



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACION EN INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS

**“CORROSIÓN DE LA ALEACION Ni-20Cr Y EL ACERO
T22 EN SALES FUNDIDAS DE NITRATO”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

NESTOR BELISARIO GÓMEZ GUZMÁN

**DIRECTORES: DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ, DR.
JESÚS PORCAYO CALDERÓN**

**SINODALES: DRA, MARYNA VASILIVNA VLASOVA, DR. ISAÍ ROSALES
CADENA, DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN, DRA. MAURA CASALES
DÍAZ, DR. ROY LÓPEZ SESENES.**

CUERNAVACA, MORELOS

Enero, 2023.

RESUMEN

En este proyecto de tesis, se reporta el comportamiento de la corrosión sobre la aleación Ni20Cr y el acero T22 a tres diferentes temperaturas en dos diferentes mezclas de sales eutécticas, 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ y 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10 % La(NO₃)₃. Se realizaron pruebas de ganancia y pérdida de masa, así como pruebas electroquímicas que incluyen potencial a circuito abierto, resistencia a la polarización lineal, espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización potenciodinámicas. Los resultados gravimétricos y electroquímicos indicaron una disminución en la resistencia a la corrosión con el incremento de la temperatura en ambos materiales y en ambas sales fundidas, en donde la aleación Ni20Cr mostró una menor velocidad de corrosión. La adición de 10% La(NO₃)₃ incremento la agresividad de la sal ocasionado por el incremento de la basicidad por una mayor descomposición de iones nitratos a iones nitritos. Los análisis complementarios de microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X , mostraron para el caso de la aleación Ni20Cr daño interno a 500°C en ambos medios, y se detectó la presencia de NiO, Cr₂O₃, NiCr₂O₄ sobre la superficie en la ausencia de La(NO₃)₃, y la presencia de La₂O₃ en presencia de La(NO₃)₃. Para el caso del acero T22 a 500°C en la sal sin La(NO₃)₃ se observó una capa de productos de corrosión cercana a las 50 micras compuesta por Fe₂O₃, Cr₂O₃, Fe₃O₄, y con la adición de La(NO₃)₃ se observó una capa de productos de corrosión alrededor de 25 micras formada por Fe₂O₃, Cr₂O₃, Fe₃O₄ La₂O₃, LaCrO₄, LaFeO₃.

ABSTRACT

In this thesis project, the behavior of corrosion on the Ni20Cr alloy and T22 steel is reported at three different temperatures in two different mixtures of eutectic salts, 60% NaNO₃ - 40% KNO₃ and 54% NaNO₃ - 36% KNO₃ - 10%. Mass gain and mass loss tests were performed, as well as electrochemical tests including open circuit potential, linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy, and potentiodynamic polarization curves. The gravimetric and electrochemical results indicated a decrement in corrosion resistance with the temperature rise in both materials and in both molten salts, where the Ni20Cr alloy showed a lower corrosion rate. The addition of 10% La (NO₃)₃ increased the aggressiveness of the salt caused by the increase in basicity due to a further decomposition of nitrate ions to nitrite ions. The complementary analysis of scanning electron microscopy and X-ray diffraction, showed for the case of the Ni20Cr alloy internal damage at 500°C in both media, and the presence of NiO, Cr₂O₃, NiCr₂O₄ was detected on the surface in the absence of La(NO₃)₃, and La₂O₃ in the presence of La(NO₃)₃. In the case of T22 steel at 500°C in the salt without La(NO₃)₃, a layer of corrosion products close to 50 microns was observed formed by Fe₂O₃, Cr₂O₃, Fe₃O₄ and with the addition of La(NO₃)₃ a layer of corrosion products was observed around 25 microns formed by Fe₂O₃, Cr₂O₃, Fe₃O₄ La₂O₃, LaCrO₄, LaFeO₃.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) por permitirme pertenecer al programa de doctorado.

Al Instituto de Ciencias Físicas (ICF), UNAM, por permitirme colaborar y ser asesorado por distintos investigadores.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo económico otorgado durante el doctorado con convenio No. 732676.

Al Dr. José Gonzalo González Rodríguez por permitirme trabajar bajo su tutela.

Al Dr. Jesús Porcayo Calderón por su tutela y consejos en las diferentes etapas del proyecto.

A mis revisores, Dra. Maryna Vasilivna Vlasova, Dr. Isaí Rosales Cadena, Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, Dra. Maura Casales Díaz, Dr. Roy López Sesenes, por sus observaciones y correcciones.

Al Dr. Lorenzo Martínez Gómez por permitirme colaborar con su grupo de trabajo y el apoyo otorgado bajo el proyecto CONACYT SENER Sustentabilidad Energética No: 232611 - Laboratorio Nacional de Materias Primas, Metalurgia y Aleaciones Estratégicas basadas en Tierras Raras orientadas a fortalecer la Sustentabilidad de los Sectores Energía, Transporte y Comunicaciones, durante mi estancia en el ICF.

Al grupo de Ciencias de los Materiales del ICF: Dr. Mohan Kumar Kesarla, Dra. Maura Casales Díaz, Mtro. José Juan Ramos Hernández.

DEDICATORIAS

A mi familia y amigos.

CAPITULO 1	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Planteamiento del problema	8
1.3 Justificación	8
1.4 Hipótesis.....	9
1.5 Objetivos.....	9
CAPITULO 2	10
2.1 Torres de Concentración Solar	10
2.1.1 Helioestatos.....	11
2.1.2 Receptores	11
2.1.3 Fluido de transferencia de calor (FTC)	11
2.1.4 Almacenamiento térmico.....	11
2.1.4.1 Almacenamiento por calor sensible	12
2.1.4.2 Almacenamiento por calor latente.....	12
2.1.4.3 Almacenamiento termoquímico	12
2.2 Corrosión en sales fundidas	14
2.2.1 Mecanismo de corrosión en relación con pérdida de masa	16
2.2.2 Mecanismo de corrosión mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	18
2.2.3 Compatibilidad de materiales en sistemas de concentración solar. 22	
CAPITULO 3	25
Procedimiento experimental	25
3.1 Material de prueba.....	25
3.2 Análisis Microestructural	26
3.3 Medio corrosivo	26
3.4 Pruebas gravimétricas	27
3.5 Pruebas electroquímicas	28
3.6 Análisis superficial	30
CAPITULO 4	31
Resultados y Discusión	31

4.1	Resultados aleación Ni20Cr	31
4.1.1	Análisis Microestructural	31
4.1.2	Ensayos Gravimétricos - sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ ...	33
4.1.3	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido - sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃	37
4.1.4	Análisis Gravimétrico en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃	44
4.1.5	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido - 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃	47
4.1.6	Análisis por Difracción de Rayos X	53
4.1.7	Mecanismos de Reacción.....	57
4.1.8	Potencial a Circuito Abierto (OCP)	64
4.1.9	Curvas de polarización potenciodinámica.....	66
4.1.10	Resistencia a la Polarización Lineal (LPR)	70
4.1.11	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	75
4.2	Resultados Acero T22	96
4.2.1	Análisis Microestructural	96
4.2.2	Ensayos Gravimétricos en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃	97
4.2.3	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido.....	100
4.2.4	Análisis Gravimétrico en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃	108
4.2.5	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido.....	111
4.2.6	Análisis por Difracción de Rayos X	120
4.2.7	Mecanismo de Reacción.....	123
4.2.8	Potencial a Circuito Abierto (OCP)	126
4.2.9	Curvas de polarización potenciodinámicas.....	128
4.2.10	Resistencia a la polarización lineal (LPR)	132
4.2.11	Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS).....	136
	Conclusiones	152
	Referencias	155

ANEXOS..... 177

Tabla 2.1. Guía de corrosión por pérdida de masa en la industria	24
Tabla 3.1. Composición química del acero T22 (% peso).....	25
Tabla 4.1. Parámetros electroquímicos de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a diferentes temperaturas.....	68
Tabla 4.2. Parámetros electroquímicos de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a diferentes temperaturas.....	69
Tabla 4.3. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 300 °C.	89
Tabla 4.4. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 400 °C.	90
Tabla 4.5. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 500 °C.	90
Tabla 4.6. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 300 °C.	90
Tabla 4.7. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 400 °C.	90
Tabla 4.8. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 500 °C.	91
Tabla 4.9. Parámetros electroquímicos del acero T22 inmerso en la sal 60% NaNO ₃ – 40% KNO ₃ a diferentes temperaturas	129
Tabla 4.10 Parámetros electroquímicos del acero T22 inmerso en la sal NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a diferentes temperaturas	131
Tabla 4.11. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 300 °C.	147
Tabla 4.12. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 400 °C.	148

Tabla 4.13. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 500 °C. 148

Tabla 4.14 Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 300 °C. 148

Tabla 4.15. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 400 °C..... 148

Tabla 4.16. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 500 °C..... 149

Figura 2.1 Diagrama de operación de una torre de concentración solar	10
Figura 2.2. Representación del comportamiento lineal en relación con la variación de masa respecto al tiempo.....	16
Figura 2.3. Representación del comportamiento parabólico en relación con la variación de masa respecto al tiempo.	17
Figura 2.4. Representación del comportamiento logarítmico en relación con la variación de masa respecto al tiempo.	17
Figura 2.5. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente representativo de un metal no activo en sales fundidas.....	19
Figura 2.6. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente representativo de un metal formador de una capa porosa de productos de corrosión.....	20
Figura 2.7. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente representativo de un metal formador de una capa protectora de productos de corrosión.	21
Figura 2.8. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente representativo de un metal formador de una capa protectora de productos de corrosión y la presencia de un ataque localizado.	22
Figura 3.1. Preparación del electrodo de trabajo.....	28
Figura 3.2. Arreglo experimental empleado en las diferentes pruebas electroquímicas.	29
Figura 4.1. Microestructura de la aleación Ni20Cr.....	31
Figura 4.2. Mapeo de elementos de la microestructura de la aleación Ni20Cr.....	32
Figura 4.3. Composición química elemental de la superficie de la aleación Ni20Cr.....	32
Figura 4.4. Diagrama de fase de la aleación Ni20Cr.....	32
Figura 4.5. Variación en masa experimentada por la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a diferentes tiempos y temperaturas.	33
Figura 4.6. Pérdida de masa experimentada por la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a diferentes tiempos y temperaturas.	35
Figura 4.7. Velocidad de corrosión experimentada por la aleación Ni20Cr en función del tiempo inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a diferentes temperaturas.....	37

Figura 4.8. Aspectos morfológicos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 300 °C; a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h y d) 1000 h.	38
Figura 4.9. Aspectos morfológicos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 400 °C; a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h y d) 1000 h.	38
Figura 4.10. Aspectos morfológicos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 500 °C; a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h y d) 1000 h.	39
Figura 4.11. Mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 300 °C y 1000 h de inmersión.	40
Figura 4.12. Mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 400 °C y 1000 h de inmersión.	41
Figura 4.13. Mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 500 °C y 1000 h de inmersión.	41
Figura 4.14. Aspecto en sección transversal de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ después de 1000 h de inmersión; a) 300 °C, b) 400 °C, c) 500 °C.	42
Figura 4.15. Barrido en línea (EDS linescan) de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ 500 °C durante 1000 horas.	43
Figura 4.16. Ganancia de masa de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ durante 1000 h a diferentes temperaturas.	44
Figura 4.17. Pérdida de masa de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ durante 1000 h a diferentes temperaturas.	46
Figura 4.18. Velocidad de corrosión experimentada por la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ durante 1000 h a diferentes temperaturas.	46
Figura 4.19. Aspectos morfológicos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 300 °C: a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h y d) 1000 h.	47
Figura 4.20. Aspectos morfológicos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 400 °C: a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h y d) 1000 h.	48

Figura 4.21. Aspectos morfológicos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 500 °C: a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h y d) 1000 h.	49
Figura 4.22. Mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 300 °C y 1000 horas de inmersión.	50
Figura 4.23. Mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 400 °C y 1000 horas de inmersión.	51
Figura 4.24. Mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 500 °C y 1000 horas de inmersión.	51
Figura 4.25. Aspecto en sección transversal de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ después de 1000 h de inmersión; a) 300 °C, b) 400 °C, c) 500 °C.	52
Figura 4.26. Barrido en línea de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 500 °C durante 1000 horas.	53
Figura 4.27. Difractograma de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 300 °C a los diferentes tiempos de inmersión.	54
Figura 4.28. Difractograma de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 400 °C a los diferentes tiempos de inmersión.	54
Figura 4.29. Difractograma de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 500 °C a los diferentes tiempos de inmersión.	55
Figura 4.30. Difractograma de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 300 °C a los diferentes tiempos de inmersión.	56
Figura 4.31. Difractograma de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 400 °C a los diferentes tiempos de inmersión.	56
Figura 4.32. Difractograma de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 500 °C a los diferentes tiempos de inmersión.	57

Figura 4.33. Descomposición térmica de la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ y la sal fundida 54% NaNO ₃ - 36% KNO ₃ - 10% La(NO ₃) ₃	62
Figura 4.34. Curva DSC de la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ y la sal fundida 54% NaNO ₃ - 36% KNO ₃ - 10% La(NO ₃) ₃	63
Figura 4.35. Variación del potencial de circuito abierto (OCP) para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃	64
Figura 4.36. Variación del potencial de circuito abierto (OCP) para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ - 36% KNO ₃ - 10% La(NO ₃) ₃	65
Figura 4.37. Curvas de polarización potenciodinámica de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a diferentes temperaturas.....	66
Figura 4.38. Curvas de polarización potenciodinámica de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ - 36% KNO ₃ - 10% La(NO ₃) ₃ a diferentes temperaturas.	68
Figura 4.39. Variación de la resistencia a la polarización lineal de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ en el tiempo a las diferentes temperaturas de ensayo.	70
Figura 4.40. Variación de la resistencia a la polarización lineal de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ - 36% KNO ₃ - 10% La(NO ₃) ₃ en el tiempo a las diferentes temperaturas de ensayo.....	71
Figura 4.41. Variación de la velocidad de corrosión de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ en el tiempo a las diferentes temperaturas de ensayo.	74
Figura 4.42. Variación de la velocidad de corrosión de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ - 36% KNO ₃ - 10% La(NO ₃) ₃ en el tiempo a las diferentes temperaturas de ensayo.	74
Figura 4.43. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 300 °C.....	76
Figura 4.44. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para la aleación Ni20Cr inmersa en sal la fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 400 °C.....	79
Figura 4.45. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 500 °C.....	82

Figura 4.46. Circuitos equivalentes empleado para modelar el comportamiento de la aleación Ni20Cr en sales de nitratos.	83
Figura 4.47. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 300 °C.	84
Figura 4.48. Evolución de los espectros de impedancia para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 400 °C.....	86
Figura 4.49. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 500 °C.	88
Figura 4.50 Variación de los valores de Rct de la aleación Ni20Cr en función del tiempo. (a) sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ , (b) sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃	91
Figura 4.51 Variación de los valores de Rox de la aleación Ni20Cr en función del tiempo. (a) sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ , (b) sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃	92
Figura 4.52 Variación de los valores de Cdl de la aleación Ni20Cr en función del tiempo. (a) sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ , (b) sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃	93
Figura 4.53 Variación de los valores de Cox de la aleación Ni20Cr en función del tiempo. (a) sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ , (b) sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃	94
Figura 4.54 Variación en el tiempo de los valores de (Rct+Rox) de la aleación Ni20Cr en ambas sales a las diferentes temperaturas de ensayo. a) 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ , b) 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃	95
Figura 4.55 Microestructura del acero T22	96
Figura 4.56. Mapeo de elementos del acero T22.	97
Figura 4.57 Variación en masa experimentada por el acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a diferentes tiempos y temperaturas.....	97
Figura 4.58. Pérdida de masa experimentada por el acero T22 inmerso en sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a diferentes tiempos y temperaturas.....	99
Figura 4.59. Velocidad de corrosión experimentada por el acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a diferentes tiempos y temperaturas.	100

Figura 4.60. Micrografías del acero T22 expuesto a la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a diferentes tiempos a 300°C. a) 250 h, b)500 h, c) 750 h, d) 1000.....	101
Figura 4.61. Micrografías del acero T22 expuesto a la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a diferentes tiempos a 400°C. a) 250 h, b)500 h, c) 750 h, d) 1000.....	102
Figura 4.62. Micrografías del acero T22 expuesto a la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a diferentes tiempos a 500°C. a) 250 h, b)500 h, c) 750 h, d) 1000 h.....	103
Figura 4.63 Mapeo de elementos de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ 1000 h a 300°C.	104
Figura 4.64 Mapeo de elementos de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ durante 1000 h a 400°C.....	105
Figura 4.65 Mapeo de elementos de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ durante 1000 h a 500°C.....	106
Figura 4.66. Aspecto en sección transversal del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ después de 1000 h de inmersión: a) 300°C, b) 400°C, c) 500°C.	107
Figura 4.67. Barrido en línea (EDS linescan) del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 500°C durante 1000h.....	108
Figura 4.68. Variación de masa del acero T22 inmerso en sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a diferentes tiempos y temperaturas.....	109
Figura 4.69 Pérdida de masa experimentada por el acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a diferentes tiempos y temperaturas.....	110
Figura 4.70. Velocidad de corrosión experimentada por el acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a diferentes tiempos y temperaturas.....	111
Figura 4.71 Micrografías del acero T22 expuesto a la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a diferentes tiempos a 300°C. a) 250 h, b)500 h, c) 750 h, d) 1000 h	112
Figura 4.72 Micrografías del acero T22 expuesto a la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a diferentes tiempos a 400°C. a) 250 h, b)500 h, c) 750 h, d) 1000 h.	113

Figura 4.73. Micrografías del acero T22 expuesto a la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a diferentes tiempos a 500°C. a) 250 h, b)500 h, c) 750 h, d) 1000 h.	114
Figura 4.74 Mapeo de elementos de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ durante 1000 h a 300°C.	115
Figura 4.75 Mapeo de elementos de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ durante 1000 h a 400°C.	116
Figura 4.76 Mapeo de elementos de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ durante 1000 h a 500°C.	117
Figura 4.77. Aspecto en sección transversal del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ después de 1000 h de inmersión: a) 300°C, b) 400°C, c) 500°C.	118
Figura 4.78. Barrido en línea (EDS linescan) del acero T22 Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 500°C durante 1000h.	119
Figura 4.79. Difractogramas de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ – 40% KNO ₃ a 300°C a diferentes tiempos.	120
Figura 4.80. Difractogramas de la superficie del acero T22 inmerso la sal fundida 60% NaNO ₃ – 40% KNO ₃ a 400°C a diferentes tiempos.	121
Figura 4.81. Difractogramas de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ – 40% KNO ₃ a 500°C a diferentes tiempos.	121
Figura 4.82. Difractogramas de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 300°C a diferentes tiempos.	122
Figura 4.83 Difractogramas de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 400°C a diferentes tiempos.	123
Figura 4.84 Difractogramas de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 500°C a diferentes tiempos.	123
Figura 4.85. Variación del potencial a circuito abierto (OCP) del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ – 40% KNO ₃ a diferentes temperaturas con respecto al tiempo.	126
Figura 4.86. Variación del potencial a circuito abierto (OCP) del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a diferentes temperaturas con respecto al tiempo.	127

Figura 4.87. Curvas de polarización potenciodinámica del acero T22 inmersa en la sal 60% NaNO ₃ – 40% KNO ₃ a diferentes temperaturas.	128
Figura 4.88. Curvas de polarización potenciodinámica del acero T22 inmersa en la sal 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a diferentes temperaturas.	131
Figura 4.89. Variación de la resistencia a la polarización lineal (LPR) del acero T22 inmerso la sal 60% NaNO ₃ – 40% KNO ₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.	133
Figura 4.90. Variación de la resistencia a la polarización lineal (LPR) del acero T22 inmerso la sal 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.	134
Figura 4.91. Variación de la velocidad de corrosión del acero T22 inmersa en la sal 60% NaNO ₃ – 40% KNO ₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.	134
Figura 4.92. Variación de la velocidad de corrosión del acero T22 inmersa en la sal 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.	135
Figura 4.93. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para el acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 300 °C.	138
Figura 4.94. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para el acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 400 °C.	140
Figura 4.95. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para el acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ a 500 °C.	141
Figura 4.96. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para el acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 300 °C.	143
Figura 4.97. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para el acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 400 °C.	145
Figura 4.98. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para el acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃ a 500 °C.	146

Figura 4.99. Circuitos equivalentes empleados para modelar el comportamiento del Acero T22 inmerso en sales de nitrato.	146
Figura 4.100 Variación de los valores de Rct del acero T22 en función del tiempo. (a) sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ , (b) sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃	149
Figura 4.101. Variación de los valores de Cdl del acero T22 en función del tiempo. (a) sal fundida 60% NaNO ₃ -40% KNO ₃ , (b) sal fundida 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃	150
Figura 4.102. Variación en el tiempo de los valores de la sumatoria de las resistencias del acero T22 en ambas sales a las diferentes temperaturas de ensayo. a) 60% NaNO ₃ – 40% KNO ₃ , b) 54% NaNO ₃ – 36% KNO ₃ – 10% La(NO ₃) ₃	151

CAPITULO 1

1.1 Antecedentes

En los últimos años, el creciente interés en las plantas concentradoras de energía solar ha provocado el desarrollo de nuevas mezclas eutécticas como posibles fluidos de transferencia de calor, esto a su vez a orientado a nuevas investigaciones sobre materiales resistentes a las condiciones de operación, tanto en mezclas aun en desarrollo, así como mezclas ya empleadas comercialmente.

Bonk *et al.* [1] evaluaron la influencia química de la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ en el comportamiento de la corrosión sobre los aceros AISI 316Ti, AISI A213 y T91 en atmosfera de aire sintético y atmosfera de Nitrógeno (N₂), el tiempo de inmersión máximo fue de 1200 h a 560°C. Ellos observaron una relación entre la atmosfera y la presencia de óxidos corrosivos e iones nitritos. También evaluaron el efecto del cloruro como impureza, en dónde encontraron que el acero con bajo contenido de cromo (Cr) es más sensible a la presencia de esta impureza.

Gomes *et al.* [2] investigaron la velocidad de corrosión de los aceros inoxidables austeníticos AISI 316L y AISI 321H inmersos en la sal fundida 60% NaNO₃ - 40% KNO₃ a 550°C en atmosfera de aire. La velocidad de corrosión para el AISI 316L fue de 8.6 µm/año y 9.0 µm/año para el AISI 321H. Identificaron la presencia de multicapas de diferentes óxidos formados principalmente por Fe₂O₃ y Fe₃O₄ con la presencia de Cr₂O₃ y una espinela de FeCr₂O₄, debido al comportamiento mostrado por los aceros evaluados sugieren su uso en sistemas de almacenamiento térmico en plantas CSP.

La resistencia a la corrosión de tres diferentes recubrimientos (Ni, Cr y Ni+Cr) depositados sobre el acero X20CrMoV12-1 inmerso en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 600°C fue investigado por Meißner *et al.*[3], de acuerdo

con sus resultados observaron que tanto el recubrimiento puro de Ni y Cr no brindaron alguna mejora en la resistencia a la corrosión del acero. No obstante, la mezcla de Ni + Cr como recubrimiento mostro una buena resistencia a la corrosión y la formación de una delgada capa de NiO después de 1000 h de exposición.

Li *et al.* [4] evaluaron el efecto del cloruro como impureza en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ sobre el comportamiento de la corrosión de los aceros inoxidable 304 y 316L a 565°. Los resultados mostraron un comportamiento parabólico con diferentes concentraciones de cloruros, además observaron un incremento en la velocidad de corrosión con el incremento de la concentración de cloruro en el medio. De acuerdo con sus resultados el acero 316L presento un mejor desempeño que lo atribuyeron a la formación de una capa de óxido de una espinela de FeCr₂O₄.

El comportamiento de la corrosión del acero inoxidable VM12 (Cr12%) en contacto con la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ y una sal ternaria 46% NaNO₃ – 19% Ca(NO₃)₂ – 35% LiNO₃ (% p/p) fue investigado por Martin *et al.* [5] por medio de mediciones gravimétricas en el cambio de peso en condiciones estacionarias y de flujo a 500°C durante 2000 h de exposición. Los resultados que reportan muestran una mayor ganancia de masa en las probetas expuestas a la sal con LiNO₃ formando productos de corrosión no protectores bajo condiciones estacionarias. En el caso de condiciones de flujo el acero inoxidable VM12 mostro una mayor compatibilidad con la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ en donde los principales productos de corrosión fueron F₂O₃, Fe₃O₄, y la espinela FeCr₂O₄.

Lai *et al.* [6] investigaron el efecto de la sal NaNO₃-NaCl-NaF sobre el acero inoxidable 304 a 450°C durante 130 h por inmersión y contacto con el vapor generado, en donde observaron la formación de una capa de productos de corrosión homogénea y densa con un espesor aproximado de 1.1 µm compuesta por Fe₂O₃ y la espinela FeCr₂O₄.

El comportamiento electroquímico a altas temperaturas del acero inoxidable 316 en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ fue reportado por Singh *et al.* [7] por medio de resistencia a la polarización, curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica de 400 a 550°C. Observaron un incremento en la corrosión y oxidación severa a 550°C con una ligera variación en el potencial de corrosión. Con el incremento de la temperatura observaron la presencia de procesos controlados por transferencia de masa.

Li *et al.* [8] investigaron la influencia del ion cloruro como impureza en el mecanismo de corrosión en los aceros inoxidables 304, 316 L y 347 en condiciones estáticas en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 565°C. Ellos reportaron un incremento en la velocidad de corrosión en presencia de cloruros, también observaron una oxidación activa del material con un desprendimiento de la capa de productos de corrosión a lo que atribuyen el incremento en la velocidad de corrosión.

La sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ grado industrial y refinada dopadas con nanopartículas 1% p/p de Al₂O₃ y 1% p/p SiO₂ fue evaluada sobre el acero inoxidable 347 a 565°C por Fernández *et al.* [9]. Reportaron una menor velocidad de corrosión en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ refinada dopada con 1% de Al₂O₃, en donde observaron la formación de una capa protectora de Al₂O₃ en la interfaz acero-sal fundida. También encontraron la formación de compuestos estables como el MgFe₂O₄ con la presencia de impurezas en las diferentes sales evaluadas.

Audigié *et al.* [10] evaluaron recubrimientos de aluminuro y níquel- aluminuro sobre el acero P91 en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 580°C en condiciones estáticas y dinámicas. Ellos observaron que el acero sin recubrir mostro una mayor ganancia de masa y desprendimiento de productos de corrosión en ambas condiciones, para el caso de los recubrimientos observaron poca variación en el peso con un ligero desprendimiento de productos de corrosión.

Sutter *et al.* [11] investigaron el efecto corrosivo de la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ sobre diferentes aleaciones base níquel (Inconel 625, Haynes 230, Inconel 617, HR6W), aceros austeníticos (Sanicro25, 310N, 316Ti, 316L, 321H, 15-15Ti, 347H, 347) y aceros ferríticos (430, T91) bajo condiciones dinámicas, simulando el flujo de operación en plantas a diferentes temperaturas (360 y 560°C). Ellos reportan que las condiciones de flujo en las pruebas de corrosión no incrementan significativamente la velocidad de corrosión en especial en las aleaciones base níquel. Los aceros que reportaron una mayor velocidad de corrosión fueron 430 seguido del 321 H, Sanicro25, 15-15Ti, 347 y 347H. La aleación Inconel 625 mostro el mejor desempeño ante la corrosión que atribuyeron a la formación de una delgada capa de productos de corrosión protectora rica en níquel y cromo.

Las aleaciones base níquel UNS N06230, UNS N06025, UNS N06617 y UNS N06625 fueron evaluadas electroquímicamente en sales fundidas de nitratos (3:2 NaNO₃:KNO₃) a 500°C por O'Neill *et al.* [12]. De las curvas de polarización potenciodinámicas obtuvieron densidades de corriente del orden 10⁻⁴ A/cm² con una variación del potencial entre -227mV a -66.2 mV vs Pt. También reportaron la formación de óxidos de níquel- cromo-oxígeno detectados vía espectroscopía Raman-XPS.

Zhang *et al.* [13] estudiaron el comportamiento de la corrosión de los aceros inoxidable 316 y 321 expuestos a la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a diferentes velocidades de flujo (1m/, 2 m/s y 3 m/s) a 565°C en atmosfera de aire. Ellos observaron que la velocidad de flujo de la sal fundida influye directamente en la velocidad de corrosión al registrar una mayor pérdida de masa con el incremento de la velocidad. La resistencia a la corrosión de los dos aceros lo atribuyeron al comportamiento pasivo de este tipo de materiales debido a que existe un enriquecimiento de cromo y níquel sobre la superficie. Por medio de rayos X detectaron una mezcla de óxidos del tipo (Fe, Cr, Ni)₃O₄.

La resistencia a la corrosión del acero inoxidable 304 en sales fundidas de nitratos fue evaluada por Villada *et al* [14]. Emplearon tres mezclas de sales eutécticas: 60% p/p NaNO_3 – 40% p/p KNO_3 , 7% p/p NaNO_3 – 53% p/p KNO_3 – 40% p/p NaNO_2 y una sal cuaternaria 45% p/p KNO_3 – 34% p/p NaNO_2 – 15% p/p LiNO_3 – 6% p/p NaNO_3 , a 550°C durante 2000 h de inmersión para las pruebas de corrosión. Ellos indican que el acero inoxidable 304 es recomendable para tiempos de operación prolongados debido a su carácter pasivo. La composición de la capa pasiva que detectaron vía rayos X consistía principalmente de magnetita y hematita.

Palacios *et al.* [15] evaluaron la resistencia a la corrosión del acero al carbón A1045, los aceros inoxidables 304H y 316L, y la aleación base níquel Inconel 600 bajo condiciones estáticas en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 a 500°C en atmósfera de aire. Para evaluar el impacto de la corrosión en los diferentes materiales emplearon dos métodos, gravimétrico y limpieza química. En la aleación base níquel no pudieron realizar la limpieza química debido a la poca formación de productos de corrosión sobre la superficie, caso contrario para el acero al carbón A1045 en donde no pudieron obtener mediciones gravimétricas debido al constante desprendimiento de productos de corrosión. De acuerdo con sus resultados la aleación Inconel 600 presentó la mayor resistencia a la corrosión seguido de los dos aceros inoxidable y por último el acero al carbón A1045 con la velocidad de corrosión más alta.

Bonk *et al.* [16] estudiaron el efecto de la atmósfera en la corrosión de los aceros 316Ti y A213 en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 y dopada con 0.5 % p/p Cl a 560°C . Las atmósferas que emplearon fueron aire sintético y N_2 , en donde observaron una diferencia en la formación de óxidos. Además, reportaron que el acero 316Ti presentó una disolución de cromo en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 y que al adicionar 0.5% p/p de Cl el agotamiento de Cr fue suprimido. En el acero A213 la presencia del Cl incremento la velocidad de corrosión, así como la presencia de cromatos.

Recubrimientos de Cr, Al y Cr/Al depositados en el acero P91 fueron evaluados por Oskay *et al.* [17] en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 600°C durante 1000 h de inmersión. Ellos reportaron la formación de una multicapa de productos de corrosión delgada y porosa compuesta por Fe₂O₃, Fe₃O₄ y NaFeO₄. El recubrimiento de Cr presentó una capa interna rica en cromo, con fracturas en tiempos de exposición prolongados. Para el caso de los recubrimientos con Al observaron una capa de productos de corrosión más uniforme, delgada y protectora debido a la formación de alúmina sobre la superficie.

Li *et al.* [18] estudiaron el efecto de la temperatura en la corrosión de los aceros inoxidable 304 y 316L mediante métodos electroquímicos en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃. Las temperaturas de experimentación que emplearon fueron 500, 565 y 600°C. Mediante curvas de polarización potenciodinámicas observaron altos valores de I_{corr} a temperaturas elevadas para ambos aceros. Para el caso de espectroscopía de impedancia electroquímica, ellos reportan que para el acero 304 a temperaturas de 500 y 565°C el proceso de corrosión es controlado por el transporte de iones a través de la capa de óxidos, mientras que a 600°C la presencia de la impedancia de Warburg la atribuyen a la formación de una capa porosa. Para el caso del acero 316L indican que el transporte de iones a través de la capa de óxidos es el proceso dominante a las tres temperaturas. Además, observaron una capa protectora de óxidos con presencia Cr₂O₃ a 600°C.

Aleaciones capaces de formar alúmina en su superficie también han sido consideradas para plantas CSP, como es el estudio presentado por Fernández *et al.* [19] donde evaluaron las aleaciones OC4 y HR224 en la sal ternaria 57% p/p KNO₃ – 30% p/p LiNO₃ – 13% p/p NaNO₃ a 550°C durante 1000 h de inmersión. Los resultados que obtuvieron mediante la ganancia de masa sugieren una buena resistencia a la corrosión de ambos materiales. Para el caso de la aleación HR224 detectaron la formación de una delgada capa de

productos de corrosión protectores compuesta por óxido de níquel y espinelas níquel-aluminio. En la aleación OC4 observaron la presencia de una multicapa rugosa y porosa de productos de corrosión compuesta por óxidos de hierro, hierro-litio, óxido de níquel y espinelas de hierro-cromo.

Pineda *et al.* [20] evaluaron el efecto corrosivo de la sal ternaria 57% p/p KNO_3 – 30% p/p LiNO_3 – 13% p/p NaNO_3 sobre el acero VM12 a 550°C durante 1000 h por medio de pruebas electroquímica y gravimétricas. Los resultados que obtuvieron indican una buena resistencia a la corrosión del material en la sal ternaria. Por medio de Espectroscopia de impedancia electroquímica determinaron la velocidad de corrosión con un valor de 0.04 mpy, que se mantuvo estable en tiempos de exposición prolongados (>800 h). Mediante análisis de sección transversal observaron la presencia de multicapas de productos de corrosión sobre la superficie, compuestas principalmente por hierro y oxígeno. La buena resistencia a la corrosión del acero la asocian con la presencia de la espinela Cr_2FeO_4 que es considerado un compuesto protector. Además de este compuesto detectaron la presencia de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , LiFeO_2 y LiFe_5O_8 por medio de rayos X.

Wang *et al.* [21] estudiaron el mecanismo de corrosión de la sal cuaternaria KNO_3 – NaNO_2 – NaNO_3 – KCl sobre los aceros inoxidables 310S, 316L y 321 a 500°C . De acuerdo con sus resultados reportan que el contenido de Cr tiene influencia sobre la resistencia a la corrosión del material, especialmente sobre la corrosión intergranular. El acero inoxidable 310 presentó la mayor resistencia a la corrosión ($2.22 \mu\text{m}/\text{y}$) seguido del 316L ($2.96 \mu\text{m}/\text{y}$) y 321 ($3.63 \mu\text{m}/\text{y}$).

1.2 Planteamiento del problema

La corrosión por sales fundidas representa un serio problema en los sistemas de concentración solar, debido a que en altas temperaturas las sales funcionan como un electrolito el cual causa severos daños a los tanques de almacenamiento, bombas, tuberías de transporte, entre otras. Además, como el proceso se realiza a altas temperatura el mecanismo de corrosión es más susceptible a variaciones provocadas por la presencia de oxígeno y la cantidad de humedad adquirida al entrar en contacto con el aire. Debido a que la mayoría de los materiales empleados en las plantas concentradoras tienden a formar una capa protectora de productos de corrosión como el Cr_2O_3 y el Al_2O_3 , hacen que pueda presentarse corrosión localizada que conlleve a la oxidación directa del metal provocada por la presencia de oxígeno. Por tal motivo se busca nuevos materiales y/o métodos que puedan solucionar el problema de la corrosión en el uso de sales fundidas para la generación de energía eléctrica por medio de una torre de concentración solar.

1.3 Justificación

En el estudio de la corrosión se sabe que diversos materiales son capaces de desarrollar una capa pasiva de productos de corrosión que ayuda a prolongar su vida útil. La resistencia de esta capa dependerá del elemento o elementos contenidos en el material, tal es el caso del cromo que en ciertas condiciones forma el Cr_2O_3 que es considerado un óxido protector dada a su estabilidad en diversos medios corrosivos.

Otro elemento que ha sido ampliamente estudiado como un inhibidor, recubrimiento o componente de la matriz de una aleación es el lantano. Esto es porque tiende a formar un óxido protector (La_2O_3) o en algunos casos se

presenta en forma de perovskitas de la forma LaMO_3 que se le atribuyen características protectoras.

En base a lo anterior se plantea el uso de la aleación Ni20Cr como propuesta para la aplicación en plantas de concentración solar en comparativa con en el acero T22 con un contenido bajo en cromo. Además, también se plantea el uso del $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ como un precursor en la formación de óxidos protectores.

1.4 Hipótesis

Con la adición del $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ se obtendrá una modificación positiva en el mecanismo de corrosión que favorezca la formación de óxidos protectores sobre la aleación Ni20Cr y el acero T22 inmersa en la fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 .

1.5 Objetivos

Estudiar el mecanismo de corrosión de dos sales fundidas de nitratos sobre el acero T22 y la aleación Ni20Cr.

- Evaluar el comportamiento de la corrosión sobre la aleación Ni20Cr y el acero T22 ante la corrosión en la sal fundida $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ mediante estudios gravimétricos.
- Evaluar el comportamiento electroquímico de la aleación Ni20Cr y el acero T22 en la sal fundida $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ mediante técnicas electroquímicas.
- Evaluar el efecto del $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ sobre el mecanismo de corrosión de la aleación Ni20Cr y el acero T22 mediante estudios gravimétricos.
- Evaluar el efecto del $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ sobre el mecanismo de corrosión de la aleación Ni20Cr y el acero T22 mediante estudios electroquímicos.

CAPITULO 2

2.1 Torres de Concentración Solar

Una torre de energía solar consta de diversos componentes acoplados para su funcionamiento, heliostatos, receptores, fluido de transferencia de calor (FTC), ciclos de energía. De manera general se puede describir el ciclo de funcionamiento de la siguiente manera: Los heliostatos reflejan y redirigen la radiación solar hacia un contenedor localizado en la cima de una torre. En este contenedor la energía solar incidente es recibida y se convierte en energía térmica, la cual es transportada por el FTC hacia diferentes contenedores. La energía térmica contenida en el FTC es transferida al fluido de trabajo del ciclo energético para la producción de energía eléctrica [22-26].

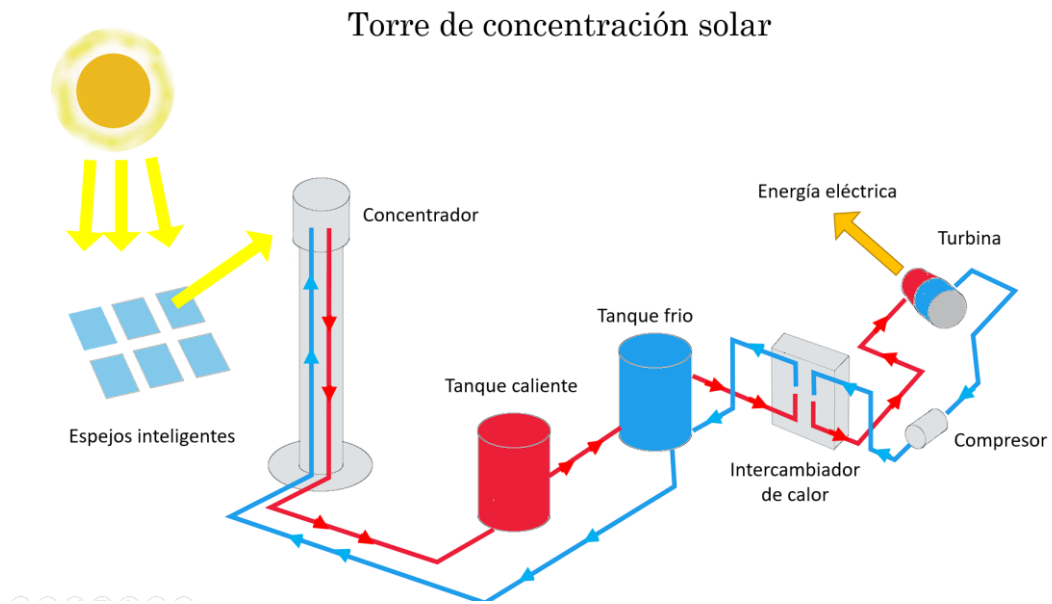


Figura 2.1 Diagrama de operación de una torre de concentración solar

2.1.1 Helioestatos

Convencionalmente los helioestatos son espejos planos o ligeramente curvos montados sobre estructuras de aceros que permiten movimientos en el eje horizontal y vertical. El área de apertura varía entre plantas, siendo de 1 m² a 120 m² (el área de apertura en una planta es el mismo).

2.1.2 Receptores

Existen dos tipos de receptores: Tubular que es utilizado para FTC como son sal fundida, agua, aceite térmico, y volumétricos empleados para aire o CO₂ supercrítico.

2.1.3 Fluido de transferencia de calor (FTC)

Los fluidos considerados como FTC en plantas de concentración solar son agua, solventes orgánicos, aire, aceites sintéticos y sales fundidas. Para que un fluido sea considerado como FTC tiene que cumplir ciertos requerimientos: alta capacidad calorífica y alta conductividad térmica que ayude a maximizar el almacenamiento y el intercambio de calor a las temperaturas de operación, bajo punto de fusión y alto punto de ebullición, baja presión de vapor, estabilidad química y térmica, baja viscosidad, capacidad de disolver compuestos orgánicos e inorgánicos, bajo costo, compatibilidad con el material empleado en la infraestructura, y bajos niveles de corrosividad [27-29]. En la tabla 2.1 se muestran algunas ventajas y desventajas de los diferentes fluidos empleados usualmente.

2.1.4 Almacenamiento térmico

Para una producción continúa de energía eléctrica, en los sistemas de torres solares se han implementado diferentes formas de almacenamiento térmico los cuales son: calor sensible por medio de un sólido o líquido como medio de almacenamiento, calor latente empleando materiales de cambio de fase

(PCMs) y almacenamiento termoquímico a través de una reacción química reversible [31-36].

2.1.4.1 Almacenamiento por calor sensible

El almacenamiento de energía en este tipo de sistema es almacenado/liberado por un incremento/disminución de la temperatura del medio de almacenamiento, ya sea líquido o sólido, como ejemplos se pueden mencionar aceite, sal fundida, cerámico y grafito.

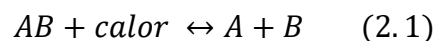
En concentradores solares con un sistema de almacenamiento de energía se emplea comúnmente un almacenamiento por calor sensible con el uso de dos tanques de sales fundidas. En un almacenamiento directo de energía se emplea el mismo fluido como FTC y medio de almacenamiento. En un sistema indirecto el FTC que opera en el campo solar es acoplado a un intercambiador de calor intermedio con diferentes medios de almacenamiento.

2.1.4.2 Almacenamiento por calor latente

En el almacenamiento por calor latente se emplean materiales de cambio de fase (PCMs). La principal ventaja de esta forma de almacenamiento está en la gran cantidad de energía que puede ser almacenada/liberada por el cambio del material de una fase a otra (generalmente de sólido a líquido). La cantidad de energía almacenada depende del calor específico y la entalpía de cambio de fase. Debido a que se requiere altas temperaturas las sales inorgánicas, sales eutécticas y aleaciones metálicas tienen un gran potencial como PCMs.

2.1.4.3 Almacenamiento termoquímico

El almacenamiento termoquímico se realiza por medio de un proceso de reacción química reversible.



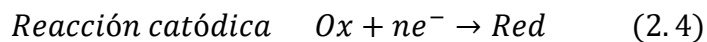
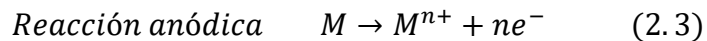
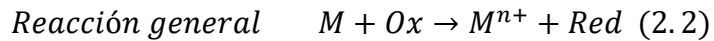
En la reacción endotérmica, los reactantes absorben el calor proveniente del campo solar y se disocian en los productos A y B que pueden ser almacenados de manera separada. El proceso inverso (reacción exotérmica), el compuesto A y B se hacen reaccionar para formar el compuesto AB con la liberación de calor. Algunos ejemplos son sales metálicas con agua, amoníaco, metanol o metilamonio, y aleaciones metálicas con hidrogeno.

Tabla 2.1 Ventajas y desventajas de FTC usadas en Plantas de concentración solar [30].

FTC	Ventajas	Desventajas
Agua	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Al ser el fluido de trabajo se elimina la necesidad de utilizar un intercambiador de calor. ▪ Elimina el costo asociado a FTC basados en aceite o sal. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Diferentes coeficientes de transferencia de calor en líquido, vapor saturado y gas supercalentado. ▪ Problemas en el control del flujo con la variación del flux solar. ▪ Dificultad para el almacenamiento térmico en largos periodos.
Sal fundida (KNO ₃ +NaNO ₃)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Estable, no toxico y no contaminante. ▪ Alta capacidad y conductividad térmica. ▪ Temperatura de operación puede ser mayor a 560°C. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alto punto de fusión (~222°C); Se requiere de calentador auxiliar para evitar la solidificación. ▪ Alta corrosividad a elevadas temperaturas.
Aire	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Altas temperaturas (1000°C) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pobres propiedades de transferencia de calor (conductividad y coeficiente de película, etc.) comparado con otros fluidos. ▪ Diseño complejo del receptor.
Sodio liquido	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperaturas de salida más altas son posibles por lo tanto se mayores eficiencias en el ciclo de energía. ▪ Bajo punto de fusión (97.7°C) ▪ Alto punto de ebullición (873°C) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Difícil manejo ▪ Incremento del riesgo en fugas accidentales
Sal Hitec	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Punto de fisión de 142°C 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperaturas inferiores a 535°C
Aceite sintético	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Congelamiento a 15°C 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatura máxima de 390°C.

2.2 Corrosión en sales fundidas

La corrosión estructural de los materiales causada por sales fundidas es un proceso electroquímico. En donde ocurre una reacción anódica correspondiente a la disolución del metal, y una reacción catódica que expresa la evolución de las especies oxidantes contenidos en la sal [37, 38].



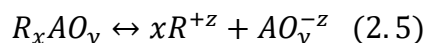
Dónde M representa al metal, Ox la especie oxidante y Red la especie reducida.

Las especies aniónicas contenidas en una determinada sal dan origen al tipo mecanismo en la corrosión por sales fundidas, estas especies pueden ser divididas en sales oxianiónicas y base haluros. Usualmente el mecanismo de corrosión en sales fundidas puede ser descrito por el modelo ácido/base empleado en corrosión acuosa. La diferencia entre estos sistemas radica en las especies iónicas consideradas. En el caso de sales fundidas es usualmente un ion cargado negativamente, mientras que un ion hidrogeno cargado positivamente es considerado en solución acuosa [39].

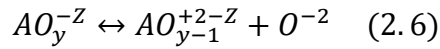
➤ Especies oxianiónicas

Modelo ácido/base para sales oxianiónicas:

Al calentarse y fundirse las sales oxianiónicas se disocian en especies iónicas de la forma AO_y^{-z} .



En sales fundidas la relación ácido/base es conocida como Lux-Flood, la cual puede ser descrita para un oxianión específico o de manera general:



- ❖ Carbonato: $CO_3^{2-} \leftrightarrow CO_2 + O^{-2}$
- ❖ Sulfato: $SO_4^{2-} \leftrightarrow SO_3 + O^{-2}$
- ❖ Nitrato: $NO_3^- \leftrightarrow NO_2^+ + O^{-2}$
- ❖ Hidróxido: $2OH^- \leftrightarrow H_2O + O^{-2}$

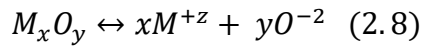
En este modelo se define como base al ion oxido (O^{-2}) y como acido al ion oxido acceptor (AO_y^{+2-z}). El ion O^{-2} juega un rol similar al ion H^+ en solución acuosa, como la especie intercambiada en reacciones ácido-base. De la misma manera como en una solución acuosa, donde la concentración de los iones H^+ definen la acidez, la basicidad de una sal fundida puede ser definida por la concentración del ion O^{-2} . Esto se describe en términos de pO^{-2} :

$$pO^{-2} = -\log(O^{-2}) \quad (2.7)$$

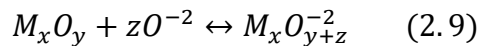
donde pO^{-2} es la presión parcial del ion O^{-2} .

La disolución del metal puede ocurrir de dos maneras, ya sea vía ácida o básica:

Cuando la actividad del ion O^{-2} es baja en la sal fundida ocurre una disolución ácida, donde el óxido metálico es disociado en un ion oxido y un ion metálico.

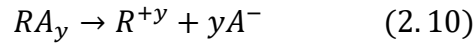


Cuando la actividad del ion O^{-2} es alta en la sal fundida ocurre una disolución básica, en donde el exceso de iones óxido reaccionan con los óxidos metálicos formando aniones de óxidos metálicos los cuales pueden ser solubles en el fundido.



➤ *Modelo ácido/base para sales base haluros*

Las sales con un anión haluro pueden ser descritas de manera similar a las sales oxianiónicas. El modelo ácido/base para este tipo de sales es derivada de la siguiente disociación:



En donde A^- es la especie halura y en este caso la base, R^{+y} representa al metal alcalino o alcalino terreo y es considerada la parte acida de acuerdo con el modelo ácido/base de Lewis.

2.2.1 Mecanismo de corrosión en relación con pérdida de masa

Dependiendo de la relación entre el volumen ocupado por los productos de corrosión y el metal removido, tres mecanismos han sido propuestos [40-45]:

- Mecanismo de corrosión cuando el volumen de óxidos es más bajo que el volumen del metal. En este caso, no existe la formación de una capa de productos de corrosión pasiva sobre la superficie del metal y el crecimiento de una capa porosa es constante.

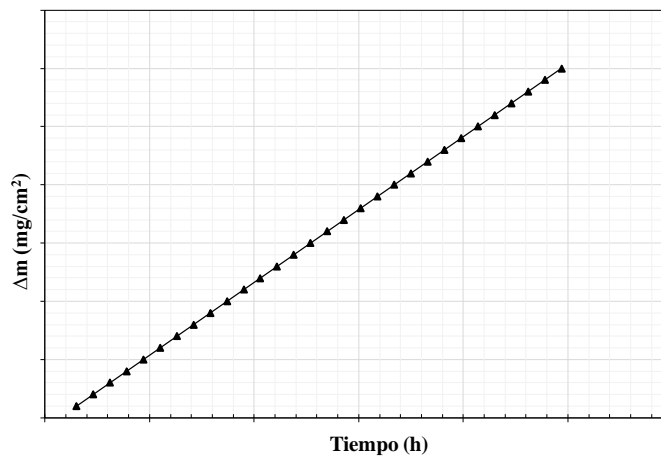


Figura 2.2. Representación del comportamiento lineal en relación con la variación de masa respecto al tiempo.

$$y = kt + A \frac{V_{ox}}{V_{me}} < 1 \quad (2.11)$$

- Mecanismo de corrosión cuando el volumen de óxidos es más alto que el del metal. En estas condiciones, los productos de corrosión evitan el ataque de la sal fundida sobre la superficie del metal.

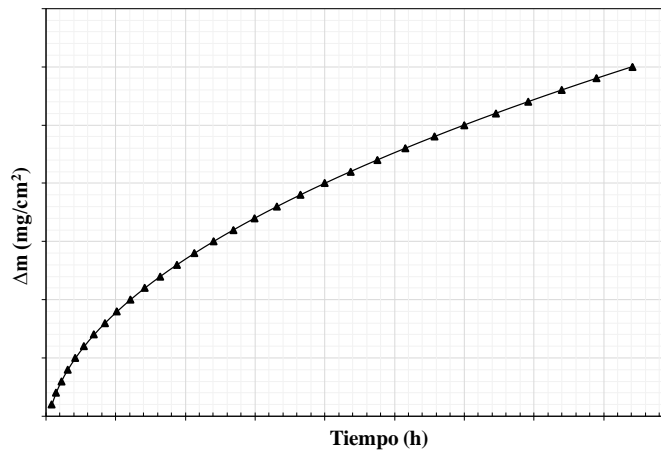


Figura 2.3. Representación del comportamiento parabólico en relación con la variación de masa respecto al tiempo.

$$y^2 = kt + A \frac{V_{ox}}{V_{me}} > 1 \quad (2.12)$$

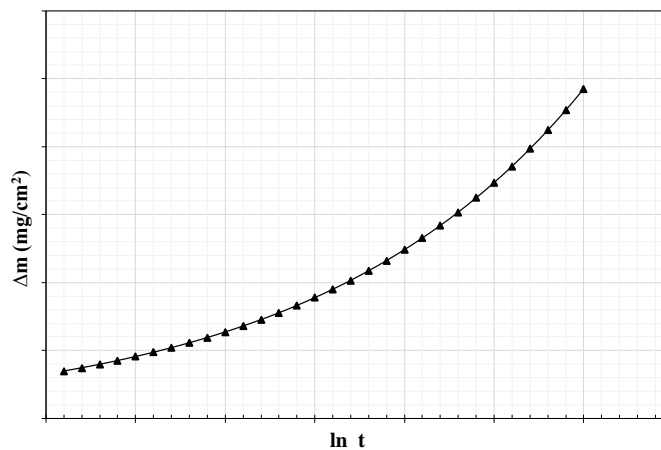


Figura 2.4. Representación del comportamiento logarítmico en relación con la variación de masa respecto al tiempo.

$$y = \ln kt + A \frac{V_{ox}}{V_{me}} > 1 \quad (2.13)$$

Donde y es el espesor de la capa de productos de corrosión (μm), t el tiempo de exposición (horas), V_{ox} el volumen del óxido y V_{me} es igual al volumen del metal.

2.2.2 Mecanismo de corrosión mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

Las sales fundidas muestran un comportamiento electroquímico muy similar al de los sistemas acuosos. Sin embargo, esta tiende a ser más rápida debido a las condiciones altamente oxidantes y de alta temperatura. Dichas condiciones en la mayoría de los casos no permiten una protección por parte del material, por lo cual se debe considerar el flujo de iones a través de una capa porosa formada por productos de corrosión, aunado a los procesos que se presentan en los sistemas acuosos. Debido a esto se ha utilizado a la técnica de EIS para el estudio de los diferentes mecanismos de corrosión en sales fundidas [46-49]:

➤ Metales no activos

Algunos materiales pueden presentar muy baja activación frente a las sales fundidas, como es el caso del Platino (Pt) que presenta una alta estabilidad química. En este tipo de material la velocidad de corrosión estará delimitada por la transferencia de carga.

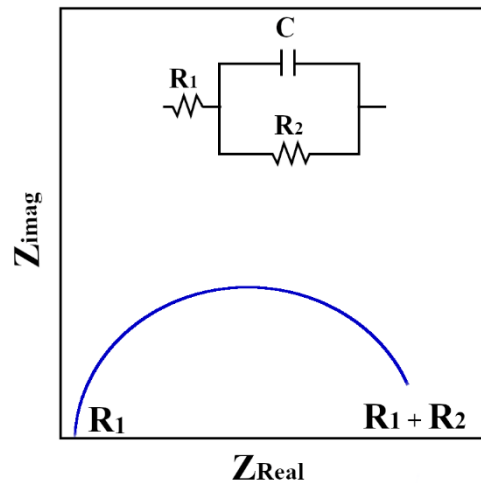


Figura 2.5. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente representativo de un metal no activo en sales fundidas.

El circuito equivalente que refleja el comportamiento de un metal no activo en sales fundidas puede ser observado en la figura 5, en donde R_1 representa la resistencia a la solución, R_2 es la resistencia a la transferencia de carga y C es la capacitancia de la doble capa en la interfaz metal/fundido. El diagrama de Nyquist representativo para este tipo de comportamiento es un semicírculo con su centro en el eje real. La variación en la altura es asociada a la dispersión atribuida a la no uniformidad del campo eléctrico, que para el caso de sales fundidas es provocado por la rugosidad de los productos de corrosión sobre la superficie del metal.

