

## **INDICE GENERAL**

### ***I. Introducción***

<b>I.1. MÁQUINAS DE ABSORCIÓN DE LiBr .....</b>	<b>1</b>
<b>I.1.1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>I.1.2. Máquinas de absorción y máquinas de compresión. ....</b>	<b>2</b>
<b>I.1.3. La mezcla agua/bromuro de litio.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.4. Funcionamiento básico de una instalación frigorífica de absorción. ....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.5. Ventajas y limitaciones de las máquinas de absorción. ....</b>	<b>11</b>
<b>I.2. FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN Y PROBLEMÁTICA ASOCIADA .....</b>	<b>13</b>
<b>I.2.1. Los costes de la corrosión.....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.2. Problemas de corrosión en las máquinas de absorción de LiBr. ....</b>	<b>15</b>
<b>I.2.3. Teoría general de las celdas de corrosión. ....</b>	<b>16</b>
<i>I.2.3.1. Celdas galvánicas. ....</i>	<i>17</i>
<i>I.2.3.2. Celdas de concentración. ....</i>	<i>19</i>
<i>I.2.3.3. Celdas de temperatura o celdas termogalvánicas. ....</i>	<i>20</i>
<i>I.2.3.4. Celdas de película superficial. ....</i>	<i>20</i>
<i>I.2.3.5. Celdas de corrosión complejas. ....</i>	<i>21</i>
<b>I.3. CORROSIÓN TERMOGALVÁNICA.....</b>	<b>22</b>
<b>I.3.1. Definición. ....</b>	<b>22</b>
<b>I.3.2. Potenciales termogalvánicos y el efecto Seebeck.....</b>	<b>24</b>
<b>I.4. COMPORTAMIENTO PASIVO DE METALES Y ALEACIONES .....</b>	<b>28</b>
<b>I.4.1. Crecimiento de las películas pasivas. ....</b>	<b>30</b>
<i>I.4.1.1. Modelo de Cabrera-Mott. ....</i>	<i>32</i>
<i>I.4.1.2. Modelo de Fehlnert y Mott. ....</i>	<i>35</i>
<i>I.4.1.3. Modelo de Vetter y Gorn.....</i>	<i>36</i>
<i>I.4.1.4. Point Defect Model. ....</i>	<i>37</i>
<i>I.4.1.5. Comparación de modelos.....</i>	<i>51</i>
<b>I.5. REFERENCIAS .....</b>	<b>53</b>

<b><i>II. Objetivos.....</i></b>	<b><i>59</i></b>
----------------------------------	------------------

