EFECTOS DE LA CORROSION SOBRE LOS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN EN LOS CANALES DE TRANSPORTE DE COMBUSTIBLE PARA REACTORES DE SALES FUNDIDAS EN LA INDUSTRIA ENERGÉTICA NUCLEAR.

CRISTIAN DAVID VILLA DIAZ

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y QUÍMICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA



UNIVERSIDAD DE PAMPLONA PAMPLONA, DICIEMBRE 14 DEL 2020

EFECTOS DE LA CORROSION SOBRE LOS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN EN LOS CANALES DE TRANSPORTE DE COMBUSTIBLE PARA REACTORES DE SALES FUNDIDAS EN LA INDUSTRIA ENERGÉTICA NUCLEAR

Cristian David Villa Diaz

Trabajo de monografía presentado como requisito para optar al título de INGENIERO QUÍMICO

Director: Brenin Eduardo Aramendiz Joiro Ingeniero Químico Químico

Co-Director: Daissy Lorena Restrepo Serna Msc, Ingeniera Química

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y QUÍMICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA UNIVERSIDAD DE PAMPLONA Pamplona, Diciembre 14 del 2020

Dedicatoria.

En honor a mi madre, Ana Ilia, mujer valiente y llena de alegría, y a mi padre, José Ramiro, hombre lleno de esfuerzo, amor y honradez.

A mi hermano menor Sebastián, el espíritu de la audacia.

A mi abuela Amalia Cometa, el corazón luchador, y mi familia.

"Mis sueños son mentiras que algún día dejarán de serlo".

AGRADECIMIENTOS

El siguiente trabajo es una conclusión de mi desarrollo como ingeniero químico en un alma mater que me acogió y brindó grandes oportunidades para un crecimiento profesional y personal implacable, sin embargo, no se podría haber logrado sin la ayuda de mis profesores, excepcionales, tales como los ingenieros Ever Palacios, Daissy Restrepo, Erik Yanza y el doctor Eliseo Amado que me hicieron tomar un gran aprecio a mi carrera y la ciencia. Mis compañeros y amigos por estar ahí para cualquier problema, taller o examen en los cuales nos vimos involucrados en muchas horas de estudio y noches sin dormir con el objetivo de mejorar en donde resaltaron personas como Jesús Villamizar, Nathalia Cupaja, Marlon Yoel, Laura Carrillo, Sergio Amaya y Mildred Villareal. La ayuda, asesoría y consejos de mi gran mentor y director Brenin Eduardo Aramendiz Joiro, un ingeniero químico y químico puro de gran calidad profesional y humana que me ha enseñado tanto desde mi 4to semestre y ahora en el final de este trayecto, sobre quien reposa un inmenso aprecio.

Pero sobre todo agradezco a mi familia, a mi querido padre José Ramiro Villa Morales por su gran esfuerzo y mi amada madre Ana Ilia Díaz Cometa por su amabilidad y ternura que siempre han estado presentes desde el día 0. Y a Dios por hacer todo esto posible.

"Mis sueños son mentiras que algún día dejarán de serlo."

GLOSARIO

- MSR: Reactor de sal fundida.
- MSFR: Reactor de neutrones de sal fundida.
- AHTR: Reactor avanzado de alta temperatura.
- MS: Sal fundida.
- BWR: Reactores de agua en ebullición
- PWR: Reactor de agua a presión.
- LWR: Reactor de agua ligera.
- CANDU: Reactor canadiense de agua pesada.
- AGR: Reactor avanzado de gas.
- HTGCR: Reactor refrigerado por gas a temperatura elevada.
- VVER: Reactor energético de agua y agua.
- MWe: Metro de agua equivalente.
- GIF: Foro internacional de la 4ta generación.
- VHTR: Reactor de muy alta temperatura.
- SFR: Reactor rápido refrigerado por sodio.
- SCWR: Reactor super critico refrigerado por agua.
- GFR: Reactor refrigerado por gas.
- LFR: Reactor refrigerado por plomo.
- I+D: Investigación más desarrollo.
- MWt: Mega Watt Térmico.
- MW: Mega Watt Eléctrico.
- MWh: Mega Watt Hora.
- HAGB: Longitud límite de grano de gran angular.
- RA: Agente amortiguador redox.

TABLA DE CONTENIDO

1.	Intr	oducc	ión	10
2.	Plar	nteam	iento del problema y justificación	11
3.	Obj	etivos		12
3	8.1	Obje	tivo general	12
3	3.2	Obje	tivos especificos	12
4.	Esta	ado ac	tual	13
2	1.1	Evol	ución historica de los reactores nucleares	13
	4.1.	1	Energía Nuclear	13
	4	.1.1.1	Fusión Nuclear	13
	4	.1.1.2	Fisión Nuclear	14
	4.1.	2	Generaciones de reactores	15
	4	.1.2.1	Generación I	16
	4	.1.2.2	Generación II	17
	4	.1.2.3	Generación III y III+	17
	4	.1.2.4	Generación IV	
2	1.2	El M	SR	19
	4.2.	1 (Concepto y funcionamiento	19
	4.2.	2	Condiciones de operación	21
2	1.3	La co	prrosión en un MSR	22
	4.3.	1	El fenómeno de corrosión	22
	4	.3.1.1	Clasificación de la corrosión en función del medio	22
	4	.3.1.2	Tipos de corrosión comunes	23
	4	.3.1.3	Factores que influyen en el proceso de la corrosión	24
	4.3.	2]	Materiales de construcción de los MSR	25
	4.3.	3 (Causas y efectos de la corrosión en el MSR	27
	4	.3.3.1	Corrosión accionada termodinámicamente	27
	4	.3.3.2	Impurezas salinas de corrosión impulsada	29
	4	.3.3.3	Corrosión impulsada por gradiente térmico	29
	4	.3.3.4	Corrosión galvánica	
	4.3.	4]	Efectos de la irradiación sobre la corrosión	
2	1.4	Cons	ideraciones implementadas para la reducción de la corrosión	

	4.4.1		
	4.4.2	Ultra purificación de las sales	
	4.4.3	Manejo de la cinética de corrosión por medio control Redox	
5.	Analisis	y discusion de resultados	
5	5.1 Tai	naño de grano y limite de grano en los materiales	
5	5.2 Pu	ificación de sales	
5	5.3 Ma	nejo de las cineticas de corrosión	
	5.3.1	Reacciones Corrosivas	40
	5.3.2	Manejo cinético	
6.	Conclus	siones	
7.	Recomendaciones y trabajos futuros		
8.	Referencias bibiliograficas		

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Especies de desechos nucleares comunes	15
Tabla 2. Propiedades físicas de las sales de refrigeración para un MSR	21
Tabla 3. Composición en porcentaje peso de las aleaciones Hastelloy-N, GH3535 y MO	NICR
para sistemas estructurales de los MSR	26
Tabla 4. Pérdida de material de las aleaciones durante los periodos de 200, 500 y 750 l	horas.
	36
Tabla 5. Potenciales de los posibles productos de fusión y fisión en las sales de flúor y cl	loruro
para transporte	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de un reactor de fusión Tokamak14
Figura 2. Generaciones de reactores nucleares a través del tiempo16
Figura 3. Fotografía donde se muestran las capas de uranio separadas por capas de grafito en
la pila CP-1
Figura 4. Sistemas de seguridad pasivos y activos en el reactor de HPR-1000, siendo las lineas
rojas asociadas a los sistemas activos y las lineas verdes sistemas pasivos
Figura 5. Representaciones de los 6 modelos tecnológicos de reactores nucleares de IV generación seleccionados por el GIF
Figura 6. Esquema básico de un MSR exhibiendo el sistema de refrigeración y producción energética
Figura 7. Esquema de una celda electroquímica conformada por los 3 componentes
primordiales: Electrodos, Electrolito y Fuente
Figura 8. Efectos de la corrosión uniforme en una compuerta
Figura 9. Hueco generado por corrosión localizada en una tubería24
Figura 10. Clasificación de los tipos de corrosión24
Figura 11. Correlación entre los mecanismos de corrosión por gradiente térmico e impurezas
contra el tiempo de operación
Figura 12. Mapas estructurales de las aleaciones Hastelloy-N, GH3535 y MONICR por medio
de EBSD
Figura 13. Estado estructural de las aleaciones después del tratamiento con sal fundida a 700°C
durante 31 días
Figura 14. Límites de grano de la aleación Hastelloy-N después de haber estado expuesta a la sal FLiNaK durante 200 H a 650°C mediante TEM
Figura 15. Caso común de corrosión por sales no purificadas en las aleaciones Inconel en un MSR
Figura 16. Potenciales redox de varias parejas posibles en función de la temperatura in sales de
fluoruro (A) y cloruro (B)
Figura 17. Cinética de las reacciones en presencia de un control redox en un metal M con un
bajo i _o (a) y alto i _o (b)43
Figura 18. Pérdida de peso en el acero inoxidable 316 a 650°C por medio de la corrosión de la
sal FLiBe con la adición de Berilio metálico en la sal45

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de energías renovables y no contaminantes es uno de los diecisiete objetivos que la organización de las naciones unidas ha establecido para el 2030, que tiene como objetivo aumentar en gran proporción el aporte energético de las energías renovables no contaminantes con respecto a las fuentes de energía convencionales (ONU, 2015). Con este objetivo en mente se han desarrollado diversas tecnologías y medios para el desarrollo energético sustentable entre los cuales se encuentra la energía nuclear, que tiene como sub rama de desarrollo los reactores de sales fundidas o también conocidos cómo MSR por sus siglas en inglés, Molten Salt Reactor, que fueron aprobados por el foro del GIF como uno de los 6 diseños para los reactores nucleares de IV generación (Zohuri, 2020), estos equipos se desarrollaron como un proyecto alternativo a la energía nuclear, inicialmente en los años 50 presentando ventajas claras en términos de una mayor eficiencia y menor generación de desechos en comparación con reactores de fisión enfriados por torres y piscinas de aguas modificadas (Zou et al., 2020). Dentro de sus características está que no requieren de un combustible de carácter sólido para su respectiva operación dando impulso al desarrollo de esta tecnología permitiendo que el sistema de transporte y refrigeración de las sales y combustible se encuentren operando en un sistema modular (APS, 2015).

Al contar con un desarrollo modular estos reactores no están exentos del fenómeno de la corrosión, sin embargo las emisiones de contaminantes generadas por los reactores de sales fundidas no son significativas en comparación de las generadas por los combustibles fósiles (Chakravorty & Gong, 2015).

El presente documento se realiza con el objetivo de estudiar y dar a conocer las causas más importantes y exclusivas de corrosión generadas por las condiciones de operación de un MSR, críticas en comparación con los procesos convencionales, resaltando la naturaleza de las sales, temperatura de operación del sistema, correlaciones estructurales de las aleaciones y purificación de las sales de transporte.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, las fuentes de generación energética presentan un límite global de abastecimiento con tasas significativas de contaminación, en el caso de aumentar sus tasas de producción energéticas aumentarían las descargas de contaminantes sobre el medio ambiente (residuos de la combustión incompleta del petróleo). Al presentar características no renovables las fuentes de energía convencionales basadas principalmente en el uso de derivados del petróleo serán descartados en el futuro, debido a que se requieren de fuentes de generación de energía más efectivas, ilimitadas y sin generación significativa de residuos de carbono. Ahora el planeta cuenta con una población de 7.800.000.000 de personas con un consumo energético de 360.000.000 de MWh, siendo el 85% suplida por fuentes no renovables con una emisión de 15.400.310.000 toneladas de dióxido de carbono (CO₂) hasta la fecha (Worldometer - Estadísticas mundiales en tiempo real, 2020). La población mundial proyectada para finales de siglo podrá ser de 11 billones de personas (ONU & DAES, 2019), siendo de carácter necesario la implementación y desarrollo de fuentes de energía hipo carbónicas a gran escala (CORDIS & UE, 2020). Bajo estas circunstancias, el reactor de sales fundidas es una de las mejores alternativas en el campo energético futuro, al usar residuos de la industria minera y elementos radiactivos reducidos como el Torio, ayudando de este modo a la mitigación de los problemas mencionados de manera significativa gracias a que permite la desactivación natural de los isotopos con el tiempo de operación del reactor nuclear (Gunsing, F et al., 2016).

No obstante, esta tecnología presenta inconvenientes en la estructuras de transporte del combustible por medio de las sales fundidas al reactor nuclear, debido a que se generan grandes problemas de corrosión derivados de los altos perfiles de temperatura que fácilmente pueden superar temperaturas de 800°C. Dentro de este marco las principales causas del efecto de corrosión son los largos tiempos de operación, la reacción de núcleo, la naturaleza de las sales fundidas y la irradiación nuclear generada por las sales y neutrones del núcleo (Patel *et al.*, 2017; Zou *et al.*, 2020).

En vista a estas problemáticas se han generado diversos estudios, desarrollos tecnológicos y normas con el principal objetivo de identificar y mitigar los efectos del fenómeno de corrosión en los canales de transporte de sales fundidas para los reactores nucleares, para así aumentar la vida útil de los equipos, minimizar los costos de mantenimiento y posicionarse cómo la mejor alternativa para el futuro energético y economía global. En la actualidad, el fenómeno de la corrosión ha sido ampliamente estudiado, encontrándose una gran cantidad de información publicada en diferentes journals y libros. Sin embargo, dicha información es demasiada especializada para aquellos que cursan sus estudios de preliminares ingeniería química y que presentan interés en el tema. Por lo cual, se hace necesaria la descripción básica de las causas, efectos y estrategias más importantes para el manejo de la corrosión en los sistemas de generación energética nuclear en los MSR, siendo este el principal objetivo a desarrollar en este trabajo de investigación

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Identificar las condiciones bajo las cuales en los sistemas de transporte de los reactores de sales fundidas se presenta el fenómeno de corrosión, y analizar las medidas implementadas en la industria energética nuclear para mitigar tales efectos.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Estudiar las causas que influyen en el proceso de corrosión sobre los componentes del reactor nuclear en condiciones de operación con temperaturas críticas.
- Explicar los diferentes efectos que genera la corrosión sobre los materiales de contención de sales fundidas en los reactores nucleares en condiciones críticas de operación.
- Identificar los métodos o acciones preventivas usadas en la industria energética nuclear para la mitigación de la corrosión en los componentes de transporte y contención de combustible para los reactores de sales fundidas.