➤ Metales formadores de una capa porosa

Una diferencia marcada entre la corrosión acuosa y la corrosión provocada por sales fundida es la facilidad con que en un material inmerso en sales fundidas se da el proceso de transferencia de carga y por lo cual este difícilmente puede ser el proceso dominante. Por lo cual el proceso que delimita la velocidad de corrosión es la transferencia de masa que dependerá de que tan protectora sea la capa de productos de corrosión formada en la superficie del acero. En

primera instancia las especies oxidantes son consumidas en la proximidad de la superficie metálica, y al no formarse una capa protectora de productos de corrosión estas continúan reaccionando con el metal base. Una vez que las especies oxidantes se han agotado en la periferia de la superficie metálica, comienza el proceso de difusión que va desde el seno de la solución, en este caso la sal fundida, hasta la superficie metálica. Este transporte de especies es lento y por lo cual se convierte en el limitante de la velocidad de reacción.

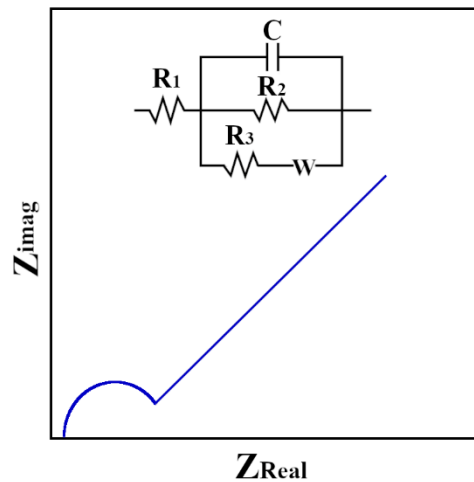


Figura 2.6. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente representativo de un metal formador de una capa porosa de productos de corrosión.

El transporte de masa en un diagrama de Nyquist se ve reflejado con la presencia de una línea con ángulo de 45° a bajas frecuencias (Figura 2.6). En el circuito equivalente R_1 representa la resistencia a la solución, R_2 la transferencia de carga anódica, R_3 la transferencia de carga catódica y W es la resistencia de Warburg.

➤ Metales formadores de una capa protectora

Al formarse una capa protectora de productos de corrosión, la velocidad de degradación del material tiende a ser más lenta y esta estará en función del transporte de iones a través de esta capa. En este caso el diagrama de Nyquist

presentara dos constantes de tiempo, una correspondiente a la capa de productos de corrosión (alta frecuencia) y otra a la superficie metálica (baja frecuencia), el segundo semicírculo es más grande que el primero debido a que el proceso es controlado por el transporte de especies en la capa protectora. El circuito equivalente de la Figura 2.7 muestra a R_1 como la resistencia a la solución, R_2 la resistencia de la capa de productos de corrosión, R_3 es la resistencia de la transferencia de carga del metal, C_1 la capacitancia de la capa de óxidos y C_2 la capacitancia de la doble capa.

El arreglo del circuito indica que el proceso de transferencia de iones a través de la capa de óxido ocurre como en primera instancia y después de este se lleva a cabo la transferencia de carga.

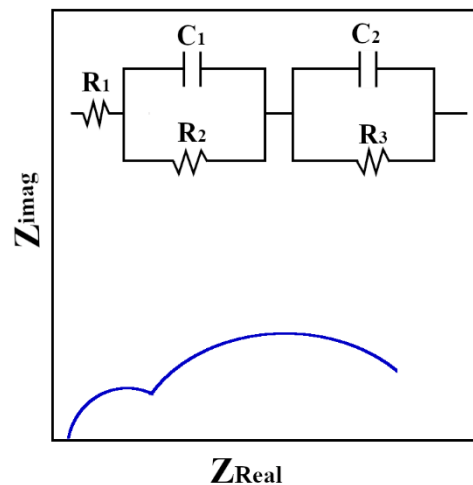


Figura 2.7. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente representativo de un metal formador de una capa protectora de productos de corrosión.

➤ Metales que sufren ataque localizado

Los metales inmersos en sales fundidas sufren en su mayoría sufren una rápida formación de productos de corrosión sobre su superficie. Cuando se

forma una capa de óxidos estables y está a su vez presenta imperfecciones en diversas zonas da origen a una serie de ataques localizados. Estas zonas pueden ser cubiertas por nuevos óxidos que pueden resultar no protectores o estar expuestas directamente a la sal fundida. El transporte de iones a través de la capa protectora y el ataque localizado ocurren simultáneamente. El arreglo del circuito equivalente de la Figura 2.8 toma en cuenta este hecho, en donde R_1 representa la resistencia a la solución, R_2 y C_1 son la resistencia de la capa de óxidos y la capacitancia del óxido respectivamente, R_3 la resistencia a la transferencia de carga y C_2 es la capacitancia de la doble capa.

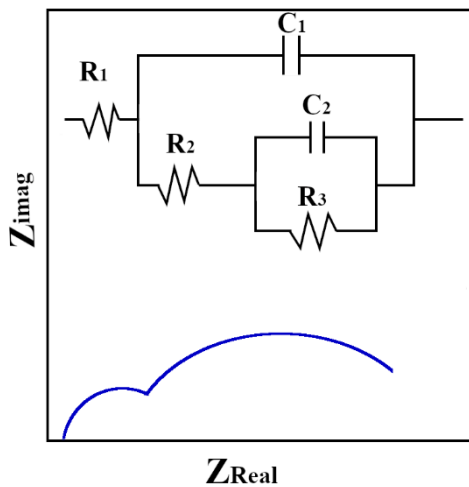


Figura 2.8. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente representativo de un metal formador de una capa protectora de productos de corrosión y la presencia de un ataque localizado.

2.2.3 Compatibilidad de materiales en sistemas de concentración solar.

Los materiales empleados en estos sistemas son aleaciones metálicas, los cuales debido a las condiciones de operación son inevitablemente susceptibles a la corrosión, entre los más empleados se encuentran los aceros al carbón, aceros inoxidable, y aleaciones base níquel [27].

➤ Aceros al carbón y baja aleación

Los aceros al carbón y baja aleación son comúnmente empleados en ingeniería. Cuando no se especifica un mínimo o máximo de otros elementos aleantes se, excepto cobre, manganeso y silicio, el material se denomina acero al carbón, mientras que el acero de baja aleación incluye elementos como níquel, molibdeno, cromo, vanadio o boro, que están presentes entre el 2% y 10%. Dado a sus propiedades mecánicas y bajo costos, ambos materiales fueron considerados primariamente como material de la infraestructura en plantas de concentración solar.

➤ Aceros inoxidable

Los aceros inoxidable empleados en corrosión atmosférica contienen alrededor del 10.5 % de Cr y en un ambiente acuoso por lo menos 12% siendo el Cr el principal aleante. La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable está dada por la formación de cromia (Cr_2O_3) un óxido con características protectoras las cuales pueden ser mejoradas con la presencia de Ni y Mo. El motivo para el uso de este material en este tipo de sistemas es su alta resistencia a la corrosión, además de mantener sus propiedades mecánicas a altas temperaturas.

➤ Aleaciones base Níquel

Aleaciones basadas en Ni con un alto costo, las cuales son empleadas comúnmente en industrias donde se procesan químicos altamente agresivos a altas temperaturas debido a su alta resistencia a ácidos reductores, corrosión por picadura, corrosión por hendidura y corrosión bajo tensión en comparación con los aceros inoxidable. La designación en cuanto a las aleaciones base níquel es más compleja, estas están asociadas a marcas comerciales que son frecuentemente usadas para la descripción genérica: Ni-Cu (monel), Ni-Mo (Hastelloy tipo B), Ni-Cr (Inconel), Ni-Cr-Mo (Hastelloy tipo C), Ni-Cr-Fe (Inconel), y Ni-Fe-Cr (Incoloy).

De manera general de acuerdo con el grado de corrosión en un material empleado en la industria, se presentan las recomendaciones de uso en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1. Guía de corrosión por pérdida de masa en la industria [40,50]

mg cm⁻² yr⁻¹	Recomendación
> 1000	Completamente destruido en días
100 – 999	No recomendable para servicios mayores a un mes
50 – 99	No recomendable para servicios mayores a un año
10 – 49	Recomendada bajo precaución, basado en aplicaciones específicas.
0.3 – 9.9	Recomendado para servicios prolongados
< 0.2	Recomendado para servicios prologados; ausencia de corrosión, que no sea resultado de la limpieza de la superficie del material.

CAPITULO 3

Procedimiento experimental

En esta sección se describe los materiales utilizados, así como su preparación para su uso en las diferentes pruebas de corrosión. También se mencionan los diferentes parámetros utilizados en la experimentación y los análisis complementarios empleados.

3.1 Material de prueba

La aleación Ni20Cr fue obtenida a partir de fusión, en un horno de inducción en crisoles de cuarzo, de la aleación comercial en polvo Metco 43C. De acuerdo con la información del fabricante su composición elemental es 80%Ni-20%Cr (% en peso). Probetas de dimensiones 10 x 5 x 3 (mm) fueron utilizadas como material de estudio en la evaluación a la resistencia a la corrosión en sales fundidas vía pruebas electroquímicas y gravimétricas.

Cada probeta fue desbastada con papel carburo de silicio (SiC), iniciando con grado 120 hasta grado 600 para el caso de las pruebas gravimétricas y grado 1200 para las técnicas electroquímicas. Posteriormente fueron lavadas con agua destilada, alcohol, acetona y fueron dejadas secar al aire.

Para el caso del acero T22 se realizó el mismo procedimiento en la preparación de las probetas.

Tabla 3.1. Composición química del acero T22 (% peso) [51].

C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Fe
0.05-0.15	0.3-0.6	0.025	0.025	0.5	1.9-2.6	0.87-1.13	Balance

3.2 Análisis Microestructural

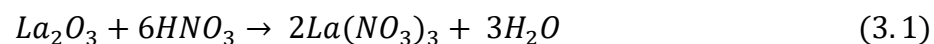
El revelado de la microestructura de la aleación Ni20Cr fue realizado de acuerdo con la norma ASTM-E 407-99 [52]. Se desbastó una probeta de la aleación con papel carburo de silicio (SiC) desde grado 120 hasta 1200, y posteriormente fue pulida con una suspensión de alúmina (0.3 µm). En esa condición, la probeta fue sumergida en la solución de ataque (20 ml HCl-80 ml de HNO₃) durante 30 s. Para el caso del acero T22 realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente, usando una solución de ataque 5% HNO₃ – 95% etanol durante 10 s.

3.3 Medio corrosivo

El medio corrosivo empleado fue la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ (% en peso), la cual fue preparada a partir de reactivos grado analítico, NaNO₃ (≥99%, *Sigma-Aldrich*) y KNO₃ (≥99%, *Golden Bell*).

Como aditivo se empleó nitrato de lantano, La (NO₃)₃, a una concentración de 10% en peso, dando como resultado la mezcla 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ (% peso).

El nitrato de lantano fue preparado a partir de la reacción del HNO₃ con La₂O₃ bajo agitación constante de acuerdo con:



La solución fue llevada a sequedad hasta obtener el polvo de nitrato de lantano. Obtenido el polvo se colocó en una estufa de secado a 60 °C durante 24 h para eliminar la humedad.

3.4 Pruebas gravimétricas

Los ensayos gravimétricos fueron realizados a 250, 500, 750 y 1000 horas a diferentes temperaturas (300, 400 y 500°C) en condiciones de aire estático empleando crisoles de alúmina y una mufla eléctrica, esto tomando en cuenta las condiciones de operación de las torres de concentración solar reportados en la literatura. Los ensayos fueron realizados por triplicado y una cuarta probeta fue usada para análisis posteriores (SEM-EDS, DRX).

Las probetas fueron cubiertas completamente con el suficiente medio corrosivo de forma tal que garantizara su completa inmersión a las temperaturas de ensayo. Las probetas retiradas a los diferentes tiempos fueron limpiadas ultrasónicamente con agua destilada caliente (60°C) para eliminar cualquier compuesto soluble, posteriormente secadas y pesadas. El proceso se repitió hasta obtener un peso constante.

Con base al área de reacción inicial de las probetas, así como su peso inicial y final se evaluó su cambio de masa de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta m}{A_o} = \frac{m_i - m_f}{A_o} \quad (3.2)$$

Donde la expresión $\frac{\Delta m}{A_o}$ representa la variación de masa por unidad de área, m_i es la masa inicial, m_f es la masa final al tiempo t , y A_o es el área inicial de reacción de la muestra. Los cambios de masa así determinados representan los efectos superpuestos de la ganancia de masa debido a la corrosión, y la pérdida de masa debido a la disolución y desprendimiento de los productos de corrosión.

Para poder determinar la pérdida de masa, a las probetas anteriores se les eliminó la capa de productos de corrosión fuertemente adheridos de acuerdo con la metodología sugerida en la norma ASTM G1[53]. La metodología implica la inmersión de las probetas en una solución que reacciona y elimina

la capa de óxidos. La norma ASTM propone diferentes soluciones y tratamientos térmicos para la eliminación de productos de corrosión. Para la eliminación de la capa de productos de corrosión de la aleación Ni20Cr se empleó una solución 15% v/v de HCl (ácido clorhídrico, sp gr 1.19), y para el acero T22 una solución de 1000 ml de HCl (sp gr 1.19), 20 g de trióxido de antimonio (Sb_2O_3) y 50 g de cloruro estañoso ($SnCl_2$). El procedimiento fue igual al utilizado en el caso anterior, es decir, se hicieron lavados hasta obtener peso constante y la pérdida de masa fue determinada de acuerdo con la ecuación 3.2.

3.5 Pruebas electroquímicas

Para establecer una conexión eléctrica entre el equipo y el electrodo de trabajo se utilizó un alambre de nicromel, el cual fue soldado por medio de soldadura de punto a la probeta.

Una vez formada la conexión el alambre fue introducido en un tubo de alúmina y sellado con cemento refractario.

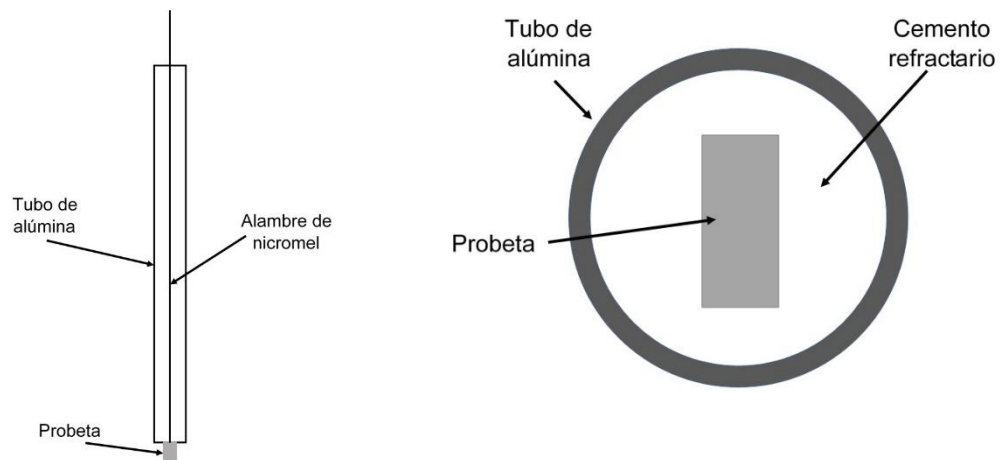


Figura 3.1. Preparación del electrodo de trabajo.

Arreglo experimental

La configuración experimental para las diferentes pruebas electroquímicas se basó en un arreglo de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo fue la aleación Ni20Cr, como electrodo de pseudo-referencia se utilizó un alambre de platino de 0.5 mm de diámetro, y como contra electrodo de referencia se utilizó una malla de platino. Una vez realizado el arreglo experimental, la probeta fue inmersa en un crisol de alúmina con la sal dentro de un horno de resistencia eléctrica.

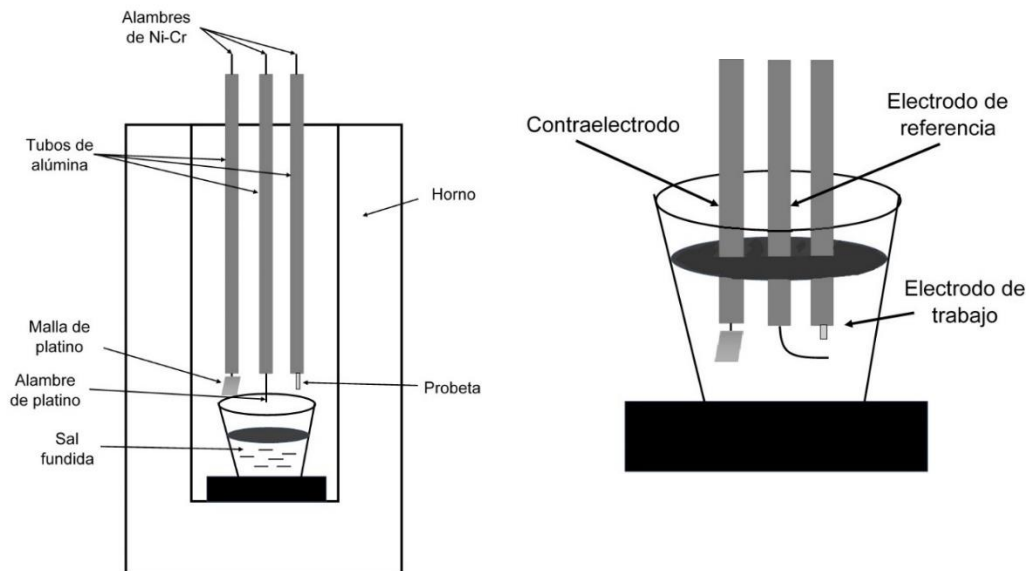


Figura 3.2. Arreglo experimental empleado en las diferentes pruebas electroquímicas.

➤ *Potencial a circuito abierto*

Las mediciones de potencial a circuito abierto fueron realizadas en intervalos de dos horas entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia durante cien horas.

➤ *Resistencia a la polarización lineal*

Los valores de resistencia a la polarización lineal fueron medidos aplicando un sobrepotencial de ± 10 mV con respecto al valor del potencial a circuito abierto a una velocidad de barrido de 1 mV/s cada dos horas durante cien horas.

➤ *Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)*

Las mediciones EIS se realizaron en la condición de reposo del electrodo de trabajo en un rango de frecuencias de 30, 000 Hz hasta 0.01 Hz (rango de frecuencia disponible del equipo). La amplitud de la señal sinusoidal fue de ± 10 mV.

Para realizar las diferentes técnicas electroquímicas se utilizó un potencióstato-galvanostato ACM Instruments-GillAC.

3.6 Análisis superficial

La morfología superficial de la aleación Ni20Cr después de las pruebas de corrosión fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB, JEOL JSM-IT 500) a diferentes acercamientos. Las mediciones de difracción de rayos X (XRD, Bruker-D8-Advance, radiación Cu K- α , $\lambda=0.154056$ nm) en un rango angular de $10^\circ \leq \theta \leq 100^\circ$ con un tamaño de paso 0.003° y un tiempo de 320 s por paso.

CAPITULO 4

Resultados y Discusión

En este capítulo se describen y discuten los resultados de las pruebas de corrosión de la aleación Ni20Cr y el acero T22 en las dos diferentes sales fundidas, así como los resultados de los análisis complementarios.

4.1 Resultados aleación Ni20Cr

4.1.1 Análisis Microestructural

Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran los aspectos microestructurales de la aleación Ni20Cr, de ellas se observa que la aleación está formada por granos equiaxiales (Figura 4.1) [54-58] con un tamaño promedio de ~200 micras, también es posible observar una segunda fase, sin embargo, en el mapeo de elementos (Figura 4.2) se observa una distribución casi homogénea de Ni y Cr que no permite definir una clara diferencia entre las fases por medio de este análisis. La composición elemental de la aleación se reporta en la Figura 4.3 y de acuerdo con la Figura 4.4 se confirma las fases Ni (Cr) y Ni₂Cr. La superficie muestra imperfecciones las cuales pudieron originarse durante el proceso de colado.

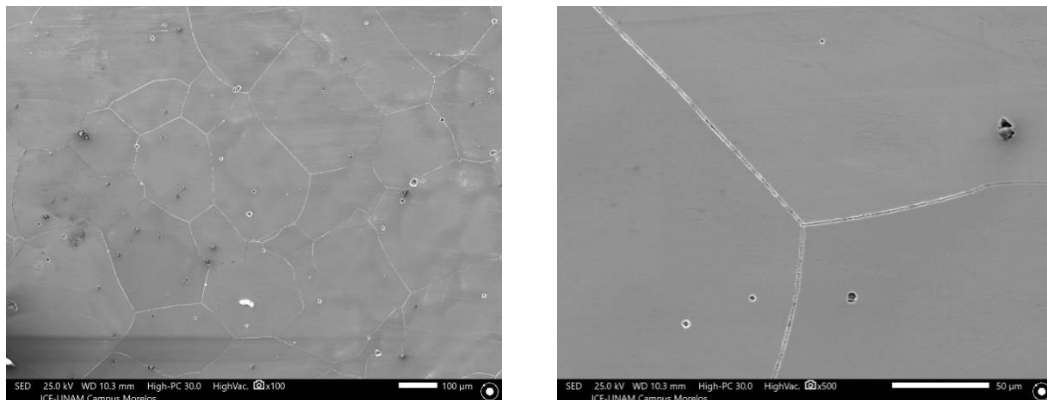
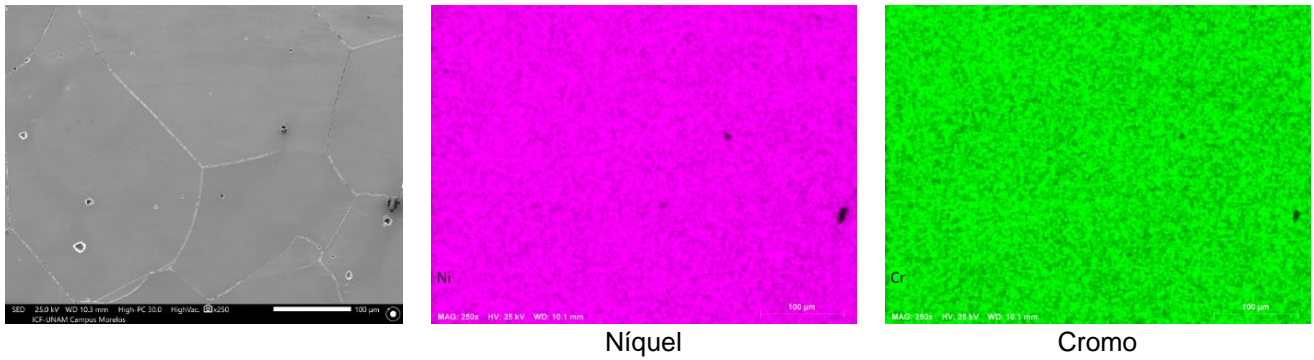


Figura 4.1. Microestructura de la aleación Ni20Cr.



Níquel Cromo
Figura 4.2. Mapeo de elementos de la microestructura de la aleación Ni20Cr.

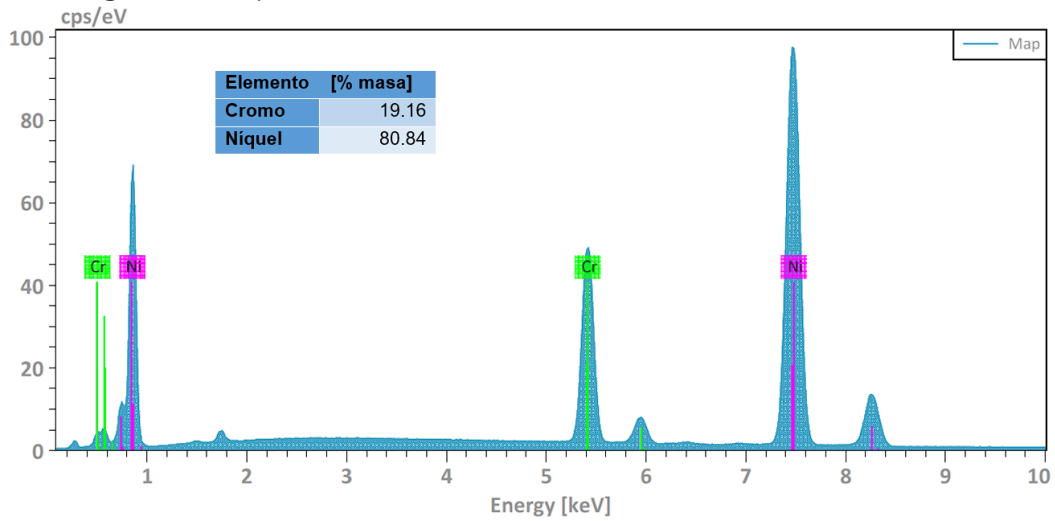


Figura 4.3. Composición química elemental de la superficie de la aleación Ni20Cr.

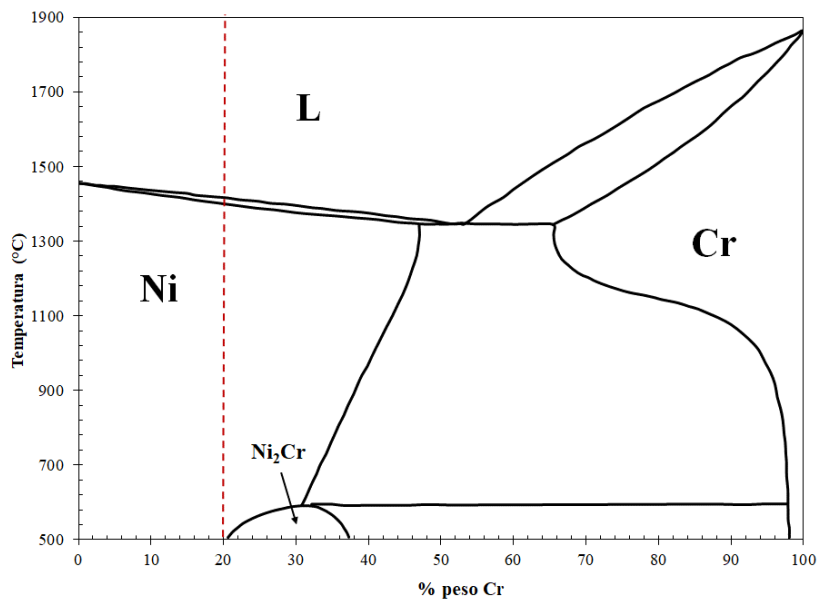


Figura 4.4. Diagrama de fase de la aleación Ni20Cr. [59,60]

4.1.2 Ensayos Gravimétricos - sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃

La Figura 4.5 muestra la variación en masa experimentada por la aleación Ni20Cr durante los diferentes tiempos de inmersión en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.

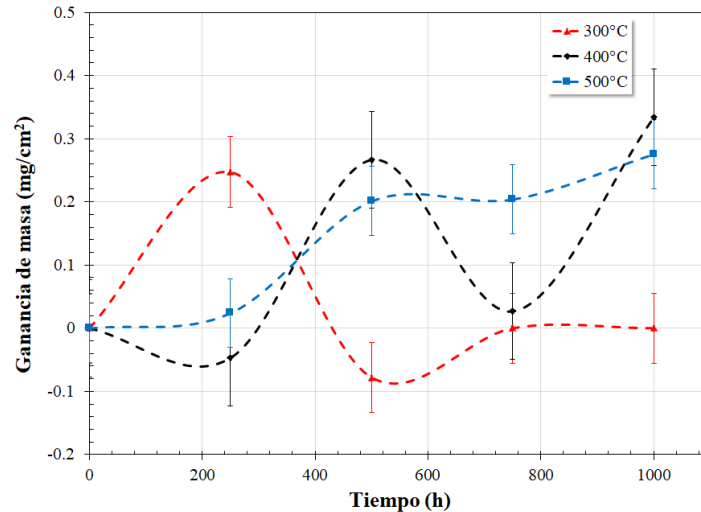


Figura 4.5. Variación en masa experimentada por la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a diferentes tiempos y temperaturas.

A 300 °C la aleación Ni20Cr mostró ganancia de masa hasta las 500 horas de inmersión, y a tiempos mayores un decremento equivalente a la masa ganada inicialmente. La tendencia observada sugiere que inicialmente se formaron sobre la superficie de la aleación productos de corrosión fuertemente adheridos, pero a tiempos mayores ocurrió el desprendimiento o disolución de estos debido a su poca estabilidad en esta sal fundida. Sin embargo, adicional a esto, algunos autores han sugerido que un comportamiento inicial como el observado puede ser atribuido al acabado superficial más que a la respuesta del material [61]. A 400 °C se observó un incremento constante de ganancia de masa hasta las 750 horas de inmersión, y posteriormente un ligero decremento al final del ensayo. Lo anterior sugiere la formación inicial de productos de corrosión fuertemente adheridos a la superficie de la aleación y

su posterior desprendimiento o disolución parcial. A 500 °C inicialmente se observó una pérdida de masa y una posterior ganancia hasta las 750 horas de inmersión y al final del ensayo un posterior decremento. Esto indica que a esta temperatura la aleación inicialmente experimentó un proceso de disolución constante y posteriormente se formaron productos de corrosión adherentes sobre su superficie.

En general, en todos los casos, a tiempos de inmersión mayores a 500 horas se observa el efecto de la temperatura sobre el proceso de corrosión experimentado por la aleación, a saber, al incrementar la temperatura incrementa la ganancia de masa lo cual indica un incremento en el proceso de disolución metálica y por ello mayor presencia de productos de corrosión. Esto es justificable dado que la corrosión en nitratos fundidos ocurre como una consecuencia de sus iones corrosivos (O^{2-} , NO_2^-) formados por la descomposición térmica de los iones nitrato (NO_3^-) cuya presencia es acelerada a temperaturas superiores a 500 °C [3, 11, 62-66].

La ganancia en masa detectada a la mayor temperatura de ensayo, es menor a la reportada para otras aleaciones base níquel [67], además se ha sugerido que las aleaciones base níquel se pasivan en sales de nitrato fundido [61, 68]. El comportamiento presentado por la aleación representa la combinación de diferentes procesos que ocurren sobre su superficie, a saber, disolución metálica, crecimiento de óxidos, precipitación de productos de corrosión, descostramiento, etc., y su tendencia puede indicar la cinética y el mecanismo del proceso de corrosión [3, 69-72].

Basado en lo anterior y debido a los bajos cambios en masa registrados se puede concluir que la aleación Ni20Cr muestra una excelente resistencia a la corrosión en la sal fundida 60% $NaNO_3$ - 40% KNO_3 . Esto es congruente con estudios reportados previamente donde la aleación Ni20Cr y sus

recubrimientos [73-79] exhiben una excelente resistencia a la corrosión en presencia de sales fundidas más agresivas (ricas en cloruros y vanadatos) y a mayor temperatura.

La Figura 4.6 muestra la pérdida de masa experimentada por la aleación Ni20Cr a los diferentes tiempos de inmersión en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ y diferentes temperaturas de ensayo. Los datos fueron obtenidos después de eliminar los productos de corrosión fuertemente adheridos a la aleación de acuerdo con el procedimiento indicado en la sección experimental.

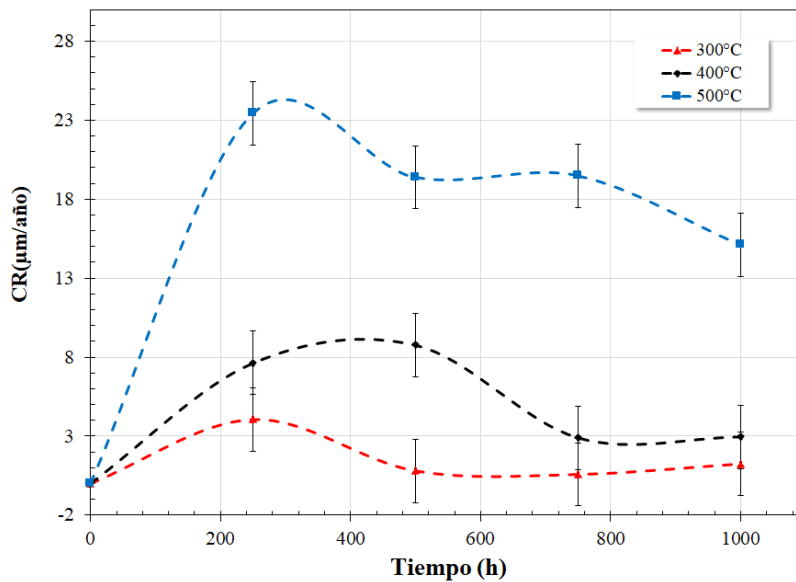


Figura 4.6. Pérdida de masa experimentada por la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a diferentes tiempos y temperaturas.

De acuerdo con el gráfico, a 300 °C se observó un ligero incremento en los valores de pérdida de masa con respecto al tiempo. Esto sugiere un proceso de disolución continua de la superficie metálica por parte de la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃. Los bajos valores sugieren una buena resistencia a la corrosión de la aleación en estas condiciones. Con el incremento de la temperatura a 400 °C se observó un ligero incremento en la pérdida de masa en comparación a la obtenida a 300 °C. Esta mayor disolución metálica es

consecuencia del incremento de la temperatura lo cual provoca una mayor movilidad de los iones desde el seno de la solución hacia la superficie de la aleación y por tanto se acelera el proceso de corrosión. No obstante, los valores de pérdida de masa son solo ligeramente superiores a aquellos observados a 300 °C. Sin embargo, a 500 °C la pérdida de masa fue mayor respecto a las dos temperaturas anteriores, los valores muestran una constante disolución metálica hasta las 750 h, y posteriormente permanece prácticamente constante debido posiblemente al desarrollo de una capa protectora estable.

La Figura 4.7 muestra la velocidad de corrosión, CR (Corrosion Rate), de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a las diferentes temperaturas de trabajo a diferentes tiempos. Los valores de velocidad de corrosión fueron obtenidos de acuerdo con la norma ASTM G1 [53] utilizando la siguiente ecuación:

$$CR \left(\frac{\mu m}{año} \right) = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (4.1)$$

Donde K es una constante de conversión a $\mu m/año$ con un valor de 8.76×10^7 , T es el tiempo de exposición en horas, A el área en cm^2 , W es la pérdida de masa en g y D es la densidad. Para este caso se tomó la densidad promedio de la aleación que es igual a $8.5544 g/cm^3$. La tendencia de los valores de velocidad de corrosión es similar a la discutida de los datos de pérdida de masa, con el incremento en la temperatura de ensayo, incrementa la velocidad de corrosión, y a 500 °C la agresividad del fundido incrementa de manera significativa. No obstante, lo anterior, los valores de velocidad de corrosión indican un buen desempeño de la aleación Ni20Cr considerando la poca precisión que se puede obtener en el proceso de descostrado de las probetas [80,81].

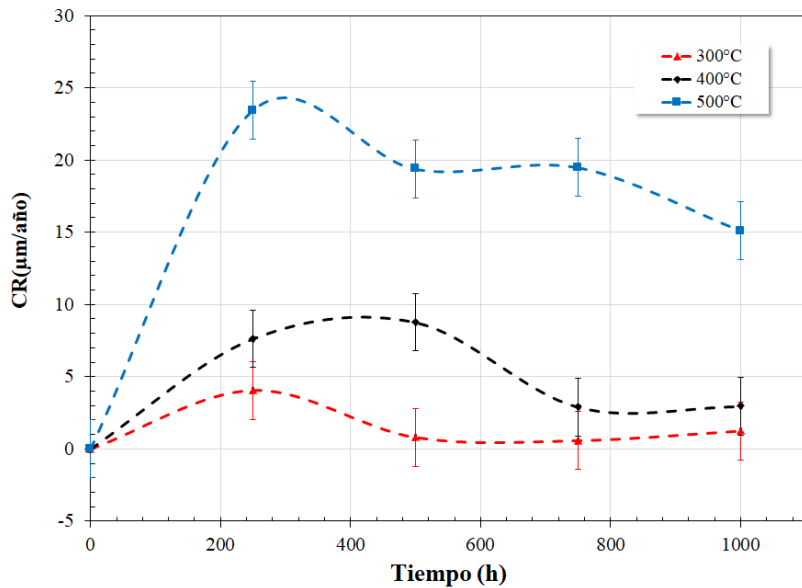
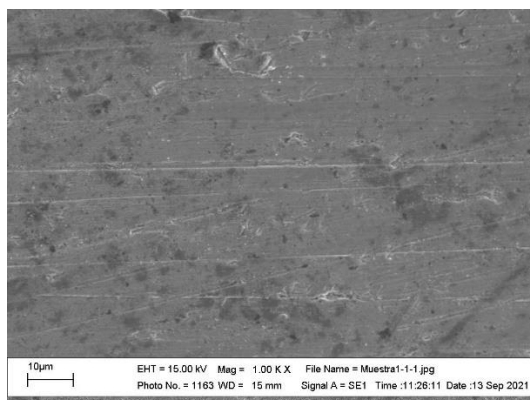


Figura 4.7. Velocidad de corrosión experimentada por la aleación Ni20Cr en función del tiempo inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a diferentes temperaturas.

4.1.3 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido - sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃

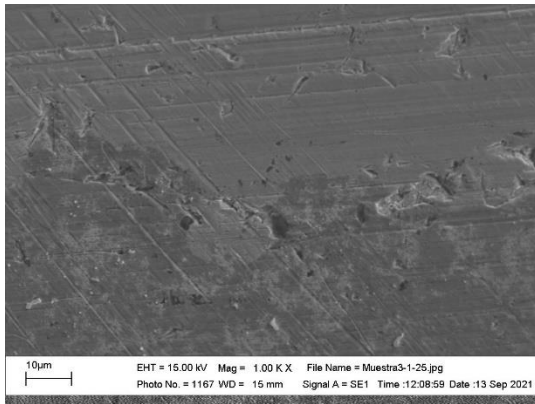
Las Figuras 4.8 a 4.10 muestran el aspecto superficial de la aleación Ni20Cr después del ensayo de corrosión en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a las diferentes temperaturas de ensayo y diferentes tiempos de inmersión.



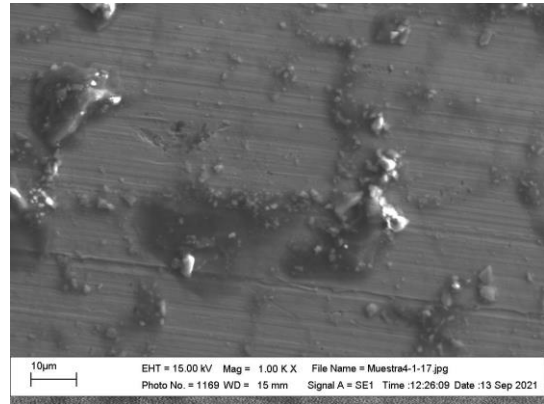
a)



b)

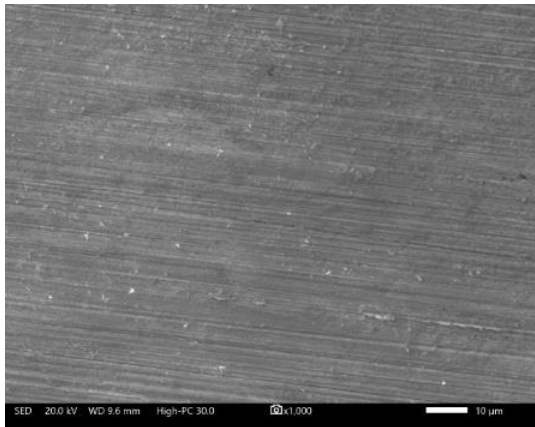


c)

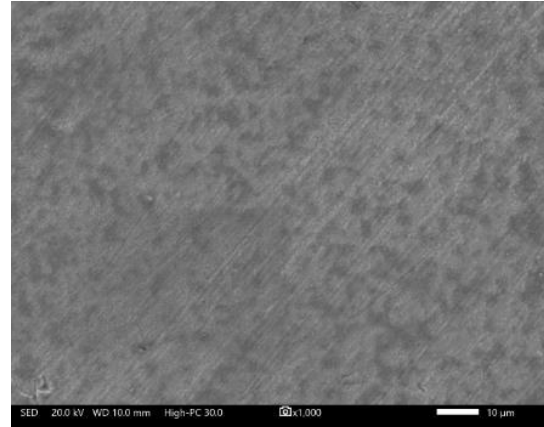


d)

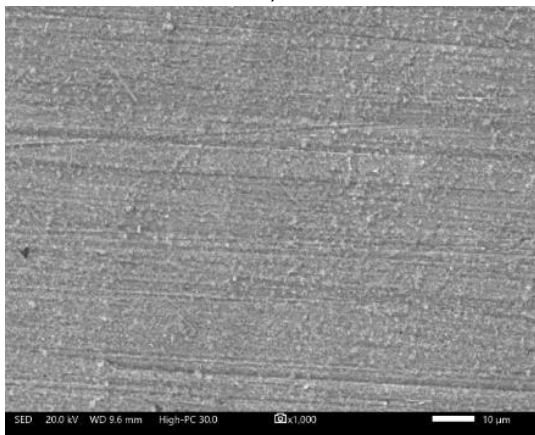
Figura 4.8. Aspectos morfológicos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 300 °C; a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h y d) 1000 h.



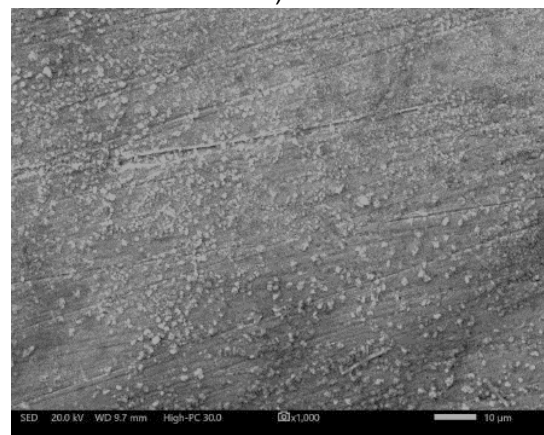
a)



b)



c)



d)

Figura 4.9. Aspectos morfológicos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 400 °C; a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h y d) 1000 h.

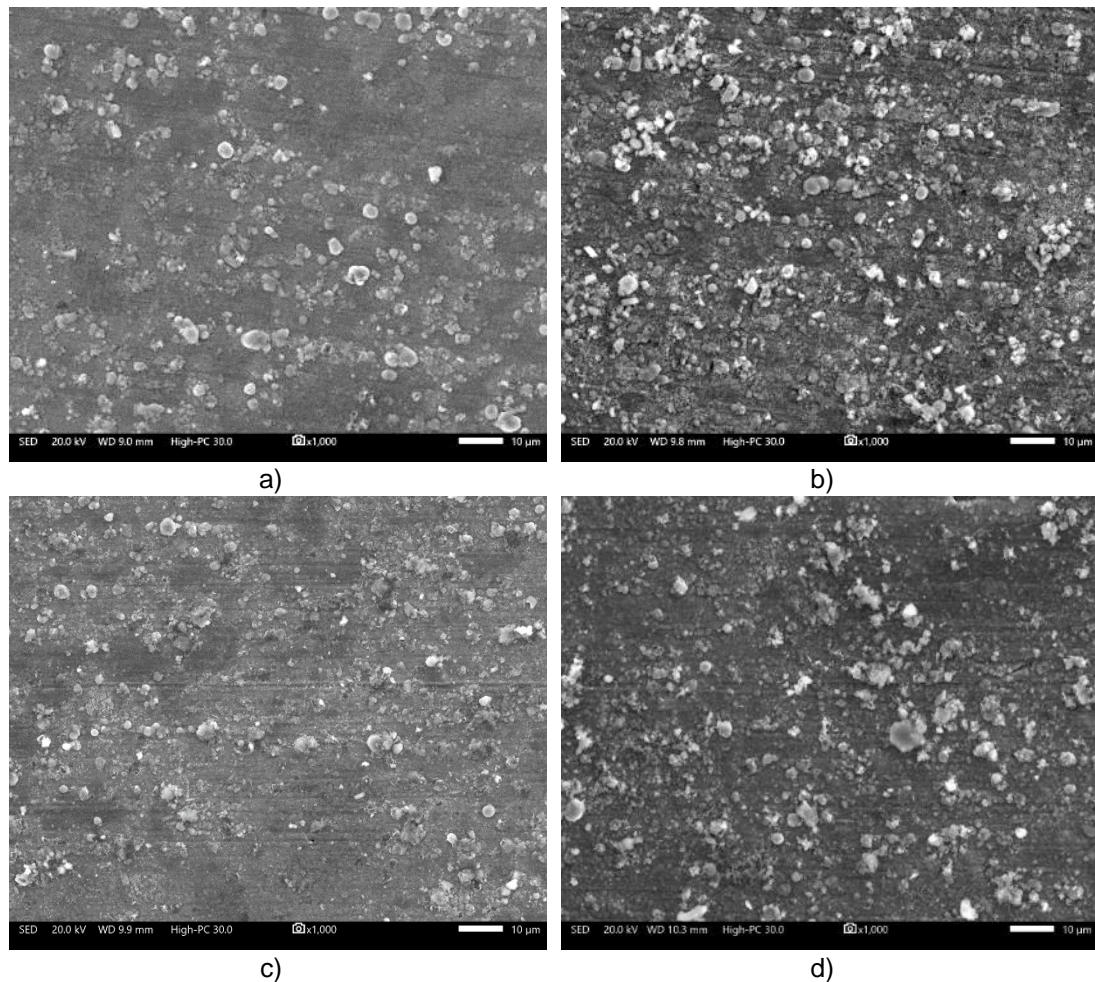


Figura 4.10. Aspectos morfológicos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 500 °C; a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h y d) 1000 h.

De acuerdo con las micrografías, a 300 °C (Figura 4.8) no se observó la presencia significativa de un ataque superficial y de productos de corrosión. A 400 °C (Figura 4.9) las micrografías tampoco muestran un ataque superficial significativo ya que aún son visibles las marcas del acabado dejado por las lijas antes del ensayo de corrosión. A 500 °C (Figura 4.10) se observa un aspecto similar al observado a 400 °C, sin embargo, la presencia de productos de corrosión es más notoria, por otro lado, es evidente la presencia de una delgada capa de productos de corrosión cuya presencia va incrementando con el tiempo de inmersión.

Los aspectos morfológicos observados, son congruentes con las mediciones de ganancia de masa, es decir, al incrementar la temperatura de ensayo es mayor la presencia de productos de corrosión debido al proceso de corrosión, sin embargo, a pesar del incremento en la velocidad de corrosión, ésta fue insignificante ya que aún están presentes las marcas del acabado superficial. Observaciones similares han sido reportadas para aleaciones con alta resistencia a la corrosión [82].

Las Figuras 4.11 a 4.13 muestran el mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr expuesta a la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a las diferentes temperaturas de ensayo y 1000 horas de inmersión.

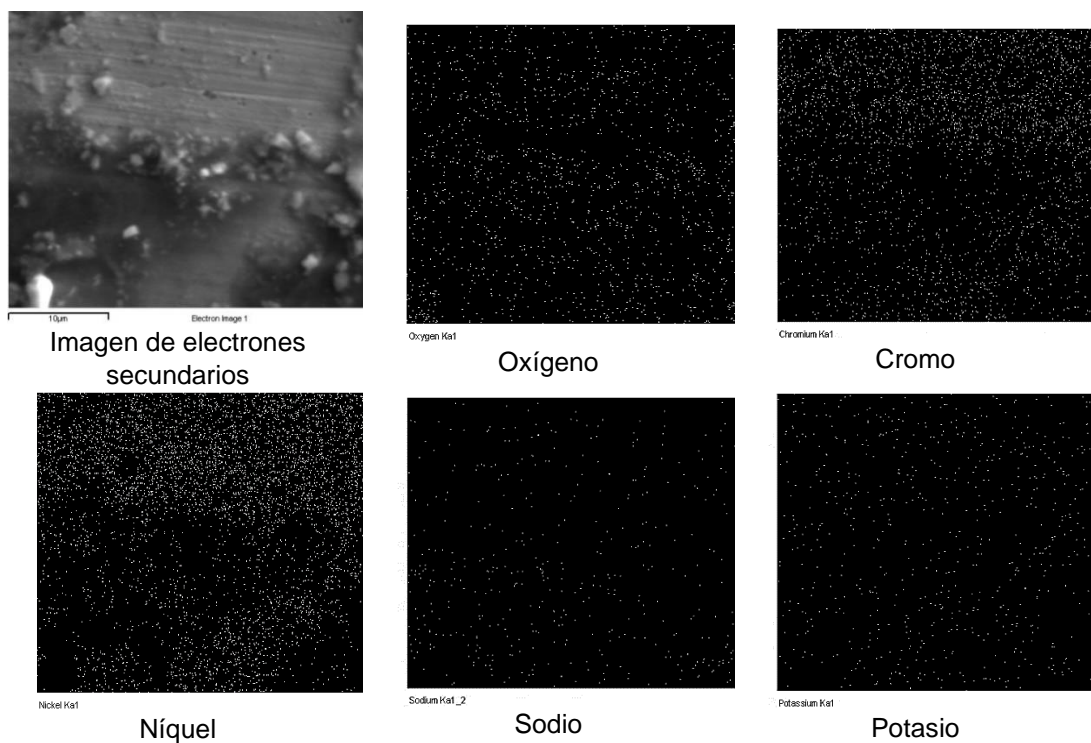


Figura 4.11. Mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 300 °C y 1000 h de inmersión.

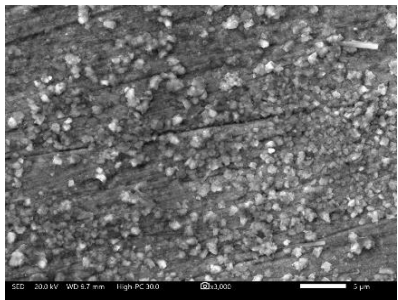
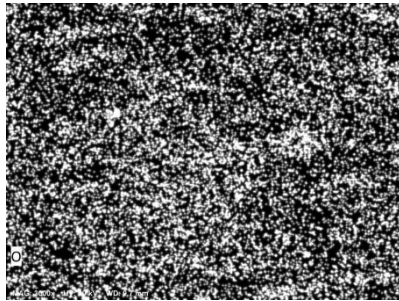
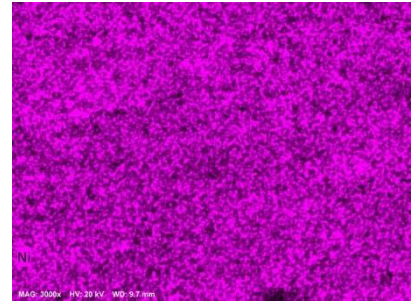


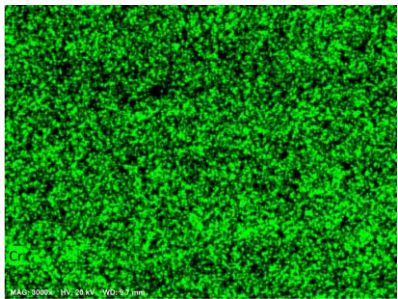
Imagen de electrones secundarios



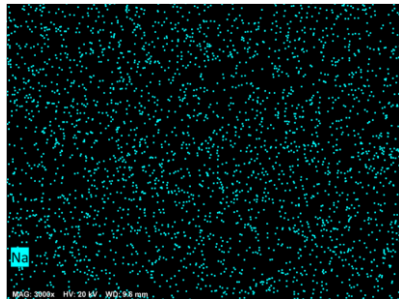
Oxígeno



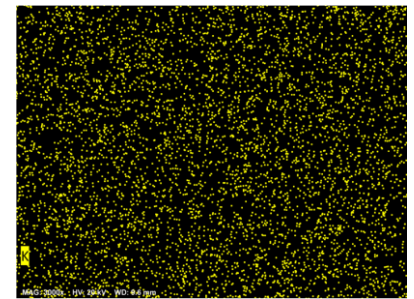
Níquel



Cromo



Sodio



Potasio

Figura 4.12. Mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 400 °C y 1000 h de inmersión.

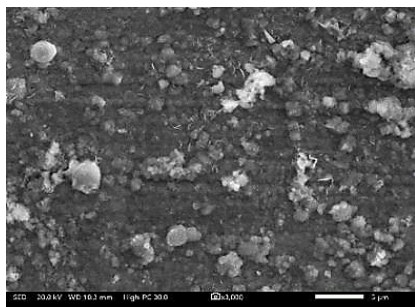
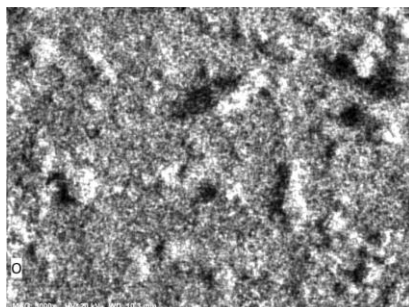
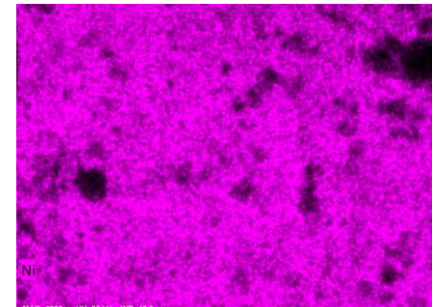


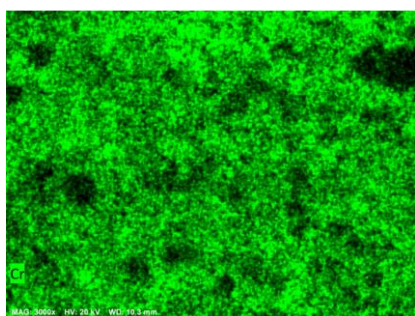
Imagen de electrones secundarios



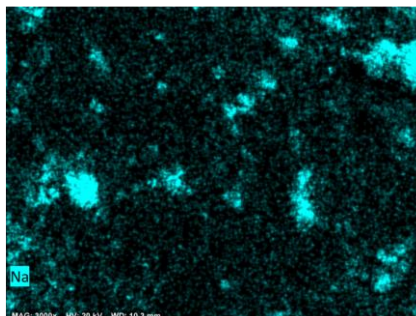
Oxígeno



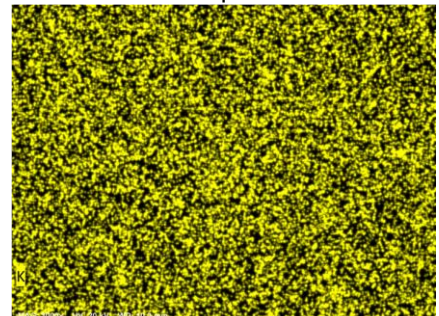
Níquel



Cromo



Sodio



Potasio

Figura 4.13. Mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 500 °C y 1000 h de inmersión.

De acuerdo con el mapeo de elementos, se observa que a 300 °C y 400 °C los productos de corrosión están asociados a elementos de la aleación y oxígeno, posiblemente óxidos de Cr y Ni, sin embargo, a 500 °C, además de los elementos anteriores, también se observó la presencia de Na y K. Todos ellos en mayor cantidad que el observado a temperaturas inferiores.

La Figura 4.14 muestra el aspecto en sección transversal de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a las diferentes temperaturas de ensayo después de 1000 horas de inmersión.

