

ESTUDIO DE LA CORROSIVIDAD DE SALES FUNDIDAS SOBRE UN ACERO
INOXIDABLE 316L MEDIANTE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL Y
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

INGRID SOFÍA DÍAZ PINZÓN

Ingeniera Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN – GIC
BUCARAMANGA

2016

ESTUDIO DE LA CORROSIVIDAD DE SALES FUNDIDAS SOBRE UN ACERO
INOXIDABLE 316L MEDIANTE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL Y
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

INGRID SOFÍA DÍAZ PINZÓN

Ingeniera Química

Trabajo de grado para optar al título de:
MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

Director:

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS, PhD.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN – GIC
BUCARAMANGA

2016

A Dios, por guiarme en esta etapa del camino.

A mi familia y a mis amigos por su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que contribuyeron en la realización de este trabajo.

En primer lugar, al Ing. Metalúrgico, PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros, por su paciencia y confianza, sus consejos y constante apoyo durante todo mi posgrado.

Al Ing. Metalúrgico, MSc. Custodio Vásquez Quintero, por su inmensa colaboración y asesoría durante el desarrollo del proyecto.

A mis colegas y compañeros del Grupo de Investigaciones en Corrosión, por brindarme su inestimable ayuda y sus valiosos consejos y amistad.

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA CORROSIVIDAD DE SALES FUNDIDAS SOBRE UN ACERO INOXIDABLE 316L MEDIANTE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA*.

AUTOR: INGRID S. DÍAZ P.**

PALABRAS CLAVES: Sales fundidas, Pruebas electroquímicas, Corrosión a altas temperaturas, Acero inoxidable 316L, EIS.

DESCRIPCIÓN:

La generación de electricidad a partir de Concentradores Solares Térmicos (CST) ha surgido como una solución a la búsqueda de fuentes alternativas de energía que sean comercialmente aceptables. Los CST son los equipos encargados de la recolección, acumulación y transporte de la energía solar y la investigación en esta área está centrada tanto en el mejoramiento de materiales para la fabricación de los espejos reflectores, como en los fluidos termo-transportadores para posibilitar el almacenamiento de energía en los períodos en los que no se cuenta con la radiación solar.

Se utilizan sales fundidas como fluido termo-transportador debido a que pueden almacenar energía térmica por varias horas durante la noche. Generalmente, se emplean mezclas binarias y ternarias que son estables a altas temperaturas, aunque presentan el inconveniente de que a temperaturas de alrededor de 600°C, las sales pueden descomponerse con el consiguiente riesgo de corrosión del sistema.

Se evaluó la velocidad de corrosión del acero inoxidable 316L en varias mezclas de sales fundidas de NaNO_2 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y LiNO_3 , por medio de Resistencia a la Polarización Lineal, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Polarización Potenciodinámica, en un rango de temperatura de 450 a 550°C. Se utilizó un sistema de tres electrodos, con alambre de oro como electrodos de referencia y auxiliar. Se probaron 9 mezclas y en cada una se varió la concentración de las sales y la presencia de algunas de ellas. Los resultados indican que con el aumento de la temperatura, se incrementa la velocidad de corrosión. Asimismo, el menor deterioro del material se dio con las mezclas que tenían LiNO_3 . Además, se usó SEM para caracterizar el material antes y después del ataque corrosivo. También se utilizó la técnica DRX para determinar el tipo de compuestos se formaron luego de la reacción de corrosión.

* Trabajo de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Darío Yesid Peña Ballesteros, PhD.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF MOLTEN SALTS CORROSIVITY ON A 316L STAINLESS STEEL BY LINEAR POLARIZATION RESISTANCE AND ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY*.

AUTHOR: INGRID S. DIAZ P.**

KEY WORDS: Molten salts, Electrochemical tests, High temperature corrosion, 316L stainless steel, EIS.

DESCRIPTION:

The generation of electricity from Thermal Solar Concentrators (TSC) has emerged as a solution to the search for alternative energy sources that are commercially acceptable. The TSC are the equipment responsible for the collection, storage and transportation of solar energy and research in this area focuses both on improving materials to manufacture the reflecting mirrors and the heat-carrier fluids that enable energy to be stored during periods in which there is no solar radiation.

Molten salts are used as heat-carrier fluids since they can store thermal energy for several hours overnight. Generally, binary and ternary mixtures stable at high temperatures are used in spite of having the disadvantage that at temperatures about 600°C, the salts may decompose with the risk of system corrosion.

The corrosion rate of 316L stainless steel in various mixtures of molten NaNO_2 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and LiNO_3 was evaluated using linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization in temperatures ranging from 450 to 550°C. A three electrodes system was used, with gold wire as reference and auxiliary electrodes. 9 mixtures were tested varying the concentration and presence of some of the salts. The results indicate that with a temperature increase, the corrosion rate rises. Furthermore, the lowest case of material deterioration occurred with mixtures having LiNO_3 . Moreover, SEM was used to characterise the material before and after the corrosive attack and XRD technique was used to determine the type of compounds formed after the corrosive reaction.

* Research work.

** Faculty of Physicochemical Engineering, Chemical Engineering School. Tutor: Darío Yesid Peña Ballesteros, PhD.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	17
1.1. Objetivo general	17
1.2. Objetivos específicos	17
2. ESTADO DEL ARTE	18
3. METODOLOGÍA.....	25
3.1. Planteamiento experimental.....	25
3.2. Preparación de las mezclas de sales fundidas.....	25
3.3. Caracterización microestructural del acero inoxidable 316L.....	26
3.4. Caracterización composicional de las sales.....	26
3.5. Pruebas de corrosión.....	26
3.6. Caracterización de los productos de corrosión.....	28
4. RESULTADOS OBTENIDOS Y ANÁLISIS.....	30
4.1. Caracterización microestructural del acero inoxidable 316L.....	30
4.2. Caracterización composicional de las sales.....	31
4.3. Pruebas de corrosión.....	33
4.3.1. Mezcla 1.....	33
4.3.2. Mezcla 3.....	38
4.3.3. Mezclas con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	43
4.3.4. Mezclas con LiNO_3	49
4.3.5. Mezcla 9.....	63
4.4. Comparación y discusión de resultados.....	68
4.4.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	69
4.5. Caracterización de los productos de corrosión.....	74
5. CONCLUSIONES.....	80
REFERENCIAS	81
BIBLIOGRAFÍA.....	86
ANEXOS	88

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Probeta de acero inoxidable 316L. a) Vista superior. b) Vista lateral. ...	27
Figura 2. Arreglo experimental.....	27
Figura 3. Potenciostato Gill AC BI-STAT, ACM Instruments.....	27
Figura 4. Celda electroquímica: a) Representación esquemática. b) Imagen.....	28
Figura 5. Micrografía del acero inoxidable 316L con a 100X.	30
Figura 6. Difractogramas de las sales a mezclar: a) NaNO_2 , b) NaNO_3 , c) KNO_3 , d) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y e) LiNO_3	32
Figura 7. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 1 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.	34
Figura 8. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la mezcla binaria comercial (Mezcla 1) a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.	36
Figura 9. Circuito equivalente para la Mezcla 1.	36
Figura 10. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 3 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.	39
Figura 11. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la mezcla ternaria HITEC (Mezcla 3) a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.	41
Figura 12. Circuito equivalente para la Mezcla 3.	41
Figura 13. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 2 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.	44
Figura 14. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 5 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.	44
Figura 15. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 2 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.....	46
Figura 16. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 5 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.....	46
Figura 17. Circuito equivalente para las Mezclas 2 y 5 a a) 450°C y b) 500 y 550°C.....	47
Figura 18. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 4 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.	50
Figura 19. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 6 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.	51

Figura 20. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 7 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.	51
Figura 21. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 8 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.	52
Figura 22. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 4 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.....	53
Figura 23. Circuito equivalente para la Mezcla 4.	54
Figura 24. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 6 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.....	56
Figura 25. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 8 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.....	57
Figura 26. Circuito equivalente para las Mezclas 6 y 8 a a) 450 y 500°C y b) 550°C.....	58
Figura 27. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 7 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.....	60
Figura 28. Circuito equivalente para las Mezcla 7 a a) 450°C y b) 500 y 550°C...	61
Figura 29. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 9 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.	64
Figura 30. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con Mezcla 9 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.	65
Figura 31. Circuito equivalente para la Mezcla 9.	66
Figura 32. Gráfica comparativa de velocidades de corrosión.	68
Figura 33. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 5 a 550°C: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.....	69
Figura 34. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la mezcla binaria comercial (Mezcla 1) a 500°C: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.....	70
Figura 35. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla 4 a las 500°C: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.	71
Figura 36. Circuitos equivalentes que representan los espectros de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L cuando los procesos corrosivos son	

controlados por la transferencia de iones a través a) de la escama protectora continua, b) de la escama protectora no continua y c) del electrolito.....	71
Figura 37. Valores de R_p obtenidos por RPL y EIE.	73
Figura 38. Difractograma de la probeta de acero 316L expuesta a la Mezcla 5 a 550°C.....	74
Figura 39. Difractograma de la probeta de acero 316L expuesta a la Mezcla 6 a 450°C.....	75
Figura 40. Difractograma de la probeta de acero 316L expuesta a la Mezcla 6 a 550°C.....	75
Figura 41. Micrografías para el material expuesto a la Mezcla 5 a temperaturas de a) 500°C y b) 550°C.....	76
Figura 42. Micrografías para el material expuesto a la Mezcla 7 a temperaturas de a) 500°C y b) 550°C.....	77
Figura 43. Micrografías para el material expuesto a la Mezcla 8 a temperaturas de a) 500°C y b) 550°C.....	77
Figura 44. EDS del acero en contacto con la Mezcla 2 a 450°C.	78
Figura 45. EDS del acero en contacto con la Mezcla 2 a 500°C.	78
Figura 46. EDS del acero en contacto con la Mezcla 6 a 450°C.	79
Figura 47. EDS del acero en contacto con la Mezcla 5 a 500°C.	79
Figura 48. Curva de polarización lineal.....	89
Figura 49. Curva de polarización de Tafel.	90
Figura 50. a) Diagrama de Nyquist. Componente real (Z') e imaginario (Z''). b) Circuito equivalente en paralelo con resistencia (R) – capacitancia (C), que considera la resistencia del electrolito. c) Diagrama de Bode, Z Vs f . d) Diagrama de Ángulo de fase.	91

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Mezclas evaluadas.	25
Tabla 2. Composición química del acero inoxidable 316L.	31
Tabla 3. Resistencia a la polarización, corriente de corrosión y velocidad de corrosión del acero 316L en presencia de la Mezcla 1.	34
Tabla 4. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para la Mezcla 1.	38
Tabla 5. Resistencia a la polarización, corriente de corrosión y velocidad de corrosión del acero 316L en presencia de la Mezcla 3.	39
Tabla 6. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para la Mezcla 3.	42
Tabla 7. Resistencia a la polarización, corriente de corrosión y velocidad de corrosión del acero 316L en presencia de las Mezclas 2 y 5.	43
Tabla 8. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para las Mezclas 2 y 5 a 450°C.	48
Tabla 9. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para las Mezclas 2 y 5 a 500 y 550°C.	49
Tabla 10. Resistencia a la polarización, corriente de corrosión y velocidad de corrosión del acero 316L en presencia de las Mezclas 4, 6, 7 y 8.	49
Tabla 11. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para la Mezcla 4.	55
Tabla 12. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para las Mezclas 6 y 8 a 450 y 500°C.	58
Tabla 13. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para las Mezclas 6 y 8 a 550°C.	59
Tabla 14. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para la Mezcla 7 a 450°C.	62
Tabla 15. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para la Mezcla 7 a 500 y 550°C.	62
Tabla 16. Resistencia a la polarización, corriente de corrosión y velocidad de corrosión del acero 316L en presencia de la Mezcla 9.	63
Tabla 17. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para la Mezcla 9.	67
Tabla 18. Fases cristalinas resultantes.	74
Tabla 19. W_i , n_i y f_i para el acero inoxidable 316L.	92
Tabla 20. Chi cuadrado y suma ponderada de cuadrados en los circuitos equivalentes.	93

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Técnicas Electroquímicas	88
Resistencia a la Polarización Lineal.....	88
Polarización Potenciodinámica	89
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	90
ANEXO B. Cálculo de la Velocidad de Corrosión	92
ANEXO C. Ajustes en Circuitos Equivalentes.....	93

INTRODUCCIÓN

La demanda de energía eléctrica en el mundo se ha incrementado en las últimas décadas y esta tendencia se ha mantenido. En la actualidad, esta demanda se ve suplida en su mayor parte por la energía proveniente de los combustibles fósiles, de hecho, el 80% de la energía mundial proviene de ellos. No obstante, la quema de estos combustibles es una de las principales causas que contribuye al cambio climático y su consecuente impacto medio ambiental negativo en todos los países, además de un futuro agotamiento de sus fuentes.

Es por esto que durante muchos años se han buscado fuentes alternativas de energía que sean comercialmente aceptables y una de las que ha surgido como firme candidata es la energía solar, cuya fuente no se agota, y mediante la tecnología de concentración de energía solar es posible generar electricidad a gran escala.

Los concentradores solares térmicos (CST) son los equipos encargados de la recolección, acumulación y transporte de la energía solar. En general, estos trabajan a temperaturas media (80 – 250°C) y alta (mayor a 250°C) para la generación de energía eléctrica y están compuestos por un sistema colector, un sistema receptor y un sistema de conversión; además puede incluirse un sistema de almacenamiento térmico y de apoyo con otra fuente energética.

Lo prometedor de esta tecnología ha motivado el desarrollo de proyectos que buscan ampliar la capacidad de las plantas de energía solar para que la energía solar térmica pueda abastecer para el 2030 un 7% de las necesidades energéticas previstas para el mundo. Asimismo, también se busca elevar el tiempo de servicio de estas durante las noches, lo que permitiría su comercialización e industrialización.

En las centrales eléctricas termosolares, la función del colector es concentrar la radiación sobre un receptor, una estructura compuesta de una tubería a través de la cual circula un fluido termo-transportador hasta el sistema conversor donde se transforma la energía solar en térmica.

La investigación en esta área está centrada tanto en el mejoramiento de materiales para la fabricación de los espejos reflectores, como de los fluidos termo-transportadores para posibilitar el almacenamiento de energía en los períodos en los que no se cuenta con la radiación del sol.

Este proyecto particular estará enfocado en el empleo de las sales fundidas como fluido termo-transportador con respecto al uso de otras alternativas como aceites y agua. Esta elección puede suponer un importante avance principalmente por la capacidad que tienen estas sales de almacenar energía térmica por varias horas durante la noche; en la actualidad este período es de cerca de 7 horas.

Otra ventaja de utilizar sales fundidas como transmisores de calor es que estas pueden alcanzar temperaturas de hasta 550°C (mucho más altas de las alcanzadas con aceites orgánicos), por lo que se eliminaría la necesidad de usar caros intercambiadores de calor. Además, con las sales fundidas los CST pueden operar a temperaturas más altas (tan altas como 550°C) que con otros fluidos transmisores de calor y este hecho hace posible el uso de turbinas de vapor estandarizadas y más eficientes. Y aparte de eso, las sales fundidas son también más baratas y ecológicas y menos tóxicas e inflamables en comparación con la alternativa de los aceites.

En general, las sales fundidas se emplean como una mezcla binaria, ternaria e, incluso, cuaternaria que mejora algunas de sus propiedades térmicas. Sin embargo, el principal inconveniente se encuentra en que las sales fundidas presentan puntos de congelación a temperaturas relativamente altas, entre 120 y 220°C, esto genera el riesgo de que las sales se congelen en el interior de las conducciones durante la noche lo que afectaría a la operatividad de la planta. Además, a temperaturas muy altas, alrededor de 600°C, las sales pueden descomponerse con el consiguiente riesgo de corrosión del sistema.

Debido a las propiedades de las sales fundidas existen diversos factores que necesitan ser considerados, tales como: la protección anti-congelamiento, el mantenimiento del ciclo de recolección y la selección de materiales apropiados para tuberías y juntas.

El uso de las sales fundidas en aplicaciones energéticas conduce a un campo de investigación multidisciplinar, debido a los múltiples beneficios que otorgan estas sustancias una vez se hayan podido superar los inconvenientes que causa la adaptación de nuevas tecnologías. Es por esto que este proyecto se centrará en estudio de varias mezclas de sales fundidas recientemente simuladas y se medirá su agresividad en términos de corrosión sobre un acero inoxidable 316L, material utilizado en la construcción de los receptores en los sistemas CST, como un paso inicial para determinar si estas mezclas son aptas para emplearlas en sistemas de almacenamiento térmico.

1. OBJETIVOS

1.1. *Objetivo general*

Determinar la velocidad de corrosión de un acero inoxidable 316L en presencia de una serie de mezclas ternarias y cuaternarias de sales fundidas propuestas y diseñadas, para temperaturas de trabajo superiores a 450°C, empleando las técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) y polarización potenciodinámica.

1.2. *Objetivos específicos*

Calcular las velocidades de corrosión de un acero inoxidable 316L en contacto con las mezclas de sales fundidas, mediante las técnicas RPL y polarización potenciodinámica a las temperaturas de trabajo.

Analizar el comportamiento electroquímico del acero inoxidable 316L en presencia de sales fundidas en un rango de temperatura entre 450 y 550°C mediante las técnicas RPL, EIE y polarización potenciodinámica.

Caracterizar los compuestos formados sobre la superficie del acero 316L en presencia de las sales fundidas a las diferentes temperaturas experimentales.

2. ESTADO DEL ARTE

Para que las sales fundidas sean empleadas en el almacenamiento de energía térmica, con el fin de aumentar la eficiencia en las plantas de generación de energía solar térmica, deben cumplir ciertas características bien definidas [11]:

- Baja temperatura de fusión.
- Temperatura de ebullición elevada.
- Conductividad eléctrica elevada.
- Estabilidad química frente a la atmósfera.
- Carácter no corrosivo.
- Ausencia de toxicidad.
- Fácil obtención al estado puro.

A pesar de que existen algunos materiales comerciales que pueden proveer muchas de estas características [8, 29], ninguno de los sistemas comerciales es tan completo como para satisfacerlas todas. Presentan debilidades en estabilidad térmica, altas temperaturas de fusión, corrosividad y altos costos.

Se han presentado algunas estrategias con el fin de resolver estos inconvenientes. Por ejemplo, la adición de componentes de bajo punto de fusión sin comprometer las demás propiedades es una de las más empleadas. Las sales de nitrato han sido ampliamente estudiadas debido a que cumplen con muchos de los requerimientos arriba mencionados. De hecho, los nitratos metálicos se presentan como buenos candidatos debido a su miscibilidad y estabilidad al contacto con el aire, siendo las mezclas con nitrato de plata las que presentan el punto de fusión más bajo, sin embargo, su alto costo hace que difícilmente sean usadas a nivel comercial.

Los nitratos alcalinos también han sido objeto de estudio debido a su bajo costo. Qiang Peng y colaboradores (2008, 2010) [25, 26] desarrollaron una mezcla multicomponente de sales de nitrato (NaNO_3 , KNO_3 y NaNO_2) incorporando tres aditivos. Esta mezcla presentó mayor estabilidad térmica que la genérica comercial de nitratos (de 500 a 570°C) cuando se incorporó 5% del aditivo C. Además lograron reducir la temperatura de fusión en 1°C con un calor latente de fusión inclusive superior a la misma sal ternaria sin el aditivo (48 vs 42 J/g) luego de haber sido usada en 14 ciclos de actividad térmica.

Por otro lado, Bradshaw y Siegal (2008) [6] reportaron el uso de mezclas de nitratos alcalinos y alcalino-térreos (NaNO_3 , KNO_3 , LiNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) con valores muy satisfactorios de estabilidad térmica. Las mezclas de los cuatro nitratos presentaron temperaturas de fusión inferiores a los 100°C , estabilidad térmica hasta 500°C y baja agresividad en términos de corrosión sobre acero inoxidable (316L, 304, 321, 347) y otras aleaciones (9Cr-1Mo, 2 ¼ Cr-1Mo).

A la par se ha dicho que la baja corrosividad de la sustancia sobre el material metálico es una característica importante que se debe cumplir. Los estudios de corrosión en caliente por mezclas de sales fundidas se han realizado ampliamente desde 1994 [16]. La formación de cenizas en los procesos de combustión es una de las principales causas de la corrosión en caliente por sales fundidas. Esto ocurre porque las cenizas tienen una alta concentración de compuestos de vanadio, sodio y azufre, principalmente V_2O_5 , cuyo punto de fusión es bajo, y Na_2SO_4 . Cuando los sistemas alcanzan temperatura de 550°C o ligeramente inferiores, el óxido de vanadio forma una capa húmeda de electrolito estable sobre la superficie metálica. El problema surge cuando los sistemas alcanzan la temperatura de fusión de las sales, ya que a esta temperatura el óxido protector se empieza a deteriorar con lo que se inicia un proceso de corrosión acelerada. “El fenómeno corrosivo depende exponencialmente de la temperatura de la superficie externa del metal, siendo mínimo el daño hasta 590°C , normal hasta 600°C , severo hasta 625°C y de carácter catastrófico por encima de esta temperatura.” [20]

De hecho, la corrosión en caliente se define como “el proceso de degradación que se produce cuando una sal o mezcla salina, se deposita o se condensa en forma de cenizas sobre una material metálico.” [12]

Este proceso tiene unas características muy específicas: 1) El ataque corrosivo es de naturaleza electroquímica debido a que las sales fundidas son conductores iónicos. 2) Los principales productos de reacción entre el metal y la sal fundida son óxidos y la solubilidad de estos en el fundido es lo que determina la resistencia a la corrosión. [20]

Se divide en dos subtipos: La corrosión Tipo I que ocurre dentro de un rango de temperatura de $800 - 950^\circ\text{C}$ y que comienza cuando se condensan las sales sobre la superficie metálica. Estas atacan la película de óxido protector agotando progresivamente el cromo del sustrato del material (acero inoxidable). La corrosión

Tipo II es principalmente una forma de picado que transcurre en un intervalo de temperaturas de 600 – 750°C. [20]

En este contexto se puede apreciar el trabajo de Cuevas-Arteaga y colaboradores (2004) [9] quienes midieron velocidades de corrosión de una aleación HK-40m en una mezcla de sales fundidas 80% V_2O_5 y 20% Na_2SO_4 empleando las técnicas de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) y Pérdida de Peso a temperaturas de 600 y 700°C. De igual forma, realizaron análisis con Difracción de Rayos X (DRX) y microscopía electrónica. Los datos resultantes tenían el mismo orden de magnitud para ambas técnicas, aunque se presentaron diferencias debido a las características fisicoquímicas de las sales que afectaron la integridad de la prueba electroquímica (RPL).

Igualmente, se ha estudiado la corrosión en caliente de otras mezclas de sales fundidas. Guangming Liu y otros (2005) [17] estudiaron la mezcla de Na_2SO_4 – $NaCl$ en diferentes proporciones sobre el Ti_3SiC_2 a 850°C. Los resultados mostraron que el material sufría el mayor ataque corrosivo cuando la concentración de Na_2SO_4 era superior al 35% en peso y cuando este valor era inferior al 25% se formaba una capa de $TiO_2 + SiO_2$, que protegía el material.

Michihisa Fukumoto *et al* (2012) [22] realizaron ensayos sobre los aceros inoxidable SUS430 y SUS304 recubiertos por una capa de silicio para comprobar el grado de protección que presentaban frente a una mezcla equimolar de $NaCl$, KCl y Na_2SO_4 a una temperatura de 873K (500°C). Efectuaron pruebas gravimétricas y electroquímicas, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), Microanálisis de Sonda de Electrones (MASE) y DRX, con las que concluyeron que la reacción de corrosión electroquímica no ocurría debido a que el potencial de corrosión era alto y la densidad de corriente anódica baja. Además, la pérdida de masa del material frente al ataque corrosivo fue bastante baja gracias a la protección de la capa de Si, que permitió la formación de una película protectora de SiO_2 .

Guillot y colaboradores (2012) [18] también realizaron estudios de corrosión de un material usado en el almacenamiento térmico, los “Residuos inertes que contienen asbesto” (IACW, por sus siglas en inglés), en presencia de diversas sales como carbonatos, sulfatos, nitratos y fosfatos en un amplio rango de temperaturas (200 – 1000°C). Los análisis se llevaron a cabo mediante las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), DRX y SEM, que arrojaron como resultados que el material no presentó signos de corrosión en presencia de las sales de nitratos,

mas sí con las otras sales, lo que permitió concluir que las sales de nitratos son las más apropiadas para usar en sistemas de almacenamiento energético que incluyan los IACW y, probablemente, una amplia gama de materiales.

Considerando estos estudios y los efectos de la corrosión en caliente, uno de los principales parámetros que se debe considerar al momento de emplear las sales fundidas en centrales termosolares es su temperatura de fusión. Las altas temperaturas a la que se deben mantener los nitratos para evitar su solidificación son causantes de los fenómenos de corrosión en los aceros en contacto con estos fluidos, siendo este un factor determinante en la selección de materiales para la construcción de equipos industriales. [12]

Usualmente, los materiales empleados en sistemas de recepción y almacenamiento térmico están expuestos a una cantidad significativa de ciclos térmicos, cuya principal característica es el daño mecánico que provocan en las capas de óxido superficiales que se han formado. Asimismo, pueden causar que estas capas no sean adhesivas (debido a los diferentes coeficientes de dilatación térmica del óxido y el sustrato de metal) o cohesivas (debido a los gradientes de los esfuerzos por tensión dentro de la capa de óxido en un enfriamiento rápido).

