



## TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

### **ANÁLISE DA CORROSÃO DO AÇO VM12 EM UMA MISTURA DE SAIS (NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>) EM ALTA TEMPERATURA**

Fernando da Rosa Wassler  
Matrícula: 00262580

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Schneider  
Co-orientador: Dr. Axel Kranzmann

Outubro de 2022

## **AGRADECIMENTOS**

Para chegar onde estou hoje, tive ajuda de várias pessoas. Dentre elas, eu gostaria de agradecer, primeiramente, à minha família, por sempre ter estado lá quando mais precisei, por me apoiar nas minhas decisões e por sempre me incentivar a estudar e ir em busca dos meus sonhos. Destaque especial ao meu irmão Rafael, que dividiu a moradia e os sonhos comigo durante minha graduação, compartilhando diariamente as derrotas e vitórias dessa caminhada.

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo ensino de excelência e por todas as oportunidades proporcionadas.

Aos meus professores, principalmente aos do curso de Engenharia de Materiais, por terem orientado e direcionado diversos aprendizados ao longo da minha formação.

À BAM (Instituto Federal de Pesquisa e Testes de Materiais Alemão), localizada em Berlim, Alemanha, por ter me acolhido e me proporcionado a oportunidade de trabalhar no projeto que veio a ser o tema do meu TCC. E, principalmente, ao departamento 5.1, responsável por estudos voltados à metalografia, fractografia e ao envelhecimento de materiais de engenharia, chefiado pelo Dr. Axel Kranzmann.

Aos meus amigos, pelo apoio, pelos momentos de descontração, risadas e parceria ao longo destes anos.

A todos que, de alguma forma, contribuíram na minha formação e caminhada até aqui, muito obrigado.

“A preguiça é a mãe do progresso.  
Se o homem não tivesse preguiça  
de caminhar, não teria inventado a  
roda.”

Mario Quintana

## RESUMO

Desde as últimas décadas, o mundo se depara com uma crescente demanda energética, o que levou muitos países a buscar e aperfeiçoar fontes renováveis de energia que não contribuam para o aquecimento global nem agravem os efeitos das mudanças climáticas. Um exemplo é o desenvolvimento de energia solar térmica concentrada, do inglês “concentrated solar power (CSP) plant”. Esse sistema usa a energia do sol para produzir eletricidade e tem sido uma opção atrativa, pois o acoplamento de um sistema de armazenamento de energia térmica (TES) a essas plantas permite que a energia seja produzida mesmo em períodos sem radiação solar. Atualmente, esses sistemas já existem e possuem nitretos como fonte TES, porém os nitretos possuem limitações quanto à temperatura máxima na qual podem ser trabalhados, além de poder causar problemas ambientais e sanitários em caso de vazamento. Para contornar esses problemas, novas misturas vêm sendo estudadas para substituir os nitretos - como os cloretos. Contudo, as ligas metálicas utilizadas nas plantas são próprias para nitretos e não para cloretos. Logo, é necessário encontrar uma liga que possa suportar as condições de trabalho exigidas pelos cloretos. O objetivo deste trabalho foi estudar a possibilidade de se utilizar uma mistura eutética de  $MgCl_2$ - $KCl$ - $NaCl$  como fluido de transferência de calor (HTF) e TES em CSP. Para isso, conduziu-se um estudo de corrosão para verificar qual seria a vida útil de uma planta CSP utilizando a mistura eutética de cloretos. Foi utilizado o aço inoxidável VM12 para simular a estrutura da planta (este é um dos aços utilizados para a construção dessas plantas). Todos os experimentos, bem como a mistura de sais utilizada neles, foram produzidos na BAM (Instituto Federal de Pesquisa e Testes de Materiais), objetivando minimizar a ocorrência de erros. Os testes foram feitos em ambiente controlado em 3 tempos diferentes - 96, 240 e 480 h. Os resultados encontrados não foram promissores para a aplicação dessa mistura eutética em plantas comerciais, uma vez que a taxa de corrosão para aplicações comerciais é limitada a 0,01 – 0,03 mm/ano e o obtido no trabalho foi de 1,06849 mm/ano e 1,75847 mm/ano. Um dos principais problemas enfrentados foi a presença de impurezas como água e oxigênio, que, mesmo em quantidades pequenas, sempre estão presentes no sistema, o que leva à formação de impurezas corrosivas como o  $MgOH^+$ .

Palavras-chave: cloretos fundidos; energia solar térmica concentrada (CSP); aço VM12; fluido de transferência de calor (HTF); corrosão.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferentes configurações de CSP: a) calha parabólica, b) coletor linear Fresnel, c) torre solar e d) disco parabólico.....	4
Figura 2: Conceito de uma usina da próxima geração de CSP utilizando cloretos como TES/HTF, em que um sistema de controle de corrosão está integrado ao sistema. O tanque de sal quente funciona em temperaturas > 700°C.....	7
Figura 3: Diagramas de fase medidos e simulados de MgCl <sub>2</sub> -KCl-NaCl em mol. % ou wt. % disponíveis na literatura: a) Scholich em mol. % [50]; b) Jänecke (nota, aqui o eixo inferior é rotulado inversamente em mol. % com ions duplos (NaCl) <sub>2</sub> e (KCl) <sub>2</sub> ) [51]; c) Podlesnyak et al. em mol. % [52]; simulação por FactSage em d) Vidal et al. em wt. % [14], e) Mohan et al. em wt. % [18], e f) [1] mol. %. A composição eutética com a temperatura mínima de fusão é marcada com um círculo vermelho.....	11
Figura 4: : Fluxograma indicando as etapas seguidas durante o trabalho.....	17
Figura 5: Sistema utilizado na preparação da mistura de sal, como no experimento de corrosão. As setas indicam o fluxo de argônio no sistema.....	18
Figura 6: Diagramas de Ellingham indicando a pressão parcial de oxigênio para a formação dos óxidos. Linha 1: MgO. Linha 2: TiO <sub>2</sub> . Linha 3: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; a) a 400°C; b) a 500°C.....	19
Figura 7: Reator de vidro com componentes.....	20
Figura 8: Cadinho com Ti no fundo do reator, antes e depois do experimento.....	20
Figura 9: Diagramas ternários mostrando a composição eutética e o ponto de fusão escolhido.....	21
Figura 10: Balança digital de 5 casas decimais.....	22
Figura 11: Ciclo de aquecimento utilizado para a homogeneização das misturas de sais.....	22
Figura 12: a) Mistura de sais antes da homogeneização b) Mistura de sais após a homogeneização.....	23
Figura 13: Vista superior e inferior da saída de argônio.....	24
Figura 14: a) misturas 1-5 dentro do dessecador; b) misturas 6-10 em contato com a umidade ambiente.....	25
Figura 15: Perfil da amostra bruta.....	25
Figura 16: a) Medidor de rugosidade; b) Medidor de espessura.....	26
Figura 17: Pontos de medida em todas as amostras.....	26
Figura 18: Direções das medidas de rugosidade.....	27
Figura 19: a), b) e c) preparo da amostra para o experimento; d) após o experimento.....	28

Figura 20: Ciclo de aquecimento utilizado para o experimento de corrosão.....	28
Figura 21: Ferramentas utilizadas para quebrar o sal ao redor da amostra.....	28
Figura 22: a) Equipamento utilizado para cortar as amostras; b) Equipamento utilizado para lixar e polir as amostras. ....	29
Figura 23: Gráfico da variação da temperatura e da umidade durante o período de 46 dias. ....	30
Figura 24: TGA da mistura 2 (equivalente para misturas de 1-5).....	31
Figura 25: TGA da mistura 8 (equivalente para misturas de 6-10).....	31
Figura 26: Gráficos mostrando o perfil da superfície da amostra SM240 a) no comprimento; b) na largura. ....	33
Figura 27: Mapeamento 3D da superfície da amostra SM240.....	34
Figura 28: Amostras após ter sido removida da mistura de sais. ....	34
Figura 29: Amostra depois do fio de NiCr ser removido.....	35
Figura 30: Amostra SM96 após permanecer 1 min na solução de ácido nítrico; a) Frente; b) Verso. ....	35
Figura 31: Orifícios circulares encontrados na amostra SM96; a) Frente; b) Verso.....	35
Figura 32: a) Área escolhida para o mapa 3D; b) Mapa 3D.....	36
Figura 33: Amostra 2SM96 após limpeza de 20min.....	37
Figura 34: Cortes feitos na amostra SM96. ....	37
Figura 35: Corte transversal da amostra SM96(18017.1). ....	38
Figura 36: Imagem MEV da seção transversal da camada de corrosão da amostra SM96(18017.1).....	38
Figura 37: Imagem da camada de corrosão da amostra SM96(18017.1), feita no microscópio eletrônico de varredura. ....	38
Figura 38: EDS da amostra SM96(18017.1). ....	39
Figura 39: EDS da amostra 2SM96. ....	40
Figura 40: a) Amostra SM240 depois de ter sido limpa por 1 min. b) Amostra SM240 depois de ter sido limpa por 20 min. ....	41
Figura 41: a) Áreas a serem analisadas; b) Espectro para a área branca na parte superior; c) Espectro para a área da amostra; d) Espectro para a camada de óxido preto. ....	42
Figura 42: a) Áreas a serem analisadas; b) Espectro para a área em volta do orifício; c) Espectro para a área dentro do orifício.....	43
Figura 43: Amostra 2SM240 após o experimento de corrosão.....	44
Figura 44: a) Áreas a serem analisadas na amostra 2SM240; b) Espectro para a camada branca; c) Espectro para a camada de óxido preto; d) Espectro para a superfície da amostra. ....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperatura de fusão dos sais puros. ....	10
Tabela 2: Composição eutética e temperatura de fusão do MgCl <sub>2</sub> -KCl-NaCl encontrados na literatura, como também a média e o desvio padrão. E: experimental; S: simulação. ....	12
Tabela 3: Proporção dos elementos utilizados na preparação das misturas. ....	22
Tabela 4: Massa dos elementos utilizados em todas as misturas, e a massa perdida no final do processo. Na mistura 1, a massa do cadinho não pôde ser medida. ....	23
Tabela 5: Composição química do aço VM12 (conforme análise prévia realizada pela BAM). ....	25
Tabela 6: Valores das dimensões da amostra SM96. ....	27
Tabela 7: Valores dos corpos de referência. ....	27
Tabela 8: Ganho de massa em 40 dias. ....	30
Tabela 9: Perda de massa durante os ciclos de aquecimento na análise TGA. ....	32
Tabela 10: Rugosidade na amostra SM240. ....	32
Tabela 11: Taxa de corrosão para as amostras 2SM96 e SM240. ....	46

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AIE – International Energy Agency

$\text{AlCl}_3$  – cloreto de alumínio

ANU – Australian National University

Ar – argônio

ASTM – American Society for Testing and Materials

$\text{BaCl}_2$  – cloreto de bário

BAM – Bundesanstalt für Materialforschung und–prüfung (Instituto Federal de Pesquisa e Testes de Materiais)

$\text{BeF}_2$  – fluoreto de berílio

$\text{CaCl}_2$  – cloreto de cálcio

$\text{Cl}_2$  – cloro

$\text{Cl}^-$  – ânion cloreto

cp – Capacidade térmica específica

CP – calha parabólica

Cr – cromo

$\text{CrCl}_2$  – cloreto de cromo

CSP – concentrated solar power (energia solar térmica concentrada)

DLR – German Aerospace Center

DP – disco parabólico

DSC – calorimetria exploratório diferencial

EDS – espectroscopia de dispersão de energia

EU – União Europeia

EUA – Estados Unidos da América

Fe – ferro

$\text{FeCl}_2$  – cloreto de ferro

FRT – ferramenta de metrologia FRT MicroProf<sup>®</sup> TTV

Ha – Hastelloy

HCl – ácido clorídrico

HSC – simulador da HSC Chemistry

$\text{HNO}_3$  – ácido nítrico

HTF – heat transfer fluid (fluido de transferência de calor)

H<sub>2</sub>O – água

In – Incoloy

IN – Inconel

KCl – cloreto de potássio

KNO<sub>3</sub> – nitrato de potássio

LCOE – custo nivelado de energia

LF – coletor linear Fresnel

LiCl – cloreto de lítio

LiF – fluoreto de lítio

MEV – microscópio eletrônico de varredura

MgCl<sub>2</sub> – cloreto de magnésio

MD – Molecular Dynamics

MgO – óxido de magnésio

MgOHCl – hidroxocloreto de magnésio

MgOH<sup>+</sup> – hidróxido de magnésio

MS – espectroscopia de massa

N<sub>2</sub> – gás nitrogênio

NaCl – cloreto de sódio

NaNO<sub>3</sub> – nitrato de sódio

NaOH – hidróxido de sódio

Ni – níquel

NiCl<sub>2</sub> – cloreto de níquel

NREL – National Renewable Energy Laboratory

O<sub>2</sub> – oxigênio

ORNL – Oak Ridge National Laboratory

PO<sub>2</sub> – pressão parcial de oxigênio

Q – armazenamento de calor sensível

SINAP-CAS – Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences

SolarPACES – Solar Power and Chemical Energy Systems

STES – sensible thermal energy storage (sistema de armazenamento de calor sensível)

TES – thermal energy storage (sistema de armazenamento de energia térmica)

TGA – análise termogravimétrica

ThF<sub>4</sub> – tetrafluoreto de tório

Ti – titânio

TiO<sub>2</sub> – óxido de titânio

TS – torre solar

UF<sub>4</sub> – tetrafluoreto de urânio

V – volume

ZnCl<sub>2</sub> – cloreto de zinco

T<sub>%</sub> – porcentagem em massa

ρ – densidade

ΔT – variação da temperatura

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
3.1	ENERGIA SOLAR TÉRMICA CONCENTRADA (CSP).....	4
3.1.1	Próxima geração de CSP utilizando cloretos .....	6
3.1.2	Próxima geração de CSP utilizando MgCl <sub>2</sub> -KCl-NaCl para TES em altas temperaturas .....	8
3.2	PROPRIEDADES NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> .....	9
3.2.1	Temperatura mínima de trabalho e diagrama de fase .....	9
3.2.2	Pressão de vapor e temperatura máxima de trabalho.....	12
3.3	CORROSÃO .....	14
3.3.1	Mecanismos e comportamento da corrosão .....	14
3.3.2	Morfologia da superfície do aço.....	16
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>17</b>
4.1	PREPARAÇÃO DA MISTURA DE SAIS.....	20
4.2	EXPERIMENTO DE CORROSÃO DO AÇO VM12 .....	25
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>30</b>
5.1	ANÁLISE DOS SAIS POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA).....	30
5.2	EXPERIMENTO DE CORROSÃO .....	32
5.2.2	SM96 e 2SM96.....	35
5.2.3	SM240 e 2SM240.....	41
5.3	TAXA DE CORROSÃO .....	46
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>47</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>48</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>49</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O aquecimento global agrava os efeitos das mudanças climáticas devido à crescente demanda global por energia [1]. As comunidades científica e industrial estão empregando esforços na diversificação de fontes sustentáveis de energia limpa [2]. Por exemplo, o desenvolvimento de energia solar térmica concentrada (energia heliotérmica), do inglês “concentrated solar power (CSP) plant”, que usa a energia do sol para produzir eletricidade e tem sido uma opção atrativa devido ao fácil acoplamento de um sistema de armazenamento de energia térmica, do inglês “thermal energy storage” (TES), para produzir energia limpa [3].

A tecnologia TES tem a vantagem de possibilitar o armazenamento de energia térmica para utilização posterior, reduzindo a lacuna entre a oferta e demanda de energia durante períodos nublados ou à noite [4]. Dentre os sistemas de TES, o mais amplamente utilizado é o de armazenamento de calor sensível, do inglês “sensible thermal energy storage” (STES) [1]. Os materiais utilizados para STES são geralmente líquidos ou sólidos e utilizam a capacidade térmica devido à variação de temperatura durante a carga e a descarga de energia [5, 6]. Os líquidos convencionais para as STES incluem água pressurizada, óleos térmicos, metais fundidos e sais fundidos. Dentre eles, os sais fundidos têm sido aplicados com sucesso em plantas CSP [1].

Os sistemas comerciais TES de sais fundidos possuem 2 configurações possíveis. Uma é o armazenamento indireto, utilizando o sal fundido como armazenador da energia (geralmente utilizado numa instalação parabólica através da CSP) com uma temperatura máxima inferior de 400°C. A outra é a de armazenamento direto, frequentemente utilizado em uma torre CSP com sal fundido sendo utilizado tanto como fluido de transferência de calor, do inglês “heat transfer fluid” (HTF), quanto como sistema de armazenamento de energia (TES) até cerca de 565°C [7, 8].

Hoje em dia, a maioria das plantas comerciais de CSP utilizam misturas de sais a base de nitratos como TES devido às suas propriedades, tais como: temperatura de fusão favorável e estabilidade térmica (para a aplicação dada), baixa viscosidade, alta capacidade térmica, baixa pressão de vapor e custos relativamente baixos [1]. Entretanto, a temperatura máxima de trabalho dos sais a base de nitratos é limitada - por volta de 565°C, devido à sua decomposição térmica [9]. Além disso, caso haja um vazamento nas plantas que utilizam sais à base de nitratos podemos ter um risco ambiental e sanitário, uma vez que o vapor desses sais pode causar chuva ácida, explosões e asfixia.

A próxima geração de CSP com temperaturas de trabalho maiores nos TES/HTF, para uma eficiência maior na conservação de energia e um custo menor, já

vem sendo estudada [1]. Um desses sistemas utiliza cloretos e vem sendo estudado há alguns anos [10, 11, 12, 13]. A mistura eutética dos sais  $MgCl_2$ -KCl-NaCl vem sendo identificada como uma das mais promissoras substituintes para atuar como TES/HTF nessa próxima geração de CSP devido ao baixo custo ( $<0,35$  \$/kg [9, 10]), abundância dos elementos e propriedades favoráveis (como baixa pressão de vapor a altas temperaturas e alto coeficiente de estabilidade térmica) [1].

O  $MgCl_2$  é um cloreto muito higroscópico, o que faz com que um dos principais problemas da utilização da mistura  $MgCl_2$ -KCl-NaCl seja sua alta corrosividade devido às reações que ocorrem com impurezas. Compostos hidratados e  $O_2$  com o ânion cloreto produzem gases corrosivos (como HCl,  $Cl_2$ ) e impurezas corrosivas dissolvidas no sal fundido (como MgOHCl) [14]. Porém, ao longo dos anos, o interesse na utilização da mistura ternária  $MgCl_2$ -KCl-NaCl como TES/HTF vem crescendo [14, 15] e várias instituições ao redor do mundo vêm se dedicando a essa pesquisa; instituições como German Aerospace Center (DLR) [16], National Renewable Energy Laboratory (NREL) nos EUA [9], Australian National University (ANU), NREL [11] e Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences (SINAP-CAS) [12].

Neste trabalho, foi seguida a mesma linha dos estudos citados acima, a qual objetiva avaliar a possibilidade de empregar a mistura de sais  $MgCl_2$ -KCl-NaCl como fluido de transferência de calor (HTF). O aço escolhido para estudar essa viabilidade foi o aço inoxidável VM12 que é um material legalmente aprovado para centrais elétricas comumente usada em trocadores de calor por suportar altas temperaturas ( $600^\circ C$ ) e possuir boa resistência à fluência térmica. Para aplicação comercial, as taxas de corrosão da liga utilizada na construção da planta devem ser inferiores a 0,01 mm/ano, visando uma vida útil de 30 anos. Infelizmente, as impurezas no sal têm um efeito significativo sobre as taxas de corrosão das ligas. Estas impurezas provêm principalmente da água absorvida pelos sais e pelo oxigênio existente nos sais e/ou na atmosfera. Para contornar este problema, a mistura de sal foi preparada na Bundesanstalt für Materialforschung und–prüfung (BAM), traduzido para o português Instituto Federal de Pesquisa e Testes de Materiais, e analisada em relação à absorção de água e ponto de fusão. Outra medida utilizada foi a realização de todo o experimento em uma atmosfera inerte, utilizando argônio (Ar).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a possibilidade de empregar a mistura eutética de  $MgCl_2$ -KCl-NaCl como fluido de transferência de calor (HTF) em plantas de CSP, utilizando o aço inoxidável VM12 para simular a estrutura da planta e avaliar a taxa de corrosão durante diferentes tempos de exposição.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Verificar a taxa de corrosão do aço VM12 em diferentes tempos de exposição à mistura de sais fundida;
- (ii) Avaliar a absorção de água da mistura;
- (iii) Comparar os dados obtidos com a literatura para verificar a viabilidade de utilização da mistura em plantas CSP.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ENERGIA SOLAR TÉRMICA CONCENTRADA (CSP)

A tecnologia das plantas de CSP tem maior eficiência de conversão de energia solar para elétrica do que a fotovoltaica e representa uma opção atrativa para conversão de energia, uma vez que a energia térmica coletada do sol é armazenada e posteriormente transformada em energia elétrica através de um sistema convencional de bloco de potência [5]. Uma instalação comercial convencional de CSP, em geral, consiste em helióstatos, um receptor solar, um sistema HTF/TES e um sistema de geração de energia [17, 18]. Como ilustrado na Figura 1, tecnologias CSP são geralmente classificadas em Calha Parabólica, Coletor Linear Fresnel, Disco Parabólico e Torre solar.

