

			INFORME TÉCNICO FINAL	Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ	Fecha: 23/03/2015	
				Página 1 de 174	

Grupo de Investigación	Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados	Facultad de Ciencias Químicas Ciudad Universitaria 28040 Madrid. Tel.: 913944215 email: fjperez@quim.ucm.es
Datos del Cliente	Razón social: FUNDACIÓN DOMINGO MARTÍNEZ Dirección: C/Gamazo 9, 6ºA, 47004 Valladolid Persona de contacto: Teléfono: 983 39 19 82 e-mail: fdm@fundaciondm.org	
Objetivos del Proyecto	“AUMENTO DE LA EFICACIA Y RENTABILIDAD DE LAS PLANTAS DE CONCENTRACION SOLAR TERMICA DE ALTA TEMPERATURA MEDIANTE LA MEJORA DEL COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES A ALTA TEMPERATURA”.	

Elaborado: Héctor Santos Barahona Gustavo García Martín Teresa de Miguel Gamo M ^a Isabel Lasanta Carrasco	Revisado y Aprobado: F. Javier Pérez Trujillo
Fecha y firma	Fecha y firma
Responsable Técnico	Director Grupo de Investigación

			INFORME TÉCNICO	Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ	Fecha: 23/03/2015	
				Página 2 de 22	

Contenido

1	INTRODUCCIÓN	3
2	CRONOGRAMA DE TRABAJO	4
3	REVISION BIBLIOGRAFICA.....	5
4	SIMULACIONES TERMODINAMICAS	6
5	SELECCIÓN DE MATERIALES Y RECUBRIMIENTOS	6
5.1	Deposición Química en fase Vapor (CVD)	7
6	DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS Y CARACTERIZACION	7
6.1	Materiales y Muestras estudiadas	7
6.2	Resultados obtenidos.....	8
6.3	Consideraciones	10
7	ENSAYOS EN SALES FUNDIDAS.....	12
7.1	Resultados del ensayo gravimétrico del acero al carbono A516 y el ferrítico P92 durante 2000 h en sales fundidas de composición 60% NaNO ₃ + 40% KNO ₃	12
7.2	Resultados del ensayo gravimétrico de los aceros inoxidables AISI 304 Y 430 durante 2000 h en sales fundidas de composición 60% NaNO ₃ + 40% KNO ₃	14
8	PUESTA A PUNTO DE SENSORES DE MONITORIZACIÓN	18
9	ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA.....	20
10	CONCLUSIONES	20
11	BIBLIOGRAFÍA	22

			INFORME TÉCNICO	Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ	Fecha: 23/03/2015	
				Página 3 de 22	

1 INTRODUCCIÓN

Bajo la temática *Tratamientos Superficiales de Protección Frente a la Corrosión en Condiciones Extremas de Trabajo*, la cual engloba las nuevas tecnologías relacionadas con la generación de energía, medios de transporte o mejora del medio ambiente; el grupo de investigación ISMN (Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados) dirigido por el Catedrático F. Javier Pérez Trujillo, único grupo de investigación de la Comunidad de Madrid que se encuentra certificado bajo la norma **EN-UNE ISO 9000:2008 (ER-1666/2009)**, presentó una propuesta basada en el aumento de la eficacia y rentabilidad de las plantas de concentración solar térmica de alta temperatura mediante la mejora del comportamiento de los materiales a alta temperatura. La propuesta recibió finalmente la aprobación por parte de la Fundación Domingo Martínez y tiene como objetivos fundamentales es establecer la base científica y tecnológica sobre el comportamiento de materiales y recubrimientos frente a la corrosión en condiciones extremas por sales fundidas a alta temperatura, lo cual permitirá el desarrollo de nuevos materiales mediante el tratamiento superficial de protección frente a la corrosión de los aceros que trabajan en condiciones extremas en las plantas CSP.

En cuanto a las actividades de diseminación realizadas y programadas para dar a conocer los resultados más relevantes de la investigación de este proyecto, hay que destacar la presencia en el congreso International Symposium on High temperature Oxidation and Corrosión los días 23-27 de Junio en Hakodate, Hokkaido Japan, con mención especial a la Fundación Domingo Martínez por su apoyo en la investigación realizada; el congreso en China (SolarPaces 16-19 septiembre) y prospecciones en Arabia Saudi para el segundo semestre de 2014.

Para el año 2015 y gracias al apoyo de la Fundación, se volverá a asistir al SolarPaces en Sudáfrica (13-16 Octubre) y se llevaran acabo prospecciones en Marruecos e Israel.

			INFORME TÉCNICO		Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ		Fecha: 23/03/2015	
					Página 7 de 22	

inoxidables y las aleaciones base Níquel, las cuales serían tenidas en cuenta para requerimientos más agresivos de temperatura, para aplicaciones de plantas solares de torre.

Para la segunda etapa del proyecto, dada la inactividad en el laboratorio de CVD, donde se llevan a cabo los recubrimientos, se ha optado por la elección de dos aceros inoxidables AISI 304 y el AIS 430, para validarlos en la sal fundida solar.

Con respecto a los recubrimientos escogidos para proteger los aceros al carbono fundamentalmente, se basaran inicialmente en recubrimientos de aluminio realizados por CVD, y si se lograra la optimización de los mismos, se intentarían depositar los aluminio/silicio o silicio.

5.1 Deposición Química en fase Vapor (CVD)

Como se ha comentado en el capítulo anterior, los recubrimientos seleccionados para este estudio son base aluminio, los cuales dan lugar a las especies intermetálicas FeAl y en particular las especies (FeAl y Fe₃Al) las cuales han despertado mucho interés en especial en las aplicaciones donde se requiere que los dispositivos operen a temperaturas elevadas. Este tipo de aluminuros son de fácil fabricación, tienen bajo costo y una buena resistencia a la oxidación y a la corrosión.

6 DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS Y CARACTERIZACION

Tras la realización de varias pruebas aproximativas de calibración experimental se ha logrado la deposición de Al mediante un reactor lecho fluidizado (FBR) sobre un sustrato metálico de P91. Según se logre reproducir este proceso se cubrirán los requisitos de deposición comprometidos en el marco del desarrollo del proyecto.

6.1 Materiales y Muestras estudiadas

Sustrato objetivo de acero P91, acabadas superficialmente con un desbaste hasta grano P600.

