

**ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE UN ACERO 9Cr 1Mo
RECUBIERTO CON Cr – Al EXPUESTO A ALTA TEMPERATURA**

**KAREN AILLEN CAVIELES PEREZ
DIANA CAROLINA NIÑO CRUZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012**

**ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE UN ACERO 9Cr 1Mo
RECUBIERTO CON Cr-AI A ALTAS TEMPERATURAS**

**KAREN AILLEN CAVIELES PEREZ
DIANA CAROLINA NIÑO CRUZ**

Trabajo de investigación para optar el título de Ingeniero Químico

**DIRECTOR
DIONISIO ANTONIO LAVERDE CATAÑO
Ingeniero Metalúrgico Ph.D**

**CODIRECTORA
LUZ STELLA QUINTERO RANGEL
Ingeniera Química Ph.D Candidate.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

DEDICATORIA

A Dios por darme la vida, al espíritu santo por ser mi guía y darme la sabiduría para cumplir una etapa más en mi vida.

A mis padres María Eugenia y Oscar Efraín por todos sus sacrificios, amor y consejos, porque son un ejemplo de vida, por el apoyo invaluable que me brindaron en todos los momentos de mi vida, porque todo lo que soy y todo lo que he logrado es gracias a su entereza por eso y muchas más razones son el motor que me alienta a seguir adelante cada día. LOS AMO MUCHO.

A mis hermanas por su apoyo, su amor y consejos en todo este proceso.

A mi mamá Sofía porque siempre creyó y me amo sin condición.

A Eduar por su apoyo incondicional en los buenos y malos momentos, por su ánimo, fuerzas y por ser mi gran consejero en la culminación de este logro.

A mis amigas y amigos por que siempre estuvieron conmigo apoyándome y brindándome su amistad desinteresada.

KAREN AILLEN CAVIELES PEREZ

DEDICATORIA

A DIOS TODOPODEROSO POR REGALARME CADA DÍA MÁS DE VIDA.

A MI MAMITA A ZULEY TODO LE DEBO, POR SU ENTREGA, APOYO, AMOR
INCONDICIONAL Y TEMPLANZA PARA SACARME ADELANTE. ESTE NUEVO
TRUFIJO ES DE ELLA. GRACIAS MAMA POR SER LA GRAN MUJER QUE ME
ENSEÑÓ EL VERDADERO SIGNIFICADO DEL AMOR SIN CONDICIONES. TE AMO
DEMASIADO.

A MIS HERMANOS (AS) POR SUS CONSEJOS, CARIÑO, PACIENCIA, Y POR
ESTAR AHÍ SIEMPRE QUE LOS NECESITE.

A MIS SOBRINITAS VALE Y MARIANITA, POR SU CAPACIDAD PARA HACERME
SONREIR, POR SUS LOCURAS Y CARIÑO.

A MI MUJER, POR SER EL HOMBRE QUE TANTO AMOR ME ENTREGÓ, POR SU
INFINITA PACIENCIA Y POR REGALARME CADA MOMENTO DE SU VIDA. GRACIAS
POR HACERME FELIZ.

A TODA MI FAMILIA POR SUS CONSEJOS, APOYO Y CARIÑO.

A MIS AMIGOS Y AMIGAS, POR PERMITIRME COMPARTIR TANTOS MOMENTOS
CON USTEDES. EN EL CAMBIO NOS VOLVEREMOS A VER.

DIANA CAROLINA NIÑO CRUZ

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

El profesor Dionisio Laverde por su acertada dirección en el desarrollo de este proyecto y sus invaluable consejos y enseñanzas.

A la Ingeniera Luz S. Quintero por su colaboración y dedicación a este trabajo.

Al laboratorio de Pirometalúrgica, en especial al señor Ambrosio Carrillo por su valiosa e indispensable colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Al laboratorio preparación de muestras metalográficas y laboratorio de microscopia óptica en especial al señor Fermín Gómez por su importante colaboración en la parte experimental.

Al laboratorio de especializados de la escuela de Ingeniería Química en especial al Ingeniero Guillermo Acero Medina por su colaboración y asesoría en las pruebas.

Al laboratorio de procesos de la escuela de Ingeniería Química en especial a los técnicos Eduardo Carreño y Wilson Carreño, por su colaboración y asesoría en las pruebas realizadas.

A los miembros del Grupo de Investigaciones en Corrosión por su colaboración y apoyo.

A la Universidad Industrial de Santander en especial a la escuela de Ingeniería Química.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	17
1. MARCO TEORICO.....	18
1.1 ACERO FERRITICO T91 MODIFICADO.....	18
1.2 CELDA DE COMBUSTIBLE DE OXIDO SOLIDO.....	19
1.3 CEMENTACIÓN EMPACADA.....	20
1.4 ELECTRODEPOSICIÓN DE NIQUEL.....	21
1.5 OXIDACION A ALTA TEMPERATURA.....	21
1.6 CINETICA DE OXIDACION.....	22
1.7 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.....	23
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	24
2.1 METODOLOGIA.....	24
2.2 REVISION BIBLIOGRAFICA.....	24
2.3 ADQUISICION DEL MATERIAL DE TRABAJO.....	24
2.4 PREPARACIÓN DE MATERIALES Y ADECUACION DE EQUIPOS.....	25
2.4.1 Preparación de las probetas.....	25
2.4.2 Preparación de la mezcla (pack para la cementación empacada).....	25
2.4.3 Adecuación de equipos principales utilizados.....	26
2.5 ENSAYOS DE CEMENTACION EMPACADA.....	29
2.6 ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICION.....	30
2.7 ENSAYOS DE OXIDACION.....	31
2.8 ENSAYOS DE TERMOGRAVIMETRÍA (TGA).....	32
2.9 ENSAYOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.....	32
3. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	33
3.1 ENSAYOS DE CEMENTACION EMPACADA.....	33
3.2 ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICION.....	34
3.3 ENSAYOS DE TERMOGRAVIMETRIA DISCONTINUA.....	34
3.3.1. CARACTERIZACIÓN POR DRX Y SEM.....	36
3.4 ENSAYO DE TERMOGRAVIMETRIA CONTINUA (TGA).....	38

3.5 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.....40
CONCLUSIONES.....42
RECOMENDACIONES.....43
REFERENCIAS.....44
BIBLIOGRAFIA.....48
ANEXOS.....52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principio de operación de una SOFC.....	19
Figura 2. Esquema del proceso de cementación empacada.....	20
Figura 3. Horno tubular horizontal empleado y demás accesorios.....	27
Figura 4. Montaje del proceso de electrodeposición.....	27
Figura 5. Montaje soporte-probeta empleado en el proceso de oxidación.....	28
Figura 6. Montaje ensayo de oxidación a 800 °C.....	28
Figura 7. Montaje del ensayo de conductividad eléctrica.....	28
Figura 8. Micrografía del recubrimiento obtenido por difusión de Cr-Al en el acero de estudio y el recubrimiento de la electrodeposición de níquel.....	34
Figura 9. Ganancia de peso Vs tiempo de exposición a 800°C del acero T91 modificado con y sin barrera térmica.....	35
Figura 10. Fotografías de las probetas oxidadas a 800 °C con y sin recubrimiento.....	36
Figura 11. Difracción de rayos x para un acero T91 modificado expuesta a 800°C por un tiempo de 410 horas de oxidación. a) Con barrera térmica y b) Sin barrera térmica.....	37
Figura 12. Micrografía SEM del acero T91 modificado recubierto con Ni-Cr-Al, con vista transversal.....	38
Figura. 13. Grafica de ganancia en peso Vs tiempo de exposición del acero ferrítico T91 modificado, a temperatura de 800°C con diferentes tipos de gas oxidante.....	39
Figura. 14. Mediciones de resistencia específica de área obtenidas para el acero T91 modificado, recubierto.....	41

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química del baño tipo watts.....	30
Tabla 2. Condiciones de operación del proceso de electrodeposición de Níquel.....	31
Tabla 3. Condiciones ensayos de termogravimetría y características de las piezas.....	32
Tabla 4. Resultados obtenidos por la técnicas gravimétrica discontinua a diferentes tiempo de exposición a 800°C para el acero T91 modificado.....	35
Tabla 5. Cristalinos reportados en prueba de difracción de rayos x para las probetas expuesta a 800°C por un tiempo de 410 horas de oxidación a) con barrera térmica y b) sin barrera térmica.....	36
Tabla. 6. Datos para la regresión de potencias de K_p y PO_2	40
Tabla 7. Valores de ASR para diferentes aceros ferríticos inoxidable con diferentes recubrimientos.....	41

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A: COMPOSICION QUIMICA DEL ACERO FERRITICO.....	52
--------------------------------------------------------------	-----------

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE UN ACERO 9Cr-1Mo RECUBIERTO CON Cr-Al A ALTAS TEMPERATURAS*

AUTORES: KAREN AILLEN CAVIELES PÉREZ, DIANA CAROLINA NIÑO CRUZ**

PALABRAS CLAVES: SOFCs, interconectores, oxidación a alta temperatura semiconductores tipo p y n, acero 9Cr 1Mo modificado.