Para temperaturas de trabajo que comprenden un rango de 400 a 450°C el material a usar puede ser un acero al carbono; para temperaturas entre 450 y 650°C debe usarse un acero inoxidable; y cuando las temperaturas son superiores a 650°C se quieren aleaciones con base níquel [14]. Las aleaciones para altas temperaturas basadas en níquel serían la opción más lógica debido a su dureza y resistencia a la corrosión, ya que con el incremento de la temperatura la cinética de corrosión también aumenta. Sin embargo, estas aleaciones son casi 4 veces más caras que las aleaciones basadas en hierro [19].

Bradshaw y Goods (2001) [5] evaluaron 3 tipos de aceros inoxidables (304, 316 y 316L) en presencia de una mezcla binaria de sales fundidas ($\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$) en condiciones isotérmicas y de ciclos térmicos. Los resultados obtenidos muestran que la corrosión en los materiales fue menor en condiciones isotérmicas que cuando estos fueron expuestos a ciclos térmicos. Además, el acero inoxidable 304 presentó la mayor corrosión a las diferentes condiciones; el mejor comportamiento lo presentó el acero 316L.

Estos autores ya habían evaluado [15] también el comportamiento de 2 aceros inoxidables y un acero al carbono en contacto con varias mezclas de 60% NaNO_3

– 40% KNO_3 , que se diferenciaban por el grado de impurezas que tenían los reactivos. Las proporciones de las mezclas se eligieron porque optimizaban una cantidad significativa de propiedades entre las que se incluyen la capacidad calorífica, la conductividad térmica, la corrosividad, un fácil manejo y almacenamiento de las sustancias y, por supuesto, un precio competitivo. Asimismo se realizaron pruebas de corrosión en una mezcla ternaria de NaNO_3 , KNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Los resultados obtenidos muestran que para los aceros inoxidable las velocidades de corrosión presentan una cinética parabólica, que las impurezas presentes en los reactivos no afectaban significativamente el grado de corrosión de los materiales y que los productos de corrosión consisten en una mezcla compleja de óxidos de hierro que contienen elementos derivados de las aleaciones, como Cr y Mn, y de las sales fundidas, como el Na.

Fernández Díaz-Carralero (2013) [12] estudió las principales propiedades térmicas de varias mezclas de nitratos fundidos que incluían NaNO_3 , KNO_3 , LiNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Los resultados muestran que estas mezclas presentaron varias mejoras en comparación con la mezcla binaria comercial (60% NaNO_3 – 40% KNO_3). Asimismo, se llevaron a cabo estudios de corrosión de varios aceros tanto al carbono como inoxidable mediante la técnica de ganancia de masa en las que se concluye que las mezclas que tienen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ presentan menor corrosividad sobre los materiales evaluados.

Kruizenga y Gill (2014) [19] evaluaron el comportamiento de las aleaciones 321SS y 347SS en una mezcla binaria de nitratos fundidos a temperaturas de 400, 500, 600 y 680°C y tiempos de 500, 1000, 2000 y 3000 horas. Los resultados muestran que las velocidades de corrosión para la aleación 347SS son entre 40 – 50% más bajas que para la aleación 321SS a temperaturas de 600°C y menores. Para temperaturas superiores a 600°C, las velocidades de corrosión son casi iguales en ambos materiales. También encontraron que el mecanismo de oxidación varía con la temperatura, ya que a 400 y 500°C se formaba una capa de óxido protectora, pero a 600°C se presentaba un comportamiento lineal en la oxidación y la superficie del material tenía rastros de óxido de hierro y ferrita de sodio.

Asimismo, hay que tener en cuenta que una de las técnicas más usadas y más confiables para medir velocidades de corrosión en un material es la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE). Esta técnica ha demostrado ser eficaz en el estudio de los mecanismos de reacción y la cinética, y en la obtención de más información para los procesos de corrosión. Es muy usada en el estudio de la corrosión en sistemas acuosos y su aplicación en sistemas de sales

fundida es limitada, aunque se sabe que la corrosión en sistemas sal fundida/metal se debe más a la difusión de iones en la solución que a la transferencia de carga típica de los sistemas acuosos [39].

Entre 2001 y 2005, Zeng y colaboradores [35 – 39] realizaron estudios de EIE en diferentes aleaciones sometidas a diversas mezclas de sulfatos y carbonatos fundidos. Los diagramas de Nyquist mostraron que el proceso de corrosión presenta 2 patrones: un patrón inicial que consiste en un semicírculo a alta frecuencia y una línea a baja frecuencia, indicadores de una reacción controlada por difusión. Con la inmersión prolongada en el medio fundido, los diagramas se componen de 2 bucles capacitivos, es decir, un pequeño semicírculo a alta frecuencia, y uno grande a baja frecuencia. Este segundo comportamiento, el cambio de los espectros de impedancia, está relacionado con la formación de una escama protectora sobre la superficie del material.

Ni *et al* (2011) [24] midieron la velocidad de corrosión de un acero inoxidable 310S bajo una película delgada de $(0.62\text{Li}, 0.38\text{K})_2\text{CO}_3$ fundido a 650°C y encontraron que el proceso de corrosión se podía separar en 3 etapas: se inicia con una alta velocidad de corrosión que disminuye hasta su mínimo valor, finalizando la primera etapa. Luego la velocidad de corrosión presenta un ligero incremento que marca el fin de la segunda etapa, para finalmente decrecer y estabilizarse en el mínimo valor en la etapa tres. Los espectros de impedancia mostraron una reacción controlada por difusión en unos casos, y en otros, por la formación de una capa de óxido, caracterizada por la presencia de 2 arcos capacitivos en el diagrama de Nyquist.

En igual medida, en Colombia también se han hecho investigaciones relacionadas con la corrosión en caliente por sales fundidas. Báez y otros (2004) [3] realizaron pruebas de corrosión empleando la técnica EIE. Para ello utilizaron los aceros AISI 304H y T22 en un electrolito de 80% V_2O_5 y 20% Na_2SO_4 en un rango de temperaturas de $550 - 800^\circ\text{C}$, y con la adición de MgO y CaO como inhibidores de corrosión. Además se realizaron análisis por DRX. Los resultados indican que el acero 304H tiene un carácter protector a temperaturas superiores a 750°C . Estos mismos autores estudiaron la técnica de ruido electroquímico para evaluar la corrosión en caliente por sales fundidas y la compararon con la tradicional Pérdida de Peso [31]. Para este experimento se usaron los aceros AISI 304H y T22 en un electrolito de 80% V_2O_5 y 20% Na_2SO_4 con temperaturas entre 550 y 700°C y un ambiente oxidante de 99% O_2 y 1% SO_2 . Los datos arrojados por las pruebas permitieron concluir que la corrosión de los materiales fue general y no localizada,

y los gráficos de Potencial y Corriente contra Tiempo fueron los característicos de la corrosión generalizada.

Marulanda y colaboradores (2007) [20] calcularon velocidades de corrosión mediante la técnica de Pérdida de Peso de un acero al carbono rociado térmicamente con una aleación de acero inoxidable. Este material estuvo en contacto con un electrolito de 80% V_2O_5 y 20% Na_2SO_4 a temperaturas entre 500 – 650°C. Asimismo, ellos indicaron los dos tipos de corrosión por sales fundidas: La corrosión Tipo I, es observada en el rango de temperatura de 750 – 950°C, cuando la película de sal condensada está completamente líquida y con una velocidad máxima de corrosión a 900°C, temperatura que es superior al punto de fusión del Na_2SO_4 . La corrosión Tipo II ocurre a temperaturas inferiores al punto de fusión de la sal, y se caracteriza por ser un ataque no uniforme en la interfase metal/óxido protector. Finalmente, las mediciones permitieron determinar la relación la velocidad de corrosión con la temperatura y el tiempo de exposición del material.

Tristancho y otros (2010) [30] llevaron a cabo estudios de corrosión para determinar la efectividad del recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl, aplicado por rociado térmico por plasma sobre una aleación, un electrolito de 80% V_2O_5 y 20% Na_2SO_4 con temperaturas que comprendieron entre los 700 y 900°C. Las técnicas empleadas fueron la RPL y la polarización Tafel, y los resultados obtenidos muestran la dependencia directa de la velocidad de corrosión con el aumento de la temperatura.

3. METODOLOGÍA

La metodología de trabajo comprende las etapas descritas a continuación:

3.1. *Planteamiento experimental.*

En esta parte se hizo la selección de la temperatura y las mezclas de sales como las variables de estudio. Se determinaron las cantidades de reactivos empleados, la elección de las condiciones experimentales, el número de pruebas realizadas y material que se evaluó.

Debido a que este es un trabajo conjunto de dos instituciones, las mezclas fueron desarrolladas mediante simulación termodinámica en el Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT) de la Universidad de Antioquia. Estas se listan en la Tabla 1.

Tabla 1. Mezclas evaluadas.

Mezcla	Porcentaje en peso (%)					T _{fusión} (°C)
	NaNO ₂	NaNO ₃	KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	LiNO ₃	
1		60	40			220 – 240
2		7	45	48		120 – 140
3	40	7	53			142
4		17,78	52,18		30,04	120
5		24	46	30		160
6		44,8	30,2		25	140 – 180
7		55	30		15	140 – 180
8		38,6	45,4		16	140 – 180
9		16	47	12	25	96,7

*Los datos de la temperatura de fusión de las mezclas son los reportados en la literatura.

Las temperaturas de estudio son 450, 500 y 550°C y se realizó una prueba y una repetición para cada una de las mezclas en cada una de las temperaturas.

3.2. *Preparación de las mezclas de sales fundidas.*

Las mezclas de sales tienen las proporciones resultantes de la simulación y se prepararon con reactivos grado analítico, para garantizar su pureza. Una vez

pesadas las cantidades de cada reactivo en una balanza de precisión Mettler AE 240, estos se mezclaban uniformemente y se guardaban en un desecador hasta el momento de su uso. La cantidad de mezcla utilizada para cada ensayo fue de 5 g.

3.3. Caracterización microestructural del acero inoxidable 316L.

Para analizar su microestructura, el material fue montado en un resina epóxica, lijado con papel de SiC desde el #120 hasta el #1500 y pulido con paños de alúmina de 5 μm . Luego fue sometido a un ataque electrolítico con una solución de ácido oxálico 10% a 3V durante 2 minutos, según la norma ASTM E407 – 07. Las micrografías fueron tomadas con un microscopio óptico Olympus GX71F.

Igualmente, se realizó una caracterización semicuantitativa del material mediante un microanálisis por Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) que permite determinar el porcentaje de elementos presentes en la superficie de la muestra.

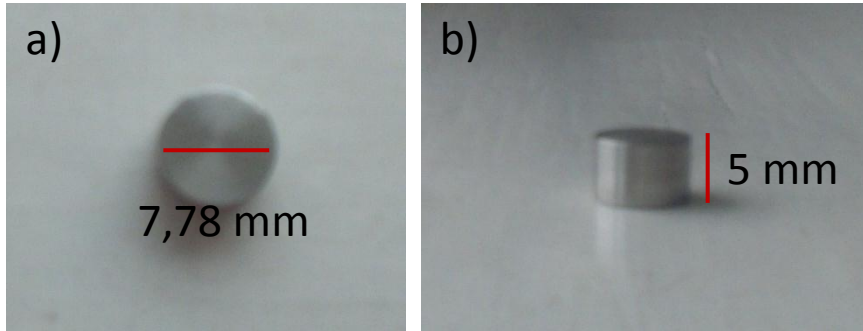
3.4. Caracterización composicional de las sales.

Comprende el análisis por DRX para determinar la pureza de las muestras y garantizar los resultados.

3.5. Pruebas de corrosión.

Para determinar el comportamiento corrosivo de las sales fundidas, la celda electroquímica utilizada constó de un arreglo de tres electrodos que incluyó un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo. Para la fabricación de los electrodos de trabajo se construyeron probetas de sección circular de acero inoxidable 316L de 7,78 mm de diámetro y 5 mm de espesor (Figura 1). Estas fueron unidas mediante pintura de plata a un alambre de platino de alta pureza de 0,5 mm de diámetro, que a su vez se insertó en un tubo de mullita de 12 cm de longitud, y diámetro externo igual al de las probetas. Los electrodos de referencia y contraelectrodo se construyeron con alambre de oro de alta pureza de 15 cm de longitud y 1 mm de diámetro, embebidos en tubos de cuarzo y sellados luego, para así aislarlos del depósito salino.

Figura 1. Probeta de acero inoxidable 316L. a) Vista superior. b) Vista lateral.



El arreglo experimental constaba de un horno de calentamiento vertical, la celda electroquímica y el equipo de mediciones electroquímicas (Potenciostato Gill AC BI-STAT, ACM Instruments), como se puede observar en las Figuras 2, 3 y 4.

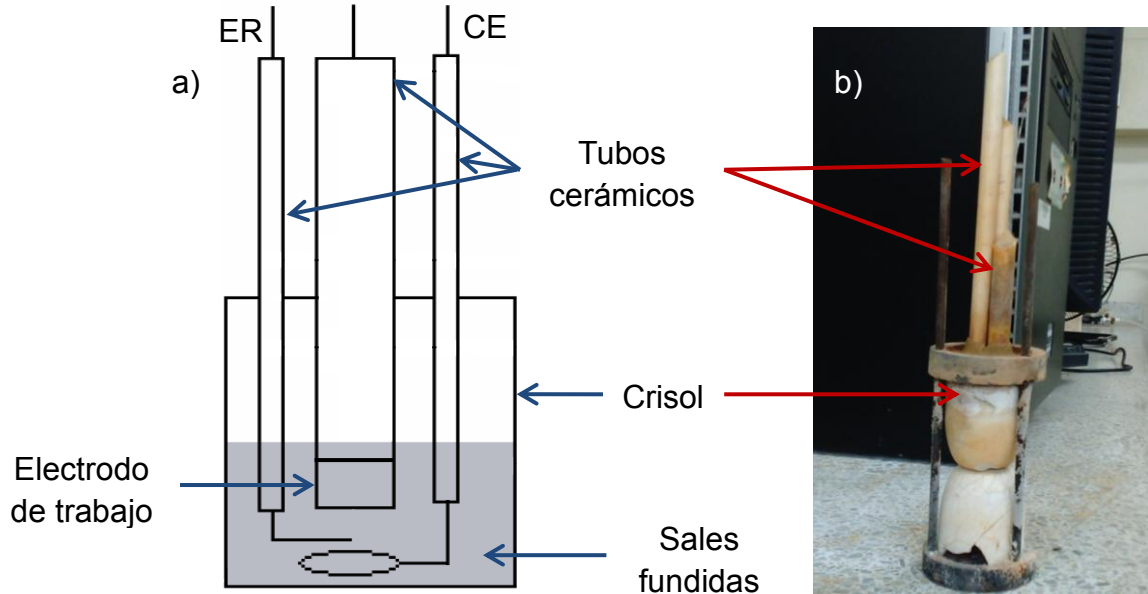
Figura 2. Arreglo experimental.



Figura 3. Potenciostato Gill AC BI-STAT, ACM Instruments.



Figura 4. Celda electroquímica: a) Representación esquemática. b) Imagen.



Los 3 electrodos fueron ubicados sobre un soporte de acero inoxidable 304 y fijados con arcilla a este. El soporte funciona como tapa para el crisol contenedor de las mezclas de sales fundidas que, a su vez, fue ubicado sobre otro crisol, para garantizar una ubicación centralizada en el interior del horno vertical.

Se realizaron mediciones de potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) que es el potencial del electrodo de trabajo medido respecto a un electrodo de referencia cuando no circula intensidad de corriente desde o hacia su superficie. Estas mediciones se realizaron en circuito abierto con toma de datos por segundo hasta alcanzar la estabilidad, que se define como la variación de potencial de $\pm 2\text{mV}$ en 5 minutos [7].

Asimismo se efectuaron pruebas de RPL, aplicando un potencial entre -20 y 20mV , con velocidad de barrido $10\text{mV}/\text{min}$, de EIE con un rango de frecuencias desde $0,01$ hasta 10000Hz y una amplitud de 10mV y de polarización potenciodinámica con potenciales entre -500 y 500mV y una velocidad de barrido de $10\text{mV}/\text{min}$, siguiendo la norma ASTM G59.

3.6. Caracterización de los productos de corrosión.

Se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) para caracterizar el material antes y después de someterlo al ataque corrosivo por sales fundidas, y para determinar la densidad de picaduras, si

existen. También se usó la técnica DRX para determinar el tipo de compuestos se forman luego de la reacción de corrosión.

A partir de los datos obtenidos en las pruebas, se calculó la velocidad de corrosión. Asimismo, se comprobó el mecanismo de acción de las sales fundidas sobre el material y se determinaron los circuitos equivalentes que lo representan. Con estos resultados y los obtenidos en las caracterizaciones, se realizó una discusión de estos, comparándolos con otros similares reportados en la bibliografía consultada a fin de determinar la utilidad de estas mezclas de sales fundidas como fluidos termo-transportadores en CST.

4. RESULTADOS OBTENIDOS Y ANÁLISIS

4.1. *Caracterización microestructural del acero inoxidable 316L.*

La microestructura obtenida luego del ataque electrolítico con ácido oxálico al 10% se puede observar a continuación:

Figura 5. Micrografía del acero inoxidable 316L con a 100X.



El ataque con ácido oxálico permite observar la estructura general del material así como la forma de los granos. En la micrografía se pueden ver los granos equiaxiales de diferentes tamaños así como las maclas características de la austenita.

Para caracterizar el material por EDS, esta medición se realizó en varios puntos de la superficie metálica, y los valores obtenidos se promediaron y tabularon como se muestra a continuación, comparándolos con los valores aceptados para este material según la norma ASTM A240 [1]:

Tabla 2. Composición química del acero inoxidable 316L.

Elemento	Composición Química (%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	O
Max	0,03	0,75	2	0,045	0,03	14	18	3	
Min						10	16	2	
316L	6,76	0,61	1,68	--	--	9,42	15,44	2,15	2,89

Como se puede observar en la Tabla 2, la muestra evaluada no sobrepasa el contenido de manganeso y de molibdeno. No obstante, los contenidos de níquel y cromo son ligeramente menores que el valor mínimo para estos. Esto se debe al carácter superficial de la medición. Asimismo, el contenido de fósforo y azufre que pudiera tener en pequeñas cantidades no se pudo encontrar considerando los límites de detección para estos elementos.

El porcentaje de carbono, aunque está por fuera del rango, no es considerado relevante para este análisis debido a que la contaminación por carbono siempre se detecta en esta clase de análisis superficiales como los EDS. Además, se detecta una pequeña cantidad de oxígeno que corresponde a la capa protectora de óxido de cromo que se forma naturalmente sobre la superficie del material.

4.2. Caracterización composicional de las sales.

Se realizaron análisis por difracción de rayos X a cada una de las sales que componen las mezclas y los difractogramas resultantes muestran que efectivamente no se presentan otros compuestos cristalinos que contaminen los reactivos.

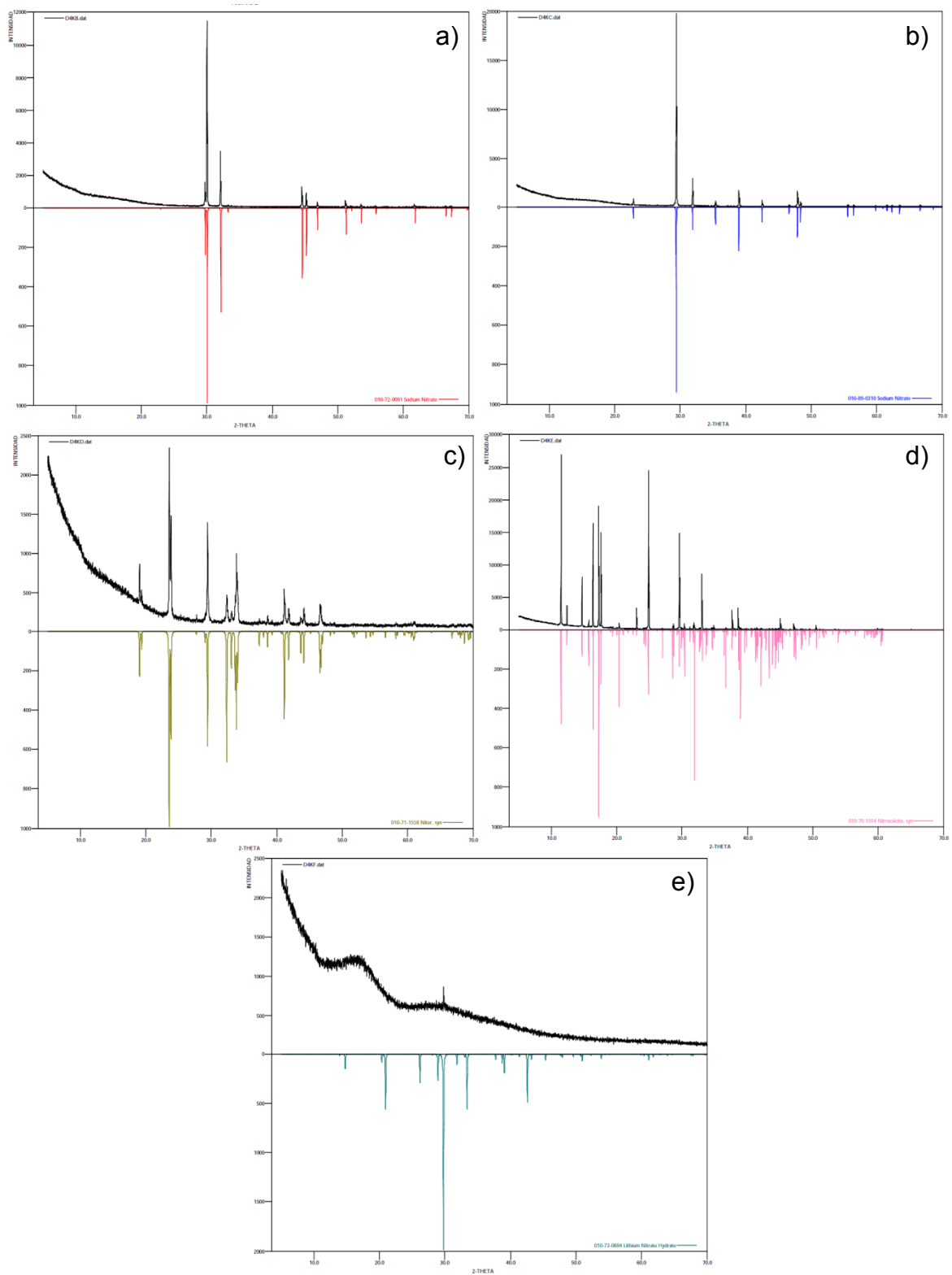


Figura 6. Difractogramas de las sales a mezclar: a) NaNO_2 , b) NaNO_3 , c) KNO_3 , d) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y e) LiNO_3 .

4.3. Pruebas de corrosión.

Se evaluaron 9 mezclas de sales fundidas, cuyas concentraciones fueron suministradas por la universidad de Antioquia después de simulaciones termodinámicas y de viscosidad.

Se sabe que la corrosión en caliente es el proceso de oxidación acelerada de un material que se ve expuesto a un ambiente oxidante a altas temperaturas que, en este caso, serían las mezclas de sales fundidas. De hecho, el ataque corrosivo es de naturaleza electroquímica debido a que las sales fundidas son conductores iónicos y es por esto que para este estudio se emplearon las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y polarización potenciodinámica, que se llevan a cabo en corriente directa (DC), y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), que se trabaja en corriente alterna (AC). Una descripción teórica más amplia se presenta en el Anexo A.

A continuación se van a discutir los resultados obtenidos en las diferentes mezclas de sales evaluadas.

4.3.1. Mezcla 1

Inicialmente se estudiará una de las mezclas que ha sido evaluadas tanto en plantas piloto como en proyectos y que es actualmente usada para el almacenamiento de energía en las plantas comerciales de concentración, 60% NaNO_3 + 40% KNO_3 .

Según la bibliografía consultada, esta mezcla presenta varias características importantes que hacen deseable su uso en sistemas CST. Estas son su adecuada densidad (1880Kg/m^3) y calor específico ($1500\text{ J/Kg }^\circ\text{K}$), su baja presión de vapor ($<0,01\text{Pa}$) y el precio asequible de sus componentes [12].

Pruebas de polarización.

Los resultados de las pruebas de RPL y polarización potenciodinámica se listan en la Tabla 3.

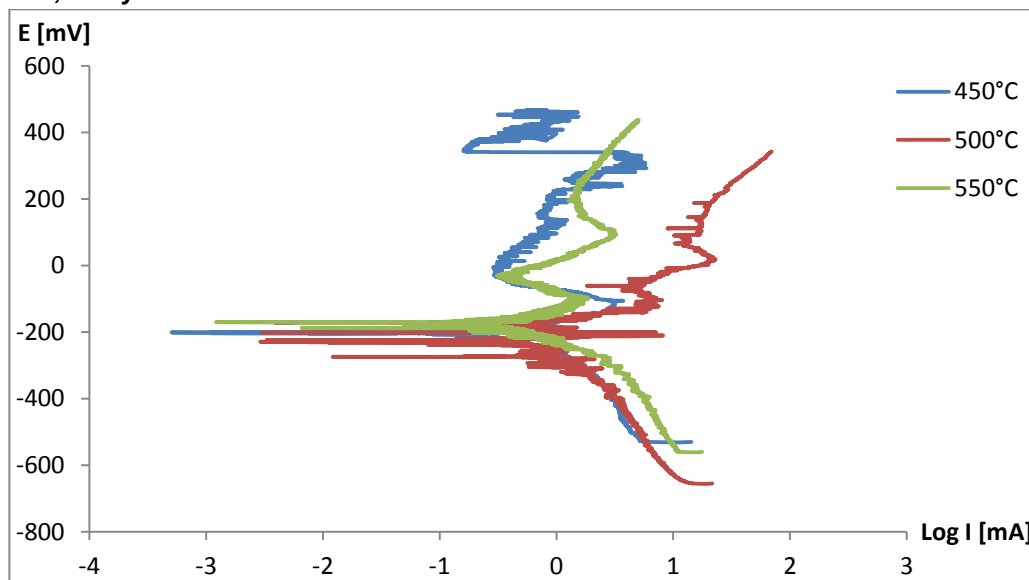
Los cálculos de velocidad de corrosión se realizaron siguiendo las directrices de la norma ASTM G102 y el procedimiento matemático se describe en el Anexo B.