6.2 Resultados obtenidos

En la figuras 1, 2 y 3 se muestran las imágenes superficiales y transversales obtenidas para las muestras sometidas al proceso de recubrimiento.

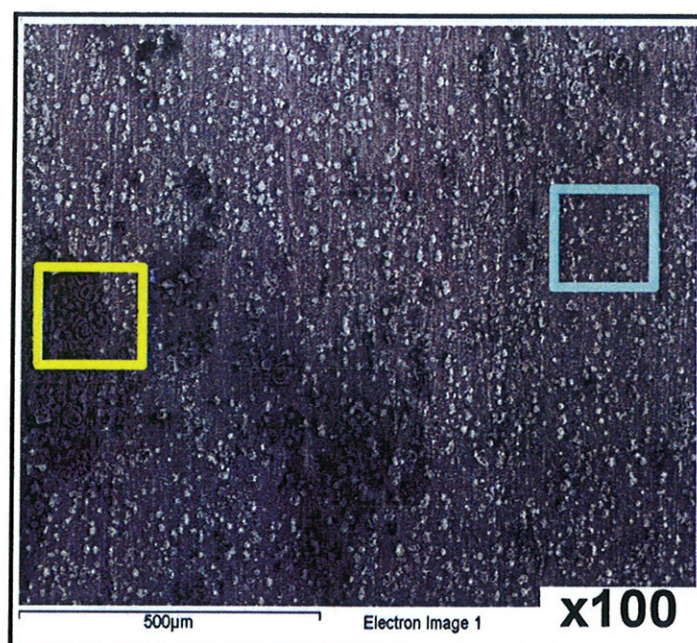
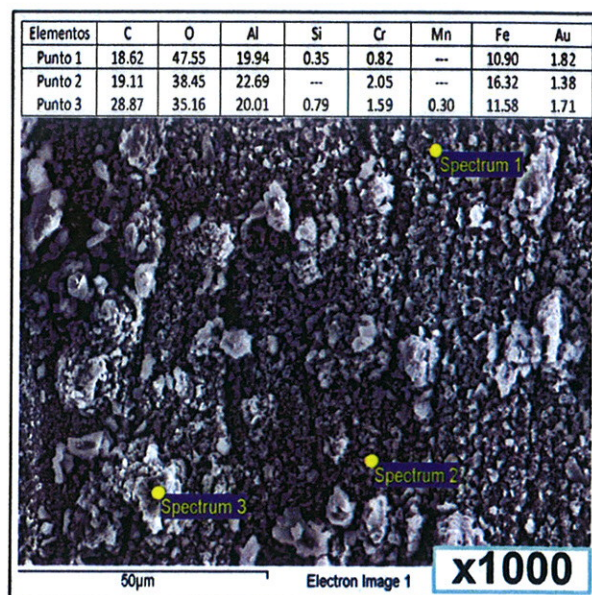
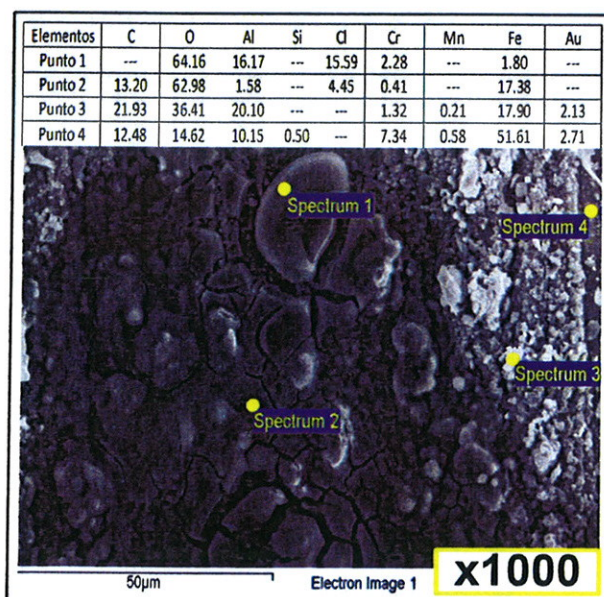


Figura 1. Micrografía superficial, muestra 1.



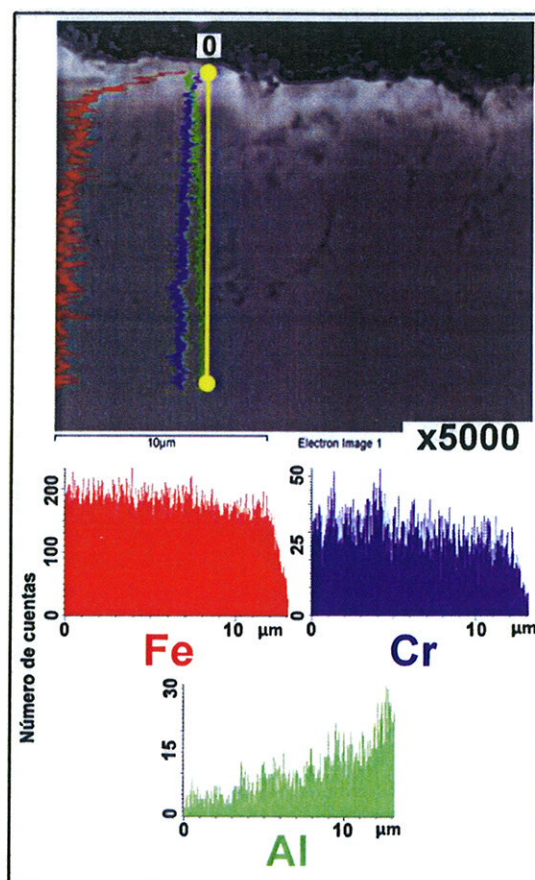
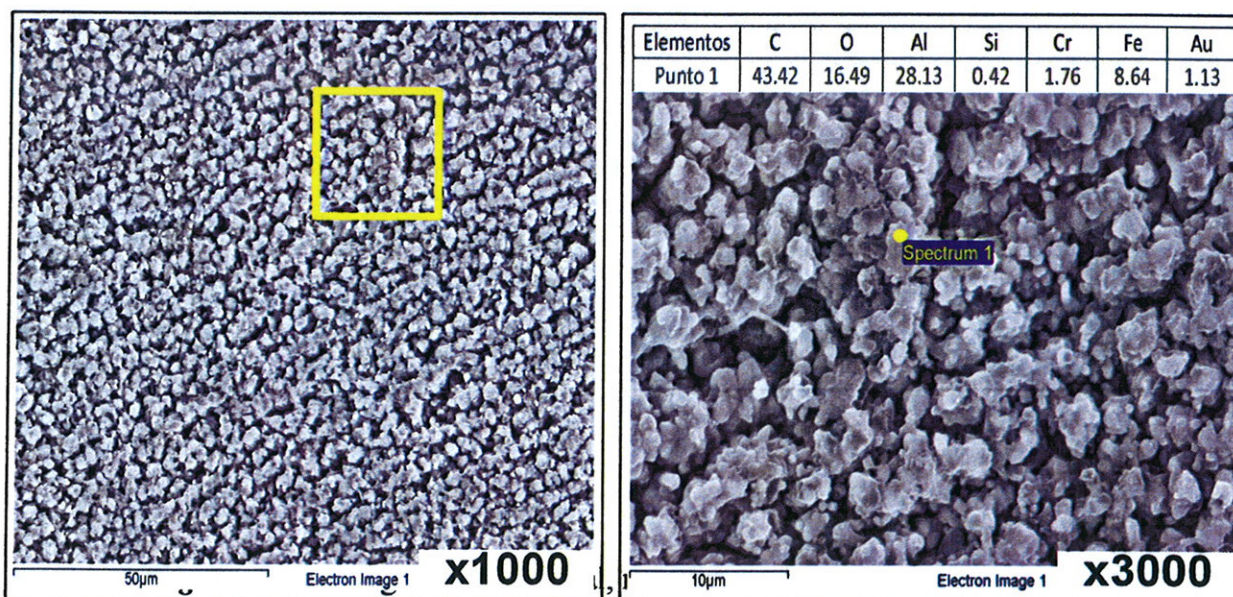