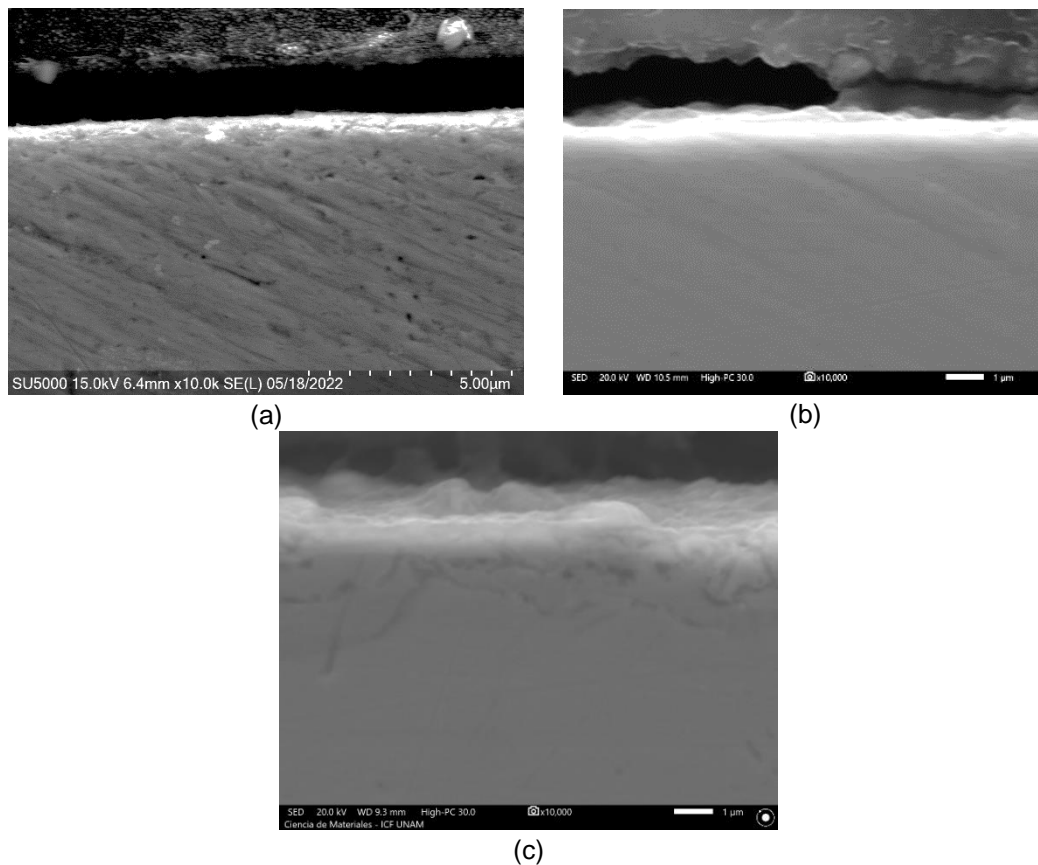


Figura 4.14. Aspecto en sección transversal de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ después de 1000 h de inmersión; a) 300 °C, b) 400 °C, c) 500 °C.

De acuerdo con el análisis en sección transversal, a 300 °C y 400 °C no se observó daño superficial ni la presencia de una capa de productos de corrosión, sin embargo, a 500 °C es posible observa una delgada capa de

productos de corrosión ($\ll 1$ micra) y un posible daño superficial con una profundidad menor a 2 micras. El aparente daño observado puede ser consecuencia del agotamiento en Cr o Ni en las capas externas de la aleación debido al proceso de corrosión [69, 83-87]. Sin embargo, un barrido en línea (EDS linescan) mostró (Figura 4.15) la presencia de oxígeno sobre y dentro de la superficie de la aleación. Esto sugiere la presencia de una delgada superficial rica en Ni, Cr y O (óxidos de Cr y Ni) y que la aleación experimentó oxidación interna.

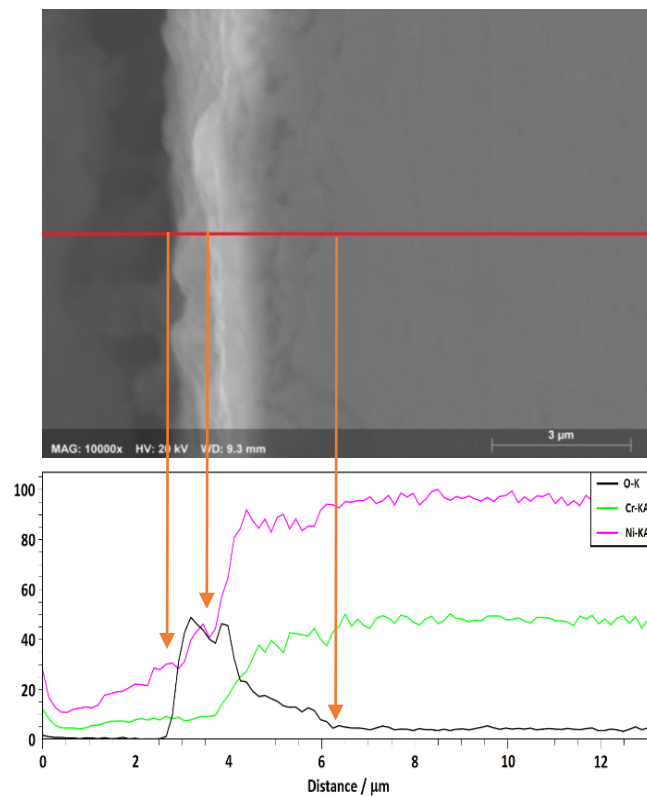


Figura 4.15. Barrido en línea (EDS linescan) de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 500 °C durante 1000 horas.

4.1.4 Análisis Gravimétrico en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃

La Figura 4.16 muestra la variación en masa experimentada por la aleación Ni20Cr durante los diferentes tiempos de inmersión en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.

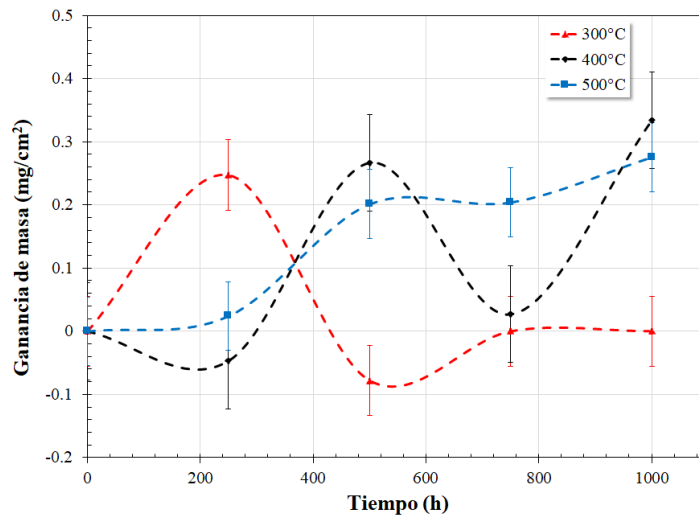


Figura 4.16. Ganancia de masa de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ durante 1000 h a diferentes temperaturas.

A 300 °C la aleación Ni20Cr mostró una ganancia de masa en las primeras 250 horas y posteriormente un decremento hasta alcanzar un cambio insignificante de masa al final del ensayo. La tendencia observada es similar a la observada en ausencia de La(NO₃)₃, es decir, inicialmente se formaron sobre la superficie de la aleación productos de corrosión fuertemente adheridos, pero a tiempos mayores ocurrió el desprendimiento o disolución parcial de estos. A 400 °C se observó un constante incremento y decremento de masa durante todo el ensayo. Esto puede ser debido a un constante proceso de disolución metálica y formación de productos corrosión poco adherentes. Sin embargo, a 500 °C se observó un incremento constante en la masa de la aleación durante todo el ensayo, observándose una ganancia de masa mayor que aquella obtenida en ausencia de La(NO₃)₃. Es posible que la

presencia de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ favoreció el proceso de corrosión o la presencia de los cationes La^{3+} promovió la formación de una capa protectora. En todos los casos la ganancia de masa fue mayor que la observada en ausencia $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. La ganancia de masa detectada a la mayor temperatura de ensayo es mayor a la reportada para otras aleaciones base níquel en sales de nitratos metálicos binarias o ternarias [67]. Esto puede ser indicativo de un proceso de corrosión más activo o de la formación de capas protectoras debido a la presencia de cationes La^{3+} .

La Figura 4.17 muestra la pérdida de masa experimentada por la aleación Ni20Cr a los diferentes tiempos de inmersión en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ y diferentes temperaturas de ensayo. Los datos fueron obtenidos después de eliminar los productos de corrosión fuertemente adheridos a la aleación de acuerdo con el procedimiento indicado en la sección experimental.

A 300 °C y 400 °C se observó un comportamiento similar al observado en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 , es decir una baja pérdida de masa donde los valores son del mismo orden de magnitud en ambos medios corrosivos. Las diferencias observadas pueden corresponder a errores de medición. A 500°C, el efecto de la temperatura es más notable al igual que en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 , se observa un incremento gradual en la pérdida de masa hasta las 750 h, y a tiempos mayores no se observan cambios significativos. Sin embargo, la tendencia de los datos es similar, y su magnitud es diferente. Esto sugiere que la adición de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 disminuye su agresividad, es decir, la presencia de iones La^{3+} tiene un efecto positivo sobre el proceso de corrosión sobre la superficie de la aleación.

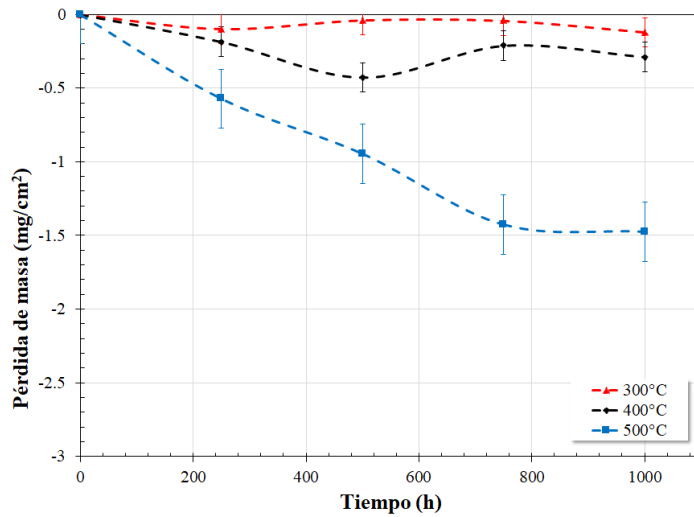


Figura 4.17. Pérdida de masa de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ durante 1000 h a diferentes temperaturas.

La Figura 4.18 muestra la velocidad de corrosión de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a las diferentes temperaturas de trabajo a diferentes tiempos. En este gráfico es más claro el efecto de los cationes La³⁺, a todas las temperaturas de ensayo se observa un incremento en la velocidad de corrosión en las primeras horas de inmersión y posteriormente un decremento. Esto sugiere que los cationes La³⁺ actuaron reduciendo la agresividad del fundido o formando una capa protectora estable sobre la superficie de la aleación.

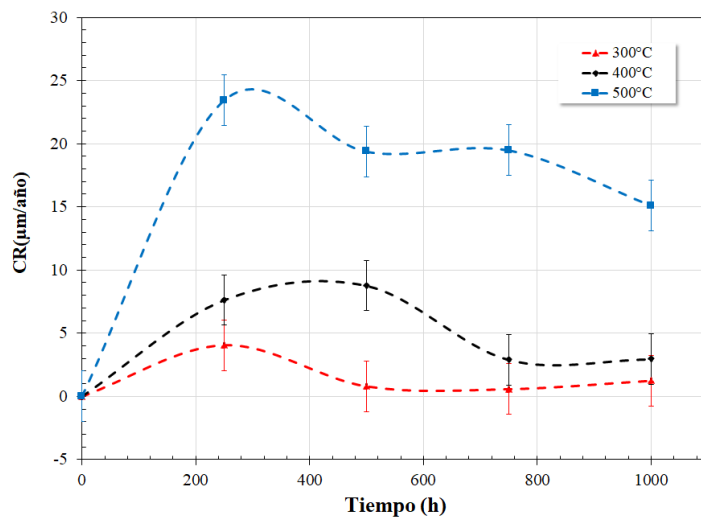


Figura 4.18. Velocidad de corrosión experimentada por la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ durante 1000 h a diferentes temperaturas.

4.1.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido - 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃

Las Figuras 4.19 a 4.21 muestran el aspecto superficial de la aleación Ni20Cr después del ensayo de corrosión en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a las diferentes temperaturas de ensayo y diferentes tiempos de inmersión.

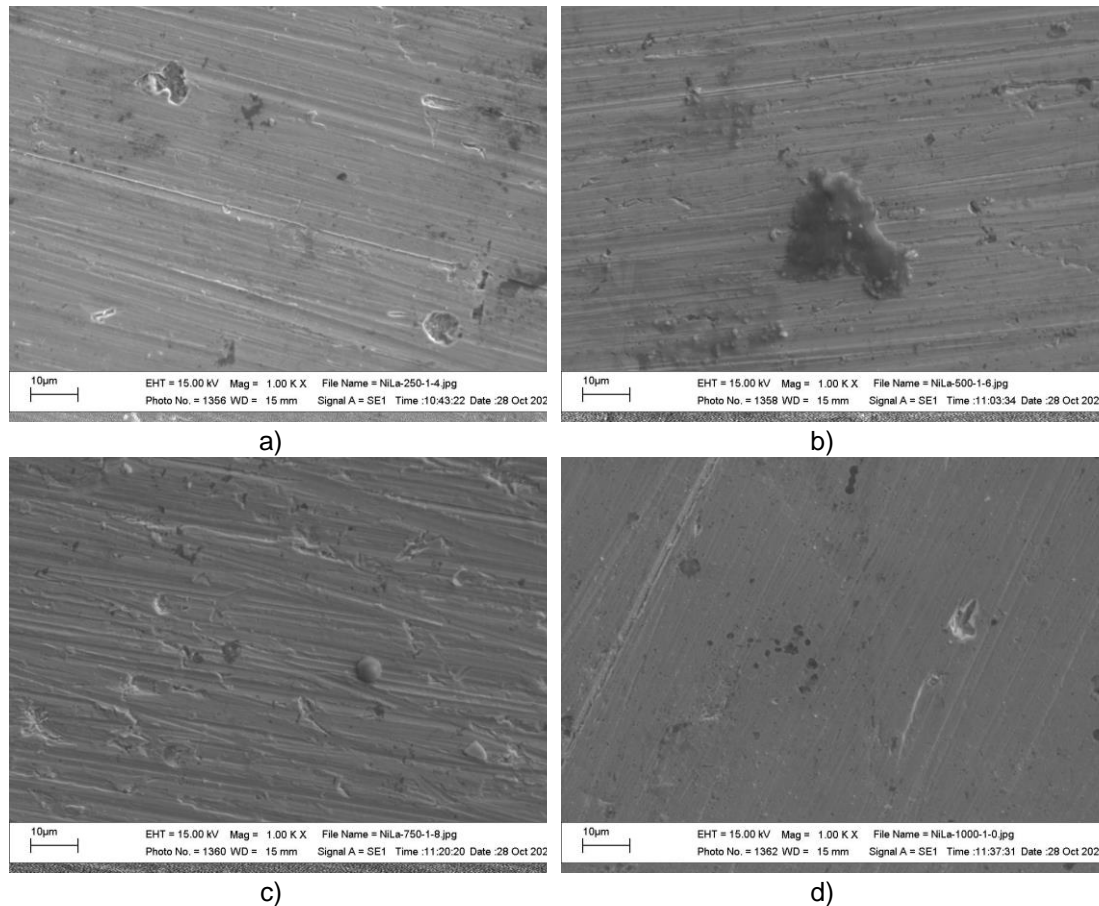
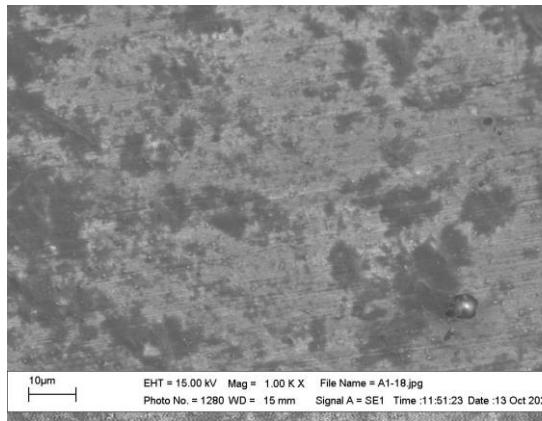
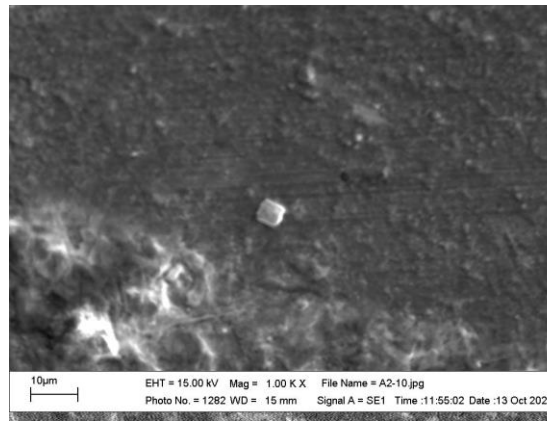


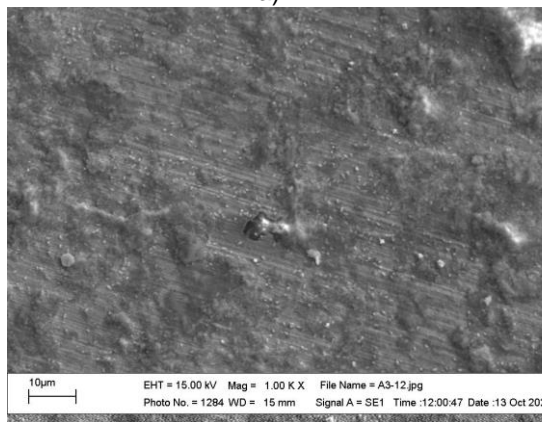
Figura 4.19. Aspectos morfológicos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 300 °C: a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h y d) 1000 h.



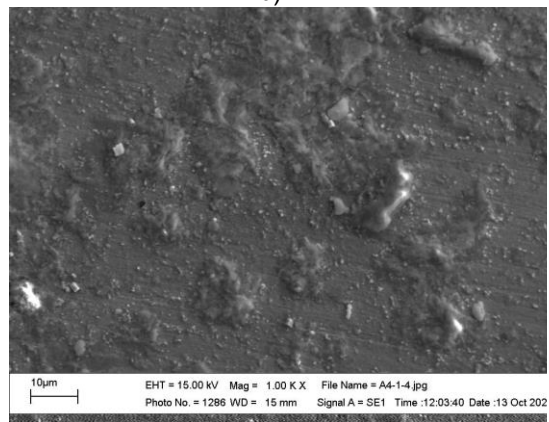
a)



b)

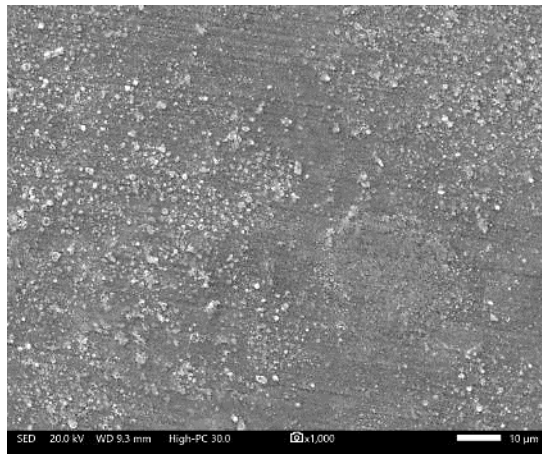


c)

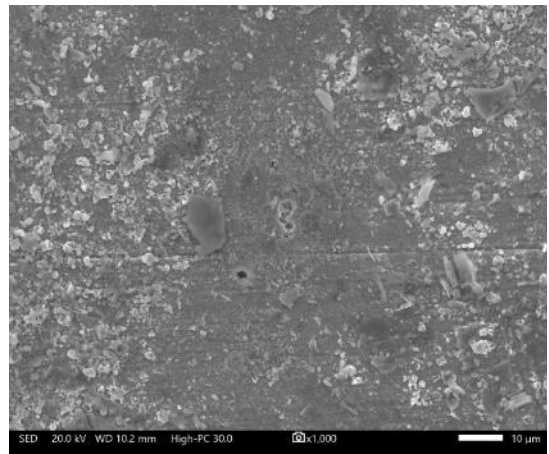


d)

Figura 4.20. Aspectos morfológicos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a 400 °C: a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h y d) 1000 h.



a)



b)

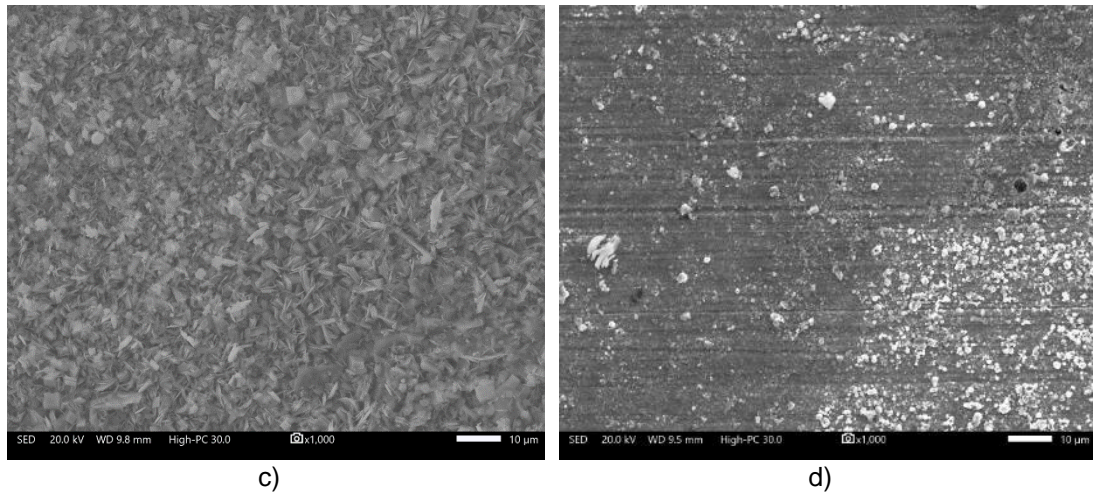


Figura 4.21. Aspectos morfológicos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a 500 °C: a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h y d) 1000 h.

De acuerdo con las micrografías, a 300 °C (Figura 4.19) solo se observó la presencia aislada de productos de corrosión sin ningún ataque significativo, la presencia de las marcas propias de la preparación superficial es notoria. A 400 °C (Figura 4.20) aún es evidente la presencia de las marcas del acabado superficial y es evidente la formación de cúmulos fuertemente adherentes los cuales pueden corresponder a productos de corrosión o precipitados formados por la reducción de los cationes La^{3+} . A 500 °C (Figura 4.21) se observa una mayor densidad de productos de corrosión o precipitados que el observado en ausencia de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, sin embargo, aún es posible observar las marcas del acabado superficial del proceso de preparación superficial.

De nueva cuenta, los aspectos morfológicos observados, son congruentes con las mediciones de ganancia de masa, es decir, al incrementar la temperatura de ensayo es mayor la presencia de productos de corrosión, esto puede ser indicativo de una mayor disolución metálica y/o precipitación de capas protectoras debido a la presencia de los cationes La^{3+} .

Las Figuras 4.22 a 4.24 muestran el mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr expuesta a la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a las diferentes temperaturas de ensayo y 1000 horas de inmersión.

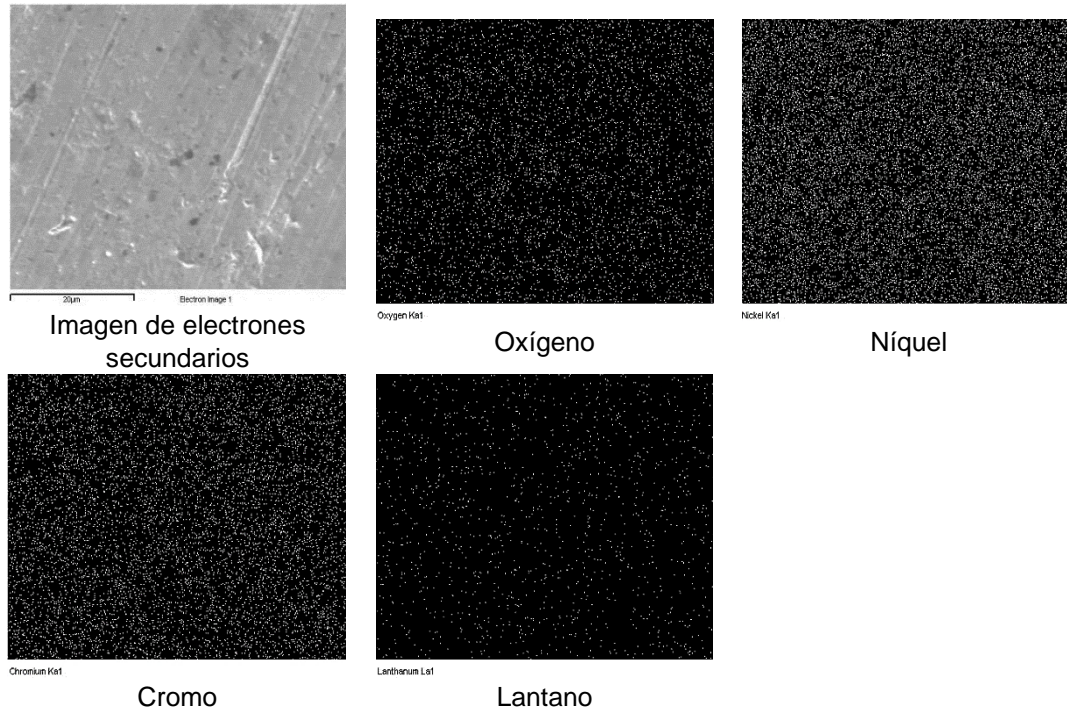
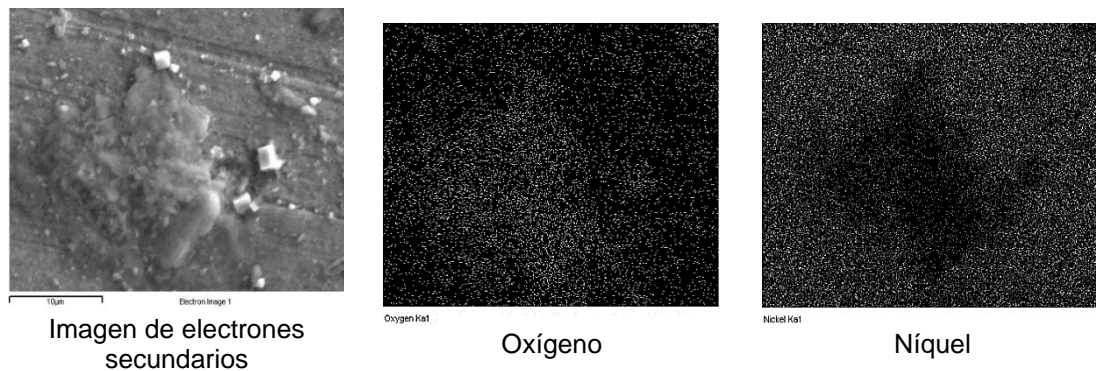
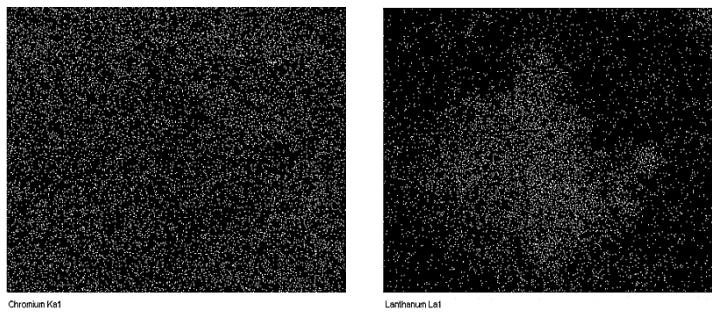


Figura 4.22. Mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 300 °C y 1000 horas de inmersión.





Chromium Kα1

Lanthanum La1

Cromo

Lantano

Figura 4.23. Mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 400 °C y 1000 horas de inmersión.

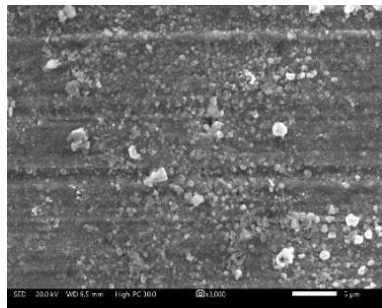
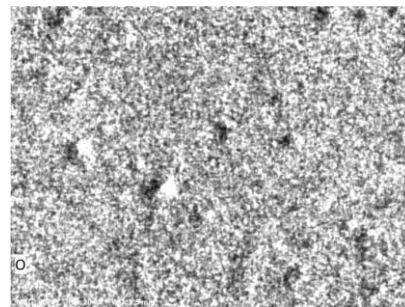
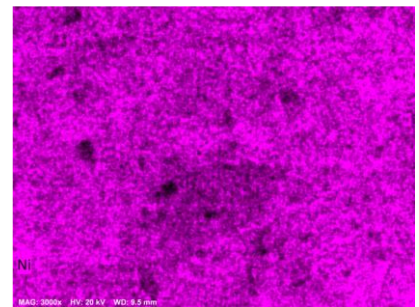


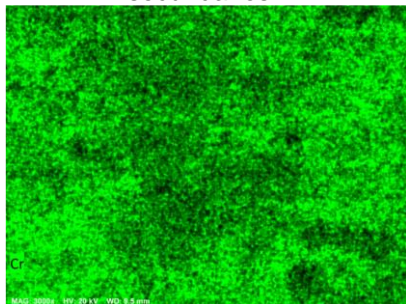
Imagen de electrones secundarios



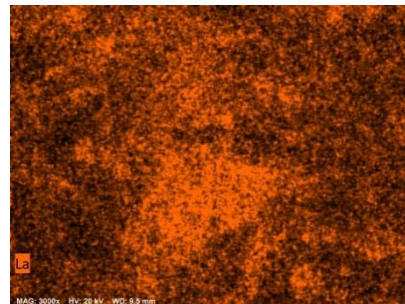
Oxígeno



Níquel



Cromo



Lantano

Figura 4.24. Mapeo de elementos de la superficie de la aleación Ni20Cr inmersa en inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 500 °C y 1000 horas de inmersión.

De acuerdo con el mapeo de elementos, a 300 °C sobre la superficie de la aleación solo se detecta la presencia de Ni, Cr y O, lo cual sugiere la formación de óxidos metálicos. A 400 °C es evidente la presencia adicional de La lo cual sugiere la precipitación de algún compuesto basado en La, sin embargo, a 500 °C, además de los elementos anteriores, en las zonas con mayor

presencia de productos de corrosión se detectó también una alta densidad de lantano. De acuerdo con esto, los cationes La^{3+} precipitaron sobre la superficie metálica.

La Figura 4.25 muestra el aspecto en sección transversal de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a las diferentes temperaturas de ensayo después de 1000 horas de inmersión.

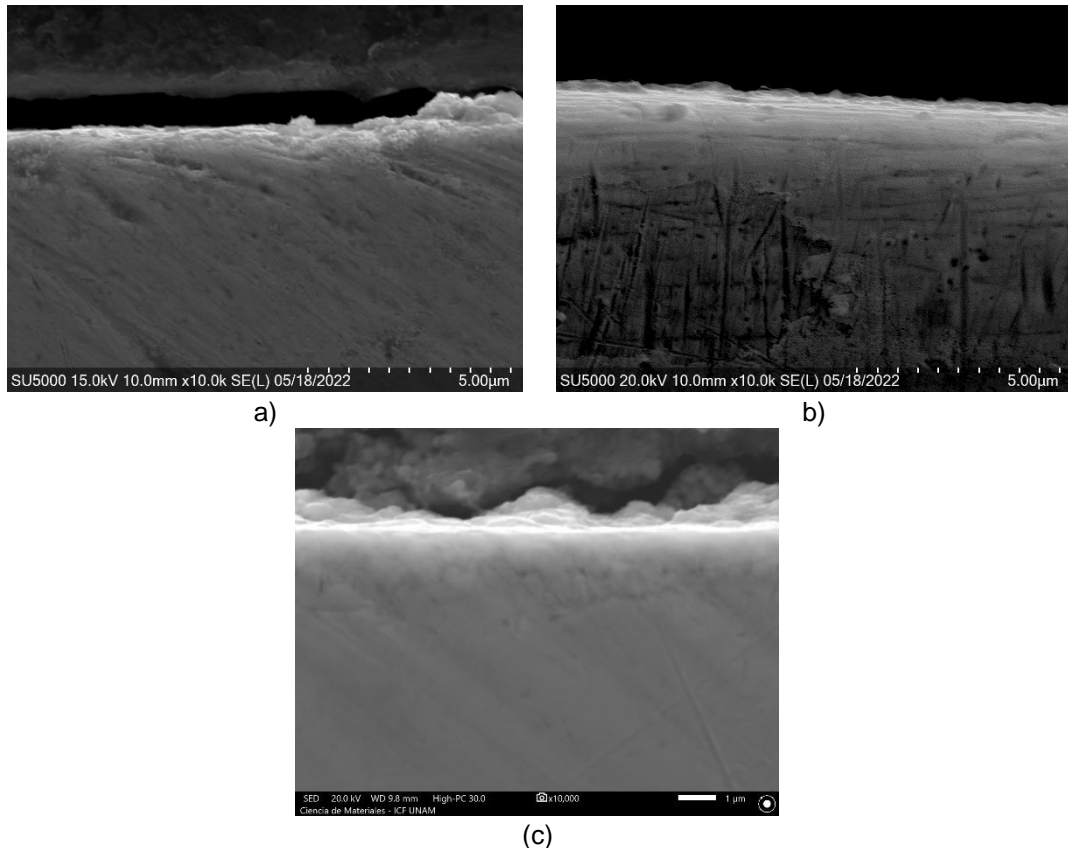


Figura 4.25. Aspecto en sección transversal de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ después de 1000 h de inmersión; a) 300 °C, b) 400 °C, c) 500 °C.

De acuerdo con el análisis en sección transversal, a 300 °C y 400 °C no se observa daño superficial y se aprecia ligeros depósitos de productos de corrosión, sin embargo, a 500 °C también se observó daño superficial con la misma profundidad (menor a 2 micras) que el observado en ausencia de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (Figura 4.14). Por otro lado, el barrido en línea (EDS linescan)

también reveló (Figura 4.26) la presencia de oxígeno sobre y dentro de la superficie de la aleación, así como la presencia de La en las capas más externas. Esto corrobora la precipitación de La, la presencia de una delgada superficial rica en Ni, Cr y O (óxidos de Cr y Ni) y confirma que la aleación experimentó oxidación interna.

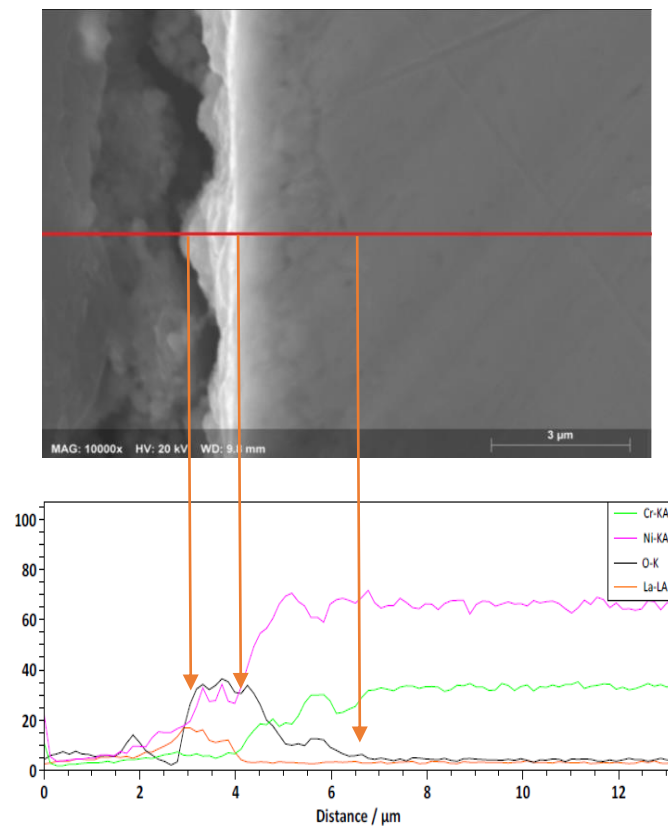


Figura 4.26. Barrido en línea de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 500 °C durante 1000 horas.

4.1.6 Análisis por Difracción de Rayos X

Las Figuras 4.27 a 4.29 muestran la evolución de los patrones de difracción de rayos X de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a los diferentes tiempos de inmersión a 300, 400 y 500 °C.

En el caso de la aleación Ni20Cr antes del ensayo de corrosión, su difractograma muestra la presencia de un pico principal en $2\theta = 44.21^\circ$. Se ha reportado [88,89] que esta señal obedece a la superposición de los picos correspondientes al Ni (1 1 1) $2\theta = 44.505^\circ$ y Cr (1 1 1) $2\theta = 44.390^\circ$, lo cual sugiere la formación de una solución sólida Ni-Cr. Difractogramas similares han sido reportados en otros estudios para aleaciones Ni-Cr [75, 90-95].

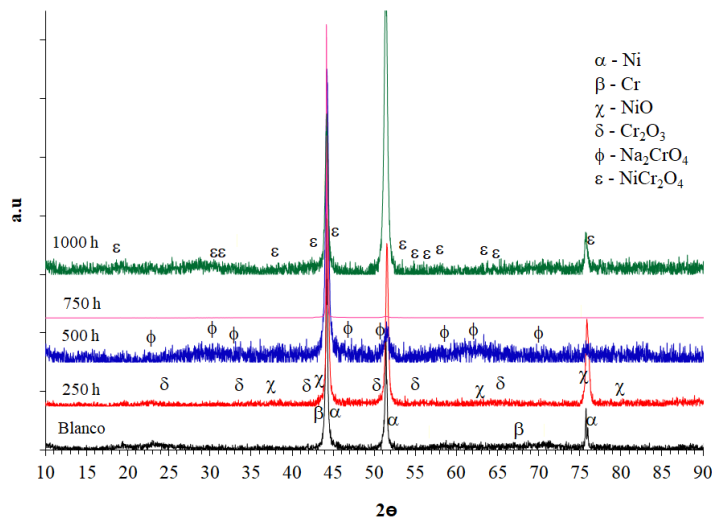


Figura 4.27. Difractograma de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 a 300 °C a los diferentes tiempos de inmersión.

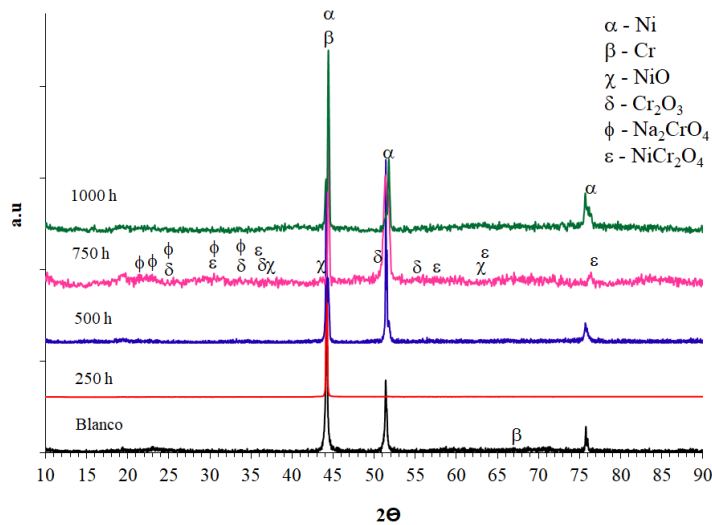


Figura 4.28. Difractograma de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 a 400 °C a los diferentes tiempos de inmersión.

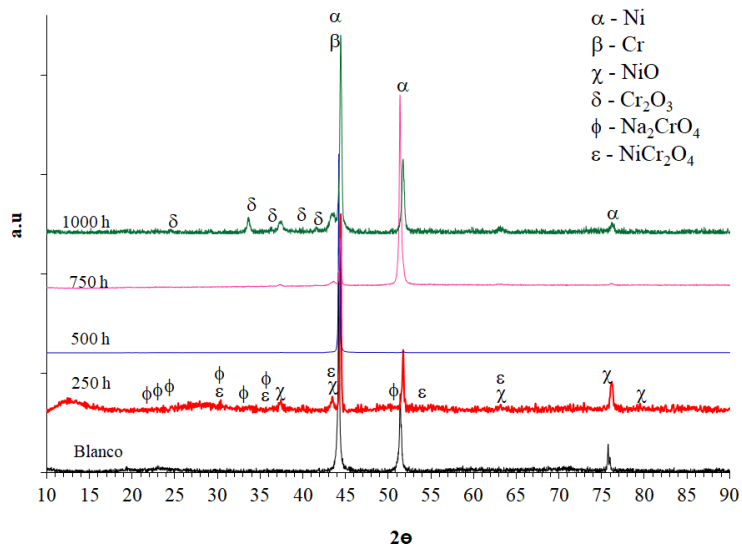


Figura 4.29. Difractograma de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 500 °C a los diferentes tiempos de inmersión.

A 300 °C y 400 °C, los difractogramas obtenidos a los diferentes tiempos de inmersión no muestran un cambio significativo respecto al observado para la aleación no corroída. Esto puede ser debido a la baja ganancia de masa observada lo cual sugiere la formación de una fina capa de productos de corrosión. Sin embargo, fue posible detectar la presencia de pequeños picos que indican la presencia de óxidos de Cr y Ni. A 500 °C, se observó la presencia de picos adicionales, en particular, a las 250 horas de inmersión se detectó la presencia de NiO disminuyendo a las 500 y 750 horas, y a 1000 horas se detectó la presencia de Cr₂O₃. La disminución en la concentración de NiO, puede estar asociada con la formación de NiCr₂O₄ es cual es considerado como un producto de corrosión protector [61, 67, 96-100]. El desplazamiento de los picos característicos de la aleación hacia valores más altos de 2θ sugiere una modificación en el parámetro de red provocado por un cambio en la concentración de Cr sobre la superficie [101,102].

Las Figuras 4.30 a 4.32 muestran la evolución de los patrones de difracción de rayos X de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a los diferentes tiempos de inmersión a 300 °C, 400 °C y 500 °C.

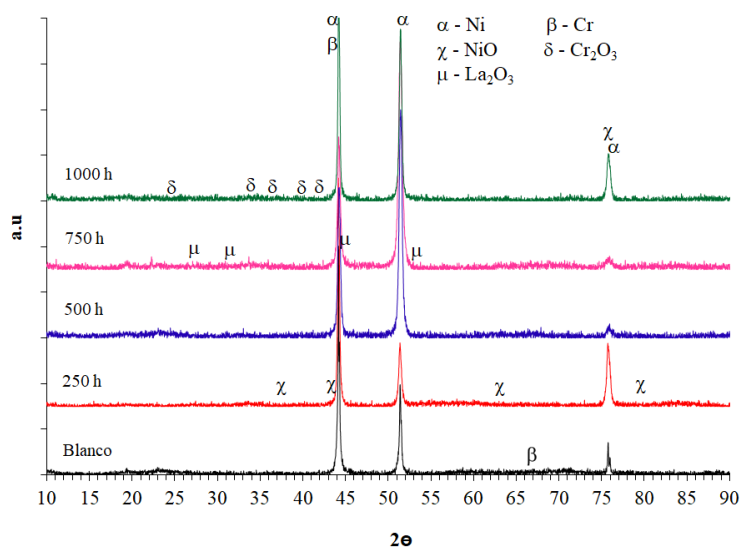


Figura 4.30. Difractograma de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 300 °C a los diferentes tiempos de inmersión.

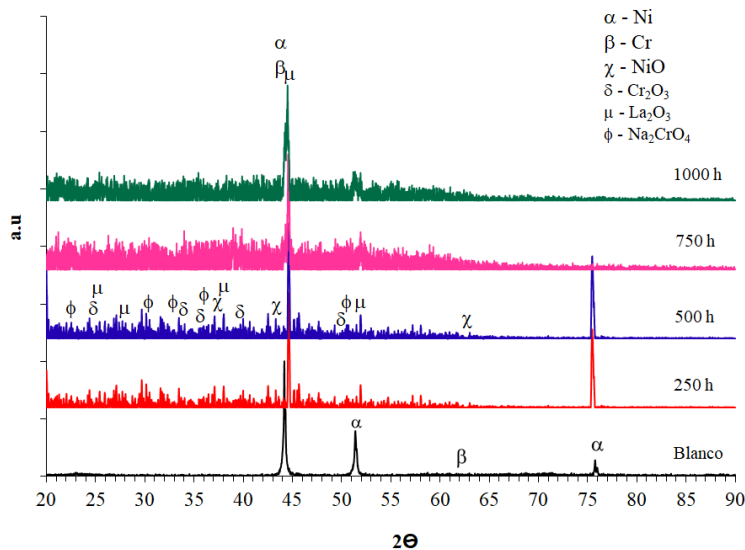


Figura 4.31. Difractograma de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 400 °C a los diferentes tiempos de inmersión.

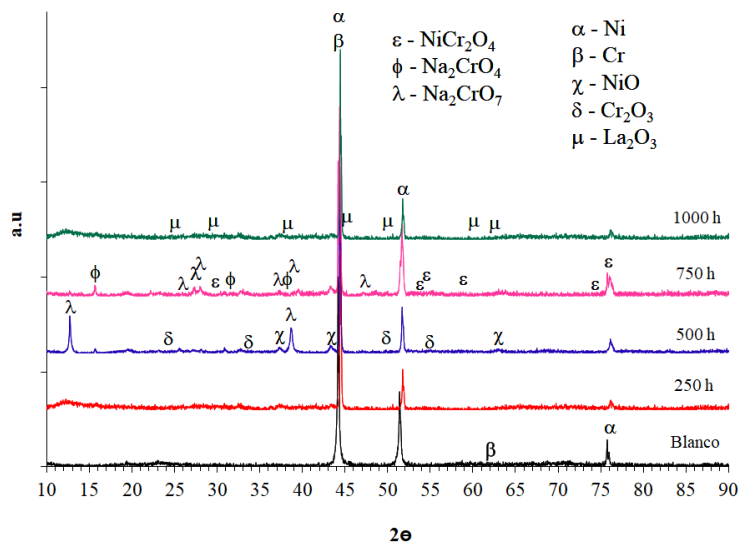


Figura 4.32. Difractograma de la superficie de la aleación Ni20Cr antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 500 °C a los diferentes tiempos de inmersión.

En todos los casos, el análisis de los difractogramas mostró además de los compuestos identificados anteriormente (sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃), la presencia de La₂O₃. La presencia de este compuesto sugiere que los cationes La³⁺ presentes en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ favorecen la formación de una capa protectora sobre la superficie de la aleación. Es posible que la mayor ganancia de masa observada en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ (Figura 4.16) sea debido a este proceso.

4.1.7 Mecanismos de Reacción

El mecanismo de corrosión depende principalmente del tipo de anión de la sal (sales oxianiónicas y sales basadas en haluros). En estado fundido, este tipo de sales tienen un comportamiento ácido/base similar al usado en corrosión acuosa. La principal diferencia entre la corrosión acuosa y la corrosión por sales fundidas son las especies iónicas presentes; un ion con carga negativa en las sales fundidas, en lugar del ion de hidrógeno con carga positiva en las

soluciones acuosas. Un electrolito iónico es capaz de provocar la disolución tanto de la aleación como de los óxidos protectores. Bell y colaboradores [39] indican que, en estado fundido, las sales oxianiónicas (del tipo carbonatos, sulfatos nitratos o hidróxidos) se disocian en especies iónicas de acuerdo (donde R es un metal alcalino y A puede ser C, S, N, H) con la ecuación 2.5. Dependiendo de las condiciones ambientales, la especie oxianiónica (AO^{z_y}) se puede disociar de acuerdo con la ecuación 2.6.

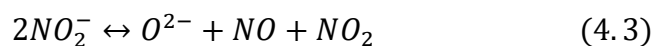
De acuerdo con modelo ácido/base de Lux-Flood, la concentración del ion óxido (O^{2-}) define el carácter básico del fundido de manera similar como el ion H^+ define el carácter ácido en soluciones acuosas. Cuando la concentración de iones O^{2-} es baja la sal fundida tendrá un carácter ácido y los óxidos metálicos experimentarán disolución ácida formando iones metálicos solubles e iones óxido (ecuación 2.8). Por el contrario, cuando la concentración de los iones O^{2-} es alta, la sal fundida tendrá un carácter básico y los óxidos metálicos se disolverán a aniones de óxido metálico (ecuación 2.9).

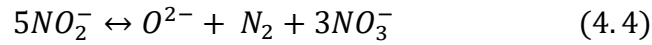
Si los aniones de óxido metálico reaccionan con las especies catiónicas de la sal fundida (p.e., Na^+ , K^+) el proceso de corrosión se verá favorecido [99].

En el caso particular de la sal fundida 60% $NaNO_3$ -40% KNO_3 , en estado fundido experimenta las siguientes reacciones de descomposición, cuya velocidad incrementa con el incremento de la temperatura [1, 3, 47, 104-106]:

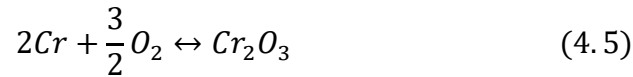


El ion nitrito (NO_2^-) formado después de la descomposición puede experimentar reacciones de descomposición secundaria de acuerdo con:

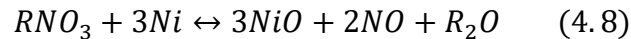
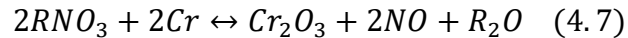




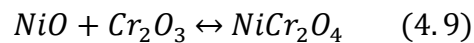
Entonces, en presencia de estas especies iónicas, es posible que la formación de los óxidos metálicos detectados se lleve a cabo por la reacción superficial de la aleación con el oxígeno generado por la reacción (4.3) de acuerdo con [104]:



Las reacciones anteriores favorecen la descomposición adicional del ion nitrato a ion nitrito, debido al consumo del O₂ que favorece la reacción hacia adelante. En general, las reacciones anteriores se pueden simplificar a (donde R es Na o K):



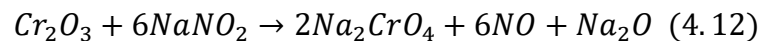
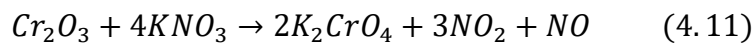
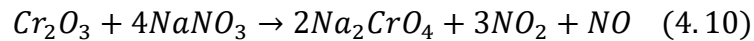
La formación de los óxidos de Na y K (iones O⁻²) incrementan la basicidad del fundido [107-112] provocando un proceso de disolución básica de los óxidos protectores que favorece la formación de cromatos metálicos de acuerdo con:



Compuestos todos ellos, que fueron detectados sobre la superficie metálica de acuerdo con los análisis de superficie EDS y DRX.

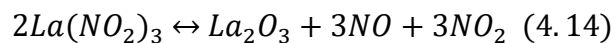
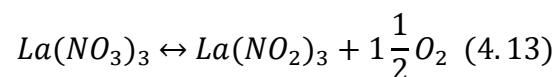
Debido a la baja ganancia de masa observada, la capa de productos de corrosión formada fue muy delgada (<< 1 micra) y por ello la principal señal

detectada en los análisis DRX fue la correspondiente a la aleación Ni20Cr, debido a ello, la detección de otros productos de corrosión fue difícil ya que su presencia se pudo perder o confundir con el ruido de fondo de los difractogramas. Sin embargo, los mapeos de elementos (Figura 4.13) sugieren la presencia de depósitos con Na y K, cuya formación puede ser debido a las siguientes reacciones [113, 114]:



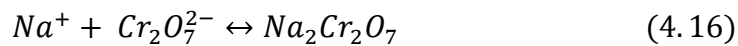
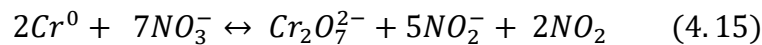
Reacciones favorecidas por el carácter básico de la sal fundida (alta concentración de ión óxido, O^{2-}) cuyos productos de reacción es soluble en el fundido y puede precipitar como capa porosa sobre la superficie de la aleación [115]. La formación de Na_2CrO_4 y K_2CrO_4 es favorecida con el incremento de la temperatura, por lo cual la resistencia a la corrosión de la aleación podría verse disminuida ya que su formación agota el contenido de Cr de la capa protectora [115,116]. Estudios recientes [3] han mostrado que la sal fundida 60% $NaNO_3$ -40% KNO_3 disuelve al Cr puro por reacciones similares.

En el caso de la sal fundida 54% $NaNO_3$ – 36% KNO_3 – 10% $La(NO_3)_3$, además de las reacciones anteriores (sal fundida 60% $NaNO_3$ -40% KNO_3) puede ocurrir la descomposición del nitrato de lantano de acuerdo con la reacción propuesta para sales de nitrato metálicos [67,117]:

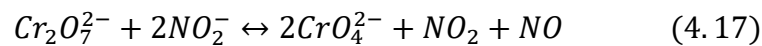


La reacción anterior justifica la deposición de óxido de lantano sobre la superficie de la aleación de acuerdo con lo reportado en las secciones anteriores. Además, debido al mayor peso molecular del La, respecto a cualquier otro catión metálico presente, su deposición provocaría una mayor ganancia en masa que la observada en sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃. Sin embargo, además de lo anterior, la descomposición de un mol de La(NO₃)₃ triplicaría la concentración de especies oxidantes que las generadas por la descomposición de un mol de NaNO₃ o de KNO₃ (reacciones 4.2 a 4.4). Esto incrementaría el poder oxidante y basicidad del fundido.

La presencia de Na₂CrO₇ a 500°C en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ en tiempos de inmersión de 500 y 750 horas puede ser provocado por la presencia de una reacción intermedia:



Donde la poca estabilidad del dicromato ante los iones nitritos hace que reaccione nuevamente y forme cromatos a tiempos prolongados de inmersión [1, 114, 118].



Para determinar los cambios que la adición del La(NO₃)₃ provoca a la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃, se realizaron análisis TGA-DSC. De acuerdo con termograma mostrado en la Figura 4.33, en el intervalo de temperaturas de los ensayos de corrosión realizados, la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ experimenta una mayor pérdida de masa que la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃. Esto puede estar asociado al bajo punto de fusión del

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (69.9 °C) y a la mayor cantidad de especies generadas por su disociación (reacciones 4.2 a 4.4). Además, la estabilidad térmica de la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 es aproximadamente hasta los 600 °C [115, 119-121] y con la adición del $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ésta se redujo hasta aproximadamente 500 °C. Temperatura a partir de la cual se observa el inicio de la mayor pérdida de masa.

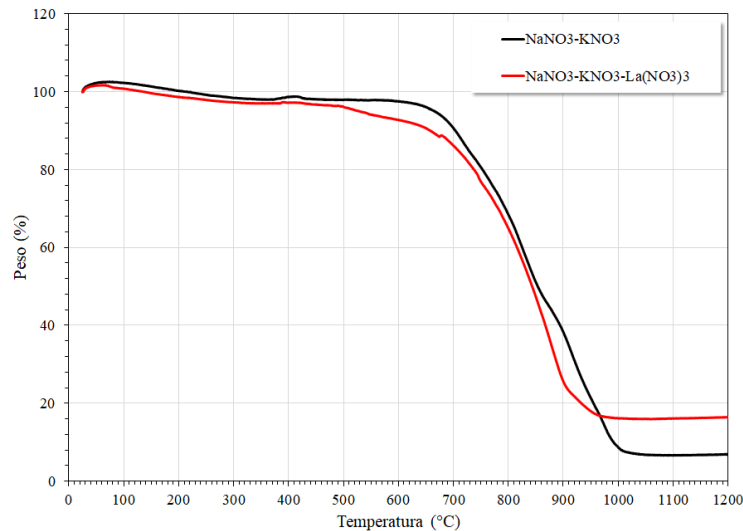


Figura 4.33. Descomposición térmica de la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 y la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

Ha sido reportado que la descomposición de las sales de nitratos metálicos se lleva de acuerdo con los siguientes pasos [122-124]. El primer paso implica la formación de nitritos con la liberación de oxígeno de acuerdo con lo indicado en la reacción 4.2. Seguido de un proceso de descomposición secundaria del nitrito liberando nitrógeno u óxidos de nitrógeno de acuerdo con las reacciones 4.3 y 4.4, y simultáneamente formando óxidos metálicos de manera similar a lo indicado en la reacción 4.14. En el caso de la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 la primera etapa de descomposición térmica implicó una pérdida de masa alrededor del 5% hasta los 650 °C, y a partir de esa temperatura se observó la segunda etapa de descomposición térmica hasta alcanzar una pérdida de masa del orden del 93%. Por otro lado, en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, la primera etapa de descomposición

térmica implicó una pérdida de masa alrededor del 11% hasta los 675 °C, seguido de la segunda etapa de descomposición térmica hasta alcanzar una pérdida de masa del orden del 84%.