4. ESTADO ACTUAL

4.1 EVOLUCIÓN HISTORICA DE LOS REACTORES NUCLEARES

4.1.1 Energía Nuclear

La energía nuclear es el resultado obtenido por la manipulación de la estructura interna de los átomos, obteniendo la capacidad de ser aplicada en sectores tales como médico, ambiental, bélico, energético o combustibles (*Energía nuclear*, 2017). No obstante, el enfoque energético garantiza un gran avance con respecto a las fuentes de generación energética tradicionales compitiendo con tasas de emisiones contaminantes más bajas obteniendo una reducción significativa de la importación energética de un país con la implementación de una fuente de generación constante (Foro Nuclear Español, 2020). El proceso para la obtención de la energía emitida por la fuerza nuclear débil se realiza por medio de los métodos de la fusión y fisión nuclear, temas que ese explican en las secciones 4.1.1.1 y 4.1.1.2.

4.1.1.1 Fusión Nuclear

Es un modelo para la generación energética que se ha desarrollado como un medio prospectivo para la creación de una fuente energética libre de carbono, con alta densidad energética, renovable y sin altos costos de almacenamiento en comparación con las fuentes renovables tradicionales en la industria energética (J. Ongena & Van Oost, 2002). Para los defensores de esta tecnología, la fusión nuclear es vista como una parte fundamental del futuro energético global; que nos permite satisfacer de manera segura y controlada la creciente demanda energética de las ciudades, estados y países sin comprometer la integridad ambiental y recursos (Dean, 2013; Jef Ongena & Ogawa, 2016).

Actualmente, la investigación sobre la fusión nuclear sigue en fase experimental con pequeñas y medianas plantas operativas comerciales, con el esfuerzo internacional para demostrar la viabilidad técnica y comercial de la fusión nuclear (Romanelli *et al.*, 2013). En la fusión nuclear se libera la energía al fusionar un paquete de átomos entre sí para formar una estructura más grande en reactores de fusión, tales como el reactor Tokamak de la Figura 1, un reactor toroidal, en donde se hace colisionar las partículas mediante la inducción campos magnético con la ayuda de bobinas y yugos generando corrientes de plasma que a su vez contienen energía (*Energía nuclear*, 2017).



Figura 1. Representación esquemática de un reactor de fusión Tokamak. Fuente: (Jef Ongena & Ogawa, 2016).

4.1.1.2 Fisión Nuclear

El planeta tierra no cuenta con una reserva infinita de recursos y energía, particularmente en minerales y combustibles. En relación con esto, la energía nuclear por medio de la fisión se basa en el aprovechamiento de bajas cantidades de combustible, en los que un átomo pesado, al capturar un neutrón procede a particionarse en dos o más átomos ligeros equivalentes produciendo en el transcurso del proceso: neutrones, energía de emisión del carácter de los rayos gamma y grandes cantidades de energía (Knapp & Pevec, 2018).

A diferencia de la Fusión, los reactores de Fisión son los que aportan en gran medida la generación de energía nuclear global de forma comercial. No obstante, se generan residuos nucleares tales como el Americio, Plutonio, Kriptón y el Unario en cualquiera de sus formas isotópicas como se observa en la Tabla 1 (Andersen *et al.*, 2004), repercutiendo sobre el medioambiente, si no son aislados y controlados, y que pueden ser usados para la manufacturación de material bélico.

Núcleo	Z	Vida-Media	Modo de decadencia	Energía de decadencia (MeV)	Radio toxicidad media
Americio-241	95	432.7 años	α	5.4857	Muy alta
Carbono-14	6	5,730 años	β-	0.157	Moderada
Cesio-137	55	30.17 años	β⁻, γ	1.17	Alta
Cobalto-60	27	5,272 años	β⁻, γ	2.824	Alta
Hidrogeno-3	1	12.26 años	β-	0.0186	Baja
Yodo-129	53	16E6 años	β ⁻	0.193	Baja
Yodo-131	53	8040 días	β ⁻	0.971	Alta
Yodo-133	53	20.8 horas	β⁻, γ	1.76	Moderada
Kriptón-85	36	10.72 años	β⁻, γ	0.687	Baja
Neptunio-237	93	2.14E6 años	α	4.957	Muy Alta
Plutonio-238	94	87.7 años	α	5.593	Muy Alta
Plutonio-229	94	24,110 años	α	5.244	Muy Alta
Plutonio-242	94	376,000 años	α	4.983	Muy Alta
Radio-226	88	1,600 años	α, γ	4.870	Muy Alta
Radio-228	88	5.75 años	β ⁻	0.045	Muy Alta
Radón-222	86	3.82 días	α	5.590	Moderada
Rutenio-106	44	373.2 días	β ⁻	0.039	Alta
Estroncio-90	38	29 años	β ⁻	0.546	Alta
Tecnecio-99	43	213,000 años	β ⁻	0.293	Baja
Torio-232	90	1.4E10 años	α	4.081	Alta
Uranio-234	92	2.46E5 años	α	4.776	Muy Alta
Uranio-235	92	7.04E8 años	α, γ	4.679	Baja
Urario-238	92	4.4E10 años	α	4.039	Baja

Tabla 1. Especies de desechos nucleares comunes.

Fuente: (Andersen et al., 2004).

4.1.2 Generaciones de reactores

Con base en los objetivos y sistemas de seguridad las diferentes tecnologías de reactores nucleares se definen principalmente por generaciones abarcando generaciones desde la I hasta la IV, donde las características de estos sistemas se diferencian en múltiples aspectos, tales como los combustibles, MWe, densidad energética, entre otros. En la Figura 2 se aprecia un resumen de la evolución histórica de las distintas generaciones de reactores.



Figura 2. Generaciones de reactores nucleares a través del tiempo. Fuente: (Zohuri, 2020).

4.1.2.1 Generación I

Siendo la primera generación de reactores nucleares, se desarrollaron durante las décadas de los cincuenta y sesenta para la producción energética en los Estados Unidos, Unión Soviética y Reino Unido. El primer ejemplar mundial de un reactor nuclear fue la pila CP-1, Figura 3, este contaba con tecnología de grafito y uranio construido por Enrico Fermi en las instalaciones de la Universidad de Chicago, bajo el patrocinio del proyecto "Manhattan" dando a conocer que el fin para desarrollar este reactor no era solo por cuestiones energéticas sino también para fines bélicos, logrando dar comienzo con sus datos el diseño, construcción y funcionamiento de plantas futuras (Basalla, 2011). Además, todos los reactores de esta generación ya se encuentran fuera de funcionamiento después de 40 a 50 años (Zohuri, 2020).



Figura 3. Fotografía donde se muestran las capas de uranio separadas por capas de grafito en la pila CP-1.

Fuente: (Fernández Arias et al., 2013).

4.1.2.2 Generación II

En los años 1965 se inicia el uso no bélico de la energía nuclear, por medio del desarrollo de prototipos de reactores nucleares comerciales los cuales inician operaciones en la década los 70's conformados por distintos tipos de reactores los cuales se clasificaban según el sistema integrado para el control de seguridad tales como (Ramírez Reyes & del Campo Márquez, 2006) :

- Reactores de agua en ebullición (BWR).
- Reactor de agua a presión (PWR).
- Reactor de agua ligera (LWR).
- Reactor canadiense de agua pesada (CANDU).
- Reactor avanzado de gas (AGR).
- Reactor refrigerado por gas a temperatura elevada (HTGCR).

En aspectos generales, estos reactores destacan por presentar mayores tasas de producción energética, sistemas de refrigeración líquidos, grandes cantidades de desechos almacenados y la variada implementación de los sistemas de seguridad, como característica fundamental los reactores de segunda generación conforman la mayoría de los reactores en operación a nivel mundial (Ramírez Reyes & del Campo Márquez, 2006).

4.1.2.3 Generación III y III+

En contraste con los reactores de las generaciones anteriores, estos cuentan con sistemas de seguridad más avanzados tanto de carácter activos como pasivos. Los sistemas de seguridad pasivos son aquellos instrumentos o componentes que no requieren de activaciones para el respectivo funcionamiento tales como las bombas de ventilación. En comparación, los sistemas activos si requieren del apoyo de servicios ya sean de procesos o servicios industriales tales como bombas, electricidad y motores que tengan el simple objetivo de hacer circular el agua (Elsheikh, 2013). Al mismo tiempo, estos reactores cuentan con una característica que los destaca de todas las generaciones pasadas, siendo los primeros reactores de sistema o estructuras modulares reduciendo de manera significativa los tiempos de construcción de 8 años de las generaciones I y II a un tiempo estimado entre 3 y 4 años (ENULa, 2017).

Por otra parte, los tiempos de operación de los reactores de III y III+ se estima en tiempos de vida útil de máximo 70 años obtenidos gracias a las mejoras en los diseños y materiales de construcción, en comparación con la vida útil de 40 años en los reactores de segunda generación (Zohuri, 2020). Estos reactores disponen de un sistema de seguridad ambiental pasivo denominado "Core Catcher" el cual tiene como objetivo contener el núcleo del reactor en caso de que este se fundiera, evitando que perfore las capas externas de contención y establezca contacto con el medio ambiente (Xing *et al.*, 2016).



Figura 4. Sistemas de seguridad pasivos y activos en el reactor de HPR-1000, siendo las lineas rojas asociadas a los sistemas activos y las lineas verdes sistemas pasivos. Fuente: (Xing *et al.*, 2016).

4.1.2.4 Generación IV

A finales de 2002 el foro internacional de la 4ta generación (GIF), conformado por 10 países en este momento (Zohuri, 2020), anunció la decisión de elegir seis tecnologías de reactores que podrían representar la forma futura de la energía nuclear. Estos modelos tecnológicos fueron seleccionados con base a las consideraciones de que sean un medio limpio, seguro y rentable de satisfacer la creciente demanda de energía de manera sostenible, al tiempo que se reduce su objetividad al desvío de materiales para la producción de armas y de esta manera estar fuera de los intereses de los terroristas. Siendo una tecnología de alta importancia aportando al desarrollo internacional de manera significativa con una inversión de \$6.000.000.000 USD en un periodo de 15 años (World Nuclear Association, 2019), los nombres de estos modelos de reactores son:

- Reactor de muy alta temperatura (VHTR).
- Reactor de Sal Fundida (MSR).
- Reactor rápido refrigerado por sodio (SFR).
- Reactor super critico refrigerado por agua (SCWR).
- Reactor refrigerado por gas (GFR).
- Reactor refrigerado por plomo (LFR).

El ciclo de combustible de la mayoría de estos sistemas de reactores trabaja bajo el carácter cerrado, con el objetivo de optimizar los recursos base y reducir en forma significativa los residuos de alto nivel que se pueden enviar a un depósito de inactivación. De los 6 modelos, Figura 5, seleccionados tres de ellos son reactores de neutrones rápidos (FNR) (World Nuclear Association, 2020), uno es un reactor rápido (RBA), un epitermal y dos son reactores que operan con neutrones lentos como las plantas de generación III+. En estos diseños solo uno de ellos se elegiría con un sistema de agua ligera, dos son refrigerados con helio y el resto son refrigerados con sales , estos últimos tres reactores poseen las características de trabajar a bajas presiones, poseer una seguridad significativa y operarse a temperaturas entre el rango de los 510°C a 1000°C (World Nuclear Association, 2019; Zohuri, 2020).



Figura 5. Representaciones de los 6 modelos tecnológicos de reactores nucleares de IV generación seleccionados por el GIF. Fuente: (Zohuri, 2020).

4.2 EL MSR

4.2.1 Concepto y funcionamiento

Los reactores de sales fundidas se desarrollan e inician pruebas de laboratorio a inicios de los años sesenta en el laboratorio Nacional de Oak Ridge (ORNL) bajo el financiamiento del proyecto Manhattan (Yoshioka, 2013), como una alternativa en la industria energética nuclear para minimizar la generación de residuos y seguir con el uso continuo ciclo del ciclo de combustible de Torio degradado por parte de los LWR (Beneš & Souček, 2020; Zou *et al.*, 2020).

Al ser seleccionada cómo una de las seis tecnologías por el GIF, los MSR siendo un claro objetivo de desarrollo internacional por parte los miembros del GIF tiene como principales desarrolladores los países de China, Japón, Francia, EE. UU y Alemania (GIF, 2013). Gracias a estos esfuerzos de investigación los MSR en la actualidad poseen dos versiones que son el Reactor avanzado de alta temperatura (AHTR), también conocido como el reactor de alta temperatura refrigerado por sal con flúor (FHR), y el Reactor de neutrones de sal fundida. (MSFR) que se diferencian en los sistemas de refrigeración y ciclos de combustible (D. Zhang, 2016). No obstante, los dos modelos poseen estructuras de grafito como agentes de activación y control y condiciones de operación similares con el objetivo de obtener alta densidad energética y mínimos residuos al tener concentraciones bajas del combustible, normalmente entre 2 a 5% en masa de la sal total (Beneš & Souček, 2020), en el sistema de enfriamiento primario en donde al mismo tiempo se realiza la activación de las sales de Uranio, Torio o actínidos que se estén utilizando como combustible al momento de la operación del reactor (World Nuclear Association, 2018).

Al realizar la respectiva estimulación del combustible, sin importar que sea una activación lenta o rápida de los neutrones, el núcleo o sales del reactor alcanzan temperaturas entre los 700 a 800 °C con variaciones de exceso de hasta 910°C, estas sales calientes se hacen pasar por un intercambiador de calor para generar vapor a gran velocidad logrando hacer rotar una turbina conectada a un generador, como se puede observar en la Figura 6, obteniendo cantidades energéticas de hasta 4000 MWt con rendimientos de hasta 90% produciendo de manera posible 3920 MW con una generación del 20% de los residuos de tecnologías convencionales (Uhlíř, 2017). Viendo estas tasas de producción energética se demuestra lo eficaz y prometedora que resulta ser la tecnología de los MSR en sus dos variantes.



Figura 6. Esquema básico de un MSR exhibiendo el sistema de refrigeración y producción energética.

Fuente: (Zohuri, 2020)

4.2.2 Condiciones de operación

Con base a lazos de prueba teóricos y de simulación, se han determinado rangos estables de temperatura que comprenden valores entre los 550°C a 700°C para un conjunto de sales específicas, entre estas destaca la mezcla de sal de fluoruro metálico alcalino eutéctico ternario, FLiNaK, en concentraciones de hasta el 46.5 %mol generando potencias térmicas con valores aproximados de 200 kW con presiones de operación entre 1 atm a 1.2 atm (Cheng *et al.*, 2013), estas presiones se logran debido a las características que presentan las sales del sistema de refrigeración, Tabla 2, de manera que no requiere de sistemas de transferencia de calor de carácter activos y la expansión volumétrica con respecto a la temperatura de estas es mínima (Lifeng *et al.*, 2013).