Figura 2. Micrografías superficial y transversal, muestra 1.



Los resultados aquí expuestos se refieren únicamente a los ensayos realizados. Este informe no podrá reproducirse parcialmente sin previa autorización del Grupo. Sólo se podrá reproducir el informe si se cita la fuente de referencia

			INFORME TÉCNICO		Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ		Fecha: 23/03/2015	
					Página 10 de 22	

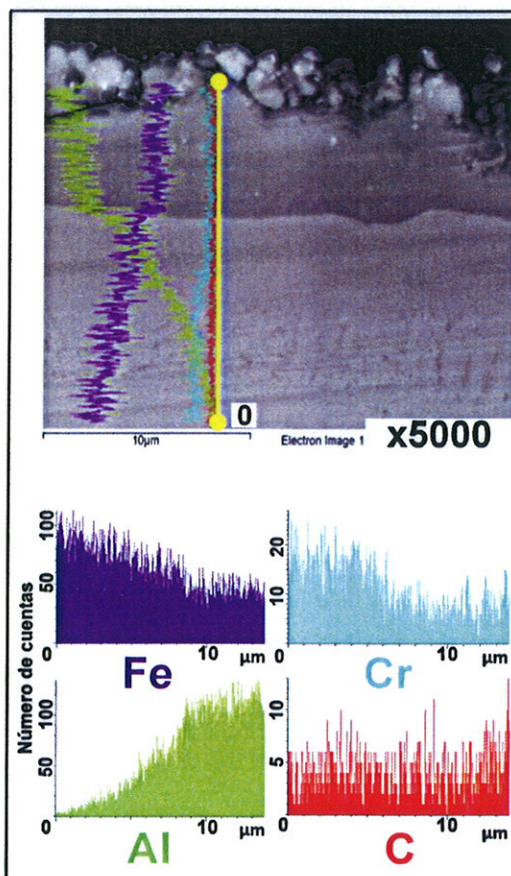


Figura 3. Micrografías superficial y transversal, muestra 2.

6.3 Consideraciones

En el caso de la muestra 1 el espesor de capa es muy reducido, con algunas áreas sin apenas recubrimiento, resultando las condiciones operativas respectivas totalmente insatisfactorias. Sin embargo, las pruebas de deposición sí resultan satisfactorias en el caso de la muestra 2, tanto en cuanto a la coherencia y espesor de capa. Los desarrollos experimentales subsiguientes seguirán las mismas condiciones operativas. Se plantearía un cambio en el proceso de embutición de la muestra para que al obtener una micrografía transversal la parte más externa del recubrimiento no se vea alterada, en forma de agrietamientos o delaminaciones.

			INFORME TÉCNICO	Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ	Fecha: 23/03/2015	
				Página 11 de 22	

A modo de conclusión, para esta etapa aun no se ha conseguido optimizar el recubrimiento para su validación posterior en sales fundidas. En el segundo semestre del proyecto se continuará con el desarrollo de estos recubrimientos y en función de los resultados obtenidos en el proceso de deposición de recubrimientos con CVD y dada la poca duración del proyecto, se valorará el uso de recubrimientos de circonas mediante la técnica Sol-Gel.

Durante el segundo semestre del año, la instalación de CVD se ha mantenido parada a la espera de que la empresa encargada de su mantenimiento realizase las labores oportunas. Dado este periodo de tiempo de inactividad, no se han podido llevar a cabo las optimizaciones necesarias para obtener recubrimientos más compactos y adherentes que soporten con mejores garantías el contacto con sales fundidas.

En cuanto a la técnica de Sol-Gel, se opto por no usarla dada el escaso tiempo y porque se opto por la opción del uso de mejores materiales, como los inoxidables, en vez de los aceros al carbono o bajo aleados con recubrimiento.

			INFORME TÉCNICO		Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ		Fecha: 23/03/2015	
					Página 12 de 22	

7 ENSAYOS EN SALES FUNDIDAS

7.1 Resultados del ensayo gravimétrico del acero al carbono A516 y el ferrítico P92 durante 2000 h en sales fundidas de composición 60% NaNO_3 + 40% KNO_3

Como se puede ver en la figura 4, tres probetas han sido controladas gravimétricamente para cada uno de los tiempos a fin de detectar posibles desviaciones aunque en este caso las ganancias de masa han sido similares en todas ellas, encontrándose entre 0,2 y 0,25 mg/cm^2 a las 2000 horas de ensayo. La evolución que presenta con el tiempo tiene una tendencia lineal y no se observa tendencia a la estabilización por lo que se supone que a mayores tiempos esta seguiría aumentando.