Por otro lado, el espectro DSC mostrado en la Figura 4.34, indica que la presencia del $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ redujo el punto de inicio de la fusión (17.84 °C) y el punto de fusión (13.51 °C) de la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 . Esto cambios pueden ser positivos ya que incrementa el rango de fluidez de la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ [61]. Sin embargo, la reducción en la estabilidad térmica, mayor concentración de especies oxidante, incremento en la basicidad y fluidez de la sal, también inducen una mayor agresividad. Es posible que la adición de concentraciones menores de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ reduzca los efectos antes mencionados.

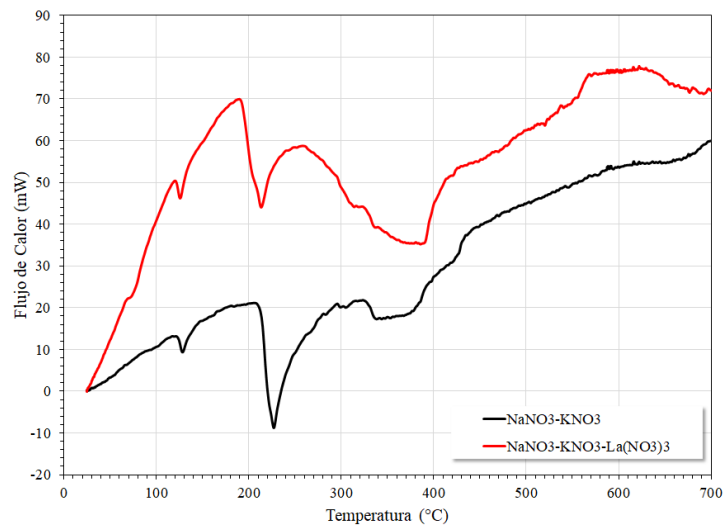


Figura 4.34. Curva DSC de la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 y la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

4.1.8 Potencial a Circuito Abierto (OCP)

En las Figuras 4.35 y 4.36 se muestra la variación del potencial a circuito abierto (OCP) en función del tiempo de inmersión de la aleación Ni20Cr en sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ y la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a las diferentes temperaturas de ensayo durante 100 h.

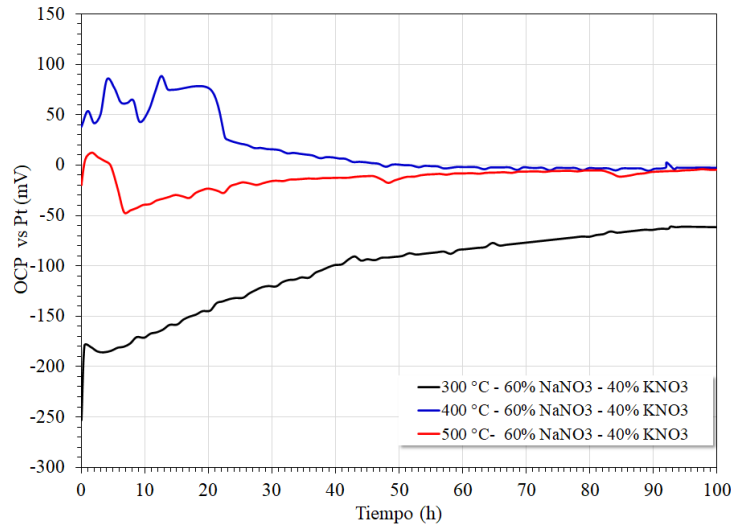


Figura 4.35. Variación del potencial de circuito abierto (OCP) para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃.

El comportamiento de la aleación Ni20Cr en sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃, mostró que a 300°C sus valores de OCP mostraron un constante incremento en función del tiempo de inmersión. Este desplazamiento hacia potenciales más nobles sugiere la formación de una capa de productos de corrosión protectora sobre la superficie de la aleación [125,126]. A 400 y 500 °C se observó un comportamiento similar. Sus valores de OCP fueron mayores que los observados a 300 °C, indicando con ello la rápida formación de productos de corrosión protectores. Sin embargo, en las primeras 30 horas de inmersión se observaron fluctuaciones en los valores de OCP, lo cual sugiere un comportamiento activo-pasivo posiblemente debido a que los productos de corrosión no lograban proteger toda la superficie [127, 128]. Al

transcurrir el tiempo de inmersión, los valores de OCP tendieron a disminuir hasta las 70 horas de inmersión, y posteriormente se mantuvieron estables.

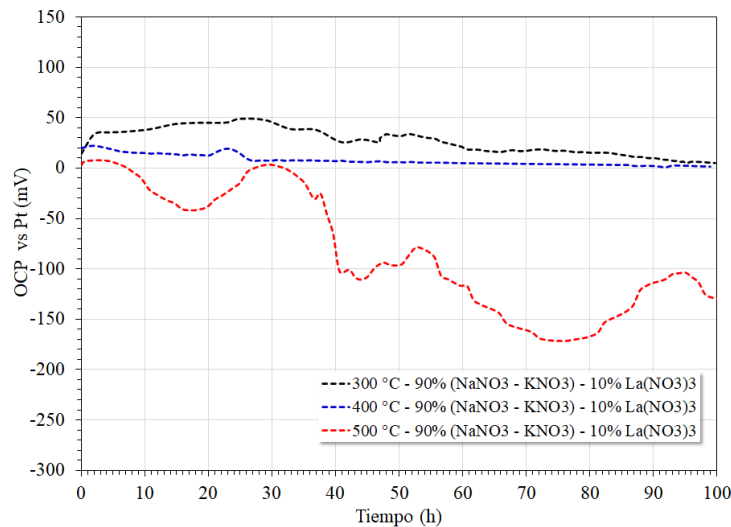


Figura 4.36. Variación del potencial de circuito abierto (OCP) para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃.

Por otro lado, cuando inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ (Figura 4.36), a 300 y 400 °C, la aleación Ni20Cr mostró un comportamiento similar. En ambos casos, sus valores de OCP tendieron a disminuir ligera y constantemente hasta el final del ensayo, sin observar cambios bruscos. Esto sugiere una modificación en el mecanismo de reacción provocado por la adición del nitrato de lantano [129], el cual puede ser atribuible a la deposición del óxido de La. Sin embargo, a 500 °C, se observó un constante decremento en los valores de OCP y fluctuaciones en los mismos. Esto indica un incremento en la corrosividad de la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ por una mayor presencia de iones nitritos y la formación de productos de corrosión poco estables, así como la formación de productos de corrosión protectores que podrían estar asociados al La [75].

4.1.9 Curvas de polarización potenciodinámica

La Figura 4.37 muestra las curvas de polarización potenciodinámica de la aleación Ni20Cr evaluada en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.

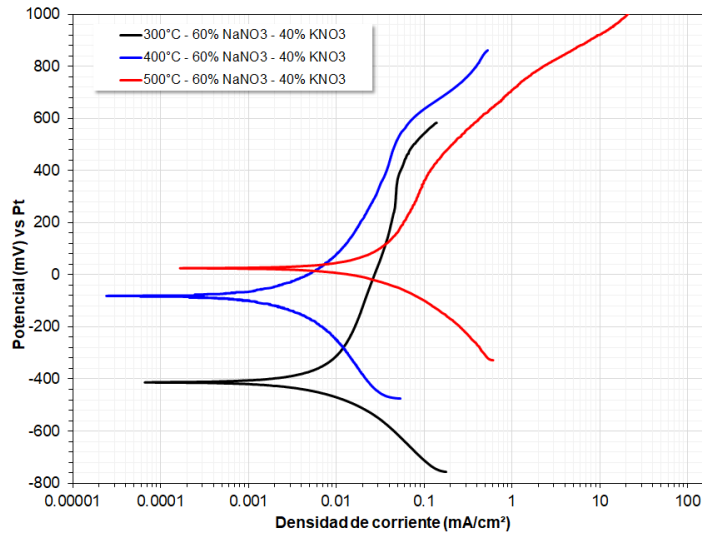


Figura 4.37. Curvas de polarización potenciodinámica de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a diferentes temperaturas.

El comportamiento electroquímico de la aleación Ni20Cr en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ muestra un desplazamiento en la dirección noble del potencial de corrosión (E_{corr}) al incrementar la temperatura de ensayo. La rama catódica muestra un decremento en su densidad de corriente de 300 °C a 400 °C y un incremento al incrementar la temperatura a 500 °C, este mismo comportamiento es observado en los valores de la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}). A todas las temperaturas, la rama anódica muestra un comportamiento activo en un estrecho rango de potencial arriba del valor de E_{corr} y posteriormente este comportamiento disminuye para mostrar un comportamiento pasivo. Sin embargo, la magnitud del comportamiento pasivo disminuye al incrementar la temperatura. Posteriormente, a potenciales más activos de nueva cuenta se observa un incremento en la densidad de corriente.

La Tabla 4.1 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos de las regiones de Tafel de las curvas de polarización. De acuerdo con los valores tabulados, se observa que la pendiente anódica disminuye al incrementar la temperatura de 300 a 400 °C, e incrementa a 500 °C. El decremento en la pendiente anódica (de 300 a 400 °C) se puede asociar con el incremento en la fluidez y/o corrosividad de electrolito y el posterior incremento (de 400 a 500 °C) al intento de la aleación para formar una capa protectora. La pendiente catódica muestra un comportamiento opuesto al comportamiento observado en la pendiente anódica, es decir, un incremento al incrementar la temperatura de 300 a 400 °C, y posteriormente un decremento al incrementar la temperatura de 400 a 500 °C. No se observó una relación lineal entre los valores de las pendientes de Tafel con el incremento de la temperatura debido a que la respuesta electroquímica es función tanto del comportamiento del material como de la corrosividad del electrolito. Los valores de velocidad de corrosión (mm/año) reportados fueron determinados a partir de los valores de I_{corr} de acuerdo con la norma ASTM G102 [130]:

$$CR \left(\frac{mm}{año} \right) = K I_{corr} \frac{EW}{\rho} \quad (4.18)$$

Donde $K = 3.27 \times 10^{-3}$ (mm·g/μA·cm·año), I_{corr} = densidad de corriente de corrosión (μA/cm²), EW = peso equivalente del material (adimensional) y ρ = densidad del material (g/cm³). La densidad de la aleación Ni20Cr se consideró como la contribución de las fracciones másicas de sus componentes, 8.5544 g/cm³. El peso equivalente fue determinado de acuerdo con:

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}} \quad (4.19)$$

Donde f_i = fracción en masa del componente i de la aleación ($f_{Ni} = 0.80$ $f_{Cr} = 0.20$), W_i = peso atómico ($W_{Ni} = 58.6934$, $W_{Cr} = 51.9961$), y n_i = valencia ($n_{Ni} = +2$, $n_{Cr} = +3$). Dando un valor de $EW = 25.77$.

De acuerdo con los valores de reportados, se observa que a 300 °C y 400 °C la velocidad de corrosión no muestra cambios significativos, pero a 500 °C ésta incrementó en un orden de magnitud.

Tabla 4.1. Parámetros electroquímicos de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/década)	β_c (mV/década)	CR (mm/año)
300	-414	0.009	897	272	0.093
400	-80	0.003	405	392	0.035
500	23	0.03	626	236	0.298

La Figura 4.38 muestra las curvas de polarización potenciodinámica de la aleación Ni20Cr evaluada en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.

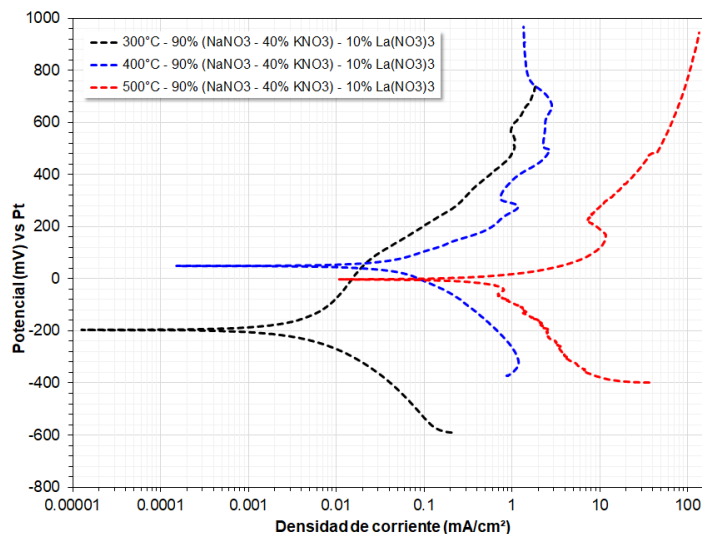


Figura 4.38. Curvas de polarización potenciodinámica de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a diferentes temperaturas.

En la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃, el comportamiento de la aleación Ni20Cr muestran un incremento en el potencial de corrosión (E_{corr}) respecto al observado a 300 °C, sin embargo, a 400 °C y 500 °C los valores de E_{corr} se ubican entre +50 mV y -5 mV. La rama catódica muestra un incremento en su densidad de corriente con el incremento de la temperatura, así como un claro incremento en los valores de la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}). A 300 °C, la rama anódica muestra un comportamiento similar al observado en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃, sin embargo, la magnitud de la zona pasiva es más corta, y a temperaturas mayores solo se observa un comportamiento activo. La Tabla 4.2 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos de las regiones de Tafel. En este caso, de acuerdo con los valores tabulados, se observa que la pendiente anódica disminuye con el incremento de la temperatura, y los valores de la pendiente catódica incrementan al incrementar la temperatura, ambos comportamientos son debido al incremento en la corrosividad del electrolito y la incapacidad de la aleación de pasivarse. Los valores de velocidad de corrosión muestran que ésta incrementa en un orden de magnitud con cada incremento de temperatura, y exceptuando los datos a 300 °C, a temperaturas más altas, los valores son mayores que aquellos obtenidos en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃.

Tabla 4.2. Parámetros electroquímicos de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/década)	B_c (mV/década)	CR (mm/año)
300	-195	0.004	380	211	0.048
400	49	0.075	151	249	0.745
500	-3	0.672	92	359	6.626

De acuerdo con los valores de corrosión obtenidos en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃, se observa que la aleación Ni20Cr mostró una excelente resistencia a la corrosión, el valor más alto obtenido es comparable a

velocidades de corrosión reportadas para otras aleaciones base Ni [11]. Sin embargo, de acuerdo con los valores de velocidad de corrosión obtenidos con la adición de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, se observó que su adición provocó un incremento en la corrosividad de la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 . Se tiene que tomar en cuenta que este tipo de ensayos solo reflejan el comportamiento inicial de la aleación y que éste puede cambiar a tiempos de inmersión mayores debido al desarrollo de capas protectoras que reducirían su velocidad de degradación o incrementarla debido a la incapacidad de la aleación de pasivarse.

4.1.10 Resistencia a la Polarización Lineal (LPR)

Las Figuras 4.39 y 4.40 muestran la variación de la resistencia a la polarización lineal de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 y la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a las diferentes temperaturas de ensayo durante 100 horas.

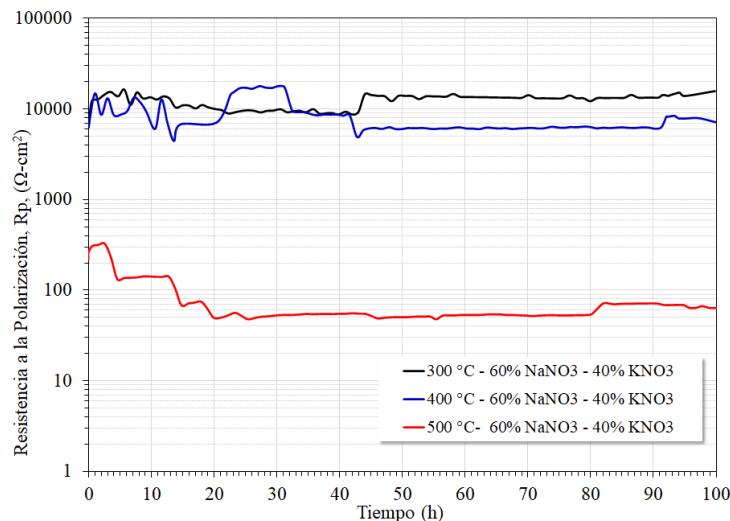


Figura 4.39. Variación de la resistencia a la polarización lineal de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 en el tiempo a las diferentes temperaturas de ensayo.

El comportamiento de la aleación Ni20Cr inmersa en sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 , a 300 °C mostró los valores más altos de resistencia a la corrosión, siendo alrededor de 10 $\text{k}\Omega\text{-cm}^2$ al inicio del ensayo y alrededor de los 15 $\text{k}\Omega\text{-cm}^2$

cm² al final del ensayo. Esto es consistente con la evolución de sus valores de OCP descritos en la sección anterior e indican la formación de una capa de productos de corrosión protectora en la superficie del material [131]. A 400 °C se observaron oscilaciones en los valores de resistencia a la polarización en las primeras 30-40 horas de inmersión y a partir de ese momento sus valores permanecieron prácticamente constantes ($\approx 6 \text{ k}\Omega\text{-cm}^2$) por debajo de lo observado a 300 °C. Esta reducción en los valores de R_p está asociada con el incremento de especies oxidantes presentes, lo cual es favorecido por el incremento de la temperatura [1, 3, 39, 34, 50]. Las zonas de oscilaciones en los valores de R_p pueden estar asociadas a procesos de disolución y regeneración de las capas de productos de corrosión [132]. El efecto de la temperatura se observó de manera más notoria a 500 °C. A esta temperatura los valores de R_p fueron hasta dos órdenes de magnitud menores que los observados a temperaturas más bajas. Se observaron fluctuaciones que indican un comportamiento activo-pasivo alternante durante todo el ensayo y con una tendencia a disminuir sus valores de R_p . Se observaron valores máximos alrededor de $\approx 200 \Omega\text{-cm}^2$ y menores a $100 \Omega\text{-cm}^2$ al final del ensayo.

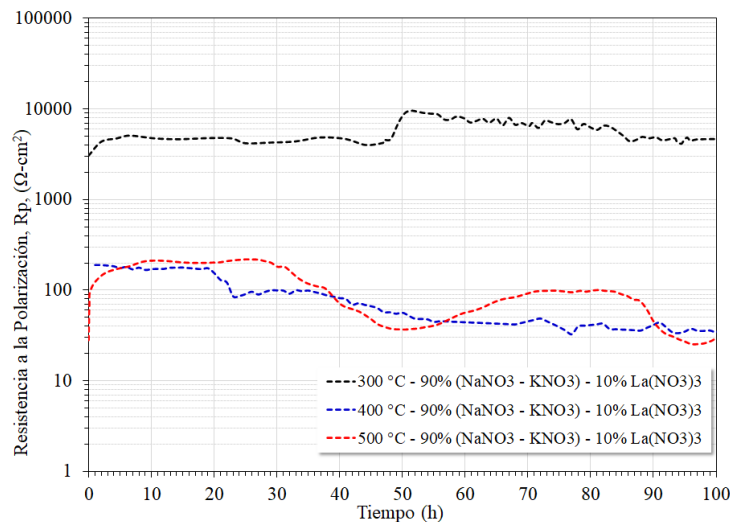


Figura 4.40. Variación de la resistencia a la polarización lineal de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ en el tiempo a las diferentes temperaturas de ensayo.

En el caso de la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ (Figura 4.40), a 300 °C se observó un comportamiento muy similar que el mostrado en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃, pero con valores de R_p menores. Esto debido al incremento en la corrosividad de la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ como ya fue descrito previamente. Sus valores de R_p mantuvieron un valor cercano a los 5 kΩ-cm² en las primeras 50 horas y posteriormente ascendieron a ≈ 9 kΩ-cm² y disminuyeron constantemente hasta llegar a los valores iniciales (≈ 5 kΩ-cm²) al final del ensayo. Este comportamiento sugiere que la aleación desarrolló una capa protectora de productos de corrosión, pero debido a la corrosividad del electrolito ésta tendió a disolverse lentamente. A 400 °C los valores de R_p disminuyeron en aproximadamente un orden de magnitud respecto a los observados a 300 °C, así como aquellos observados a la misma temperatura en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃. Esto demuestra que las reacciones de descomposición de la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ generan una mayor concentración de especies oxidantes debido a la presencia del La(NO₃)₃ como ya fue descrito previamente. Este incremento en la corrosividad del electrolito provocó un constante decremento en los valores de R_p de la aleación durante todo el ensayo (200 → 40 Ω-cm²). A 500 °C el comportamiento, magnitud y tendencia de los valores de R_p fue muy similar al observado a 400 °C. Sin embargo, las fluctuaciones observadas indican un comportamiento activo-pasivo a diferencial del comportamiento activo observado a 400 °C. Inicialmente los valores de R_p incrementaron hasta aproximadamente 200 Ω-cm² manteniéndose pasiva la superficie hasta las 30 horas de inmersión, posteriormente disminuyeron los valores de R_p hasta aproximadamente 40 Ω-cm², volviendo a incrementar y decrecer hasta el final del ensayo hasta aproximadamente 30 Ω-cm². Este comportamiento activo-pasivo sugiere la formación de una capa de productos de corrosión más estable debido posiblemente a la codeposición de óxido de La cómo lo demostraron los análisis de superficie realizados (EDS y DRX). Además, los valores de R_p no

difieren significativamente de los observados a la misma temperatura en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃, es decir, no obstante el incremento en la agresividad de la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ la codeposición de una capa de óxido de La incrementó la resistencia a la corrosión de la aleación Ni20Cr debido posiblemente a una acción sellante y/o barrera en la superficie que impidió que las especies oxidantes llegaran libremente a la superficie de la aleación.

No obstante, las grandes diferencias en los valores de R_p observados con el incremento de la temperatura y corrosividad del electrolito, la determinación de las velocidades de corrosión indicaría de manera más confiable la resistencia a la corrosión de la aleación Ni20Cr. En este sentido, las Figuras 4.41 y 4.42 muestran los valores calculados de velocidad de corrosión. Los cálculos se realizaron empleando la misma expresión usada en la sección de curvas de polarización, donde los valores de I_{corr} se determinaron con base a los valores de R_p y las pendientes de Tafel, reportadas en las Tablas 4.1 y 4.2, empleando la ecuación de Stern Geary:

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303 R_p (b_a + b_c)} \quad (4.20)$$

En general, los valores de velocidad de corrosión muestran que no obstante el incremento de la temperatura y corrosividad del electrolito, la aleación Ni20Cr mostró una alta resistencia a la corrosión. En todos los casos, las oscilaciones en los valores de velocidad de corrosión se encuentran dentro del mismo orden de magnitud. Sus velocidades de corrosión son comparables a las reportadas para aleaciones base Ni [11].

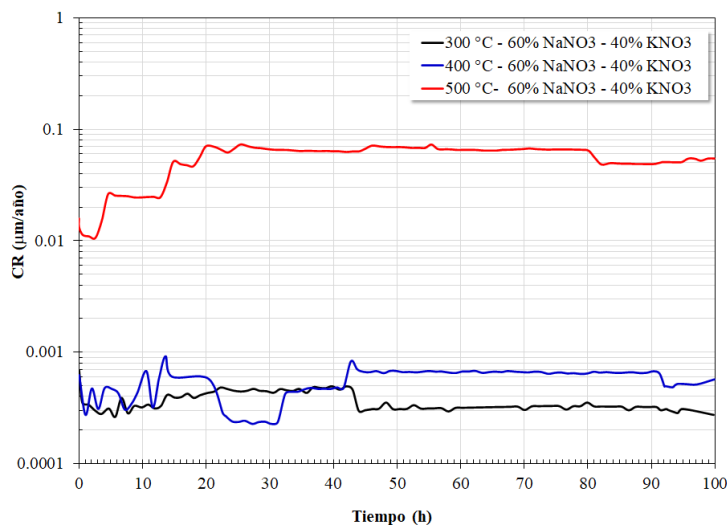


Figura 4.41. Variación de la velocidad de corrosión de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ en el tiempo a las diferentes temperaturas de ensayo.

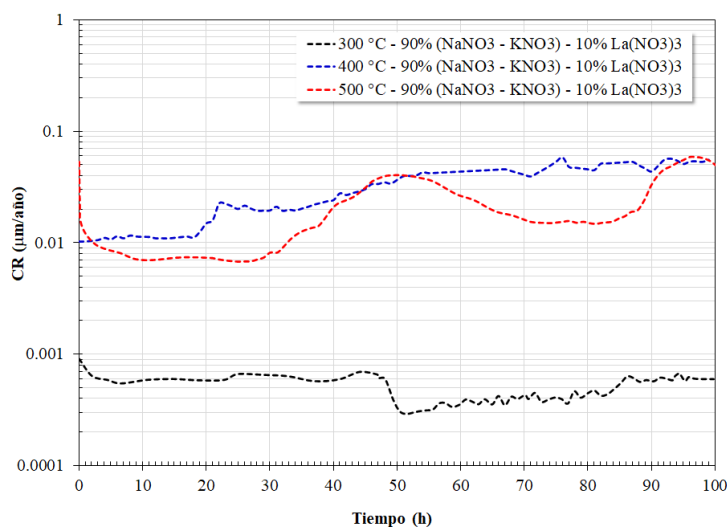


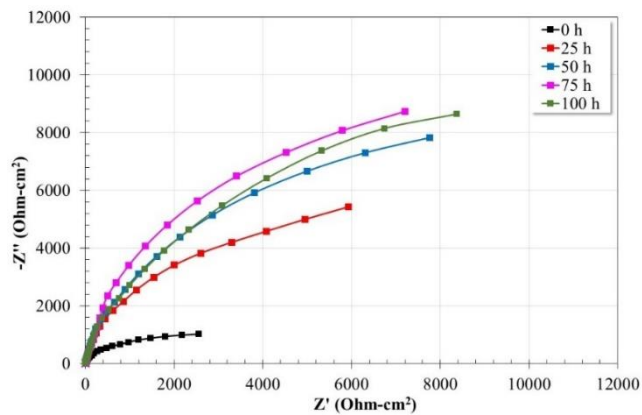
Figura 4.42. Variación de la velocidad de corrosión de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃– 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ en el tiempo a las diferentes temperaturas de ensayo.

En general, se puede observar que después del tiempo “cero” (medición inicial), los valores de velocidad de corrosión son menores que aquellos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica. Como ya fue explicado, esto es debido a que a tiempos mayores el comportamiento de la aleación cambia dependiendo de la formación de productos de corrosión

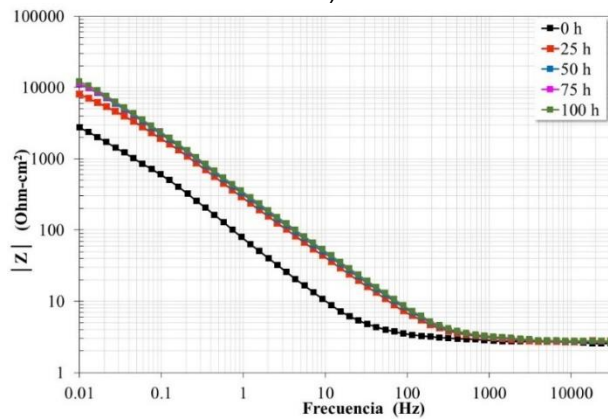
protectores y estables. Por otro lado, los valores de velocidad de corrosión muestran que la aleación Ni20Cr mostró una alta resistencia a la corrosión. En la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 300 °C y 400 °C se observaron velocidades de corrosión similares, sin embargo, a 500 °C, éstas incrementaron casi dos órdenes de magnitud debido a la mayor disociación de las sales que generaron una mayor concentración de especies oxidantes. En la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃, a 300 °C se observaron velocidades de corrosión similares que las obtenidas en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a la misma temperatura, sin embargo, el incremento de la temperatura a 400 °C mostró una velocidad de corrosión que la observada a la misma temperatura en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃, y a 500 °C durante el transcurso de ensayo, las velocidades de corrosión fueron menores que las observadas en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃, pero independientemente de ello los valores tiende al mismo punto al final del ensayo. En todos los casos, las velocidades de corrosión son comparables a las reportadas para aleaciones base Ni [11].

4.1.11 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

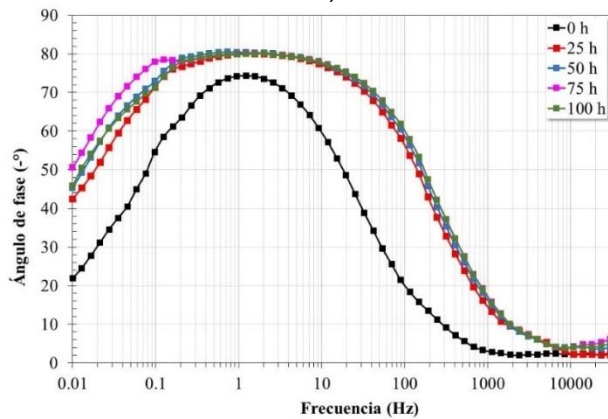
La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica muy importante para el estudio de sistemas electroquímicos a partir de la cual se puede determinar la dinámica de los procesos de superficie y representar esta dinámica mediante circuitos eléctricos simples formados por elementos tales como resistencias, capacitores e inductores afectados por una corriente alterna [47]. Al aplicar al sistema un potencial de corriente alterna, se mide la corriente resultante, obteniéndose la impedancia asociada a estos elementos a partir de una expresión análoga a la ley de Ohm. Las Figuras 4.43 a 4.45 muestran la evolución de los espectros de impedancia electroquímica de la aleación Ni20Cr en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a las diferentes temperaturas de ensayo durante 100 horas de inmersión.



a)



b)



c)

Figura 4.43. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 300 °C.

La evolución de los espectros de impedancia de la aleación Ni20Cr en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 300 °C muestra, de acuerdo con el diagrama de Nyquist (Figura 4.43a), la presencia aparente de un solo semicírculo

capacitivo deprimido cuyo diámetro incrementa hasta las 75 horas y a tiempos mayores muestra poca variación. Este comportamiento es consistente con el diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia ($|Z|$) (Figura 4.43b), de él se observa la formación de una zona donde el ángulo de fase permanece constante en un intervalo de frecuencia muy amplio a partir de los 1000 Hz, esto sugiere que la superficie de la aleación solo está en contacto con la sal fundida. A frecuencias menores se observa la aparente formación de una sola relación lineal ($\log |Z| - \log f$), y a muy bajas frecuencias inicia la formación de una región donde el ángulo de fase permanece constante, sin embargo, su presencia no es visible. Esto sugiere que los valores de módulo de impedancia son mayores al último valor registrado. Sin embargo, de acuerdo con el diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase, a las cero horas se observa la presencia de una sola constante de tiempo la cual a tiempos mayores evoluciona a dos constantes de tiempo con prácticamente el mismo ángulo de fase. Las constantes de tiempo se ubican desde la región de frecuencia intermedia hasta la región de baja frecuencia con un ángulo de fase mayor al observado inicialmente. Estas constantes de tiempo pueden corresponder a la respuesta capacitiva de una delgada capa de óxido protector y a la transferencia de iones provenientes de la disolución metálica o de la sal fundida a través de la doble capa electroquímica. La evolución de los espectros indica un incremento en la resistencia a la transferencia de carga de la aleación debido a la formación de una capa protectora [46, 75]. La tendencia observada es muy similar a la evolución en los valores de R_p discutida en la sección previa.

El comportamiento y evolución de los espectros de impedancia puede ser ajustado usando el circuito equivalente mostrado en la Figura 4.46(a) sugerido en otros estudios con comportamiento similar al aquí descrito [133]. En este caso, R_s represente la resistencia de la sal fundida, C_{ox} la capacitancia de la capa de productos de corrosión y su resistencia R_{ox} , C_{dl} es la capacitancia de

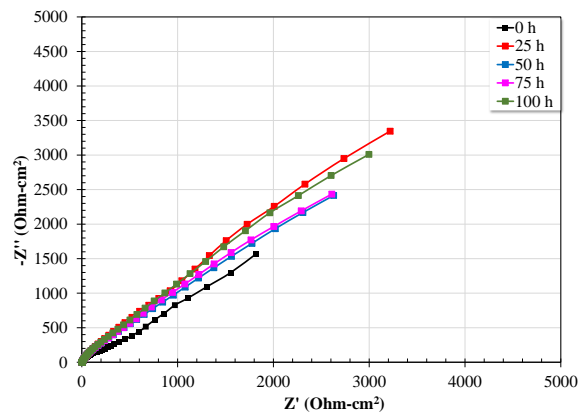
la doble capa electroquímica y R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga. Donde los elementos de capacitancia han sido reemplazados por elementos de fase constante (CPE) como ha sido sugerido cuando los semicírculos capacitivos se encuentran deprimidos [127, 133, 134]. Un CPE es empleado para representar el comportamiento capacitivo no ideal en lugar de un capacitor debido a que este elemento contempla diversas irregularidades en el sistema como son la dispersión de la frecuencia, rugosidad de la superficie del electrodo, procesos no uniformes a través de la doble capa electroquímica. Este elemento se encuentra definido de la siguiente manera:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (4.21)$$

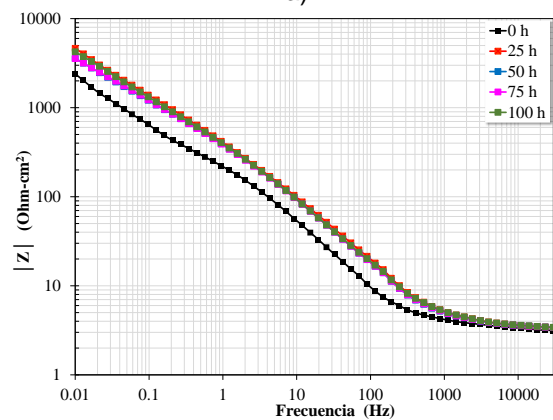
Donde Q es un factor de proporcionalidad, j es un número imaginario $j = \sqrt{-1}$, ω es la frecuencia angular $\omega = 2\pi f$, el exponente n representa el coeficiente de dispersión, cuando $n = 1$ representa un capacitor con una capacitancia (C), el elemento Warburg cuando $n = 0.5$, un resistor con resistencia (R) cuando $n = 0$ y un inductor con una inductancia (L) cuando $n = -1$ [134-140].

Donde, obtenidos los valores de Q, éstos pueden ser convertidos al correspondiente valor de capacitancia mediante la expresión:

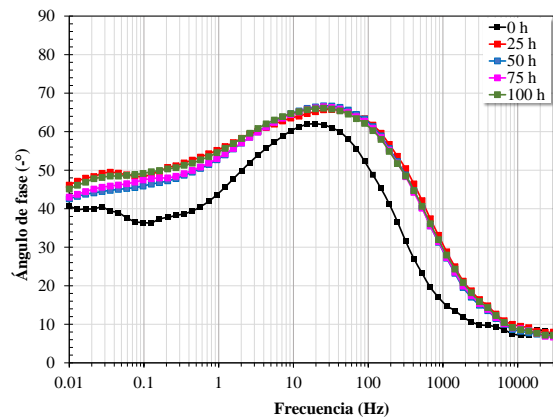
$$C_i = \left(Q_i R_i^{(1-n_i)} \right)^{\frac{1}{n_i}} \quad (4.22)$$



a)



b)



c)

Figura 4.44. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para la aleación Ni20Cr inmersa en sal la fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 400 °C.

A 400 °C, a partir del diagrama de Nyquist (Figura 4.44a) se observa la presencia de un semicírculo capacitivo, entre la región de alta y media frecuencia, así como la formación del inicio de un segundo semicírculo a

frecuencias más bajas. En general el diámetro de ambos semicírculos es menor el observado a 300 °C, y éstos incrementan en diámetro hasta las 25 horas para posteriormente decrecer y permanecer estables. La tendencia observada es muy similar a la evolución en los valores de R_p discutida en la sección previa. Del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, se observa que la región donde el ángulo de fase permanece constante a alta frecuencia se forma a frecuencias ligeramente mayores a los 1000 Hz, debido posiblemente a la formación de capas porosas sobre la superficie de la aleación, y a frecuencias menores la relación lineal ($\log |Z| - \log f$) muestra la presencia de dos pendientes acorde a los dos semicírculos capacitivos observados en el diagrama de Nyquist. No es posible observar una zona donde el ángulo de fase permanezca constante en un intervalo de frecuencia muy amplio a baja frecuencia, lo cual indica que el módulo de impedancia es mayor al último valor registrado. Por otro lado, del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase se observa una primera constante de tiempo cuyo máximo se desplazó de los 20 Hz al tiempo cero a alrededor de los 40 Hz a tiempos mayores, además de un ligero incremento en el valor de ángulo de 60° a 67°. Esta tendencia indica la formación y engrosamiento de una capa de productos de corrosión protectores [141-143]. No obstante, los máximos del ángulo de fase son menores a los observados a 300 °C, lo cual indica un incremento en la corrosividad de la sal fundida. A frecuencias menores se observa la presencia de una segunda constante de tiempo cuyo máximo oscila entre 40-50°. La primera constante de tiempo puede estar asociada a la respuesta capacitiva de una capa de óxido protector desarrollada sobre la superficie de la aleación, y la segunda constante de tiempo puede corresponder a la respuesta de capacitiva a la transferencia de carga a través de la doble capa electroquímica de iones provenientes de la disolución metálica o desde la sal fundida [133, 144-146].

El comportamiento y evolución de los espectros de impedancia observado puede ser ajustado al circuito equivalente mostrado en la Figura 4.46(b) donde el significado de cada elemento es el mismo al descrito anteriormente.

Por otro lado, a 500 °C, el diagrama de Nyquist (Figura 4.45a) muestra la presencia aparente de dos semicírculos capacitivos deprimidos cuyos diámetros disminuyen de manera significativa con el tiempo de inmersión. Del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, se observa que la región lineal donde el ángulo de fase permanece constante a alta frecuencia se empieza a formar desde los 100 Hz, a tiempos mayores a las cero horas, y a frecuencias menores es evidente la presencia de dos pendientes en la relación lineal ($\log |Z| - \log f$). Así mismo, no es posible observar la región antes mencionada a baja frecuencia lo cual indica que el módulo de impedancia es mayor al último valor registrado. El comportamiento observado puede ser congruente con la presencia de una delgada y/o porosa capa de productos de corrosión. Por otro lado, del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase, al tiempo cero se observa la presencia bien definida de dos constantes de tiempo, la primera alrededor de los 100 Hz (ángulo de fase, $\approx 34^\circ$) y la segunda alrededor de los 5 Hz (ángulo de fase, $\approx 37^\circ$). Ambas pueden ser el resultado de la rápida formación de una capa protectora de productos de corrosión y de la migración de iones cargados a través de la doble capa electroquímica. Sin embargo, a tiempos mayores, la primera constante de tiempo se desplaza a frecuencias menores ($\approx 10-30$ Hz) y su máximo de ángulo de fase incrementa ligeramente ($\approx 40-47^\circ$). Esto representaría un adelgazamiento y/o compactación de la capa protectora. La segunda constante de tiempo muestra un desplazamiento a la región de baja frecuencia (< 0.1 Hz) con un decremento en su máximo de ángulo de fase ($\approx 15^\circ$). Esto representaría una disminución en la respuesta capacitiva de la superficie de la aleación debido al incremento en la corrosividad del electrolito [133, 144, 147]. El comportamiento y evolución de los espectros de impedancia

observado puede ser ajustado al circuito equivalente mostrado en la Figura 4.46a.

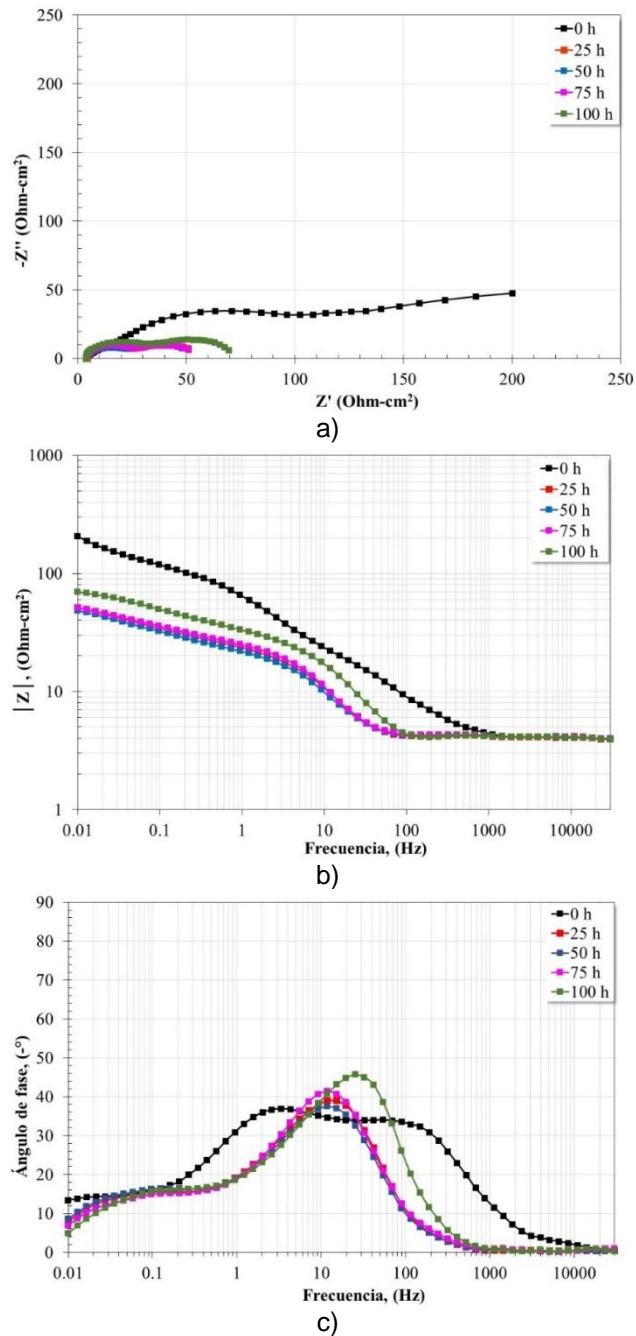


Figura 4.45. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 500 °C.

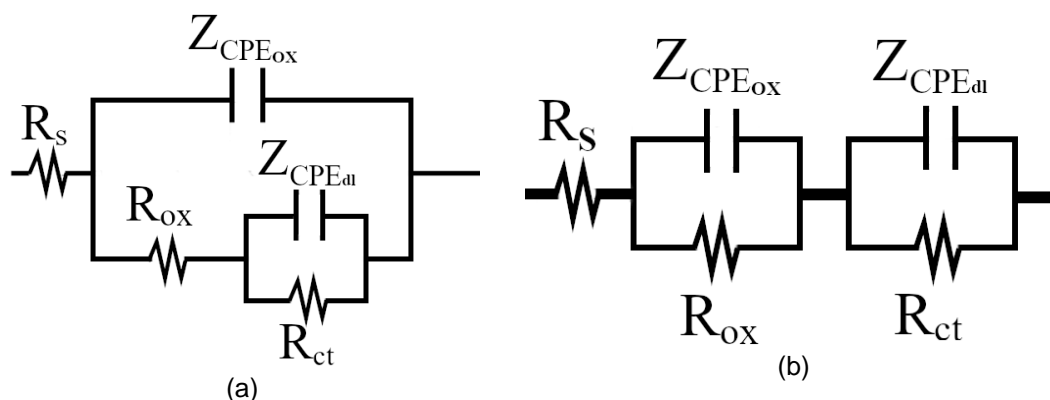
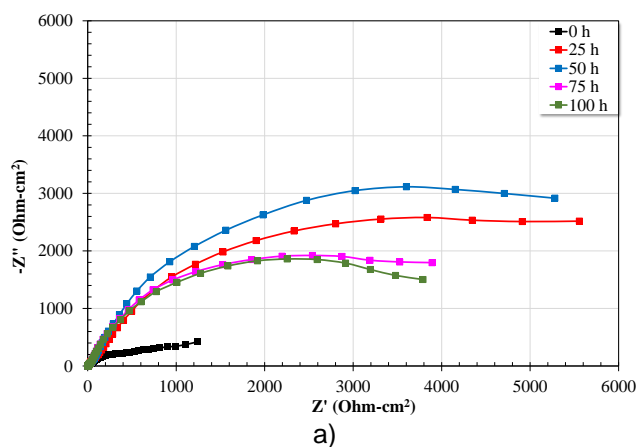
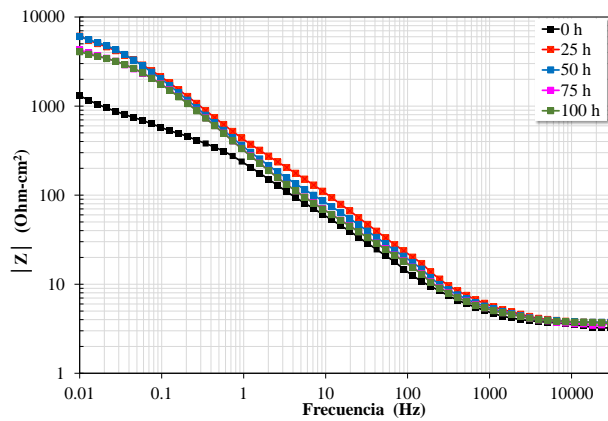


Figura 4.46. Circuitos equivalentes empleado para modelar el comportamiento de la aleación Ni20Cr en sales de nitratos.

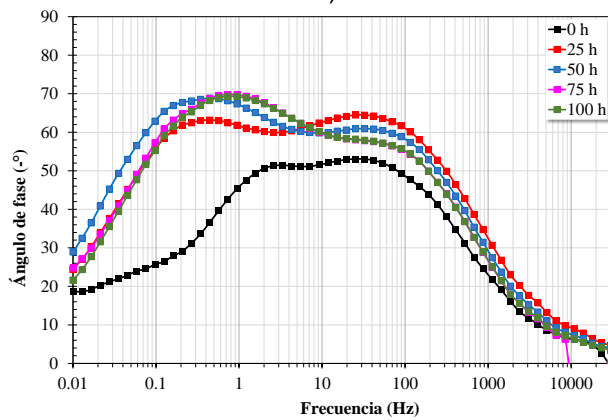
Las Figuras 4.47 a 4.49 muestran la evolución de los espectros de impedancia electroquímica de la aleación Ni20Cr en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a las diferentes temperaturas de ensayo durante 100 horas de inmersión.

Respecto al comportamiento de la aleación Ni20Cr en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃, a 300 °C (Figura 4.47) se observó un comportamiento similar al obtenido en sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ (Figura 4.43). Sin embargo, sus magnitudes son menores debido al incremento en la corrosividad de la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃.





b)

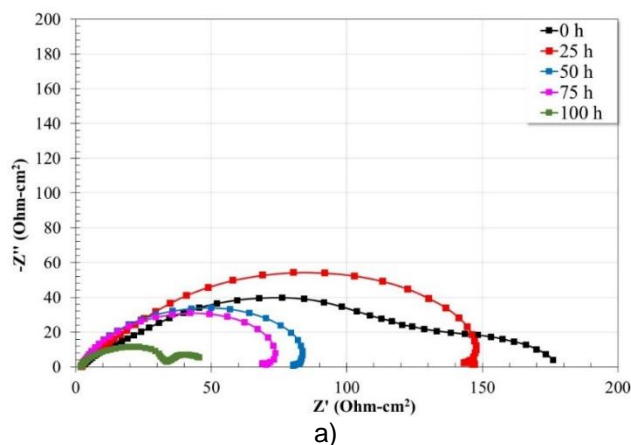


c)

Figura 4.47. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a 300 °C.

De acuerdo con el diagrama de Nyquist (Figura 4.47 a), se observa la presencia aparente de un solo semicírculo capacitivo deprimido cuyo diámetro incrementa hasta las 50 horas y a tiempos mayores decrece para permanecer con poca variación. A partir del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia ($|Z|$), se observa que la región en donde el ángulo de fase permanece constante en alta frecuencia se empieza a formar a frecuencias mayores a los 1000 Hz, esto sugiere la presencia de una capa porosa de productos de corrosión sobre la superficie de la aleación. A frecuencias menores se observa la presencia de dos pendientes en la relación lineal ($\log |Z| - \log f$), indicando con ello la existencia de dos constantes de tiempo, y a muy bajas frecuencias se observa el inicio de la formación de la región donde

el ángulo de fase permanece constante a baja frecuencia, sin llegar a ser éste visible. Esto sugiere que los valores de módulo de impedancia son mayores al último valor registrado. Lo anterior es consistente con lo observado el diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase, desde las cero horas se observa la presencia de dos constantes de tiempo, la primera ubicada alrededor de los 30-50 Hz cuyo máximo de ángulo de fase incrementa y disminuye con el tiempo de inmersión (53° - 66°), y la segunda alrededor de 2 Hz al tiempo cero y a tiempos mayores se desplaza alrededor de 1-0.2 Hz con un máximo de ángulo de fase incrementando de 50° a 70° . Estas constantes de tiempo pueden corresponder a la respuesta capacitiva de una capa de óxido protector y el intercambio de iones a través de la doble capa electroquímica provenientes de la disolución metálica o la sal fundida, respectivamente. No obstante que sus máximos de ángulo de fase son menores a los observados en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 , la ubicación de la primera constante a mayores frecuencias sugiere una capa de productos de corrosión más gruesa debido a la mayor corrosividad de la sal fundida 54% NaNO_3 - 36% KNO_3 - 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. La tendencia observada es similar a la evolución en los valores de R_p discutida en la sección previa. El comportamiento y evolución de los espectros de impedancia puede ser ajustado empleando el circuito equivalente mostrado en la Figura 4.46b.



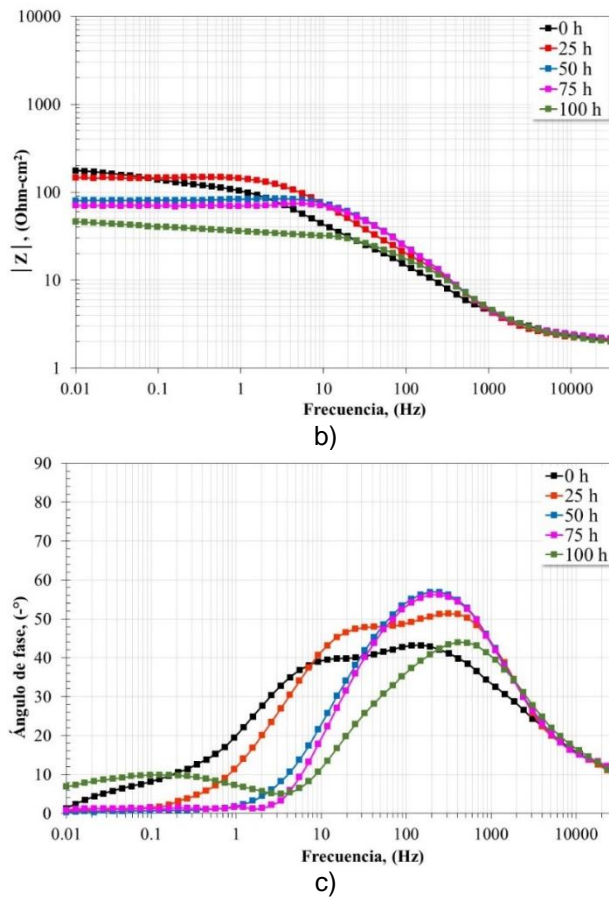
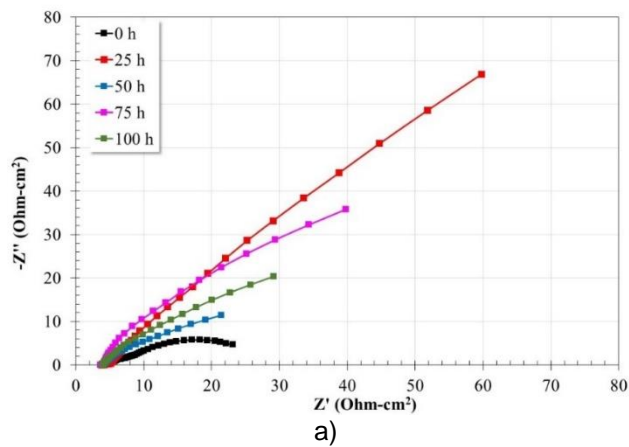


Figura 4.48. Evolución de los espectros de impedancia para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a 400 °C.

A 400 °C, el comportamiento observado es muy diferente al obtenido en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 . Del diagrama de Nyquist (Figura 4.48a) se observa la posible presencia de dos semicírculos capacitivos cuyos diámetros decrecen con el tiempo de inmersión. Esto es consecuencia de la mayor agresividad de la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ respecto a la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 . El análisis del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, indica que la región con valores del ángulo de fase constante a alta frecuencia se empieza a formar a frecuencias mayores a los 10,000 Hz, debido posiblemente a la formación de capas porosas sobre la superficie de la aleación, y a frecuencias menores la relación lineal ($\log |Z| - \log f$) muestra la presencia de dos pendientes acorde a los dos semicírculos capacitivos observados en el diagrama de Nyquist. No

es posible observar esta misma región a baja frecuencia lo cual indica que el módulo de impedancia es mayor al último valor registrado. Del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase al tiempo cero se observa la presencia de dos constantes de tiempo, la primera alrededor de los 100-200 Hz y la segunda alrededor de los 10 Hz. A tiempos mayores, la primera constante de tiempo muestra un ligero desplazamiento hacia frecuencias mayores, y un incremento en su máximo de ángulo de fase y un posterior decremento al final del ensayo. La segunda constante de tiempo, en general muestra un desplazamiento hacia frecuencias menores, acompañado de un decremento en su máximo de ángulo de fase. El comportamiento observado puede estar asociado a la formación y crecimiento de una capa porosa de productos de corrosión sobre la superficie de la aleación [148, 149], donde la primera constante de tiempo puede estar asociada a la respuesta capacitiva de la capa de productos de corrosión y la segunda a la respuesta capacitiva producida por el transporte de iones a través de la doble capa electroquímica. El comportamiento y evolución de los espectros de impedancia observado puede ser ajustado al circuito equivalente mostrado en la Figura 4.46a.



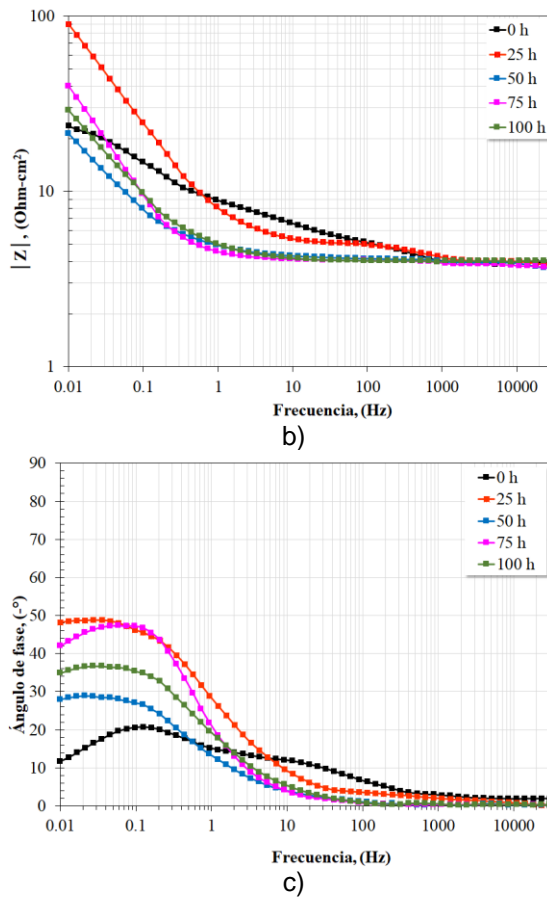


Figura 4.49. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para la aleación Ni₂₀Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 500 °C.