Tabla 3. Resistencia a la polarización, corriente de corrosión y velocidad de corrosión del acero 316L en presencia de la Mezcla 1.

T [°C]	R _p [Ω.cm ²]	i _{corr} [mA/cm ²]	V _{corr} [mm/año]
450	144,55	0,8374	6,80
500	71,83	1,4892	12,10
550	45,18	1,1296	9,18

La velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la temperatura [20, 30], y eso se puede estimar en los resultados de la técnica RPL en los que dicha resistencia a la polarización disminuye con la temperatura. No obstante, durante las pruebas de polarización potenciodinámica a 500°C hubo variaciones en la corriente registrada, como se puede ver en la Figura 7, que dificultaron el cálculo de la i_{corr}, mostrándolo ligeramente superior al valor obtenido a 550°C.

Figura 7. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 1 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.



No obstante, se puede ver en la zona de transición que comprende el rango de potenciales entre -400 y -100 mV, que el aumento de la temperatura desplaza el potencial de corrosión hacia potenciales más positivos. Asimismo, se puede ver que la muestra sufre un proceso de pasivación, que se caracteriza por la formación de capas protectoras de óxido. Sin embargo, estas capas no son muy estables, lo que da lugar a un proceso de rompimiento y repasivación continuo del metal.

En general, existe una relación inversa entre la resistencia a la polarización (R_p) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), para estas técnicas. Es decir, con el aumento de R_p , disminuye la densidad de corriente. No obstante, estas técnicas están regidas por la ecuación de Butler – Volmer, que implica que el mecanismo de reacción debería ser por transferencia de carga [13, 27].

Cuando el sistema se encuentra controlado por difusión, la relación R_p / i_{corr} no es tan clara, debido a la limitante que implica la difusión de iones a través del electrolito.

En el caso de la Mezcla 1 como electrolito, se puede ver a partir de la curva catódica que existe un control mixto en el mecanismo de reacción, es decir, las velocidades de transferencia de masa y transferencia de carga son similares y no hay una que domine sobre la otra. Por esto, se usa la técnica EIE para complementar la información suministrada por las técnicas de polarización.

Pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

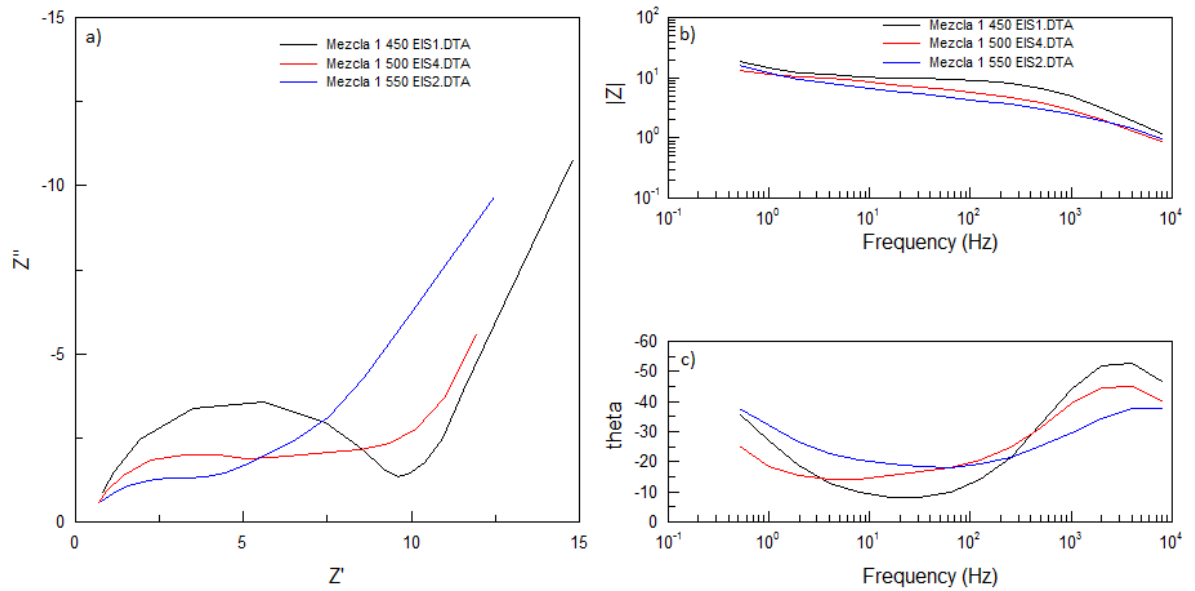
Con la técnica EIE se pueden apreciar claramente los mecanismos y la cinética de reacción de las sales fundidas.

En los diagramas de Nyquist de la Figura 8.a se puede ver parte de un gran arco capacitivo a bajas frecuencias, una línea (o relajación) a frecuencias intermedias y un pequeño semicírculo en las altas frecuencias, que se relaciona con la formación de una escama protectora. Este comportamiento indica que el mecanismo de corrosión de la aleación está controlado por la transferencia de iones a través de una escama protectora [35].

Con el incremento de la temperatura de la sal, los semicírculos tienden a reducir su diámetro y amplitud. Esto es debido a que a las temperaturas de trabajo las sales ya están fundidas, lo que genera un aumento en la movilidad de los portadores de carga iónicos, por lo tanto, la difusión de iones desde el fundido y a través de la escama es mucho más fácil y, en consecuencia, esta transferencia de iones se convierte en el proceso dominante [32].

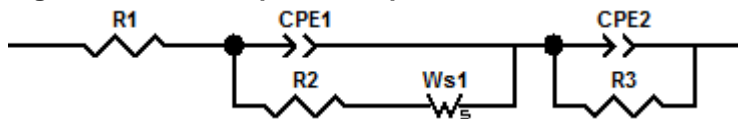
No obstante, “la interpretación de los resultados experimentales en términos de parámetros de corrosión requiere el uso de una analogía entre el sistema material – medio estudiado y un circuito eléctrico”. [7]

Figura 8. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la mezcla binaria comercial (Mezcla 1) a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.



Utilizando el software de ajuste Zview® de Scribner Associates, Inc., se obtiene para esta mezcla el circuito análogo mostrado en la Figura 9:

Figura 9. Circuito equivalente para la Mezcla 1.



Donde R1 representa la resistencia del electrolito, que en este caso es la mezcla de sales fundidas.

CPE1 es el elemento de fase constante que representa la capacitancia de la doble capa junto con el efecto de dispersión. Esta doble capa se halla situada en la interfaz escama protectora/electrolito.

R2 es la resistencia a la transferencia de iones a través de la escama protectora, que actúa como una capa de óxido estable.

Ws1 es la impedancia de Warburg inducida por difusión.

CPE2 es el elemento de fase constante que representa capacitancia a bajas frecuencias en la interfaz metal/escama protectora.

R3 indica la resistencia a la transferencia de carga del acero.

Con la técnica EIE se pueden determinar con claridad los mecanismos y la cinética de reacción de las sales fundidas. Aunque generalmente estas presentan mecanismos de control por difusión, existen mezclas que presentan diferentes comportamientos electroquímicos que dependen de la formación de capas protectoras y estables o de capas no protectoras y porosas [36].

La presencia de un elemento de Warburg indica que en la etapa inicial de la prueba no se formó una escama protectora continua, por lo que la aleación muestra características de una reacción controlada por la difusión de oxidantes. Ya cuando esta escama se ha formado, el mecanismo de reacción pasa a ser controlado por la transferencia de iones a través de la escama [35].

De hecho, en el diagrama de ángulo de fase, se puede ver un pico en las altas frecuencias y la tendencia a formar otro en las bajas frecuencias, lo que indica el paso de una escama no protectora a una que sí lo es [32].

La impedancia electroquímica vista en este circuito se puede representar mediante la ecuación:

$$Z = R_1 + \frac{1}{CPE1 + \frac{1}{R_2 + W_{S1}}} + \frac{1}{CPE2 + \frac{1}{R_3}}$$

Donde $CPE1 = CPE1 - T(i\omega)^{CPE1-P}$

$CPE2 = CPE2 - T(i\omega)^{CPE2-P}$

$$W_{S1} = \frac{R * \tanh(Ti\omega)^P}{(Ti\omega)^P}$$

Los parámetros simulados se listan en la Tabla 4.

Al realizar la simulación de este sistema se utilizó un elemento de fase constante CPE, en lugar de un capacitor ideal, a fin de poder tener en cuenta las heterogeneidades de la superficie del sustrato. De la ecuación, se puede ver la influencia del CPE, ya que entre menor sea este valor, mayor va a ser la impedancia total del sistema.

Físicamente, se entiende que el CPE compensa la rugosidad del electrodo, ya que esta característica modifica la distribución de carga de la doble capa y, por tanto,

su impedancia [4]. Por esta razón, uno de los parámetros que se considera con el modelo del sistema es el coeficiente de idealidad $CPE1-P$ y $CPE2-P$. Este valor indica que la respuesta del sistema real se aproxima más a la ideal conforme el valor del coeficiente es más próximo a la unidad y, por tanto, más homogénea es la superficie [33].

Tabla 4. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para la Mezcla 1.

Elemento	450°C	500°C	550°C
R1	0,56934	0,49079	0,41934
CPE1-T	7,4949E-5	7,0829E-5	0,00016173
CPE1-P	0,88419	0,92191	0,82327
R2	8,545	1,422E-6	1,711
Ws1-R	11,69	38,16	32,5
Ws1-T	0,6334	391,2	23,55
Ws1-P	0,49898	0,15477	0,26427
CPE2-T	0,036536	0,08462	0,05388
CPE2-P	1,372	1,379	1,047
R3	23,38	8,496	25,43

Se puede ver que los parámetros $CPE1-P$ y $CPE2-P$ no varían drásticamente con el aumento de la temperatura. Lo que indica que la doble capa en las interfaces escama/sal y metal/escama no se alteran significativamente con la temperatura.

La impedancia de Warburg se caracteriza por tener idénticas contribuciones real e imaginaria, que resultan en un ángulo de fase de 45° [2]. Cuando esto ocurre, se dice que la dirección de difusión de los oxidantes es paralela al gradiente de concentración de los mismos, por lo que el coeficiente de Warburg $Ws1-P = 0,5$ [35]. Cuando el parámetro se aleja de 0,5 quiere decir que la dirección de la difusión de los oxidantes se desvía del gradiente de concentración de estos [36]. En el caso de este sistema, esta desviación ocurre con el incremento de la temperatura.

4.3.2. Mezcla 3.

A continuación se analizarán los resultados obtenido con la mezcla ternaria HITEC ($40\%NaNO_2 + 7\%NaNO_3 + 53\%KNO_3$), que al igual que la Mezcla 1, ha sido evaluada tanto en plantas piloto como en proyectos comerciales.

De acuerdo a la bibliografía, esta mezcla fue elegida como fluido almacenador de energía de la planta solar experimental THEMIS, gracias a sus buenas propiedades térmicas, entre las que destacan su temperatura de fusión de 140°C y un valor de Cp de 1,56 KJ/ Kg °K [12].

Pruebas de polarización.

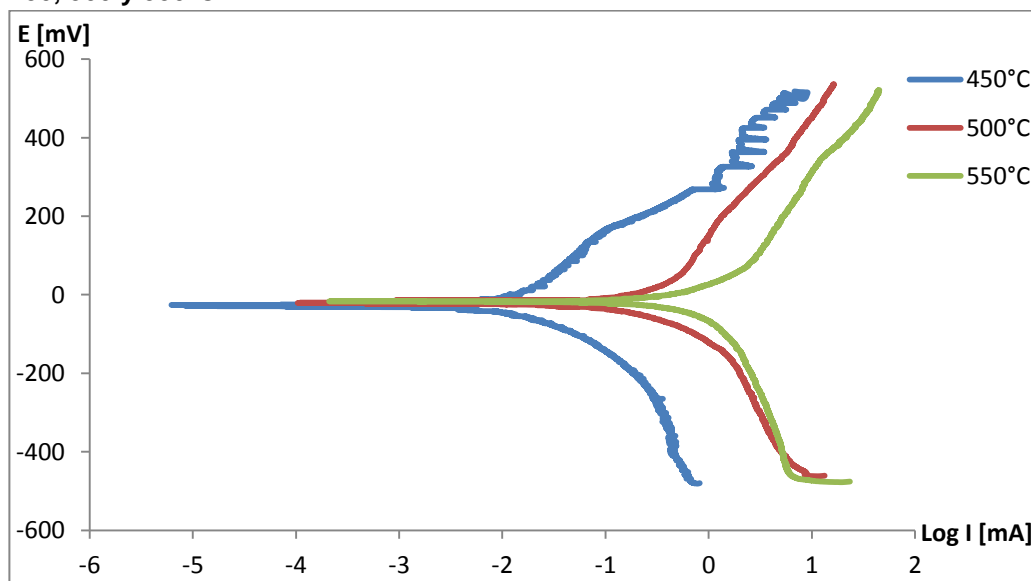
Las pruebas de RPL y polarización potenciodinámica arrojaron los siguientes resultados:

Tabla 5. Resistencia a la polarización, corriente de corrosión y velocidad de corrosión del acero 316L en presencia de la Mezcla 3.

T [°C]	Rp [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	i _{corr} [mA/cm ²]	V _{corr} [mm/año]
450	119,73	0,0160	0,13
500	53,62	0,2009	1,63
550	28,88	0,6807	5,53

La velocidad de corrosión se incrementa con el aumento de la temperatura [20, 30], y eso se puede estimar de los resultados de la técnica RPL en los que dicha resistencia a la polarización disminuye con la temperatura. De la misma forma, estos resultados muestran la dependencia directa de la corriente y la velocidad de corrosión con el aumento de la temperatura.

Figura 10. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 3 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.



Como se puede ver en la gráfica de la Figura 10, a pesar del aumento de la temperatura, no se observa un desplazamiento significativo del potencial de corrosión a zonas más catódicas, lo que indica que la presencia de NaNO_2 da más estabilidad a la mezcla. La curva anódica muestra un proceso de corrosión uniforme del material y la curva catódica muestra que existe un control mixto en el mecanismo de reacción, es decir, las velocidades de transferencia de masa y transferencia de carga son similares y no hay una que domine sobre la otra. Además, considerando los bajos valores de velocidad de corrosión se deduce que el material se halla protegido contra ataques corrosivos localizados.

Pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

En el diagrama de Nyquist se puede ver un pequeño semicírculo a altas frecuencias y parte de un semicírculo más grande a bajas frecuencias (Figura 11.a), ambos con su centro en el eje real y con su diámetro disminuyendo con la temperatura. Esto indica que se ha formado una escama protectora de sal sobre la superficie del material [32].

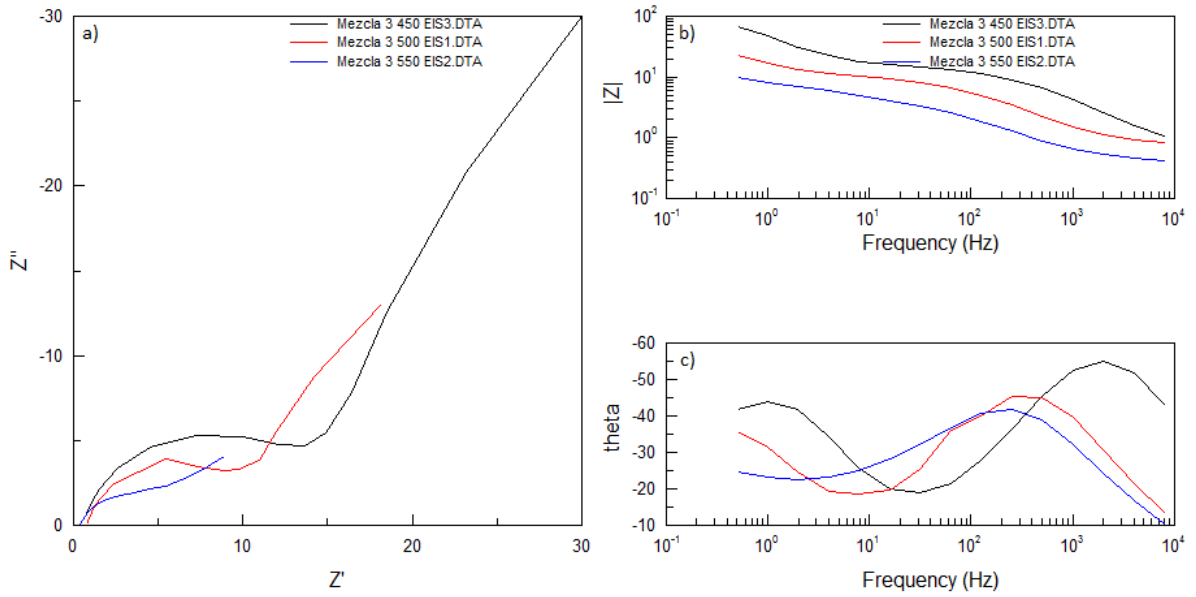
Por lo tanto, el mecanismo de corrosión de la aleación está controlado por la transferencia de iones a través de la escama, y no del electrolito. Cuando esto sucede, se produce una reducción significativa de la velocidad de corrosión del material, que depende de la estabilidad e integridad de dicha escama [37].

A partir de la técnica EIE se pueden determinar los mecanismos y la cinética de reacción de las sales fundidas. Por lo tanto, desde los espectros de impedancia de la Figura 11 se puede ver que el mecanismo de corrosión está controlado por la difusión característica de las sales fundidas. Sin embargo, la difusión presentada en la Mezcla 3 se diferencia de la presentada en la Mezcla 1 en que la segunda presentó un fenómeno difusivo debido a la no continuidad de la escama en las etapas iniciales, mientras que la Mezcla 3 presenta difusión a través de una escama compacta y continua de sal que se ha formado sobre la superficie del material.

Con el aumento de la temperatura de la sal, los semicírculos en el diagrama de Nyquist muestran una reducción en su diámetro y amplitud. Esto ocurre porque a las temperaturas de trabajo las sales ya están fundidas, lo que genera un aumento en la movilidad de los portadores de carga iónicos, por lo tanto, la difusión de iones desde el fundido y a través de la escama es mucho más fácil y, en

consecuencia, esta transferencia de iones se convierte en el proceso dominante [32].

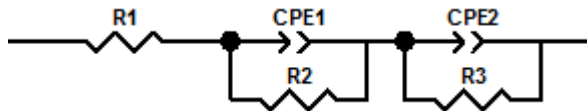
Figura 11. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la mezcla ternaria HITEC (Mezcla 3) a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.



El diagrama de ángulo de fase (Figura 11.c) muestra la existencia de 2 picos, uno en las altas frecuencias y otro en las bajas frecuencias (cercano a 1 Hz), que indican que efectivamente la escama de sal formada sobre la superficie del metal es protectora [32].

La diferencia se puede ver claramente con el circuito equivalente que se ajusta a este sistema (Figura 12). Las diversas pruebas mostraron que, a nivel electroquímico, la escama protectora se comportaba como una unidad, por lo que se añade un circuito RC en serie al circuito Randles para mejorar el ajuste del modelo [28].

Figura 12. Circuito equivalente para la Mezcla 3.



R1 representa la resistencia del electrolito, que en este caso es la Mezcla 3 de sales fundidas.

CPE1 es el elemento de fase constante que representa la capacitancia de la doble capa junto con el efecto de dispersión a altas frecuencias. Esta doble capa se halla situada en la interfaz escama protectora/electrolito.

R2 es la resistencia a la transferencia de iones a través de la escama protectora, que actúa como una capa de óxido estable.

CPE2 es el elemento de fase constante que representa capacitancia a bajas frecuencias en la interfaz metal/escama protectora.

R3 indica la resistencia a la transferencia de carga del acero.

La impedancia electroquímica vista en este circuito se puede representar mediante la ecuación:

$$Z = R_1 + \frac{1}{CPE1 + \frac{1}{R_2}} + \frac{1}{CPE2 + \frac{1}{R_3}}$$

Donde $CPE1 = CPE1 - T(i\omega)^{CPE1-P}$ y $CPE2 = CPE2 - T(i\omega)^{CPE2-P}$

Los parámetros simulados con el software Zview® se listan en la Tabla 6:

Tabla 6. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para la Mezcla 3.

Elemento	450°C	500°C	550°C
R1	0,5061	0,74517	0,35867
CPE1-T	0,00018621	0,00089862	0,0047516
CPE1-P	0,81685	0,79377	0,74024
R2	13,31	9,223	3,854
CPE2-T	0,0054772	0,023706	0,06166
CPE2-P	0,80513	0,78614	0,58874
R3	151	62,4	18,97

Al igual que con la Mezcla 1, al modelar este sistema se utilizó un elemento de fase constante CPE, en lugar de un capacitor ideal, a fin de poder tener en cuenta las heterogeneidades de la superficie del material.

Los coeficientes de idealidad son $CPE1-P$ y $CPE2-P$ que indican que la respuesta del sistema real se parece más a la ideal conforme su valor se aproxima a la unidad y, por tanto, más homogénea es la superficie [33].

Se puede ver que los parámetros *CPE1-P* y *CPE2-P* tienen un valor relativamente similar y que no se ven afectados significativamente por la temperatura entre los 450 y 500°C. Lo que indica que la doble capa en las interfaces escama/sal y metal/escama no se alteran significativamente en este rango de temperaturas.

No obstante, sí se puede ver que las resistencias a las transferencias de carga del metal y la escama disminuyen con el aumento de la temperatura, lo que indica que la velocidad de corrosión también se incrementa.

4.3.3. Mezclas con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

El nitrato de calcio se ha constituido como uno de los aditivos con mayor potencial para ser incluido en las mezclas de nitratos fundidos, al reducir considerablemente el punto de fusión y el costo económico de la sal, ya que es el componente de menor precio del mercado [12]. De hecho, la Mezcla 2 ($48\%\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 7\%\text{NaNO}_3 + 45\%\text{KNO}_3$), es una mezcla comercial conocida como HITEC XL, que ha sido evaluada en proyectos comerciales.

Pruebas de polarización.

Las pruebas de RPL y polarización potenciodinámica arrojaron los siguientes resultados:

Tabla 7. Resistencia a la polarización, corriente de corrosión y velocidad de corrosión del acero 316L en presencia de las Mezclas 2 y 5.

	T [°C]	R _p [Ω.cm ²]	i _{corr} [mA/cm ²]	V _{corr} [mm/año]
Mezcla 2	450	379,36	0,2254	1,83
	500	14,40	20,0882	163,18
	550	57,89	9,3960	76,32
Mezcla 5	450	97,87	0,4709	3,83
	500	18,24	0,6807	5,53
	550	78,43	0,6500	5,28

De acuerdo a la bibliografía consultada, la velocidad de corrosión por sales fundidas aumenta con el incremento de la temperatura [20, 30]. También se habla de la relación inversa entre la resistencia a la polarización (R_p) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), para estas técnicas DC. No obstante, estas técnicas están regidas por la ecuación de Butler – Volmer, que implica que el mecanismo de reacción debería ser por transferencia de carga [13, 27]. Cuando está

involucrada la difusión de iones a través del electrolito, la relación R_p / i_{corr} no es tan clara, debido a la limitante que genera el control por difusión.

Además, durante las pruebas de polarización potenciodinámica hubo variaciones en la corriente registrada, como se puede ver en las Figuras 13 y 14, que dificultaron el cálculo de la i_{corr} .

Figura 13. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 2 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.

