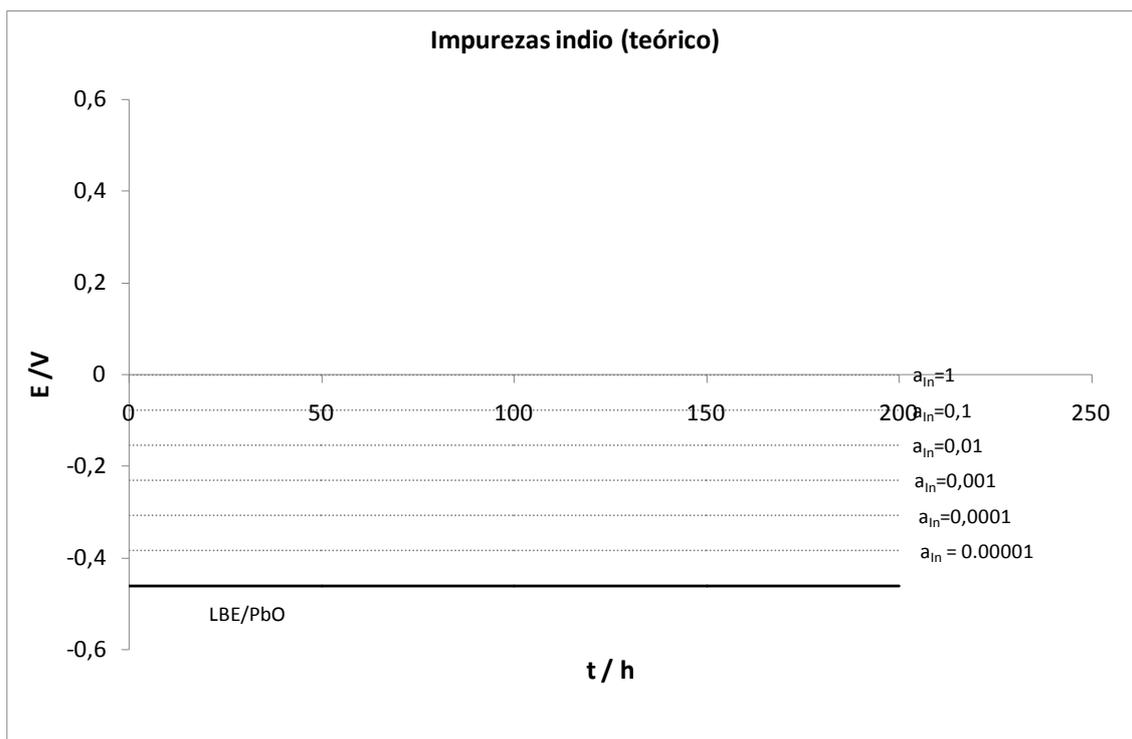


Figura 4.4.2 Potencial teórico del sensor con diferentes actividades de In como impureza metálica en el LBE a 500°C y en condiciones de saturación de oxígeno.

Para comprobar el efecto real de la presencia de indio disuelto en LBE, se ha realizado una serie de experiencias a 500°C. Se ha evaluado la respuesta del sensor en función de la fracción molar de indio en el LBE y la presión parcial de oxígeno del gas de cobertura. La Figura 4.4.3 muestra la evolución del potencial del sensor en mezclas In/LBE con fracciones molares de indio entre $0.5 \cdot 10^{-4}$ y $4.8 \cdot 10^{-4}$.

En la primera parte de las experiencias el metal líquido se ha expuesto a un ambiente reductor ($10\% \text{ H}_2 + 90\% \text{ Ar}$). En esta zona la medida de potencial de los sensores se estabiliza alrededor de $0.2 - 0.3\text{V}$, lo que se traduce en presiones parciales de oxígeno inferiores a 10^{-35} bar. En la segunda parte de las experiencias, cuando el metal líquido es expuesto a aire ($20\% \text{ O}_2$), los sensores muestran diferentes comportamientos.

-Cuando $x_{\text{In}} < 2 \cdot 10^{-4}$: El potencial del sensor evoluciona a valores inferiores a -0.4V , lo que corresponde a la formación de óxido de plomo

-Cuando $2 \cdot 10^{-4} < x_{\text{In}} < 2.6 \cdot 10^{-4}$: El potencial de los sensores se estabiliza en valores cercanos a -0.3V , lo que parecería indicar la presencia de indio pero en contenidos correspondientes a actividades entre 10^{-3} y 10^{-4} .