DESCRIPCION:

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) generan electricidad a partir de la oxidación electroquímica de un combustible, uno de los componentes más importantes son los interconectores pues son los encargados de conectar el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente y de separar los flujos de gases entre celdas adyacentes. Por esta razón se han venido estudiando interconectores metálicos de acero inoxidable ferríticos pues presentan buenas propiedades mecánicas lo que los hace materiales idóneos para ser utilizados como interconectores para las SOFCs. Este trabajo se centra en el estudio de la conductividad eléctrica del acero ferrítico 9Cr 1Mo modificado en condiciones de operación de las celdas de combustible de oxido solido a 800°C, aplicándole un recubrimiento Cr – Al por la técnica de cementación empacada, posteriormente se le aplicó electroquímicamente un recubrimiento de Ni sobre la superficie, luego se oxidaron a 800°C durante 410 h de exposición, también se realizó un ensayo de TGA y un ensayo de ASR con el fin de evaluar el tipo de capa de oxido formado, si es semiconductor tipo p o tipo n y la conductividad eléctrica del material, la prueba de TGA se realizó en tres atmosfera oxidante (Aire ambiente, oxigeno puro, mezcla con baja concentración de oxigeno), a 800°C, esta prueba dio como resultado que la capa de oxido formada es semiconductor tipo p, a demás se realizó el ensayo de resistencia especifica de área (ASR) a 800°C, con una densidad de corriente de 200mA, dando como resultado un ASR de 0,00581 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ lo que es bastante bajo, por lo tanto lo hace un buen conductor de electricidad y puede ser usado como interconector para las SOFCs.

* *Proyecto de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Grupo de Investigación en Corrosión (GIC), Director: Prof. Dionisio Laverde, Codirector: Ing. Luz S. Quintero.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF A STEEL 9Cr-1Mo COATED WITH Cr-Al A HIGH TEMPERATURE*

AUTHOR: KAREN AILLEN CAVIELES PEREZ, DIANA CAROLINA NIÑO CRUZ**

KEY WORDS: SOFCs, interconnects, oxidation high temperature, semiconductors type p and n, steel 9Cr-1Mo modified.

DESCRIPTION:

Fuel cells of solid oxide generate electricity from the electrochemical oxidation of a fuel; one of the most important components are the interconnections because these are responsible for connecting the anode of a cell with the cathode of the next one as well as the flows separation from gas between adjacent cells. Therefore, metal interconnects of stainless steel have been studied due to these have good mechanical properties which make them suitable materials to use as interconnects SOFCs. This project focuses on the electrical conductivity study of 9Cr 1Mo ferritic steel modified in operating conditions of fuel cells solid oxide at 800°C, applying a coating Cr – Al using packed cementation technique, subsequently, a nickel coating was applied electrochemically on the surface, then oxidized at 800°C for 410 hours. A TGA test and an ASR experiment was also performed in order to evaluate the type of oxide layer formed, if it is a semiconductor type n or type p and electrical conductivity of the material. The TGA test was carried out in three oxidizing atmospheres (ambient air, pure oxygen, mixture with low oxygen concentration), at 800°C, as a test result the layer oxide formed is a semiconductor type p, the specific resistance test were also performed (ASR) at 800°C with a current density of 200mA, resulting an ASR of $0.00581 \Omega \cdot \text{cm}^2$ which is quite low, thus, it makes a good electrical conductor and can be used as an interface for SOFCs.

*Degree Work

**Physical-chemical Engineering Faculty, chemical Engineering Department, Grupo de Investigación en Corrosión (GIC), Director: Prof. Dionisio Laverde, Codirectora: Ing. Luz S Quintero.

INTRODUCCIÓN

Uno de los desafíos más importantes para el avance tecnológico en el campo de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), es el desarrollo de interconectores metálicos eficientes y rentables en lugar de material cerámico tradicional que posee propiedades mecánicas muy pobres en comparación con las propiedades de los interconectores metálicos, pues poseen alta resistencia mecánica, excelente adhesión al substrato metálico, baja tasa de crecimiento de la capa, alta resistencia química y baja resistencia específica de área, alrededor de $0,1\Omega\text{cm}^2$, etc. [1,2]. En los últimos años, varios tipos de acero inoxidable ferrítico han sido examinados como candidatos potenciales para los interconectores, debido a su baja resistividad en la capa del óxido. A temperaturas elevadas, la capa de óxido crece en la superficie de los aceros inoxidables. La capa de óxido con buena conductividad eléctrica protege de la evaporación de cromo a las aleaciones y la aceleración de la oxidación [3]. La formación de compuestos de cromo volátil (VI) en la atmósfera catódica como CrO_3 y $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{O}_2$ y la deposición subsecuente en la interface cátodo/electrolito, obstaculiza el proceso de la transferencia de carga en la interface degradando el funcionamiento de la celda. [4]

En esta investigación se aplicó un recubrimiento por la técnica de cementación empacada de Cr – Al con el objeto de modificar la concentración de la superficie del acero T91 modificado. Posteriormente se aplicó un recubrimiento de níquel utilizando la técnica de electrodeposición para mejorar la conductividad eléctrica y evitar la volatilidad del cromo. Se evaluó también la resistencia a la oxidación a 800°C del acero con recubrimiento Ni – Cr – Al. Dicho recubrimiento presentó desprendimiento de la capa electrodepositada de níquel. Luego se estudió la conductividad eléctrica suministrándole una densidad de corriente constante de 200 mA con el fin de evaluar si el acero T91 modificado y así recubierto podría utilizarse para la fabricación y adecuación de las pilas SOFCs.

1. MARCO TEORICO

1.1 ACERO FERRITICO T91 MODIFICADO

El aumento de las presiones, las temperaturas de operación y ambientes agresivos ha conducido al desarrollo de nuevos tipos de aleaciones como lo es el acero ferrítico T91 modificado. En las plantas de procesos químicos, de refinación, de petroquímica y de conservación de carbón, etc... se utilizan este tipo de acero ferrítico a temperaturas de 400 y 700 °C debido a sus excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión. La resistencia a la fluencia a alta temperatura se ha incrementado adicionando elementos formadores y estabilizadores de carburos y nitruros como Niobio, Vanadio, Titanio y tungsteno, dando origen a los aceros ferrítico Cromo Molibdeno modificado [5].

De manera general, el acero ferrítico a nivel de laboratorio presenta las siguientes características [6]:

- Microestructura estable hasta 650°C bajo cargas estáticas de tensión y condiciones de termofluencia.
- Optimas propiedades de impacto por bajas temperatura de transición y alta absorción de energía.
- Buena soldabilidad en secciones gruesas y delgadas.
- Relativa alta conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica.
- Buena resistencia a la corrosión y al agrietamiento en ambientes acuosos y gaseosos.

Actualmente las plantas industriales para incrementar la eficiencia de los procesos, operan a muy altas temperaturas y presión, lo cual hace al acero T91 modificado una solución técnica y económicamente superior a otros materiales. La composición química de este acero se encuentra en el anexo A [7]

1.2 CELDA DE COMBUSTIBLE DE OXIDO SOLIDO

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son altamente prometedoras, ya que podrían ser utilizadas en grandes aplicaciones de alta potencia, industria y estaciones centrales de generación de electricidad a gran escala. La eficiencia de operación de estas SOFC podría alcanzar el 60% y el 85% con cogeneración. La SOFC es un dispositivo electroquímico de conversión que produce electricidad directamente de la oxidación de un combustible, consiste de un cátodo, un ánodo y un electrolito. En la figura 1 se muestran los principios de operación de una celda de combustible de óxido sólido.

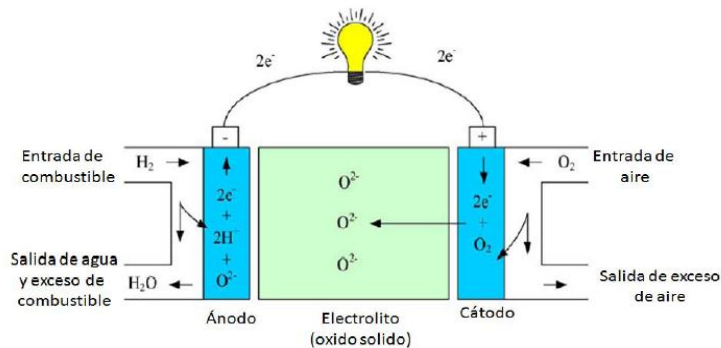


Figura 1. Principios de operación de una SOFC [8].

Los recientes avances tecnológicos en las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) han permitido una reducción en la temperatura de funcionamiento de las SOFC a un rango intermedio ($600 - 800^\circ C$), estas investigaciones han incrementado el interés en el desarrollo de sistemas rentables de interconectores metálicos para reemplazar a los materiales tradicionales cerámicos que se utilizan en altas temperaturas ($900 - 1000^\circ C$) de las pilas SOFC. Por lo tanto, durante la operación de las SOFC, los interconectores deben ser térmicos, químicos y mecánicamente estables durante la exposición simultánea en una atmósfera reductora en el lado del ánodo y una atmósfera oxidante en el lado del cátodo durante el tiempo de operación a temperatura elevada y con numerosos ciclos térmicos [9]

1.3 CEMENTACIÓN EMPACADA

Es una técnica que se fundamenta en introducir el material a recubrir en una mezcla (pack) que consta de tres compuestos básicos:

1. Un polvo de aleación base que contiene los elementos a depositar en la superficie del material.
2. Un activador de sal de haluro para garantizar que los elementos sí se depositen en la superficie del sustrato. Entre estas sales se tienen NaCl, $AlCl_3$ y NH_4Cl .
3. Un polvo de relleno inerte que puede ser Al_2O_3 o SiO_2 .