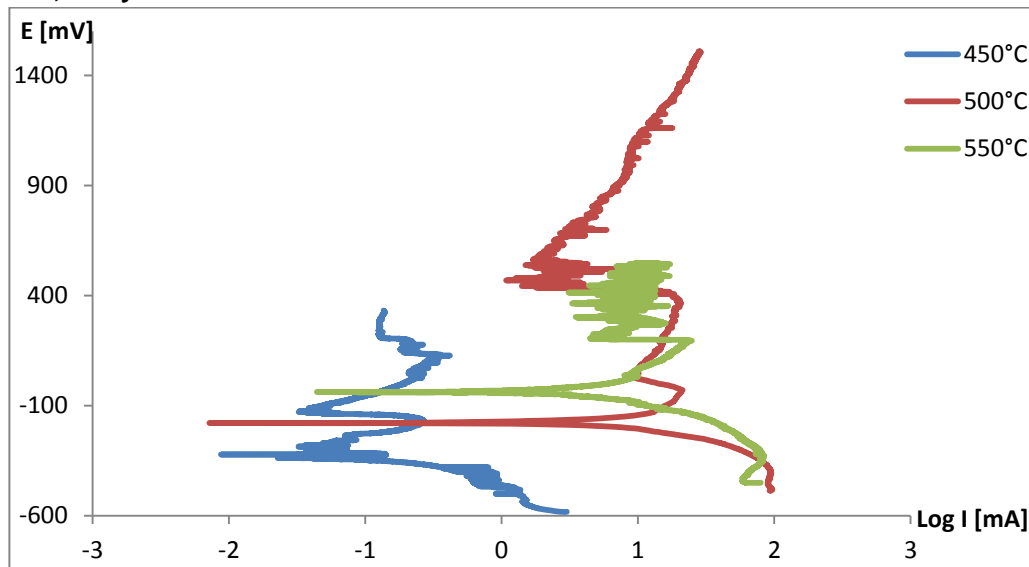
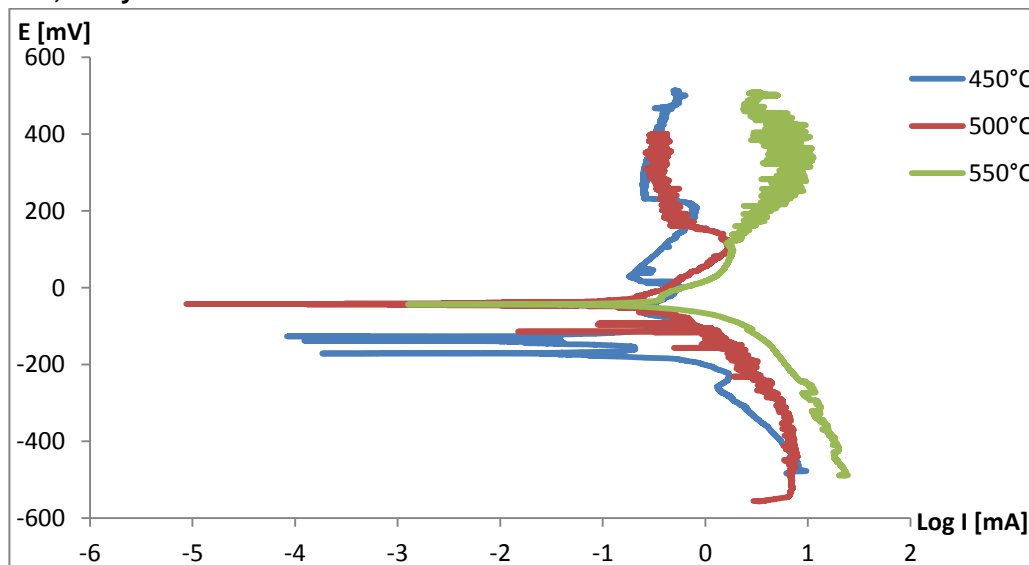


Figura 14. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 5 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.



Sin embargo, se puede ver en la zona de transición que comprende el rango de potenciales entre -400 y 0 mV, que el aumento de la temperatura desplaza el potencial de corrosión hacia potenciales más positivos. Asimismo, se puede ver que la muestra sufre un proceso de pasivación, que se caracteriza por la formación de películas protectoras de óxido. Sin embargo, estas capas no son muy estables, lo que da lugar a un proceso de rompimiento de películas y repasivación continuo del metal. También se puede ver en las curvas catódicas un control mixto para ambas mezclas a 450°C, no obstante, la reacción, en los 2 casos, pasa a ser controlada por difusión a los 500 y 550°C.

Pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

En los diagramas de Nyquist de la Figuras 15.a y 16.a se pueden ver 2 comportamientos diferentes en cada sistema. A 450°C se observa un gran arco capacitivo a bajas frecuencias, una línea (o relajación) a frecuencias intermedias y un pequeño semicírculo en las altas frecuencias, que se relaciona con la formación de una escama protectora e indica que el mecanismo de corrosión de la aleación está controlado por la transferencia de iones a través de dicha escama [35].

A 500 y 550°C se distinguen un pequeño semicírculo en las altas frecuencias y una línea en las bajas frecuencias, que indican que el mecanismo de corrosión de la aleación en estas condiciones está controlado por la transferencia de iones a través del electrolito, esto es, control por difusión [39].

Además se puede observar la disminución de la resistencia del electrolito que ocurre entre los 450 y 500°C. Es de aclarar que para estos ensayos electroquímicos se utilizó $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ porque la presencia de agua en este compuesto reduce su punto de fusión, que sería de 561°C si no estuviera hidratado. Por lo tanto, es posible que la total evaporación del agua presente en la mezcla a causa del nitrato hidratado, se haya dado en ese rango de temperaturas y por ende, haya sido causa de la reducción en el valor de la resistencia del electrolito.

La técnica EIE permite determinar con claridad los mecanismos y la cinética de reacción de las sales fundidas. Generalmente estas presentan mecanismos de control por difusión, que explica las variaciones que existen en los resultados de polarización potenciodinámica. No obstante, a partir de los espectros de impedancia se observa la relación inversa que existe entre la R_p y la temperatura.

Figura 15. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 2 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.

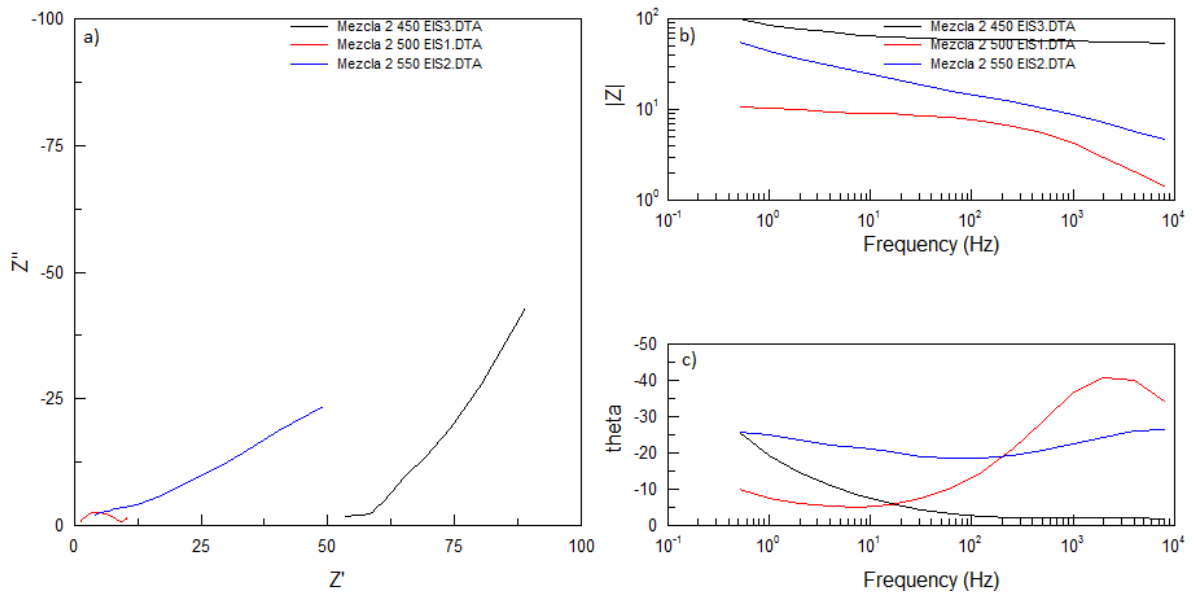
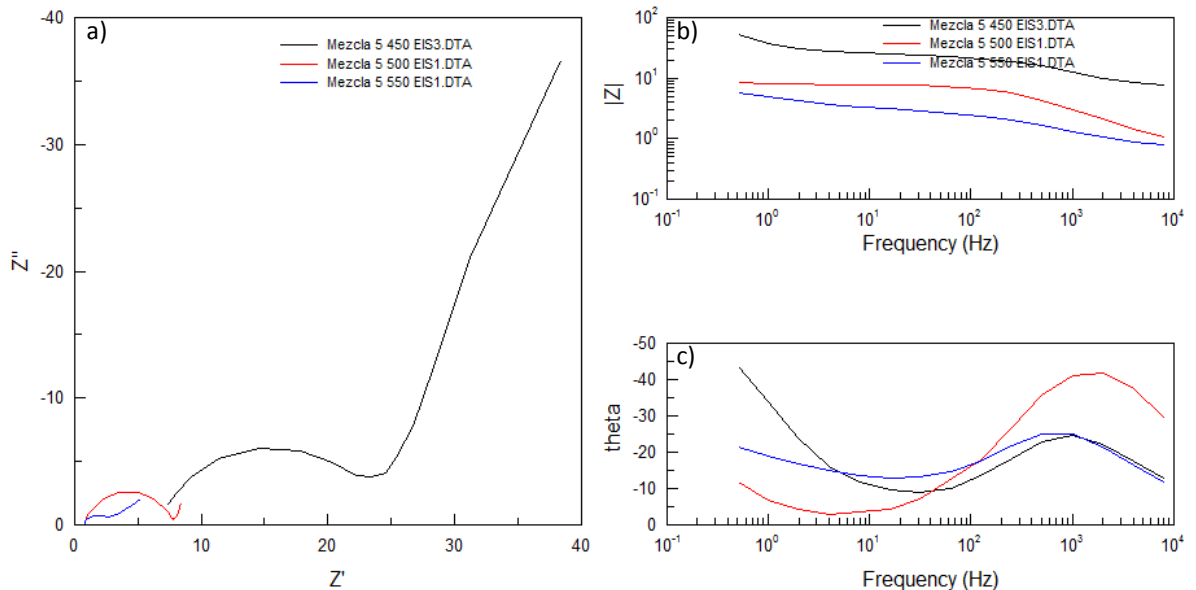


Figura 16. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 5 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.

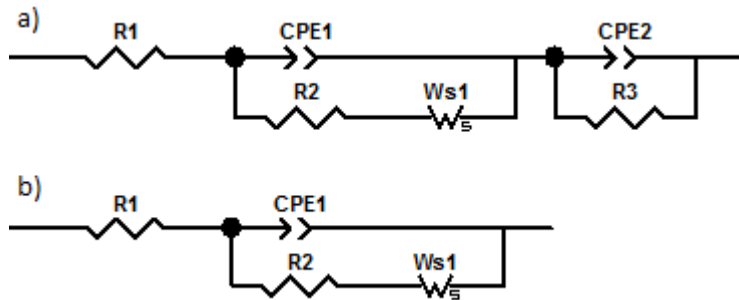


En los diagramas de ángulo de fase (Figuras 15.c y 16.c) se observa que hay un pico a los 1000 Hz para las temperaturas de 500 y 550°C, aunque este no se pueda ver claramente en la Mezcla 2 a 550°C. La presencia de un solo pico significa que no se ha formado una escama protectora. Por otro lado, a 450°C, se

puede ver un solo pico en las altas frecuencias y la tendencia a formar otro en las bajas frecuencias, lo que indica el paso de una escama no protectora a una que sí lo es [32].

Mediante el software de ajuste Zview® se obtienen para estas mezclas los circuitos análogos mostrados en la Figura 17:

Figura 17. Circuito equivalente para las Mezclas 2 y 5 a a) 450°C y b) 500 y 550°C.



En el caso de la Figura 17.a, el circuito es el semejante al obtenido para la Mezcla 1, donde R1 representa la resistencia de las mezclas; CPE1 es el elemento de fase constante que representa la capacitancia de la doble capa de la interfaz escama protectora/electrolito, junto con el efecto de dispersión; R2 es la resistencia a la transferencia de iones a través de la escama protectora; Ws1 es la impedancia de Warburg inducida por difusión; CPE2 es el elemento de fase constante que representa capacitancia a bajas frecuencias en la interfaz metal/escama protectora; y R3 indica la resistencia a la transferencia de carga del sustrato.

Los parámetros ajustados mediante el software para este circuito se observan en la Tabla 8.

El circuito representado en la Figura 17.b muestra que no existe una escama compacta y protectora, por lo que el mecanismo de reacción es controlado netamente por difusión de oxidantes desde el electrolito y en donde R1 representa la resistencia de las sales y CPE1 es el elemento de fase constante que representa la capacitancia de la doble capa de la interfaz sustrato/electrolito, junto con el efecto de dispersión.

R2 indica la resistencia a la polarización o a la transferencia de carga del electrodo, ya que cuando al material se le aplica un potencial y se ve obligado a

alejarse de su OPC, se dice que está polarizado. Cuando esto ocurre, la corriente empieza a fluir debido a las reacciones electroquímicas inducidas en la superficie. La magnitud de esta corriente depende la cinética de la reacción y de la difusión de los reactantes desde y hacia el electrodo [2].

Tabla 8. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para las Mezclas 2 y 5 a 450°C.

Elemento	Mezcla 2	Mezcla 5
R1	51,67	6,585
CPE1-T	0,00013064	0,00012808
CPE1-P	0,71705	0,7717
R2	5,381	17,01
Ws1-R	15,97	25,02
Ws1-T	0,14738	1,007
Ws1-P	0,38913	0,51899
CPE1-T	0,009465	0,01306
CPE1-P	0,75162	0,93647
R3	3150	1250

Ws1 es la impedancia de Warburg inducida por difusión. "Esta impedancia depende de la frecuencia y del potencial de perturbación. A baja (alta) frecuencia la impedancia Warburg es grande (pequeña), pues los reactantes (no) pueden desplazarse lejos, incrementando (disminuyendo) la impedancia".[32]

La impedancia electroquímica de este sistema se representa mediante la ecuación:

$$Z = R_1 + \frac{1}{CPE1 + \frac{1}{R_2 + W_{S1}}}$$

Donde $CPE1 = CPE1 - T(i\omega)^{CPE1-P}$ y $W_{S1} = \frac{R \cdot \tanh(Ti\omega)^P}{(Ti\omega)^P}$

Los parámetros ajustados para el circuito de la Figura 17.b se listan en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para las Mezclas 2 y 5 a 500 y 550°C.

	Elemento	500°C	550°C
Mezcla 2	R1	0,77361	2,165
	CPE1-T	0,00024963	0,0001634
	CPE1-P	0,76701	0,68286
	R2	7,711	6,873
	Ws1-R	10,62	129,1
	Ws1-T	8,787	7,124
	Ws1-P	0,39618	0,33052
Mezcla 5	R1	0,72996	0,71485
	CPE1-T	0,00028792	0,0013425
	CPE1-P	0,80228	0,76779
	R2	7,097	1,852
	Ws1-R	3,235	14
	Ws1-T	0,97399	10,6
	Ws1-P	0,69257	0,40398

4.3.4. Mezclas con LiNO₃

Otro de los aditivos con más potencial para trabajar en sistemas de almacenamiento de energía solar es el nitrato de litio, ya que mejora el rango de estabilidad térmica de las sales. El único inconveniente es su precio, ya que es más costoso que los nitratos de sodio, potasio y calcio. Es por este motivo que no se ha usado en experiencias comerciales.

Pruebas de polarización

Las pruebas de RPL y polarización potenciodinámica mostraron los siguientes resultados:

Tabla 10. Resistencia a la polarización, corriente de corrosión y velocidad de corrosión del acero 316L en presencia de las Mezclas 4, 6, 7 y 8.

	T [°C]	R _p [Ω.cm ²]	i _{corr} [mA/cm ²]	V _{corr} [mm/año]
Mezcla 4	450	268,81	0,0041	0,03
	500	114,16	0,4497	3,65
	550	16,72	8,5692	69,61

Mezcla 6	450	482,36	0,0551	0,45
	500	481,39	0,0776	0,63
	550	28,46	0,8892	7,22
Mezcla 7	450	999,75	0,0302	0,25
	500	92,61	0,5690	4,62
	550	57,18	0,6768	5,50
Mezcla 8	450	634,61	0,0209	0,17
	500	661,55	1,0084	8,19
	550	30,52	1,2737	10,35

De acuerdo con la bibliografía consultada, existe una relación directa entre la velocidad de corrosión y la temperatura [20, 30], y eso se puede considerar a partir de los resultados de la técnica RPL en los que dicha resistencia a la polarización disminuye con la temperatura. Asimismo, estos resultados muestran la dependencia directa de la corriente y la velocidad de corrosión con el aumento de la temperatura. Las figuras 18 a 21 permiten ver la tendencia de i_{corr} en los 4 sistemas.

Figura 18. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 4 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.

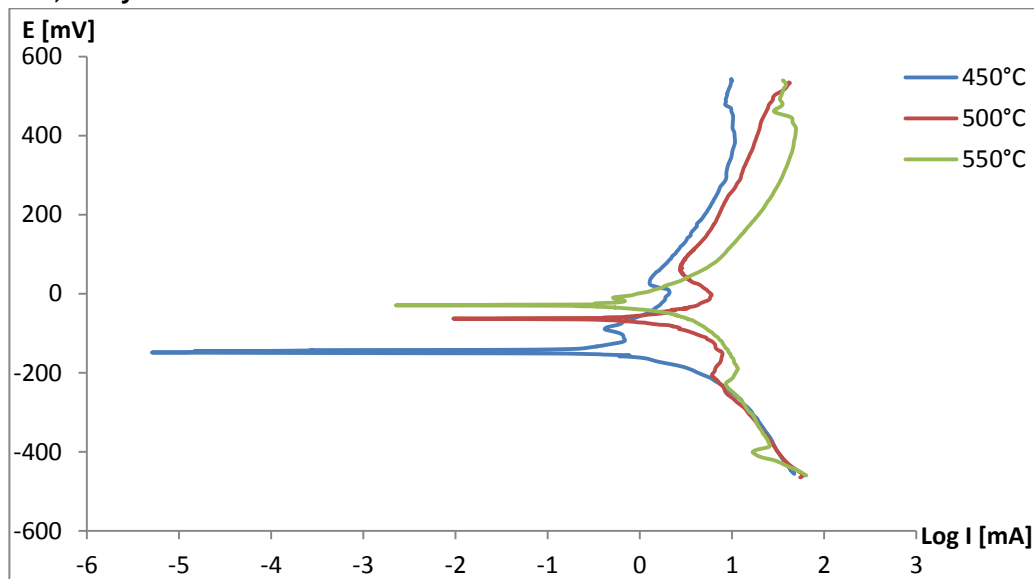


Figura 19. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 6 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.

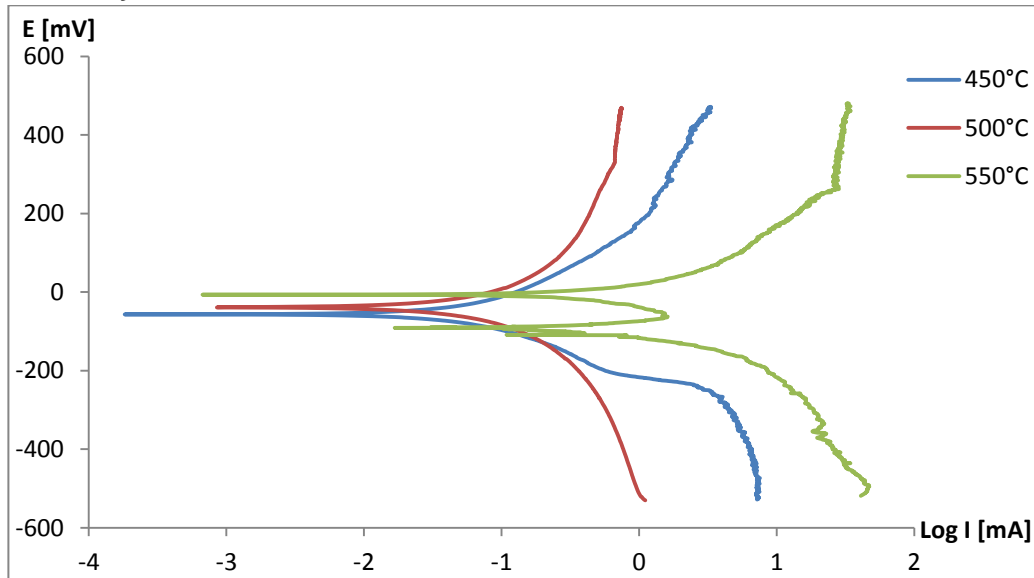


Figura 20. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 7 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.

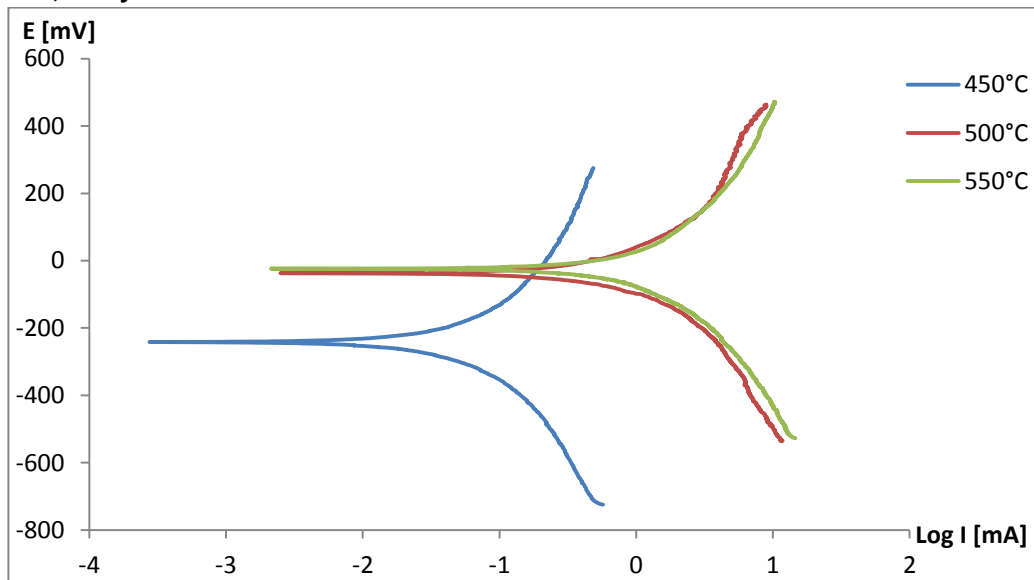
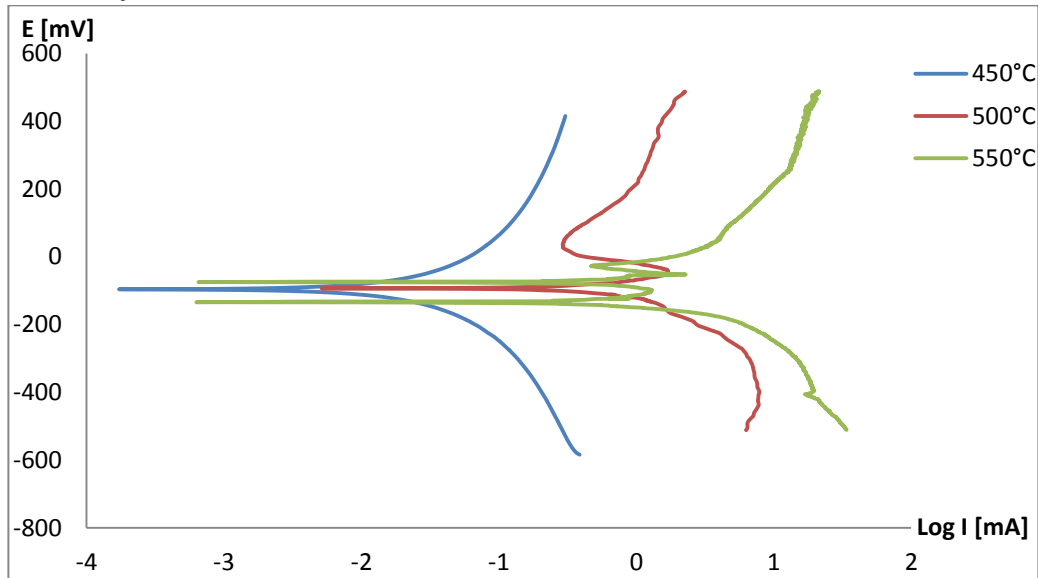


Figura 21. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 8 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.



En la zona de transición, que comprende el rango de potenciales entre -250 y 0 mV, se puede ver que el aumento de la temperatura desplaza el potencial de corrosión hacia potenciales más positivos. Además, se puede ver que en las mezclas 4 y 8 la muestra sufre un proceso de pasivación, que se caracteriza por la formación de capas protectoras de óxido. Sin embargo, estas capas no son muy estables, lo que da lugar a procesos de rompimiento de películas y repasivación del metal. No obstante, los altos valores de R_p que presentan las muestras expuestas a esta mezcla indican que el material se encuentra protegido contra los ataques corrosivos. También se puede ver en las curvas catódicas un control mixto para ambas mezclas a 450°C, no obstante, la reacción, en los 2 casos, a los 500 y 550°C, aunque también presenta un control mixto, tiene momentos en los que la difusión es el mecanismo dominante.