Propiedades	Composición (%mol)	Punto de fusión (°C)	Densidad (Kg/m ³)	Viscosidad (mPa*S)
LiCl-KCl	59.5-40.5	350	2023.3- 0.5238T	0.0861exp(2517/T)
NaCl-KCl	50-50	658	2132.9- 0.5679T	0.0273exp(4055/T)
LiF-BeF ₂	67-33	460	2146.3- 0.4884T	0.116exp(3755/T)
LiF-NaF-KF	46.5-11.5-42	454	2579.3- 0.6240T	0.0249exp(4476/T)
LiF-BeF ₂ -ThF ₄	71.7-16-12.3	498	4124.3- 0.8690T	0.062exp(4636/T)
LiF-NaF-BeF ₂ -PuF ₃	20.3-57.1-21.2- 1.3	502	2759.9- 0.5730T	0.0996exp(3724/T)
Li-CaF ₂	80-20	769	2450.5- 0.3683T	N/A

Tabla 2. Propiedades físicas de las sales de refrigeración para un MSR.

Fuente: (Beneš & Konings, 2012).

En algunas ocasiones, cuando el sistema del reactor se compromete a operar con mayor potencia se pueden obtener temperaturas operativas de hasta 1100°C generando potencias térmicas de 500 kW y presiones de 1.2 atm. No obstante, al obtener temperaturas superiores a los 900°C la irradiación de neutrones aumenta de manera significativa la temperatura general en la estructura del sistema y en algunas ocasiones puede ser de carácter focalizada generando grandes problemas de corrosión (Huang *et al.*, 2014).

4.3 LA CORROSIÓN EN UN MSR

4.3.1 El fenómeno de corrosión

La corrosión es el término que se utiliza con el fin de describir el deterioro tanto de las propiedades físicas como químicas en los materiales metálicos, mediante procesos de naturaleza química y electroquímicas en función del medio en que se encuentren operando o estén situados (Salazar, 2015). El fenómeno de la corrosión se manifiesta gracias a que, con el trascurso del tiempo, estos materiales tratan de regresar a su estado natural, el cual se caracteriza por poseer un estado energético de menor potencial, lo que se traduce como una mayor estabilidad termodinámica (Javaherdashti, 2008).

En este documento se abarcarán únicamente los tipos de corrosión que se suelen presentar en los MSR o tecnologías presentadas en el GIF.

4.3.1.1 Clasificación de la corrosión en función del medio.

4.3.1.1.1 Corrosión electroquímica.

El mecanismo de acción de la corrosión electroquímica ocurre gracias al proceso de transporte de electrones o un flujo eléctrico por medio de un electrolito y con la presencia obligatoria de un componente anódico y otro catódico, siendo este el mecanismo de corrosión más común en los procesos industriales y naturales (Salazar, 2015). Para que el proceso se realice se requiere de un sistema conformado por: los electrodos que son comprendidos por metales que actúan de ánodo y cátodo, un ambiente electrolítico con el objetivo de permitir el flujo de electrones libremente y, por último, una fuente emisora que genere una diferencia de potenciales entre los electrodos (Virtual Pro, 2004). Este sistema se puede apreciar en la Figura 7.



Figura 7. Esquema de una celda electroquímica conformada por los 3 componentes primordiales: Electrodos, Electrolito y Fuente. Fuente: (ECCA, 2011).

4.3.1.1.2 Corrosión química.

Se define como corrosión química como aquel proceso de degradación o deterioro donde un metal reacciona en ausencia de un medio no iónico o electrolito, un ejemplo de la corrosión química es aquella que ocurre a partir del aire caliente (EPN, 2012).

4.3.1.2 Tipos de corrosión comunes.

A su vez, la corrosión en función del área de ataque se puede dividir en dos grandes grupos que son la corrosión Generalizada y Localizada.

4.3.1.2.1 Corrosión generalizada.

Se caracteriza por un daño progresivo en áreas grandes resultando en la perdida de espesor uniforme de un metal, obteniendo una superficie más rugosa con el tiempo y poblada de imperfecciones de carácter estructural reduciendo considerablemente el tiempo de vida del material, y eventualmente produciendo fallas de la pieza (Guzonas *et al.*, 2018).

La corrosión generalizada se produce en regiones de potencial y pH en los que los productos de corrosión son óxidos/hidróxidos no protectores o iones. El óxido que vemos en las superficies metálicas, como se puede apreciar en la Figura 8, expuestas al aire libre es un claro ejemplo de la corrosión generalizada (Hansson, 2016).



Figura 8. Efectos de la corrosión uniforme en una compuerta. Fuente: (Tait, 2018).

4.3.1.2.2 Corrosión localizada

En contraste con la corrosión generalizada, esta se caracteriza por daños que se producen en sitios o zonas discretas en la superficie de un material y generan el riesgo de formar fosas, grietas y ranuras cómo se puede observar en la Figura 9. Cuando se tiene una gran relación de área del cátodo con respecto al ánodo se genera un ánodo local intenso. Dadas estas condiciones la corrosión localizada ocurre más frecuentemente en metales que son pasivos (Lyon, 2012).

Las causas físicas de corrosión localizada son en mayoría impurezas en el proceso de elaboración del material, perturbaciones en la estructura interna del material e incongruencias en el proceso de enfriado(Salazar, 2015; Szklarska-Smialowska, 2002). Es en este tipo de corrosión donde se presentan la mayoría de ataques corrosivos presentados en dos sub grupos que son la corrosión macroscópica y microscópica qué a su vez presentan otros tipos de corrosión como se muestra en la Figura 10 (Márquez & Salvador, 2013).



Figura 9. Hueco generado por corrosión localizada en una tubería. Fuente: (Tait, 2018).



Figura 10. Clasificación de los tipos de corrosión.

Fuente: (Márquez & Salvador, 2013).

4.3.1.3 Factores que influyen en el proceso de la corrosión

A continuación, se describen las condiciones de los medios que son considerados como factores influyentes en los procesos químicos y electroquímicos corrosivos para los MSR.

4.3.1.3.1 Temperatura

Este factor en particular es una de las principales variables que asume un papel crítico, gracias a que aumenta las tasas de los procesos difusivos del oxígeno y sales presente en el sistema hacia las capas internas del metal, esto se interpreta como un aumento considerable de la velocidad de corrosión llegando a atacar el material y las capas de protección por medio de grietas o daños en las escalas de oxido (Tristancho R *et al.*, 2015). Al mismo tiempo, un aumento de la temperatura genera incrementos en las cinéticas de las reacciones, dado que la existencia de zonas calientes en el metal hace que se comporte como un ánodo con respecto al medio gracias al gradiente de temperatura entre las áreas (Salazar, 2015).

4.3.1.3.2 Sales

Al diluir una sal en un sistema que posea una solución electrolítica, estas tienden a reducir su pH generando una favorabilidad para la formación de un ambiente ácido que, como consecuencia genera una aceleración del proceso de corrosión de la superficie metálica que se encuentra en contacto con este medio (Pierre R, 2008; Salazar, 2015).

4.3.1.3.3 Concentración de oxigeno

Este factor tiene la característica de poder aumentar o disminuir las tasas de corrosión de un metal según la estructura y composición del material. Cuando se trata de un material de composición ferrosa, las tasas de corrosión aumentan cuando se incrementa la concentración de oxígeno. En el caso de un material de pasivación es al inverso, gracias a que forman películas de protección en función del incremento de la concentración de oxígeno (Salazar, 2015; Tristancho R *et al.*, 2015).

4.3.1.3.4 Acidez

Es uno de los factores con mayor influencia sobre el fenómeno corrosivo debido a que contiene mayor cantidad de iones de hidrogeno (H⁺) presentes en la solución de manera que busca recibir electrones para alcanzar la estabilizad química, esta capacidad de aceptar electrones crea un medio altamente corrosivo para los materiales metálicos que se encuentran en contacto con esta, perdiendo electrones (Speight, 2014).

4.3.2 Materiales de construcción de los MSR

Un MSR sin importar cual sea su versión, ya sea FSB o CSB, requiere de materiales estructurales para la contención de sus núcleos y sistemas de refrigeración, para lograr este objetivo desde 1950 con el inicio del desarrollo de la Pila CP-1 en ORNL (Abram & Ion, 2008), se han desarrollado un conjunto de materiales para el funcionamiento de los MSR de tal manera que resistan la combinación única de condiciones difíciles en estos sistemas que son la alta temperatura, la radiación y las propiedades de las sales fundidas. Por lo tanto, los materiales estructurales deben de tener combinaciones de propiedades únicas de tal manera que logren este objetivo, siendo estas:

- Resistencia a altas temperaturas.
- Resistencia a la fluencia.
- Resistencia a la radiación.

- Resistencia a la fatiga.
- Retención mínima de tritio.
- Baja activación química.
- Resistencia a la corrosión.

Teniendo como base estos requerimientos (Ignatiev & Surenkov, 2017), se han desarrollado y seleccionado una serie de aleaciones a base de Níquel específicamente para la aplicación en sistemas MSR, estas aleaciones son el Hastelloy-N desarrollado por EE. UU (Abram & Ion, 2008), GH3535 de fabricación China (M. Wang *et al.*, 2018) y el MONICR de República Checa (Koukolikova *et al.*, 2018), las composiciones de estas aleaciones se pueden apreciar en la Tabla 3. Estas aleaciones son las principales aleaciones prometedoras para ser implementadas en la estructura de un MSR de acuerdo con el GIF y I+D, más adelante en la sección de resultados se discutirá el rendimiento de estas aleaciones.

Tabla 3. Composición en porcentaje peso de las aleaciones Hastelloy-N, GH3535 y MONICR para sistemas estructurales de los MSR.

Elemento	Hastelloy-N	GH3535	MONICR	Actividad
Ni	72.45	70.40	74.78	1
Мо	15.7	17.1	17.41	1
Cr	7.11	7.03	6.77	\downarrow
Fe	3.71	4.03	0.7	\downarrow
Mn	0.56	0.77	0.059	\downarrow
Si	0.21	0.59	0.162	\downarrow
С	0.058	0.015	< 0.002	-
Р	0.003	0.004	< 0.001	-
S	0.001	0.001	0.009	-
Cu	0.014	NC	0.01	-
W	0.03	0.02	< 0.015	1
Al	0.11	0.03	0.005	\downarrow
В	0.0045	0.001	NC	-
Со	0.031	NC	0.036	-
Mg	NC	NC	< 0.001	-
Nb	NC	NC	0.011	-
Ti	< 0.002	< 0.01	< 0.002	\downarrow
V	< 0.002	NC	0.002	-
Sn	NC	NC	< 0.001	-
0	0.0004	NC	< 0.005	-
Ν	0.006	NC	NC	-
Н	0.00012	NC	NC	-
$\Gamma + 0I / 1$	(1 0010)	•	•	•

Fuente: (Muránsky et al., 2019).

4.3.3 Causas y efectos de la corrosión en el MSR

Tal como se menciona en secciones anteriores, las causas de corrosión pueden ser variadas y generar diferentes tipos de corrosión con efectos secundarios en el proceso. No obstante, las principales causas de corrosión en los sistemas de transporte o contención para los MSR se describen como un conjunto de circunstancias únicas como se mencionan en el anterior apartado. La mayoría de esos requisitos se aplican a cualquier material estructural que se utilice en cualquier tipo de reactor nuclear, pero, lo que diferencia a los materiales de los MSR de cualquier proceso convencional y tecnología de generaciones anteriores (I, II, III y III+) es la combinación de distintos mecanismos de corrosión y cada uno con su respectivo efecto adverso, siendo de carácter operativo crítico y agresivo en comparación con las tecnologías mencionadas (D. Zhang, 2016). En consecuencia se debe a que la naturaleza de las sales fundidas, la temperatura y la irradiación genera que las películas protectoras de oxido, de carácter pasivo, que se forman en la superficie de las aleaciones en el medio ambiente que contiene oxígeno, y reducen la tasa de corrosión en tales ambientes se disuelven fácilmente sin problema en las sales fundidas de manera que no se proporciona ninguna protección a la aleación contra la sal fundida (Lifeng *et al.*, 2013).

Los mecanismos de corrosión para las aleaciones de un MSR en presencia de una MS sin importar su composición son los siguientes:

- Corrosión accionada termodinámicamente (Intrínseca).
- Impurezas salinas de corrosión impulsada.
- Corrosión impulsada por gradiente térmico.
- Corrosión galvánica.

4.3.3.1 Corrosión accionada termodinámicamente

El proceso de la corrosión, estudiado desde un enfoque termodinámico, se describe como la tendencia para que cualquier reacción de corrosión química ocurra sobre un metal y se corroa, el proceso es medido y analizado medio de la energía libre de Gibbs, ΔG . Mientras más negativo el valor de ΔG , mayor es la tendencia para que la reacción se lleve a cabo (Ouyang *et al.*, 2014). Por ejemplo, en la reacción del oro, descrita en la ecuación 1.

$$Au + \frac{3}{2}H_2O_{(l)} + \frac{3}{4}O_{2(g)} \rightarrow Au(OH)_{3(s)} \qquad \Delta G^0 = 15,700 \ cal \quad (\text{ecuación 1})$$

La energía libre es positiva, indicando que la reacción no tiene ninguna tendencia a presentarse. En cambio, en la reacción con el hierro, descrita en la ecuación 2:

$$Fe + H_2 O_{(l)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow Fe(OH)_{3(g)} \qquad \Delta G^O = -58,800 \ cal \quad (\text{ecuación } 2)$$

El gran valor negativo de ΔG indica una fuerte tendencia del hierro a reaccionar con agua y oxígeno. En el caso de los reactores de sales fundidas la causa de que la corrosión se genere o pueda ocurrir es propia de la naturaleza de las sales de refrigeración y transporte de combustible, al poseer altos valores de actividad, los elementos que componen estas sales de transporte, como la FLiNaK, interactúan con las matrices superficiales de las aleaciones generando el soporte que da paso a la generación de la corrosión en los materiales estructurales del MSR. En la Tabla 3, se observa una columna con flechas hacia arriba y hacia abajo indicando que aquellos elementos indicados con una flecha hacia abajo tienen mayor probabilidad de que inicien el mecanismo de corrosión al poseer energías de Gibbs más bajas o negativas, por el contrario las flechas hacia arriba indican que materiales son más nobles y por ende no desarrollan corrosión (Muránsky *et al.*, 2019).

El valor de ΔG se relaciona con la fuerza electromotriz (FEM) o el potencial E (Volts) de una celda de corrosión por la relación ΔG = -nFE donde n es el número de electrones (o equivalentes químicos) que toman parte en la reacción y F es la constante de Faraday (96,500 Coulomb por equivalente químico). Por lo tanto, a grandes valores de E para cualquier celda, mayor es la tendencia de la celda a corroerse. Debe enfatizarse que, aunque la termodinámica indique que una reacción de corrosión puede ocurrir, la reacción puede o no realmente llevarse a cabo, esto es debido a la respectiva formación de películas protectoras o mecanismos pasivos que retardan la cinética de la reacción (Trujillo, 2013).