En la figura 2 se muestra un esquema general del proceso de cementación empacada.

El proceso de cementación empacada está limitado por dos procesos de difusión en serie: El primero, por la difusión gaseosa de la especie volátil hacia el sustrato para la cual, la velocidad está controlada por la diferencia entre la presión parcial de cada especie gaseosa en el horno y la interface sustrato – mezcla (pack) y el segundo, por la difusión de las especies hacia el interior del sustrato sólido como función de la profundidad del recubrimiento y la concentración en la superficie del elemento a recubrir [10].

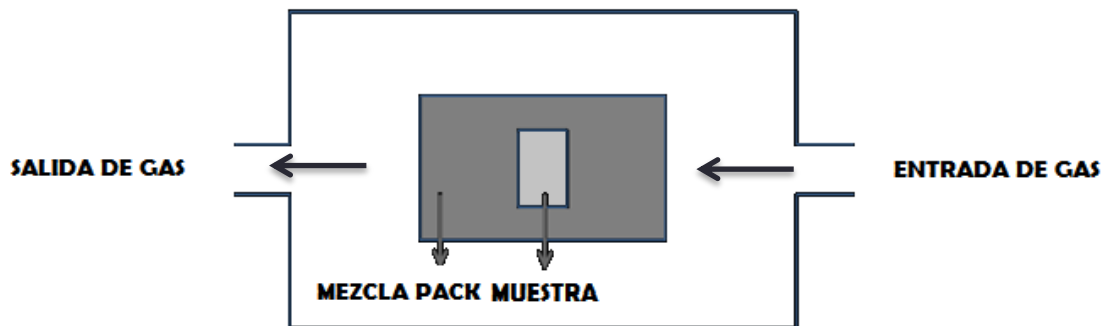


Figura 2. Esquema del proceso de cementación empacada.

1.4 ELECTRODEPOSICIÓN DE NIQUEL

El proceso de electrodeposición es ampliamente empleada para la obtención de películas finas o gruesas, recubrimientos, fases metaestables y nanopartículas de metales, óxidos e hidróxidos [11]. La electrodeposición es un proceso electroquímico para el tratamiento de superficie, se desarrolla habitualmente mediante la elección de una disolución electrolítica que contiene los cationes constituyentes del compuesto a sinterizar y que serán depositados sobre la superficie de un electrodo [12]. Para saber más de la electrodeposición de níquel consultar las siguientes referencias [13, 14,15]

1.5 OXIDACION A ALTA TEMPERATURA

Los procesos químicos abarcan un amplio rango dentro de las aplicaciones a alta temperatura, las aleaciones de acero de bajo carbono ofrecen suficiente resistencia a la oxidación, sin embargo, la corrosión se hace presente en estas aleaciones bajo ciertas condiciones [16]. Las aleaciones a alta temperaturas tienden a formar con el oxígeno del medio, capas protectoras de óxidos resistentes al ataque de compuestos azufrados, al ataque por cenizas, sales y compuestos halogenados. Además, algunas capas de óxidos son continuas, homogéneas e impermeables a la difusión del carbono y del nitrógeno, evitando los problemas de carburación y de nitruración.

La gran mayoría de estos procesos a alta temperatura usan exceso de aire para asegurar la combustión completa del combustible. Los productos de combustión consisten primariamente de O_2 , N_2 , CO_2 y H_2O . A pesar de que las aleaciones en estos ambientes son oxidadas por oxígeno, otros productos de combustión tales como H_2O y CO_2 pueden jugar un papel importante afectando el comportamiento de la oxidación. La oxidación puede conducir a una corrosión uniforme, picadura o ataque intergranular, presentando una morfología similar a la de los sistemas acuosos [17]. Los mecanismos dentro de los cuales un metal puro o aleación se

oxida a elevadas temperaturas pueden interpretarse como una serie de pasos sucesivos como sigue [18]:

- ❖ Adsorción de un componente gaseoso.
- ❖ Disociación de la molécula gaseosa y transferencia de electrones.
- ❖ Nucleación y crecimiento de cristales.
- ❖ Difusión y transporte de cationes, aniones y electrones a través de la costra o capa de óxido.

Las propiedades físicas y químicas de la capa de óxido son de suma importancia en la determinación de la velocidad de reacción y de la vida del equipo expuesto a ambientes de oxidación a alta temperatura [19].

1.6 CINÉTICA DE OXIDACION

Los datos cinéticos son una prueba directa de la velocidad de oxidación como función de la temperatura y composición, la teoría de Wagner ha demostrado ser bastante sólida para la velocidad de crecimiento parabólico de la capa de óxido, esta teoría establece que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional al espesor del óxido o a la ganancia en peso, lo cual se evidencia en la ecuación (1) [5, 18, 19, 21].

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_p}{x} \quad (1)$$

Donde, K_p es la constante de crecimiento parabólico

Asumiendo que la capa de óxido es compacta y perfectamente adherente y que la migración de iones a través de la capa de óxido es la etapa controlante. La constante de crecimiento parabólico K_p , es generalmente afectada por la presión parcial de oxígeno de acuerdo a la ecuación (2):

$$K_p = C P O_2^{1/n} \quad (2)$$

Donde C es la constante de proporcionalidad y n tiene dos sentidos dependiendo del tipo de capa de óxido formada; negativa para óxidos tipo n y positivos para óxidos tipo p.

Semiconductores tipo p: presenta un déficit de metal debido a la presencia de vacancias en la red que coexisten con defectos electrónicos (Vacancias catiónicas o anión intersticial de oxígeno), los cuales generan cationes de valencia superior (hueco positivos), en cuantía tal que se mantiene la neutralidad eléctrica de la sustancia. Tal es el caso de óxidos como FeO, Cr₂O₃, y NiO; entre otros, en los cuales es posible el transporte por difusión de los cationes a través de estas vacancias que se desplazan en sentido opuesto [22,17].

Semiconductores tipo n: Muestran un exceso de metal en forma de cationes en posición intersticial o vacancias aniónicas de oxígeno. En este caso el exceso de cargas positivas se neutraliza con electrones libres, como en los óxidos Fe₂O₃, WO₃, SiO₂, MoO₃, y MnO₂ entre otros [22,17].

1.7 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

No todos los materiales conducen la electricidad de la misma forma, para diferenciarlos se dice que algunos presentan mayor resistencia que otros a conducir la electricidad. La resistencia eléctrica es una medida cuantitativa respecto de cuán buen conductor es un material, ésta se mide en ohmios, en honor a Georg Simón Ohm (1787 – 1854). A los materiales que presentan baja resistencia eléctrica se les llama buenos conductores eléctricos, a su vez, aquellos que poseen alta resistencia eléctrica se les denomina malos conductores eléctricos.

La ley de ohm postula que la diferencia de potencial es proporcional a la corriente que atraviesa un conductor, es decir, en la medida que aumenta la diferencia de potencial o voltaje se incrementa la magnitud de la corriente [23].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 METODOLOGIA

Este capítulo explica la metodología de ésta investigación, desde su revisión bibliográfica hasta el desarrollo de las técnicas empleadas, los equipos utilizados, materiales, procedimiento de cada ensayo y las técnicas de análisis y de medición utilizadas para caracterizar las probetas.

2.2 REVISION BIBLIOGRAFICA

Se realizó continuamente una revisión bibliográfica con el fin de comprender y definir cada uno de los procesos y conceptos necesarios aplicados para el desarrollo de este plan de investigación.

Para la recopilación bibliográfica se consultaron las siguientes fuentes de información:

- ✓ Bases de datos disponibles en las instalaciones de la Universidad Industrial de Santander (UIS).
- ✓ Tesis de pregrado, maestría y doctoral relacionadas con el tema.
- ✓ Libros de conocimientos básicos y ciencias aplicadas.
- ✓ Internet.
- ✓ Normas técnicas.

2.3 ADQUISICION DEL MATERIAL DE TRABAJO

Los materiales necesarios para la realización de este trabajo de investigación se adquirieron mediante la colaboración del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP);

el grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente, las Escuelas de Química, Ingeniería Metalúrgica e Ingeniería Química y el Grupo de investigación en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander.

2.4 PREPARACIÓN DE MATERIALES Y ADECUACION DE EQUIPOS

En cada proceso o tarea realizada (técnica de cementación empacada, técnica de electrodeposición, ensayos de oxidación, ensayos de conductividad eléctrica y caracterización) se describen los materiales y equipos implementados.

2.4.1 Preparación de las probetas

Se emplearon 24 probetas cortadas por maquinado en forma cuadrada con área 1cm^2 a partir de una fracción de tubo de acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado.

Previo al proceso de cementación empacada, las probetas pasaron por una preparación adecuada para que la aplicación del recubrimiento por cementación empacada se realizara de manera eficaz.