Por otro lado, a 500 °C en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ (Figura 4.49), el diagrama de Nyquist muestra la presencia aparente de dos semicírculos capacitivos deprimidos cuyos diámetros incrementan en las primeras 25 horas de inmersión y a tiempos mayores disminuyen contantemente. Del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, se observa que la región en donde los valores del ángulo de fase permanecen constantes en un amplio rango de frecuencia en alta frecuencia se empieza a formar desde los 10 Hz en las primeras 25 horas de inmersión, y a tiempos mayores a partir 1 Hz, además, solo es visible la presencia de una pendiente en la relación lineal ($\log |Z| - \log f$), y no es posible observar la formación de la región en donde el ángulo de fase permanece constante a baja

frecuencia indicando con ello un incremento en la resistencia en la transferencia de carga [43]. El comportamiento observado puede ser consecuencia de la mayor agresividad de la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ que provocó la disolución de los óxidos protectores pero que favoreció la codeposición de una delgada capa de óxido de La. El diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase, a tiempos mayores a las cero horas, muestra la presencia de dos constantes de tiempo sobrepuestas ubicadas en la región de baja frecuencia. Su ubicación es congruente con la formación de una capa protectora delgada y compacta sobre la superficie metálica, y esto puede ser debido a la codeposición del óxido de La. Su máximo de ángulo de fase incrementó de 20° al tiempo cero a aproximadamente 50° a las 25 horas y posteriormente tendió a decrecer e incrementar alrededor de los 30°. El comportamiento y evolución de los espectros de impedancia observado puede ser ajustado al circuito equivalente mostrado en la figura 4.46a.

Las Tablas 4.3 a 4.8 muestran los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos a partir del modelado de los espectros de impedancia de acuerdo con los modelos de circuitos electroquímicos mostrados en la Figura 4.46.

Tabla 4.3. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 300 °C.

Tiempo	R _s	Q _{ox}	n _{ox}	R _{ox}	Q _{dl}	n _{dl}	R _{ct}
h	(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)
0	2.8	2.33E-03	0.91	869	1.44E-04	0.72	1440
25	2.7	7.00E-04	0.86	6377	4.05E-04	0.81	7672
50	2.7	6.49E-04	0.85	8186	9.76E-08	0.87	12680
75	2.7	6.01E-04	0.85	7853	4.59E-05	0.91	16654
100	2.7	6.00E-04	0.85	8177	1.69E-05	0.85	14180

Tabla 4.4. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 400 °C.

Tiempo	R _s	Q _{ox}	n _{ox}	R _{ox}	Q _{dl}	n _{dl}	R _{ct}
h	(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)
0	3.3	8.86E-04	0.86	175	2.60E-03	0.69	4377
25	3.2	7.06E-04	0.76	485	1.34E-03	0.73	13653
50	3.3	6.40E-04	0.78	459	1.60E-03	0.72	8493
75	3.3	6.75E-04	0.78	424	1.53E-03	0.71	8957
100	3.3	7.34E-04	0.77	423	1.36E-03	0.72	12174

Tabla 4.5. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 500 °C.

Tiempo	R _s	Q _{ox}	n _{ox}	R _{ox}	Q _{dl}	n _{dl}	R _{ct}
h	(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)
0	4.0	3.84E-04	0.89	13	4.76E-03	0.61	163
25	4.0	2.85E-03	0.89	20.54	8.29E-02	0.67	32
50	4.1	3.24E-03	0.88	18.9	8.61E-02	0.67	31
75	4.1	2.72E-03	0.89	22.59	8.74E-02	0.71	28
100	4.0	1.13E-03	0.94	25.08	3.56E-02	0.62	47

Tabla 4.6. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 300 °C.

Tiempo	R _s	Q _{ox}	n _{ox}	R _{ox}	Q _{dl}	n _{dl}	R _{ct}
h	(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)
0	3.2	1.34E-02	0.95	650	1.05E-03	0.68	673
25	3.6	6.14E-04	0.78	7574	7.43E-04	0.77	93
50	3.6	6.80E-04	0.81	8660	7.63E-04	0.77	52
75	3.5	7.24E-04	0.80	5391	9.68E-04	0.76	25
100	3.6	7.15E-04	0.80	5010	8.95E-04	0.77	26

Tabla 4.7. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 400 °C.

Tiempo	R _s	Q _{ox}	n _{ox}	R _{ox}	Q _{dl}	n _{dl}	R _{ct}
h	(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)
0	1.8	1.30E-01	0.89	24	1.51E-03	0.60	146
25	2.0	1.90E-04	0.82	45	2.31E-04	0.90	101
50	1.8	5.01E-05	0.86	1.1	1.06E-04	0.85	80
75	1.9	3.96E-05	0.89	1.3	9.67E-05	0.86	68
100	1.8	3.59E-04	0.74	33	1.64E-01	0.80	14

Tabla 4.8. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia de la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃– 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 500 °C.

Tiempo	R _s	Q _{ox}	n _{ox}	R _{ox}	Q _{dl}	n _{dl}	R _{ct}
h	(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)
0	3.9	1.31E-02	0.60	3.9	1.04E-01	0.60	21
25	3.9	3.45E-03	0.69	1.1	5.99E-02	0.67	357
50	3.7	9.25E-03	0.60	0.3	1.97E-01	0.64	36
75	3.8	5.12E-02	0.62	0.3	6.99E-02	0.89	111
100	3.9	1.31E-01	0.70	38	1.89E-01	0.80	27

Con base a los datos obtenidos por la simulación de los espectros de impedancia, se generaron los gráficos mostrados en las Figuras 4.50 a 4.54. Respecto a los valores de R_{ct}, en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ (Figura 4.50a) la magnitud de sus valores muestra una clara tendencia a disminuir con la temperatura, en general a 300 y 400 °C se observaron los valores más altos, pero al incrementar la temperatura a 500 °C, éstos disminuyen drásticamente hasta en dos órdenes de magnitud. Sin embargo, en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ (Figura 4.50b), en general los valores de R_{ct} fueron más bajos mostrando una clara tendencia a disminuir en función del tiempo, y prácticamente su magnitud es del mismo orden de magnitud sin importar la temperatura de ensayo.

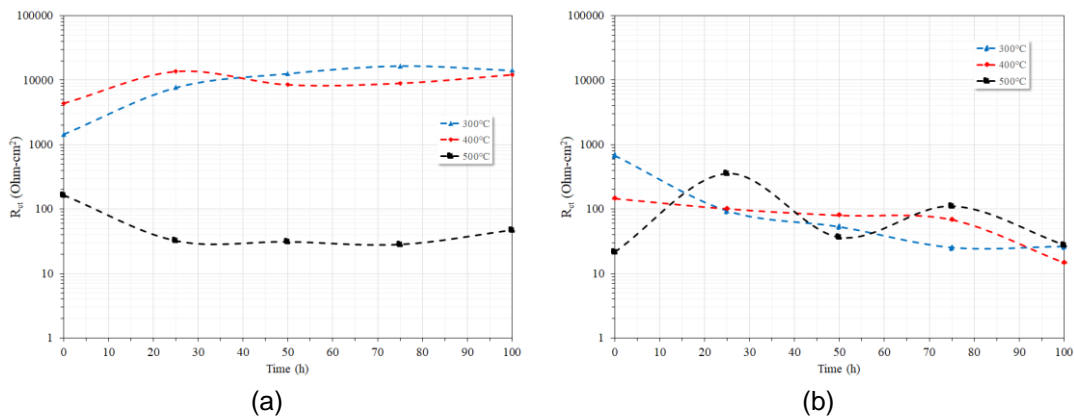


Figura 4.50 Variación de los valores de R_{ct} de la aleación Ni20Cr en función del tiempo. (a) sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃, (b) sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃.

Por otro lado, respecto a los valores de R_{ox}, en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ (Figura 4.51a) sus valores mostraron una tendencia a disminuir más

definida respecto a la temperatura, por cada 100 °C de incremento sus valores disminuyen un orden de magnitud. Esta tendencia sugiere que la capacidad protectora de la capa de productos de corrosión disminuye con el incremento de la temperatura. En la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ (Figura 4.51b), a 300 °C, los valores de R_{ox} fueron similares que los observado en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃, sin embargo a 400 y 500 °C, los valores fueron menores y con una tendencia a disminuir hasta la mitad del ensayo y posteriormente éstos tendieron a incrementar. Esto sugiere una mayor agresividad de la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ pero el incremento en los valores de R_{ox} al final del ensayo puede estar asociado a la formación de una capa de productos de corrosión más estable debido a la deposición de óxido de lantano descrito en la sección de mecanismos del proceso de corrosión.

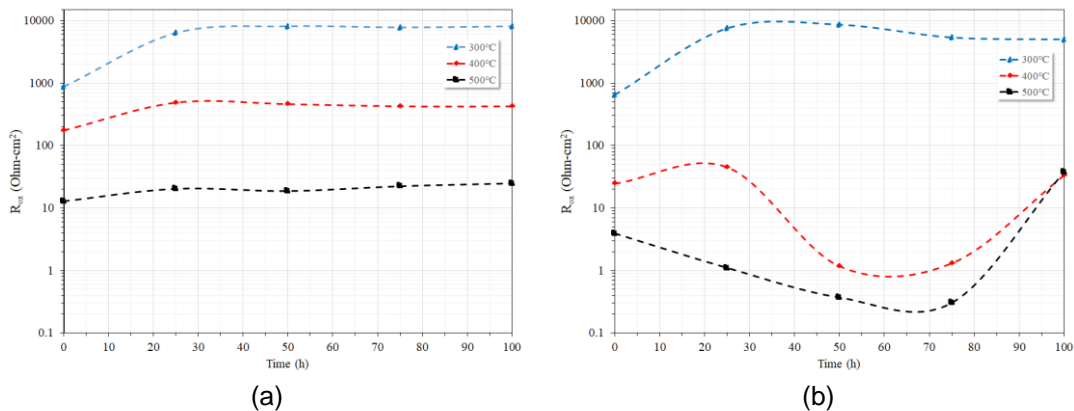


Figura 4.51 Variación de los valores de R_{ox} de la aleación Ni20Cr en función del tiempo. (a) sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃, (b) sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃.

Es interesante observar que, en cada caso, la suma de los valores de R_{ct} + R_{ox} corresponde a los valores de R_p obtenidos de las mediciones de resistencia a la polarización lineal (Figuras 4.39 y 4.40), como se puede observar en la Figura 4.54. Esto es congruente porque $R_p \approx R_{ct} + R_{ox}$. La correspondencia observa demuestra que los circuitos equivalentes propuestos con correctos

para modelar el comportamiento electroquímico del proceso de corrosión de la aleación Ni20Cr en ambos medios corrosivos.

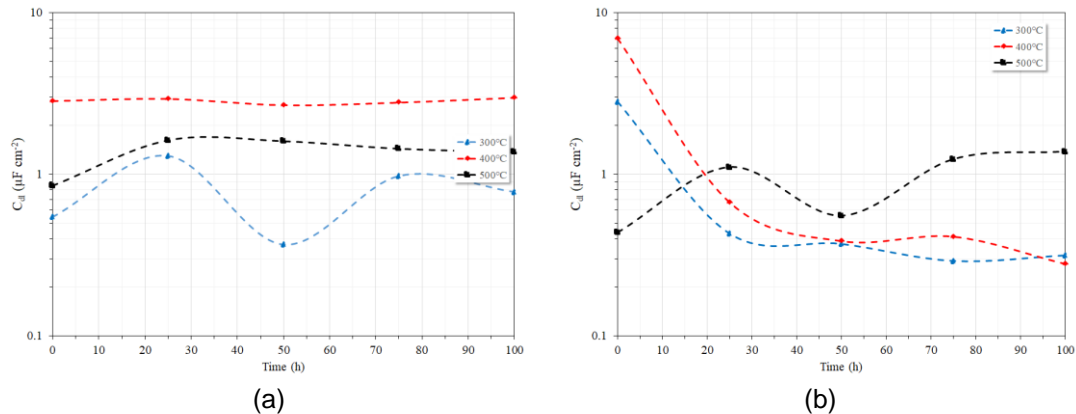


Figura 4.52 Variación de los valores de C_{dl} de la aleación Ni20Cr en función del tiempo. (a) sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 , (b) sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

Los valores de la capacitancia fueron calculados con los valores reportados en las Tablas 4.3 a 4.8 utilizando la ecuación 4.22. Si la magnitud de los valores de la capacitancia es una medida de la capacidad de almacenamiento de carga, entonces, de acuerdo con la Figura 4.52, se observa que los valores de C_{dl} para la aleación Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, mostraron los valores más bajos. Esto sugiere que, no obstante que la corrosividad de la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ fue mayor, la capacidad protectora de los productos de corrosión formados sobre su superficie impidió una mayor acumulación de carga en la doble capa electroquímica debido a una reducción en la velocidad de la disolución metálica. En la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 , los valores de C_{dl} fueron hasta tres órdenes de magnitud mayores comparados con los de la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

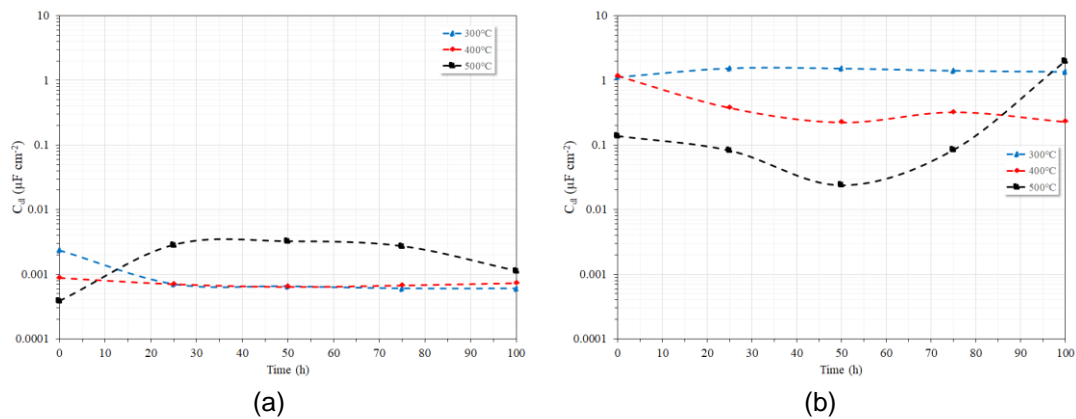


Figura 4.53 Variación de los valores de C_{ox} de la aleación Ni20Cr en función del tiempo. (a) sal fundida 60% $NaNO_3$ -40% KNO_3 , (b) sal fundida 54% $NaNO_3$ – 36% KNO_3 – 10% $La(NO_3)_3$.

La Figura 4.53 muestra los valores de capacitancia de la capa de productos de corrosión formados sobre la superficie de la aleación Ni20Cr en ambos medios corrosivos. En la sal fundida 60% $NaNO_3$ -40% KNO_3 , a 300 y 400 °C, se observa una tendencia en los valores de C_{ox} a disminuir en función del tiempo, lo cual sugiere que a estas temperaturas la capacidad protectora de la capa de productos de corrosión tiende a incrementar. Sin embargo, a 500 °C sus valores son mayores y con una tendencia a incrementar con el tiempo. Esto último sugiere una disminución en la capacidad de protección de la capa de productos de corrosión.

Sin embargo, en la sal fundida 54% $NaNO_3$ – 36% KNO_3 – 10% $La(NO_3)_3$ se observó una tendencia diferente en función de la temperatura. A 300 °C, los valores de C_{ox} permanecieron prácticamente estables y ligeramente mayores que los observados en la sal fundida 60% $NaNO_3$ -40% KNO_3 . A 400 °C, sus valores mostraron una tendencia más estable que la observada en la sal fundida 60% $NaNO_3$ -40% KNO_3 , pero con valores similares al final del ensayo. A 500 °C, los valores de C_{ox} fueron bajos en las primeras 50 horas de ensayo, y posteriormente se observa un claro incremento hasta el final del ensayo. Este comportamiento puede ser debido a un proceso de naturaleza electroquímica

no asociado con el proceso de disolución metálica, posiblemente asociado con la deposición de la capa protectora de óxido de lantano.

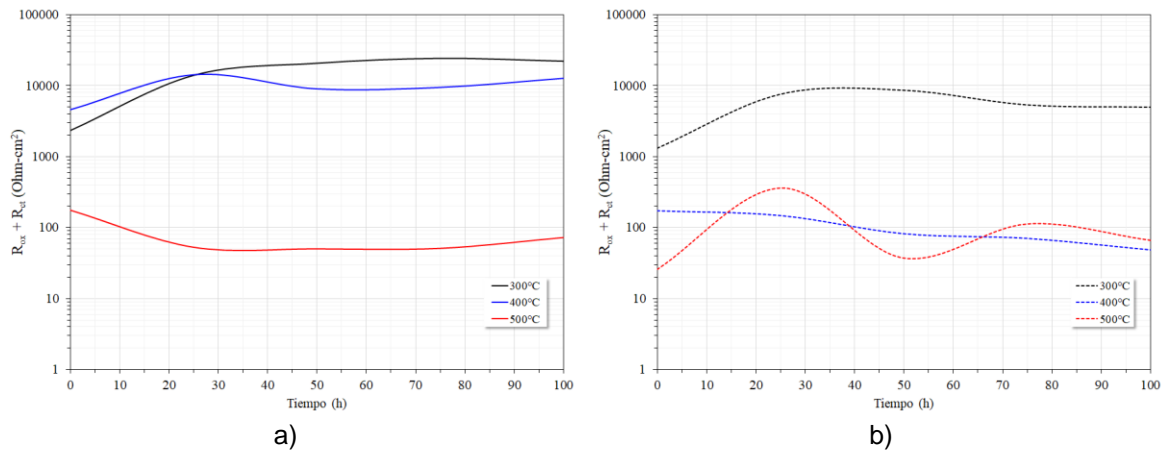


Figura 4.54 Variación en el tiempo de los valores de ($R_{ct}+R_{ox}$) de la aleación Ni20Cr en ambas sales a las diferentes temperaturas de ensayo. a) 60% NaNO_3 -40% KNO_3 , b) 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

4.2 Resultados Acero T22

4.2.1 Análisis Microestructural

Las Figuras 4.55 y 4.56 muestran los aspectos microestructurales del acero T22, de ella se observa la microestructura típica de un acero T22 (Figura 4.55), con granos de ferrita y perlita. De acuerdo con el mapeo de elementos (Figura 4.56) se observa la gran presencia de precipitados de carburos de cromo (Cr_3C_3) tanto en límites de grano como dentro de los granos, esto se a observado en aceros que anteriormente fueron puestos en servicio [150-153], esto sugiere que el acero utilizado probablemente fue sometido a un mal tratamiento termo-mecánico durante su fabricación, debido a que las muestras provenían de una tubería nueva.

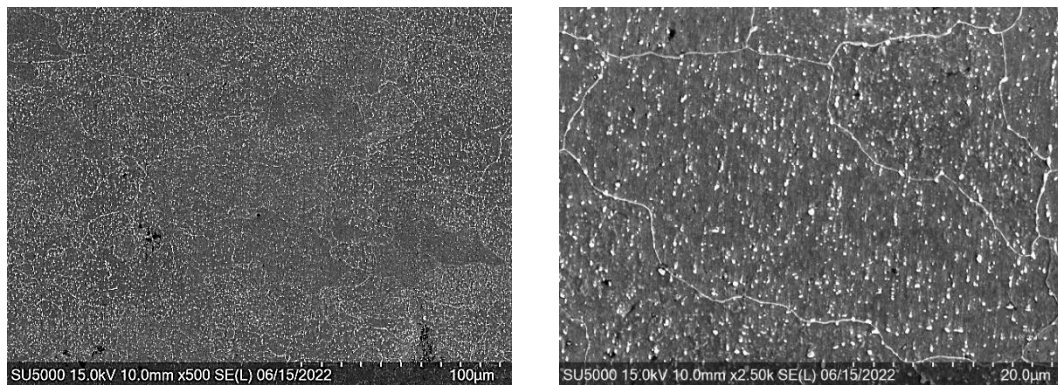


Figura 4.55 Microestructura del acero T22

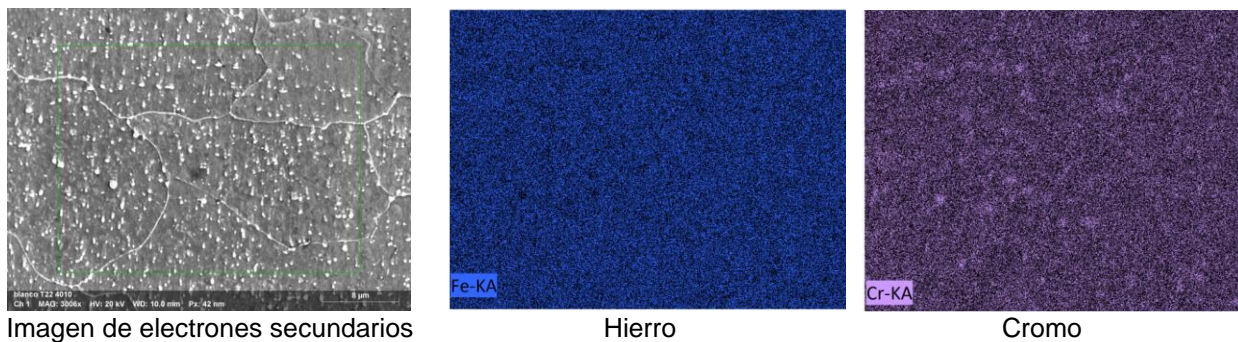


Imagen de electrones secundarios

Hierro

Cromo

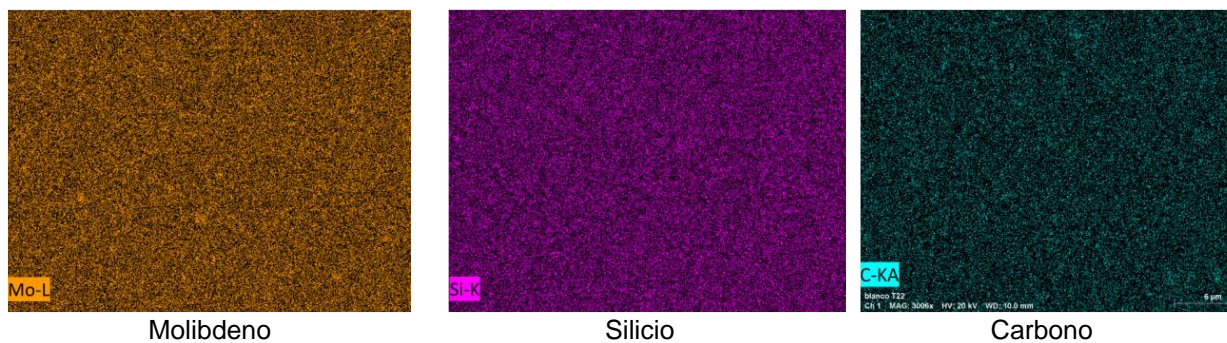


Figura 4.56. Mapeo de elementos del acero T22.

4.2.2 Ensayos Gravimétricos en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃

La Figura 4.57 muestra la variación en masa experimentada por el acero T22 durante los diferentes tiempos de inmersión en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.

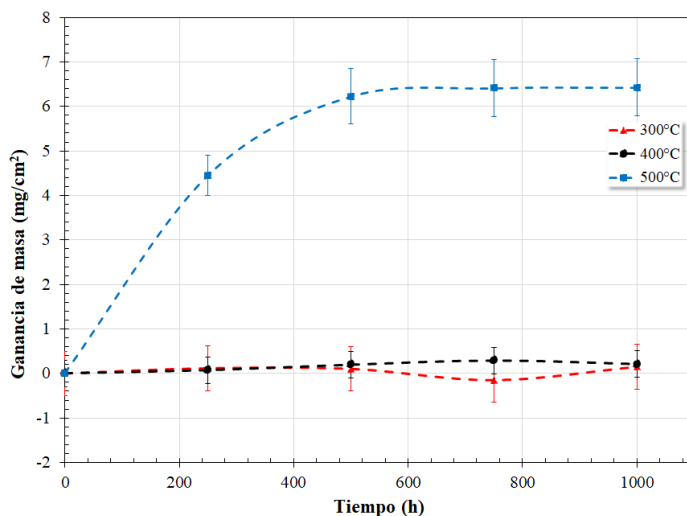


Figura 4.57 Variación en masa experimentada por el acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a diferentes tiempos y temperaturas.

A 300°C el acero T22 mostró una ligera ganancia de masa hasta las 500 horas, a 750 horas presento una disminución hasta valores negativos, y al finalizar el ensayo presento una ganancia equivalente a tiempos previos. El comportamiento sugiere la formación inicial de capa de productos de corrosión pero que a mayores tiempos tendió a desprenderse, para luego volverse a

formar. A 400°C se observa una tendencia similar a la obtenida a 300°C, con la diferencia en el punto de 750 horas donde aún se presenta ganancia de masa, sin embargo, esta disminuye hasta finalizar el ensayo. Esta tendencia se asemeja a los reportados por otros autores [154]. Con el incremento de la temperatura a 500°C se observa una marcada diferencia en los valores de ganancia de masa con respecto a las dos temperaturas anteriores. En las primeras horas del ensayo se observa una ganancia continua, no obstante, después de las 500 horas de inmersión los valores son muy similares hasta finalizar el ensayo. El incremento en los valores es provocado por el efecto de la temperatura que favorece la presencia de iones nitritos y por tanto de especies oxidante que aceleran el proceso de corrosión con la formación de mayor cantidad productos de reacción que precipitaron sobre la superficie del acero y lo protegieron. Esto indica la formación de una capa protectora y adherente de productos de corrosión, que a pesar del incremento en la agresividad del medio siguen siendo estables.

En la Figura 4.58 se presenta la pérdida de masa experimentada por el acero T22 a los diferentes tiempos de inmersión en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ y diferentes temperaturas de ensayo. Los datos fueron obtenidos después de eliminar los productos de corrosión adheridos a la superficie del acero de acuerdo con el procedimiento indicado en la sección experimental.

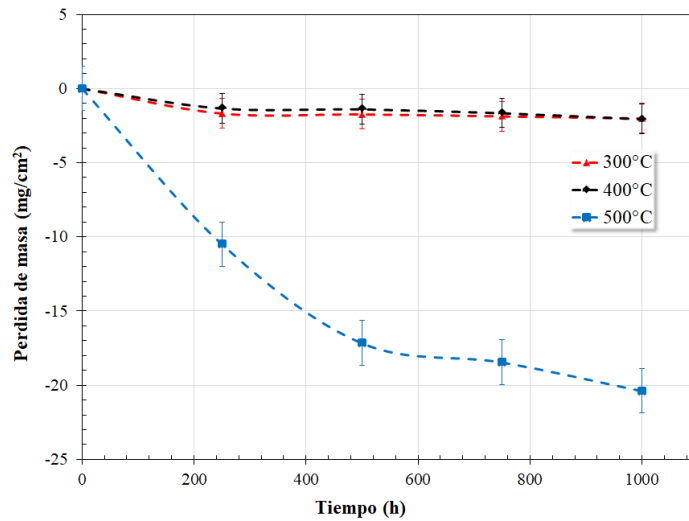


Figura 4.58. Pérdida de masa experimentada por el acero T22 inmerso en sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 a diferentes tiempos y temperaturas.

Los valores y la tendencia de pérdida de masa a 300 y 400°C son muy similares, esto indica una baja agresividad del fundido y que los productos de corrosión formados adheridos a la superficie del acero presentan una buena estabilidad a estas condiciones, que impiden la disolución continua del material. Con el incremento de la temperatura a 500°C es evidente una mayor disolución metálica, esto puede ser observado en una mayor pérdida de masa del material, al inicio del ensayo se aprecia una pérdida gradual hasta las 500 h, sin embargo, a tiempos de inmersión mayores se observa una pérdida menos abrupta, lo que podría indicar la estabilización de la capa de productos de corrosión. El efecto de la temperatura es evidente, entre mayor sea, el proceso de corrosión es más favorecido.

La Figura 4.59 muestra la velocidad de corrosión del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 a las diferentes temperaturas de trabajo a diferentes tiempos. Los valores de velocidad de corrosión fueron calculados de acuerdo con la norma ASTM G1[53] utilizando la ecuación 4.1, considerando una densidad para el acero T22 de 7.8396 g/cm^3 .

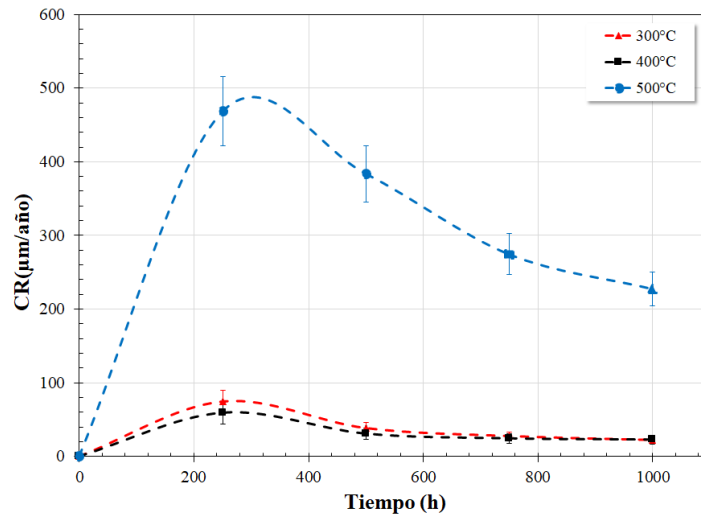


Figura 4.59. Velocidad de corrosión experimentada por el acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a diferentes tiempos y temperaturas.

La tendencia es similar a la descrita en pérdida de masa, en donde, se observa una mayor velocidad de corrosión a 500°C. Los valores comprendidos entre 300 y 500°C son similares a los reportados en otros estudios [154].

4.2.3 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido

Las Figuras 4.60 a 4.62 muestran el aspecto superficial del acero T22 después del ensayo de corrosión en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a las diferentes temperaturas de ensayo y diferentes tiempos de inmersión.

De acuerdo con las micrografías, a 300°C (Figura 4.60), el acero no mostró un ataque significativo, sólo es posible observar la formación de una delgada capa de productos de corrosión sobre la superficie. Aún es visible las marcas generadas durante la preparación superficial.

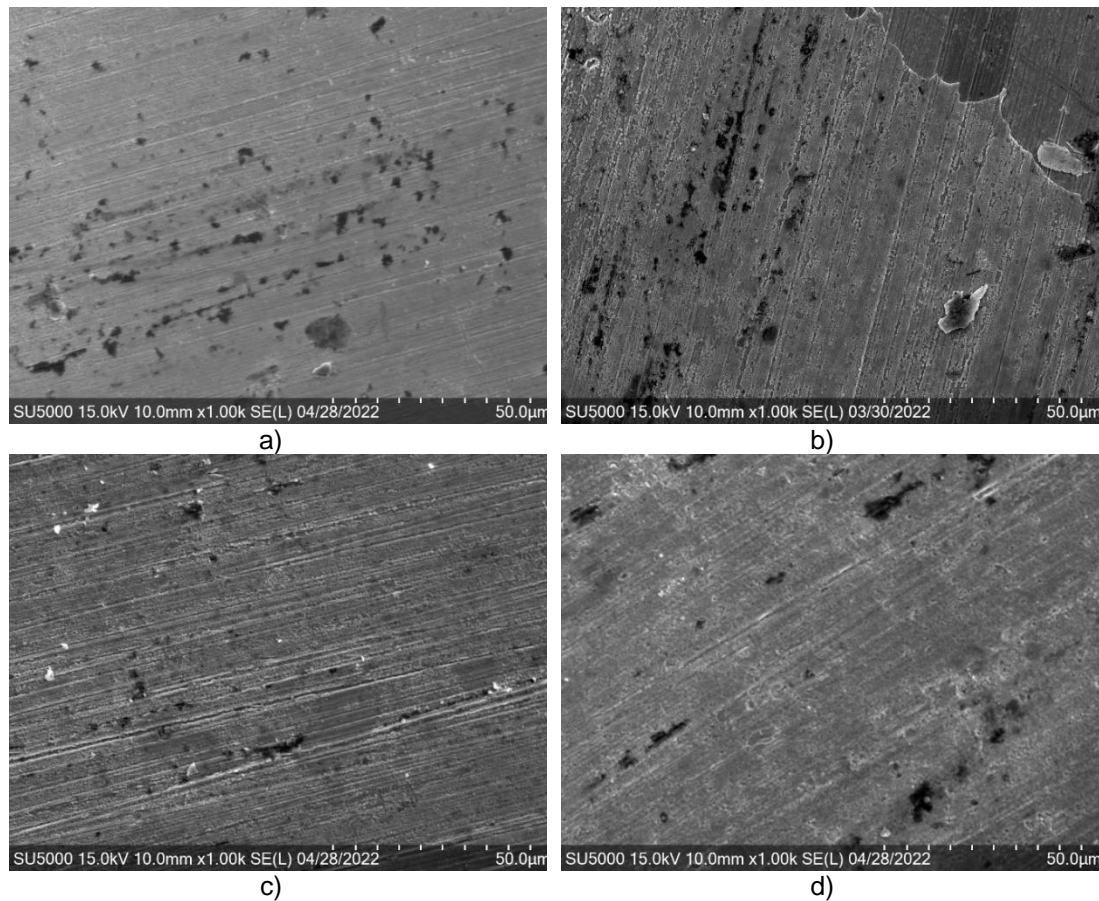


Figura 4.60. Micrografías del acero T22 expuesto a la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a diferentes tiempos a 300°C. a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h, d) 1000.

A 400°C (Figura 4.61) se observa un cambio en la morfología de la superficie, se aprecia una mayor densidad de productos de corrosión lo que indica un mayor ataque, no obstante a ello aún son apreciables las marcas del acabado superficial antes del ensayo de corrosión.

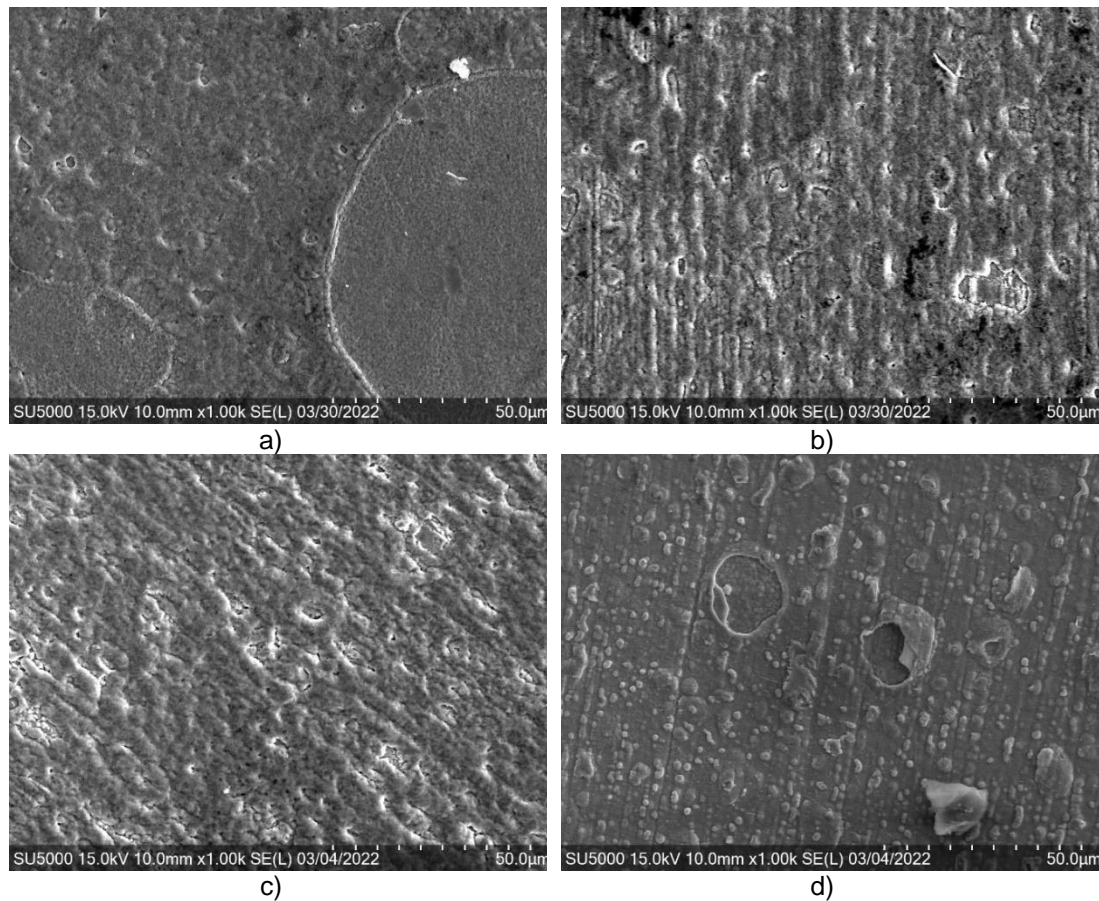


Figura 4.61. Micrografías del acero T22 expuesto a la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a diferentes tiempos a 400°C. a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h, d) 1000.

Con el incremento de la temperatura a 500°C (Figura 4.62), el daño sobre la superficie es evidente desde las primeras horas de inmersión. Se observa una mayor densidad de productos de corrosión con características porosas en algunos puntos, y con evidente presencia de formas cristalinas a las 1000 horas de inmersión.

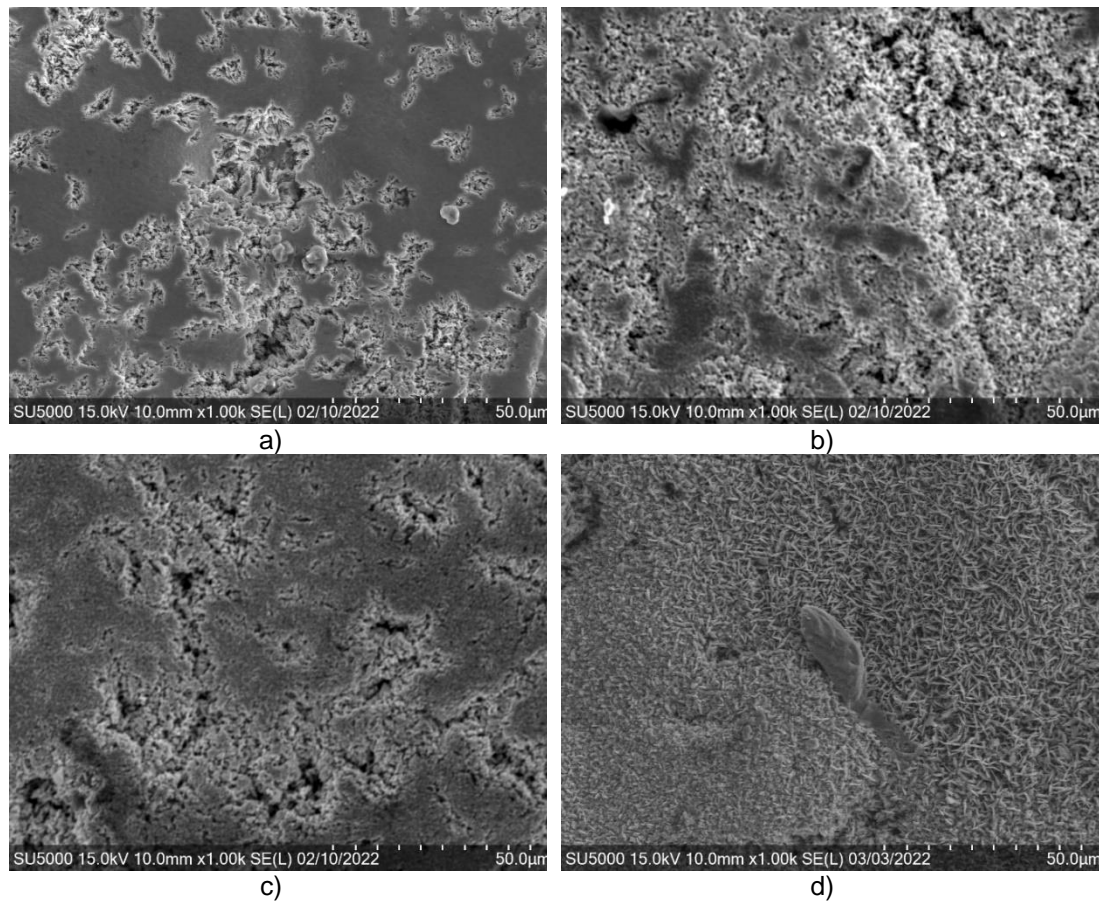


Figura 4.62. Micrografías del acero T22 expuesto a la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a diferentes tiempos a 500°C. a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h, d) 1000 h.

Es evidente que conforme la temperatura fue incrementada, el acero experimentó un aumento gradual en el daño sobre su superficie, esto es asociado con una mayor presencia de especies oxidante y la formación de mayor cantidad de productos de corrosión. La relación entre el análisis morfológico y gravimétrico es congruente ambos reflejan un mayor daño sobre la aleación con el incremento de la temperatura.

Las Figuras 4.63 a 4.65 muestran el mapeo de elementos de la superficie del acero T22 expuesta a la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a las diferentes temperaturas de ensayo y 1000 horas de inmersión.

A 300°C, el mapeo de elementos muestra que los productos de corrosión están formados principalmente por compuestos Fe-O y Cr-O, posiblemente óxidos. No se observó la presencia de K y Na.

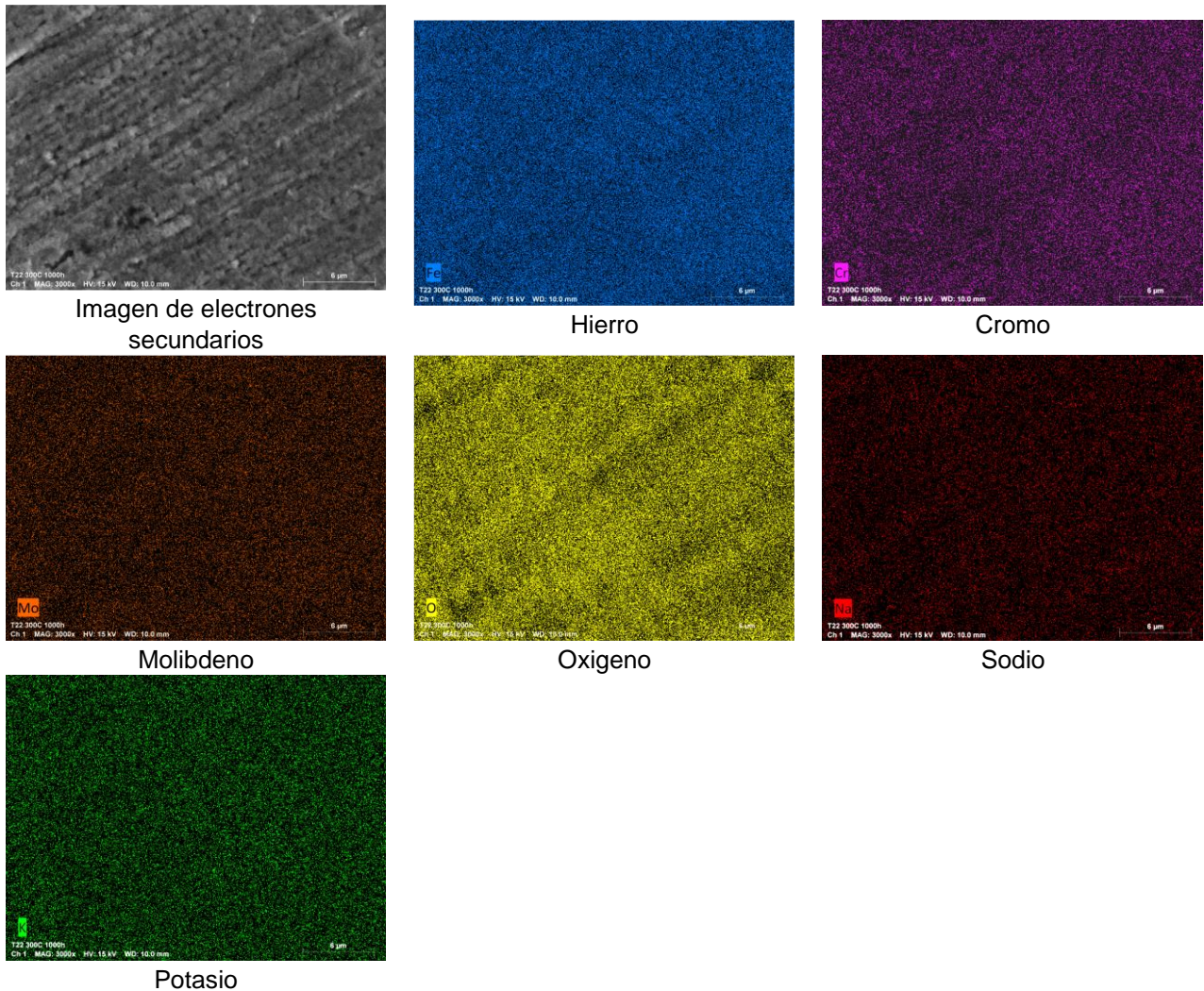


Figura 4.63 Mapeo de elementos de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ 1000 h a 300°C.

A 400°C, no obstante, el cambio de la morfología de los productos de corrosión, el mapeo de elementos muestra que éstos están formados principalmente por compuestos Fe-O y Cr-O, y la presencia de principalmente de sodio asociado con oxígeno y posiblemente con Fe es evidente sobre la superficie.

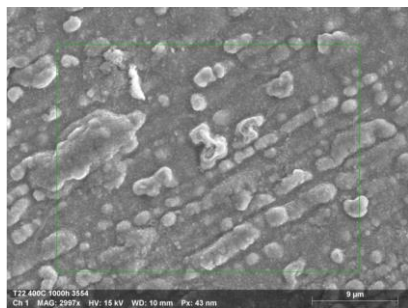
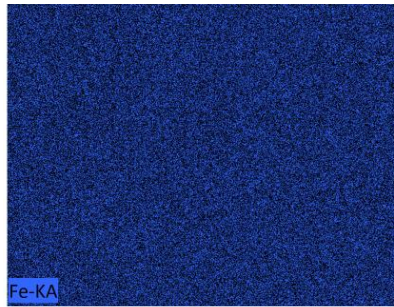
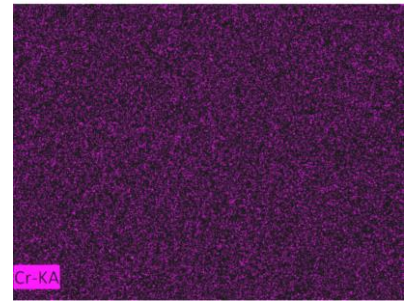


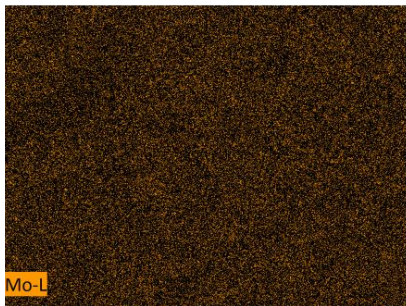
Imagen de electrones secundarios



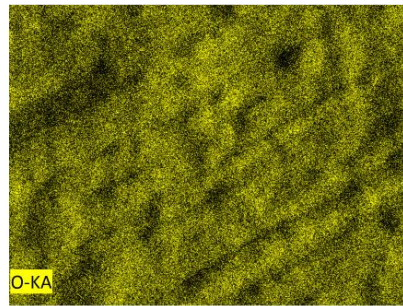
Hierro



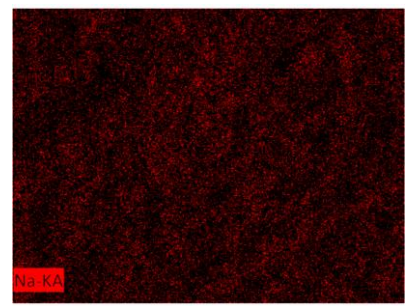
Cromo



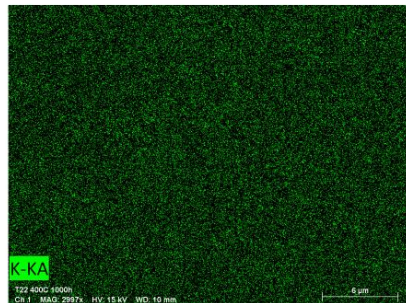
Molibdeno



Oxigeno



Sodio



Potasio

Figura 4.64 Mapeo de elementos de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 durante 1000 h a 400°C.

A 500°C, es evidente que los productos de corrosión están asociados principalmente con Fe-O, y la presencia de Cr es menor. Sin embargo, de otros elementos de aleación (Mo) incrementaron, así como la presencia principalmente de Na.

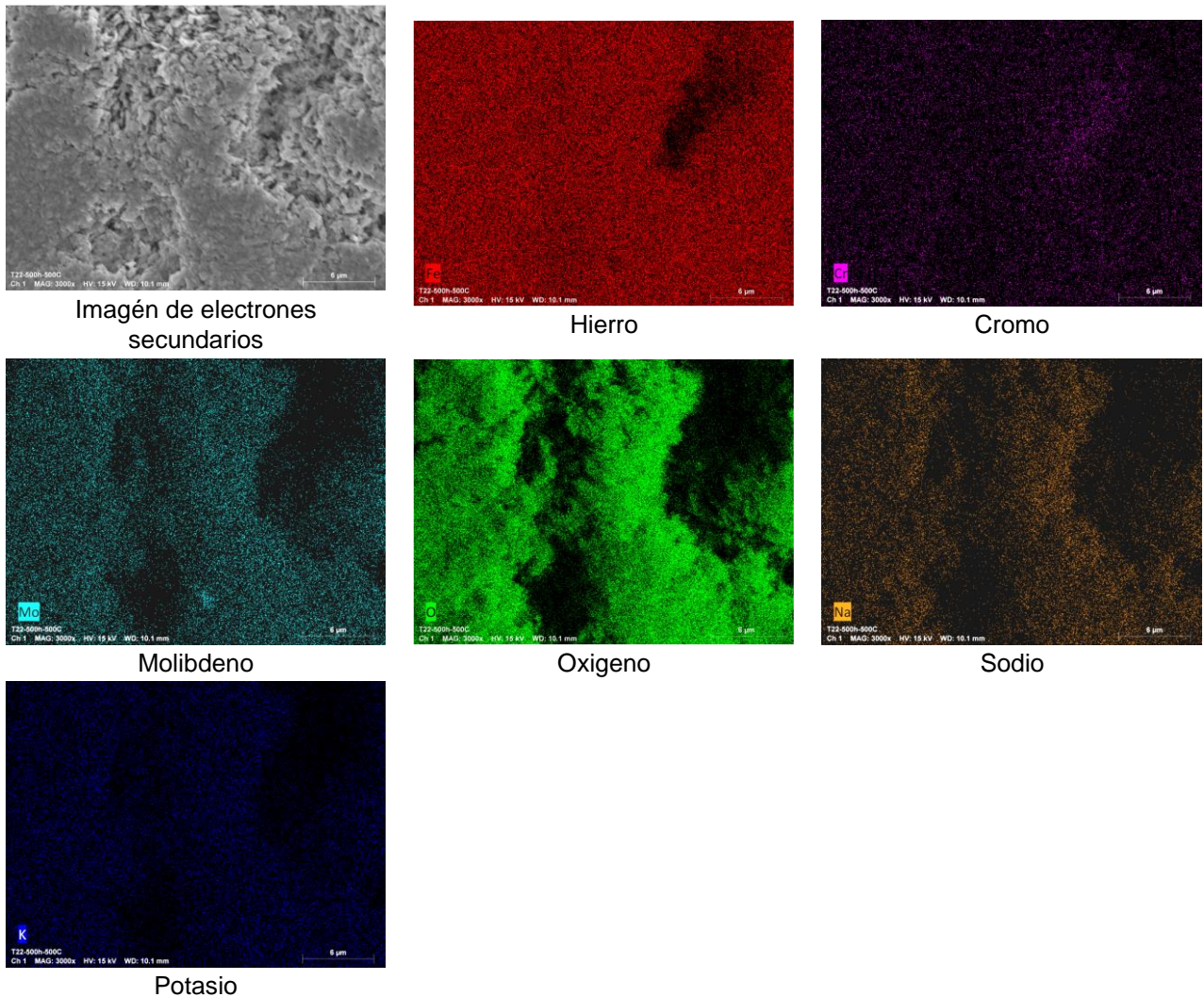


Figura 4.65 Mapeo de elementos de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 durante 1000 h a 500°C.

La Figura 4.66 muestra el aspecto de la sección transversal del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 a las diferentes temperaturas de ensayo después de 1000 horas de inmersión. De acuerdo con el análisis en sección transversal, a 300 y 400°C no se observa daño superficial ni la presencia de una capa de productos de corrosión, sin embargo, a 500°C es evidente la presencia de una gruesa capa de productos de corrosión (> 50 micras).

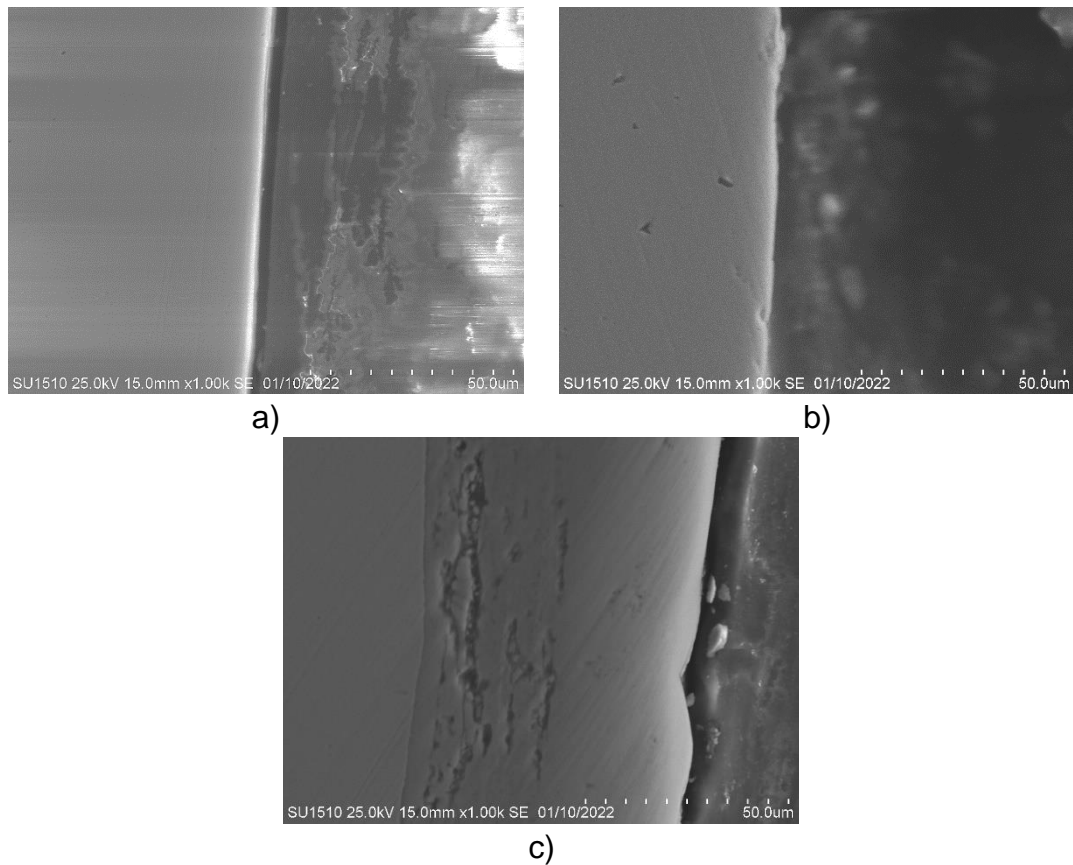


Figura 4.66. Aspecto en sección transversal del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 después de 1000 h de inmersión: a) 300°C, b) 400°C, c) 500°C.

El barrido en línea (EDS line-scan) mostró (Figura 4.67) que la capa de productos de corrosión está formada principalmente por óxidos de hierro, siendo su concentración mayor en la parte externa (zona densa) y tiende a disminuir en la parte interna (zona porosa). En la parte interna, además de los óxidos de hierro, es evidente una concentración apreciable de óxidos de cromo y posiblemente de Mo y Mn. No es posible definir claramente la presencia de Na y K en la parte externa de la costra de productos de corrosión (como lo indican los mapeos superficiales) cuya presencia se ha asociado a la formación de espinelas del tipo Na-Fe-O o K-Fe-O [4, 155-158].