Para una reacción básica de este sistema, la fluoración de un metal solido es descrita por la ecuación 3:

$$xM_{(s)} + yF_{2(g)} = M_x F_{2y(l)}$$
 (ecuación 3)

En el sistema cerrado, la concentración en equilibrio de los fluoruros del producto de corrosión en la fusión salina determina el grado máximo de corrosión siendo importante para el diseño de los materiales de contención frente a la corrosión a largo plazo. Si tomamos un metal puro presente en la composición de las aleaciones M (Ni, Co, Fe o Cr) para ser corroído en un fluoruro alcalés (Me-Fluoruro) como un ejemplo, sus reacción se describe por medio de la ecuación 4 (Serp *et al.*, 2014).

$$xM + yMeF = M_xF_y + yMe$$
 (ecuación 4)

En cuanto a esta reacción los compuestos M_xF_y para Ni, Co, Fe y Cr serían NiF₂, CoF₂, FeF₂ y CrF₂/CrF₃, pero en el caso del Al, se puede generar una especie compleja resultado de la reacción descrita por la ecuación 5 (Serp *et al.*, 2014).

$$6MeF + Al = Me_3AlF_6 + 3Me \qquad (ecuación 5)$$

En el caso de este elemento, la concentración en equilibrio de M_xF_y y Me_3AlF_6 en el entorno de la MS determinaría la extensión máxima de la corrosión. La concentración para el equilibrio de los fluoruros del producto de corrosión en las sales alcalinas de transporte como es el caso de la FLiNaK a 830°C se asume de manera ideal en la mayoría de procesos para la descripción del fenómeno corrosivo. De tal manera que, los materiales de aleación comunes para el MSR como el Hastelloy N, GH3535 y MONICR tienden a ser atacados de la siguiente manera Ni>Co>Fe>Cr>Al (Muránsky *et al.*, 2019). Siendo el aluminio el elemento más propenso a ser disuelto en la sal. Al mismo tiempo se genera un ataque selectivo sobre el Cr por parte de las sales, esto se puede traducir en que una aleación multi compuesta será corroída por la oxidación y eliminación del componente menos noble dentro de sus estructuras ocurriendo de manera predominante en los límites de grano. Al final de este mecanismo las capas de material son desprendidas generando micro cavidades que dan paso a ataques localizados aumentando el área de la corrosión y al mismo tiempo contaminando las sales de transporte, aportando al mecanismo de corrosión por impurezas (Y. Wang *et al.*, 2019).

4.3.3.2 Impurezas salinas de corrosión impulsada

La corrosión impulsada por las impurezas presentes en la sal se presenta como una de las preocupaciones más importantes del sistema de un MSR. Esto es debido a que las impurezas como la humedad, hidróxidos y óxidos del ambiente, e impurezas metálicas en las aleaciones de los sistemas de contención, tienen la posibilidad de contaminar e incorporarse durante el proceso de fabricación y almacenaje gracias a la naturaleza intrínsicamente higroscópica de estas sales (Wilson, 2007).

Las impurezas en la sal actúan como principales impulsores de la corrosión a una gran velocidad durante únicamente las fases tempranas del proceso, ver Figura 11, esto es debido a que con las condiciones de operación del MSR estas impurezas son digeridas y agotadas, generando un patrón de corrosión lineal y lento a partir de finalizada la primera etapa del proceso en la mayoría de ocasiones (Muránsky *et al.*, 2019). Además de las impurezas presentes en la sal, las películas de óxido presentes en las paredes de los contenedores antes de su instalación pueden también acelerar el proceso de la corrosión. La humedad es considerada como la impureza más importante de las sales fundidas a base de Flúor, esto se debe a que puede reaccionar con los fluoruros de sal (MeF) para formar el ácido fluorhídrico (Ignatiev & Surenkov, 2012).

4.3.3.3 Corrosión impulsada por gradiente térmico

La solubilidad de los productos de corrosión generada por las fuerzas moleculares y termodinámicas del flúor en las sales fundidas de combustible, refrigeración o transporte es dependiente de la temperatura del proceso. La fuerza o mecanismo que genera transportes de productos de corrosión es la diferencia de temperaturas, esto resulta en que las secciones frías son convertidas en "vertedores" de este material agotando continuamente a la sal fundida y

generando el mecanismo de corrosión de la sección previa, facilitando así una mayor corrosión en el lado de mayor temperatura o aumentando las tasas de corrosión como se observa en la Figura 11(Koger, 2003; Wilson, 2007). Por lo tanto, los productos de corrosión de las capas protectoras pasivas son fácilmente disueltos en el ambiente de la MS (Ye *et al.*, 2016), en secciones posteriores se discutirá cómo son generados estos desprendimientos de materiales en las sales, en las secciones de temperatura más altas y transportados parcialmente a las secciones de menor temperaturas del sistema



Figura 11. Correlación entre los mecanismos de corrosión por gradiente térmico e impurezas contra el tiempo de operación.

Fuente: (Sridharan & Allen, 2013).

Cabe resaltar que la corrosión en caliente se puede diferenciar de la corrosión por sal fundida, esto se debe a que la corrosión en caliente a menudo ocurre a presiones parciales de oxígeno relativamente altas y en áreas específicas de un componente debido a la temperatura, geometría o dinámica de fluidos, lo que conduce a un ataque localizado (Stringer, 1977), en lugar de la característica corrosión generalizada para un MSR. Esto suele ocurrir en motores a reacción e incineradores que contienen trazas de estas sales, o compuestos que forman estas sales bajo las altas temperaturas encontradas. Las sales se acumulan en la superficie del metal en forma sólida o líquida y debido al oxígeno disponible son altamente corrosivos (Sridharan & Allen, 2013).

4.3.3.4 Corrosión galvánica

La presencia de diferentes materiales en las en las sales fundidas puede proporcionar la fuerza motriz y, de hecho, acelerar la corrosión. Las especies disueltas del material con mayor actividad pueden migrar y depositarse en el segundo material con una menor actividad que la especie disuelta (Ren *et al.*, 2011). La corrosión impulsada por gradientes de actividad puede ser particularmente pronunciada si el segundo material tiene una afinidad química para las especies disueltas y forma compuestos termodinámicamente favorables (Holcomb *et al.*, 2013). La corrosión impulsada por la actividad se convierte en un problema particular en los estudios de corrosión estática en los que se ha observado que el material de contención del crisol tiene un efecto significativo en la corrosión de los materiales de ensayo, y también cuando varios materiales diversos están cerca entre sí en una sal fundida (Pavlík *et al.*, 2015).

Cuando se trata de aleaciones para la retención de MS se observa una grave corrosión en todos los materiales disponibles para este sistema, esto es debido a que gran parte de estas sales son compuestas por dos o más metales y elementos con altos valores de electronegatividad que logran interactuar con los metales de mayor actividad en las aleaciones e inclusive con las barras de grafito para control de reacción nuclear (Ren *et al.*, 2011). Al mismo tiempo, por medio de la estructura de los materiales en función de su composición se logra ver un agotamiento de Cr de las aleaciones en los límites de grano, logrando una corrosión severa en todo los límites de grano de las aleaciones (Ignatiev & Surenkov, 2017).

Con base a estos ataques en los límites de grano se generan ataques en cadena para toda la superficie del material desprendiendo más impurezas al medio de la sal logrando la formación de un ciclo de mecanismos de corrosión para el sistema, posiblemente favoreciendo más a la corrosión impulsada por impurezas, y saturación de las barras inhibidoras de grafito con Carburos en la superficie de estas, logrando reducir la efectividad de operación del núcleo haciendo necesario un cambio temprano de las barras de grafito (Piquot *et al.*, 2019). De manera consecutiva promueve la pérdida de material en las paredes internas del reactor, lo que forma un flux de contaminantes que son previamente depositados en las zonas frías de los intercambiadores de calor del sistema de tratamiento del lazo cerrado logrando daños a las bombas y alterar datos de control (P. Wang *et al.*, 2015).

4.3.4 Efectos de la irradiación sobre la corrosión

A la luz de la literatura actual, las sales de fluoruro fundido son radiolíticamente estables; en consecuencia, no se espera que el efecto de la radiolisis e irradiación de neutrones sobre la corrosión sea significativo (Forsberg, 2004; Manohar S. Sohal *et al.*, 2010). La irradiación sobre las aleaciones no genera una degradación detectable de las sales para los MSR, y las sales son resistentes a la radiación del reactor, las fisiones de uranio en la sal y la acumulación de productos de fisión. Mientras que la radiación disociará los fluoruros, los efectos de recombinación son cinéticamente dominantes en las sales fundidas y no se libera F₂ de la sal (Manohar S. Sohal *et al.*, 2010). En teoría, la transmutación de Li y F puede generar H y O, lo que podría resultar en la formación de H₂O, O₂ y H₂ y podría aumentar el potencial de oxidación transversal de neutrones de los componentes de la sal debe ser lo suficientemente baja como para evitar una captura parasitaria excesiva de neutrones. Una compilación de secciones transversales bajas de neutrones siendo más estables en sus estructuras atómicas. (Forsberg, 2004).

4.4 CONSIDERACIONES IMPLEMENTADAS PARA LA REDUCCIÓN DE LA CORROSIÓN

La industria energética nuclear tiene diseñadas una gran cantidad de técnicas, métodos, consideraciones o alternativas para reducir las tasas de corrosión en las estructuras de los MSR, no obstante, este documento está centrado en las consideraciones y métodos más importantes de acuerdo a los mecanismos previamente descritos. De acuerdo con esto, para un MSR existen varias técnicas y estrategias mayormente implementadas o conocidas para mitigar corrosión en un MSR (Zohuri, 2020), siendo las más importantes:

- Selección de materiales de mayor tamaño de grano.
- Ultra purificación de las sales.
- Manejo de oxidantes.

4.4.1 Selección de materiales de mayor tamaño de grano.

Muchos diseños para los MSR utilizan fluoruros fundidos tanto para las sales de combustible y refrigerante. Teniendo en cuenta la vida útil de un reactor (30-50 años), el material metálico utilizado para construir el circuito primario de un MSR debe de ser compatible con las sales de combustible/refrigerante con fluoruro a altas temperaturas (Zou *et al.*, 2020). En el caso de materiales para la estructura se busca o requiere que las aleaciones posean correlaciones de características microestructurales tales como tamaños de grano, longitud límite de grano de gran ángulo (HAGB) y las fracciones de volumen de carburos específicos o aproximados (Guiqiu Zheng *et al.*, 2015). Estas características están relacionadas con la pérdida de masa de los materiales que componen las aleaciones, esto se debe a que, de manera general, la corrosión fundida procede predominantemente por la descomposición parcial de las aleaciones de la matriz de esta y logra formar huecos en los límites de grano (Ignatiev & Surenkov, 2012).

Al mismo tiempo los HAGB juegan un papel fundamental en la corrosión de la sal fundida, en cuanto mayor sea la longitud de estos (tamaño de grano más pequeño) mayor será la pérdida de masa de la aleación generando ataques corrosivos más fuertes a lo largo de los límites del grano (L. Olson *et al.*, 2010). (K. Liu *et al.*, 2015) considera que la mayor difusividad de los elementos de aleación a lo largo de los HAGB (debido a la presencia de defectos) y una mayor penetración de sal en el material conduce a la aceleración de la Corrosión. Además, se espera que la presencia de elementos de aleación (solutos) y partículas de segunda fase (carburos) en los límites del grano exacerba aún más la susceptibilidad de los límites del grano al ataque de corrosión, lo que resulta en corrosión acelerada y formación de vacío (G Zheng *et al.*, 2016).

Por otra parte, en el caso del material irradiado, la diferencia entre el ataque de corrosión de los límites del grano y los granos podría ser menos pronunciada debido a la presencia de defectos inducidos por la radiación en el interior de los granos (L. Olson *et al.*, 2010). Esto está de acuerdo con base a observaciones de (K. Liu *et al.*, 2015) que sugieren una relación entre la fracción de volumen de grandes carburos y la pérdida de masa material ocasionado por el

ataque de corrosión. También debe tenerse en cuenta que una mayor cantidad de carburos conduce a un mayor volumen (número) de interfaces de matriz de carburo, lo que podría acelerar aún más la corrosión de una aleación (Muránsky *et al.*, 2019)

4.4.2 Ultra purificación de las sales.

Considerando las reacciones señaladas en la sección 4.3.3.1 nos indican como los materiales de las aleaciones y sal pueden fomentar la formación de material no deseado se desprende claramente que las impurezas en la sal deben controlarse estrictamente para mitigar la corrosión (Ren et al., 2011). Reconociendo este problema, se instituyeron amplios protocolos de purificación en los experimentos ORNL y en el programa del MSR gracias a las contribuciones de numerosas investigaciones (Williams, 2006). El primer paso es típicamente un proceso de secado al vacío (103 mm Hg) para eliminar la humedad. El siguiente paso es un tratamiento de hidro fluoración, que consiste en esparcir la sal fundida con la mezcla H₂/HF hasta 20 horas para eliminar las impurezas de humedad/óxido de sales como FLiNaK y FLiBe (Doligez et al., 2014). Este tratamiento también elimina otras especies de impurezas corrosivas como el halogenuro y el azufre (eliminados como ácidos o gases H2S). Esto puede ser seguido por el tratamiento de la sal derretida con un metal activo como Zr o Be para reducir el potencial de oxidación de la sal. Este tratamiento de metal activo elimina impurezas como el HF, la humedad y los hidróxidos, pero no afecta a la eliminación de contaminantes de halogenuros y azufre. Se han recomendado otras medidas de purificación, pero esto dependería de la naturaleza de la aplicación (Williams, 2006).Por ejemplo, puede ser necesario un método de purificación menos riguroso para las sales de refrigerante que las utilizadas para las sales de combustible hacia las que se orientaba gran parte de la investigación de purificación en ORNL. Una vez que se eliminan las impurezas, las sales deben mantenerse alejadas de la atmósfera y la humedad para mantener su pureza(Muránsky et al., 2019).

La mayor parte de la contaminación es provocada por la presencia de agua en la sal, esta se puede eliminar mediante tratamiento térmico bajo el flujo de gas Argón o en condiciones de vacío. Se recomienda calentar la sal a las temperaturas superiores a las de operación de manera escalonada para minimizar las impurezas de óxido generadas por la reacción acelerada del agua residual con sal y las aleaciones de la estructura durante el proceso de calentamiento (Uhlíř, 2007).