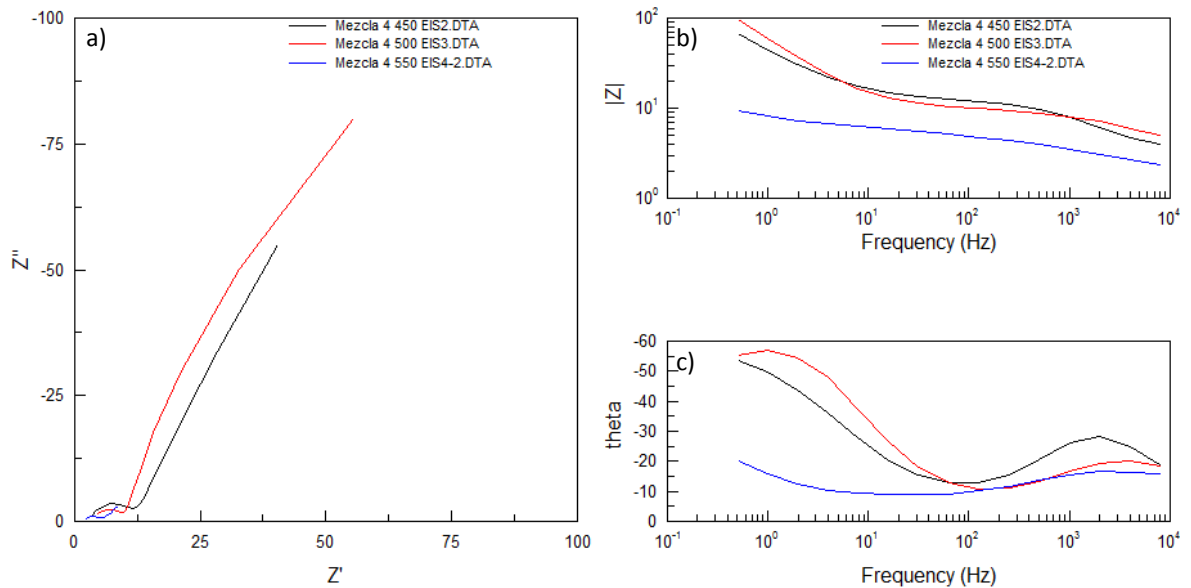
Por otro lado, en las muestras expuestas a las mezclas 6 y 7, la curva anódica muestra un proceso de corrosión uniforme del material y la curva catódica muestra que existe un control mixto en el mecanismo de reacción, es decir, las velocidades de transferencia de masa y transferencia de carga son similares y no hay una que domine sobre la otra.

Pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Mezcla 4

En el diagrama de Nyquist se puede ver un pequeño semicírculo a altas frecuencias y parte de un semicírculo mucho más grande a bajas frecuencias (Figura 22.a), ambos con su centro en el eje real y con su diámetro disminuyendo con la temperatura. Esto indica que se ha formado una escama protectora de sal sobre la superficie del material [32].

Figura 22. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 4 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.



Estos resultados son característicos de la formación de una escama protectora de sal sobre la superficie del material. Por lo que el mecanismo de corrosión de la aleación está controlado por la transferencia de iones a través de la escama, y no del electrolito. Cuando esto sucede, se produce una reducción significativa de la velocidad de corrosión del material, que depende de la estabilidad e integridad de dicha escama [37].

A medida que aumenta la temperatura de la sal, los semicírculos en el diagrama de Nyquist tienden a reducir su diámetro y amplitud. Esto es debido a que a las temperaturas de trabajo las sales ya están fundidas, lo que causa un aumento en la movilidad de los portadores de carga iónicos, por lo tanto, la difusión de iones

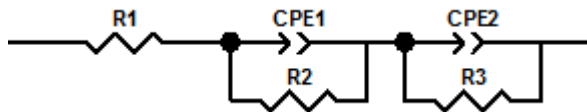
desde el fundido y a través de la escama es mucho más fácil y, en consecuencia, esta transferencia de iones se convierte en el proceso dominante [32].

También se deduce que el pequeño semicírculo a altas frecuencias y el gran arco capacitivo a bajas frecuencias de los diagramas de Nyquist se pueden referir a la formación de 2 interfaces. Una de ellas es la interfaz metal/escama, que se refiere a la escama continua y protectora que se formó sobre la superficie metálica y que se representa por el arco capacitivo en las bajas frecuencias. La otra es la interfaz escama/electrolito, mostrada como un pequeño semicírculo en las altas frecuencias, en donde se presenta la combinación de productos de corrosión, iones disueltos y las sales fundidas [10].

Además, a partir del diagrama de ángulo de fase (Figura 22.c) se advierte la existencia de 2 picos, uno en las altas frecuencias y otro en las bajas frecuencias (cercano a 1 Hz), que indican que efectivamente la escama de sal formada sobre la superficie del metal es protectora [32].

Cuando se realiza la simulación mediante el software Zview®, se obtiene un circuito equivalente similar al observado para la Mezcla 3 (Figura 23).

Figura 23. Circuito equivalente para la Mezcla 4.



Donde R1 representa la resistencia de las mezclas; CPE1 es el elemento de fase constante que representa la capacitancia de la doble capa de la interfaz escama protectora/electrolito, junto con el efecto de dispersión; R2 es la resistencia a la transferencia de iones a través de la escama protectora, que actúa como una capa de óxido estable; CPE2 es el elemento de fase constante que representa capacitancia a bajas frecuencias en la interfaz metal/escama protectora; y R3 indica la resistencia a la transferencia de carga del sustrato.

Debido a que el circuito anterior es similar al presentado en la Mezcla 3, la impedancia electroquímica para estos sistemas sigue la ecuación:

$$Z = R_1 + \frac{1}{CPE1 + \frac{1}{R_2}} + \frac{1}{CPE2 + \frac{1}{R_3}}$$

Donde $CPE1 = CPE1 - T(i\omega)^{CPE1-P}$ y $CPE2 = CPE2 - T(i\omega)^{CPE2-P}$

Los parámetros que se ajustan al sistema se listan en la siguiente tabla:

Tabla 11. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para la Mezcla 4.

Elemento	450°C	500°C	550°C
R1	3,116	3,162	1,278
CPE1-T	9,8146E-5	0,00022491	0,0039851
CPE1-P	0,82277	0,68775	0,47692
R2	8,613	6,962	4,601
CPE2-T	0,0070468	0,0037856	0,12217
CPE2-P	0,71254	0,82619	0,53498
R3	2282	364,1	60

Al modelar este sistema se utilizó un elemento de fase constante CPE, en lugar de un capacitor ideal, a fin de poder tener en cuenta las heterogeneidades de la superficie del material.

Los coeficientes de idealidad son $CPE1-P$ y $CPE2-P$ que indican que la respuesta del sistema real se parece más a la ideal conforme su valor se aproxima a la unidad y, por tanto, más homogénea es la superficie [4].

Se puede ver que los coeficientes de idealidad $CPE1-P$ y $CPE2-P$ varían con el cambio de temperatura. Lo que indica que la doble capa en las interfaces escama/sal y metal/escama se ve afectada por la variación de la temperatura.

También se observa que las resistencias a las transferencias de carga del metal y la escama disminuyen con el aumento de la temperatura, lo que indica que la velocidad de corrosión también se incrementa.

Mezclas 6 y 8

En los diagramas de Nyquist de las Figuras 24.a y 25.a se pueden ver 2 comportamientos diferentes en cada sistema. A 450 y 500°C se puede ver un pequeño semicírculo a altas frecuencias y un semicírculo mucho más grande a bajas frecuencias. Aunque esto no se puede discernir tan claramente debido a los altos valores de resistencia que arrojaron las pruebas.

A 550°C se observa un gran arco capacitivo a bajas frecuencias, una línea (o relajación) a frecuencias intermedias y un pequeño semicírculo en las altas frecuencias.

No obstante, ambos comportamientos son característicos de la formación de una escama protectora de sal sobre la superficie del material. Por lo que el mecanismo de corrosión de la aleación está controlado por la transferencia de iones a través de dicha escama, y no del electrolito [35, 37]. Cuando esto sucede, se produce una reducción significativa de la velocidad de corrosión del material, que depende de la estabilidad e integridad de dicha escama.

Según la bibliografía consultada, el pequeño semicírculo a altas frecuencias y el gran arco capacitivo a bajas frecuencias se pueden referir a la formación de 2 interfaces. Una de ellas es la interfaz metal/escama, que se refiere a la escama continua y protectora que se formó sobre la superficie metálica y que se representa por el arco capacitivo en las bajas frecuencias. La otra es la interfaz escama/electrolito, mostrada como un pequeño semicírculo en las altas frecuencias, en donde se presenta la combinación de productos de corrosión, iones disueltos y las sales fundidas [10].

Figura 24. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 6 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.

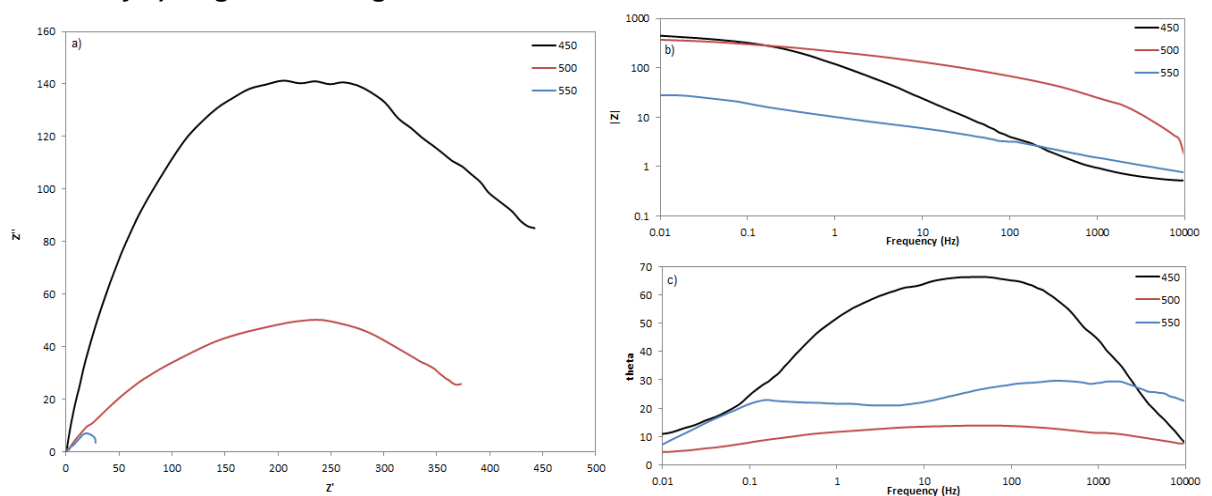
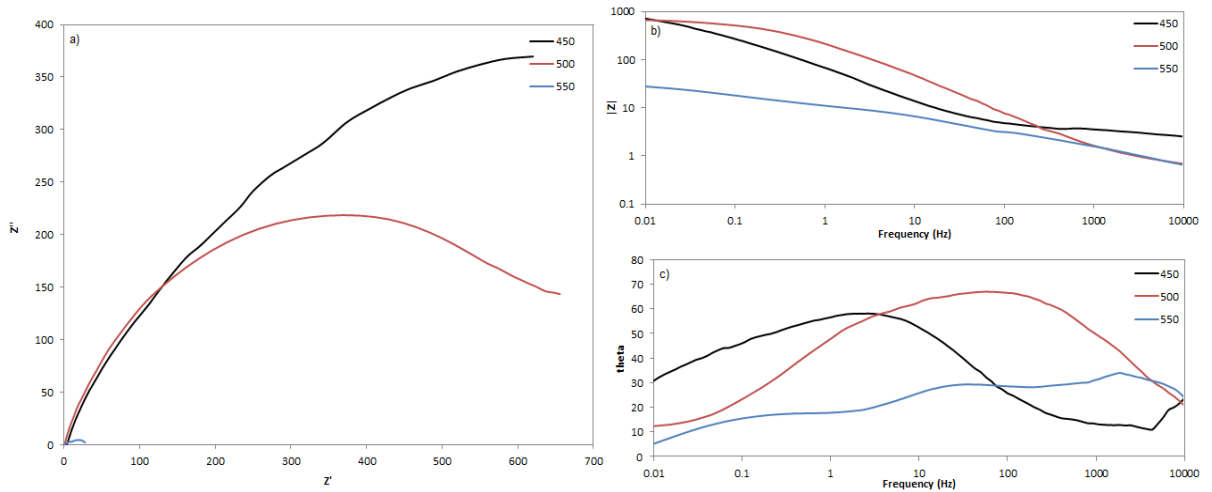


Figura 25. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 8 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.



De los diagramas de ángulo de fase (Figuras 24.c y 25.c), se percibe una superposición de 2 picos a 450 y 500°C, uno cerca de los 100 Hz y otro alrededor de 1 Hz. La existencia de esos 2 picos revela que efectivamente la escama de sal formada sobre la superficie del metal es protectora. Por otro lado, a 550°C, se puede ver un pico en las altas frecuencias y otro en las muy bajas frecuencias (entre 0,01 y 0,1 Hz), lo que indica el paso de una escama no protectora a una que sí lo es [32].

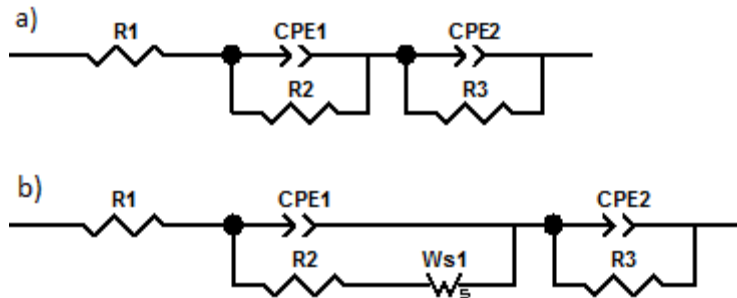
Al realizar la simulación mediante el software Zview®, se obtienen los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 26.

En el caso de la Figura 26.a, el circuito es el semejante al obtenido para las Mezclas 3 y 4, donde R1 representa la resistencia de las mezclas; CPE1 es el elemento de fase constante que representa la capacitancia de la doble capa de la interfaz escama protectora/electrolito, junto con el efecto de dispersión; R2 es la resistencia a la transferencia de iones a través de la escama protectora, que actúa como una capa de óxido estable; CPE2 es el elemento de fase constante que representa capacitancia a bajas frecuencias en la interfaz metal/escama protectora; y R3 indica la resistencia a la transferencia de carga del sustrato.

Para la Figura 26.b, la presencia de un elemento de Warburg indica que en la etapa inicial de la prueba no se formó una escama protectora continua, por lo que la aleación muestra características de una reacción controlada por la difusión de

oxidantes. Ya cuando esta escama se ha formado, el mecanismo de reacción pasa a ser controlado por la transferencia de iones a través de la escama [35].

Figura 26. Circuito equivalente para las Mezclas 6 y 8 a a) 450 y 500°C y b) 550°C.



Los parámetros simulados se listan en las siguientes tablas:

Tabla 12. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para las Mezclas 6 y 8 a 450 y 500°C.

	Elemento	450°C	500°C
Mezcla 6	R1	0,46404	5,328
	CPE1-T	0,001752	0,00011065
	CPE1-P	0,77636	0,73835
	R2	337,4	50,81
	CPE2-T	0,02737	0,0015159
	CPE2-P	0,77479	0,49133
	R3	176,9	306,4
Mezcla 8	R1	3,163	0,57297
	CPE1-T	0,011305	0,00094971
	CPE1-P	0,99349	0,77061
	R2	40,2	508,8
	CPE2-T	0,0053947	0,015367
	CPE2-P	0,67589	0,72015
	R3	1241	335,8

Tabla 13. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para las Mezclas 6 y 8 a 550°C.

Elemento	Mezcla 6	Mezcla 8
R1	0,3082	0,43116
CPE1-T	0,015795	0,00058189
CPE1-P	0,4362	0,77348
R2	10,37	1,484
Ws1-R	2,832	6,063
Ws1-T	0,33726	0,042933
Ws1-P	0,46764	0,40259
CPE2-T	0,13256	0,072966
CPE2-P	0,82402	0,58496
R3	16,83	22,24

La impedancia electroquímica en los 2 circuitos se puede representar mediante las ecuaciones:

$$Z_a = R_1 + \frac{1}{CPE1 + \frac{1}{R_2}} + \frac{1}{CPE2 + \frac{1}{R_3}}$$

$$Z_b = R_1 + \frac{1}{CPE1 + \frac{1}{R_2 + W_{s1}}} + \frac{1}{CPE2 + \frac{1}{R_3}}$$

Donde $CPE1 = CPE1 - T(i\omega)^{CPE1-P}$

$$CPE2 = CPE2 - T(i\omega)^{CPE2-P}$$

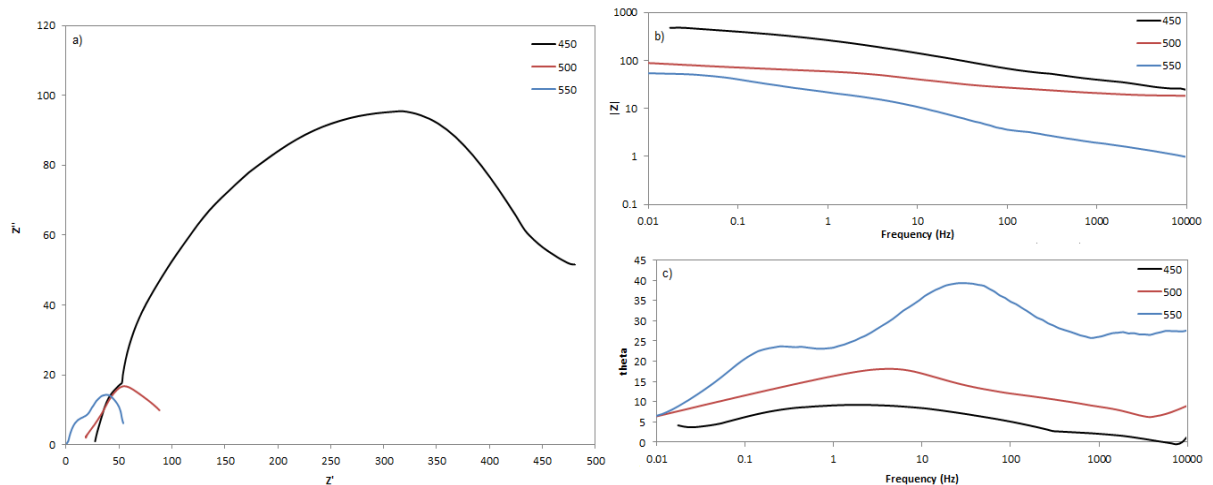
$$W_{s1} = \frac{R * \tanh(Ti\omega)^P}{(Ti\omega)^P}$$

Mezcla 7

Al igual que ocurrió con las Mezclas 6 y 8, en el diagrama de Nyquist para la Mezcla 7 (Figura 27.a) se pueden ver 2 comportamientos distintos en el sistema. En este caso, a 450°C se puede distinguir un pequeño semicírculo a altas frecuencias y un semicírculo mucho más grande a bajas frecuencias.

A 500 y 550°C se observa un gran arco capacitivo a bajas frecuencias, una línea (o relajación) a frecuencias intermedias y un pequeño semicírculo en las altas frecuencias.

Figura 27. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 7 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.



Sin embargo, ambos comportamientos son característicos de la formación de una escama protectora de sal sobre la superficie del material. Por lo que el mecanismo de corrosión de la aleación está controlado por la transferencia de iones a través de dicha escama, y no del electrolito [35, 37]. Cuando esto sucede, se produce una reducción significativa de la velocidad de corrosión del material, que depende de la estabilidad e integridad de dicha escama.

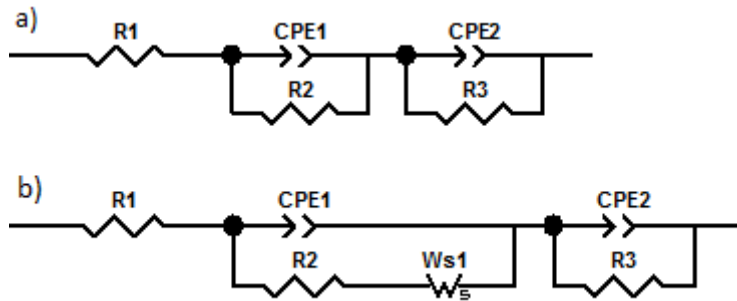
De hecho, en el diagrama de Nyquist, estos comportamientos se pueden referir a la formación de 2 interfaces. Una de ellas es la interfaz metal/escama, que se refiere a la escama continua y protectora que se formó sobre la superficie metálica y que se representa por el arco capacitivo en las bajas frecuencias. La otra es la interfaz escama/electrolito, mostrada como un pequeño semicírculo en las altas frecuencias, en donde se presenta la combinación de productos de corrosión, iones disueltos y las sales fundidas [10].

Del diagrama de ángulo de fase (Figuras 27.c), se percibe una superposición de 2 picos a 450°C, uno cerca de los 100 Hz y otro alrededor de 1 Hz. La existencia de esos 2 picos revela que efectivamente la escama de sal formada sobre la superficie del metal es protectora. Por otro lado, a 500°C se puede ver la superposición de 2 picos en las bajas frecuencias (entre 0,01 y 10 Hz), y a 550°C

se ve un pico a 50 Hz y otro a 0,1 Hz. Esto es un indicio del paso de una escama no protectora a una que sí lo es [32].

Al realizar la simulación mediante el software Zview®, se obtienen los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 28.

Figura 28. Circuito equivalente para las Mezcla 7 a a) 450°C y b) 500 y 550°C.



En el caso de la Figura 28.a, el circuito es el semejante al obtenido para la Mezcla 4, donde R1 representa la resistencia de las mezclas; CPE1 es el elemento de fase constante que representa la capacitancia de la doble capa de la interfaz escama protectora/electrolito, junto con el efecto de dispersión; R2 es la resistencia a la transferencia de iones a través de la escama protectora, que actúa como una capa de óxido estable; CPE2 es el elemento de fase constante que representa capacitancia a bajas frecuencias en la interfaz metal/escama protectora; y R3 indica la resistencia a la transferencia de carga del sustrato.

Para la Figura 28.b, la presencia de un elemento de Warburg indica que en la etapa inicial de la prueba no se formó una escama protectora continua, por lo que la aleación muestra características de una reacción controlada por la difusión de oxidantes. Ya cuando esta escama se ha formado, el mecanismo de reacción pasa a ser controlado por la transferencia de iones a través de la escama [35].

La impedancia electroquímica en el circuito se puede representar mediante las ecuaciones:

$$Z_a = R_1 + \frac{1}{CPE1 + \frac{1}{R_2}} + \frac{1}{CPE2 + \frac{1}{R_3}}$$

$$Z_b = R_1 + \frac{1}{CPE1 + \frac{1}{R_2 + W_{s1}}} + \frac{1}{CPE2 + \frac{1}{R_3}}$$

Donde $CPE1 = CPE1 - T(i\omega)^{CPE1-P}$

$CPE2 = CPE2 - T(i\omega)^{CPE2-P}$

$$W_{S1} = \frac{R * \tanh(Ti\omega)^P}{(Ti\omega)^P}$$

Los parámetros obtenidos de la simulación se listan en las Tablas 14 y 15:

Tabla 14. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para la Mezcla 7 a 450°C.

Elemento	Mezcla 7 a 450°C
R1	24,65
CPE1-T	0,0011324
CPE1-P	0,63553
R2	40,98
CPE2-T	0,0012715
CPE2-P	0,44465
R3	493,2

Tabla 15. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para la Mezcla 7 a 500 y 550°C.

Elemento	500°C	550°C
R1	15,16	0,015319
CPE1-T	1,4213E-5	0,013307
CPE1-P	1,119	0,37426
R2	0,65411	4,452
Ws1-R	23,48	34,59
Ws1-T	0,12378	0,031136
Ws1-P	0,47915	0,60864
CPE2-T	0,013962	0,074631
CPE2-P	0,25931	0,88447
R3	109	22,24

Se puede ver en los diagramas de Nyquist y a partir de los datos simulados que en esta mezcla se presentaron variaciones en la resistencia del electrolito (R1).

El valor de R1 puede variar debido a la influencia de la temperatura, sin embargo, en estos casos, esas diferencias son de un orden de magnitud como máximo, por

lo que es posible que hubiera una leve contaminación del electrolito durante la realización de las pruebas. De hecho, considerando que se usó arcilla para sellar los tubos de cuarzo que protegen los alambres, es muy probable que fragmentos de arcilla se hayan desprendido y hayan contaminado las mezclas.

4.3.5. Mezcla 9

Uno de los beneficios que representa el uso de nitrato de calcio en una mezcla de sales fundidas es la reducción del punto de fusión de esta. Mientras que la ventaja de usar nitrato de litio se centra en la estabilidad térmica que este da a las mezclas. Es por esto que diseñar una mezcla que incluya estos compuestos al binomio $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ representa un aporte significativo a la industria de almacenamiento de energía mediante concentradores.

Pruebas de polarización

Las pruebas de RPL y polarización potenciodinámica arrojaron los siguientes resultados:

Tabla 16. Resistencia a la polarización, corriente de corrosión y velocidad de corrosión del acero 316L en presencia de la Mezcla 9.

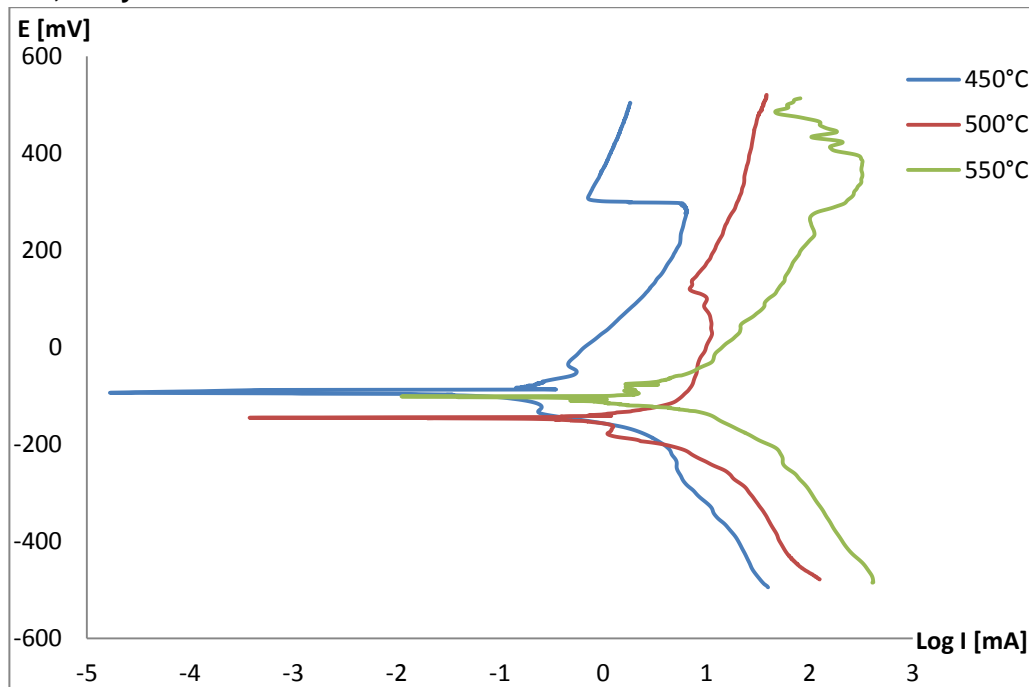
T [°C]	R _p [Ω.cm ²]	i _{corr} [mA/cm ²]	V _{corr} [mm/año]
450	81,42	0,8374	6,80
500	21,93	5,2837	42,92
550	9,37	13,8976	112,89

De la Tabla 16 se puede ver claramente la relación inversa entre la resistencia a la polarización y la velocidad de corrosión, así como observó en la Mezcla 3 o en las Mezclas con nitrato de litio.