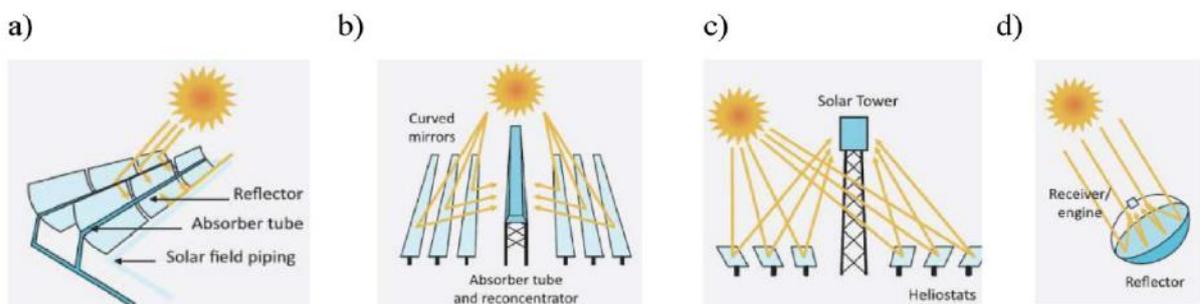


Figura 1: Diferentes configurações de CSP: a) calha parabólica, b) coletor linear Fresnel, c) torre solar e d) disco parabólico.

Fonte: adaptado de [19]

A tecnologia da Calha Parabólica (CP) pertence às CSP de focalização linear. Ela é a escolha preferida nas instalações de trabalho devido à sua elevada maturidade tecnológica e baixo custo de produção [1]. Em 2018, aproximadamente 90% das plantas comerciais de CSP em funcionamento utilizavam essa tecnologia [19, 20]. Como mostrado na Figura 1, sua configuração padrão inclui um conjunto de espelhos parabólicos que refletem a luz do sol em um tubo absorvedor [21]. Esse tipo de planta geralmente tem temperaturas de trabalho TES/HTF inferiores a 400°C, devido à baixa taxa de radiação solar (normalmente abaixo de 100 W/m<sup>2</sup>) e empregam óleos sintéticos ou sais fundidos como materiais TES/HTF e água no bloco de potência [7, 8, 22]. Atualmente, o padrão para essas plantas é uma configuração de dois tanques TES/HTF, utilizando sal solar (uma mistura de NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> 60-40 [%]) com temperatura de trabalho até cerca de 385°C [23, 24]. Esse padrão também é considerado o mais confiável e seguro sistema TES/HTF para plantas CSP[25]. Alguns sistemas

operacionais de plantas com a configuração cilindro-parabólico, são: Solar Electric Generating Station (SEGS I-IX) - planta localizada no deserto de Mojave da Califórnia, que utiliza um óleo térmico como HTF, sem o sistema de armazenamento [26]; e a planta de Andasol, que é a primeira planta comercial do padrão calha cilindro-parabólico a ser construída na Europa, cuja configuração é indireta de dois tanques utilizando óleo sintético como HTF e sal fundido como material TES [27, 28].

A tecnologia Linear Fresnel (LF) é outra tecnologia CSP com foco linear. Como ilustrado na Figura 1b, ela utiliza uma série de espelhos planos longos colocados em ângulos diferentes para concentrar a luz solar numa linha sobre o receptor [29]. Os sais fundidos têm sido utilizados como TES/HTF em plantas de CSP do tipo Linear Fresnel [21, 30]. As plantas desse tipo não são as CSP de maior integração como as plantas do tipo CP. Embora seu projeto simples ofereça baixo custo tanto estrutural quanto de refletores, proporciona longas distâncias focais [31]. SolarPACES (abreviatura de Solar Power and Chemical Energy Systems), uma rede cooperativa internacional da International Energy Agency (AIE) para o desenvolvimento e comercialização de sistemas de CSP, apresenta o estado de todos os projetos de CSP em todo o mundo, desde sistemas operacionais, em construção, até em desenvolvimento no seu “website” oficial ([solarpaces.org/csp-technologies/csp-projects-around-the-world/](http://solarpaces.org/csp-technologies/csp-projects-around-the-world/)). No momento de confecção deste trabalho, entre a capacidade total de CSP de cerca de 10 GW, há aproximadamente 400 MW de CSP do tipo LF (cerca de 4% da capacidade total), enquanto que o tipo CP tem mais de 5 GW de capacidade (>50% da capacidade total) [1].

A tecnologia de Torre Solar (TS) é uma tecnologia CSP de ponto focal que tem uma taxa de concentração solar mais elevada (na gama de 300-1000 W/m<sup>2</sup>) e temperaturas de trabalho na ordem de 565°C ou superior, quando comparada à tecnologia de foco linear [7]. Ela é considerada uma alternativa muito promissora, uma vez que se obtêm maiores eficiências e menores níveis de custos nivelados de energia (LCOEs) são atingidos através da conversão de calor em eletricidade à temperaturas de trabalho mais elevadas [27]. O website oficial da SolarPACES mostra que a maioria das instalações de CSP construídas recentemente utilizam esta tecnologia, e mais de 3 GW são de plantas CSP do tipo TS que estão operacionais, em construção, ou em desenvolvimento [1]. Esta tecnologia é constituída por um receptor em uma torre rodeada por milhares de espelhos que podem alcançar eficazmente temperaturas elevadas [32] (Figura 1c). Algumas instalações comerciais representativas de grande escala de plantas TS são a Solar Two e a Crescent Dunes nos Estados Unidos; Atacama-1 no Chile; Gemasolar na Espanha; e NOOR 3 no Marrocos [1]. A TS CSP de última geração trabalha em temperaturas de até 565°C com sais fundidos à base de

nitratos como meio de transferência de calor e armazenamento (sistema TES direto), e o ciclo de energia é um ciclo de vapor sobreaquecido Rankine [33].

A tecnologia de Disco Parabólico (DP) é outra tecnologia CSP de ponto focal. Uma planta DP geralmente é constituída de um concentrador de luz solar parabólico e um receptor é colocado em seu ponto focal em um sistema gerador de energia [1]. O calor da radiação solar é transferido do receptor para um motor de geração de energia com uma temperatura de trabalho entre 700 e 1200 °C [34]. No entanto, embora a DP tenha eficiência de conversão de energia solar para elétrica mais elevadas - devido às temperaturas de trabalho mais elevadas - este sistema ainda se encontra em fase de demonstração pelos elevados custos de instalação [1].

### **3.1.1 Próxima geração de CSP utilizando cloretos**

Atualmente, a tecnologia TES de sal fundido é a solução comercial mais difundida para CSP [1]. A capacidade comercial do sistema TES com sais fundidos (quase 17 GWhel) representou cerca de 77% dos sistemas TES utilizados globalmente para aplicações elétricas até ao final de 2018 [33, 35]. A mistura  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  (60-40 T%, não eutética), chamada Sal Solar, é utilizada na maioria das instalações comerciais de plantas CSP devido aos seus baixos custos (~0,8 \$/kg [9]), alta capacidade térmica de cerca de 1,52 J/g °C (a 390°C), baixa temperatura de fusão (cerca de 250°C) e com um limite de operação (290°C) [36, 37]. Espera-se que as instalações de CSP da próxima geração funcionem a temperaturas mais elevadas (>700 °C) do que as misturas de nitrato atualmente em uso, de modo a obter eficiências de ciclo de potência mais elevadas utilizando, por exemplo, o ciclo de potência de Brayton de  $\text{CO}_2$ , e reduzindo o LCOE [2] (Figura 2). A seleção e definição de novas misturas de sal adequadas são aspectos chave para cumprir o objetivo de alta eficiência considerado na próxima geração de CSP [9].

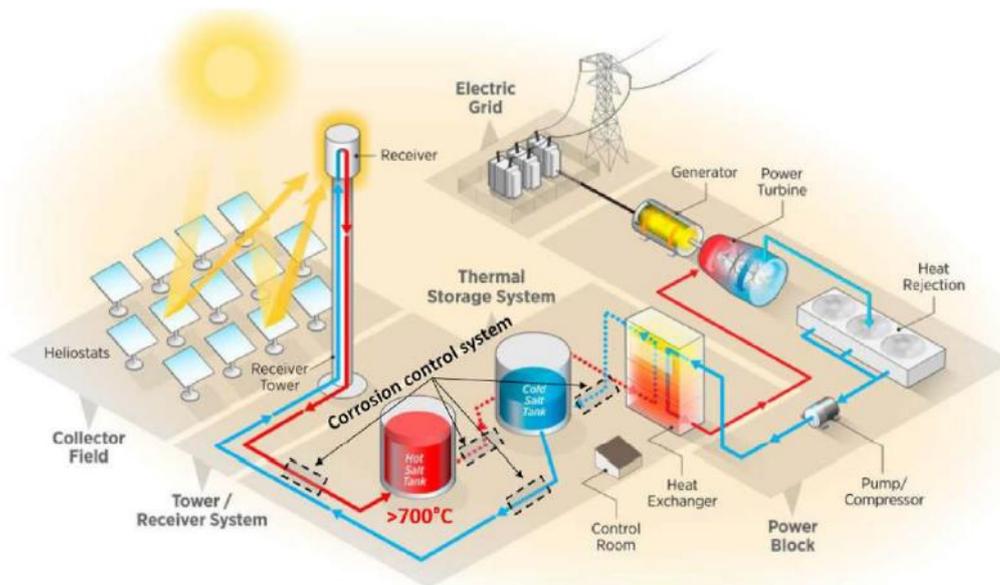


Figura 2: Conceito de uma usina da próxima geração de CSP utilizando cloretos como TES/HTF, em que um sistema de controle de corrosão está integrado ao sistema. O tanque de sal quente funciona em temperaturas  $> 700^{\circ}\text{C}$ .

Fonte: adaptado de [1]

Na década de 1950, no Oak Ridge National Laboratory (ORNL), os sais de cloreto fundidos foram examinados como refrigerantes e meios de armazenamento em reatores nucleares avançados [38]. Apesar da primeira aplicação comercial de sais fundidos de nitratos na tecnologia CSP ter ocorrido em 2009 na planta de Andasol [24], os cloretos não têm sido utilizados em aplicações comerciais de CSP em virtude dos desafios técnicos, tais como a corrosividade extremamente forte destes sais em elevadas temperaturas. De acordo com a SunShot Initiative of Department of Energy [9], a temperatura desejada para TES/HTF na próxima geração de CSP é superior a  $720^{\circ}\text{C}$ . A princípio, existem diferentes classes de sais para chegar a essa temperatura. Elas incluem sulfatos, carbonatos, fluoretos e cloretos [9]. Considerando os critérios de seleção como temperatura de fusão, preço do sal, densidade do sal, capacidade calorífica, pressão de vapor, corrosividade, estabilidade térmica e toxicidade, as misturas de cloretos foram selecionadas como a classe mais promissora [9, 16, 39, 40].

Vários autores identificaram um número de combinações binárias e ternárias de misturas eutéicas de cloretos para aplicações em TES em altas temperaturas. Em 2010 Kenisarin [41] sintetizou vários sais eutéicos, tais como  $\text{KCl-MgCl}_2$ ,  $\text{KCl-ZnCl}_2$ ,  $\text{LiCl-KCl}$ ,  $\text{NaCl-MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-KCl-MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-KCl-MgCl}_2$ ,  $\text{LiCl-BaCl}_2\text{-KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl}$  com um intervalo de temperatura de fusão entre  $320\text{--}487^{\circ}\text{C}$ . Wang et al. [42] propôs três misturas eutéicas diferentes de  $\text{NaCl-KCl-ZnCl}_2$  com uma temperatura mínima por volta de  $204^{\circ}\text{C}$ . Um deles é também conhecido como Saltstream 700e<sup>®</sup>, desenvolvido pela Halotechnics [27]. As misturas quaternárias também foram investigadas por Wei et al,

com uma temperatura de fusão de 385°C para o sistema composto de KCl-NaCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub> [43]. Myers et al. investigou um total de 133 sistemas utilizando cloretos, eles incluíam LiCl, NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> e seus sais puros. Para realizar as misturas, ele utilizou um software de base de dados termodinâmicos - FactSage™ [44]. As temperaturas de fusão mais baixas são alcançadas com misturas contendo LiCl [45], no entanto, seu preço é uma desvantagem. AlCl<sub>3</sub> e ZnCl<sub>2</sub> contidos em misturas de sal fundidos têm temperaturas de fusão mais baixas, mas apresenta como desvantagem uma pressão de vapor elevada a altas temperaturas (limitando a temperatura máxima de trabalho) [10, 45].

### **3.1.2 Próxima geração de CSP utilizando MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl para TES em altas temperaturas**

Esse sistema utilizando cloretos vem sendo estudado há alguns anos [10, 11, 12, 13]. A mistura eutética dos sais MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl vem sendo identificada como uma das mais promissoras substituintes para atuar como TES/HTF na próxima geração de CSP. Isso ocorre devido ao seu baixo custo (<0,35 \$/kg [9, 10]), à abundância dos elementos e às propriedades favoráveis (e.g., baixa pressão de vapor à altas temperaturas e alto coeficiente de estabilidade térmica) [1].

Em 1978, Nemeck et al. [46] trabalhou em uma caldeira TES utilizando a mistura MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl. Mas os conhecimentos fundamentais com relação ao STES, veio de um estudo nuclear feito por Williams [47] em 2006 - como também por Ambrosek [48] em 2011 - que utilizou o sistema binário KCl-MgCl<sub>2</sub> como HTF em sistemas nucleares. Ao longo dos anos, o interesse na utilização da mistura ternária MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl como TES/HTF vem crescendo [14, 15]. Várias instituições ao redor do mundo vêm se dedicando a essa pesquisa, alguns exemplos são: o German Aerospace Center (DLR) [16]; o National Renewable Energy Laboratory (NREL) [9]; Australian National University (ANU), NREL [11] e o Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences (SINAP-CAS) [12].

Contudo, o MgCl<sub>2</sub> é um cloreto muito higroscópico e um dos principais problemas na utilização da mistura MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl é sua alta corrosividade devido às reações que ocorrem com impurezas. Estas são formadas pela reação de compostos hidratados e O<sub>2</sub> com o ânion cloreto, o que produz gases corrosivos como HCl, Cl<sub>2</sub> e impurezas corrosivas dissolvidas no sal fundido, como MgOHCl [14].

A Equação 1, mostra a equação de armazenamento de calor sensível Q (J) que considera a densidade do material de armazenamento  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>), o volume do material

de armazenamento  $V$  ( $\text{cm}^3$ ), a capacidade térmica específica  $c_p$  ( $\text{J/g } ^\circ\text{C}$ ) e a mudança de temperatura  $\Delta T$  ( $^\circ\text{C}$ ) [18, 49].

$$Q = \rho \cdot V \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (1)$$

Usar sais fundidos com maior  $\Delta T$  (que permitam um maior intervalo de temperaturas de trabalho) e maior  $c_p$  (capacidade térmica) faz com que a massa da mistura requerida (e. g.  $\rho V$ ) e os custos do investimento no sistema TES possam ser reduzidos [1]. Foram feitos esforços para definir os procedimentos testes e critérios para a análise de dados para as mais relevantes propriedades termofísicas e físico-químicas dos sais fundidos em aplicações TES/HTF, como o programa de investigação da União Europeia (EU), EU-SAFRA II [50]. Entretanto, a maioria dos procedimentos e métodos de ensaios disponíveis para analisar as propriedades dos sais fundidos se baseiam em sais de nitratos. Assim, nem todos os testes são adequados para cloretos fundidos (como determinar a temperatura máxima de trabalho com base na decomposição térmica do sal) [1].

Devido à alta temperatura de trabalho e à corrosividade dos cloretos fundidos, medidas experimentais são dispendiosas e demoradas. Por essa razão, a simulação numérica vem sendo utilizada como ferramenta alternativa na concepção dos materiais TES/HTF com propriedades específicas para serem aplicados em CSP [1]. Por exemplo, simulação termodinâmica baseada no método CALPHAD, ou Molecular Dynamics (MD), pode prever diagramas de fase [13, 15].

## 3.2 PROPRIEDADES $\text{MgCl}_2$ -KCl-NaCl

### 3.2.1 Temperatura mínima de trabalho e diagrama de fase

Sabe-se que a temperatura de fusão é um dos principais critérios para avaliar materiais para TES e HTF, e que sais com pontos de fusão baixo são preferíveis em CSP, pois eles possibilitam temperaturas de trabalho menores, permitindo uma amplitude térmica maior de trabalho. Além disso, é importante fixar uma margem de segurança para aplicações práticas, como uma medida que serve para evitar eventos de congelamento do sal. Essa margem geralmente fica entre  $30\text{-}40^\circ\text{C}$  superior à temperatura de fusão [37]. A mistura de sais simples para formar misturas binárias e ternárias eutéticas é uma forma viável de atingir uma temperatura de fusão menor e, em termos de estabilidade térmica, cada sal, individualmente, deve ser termicamente estável em uma grande faixa de temperatura [1]. Neste caso, para o  $\text{MgCl}_2$ , KCl ou NaCl

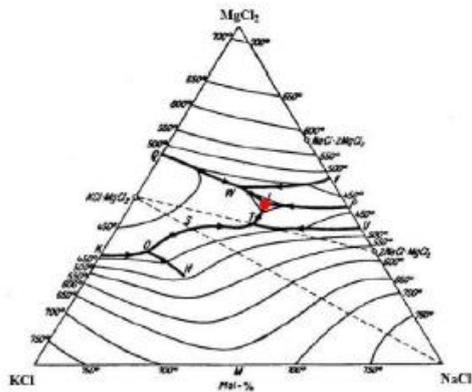
o ponto de ebulição está acima de 1350°C [10]. Além disso, a temperatura de fusão destes sais está bem próxima, perto de 750°C (Tabela 1). Dentre as misturas binárias do sistema MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl, a MgCl<sub>2</sub>-KCl possui a menor temperatura eutética de fusão, por volta de 426°C [46]. A mistura ternária MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl exibe uma temperatura mínima de fusão mais baixa, por volta de 385°C [46].

Tabela 1: Temperatura de fusão dos sais puros.

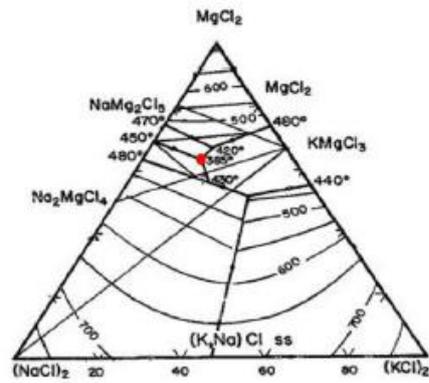
Sal	Temperatura de fusão (°C)	Referência
MgCl <sub>2</sub>	714	[11, 16]
KCl	772	[11, 16]
NaCl	801	[11, 16]

Com o objetivo de determinar a temperatura mínima exata de fusão da mistura dos sais MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl e suas composições correspondentes, o diagrama de fase ternária foi experimental e numericamente determinado por vários autores [13, 15, 51,52, 53] (Figura 3). Com os dados dos diferentes autores, foi feita uma tabela que apresenta as temperaturas mínimas de fusão encontradas e a composição do sal correspondente que cada autor usou, como também uma simulação utilizando o FactSage [1]. Como visto na Figura 3, a região dos diagramas de fase para a temperatura mínima de fusão está localizada entre 44,7 e 49 mol% de MgCl<sub>2</sub>, de acordo com todos os autores [1]. Dessa maneira, se assumirmos os valores médios de todos os autores, apresentados na Tabela 2, podemos encontrar uma temperatura mínima de fusão para a mistura eutética de 385 ±1 °C, correspondendo a uma mistura de 46,5 ± 1,7 mol.% MgCl<sub>2</sub>; 22,2 ± 2,6 mol.% KCl; 31,3 ± 1,5 mol.% NaCl [1].