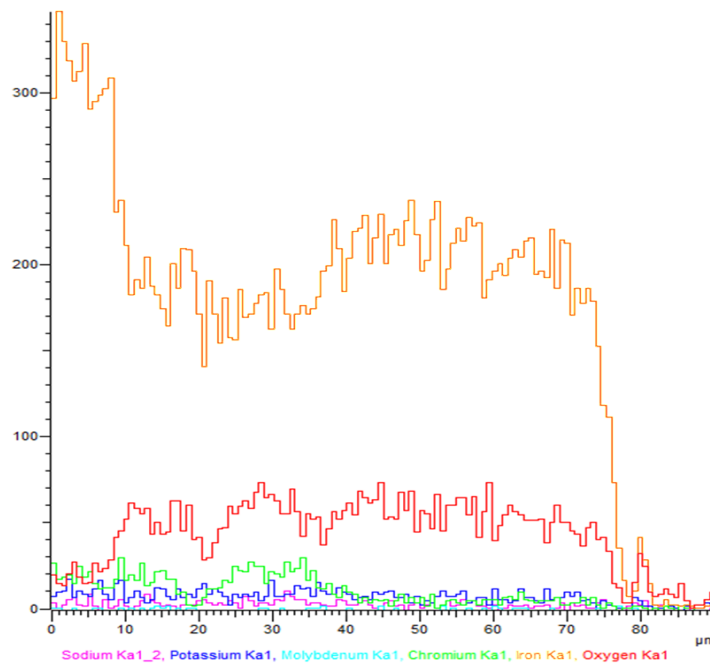
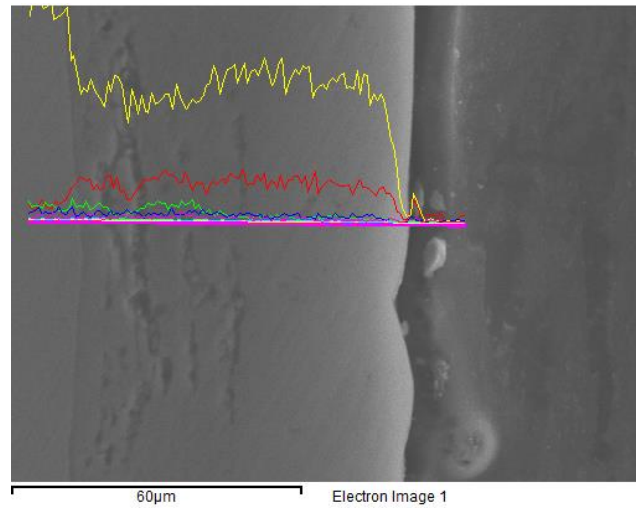


Figura 4.67. Barrido en línea (EDS linescan) del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 a 500°C durante 1000h.

4.2.4 Análisis Gravimétrico en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

La Figura 4.68 muestra la variación en masa experimentada por el acero T22 durante los diferentes tiempos de inmersión en sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a las diferentes temperaturas de ensayo.

A 300°C el acero T22 mostró un comportamiento ascendente y oscilatorio en la variación de masa, esto sugiere la formación continua de productos de corrosión y/o reacción sobre la superficie. A 400°C, la ganancia de masa fue mayor con una tendencia a incrementar de manera gradual hasta finalizar el ensayo. Este comportamiento sugiere una constante disolución del material y/o la precipitación de productos de reacción asociados con el La presente en el fundido. La tendencia ascendente y estable sugiere la formación de productos de corrosión adherentes con posibles características protectoras. Ambos comportamientos (300 y 400°C) contrastan con los observados en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃, las ganancias de masa son mayores debido a una mayor disolución metálica o a la precipitación de compuestos basados en La. A 500°C se observó un comportamiento muy similar al de 400°C, las ganancias de masa son equivalentes, aunque mayor a 500°C. Sin embargo, al comparar este comportamiento con el obtenido en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃, es evidente una menor ganancia de masa en la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃. Esto sugiere que la presencia de los cationes La³⁺ favorecieron una disminución en la velocidad de disolución del acero T22.

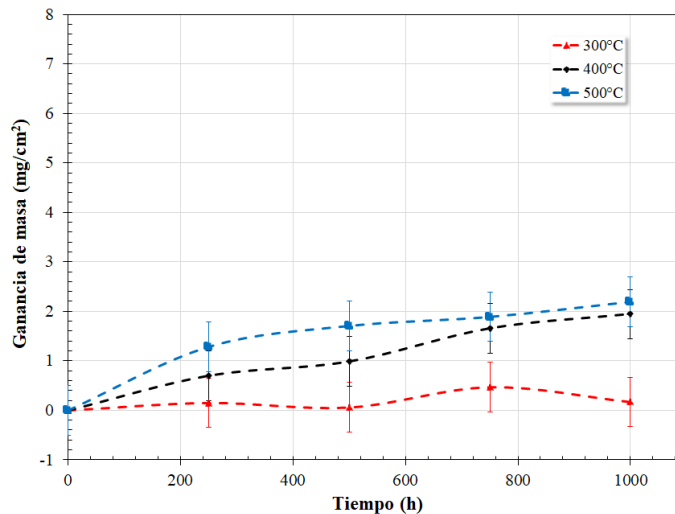


Figura 4.68. Variación de masa del acero T22 inmerso en sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a diferentes tiempos y temperaturas.

La Figura 4.69 muestra la pérdida de masa experimentada por el acero T22 a los diferentes tiempos de inmersión en sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ y diferentes tiempos de ensayo. Los datos fueron obtenidos después de eliminar los productos de corrosión adheridos al acero de acuerdo con procedimiento descrito en la parte experimental. A 300 y 400°C se observa una tendencia similar a la obtenida en ausencia de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, sin embargo, la pérdida es ligeramente mayor. Esto puede ser atribuido a la mayor agresividad del fundido debido a la incorporación del $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Sin embargo, a 500°C, se observa una marcada diferencia en la pérdida de masa experimentada por el T22 en ambos medios. En la sal 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, la pérdida de masa se redujo en más del 50%. Esto confirma el efecto benéfico de los cationes La^{3+} , los cuales modificaron el mecanismo de mecanismo de corrosión y/o contribuyeron a la formación de una capa protectora más estable.

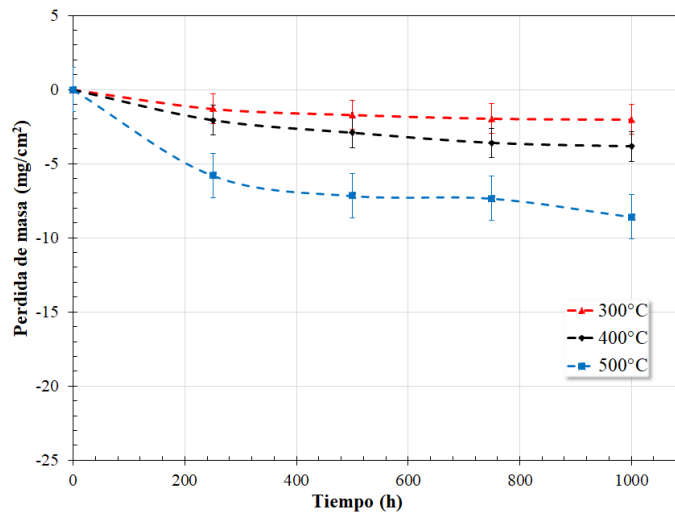


Figura 4.69 Pérdida de masa experimentada por el acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes tiempos y temperaturas.

La Figura 4.70 muestra la velocidad de corrosión del acero T22 inmerso en la sal NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a las diferentes temperatura y tiempos. En este gráfico se observa claramente el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión y el efecto de la presencia de los cationes La^{3+} . De nueva cuenta es evidente que la velocidad de corrosión incremento con el

incremento de la temperatura, pero la presencia de los cationes La^{3+} redujeron la velocidad de corrosión comparado con aquella obtenida en la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 debido posiblemente a la formación de una capa de productos de corrosión más estable y/o a su participación en el mecanismo de protección.

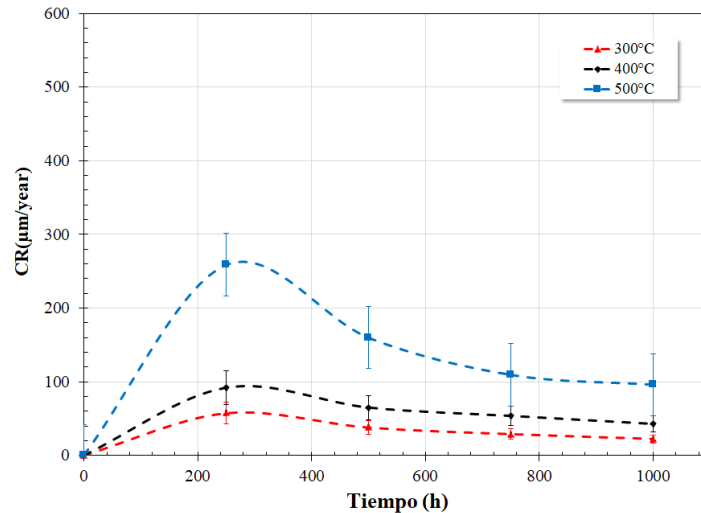


Figura 4.70. Velocidad de corrosión experimentada por el acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes tiempos y temperaturas.

4.2.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido

Las Figuras 4.71 a 4.73 muestran el aspecto superficial del acero T22 después del ensayo de corrosión en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a las diferentes temperaturas de ensayo y diferentes tiempos de inmersión.

A 300°C (Figura 4.71) se observó la presencia de poca acumulación de productos de corrosión, y el espesor de los mismo es bajo ya que aún es posible observar las marcas provocadas durante la preparación superficial de las muestras.

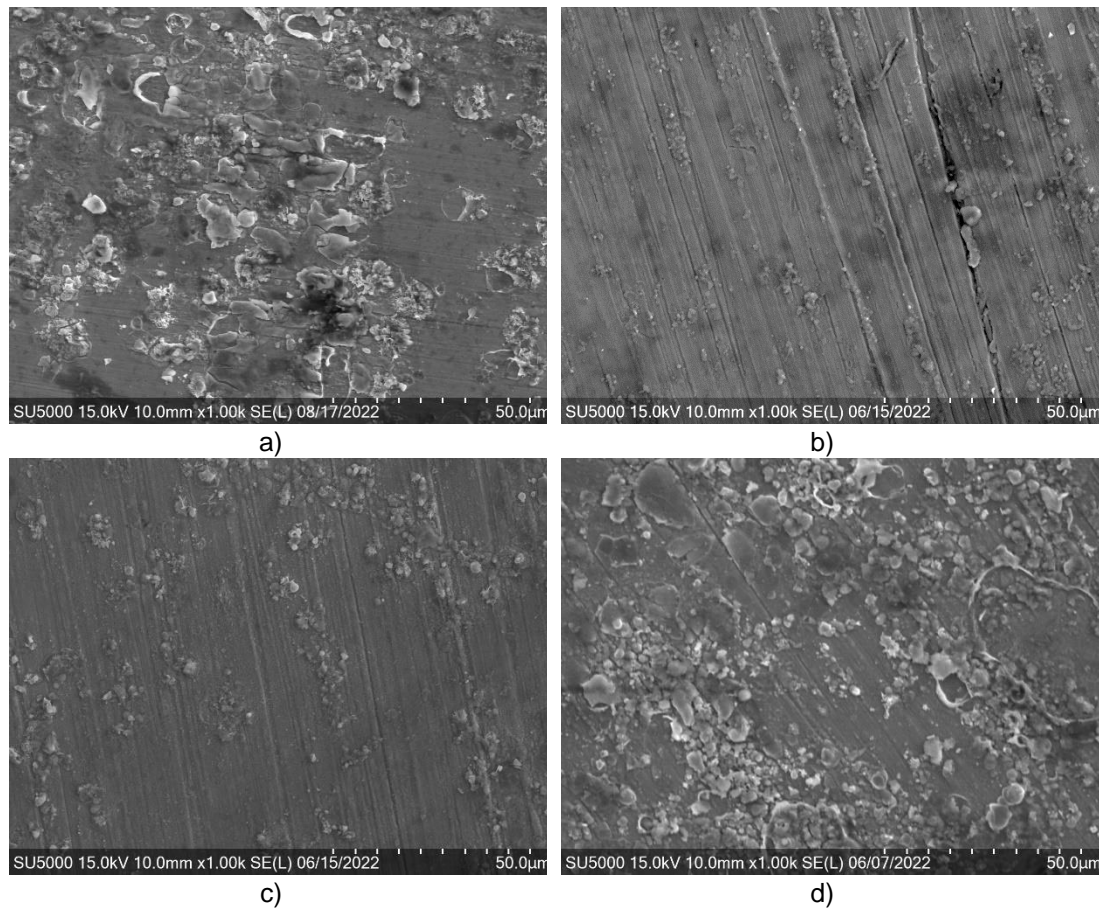


Figura 4.71 Micrografías del acero T22 expuesto a la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes tiempos a 300°C. a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h, d) 1000 h

A 400°C (Figura 4.72) la acumulación de productos de corrosión es mayor, sin embargo, aún son visibles las marcas del acabado superficial. La capa de productos de corrosión no muestra fracturas o fisuras, lo cual sugiere una mayor adherencia.

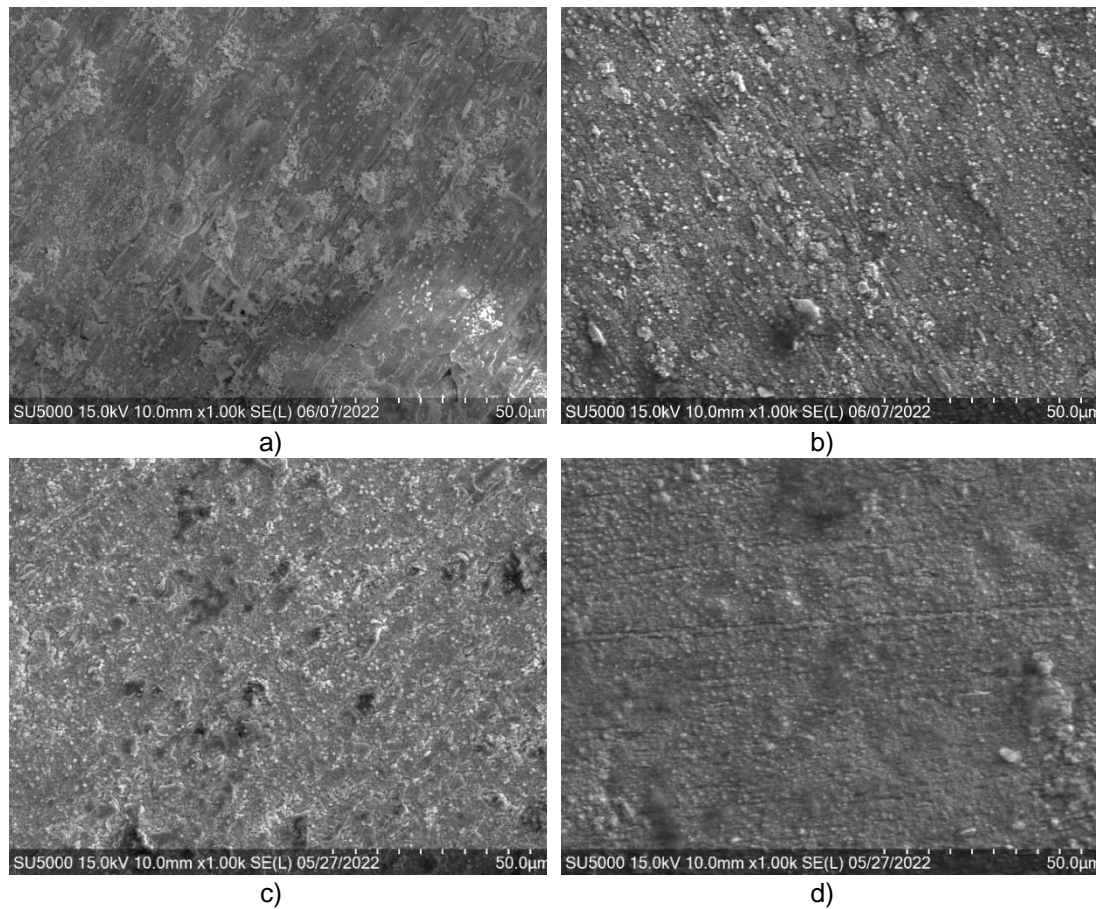


Figura 4.72 Micrografías del acero T22 expuesto a la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes tiempos a 400°C. a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h, d) 1000 h.

Las características superficiales a 500°C (Figura 4.73), muestran que la capa de productos de corrosión es más densa y compacta que la observada en la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 . Esto sugiere la presencia de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, definitivamente contribuyó en la protección del acero T22.

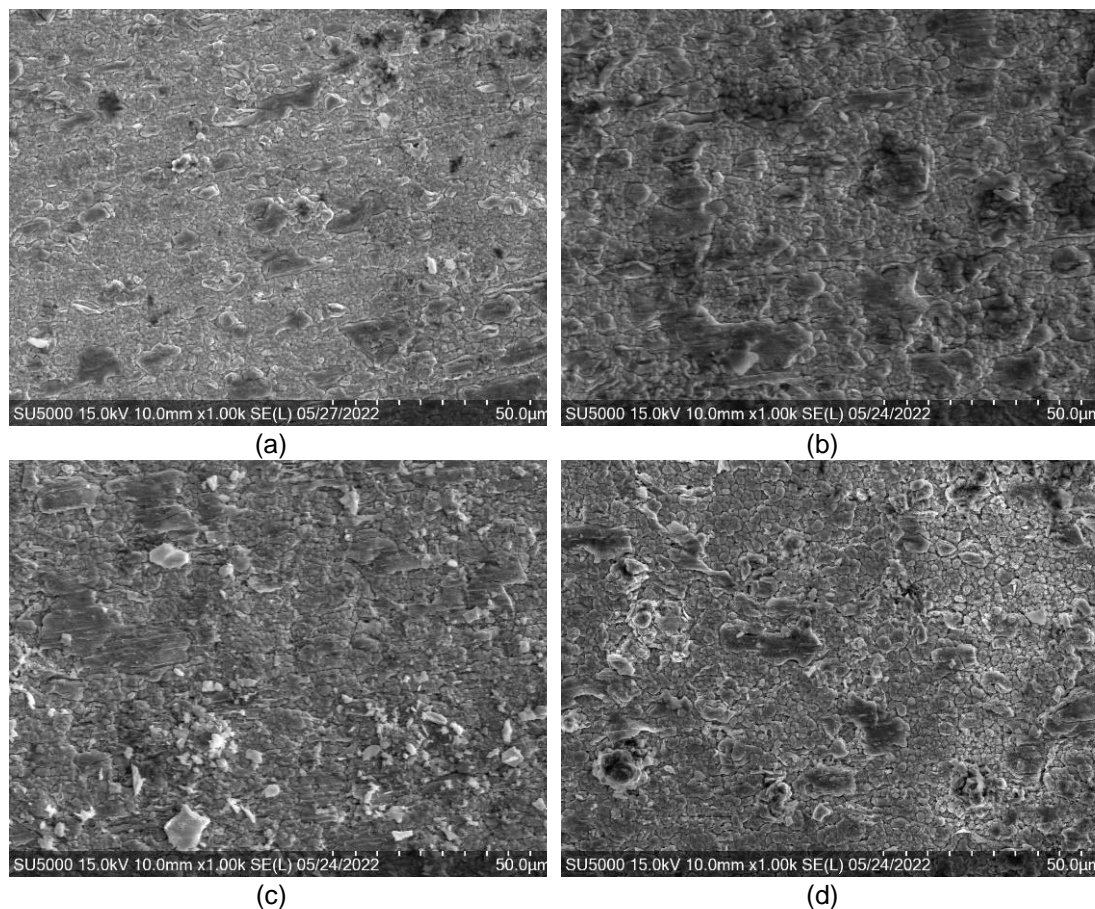


Figura 4.73. Micrografías del acero T22 expuesto a la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes tiempos a 500°C. a) 250 h, b) 500 h, c) 750 h, d) 1000 h.

El análisis morfológico superficial y las mediciones gravimétricas muestran una clara congruencia, al incremento de la temperatura mayor disolución metálica lo que conlleva a una mayor presencia de productos de corrosión. El aspecto más compacto en los productos de corrosión es un indicativo del efecto de los cationes La^{3+} sobre la formación de productos de corrosión protectores.

Las Figuras 4.74 a 4.76 muestran el mapeo de elementos de la superficie del acero T22 expuesto a la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a las diferentes temperaturas de ensayo y 1000 horas de inmersión.

De acuerdo con el mapeo de elementos a 300°C (Figura 4.74), se observa que la delgada capa de productos de corrosión corresponde mayoritariamente a compuestos Fe-O con baja presencia de compuestos Cr-O, pero es evidente que sobre toda la superficie existen compuestos asociados a La-O y éstos precipitaron en mayor cantidad en varias zonas de la superficie.

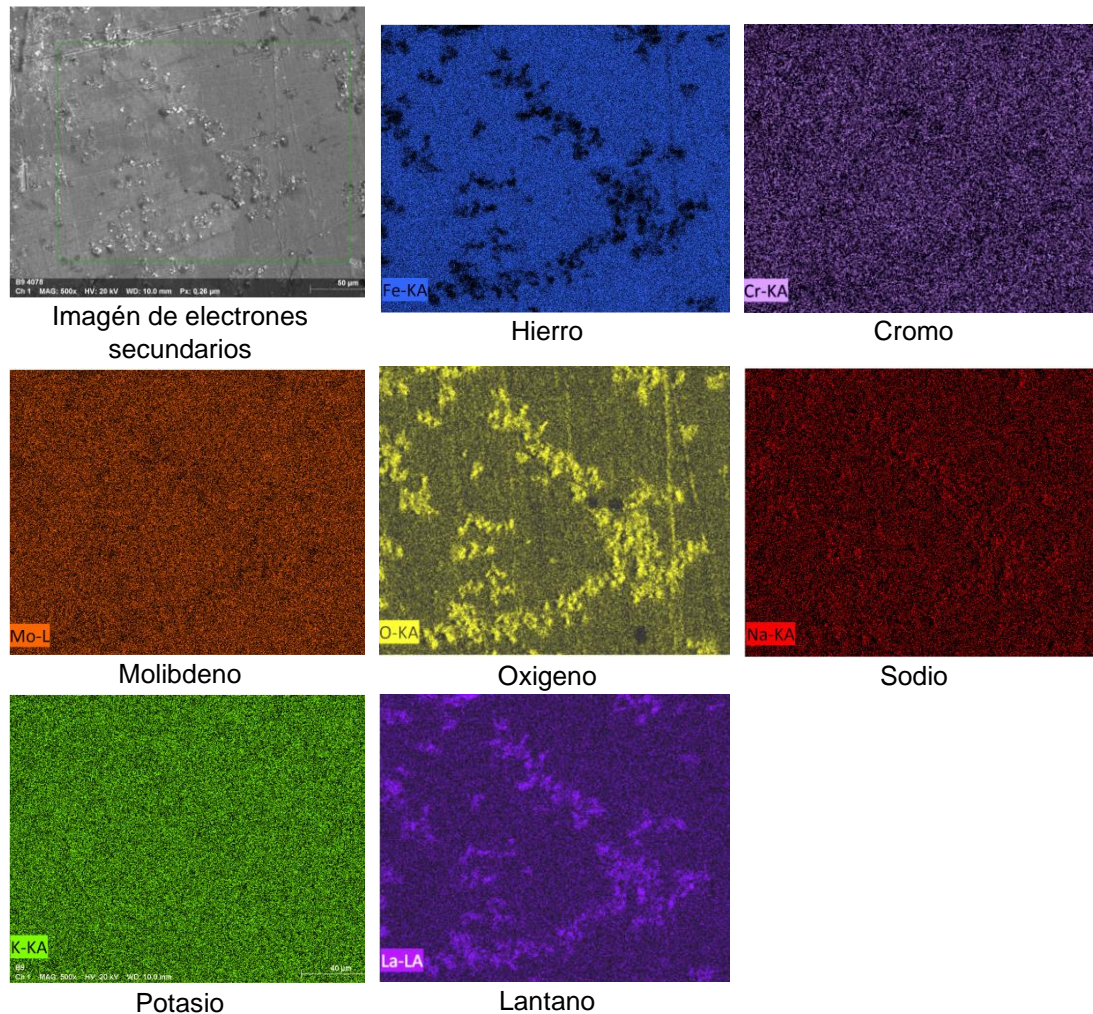


Figura 4.74 Mapeo de elementos de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ durante 1000 h a 300°C.

A 400°C (Figura 4.75) la densidad de Fe en la capa de productos de corrosión tiende a disminuir y es evidente la mayor presencia de Cr, así como Mo y Na. El decremento en la densidad de Fe está influenciado por el incremento en la densidad de La. De nueva cuenta el La se encuentra sobre toda la superficie

y en forma de precipitados asociados con Cr y O, y posiblemente también con Na.

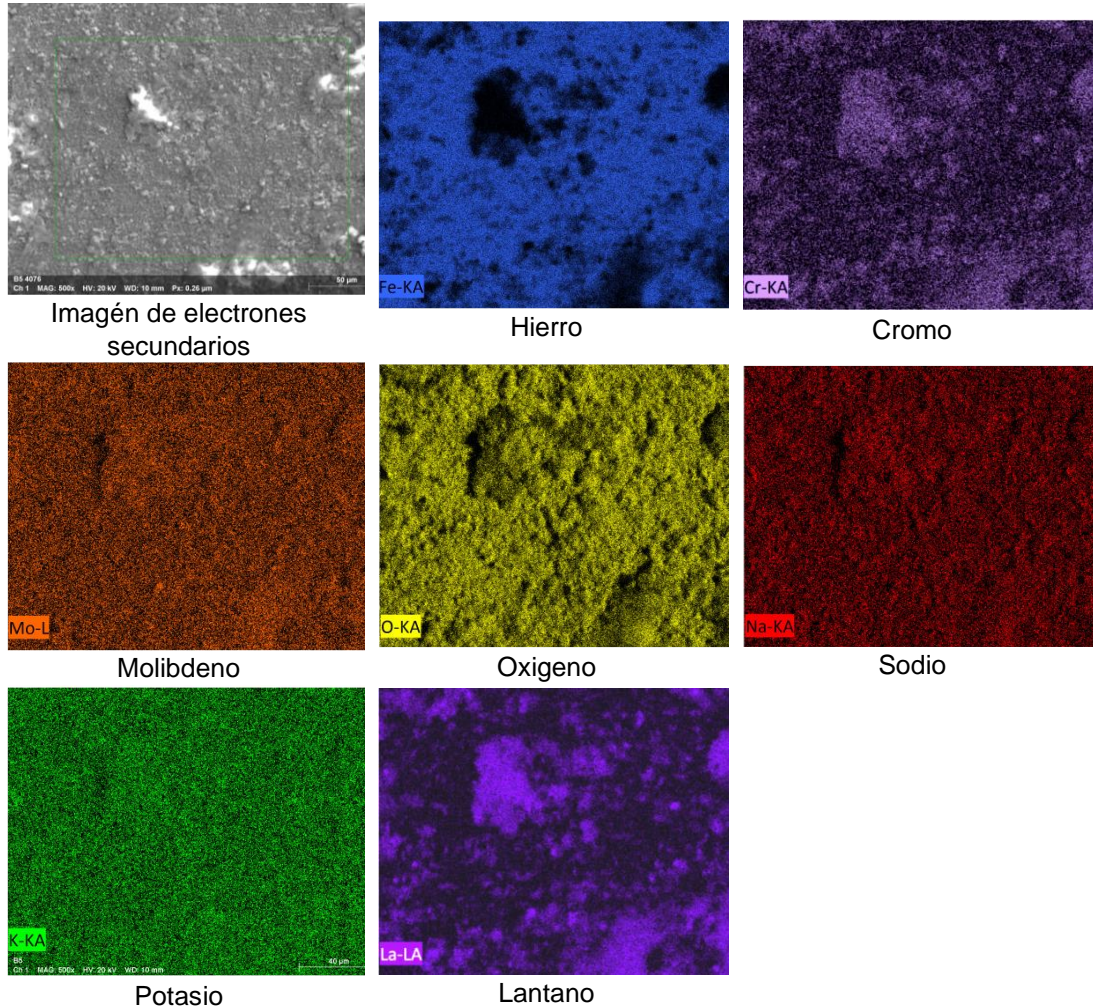


Figura 4.75 Mapeo de elementos de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ durante 1000 h a 400°C.

A 500°C (Figura 4.76), la densidad de Fe en la capa de productos de corrosión sigue siendo menor, y se observa que el La y Cr se encuentran distribuidos de una forma más homogénea que la observada a 400°C.

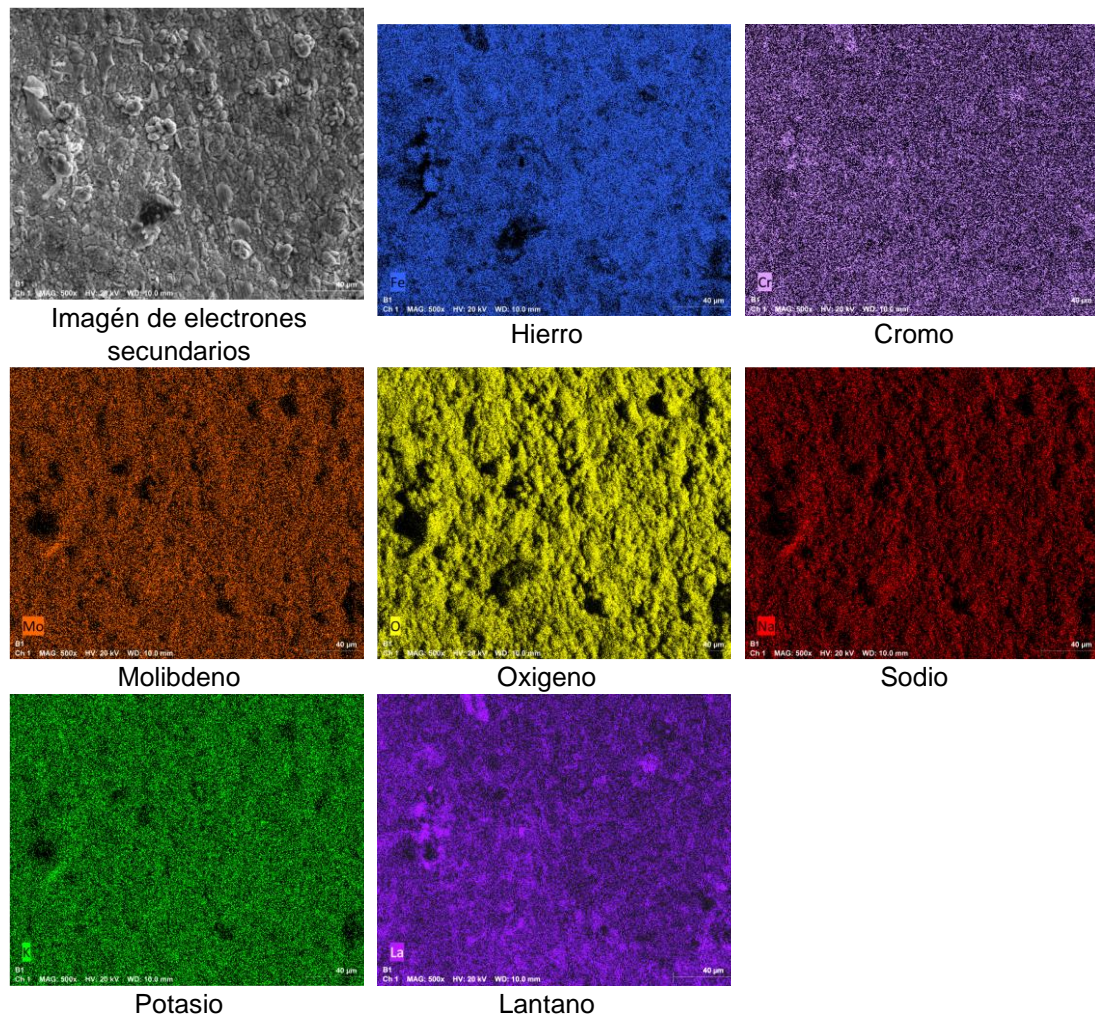


Figura 4.76 Mapeo de elementos de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ durante 1000 h a 500°C .

La Figura 4.77 muestra el aspecto en sección transversal del acero T22 inmersa en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a las diferentes temperaturas de ensayo después de 1000 horas de inmersión.

De acuerdo con el análisis en sección transversal a 300°C no es apreciable la formación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie, sin embargo, a 400 y 500°C es apreciable una capa de productos de corrosión de aproximadamente de 15 micras y 20 micras de espesor respectivamente. De acuerdo con esto se puede decir que a 400°C se obtuvo un mayor daño en la superficie con respecto a la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 a esta misma

temperatura. Esto puede ser consecuencia de la mayor agresividad de la sal la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 debido a la incorporación del nitrato de lantano que incrementó la concentración de los aniones nitrato y nitrito. No obstante, a 500°C se observa una disminución en el espesor de la capa de productos de corrosión en comparación a lo observado en la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 . Esto sugiere un cambio en el mecanismo de corrosión donde el incremento en la agresividad de la sal 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ debido al incremento en la concentración de cationes nitrato, ahora se ve reducida debido a la presencia de los cationes La^{3+} . El espesor de la costra de productos de corrosión concuerda con la tendencia de las mediciones de pérdida de masa a 500°C, donde hay una mayor pérdida de masa en ausencia del $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

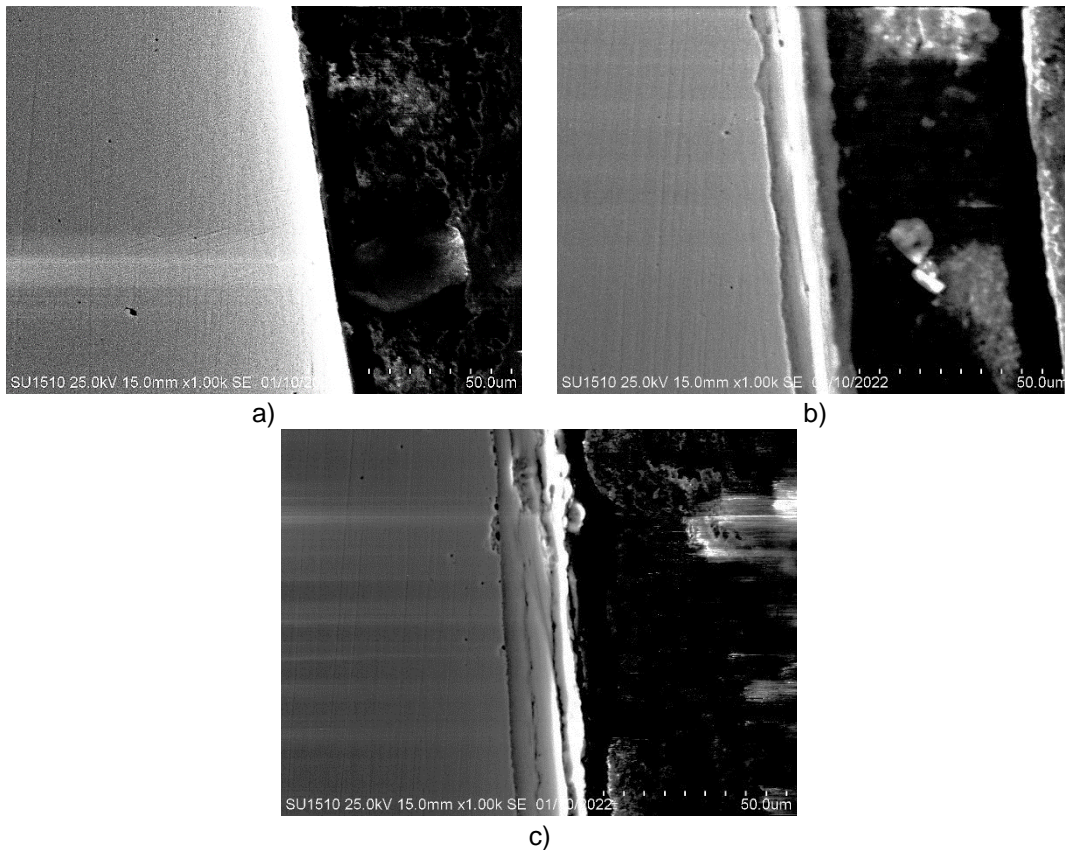


Figura 4.77. Aspecto en sección transversal del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ después de 1000 h de inmersión: a) 300°C, b) 400°C, c) 500°C.

El barrido en línea EDS (Figura 4.78) muestra que la capa de productos de corrosión también está formada principalmente por óxidos de hierro, donde su concentración es mayor en la parte externa y disminuye en la parte interna, así como la concentración de óxidos de cromo es mayor en la parte interna. Características similares a las observadas en sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃, sin embargo, se observa que en las zonas más cercanas a la superficie, la concentración de La es evidente y ella tiende a incrementar hacia la parte externa de la capa de productos de corrosión. Esto sugiere la precipitación de compuestos de La con características más protectoras que las de los óxidos de hierro.

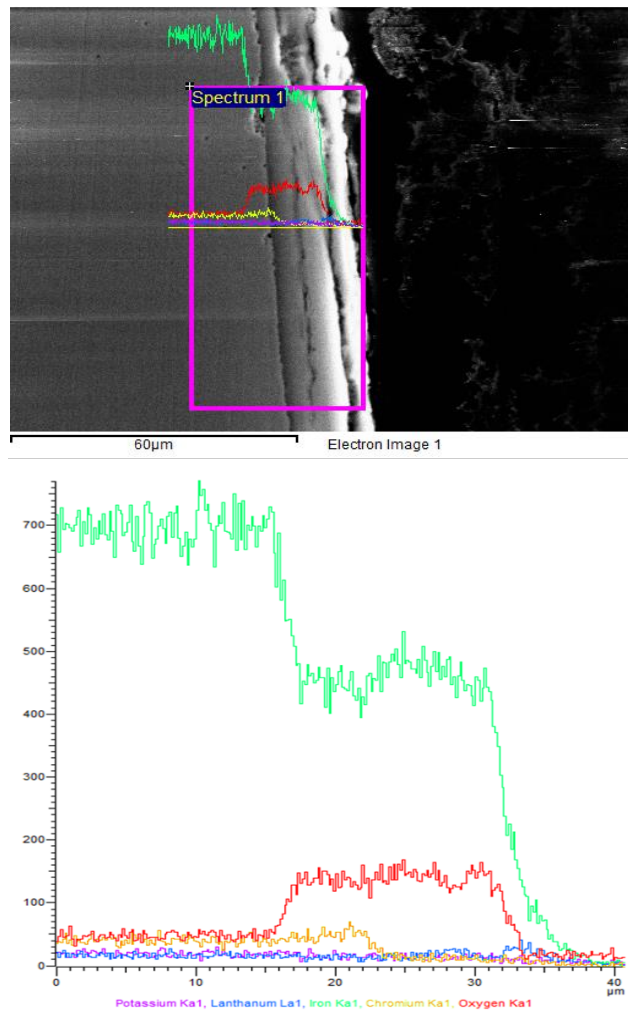


Figura 4.78. Barrido en línea (EDS linescan) del acero T22 Ni20Cr inmersa en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 500°C durante 1000h.

4.2.6 Análisis por Difracción de Rayos X

Las Figuras 4.79 a 4.81 muestran la evolución de los patrones de difracción de rayos X de la superficie del acero T22 antes y después del ensayo de corrosión en a diferentes tiempos de inmersión a 300, 400 y 500°C.

A 300°C se observó que la capa de productos de corrosión estaba formada mayoritariamente por Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y Cr_2O_3 , cuya concentración incrementó con el tiempo de inmersión. Con el incremento de la temperatura a 400°C la presencia de estos compuestos es más evidente al presentarse picos con mayor intensidad. A 500°C, es evidente que la capa de productos de corrosión incrementó considerablemente ya que la señal de acero prácticamente no es perceptible. Sin embargo, además de los óxidos anteriores, también se detectó la presencia de FeCr_2O_4 . Este compuesto también ha sido reportado en otros estudios en condiciones similares a las aquí evaluadas [13, 157, 159].

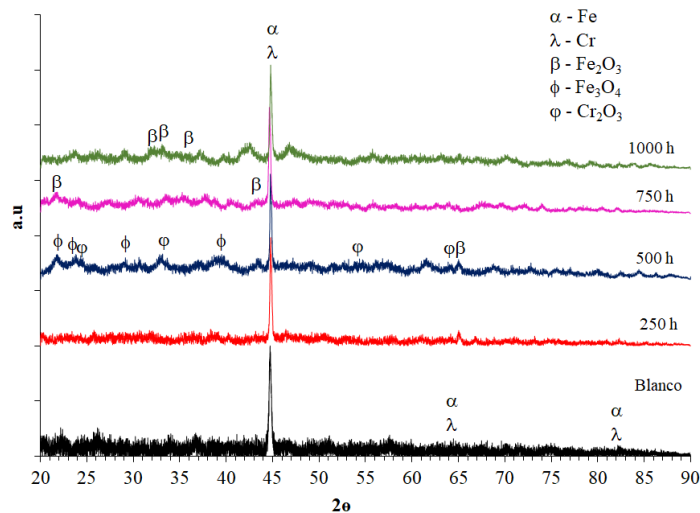


Figura 4.79. Difractogramas de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 a 300°C a diferentes tiempos.

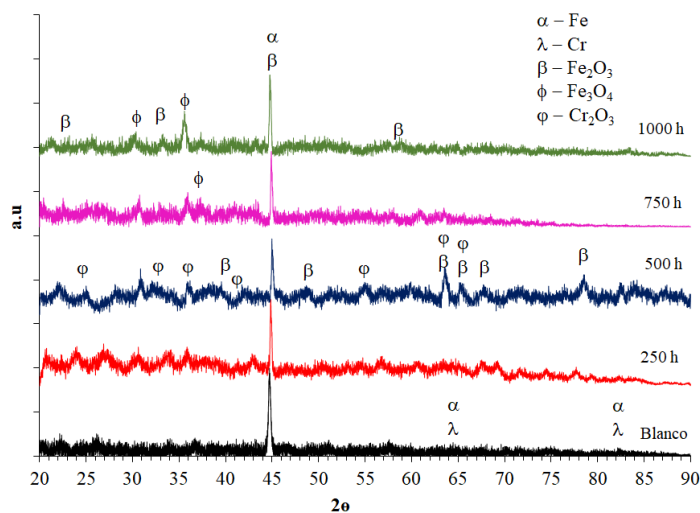


Figura 4.80. Difractogramas de la superficie del acero T22 inmerso la sal fundida 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 a 400°C a diferentes tiempos.

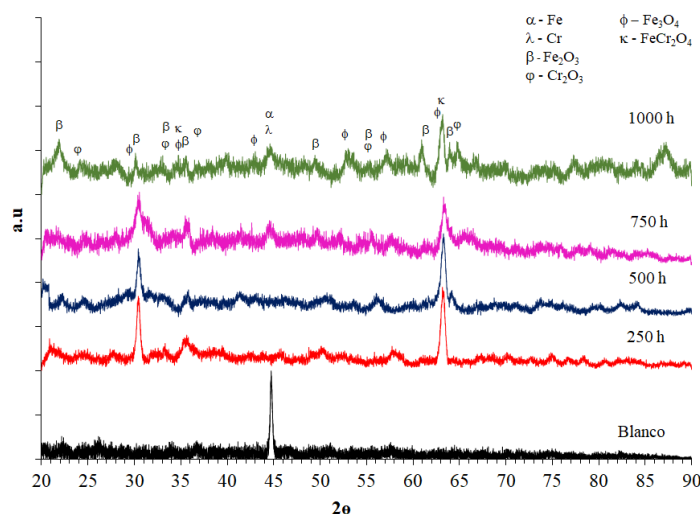


Figura 4.81. Difractogramas de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 a 500°C a diferentes tiempos.

Las Figuras 4.82 a 4.84 muestran la evolución de los patrones de difracción de rayos X de la superficie del acero T22 antes y después del ensayo de corrosión en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a los diferentes tiempos de inmersión a 300, 400 y 500°C.

Los difractogramas obtenidos a 300°C en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, mostraron la presencia Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 y La_2O_3 .

La presencia de este último compuesto indica la precipitación de cationes La^{3+} en forma de óxido de lantano sobre la superficie del acero. Sin embargo, su presencia no fue suficiente para reducir la velocidad de corrosión como lo indicó el análisis de pérdida de masa. A 400°C se detectaron los mismos compuestos observados a 300°C , y adicionalmente se observó la presencia de NaFeO_2 y LaCrO_3 . La mayor fluidez y agresividad del fundido debido a la incorporación del nitrato de lantano favoreció la formación NaFeO_2 no detectado a la misma temperatura en la sal fundida $60\% \text{NaNO}_3 - 40\% \text{KNO}_3$. La presencia del LaCrO_3 ya había sido inferida de acuerdo con los mapeos superficiales. A 500°C se detectó la presencia de los mismos compuestos observados a 400°C pero con mayor intensidad de sus señales, y adicionalmente se observó la presencia de LaFeO_3 . Es posible que la formación de estos óxidos bimetálicos haya contribuido a la reducción en la velocidad de corrosión del acero, pero fundamentalmente la coprecipitación de los compuestos basados en La (La_2O_3 , LaCrO_3 , LaFeO_3).

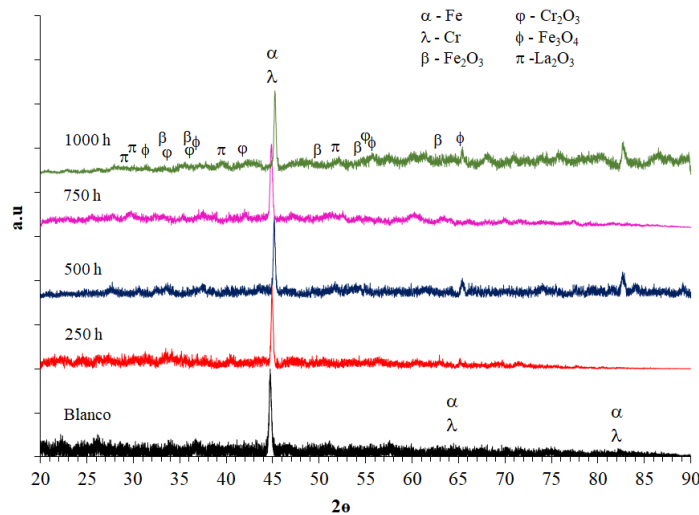


Figura 4.82. Difractogramas de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida $54\% \text{NaNO}_3 - 36\% \text{KNO}_3 - 10\% \text{La}(\text{NO}_3)_3$ a 300°C a diferentes tiempos.

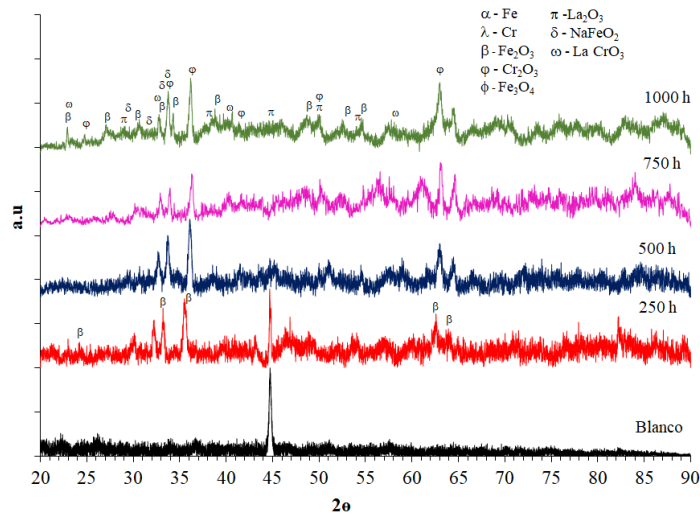


Figura 4.83 Difractogramas de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a 400°C a diferentes tiempos.

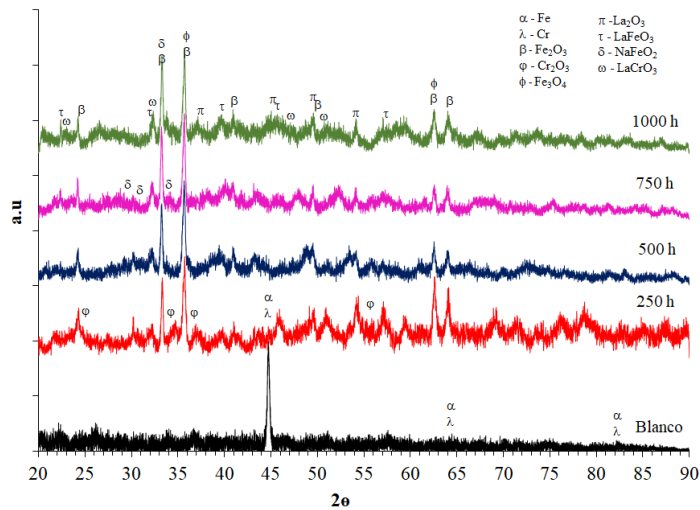
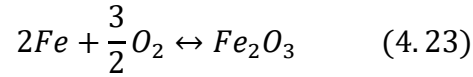


Figura 4.84 Difractogramas de la superficie del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a 500°C a diferentes tiempos.

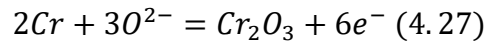
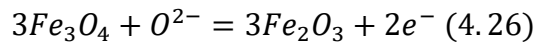
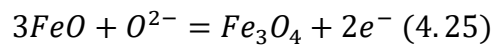
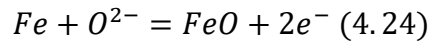
4.2.7 Mecanismo de Reacción

El incremento en el poder oxidante del fundido debido a la presencia de ion óxido (O^{2-}) y el oxígeno generado durante la descomposición del ion nitrato mostrados en las ecuaciones 4.2 a 4.4, bajo estas condiciones ocurre el

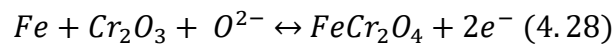
proceso de disolución metálicas del acero y la formación de los óxidos metálicos detectados de acuerdo con la ecuación 4.5 y la siguiente reacción:



Debido a la descomposición del ion nitrito, la concentración de iones O^{2-} incrementa lo que conlleva a la reacción directa con los elementos metálicos y la degradación de óxidos formados de acuerdo con las siguientes reacciones [2, 160-162]:



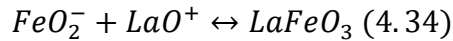
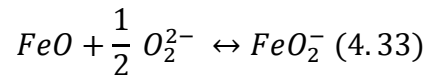
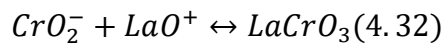
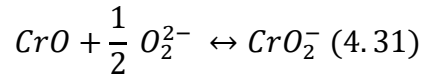
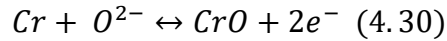
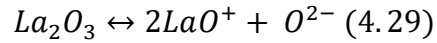
El incremento de la temperatura favorece la formación de la espinela $FeCr_2O_4$ con características protectoras, de acuerdo con la reacción [2, 161-163]:



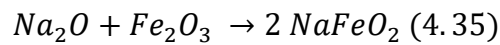
Las reacciones anteriores justifican la presencia de los productos de corrosión detectados sobre la superficie del acero inmersa en la sal 60% $NaNO_3$ – 40% KNO_3 , de acuerdo con los estudios de difracción de rayos X.

En cuanto a la sal fundida 54% $NaNO_3$ – 36% KNO_3 – 10% $La(NO_3)_3$ la descomposición del nitrato de lantano puede darse de acuerdo con las ecuaciones 4.13 y 4.14, ya mencionadas anteriormente. Una descomposición

acido-base puede ocurrir sobre el óxido de lantano recién formado, dando origen a perovskitas del tipo LaMO_3 [164-169]:



Estas reacciones justifican la presencia de LaFeO_3 y LaCrO_3 sobre la superficie corroída del acero. Adicionalmente, en la sal 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 se identificó un compuesto NaFeO_2 , el cual puede ser ocasionado por la siguiente reacción[2, 161, 170,171]:



Es evidente que al adicionar el $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ la velocidad de corrosión del acero incremento, lo cual puede ser observado en los resultados de pérdida de masa (Figura 4.69) a temperaturas de 300°C y 400°C. La presencia del NaFeO_2 ha sido reportado por S. H. Goods et al. [170], donde observaron un desprendimiento continuo de productos de corrosión de su material, esto sugiere que a 500°C pudo ocurrir una rápida disolución del acero como primera etapa, sin embargo, a mayores tiempos de inmersión ocurrió la formación de los compuestos LaFeO_3 y LaCrO_3 a los que se le atribuyen características

protectoras [166, 172-174], esto podría justificar porque a 500°C en presencia del $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ se obtuvo una menor velocidad de corrosión que en ausencia de este.

4.2.8 Potencial a Circuito Abierto (OCP)

En las Figuras 4.85 y 4.86 se muestra la variación del potencial a circuito abierto (OCP) en función del tiempo de inmersión del acero T22 en la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 y la sal 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a las diferentes temperaturas de ensayo durante 100 h.

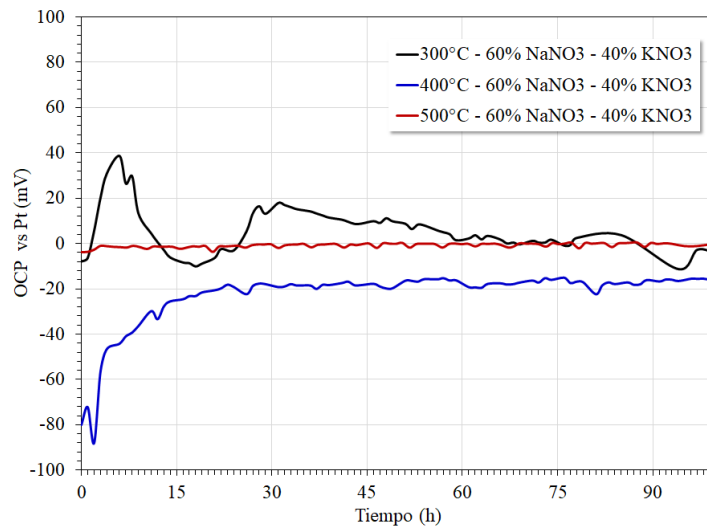


Figura 4.85. Variación del potencial a circuito abierto (OCP) del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 a diferentes temperaturas con respecto al tiempo.

A 300°C el acero inmerso en la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 muestra oscilaciones en los valores del potencial hasta las 45 h de inmersión, lo que sugiere la formación y degradación de una capa de productos de corrosión [131]. A 400°C los valores del potencial inician alrededor de -80 mV pero al incrementar el tiempo de inmersión éstos tienden hacia valores más nobles. Se observa que a partir de las 15 h los valores muestran un comportamiento

estable, lo cual sugiere la formación de una capa de productos de corrosión estable sobre la superficie del acero [125]. A 500°C los valores de OCP se mantuvieron estables durante todo el periodo de ensayo, esto sugiere que, en las condiciones de mayor agresividad del fundido, el material rápidamente tendió a desarrollar una capa de productos de corrosión que limitó el libre acceso del fundido hacia su superficie. En estos ensayos, los valores de OCP se mantuvieron alrededor de ± 20 mV después de 30 h de inmersión.

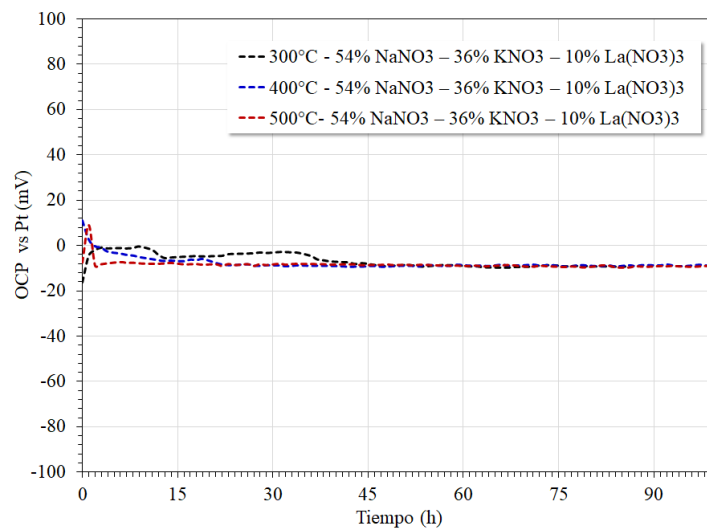


Figura 4.86. Variación del potencial a circuito abierto (OCP) del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a diferentes temperaturas con respecto al tiempo.