Las gráficas de polarización potenciodinámica (Figura 29) muestran que la presencia de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en la mezcla le da cierta inestabilidad térmica que se puede ver en la variación del potencial de corrosión en el intervalo entre -200 y 0 mV, similar a la que se presenta en las Mezclas 2 y 5. Asimismo, se puede ver que la muestra sufre un proceso de pasivación, que se caracteriza por la formación de capas protectoras de óxido. Sin embargo, estas capas no son muy estables, lo que da lugar a un proceso de repasivación del metal.

De la curva catódica se deduce que existe un control mixto en el mecanismo de reacción, es decir, las velocidades de transferencia de masa y transferencia de carga son similares y no hay una que domine sobre la otra. Por esto, se usa la técnica EIE para complementar la información suministrada por las técnicas de polarización.

Figura 29. Gráficas de polarización potenciodinámica para la Mezcla 9 a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.



Pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

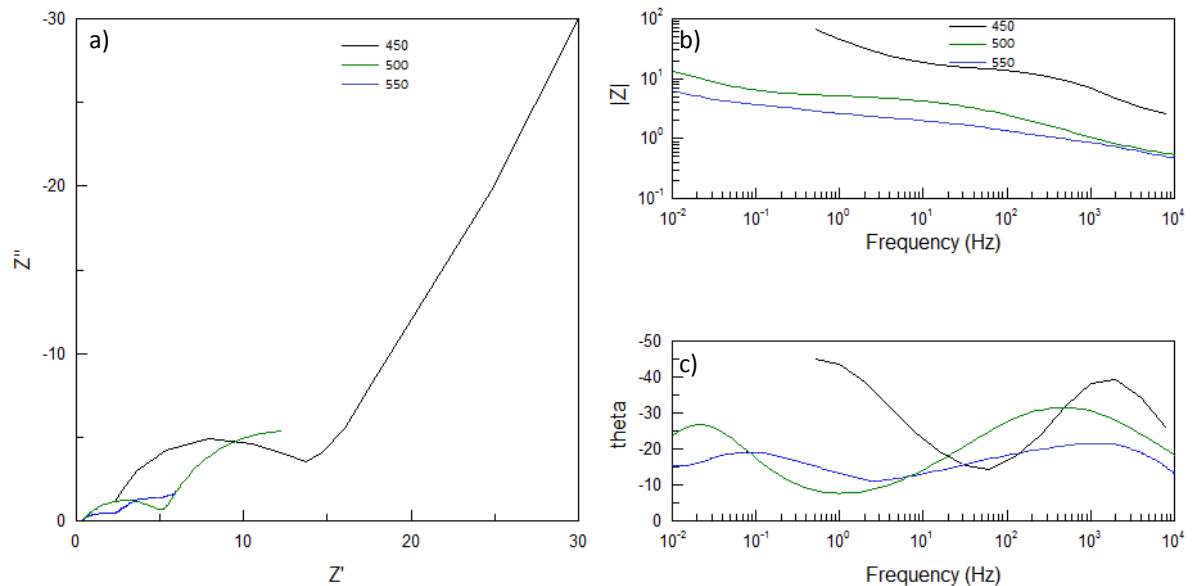
En el diagrama de Nyquist (Figuras 30.a) se puede ver un pequeño semicírculo a altas frecuencias y un semicírculo mucho más grande a bajas frecuencias.

Este es un comportamiento característico de la formación de una escama protectora de sal sobre la superficie del material, por lo tanto, el mecanismo de corrosión de la aleación está controlado por la transferencia de iones a través de dicha escama, y no del electrolito [35, 37]. En estos casos, la velocidad de corrosión del material depende de la estabilidad e integridad de la escama protectora.

A medida que se incrementa la temperatura de la sal, los semicírculos en el diagrama de Nyquist tienden a reducir su diámetro y amplitud. Esto es porque a

las temperaturas de trabajo las sales ya están fundidas, lo que causa un aumento en la movilidad de los portadores de carga iónicos, por lo tanto, la difusión de iones desde el fundido y a través de la escama es mucho más fácil y, en consecuencia, esta transferencia de iones se convierte en el proceso dominante [32].

Figura 30. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con Mezcla 9 a las temperaturas de trabajo: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.

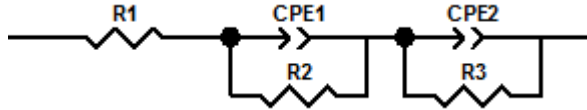


También se deduce que el pequeño semicírculo a altas frecuencias y el gran arco capacitivo a bajas frecuencias en los diagramas de Nyquist se pueden referir a la formación de 2 interfaces. Una de ellas es la interfaz metal/escama, que se refiere a la escama continua y protectora que se formó sobre la superficie metálica y que se representa por el arco capacitivo en las bajas frecuencias. La otra es la interfaz escama/electrolito, mostrada como un pequeño semicírculo en las altas frecuencias, en donde se presenta la combinación de productos de corrosión, iones disueltos y las sales fundidas [10].

Asimismo, a partir del diagrama de ángulo de fase (Figura 30.c) se advierte la existencia de 2 picos, uno en las altas frecuencias y otro en las bajas frecuencias (cercano a 1 Hz), que indican que efectivamente la escama de sal formada sobre la superficie del metal es protectora [32].

Al realizar la simulación mediante el software Zview®, se obtiene un circuito equivalente similar al observado para la Mezcla 3 (Figura 31).

Figura 31. Circuito equivalente para la Mezcla 9.



Donde R1 representa la resistencia del electrolito, que en este caso es la Mezcla 3 de sales fundidas.

CPE1 es el elemento de fase constante que representa la capacitancia de la doble capa junto con el efecto de dispersión a altas frecuencias. Esta doble capa se halla situada en la interfaz escama protectora/electrolito.

R2 es la resistencia a la transferencia de iones a través de la escama protectora, que actúa como una capa de óxido estable.

CPE2 es el elemento de fase constante que representa capacitancia a bajas frecuencias en la interfaz metal/escama protectora.

R3 indica la resistencia a la transferencia de carga del acero.

El circuito anterior es similar al presentado en las Mezclas 3 y 4, luego, la impedancia electroquímica para este sistema se indica con la ecuación:

$$Z = R_1 + \frac{1}{CPE1 + \frac{1}{R_2}} + \frac{1}{CPE2 + \frac{1}{R_3}}$$

Donde $CPE1 = CPE1 - T(i\omega)^{CPE1-P}$ y $CPE2 = CPE2 - T(i\omega)^{CPE2-P}$

Los parámetros obtenidos de la simulación se listan en la Tabla 17.

Al modelar este sistema se utilizó un elemento de fase constante CPE, ya que este tiene en cuenta las heterogeneidades de la superficie del material.

Los coeficientes de idealidad son $CPE1-P$ y $CPE2-P$ que indican que la respuesta del sistema real se parece más a la ideal conforme su valor se aproxima a la unidad y, por tanto, más homogénea es la superficie [33].

Tabla 17. Parámetros de los elementos del circuito equivalente para la Mezcla 9.

Elemento	450°C	500°C	550°C
R1	1,889	0,38039	0,26431
CPE1-T	0,000109	0,0075216	0,031375
CPE1-P	0,82883	0,58363	0,43094
R2	11,75	5,007	2,06
CPE2-T	0,0071673	0,69688	0,61982
CPE2-P	0,70458	0,81676	0,50565
R3	342,2	14,34	7,71

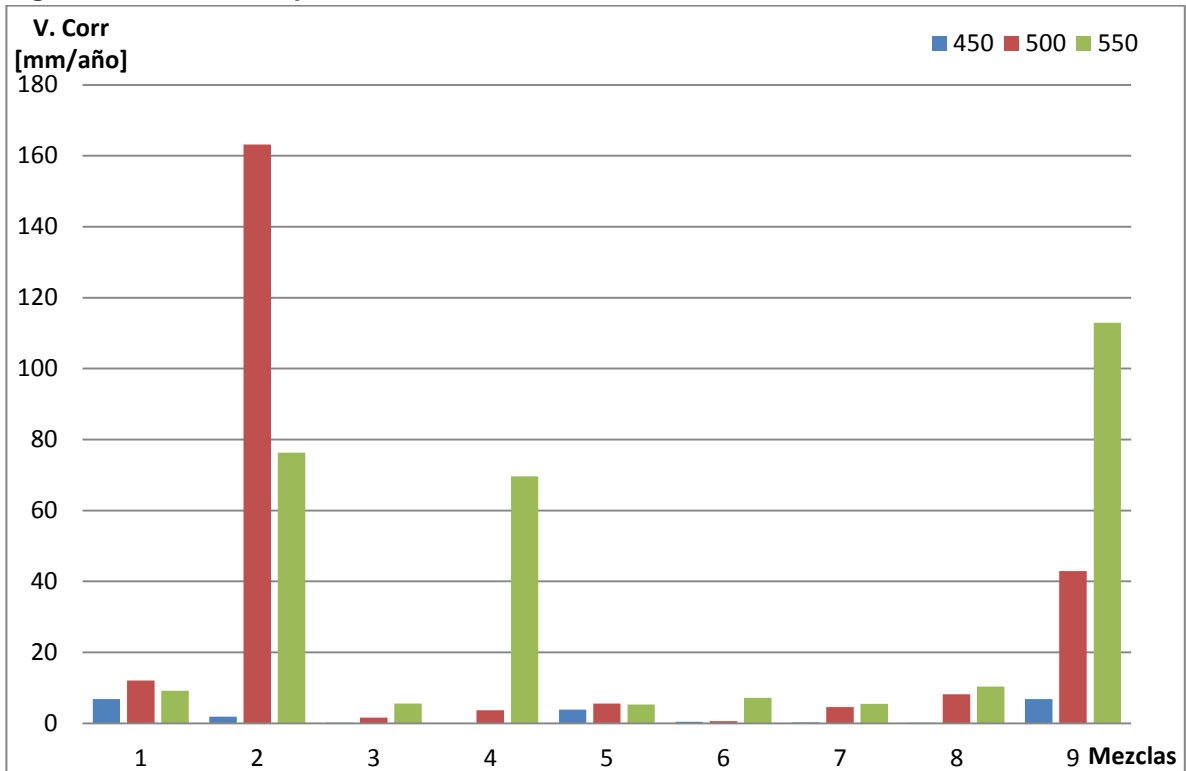
Se puede ver que los coeficientes de idealidad $CPE1-P$ y $CPE2-P$ varían con el cambio de temperatura. Lo que indica que la doble capa en las interfaces escama/sal y metal/escama se ve afectada por la variación de la temperatura.

Además, se puede ver que las resistencias a las transferencias de carga del metal y la escama disminuyen con el aumento de la temperatura, lo que indica que la velocidad de corrosión también se incrementa.

4.4. Comparación y discusión de resultados

Se realizó una gráfica para comparar las velocidades de corrosión del material frente a las diferentes mezclas de sales fundidas y temperaturas (Figura 32) y, en esta, se puede ver que existen varias mezclas que tienen una velocidad de corrosión relativamente baja; menor incluso que la mezcla binaria comercial (Mezcla 1), entre las que destacan las mezclas 3, 6 y 7.

Figura 32. Gráfica comparativa de velocidades de corrosión.



Según la bibliografía consultada y como se ha visto de los resultados obtenidos en este trabajo, existe una relación inversa entre la resistencia a la polarización (R_p) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), para estas técnicas. Es decir, con el aumento de R_p , disminuye la densidad de corriente. No obstante, estas técnicas están regidas por la ecuación de Butler – Volmer, que implica que el mecanismo de reacción debería ser por transferencia de carga [7, 27].

Cuando el sistema se encuentra controlado por difusión, la relación R_p / i_{corr} no es tan clara, debido a la limitante que implica la difusión de iones a través del electrolito. Por esto, se usa la técnica EIE para complementar la información suministrada por las técnicas de polarización.

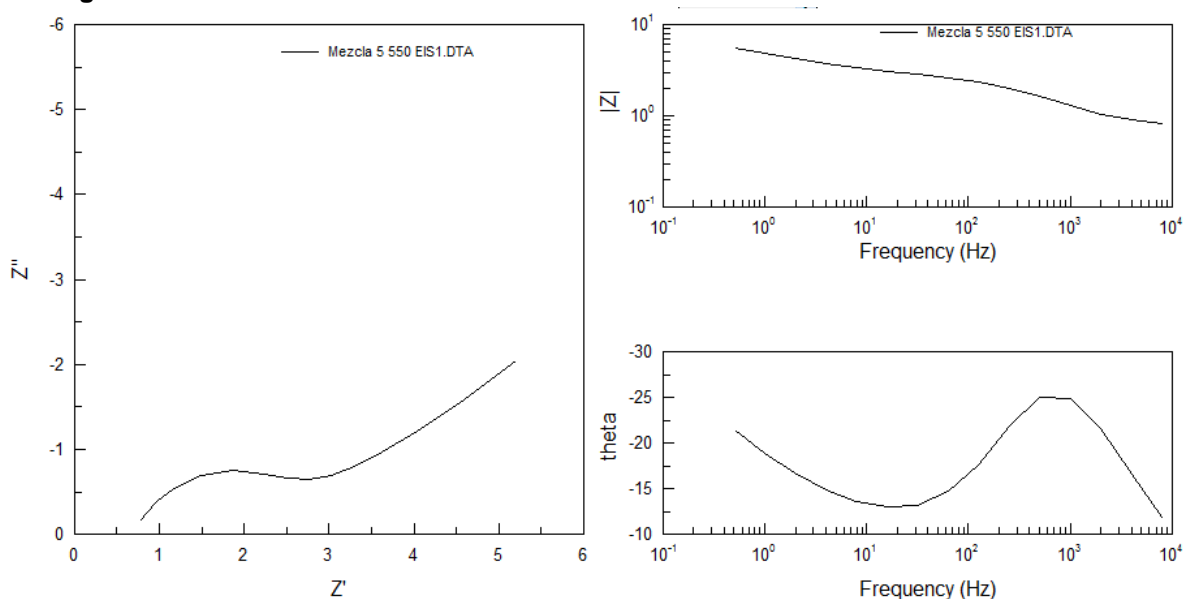
A partir de la gráfica también se puede ver el efecto que tiene la temperatura en la velocidad de corrosión. Con el incremento de las temperaturas de trabajo se observa una mayor corrosión en el material.

4.4.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Con la técnica EIE se pueden observar claramente los mecanismos y la cinética de reacción de las sales fundidas. Aunque generalmente estas presentan mecanismos de control por difusión, existen mezclas que presentan diferentes comportamientos electroquímicos que dependen de la formación de capas de protectoras y estables o capas no protectoras y porosas [36].

En el diagrama de Nyquist de la Figura 33.a se distinguen un pequeño semicírculo en las altas frecuencias y una línea en las bajas frecuencias, que indican que el mecanismo de corrosión de la aleación está controlado por la transferencia de iones a través del electrolito, esto es, control por difusión.

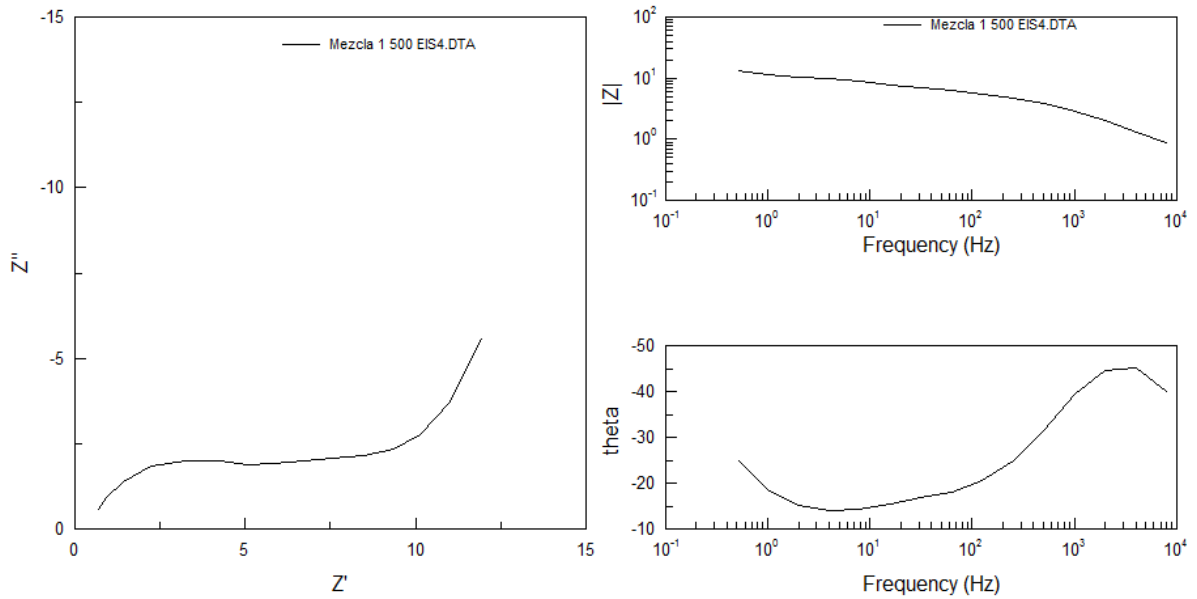
Figura 33. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla ternaria 5 a 550°C: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.



En la Figura 34.a se puede ver parte de un gran arco capacitivo a bajas frecuencias, una línea (o relajación) a frecuencias intermedias y un pequeño semicírculo en las altas frecuencias, que se relaciona con la formación de una

escama protectora. Este comportamiento indica que el mecanismo de corrosión de la aleación está controlado por la difusión a través de una escama protectora [35].

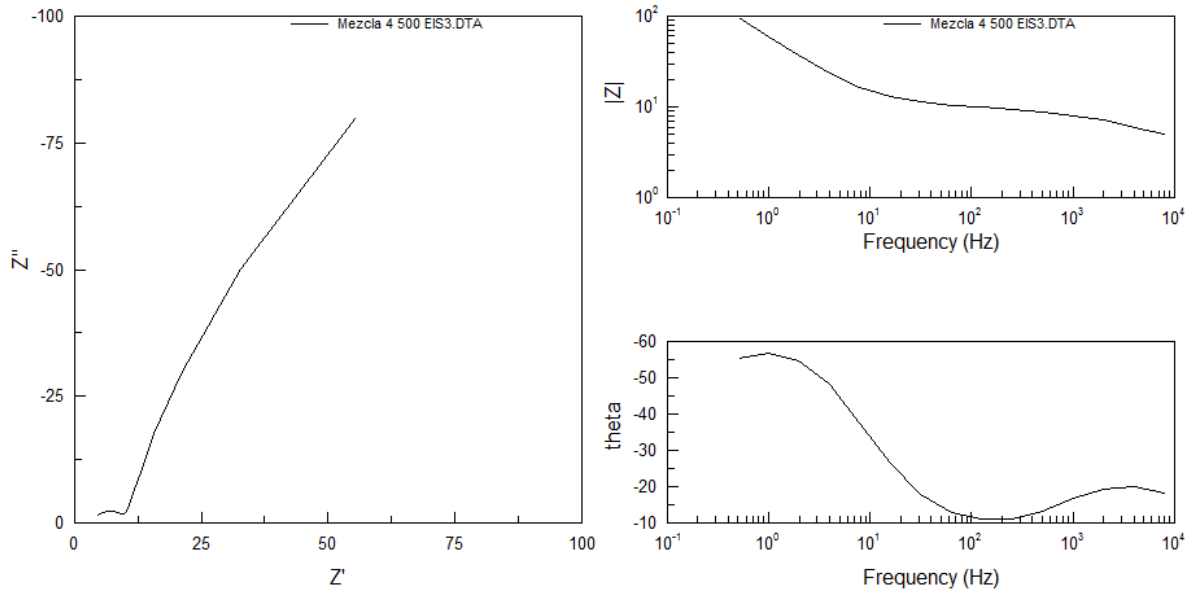
Figura 34. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la mezcla binaria comercial (Mezcla 1) a 500°C: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.



No obstante, la relación en las frecuencias intermedias indica que en la etapa inicial de la prueba no se formó una escama protectora continua, por lo que la aleación muestra características de una reacción controlada por la difusión de oxidantes. Ya cuando esta escama se ha formado, el mecanismo de reacción pasa a ser controlado por la transferencia de iones a través de la escama [35].

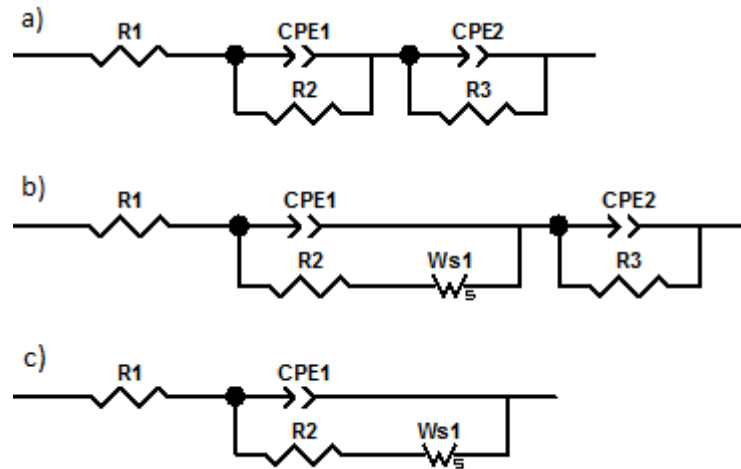
Cuando la escama protectora de sal que se forma sobre la superficie del material, es continua y estable desde el principio, el sistema muestra un comportamiento como el de la Figura 35. En el diagrama de Nyquist se puede ver un pequeño semicírculo a altas frecuencias y parte de un semicírculo mucho más grande a bajas frecuencias (Figura 33.a).

Figura 35. Espectro de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L en contacto con la Mezcla 4 a las 500°C: a) Diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode y c) diagrama de ángulo de fase.



Estos 3 tipos de espectros de impedancia tienen como común denominador el hecho de que representan procesos de difusión o transferencia de iones; sin embargo, estos mecanismos no son iguales y cada uno es representado por un circuito equivalente diferente (Figura 36).

Figura 36. Circuitos equivalentes que representan los espectros de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L cuando los procesos corrosivos son controlados por la transferencia de iones a través a) de la escama protectora continua, b) de la escama protectora no continua y c) del electrolito.



De los resultados obtenidos se deduce que la formación de una escama protectora se ve afectada por la temperatura y las sales empleadas en las mezclas.

Para las Mezclas 3, 4 y 9, a las 3 temperaturas, se formó la escama protectora de sal sobre la superficie del material, que es continua y estable desde el principio.

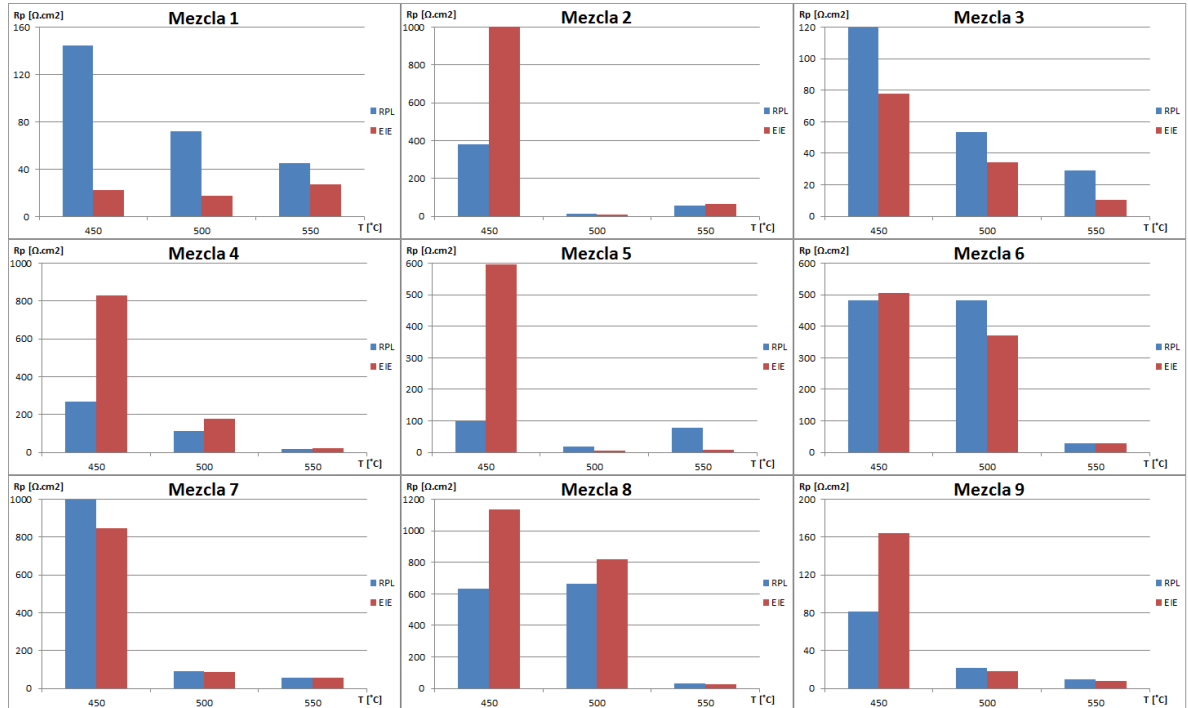
En las Mezclas 6, 7 y 8, que contienen LiNO_3 , se puede ver que esta escama fue compacta a la menor temperatura de trabajo, pero a 550°C fue inicialmente discontinua, lo que causó que el sustrato se viera expuesto durante más tiempo al electrolito y a la corrosividad de este, mientras se formaba la capa protectora.