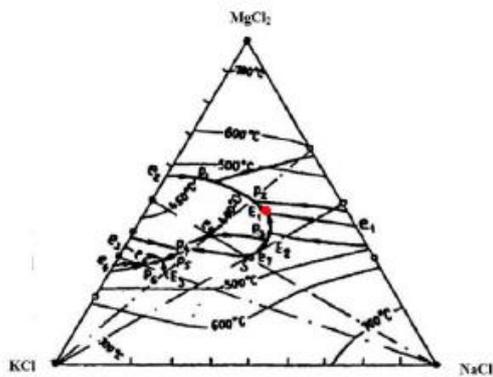
a)



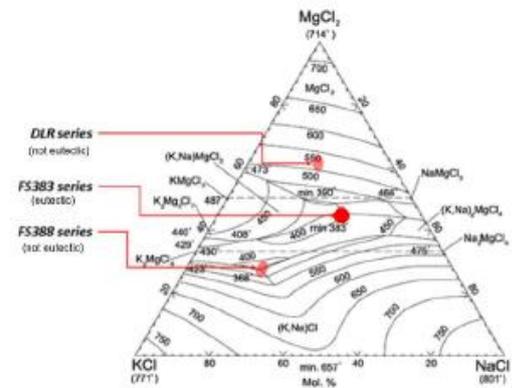
b)



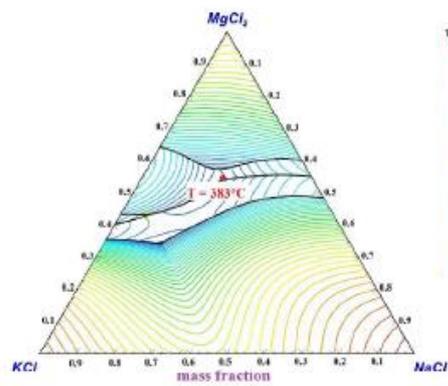
c)



d)



e)



f)

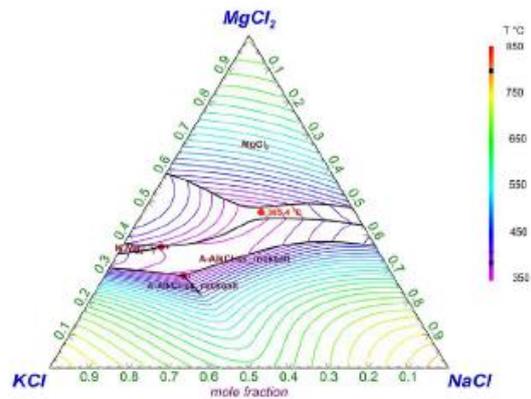


Figura 3: Diagramas de fase medidos e simulados de  $MgCl_2$ - $KCl$ - $NaCl$  em mol. % ou wt. % disponíveis na literatura: a) Scholich em mol. % [50]; b) Jänecke (nota, aqui o eixo inferior é rotulado inversamente em mol. % com ions duplos  $(NaCl)_2$  e  $(KCl)_2$ ) [51]; c) Podlesnyak et al. em mol. % [52]; simulação por FactSage em d) Vidal et al. em wt. % [14], e) Mohan et al. em wt. % [18], e f) [1] mol. %. A composição eutética com a temperatura mínima de fusão é marcada com um círculo vermelho.

Tabela 2: Composição eutética e temperatura de fusão do MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl encontrados na literatura, como também a média e o desvio padrão. E: experimental; S: simulação.

Autores (ano)	Composição eutética (mol %)			T (°C)	Método	Referência
	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl			
Schulich (1920)	49	18,5	32,5	385	E	[50]
Janecke (1950)	45,4	21,6	33	385	E	[51]
Nemecek (1976)	47,1	22,7	30,2	385	E	[15]
Mohan (2018)				383	S	[18]
Mohan (2018)				387	E	[18]
Podlesnyak (1987)	46,5	22,2	31,3	<400	E	[18]
Vidal (2018)	44,7	25,8	29,4	385		[52]
FactSage	47,1	22,7	30,2	385,4	S	[1]
Média	46,5	22,2	31,3	385		
Desvio padrão	± 1,7	± 2,6	± 1,5	± 1		

As discrepâncias encontradas na literatura para diferentes composições que objetivem atingir a temperatura mínima de fusão são bem altas, em torno de 2 mol.%. Isso pode ser explicado pela diferença de água presente em cada mistura utilizada nos experimentos, principalmente no sal higroscópico MgCl<sub>2</sub>. Por conta disso, deve-se dar atenção especial à pureza do sal, bem como uma secagem cuidadosa e suficiente é recomendada para determinar a exata composição eutética e temperatura mínima de fusão [19].

### 3.2.2 Pressão de vapor e temperatura máxima de trabalho

Estudos voltados para a temperatura máxima de trabalho da mistura de sais em diferentes atmosferas e considerando diferentes massas de amostra não são desenvolvidos extensivamente [1]. Isso pode ocorrer por se acreditar que a mistura, MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl, com ou sem uma pequena presença de impurezas (como água de cristalização) tem alta estabilidade térmica. O que limitaria a temperatura máxima de trabalho seria a pressão de vapor e a corrosividade do sal fundido, diferente dos nitratos que são limitados por sua decomposição térmica [38, 49, 53].

Então, para definir uma temperatura máxima de trabalho para sais fundidos para aplicações em TES/HTF, diferentes métodos têm sido estudados, como espectroscopia

de massa (MS) e análise termogravimétrica (TGA), nos quais a temperatura máxima de trabalho geralmente é estimada na temperatura em que a amostra perdeu 3% de percentagem em massa [38, 49, 53]. Para nitratos, por exemplo, a temperatura máxima de trabalho está abaixo de 565°C, isso devido à sua decomposição térmica e a uma estrutura viável economicamente que suporte altas temperaturas [1]. Para a mistura de cloretos em questão, Vidal *et al* reportou estabilidade térmica em até 773°C, para uma mistura  $MgCl_2$ -KCl-NaCl (44,7-25,8-29,4 mol.%), considerando como base uma perda de massa de 3% no TGA e que essa perda se deve, principalmente, à alta pressão de vapor do  $MgCl_2$  [14]. Como o TGA, em geral, utiliza um fluxo constante de  $N_2$  acima da amostra, esse fluxo ajudou a remover o sal vaporizado acima da amostra. Logo, pode-se considerar que as perdas de massa podem estar associadas à vaporização de sal em um ambiente aberto [14].

Recentemente, Mohan *et al.* consideraram que a perda de massa dos cloretos se deve à pressão de vapor do sal e não à sua decomposição térmica. Ele reportou a perda de massa da mistura ternária  $MgCl_2$ -KCl-NaCl em 3 diferentes atmosferas (nitrogênio, ar e argônio), com um fluxo de 50 ml/min usando um equipamento DSC-TGA. Assim, obteve-se uma perda de massa inicial de 5% na faixa de 100-250°C (devido à desidratação dos sais, ou à hidrólise) e uma perda de aproximadamente 10% de massa na faixa de 700-800°C (para todas as atmosferas). Portanto, os resultados de Mohan *et al.* mostram que a mistura pura de  $MgCl_2$ -KCl-NaCl tem uma perda de massa negligenciável para temperaturas abaixo de 700°C e podem ser usados a até, ao menos, 700°C [18].

Devido à corrosão e à decomposição química que podem ocorrer pela presença de  $H_2O$  e  $O_2$  no ar, existe um acordo geral de que, para utilizar cloretos fundidos para aplicações TES/HFT na próxima geração de CSP, requer-se um gás de cobertura inerte no sistema [1]. Se uma grande quantidade de vapor de sal estiver no gás de cobertura devido às temperaturas elevadas (>700°C), um sistema de gás fechado pode ser benéfico para ter uma temperatura de trabalho maior [1].

Dados experimentais da pressão de vapor de  $MgCl_2$ -KCl-NaCl são limitados na literatura, entretanto alguns resultados foram obtidos através de alguns experimentos [54] e simulações termodinâmicas, como FactSage e HSC, baseados em dados de sais puros ou misturas binárias [1, 18]. Os experimentos feitos por Wang *et al.* mostraram que a pressão de vapor da mistura fundida de  $MgCl_2$ -KCl-NaCl (38,2 - 41,3 - 20,5 mol.%) aumenta de 0,25 para 3,48 kPa a 500-725°C, com uma incerteza de 0,06 kPa (ou seja > 17%) [54]. Em Villada *et al.* a pressão de vapor da mistura  $MgCl_2$ -KCl-NaCl (47,1 - 22,7 - 30,2 mol.%) foi calculada no intervalo de 400 - 1000°C. Ainda sobre a pressão de vapor, foi observado que entre 700 - 1000°C ela aumenta acentuadamente acima de

800°C e que é menor do que 0,2 kPa abaixo de 700°C [1]. Em Villada et al. os valores simulados para a pressão de vapor em 804°C e 916°C são, respectivamente, 1 kPa e 10 kPa (0,01 e 0,1 bar).

Considerando apenas a pressão de vapor como requisito, é definida uma pressão de trabalho menor ou igual a 10 kPa em sistemas TES com sais fundidos (para evitar problemas como condensação em regiões mais frias do sistema) [1]. Logo, Villada et al. sugere uma temperatura máxima de trabalho de 800°C, na qual a pressão de vapor é inferior a 10 kPa. Entretanto, se for considerada a corrosão que o sistema pode sofrer, a temperatura máxima será inferior aos 800°C propostos [1]. Em plantas comerciais de CSP que usam nitratos, os limites de segurança aceitos para a pressão de vapor são inferiores a 100 kPa [55].

Mesmo tendo alta corrosividade em aços inoxidáveis, essa mistura de sais continua sendo interessante para aplicações em plantas CSP. Pois, sua estabilidade térmica, seu custo, sua maior eficiência (gerada pela diferença de temperaturas entre os tanques quente e frio), além das demais vantagens citadas anteriormente, tornam essa mistura economicamente interessante.

### 3.3 CORROSÃO

#### 3.3.1 Mecanismos e comportamento da corrosão

Em teoria, a mistura pura de sal  $MgCl_2-NaCl-KCl$ , não pode corroer quimicamente os materiais estruturais metálicos convencionais, tais como as ligas Cr-Fe-Ni, uma vez que os sais  $MgCl_2$ ,  $NaCl$  e  $KCl$  são termodinamicamente mais estáveis que  $FeCl_2$ ,  $CrCl_2$  e  $NiCl_2$  [56]. Além disso, acredita-se que a corrosão física dos materiais da estrutura metálica em sais puros de haletos fundidos ocorra devido à fricção, e a dissolução está a um nível muito baixo. Por exemplo, testes de corrosão a longo prazo (9 anos), usando um loop de fluxo de convecção de sal fundido (sal utilizado,  $LiF-BeF_2-ThF_4-UF_4$ ) a temperaturas entre 560°C e 700°C, mostram uma taxa de corrosão para Hasteloy N inferior a 6  $\mu m/ano$  em 700°C [57]. Logo, a corrosão dos materiais estruturais metálicos em cloretos fundidos é provocada principalmente pelas impurezas corrosivas, como água de cristalização, humidade e oxigênio presentes na atmosfera [9, 19, 58]. Para misturas de sal contendo  $MgCl_2$ , que é fortemente higroscópico, é necessária uma purificação adicional de sal para remover a água de cristalização [1]. Em sais fundidos contendo  $Mg_2$ , a humidade presente no recipiente irá causar um aumento da corrosividade da mistura, uma vez que substâncias como  $MgOHCl$  e  $HCl$  irão se formar por hidrólise durante o aquecimento a altas temperaturas, Equações (2) e (3) [19, 58].

Ao derreter, o MgOHCl dissolve-se no sal fundido de acordo com a Equação (4) e corrói os materiais estruturais metálicos a altas temperaturas [1]. Ele é termicamente estável até cerca de 555°C e decompõe-se gradualmente em precipitados de MgO e gás HCl a temperaturas mais elevadas, Equação (5) [19, 59].



Foi confirmado por diferentes grupos de pesquisa - como o DLR, NREL nos USA e o SINAP-CAS na China - que o MgOH<sup>+</sup> é a principal impureza corrosiva encontrada na mistura MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl, devido à sua alta solubilidade e estabilidade térmica [19, 60, 61, 62, 63]. Assim, para cloretos fundidos, particularmente aqueles contendo MgCl<sub>2</sub>, é sugerido que a mistura seja coberta por um gás inerte (como N<sub>2</sub>) para evitar a entrada de espécies oxidantes como oxigênio e humidade no sistema TES [19].

Os principais comportamentos corrosivos das ligas de Cr-Fr-Ni em cloretos fundidos incluem a depleção preferencial dos principais elementos de liga Cr e Fr na liga e a corrosão intergranular [19, 64]. Além disso, diferente do ar da atmosfera, as camadas de óxido de Cr nas ligas Cr-Fr-Ni não são protetoras da corrosão dos cloretos fundidos, pois podem se dissolver neles [19, 65]. As impurezas corrosivas no sal fundido corroem as ligas ao reagir com os elementos de liga [19]. Devido às suas altas forças eletromotrizes (EMFs), os elementos de liga Cr, Fe, Mn e Si reagem com impurezas corrosivas como o MgOH<sup>+</sup>, em preferência ao Ni que não apresenta EMF expressiva para tal. [14, 19, 60]. Acredita-se que superligas baseadas em níquel (Incoloy [In], Inconel [IN] e Hastelloy [Ha]), que possuem teores de níquel superiores, mas também preços mais elevados, têm tipicamente melhor resistência à corrosão em cloretos fundidos do que em aços inoxidáveis (SS) [19, 66, 67]. Em Ding et al, ao se comparar a taxa de corrosão de uma liga com maior teor de Ni e outra de um aço inoxidável em uma mistura MgCl<sub>2</sub>-KCl-NaCl (60-20-20 mol. %) a 700°C por 500h em uma atmosfera de Ar, observou-se que taxa de corrosão do metal com maior teor de níquel foi ~500 µm/ano, enquanto que a do aço inoxidável foi >1700 µm/ano [60]. A taxa de corrosão típica aceitável é 10-30 µm/ano durante 30 anos num sistema de armazenamento real [19].

### 3.3.2 Morfologia da superfície do aço

Infelizmente, não existem muitos estudos na literatura que apresentem os efeitos da corrosão do aço VM12 na mistura eutética de NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>. Sabe-se que a liga VM12 (Tabela 5) possui alta resistência à corrosão e que é um material legalmente aprovado para centrais elétricas comumente usada em trocadores de calor por suportar altas temperaturas (600°C) e possuir boa resistência a fluência térmica.

O trabalho de corrosão mais semelhante seria a de Liu et al. [68]. Esse trabalho apresenta a condução de um estudo de corrosão de um aço inoxidável AISI 316 (316SS) em uma mistura de NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> a 700°C (o tempo utilizado para deixar as amostras na mistura foram de 2h, 4h, 23h, 53h e 95h). Nessa mistura foi possível observar uma mudança na morfologia da superfície e alterações na composição. Após a exposição ao vapor do sal, formaram-se camadas de óxidos soltas na superfície. Estas camadas tinham má aderência ao substrato e eram facilmente destacadas [68]. Além disso, foi possível observar corrosão nos contornos de grão abaixo da camada de óxidos [68]. Uma camada fina de óxido, não homogênea, pode ser claramente observada na superfície da liga após 2 h de exposição, indicando que o óxido se formou rapidamente e, com a exposição contínua, a camada de óxido de superfície passou de uma única camada para camadas duplas ou até mesmo triplas. Além disso, a espessura de toda a camada de óxido e o tamanho das partículas de óxido localizadas na camada mais externa aumentaram [68]. Contudo, a aderência da camada de óxido à superfície da liga enfraqueceu com o aumento da duração da corrosão [68]. Após 93h de exposição, o óxido mais presente na superfície era composto por óxidos de cromo e magnésio, enquanto que, nos contornos de grão da superfície, Fe e Cr estavam exauridos, e Mg e O enriquecidos [68].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Durante este trabalho foram realizados diferentes experimentos, todos com o intuito de conseguir analisar a corrosão do aço VM12 na mistura de sais (NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>) com a menor influência de impurezas. Para isso, investigou-se a preparação da mistura de sal. Foi avaliado o método utilizado para preparar as amostras para análise após a corrosão, e definiu-se a melhor preparação laboratorial (Figura 4).

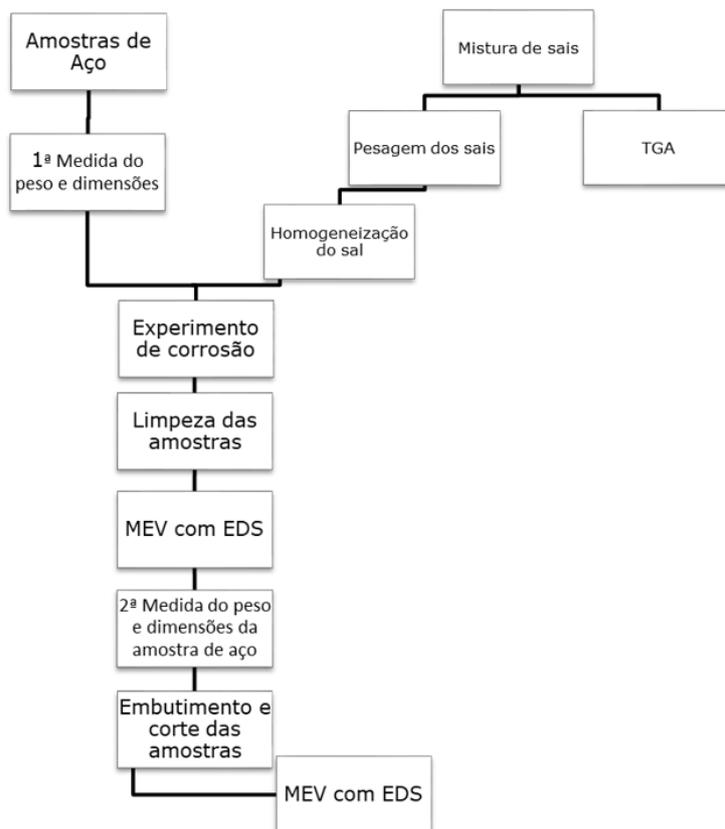


Figura 4: : Fluxograma indicando as etapas seguidas durante o trabalho.

O sistema utilizado, tanto na preparação da mistura de sais quanto no experimento de corrosão, é o mostrado na Figura 5. Ele consiste em dois fornos e um reator de vidro. O primeiro forno, à direita, possui um recipiente com titânio metálico; no segundo, temos o reator de vidro, no qual foi colocado o cadinho de alumina com a mistura de cloretos ou as amostras VM12 submersas na mistura de cloretos já homogeneizada.

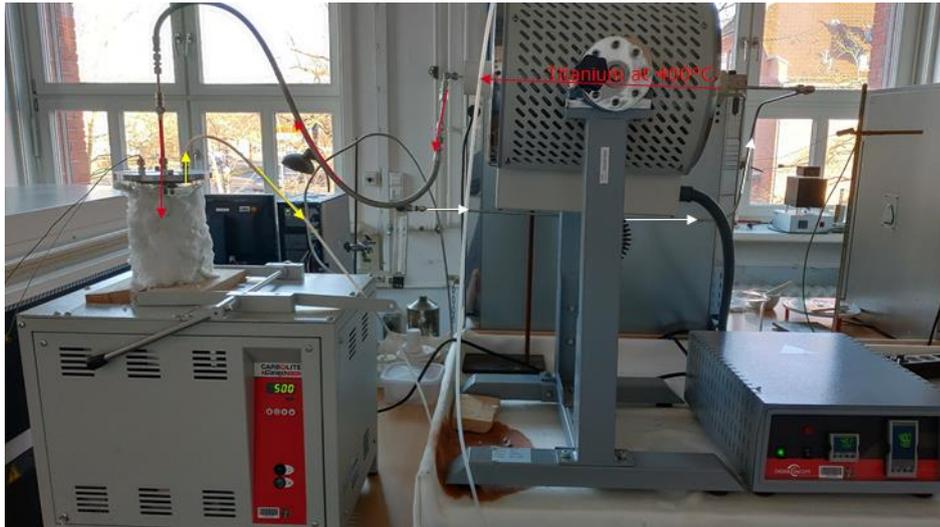


Figura 5: Sistema utilizado na preparação da mistura de sal, como no experimento de corrosão. As setas indicam o fluxo de argônio no sistema.

A atmosfera na qual os experimentos foram conduzidos deve estar livre de oxigênio para evitar a formação de óxidos e agentes corrosivos. O diagrama de Ellingham (Figura 6) mostra a estabilidade de um óxido em função da temperatura. Quanto mais negativa for a energia livre de Gibbs, maior a tendência para a reação ocorrer. O diagrama também mostra a pressão parcial de oxigênio necessária para que o óxido seja estável a uma determinada temperatura. Tanto a 400°C (Figura 6a) como a 500°C (Figura 6b) a pressão parcial de oxigênio ( $PO_2$ ) necessária para que o óxido de magnésio se estabilize é inferior ao óxido de titânio, e a do óxido de titânio é inferior à do óxido de cromo, uma vez que a  $PO_2$  cresce da esquerda para a direita. Por isso, os óxidos de magnésio estarão sempre presentes.