Este tratamiento inició con la homogenización de la superficie mediante la aplicación de lija de carburo de silicio N° 320, 400, 600, 1200 y 2000. Posteriormente se limpiaron y desengrasaron en un baño ultrasónico con acetona y etanol (95% pureza) durante cinco minutos. Finalmente se ubicaron en una mufla a 110°C por un periodo de 24 horas para eliminar y evitar cualquier humedad presente en las piezas, se pesaron en una balanza analítica y se enumeraron para facilitar su identificación.

2.4.2 Preparación de mezcla (pack) para cementación empacada

La mezcla empleada en esta técnica fue elaborada a partir de elementos y compuestos en polvo que contienen los elementos a depositar en las probetas,

utilizando las composiciones en peso mencionadas a continuación, según el procedimiento indicado en un anterior estudio [24]:

- 15% Cr - Cromo en polvo como elemento principal a difundir, con tamaño de partícula < 0,315 mm
- 4% NH₄Cl - Cloruro de Amonio, sal que actúa como activador del proceso, con tamaño de partícula < 0,425 mm
- 81% Al₂O₃ – Óxido de Aluminio (Alúmina), como material inerte, con tamaño de partícula < 10 µm

Después de preparada, la mezcla fue homogenizada durante 8 horas en un molino de bolas de alúmina y posteriormente sometida a 130°C en una mufla por un periodo de 2 a 3 horas para evitar posibles humedades.

2.4.3 Adecuación de equipos principales utilizados

El proceso de cementación empacada fue aplicado para obtener el recubrimiento por difusión de Cr-Al, para lograr esto se utilizó un horno tubular horizontal de fabricación nacional que se encuentra ubicado en las instalaciones del laboratorio del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander-sede Guatiguará, el cual fue calibrado y acondicionado con otros elementos adicionales como se observa en la figura 3, de tal forma que cumpliera con las condiciones y características necesarias para la adecuada realización de los ensayos.

A continuación del ensayo de cementación empacada se realizó el ensayo de electrodeposición, los equipos utilizados fueron una fuente de poder, una plancha de calentamiento con agitación, un soporte, un Erlenmeyer, multímetro, electrodo de platino, entre otros. La figura 4 muestra el montaje de este ensayo.



Figura 3. Horno tubular horizontal empleado y demás accesorios.

Posteriormente a la electrodeposición se realizaron los ensayos de oxidación, los cuales se efectuaron en una mufla ubicada en el Laboratorio de Pirometalúrgica, esta mufla tiene un rango de operación de 100 – 1100°C y cuenta con un controlador eléctrico de temperatura cuya exactitud es de $\pm 5^\circ\text{C}$. Las probetas empleadas en los ensayos de oxidación se acoplaron sobre un soporte inerte de alúmina con el fin de evitar que se volatilice algún residuo y contamine las demás probetas, al mismo tiempo, sirve para recolectar las capas desprendidas de óxido y de esta forma garantizar una eficaz inspección visual y análisis del proceso (ver figura 5). El montaje del ensayo de oxidación se muestra en la figura 6.

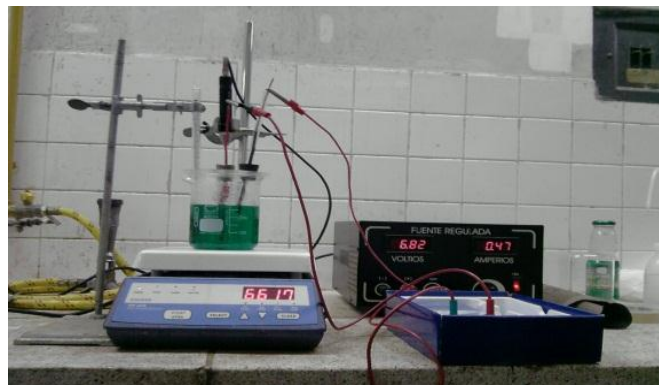


Figura 4. Montaje del proceso de electrodeposición.



Figura 5. Montaje soporte-probeta empleado en el proceso de oxidación

Luego se seleccionó una probeta recubierta con Ni – Cr – Al para realizar el ensayo de conductividad eléctrica, el montaje de este ensayo se puede observar en la figura 7.



Figura 6. Montaje ensayo de oxidación a 800 °C



Figura 7. Montaje del ensayo de conductividad eléctrica

2.5 ENSAYOS DE CEMENTACIÓN EMPACADA

El proceso de cementación empacada empleado en esta experimentación es el descrito en el siguiente protocolo:

- ✓ Preparación de la superficie de las probetas de acero 9Cr-1Mo T91 modificado con lijas de carburo de Silicio N° 320, 400, 600, 1200 y 2000. Limpieza en baño ultrasónico con etanol y acetona durante 5 minutos para remover impurezas y grasas provenientes de la manipulación de las piezas.
- ✓ Pesaje de cada probeta en una balanza analítica antes de iniciar el ensayo. Enumeración de las probetas para su mejor identificación, secado en una mufla a 60 °C por un periodo de 24 horas y guardarlas en bolsas sellables para evitar humedad en éstas.
- ✓ Preparación de la mezcla (pack). Homogenización y molienda de la mezcla en un molino de bolas cerámicas por un periodo de 8 horas. Posteriormente precalentar la mezcla en una mufla durante un periodo de 2 a 3 horas a una temperatura de 130°C para retirar posible humedad y preparación del montaje mostrado en la figura 3.
- ✓ Recubrimiento de la pared interna del crisol con lámina de aluminio (previamente oxidada a 580°C por un periodo de 56 horas). Se empaca el crisol con la mezcla en polvo de reactivos y se embebe la probeta. Sellar la tapa del crisol con cemento cerámico y aseguramiento con alambre dulce, dejar curar el cemento cerámico por un día en la mufla a 60°C.
- ✓ Antes de introducir el crisol al horno purgar con Nitrógeno de alta pureza por unos minutos para retirar el aire. Se debe tener en cuenta que durante todo el ensayo de cementación empacada es necesario mantener la circulación del gas Nitrógeno en el horno y así garantizar una atmósfera inerte de operación.
- ✓ El ensayo de cementación tiene una duración de 8 horas a temperatura constante de 1050°C. Apagar el horno después de transcurridas las 8 horas de operación y continuar con el flujo de Nitrógeno.

- ✓ Cuando el horno alcance una temperatura de fácil manipulación, aproximadamente 25°C, suspender el flujo de gas Nitrógeno y retirar la muestra. Limpiar la muestra con etanol en un baño ultrasónico durante 5 minutos. Pesar en la balanza analítica cada probeta expuesta a la difusión.
- ✓ Montar en baquelita cada probeta recubierta con Cr-Al y realizar una preparación metalográfica hasta paño N° 4000. Atacar con Nital al 5% y observar en el microscopio óptico la capa de recubrimiento formada a diferentes aumentos.

2.6 ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN

Luego de realizar los ensayos de cementación empacada, se aplicó a las probetas una película superficial de Níquel utilizando la técnica de electrodeposición; previo a este proceso, las probetas se sometieron a un tratamiento superficial aplicando lija de carburo de silicio N° 600 con el fin de eliminar rugosidades. El electrodo empleado para este proceso fue el electrodo de platino. Posterior a la técnica superficial de electrodeposición de Níquel se utilizó microscopía óptica para medir el espesor obtenido en cada probeta. Las condiciones óptimas para realizar el proceso de electrodeposición de Níquel y la composición química del baño tipo watts de Níquel se muestran en las tablas 1 y 2:

Tabla 1. Composición química del baño tipo watts

Sustancia	Composición Molar(M)
NiSO ₄ .6H ₂ O	0,89
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,21
H ₃ BO ₃	0,49

Tabla 2. Condiciones de operación del proceso de electrodeposición de Níquel

Temperatura (°C)	37-40
pH	2,5-3,6
Densidad de corriente (mA/cm ²)	5
Tiempo por probeta (min)	40
Ánodo	Electrodo de platino
Agitación (rpm)	520

Fue necesario garantizar que el agua empleada en el proceso de electrodeposición fuera agua destilada y desionizada previamente. De igual manera se deberá activar la superficie de la probeta antes de ser electrodepositada, sumergiendo la pieza en Ácido Sulfúrico al 5% vol durante 10 segundos.

2.7 ENSAYOS DE OXIDACION

Este proceso se llevó a cabo en una mufla en la cual se introdujeron seis probetas, tres probetas recubiertas con Ni-Cr-Al y tres sin recubrir durante un periodo de 410 horas a una temperatura de 800°C. Las mediciones de ganancia de peso se registraron siguiendo el siguiente protocolo:

1. Introducir las probetas a la mufla
2. Aumento de temperatura hasta 800°C
3. Mantener la temperatura constante en el periodo de tiempo establecido
4. Enfriamiento de la mufla hasta una temperatura manejable aprox. 25°C para proceder a retirar las probetas
5. Pesar las probetas y medir su área para registrar la ganancia de peso
6. Reingresar las probetas a la mufla

2.8 ENSAYOS DE TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Se realizaron en la termobalanza ubicada en el Laboratorio de Calorimetría y Gravimetría de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander; este proceso consistió en someter tres pequeñas porciones cuadradas del material de estudio (acero T91) en la termobalanza, cada una expuesta a una atmósfera diferente, durante 24 horas a una temperatura de 800°C. Durante el tiempo de trabajo, se registraban datos de ganancia en peso de la muestra y temperatura de operación, en una curva creada por el software de programación del equipo empleado. En la tabla 3 se describen las condiciones del proceso.