La Mezcla 1, que es la mezcla binaria comercial, presenta a las 3 temperaturas de trabajo un proceso de difusión a través de una escama protectora que no es continua en su etapa inicial, pero que luego se compacta y protege al sustrato de posteriores ataques corrosivos.

Las Mezclas 2 y 5, que contienen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, presentan a 450°C un proceso de difusión a través de una escama protectora que no es continua en su etapa inicial, pero que luego se compacta y protege al sustrato; no obstante, a temperaturas superiores muestra que no existe una escama protectora, por lo que el mecanismo de reacción es controlado netamente por difusión de oxidantes desde el electrolito.

Asimismo, se realizó una comparación de los valores de resistencia a la polarización obtenidos mediante las técnicas RPL y EIE (Figura 37).

Figura 37. Valores de Rp obtenidos por RPL y EIE.



Las columnas azules representan los valores obtenidos mediante RPL y las rojas son los datos obtenidos con EIE. Como se puede ver, la relación entre Rp y T se mantiene para las 2 técnicas, aunque los datos difieran entre sí hasta en un orden de magnitud. Lo que permite decir que la técnica RPL es útil para determinar la tendencia de la corrosión en un material, pero debe ser acompañada por un análisis de impedancia electroquímica cuando los mecanismos de reacción no sean controlados por la transferencia de carga.

4.5. Caracterización de los productos de corrosión.

Con base en los resultados obtenidos, se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX) para las muestras y estos indican la presencia de fases cristalinas de Fe – Ni, Fe – Cr en las muestras expuestas a las Mezclas 2 y 5.

Las restantes muestras analizadas presentaron fases cristalinas FeN no estequiométrico a las 3 temperaturas de trabajo; y las muestras sometidas a la temperatura de 550°C exhibieron Fe₃O₄ además del nitruro de hierro.

Tabla 18. Fases cristalinas resultantes.

	FASE	NOMBRE
Cristalinos	Fe	Hierro
	FeN _{0,0324} FeN _{0,0499}	Nitruro de Hierro
	Fe ₃ O ₄	Magnetita
	(Fe , Ni)	Taenita
	Fe - Cr	Hierro - Cromo

Figura 38. Difractograma de la probeta de acero 316L expuesta a la Mezcla 5 a 550°C.

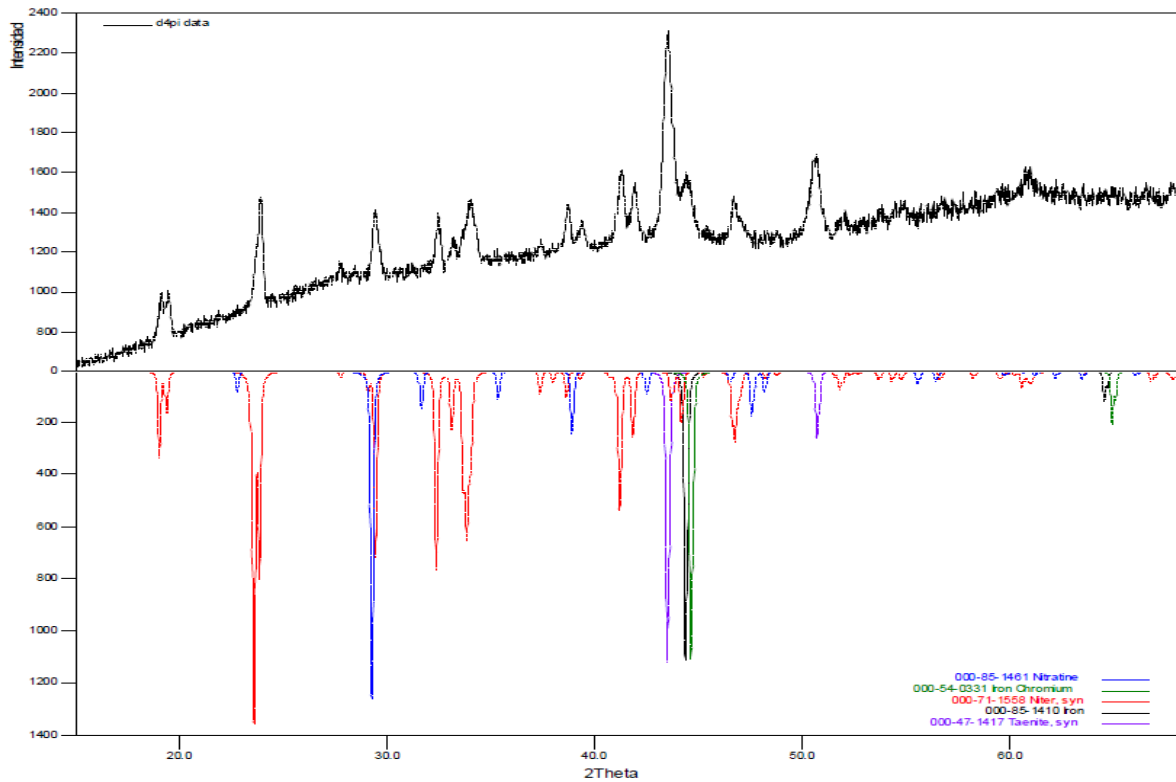


Figura 39. Difractograma de la probeta de acero 316L expuesta a la Mezcla 6 a 450°C.

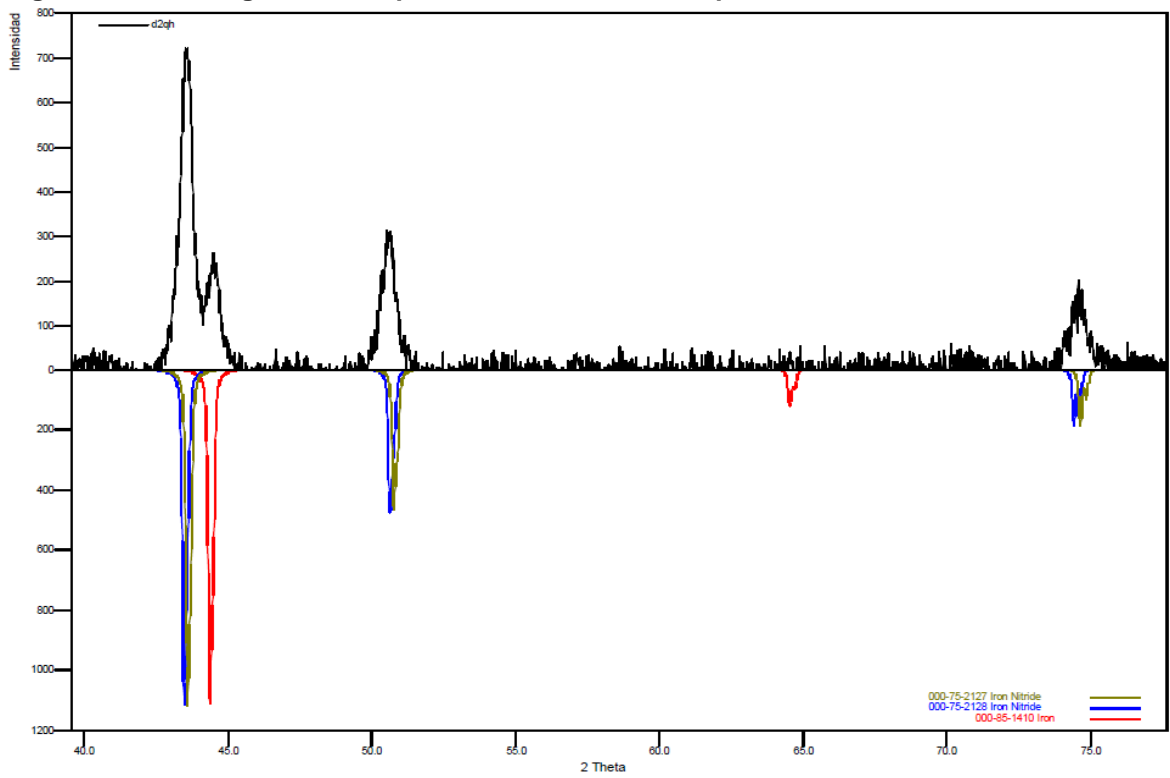
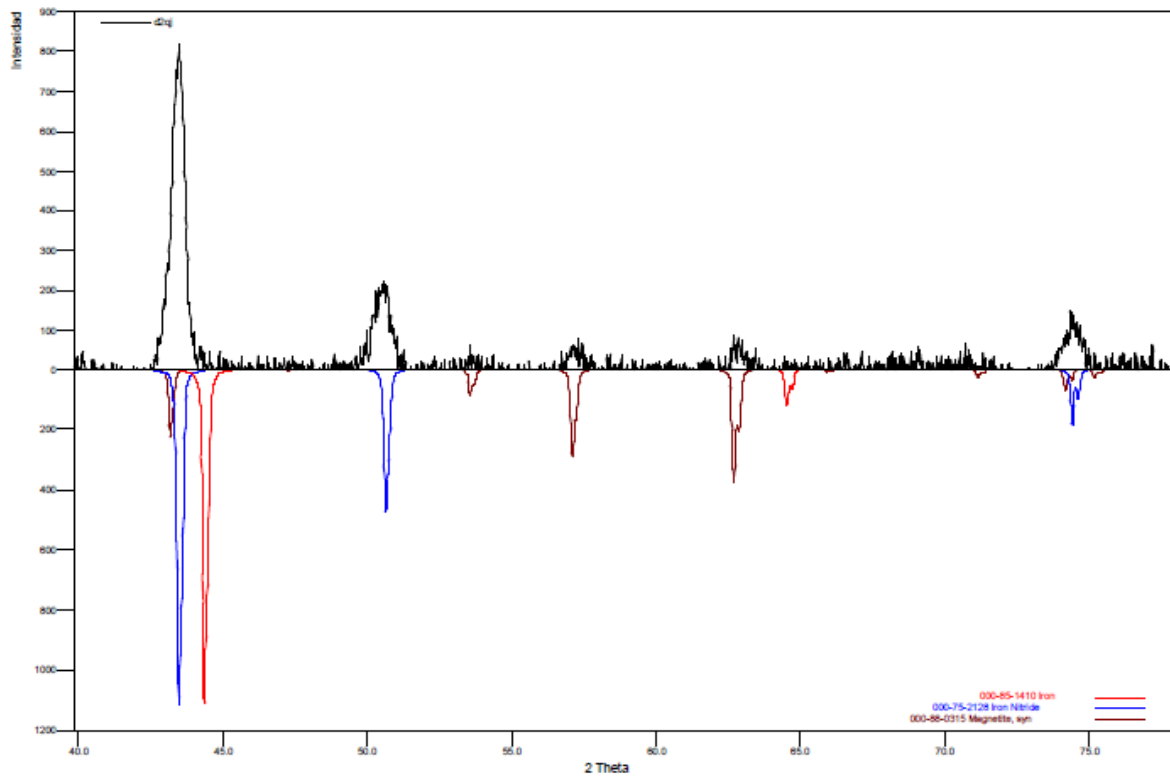


Figura 40. Difractograma de la probeta de acero 316L expuesta a la Mezcla 6 a 550°C.



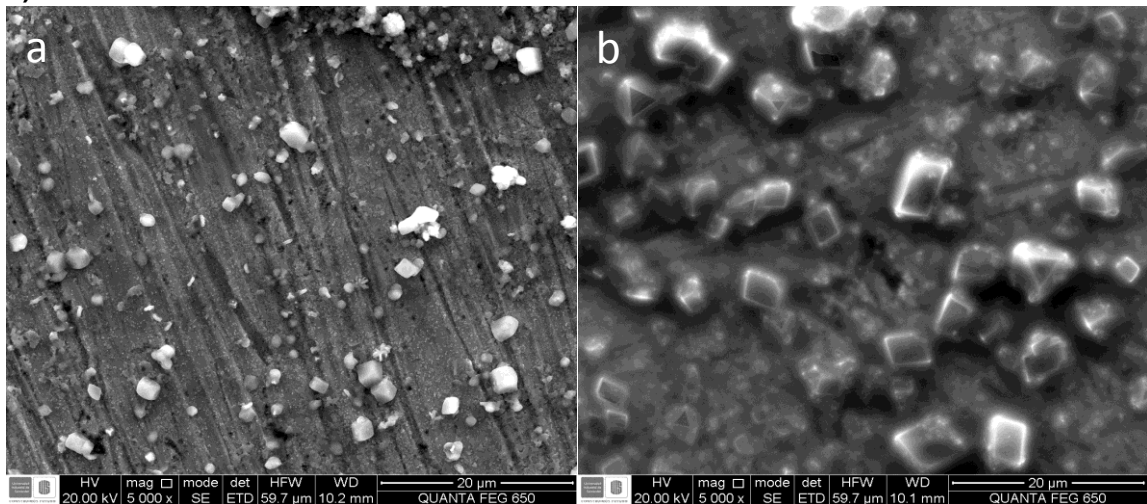
Se debe considerar que el nitruro de hierro es un compuesto estable que funciona como recubrimiento de un material luego de que este se ha visto expuesto a ambientes con un elevado contenido de nitrógeno a temperaturas de 500°C (temperatura de nitruración). Este compuesto permite que el material base, en este caso, acero 316L, adquiera una mayor dureza y resistencia al desgaste y a la fricción.

Igualmente, la magnetita (Fe_3O_4) es un compuesto muy estable a altas temperaturas por lo que es un buen protector del interior de las tuberías que transporten fluidos a temperaturas elevadas.

Estos resultados son significativos porque permiten ver que efectivamente cuando el acero inoxidable 316L se encuentra en contacto con mezclas de nitratos fundidos se forman escamas protectoras de nitruro de hierro y magnetita que protegen el material del desgaste y, por ende, de la corrosión.

Finalmente, se analizaron las muestras de material después de haber sido expuestas al ataque corrosivo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un sistema integrado de microanálisis por Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés).

Figura 41. Micrografías para el material expuesto a la Mezcla 5 a temperaturas de a) 500°C y b) 550°C.



En la Figura 41 se muestran micrografías del material después de haber estado en contacto con la Mezcla 5 y se observan los cristales de sal sobre la superficie del

material. Debido a que el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ es bastante higroscópico, se advierten los rastros de humedad y esto no permite ver con claridad el sustrato.

Figura 42. Micrografías para el material expuesto a la Mezcla 7 a temperaturas de a) 500°C y b) 550°C.

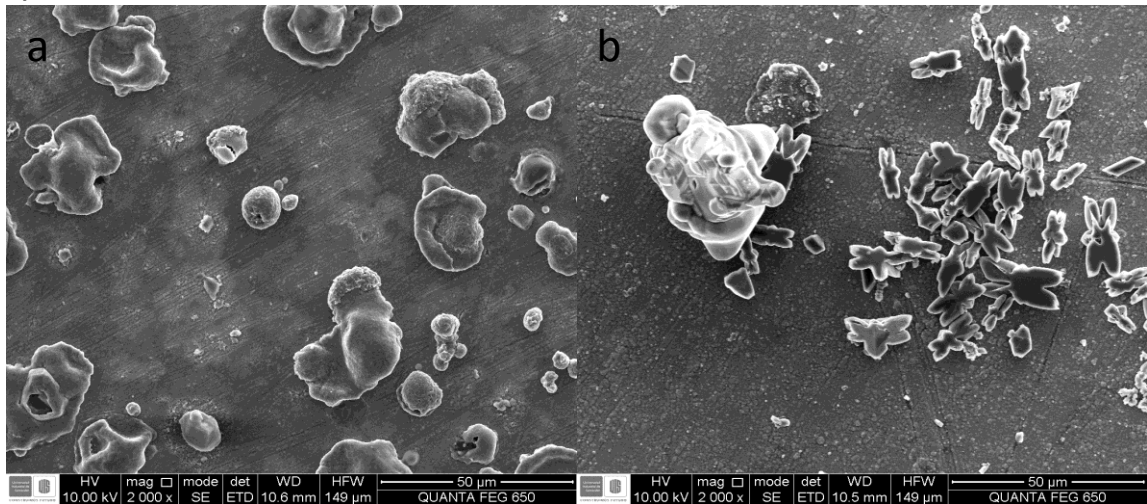
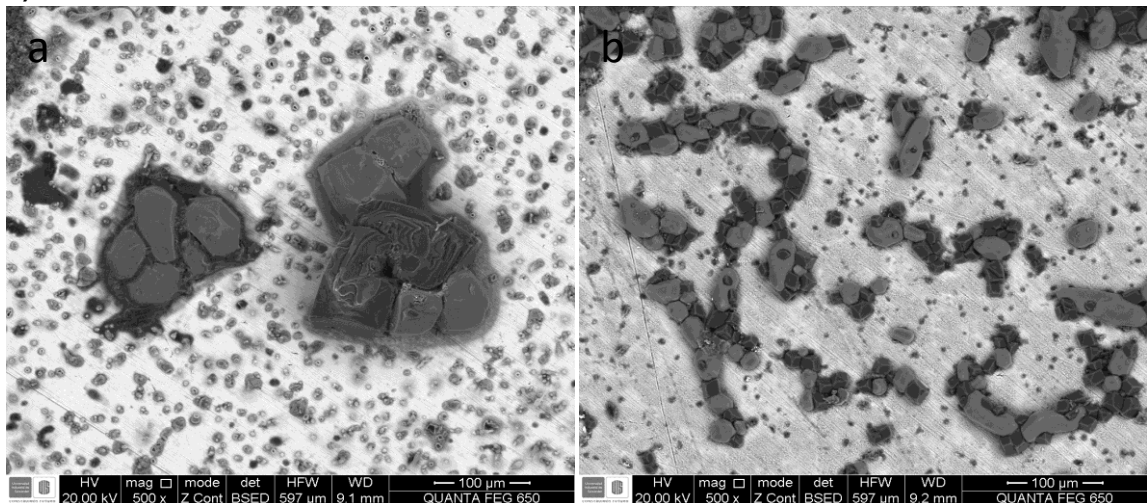


Figura 43. Micrografías para el material expuesto a la Mezcla 8 a temperaturas de a) 500°C y b) 550°C.



Las Figuras 42 y 43 son micrografías del material expuesto a las Mezclas 7 y 8, respectivamente, y en ellas se puede ver la formación de depósitos de sal sobre la superficie del metal. Igualmente no se encontraron señales de picadura, lo cual indica que la escama protectora que se ha formado es efectivamente estable y se adhiere al sustrato metálico.

Mediante el análisis por EDS (Figuras 44 – 47) se pudo determinar la existencia de residuos de cromo y níquel en los depósitos de sal, así como la presencia de hierro, nitrógeno y oxígeno, que confirman los resultados obtenidos por DRX.

Figura 44. EDS del acero en contacto con la Mezcla 2 a 450°C.

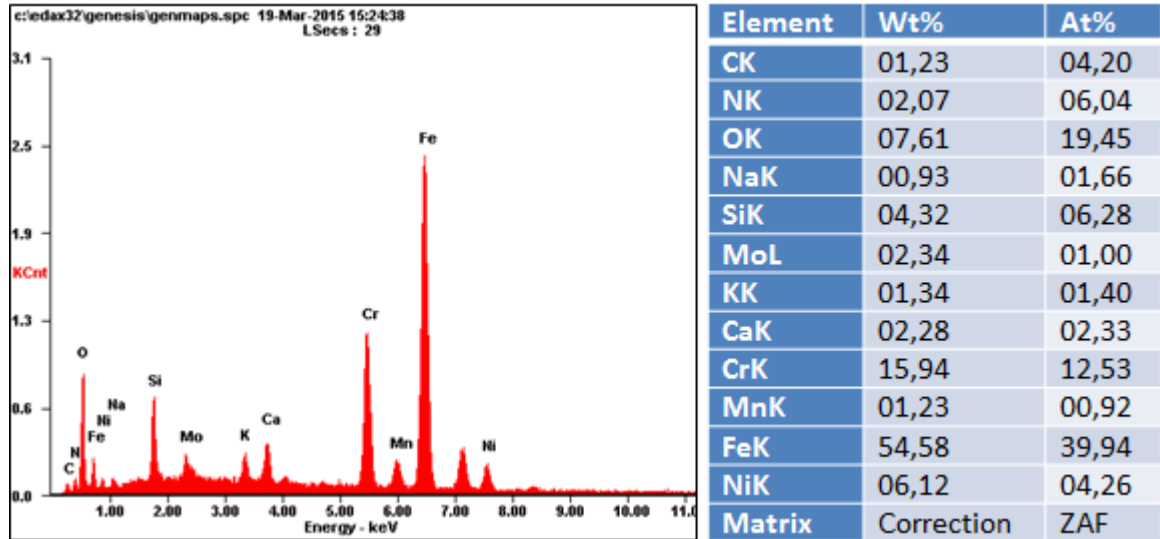


Figura 45. EDS del acero en contacto con la Mezcla 2 a 500°C.

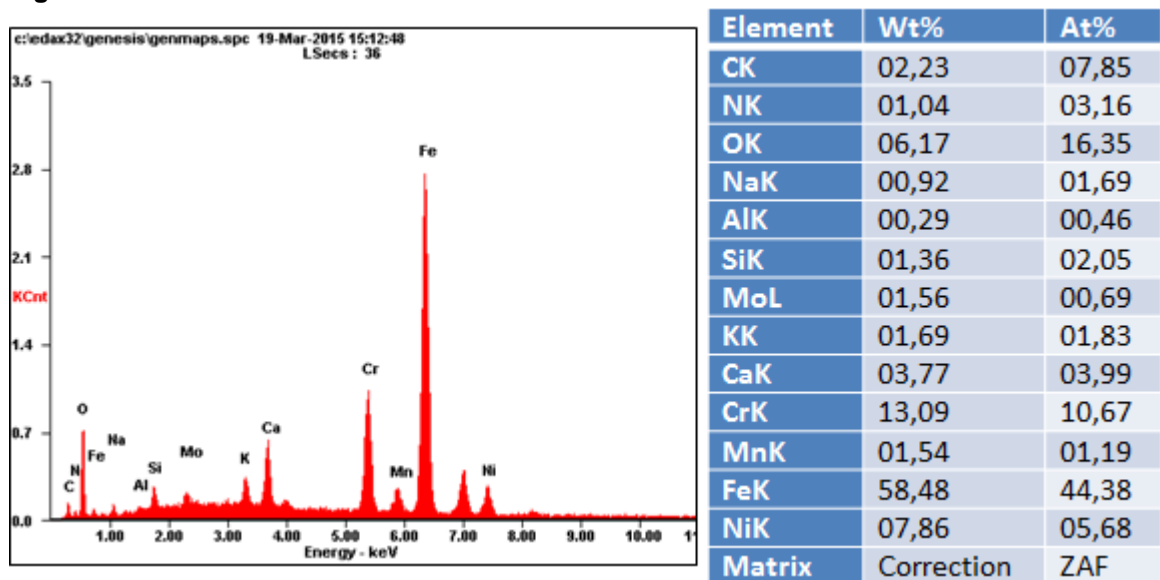
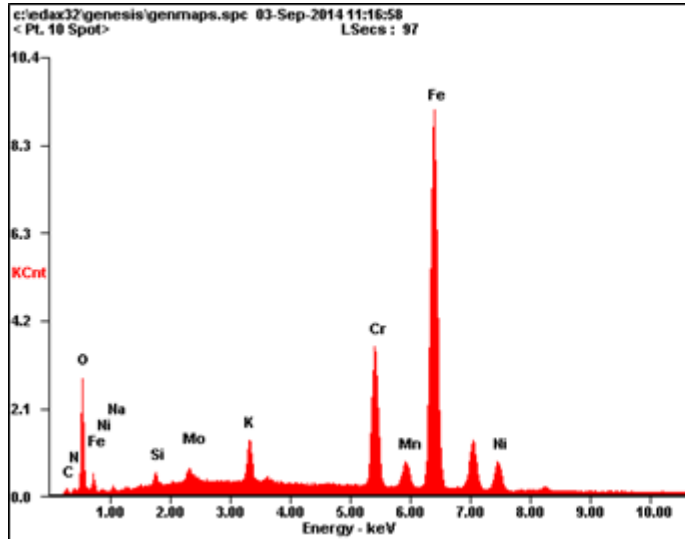
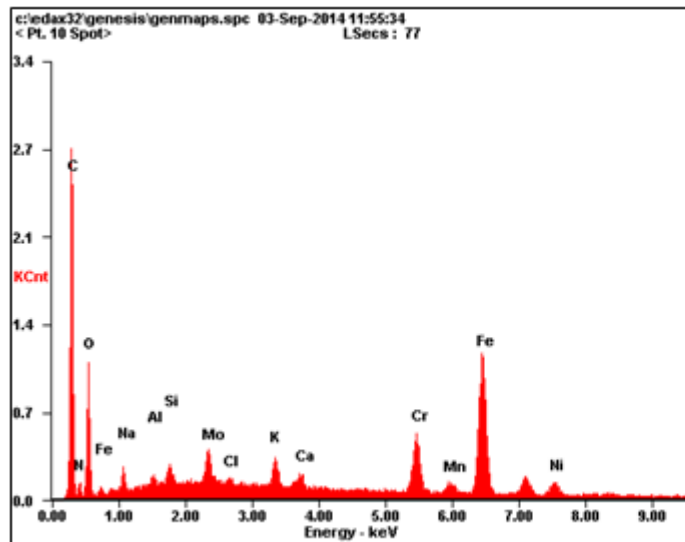


Figura 46. EDS del acero en contacto con la Mezcla 6 a 450°C.