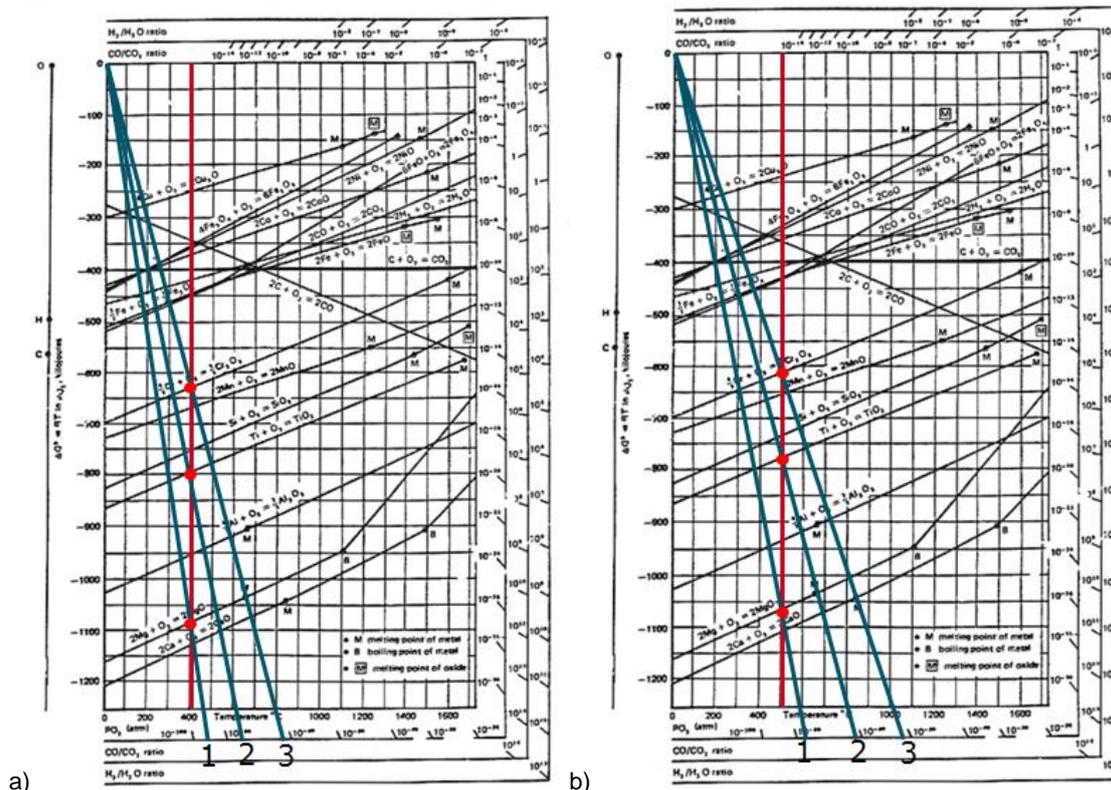


Figura 6: Diagramas de Ellingham indicando a pressão parcial de oxigênio para a formação dos óxidos. Linha 1: MgO. Linha 2: TiO<sub>2</sub>. Linha 3: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; a) a 400°C; b) a 500°C.

Para ter a menor quantidade de oxigênio no sistema, o argônio não passa diretamente do tanque para as amostras. Ele deve seguir o caminho indicado pelas setas na Figura 5. Primeiro, o gás passa pelo regulador (seta branca) e vai para o primeiro forno, no qual o gás oxigênio presente reagirá com o Ti metálico, formando TiO<sub>2</sub> (seta vermelha). Após ser limpo, ele vai para o reator de vidro (seta vermelha) e finalmente irá para uma solução de NaOH, FeCl<sub>2</sub> para neutralizar qualquer cloreto que possa estar presente no gás (seta amarela). Todos os tubos para transportar o argônio para dentro do tanque são feitos de metal, de modo que não ocorra nenhuma difusão de oxigênio através dos tubos durante o processo.

A estrutura interna do reator de vidro é mostrada na Figura 7. No fundo do reator foram colocados dois cadinhos retangulares. O mais fundo contém Ti metálico, enquanto o outro cria uma base de apoio para o cadinho com a amostra. Este cadinho com Ti (Figura 8) serve para reação com algum oxigênio que possa ter passado pelo primeiro forno. Um termopar é colocado ao lado do cadinho que contém a amostra e o outro é colocado no topo do recipiente. Uma manta térmica foi colocada na parte do cilindro que está fora do forno, evitando a condensação e a perda de calor.

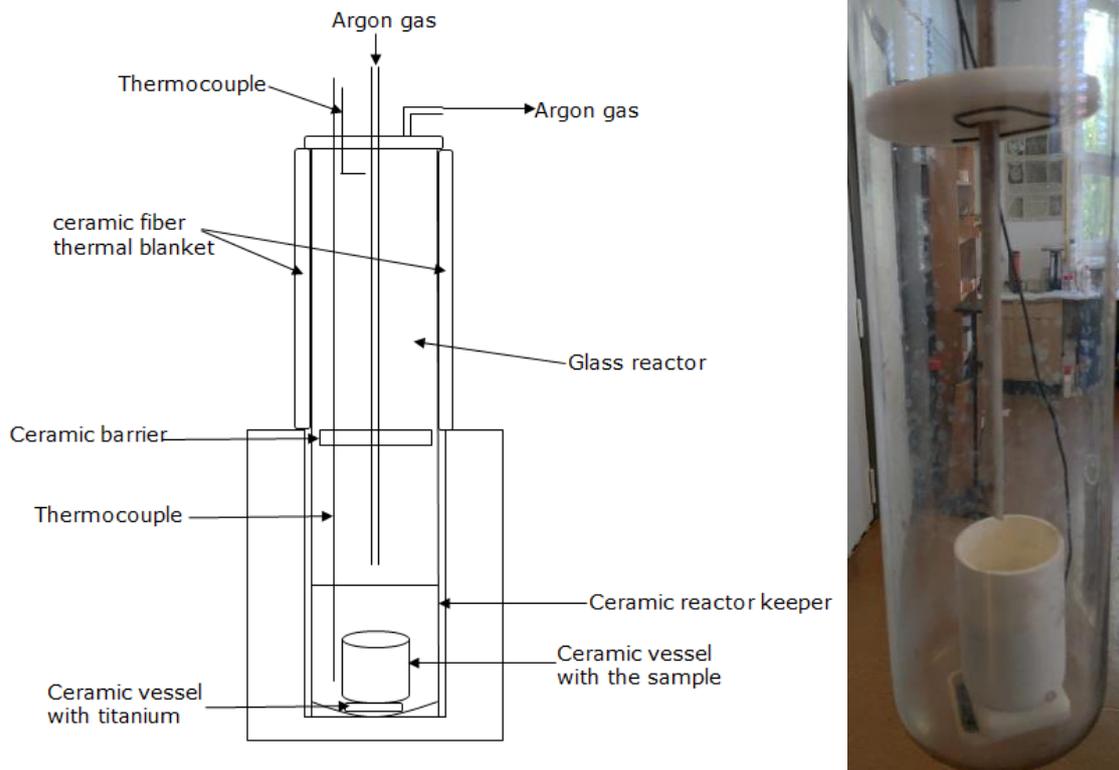


Figura 7: Reator de vidro com componentes.



Figura 8: Cadinho com Ti no fundo do reator, antes e depois do experimento.

#### 4.1 PREPARAÇÃO DA MISTURA DE SAIS

A mistura é composta de NaCl, KCl e  $MgCl_2$ , em uma composição eutética com o ponto de fusão a  $390^\circ C$ . A fração molar desejada é de 0,265 mol.% NaCl, 0,3 mol.% KCl e 0,435 mol.%  $MgCl_2$ , como mostrado nos diagramas ternários (Figura 9) (Disponibilizados pela BAM).

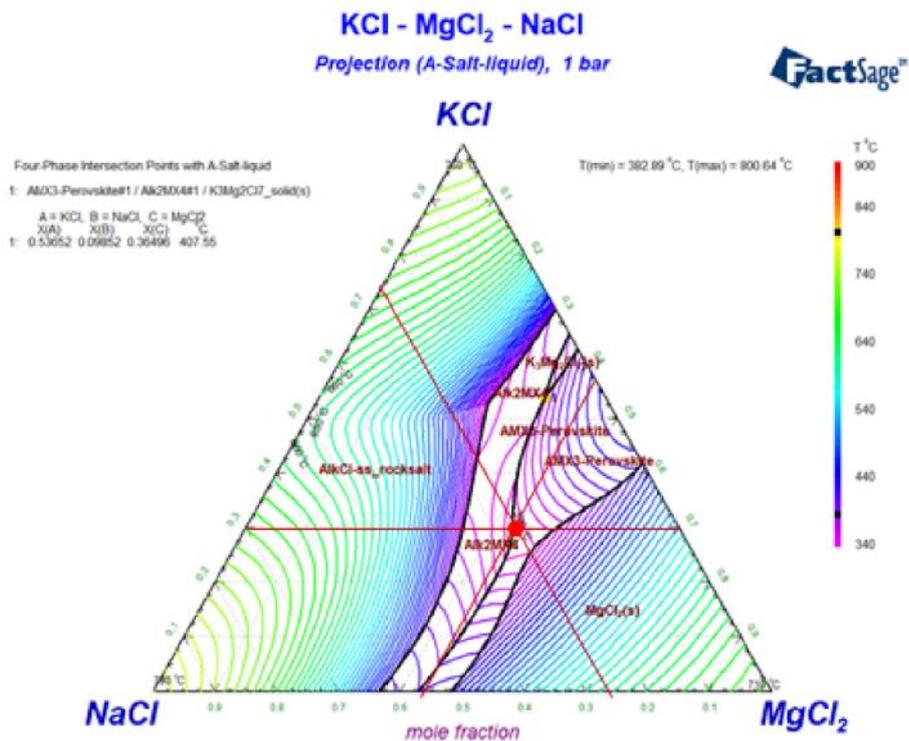
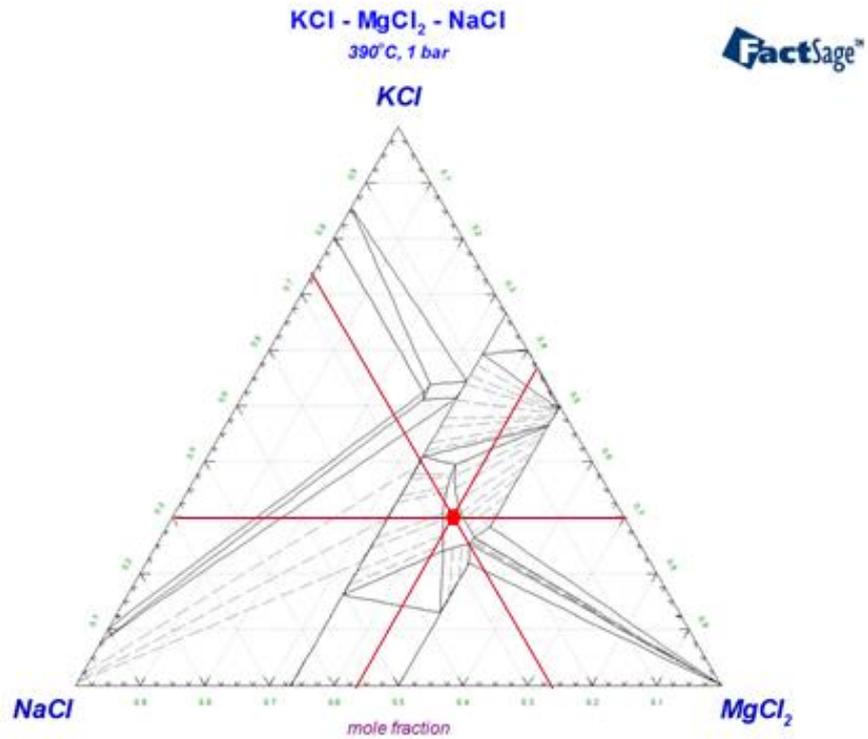


Figura 9: Diagramas ternários mostrando a composição eutética e o ponto de fusão escolhido.

Foram feitas cinco misturas (Tabela 2), todas seguindo as mesmas proporções mostradas na Tabela 3. Como estamos trabalhando com sais hidrofílicos,

principalmente cloreto de magnésio, é possível que eles tenham aumentado seu peso durante o período em que foram armazenados, devido à umidade ambiente. Portanto, para minimizar este aumento de massa durante a pesagem, todos os sais foram secos em uma estufa a 160°C por um período de 20h-24h. Quando retirados do forno, ainda quentes, são colocados em um dessecador para esfriar. Após atingir a temperatura ambiente, são pesados em uma balança de 5 casas decimais (Figura 10). Durante a pesagem, a massa dos sais pode aumentar. Portanto, é necessário que a pesagem seja feita o mais rápido possível, começando com o sal mais hidrofílico, o  $MgCl_2$ . O peso de  $NaCl$  e  $KCl$  varia pouco durante a pesagem, logo, a ordem não importa.



Figura 10: Balança digital de 5 casas decimais.

Tabela 3: Proporção dos elementos utilizados na preparação das misturas.

Componente	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	TOTAL
Fração molar desejada	0,265	0,300	0,435	1,00
M(g/mol)	58,443	74,551	95,211	
Mols	0,205	0,232	0,337	
Fração molar validada	0,265	0,300	0,435	1,0
Fração molar arredondada	0,270	0,300	0,440	1,0
Massa (g)	12,000	17,329	32,091	61,420

Os sais foram despejados em um cadinho de cerâmica e misturados para serem homogeneizados (Figura 12a). Para a homogeneização da mistura, ela passou por três ciclos de aquecimento e, durante estes ciclos, a pressão de argônio é ajustada em 1 bar com um fluxo de 50 ml/min (Figura 11).



Figura 11: Ciclo de aquecimento utilizado para a homogeneização das misturas de sais.

O primeiro aquecimento visou eliminar a água superficial; o segundo, eliminar a água intermolecular presente nos sais; e o terceiro, fundir o sal. Após o final dos ciclos de aquecimento, o forno foi desligado e a mistura esfriou até a temperatura ambiente. Somente antes de remover a mistura do cilindro de vidro, o fluxo de argônio foi interrompido. A mistura, já homogeneizada (Figura 12b), foi pesada novamente. A partir deste momento, a mistura de sal estava pronta para ser usada no experimento de corrosão.

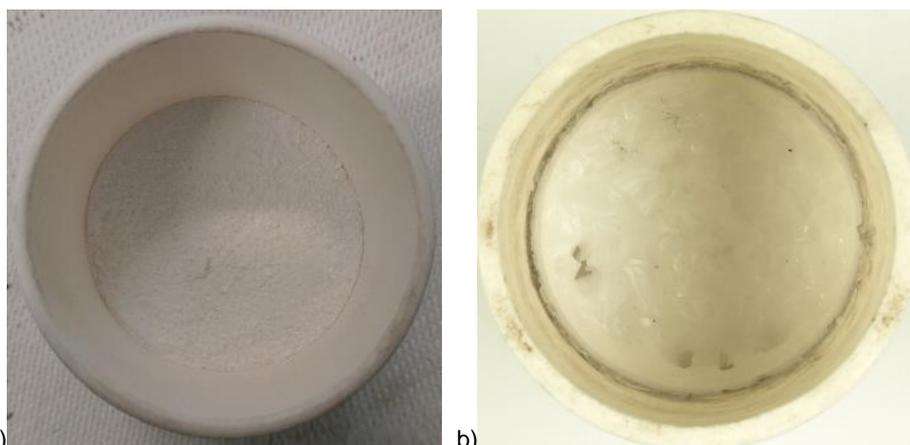


Figura 12: a) Mistura de sais antes da homogeneização b) Mistura de sais após a homogeneização.

Tabela 4: Massa dos elementos utilizados em todas as misturas, e a massa perdida no final do processo. Na mistura 1, a massa do cadinho não pôde ser medida.

	Massa (g)				
	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	Mistura 5
NaCl	12,0387	12,03114	11,55188	12,0191	12,0239
KCl	18,04332	17,3936	16,6817	17,3689	17,33289
MgCl <sub>2</sub>	32,24994	32,0947	30,7439	32,104	32,0906
Cadinho sem a mistura	0	100,1382	115,2252	121,9275	124,5762
Cadinho com a mistura	0	161,629	174,1981	183,4314	186,0109
Cadinho com a mistura depois do forno	158,7406	154,4701	166,6645	175,7213	179,675
$\Delta m$	0	-7,1589	-7,5336	-7,7101	-6,3359

Após todos os processos terem sido concluídos, todas as peças dentro do cilindro de vidro e a tampa foram limpas e deixadas para secar. Na tampa do recipiente de vidro, notou-se um acúmulo de sal proveniente dos processos de evaporação, principalmente na saída de argônio do cilindro, que foi quase completamente bloqueado (Figura 13). Como solução, colocou-se uma barreira cerâmica para atuar como filtro (Figura 7), impedindo que parte das partículas de sal presentes no Ar obstruísse o fluxo de saída do gás.



Figura 13: Vista superior e inferior da saída de argônio.

A fim de investigar a quantidade de água perdida durante as etapas de aquecimento e se a mistura de sais estava se formando, foi decidido realizar uma análise termogravimétrica (TGA).

Realizou-se o teste com 10 misturas. As misturas foram numeradas de 1 a 10, e cada mistura foi pesada individualmente, para que fosse possível obter as mesmas proporções em cada amostra teste. Depois de pesadas e homogeneizadas, elas foram divididas em dois grupos: as misturas 1-5 foram colocadas dentro do dessecador (Figura 14a), enquanto que as misturas 6-10 ficaram do lado de fora do dessecador, em contato com a umidade ambiente (Figura 14b). Elas permaneceram por 40 dias nestes dois ambientes até serem levadas para o TGA. Durante estes dias, a temperatura e umidade no dessecador foram registradas (Figura 23). O dessecador teve uma temperatura média de 24,6°C e umidade de 17,5%, e as amostras foram pesadas em três dias diferentes, antes de serem levadas para o TGA.

Os ciclos de aquecimento utilizados no TGA foram os mesmos utilizados para a homogeneização das misturas, 1º aquecimento até 160°C e permanência nesta temperatura por 60 min; 2º aquecimento até 300°C e permanência nesta temperatura por 60 min; 3º aquecimento até 550°C e permanência nesta temperatura por 50 min; depois o forno é resfriado até atingir a temperatura ambiente.

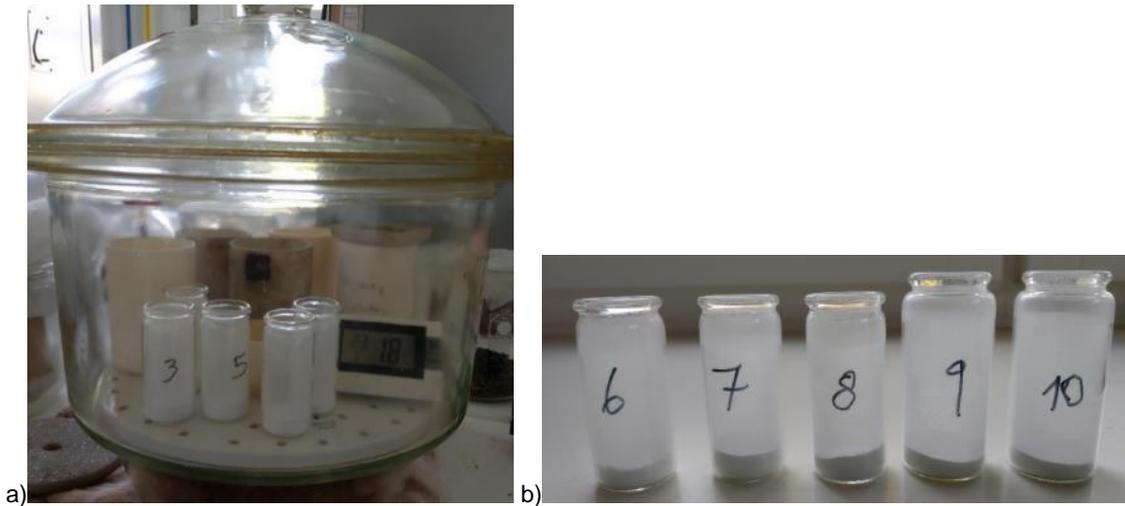


Figura 14: a) misturas 1-5 dentro do dessecador; b) misturas 6-10 em contato com a umidade ambiente.

## 4.2 EXPERIMENTO DE CORROSÃO DO AÇO VM12

Este experimento consistiu em incorporar uma amostra de aço VM12 (3mm de altura, 10mm de largura e 20mm de comprimento) em uma mistura de sais fundidos durante o tempo determinado para cada amostra (96h, 240h, 480h) com um fluxo constante de argônio. O forno, reator de vidro e estrutura (Figura 7) utilizados são os mesmo que se usa para produzir o sal (Figura 5). A nomenclatura das amostras foi dada de acordo com as condições dos testes, como todas elas são do mesmo material, apenas o tempo em que elas permaneceram no forno mudou, logo, a nomenclatura foi: SM96, 2SM96, SM240, 2SM240, SM480, 2SM480. SM significa o ambiente ao qual as amostras foram submetidas durante a experiência, neste caso à mistura de sal.

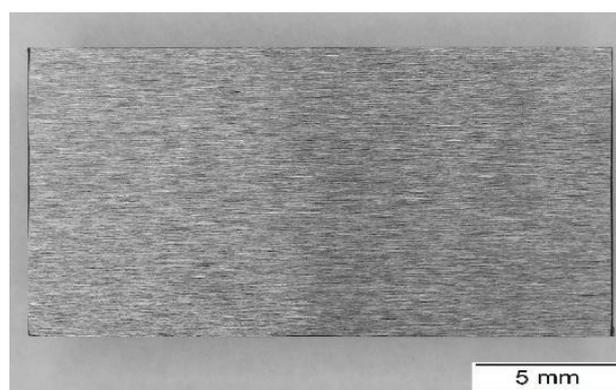


Figura 15: Perfil da amostra bruta.

Tabela 5: Composição química do aço VM12 (conforme análise prévia realizada pela BAM).

Composição química aço VM12										
Elemento	C	Si	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	W
% em massa	0,51	0,48	0,20	11,46	0,30	83,41	1,49	0,25	0,24	1,66

As amostras foram medidas quanto às suas dimensões (altura, comprimento e largura), sua rugosidade e o peso. Essas medições ocorreram antes e após o experimento. Nas amostras com o tempo de exposição de 480h ao sal fundido, o volume também foi medido. Os equipamentos usados para fazer as medições são mostrados nas figuras abaixo.