4.4.3 Manejo de la cinética de corrosión por medio control Redox

Es bien conocido que los procesos son diseñados con base en las propiedades de los compuestos que se van a manejar, en el caso de las sales estas indican que materiales, temperatura, combustible y tiempo de operación son óptimos para lograr resultados eficaces. Una alternativa para el tratamiento de la corrosión es una técnica de control Redox para el manejo de la cinética en estructuras en flúor fundido y sales de cloruro, el fundamento de este control redox es la introducción de otro par redox RA^{k+} / RA^{J+} (K > J, RA significa agente amortiguador redox)

para así lograr que la sal sea menos oxidante (Guo *et al.*, 2017). Se define que la corrosión de los metales estructurales es un proceso electroquímico irreversible con un potencial mixto/corrosivo que se desvía de los potenciales de equilibrio de las reacciones parciales anódicas y catódicas. Sin embargo, estos potenciales de equilibrio se acercan a valores intermedios con el aumento de las concentraciones de productos y consumo de los oxidantes con el tiempo (Guo *et al.*, 2018), la reacción que rige este fenómeno se representa como:

$$M + Ox \leftrightarrow M^{n+} + Red \tag{6}$$

Al introducir los agentes amortiguadores redox (RA^{k+} / RA^{J+}) en el sistema, el equilibrio de la reacción se verá modificado y se verá reflejado con las ecuaciones 7 y 8:

$$RA^{J+} + Ox \leftrightarrow RA^{k+} + Red \tag{7}$$

$$M + RA^{k+} \leftrightarrow M^{n+} + M^{J+} \tag{8}$$

Con base a las consideraciones termodinámicas, el equilibrio de 7 y 8 se puede manejar y desplazar hacia los reactivos mediante el manejo de las relaciones de concentraciones de los agentes amortiguadores redox suficientemente baja. Por lo tanto, las concentraciones de Mⁿ⁺ se podrían limitar termodinámicamente mediante el control de estas relaciones. No obstante, la influencia de los RA podría tener un alcance limitado en reacciones que sean muy lentas o con bajas energías (Deenadayalu & Bhujrajh, 2008). La corrosión en un proceso de carácter irreversible hasta lograr el equilibrio, por lo tanto, siempre es importante tener dentro de las consideraciones para sistemas MSR los efectos del control redox en la corrosión del metal estructural desde el una perspectiva cinética (Hansson, 2016).

5. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 TAMAÑO DE GRANO Y LIMITE DE GRANO EN LOS MATERIALES

De acuerdo con lo expuesto anteriormente en las secciones 4.3.2 y 4.4.1 los materiales deben de cumplir con determinados requerimientos para soportar las condiciones de operación de un MSR en cualquiera de sus dos variantes, con base a esto se han estudiado 3 aleaciones importantes para la construcción de los sistemas MSR, siendo estás Hastelloy-N, GH3535 y MONICR (Muránsky *et al.*, 2019). A los 3 materiales estructurales se le han realizado difracción de electrones por retrodispersión en un estado inicial como se indica en la Figura 12. De acuerdo con las imágenes EBSD se encuentra que los tamaños de grano son menores en las aleaciones Hastelloy-N con 15.9 μ m y GH3535 con 16.7 μ m, por otro lado la aleación MONICR posee mayor tamaño de grano con 64.6 μ m con ausencia de carburos formados en la estructura de este, mientras que la aleación de Hastelloy-N posee 0.75% de estos carburos primarios de hasta 5 μ m de tamaño y el GH3535 posee 1.25% de carburos con tamaños de 4 μ m (Zong *et al.*, 2017).



Figura 12. Mapas estructurales de las aleaciones Hastelloy-N, GH3535 y MONICR por medio de EBSD.

Fuente: (Muránsky et al., 2019).

Después de una respectiva caracterización inicial de las propiedades físicas de las aleaciones, estas son procesadas durante un lapso de 31 días, con muestreos a las 200, 500 y 700 horas, en la sal fundida de FLiNaK con una pureza de 99.90% a una temperatura de 700°C. Luego de esta respectiva exposición, se realizó otra EBSD con una ampliación de 50 μ m, ver Figura 13, para determinar el comportamiento de los materiales frente a las condiciones estáticas de la sal FLiNaK, logrando obtener datos para la pérdida de masa total en [mg/cm²] expuestos en la Tabla 4.

Alagoián	HAGBs	Tamaño	200 H	500H	750 H
Aleacion	$[m/m^3]$	Grano [µm]	[mg/cm ²]	[mg/cm ²]	[mg/cm ²]
Hastelloy – N	1.57E8	15.9	1.29	2.37	4.03
GH3535	1.53E8	16.7	1.47	2.88	4.39
MONICR	0,67E8	65.7	1.01	2.31	3.09

Tabla 4. Pérdida de material de las aleaciones durante los periodos de 200, 500 y 750 horas.

Fuente: (Muránsky et al., 2019).



Figura 13. Estado estructural de las aleaciones después del tratamiento con sal fundida a 700°C durante 31 días.

Fuente: (Muránsky et al., 2019).

De acuerdo con los datos obtenidos de la Tabla 4, se realizan las correlaciones respectivas para las características de los materiales logrando seguir el patrón de perdida de material en relación de acuerdo con el tamaño de los HAGB's, indicados en la sección 4.4.1; Entre más grande sea el tamaño de los HAGB, que está relacionado directamente al mismo tiempo con tamaños de grano más pequeños, se logrará una mayor pérdida de material (L. C. Olson *et al.*, 2015). Con base a la Figura 13 se logra observar que el ataque de la corrosión genera una capa de material depositado multi compuesto por la sal y materiales pasivos desprendidos a lo largo de los límites de grano acompañado de ligeras ranuras a través de las proximidades de los HAGB's, logrando una mayor penetración de la sal conduciendo a una aceleración de la corrosión. Los resultados nos indican que la aleación de MONICR es aquella que tiene los HAGB's más pequeños en relación a su volumen unitario y el mayor tamaño de grado, logrando ser el material con la menor pérdida de masa en todas las condiciones de la prueba (Muránsky *et al.*, 2019).



Figura 14. Límites de grano de la aleación Hastelloy-N después de haber estado expuesta a la sal FLiNaK durante 200 H a 650°C mediante TEM. Fuente: (Muránsky *et al.*, 2019).

Al mismo tiempo se tomó una muestra de la aleación Hastelloy-N para analizar los límites de grano mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), logrando observar que en las cercanías de los límites de grano al ser expuesto a la sal durante un tiempo de 200 H a 650° (Muránsky *et al.*, 2019). Se pueden visualizar de manera directa una ranura en el límite de grano, formada como efecto del ataque de corrosión preferencial de límite de grano, estando de acuerdo con la dependencia entre la longitud de los HAGB's y pérdida de masa (L. Olson *et al.*, 2010).

Durante la exposición a la sal fundida, los carburos se pueden eliminar de la matriz de aleación por disolución directa o circundante. Esto es controlado por el potencial electroquímico de las partículas de carburo en relación con la matriz de aleación circundante. Si las partículas de carburo tienen un alto potencial electroquímico en comparación con la matriz de aleación, pueden actuar como sitios de reacción catódica específicos estimulando la disolución anódica de la matriz de aleación circundante a través de la corrosión galvánica (material diferente) (Ignatiev & Surenkov, 2017). Por el contrario, si las partículas de carburo tienen un potencial menos electroquímico en comparación con la matriz de aleación, pueden actuar como ánodos, lo que resulta en su disolución directa en la sal. Esto implica la estabilidad de los carburos en la sal fundida, es decir, los carburos no se disuelven directamente en la sal fundida, lo que sugiere que la corrosión galvánica entre los carburos y la matriz acelerará la corrosión de la matriz en las proximidades de los carburos. Por lo tanto, los carburos son en su mayoría probablemente eliminados de las aleaciones por socavación causada por la disolución de la matriz circundante (Zong *et al.*, 2017).

Teniendo en cuenta los resultados expuestos en las pruebas estáticas en (Muránsky *et al.*, 2019), la aleación MONICR es aquella aleación con mejor rendimiento frente la corrosión, gracias a que esta posee el mayor tamaño de grano y por consiguiente menor tamaño de HAGB's logrando reducir la corrosión entre granos y las rutas de difusión entre los elementos de la

aleación. También hay que tener en cuenta que un tamaño de grano mayor no es deseable en todos los casos ya que puede haber una limitación de la resistencia a la radiación, debido a que se generaría una falta de sumideros para radiación (Muránsky *et al.*, 2019).

5.2 PURIFICACIÓN DE SALES

Los MSR poseen la característica de presentar un mecanismo de corrosión múltiple consecutivo, esto quiere decir que cuando se presenta un mecanismo de corrosión da paso a otro mecanismo de manera consecutiva (Ignatiev & Surenkov, 2012). Para evitar esto, se parte primero del control de las impurezas presentes en la sal de transporte logrando evitar la presencia de agentes no deseados como el agua, cloruros, fluoruros entre otros que generan un camino de acción para la corrosión galvánica entre las paredes del MSR y la sal acumulada (Zong et al., 2017), que al mismo tiempo puede presentar interacciones disimilares de potenciales y energía libre de Gibbs entre los materiales que componen las aleaciones de MSR permitiendo impulsar la corrosión por gradientes térmicos y termodinámica generando pérdidas significativas de material en aleaciones no aptas o que no cumplan con las condiciones expuestas en las sección 5.1 de acuerdo con (Muránsky et al., 2019). Al no tener en cuenta las consideraciones para la eliminación de impurezas de las sales tales como el agua y óxidos se pueden generar graves ataques de corrosión como se pueden apreciar en la Figura 15, en donde se generan múltiples vacíos en toda la superficie de la aleación de contención para el MSR.



Figura 15. Caso común de corrosión por sales no purificadas en las aleaciones Inconel en un MSR.

Fuente: (Manly et al., 1958).

Para eliminar las impurezas de óxido en la sal se puede realizar un burbujeo de HF o HCl en el flúor o sales fundidas de cloruro. Con el fin de que se genere una reacción reversible como las ecuaciones 9 y 10, las cuales indican que HF o HCl reacciona con los óxidos para formar iones de flúor o cloro y vapor de agua (Ignatiev & Surenkov, 2012). El vapor de agua generado puede ser barrido por el siguiente burbujeo de Ar en el derretimiento. La experiencia del proyecto por parte ORNL demostró que la concentración de impurezas de O_2 podría reducirse a menos de 200 ppm (es decir, 10^{-2} mol de oxígeno por kilogramo de sal) por HF/H₂ en relación 1 a 1 por medio del burbujeo (Ignatiev & Surenkov, 2017). Se recomendó el uso de una mezcla de HF/H₂

o HF/H₂/Ar en lugar de HF puro, ya que H₂ hace que la sal sea menos oxidante. Se encontró que la cantidad de contaminantes de azufre en el FLiBe también se redujo por el burbujeo de HF/H₂ (D. Zhang, 2016).

$$H_2 O_{(g)} + 2F^- \leftrightarrow O^{2-} + 2HF_{(g)}$$
 (ecuación 9)
$$H_2 O_{(g)} + 2Cl^- \leftrightarrow O^{2-} + 2HCl_{(g)}$$
 (ecuación 10)

Para la eliminación de óxidos en cloruros fundidos, se afirmó que el burbujeo de HCl no era eficaz y que el contenido restante de oxígeno en los cloruros fundidos podía ser de hasta un porcentaje de peso (Ignatiev & Surenkov, 2012). Sin embargo, la eliminación de óxidos en la fusión de cloruro por HCl el burbujeo debe ser más favorable termodinámicamente, ya que la constante de equilibrio de la reacción de HCl en la ecuación 9 es varios órdenes de magnitud mayor que la de la reacción de HF en la ecuación 10. Los experimentos de laboratorio a 450 °C mostraron que la concentración de O₂ en el eutéctico de LiCl-KCl fundido se redujo rápidamente a aproximadamente entre 10 a 12,3 mol/kg durante el HCl burbujeando y se mantuvo a 10⁻⁶ mol/kg durante el siguiente proceso de burbujeo de argón (De Córdoba & Caravaca, 2006). El aumento de la concentración de O2 durante el burbujeo de Ar podría deberse al vapor de agua restante después del burbujeo de HCl. Sin embargo, la concentración final de O₂ es todavía alrededor de cuatro órdenes de magnitud inferior posterior debido al burbujeo de HF en sales de flúor. La carbocloración mediante el burbujeado del vapor de tetracloruro de carbono (CCl₄) a través de la sal de cloruro es un método alternativo que también se realiza para eliminar la impureza del óxido regido mediante las reacciones descritas por las ecuaciones 11 y 12 (Ignatiev & Surenkov, 2017; Ren et al., 2011):

$$CCl_{4(g)} + 20^{2}_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 4Cl^{-}$$
 (ecuación 11)

$$CCl_{4(g)} + O^{2}_{(g)} \rightarrow COCl_{2(g)} + 2Cl^{-}$$
 (ecuación 12)

Los resultados experimentales mostraron que el "umbral" de purificación de la carbocloración en LiCl-KCl a 700–800 °C era de aproximadamente 2×10^{-4} mol O²⁻ por kilogramo de fusión (Cherginets & Rebrova, 1999). Parece menos eficaz que el burbujeado de HCl, pero la concentración de O₂ sigue siendo baja en comparación con el HF burbujeado en sales de flúor.