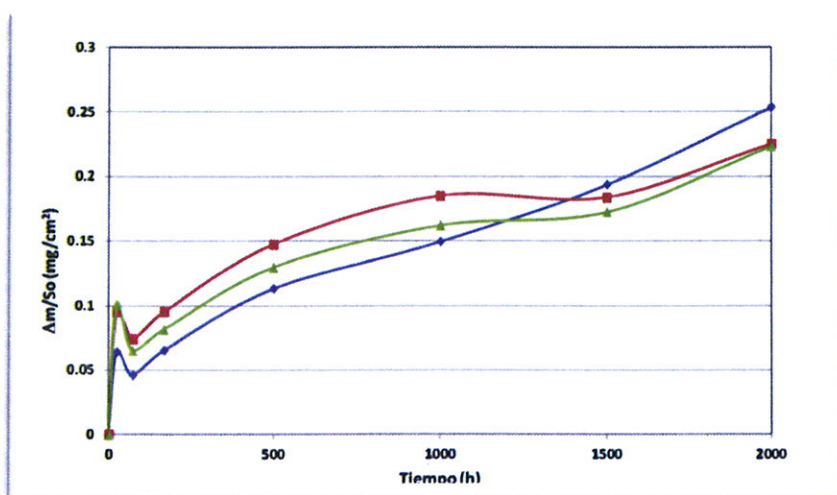


Figura 4. Evolución gravimétrica del acero A516 durante 2000 h a 390°C en 60% NaNO_3 +40% KNO_3 . Fuente: UCM.

De forma análoga al acero al carbono A-516, se llevó a cabo la validación el acero P92 en el mismo medio salino y en las mismas condiciones de presión y temperatura. En la gráfica que se muestra a continuación, se representa la evolución gravimétrica con el tiempo de tres probetas del material P92, inmersas en la sal 60% NaNO_3 + 40% KNO_3 .

			INFORME TÉCNICO		Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ		Fecha: 23/03/2015	
					Página 13 de 22	

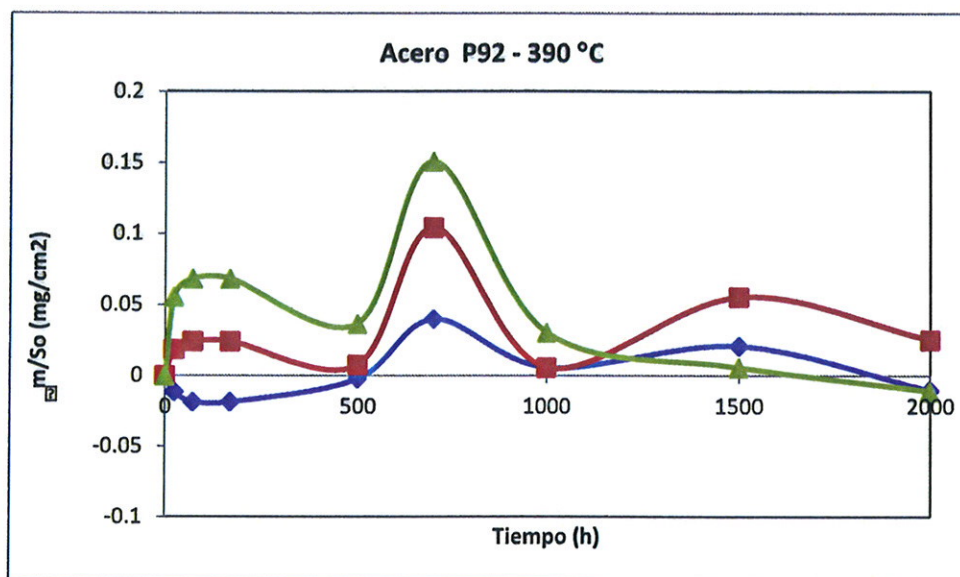


Figura 5. Evolución gravimétrica del acero P92 durante 2000 h a 390°C en 60%NaNO₃+40%KNO₃. Fuente: UCM.

Como se observa en la gráfica de la figura 5, el acero P92 se mantiene estable durante las 2000 horas del ensayo. Sufre una pequeña ganancia entorno a las 750 horas de 0.1mg, despreciable, pero que habrá que analizar cuando se vayan a caracterizar las muestras. La ganancia por unidad de superficie global, tras final el ensayo es prácticamente despreciable.

De los materiales que han sido ensayados en la mezcla salina 60%NaNO₃-40%KNO₃ a 390°C y 1atm de presión, el acero P92 es el que mejor comportamiento ha mostrado, con una ganancia de peso máxima al finalizar las 2000 horas de ensayo de 0.025mg/cm², frente a los 0.25mg/cm² que gana el acero al carbono A-516. Este hecho es debido al contenido de cromo del P92 que hace que se formen especies protectoras del tipo Cr₂O₃ o espinelas hierro-cromo. Debido al buen comportamiento del acero P92 va ser probado para la tecnología de alta, en torno a los 550-560°C.

			INFORME TÉCNICO		Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ		Fecha: 23/03/2015	
					Página 14 de 22	

7.2 Resultados del ensayo gravimétrico de los aceros inoxidables AISI 304 Y 430 durante 2000 h en sales fundidas de composición 60% NaNO₃ + 40% KNO₃

Aunque el comportamiento del acero P92 fue satisfactorio a 390°C en la sal binaria 60/40 pero no se pudieron llevar a cabo recubrimientos sobre el mismo, se ha optado por validar los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 430, cuyas composiciones se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Composición en % peso de los aceros inoxidables ensayados

Aceros	% EN PESO															
	Si	Al	Mn	Sn	Ni	Cu	Cr	P	Mo	Ti	Nb	Co	C	S	N	W
AISI 304	0,4	-	1,7	0,016	8,04	0,32	18,28	0,029	0,27	0,01	0,008	0,14	0,055	0,001	0,049	-
AISI 430	0,4	-	0,2	0,010	0,18	0,03	16,21	0,018	0,01	0,02	0,003	0,02	0,12	0,002	0,038	-

El ASI 304 [6-9] pertenece a la familia de los aceros inoxidable con un 18% de Cr y un 8% de Ni. Se caracteriza por presentar una buena resistencia frente a la corrosión al dotar al material de una capa protectora de Cr₂O₃.

El acero AISI 430 [9] es muy utilizado para aplicaciones donde se requiere una buena resistencia a la corrosión bajo tensión y especialmente en medios que contienen Cl⁻.