Por otro lado, el comportamiento observado en la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ fue mucho más estable, las variaciones de OCP fueron insignificantes y los valores se ubican alrededor de los -9 mV. Esto sugiere una rápida acumulación de productos de corrosión estables sobre la superficie del acero.

4.2.9 Curvas de polarización potenciodinámicas

La Figura 4.87 muestra las curvas de polarización potenciodinámica del acero T22 evaluado en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.

El comportamiento electroquímico del acero T22 en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ muestra una disminución en el potencial de corrosión (E_{corr}) al incrementar la temperatura a 400°C, y un desplazamiento hacia valores más nobles a 500°C. La rama catódica muestra un incremento en su densidad de corriente al incrementar la temperatura, esto también es observado en los valores de densidad de corrosión (I_{corr}). A todas las temperaturas de ensayo la rama anódica muestra un comportamiento activo, y el rango de potencial de esta zona pasiva tiende a ser más amplio con el incremento de la temperatura. También es posible observar un comportamiento pseudo-pasivo a potenciales mayores, este comportamiento disminuye con el incremento de la temperatura.

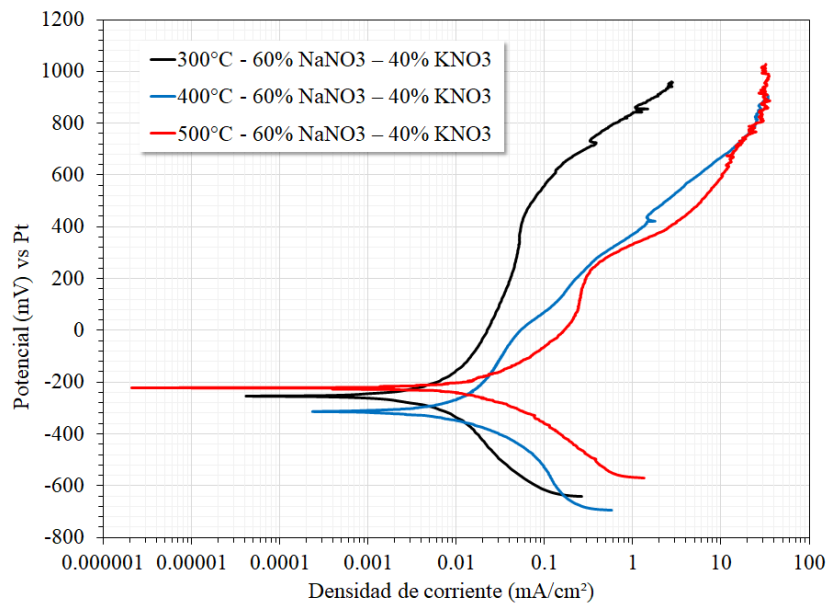


Figura 4.87. Curvas de polarización potenciodinámica del acero T22 inmersa en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ a diferentes temperaturas.

La Tabla 4.9 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos de las regiones de Tafel de las curvas de polarización. De acuerdo con los valores obtenidos, se puede observar un ligero incremento en los valores de la pendiente anódica con el cambio de temperatura de 300 a 400°C, sin embargo, a 500°C los valores disminuyen considerablemente, indicando que a temperaturas mayores existe una mayor disolución del acero por un incremento en la basicidad del medio corrosivo y mayor concentración de especies oxidantes debido a la descomposición térmica de los iones nitrato y nitrito.

Los valores de velocidad de corrosión (mm/año) reportados fueron determinados a partir de los valores de I_{corr} de acuerdo con la norma ASTM G102 (ecuación 4.18) [130], usando una densidad de 7.83 g/cm³ y un peso equivalente de 26.4.

Tabla 4.9. Parámetros electroquímicos del acero T22 inmerso en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ a diferentes temperaturas

Temperatura	E_{corr}	I_{corr}	β_a	β_c	CR
(°C)	(mV)	(mA/cm ²)	(mV/década)	(mV/década)	(mm/año)
300	-253	0.00342	437	342	0.0377
400	-312	0.00539	471	312	0.0594
500	-223	0.0217	303	215	0.2390

Los valores de velocidad de corrosión calculados no difieren significativamente de aquellos obtenidos con la aleación Ni20Cr. Sin embargo, siempre se deberá tener en cuenta que la técnica de polarización potenciodinámica sólo muestra el comportamiento inicial del material en el electrolito donde se encuentra inmerso, el cual puede cambiar al incrementar el tiempo de inmersión.

En comportamiento de acero T22 en la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ (Figura 4.88) mostró que sus valores de E_{corr} no variaron

significativamente con la temperatura, éstos se ubicaron dentro de un rango de 50 mV. Sin embargo, sus valores se ubican en potenciales más nobles respecto a los observados en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃, el desplazamiento promedio fue alrededor de 200 mV. Este desplazamiento puede estar asociado a un cambio en el mecanismo de reacción. La rama catódica presenta un marcado incremento en su densidad de corriente con el incremento de la temperatura, así como los valores de densidad de corriente (I_{corr}). El incremento es alrededor de un orden de magnitud con el incremento de la temperatura. Al comparar este comportamiento con el observado en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ se observa que a 300°, la corriente catódica disminuyó un orden de magnitud, a 400°C el comportamiento es similar, pero a 500°C el desplazamiento de la rama catódica ocurre a densidades de corriente mayores. Esto está asociado con un incremento en la cinética del proceso de corrosión y por ello en el incremento en los valores de I_{corr} . Como ya fue indicado en la sección del comportamiento de la aleación Ni20Cr, la adición del nitrato de lantano incrementó la concentración de iones nitrato y con ello la concentración de especies oxidante durante la descomposición térmica del fundido [175]. El comportamiento activo en la rama anódica se vuelve más marcado con el incremento de la temperatura, indicando que a mayor temperatura mayor disolución metálica.

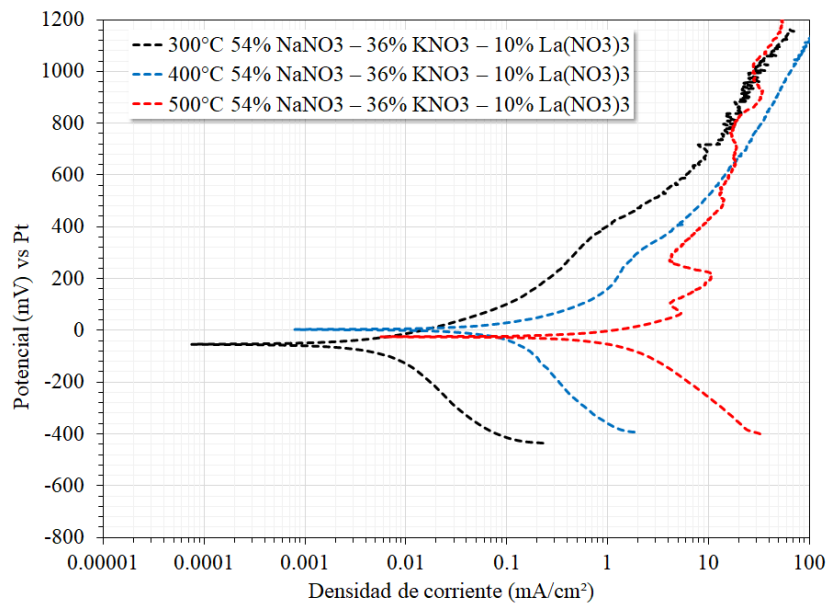


Figura 4.88. Curvas de polarización potenciodinámica del acero T22 inmersa en la sal 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes temperaturas.

En la Tabla 4.10 se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos de las regiones Tafel. Los valores de velocidad de corrosión incrementan con el incremento de la temperatura, esto es ocasionado por el incremento en la movilidad de electrones e iones en el electrolito, además de la concentración de especies oxidantes [127, 175]. Se puede observar que a 300 y 400°C los valores de velocidad de corrosión no cambian significativamente respecto a los observado en la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 , sin embargo, a 500°C éstos prácticamente se duplican. Esto corrobora en incremento de la corrosividad del fundido debido a la adición del nitrato de lantano.

Tabla 4.10 Parámetros electroquímicos del acero T22 inmerso en la sal NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/década)	β_c (mV/década)	CR (mm/año)
300	-55	0.0115	147	453	0.1267
400	2	0.05768	151	417	0.6353
500	-24	1.05	108	184	11.5656

4.2.10 Resistencia a la polarización lineal (LPR)

En las Figuras 4.89 y 4.90 se muestra la variación de la resistencia a la polarización lineal (LPR) del acero T22 en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ y la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a diferentes temperaturas de ensayo durante 100 horas.

En la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ a 300°C, los valores de R_p oscilan en las primeras 45 horas inmersión para posteriormente mostrar una ligera tendencia ascendente, el comportamiento observado es similar con el observado en la variación de sus valores de OCP. A 400°C, los valores de R_p se mantienen prácticamente estables hasta las 70 horas de inmersión, y posteriormente muestran un ligero descenso en sus valores. Sin embargo, a 500°C, los valores de R_p muestran una tendencia descendente durante todo el ensayo. La magnitud de los valores de R_p fue función de la temperatura, siendo los más altos a 300°C (> kΩ-cm²) y los más bajos a 500°C (200-300 Ω-cm²), prácticamente se observó un decremento de un orden de magnitud por cada 100°C de incremento en la temperatura de ensayo. Los valores estables a lo largo del ensayo a las diferentes temperaturas sugieren una estabilidad de los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero. Sin embargo, con el incremento de la temperatura la basicidad del medio incrementa, lo que conlleva una disminución en la resistencia del acero, así como una degradación de los óxidos formados sobre su superficie [7,176].

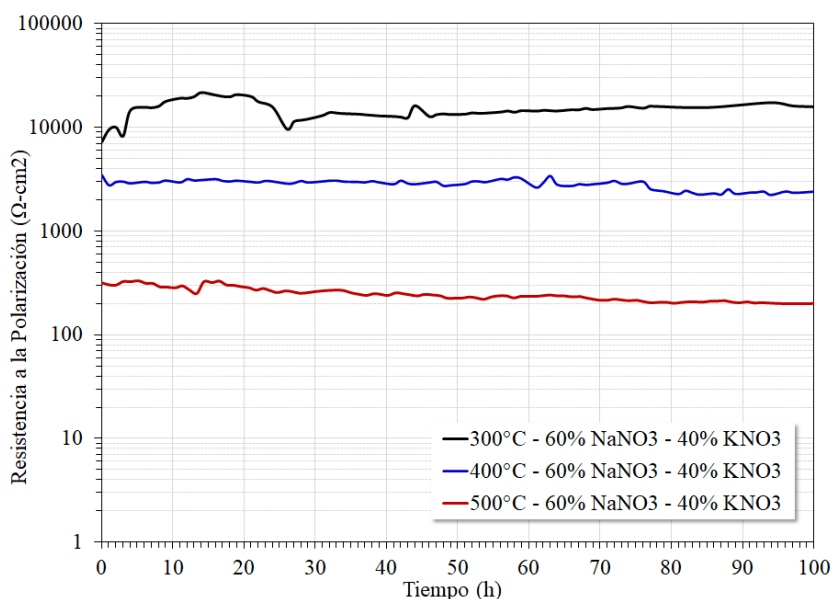


Figura 4.89. Variación de la resistencia a la polarización lineal (LPR) del acero T22 inmerso en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.

Para el caso de la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ se observa un comportamiento similar al obtenido en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃, con el incremento de la temperatura se observa una disminución gradual en los valores de R_p . A 300°C los valores R_p fueron del orden de 1 kΩ-cm², a 400°C del orden de 100-200 Ω-cm², y a 500°C del orden de 20-30 Ω-cm². También un decremento de un orden de magnitud con el incremento de la temperatura. En general, los valores de R_p fueron menores que los observados en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃. Este puede ser provocado por la presencia del nitrato de lantano en el medio, que al descomponerse incrementa más rápido la basicidad del fundido y la concentración de especies oxidantes y con ello la agresividad del medio.

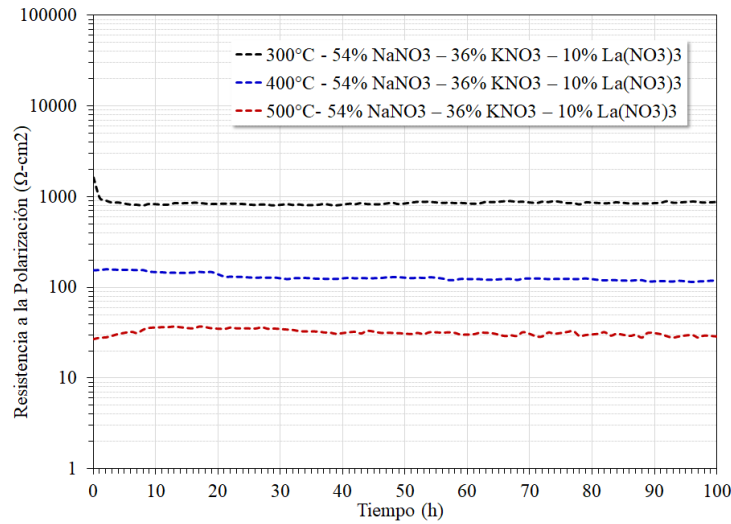


Figura 4.90. Variación de la resistencia a la polarización lineal (LPR) del acero T22 inmerso la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.

Una manera más eficiente de visualizar la resistencia a la corrosión del material es hacerlo por medio de la velocidad de corrosión como se representa en las Figuras 4.91 y 4.92. La obtención de los valores de velocidad de corrosión se realizó a partir de los valores de R_p y las pendientes de Tafel anteriormente reportadas (Tablas 4.9 y 4.10), usando la ecuación de Stern Geary (ecuación 4.20).

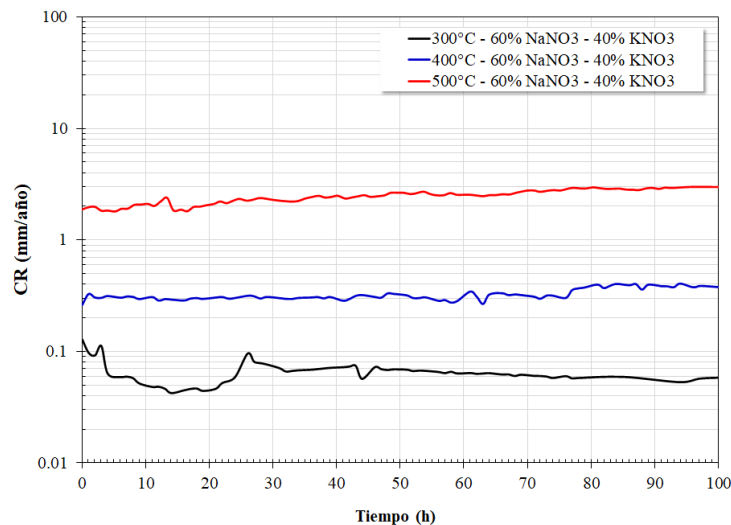


Figura 4.91. Variación de la velocidad de corrosión del acero T22 inmersa en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.

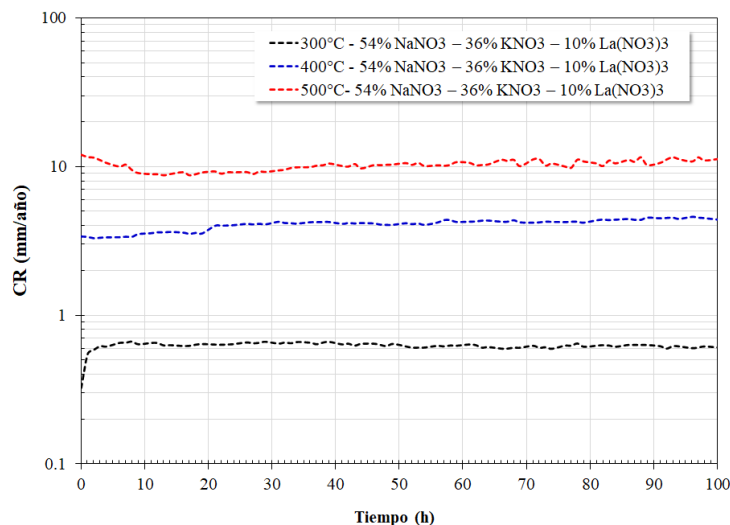


Figura 4.92. Variación de la velocidad de corrosión del acero T22 inmersa en la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a las diferentes temperaturas de ensayo.

En general los resultados de pérdida de masa y los de resistencia a la polarización muestran congruencia respecto al incremento de velocidad de corrosión con el incremento de la temperatura. Sin embargo, los estudios de pérdida de masa indican que a 500°C se observa una menor pérdida de masa en la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ con respecto en la registrada en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ lo que indica una mayor resistencia a la corrosión, por otro lado, de acuerdo con los valores de LPR se observó un comportamiento contrario, es decir, la velocidad de corrosión que experimentó el acero es mayor en la sal NaNO₃– 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃. Este tipo de discrepancia ha sido reportado en otros estudios en sales fundidas [177, 178], y esto ha sido asociado a la existencia de reacciones de reducción de especies catiónicas, Mⁿ⁺, presentes en el fundido que ocurren de manera paralela al proceso de corrosión. Con base a lo anterior y considerando que la principal diferencia entre la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ y la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ es la presencia de los cationes La³⁺, se puede asumir que las mayores densidades de corriente registradas en la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ son debido a la reducción de los cationes

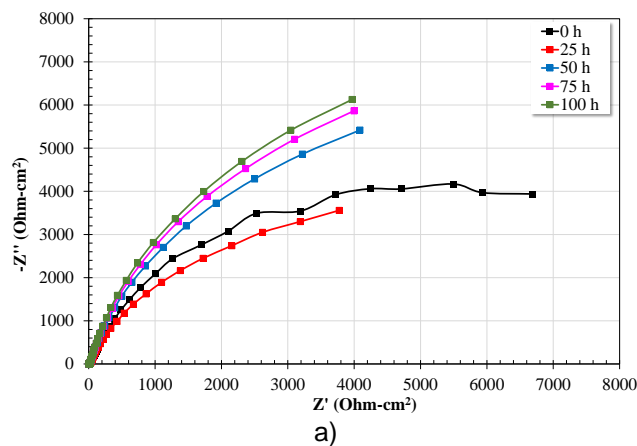
La^{3+} en las regiones catódicas de la superficie lo que conlleva a una alteración en las mediciones de corriente. Además, esto es soportado por la precipitación selectiva de esta especie como puede ser observado en los diferentes mapeos de elementos realizados. Además, que con el incremento de la temperatura se incrementa la actividad corrosiva debido a la disminución de la viscosidad del medio lo cual incrementa el intercambio de las especies químicas activas [80], esto también puede ser relacionado con la formación del LaCrO_3 que tiene propiedades altamente conductivas [179].

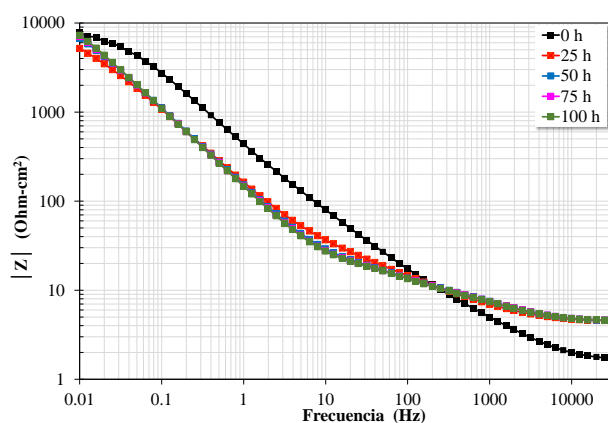
4.2.11 Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS)

Las Figuras 4.93 a 4.95 muestran la evolución de los espectros de impedancia electroquímica del acero T22 en la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 a las diferentes temperaturas de ensayo durante 100 horas de inmersión, y las Figuras 4.96 a 4.98 la evolución de los espectros de impedancia electroquímica en la sal 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

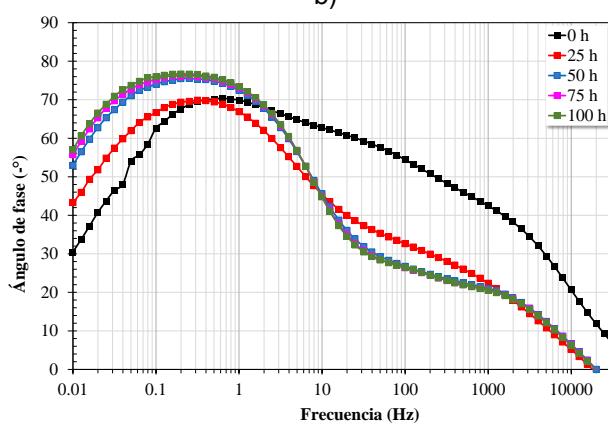
Respecto a los espectros de impedancia del acero T22 en la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 a 300°C (Figura 4.93), en el diagrama de Nyquist se puede observar la presencia aparente de un solo semicírculo capacitivo deprimido cuyo diámetro incrementa con el tiempo de inmersión. De acuerdo con el diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, $|Z|$, se observa la formación de una región lineal a alta frecuencia a partir de los 10,000 Hz, y a frecuencia menores se observa la presencia aparente de dos pendientes, y no es visible la formación de la región lineal característica de baja frecuencia. Esto sugiere la presencia de dos constantes de tiempo y un valor de R_{ct} mayor al último valor registrado de módulo de impedancia. Del diagrama de bode en su formato de ángulo de fase es posible visualizar con mayor claridad las respuestas capacitivas ocasionadas por las diferentes interfaces. A las cero

horas es posible observar la presencia de tres constantes de tiempo, la primera ubicada alrededor de 1,000-3,000 Hz y que puede corresponder a la formación de una película o capa de especies absorbidas[180-183], la segunda alrededor de 10-100 Hz, la cual puede estar asociada a la respuesta capacitiva de una capa de productos de corrosión, y la tercera alrededor de 0.5 Hz asociada posiblemente a la transferencia de masa producida por la presencia de la primera constante. A mayores tiempos de inmersión, las constantes de tiempo tienden a cambiar de posición y/o magnitud. El ángulo de fase de la primer constante de tiempo tiende a disminuir, lo cual sugiere un decremento en sus propiedades capacitivas debido a un aumento en su porosidad o degradación, y las otras dos constantes de tiempo tienden a desplazarse a frecuencias menores y a traslaparse con valor máximo de ángulo de fase similar ($\approx 77^\circ$), este comportamiento puede estar asociado a un proceso de adelgazamiento o compactación de la capa de productos de corrosión con características más protectoras debido al incremento en el ángulo de fase.





b)

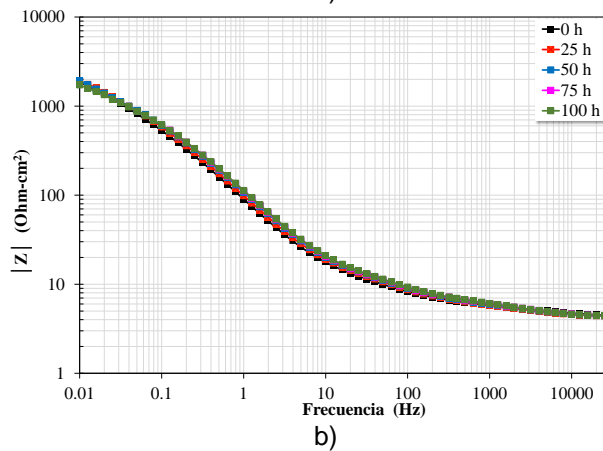
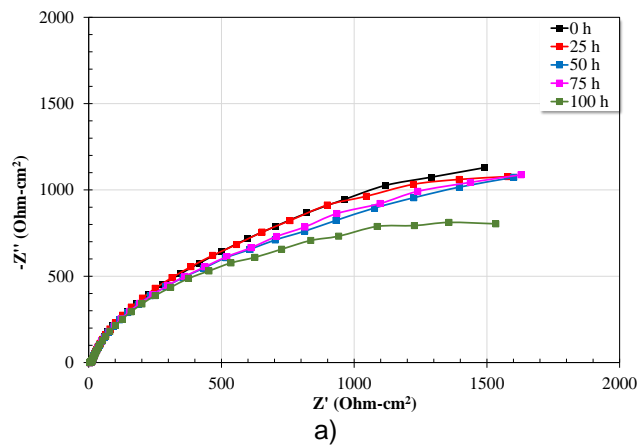


c)

Figura 4.93. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para el acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 a 300°C .

A 400°C (Figura 4.94), del diagrama de Nyquist se observa la presencia de dos semicírculos capacitivos deprimidos uno a alta frecuencia y otro a baja frecuencia, el semicírculo de alta frecuencia tiene un diámetro mucho menor en comparación al observado con el semicírculo de baja frecuencia. Este comportamiento corresponde con lo observado en el diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, $|Z|$. En él se observa la presencia de dos pendientes, la primera desde la región de alta frecuencia hasta la región de frecuencia intermedia, y la segunda desde la región de frecuencia intermedia hasta la región de baja frecuencia. No es evidente la formación de la región lineal que representa la resistencia de la sal fundida y la resistencia a la transferencia de carga de alta y baja frecuencia respectivamente. Sin

embargo, del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase, es posible inferir la presencia de tres constantes de tiempo. La primera en la región de alta frecuencia (arriba de 1,000 Hz), la cual puede ser asociada a una película o capa de especies adsorbidas, la segunda alrededor de 1 Hz y que puede corresponder a la respuesta capacitiva de la capa de productos de corrosión, y la tercera a frecuencias alrededor de 0.1 Hz (nótese que la segunda constante de tiempo a partir de su máximo, el lado izquierdo no es imagen del lado derecho) la cual puede corresponder procesos de transferencia de masa debido a la presencia de la primer constante de tiempo. De acuerdo con los valores máximos de módulo de impedancia y ángulo de fase, es evidente que el incremento de temperatura provocó una mayor velocidad de degradación del acero y agresividad de la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃.



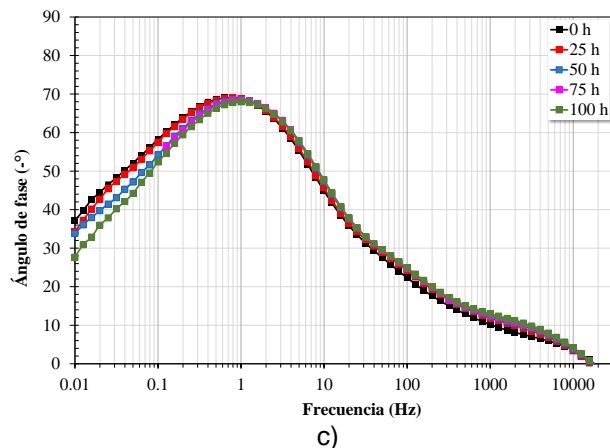
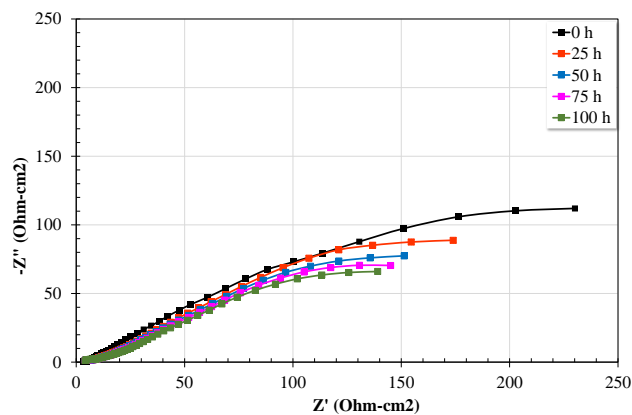
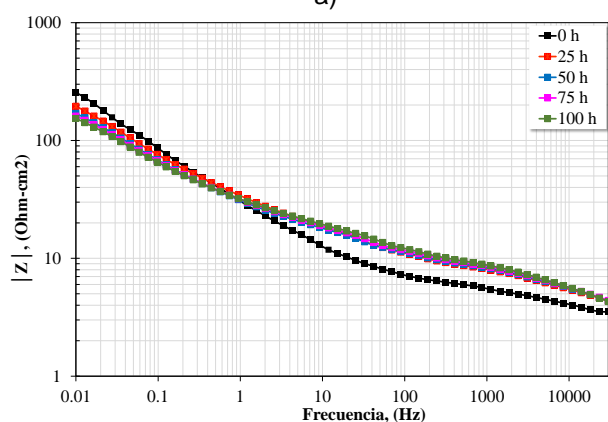


Figura 4.94. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para el acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 400 °C.

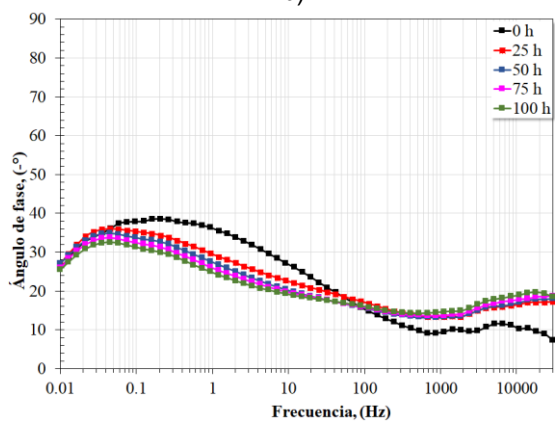
A 500°C (Figura 4.95), es evidente un mayor incremento en la agresividad de la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃, del diagrama de Nyquist se aprecia una disminución en el diámetro de los semicírculos capacitivos, así como un carácter más depresivo de los mismos. Del diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, $|Z|$, se observa la ausencia del del comportamiento resistivo tanto de alta y baja frecuencia, y la presencia de al menos tres pendientes. Del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase, se aprecia una constante de tiempo en la región de alta frecuencia cuyo máximo incrementa con el tiempo de inmersión, en la región de frecuencia intermedia (≈ 10 Hz) se observa la segunda constante de tiempo, y a frecuencias menores a 0.1 Hz se detecta la tercer constante de tiempo. La interpretación de estas constantes de tiempo puede ser la misma a la descrita a 400°C.



a)



b)

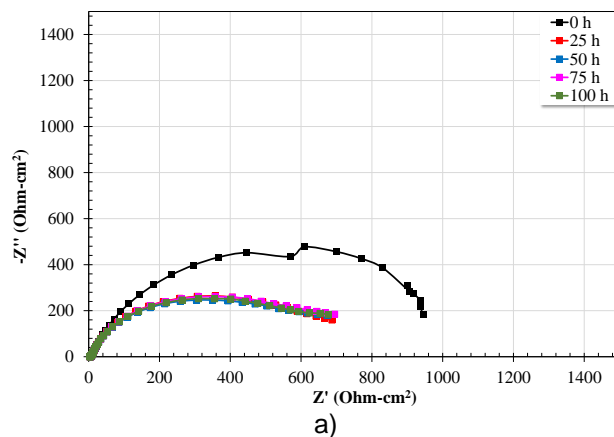


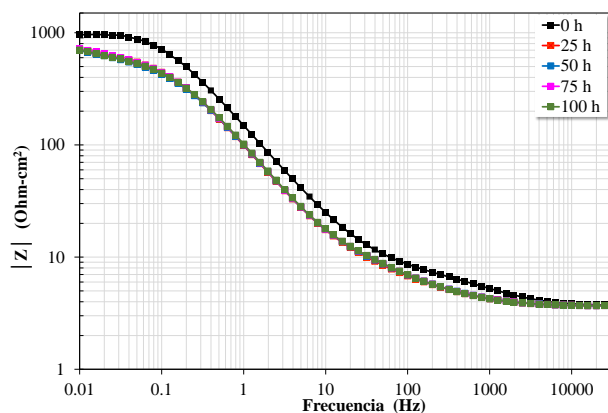
c)

Figura 4.95. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para el acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 a 500 °C.

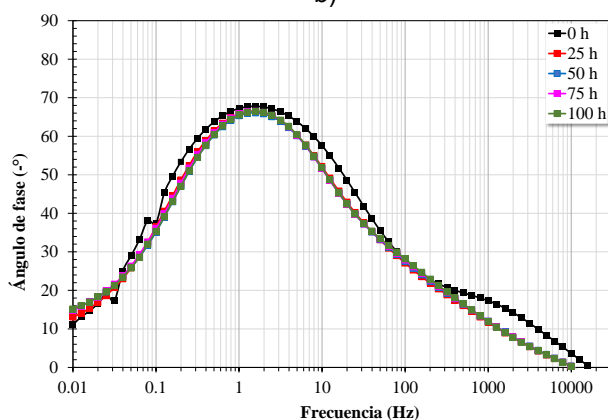
Para el caso de la sal 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, a 300°C (Figura 4.96) del diagrama de Nyquist se puede observar la presencia de al menos un semicírculo capacitivo deprimido, y del diagrama de Bode en su

formato de módulo de impedancia, $|Z|$, en la región de alta frecuencia se observa la presencia de una zona lineal correspondiente a la respuesta resistiva del fundido, y en la región de frecuencia intermedia y baja frecuencia, se observa la presencia de dos pendientes, sólo al tiempo cero es posible observar el comportamiento resistivo de baja frecuencia, por otro lado, de acuerdo al diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase se observa la presencia de dos constantes de tiempo, la primera en la región de alta frecuencia y la segunda alrededor de 2 Hz, la primer constante de tiempo puede corresponder a una capa o película adsorbida sobre la superficie del acero, y la segunda puede corresponder a la respuesta capacitiva del óxido protector. La magnitud del máximo de ángulo de fase es menor que el observado en la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 y su posición se encuentra a frecuencias mayores. Esto puede corresponder a una mayor agresividad de la sal 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)$.





b)

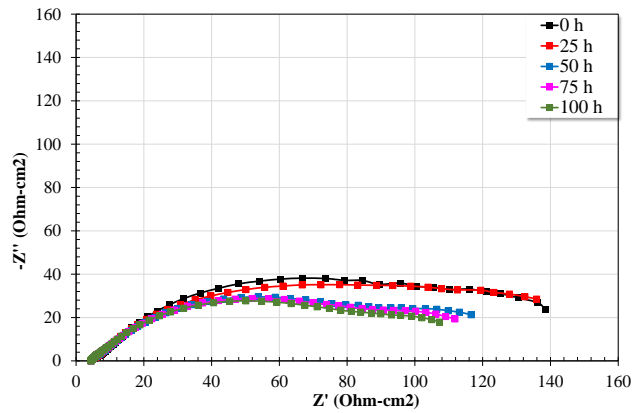


c)

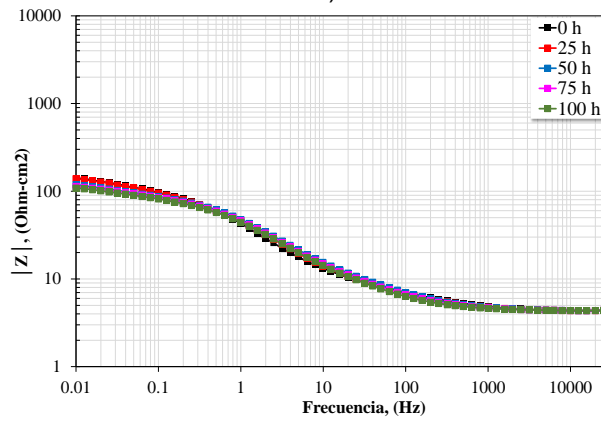
Figura 4.96. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para el acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a 300 °C.

A 400°C (Figura 4.97), los espectros de impedancia obtenidos a diferentes tiempos muestran un comportamiento similar desde el inicio hasta finalizar el ensayo. El diagrama de Nyquist muestra la posible presencia de dos semicírculos capacitivos deprimidos cuyos diámetros tienden a disminuir conforme el tiempo de inmersión incrementa. De acuerdo con lo observado en el diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, $|Z|$, es visible la presencia del comportamiento resistivo de alta frecuencia que corresponde a la respuesta resistiva del fundido, y a frecuencias menores la aparente presencia de dos pendientes sin llegar a ser evidente la formación de la respuesta resistiva de baja frecuencia. Del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase es posible definir la presencia de dos constantes de tiempo,

donde la primera se ubica alrededor de 100-1000 Hz y la segunda entre 1-2 Hz, la primera puede la primera puede corresponder a una capa o película adsorbida a la superficie del acero, y la segunda a la respuesta capacitiva del óxido protector. La magnitud del máximo de ángulo de fase de la segunda constante de tiempo es hasta 25° menor que la observada en la sal $60\% \text{NaNO}_3 - 40\% \text{KNO}_3$, de nueva cuenta esto sugiere una mayor agresividad de la sal $54\% \text{NaNO}_3 - 36\% \text{KNO}_3 - 10\% \text{La}(\text{NO}_3)$.



a)



b)

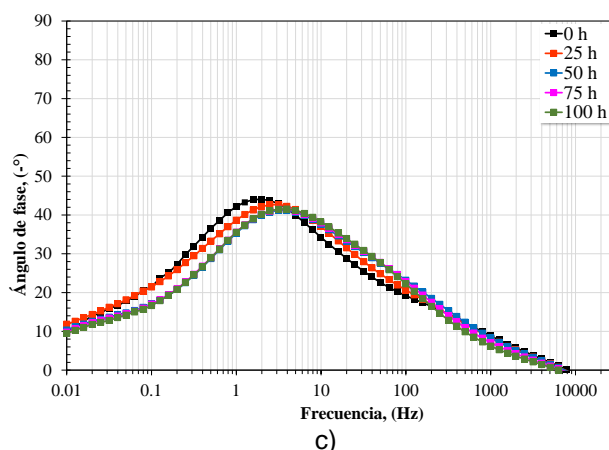
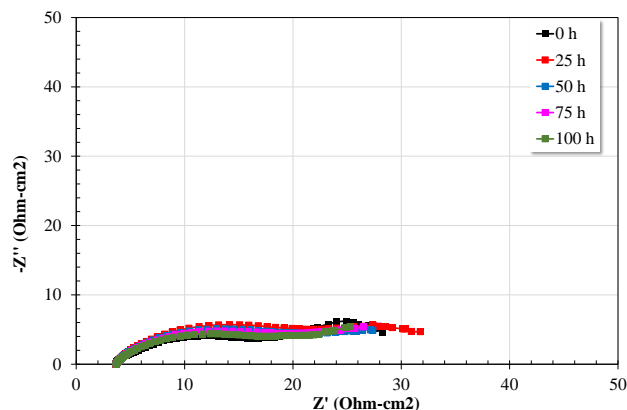


Figura 4.97. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para el acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a 400 °C.

A 500°C (Figura 4.98), en el diagrama de Nyquist se observan al menos dos semicírculos capacitivos deprimidos con un diámetro mucho menor al observado a las otras temperaturas. En el diagrama de Bode en su formato de módulo de impedancia, $|Z|$, es visible la presencia de la respuesta resistiva de alta frecuencia y la presencia de dos pendientes a frecuencias menores, no es evidente la formación de la respuesta resistiva de baja frecuencia. Del diagrama de Bode en su formato de ángulo de fase, se observa la presencia de dos constantes de tiempo, la primera alrededor de los 10 Hz la cual puede corresponder a la respuesta de la formación de una capa o película absorbida sobre la superficie del acero y la segunda a frecuencias menores la cual puede corresponder a la respuesta capacitiva del óxido protector.



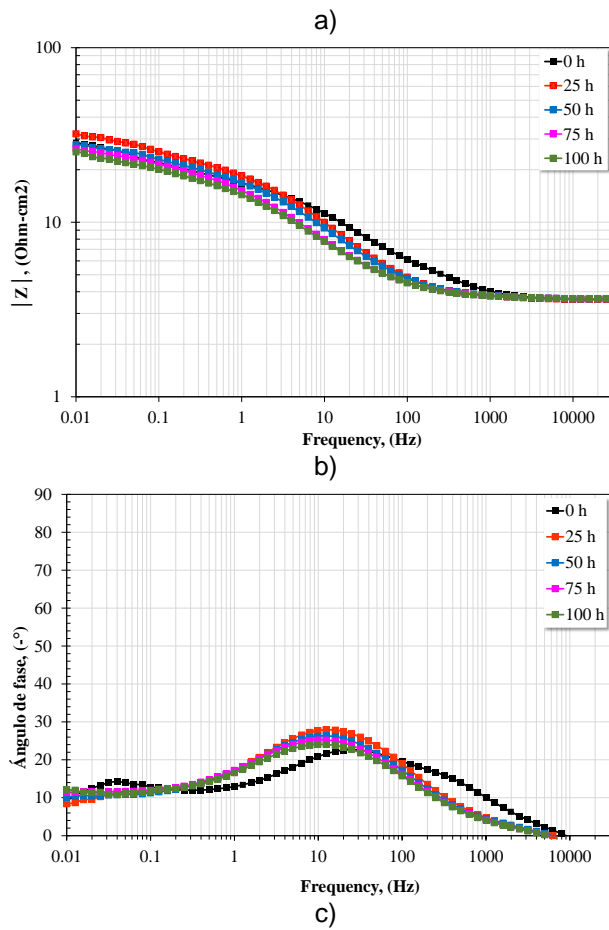


Figura 4.98. Evolución de los diagramas a) Nyquist, b) Bode-módulo de impedancia, c) Bode-ángulo de fase, para el acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a 500 °C.

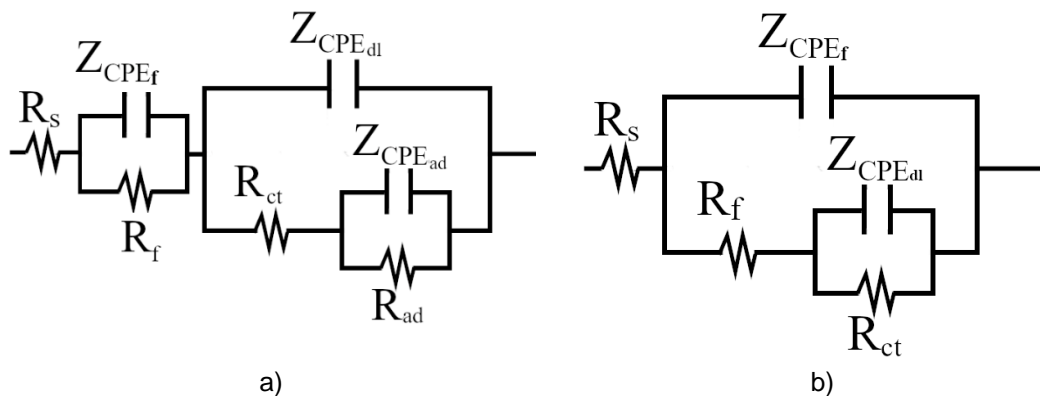


Figura 4.99. Circuitos equivalentes empleados para modelar el comportamiento del Acero T22 inmerso en sales de nitrato.

El comportamiento y evolución de los espectros de impedancia para el caso de la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ puede ser ajustado al circuito equivalente presentado en la Figura 4.99 (a) sugerido en otros estudios con un comportamiento similar al descrito anteriormente [183, 184]. En este caso R_s representa la resistencia de la sal fundida, C_f es la capacitancia de la película de especies adsorbidas sobre la superficie, y su resistencia R_f, C_{dl} la capacitancia de la doble capa electroquímica, y la resistencia a la transferencia de carga R_{ct}, C_{ad} y R_{ad} son la capacitancia y resistencia del proceso de transferencia de masa (difusión) a través de la película adsorbida sobre la superficie. Para el caso de la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃) se utilizó el circuito equivalente de la Figura 4.97 (b) para describir el comportamiento y evolución de los espectros de impedancia que ha sido utilizado en otros estudios con comportamientos similares [185], el significado de los elementos del circuito son los mismos a los descritos anteriormente.

Los elementos de fase constante (CPE) sustituyen a las capacitancias debido a que no se presente un comportamiento ideal por las irregularidades del sistema, dispersión de la frecuencia, procesos no uniformes a través de las distintas interfaces (ecuación 4.21).

Las Tablas 4.11 a 4.16 muestran los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos a partir del modelado de los espectros de impedancia de acuerdo con los modelos de circuitos electroquímicos propuestos para cada caso.

Tabla 4.11. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 300 °C.

Tiempo	R _s	Q _f	n _f	R _f	Q _{ad}	n _{ad}	R _{ad}	Q _{dl}	n _{dl}	R _{ct}
h	(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω-cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω-cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω-cm ²)		(ohm-cm ²)
0	1.6	1.38E-03	0.76	19.9	2.13E-04	0.81	8.1	2.96E-04	0.82	10990
25	4.6	1.03E-03	0.80	13.6	2.75E-04	0.85	6.5	1.08E-03	0.85	8774
50	4.6	7.11E-04	0.86	8.3	1.41E-04	0.85	5.2	1.20E-03	0.88	14881
75	4.5	9.78E-04	0.64	13.3	1.36E-03	0.89	5.4	1.99E-07	0.85	11531
100	4.5	7.32E-04	0.68	7.7	7.94E-04	0.86	21.1	5.68E-04	0.93	18935

Tabla 4.12. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 400 °C.

Tiempo	R _s	Q _f	n _f	R _f	Q _{ad}	n _{ad}	R _{ad}	Q _{dl}	n _{dl}	R _{ct}
h	(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)
0	2.5	7.81E-13	0.63	2.2	1.37E-03	0.71	8.2	1.27E-03	0.87	2906
25	2.3	1.12E-12	0.65	2.3	1.35E-03	0.71	10.9	1.05E-03	0.89	2867
50	3.7	1.28E-13	0.63	0.8	1.05E-03	0.70	7.8	1.19E-03	0.85	2626
75	3.8	7.70E-13	0.65	0.9	1.38E-03	0.70	11.6	8.38E-04	0.89	2759
100	3.8	1.17E-11	0.63	0.9	1.25E-03	0.70	11.2	8.89E-04	0.89	2206

Tabla 4.13. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia del acero T22 inmerso en la sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃ a 500 °C.

Tiempo	R _s	Q _f	n _f	R _f	Q _{ad}	n _{ad}	R _{ad}	Q _{dl}	n _{dl}	R _{ct}
h	(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)
0	3.0	6.94E-04	0.62	2.9	8.62E-03	0.62	54	8.50E-03	0.68	345
25	2.8	2.65E-04	0.62	5.4	4.98E-03	0.60	25	1.51E-02	0.60	366
50	2.8	2.69E-04	0.61	5.9	5.42E-03	0.60	22	1.77E-02	0.62	290
75	2.7	2.58E-04	0.61	6.2	4.84E-03	0.60	21	1.90E-02	0.60	283
100	2.6	2.69E-04	0.61	6.6	4.57E-03	0.60	21	2.05E-02	0.61	251

Tabla 4.14 Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 300 °C.

Tiempo	R _s	Q _f	n _f	R _f	Q _{dl}	n _{dl}	R _{ct}
h	(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)
0	3.8	1.23E-04	0.92	4.0	1.37E-03	0.80	1166
25	3.7	1.41E-03	0.76	11.5	7.74E-04	0.93	718
50	3.7	1.36E-03	0.76	10.9	8.50E-04	0.91	696
75	3.7	1.31E-03	0.76	11.2	8.64E-04	0.91	724
100	3.7	1.26E-03	0.77	10.9	8.97E-04	0.90	699

Tabla 4.15. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 400 °C.

Tiempo	R _s	Q _f	n _f	R _f	Q _{dl}	n _{dl}	R _{ct}
h	(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)
0	4.3	5.17E-03	0.61	13	1.77E-03	0.8	132
25	4.3	6.12E-03	0.60	24	7.01E-04	0.81	120
50	4.2	5.55E-03	0.61	46	5.18E-04	0.85	71
75	4.3	5.78E-03	0.62	74	6.05E-04	0.85	38
100	4.3	5.95E-03	0.63	85	9.13E-06	0.86	21

Tabla 4.16. Parámetros electroquímicos del modelado de los espectros de impedancia del acero T22 inmerso en la sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ a 500 °C.

Tiempo	R _s	Q _f	n _f	R _f	Q _{dl}	n _{dl}	R _{ct}
h	(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)	(S ⁿ /Ω cm ²)		(ohm-cm ²)
0	3.6	5.76E-03	0.616	15	2.39E-01	0.81	13
25	3.6	6.83E-03	0.669	19	1.77E-01	0.61	16
50	3.6	9.18E-03	0.636	18	3.57E-01	0.65	14
75	3.6	9.92E-03	0.637	17	3.60E-01	0.65	15
100	3.6	1.04E-02	0.635	16	3.58E-01	0.62	16

De acuerdo con los datos obtenidos de la simulación de los espectros de impedancia, se generaron los gráficos de las Figuras 4.100 a 4.102. En la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃ (Figura 4.100a) los valores de R_{ct} muestra una clara tendencia a disminuir con el incremento de la temperatura. En la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃ (4.100b) se observa la misma tendencia; cabe destacar que a 400°C después de las 50 horas se observa una disminución en la resistencia respecto al tiempo.

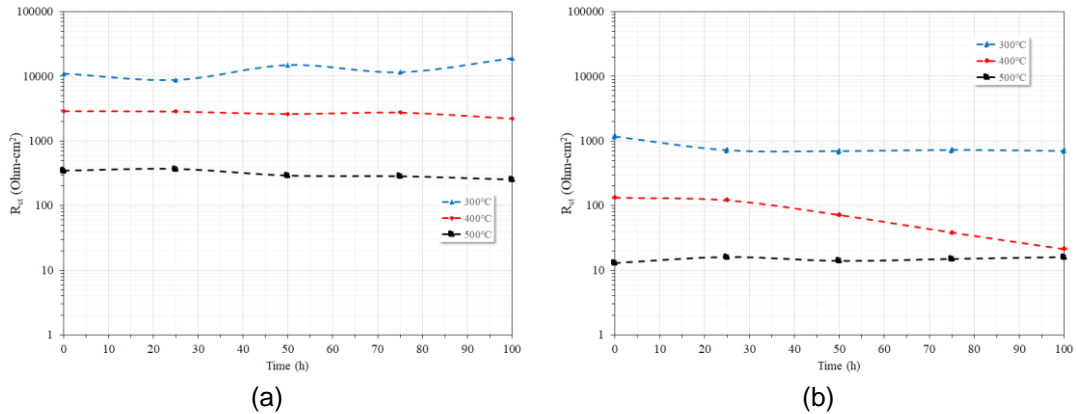


Figura 4.100 Variación de los valores de R_{ct} del acero T22 en función del tiempo. (a) sal fundida 60% NaNO₃-40% KNO₃, (b) sal fundida 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃.

Las tendencias de los valores de R_{ct} es congruente con las tendencias observadas en las mediciones de R_p, sin embargo, para hacer una comparación más adecuada, usualmente las mediciones de R_p se comparan con la suma de las resistencias de las constantes de tiempo consideradas en los circuitos equivalentes. Con base a ello, se puede observar que la suma de las resistencias consideradas (R_f + R_{ct} + R_{ad}, para la sal 60% NaNO₃ – 40%

KNO_3 , y $R_f + R_{ct}$, para la sal 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$) corresponde a la tendencia y valores de R_p obtenidos en las mediciones de resistencia a la polarización lineal (Figura 4.89 y 4.90), como se puede observar en la Figura 4.102. Esto sugiere que los modelos planteados son adecuados para modelar el comportamiento electroquímico del proceso de corrosión del acero T22 en ambos medios corrosivos.

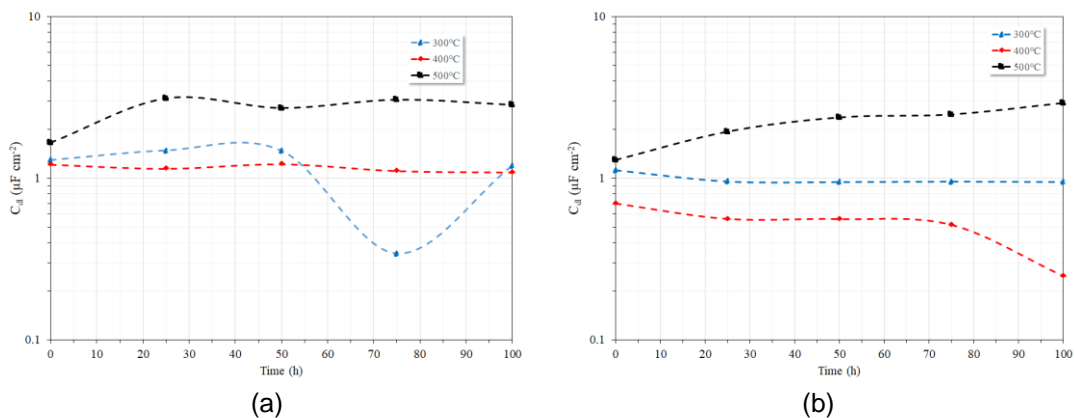
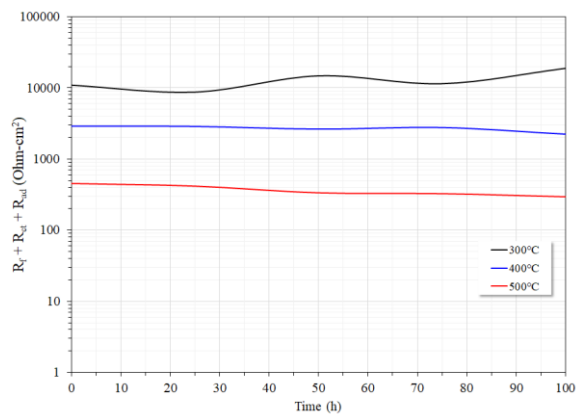
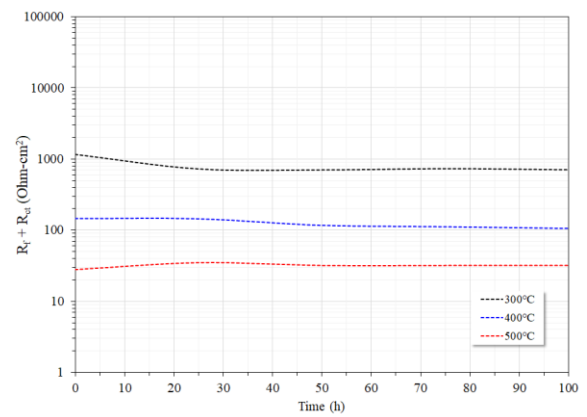


Figura 4.101. Variación de los valores de C_{dl} del acero T22 en función del tiempo. (a) sal fundida 60% NaNO_3 -40% KNO_3 , (b) sal fundida 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

Los valores de capacitancia obtenidos en la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 (Figura 4.101a) C_{dl} a 300 y 400°C fueron muy similares, sin embargo, con el incremento de la temperatura a 500°C estos también incrementaron, esto indica una mayor disolución de la superficie metálica provocado por el incremento en la movilidad de los iones hacia la superficie del acero provocado por el incremento de la temperatura. Para el caso de sal 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (Figura 4.101b) se observa una tendencia similar a la obtenida en la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 con respecto a la temperatura, sin embargo, los valores son ligeramente más bajos. Esto indica una mayor presencia de óxidos con características protectoras sobre la superficie de la aleación pese al incremento de la agresividad del medio.



a)



b)

Figura 4.102. Variación en el tiempo de los valores de la sumatoria de las resistencias del acero T22 en ambas sales a las diferentes temperaturas de ensayo. a) 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 , b) 54% NaNO_3 – 36% KNO_3 – 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

Conclusiones

Aleación Ni20Cr en la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃.

- Los ensayos gravimétricos mostraron un incremento en la velocidad de corrosión de la aleación Ni20Cr con el incremento de la temperatura, sin embargo, no obstante a ello, la aleación mostró una excelente resistencia a la corrosión comparado con otras aleaciones base níquel evaluadas en condiciones similares.
- Los análisis SEM, EDS y DRX mostraron que la resistencia a la corrosión de la aleación fue debido a la formación de una capa de óxidos protectores como NiO, Cr₂O₃ y NiCr₂O₄.
- Las pruebas electroquímicas mostraron una tendencia similar a la observada en las pruebas gravimétrica, con el incremento de la temperatura se observó un incremento en la velocidad de corrosión. Los ensayos de curvas de polarización potenciodinámicas mostraron un incremento en los valores de I_{corr} con el incremento de la temperatura. Los valores de R_p y R_{ct} tendieron a disminuir con el incremento de la temperatura.