-Cuando $x_{\text{In}} = 4 \cdot 10^{-4}$: El potencial de los sensores se estabiliza alrededor de 0V , que corresponde a la formación de In_2O_3 para actividad de indio igual a 1.

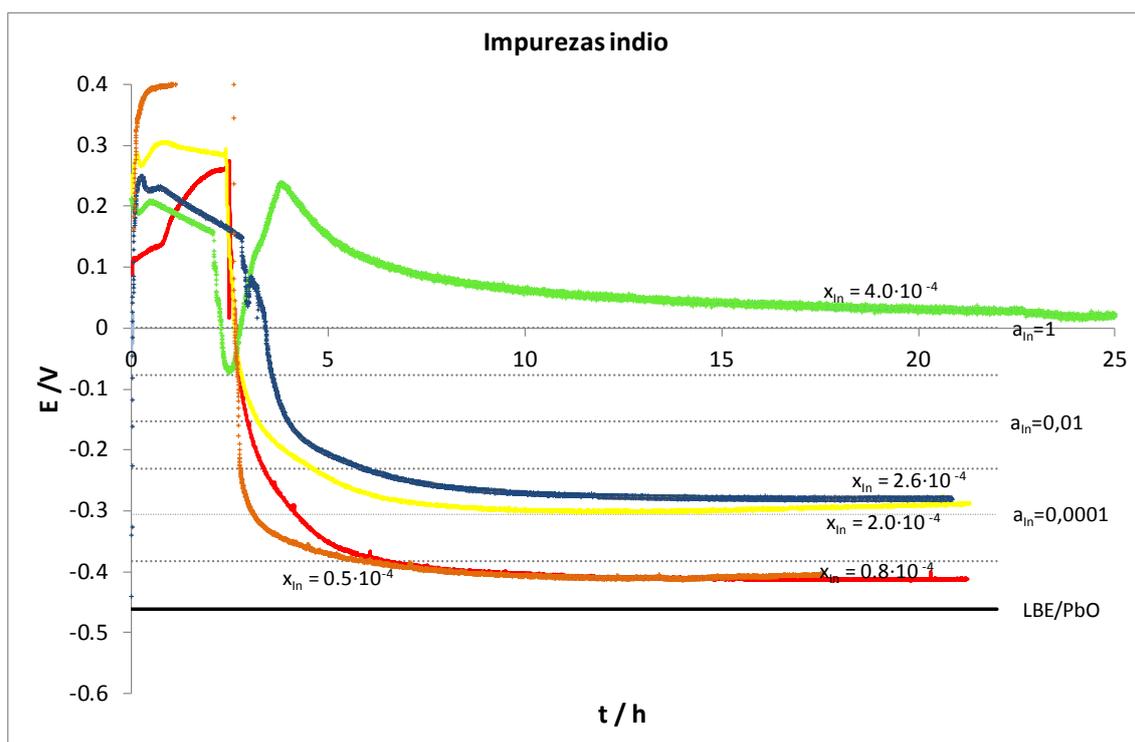


Figura 4.4.3 Potencial del sensor con In como impureza metálica en el LBE y Ar+10%H₂ y aire como gases de cobertura

Parece pues que en experiencias de una duración de 20 h, se forma óxido de plomo en disoluciones diluidas de indio ($x_{In} < 2 \cdot 10^{-4}$). Además, se ha comprobado que a fracciones molares de $4.0 \cdot 10^{-4}$ el potencial del sensor se estabiliza en valores cercanos a la actividad de indio unidad. A fracciones molares de indio intermedias, por ejemplo, $2.0 \cdot 10^{-4}$ y $2.6 \cdot 10^{-4}$, el potencial del sensor se estabiliza en valores cercanos a al potencial calculado para actividades de indio de 0.0001. Así, se comprueba que a estas concentraciones de indio como impureza, el potencial del sensor se ve afectado.

Se ha realizado otro conjunto de experiencias a concentraciones más diluidas y de más larga duración. La Figura 4.4.4 muestra la evolución del potencial del sensor en una experiencia con fracción molar de indio $9 \cdot 10^{-5}$. Se puede observar que en la primera parte, en la que la mezcla In – LBE está expuesta a un ambiente reductor (10% H₂ + 90% Ar), el sensor se estabiliza alrededor de 0.4 V lo que significa presiones parciales de oxígeno inferiores a 10^{-38} bar. En cambio, cuando el sensor es expuesto a aire (20% O₂) el potencial evoluciona, en un principio, a valores correspondientes a la formación de óxido de plomo pero después de más de 20 horas se detecta la formación de In₂O₃.