También se recomendó el difluoruro de amonio sólido (NH₄HF₂) para eliminar las impurezas de óxido metálico en las sales de fluoruro (Armarego & Chai, 2003). El NH₄HF₂ es más seguro y más cómodo de usar que el HF gaseoso. Calentar la mezcla de difluoruro de amonio sólido y sales de fluoruro dará como resultado la conversión de óxidos en fluoruros, acompañada de la liberación de gas NH₄F y vapor de agua, como se describe en la ecuación 13. Se puede realizar una purificación adicional mediante fusión por zonas y filtración de las masas fundidas a través de un filtro de níquel (Shaffer, 1971).

$$2NH_4HF_2 + 0^{2-} \rightarrow 2NH_4HF_{(g)} + H_2O_{(g)} + 2F^-$$
 (ecuación 13)

Las impurezas metálicas y otras impurezas oxidantes como el HF restante y la humedad del agua después del burbujeo de HF se pueden reducir al contacto con la sal con metales reductivos. Se recomiendan los metales reductivos correspondientes a los principales componentes de sal, como el berilio en la sal a base de BeF₂ y el magnesio en la sal a base de MgCl₂ (Manohar S. Sohal *et al.*, 2010) para evitar la entrada de impurezas adicionales. Una opción alternativa es electrodepositar las impurezas metálicas oxidantes en el cátodo. También es posible eliminar las impurezas de agua y óxido utilizando técnicas de separación electroquímica. Los resultados de purificación en FLiNaK fundido mostraron que la contaminación del agua en el derretimiento se redujo de 169.000 ppm a 42,6 ppm aplicando un potencial de 2,35 V entre los electrodos de cátodo y ánodo (Ignatiev & Surenkov, 2012). Durante este proceso, se generó gas de hidrógeno en el cátodo. Cuando se utiliza el ánodo de grafito, se produce CO o CO₂ en su lugar según las ecuaciones 14 y 15, Sin embargo, estas no muestran ningún aporte corrosivo en la estructura llegando a un estado estable para el sistema de contención (Zou *et al.*, 2020).

$$\begin{array}{l} \mathcal{C} + \mathcal{O}^{2-} \rightarrow \mathcal{CO}_{(g)} + 2e^{-} & (\text{ecuación 14}) \\ \mathcal{C} + 2\mathcal{O}^{2-} \rightarrow \mathcal{CO}_{2(g)} & (\text{ecuación 15}) \end{array}$$

5.3 MANEJO DE LAS CINETICAS DE CORROSIÓN

5.3.1 Reacciones Corrosivas

La corrosión de materiales estructurales en sales fundidas es un proceso electroquímico irreversible que implica la disolución anódica del metal y la evolución catódica del oxidante en la sal (Ignatiev & Surenkov, 2012). La disolución anódica del metal puede expresarse como:

$$M \to M^{n+} + ne^-$$
 (ecuación 16)

donde M representa el elemento metálico como Ni, Fe, Cr, Co en el material estructural, n es el número de electrones intercambiados. La reducción catódica del oxidante en la sal se puede escribir como:

$$0x + ne^- \rightarrow Red$$
 (ecuación 17)

donde Ox y Red representan el oxidante y su reductor correspondiente, respectivamente. La combinación de la reacción anódica parcial (ecuación 14) y la reacción catódica parcial descrita en la ecuación 15 produce la reacción general de corrosión electroquímica:

$$M + Ox \rightarrow M^{n+} + Red$$
 (ecuación 18)

Para permitir que la reacción de corrosión (16) se produzca espontáneamente, el cambio de energía libre de Gibbs de la reacción de corrosión debe ser negativo. Para una reacción

electroquímica, el cambio de energía libre de Gibbs (Sridharan & Allen, 2013), puede expresarse como:

$$\Delta G = -nF\Delta E \qquad (ecuación 19)$$

Donde el G es el cambio de energía libre de Gibbs por lunar de reacción, J/mol; F es Faraday constante, 96,485 C/mol; La diferencia potencial es la E- Ec-Ea; Ea y Ec son el potencial redox de la reacción del electrodo anódico de la ecuación 14 y la reacción del electrodo catódico en la ecuación 15 en V, respectivamente.

Si Ec es más positivo que Ea, es decir, el G < 0, el metal de la sal fundida se corroerá espontáneamente. El potencial redox para la reacción del electrodo de media célula se relaciona con la actividad de la especie correspondiente según la ecuación de Nernst (J. Zhang, 2014):

$$Ea = Ea^{\circ} + \frac{{}^{RT}}{{}^{nF}}Ln\frac{a^{n+}{}_{M}}{a_{M}}$$
(ecuación 20)

$$Ec = Ec^{\circ} + \frac{RT}{nF} Ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$
 (ecuación 21)

Donde Eao y Ec^o son los potenciales de electrodos estándar correspondientes, V; R es la constante de gas, 8.314 J/mol·K; aM ⁿ⁺, aOx y aRed son la actividad de las especies relevantes; aM se puede asumir la unidad para los metales puros.

El potencial de electrodo estándar E° puede ser calculado por la energía libre Gibbs de la formación de sus reactivos y productos. Para calcular el E° de M^{n+}/M frente a la referencia X₂/X estándar (X es F para sales de flúor o Cl para sales de cloruro), se consideran las dos reacciones de media célula siguientes:

$$M + nX^{-} \leftrightarrow MXn + ne^{-} \qquad (ecuación 22)$$

$$\frac{n}{2}X_2 + ne^- \leftrightarrow nX^- \qquad (ecuación 23)$$

La combinación de las reacciones de media célula de las ecuaciones 22 y 23 produce:

$$M + \frac{n}{2}X_2 \leftrightarrow MXn \tag{ecuación 24}$$

El cambio de energía libre de Gibbs por mol de reacción de la ecuación (22) es igual a la energía libre estándar de Gibbs de la formación de MXn, es decir, G- G_f° (MX_n). Según la ecuación 17, el potencial de electrodo estándar para la reacción del electrodo M^{n+}/M se puede calcular mediante:

$$E^{\circ}_{\frac{M^{n+}}{M}}\left(vs.\frac{X_{2}}{X^{-}}\right) = \Delta G^{\circ}_{f}(MX_{n})/nF \qquad (\text{ecuación } 25)$$

41

El valor de la G_f° (MX_n) en función de la temperatura se puede encontrar en las tablas de propiedades termoquímicas. En muchos casos, la temperatura de fusión de MX_n puro es mayor que la de la mezcla de sal fundida en la que el MX_n está presente como líquido. Para calcular la energía libre de Gibbs de estos fluoruros o cloruros, se debe utilizar el estado superenfriado, que es una suma de G_f° en estado sólido y la energía Gibbs de fusión. La energía de fusión se puede calcular por los valores de entalpía, entropía y capacidad de calor en estados líquidos y sólidos (Guo *et al.*, 2017).

Una vez conocido el potencial de electrodo estándar, el potencial redox en determinadas actividades y temperaturas se puede calcular de acuerdo con la ecuación de Nernst. El potencial redox calculado de M^{n+}/M típico en el flúor fundido y las sales de cloruro se muestra como líneas sólidas en la Figura 16 a y b, respectivamente. En la línea sólida, el metal M se equilibra con M^{n+} con una actividad de 10^{-6} en la fusión. En los potenciales por debajo de la línea sólida, se espera que el metal sea termodinámicamente estable. Sin embargo, si un oxidante con su potencial de reducción por encima de la línea sólida está presente en la fusión, es decir, EOx/Red > EM^{n+}/M, el metal se corroerá hasta que la concentración de M^{n+} disuelta se eleva al nivel de equilibrio en el que EM^{n+}/M - EOx/Red (Guo *et al.*, 2017).



Figura 16. Potenciales redox de varias parejas posibles en función de la temperatura in sales de fluoruro (A) y cloruro (B). Fuente: (Guo *et al.*, 2017).

5.3.2 Manejo cinético

El manejo cinético de las reacciones de corrosión en el MSR se realiza con el fin de lograr la auto inhibición u obtener el equilibrio energético de las reacciones por medio de la implementación de agentes reductores u oxidantes que interactúen con los componentes de las sales de transporte y material desprendido de las aleaciones. En esta sección se expone con base a la Figura 18, en donde se logra ver como se redujo en un 82% las tasas de corrosión generadas por el gradiente térmico, impurezas y galvánica de manera general.

La Figura 17 muestra la cinética de las reacciones que ocurren en una superficie metálica corroída en un sistema de control redox que contiene un metal M, una impureza oxidante y un agente amortiguador de redox RA^{k+}/RA^{J+}. Todos los parámetros electroquímicos excepto la densidad de corriente de intercambio de RA^{k+}/RA^{J+} son los mismos en la Figura 17a y b. El potencial de corrosión donde la corriente neta es cero se indica mediante la línea horizontal. Se observa que la inhibición de la corrosión mediante la introducción de RA^{k+}/RA^{J+} con menor io en el sistema es muy limitada. Al aumentar el i_o de RA^{k+}/RA^{J+} (Figura 17b) el cambio negativo del potencial de corrosión se hace más pronunciado. En este potencial de corrosión, la tasa de oxidación de RA^{J+} es de varios órdenes de magnitud superior a la tasa de disolución del metal M. Esto significa que la mayoría de los oxidantes serán consumidos por la oxidación de RA^{J+} en lugar de la corrosión del metal. En otra palabra, RA^{J+} actúa como un material de sacrificio para proteger el metal. Además de la densidad de corriente de intercambio, el coeficiente de transferencia de carga y el coeficiente de difusión también afectan al efecto sacrificial de los tampones redox (Guo et al., 2018). De vuelta a la consideración termodinámica, el potencial redox de RA^{k+}/RA^{J+} debe controlarse por debajo del potencial de oxidación de M para evitar la corrosión por RA^{k+} después del consumo de las impurezas oxidantes. Por lo tanto, el sistema de control redox requiere un búfer redox RA^{k+}/RA^{J+} con mayor potencial i_o y redox más bajo. El control del potencial redox se puede realizar ajustando la relación de concentración de RA^{k+}/RA^{J+} que puede cambiar con el tiempo debido a la reacción con oxidantes en la sal fundida (Guo et al., 2018).



Figura 17. Cinética de las reacciones en presencia de un control redox en un metal M con un bajo i_o (a) y alto i_o (b). Fuente: (Guo *et al.*, 2018)

El control redox se puede realizar mediante el control de la fase gaseosa (por ejemplo, HF/H₂), el control de metales principales (por ejemplo, Be (II)/Be) y el control de sal disuelta (por ejemplo, U(IV)/U(III)) (Olander, 2002). El control de la fase del gas se utilizó con éxito para cambiar las condiciones del redox de sal (es decir, la purificación de sal en la sección 4.4.2), pero la aplicación en los MSR se desafió debido al impacto en los sistemas de procesamiento de tritio y al volumen potencialmente mayor de residuos radiactivos. En comparación con el control de metales principales, el control de sal disuelta es relativamente más atractivo, ya que la RA soluble se dispersa uniformemente en todos los sistemas de sal fundida y no provocará la formación de compuestos Inter metálicos con metales de contenedor(Cherginets & Rebrova, 1999).

En el MSRE, se observó una corrosión leve de los componentes estructurales que podría atribuirse a la menor relación de concentración U(IV)/U(III) en la sal de combustible. De acuerdo con (Guo *et al.*, 2017) recomienda controlar la relación de concentración de U(IV)/U(III) en los rangos de 50–143 para la sal de combustible MSRE y 10–100 para 72LiF-16BeF₂-12ThF₄ sal basada en los cálculos termodinámicos de (Olander, 2002). Una relación de concentración por encima del límite superior causaría una corrosión considerable del cromo, mientras que una relación por debajo del límite inferior podría formar carburos de uranio en sistemas que contengan componentes de grafito (Sridharan & Allen, 2013)

Dado que la UF₃ sería consumida por las reacciones con impurezas oxidantes, la relación de UF₄/UF₃ en la sal de combustible MSRE se mantuvo a valores de alrededor de 100 al contactar con la sal con el metal de berilio en el sistema de muestras del reactor semanal o mensualmente (Guo *et al.*, 2017). El potencial redox de Be (II)/Be es más negativo. Por lo tanto, la U(IV) puede reducirse a U(III) por la oxidación del metal de berilio:

Recientemente se investigó la posibilidad de utilizar uranio metálico en lugar de berilio para controlar la relación de concentración de U(IV)/U(III) para la aplicación del control de redox en MSFR (Gibilaro *et al.*, 2015). La evolución de la relación de concentración U(IV)/U(III) después de la inmersión de la placa U en LiF-CaF₂-UF₄ fundida fue monitoreada por voltamogramas cíclicos. La relación de concentración disminuyó de infinito a 1 en 2,5 h debido a la reacción $3U(IV) + U \leftrightarrow 4U(III)$, mostrando la viabilidad de utilizar U como agente reductor.

En los sistemas de refrigerante intermedios de los MSR, se propuso un par de redox Eu (III)/Eu (II) para evitar la corrosión de los metales estructurales según (Guo *et al.*, 2017). Se encontró que la transformación entre Eu (III) y Eu (II) era reversible, lo que indicaba constantes de mayor tasa de reacción. La comparación de las potencialidades estándar formales medidas de Eu (III)/Eu (II) con los potenciales de oxidación de Cr indicaba que la corrosión del cromo puede mitigarse controlando la relación de concentración Eu (III)/Eu (II) inferior a 0,05. Además, la deposición de Eu metálico cuando la sal está demasiado reducida no es probable que el potencial de Eu (II)/Eu fuera más negativo que el potencial de deposición de potasio de FLiNaK.

Con base en los estudios demostrados en (Durán-Klie *et al.*, 2016), también se probaron las mediciones de la relación para la concentración Eu (III)/Eu (II) utilizando voltamogramas y el electrodo de referencia para el sensor redox. Por lo tanto, el seguimiento continuo de la condición redox de la sal se puede realizar rápidamente mediante mediciones electroquímicas utilizando el sensor redox. También se validó el enfoque de control de la relación de concentración Eu (III)/Eu (II) poniéndose en contacto con la fusión de flúor con metales reductivos (Guo *et al.*, 2017). Sm (III)/Sm (II) y Yb (III)/Yb (II) son también posibles parejas para el control de la sal disuelta, de acuerdo con sus potenciales formales registrados en la Tabla 5. Para el control de la sal disuelta en el refrigerante primario de los reactores refrigerados por sal, los candidatos también deben presentar baja absorción de neutrones, y hasta ahora no se ha encontrado ninguna pareja de redox multivalente aceptable (Holcomb *et al.*, 2013).



Figura 18. Pérdida de peso en el acero inoxidable 316 a 650°C por medio de la corrosión de la sal FLiBe con la adición de Berilio metálico en la sal. Fuente: (Pint *et al.*, 2013)

1 I		
Producto	E [V vs. Cl ₂ /Cl ⁻] en LiCl-KCl	E [V vs. F_2/F^-] en FLiBe
U (IV) / U (III)	$-1.669+2.1\times10^{-4}T$	$-4.766+8.51\times10^{-4}T$
U (III) / U	$-2.943+5.87 \times 10^{-4}$ T	$-4.955+6.74\times10^{-4}T$
Th (IV) / Th	$-2.985+5.56\times10^{-4}T$	$-5.413+7.64 \times 10^{-4}$ T
Pu (III) / Pu	$-3.337+7.54 \times 10^{-4}$ T	ND
Pa (IV) / Pa	$-2.754+6.0\times10^{-4}T$	ND
Np (IV) / Np (III)	$-1.250+6.64\times10^{-4}$ T	ND
Np (III) / Np	$-3.230+7.19\times10^{-4}$ T	ND
Y (III) / Y	$-3.603+6.88\times10^{-4}$ T	ND
Zr (IV) / Zr (II)	–2.118 a 723 K	ND
Zr (II) / Zr	$-2.298+4.12\times10^{-4}T$	ND
Zr (IV) / Zr	–2.068 a 723 K	$-4.986+7.99\times10^{-4}T$
La (III) /La	$-3.575+6.06\times10^{-4}$ T	$-5.946+8.65\times10^{-4}T$
Ce (III) / Ce	$-3.534+5.92\times10^{-4}$ T	$-5.872 + 8.61 \times 10^{-4}$ T
Pr (III) / Pr	$-3.541+6.30\times10^{-4}$ T	ND
Nd (III) / Nd	$-3.567+6.28\times10^{-4}$ T	ND
Sm (III) / Sm (II)	$-2.618+7.76\times10^{-4}$ T	~-3.5 a 812 K
Sm (II) / Sm	ND	<be (ii)="" be<="" td=""></be>
Eu (III) / Eu (II)	$-1.356+7.2 \times 10^{-4} T$	$-4.741+1.040\times10^{-3}T$
Gd (III) / Gd	$-3.514+7.32 \times 10^{-4}$ T	ND

Tabla 5. Potenciales de los posibles productos de fusión y fisión en las sales de flúor y cloruro para transporte.