Aleación Ni20Cr en la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃.

- La adición de La(NO₃)₃ disminuyó la estabilidad térmica del fundido y aumentó su corrosividad respecto a la sal 60% NaNO₃ – 40% KNO₃. Los cambios observados mostraron una disminución de 13.51°C en el punto de fusión y una disminución de 100°C en el inicio del punto de descomposición. Estos cambios provocaron un aumento en la concentración de especies oxidante, la fluidez, así como su basicidad.

- Los ensayos gravimétricos mostraron que la adición $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ provocó un incremento en la velocidad de corrosión de la aleación debido a los cambios detallados en el párrafo anterior.
- Los análisis SEM, EDS y DRX mostraron la presencia de óxidos protectores sobre la superficie de la aleación (NiO , Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 y La_2O_3) a las tres diferentes temperaturas. La presencia de los cationes La^{+3} formaron una capa protectora sobre la superficie de la aleación.
- Las pruebas electroquímicas mostraron la misma tendencia a la obtenida en las pruebas gravimétricas. La resistencia a la corrosión fue menor a la obtenida en ausencia de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Los ensayos de curvas de polarización potenciodinámicas mostraron un incremento en los valores de I_{corr} con el incremento de la temperatura. Los valores de R_{ct} y R_p tendieron a disminuir con el incremento de la temperatura.

Acero T22 la sal 60% NaNO_3 – 40% KNO_3 .

- Los ensayos gravimétricos mostraron una disminución en la resistencia a la corrosión del acero con el incremento de la temperatura.
- De acuerdo con los análisis SEM, EDS y DRX, sobre la superficie del acero se formó una costra de óxidos compuesta por Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , F_3O_4 , y cuyo espesor incrementó con la temperatura.
- Las pruebas electroquímicas presentaron la misma tendencia al de las pruebas gravimétricas con respecto a la temperatura. Los ensayos de curvas de polarización mostraron un incremento en los valores de I_{corr} con el incremento de la temperatura. Los valores de R_p y R_{ct} mostraron una tendencia a disminuir con el incremento de la temperatura.

Acero T22 en la sal 54% NaNO₃ – 36% KNO₃ – 10% La(NO₃)₃.

- En los ensayos gravimétricos mostraron un incremento en la velocidad de corrosión del acero en comparación con la sal sin la adición de La(NO₃)₃, a excepción de 500°C.
- Los análisis SEM, EDS y DRX mostraron la presencia de una capa de óxidos (Fe₂O₃, Cr₂O₃, F₃O₄, La₂O₃, LaCrO₄) que incremento su espesor con el incremento de la temperatura. A 500°C se detectó adicionalmente la presencia de LaFeO₃, y el espesor de la capa de óxidos fue mucho menor a la obtenida en ausencia de La(NO₃)₃.
- Las pruebas electroquímicas mostraron un incremento en la densidad de corriente del material con el incremento de la temperatura. Los ensayos de polarización potenciodinámica mostraron un incremento en los valores de I_{corr} con el incremento de la temperatura. Los valores de R_p y R_{ct} mostraron una disminución en sus valores con el incremento de la temperatura.

De manera general la adición del nitrato de lantano provoco un incremento en la agresividad de la sal fundida, ocasionado por una mayor concentración de iones nitrato que al incrementar la temperatura se favorecio la formación de iones nitritos. A 500°C en esta sal se favorecio la formación de óxidos protectores sobre la superficie de ambos materiales.

Referencias

- [1] A. Bonk, D. Rückle, S. Kaesche, M. Braun, T. Bauer, Impact of Solar Salt aging on corrosion of martensitic and austenitic Steel for concentrating solar power plants, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 203 (2019), 110162.
- [2] A. Gomes, M. Navas, N. Uranga, T. Paiva, I. Figueira, T. C. Diamantino, High-temperature corrosion performance of austenitic stainless steels type AISI 316L and AISI 321H, in molten Solar Salt, *Sol. Energy*, 177 (2019), 408-419.
- [3] T. M. Meißner, C. Oskay, A. Bonk, B. Grégoire, A. Donchev, A-Solimani, M. C. Galetz, Improving the corrosion resistance of ferritic-martensitic steels at 600°C in molten solar salt via diffusion coatings, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 227 (2021), 111105.
- [4] H. Li, X. Yang, X. Yin, X. Wang, J. Tang, J. Gong, Effect of chloride Impurity on Corrosion Kinetics of Stainless Steels in Molten Solar Salt for CSP Application: Experiments and Modeling, *Oxid. Met.*, 95 (2021), 311-332
- [5] G. García Martín, M. I. Lasanta, M. T. de Miguel, A. Illana Sánchez, F. J. Pérez Trujillo, Corrosion Behavior of VM12-SHC Steel in Contact with Solar Salt and Ternary Molten Salt in Accelerated Fluid Conditions, *Energies*, 14(2021), 5903.
- [6] X. Lai, H. Yin, P. Li, B. Liu, L. Gao, Z. Tang, The corrosion behavior of 304 stainless Steel in NaNO₃-NaCl-NaF molten salt and vapor, *RSC*, 12, (2022), 7157-7163.
- [7] M. P. Singh, B. Basu, K. Chattopadhyay, Probing High-Temperature Electrochemical Corrosion of 316 Stainless Steel in Molten Nitrate Salt for Concentrated Solar Power Plants, *J. of Materi Eng and Perform*, 31 (2022), 4902-4908.

- [8] H. Li, X. Wang, X. Yin, X. Yang, J. Tang, J. Gong, Corrosion and electrochemical investigations for stainless steels in molten Solar Salt: The influence of chloride impurity, *J. Energy Storage*, 2021 (39), 102675.
- [9] A. G. Fernández, B. Muñoz Sánchez, J. Nieto Maestre, A. García Romero, High temperature corrosion behavior on molten nitrate salt-based nanofluids for CSP plants, *Renew. Energy*, 2019 (130), 902-909.
- [10] P. Audigié, V. Encinas Sánchez, M. Juez Lorenzo, S. Rodríguez, M. Gutiérrez, F. J. Pérez, A. Agüero, High temperature molten salt corrosion behavior of aluminide and nickel-aluminide coating for heat storage in concentrated solar power plants, *Surf. Coat. Technol.*, 2018 (349), 1148-1157.
- [11] F. Sutter, C. Oskay, M. C. Galetz, T. Diamantino, F. Pedrosa, I. Figueira, S. Glumm, A. Bonk, A. Agüero, S. Rodríguez, T. J. Rechce Navarro, S. Caron, Dynamic corrosion testing of metals in solar salt for concentrated solar power, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2021 (232), 111331.
- [12] K. O'Neill, Z. Karmiol, J. Growth, H. Alves, D. Chidambaram, Corrosion Behavior of High Nickel Alloys in Molten Nitrate Solar Salt, *J. Electrochem. Soc.*, 168 (2021), 021502.
- [13] X. Zhang, C. Zhangm, Y. Wu, Y. Lu, Experimental research of high temperature dynamic corrosion characteristic of stainless steels in nitrate eutectic molten salt, *Sol. Energy*, 2020 (209), 618-627.
- [14] A. Toro, F. Bolívar, C. Villada, Corrosion performance of austenitic stainless steel SS304 in molten nitrate salts and Raman microscopy for stability analysis in thermal energy storage applications, *J. Energy Storage*, 2021 (44), 103465.

- [15] A. Palacios, M. E. Navarro, Z. Jiang, A. Avila, G. Qiao, E. Mura, Y. Ding, High temperature corrosion behaviour of metal alloys in commercial molten salts, *Sol. Energy*, 2020 (201), 437-452.
- [16] A. Bonk, M. Braun, A. Hanke, J. Forstner, D. Rückle, S. Kaesche, V. A. Sötz, and Thomas Bauer, Influence of Different Atmospheres on Molten Salt and Its Effect on Steel Corrosion, *AIP Conf. Proc.*, 2033 (2018), 090003.
- [17] C. Oskay, T. M. Meibner, C. Dobler, B. Grégoire, M. C. Galetz, Scale Formation and Degradation of Diffusion Coatings Deposited on 9% Cr Steel in Molten Solar Salt, *Coatings*, 2019 9(10), 687.
- [18] H. Li, X. Feng, X. Wang, X. Yang, J. Tang, J. Gong, Impact of temperature on corrosion behavior of austenitic stainless steels in solar salt for CSP application: An electrochemical study, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2022 (239), 111661.
- [19] A. G. Fernández, F. Pineda, E. Fuentealba, D. Jullian, A. Mallco, M. Walczak, Compatibility of alumina forming alloys with LiNO₃-containing molten salts for solar thermal plants, *J. Energy Storage*, 2022 (48), 103988.
- [20] F. Pineda, A. Mallco, F. De Barbieri, C. Carrasco, M. Henriquez, E. Fuentealba, A. G. Fernández, Corrosion evaluation by electrochemical real-time tracking of VM12 martensitic steel in a ternary molten salt mixture with lithium nitrates for CSP plants, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2021 (231), 111302.
- [21] W. Wang, B. Guan, X. Li, J. Lu, J. Ding, Corrosion behavior and mechanism of austenitic stainless steels in a new quaternary molten salt for concentrating solar power, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 194 (2019), 36-46.
- [22] A. Peinado Gonzalo, A. Piego Marugán, F. P. García Márquez, A review of the application performances of concentrated solar power systems, *Appl. Energy*, 255 (2019), 113893.

- [23] H. L. Zhang, J. Baeyens, J. Degreve, G. Caceres, Concentrated solar power plants: Review and design methodology, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 22 (2013) 466-481.
- [24] Y. L. He, Y. Qiu, K. Wang, F. Yuan, W. Q. Wang, M. J. Li, J. Q. Guo, Perspective of concentrating solar power, *Energy*, 198 (2020), 117373.
- [25] K. Mohammadi, M. Saghafifar, K. Ellingwood, K. Powell, Hybrid concentrated solar power (CSP)-desalination systems: A review, *Desalination*, 468 (2019), 114083.
- [26] B. Belgasim, Y. Aldali, M. J. R. Abdunnabi, G. Hashem, K. Hossin, The potential of concentrating solar power (CSP) for electricity generation in Libya, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 90(2018)-1-15.
- [27] M. Walczak, F. Pineda, A. G. Fernández, C. Mata Torres, R. A. Escobar, Materials Corrosion for thermal energy storage systems in concentrated solar power plants, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 86 (2018), 22 – 44.
- [28] E. B. Agyekum, T. S. Adebayo, F. V. Bekun, N. M. Kumar, M. K. Panjwani, Effect of Two Different Heat Transfer Fluid son the Performance of Solar Tower CSP by Comparing Recompression Supercritical CO₂ and Rankine Power Cycles, *China, Energies*, 14(12), 2021, 3426.
- [29] W. Ding, T. Bauer, Progress in Research and Development of Molten Chloride Salt Technology for Next Generation Concentrated Solar Power Plants, *Engineering*, 7 (2021), 334 – 347.
- [30] N. C. Thirumalai, M. A. Ramaswamy, G. Srilakshmi, V. Venkatesh, B. S Rao, Global Review of Solar Tower Technology, Center for study of science, technology & policy, 2014.
- [31] O. Achkari, A. El Fadar, Latest developments on TES and CSP technologies – Energy and environmental issues, applications and research trends, *Appl. Therm. Eng.*, 167 (2020), 114806.

- [32] A. Palacios, C. Barreneche, M. E. Navarro, Y. Ding, Thermal energy storage technologies for concentrated solar power – A review from a materials perspective, *Renew. Energy*, 156 (2020), 1244-1265.
- [33] G. Mohan, M. B. Venkataraman, J. Coventry, Sensible energy storage options for concentrating solar Power Plants operating above 600°C, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 107 (2019) 319 – 317.
- [34] G. Alva, L. Liu, X. Huang, G. Fang, Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 68 (2017) 693 – 706.
- [35] D. R. Rajendran, E. G. Sundaram, P. Jawahar, V. Sivakumar, O. Mahian, E. Bellos, Review on influencing parameters in the performance of concentrated solar power collector based on materials, heat transfer fluids and design, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 140 (2020), 33-51.
- [36] M. Liu, S. Riahi, R. Jacob, M. Belusko, F. Bruno, Design of sensible and latent heat thermal energy storage systems for concentrated solar power plants: Thermal performance analysis, *Renew. Energy*, 151 (2020), 1286-1297.
- [37] J. Zhang, C. W. Forsberg, M. F. Simpson, S. Guo, S. T. Lam, Raluca, O. Scarlat, F. Carotti, K. J. Chan, P. M. Singh, W. Doniger, K. Sridharan, J. R. Keiser, Redox potential control in molten salt systems for corrosion mitigation, *Corros. Sci.*, 144 (2018), 44-53.
- [38] R. A. Rapp, K. S. Goto, The Hot Corrosion of Metals by Molten Salts, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (1981), 159-177.
- [39] S. Bell, T. Steinberg, G. Will, Corrosion mechanisms in molten salt thermal energy storage for concentrating solar power, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 114 (2019), 109328.
- [40] J. Nieto Maestre, B. Muñoz Sánchez, A. G. Fernandez, A. Faik, Y. Grosu, A. García Romero, Compatibility of container materials for Concentrated Solar Power with a solar salt and alumina based

- nanofluid: A study under Dynamic conditions, *Renew. Energy*, 146 (2020), 384-396.
- [41] S. Saladi, J. Menghani, S. Prakash, Hot Corrosion Behaviour of Detonation-Gun Sprayed Cr₃C₂-NiCr Coating on Inconel-718 in Molten Salt Environment at 900 °C, *Trans. Indian Inst. Met.*, 67 (2014), 623–627
- [42] D. Liu, Q. Fu, Y. Chu, Molten salt synthesis, formation mechanism, and oxidation behavior of nanocrystalline HfB₂ powders, *J. Adv. Ceram.* 9(2020), 35–44.
- [43] J. C. Gomez Vidal, A.G. Fernandez, R. Tirawat, C. Turchi, W. Huddleston, Corrosion resistance of alumina-forming alloys against molten chlorides for energy production. I: Pre-oxidation treatment and isothermal corrosion tests, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 166 (2017), 222-233.
- [44] H. V. Venkatesetty, D. J. Saathoff, Corrosion Studies of Alloys in Molten Eutectic Mixtures, *Proc. Vol. 6*(1976), 32.
- [45] H. A. Miley, Theory of Oxidation and Tarnishing of Metals: I . The Linear, Parabolic and Logarithmic Laws, *Trans. Electrochem. Soc.*, 81 (1942), 391.
- [46] C. L. Zeng, W. Wang, W. T. Wu, Electrochemical impedance models for molten salts corrosion, *Corros. Sci.*, 2001, 43, 179-190.
- [47] V. Encinas Sánchez, M. T. de Miguel, M. I. Lasanta, G. García-Martín, F. J. Pérez, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): An efficient technique for monitoring corrosion processes in molten salt environments in CSP applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 191 (2019), 157-163.
- [48] T. J. Pan, W. M. Lu, Y. J. Ren, W. T. Wu, C. L. Zeng, Electrochemical-Impedance-Spectroscopy (EIS) Study of Corrosion of Steels 12CrMoV and SS304 Beneath a Molten ZnCl₂-KCl Film at 400 °C in Air, *Oxid. Met.* 72 (2009), 179–190.

- [49] Jr. Sebastian Feliu, Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Measurement of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys: Brief Review and Challenges. *Metals*, (10)2020, 775.
- [50] A. Solé, L. Miró, C. Barreneche, I. Martorell, L. F. Cabeza, Corrosion of metals and salt hydrates used for thermochemical energy storage, *Renew. Energy*, 75 (2015) 519-523.
- [51] ASTM International, Standard Specification for Seamless Ferritic and Austenitic Alloy-Steel Boiler, ASTM A213, 2006.
- [52] ASTM International, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, ASTM E407, 1999.
- [53] ASTM International, Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM G1, 1999.
- [54] B. Ahmad, P. Fox, Stem Analysis of the Transient Oxidation of a Ni-20Cr Alloy at High Temperature, *Oxid. Met.*, 52 (1999), 113-138.
- [55] G. Calvarin, R. Molins, A. M. Huntz, Oxidation Mechanism of Ni-20Cr Foils and Its Relation to the Oxide-Scale Microstructure, *Oxid. Met.*, 53 (2000), 25-48.
- [56] S. Srinivasan Swaminathan, S. M. Hong, M. Kumar, W. S. Jung, D. I. Kim, H. Singh, I. S. Choi, Microstructural evolution and high temperature oxidation characteristics of cold sprayed Ni-20Cr nanostructured alloy coating, *Surf. Coat. Technol.*, 362 (2019), 333-344.
- [57] B. A. Wilcox, A. H. Clauer, The role of grain size and shape in strengthening of dispersion hardened nickel alloys, *Acta Metallurgica*, 20 (1972). 743-757.
- [58] X. L. Xu, Z. W. Yu, L. Y. Cui, Microstructure and properties of plasma nitrided layers on Ni-based superalloy Ni-20Cr, *Mater. Charact.* 155 (2019), 109798.
- [59] P. Nash, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7 (1986), 466-476.

- [60] N. Yukawa, M. Hida, T. Imura, M. Kawamura, Y. Mizuno, Structure of Chromium-Rich Cr-Ni, Cr-Fe, Cr-Co, and Cr-Ni-Fe Alloy Particles Made by Evaporation in Argon, *Metall. Mater. Trans. B*, 3 (1972), 887-895.
- [61] A. G. Fernandez, A. Rey, I. Lasanta, S. Mato, M. Brady, F.J. Perez, Corrosion of alumina-forming austenitic steel in molten nitrate salts by gravimetric analysis and impedance spectroscopy, *Corros. Mater.*, 65 (2014), 267–275.
- [62] R. I. Olivares, The thermal stability of molten nitrite/nitrates salt for solar thermal energy storage in different atmospheres, *Sol. Energy*, 86 (2012), 2576-2583
- [63] C. Zhang, Y. Han, Y. Wu, Y. Lu, Comparative study on high temperature thermal stability of quaternary nitrate-nitrite mixed salt and Solar salt, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 230 (2021), 111197.
- [64] Y. Han, C. Zhang, Y. Wu, Yuanwei Lu, Investigation on thermal performance of quaternary nitrate-nitrite mixed salt and solar salt under thermal shock condition, *Renew. Energy*, 175 (2021), 1041 - 1051.
- [65] V. A. Sötz, A. Bonk, J. Forstner, T. Bauer, Molten salt chemistry in nitrate salt storage systems: Linking experiments and modeling, *Energy Procedia*, 115 (2018), 503-515.
- [66] K. Summers, D. Chidambaram, Corrosion in Molten Salts for Solar Thermal Power, *Electrochem. Soc. Interface*, 30 (2021), 63-66.
- [67] A. G. Fernández, L. F. Cabeza, Corrosion monitoring and mitigation techniques on advanced thermal energy storage materials for CSP plants, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 192 (2019), 179–187.
- [68] T. Tzvetkoff, P. Gencheva, Mechanism of formation of corrosion layers on nickel and nickel-based alloys in melts containing oxyanions—a review, *Mater. Chem. Phys.*, 82 (2003), 897-904.

- [69] A. Kruizenga, D. Gill, Corrosion of iron stainless steels in molten nitrate salt, *Energy Procedia*, 49 (2014) 878–887.
- [70] U. Hu, Y. Qin, H. Zhou, Corrosion behavior of NO6600 alloy in molten chloride salts, *IOP Conf. Ser.:Mater. Sci. Eng.*, 394 (2018), 032125.
- [71] I. A. Alnaser, M. Yunus, R. Alfattani, T. Almro, High-Temperature Corrosion of APS- and HVOF-Coated Nickel-Based Super Alloy under Air Oxidation and Melted Salt Domains, *Materials*, 14 (2021), 5119.
- [72] J. Luo, C. K. Deng, N. U. Haq Tariq, N. Li, R. F. Han, H. H. Liu, J. Q. Wang, X. Y. Cui, T. Y. Xiong, Corrosion behavior of SS316L in ternary $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ eutectic mixture salt for concentrated solar power plants, *So. Energy Mater. Sol. Cells*, 217 (2020), 110679.
- [73] J. Porcayo Calderon, O. Sotelo Mazon, V.M. Salinas Bravo, C. D. Arrieta Gonzalez, J.J. Ramos Hernandez, C. Cuevas Arteaga, Electrochemical Performance of Ni20Cr Coatings Applied by Combustion Powder Spray in $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ Molten Salts, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012), 1134-1148.
- [74] J. Porcayo Calderon, O. Sotelo-Mazon, M. Casales Diaz, J.A. Ascencio Gutierrez, V.M. Salinas Bravo, L. Martinez Gomez, Electrochemical Study of Ni20Cr Coatings Applied by HVOF Process in $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ at High Temperatures, *J. Anal. Methods Chem.*, 2014 (2012).
- [75] P.D. Silva Leon, O. Sotelo Mazon, G. Salinas Solano, J. Porcayo Calderon, J.G. Gonzalez Rodriguez, S. Valdez, L. Martinez Gomez, Hot corrosion behavior of Ni20Cr alloy in NaVO_3 molten salt, *J. Mater. Eng. Perform.*, 28 (2019) 5047–5062.
- [76] S. M. Muthu, M. Arivarasu, N. Arivazhagan, M. N. rao, Investigation of hot corrosion resistance of bare and Ni-20%Cr coated superalloy 825 to $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60%V}_2\text{O}_5$ environment at 900°C , *Procedia Struct. Integr.*, 14 (2019), 290-303.

- [77] M. Kumar, S. Kant, S. Kumar, Corrosion behavior of wire arc sprayed Ni-based coatings in extreme environment, *Mater. Res. Express*, 6 (2019), 106427.
- [78] S. Hu, H. Finklea, X. Liu, A review on molten sulfate salts induced hot corrosion, *J. Mater. Sci. Technol.*, 90 (2021), 243-254.
- [79] S. Kumar, M. Kumar, A. Handa, Combating hot corrosion of boiler tubes – A study, *Eng. Fail. Anal.*, 94 (2018), 379-395.
- [80] C. Cuevas Arteaga, J. Uruchurtu Chavarín, J. Porcayo Calderon, G. Izquierdo Montalvo, J. Gonzalez, Study of molten salt corrosion of HK-40m alloy applying linear polarization resistance and conventional weight loss techniques, *Corros. Sci.*, 46 (2004), 2663-2679.
- [81] T. Gietzelt, M. Walter, V. Toth, F. Messerschmidt, R. Dahm, Highly Molybdenum-Alloyed Materials Hastelloy BC-1 (2.4708) and B3 (2.4600): Diffusion Bonding Experiments and Evaluation of both Mechanical Behavior and Corrosion Resistance in Hot 70% Sulfuric Acid, *Metals*, 10 (2020), 376.
- [82] Vapor pressure and corrosivity of ternary metal-chloride molten-salt based heat transfer fluids for use in concentrating solar power systems, K. Vignarooban, Xinhai Xu, K. Wang, E.E. Molina, P. Li, D. Gervasio, A.M. Kannan, *Applied Energy*, 159 (2015) 206–21.
- [83] J. Zhang, Q. Zhang, Y. Zhuang, V. Kovalenko, J. Yao, Microstructures and cyclic hot corrosion behavior of laser deposited Inconel 718 alloy under different heat treatment conditions, *Opt. Laser Technol.*, 135 (2021), 106659.
- [84] A. E. Danon, O. Muránsky, I. Karatchevtseva, Z. Zhang, Z. J. Li, N. Scales, J. J. Kruzic, L. Edwards, Molten salt corrosion (FLiNaK) of a Ni–Mo–Cr alloy and its welds for application in energy-generation and energy-storage systems, *Corros. Sci.*, 164 (2020), 108306.

- [85] N. Abu-warda, A. J. López, F. Pedraza. M. V. Utrilla, Fireside corrosion on T24 steel pipes and HVOF NiCr coatings exposed to different salt mixtures, *Corros. Sci.*, 173 (2020), 108747.
- [86] Y. Yin, R. Rumman, B. A. Chambers, M. Liu, R. Jacob, M. Belusko, F. Bruno, D. A. Lewis, G. G. Andersson, Corrosion interface formation in thermally cycled stainless steel 316 with high-temperature phase change material, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 225 (2021), 111062.
- [87] P. Audigié, V. Encinas Sánchez, S. Rodríguez, F. J. Pérez, A. Agüero, High temperature corrosion beneath carbonate melts of aluminide coatings for CSP application, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 210(2020), 110514.
- [88] S. Petrovic, N. Bundaleski, M. Radovic, Z. Ristic, G. Gligoric, D. Perusko, S. Zec, Structure and Surface Composition of NiCr Sputtered Thin Films, *Sci. Sint.*, 38 (2006), 155-160.
- [89] S. Petrovic, N. Bundaleski, M. Radovic, Z. Ristic, G. Gligoric, D. Perusko, M. Mitric, B. Praecek, A. Zalar, Z. Rakocevic, Surface composition and structure of Ni–Cr sputtered coatings exposed in air at room temperature, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 256 (2007) 368–372.
- [90] T. Gou, G. Xu, Y. Cheng, Y. Jiang, S. Tan, Effect of Ni20Cr alloy on infrared emissivity of inorganic silicate heat-resistant composite coating, *Surf. Coat. Technol.*, 288 (2016), 46-51.
- [91] L.Z. Mohamed, O.A. El Kady, M.M. Lotfy, H.A. Ahmed, F.A. Elrefaie, Characteristics of Ni-Cr Binary Alloys Produced by Conventional Powder Metallurgy, *Key Eng. Mater.*, 835 (2020) 214-222.
- [92] B. S. Sidhu, D. Puri, S. Prakash, Mechanical and metallurgical properties of plasma sprayed and laser remelted Ni–20Cr and Stellite-6 coatings, *J. Mater. Process. Technol.*, 159 (2005), 347-355.
- [93] N. Bala, H. Singh, S. Prakash, J. Karthikeyan, Investigations on the Behavior of HVOF and Cold Sprayed Ni-20Cr Coating on T22 Boiler

- Steel in Actual Boiler Environment, *J. Therm. Spray Technol*, 21 (2012), 144-158.
- [94] N. Kaur, M. Kumar, S. K. Sharma, D. Y. Kim, S. Kumar, N. M. Chavan, S. V. Joshi, N. Singh, H. Singh, Study of mechanical properties and high temperature oxidation behavior of a novel cold-spray Ni-20Cr coating on boiler steels, *Appl. Surf. Sci.*, 328 (2015), 13-25.
- [95] N. Bala, H. Singh, S. Prakash, High Temperature Corrosion Behavior of Cold Spray Ni-20Cr Coating on Boiler Steel in Molten Salt Environment at 900 °C, *J. Therm. Spray Technol.*, 19 (2010), 110-118.
- [96] S. M. Muthu, M. Arivarasu, T. H. Krishna, S. Ganguly, K. V. Phani Prabhakar, S. Mohanty, Improvement in hot corrosion resistance of dissimilar alloy 825 and AISI 321 CO₂-laser weldment by HVOF coating in aggressive salt environment at 900°C, *Int. J. Miner. Metall.*, 27 (2020), 1536-1550.
- [97] C. Sundaresan, B. Rajasekaran, G. Sivakumar, D. S. Rao, Hot corrosion behaviour of plasma and d-gun sprayed coatings on t91 steel used in boiler applications, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 872(2020), 012092.
- [98] M. Sathishkumar, P. Subramani, M. Natesh, M. Venkateshkannan, N. Arivazhagan, M. Manikandan, Effect of hot corrosion demeanour on aerospace-grade Hastelloy X made by pulsed and constant current arc welding in molten salts at 820 °C, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 912 (2020), 032060.
- [99] W. Xie, J. Ding, X. Wei, W. Wang, G. Xia, J. Xing, Corrosion Resistance of Stainless Steel and Pure Metal in Ternary Molten Nitrate for Thermal Energy Storage, *Energy Procedia*, 158 (2019), 4897-4902.

- [100] S. Ma, Q. Ding, X. Wei, Z. Zhang, H. Bei, The Effects of Alloying Elements Cr, Al, and Si on Oxidation Behaviors of Ni-Based Superalloys, *Materials*, 15(20) 2022, 7352.
- [101] Y. Zhou, H. Yin, X. Wang, M. Cao, X. Yang, Y. Wu, B. Wu, L. Yan, Corrosion behaviors of the UNS N10003 alloy in Fenton's reagent, *Mater. Corros.*, 71 (2020), 1-5.
- [102] X. Ye, H. Ai, Z. Guo, H. Huang, L. Jiang, J. Wang, Z. Li, X. Zhou, The high-temperature corrosion of Hastelloy N Alloy (UNS N10003) in molten fluoride salts analysed by STXM, XAS, XRD, SEM, EPMA, TEM/EDS, *Corros. Sci.*, 106 (2016), 249-259.
- [103] L. Ma, C. Zhang, Y. Wu, Y. Lu, Comparative review of different influence factors on molten salt corrosion characteristics for thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 235 (2022) 111485.
- [104] C. Yang, X. Wei, W. Wang, Z. Lin, J. Ding, Y. Wang, Q. Peng, J. Yang, NO_x emissions and the component changes of ternary molten nitrate salts in thermal energy storage process, *Appl. Energy*, 184 (2016) 346-352.
- [105] M. B. Mohammad, G. A. Brook, M. A. Rhamdhani, Premelting, Melting, and Degradation Properties of Molten Alkali Nitrates: LiNO₃, NaNO₃, KNO₃, and Binary NaNO₃-KNO₃, *Metall. Mater. Trans. B*, 49 (2018), 1482-1498.
- [106] R. I. Olivares, W. Edwards, LiNO₃-NaNO₃-KNO₃ salt for thermal energy storage: Thermal stability evaluation in different atmospheres, *Thermochim. Acta*, 560 (2013), 34-42.
- [107] D.K. Gupta, R.A. Rapp, The solubilities of NiO, Co₃O₄, and ternary oxides in fused Na₂SO₄ at 1200 K, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980), 2194-2202.
- [108] Y.S. Zhang, Solubilities of Cr₂O₃ in fused Na₂SO₄ at 1200 K, *J. Electrochem Soc*, 133 (1986) 655-657.

- [109] Y.S. Zhang, R.A. Rapp, Solubilities of CeO₂, HfO₂ and Y₂O₃ in Fused Na₂SO₄-30 mol% NaVO₃ and CeO₂ in Pure Na₂SO₄ at 900 °C, *Corrosion*, 43 (1987) 348–352.
- [110] Y-S. Hwang, R.A. Rapp, Thermochemistry and Solubilities of Oxides in Sodium Sulfate-Vanadate Solutions, *Corrosion*, 45 (1989) 933–937.
- [111] R.A Rapp, Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism?, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 209-221.
- [112] A. Bonk, M. Braun, V. A. Sötz, T. Bauer, Solar Salt – Pushing an old material for energy storage to a new limit, *Appl. Energy*, 262 (2020), 114535.
- [113] X. Wei, B. Quin, C. Yang, W. Wang, J. Ding, Y. Wang, Q. Peng, Nox emission of ternary nitrate molten salts in high-temperature heat storage and transfer process, *Appl. Energy*, 26, 2019, 147-154.
- [114] D.H. Kerridge, S.A. Tariq, Molten sodium nitrite-potassium nitrite eutectic: the reactions of some compounds of chromium, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 667–670.
- [115] W. Bae Kim, W. Seok Choi, K. Seok Lim, S. Haeng Cho, J. Hyeon Lee, High Temperature Corrosion Behavior of Al-Coated Ni-Base Alloys in Lithium Molten Salt for Electroreduction, *Coatings*, 11 (2021), 328.
- [116] C. Pettersson, J. Pettersson, H. Asteman, KCl induced high temperature corrosion of the austenitic Fe-Cr-Ni alloys 304L and Sanicro 28 at 600 °C, *Corros. Sci.*, 48 (2006) 1368–1378.
- [117] W.-J. Cheng, D.-J. Chen, C.-J. Wang, High-temperature corrosion of Cr–Mo steel in molten LiNO₃–NaNO₃–KNO₃ eutectic salt for thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 132 (2015), 563–569.
- [118] B. J. Brough, D. H. Kerridge, S. A. Tariq, Molten lithium-potassium nitrate eutectic: The reactions of some compounds of chromium, *Inorganica Chim. Acta*, 1 (1967), 267-270.

- [119] T. Bauer, D. Laing, R. Tamme, Characterization of Sodium Nitrate as Phase Change Material, *Int. J. Thermophys*, 33 (2012), 91-104.
- [120] R. W. Bradshaw, N. P. Siegel, Molten Nitrate Salt Development for Thermal Energy Storage in Parabolic Trough Solar Power Systems, *Energy Sustainable*, ES2008-54174, 631-637.
- [121] Z. Chuang, C. Xiaomin, L. Yaunyuan, T. Bingmei, Influence of heat treatment on solidus temperature of $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ molten salt, *Solar Energy*, 118 (2015), 303-312.
- [122] K.H Stern, High temperature properties and decomposition of inorganic salts Part 3. Nitrates and nitrites, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1 (1972), 747-772.
- [123] P. Gimenez, S. Fereres, Effect of heating rates and composition on the thermal decomposition of nitrate based molten salts, *Energy Procedia*, 69 (2015) 654-662.
- [124] C. Villada, A. Bonk, T. Bauer, F. Bolívar, High-temperature stability of nitrate/nitrite molten salt mixtures under different atmospheres, *Appl. Energy*, 226 (2018), 107–115.
- [125] M. Sarvghad, T. A. Steinberg, G. Will, Corrosion of stainless Steel 316 in eutectic molten salts for thermal energy storage, *Sol. Energy*, 172 (2018), 198-203.
- [126] M. Sarvghad, T. A. Steinberg, G. Will, Corrosion of steel alloys in eutectic $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ at 700 °C and $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ at 450 °C for thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 170 (2017), 48-59.
- [127] S. Khorsand, A. Sheikhi, K. Racissi, M. A. Golozar, Hot Corrosion Behavior of Inconel 625 Superalloy in Eutectic Molten Nitrate Salts, *Oxid. Met.*, 90 (2018), 169-186.
- [128] K. Kumar, J. Gesualdi, N. D. Smith, H. Kim, Influence of gaseous atmosphere on electrochemical behavior of nickel alloys in $\text{LiCl-KCl-Na}_2\text{SO}_4$ at 700 °C, *Corros. Sci.*, 142 (2018), 1-11.

- [129] M. Sarvghad, G. Will, T. A. Steingberg, Corrosion of Inconel 601 in molten salts for thermal energy storage, *Sol Energy Mater. Sol. Cells*, 172 (2017), 220-229.
- [130] ASTM International, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM G102, 1999.
- [131] Ch. J. Rao, P. Venkatesh, S. Ningshen, Corrosion assessment of 9Cr-1Mo Steel in molten LiCl-KCl eutectic salt by electrochemical methods, *J. Nucl. Mater.*, 514 (2019), 114-122.
- [132] A. Luna Ramirez, J. Porcayo Calderon, G. Salinas Solano, C. D. Arrieta Gonzalez, V. M. Salinas Bravo, L. Martinez, Electrochemical Performance of Fe-Al intermetallic alloys with addition of Li, Ni and Ce in NaVO₃ at 700°C, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 4641-4653.
- [133] M. Zhu, S. Zeng, H. Zhang, J. Li, B. Cao, Electrochemical study on the corrosion behaviors of 316 SS in HITEC molten salt at different temperatures, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 186 (2018), 200-207.
- [134] Y. Liu, Y. Song, H. Ai, M. Shen, H. Liu, S. Zhao, Y. Liu, Z. Fei, X. Fu, J. Cheng, Corrosion of Cr in molten salts with different fluor acidity in the presence of CrF₃, *Corros. Sci.*, 169 (2020), 108636.
- [135] M.A. Espinosa-Medina, G. Carbajal De la Torre, H. B. Liu, A. Martinez Villafañe, J. G. Gonzalez Rodriguez, Hot corrosion behaviour of Fe-Al based intermetallic in molten NaVO₃ salt, *Corros. Sci.*, 51 (2009), 1420-1427.
- [136] K. Gha Young, Y Dalseong, P. Seungwoo, K. Si Hyung, K. Tack Jin, A. Do Hee, A study on the electrochemical deposition behaviour of uranium ion in a LiCl-KCl molten salt on solid and liquid electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 682 (2012), 128-135.
- [137] X. Liu, D. Zeng, Y. Wu, Z. Zheng, Z. Qiu, Microstructure and corrosion behavior of HVOF-sprayed Fe-based composite coatings doped TiB₂ and CNTs, *Corros. Sci.*, 208 (2022), 110629.

- [138] H. Chen, J. Tang, W. Gong, Y. Gao, F. Tian, L. Chen, Effects of annealing treatment on the microstructure and corrosion behavior of hot rolled AZ31 Mg alloy, *J. Mater. Res. Technol.*, 15 (2021), 4800-4812.
- [139] K. S. Jyotheender, A. Gupta, C. Srivastava, Grain boundary engineering in Ni-carbon nanotube composite coatings and its effect on the corrosion behaviour of the coatings, *Materialia*, 9 (2020), 100617.
- [140] Y. Yang, H. Zeng, S. Xin, X. Hou, M. Li, Electrochemical corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel in hot concentrated seawater under vacuum conditions, *Corros. Sci.*, 165 (2020), 108383.
- [141] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, An electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion behavior of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behavior, *Corros. Sci.*, 46 (2003), 1257-1273.
- [142] D. G. Li, D. R. Chen, P. Liang, Influence of oxygen content on the corrosion behaviour of 316 L stainless steel in the simulated cathodic environment of proton exchange membrane fuel cell, *J. Alloys Compd.*, 873 (2021), 159695.
- [143] M. A. Iqbal, M. Fedel, Effect of operating parameters on the structural growth of ZnAl layered double hydroxide on AA6082 and corresponding corrosion resistance properties, *J. Coat. Technol. Res.*, 16 (2019), 1423-1433.
- [144] E. Mohammadi Zahrani, A. M. Alfantazi, Molten salt induced corrosion of Inconel 625 superalloy in PbSO₄-Pb₃O₄-PbCl₂-Fe₂O₃-ZnO environment, *Corros. Sci.*, 65 (2012), 340-359.
- [145] S. Luo, W. Huang, H. Yang, J. Yang, Z. Wang, X. Zeng, Microstructural evolution and corrosion behaviors of Inconel 718 alloy produced by selective laser melting following different heat treatments, *Addit. Manuf.*, 30 (2019), 100875.

- [146] M. Alzamani, K. Jafarzadeh, A. Fattaha-Alhoosseini, EIS study of oxidation heat-treatment effects on corrosion behavior of Ni₁₀Cu₁₁Fe₆Al metallic inert anode inside molten calcium chloride salt, *Corros. Mater.*, 70 (2019), 605-611.
- [147] G. Salinas Solano, J. Porcayo Calderon, J. G. Gonzalez Rodriguez, V. M. Salinas Bravo, J. A. Ascencio Gutierrez, L. Martinez Gomez, High Temperature Corrosion of Inconel 600 in NaCl-KCl Molten Salts, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2014(2014), 8.
- [148] O. Sotelo Mazon, J. Porcayo Calderon, C. Cuevas Arteaga, J. J. Ramos Hernandez, J. A. Ascencio Gutierrez, L. Martinez Gomez, EIS Evaluation of Fe, Cr, and Ni in NaVO₃ at 700°C, *J. Spectrosc.*, 2014.
- [149] J. I. Barraza Fierro, M. A. Espinosa Medina, H. Castaneda, Transmission Line Modeling Applied to Hot Corrosion of Fe-40at.pctAl in Molten LiCl-KCl, *Metall. Mater. Trans.*, 46 (2015), 2593-2608.
- [150] N. Karimian, J. W. Wilson, A. J. Peyton, W. Yin, J. Liu, C. L. Davis, Differential permeability behaviour of P9 and T22 power station Steels, *J. Magn. Magn. Mater.*, 352 (2014), 81-90.
- [151] J. Liu, M. Strangwood, C. L. Davis, A. J. Paeyton, Magnetic Evaluation of Microstructure Changes in 9Cr-1Mo and 2.25Cr-1Mo Steels Using Electromagnetic Sensors, *Metall. Mater. Trans. A: Phys. Metall. Mater. Sci.*, 2013 (44) 5897-5909.
- [152] R. Mittal, B. S. Sidhu, Microstructural and Mechanical Characterization of the Different Zones of the T91/ T22 Weldment, *Int. J. Surf. Eng. Mater. Sci.*, 4 (2014), 45-49.
- [153] C. Sudha, A. L. E. Terrence, S. K. Albert, M. Vijayalakshmi, Systematic study of formation of soft and hard zones in the dissimilar weldments of Cr-Mo steels, *J. Nucl. Mater.*, 302 (2002), 193-205.
- [154] A. G. Fernández, H. Galleguillos, E. Fuentealba, F. J. Pérez, Corrosion of stainless and low-Cr Steel in molten Ca(NO₃)₂ – NaNO₃

- KNO₃ eutectic salt for direct energy storage in CSP plants, , Sol. Energy Mater. and Sol. Cells, 141 (2015), 7-13.
- [155] A. Solimani, T. M. Meibner, C. Oskay, Mathias C. Galetz, Electroless Ni-P coatings on low-Cr steels: A cost-efficient solution for solar thermal applications, Sol. Energy Mater. Sol. Cell., 231 (2021), 111312.
- [156] M. Spiegel, P. Schraven, Corrosion of Austenitic Steels and Nickel Alloys in Molten KNO₃-NaNO₃ at Different Temperatures: Role of Alloying Elements, Oxid. Met., 96 (2021), 145-155.
- [157] A. G. Fernández, F. J. Pérez, Improvement of the corrosion properties in ternary molten nitrate salts for direct energy storage in CSP plants, Sol. Energy, 134 (2014) 468-478.
- [158] K. V. Loo, T. Lapauw, N. Ozalp, E. Ström, K. Lambrinou, J. Vleugels, Compatibility of SiC--and MAX phase-based ceramics with a KNO₃-NaNO₃ molten solar salt, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 195 (2019), 228-240.
- [159] A. G. Fernandez, L. Gonzalez Fernandez, Y. Grosu, J. Labidi, Physicochemical Characterization of Phase Change Materials for Industrial Waste Heat Recovery Applications, Energies, 15 (2022), 3640.
- [160] A. G. Fernandez, M. I. Lasanta, F. J. Perez, Molten Salt Corrosion of Stainless Steels and Low-Cr Steel in CSP Plants, Oxid. Met., 78 (2012), 329-348.
- [161] A. S. Dorcheh, R. N. Durham, M. C. Galetz, High temperature corrosion in molten solar salt: The role of chloride impurities, Mater. Corros., 2017, 1-9.
- [162] P. Treewiriyakitja, S. Joy-A-Ka, P. Promdirek, Study of corrosion resistance of stainless steel AISI430 coated by slurry aluminizing in molten nitrate salt, Materials Today: Proceedings, 5 (2018) 9630–9634.

- [163] L.Heikinheimo, D. Baxter, K. Hack, M. Spiegel, M. Hämäläinen, U. Krupp, K. Penttilä, M. Arponen, Optimisation of in-service performance of boiler steels by modelling high-temperature corrosion, *Mater. Corros.*, 57 (2006), 230-236.
- [164] S. Frangini, A. Masci, F. Zaza, Molten salt synthesis of perovskite conversion coatings: A novel approach for corrosion protection of stainless in molten carbonate fuel cells, *Corros. Sci.*, 53 (2011), 2539-2548.
- [165] D. A. Habboush, D. H. Kerridge and S. A. Tariq, Molten Nitrate Eutectics: The reaction of four Lanthanide Chlorides, *Thermochim. Acta*, 65 (1983) 53-60.
- [166] S. Frangini, F. Zaza, A. Masci, Molten carbonate corrosion of a 13-Cr ferritic stainless Steel protected by a perovskite conversion treatment: Relationship with the coating microstructure and formation mechanism, *Corros. Sci.*, 62 (2012), 136-146.
- [167] J. Yang, R. Li, J. Zhou, X. Li, Y. Zhang, Y. Long, Y. Li, Synthesis of LaMO₃ (M = Fe, Co, Ni) using nitrate or nitrite molten salts, *J. Alloys Compd.*, 508 (2010), 301-308.
- [168] C. Matei, D. Berger, P. Marote, S. Stoleriu, J. P. Deloume, Lanthanum-based perovskites obtained in molten nitrates or nitrites, *Progress in Solid State Chemistry*, 35, (2007), 203-209.
- [169] D. H. Peck, M. Miller, D. Kobertz, H. Nickel, K. Hilpert, Vaporization of LaCrO₃: Partial and Integral Thermodynamic Properties, *J. A. Ceram. Soc.* 79 (1996), 3266-3272.
- [170] S. H. Goods, R. W. Bradshaw, Corrosion of stainless and carbon Steel by molten mixtures of comercial nitrate salts, *J. Mater. Eng. Perform.*, 13 (2004), 78-87.
- [171] M. Mobin, S. K. Hasan, Chemical Interaction of Ferric Oxide with Sodium Sulfate at High Temperature Relevant to Hot corrosion, *J. Mater. Environ. Sci.*, 3(2012), 109-116.

- [172] G. K. Kiran, Electrodeposition and structural characterization of MCrO_3 ($\text{M} = \text{La, Pr, Nd, Gd, Dy}$ and Y) perovskite oxide coatings on stainless Steel substrates, *Mater. Chem. Phys.*, 267 (2021), 124677.
- [173] F. Guan, Z. Dang, X. Chen, Shifeng Huang, Y. Wu, Novel electrical properties of Mn-doped LaCrO_3 ceramics as NTC thermistors, *J. Alloys Compd.*, 871 (2021), 159269.
- [174] J. Henao, L. Martinez Gomez, Review: on rare-earth perovskite-type negative electrodes in nickel–hydride (Ni/H) secondary batteries, *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 6 (2017), 3-14.
- [175] N. B. Gomez Guzman, D. Lopez Dominguez, C. D. Arrieta Gonzalez, J. Mayen, E. Porcayo Palafox, J. G. Chacon Nava, J. G. Gonzalez Rodriguez, J. Porcayo Calderon, R. A. Rodriguez Diaz, Behavior of Ni₂₀Cr Alloy in Molten Nitrate Salts, *Int. J. Mol. Sci.*, 23 (14) 2022, 7895
- [176] T. C. Ong, M. Sarvghad, K. Lippiatt, L. Griggs, H. Ryan, G. Will, T. A. Steinberg, Review of the solubility, monitoring, and purification of impurities in molten salts for energy storage in concentrated solar power plants, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 131 (2020), 110006.
- [177] E. Otero, A. Pardo, F. J. Pérez, M. V. Utrilla, and T. Levim, Corrosion Behaviour of 12CrMoV Steel in Waste Incineration Enviroments: Hot Corrosion By Molte Chlorides, *Oxid. Met.*, 49 (1998), 467-484.
- [178] G. W. Walter, Problems arising in the determination of accurate corrosion rates from polarization resistance measurements, *Corros. Sci.*, 17 (1977), 983-933.
- [179] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, M. Sennour, Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys, *Journal of Power Sources*, 27 (2007), 652-662

- [180] O. Gharbi, A. Dizon, M. E. Orazem, M. T. T. Tran, B. Tribollet, V. Vivier, From frequency dispersion to ohmic impedance: A new insight on the high-frequency impedance analysis of electrochemical systems, *Electrochim. Acta*, 320 (2019), 134609.
- [181] F. Pineda, M. Walczak, F. Vilchez, C. Guerra, R. Escobar, M. Sancy, Evolution of corrosion products on ASTM A36 and AISI 304L steels formed in exposure to molten NaNO₃-KNO₃ eutectic salt: Electrochemical study, *Corros. Sci.*, 196 (2022), 110047.
- [182] C. S. Ni, L. Y., C. L. Zeng, Y. Niu, Evaluation of corrosion resistance of aluminium coating with and without annealing against molten carbonate using electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources*, 261 (2014), 162-169.
- [183] E. M. Zahrani, A. M. Alfantazi, Corrosion Behavior of Alloy 625 in PbSO₄-Pb₃O₄-PbCl₂-ZnO-10 Wt Pct CdO Molten Salt Medium, *Metall. Mater. Trans. A: Phys. Metall. Mater. Sci.*, 43 (2012), 2857-2868
- [184] E. M. Zahrani, A. M. Alfantazi, High temperature corrosion and electrochemical behaviour of INCONEL 625 weld overlay in PbSO₄-Pb₃O₄-PbCl₂-CdO-ZnO molten salt medium, *Corros. Sci.*, 85 (2014) 60-76
- [185] D. Karthink, S. A. X. Stango, U. Vijayalakshmi, S. Swaroop, Electrochemical behavior of laser shock peened Inconel 625 superalloy, *Surface & Coatings Technology*, 311 (2017), 46-54

ANEXOS



International Journal of
Molecular Sciences



Article

Behavior of Ni₂₀Cr Alloy in Molten Nitrate Salts

Nestor Belisario Gomez-Guzman, Daniel Lopez-Dominguez, Cinthya Dinorah Arrieta-Gonzalez, Jan Mayen, Eduardo Porcayo-Palafox, Jose Guadalupe Chacon-Nava, Jose Gonzalo Gonzalez-Rodriguez, Jesus Porcayo-Calderon and Roberto Ademar Rodriguez-Diaz

Topic Collection

Feature Papers in Materials Science

Edited by
Prof. Dr. Andreas Taubert



<https://doi.org/10.3390/ijms23147895>



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



Cuernavaca, Morelos, 24 de octubre de 2022.

DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN
COORDINADOR DEL POSGRADO
EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: "CORROSIÓN DE LA ALEACION Ni-20Cr Y EL ACERO T22 EN SALES FUNDIDAS DE NITRATO", que presenta el alumno **NESTOR BELISARIO GÓMEZ GUZMÁN**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente
Por una humanidad culta

DRA. MARYNA VASILIVNA VLASOVA
DR. ISAÍ ROSALES CADENA
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN
DRA. MAURA CASALES DÍAZ
DR. ROY LÓPEZ SESENES
DR. JESÚS PORCAYO CALDERON
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

Se adiciona efirma UAEM



Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

JORGE URUCHURTU CHAVARIN | Fecha:2022-10-24 14:47:36 | Firmante
erWU/Ca8M6/RA1J2w41NkLfoah2REy8XglvkmVzA700o9QOrSHRbUo25D2nIXaKaURS5KQGbGOtIwvkr0r5MvsnNAmrNhrWbN1kO6zGZZXbmZYCMtd2vX2ozRblZQlkqbc
Hncs74yFY SVNZLTIEN4Z3mm3pnn21+1gNGXRB OQqaesvFHVNM5hMJgcf658t3GZ7uGq/h571RBMguHmGdJW1HEUOj9e:cbciHK5TPR7P+TKQuJrEBqG77bw8ebWxOJTpB
Bzeq3dSNestZkv6Qf1N3/TBh7w3hz1dvUIXMIuNu+M+L9cqPYmMzjmK6QB4J+6QGTQDnIKyG6dA==

JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ | Fecha:2022-10-25 09:26:37 | Firmante
uwxxwSTD6e6iPatCZrVchbj7+pTBbhfyyWRIJJyDA8HJKzS96p3DuulzVlcl3VAY6ZdsRPqM0D3FNE4RBB7k9Ffkgoz0LhPeYBxpnZNdYbsqU3Rc4rTe9ZlyZB91rJ5iCCV m8
kp1xK5J1K/CQLLIMo1afHgTAWBXC9Gbl1o6NVFKYho1j26L6YE B0qPLTqWuPlp6z2qV2pwrOO0nTkNyyVfJxxBFKIMcO3sHijJSTFA6DuQhasQ290Lh+DgSnLQPLPHn2TnN17
isWYrajx60THUHSU444BF1qGqE5s1M7iigqJIMPaKa2CPkL2SM0rNZBRW5KkWG6ieQ==

MAURA CASALES DÍAZ | Fecha:2022-10-25 10:43:19 | Firmante
hgQlVqQMADdCKhJzJ8pC6BLuftrv+d1zYGrH1Z7rjRlqYJiSmX/QmC/Mw1jmu5eHF3PGvJ28W4mjinMxg4cp15MXVytDyIQosZVzSqDogmALGX2gFpWUwVw2pD96A0GvrbEihU
HD+T11RrKN8hgdukyk464F2sBEjn7ms4IwJD86sk92/w9ZECZbPialoFNngN8N2/8wnIKqPTSIJUS7gUS9enkvDdwJtgzLb3Rcds9ZpygHT+giRR8Tn6ZTIEwX8elL57yuX4Xu
797UJyzS49eJnewuJhin1VnYjKq/A7RdXnaPyXxU1+rMUrG119AL9MPu2vg2XA49oHA==

ROY LOPEZ SESENES | Fecha:2022-10-27 23:21:59 | Firmante
jJPVEBIXdYCd2dHf+ggEcbFy8C5gaXqITWgXdqP87Fz13FwhfHF7bb0TZvnOe5cDwFS2luZn6/HZJJM0T9KV+a79PoQME4dla9y40HxaQPBNaE2o/s0ZWPvbcY0eBDNv60k
46neLQCVp10Nu9aOnwAezBO/XJhftcA/8UD4lbqz02/9PDGxPPxD1A5EF+GmMp5fypW5e5RcnEoqO3+ EOLqN124QINWm4203la0yqLkxQkqUuU7jga2N4V9OD02gpy7m
mx8diywQxRw7hpwBoeW5IRjvqE13GSpsNqBMVJTYJucrCpQ3JXmaJAP/GtplyJimg==

MARYNA VASILIVNA VLASOVA | Fecha:2022-12-01 20:21:42 | Firmante
07QoAHxrkY VnKjehdLSy8cxT3g5DhQINJEppqSVknhI56HoJmtygoeIAwXfs/aINyF GehP8L0LJJKLdMx9aanOdYVYDYSKfWcwwtxlPdrdK61TrvKc+J93CLibLXoGpGzhuuN7A9v9
GfVewzRjkbYwIxHGHP/S/d28fBuXhvITidmfkQ4FRGgQX2utp+IQBIU876gWe0KGFGeRRGu245ZY/QHhFS0QvKWSDY14F1OkABfDfmitly6YPUp3pyAo7CbSi3Dco/RxQ
s/35HKBlzfZMw3PboKsrBOPfWefskXfZ6DQ8V+kwTwwMElo5HrQ/hgMwYDQ==

ISAI ROSALES CADENA | Fecha:2022-12-13 11:46:09 | Firmante
YDblufeMbvAkDc8hhXydBQBMsbno3/G2clsB Fbnx6qLr1x89NZ44f6942ZHNxTxmheezSpzgfGxAhAo0smY83qGERbb8FIRgo8qm51qJm2XfJ0ha7P2WBJDafNy0qwgpmz4
1Kc2OMaP SarRpfE1eFhy YreHkr+ExQ1Fuqf9KHVHSE Gg/Wag3e8wifD1VqfMBVhVrD5Um8VPR86TJcQAG1IALPgRzRpJ Pujp1OYhzmzDx13i1aA0CbsoL6zA6Uz1s1wL
AGZT04Do3DxFlchYvVYRIEhy7FF9hWdpp2wHKgS8GmfrQzuplHCNLqZBQxyGM8NvA==

JESÚS PORCAYO CALDERON | Fecha:2023-01-23 11:47:20 | Firmante
Nihl844LTJUmn1AyhiztKelTleykINTgHsq+I28sg9zmFTH4sc8Ux+AxDWH74VNLW0iHhkbBSvm+q5OICuw7JEqncLUPcNbciaZPGyTD3S5hBDSA1b5YnCcRfmqnd9OQdbr
akBQof0j2VOWmAGk++HtnEQ4N2P4V+voYGR39oP0hA Y0EivlR1xeAw+7w41ueylv9zbpDzpcGXp+QGgXnoAJLC4GmeYOrFY+c3MDKefdsK2ACK0w0YwqYBVIZG732+LC
oGsZlaAJtm6EPxRd5VpR3XxeEMjN0g80KV2Lo05p2bQfLJmFcpCu10WA4WAZ1gpyvmG6Ww==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o
escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



Gfc7CvoLR

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/MQ666dyXOelqV1uCiZpQEAg9zfmvIKXn>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023