Tabla 3. Condiciones ensayos de termogravimetría y características de las piezas.

Probeta #	Atmósfera de exposición	Peso (mg)	Área (cm²)
A1	Mezcla de gases (O ₂ 11,1%, N ₂ 88,9%)	80,158	0,24
A2	Aire Ambiente	124,720	0,36
A3	Oxígeno puro	76,261	0,24

2.9 ENSAYOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

Esta parte experimental se realizó en un horno cilíndrico en su interior, con dimensiones aproximadas 8 cm de radio y 14 cm de altura; está compuesto por un recipiente refractario que cuenta con una resistencia para su calentamiento. La muestra en estudio se ubica dentro de la cámara interior del horno, no existe un flujo de entrada gaseosa externo pero la muestra sí se expone al aire contenido dentro del horno. La temperatura de trabajo es de 800 °C, la muestra se ubica sobre dos láminas de alúmina inerte, las cuales están en contacto con un alambre de platino y dos cables que constituyen las terminales de conexión eléctricas;

sobre una de las láminas de alúmina inerte se dispone el material refractario compacto con una masa equivalente de 600 g que presiona el sistema con el fin de garantizar el buen contacto eléctrico entre las superficies de la alúmina inerte y la muestra. Este es un montaje tipo sándwich, en este sistema el electrolito es sólido, está constituido por el espesor de la capa de recubrimiento oxidado y el refractario inferior permite una mejor transferencia de calor desde las paredes del horno hasta la muestra [25]. El ensayo consistió en determinar la conductividad eléctrica del material de estudio (acero ferrítico T91 modificado) sometiendo una probeta de este mismo material recubierta con Ni – Cr – Al durante 1000 horas aplicando una densidad de corriente de 200mA y registrando las medidas de voltaje cada cierto tiempo. Al inicio se tomaron valores de voltaje cada cinco minutos con el fin de ver el cambio que tenía el material en estudio con respecto a la resistencia de la corriente eléctrica, posteriormente los datos se registraban cada hora y así sucesivamente incrementando el tiempo hasta llegar a 24 y 30 horas.

3 ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 ENSAYOS DE CEMENTACION EMPACADA

Se obtuvo un recubrimiento por difusión de Cr-Al cuyo espesor es de aproximadamente 39,7 μm , la capa de la barrera térmica es continua y uniforme, en la figura 8 se muestra la micrografía realizada del recubrimiento obtenido por difusión de Cr-Al para el acero T91 modificado. Las condiciones de operación de los ensayos de cementación empacada (temperatura =1050°C, durante 24 horas y flujo continuo de gas Nitrógeno de 40cc/min) se establecieron de acuerdo a estudios anteriores¹ en los cuales los resultados obtenidos fueron gratificantes.

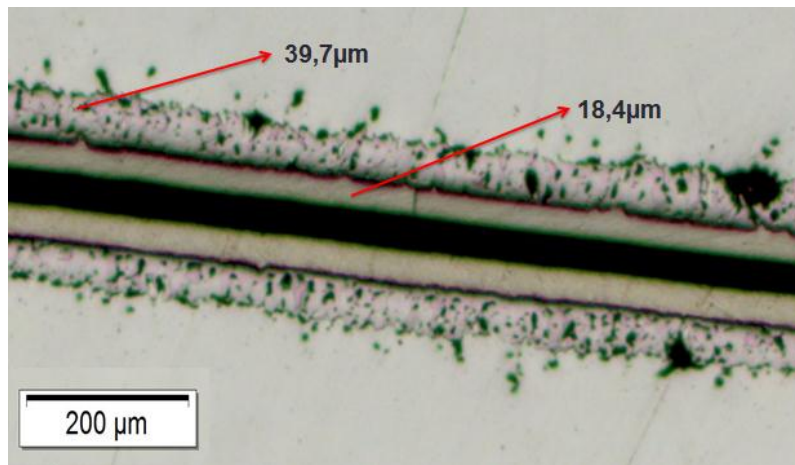


Figura 8. Micrografía del recubrimiento obtenido por difusión de Cr-Al en el acero de estudio y el recubrimiento de la electrodeposición de níquel.

3.2 ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICION

Luego de varias pruebas realizadas, se obtuvo un recubrimiento superficial de Níquel sobre la barrera Cr-Al del acero en estudio, cuyo espesor fue de aproximadamente 18,4 µm (ver figura 8). Esta capa superficial de Níquel es continua en toda su trayectoria, no presenta porosidades y su aspecto es brillante.

3.3 ENSAYOS DE TERMOGRAVIMETRIA DISCONTINUA

Los resultados obtenidos por el método de termogravimetría discontinua para el ensayo de oxidación a una temperatura constante de 800°C a presión atmosférica durante un tiempo de exposición de 410 h para las probetas con y sin barrera térmica se muestran en la tabla 4.

En la figura 9, se aprecia la variación del comportamiento en ganancia en peso Vs tiempo de exposición en horas de las probetas con y sin barrera térmica del acero T91 modificado.

Tabla 4. Resultados obtenidos por la técnicas gravimétrica discontinua a diferentes tiempo de exposición a 800°C para el acero T91 modificado.

Tiempo de exposición (h)	Con Barrera mg/cm ²	Sin Barrera mg/cm ²
3	0,4	0,5
21	0,9	0,1
117	2,7	0,7
285	3,4	1,0
410	3,5	1,0

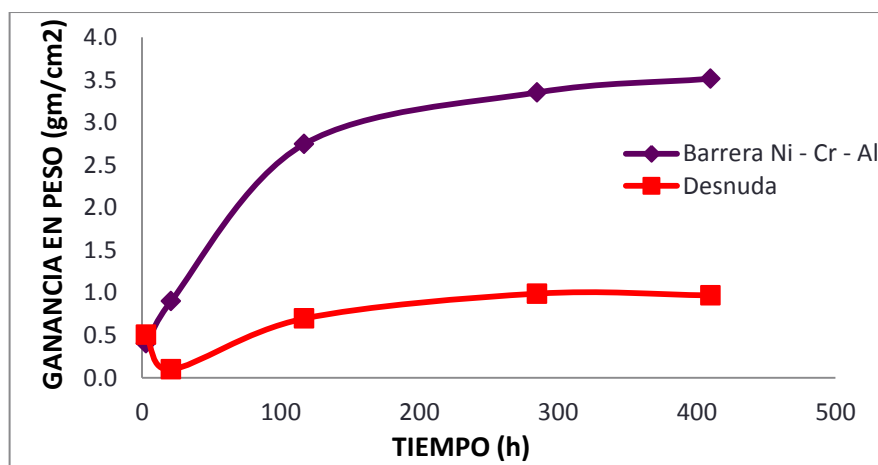


Figura 9. Ganancia de peso Vs tiempo de exposición a 800°C del acero T91 modificado con y sin barrera térmica.

Las probetas recubiertas al final de la prueba de oxidación se tornaron gris opaco, Se observaron núcleos en el centro de las probetas, la capa de oxido se observa homogénea, las probetas desnudas se tornaron cafés y gris oscuro, Se observa adherencia de grumos de óxidos en la superficie del metal, como se puede observar en la figura 10.

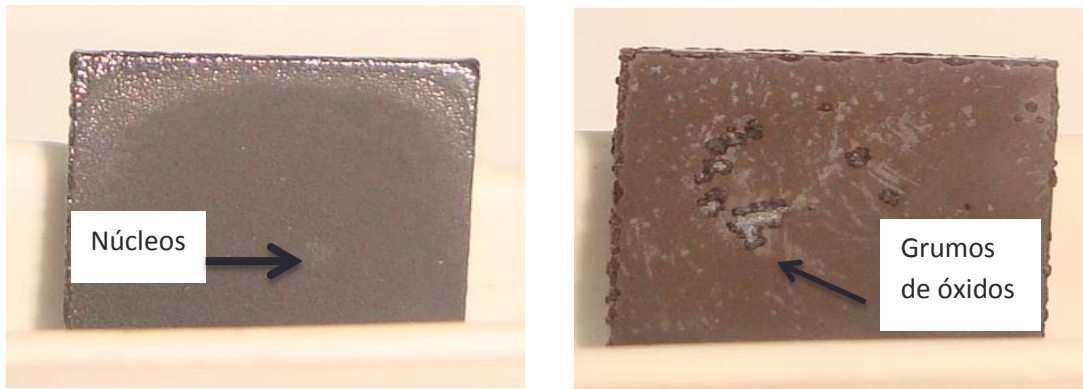


Figura 10. Fotografías de las probetas oxidadas a 800 °C con y sin recubrimiento

El acero con barrera térmica Ni-Cr-Al presentó un acelerado crecimiento de óxido en comparación al acero desnudo, debido a que se formaron productos de corrosión, lo que hizo que hubiera un aumento en la ganancia de peso.