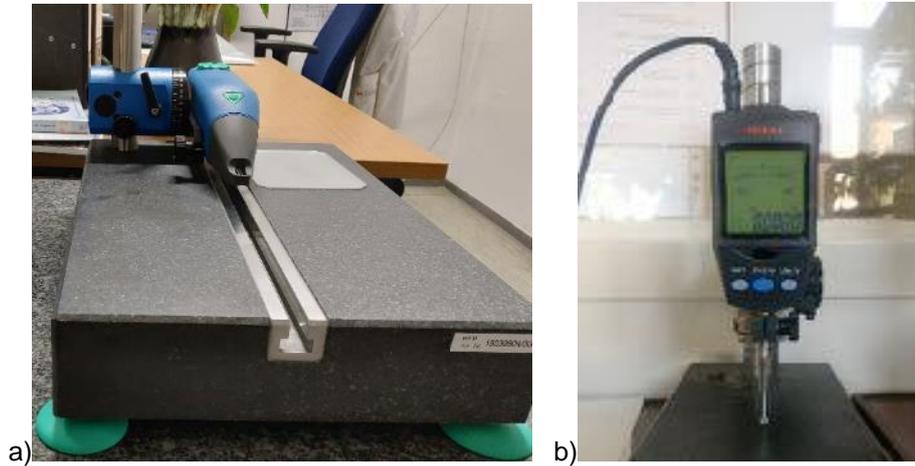


Figura 16: a) Medidor de rugosidade; b) Medidor de espessura.

As dimensões das amostras foram medidas nos pontos indicados na Figura 17. Para cada dimensão, foram medidos dois corpos de referência. Estes corpos são de cerâmica e pode-se conhecer a margem de erro nas medições através deles.

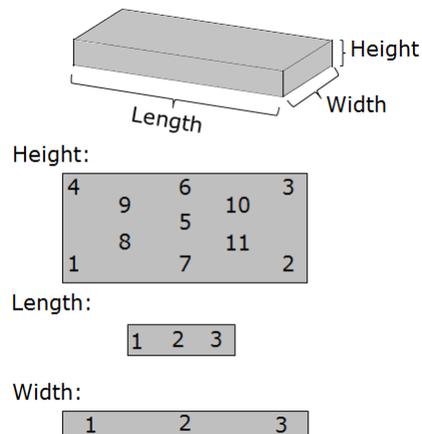


Figura 17: Pontos de medida em todas as amostras

Tabela 6: Valores das dimensões da amostra SM96.

	Altura (mm)	Comprimento (mm)	Largura (mm)
1	3,004	20,0725	10,004
2	3,006	20,084	9,998
3	3,004	20,09	10,005
4	3,004	-	-
5	3,0045	-	-
6	3,004	-	-
7	3,005	-	-
8	3,004	-	-
9	3,004	-	-
10	3,005	-	-
11	3,004	-	-
Média	3,004	20,082	10,002
Média em cm	0,300	2,008	1,000

Tabela 7: Valores dos corpos de referência.

Referência	Altura (mm)	Comprimento (mm)	Largura (mm)
3	3,006	-	-
4	4,0045	-	-
9	-	9,005	-
10	-	10,0035	-
20	-	20,003	20,003
30	-	-	30,0035

A rugosidade foi medida em duas direções, como mostrado na Figura 18. Estas medidas foram feitas na frente e no verso das amostras, totalizando 20 medidas. Foram realizadas cinco medições na mesma linha para que fosse possível calcular o erro.

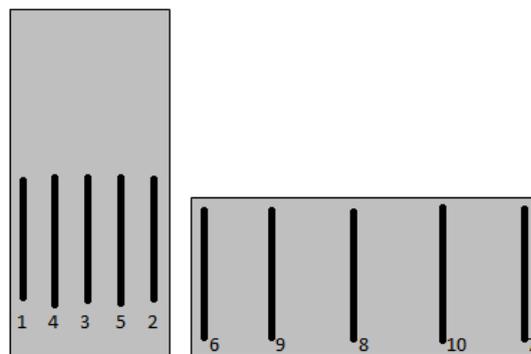


Figura 18: Direções das medidas de rugosidade.

Todas as amostras têm o mesmo perfil, e nenhum tratamento é feito nelas antes de serem submetidas ao teste de corrosão (elas apenas são limpas com acetona, composto inerte ao analisado). Para as amostras SM96, SM240 e SM480, foi realizado um mapeamento da superfície em 3D no FRT (ferramenta de metrologia FRT MicroProf<sup>®</sup> TTV), para comparar com o perfil de superfície encontrado no medidor de rugosidade.

As amostras, depois de medidas, foram envoltas em um fio de NiCr para facilitar sua remoção do sal. Em seguida, foram introduzidas em um orifício que anteriormente foi feito no sal. Quando a amostra está bem posicionada, o sal que foi removido (para

permitir a introdução da amostra) é reintroduzido no cadinho, cobrindo a amostra (Figura 19).

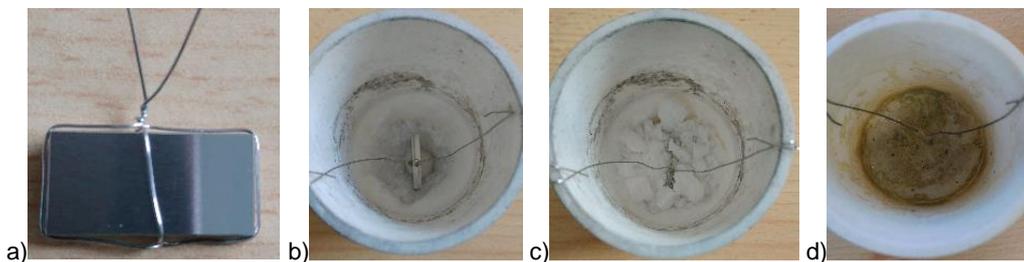


Figura 19: a), b) e c) preparo da amostra para o experimento; d) após o experimento.

Então, o cadinho é posicionado no cilindro de vidro, e o cilindro é fechado. Após a verificação de que não há vazamentos no sistema, o argônio é liberado no cilindro e a pressão é mantida a 1 bar com vazão de 50 ml/min. Em seguida, o forno contendo o Ti metálico é ligado. O argônio fluiu por 2 h para dentro do cilindro de vidro (contendo a amostra) antes que o forno que contém o cilindro de vidro seja ligado e as etapas de aquecimento comecem. As etapas de aquecimento, assim como os tempos de permanência em cada temperatura, estão exemplificados na Figura 20.



Figura 20: Ciclo de aquecimento utilizado para o experimento de corrosão.

Após atingir a temperatura ambiente, o fluxo de argônio é interrompido e o forno com Ti metálico é desligado. O cadinho com a mistura de sais e a amostra são retirados, como mostra a Figura 19d. A amostra foi totalmente envolvida pelo sal. Com as ferramentas da Figura 21 e com um martelo, quebra-se o sal ao redor da amostra, tomando-se cuidado para não danificar a amostra de VM12. O resultado após o processo é mostrado na Figura 28.



Figura 21: Ferramentas utilizadas para quebrar o sal ao redor da amostra.

Ao se remover o fio de NiCr, uma boa parte do sal é deixada no processo, permanecendo apenas aquela que mais se aderiu à superfície do material. Para removê-la, foi utilizada uma mistura de 100ml de ácido nítrico 70%(HNO<sub>3</sub>) e 900ml de

água deionizada aquecida a 60°C. A amostra permaneceu 20min nesta solução, conforme estipulado pela norma ASTM G1-03 (Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.).

Com a superfície da amostra limpa, foi realizada a segunda etapa de medidas, as mesmas medidas feitas anteriormente com a amostra bruta.

Durante a limpeza das amostras, foi observado que, além do sal, uma fina camada de resíduos da corrosão também estava sendo removida. Por este motivo, foi decidido realizar o experimento duas vezes em cada temperatura. Desta forma, uma amostra seria utilizada para calcular a taxa de corrosão e a outra para analisar o resíduo de corrosão, uma vez que a amostra usada para calcular a taxa de corrosão deve ser completamente limpa, para calcular a perda de massa. As amostras 2SM96, 2SM240 e 2SM480, seriam as utilizadas para analisar a camada de corrosão. Infelizmente, a amostra SM96 foi embutida sem ser completamente limpa. Portanto, a amostra 2SM96 será usada para o cálculo da taxa de corrosão.

Após serem limpas, as amostras foram embutidas em resina epóxi, cortadas nos locais que se deseja analisar e embutidas novamente. Ao ficarem prontas, foram lixadas e polidas. As lixas utilizadas foram: P180, P320, P600, P1200, e para o polimento foram utilizados o disco MD-DAC, com pasta de diamante de 3µm, e o disco MD-NAP, com pasta de diamante de 1µm.



a) b) Figura 22: a) Equipamento utilizado para cortar as amostras; b) Equipamento utilizado para lixar e polir as amostras.

Outro ponto levado em consideração foi a agressividade do processo de limpeza, que além de limpar o sal da amostra, também poderia estar removendo o material.

Para mapear os elementos presentes na superfície das amostras, foi utilizado um MEV (microscópio eletrônico de varredura) com EDS (espectroscopia por energia dispersiva).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE DOS SAIS POR TERMOGAVIMETRIA (TGA)

Ao se analisar os dados obtidos no teste (Tabela 8), percebeu-se que as misturas que permaneceram fora do dessecador aumentaram sua massa em quase 2 g, enquanto aquelas que permaneceram no dessecador aumentaram apenas 0,055 g. Ou seja, nas amostras que permaneceram no dessecador ocorreu um aumento de apenas 0,14% da massa (em média), enquanto que nas amostras que permaneceram expostas à umidade ambiente se observou um aumento de 4,20% da massa (em média).

Tabela 8: Ganho de massa em 40 dias.

Mistura	Ganho de massa (g)			$\Delta m(g)$	$\Delta m (%)$
	12/09/2019	27/09/2019	22/10/2019		
1	12,85635	12,88048	12,91000	0,05365	0,13882
2	12,44685	12,47160	12,50220	0,05535	0,14791
3	13,07770	13,10123	13,13140	0,05370	0,13661
4	13,02977	13,05425	13,08620	0,05643	0,14406
5	12,89835	12,92196	12,95290	0,05455	0,14069
6	12,99270	14,35774	14,90522	1,91252	4,52607
7	12,65798	14,03158	14,59213	1,93415	4,68525
8	12,89347	14,22090	14,81955	1,92608	4,59313
9	15,34544	16,73869	17,10413	1,75869	3,57543
10	15,32029	16,73705	17,09438	1,77409	3,60942

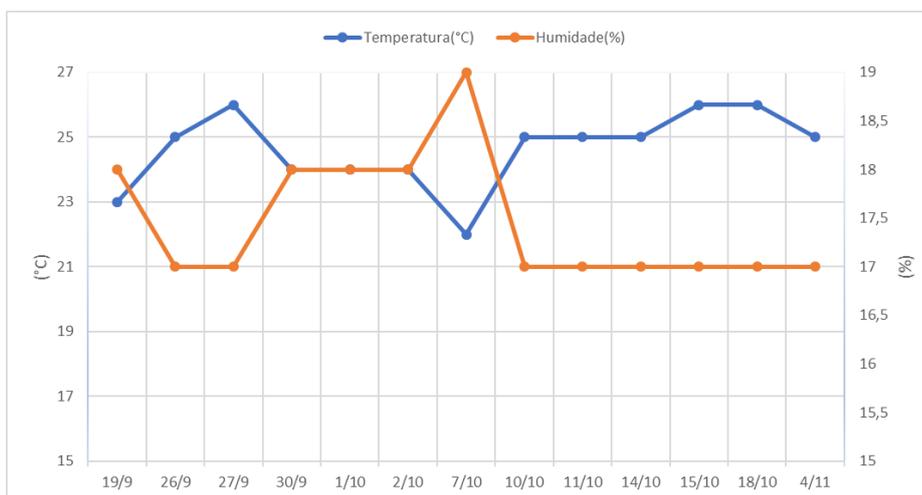


Figura 23: Gráfico da variação da temperatura e da umidade durante o período de 46 dias.

Quando analisamos os TGAs (Figuras 24 e 25), percebeu-se que este ganho de massa levará a um erro na preparação da mistura se os sais não forem secos antes de serem pesados. Nas misturas 6-10 teve-se uma grande perda de água superficial e pouca água de cristalização, pois a quantidade de sal nas alíquotas destas misturas foi

menor que nas misturas 1-5 (nas quais o ganho de massa foi de apenas 0,055 g). Ao final, teve-se uma perda de aproximadamente 48% de peso para as misturas 6-10 e de 23% para as misturas 1-5 (Tabela 9).

Todas as amostras no resfriamento apresentaram um pico exotérmico, provando que ocorreu a cristalização do sal e que foi possível alcançar a temperatura de fusão da mistura.

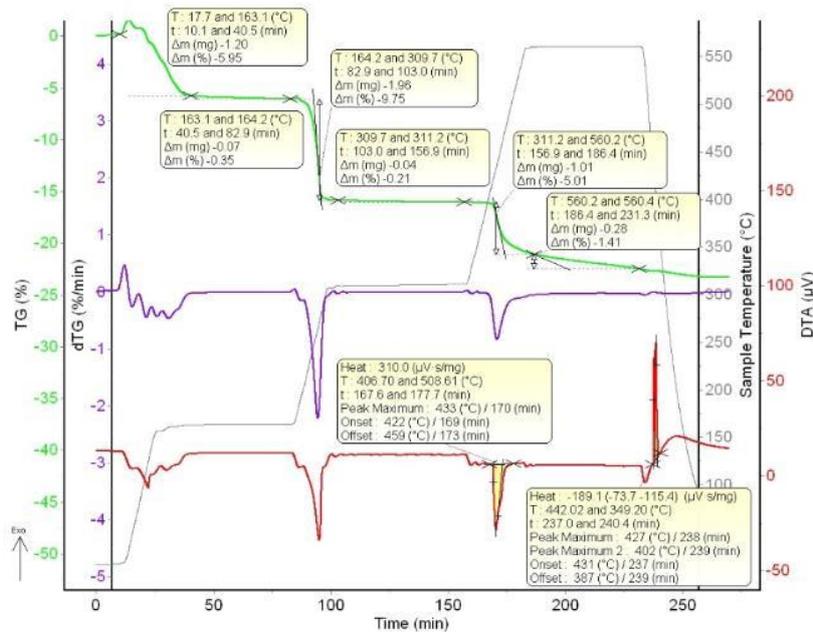


Figura 24: TGA da mistura 2 (equivalente para misturas de 1-5).

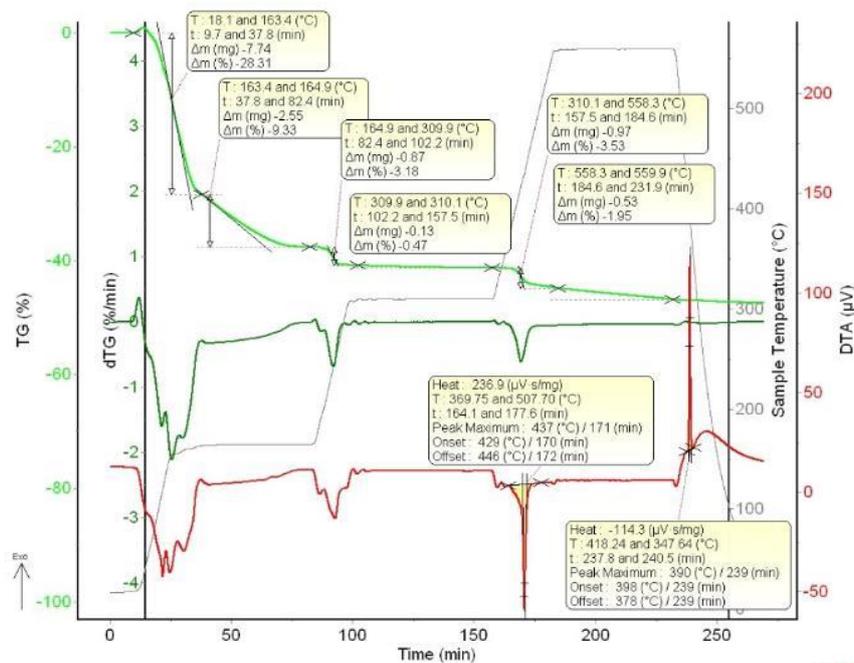


Figura 25: TGA da mistura 8 (equivalente para misturas de 6-10).

Tabela 9: Perda de massa durante os ciclos de aquecimento na análise TGA.

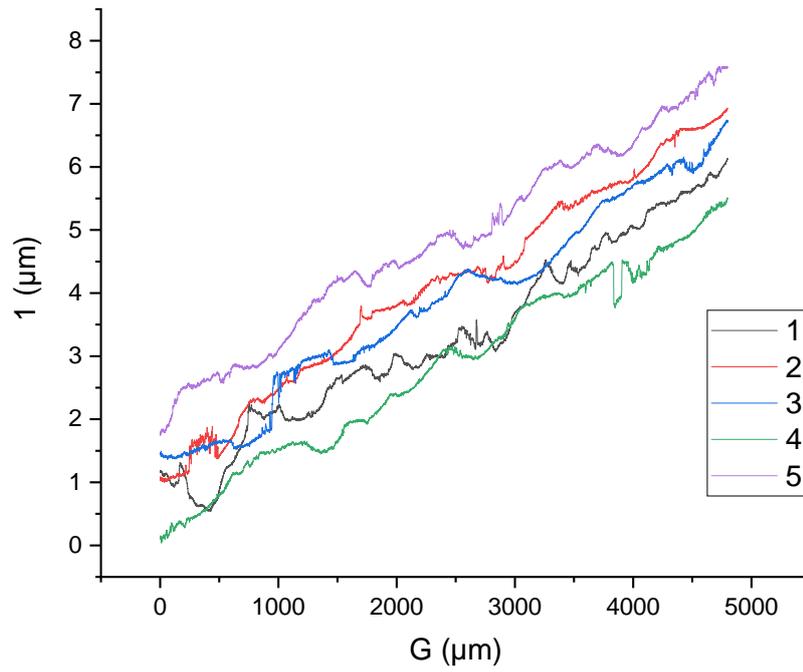
Mistura	Massa inicial (mg)	Perda de massa (mg)			Total (mg)	Massa final (mg)	Perda de massa (%)
		1º ciclo de aquecimento	2º ciclo de aquecimento	3º ciclo de aquecimento			
1	20,47	1,04	1,87	1,24	4,15	16,32	20,27
2	20,1	1,27	2	1,29	4,56	15,54	22,69
3	22,53	0,86	2,06	1,22	4,14	18,39	18,38
4	22,98	2,05	2,07	1,46	5,58	17,4	24,28
5	18,62	5,54	1,48	1,14	8,16	10,46	43,82
6	25,25	9,19	1,13	1,45	11,77	13,48	46,61
7	20,7	7,64	1,28	1,03	9,95	10,75	48,07
8	27,33	10,29	1	1,5	12,79	14,54	46,80
9	23,43	8,93	0,85	1,54	11,32	12,11	48,31
10	20,3	7,86	0,66	1,05	9,57	10,73	47,14

## 5.2 EXPERIMENTO DE CORROSÃO

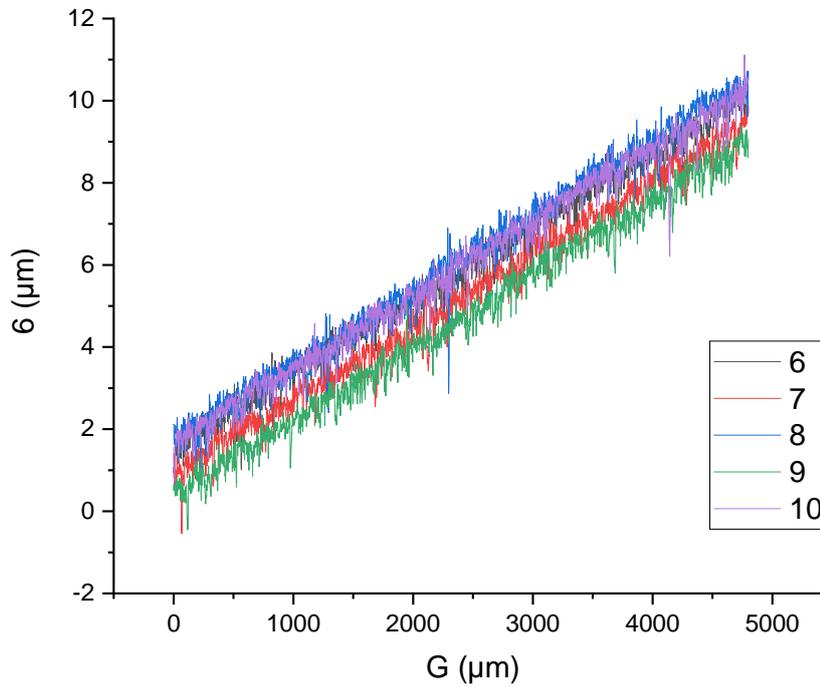
Na Tabela 10 são apresentados os dados obtidos para a rugosidade das amostras antes do experimento. É possível observar que a rugosidade encontrada no medidor (Figura 26) corresponde a mesma encontrada na análise feita com FRT (Figura 27).