Fuente: (Guo et al., 2018).

El método de control principal para metales también se estudió en las sales de fluoruro fundido. ORNL investigó las velocidades y tasas de corrosión para el 316 SS en sal FLiBe con y sin la adición pequeñas cantidades de berilio metálico (Gibilaro et al., 2015). Como se muestra en la Figura 18, sin la adición de berilio metálico, la pérdida de masa se caracteriza por ser pronunciada en las primeras 1000 horas probablemente debido a las impurezas en la sal. Siendo consecuentemente seguido por la corrosión impulsada por gradiente de temperatura con una tasa de 8 metros por año después de 3000 horas con una pendiente casi que lineal. En contraste, la adición de berilio redujo significativamente el avance de la corrosión a menos de 1.5 metros por año lo cual se interpreta como una reducción del 82% de la tasa original de corrosión. Por lo tanto, además de la capacidad de control de corrosión, la facilidad de utilizar el control de metales es importante en los futuros sistemas de sal fundida y debe demostrarse cuidadosamente para evitar otros problemas de compatibilidad de materiales con respecto a las aleaciones de la estructura (Ignatiev & Surenkov, 2012; Y. Liu *et al.*, 2020; Muránsky *et al.*, 2019).

6. CONCLUSIONES

- La industria energética nuclear posee la facilidad de disponer de una gran cantidad de tecnologías, desarrollo y financiación a lo largo de su I+D en los últimos 70 años, permitiendo identificar las causas de corrosión presentes en el sistema de IV generación del MSR, en cualquiera de sus dos versiones, caracterizándose como un problema interdisciplinario que envuelve estudios de materiales, transferencia de calor, fenómenos de transporte, termodinámicos, operaciones y procesos unitarios con el fin de caracterizar e identificar las variables causantes más importantes en la corrosión del sistema en condiciones de operación superiores a 700°C con presiones entre 0.3-1 bar con un ambiente altamente agresivo generados por las sales fundidas de transporte, gradiente de temperatura, acidez, impurezas y presencia de materiales diferentes en las aleaciones actividad en procesos continuos de hasta 5 años.
- La corrosión múltiple consecutiva experimentada por el MSR genera una gran pérdida de masa en las aleaciones estructurales, estas tasas se lograron reducir por la eliminación de impurezas mediante la implementación del proceso de purificación en línea expuesto en la sección 5.2, obteniendo una pureza de las sales de 99.997%, retrasando la acción termodinámica y actividad de la sal con respecto a las aleaciones que puedan generar la corrosión galvánica intergranular. De manera paralela, para evitar la generación de impurezas por desprendimiento de material de las aleaciones causado por las hendiduras, agrietamiento y vacíos estructurales se concluye que la mejor aleación para evitar estos mecanismos y efectos es la aleación MONICR, de república Checa, por poseer los tamaños de grano más grandes entre las aleaciones que se estudiaron.
- Se logra reducir las tasas de corrosión generadas por el mecanismo de corrosión consecutivo de manera significativa con la implementación de las acciones de selección de materiales con mayor tamaño de grano, purificación de las sales de transporte, controles redox y adición de materiales secundarios en la sal, como se expone en la sección 5.3.2 con la Figura 18, en donde se logró observar una reducción de un 82% de las tasas de corrosión generadas por el gradiente térmico, impurezas y galvánica de manera general con la adición del agente de redox de Berilio.
- De acuerdo con la revisión de la literatura expuesta, se observó que la corrosión es un fenómeno que es prácticamente imposible de evitar para los sistemas MSR con un carácter muy difícil para su tratamiento, tan solo podemos ralentizar el proceso implementando técnicas relacionadas con la creación y selección de aleaciones aptas para el proceso, ultra purificación de las sales de transporte y el manejo de los mecanismos de corrosión múltiple, logrando aumentar la vida útil del proceso y de los materiales que lo componen, de lo contrario se obtienen altas tasas de corrosión y bajas eficiencias térmicas.

7. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

- El MSR es un sistema que se caracteriza por los grandes desafíos que presenta a la ingeniería moderna, actualmente se continua con el plan de I+D de acuerdo con lo planteado con el foro del GIF. Con base en esto se recomienda una ampliación de los datos experimentales con valores cualitativos que permitan un análisis más profundo y al mismo tiempo obtener datos económicos para poder realizar estimaciones de pérdidas económicas generadas por el fenómeno de corrosión en el sistema de transporte.
- Estudiar a fondo los inconvenientes de la irradiación generada por los productos de fisión y fusión sobre las aleaciones estructurales del MSR y relacionarlas mediante los modelos matemáticos existentes, con el objetivo de explicar detalladamente los mecanismos asociados.

8. REFERENCIAS BIBILIOGRAFICAS

- Abram, T., & Ion, S. (2008). Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science. *Energy Policy*, *36*(12), 4323–4330. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.059
- Andersen, P. K., Ghassemi, A., & Ghassemi, M. (2004). Nuclear Waste. In C. J. B. T.-E. of E. Cleveland (Ed.), *Encyclopedia of Energy* (pp. 449–463). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B0-12-176480-X/00414-9
- APS. (2015). APS Physics | FPS | Fusion Reactors Share Seven Drawbacks of Fission Reactors. Recuperado el 8 de mayo de 2020, de https://www.aps.org/units/fps/newsletters/201610/fusion.cfm.
- Armarego, W. L. F., & Chai, C. L. L. (2003). Purification of Organic Chemicals. In W. L. F. Armarego & C. L. L. B. T.-P. of L. C. (Fifth E. Chai (Eds.), *Purification of Laboratory Chemicals* (pp. 80–388). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-075067571-0/50008-9
- Basalla, G. (2011). *La evolución de la tecnología* (Editorial Crítica (Ed.); Primera ed). Editorial Crítica. Recuperado el 3 de abril de 2020, de https://books.google.com.co/books/about/La_evolución_de_la_tecnología.html?id=xxH VXwAACAAJ&source=kp_book_description&redir_esc=y
- Beneš, O., & Konings, R. J. M. (2012). Molten Salt Reactor Fuel and Coolant. In R. Konings, T. Allen, R. Stoller, & S. Yamanaka (Eds.), *Comprehensive Nuclear Materials* (3ra ed., pp. 359–389). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00062-8
- Beneš, O., & Souček, P. (2020). Molten salt reactor fuels. In M. H. A. Piro (Ed.), Advances in Nuclear Fuel Chemistry (pp. 249–271). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102571-0.00007-0
- Chakravorty, U., & Gong, Y. (2015). The Economics of Fossil Fuels and Pollution. In *Sustainable Economic Development* (pp. 67–75). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800347-3.00004-2
- Cheng, J.-H., Zhang, P., An, X., Wang, K., Zuo, Y., Yan, H.-W., & Li, Z. (2013). A Device for Measuring the Density and Liquidus Temperature of Molten Fluorides for Heat Transfer and Storage. *Chinese Physics Letters*, 30(12), 126501. https://doi.org/10.1088/0256-307X/30/12/126501
- Cherginets, V. L., & Rebrova, T. P. (1999). Studies of some acid–base equilibria in the molten eutectic mixture KCl–LiCl at 700°C. *Electrochimica Acta*, 45(3), 469–476. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00274-1
- CORDIS, & UE. (2020). Un nuevo diseño de reactor de sal fundida aumenta la seguridad de la energía nuclear | Result In Brief | CORDIS | European Commission. Recuperado el 9 de mayo de 2020, de https://cordis.europa.eu/article/id/413258-new-molten-salt-fastreactor-design-increases-nuclear-energy-safety/es
- De Córdoba, G., & Caravaca, C. (2006). Potentiometric study of Sm-O compounds formation

in the molten LiCl–KCl eutectic at 450°C. Determination of a E-pO2– stability diagram. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(8), 1862–1868. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.04.011

- Dean, S. O. (2013). A Piece of the Sun: The Quest for Fusion Energy by Daniel Clery. Fusion Science and Technology, 64(4), 801–801. https://doi.org/10.13182/FST13-A24099
- Deenadayalu, N., & Bhujrajh, P. (2008). Density, Speed of Sound, and Derived Thermodynamic Properties of Ionic Liquids [EMIM] + [BETI] – or ([EMIM] + [CH₃ (OCH₂ CH₂) 2 OSO₃] – + Methanol or + Acetone) at T = (298.15 or 303.15 or 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(5), 1098–1102. https://doi.org/10.1021/je700648c
- Doligez, X., Heuer, D., Merle-Lucotte, E., Allibert, M., & Ghetta, V. (2014). Coupled study of the Molten Salt Fast Reactor core physics and its associated reprocessing unit. *Annals of Nuclear Energy*, 64, 430–440. https://doi.org/10.1016/j.anucene.2013.09.009
- Durán-Klie, G., Rodrigues, D., & Delpech, S. (2016). Dynamic Reference Electrode development for redox potential measurements in fluoride molten salt at high temperature. *Electrochimica Acta*, 195, 19–26. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.042
- ECCA. (2011). The Basics of Corrosion -TechnicalPaper European Coil Coating Association. 2011. Recuperado el 26 de abril de 2020, de http://www.prepaintedmetal.eu/repository/%0AAnnina/Basic of corrosion 021211.pdf.
- Elsheikh, B. M. (2013). Safety assessment of molten salt reactors in comparison with light water reactors. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 6(2), 63–70. https://doi.org/10.1016/j.jrras.2013.10.008
- *Energía nuclear.* (2017). Recuperado el 10 de abril de 2020, de https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Energia-nuclear.html
- ENULa. (2017). "¿Cuáles son las diferencias entre los reactores de segunda y tercera generación?" | ENUla Energía Nuclear Latinoamericana. 2017. Recuperado el 3 de agosto de 2020, de http://enula.org/2017/12/cuales-son-las-diferencias-entre-los-reactores-de-segunda-y-tercera-generacion/
- EPN. (2012). Corrosión y degradación de los metales, Escuela Politecnica Nacional. 2012. Recuperado el 26 de abril de 2020, de http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/2771/1/CD-0553.pdf
- Fernández Arias, P., Cuevas, A., & Vergara, D. (2013). Historia de la evolución tecnica de los reactores nucleares de agua a presión. ArtefaCToS, 6(1), 109–138. https://doi.org/10.14201

Foro Nuclear Español. (2020). Energía nuclear en el mundo - Foro Nuclear - Foro de la Industria Nuclear Española. 2020. Recuperado el 6 de agosto de 2020, de https://www.foronuclear.org/descubre-la-energia-nuclear/energia-nuclear-en-el-mundo/

Forsberg, C. W. (2004). Reactors with molten salts: options and missions. In Frederick Joliot

& Otto Hahn Summer School on Nuclear Reactors, Physics and Fuels Systems, Cadarache, France. Citeseer, Recuperado el 23 de agosto de 2020, de. http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.532.1495&rep=rep1&type=pd f

- Gibilaro, M., Massot, L., & Chamelot, P. (2015). A way to limit the corrosion in the Molten Salt Reactor concept: the salt redox potential control. *Electrochimica Acta*, *160*, 209–213. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.142
- GIF. (2013). *GIF Portal 2008 Annual Report*. Recuperado el 22 de abril de 2020, de https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_43523/2008-annual-report?details=true
- Gunsing, F, Altstadt, S., Andrzejewski, J., Audouin, L., Barbagallo, M., Bécares, V., Bečvář, F., Belloni, F., Berthoumieux, E., Billowes, J., Boccone, V., Bosnar, D., Brugger, M., Calviani, M., Calviño, F., Cano-Ott, D., Carrapiço, C., Cerutti, F., Chiaveri, E., ... Žugec, P. (2016). Nuclear Data for the Thorium Fuel Cycle and the Transmutation of Nuclear Waste. In J.-P. Revol, M. Bourquin, Y. Kadi, E. Lillestol, J.-C. de Mestral, & K. Samec (Eds.), *Thorium Energy for the World* (pp. 207–214). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26542-1_32
- Guo, S., Shay, N., Wang, Y., Zhou, W., & Zhang, J. (2017). Measurement of europium (III)/europium (II) couple in fluoride molten salt for redox control in a molten salt reactor concept. Journal of Nuclear Materials, 496, 197–206. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.09.027
- Guo, S., Zhang, J., Wu, W., & Zhou, W. (2018). Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications. *Progress in Materials Science*, 97(August 2017), 448–487. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.003
- Guzonas, D., Novotny, R., Penttilä, S., Toivonen, A., & Zheng, W. (2018). Corrosion. In D. Guzonas, R. Novotny, S. Penttilä, A. Toivonen, & W. Zheng (Eds.), *Materials and Water Chemistry for Supercritical Water-cooled Reactors* (pp. 139–218). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102049-4.00005-2
- Hansson, C. M. (2016). An introduction to corrosion of engineering materials. In A. Poursaee (Ed.), *Corrosion of Steel in Concrete Structures* (pp. 3–18). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-381-2.00001-8
- Holcomb, D. E., Flanagan, G. F., Mays, G. T., Pointer, W. D., Robb, K. R., & Yoder Jr, G. L. (2013). Fluoride Salt-Cooled High-Temperature Reactor Technology Development and Demonstration Roadmap. In *Oak Ridge National Laboratory*. https://doi.org/10.2172/1107839
- Huang, H. M., Li, J., & Liu, R. (2014). Temperature effect of Xe ion irradiation to 316 austenitic stainless steel. *Acta Metallurgica Sinica*, 50(10), 1189–1194. https://doi.org/10.11900/0412.1961.2014.00099
- Ignatiev, V., & Surenkov, A. (2012). Material Performance in Molten Salts. In R. J. M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials* (pp. 221–250). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00098-7