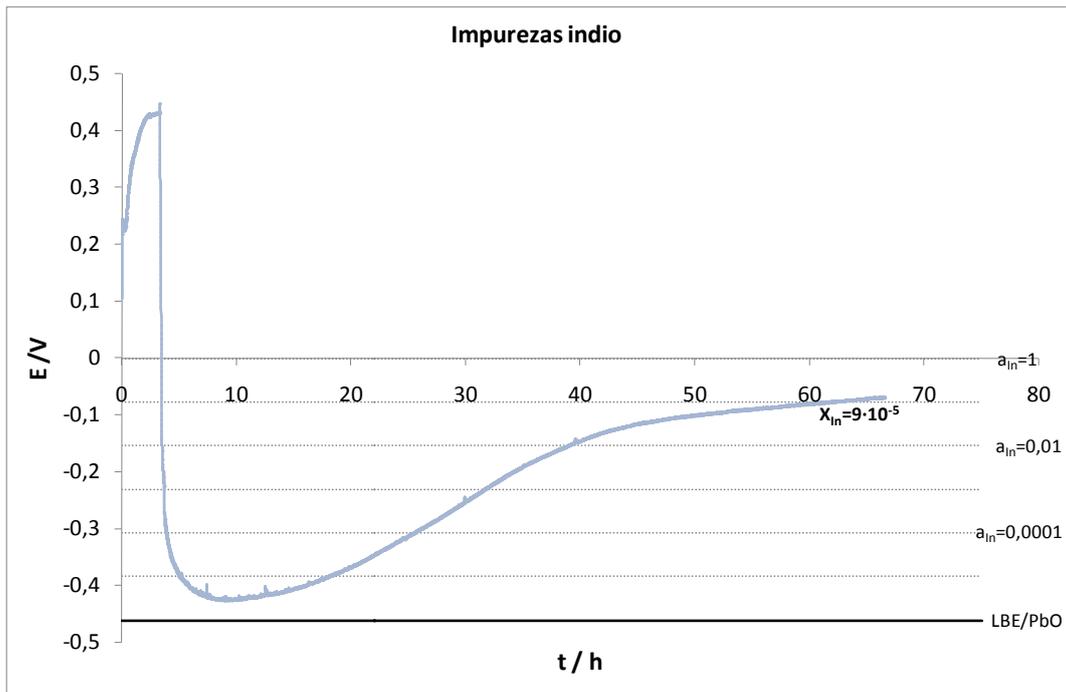


Figura 4.4.4 Potencial del sensor en mezclas LBE-In a 500°C. Se ha usado Ar+10% H_2 y aire como gases de cobertura.

Se ha realizado otro experimento con $x_{In} = 5 \cdot 10^{-5}$ pero cambiando el gas de cobertura, en lugar de aire se ha utilizado argón 99.999%. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.4.5. En este caso, el potencial del sensor no disminuye hasta valores cercanos a la formación de óxido de plomo. En cambio el potencial se estabiliza directamente en valores correspondientes al óxido de indio.