### **III. Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre**

<b>III.1. INTRODUCCIÓN A LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICA (EIS).....</b>	<b>63</b>
<b>III.1.1. Validación de los datos de EIS a partir de las transformaciones de Kramers-Kroning. ....</b>	<b>67</b>
<b>III.2. DISEÑO DE LA CELDA TERMOGALVÁNICA Y SELECCIÓN DEL SEPARADOR. ANTECEDENTES .....</b>	<b>69</b>
<b>III.2.1. Definiciones previas.....</b>	<b>69</b>
<i>III.2.1.1. Thermal liquid junction potential (TLJP).....</i>	<i>69</i>
<i>III.2.1.2. Isothermal liquid junction potential (ILJP).....</i>	<i>71</i>
<b>III.2.2. Antecedentes. ....</b>	<b>72</b>
<i>III.2.2.1. Celdas termogalvánicas empleadas en otros estudios .....</i>	<i>72</i>
<i>III.2.2.2. Ventajas e inconvenientes de las celdas descritas.....</i>	<i>78</i>
<b>III.2.3. Diseño de la celda termogalvánica. ....</b>	<b>80</b>
<b>III.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>84</b>
<b>III.3.1. Materiales empleados y disoluciones de trabajo.....</b>	<b>84</b>
<i>III.3.1.1. Aceros inoxidables. Alloy 31. ....</i>	<i>84</i>
<i>III.3.1.2. Cobre.....</i>	<i>87</i>
<i>III.3.1.3. Diseño de los electrodos de trabajo .....</i>	<i>89</i>
<i>III.3.1.4. Preparación de los electrodos de trabajo .....</i>	<i>89</i>
<i>III.3.1.5. Disoluciones de trabajo.....</i>	<i>90</i>
<b>III.3.2. Descripción de los ensayos realizados para el estudio de la corrosión termogalvánica. ....</b>	<b>90</b>
<i>III.3.2.1. Curvas de polarización potenciodinámicas .....</i>	<i>90</i>
<i>III.3.2.2. Ensayos a circuito abierto (ZRA).....</i>	<i>91</i>
<i>III.3.2.3. Medidas de EIS.....</i>	<i>93</i>
<b>III.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>94</b>
<b>III.4.1. Corrosión termogalvánica del Alloy 31 en disoluciones de LiBr. Estudio de la influencia del gradiente de temperatura y de concentración. ....</b>	<b>94</b>
<i>III.4.1.1. Influencia del gradiente de temperatura .....</i>	<i>94</i>
<i>III.4.1.2. Influencia del gradiente de concentración.....</i>	<i>125</i>
<b>III.4.2. Corrosión termogalvánica del cobre en disoluciones de LiBr. Estudio de la influencia del gradiente de temperatura y de concentración. ....</b>	<b>132</b>
<i>III.4.2.1. Influencia del gradiente de temperatura .....</i>	<i>132</i>
<i>III.4.2.2. Influencia del gradiente de concentración.....</i>	<i>158</i>

<b>III.4.3. Influencia de la corrosión termogalvánica sobre el acoplamiento galvánico del Alloy 31 y el cobre en condiciones reales de operación.....</b>	<b>164</b>
<b>III.5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>169</b>
<b>III.6. REFERENCIAS.....</b>	<b>172</b>

***IV. Pasividad del Alloy 31. Modelo de formación.***

<b>IV.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>182</b>
<b>IV.1.1. Materiales empleados y disoluciones de trabajo.....</b>	<b>182</b>
<b>IV.1.2. Descripción de los ensayos realizados para el estudio de la pasivación del Alloy 31. ....</b>	<b>182</b>
<i>IV.1.2.1. Determinación de la polarizabilidad de la interfase película/electrolito, <math>\alpha</math>.</i>	<i>182</i>
<i>IV.1.2.2. Ensayos potencioestáticos de pasivación.....</i>	<i>183</i>
<b>IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>184</b>
<b>IV.2.1. Cálculo de la polarizabilidad de la interfase película/electrolito, <math>\alpha</math>.....</b>	<b>184</b>
<b>IV.2.2. Ensayos potencioestáticos de pasivación. Criterio de diagnóstico del PMD para <math>i_{ss}</math>. ....</b>	<b>190</b>
<b>IV.2.3. Determinación de los parámetros cinéticos para la formación de vacantes catiónicas e influencia de la temperatura.....</b>	<b>195</b>
<b>IV.3. CONCLUSIONES.....</b>	<b>198</b>
<b>IV.4. REFERENCIAS.....</b>	<b>199</b>

***V. Pasividad del Alloy 31. Propiedades semiconductoras y estructura electrónica***

<b>V.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>201</b>
<b>V.1.1. Fundamentos de semiconductores. ....</b>	<b>202</b>
<b>V.1.2. La interfase película pasiva/electrolito. ....</b>	<b>206</b>
<i>V.1.2.1. Capacitancia y carga de un electrodo metálico (conductor).....</i>	<i>206</i>
<i>V.1.2.2. Descripción de la doble capa eléctrica.....</i>	<i>207</i>
<i>V.1.2.3. La interfase semiconductor/electrolito. ....</i>	<i>209</i>
<b>V.1.3. Análisis de Mott-Schottky. ....</b>	<b>217</b>