- Ignatiev, V., & Surenkov, A. (2017). Corrosion phenomena induced by molten salts in Generation IV nuclear reactors. In P. Yvon (Ed.), *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors* (pp. 153–189). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100906-2.00005-7
- Javaherdashti, R. (2008). *Microbiologically Influenced Corrosion* (Springer (Ed.)). Springer London. https://doi.org/10.1007/978-1-84800-074-2
- Knapp, V., & Pevec, D. (2018). Promises and limitations of nuclear fission energy in combating climate change. *Energy Policy*, 120(May), 94–99. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.05.027
- Koger, J. W. (2003). Molten Salt Corrosion. In *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection* (Vol. 13, pp. 216–219). ASM International. https://doi.org/10.31399/asm.hb.v13a.a0003609
- Koukolikova, M., Slama, P., Dlouhy, J., Cerny, J., & Marecek, M. (2018). Cold/Hot Deformation Induced Recrystallization of Nickel-Based Superalloys for Molten Salt Reactors. *Metals*, 8(7), 477. https://doi.org/10.3390/met8070477
- Lifeng, H., Yongzhong, C., Dayong, Z., Congcong, Y., Bing, G., Guoqing, H., & Fuchun, Z. (2013). Design of the distributed control system for HTS molten salt test loop. *Nuclear Techniques*, 36(9), 6. https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2013.hjs.36.090603
- Liu, K., Xu, L., Liu, Z., Long, S., Cao, L., Bao, L., Li, X., Zhang, G., & Li, Y. (2015). Impact of temperature on the molten salt corrosion of Hastelloy-N alloys. *He Jishu/Nuclear Techniques*, 38(2). https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2015.hjs.38.020602
- Liu, Y., Song, Y., Ai, H., Shen, M., Liu, H., Zhao, S., Liu, Y., Fei, Z., Fu, X., & Cheng, J. (2020). Corrosion of Cr in molten salts with different fluoroacidity in the presence of CrF3. *Corrosion Science*, 169(March), 1–9. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108636
- Lyon, S. (2012). Overview of corrosion engineering, science and technology. In D. Féron (Ed.), *Nuclear Corrosion Science and Engineering* (pp. 3–30). Elsevier. https://doi.org/10.1533/9780857095343.1.3
- Manly, W. D., Adamson, Jr., G. M., Coobs, J. H., DeVan, J. H., Douglas, D. A., Hoffman, E. E., & Patriarca, P. (1958). AIRCRAFT REACTOR EXPERIMENT--METALLURGICAL ASPECTS. Oak Ridge National Lab., Tenn. https://doi.org/10.2172/4227617
- Manohar S. Sohal, Matthias A. Ebner, Piyush Sabharwall, & Phil Sharpe. (2010). *Engineering Database of Liquid Salt Thermophysical and Thermochemical Properties*. Idaho National Laboratory (INL). https://doi.org/10.2172/980801
- Márquez, H., & Salvador, J. (2013). Monitoreo de la protección catódica a linea submarina No. 161 de 36"Ø Rebombeo/Dos Bocas de la Región Maria Suroeste en la Sona de Campeche. Tesis de maestría. Universidad de las Americas. http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/mgd/hernandez_m_js/
- Muránsky, O., Yang, C., Zhu, H., Karatchevtseva, I., Sláma, P., Nový, Z., & Edwards, L.

(2019). Molten salt corrosion of Ni-Mo-Cr candidate structural materials for Molten Salt Reactor (MSR) systems. *Corrosion Science*, *159*(March), 108087. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.07.011

- Olander, D. (2002). Redox condition in molten fluoride salts. *Journal of Nuclear Materials*, 300(2-3), 270-272. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00742-5
- Olson, L. C., Fuentes, R. E., Martinez-Rodriguez, M. J., Ambrosek, J. W., Sridharan, K., Anderson, M. H., Garcia-Diaz, B. L., Gray, J., & Allen, T. R. (2015). Impact of Corrosion Test Container Material in Molten Fluorides. *Journal of Solar Energy Engineering*, 137(6). https://doi.org/10.1115/1.4031682
- Olson, L., Sridharan, K., Anderson, M., & Allen, T. (2010). Intergranular corrosion of high temperature alloys in molten fluoride salts. *Materials at High Temperatures*, 27(2), 145–149. https://doi.org/10.3184/096034010X12743509428336
- Ongena, J., & Van Oost, G. (2002). Energy for Future Centuries: Will Fusion be an Inexhaustible, Safe and Clean Energy Source? *Fusion Science and Technology*, 41(2), 3–14. https://doi.org/10.13182/FST02-A11963498
- Ongena, Jef, & Ogawa, Y. (2016). Nuclear fusion: Status report and future prospects. *Energy Policy*, 96, 770–778. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2016.05.037
- ONU. (2015). *Energía Desarrollo Sostenible*. Recuperado el 13 de abril de 2020, de https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/
- ONU, & DAES. (2019). La población mundial sigue en aumento, aunque sea cada vez más vieja | ONU DAES |Naciones Unidas Departamento de Asuntos Económicos y Sociales. Recuperado el 17 de abril de 2020, de https://www.un.org/development/desa/es/news/population/world-population-prospects-2019.html
- Ouyang, F.-Y., Chang, C.-H., & Kai, J.-J. (2014). Long-term corrosion behaviors of Hastelloy-N and Hastelloy-B3 in moisture-containing molten FLiNaK salt environments. *Journal of Nuclear Materials*, 446(1–3), 81–89. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.045
- Patel, N. S., Pavlík, V., & Boča, M. (2017). High-Temperature Corrosion Behavior of Superalloys in Molten Salts – A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 42(1), 83–97. https://doi.org/10.1080/10408436.2016.1243090
- Pavlík, V., Kontrík, M., & Boča, M. (2015). Corrosion behavior of Incoloy 800H/HT in the fluoride molten salt FLiNaK + MFx (MFx = CrF3, FeF2, FeF3 and NiF2). *New Journal of Chemistry*, *39*(12), 9841–9847. https://doi.org/10.1039/C5NJ01839K
- Pierre R, R. (2008). 59. Corrosion Engineering Principles and Practice, McGraw-Hill, New York, US. In *McGraw-Hill, New York, US*. https://doi.org/10.1177/0340035206070163
- Pint, B. A., Terrani, K. A., Brady, M. P., Cheng, T., & Keiser, J. R. (2013). High temperature oxidation of fuel cladding candidate materials in steam–hydrogen environments. *Journal* of Nuclear Materials, 440(1–3), 420–427. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.047

- Piquot, J., Nithiyanantham, U., Grosu, Y., & Faik, A. (2019). Spray-graphitization as a protection method against corrosion by molten nitrate salts and molten salts based nanofluids for thermal energy storage applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200, 110024. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110024
- Ramírez Reyes, R., & del Campo Márquez, C. M. (2006). Metodología para la Comparación Integral de Reactores Nucleares: Selección de un reactor para México. In 2006. Recuperado el 19 de mayo de 2020, de https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig q=RN:38002945
- Ren, W., Muralidharan, G., Wilson, D. F., & Holcomb, D. E. (2011). Considerations of alloy N for fluoride salt-cooled high-temperature reactor applications. *ASME 2011 Pressure Vessels* and *Piping* Conference, 44564, 725–736. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:42097268
- Romanelli, F., Barabaschi, P., Borba, D., Federici, G., Horton, L., Neu, R., Stork, D., & Zohm, H. (2013). *Fusion Electricity: A roadmap to the realization of fusion energy*. Efda. Recuperado el 7 de septiembre de 2020, de https://scholar.google.com/scholar?oi=bibs&cluster=2401076741725880592&btnI=1&h l=es
- Salazar, J. A. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales - Nota técnica. *Revista Tecnología En Marcha*, 28(3), 127. https://doi.org/10.18845/tm.v28i3.2417
- Serp, J., Allibert, M., Beneš, O., Delpech, S., Feynberg, O., Ghetta, V., Heuer, D., Holcomb, D., Ignatiev, V., Kloosterman, J. L., Luzzi, L., Merle-Lucotte, E., Uhlíř, J., Yoshioka, R., & Zhimin, D. (2014). The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives. *Progress in Nuclear Energy*, 77, 308–319. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.02.014
- Shaffer, J. H. (1971). PREPARATION AND HANDLING OF SALT MIXTURES FOR THE MOLTEN SALT REACTOR EXPERIMENT. Oak Ridge National Lab., Tenn. https://doi.org/10.2172/4074869
- Speight, J. G. (2014). Mechanism of Acid Corrosion. In J. G. Speight (Ed.), *High Acid Crudes* (pp. 31–55). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800630-6.00002-2
- Sridharan, K., & Allen, T. R. (2013). Corrosion in Molten Salts. In F. Lantelme & H. Groult (Eds.), *Molten Salts Chemistry* (pp. 241–267). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398538-5.00012-3
- Stringer, J. (1977). Hot Corrosion of High-Temperature Alloys. *Annual Review of Materials Science*, 7(1), 477–509. https://doi.org/10.1146/annurev.ms.07.080177.002401
- Szklarska-Smialowska, Z. (2002). Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film. *Corrosion Science*, 44(5), 1143–1149. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00113-5
- Tait, W. S. (2018). Controlling Corrosion of Chemical Processing Equipment. In M. Kutz

(Ed.), *Handbook of Environmental Degradation of Materials* (Third Edit, pp. 583–600). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00028-9

- Tristancho R, J. L., Holguín P., M. P., & Ramírez L, L. C. (2015). Corrosión a alta temperatura de los recubrimientos metálicos NiCr y NiCrBSiFe depositados mediante proyección térmica. *Prospectiva*, *13*(1), 32. https://doi.org/10.15665/rp.v13i1.357
- Trujillo, M. (2013). Caracterización y evaluación de inhibidores de corrosión en la industria petrolera [Instituto Politécnico Nacional]. http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/24861
- Uhlíř, J. (2007). Chemistry and technology of Molten Salt Reactors history and perspectives. *Journal of Nuclear Materials*, 360(1 SPEC. ISS.), 6–11. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.08.008
- Uhlíř, J. (2017). Chemical processing of liquid fuel. In T. J. Dolan (Ed.), *Molten Salt Reactors and Thorium Energy* (pp. 209–230). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101126-3.00008-7
- Virtual Pro. (2004, September). *Corrosion Electroquimica Conceptos de corrosión electroquímica*. VirtualPro Procesos Industriales. Recuperado el 7 de agosto de 2020, de https://www.virtualpro.co/revista/corrosion-electroquimica/4
- Wang, M., Nai, Q., Qiu, J., Wang, B., Yang, C., Su, C., & Liang, J. (2018). Development of GH3535 Alloy for Thorium Molten Salt Reactor. In Y. Han (Ed.), Advances in Energy and Environmental Materials (pp. 137–147). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0158-2_16
- Wang, P., Chen, Z., Zhang, R., Sun, J., He, Z., Zhao, F., & Wei, X. (2015). Control simulation and study of load rejection transient for AP1000. *Progress in Nuclear Energy*, 85, 28–43. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2015.05.008
- Wang, Y., Wu, J., Wang, C., & Zhang, S. (2019). Electrochemical corrosion behavior of 316L stainless steel in molten fluorides with a temperature gradient. *Electrochemistry Communications*, 109, 106612. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106612
- Williams, D. F. (2006). Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the NGNP/NHI Heat-Transfer Loop. Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States). https://doi.org/10.2172/1360677
- Wilson, D. (2007). Corrosion issues in molten fluoride salts. In ANS (Ed.), *ANS Annual Conference*. American Nuclear Society. Recuperado el 26 de abril de 2020, de https://www.ans.org/meetings/view-2/
- World Nuclear Association. (2018). *Molten Salt Reactors World Nuclear Association*. 2018. Recuperado el 11 de septiembre de 2020, de https://www.world-nuclear.org/informationlibrary/current-and-future-generation/molten-salt-reactors.aspx
- World Nuclear Association. (2019). Generation IV Nuclear Reactors: WNA World Nuclear Association. 2018. Recuperado el 11 de mayo de 2020, de https://www.worldnuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-power-reactors/generation-iv-

nuclear-reactors.aspx

- World Nuclear Association. (2020). Reactores de neutrones rápidos | FBR Asociación Nuclear Mundial. 2020. Recuperado el 12 de mayo de 2020, de https://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/fast-neutron-reactors.aspx
- *Worldometer Estadísticas mundiales en tiempo real.* (2020). Recuperado el 6 de mayo de 2020, de https://www.worldometers.info/es/
- Xing, J., Song, D., & Wu, Y. (2016). HPR1000: Advanced Pressurized Water Reactor with Active and Passive Safety. *Engineering*, 2(1), 79–87. https://doi.org/10.1016/J.ENG.2016.01.017
- Ye, X.-X., Ai, H., Guo, Z., Huang, H., Jiang, L., Wang, J., Li, Z., & Zhou, X. (2016). The hightemperature corrosion of Hastelloy N alloy (UNS N10003) in molten fluoride salts analysed by STXM, XAS, XRD, SEM, EPMA, TEM/EDS. Corrosion Science, 106, 249– 259. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.010
- Yoshioka, R. (2013). Nuclear Energy Based on Thorium Molten Salt. In F. Lantelme & H. Groult (Eds.), *Molten Salts Chemistry* (pp. 471–496). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398538-5.00023-8
- Zhang, D. (2016). Generation IV concepts. In I. L. Pioro (Ed.), Handbook of Generation IV Nuclear Reactors (pp. 373–411). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100149-3.00014-8
- Zhang, J. (2014). Electrochemistry of actinides and fission products in molten salts—Data review. *Journal of Nuclear Materials*, 447(1-3), 271–284. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.12.017
- Zheng, G, Carpenter, D., Hu, L.-W., & Sridharan, K. (2016). High temperature corrosion of structural alloys in molten Li2BeF4 (FLiBe) salt. *Ceramic Transactions*, 260, 93–101. https://doi.org/10.1002/9781119323624.ch9
- Zheng, Guiqiu, Kelleher, B., Cao, G., Anderson, M., Allen, T., & Sridharan, K. (2015). Corrosion of 316 stainless steel in high temperature molten Li2BeF4 (FLiBe) salt. *Journal* of Nuclear Materials, 461, 143–150. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.004
- Zohuri, B. (2020). Generation IV nuclear reactors. In S. U.-D. Khan & A. Nakhabov (Eds.), *Nuclear Reactor Technology Development and Utilization* (1st ed., pp. 213–246). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818483-7.00006-8
- Zong, G., Zhang, Z.-B., Sun, J.-H., & Xiao, J.-C. (2017). Preparation of high-purity molten FLiNaK salt by the hydrofluorination process. *Journal of Fluorine Chemistry*, 197, 134– 141. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.03.006
- Zou, C., Yu, C., Wu, J., Cai, X., & Chen, J. (2020). Transition to thorium fuel cycle in a small modular molten salt reactor based on a batch reprocessing mode. *Annals of Nuclear Energy*, 138, 107163. https://doi.org/10.1016/j.anucene.2019.107163