3.3.1. CARACTERIZACION POR DRX Y SEM

Los resultados obtenidos por la caracterización por difracción de rayos x hechos a las probetas con y sin barrera térmica del acero T91 modificado expuesta a 800°C por un tiempo de exposición de 410 horas de oxidación se muestra en la figura 11, cuyas zonas de mayor pronunciación son la Busenita y la hematita para la probeta con recubrimiento y las zonas de mayor pronunciación para la probeta sin recubrimiento son el acero en estudio y magnetita que son reportados en la tabla 5.

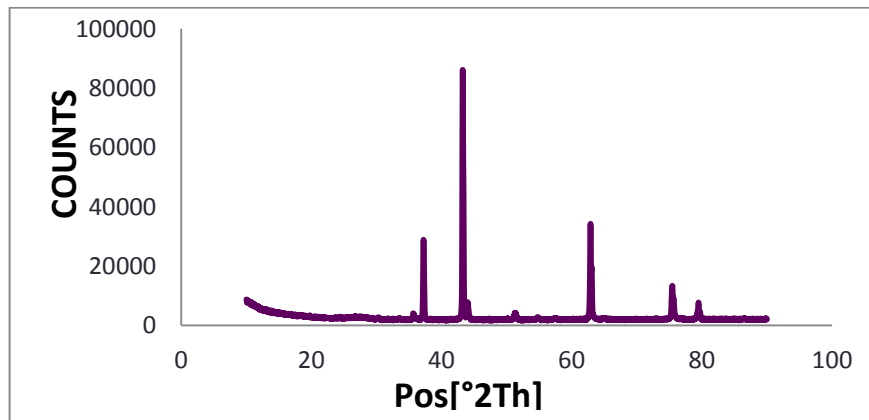
Tabla 5. Cristalinos reportados en prueba de difracción de rayos x para las probetas expuesta a 800°C por un tiempo de 410 horas de oxidación a) sin barrera térmica y b) con barrera térmica.

a) Sin barrera térmica

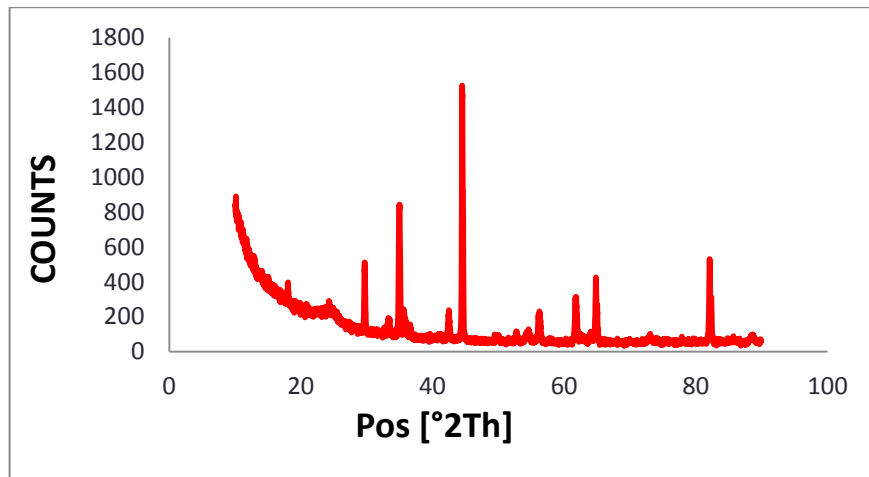
FASE		NOMBRE
CRISTALINOS		Acero en estudio
	Fe ₃ O ₄	Magnetita

b) Con barrera térmica

FASE		NOMBRE
CRISTALINOS	AlNi ₃	Aluminio Níquel
	Al ₄ CrNi ₁₅	Aluminio Cromo Níquel
	Fe ₂ O ₃	Hematita
	NiO	Busenita (Oxido de níquel)



a) Con barrera térmica



b) Sin barrera térmica

Figura 11. Difracción de rayos x para las probetas expuesta a 800°C por un tiempo de 410 horas de oxidación. a) Con barrera térmica y b) Sin barrera térmica

En la figura 12, se presenta la micrografía SEM realizada sobre la muestra con recubrimiento Ni – Cr – Al, a 800°C y 410 horas de exposición, con vista transversal. En la micrografía se puede observar la presencia de 2 zonas características, una zona del sustrato y la otra del recubrimiento donde el recubrimiento tiene un espesor de 73,57 µm, se observa heterogeneidad entre

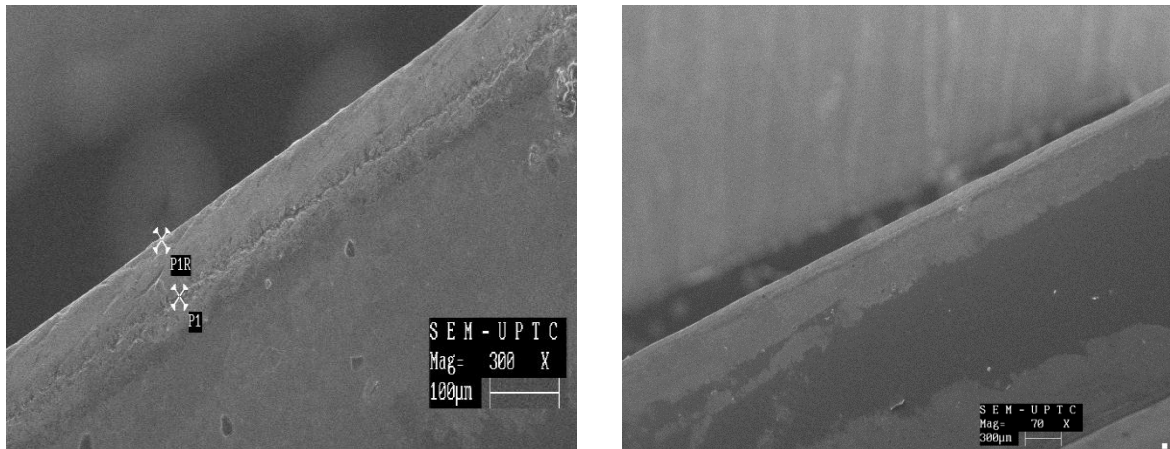


Figura 12. Micrografía SEM del acero T91 modificado recubierto con Ni-Cr-Al, con vista transversal.

La capa del recubrimiento y el sustrato esto corresponde a una deficiencia en el proceso de cementación empacada por lo que se puede presentar corrosión localizada, esa no uniformidad es fácilmente contralada en el proceso de cementación empacada, no se presenta porosidades ni grietas.

3.4 ENSAYO DE TERMOGRAVIMETRIA CONTINUA (TGA)

Los resultados del ensayo termogravimétrico continuo obtenidos para la oxidación con diferentes gases oxidantes para el acero T91 modificado a una temperatura constante de 800°C y tiempo de exposición de 24 h, se detallan en la figura 13.

La velocidad de crecimiento para las graficas de la figura 13, se ajustaron a un modelo parabólico, de tipo $X^2 = K_p * t$, donde X es la ganancia en peso por unidad de área, K_p es la constante de reacción y t el tiempo; para este tipo de

comportamiento parabólico la velocidad de corrosión está gobernada por difusión en estado sólido a través de la capa de óxido [18].

Uno de los parámetros que permite determinar la cinética de crecimiento de capa de óxido cuando se generan óxidos protectores es la denominada constante de crecimiento parabólico K_p . Para el cálculo de las constantes cinéticas o de crecimiento K_p se realizó una regresión no lineal por mínimos cuadrados y se obtuvieron los siguientes valores para cada ensayo realizado [17,18]:

$$K_{p,10\% \text{ Oxígeno}} = 0,00110 \text{ [mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h]}$$

$$K_{p,\text{Aire Ambiente}} = 0.00357 \text{ [mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h]}$$

$$K_{p,\text{Oxígeno Puro}} = 0.00186 \text{ [mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h]}$$

Los valores de K_p muestran un crecimiento parabólico más notable para el ensayo de la probeta A2 en atmosfera oxidante (Aire ambiente), que para los otros ensayos, aunque tienen el mismo orden de magnitud.