Al igual que para los aceros A-516 y P92, se han llevado a cabo ensayos gravimétricos de corrosión durante 2000 horas pero en este caso a 550°C, para poder simular la tecnología de torre central de las plantas CSP.

En la figura 6 se muestran las dos curvas gravimétricas de los aceros mencionados. En la figura 7 se muestra la caracterización mediante SEM de las muestras después de ensayo y en la figura 8, los resultados relativos a la caracterización mediante DRX.

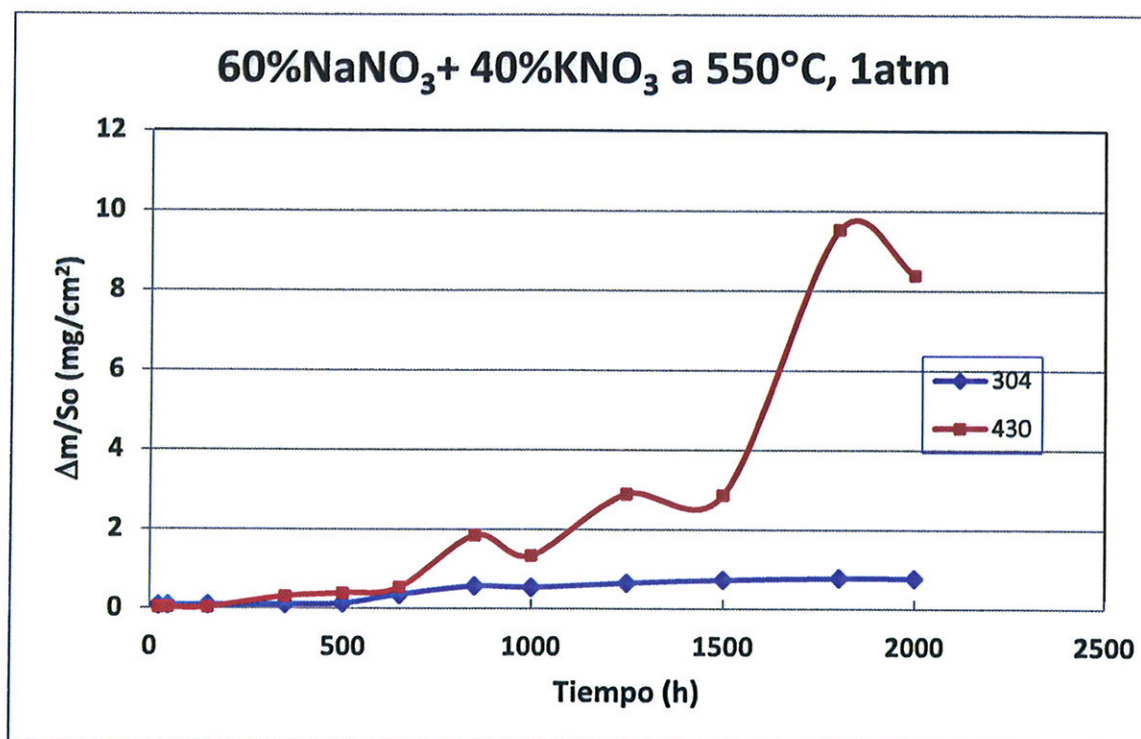


Figura 6. Evolución gravimétrica de los aceros AIS 304 y AISI 430 durante 2000 h en 60%NaNO₃+40%KNO₃. Fuente: UCM.

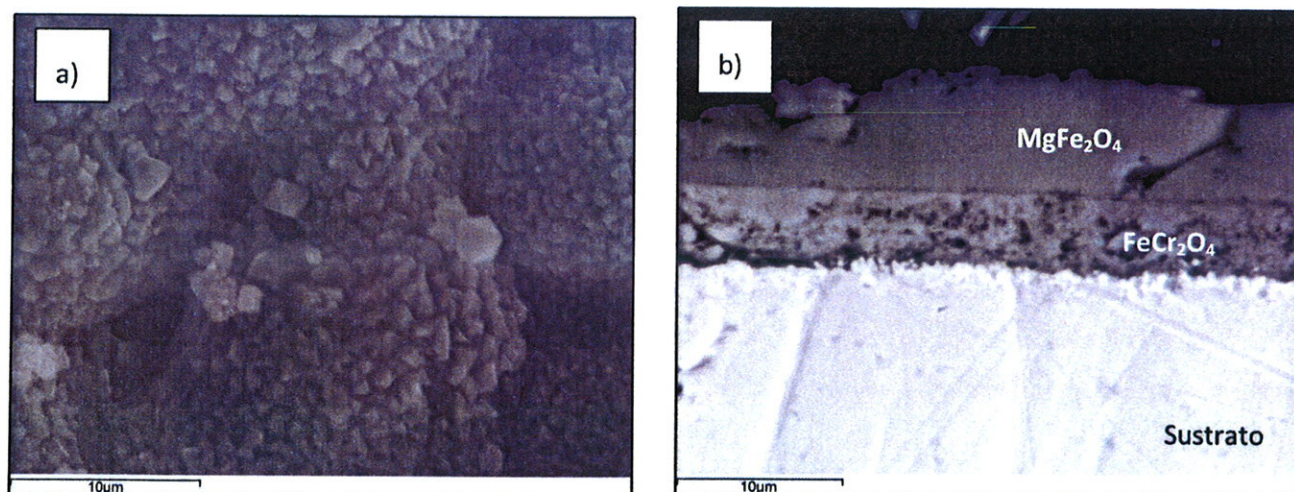


Figura 7. Caracterización mediante SEM del acero AISI 304 tras 2000 h en 60%NaNO₃+40%KNO₃, a) Micrografía superficial, b) Corte transversal.