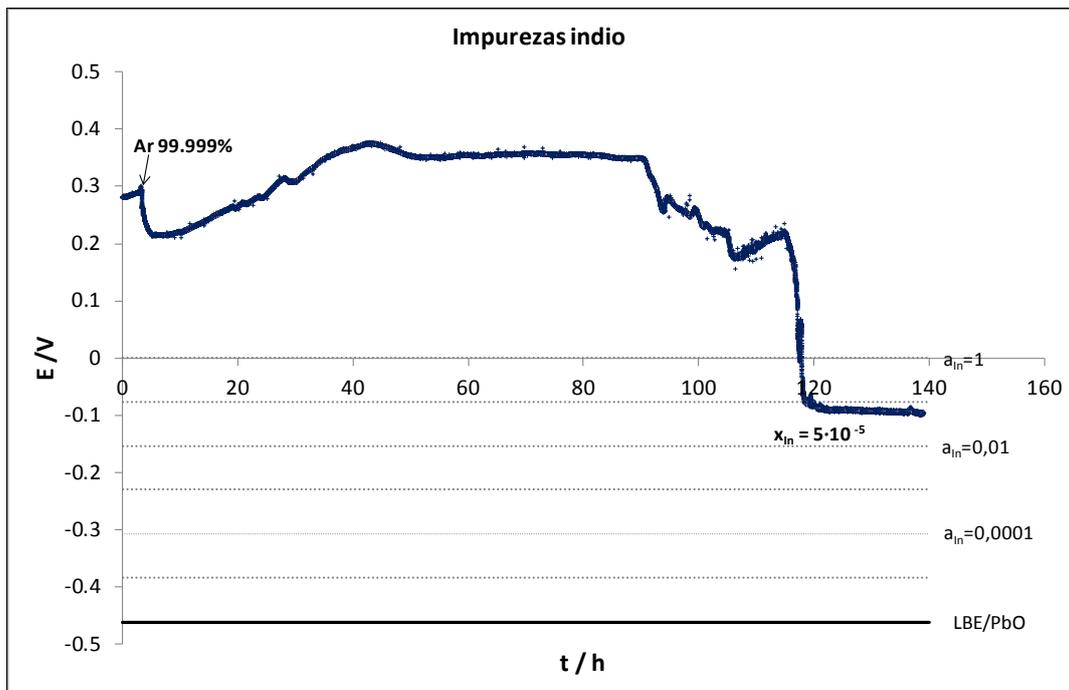


Figura 4.4.5 Evolución del potencial del sensor con indio como impureza metálica en el LBE a 500°C, Se ha utilizado Ar+10% H_2 y Ar 99.999 % como gases de cobertura.

Estos resultados quedan confirmados con otras experiencias de larga duración (más de 200h) con contenidos de indio entre $1 \cdot 10^{-4} < x_{\text{In}} < 7 \cdot 10^{-4}$ y con Ar 99.999%, como gas de cobertura. En la Figura 4.4.6 se puede observar como en todos ellos sólo se detecta la formación de óxido de indio.

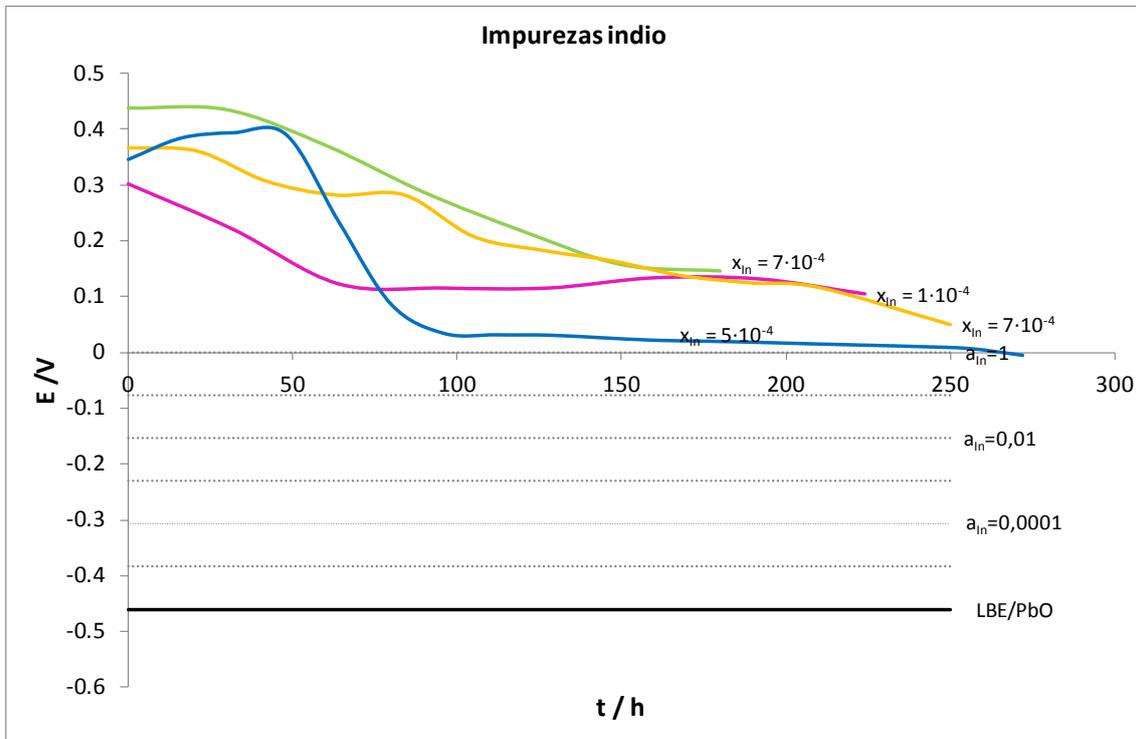


Figura 4.4.6 Potencial de los sensores frente a mezclas In-LBE, a 500°C, con Ar+10%H₂ y Ar 99.999% como gases de cobertura.