Element	Wt%	At%
CK	00,68	02,63
NK	00,73	02,41
OK	05,67	16,33
NaK	00,35	00,71
SiK	00,78	01,29
MoL	01,65	00,79
KK	02,26	02,66
CrK	14,45	12,82
MnK	01,55	01,30
FeK	64,43	53,22
NiK	07,44	05,85
Matrix	Correction	ZAF

Figura 47. EDS del acero en contacto con la Mezcla 5 a 500°C.



Element	Wt%	At%
CK	37,56	61,41
NK	03,91	05,48
OK	12,69	15,57
NaK	01,76	01,50
AlK	00,58	00,42
SiK	00,75	00,53
MoL	03,54	00,72
ClK	00,40	00,22
KK	01,65	00,83
CaK	00,89	00,43
CrK	06,78	02,56
MnK	00,65	00,23
FeK	25,55	08,98
NiK	03,29	01,10
Matrix	Correction	ZAF

No obstante, en algunas de las muestras se detecta la presencia de silicio y otras impurezas en pequeñas cantidades que pudieron afectar el potencial de corrosión del sistema; esto es debido a que las reacciones de corrosión por sales fundidas son controladas por procesos de oxidación del metal y reducción de las sales y estas impurezas pueden incidir en el grado de acidez o basicidad del electrolito y modificar la velocidad de las reacciones catódicas o anódicas. Asimismo, estas impurezas pueden afectar la integridad o adherencia de la escama protectora formada, lo que resultaría en una mayor corrosión del material [32].

5. CONCLUSIONES

Los análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica demostraron ser muy útiles para determinar el mecanismo de reacción de las sales fundidas sobre el acero inoxidable 316L y complementar así los resultados de velocidad de corrosión obtenidos mediante las técnicas de resistencia a la polarización lineal y polarización potenciodinámica.

La presencia de nitruro de hierro y magnetita en los análisis de DRX indica que el material cuando se ha visto expuesto a ambientes con un elevado contenido de nitrógeno y oxígeno a altas temperaturas es capaz de formar una capa protectora de óxido y sal, y es por esto que las superficies de las muestras expuestas a las mezclas 1, 3, 4, 6, 7 y 8 presentan menores velocidades de corrosión que aquellas muestras que no tenían la mencionada capa. Sin embargo, la presencia de impurezas en algunas de las mezclas afectó la integridad de la capa, lo que ocasionó un daño por corrosión mayor al esperado.

Las mezclas 2 y 5 presentaron un mecanismo de corrosión controlado por la difusión de especies en el fundido, lo que hace pensar que la presencia de nitrato de calcio puede ser un factor que no favorece la formación de la escama protectora.

Las mezclas 3, 4, 6, 7, 8 y 9 presentaron un mecanismo de corrosión controlado por la transferencia de iones a través de una escama protectora de nitruro de hierro y magnetita. Este mecanismo le permite al material tener una mayor resistencia frente la corrosividad de estas mezclas de sales fundidas, lo que a su vez, las hace aptas para ser usadas en aplicaciones de concentradores solares térmicos (CST).

REFERENCIAS

- [1] American Society For Testing And Materials. ASTM Designation: A240/A240M – 15b. Standard specification for chromium and chromium-nickel stainless steel plate, sheet, and strip for pressure vessels and for general applications.
- [2] Autolab Application Note EIS03. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Part 3 – Data Analysis. [En línea]. Available: http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_EIS03.pdf
- [3] Báez, S., Trisancho, J. L., Peña, D. Y., Vásquez, C., Anaya, H. A., La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas. Universidad Nacional de Colombia. DYNA, Noviembre, 2004/Vol. 71, Número 144. Págs. 39 – 47.
- [4] Barrera, E. W., Fernández, O., Vera, E., Ortiz, C. A., Simulación de funciones de transferencia para espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Revista Colombiana de Física, Vol. 38, No. 3, 2006. Págs. 1331 – 1334.
- [5] Bradshaw, R. W., Goods, S. H., Corrosion resistance of stainless steels during thermal cycling in alkali nitrate molten salts. SANDIA REPORT SAND2001-8518, September 2001.
- [6] Bradshaw, R. y Siegel, N., Molten nitrate salt development for thermal energy storage in parabolic trough solar power systems, Proceedings of ES2008 Energy Sustainability 2008. August 10-14, 2008, Jacksonville, Florida USA, 1 – 7.
- [7] Capítulo 5 Caracterización electroquímica. [En línea]. Available: <http://www.tdx.cat/bitstream/10803/6032/7/07CAP5.pdf>
- [8] Coastal Chemical Co. LLC. Catálogo de productos. [En línea]. Available: <http://www.coastalchem.com/#>
- [9] Cuevas-Arteaga, C., Uruchurtu-Chavar, J., Porcayo-Calderón, J., Izquierdo-Montalvo, G., Gonzalez, J., Study of molten salt corrosion of HK-40m alloy applying linear polarization resistance and conventional weight loss techniques. Corrosion Science 46 (2004) 2663–2679.

[10] Diaz, E. F., Cuevas-Arteaga, C., Flores-García, N., Mejía Sintillo, S., Sotelo-Mazón, O., Corrosion performance of AISI-309 exposed to molten salts V_2O_5 - Na_2SO_4 at 700°C applying EIS and R_p electrochemical techniques. Journal of Spectroscopy, Volume 2015, ID 826759. Hindawi Publishing Corporation.

[11] Electrolito de sales fundidas. [En línea]. Available: <http://www.ucm.es/info/metall/transpare/Ballester/Premat10.pdf>

[12] Fernández Díaz-Carralero, A. G., Estudios físico-químicos y de corrosión a elevada temperatura para el diseño de nuevos fluidos almacenadores de energía en centrales solares de concentración. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 2013.

[13] Genescá, J., Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de velocidad de corrosión – Técnica de extrapolación de Tafel o de intersección. UNAM. [En línea] Available: <http://labcorr.net/libro/Tafel2.pdf>

[14] Glatzmaier, G. Summary report for concentrating solar power thermal storage workshop. New Concepts and Materials for Thermal Energy Storage and Heat – Transfer Fluids. Technical Report. NREL, 2011.

[15] Goods, S. H., Bradshaw, R. W., Corrosion of stainless steels and carbon steel by molten mixtures of commercial nitrate salts. Journal of Materials Engineering and Performance 13 (2004) 78 – 87.

[16] Goods, S. H., Bradshaw, R. W., Prairie, M. R., Chavez, J. M., Corrosion of stainless and carbon steels in molten mixtures of industrial nitrates. SANDIA REPORT SAND94-8211, March 1994.

[17] Guangming Liu, Meishuan Li, Yanchun Zhou, Yaming Zhang. Hot corrosion behavior of Ti_3SiC_2 in the mixture of Na_2SO_4 - $NaCl$ melts. Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 1033–1039.

[18] Guillot, S., Faik, A., Rakhmatullin, A., Lambert, J., Veron, E., Echegut, P., Bessada, C., Calvet, N., Py, X., Corrosion effects between molten salts and thermal storage material for concentrated solar power plants. Applied Energy 94 (2012) 174–181.

- [19] Kruizenga, A., Gill, D., Corrosion of iron stainless steels in molten nitrate salt. *Energy Procedia* 49 (2014) 878 – 887.
- [20] Marulanda, J. L., Posada, B. A., Gamboa, D., Protección contra la corrosión por sales fundidas de un acero al carbono por rociado térmico. *Scientia et Technica*. Universidad Tecnológica de Pereira. Año XIII, No 36, Septiembre de 2007.
- [21] Mendoza, J. Durán, R. Genescá, J. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión. [En línea]. Available: <http://labcorr.net/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>
- [22] Michihisa Fukumoto, Chiharu Tachikawame, Yuuki Matsuzaka, Motoi Hara. Formation of Si diffusion layer on stainless steels and their high temperature corrosion resistance in molten salt. *Corrosion Science* 56 (2012) 105–113.
- [23] Muñoz Castro, A. E., Implantación iónica por plasma en titanio y aceros inoxidable usados en prótesis e instrumental médico. Tesis de máster. Universidad Autónoma del Estado de México. 2008.
- [24] Ni, C.S., Lu, L.Y., Zeng, C.L., Niu, Y., Electrochemical impedance studies of the initial-stage corrosion of 310S stainless steel beneath thin film of molten $(0.62\text{Li}, 0.38\text{K})_2\text{CO}_3$ at 650°C . *Corrosion Science* 53 (2011) 1018–1024.
- [25] Qiang Peng, Jing Ding, Xiaolan Wei, Jianping Yang, Xiaoxi Yang. The preparation and properties of multi-component molten salts. *Applied energy* 87 (2010) 2812 – 2817.
- [26] Qiang Peng, Xiaolan Wei, Jing Ding, Jianping Yang, Xiaoxi Yang. High-temperature thermal stability of molten salt materials. *International Journal of Energy Research* 32 (2008) 1164 – 1174.
- [27] Rodríguez, F. J., Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de velocidad de corrosión – Resistencia a la polarización lineal. UNAM. [En línea]. Available: <http://www.labcorr.net/libro/LPR.PDF>
- [28] Rodríguez Rius, D., Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus

propiedades para aplicaciones biomédicas. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Catalunya. 2000.

[29] Therminol heat transfer fluid by Eastman Chemical Co. Catálogo de productos. [En línea]. Available: <http://www.therminol.com/products>

[30] Tristancho, J. L., Almeraya, F., Chacón, J., Estudio de la corrosión por sales fundidas en el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl, depositado por plasma spray. Scientia et Technica. Universidad Tecnológica de Pereira. Año XVI, No 44, Abril de 2010.

[31] Tristancho, J. L., Báez, S., Peña, D. Y., Vásquez, C., Aplicación de la técnica de ruido electroquímico para la evaluación de la corrosión en caliente por sales fundidas. DYNA, Universidad Nacional de Colombia. Noviembre, 2004/Vol. 71, Número 144. Págs. 85 – 92.

[32] Trinstancho-Reyes, J. L., Sanchez-Carrillo, M., Sandoval-Jabalera, R., Orozco- Carmona, V. M., Almeraya-Calderón, F., Chacón-Nava, J. G., Gonzalez-Rodriguez, J. G., Martínez-Villafaña, A., Electrochemical impedance spectroscopy investigation of alloy inconel 718 in molten salts at high temperature. Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 419 – 431

[33] Vasquez Gutiérrez, J. L., Empleo de la técnica de espectroscopia de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo. Tesis de máster. Universidad Politécnica de Valencia. 2007.

[34] Vera, E. Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos, metal /medio acuoso. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 34 (131): 241-251, 2010.

[35] Zeng, C. L., Guo, P. Y., Wu, W. T., Electrochemical impedance spectra for the corrosion of two-phase Cu–15Al alloy in eutectic (Li, K)₂CO₃ at 650°C in air. Electrochimica Acta 49 (2004) 1445 – 1450.

[36] Zeng, C. L., Guo, P. Y., Wu, W. T., Electrochemical impedance of two-phase Ni–Ti alloys during corrosion in eutectic (0.62Li, 0.38K)₂CO₃ at 650°C. Electrochimica Acta 49 (2004) 2271 – 2277.

[37] Zeng, C. L., Li, J., Electrochemical impedance studies of molten $(0.9\text{Na},0.1\text{K})_2\text{SO}_4$ -induced hot corrosion of the Ni-based superalloy M38G at 900°C in air. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5533 – 5538.

[38] Zeng, C. L., Wang, W., Wu, W. T., Electrochemical impedance models for molten salt corrosion. *Corrosion Science* 43 (2001) 787 – 801.

[39] Zeng, C. L., Zhang, T., Electrochemical impedance study of corrosion of B-1900 alloy in the presence of a solid Na_2SO_4 and a liquid 25 wt.% NaCl –75 wt.% Na_2SO_4 film at 800°C in air. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1429 – 1433.

BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM Designation: G59 – 97. Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM Designation: G102 – 89. Standard practice for calculations of corrosion rates and related information from electrochemical measurements.

BARD, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Ed. John Wiley & Sons, Inc, 2ª Edición. 2001.

CHHABARA, R. Subiendo la temperatura: sales fundidas como fluidos transmisores de calor. 2010. [En línea]. Available: <http://es.csptoday.com/tecnolog%C3%ADa/subiendo-la-temperatura-sales-fundidas-como-fluidos-transmisores-de-calor>

CRESPO, D. Diseño de una central solar termoeléctrica de 50 MW con 4 horas de almacenamiento con tecnología de canales parabólicos. Proyecto de grado. Universidad Carlos III de Madrid. Escuela Politécnica Superior. 2010.

KALOGIROU, S., Solar thermal collectors and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* 30 (2004) 231–295.

MINLIN YANG, Xiaoxi Yang, Xiaoping Yang, Jing Ding. Heat transfer enhancement and performance of the molten salt receiver of a solar power tower. *Applied Energy* 87 (2010) 2808–2811.

MONTES, M. J., Análisis y propuestas de sistemas solares de alta exergía que emplean agua como fluido calorífero. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 2008.

ROBERGE, P. R., *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. Ed. McGraw-Hill Companies, Inc. 2008.

WANG, T., Mantha, D., Reddy, R. A., Thermal stability of the eutectic composition in $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$ ternary system used for thermal energy storage. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 100 (2012) 162–168.

ZALBA, B., Marín, J. M., Cabeza, L. F., Mehling, H., Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23 (2003) 251 – 283.

ANEXOS

ANEXO A. Técnicas Electroquímicas

Los aspectos teóricos de las técnicas electroquímicas involucran los parámetros de potencial eléctrico [E], en unidades de Voltios [V] y de corriente eléctrica [I], que tiene unidades de Amperios [A]. El potencial eléctrico es el parámetro que involucra todos los aspectos termodinámicos de un sistema electroquímico, mientras que la corriente eléctrica define los aspectos cinéticos y, por ende, la velocidad de intercambio de carga y especies en una interfase.

Para poder medir los procesos de corriente eléctrica en la interfase, se hace necesario polarizarla.

Resistencia a la Polarización Lineal

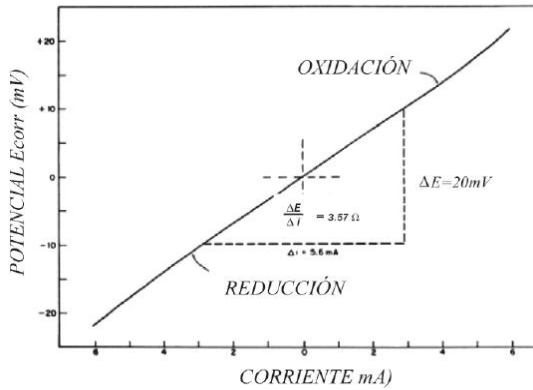
Esta técnica tiene su fundamento en la Ley de Ohm, que indica que “la diferencia de potencial entre 2 puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.” [27]

Por lo tanto, se busca polarizar el electrodo de trabajo con potenciales muy pequeños de tal manera que la interfase no cambie de manera sustancial sus condiciones eléctricas y se mantenga la relación lineal entre potencial de interfase y corriente de interfase. Se puede obtener el valor de la resistencia a la polarización (R_p) a partir de la pendiente de la recta que se origina al graficar potencial (E) contra corriente (I).

Los rangos de polarización que garantizan la linealidad en la respuesta oscilan entre máximos de ± 20 mV respecto al potencial de equilibrio (de corrosión) del electrodo de trabajo. [34]

La representación obtenida con este método se puede observar en la Figura 48.

Figura 48. Curva de polarización lineal.



Fuente: [34]

Polarización Potenciodinámica

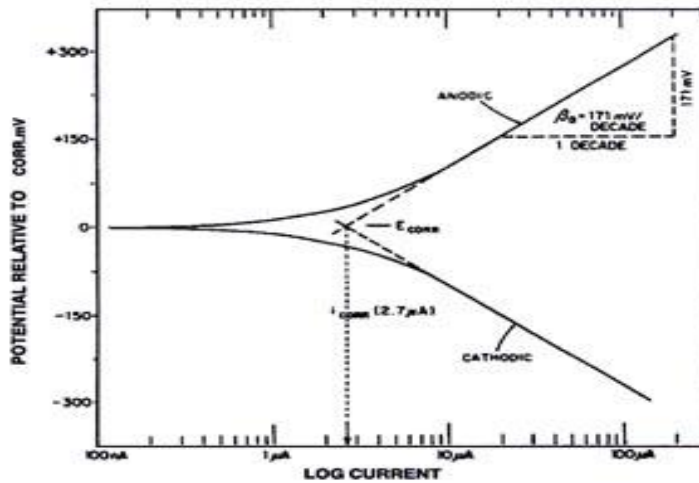
En una celda electroquímica, cuando la fuente de voltaje polariza de tal manera que impulsa electrones hacia el electrodo de trabajo, se dice que ocurren reacciones de reducción sobre dicho electrodo. Cuando ocurre el caso contrario, es decir, saca electrones del electrodo de trabajo, la reacción es de oxidación. Ambos casos fueron estudiados por Butler y Volmer, quienes formularon la ecuación lleva su nombre y que describe este mecanismo.

Por lo tanto, cuando un sistema recibe potenciales que alteran el equilibrio de su interfase, la relación entre el potencial y la corriente corresponde al mostrado por la ecuación de Butler – Volmer.

$$i = i_0 \left(e^{-\frac{\beta F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\beta) F \eta}{RT}} \right)$$

El barrido de potencial se grafica en función del logaritmo de la densidad de corriente (E Vs $\text{Log } i$), por lo que gráficamente la corriente de corrosión (i_{corr}) se puede determinar mediante el trazado de una línea tangente a cada una de las curvas de polarización (anódica y catódica). Como muestra la Figura 49, el punto donde se interceptan las rectas tangentes a las curvas permite por extrapolación determinar el punto de corte en el eje de corriente, que corresponde a la corriente de corrosión (i_{corr}) [34].

Figura 49. Curva de polarización de Tafel.



Fuente: PADILLA, E. Comportamiento de los aceros inoxidables frente a la corrosión electroquímica.

Además, gracias a que el intervalo de polarización es más amplio, se puede obtener más información sobre la cinética de corrosión y la tendencia del electrodo de trabajo a pasivarse. Asimismo, esta técnica permite el estudio de la corrosión uniforme y de la corrosión localizada [23].

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

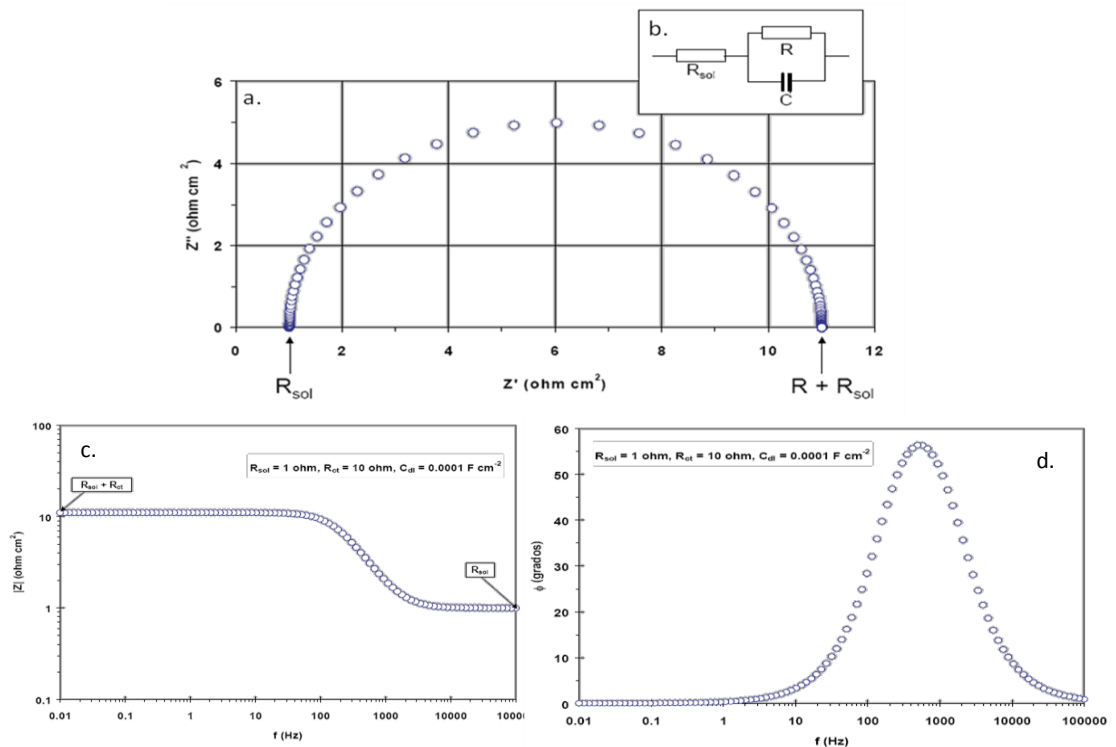
La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es una prueba no destructiva para caracterización de sistemas electroquímicos que se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) aplicada a un electrodo, cuya respuesta correspondiente representa un cambio en la impedancia del sistema. Este método proporciona información amplia, ya que permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución como una red de elementos resistivos y capacitivos, ofreciendo una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar [3].

El procedimiento experimental consiste en aplicar un señal de voltaje AC de amplitud fija (pequeña, del orden de 20 mV pico a pico), pero variando la frecuencia en un rango que va desde los KHz hasta los mHz. La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase [21].

Los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos (Circuitos Equivalentes), compuestos por: resistencias (R),

capacitancias (C), inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos [2] (Figura 50). A partir de un esquema eléctrico dado, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de EIE. Los resultados pueden ser interpretados mediante los diagramas de Bode (Figura 50.c), en los cuales es posible identificar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como R_s (Resistencia del electrolito) y R_p (Resistencia a la polarización), con pendiente de cero. Las regiones dominadas por los elementos capacitivos poseen una pendiente negativa.

Figura 50. a) Diagrama de Nyquist. Componente real (Z') e imaginario (Z''). b) Circuito equivalente en paralelo con resistencia (R) – capacitancia (C), que considera la resistencia del electrolito. c) Diagrama de Bode, Z Vs f . d) Diagrama de Ángulo de fase.



Fuente: [21]

ANEXO B. Cálculo de la Velocidad de Corrosión

Después de extrapolar el valor de i_{corr} en las gráficas de polarización potenciodinámica, se realiza el cálculo de velocidad de corrosión siguiendo las directrices de la norma ASTM G 102 – 89.

$$V_{corr} = K_1 * \frac{i_{corr}}{\rho} * EW$$

Donde $K_1 = 3,27 \times 10^{-3} mm \text{ g}/\mu A \text{ cm yr}$

$\rho = \text{Densidad de la aleación} = 8 \text{ g}/cm^3$ [25]

EW es el peso equivalente de la aleación que se calcula así:

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}} = 19,8729905$$

W_i , f_i y n_i son el peso atómico, la fracción másica y la valencia de cada elemento en la aleación. Estos valores se presentan en la Tabla 19.

Tabla 19. W_i , n_i y f_i para el acero inoxidable 316L.

Elemento	W_i (g/mol)	n_i	f_i	$\frac{n_i f_i}{W_i}$
Cr	51,9961	3	0,1800	0.010385394
Mo	95,94	6	0,0300	0.001876173
Mn	54,938	2	0,0200	0.000728093
Ni	58,6934	2	0,1400	0.004770553
Fe	55,8454	3	0,6196	0.033287433

ANEXO C. Ajustes en Circuitos Equivalentes

Tabla 20. Chi cuadrado y suma ponderada de cuadrados en los circuitos equivalentes.

Mezcla	Temperatura [°C]	Chi cuadrado	Suma ponderada de los cuadrados
1	450	2,7866E-05	0,00055733
	500	1,8005E-04	0,003601
	550	4,5428E-05	0,00090856
2	450	4,5656E-05	0,00095878
	500	5,2756E-04	0,012134
	550	3,7194E-04	0,0085546
3	450	2,5407E-04	0,0058435
	500	5,1704E-04	0,011892
	550	5,7059E-04	0,013124
4	450	8,2756E-05	0,0019034
	500	3,8968E-04	0,0089628
	550	4,5537E-04	0,010929
5	450	1,2323E-04	0,0025879
	500	3,3144E-04	0,0069603
	550	5,6578E-05	0,0013013
6	450	9,5555E-04	0,18155
	500	9,1509E-05	0,017661
	550	5,6593E-04	0,10753
7	450	2,9971E-04	0,049751
	500	6,6390E-04	0,12017
	550	9,2033E-04	0,17578
8	450	2,0375E-03	0,38713
	500	3,6286E-03	0,62775
	550	1,4099E-03	0,2693
9	450	4,8376E-05	0,0011127
	500	1,7613E-03	0,29413
	550	2,2487E-03	0,43401