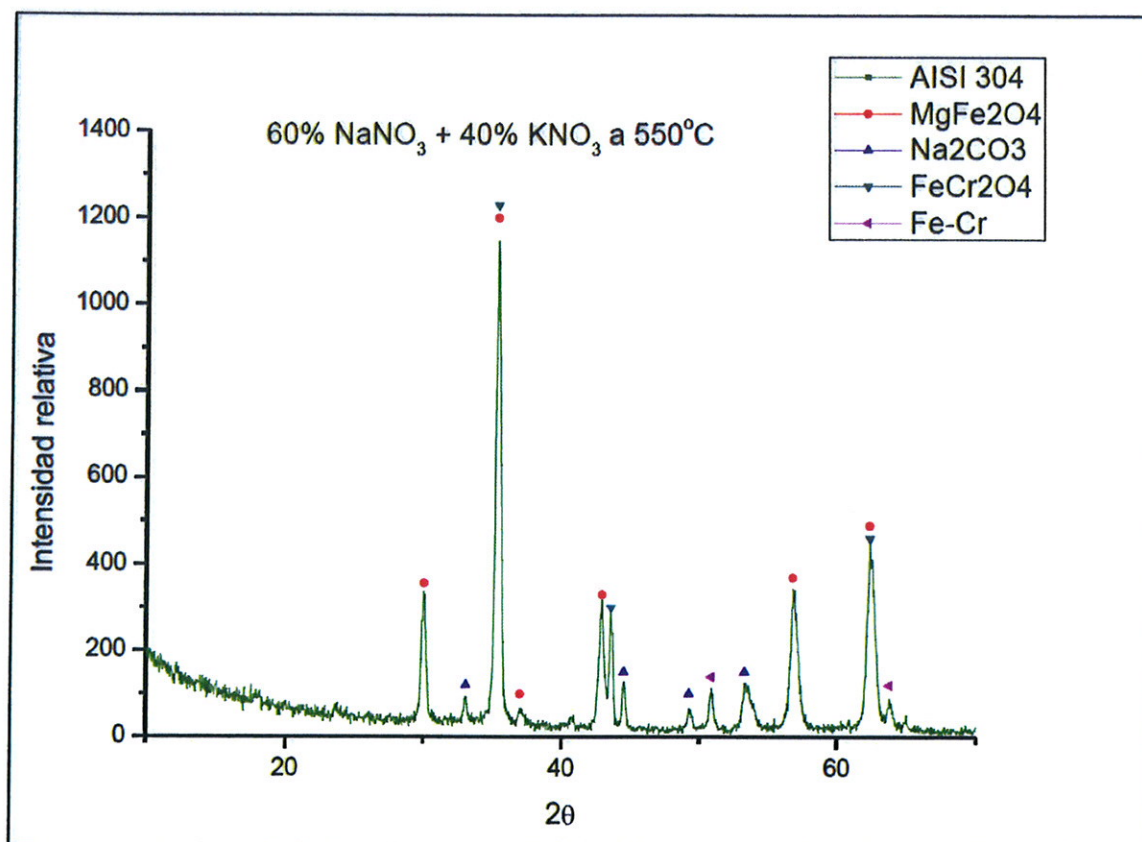


Figura 8. Caracterización mediante DRX del acero AISI 304 tras 2000 h en 60%NaNO₃+40%KNO₃.

Los resultados correspondientes a la caracterización del acero AISI 304 tras 2000 horas de inmersión en la sal fundida de composición 60%NaNO₃ + 40%KNO₃ reflejan la formación de una capa de unas 10µm de productos de corrosión, formados por espinelas de Fe-Cr, cercanas al sustrato y por espinelas de Mg-Fe en la zona más externa del acero y en contacto con la sal fundida, La combinación de ambas espinelas protegen al material tras 2000 horas de ensayo, revelando una ganancia de masa inferior a 1mg/cm².

En las figuras 9, 10 y 11 se muestran los resultados correspondientes a la caracterización del acero AISI 430 tras 2000 horas de inmersión en la sal 60%NaNO₃ + 40%KNO₃ a 550°C.

			INFORME TÉCNICO		Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ		Fecha: 23/03/2015	
					Página 17 de 22	

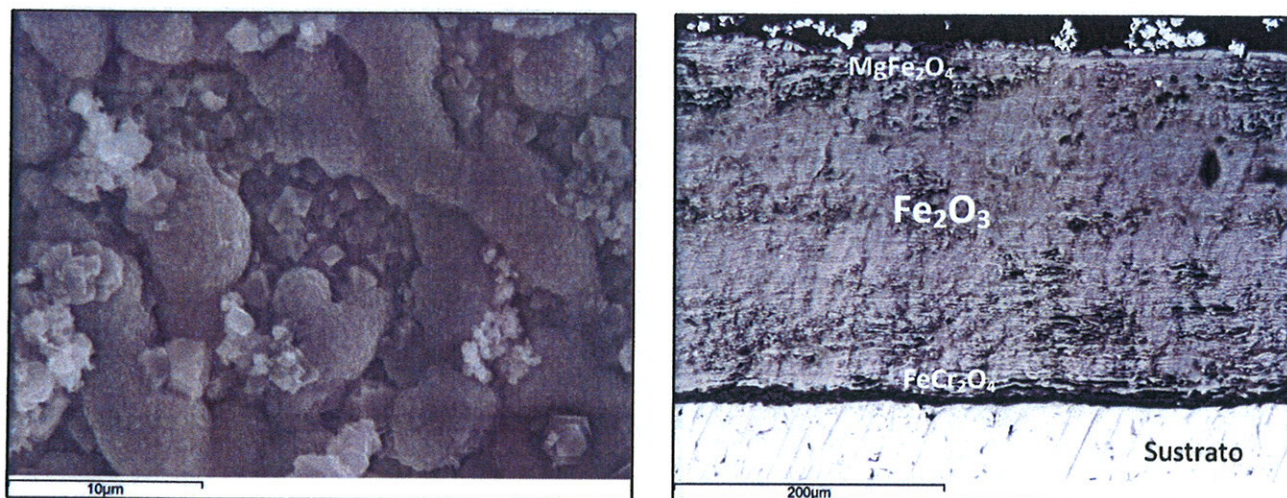


Figura 9. Caracterización mediante SEM del acero AISI 430 tras 2000 h en 60%NaNO₃+40%KNO₃, a) Micrografía superficial, b) Corte transversal.