Tabela 10: Rugosidade na amostra SM240.

SM240			
line	Ra(μm)	Rz(μm)	Rmax(μm)
1	0,091	0,53	0,85
2	0,058	0,377	0,57
3	0,064	0,338	0,799
4	0,068	0,361	0,736
5	0,063	0,337	0,392
6	0,194	1,783	2,341
7	0,193	1,722	2,006
8	0,194	2,232	4,050
9	0,184	1,673	1,945
10	0,186	1,930	3,405
11	0,073	0,395	0,734
12	0,076	0,418	0,625
13	0,063	0,333	0,47
14	0,071	0,448	0,713
15	0,099	0,592	0,877
16	0,302	3,067	6,637
17	0,252	2,323	2,721
18	0,236	2,213	2,376
19	0,27	2,494	3,478
20	0,251	2,280	2,855
Error calculation			
0	0,091	0,53	0,85
0	0,108	0,567	1,036
0	0,117	0,529	0,776
0	0,120	0,536	0,836
0	0,130	0,578	0,886
Error	0,007	0,010	0,044
Error in %	6,5681E-05	0,00010223	0,00043573



a)



b)

Figura 26: Gráficos mostrando o perfil da superfície da amostra SM240 a) no comprimento; b) na largura.

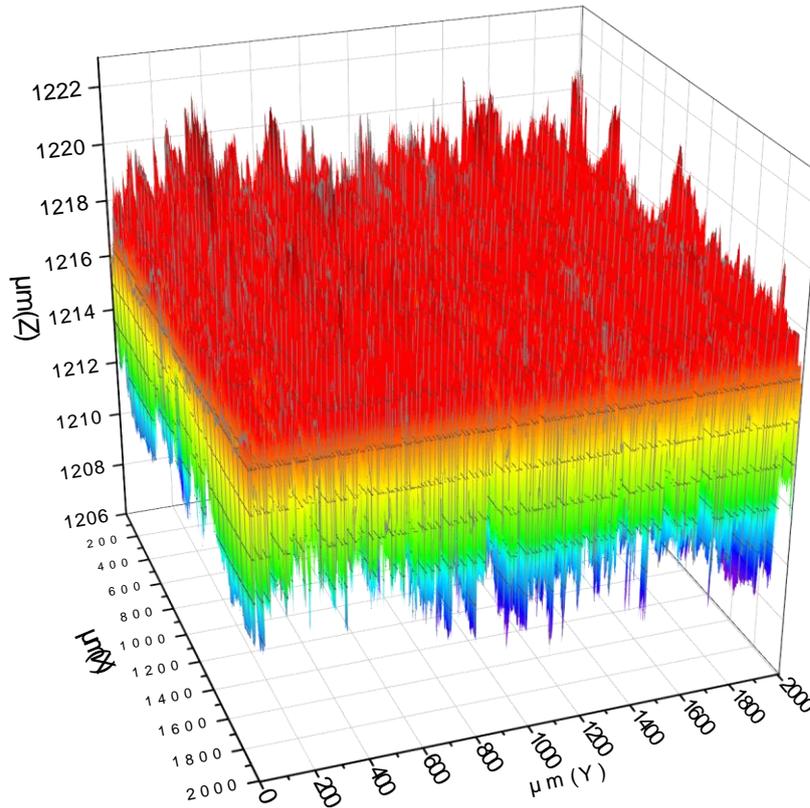


Figura 27: Mapeamento 3D da superfície da amostra SM240.

Após a retirada das amostras dos cadinhos e realizada a sua limpeza, tornou-se evidente que a superfície havia mudado. Nas amostras completamente limpas, foi possível observar uma superfície com aspecto poroso, os perfis lixados das amostras não estavam mais aparentes (Figuras 30 e 31). Durante a limpeza das amostras percebeu-se que a solução de limpeza é muito agressiva, um teste com uma amostra bruta foi realizado e a perda de massa foi de



Figura 28: Amostras após ter sido removida da mistura de sais.



Figura 29: Amostra depois do fio de NiCr ser removido.

### 5.2.2 SM96 e 2SM96

A amostra SM96 foi limpa por apenas 1 min, pois foi nesse momento que se percebeu a perda do resíduo de corrosão e foi decidido dobrar o número de amostras. Infelizmente, para esta amostra a taxa de corrosão não foi válida.

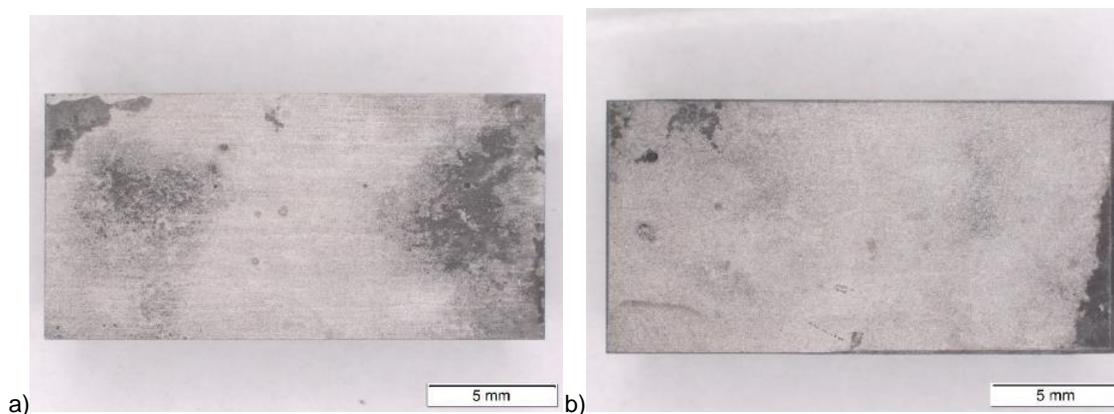


Figura 30: Amostra SM96 após permanecer 1 min na solução de ácido nítrico; a) Frente; b) Verso.

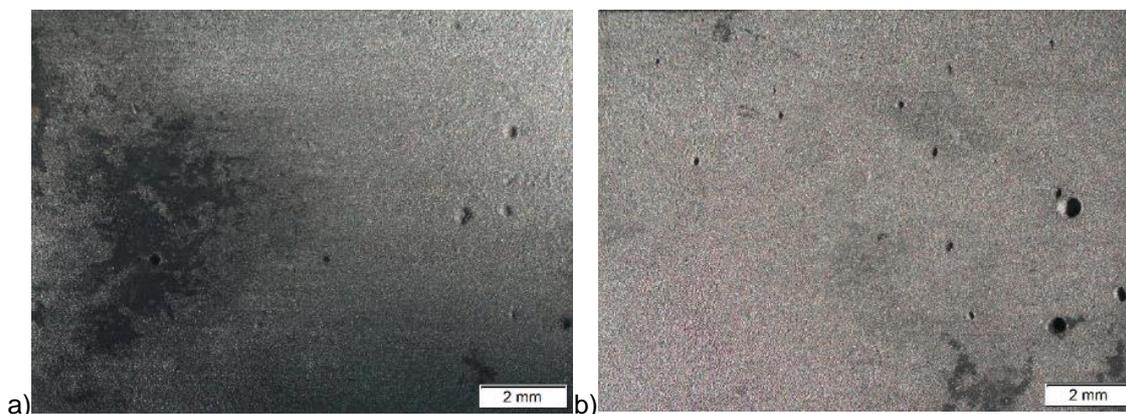


Figura 31: Orifícios circulares encontrados na amostra SM96; a) Frente; b) Verso.

Como pode ser visto na Figura 31, foram encontrados orifícios circulares na amostra. Um dos orifícios foi escolhido para fazer um mapa 3D (Figura 32).

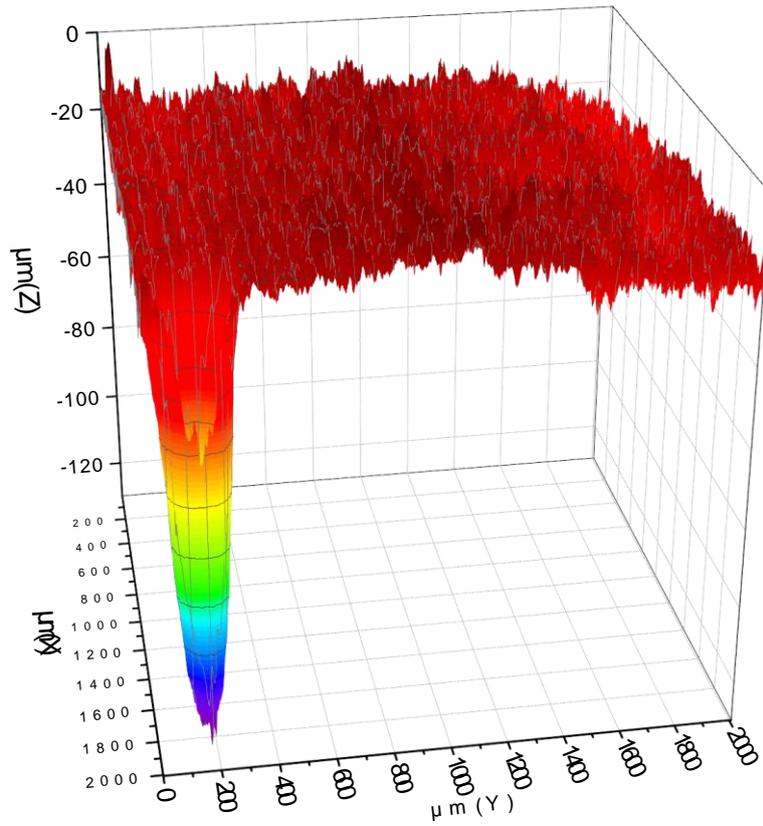
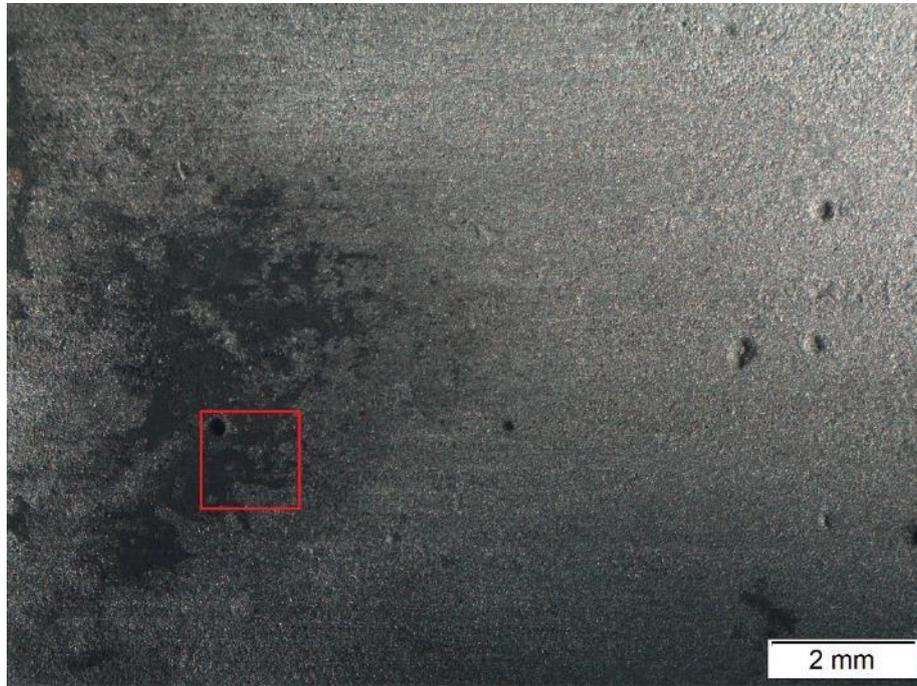


Figura 32: a) Área escolhida para o mapa 3D; b) Mapa 3D.

Como mostra o mapa na figura, o furo tem 120  $\mu\text{m}$  de profundidade e 200  $\mu\text{m}$  de diâmetro, de modo que este tipo de corrosão é por pites.

A amostra 2SM96 (Figura 33) também tinha corrosão por pitting, mas nesta amostra a limpeza foi feita durante os 20 minutos, como indicado pela norma ASTM G1-03.

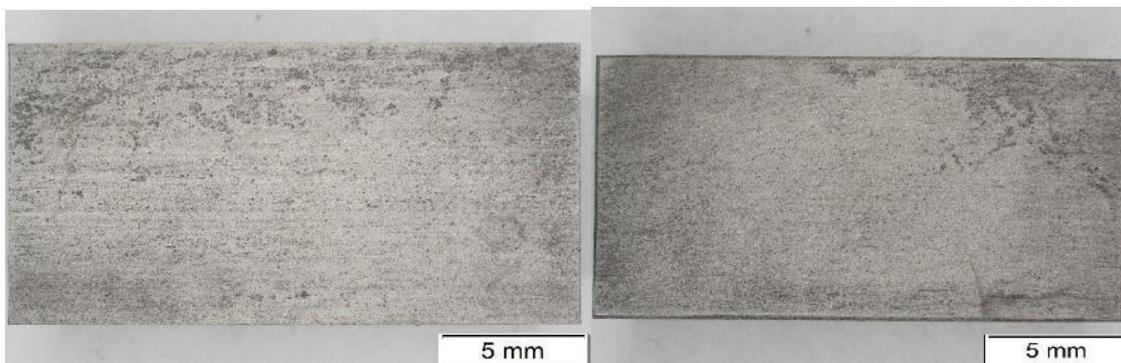


Figura 33: Amostra 2SM96 após limpeza de 20min.

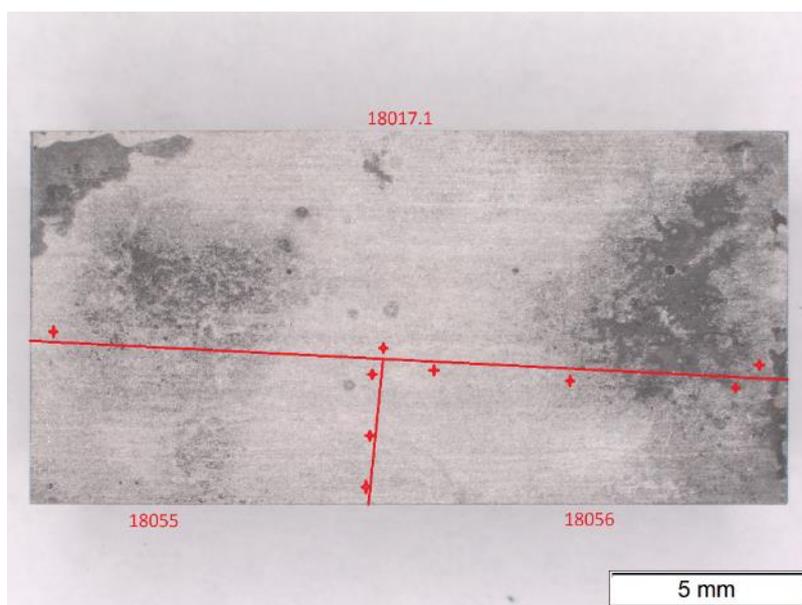


Figura 34: Cortes feitos na amostra SM96.

Quando realizado um corte na amostra, pode-se observar mais de perto a camada de corrosão. Nota-se pelas Figuras 35 e 36 que o sal está entrando no metal e corroendo ao redor do contorno do grão. Na Figura 36 é nítido que apenas a camada de sal residual está mantendo pequenos pedaços de aço unidos. Esses pedaços serão perdidos no momento da limpeza das amostras, podendo resultar em orifícios de grandes diâmetros. Na Figura 37 pode ser visto, de forma mais clara, que a corrosão está se dando preferencialmente nos contornos de grão.



Figura 35: Corte transversal da amostra SM96(18017.1).

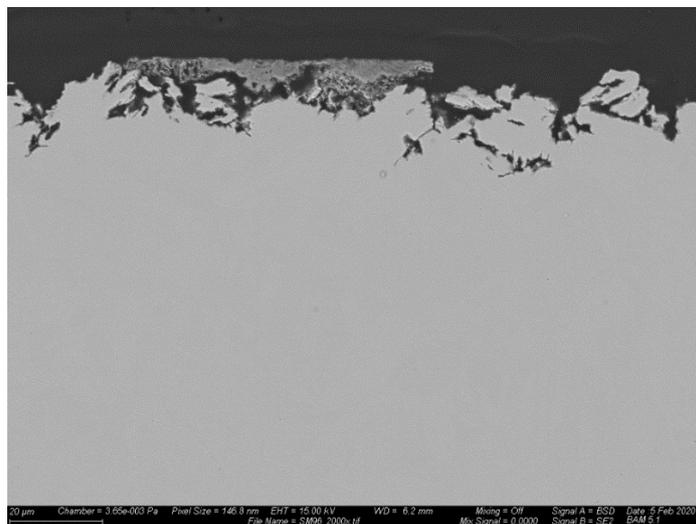


Figura 36: Imagem MEV da seção transversal da camada de corrosão da amostra SM96(18017.1).

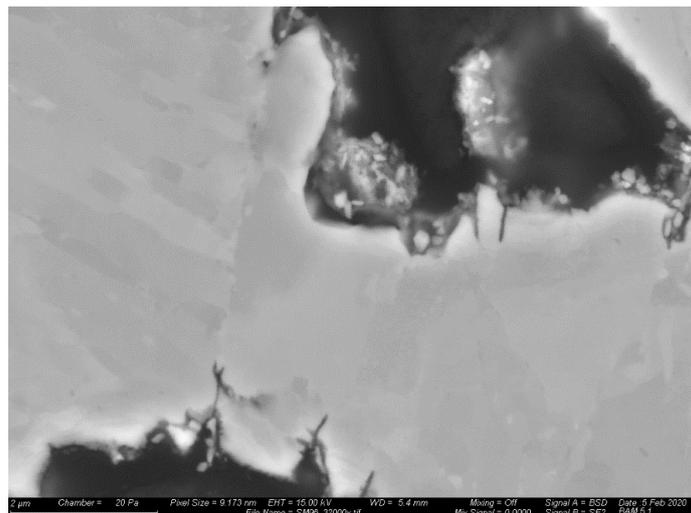


Figura 37: Imagem da camada de corrosão da amostra SM96(18017.1), feita no microscópio eletrônico de varredura.

Na Figura 38 estão mapeados os elementos da região mencionada acima. Nela, nota-se que há maior concentração de C e O na parte mais interna do metal. O carbono encontrado é proveniente da resina utilizada para embutir as amostras, uma vez que é uma resina condutora. Na parte externa, onde ainda há um resíduo de corrosão, a maior presença é de O, Mg e Cr. A presença destes elementos indica que os seguintes óxidos podem estar se formando:  $MgCr_2O_4$  e  $MgO$ .

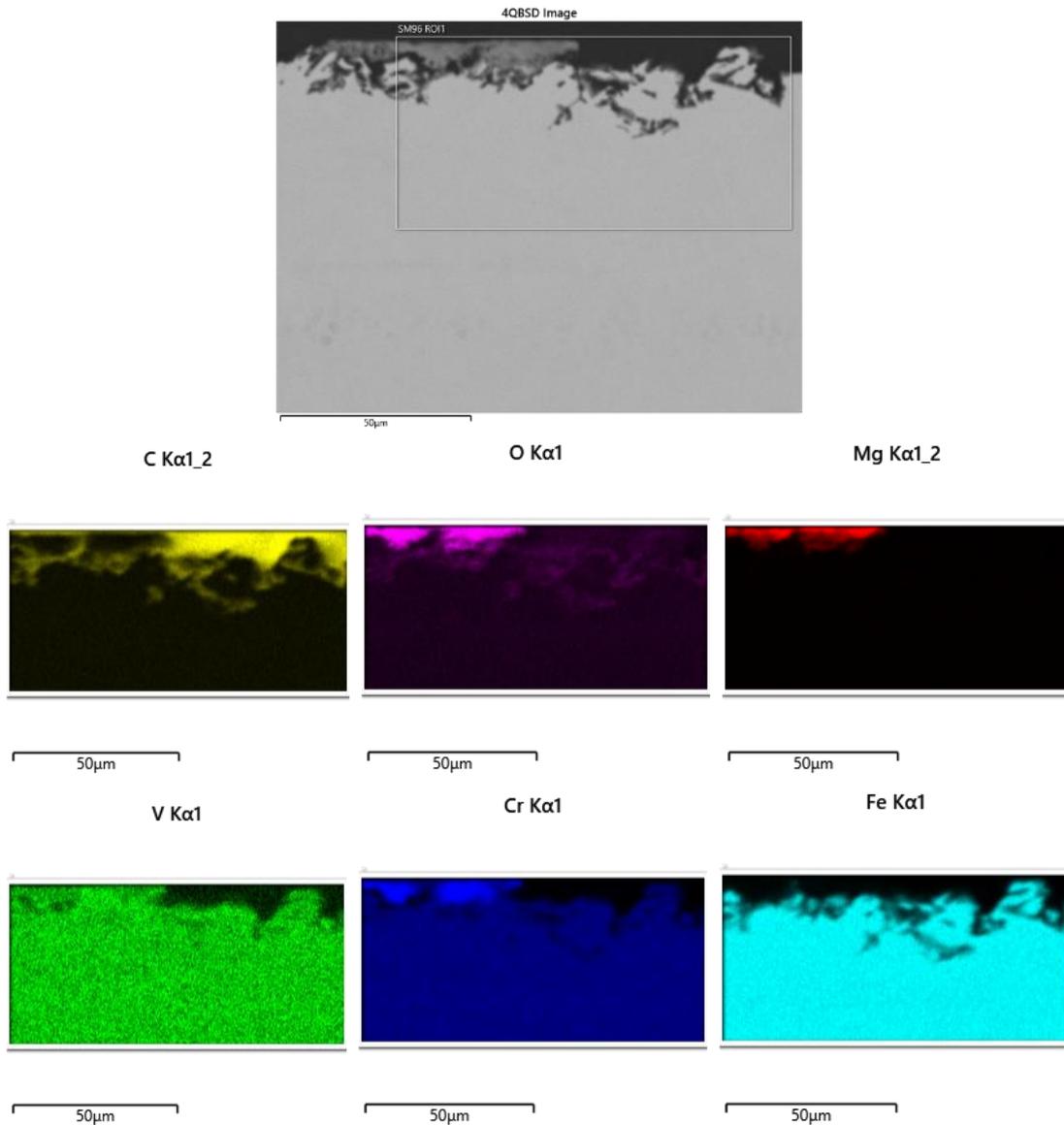


Figura 38: EDS da amostra SM96(18017.1).