<b>V.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>218</b>
<b>V.2.1. Materiales empleados y disoluciones de trabajo.....</b>	<b>218</b>
<b>V.2.2. Descripción de los ensayos realizados para el estudio de las propiedades semiconductoras de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31.....</b>	<b>219</b>
<i>V.2.2.1. Influencia de la composición de las películas pasivas sobre su comportamiento semiconductor.....</i>	<i>219</i>
<i>V.2.2.2. Influencia de la temperatura sobre las propiedades semiconductoras y la estructura electrónica de las películas pasivas.....</i>	<i>221</i>
<b>V.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>222</b>
<b>V.3.1. Influencia de la composición de los aceros sobre el comportamiento semiconductor de las películas pasivas.....</b>	<b>222</b>
<i>V.3.1.1. Acero al carbono.....</i>	<i>224</i>
<i>V.3.1.2. AISI 430, 304 y 316.....</i>	<i>224</i>
<i>V.3.1.3. Alloy 33 y Alloy 31.....</i>	<i>227</i>
<b>V.3.2. Estructura electrónica de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31.....</b>	<b>231</b>
<i>V.3.2.1. Modelo de bandas.....</i>	<i>231</i>
<i>V.3.2.2. Impacto de la formación de regiones de carga espacial en los modelos de formación de películas pasivas.....</i>	<i>234</i>
<b>V.3.3. Influencia de la temperatura sobre las propiedades semiconductoras y la estructura electrónica de las películas pasivas.....</b>	<b>238</b>
<b>V.4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>258</b>
<b>V.5. REFERENCIAS.....</b>	<b>259</b>

***VI. Pasividad del Alloy 31. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)***

<b>VI.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>265</b>
<b>VI.1.1. La impedancia de Warburg. Difusión semi-infinita.....</b>	<b>266</b>
<b>VI.1.2. Difusión de partículas en regiones de longitud finita. La impedancia de Warburg finita.....</b>	<b>268</b>
<b>VI.1.3. Representación de la impedancia de Warburg a partir de líneas de transmisión de longitud finita.....</b>	<b>277</b>

<b>VI.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>279</b>
VI.2.1. Materiales empleados y disoluciones de trabajo.....	279
VI.2.2. Descripción de los ensayos realizados para el estudio de impedancia de las películas pasivas formadas sobre el Alloy 31.....	279
<b>VI.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>279</b>
VI.3.1. Análisis de los espectros de EIS.....	279
VI.3.2. Selección de los circuitos eléctricos equivalentes.....	282
VI.3.3. Influencia de la temperatura y del potencial de formación sobre los parámetros de los circuitos equivalentes.....	295
VI.3.4. Influencia de la temperatura en el comportamiento pasivo del Alloy 31...	302
<b>VI.4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>304</b>
<b>VI.5. REFERENCIAS.....</b>	<b>305</b>
<b><i>VII. Conclusiones</i></b>	
<b>VII.1. CONCLUSIONES.....</b>	<b>307</b>
VII.1.1. Capítulo III: Corrosión termogalvánica del Alloy 31 y del cobre.....	307
VII.1.2. Capítulo IV: Pasividad del Alloy 31. Modelo de formación.....	311
VII.1.3. Capítulo V: Pasividad del Alloy 31. Propiedades semiconductoras y estructura electrónica.....	312
VII.1.4. Capítulo VI: Pasividad del Alloy 31. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	314
<b>VII.2. CONCLUSIONS.....</b>	<b>315</b>
VII.2.1. Chapter III: Thermogalvanic corrosion of Alloy 31 and copper.....	315
VII.2.2. Chapter IV: Passivity of Alloy 31. Formation model.....	318
VII.2.3. Chapter V: Passivity of Alloy 31. Semiconducting properties and electronic structure.....	319
VII.2.4. Chapter VI: Passivity of Alloy 31. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).....	321
<b><i>Resumen</i></b> .....	<b>323</b>
<b><i>Abstract</i></b> .....	<b>325</b>
<b><i>Resum</i></b> .....	<b>327</b>