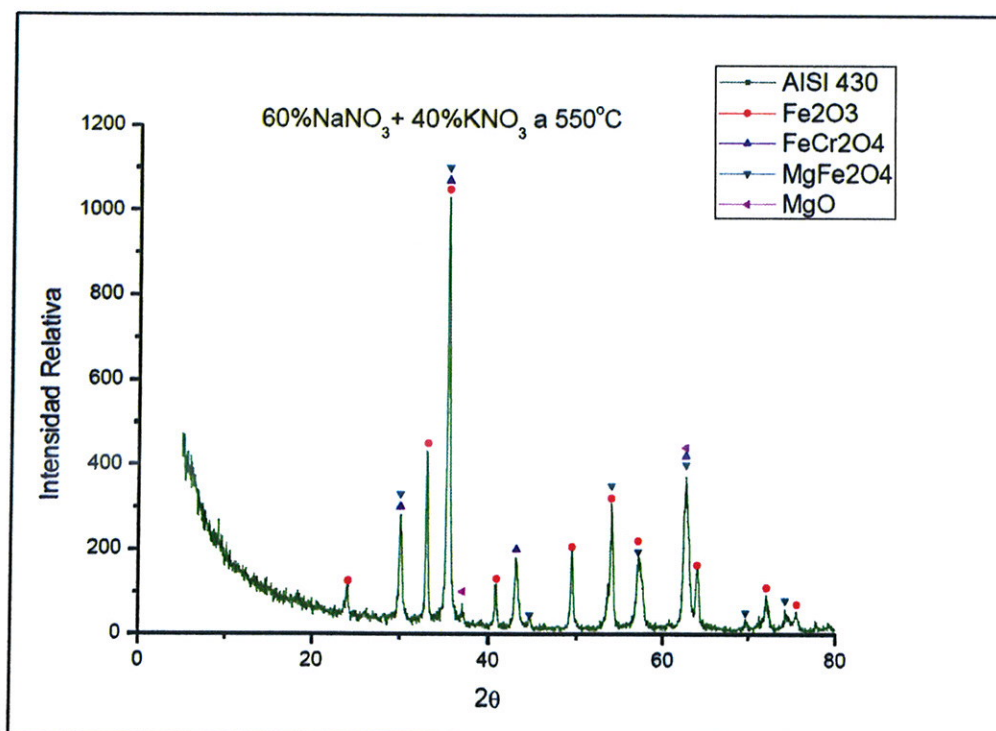


Figura 10. Caracterización mediante DRX del acero AISI 430 tras 2000 h en 60%NaNO₃+40%KNO₃.

			INFORME TÉCNICO		Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ		Fecha: 23/03/2015	
					Página 18 de 22	

Los resultados mostrados en las figuras 9 y 10 reflejan un peor comportamiento para el acero AISI 430 con una ganancia de 10 mg/cm^2 , diez veces superior a la del AISI 304, la cual se traduce en una capa de productos de corrosión superior a las $200 \mu\text{m}$, compuesta mayoritariamente por hematita.

Concluyendo, para la tecnología de torre, escogeríamos un AISI 304 frente al AISI 430.

8 PUESTA A PUNTO DE SENSORES DE MONITORIZACIÓN

El objeto de esta actividad es definir las etapas necesarias para el diseño de sensores de corrosión mediante medidas de impedancia electroquímica para la monitorización de la corrosión a elevada temperatura.

En la figura 11 se muestran algunas imágenes de los sensores que se han diseñado y fabricados en este tiempo.

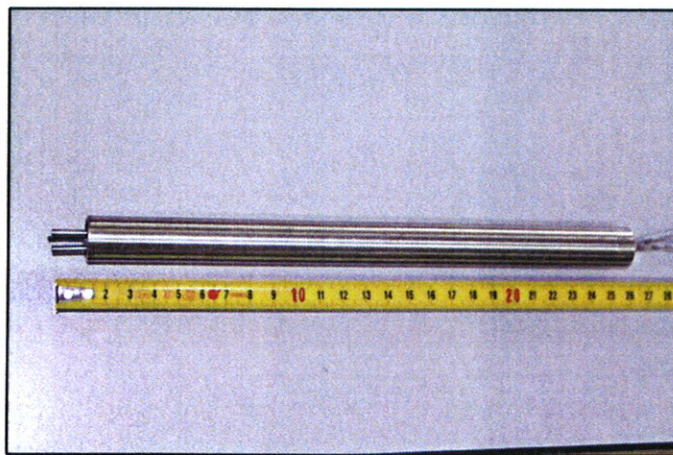


Figura 11. *Sensor experimental de monitorización.*

Se ha desarrollado el primer prototipo del sensor electroquímico para monitorizar la corrosión en medios de sales fundidas para almacenamiento solar. El diseño se ha realizado en base a experiencias anteriores en diferentes atmósferas [10-13].

			INFORME TÉCNICO		Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ		Fecha: 23/03/2015	
					Página 19 de 22	

Durante el segundo semestre del año se validará su funcionamiento para esta nueva aplicación comprobando su resistencia químico-mecánica frente al medio así, como la coherencia de las medidas de monitorización de la corrosión.

En la segunda etapa del proyecto se han podido llevar a cabo la construcción de un par de juegos de sensores y probarlos en la mezcla de sal binaria 60/40 a 390°C para comprobar su funcionamiento mediante ensayos impedancia electrónica en corriente alterna, EIS, pudiendo obtener unas primeras curvas que reflejan la resistividad del electrolito, en este caso la sal fundida. En la figura 12 se representa la variación de esta resistividad con el tiempo. Este ha sido un buen punto de partida para poder obtener una primera aproximación del mecanismo de corrosión que tiene lugar en el material en contacto con la sal binaria y que por falta de tiempo no ha dado tiempo a desarrollar en profundidad.