Ao contrário da amostra SM96, a amostra 2SM96 tem uma superfície menos áspera (Figura 39). Uma possível causa para esta diferença é o tempo de limpeza. A amostra 2SM96 foi limpa por 20 minutos, como recomendado pela norma. Os grãos que ficaram presos na amostra pelo resíduo de corrosão foram eliminados durante o processo. Também não foi possível observar a presença de O e qualquer perda

significativa de elementos na superfície do material. O C na superfície é do depósito de carbono feito para a análise no MEV com EDS.

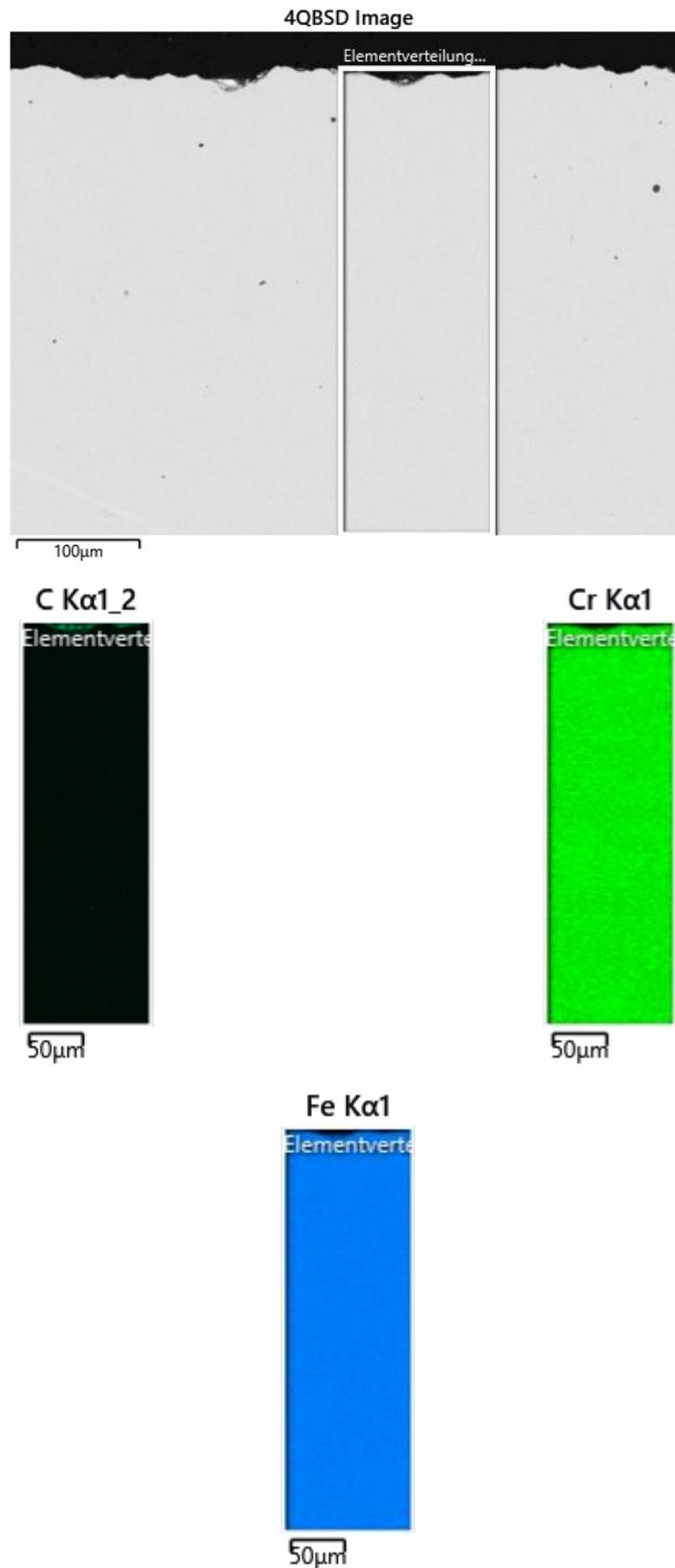


Figura 39: EDS da amostra 2SM96.

### 5.2.3 SM240 e 2SM240

As amostras com 240 h de exposição à mistura de sais, tiveram as superfícies atacadas da mesma forma que as amostras de 96 h. Como mostrado na Figura 40, também se formaram furos com grande diâmetro e profundidade em comparação aos outros encontrados na mesma amostra. Antes de ter sido limpa por 20 min, foi realizada uma limpeza superficial na amostra SM240, o que permitiu a análise de diferentes pontos com o EDS. Um EDS também foi feito na área próxima ao orifício mais à direita na Figura 40-b. Duas áreas foram analisadas: a área de dentro e a área de fora do orifício (Figura 42). Este mapeamento foi feito após a amostra ser limpa por 20min.

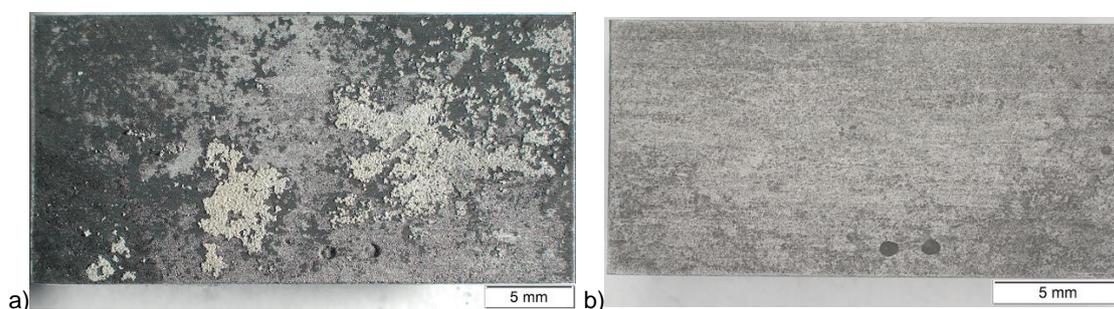


Figura 40: a) Amostra SM240 depois de ter sido limpa por 1 min. b) Amostra SM240 depois de ter sido limpa por 20 min.

Como é possível observar, tem-se 3 regiões distintas na amostra: uma camada mais branca na parte superior, uma de óxido preto e logo em seguida a amostra. Na Figura 41, podemos verificar que vários pontos foram utilizados para fazer a varredura com o EDS, mas os que foram considerados mais relevantes foram os espectros 1,4 e 5. Eles correspondem às camadas citadas acima respectivamente.

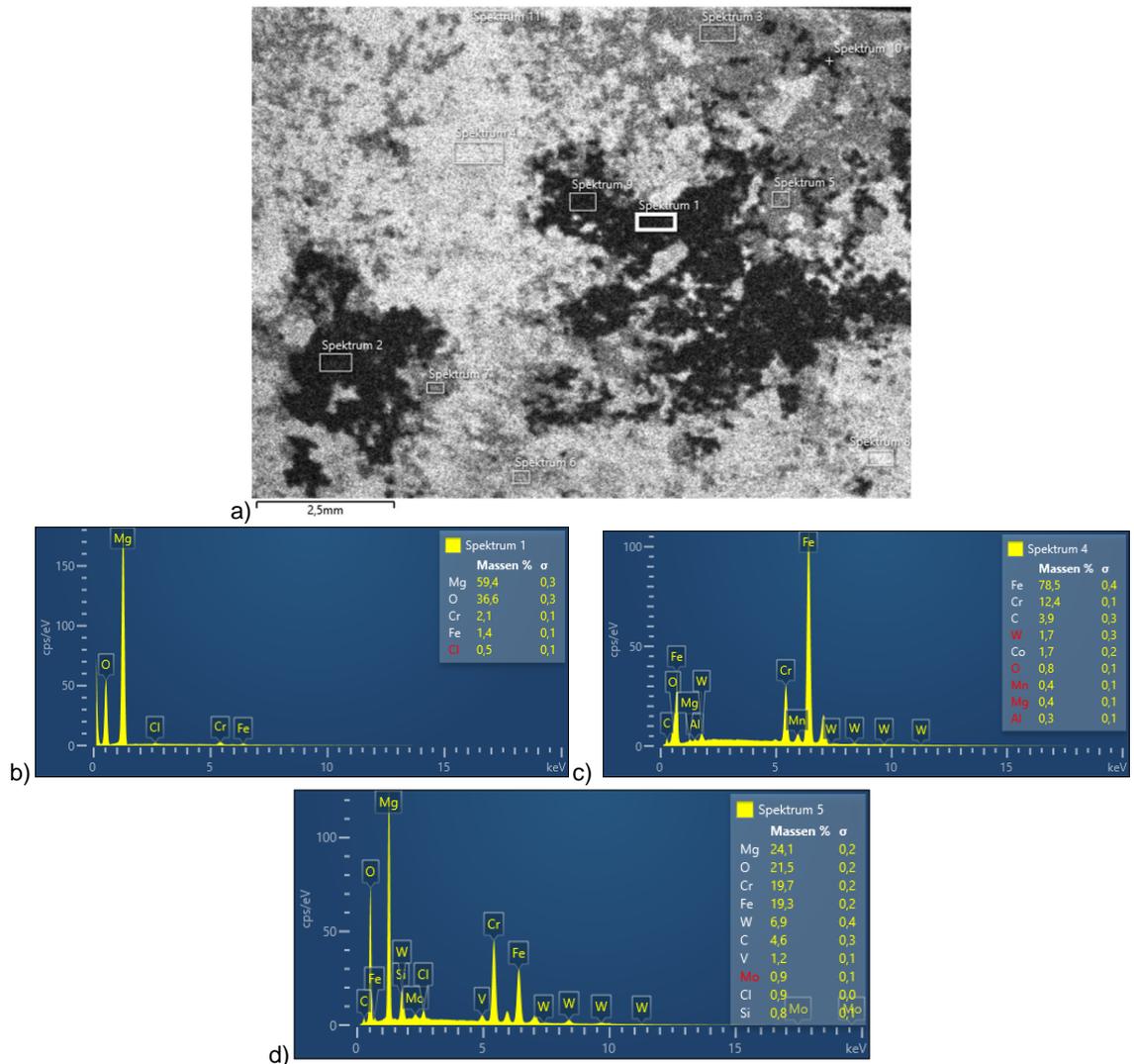


Figura 41: a) Áreas a serem analisadas; b) Espectro para a área branca na parte superior; c) Espectro para a área da amostra; d) Espectro para a camada de óxido preto.

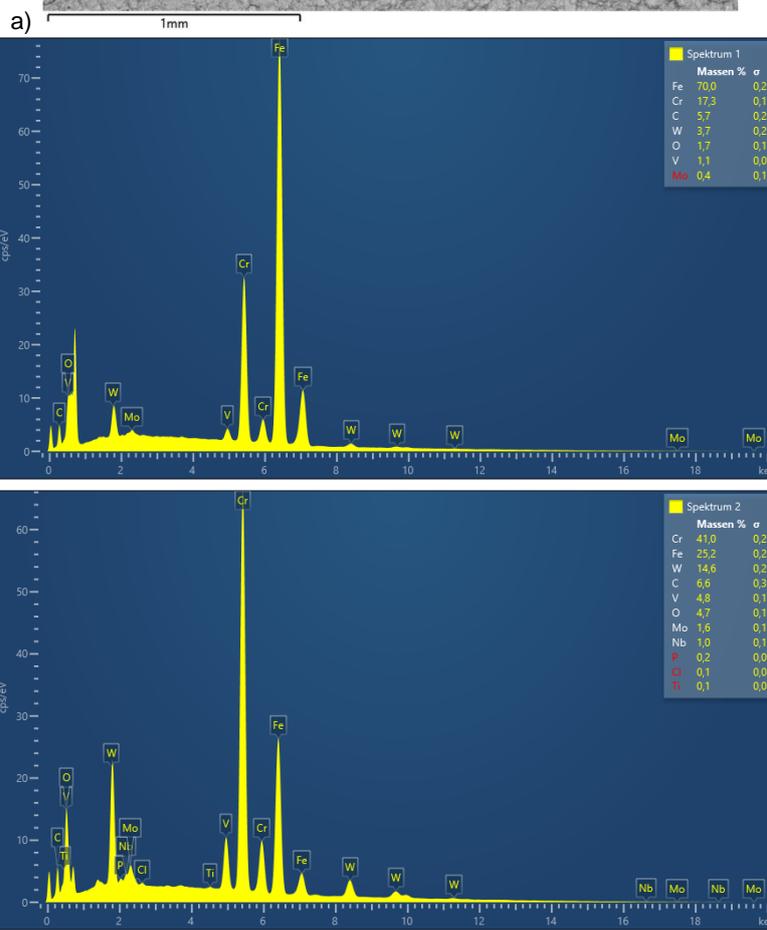
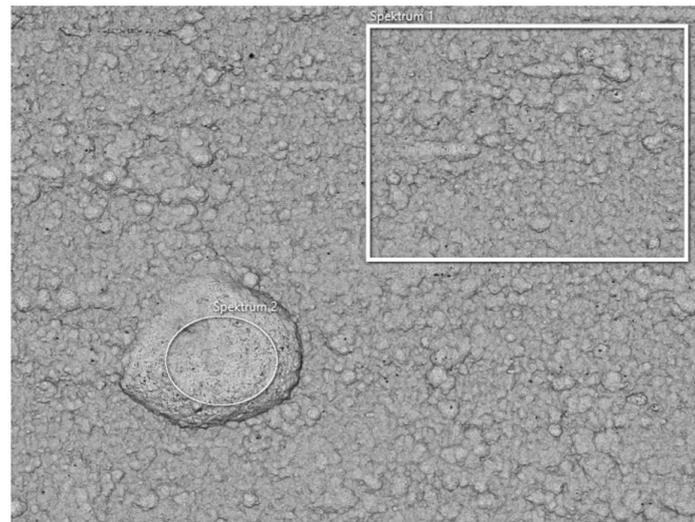


Figura 42: a) Áreas a serem analisadas; b) Espectro para a área em volta do orifício; c) Espectro para a área dentro do orifício.

Nas 3 camadas analisadas na Figura 41-a, verificou-se uma concentração de Fe (1,4%) e Cr (2,1%) na camada branca mais externa, com uma grande concentração de Mg (59,4%) e O (36,6%); na camada de óxido preto, verificou-se a diminuição da concentração de Mg (24,1%) e O (21,5%), mas um aumento considerável nas concentrações de Fe (19,3%) e Cr (19,7%); e na superfície do material, as concentrações de O (0,8%) e Mg (0,4%) são baixas e as de Fe (78,5%) e Cr (12,4%)

são parecidas com as encontradas na amostra bruta (83,41 %Fe, 11,46 %Cr). A presença de Mg, Cr, Fe e O nas camadas mais externas pode ser explicada pela formação de óxidos de cromo, magnésio e ferro. À medida que se chega mais próximo da amostra, a quantidade de O e Mg é menor, mostrando que os principais óxidos presentes mais próximos da amostra devem ser de Fe e Cr. As concentrações inferiores de Fe e Cr encontradas na superfície da amostra, se comparadas à amostra bruta, mostram que esses elementos estão migrando da superfície para a mistura de sais. Liu et al. mostra que, após um período longo de exposição (95h), a maior parte do óxido da superfície é formado por óxido de cromo e magnésio, enquanto que, no contorno de grão, Fe e Cr são escassos e Mg e O são enriquecidos [68]. Isso explica a formação dos orifícios circulares encontrados nas amostras SM96 e SM240.

Ao verificar o orifício da amostra SM240, já limpa por completo, e o contorno dele (Figura 42), verificou-se uma concentração de Cr muito elevada (41%) se comparada à amostra ainda com resíduos. Isso pode ter ocorrido pela dificuldade do líquido de limpeza acessar essa região, o que pode ter levado a um acúmulo de óxido de cromo. Foi encontrada uma porcentagem considerável de V, o que deve ser investigado. Na superfície da amostra, se comparado às Figuras 41 e 42, percebe-se uma diminuição da porcentagem de Fe, o que pode ser justificado pela retirada dos óxidos de ferro que estavam recobrendo a superfície.

Na amostra 2SM240 (Figura 43), foram analisadas as mesmas camadas que na amostra SM240. Porém, na camada branca mais externa não foram encontrados Fe nem Cr, encontrando-se apenas componentes da mistura de sais. Mais perto da amostra, as concentrações de Fe e Cr aumentam.

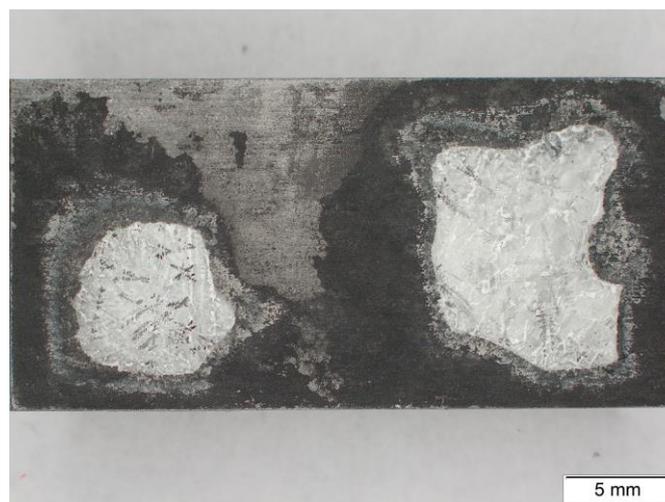


Figura 43: Amostra 2SM240 após o experimento de corrosão.

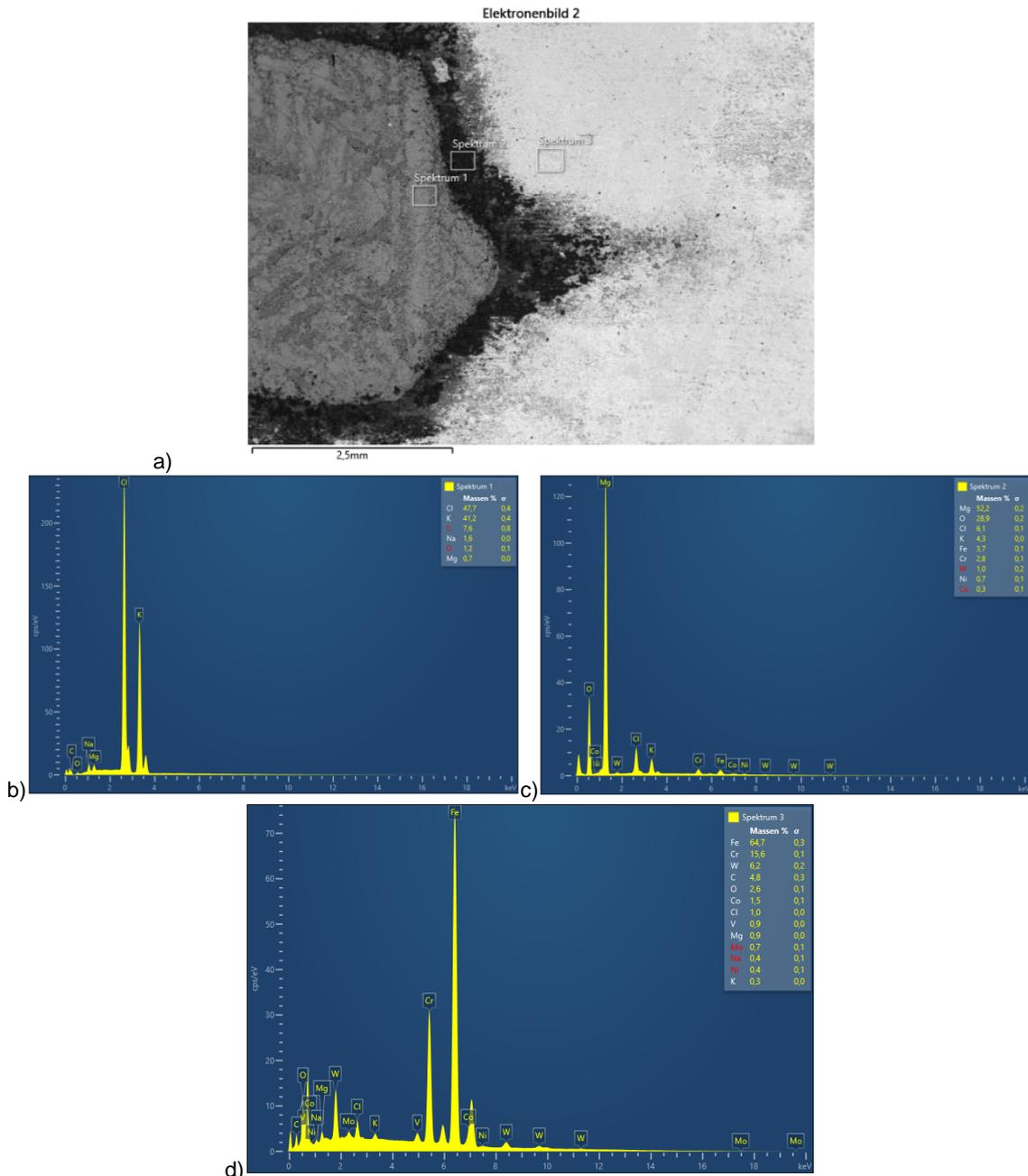


Figura 44: a) Áreas a serem analisadas na amostra 2SM240; b) Espectro para a camada branca; c) Espectro para a camada de óxido preto; d) Espectro para a superfície da amostra.