En conclusión, el efecto de la presencia de indio en la solubilidad de oxígeno en LBE se puede diferenciar según el contenido de oxígeno del gas de cobertura:

- Para contenidos en oxígeno altos (aire, $p_{\text{O}_2} = 0.2$ bar): la formación de óxido de plomo se halla cinéticamente favorecida. Pasado un tiempo, se puede detectar la formación de óxido de indio. Este hecho puede explicarse de forma que al irse consumiendo el plomo (oxidado a PbO), la concentración de indio en el LBE aumenta.
- Para contenidos en oxígeno bajos (Ar 99.999%, $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-6}$ bar, 60 mL/min) se detecta directamente la formación de óxido de indio después de más de 50 horas. En estas condiciones, la oxidación del indio es más lenta que en atmosferas con contenidos altos de oxígeno.

4.4.2.2– Efecto del níquel

La energía libre de formación del óxido de níquel (NiO) a 500 °C es -338903.7 J/mol O_2 [50]. A partir de la [Ec.4.4.1], la presión parcial de oxígeno correspondiente para la reacción de equilibrio es $1.27 \cdot 10^{-23}$ bar si la actividad de níquel es 1. En esta situación, el potencial del sensor en condiciones de saturación de oxígeno del sistema Ni/LBE, para $a_{Ni}=1$, debería ser -292 mV.

Del mismo modo que para la actividad unidad, la Figura 4.4.7 muestra los potenciales teóricos del sensor de oxígeno a diferentes actividades de níquel en LBE en condiciones de saturación de oxígeno. En ella, se puede comprobar que, a actividades altas, el níquel puede limitar el contenido de oxígeno disuelto en LBE. En cambio, deja de afectar a concentraciones de níquel bajas ($a_{Ni}<0.01$) puesto que el contenido de oxígeno disuelto en LBE queda limitado por la formación de PbO y no por la formación de óxido de níquel

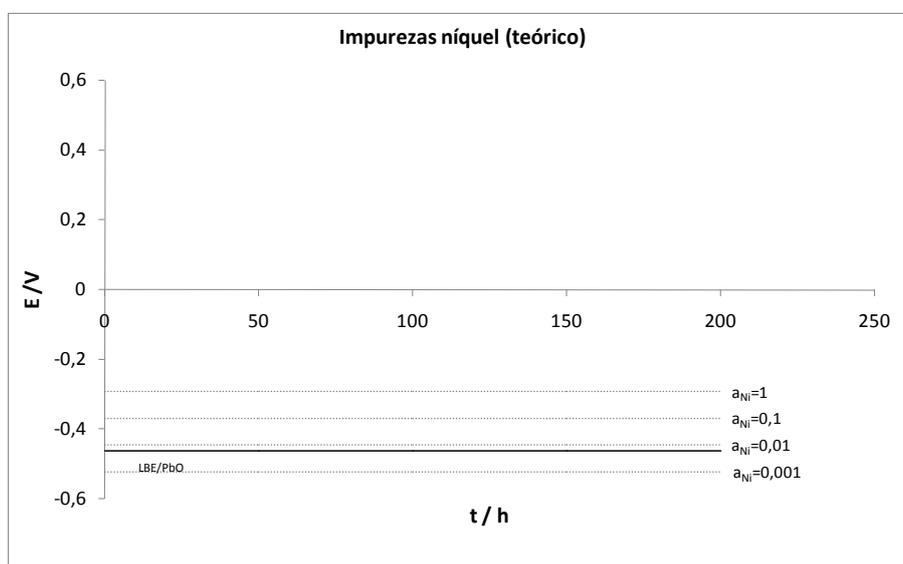


Figura 4.4.7 Potencial teórico del sensor con diferentes actividades de níquel como impureza metálica en el LBE a 500°C y en condiciones de saturación de oxígeno.

Para evaluar el efecto de la presencia de níquel disuelto en el LBE se ha analizado la respuesta del sensor en función de la fracción molar de níquel y la presión parcial de oxígeno en el LBE. Todas las experiencias se han realizado a 500 °C.