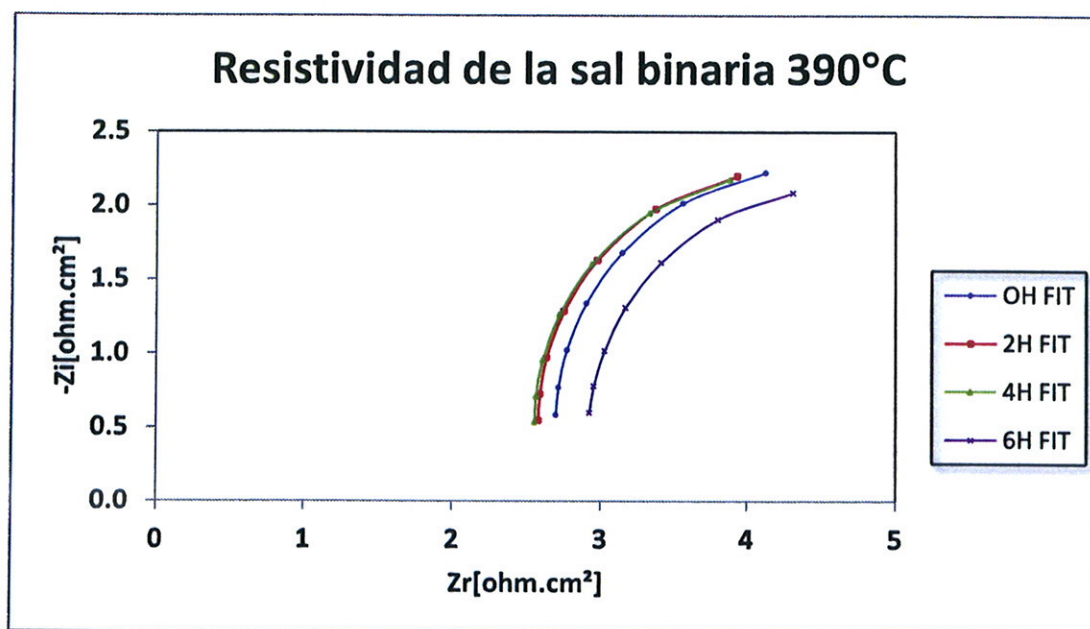


Figura 12. Resistividad de la sal binaria a 390°C.

			INFORME TÉCNICO		Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ		Fecha: 23/03/2015	
					Página 20 de 22	

9 ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA

Se han definido las etapas del ACV que se deben abarcar en su elaboración. Éstas serán aplicadas y desarrolladas durante el segundo semestre sobre el o los recubrimientos protectores desarrollados que presenten características adecuadas y se les vean perspectivas de utilización en las plantas termosolares industriales.

Esta actividad no ha podido tampoco finalizar por temas de tiempo y problemas de compatibilidad con el programa SimaPro.

10 CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta las premisas iniciales de la convocatoria y reflejadas en el título del proyecto: *“Aumento de la eficacia y rentabilidad de las plantas de concentración solar térmica de alta temperatura mediante la mejora del comportamiento de los materiales a alta temperatura”*, se plantearon el estudio del uso de materiales al carbono y bajo aleados recubiertos con aluminio y en una segunda etapa, el uso de materiales inoxidables, para validarlos en la tecnología solar, cilindro parabólico y torre. De este estudio se extraen las siguientes conclusiones.

1. Aceros bajo aleados, tipo P92, con un contenido en cromo del 8.5-9.5%, presentan un comportamiento excelente para la tecnología solar de cilindro parabólico, 390°C, mezcla 60%NaNO₃/40%KNO₃; frente a los aceros al carbono convencionales como puede ser el A-516.
2. En cuanto a la tecnología de torre, en la que se alcanzan temperaturas en torno a los 550°C, aceros del tipo ASIS 304, tienen un comportamiento óptimo para estar en contacto con la mezcla 60%NaNO₃/40%KNO₃, al desarrollar unas capas protectoras del tipo espíneas Fe-Cr y Fe-Mg, las cuales les protegen de su deterioro frente al efecto corrosivo de la mezcla salina.

			INFORME TÉCNICO		Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ		Fecha: 23/03/2015	
					Página 21 de 22	

3. La monitorización de los procesos de corrosión que tienen lugar en los materiales que trabajan en estas tecnologías, es posible llevarla a cabo mediante los dispositivos mostrados en este proyecto, que aunque no se han podido desarrollar en su totalidad, si que ofrecen ya unas primeras aproximaciones de los fenómenos que tienen lugar en el electrolito, mezcla salina fundida en contacto con el acero que las contiene.
4. Es importante, previo a cualquier estudio de este tipo, el uso de software de simulación, como en este caso el Factsage, ya que ofrecen una primera aproximación, del sistema o proceso que va a tener lugar en las condiciones que se hayan fijado.

			INFORME TÉCNICO	Código N1304	Edición 01
			PROYECTO FUNDACION DOMINGO MARTINEZ	Fecha: 23/03/2015	
				Página 22 de 22	

11 BIBLIOGRAFÍA

1. Bale, C.W., et al., *FactSage thermochemical software and databases-recent developments*. Calphad, 2009. **33**(2): p. 295-311.
2. C.W. Bale, P.C., S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, and J.M. R. Ben Mahfoud, A.D. Pelton and S. Petersen, *FactSage Thermochemical Software and Databases*. Calphad, 2002. **26**(2): p. 189-228.
3. Bauer, T., et al., *Material aspects of Solar Salt for sensible heat storage*. Applied Energy. **111**(0): p. 1114-1119.
4. Moore R, V.M., Ho CK, Siegel NP, Kolb JK, *Design considerations for concentrating solar power tower systems employing molten salt*. Sandia National Laboratories; Report No.: SAND2010-6978., 2010.
5. Tortorelli, P.F. and P.S.B.a.J.R.D., *SELECTION OF CORROSION-RESISTANT MATERIALS FOR USE IN MOLTEN NITRATE SALTS*. OAK Ridge National Laboratory. , 1989.
6. Huntz, A.M., et al., *Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **447**(1-2): p. 266-276.
7. Karimi, N., et al., *Characterization of the oxides formed at 1000°C on the AISI 304 stainless steel by X-ray diffraction and infrared spectroscopy*. Applied Surface Science, 2008. **254**(8): p. 2292-2299.
8. Kumar, V. and N. Arora, *High Temperature Corrosion Behaviour of 20MnMoNi55 and AISI 304 Bare Steel in 75wt.%Na2SO4+25wt.%K2SO4 Molten Salt Environment at 900°C*. Procedia Materials Science, 2014. **5**(0): p. 76-85.
9. Saeki, I., et al., *Growth process of protective oxides formed on type 304 and 430 stainless steels at 1273 K*. Corrosion Science, 1998. **40**(8): p. 1295-1302.
10. Darowicki, K., S. Krakowiak, and P. Ąšlepsi, *Evaluation of pitting corrosion by means of dynamic electrochemical impedance spectroscopy*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(17-18): p. 2909-2918.
11. F.J. Pérez, J.N., J.A. Trilleros, M.P. Hierro *Hot Corrosion Monitoring of Waste Incineration Corrosion*. Materials Science Forum, 2006. **522-523**: p. 531-538.
12. Floyd, F.L., et al., *Using electrochemical impedance spectroscopy to predict the corrosion resistance of unexposed coated metal panels*. Progress in Organic Coatings, 2009. **66**(1): p. 8-34.
13. Hamlaoui, Y., F. Pedraza, and L. Tifouti, *Corrosion monitoring of galvanised coatings through electrochemical impedance spectroscopy*. Corrosion Science, 2008. **50**(6): p. 1558-1566.