Após a finalização das análises, percebeu-se que todas as amostras apresentaram corrosão por pite e corrosão intergranular. A corrosão por pite gera pequenas cavidades com grande profundidade à medida que o tempo de exposição aumenta, o que pode levar ao vazamento do sal e do gás inerte do sistema. A corrosão intergranular leva a uma grande perda de material da estrutura metálica, provocando afinamento da parede dos tubos com o passar do tempo, o que resulta em ruptura e vazamento em larga escala.

### 5.3 TAXA DE CORROSÃO

As taxas de corrosão foram calculadas para os tempos de exposição de 96h e 240h. Infelizmente, não houve tempo suficiente durante o período de trabalho para realizar todos os ensaios nas amostras SM480 e 2SM480, logo elas não foram apresentadas.

Para o cálculo da taxa de corrosão, foi utilizada a Equação 6, fornecida na norma ASTM G1-03:

$$Corrosion\ Rate = \frac{(K*W)}{(A*T*D)} \quad Eq.(6)$$

Onde, K = a constante ( $8,76 \times 10^4$ , para achar a taxa em mm/ano); T = o tempo de exposição em horas; A = área em  $cm^2$ ; W = a perda de massa em g e D = densidade em  $g/cm^3$ .

Tabela 11: Taxa de corrosão para as amostras 2SM96 e SM240.

	2SM96	SM240
K-constante	87600	87600
T-tempo de exposição em horas	96	240
A-área em $cm^2$	5,82533	5,8215
W-perda de massa em gramas	0,26466	0,21764
D-densidade em $g/cm^3$	7,76	7,76
Taxa de corrosão mm/ano	1,06849	1,75847

As taxas de corrosão encontradas (Tabela 11) foram de 1,06849 mm/ano (da amostra 2SM96) e 1,75847 (da amostra SM240). Infelizmente esse sistema não atende aos pré-requisitos necessários para ser utilizado em plantas comerciais, já que a taxa de corrosão máxima deve ser limitada entre 0,01 - 0,03 mm/ano, visando uma vida útil de 30 anos para o sistema. Apesar de não ter sido possível calcular a taxa de corrosão para a amostra SM480, se for levado em conta os resultados das 2 amostras anteriores, pode-se esperar uma taxa de corrosão um pouco maior que a da amostra SM240.

Foi feito um estudo à parte para avaliar a agressividade da solução de limpeza nas amostras. Ao submeter uma amostra bruta na solução, constatou-se uma perda de 0,054% de massa, o que pode interferir no cálculo da taxa de corrosão, uma vez que a perda de massa aceitável após o experimento de corrosão está na faixa de 0,053 – 0,158% de massa. Além disso, foi a única solução que conseguiu retirar, com eficiência, todo o sal e resíduo de corrosão das peças metálicas.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que a metodologia desenvolvida para se calcular a taxa de corrosão do aço VM12 foi satisfatória. Além de que as melhorias empregadas no processo ajudaram a obter um resultado mais preciso para o cálculo da taxa de corrosão. Contudo, faz-se necessário estudo que avalie o emprego de outra solução de limpeza que seja menos agressiva.

Foi possível comprovar experimentalmente a fabricação de uma mistura eutética de cloretos de Mg, Na e K, com ponto de fusão em 390°C que, assim, permitiu a utilização de uma mistura com menos impurezas e menos água residual. Contudo, uma vez que o  $MgCl_2$  é um sal muito hidrofílico, torna-se quase impossível eliminar completamente a presença de impurezas, como água residual.

As avaliações realizadas com as análises das peças após o experimento de corrosão mostram que, ao se limpar as amostras por completo, para se obter a taxa de corrosão, são perdidas informações importantes. Por se tratar de uma limpeza agressiva, as camadas de óxidos que se formam sobre a peça são perdidas, o que impede uma análise mais profunda sobre os mecanismos de corrosão que ocorrem durante o experimento. Mesmo assim, foi possível verificar que ocorre a depleção preferencial de Fe e Cr oriundos da amostra, pois esses elementos foram encontrados até mesmo na camada de sal residual. Isso se deve à presença de impurezas como o  $MgOH^+$  na mistura de sais durante o experimento. Também foi possível observar a ocorrência de corrosão no contorno de grão, o que tende a acelerar o processo de desgaste de material, causando orifícios como os encontrados nas amostras SM96 e SM240.

Através dos resultados obtidos durante o decorrer do trabalho, foi possível calcular a taxa de corrosão para as amostras que ficaram expostas à mistura de sais por 96h e 240h. Infelizmente, pelo tempo disposto para esse trabalho, e em virtude dos experimentos paralelos que foram necessários, não foi possível realizar todas as análises em uma amostra exposta a 480h na mistura de sais. Mesmo assim, com a taxa de corrosão de 1,06849 mm/ano da amostra 2SM96 e 1,75847 da amostra SM240, pode-se concluir que esse sistema não poderia ser utilizado em plantas comerciais, já que é necessária uma taxa de corrosão de 0,01 - 0,03 mm/ano, visando uma vida útil de 30 anos para o sistema.

## 7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho tem como ser aprofundado e complementado através das seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Realizar análises na mistura de sais, após o experimento de corrosão, para verificar se há mais algum elemento sendo difundido;
- Realizar a análise mais detalhada dos óxidos que são formados na superfície da amostra;
- Refazer o estudo incluindo íons na mistura, para neutralizar a impureza  $MgOH^+$ , avaliando se há alguma melhora na taxa de corrosão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Villada, et al., Engineering molten MgCl<sub>2</sub>–KCl–NaCl salt for high-temperature thermal energy storage: Review on salt properties and corrosion control strategies, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 232 (2021) 111344.
- [2] M. Papaefthymiou, L. Cheng, M. Kogias, A. Mohimi, V. Kappatos, C. Selcuk, et al., Inspection and structural health monitoring techniques for concentrated solar power plants, *Renew. Energy* 85 (2016) 1178–1191.
- [3] S. Kuravi, J. Trahan, D.Y. Goswami, M.M. Rahman, E.K. Stefanakos, Thermal energy storage technologies and systems for concentrated solar power plants, *Prog. Energy Combust.* 39 (2013) 285–319.
- [4] L. Miró, E. Oró, D. Boer, L.F. Cabeza, Embodied energy in thermal energy storage (TES) systems for high temperature applications, *Appl. Energy* 137 (2015) 793–799.
- [5] L.F. Cabeza, C. Sole, A. Castell, E. Oro, A. Gil, Review of solar thermal storage techniques and associated heat transfer technologies, *Proc. IEEE* 100 (2012) 525–538.
- [6] H. Zhang, J. Baeyens, G. Caceres, J. Degreve, Y. Lv, Thermal energy storage: recent developments and practical aspects, *Prog. Energy Combust* 53 (2016) 1–40.
- [7] G. Alva, Y. Lin, G. Fang, An overview of thermal energy storage systems, *Energy* 144 (2018) 341–378.
- [8] G. Alva, L. Liu, X. Huang, G. Fang, Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68 (2017) 693–706.
- [9] M. Mehos, C. Turchi, J. Vidal, M. Wagner, Z. Ma, C. Ho, W. Kolb, C. Andraka, A. Kruijenga, Concentrated Solar Power Gen3 Demonstration Roadmap, National Renewable Energy Laboratory, 2017.
- [10] L. Maksoud, T. Bauer, Experimental investigation of chloride molten salts for thermal energy storage applications, 10th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology (2015) 273–280. Shenyang, China.
- [11] W. Ding, A. Bonk, T. Bauer, Molten chloride salts for next generation CSP plants: selection of promising chloride salts & study on corrosion of alloys in molten chloride salts, *AIP Conference Proceedings* 2126 (2019) 200014.
- [12] G. Mohan, M.B. Venkataraman, J. Coventry, Sensible energy storage options for Concentrated solar power plants working above 600 °C, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 107 (2019) 319–337.

- [13] X. Li, N. Li, W. Liu, Z. Tang, J. Wang, Unrevealing the thermophysical properties and microstructural evolution of MgCl<sub>2</sub>–NaCl–KCl eutectic: FPMD simulations and experimental measurements, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 210 (2020) 110504.
- [14] J.C. Vidal, N. Klammer, Molten chloride technology pathway to meet the U.S. DOE sunshot initiative with Gen3 CSP, *AIP Conference Proceedings* 2126 (2019), 080006.
- [15] J.J. Nemecek, D.E. Simmons, T.A. Chubb, Demand sensitive energy storage in molten salts, *Sol. Energy* 20 (1978) 213–217.
- [16] D.F. Williams, Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the NGENP/NHI Heat-Transfer Loop, ORNL, UNITED STATES, 2006.
- [17] J.W. Ambrosek, Molten Chloride Salts for Heat Transfer in Nuclear Systems, The University of Wisconsin - Madison, ProQuest Dissertations Publishing, 2011.
- [18] G. Mohan, M. Venkataraman, J. Gomez-Vidal, J. Coventry, Assessment of a novel ternary eutectic chloride salt for next generation high-temperature sensible heat storage, *Energy Convers. Manag.* 167 (2018) 156–164.
- [19] W. Ding, A. Bonk, T. Bauer, Corrosion behavior of metallic alloys in molten chloride salts for thermal energy storage in concentrated solar power plants: a review, *Front. Chem. Sci. Eng.* 12 (2018) 564–576.
- [20] U. Pelay, L. Luo, Y. Fan, D. Stitou, M. Rood, Thermal energy storage systems for concentrated solar power plants, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79 (2017) 82–100.
- [21] M. Liu, N.H.S. Tay, S. Bell, M. Belusko, R. Jacob, G. Will, et al., Review on concentrated solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 53 (2016) 1411–1432.
- [22] How CSP Works, Tower, Trough, Fresnel or Dish, SolarPaces, 2018.
- [23] P. Gauché, J. Rudman, M. Mabaso, W.A. Landman, T.W. von Backström, A.C. Brent, System value and progress of CSP, *Sol. Energy* 152 (2017) 106–139.
- [24] Y. Tian, C.Y. Zhao, A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications, *Appl. Energy* 104 (2013) 538–553.
- [25] F. De Luca, V. Ferraro, V. Marinelli, On the performance of CSP oil-cooled plants, with and without heat storage in tanks of molten salts, *Energy* 83 (2015) 230–239.

- [26] S. Relloso, E. Delgado, Experience with molten salt thermal storage in a commercial parabolic trough plant. Andasol-1 commissioning and operation, Proceedings of 15th International SolarPACES Symposium (2009) 14–18.
- [27] U. Herrmann, D.W. Kearney, Survey of thermal energy storage for parabolic trough power plants, *J. Sol. Energy Eng.* 124 (2002) 145–152.
- [28] M. Liu, W. Saman, F. Bruno, Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 2118–2132.
- [29] K. Vignarooban, X. Xu, A. Arvay, K. Hsu, A.M. Kannan, Heat transfer fluids for concentrated solar power systems – a review, *Appl. Energy* 146 (2015) 383–396.
- [30] U. Desideri, P.E. Campana, Analysis and comparison between a concentrated solar and a photovoltaic power plant, *Appl. Energy* 113 (2014) 422–433.
- [31] N. Kincaid, G. Mungas, N. Kramer, M. Wagner, G. Zhu, An optical performance comparison of three Concentrated solar power collector designs in linear Fresnel, parabolic trough, and central receiver, *Appl. Energy* 231 (2018) 1109–1121.
- [32] G. Morin, M. Karl, M. Mertins, M. Selig, Molten salt as a heat transfer fluid in a linear Fresnel collector – commercial application backed by demonstration, *Energy Procedia* 69 (2015) 689–698.
- [33] R. Aringhoff, G. Brakmann, M. Geyer, S. Teske, Concentrated Solar Thermal Power - Now, Greenpeace International, Amsterdam (Netherlands), 2005, p. 48.
- [34] M.R. Rodríguez-Sánchez, C. Marugan-Cruz, A. Acosta-Iborra, D. Santana, Comparison of simplified heat transfer models and CFD simulations for molten salt external receiver, *Appl. Therm. Eng.* 73 (2014) 993–1005.
- [35] M. Aneke, M. Wang, Energy storage technologies and real life applications – a state of the art review, *Appl. Energy* 179 (2016) 350–377.
- [36] T. Wang, D. Mantha, R.G. Reddy, Novel high thermal stability LiF–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eutectic ternary system for thermal energy storage applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 140 (2015) 366–375.
- [37] R.E.N.21 Renewables, 2019 Global Status Report, 2019.
- [38] A.G. Fernández, J. Gomez-Vidal, E. Oró, A. Kruiženga, A. Solé, L.F. Cabeza, Mainstreaming commercial CSP systems: a technology review, *Renew. Energy* 140 (2019) 152–176.

- [39] A. Bonk, S. Sau, N. Uranga, M. Hernaiz, T. Bauer, Advanced heat transfer fluids for direct molten salt line-focusing CSP plants, *Prog. Energ. Combust.* 67 (2018) 69–87.
- [40] D. LeBlanc, Molten salt reactors: a new beginning for an old idea, *Nucl. Eng. Des.* 240 (2010) 1644–1656.
- [41] J. Wang, C.L. Liu, Temperature and composition dependences of shear viscosities for molten alkali metal chloride binary systems by molecular dynamics simulation, *J. Mol. Liq.* 273 (2019) 447–454, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.062>.
- [42] C. Murphy, Y. Sun, W.J. Cole, G.J. Maclaurin, M. Mehos, C. Turchi, The Potential Role of Concentrated Solar Power within the Context of DOE's 2030 Solar Cost Targets, National Renewable Energy Laboratory, UNITED STATES, 2019.
- [43] M.M. Kenisarin, High-temperature phase change materials for thermal energy storage, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 955–970.
- [44] K. Wang, E. Molina, G. Dehghani, B. Xu, P. Li, Q. Hao, et al., Experimental investigation to the properties of eutectic salts by NaCl-KCl-ZnCl<sub>2</sub> for application as high temperature heat transfer fluids, in: *Proceedings of the ASME 2014 8th International Conference on Energy Sustainability Collocated with the ASME 2014 12th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology vol. 1*, 2014. Boston, Massachusetts, UNITED STATES.
- [45] X. Wei, M. Song, Q. Peng, J. Ding, J. Yang, Quaternary chloride eutectic mixture for thermal energy storage at high temperature, *Energy Procedia* 75 (2015) 417–422.
- [46] P.D. Myers, D.Y. Goswami, Thermal energy storage using chloride salts and their eutectics, *Appl. Therm. Eng.* 109 (2016) 889–900.
- [47] S. Linsinger, T.J. Radtke, S. Ku, Entwicklung von niedrigschmelzenden Salzmischungen auf Basis von NaCl/KCl zur Anwendung in solarthermischen Kraftwerken (Development of Chloridic Molten Salt for use as Heat Transfer and Heat Storage Medium in Thermal Power Plants), *Kali Steinsalz* (2013) 28–37, 2013/3.
- [48] C. Villada, F. Jaramillo, J.G. Castaño, F. Echeverría, F. Bolívar, Design and development of nitrate-nitrite based molten salts for Concentrated solar power applications, *Sol. Energy* 188 (2019) 291–299.
- [49] S. Sau, A. Tizzoni, N. Corsaro, E. Veca, M. Navas, A. Martinez-Tarifa, N. Deliverable, D15.1: Report on Protocols for Standardized Testing Procedures and Data Analysis Criteria. SFERA II Project: Solar Facilities for the European Research Area, 2015.

- [50] K. Scholich, *Neues Jahrb. Mineral., Geol., Palaontol., Beil.* 43 (1920) 251–262.
- [51] E. Jänecke, Über das Schmelz- und Erstarrungsbild des doppelt-ternären Systemes (K<sub>2</sub>·Na<sub>2</sub>·Mg)(Cl<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub>), *Z. Anorg. Chem.* 261 (1950) 213–225.
- [52] N.P. Podlesnyak, A.I. Orekhova, E.N. Dieva, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tsvet. Metall.* 4 (1987) 105–106.
- [53] J.W. Raade, D. Padowitz, Development of molten salt heat transfer fluid with low melting point and high thermal stability, *J. Sol. Energy Eng.* 133 (3) (2011), 031013.
- [54] X. Wang, J.D. Rincon, P. Li, Y. Zhao, J. Vidal, Thermophysical properties experimentally tested for NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> eutectic molten salt as a next generation high-temperature heat transfer fluids in concentrated solar power systems, *J. Sol. Energy Eng.* 143 (4) (2021), 041005.
- [55] K. Vignarooban, X. Xu, K. Wang, E.E. Molina, P. Li, D. Gervasio, et al., Vapor pressure and corrosivity of ternary metal-chloride molten-salt based heat transfer fluids for use in concentrated solar power systems, *Appl. Energy* 159 (2015) 206–213.
- [56] W. Ding, T. Bauer, Progress in research and development of molten chloride salt technology for next generation concentrated solar power plants, *Engineering* 7 (3) (2021) 334–347.
- [57] K. Sridharan, T.R. Allen, Corrosion in molten salts (Chapter 12), in: F. Lantelme, H. Groult (Eds.), *Molten Salts Chemistry*, Elsevier, 2013, pp. 241–267.
- [58] W. Ding, J. Gomez-Vidal, A. Bonk, T. Bauer, Molten chloride salts for next generation CSP plants: electrolytical salt purification for reducing corrosive impurity level, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 199 (2019) 8–15.
- [59] J. Kipouros, D.R. Sadoway, A thermochemical analysis of the production of anhydrous MgCl<sub>2</sub>, *J. Light Met.* 1 (2) (2001) 111–117.
- [60] W. Ding, H. Shi, Y. Xiu, A. Bonk, A. Weisenburger, A. Jianu, et al., Hot corrosion behavior of commercial alloys in thermal energy storage material of molten MgCl<sub>2</sub>/KCl/NaCl under inert atmosphere, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 184 (2018) 22–30.
- [61] H. Sun, J. Wang, Z. Tang, Y. Liu, C. Wang, Assessment of effects of Mg treatment on corrosivity of molten NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> salt with Raman and Infrared spectra, *Corrosion Sci.* 164 (2020) 108350.

- [62] Y. Zhao, J. Vidal, Potential scalability of a cost-effective purification method for MgCl<sub>2</sub>-containing salts for next-generation concentrated solar power technologies, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 215 (2020) 110663.
- [63] W. Ding, A. Bonk, J. Gussone, T. Bauer, Electrochemical measurement of corrosive impurities in molten chlorides for thermal energy storage, *J. Energy Storage* 15 (2018) 408–414.
- [64] B. Liu, X. Wei, W. Wang, J. Lu, J. Ding, Corrosion behavior of Ni based alloys in molten NaCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub> eutectic salt for concentrating solar power, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 170 (2017) 77–86.
- [65] J.W. Wang, H.X. Zhou, C.Z. Zhang, W.N. Liu, B.Y. Zhao, Influence of MgCl<sub>2</sub> content on corrosion behavior of GH1140 in molten NaCl-MgCl<sub>2</sub> as thermal storage medium, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 179 (2018) 194–201.
- [66] J.C. Gomez-Vidal, R. Tirawat, Corrosion of alloys in a chloride molten salt (NaCl-LiCl) for solar thermal technologies, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157 (2016) 234–244.
- [67] J.W. Wang, C.Z. Zhang, Z.H. Li, H.X. Zhou, J.X. He, J.C. Yu, Corrosion behavior of nickel-based superalloys in thermal storage medium of molten eutectic NaCl- MgCl<sub>2</sub> in atmosphere, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 164 (2017) 146–155.
- [68] Q. Liu, H. Xu, H. Yin, N. Li, W. Wang, L. Li, Z. Tang, Y. Qian, Corrosion behaviour of 316 stainless steel in NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> salt vapour at 700°C, *Corros. Sci.* 194 (2022), 109921, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109921>.
- [69] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.