La Figura 4.4.8 muestra la evolución del potencial de varios sensores con el tiempo en mezclas LBE y Ni en que la fracción molar de níquel se encuentra entre $1 \cdot 10^{-4}$ y $1.2 \cdot 10^{-3}$. Al principio de cada experimento, el Ni - LBE se expone a un ambiente reductor 10 % H_2 + 90 % Ar. En estas condiciones, el potencial de los sensores se estabiliza en valores cercanos de 0.4 V, que corresponden a presiones parciales de oxígeno inferiores a 10^{-38} bar. Este valor está al límite de la conducción iónica de la YSZ. Pasado un tiempo, se cambia el gas de cobertura a aire ($p_{O_2} = 0.2$ bar). En esta situación los sensores siguen distintos comportamientos:

- $x_{Ni} < 3 \cdot 10^{-4}$: El potencial de los sensores evoluciona hacia valores inferiores a -0.4V, que corresponden a la formación de PbO ($E_{teórico,PbO} = -0.461V$)
- $x_{Ni} > 6 \cdot 10^{-4}$: El potencial de los sensores se estabiliza entre -0.25 V y -0.15 V. Este potencial corresponde a presiones parciales de oxígeno ligeramente inferiores a la formación de óxido de níquel. Este hecho podría ser provocado por la formación de una capa de óxido de níquel en la superficie del LBE que dificultara la difusión de oxígeno hacia el LBE

Parecería pues que, cuando $x_{Ni} < 3 \cdot 10^{-4}$, sólo se detecta la formación de óxido de plomo. No obstante, en experiencias con niveles de níquel más altos se detectan presiones parciales de oxígeno inferiores a la formación de óxido de níquel.

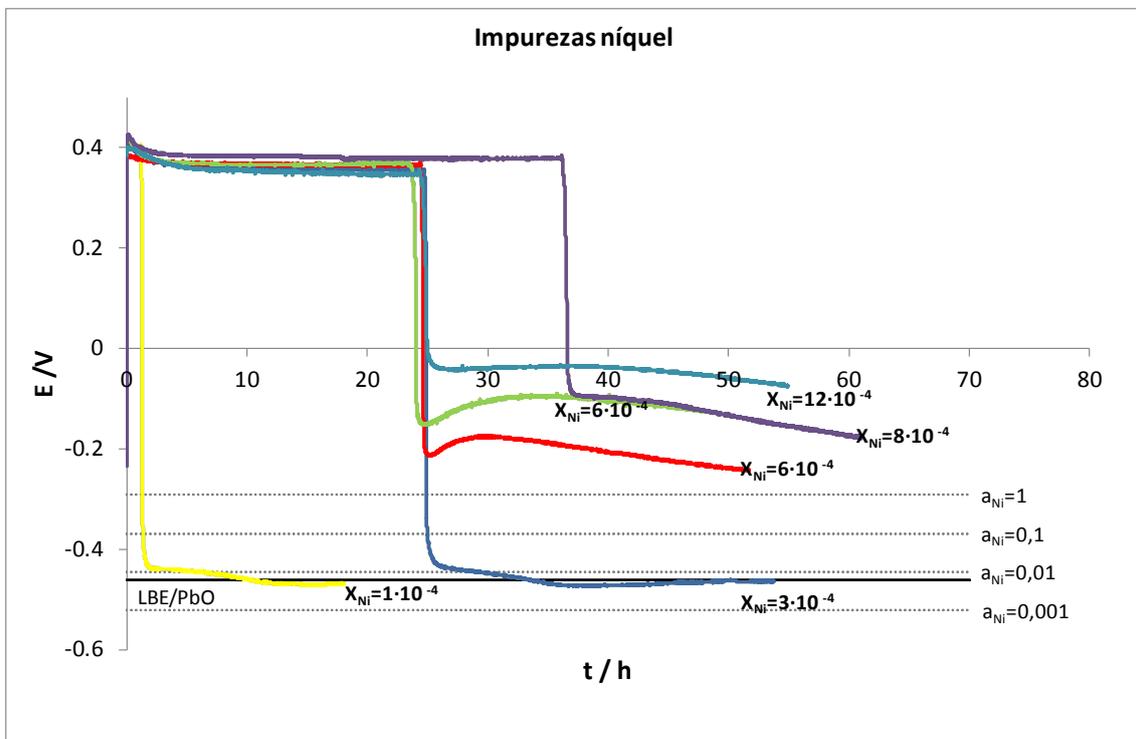


Figura 4.4.8 Potencial del sensor con Ni como impureza metálica en el LBE y Ar+10%H₂ y aire como gases de cobertura

Se ha realizado otra experiencia con níquel a concentraciones elevadas ($x_{Ni} = 9 \cdot 10^{-4}$) pero cambiando el gas de cobertura a Ar 99.999% en lugar de aire. La evolución del potencial del sensor con el tiempo se muestra en la Figura 4.4.9.