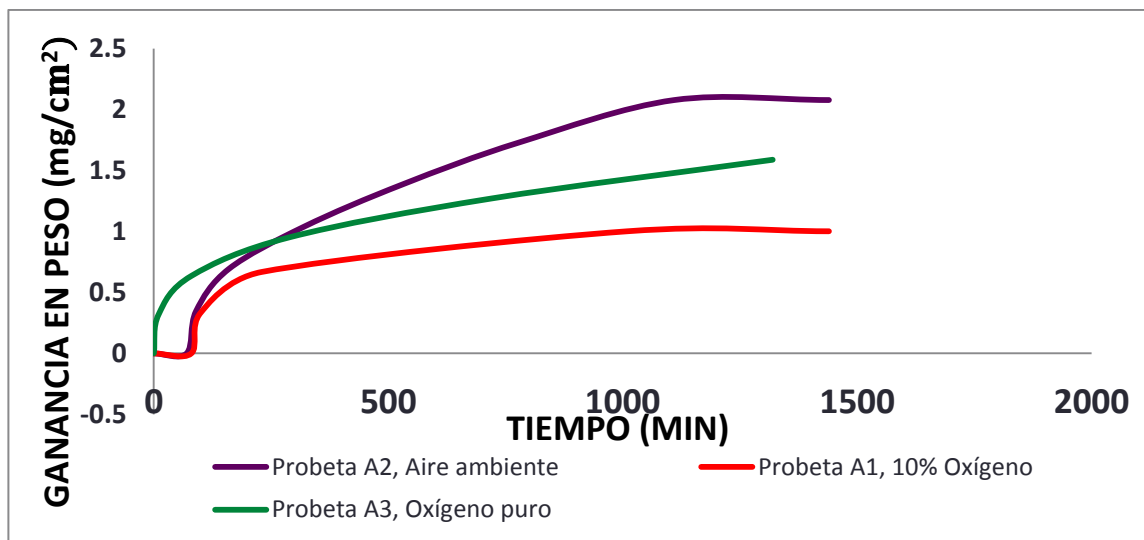


Figura. 13. Grafica de ganancia en peso Vs tiempo de exposición del acero ferrítico T91 modificado, a temperatura de 800°C con diferentes tipos de gas oxidante.

La presión parcial del oxígeno influye sobre el mecanismo de difusión del oxígeno hacia el metal, de acuerdo a la ecuación (2) descrita anteriormente.

Con esta ecuación se determina si la capa de óxido es semiconductor tipo p o tipo n, teniendo las presiones parciales de los diferentes ensayos y las constantes de crecimiento K_p , por medio de una regresión de potencia obtenemos los valores de la constante de proporcionalidad y el de n, con el fin de conocer qué tipo de semiconductor es la capa de óxido.

Tabla. 6. Datos para la regresión de potencias de K_p y PO_2

Ensayos	K_p [$mg^2/cm^4 * h$]	PO_2 [atm]
A1, 10% oxígeno	0.00110	0.099
A2, aire ambiente	0.00357	0.188
A3, oxígeno puro	0.00186	0.885

Los resultados de la regresión, se obtuvo un valor positivo de $n = 1,6924$ entonces se puede concluir que la capa de óxido es semiconductor tipo p.

3.5 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

En la figura 14, se muestran las mediciones del ensayo de resistencia específica de área a 800°C hasta completar las 1000 horas del ensayo, la probeta fue recubierta con Ni – Cr – Al con una densidad de corriente de 200mA.

Los valores de ASR disminuyen con el tiempo como se puede observar en la figura 14, a las 1000 horas de exposición y de medición se puede ver que tiende a estabilizarse con una resistencia específica de área de $0,00581 \Omega * cm^2$, este dato de ASR es bajo en comparación con otros trabajos realizados que utilizaron

aceros ferríticos inoxidables con diferente concentración como se muestra en la tabla 7. Como se puede observar, el valor obtenido de ASR es bajo o está dentro del rango para los aceros ferríticos inoxidable estos indica que el acero en estudio es buen conductor de electricidad y se podría utilizar como material para interconectores.

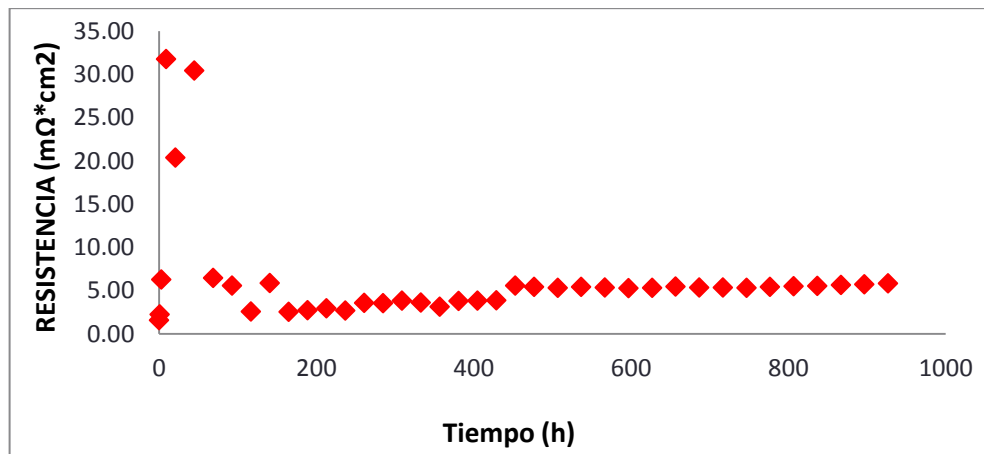


Figura. 14. Mediciones de resistencia específica de área obtenidas para el acero T91 modificado, recubierto.

Tabla 7. Valores de ASR para diferentes aceros ferríticos inoxidables con diferentes recubrimientos

TIPO DE ACERO	RECUBRIMIENTO	ASR [Ω * cm ²]
ASTM A 240[1]	La ₂ O ₃ y (CrAlYO- CoMnO ₂)	0,05 Y 0,10
ASTM A 240, ITMLC, ZMG232L[3]	Perovskita y espinela	0,002 Y 0,0033
ASTM A 335 (calculado en este proyecto)	Ni – Cr – Al	0.00581

CONCLUSIONES

El recubrimiento Cr-Al aplicado por difusión contribuye al decrecimiento de los valores presentados de ASR, lo cual hace del acero T91 un material adecuado en las aplicaciones de celdas combustibles de óxido sólido. Asimismo se favorece la relación costo-beneficio del proceso ya que los materiales para realizar el recubrimiento son de fácil adquisición y bajo precio.

La protección aplicada en esta investigación, se clasifica como protección anódica en la cual se forman diferentes productos de corrosión que protegen al material del daño causado por los diferentes procesos de corrosión, es por esto que las probetas recubiertas con Ni-Cr-Al presentan mayor ganancia en peso con respecto a las probetas no recubiertas, tal como se evidencia en los curvas de termogravimetría discontinua.

El acero T91 modificado se clasifica como un semiconductor tipo-p (positivo) o aceptor de electrones, ideal para su trabajo en celdas combustibles.

Es factible utilizar el acero T91 modificado recubierto con Cr-Al para la fabricación de pilas SOFC, teniendo en cuenta que su resistencia especifica de área es baja ($0,00157- 0,006 \Omega \cdot \text{cm}^2$) con respecto a la resistencia especifica de área permitida ($0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$) para estos interconectores, lo cual se puede evidenciar en las curvas de conductividad eléctrica obtenidas.

RECOMENDACIONES

Realizar el proceso de electrodeposición de Níquel durante un tiempo mayor o igual a 40 minutos, para así obtener una película homogénea y uniforme sobre la superficie del material a recubrir.

Llevar a cabo ensayos de termogravimetría continua a diferentes temperaturas superiores a 800°C con el fin de hallar la energía de activación necesaria para caracterizar completamente la cinética de la reacción.

Efectuar los ensayos de conductividad eléctrica para varias piezas del acero T91 recubiertas con Cr-Al y sin recubrir, con el fin de hallar la resistencia específica de área de éstas y comparar el efecto de los diferentes óxidos formados en cada una de las piezas.

Medir las velocidades de corrosión con el fin de obtener mayores resultados del proceso de corrosión.

REFRERENCIAS

1. P. Piccardo, P. Gannon, S. Chevalier, M. Viviani, A. Barbucci, G. Caboche, R. amendola, S. Fontana; ASR evaluation of different kinds of coatings on a ferritic stainless Steel as SOFC interconnects; Surface & Coatings Technology 202 (2007) 1221 – 1225.
2. Xuan Chen, Peggy Y. Hou, Criag P. Jacobson, Steven J. Visco, Lutgard C. De Jonghe; Proctetive coating on stainless steel interconnect for SOFCs: Oxidation kinetics and electrical properties; Soild State Ionics 176 (2005) 425 – 433.
3. Stefan Megel, Egle Girdauskaite, Viktor Sauchuk, Mihails Kusnezoff, Alexander Michaelis; Area specific resistance of oxide scale grown on ferritic alloys for solid oxide fuel cell interconnects; Journal of power sources 196 (2011) 7136 – 7143.
4. Seong Hwan Kim, Joo-Youl Huh, Jae-Ho Jun, Joong-Hwan Jun, Jerome Favergeon; Thin elemental coatings of yttrium, cobalt and yttrium/cobalt on ferritic stainless steel for SOFC interconnect applications, current applied Physics 10 (2010) S86 – S90.
5. Gomez Barroso Carlos J.; Oxidación-carburación simultanea del acero ferritico 9Cr-1Mo modificado grado P91, en ambientes con hidrocarburos a alta temperatura, tesis maestria, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físico-química, escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2002.

6. Orr J and Burton D; Development current and future use of Steel 91, in Iromoking and Steelmaling, Vol 20 No 5 (1993) p.333-337
7. Garcia R. Andres, Sanabria C. Javier; Aluminización de un acero t91 para desempeño en condiciones de alta temperatura en celda combustible de óxido sólido; Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, 2010.
8. J.M. Andujar, F segura. Fuel cells: history and updating, a walk along two centuries. Renewable and sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2309-2322.
9. Lichun Chen, Zhenguo Yang, Bijendra Jha, Guanguang Xia, Jeffry W. Stevenson; Clad metals, roll bonding and their applications for SOFC interconnects Journal of Power Sources 152 (2005) 40 – 45.
10. Choquet J, Harper A and Rapp A; Chromizing – Aluminizing and Chorimizing – siliconizing coating of a ferritic Steel, Departament of materials Science and Engineering, The Ohio State University Columbus, OH 43210.
11. Bijani C. Shanti; Electrodeposición y caracterización de láminas de Cu_2O . Aplicación como electrodos de baterías de Ión – Litio. Tesis doctoral, Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, 2007.
12. Giraldo B. Astrid L; Síntesis y caracterización de capas de CoCuCo/Cu obtenidas por electrodeposición química. Tesis maestría, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 2009

13. Amorocho C. Wilmer E, Wandurraga R. Jhon R.; Oxidación a alta temperatura de un acero T91 Modificado recubierto con Cr-Si y Ni-Cr-Si para aplicaciones en celdas combustibles, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería química, 2010.
14. Joya C. Yamile, Ramírez B. Sandra M.; Caracterización y mejoramiento del proceso de electrodeposición de metales usados actualmente en la empresa fantaxías LTDA, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, 2005.
15. Portillo G. Edgar, Rangel N. Andres J; Optimización de algunos parámetros cinéticos en la electrodeposición de níquel desde una solución de sulfato de níquel comercial, Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías Físicoquímica, Escuela de Ingeniería Química, 1982.
16. Caceres J. Andrea, Camargo H. Nelson; Corrosión a alta temperatura de un acero 2.25Cr – 1Mo en contacto con una mezcla de K_2SO_4 – NaCl, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímica, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de Materiales, 2004.
17. Alvarez C. Eivin, Infanzón C. Danaies; Oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A 335P 92 a alta temperatura, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2009.
18. Martinez Vilafañe J., Chacón –Nava G., Aleraya Calderon F., Gaona Tiburcio G, Bautista Margulis R. and González Rodríguez J. G. Oxidación en alta temperatura. Disponible en: [http://labcorro.googlepages.com/oxidación a alta temperaturas. pdf](http://labcorro.googlepages.com/oxidación%20a%20alta%20temperaturas.pdf)

19. Lizcano Martin; Efecto de las barreras térmicas producidas por difusión de Cr – Al sobre la resistencia a la oxidación de aceros 2 1/4 Cr – 1Mo y 9Cr – 1Mo modificado, tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2004.
20. Serna G. José; Oxidación, carburación y Sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con Hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C, Tesis doctoral, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, 2003.
22. N Birks, G. H. Meier; Introduction to high temperature oxidation of metals, London, 1983, p 34- 38.
23. Gribbin John. Historia de la Ciencia Crítica, España 2003, disponible en <http://www.sc.ehu.es/sqwpolim/FISICAI/P1.pdf> conducción eléctrica de los materiales
24. Luz stella quintero, Dionisio Laverde, M. reza Bateni, Anthony Petric, Surface treatment of T91 steel through diffusion coatings, presentación de ponencia y publicación en memorias del materials science and technology 2006 (MS&t'06), Cincinnati –ot estados unidos 2006.
25. Reyes G. Paola J; Evaluación a temperaturas elevadas del efecto de la adición de óxidos de hierro modificados con Aluminio en películas NiP depositadas sobre acero AISI SAE 304, Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, 2009

BIBLIOGRAFIA

Alvarez C. Eivin, Infanzón C. Danaies; Oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A 335P 92 a alta temperatura, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2009.

Amorocho C. Wilmer E, Wandurraga R. Jhon R.; Oxidación a alta temperatura de un acero T91 Modificado recubierto con Cr-Si y Ni-Cr-Si para aplicaciones en celdas combustibles, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería química, 2010.

Bijani C. Shanti; Electrodeposición y caracterización de láminas de Cu_2O . Aplicación como electrodos de baterías de Ión – Litio. Tesis doctoral, Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, 2007.

Caceres J. Andrea, Camargo H. Nelson; Corrosión a alta temperatura de un acero 2.25Cr – 1Mo en contacto con una mezcla de K_2SO_4 – NaCl, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímica, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de Materiales, 2004.

Choquet J, Harper A and Rapp A; Chromizing – Aluminizing and Chorimizing – siliconizing coating of a ferritic Steel, Departament of materials Science and Engineering, The Ohio State University Columbus, OH 43210.

Garcia R. Andres, Sanabria C. Javier; Aluminización de un acero t91 para desempeño en condiciones de alta temperatura en celda combustible de óxido sólido; Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, 2010.

Giraldo B. Astrid L; Síntesis y caracterización de capas de CoCuCo/Cu obtenidas por electrodeposición química. Tesis maestría, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 2009

Gomez Barroso Carlos J.; Oxidación-carburación simultanea del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado grado P91, en ambientes con hidrocarburos a alta temperatura, tesis maestría, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Fisico-química, escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2002.

Gribbin John. Historia de la Ciencia Critica, España 2003, disponible en <http://www.sc.ehu.es/sqwpolim/FISICAI/P1.pdf> conducción eléctrica de los materiales

J.M. Andujar, F segura. Fuel cells: history and updating, a walk along two centuries. Renewable and sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2309-2322.

Joya C. Yamile, Ramírez B. Sandra M.; Caracterización y mejoramiento del proceso de electrodeposición de metales usados actualmente en la empresa fantaxías LTDA, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, 2005.

Lichun Chen, Zhenguo Yang, Bijendra Jha, Guanguang Xia, Jeffrey W. Stevenson; Clad metals, roll bonding and their applications for SOFC interconnects Journal of Power Sources 152 (2005) 40 – 45.

Lizcano Martin; Efecto de las barreras térmicas producidas por difusión de Cr – Al sobre la resistencia a la oxidación de aceros 2 ¹/₄ Cr – 1Mo y 9Cr – 1Mo modificado, tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander, Facultad de

Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 2004.

Luz stella quintero, Dionisio Laverde, M. reza Bateni, Anthony Petric, Surface treatment of T91 steel through diffusion coatings, presentación de ponencia y publicacion en memorias del materials sciencie and technology 2006 (MS&t'06), Cincinnati –ot estados unidos 2006.

Martinez Vilafañe J., Chacón –Nava G., Aleraya Calderon F., Gaona Tiburcio G, Bautista Margulis R. and González Rodríguez J. G. Oxidación en alta temperatura. Disponible en: [http://labcorro.googlepages.com/oxidación a alta temperaturas. pdf](http://labcorro.googlepages.com/oxidación+a+alta+temperaturas.pdf)

N Birks, G. H. Meier; Introduction to high temperature oxidation of metals, London, 1983, p 34- 38.

Orr J and Burton D; Development current and future use of Steel 91, in Iromoking and Steelmaling, Vol 20 No 5 (1993) p.333-337

P. Piccardo, P. Gannon, S. Chevalier, M. Viviani, A. Barbucci, G. Caboche, R. amendola, S. Fontana; ASR evaluation of different kinds of coatings on a ferritic stainless Steel as SOFC interconnects; Surface & Coatings Technology 202 (2007) 1221 – 1225.

Portillo G. Edgar, Rangel N. Andres J;Optimización de algunos parámetros cinéticos en la electrodeposición de níquel desde una solución de sulfato de níquel comercial, Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías Fisicoquímica, Escuela de Ingeniería Química,1982.

Reyes G. Paola J; Evaluación a temperaturas elevadas del efecto de la adición de óxidos de hierro modificados con Aluminio en películas NiP depositadas sobre

acero AISI SAE 304, Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, 2009

Seong Hwan Kim, Joo-Youl Huh, Jae-Ho Jun, Joong-Hwan Jun, Jerome Favregeon; Thin elemental coatings of yttrium, cobalt and yttrium/cobalt on ferritic stainless steel for SOFC interconnect applications, current applied Physics 10 (2010) S86 – S90

Serna G. José; Oxidación, carburación y Sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con Hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C, Tesis doctoral, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, 2003.

Stefan Megel, Egle Girdauskaite, Viktor Sauchuk, Mihails Kusnezoff, Alexander Michaelis; Area specific resistance of oxide scale grown on ferritic alloys for solid oxide fuel cell interconnects; Journal of power sources 196 (2011) 7136 – 7143.

Xuan Chen, Peggy Y. Hou, Criag P. Jacobson, Steven J. Visco, Lutgard C. De Jonghe; Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: Oxidation kinetics and electrical properties; Solid State Ionics 176 (2005) 425 – 433.

ANEXO A: COMPOSICION QUIMICA DEL ACERO FERRITICO

En la tabla. 7 se encuentra la composición química del acero ferrítico T91 modificado según la norma ASTM A 335.

ELEMENTO	%PESO Fe-9Cr-1Mo T91 Modificado
Carbono	0.08-0.12
Manganeso	0.30-0.60
Fósforo	0.020 Máximo
Azufre	0.010 Máximo
Silicio	0.20-0.50
Cromo	8.00-9.50
Molibdeno	0.85-1.05
Vanadio	0.18-0.25
Nitrógeno	0.03-0.07
Níquel	0.40 Máximo
Aluminio	0.04 Máximo
Niobio	0.06-0.10
Hierro	Balance