

**ALUMINIZACIÓN DE UN ACERO T91 PARA DESEMPEÑO EN  
CONDICIONES DE ALTA TEMPERATURA EN CELDA COMBUSTIBLE DE  
ÓXIDO SÓLIDO**

**ANDRES GARCIA RAMIREZ  
JAVIER ALBERTO SANABRIA CALA**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2010**

**ALUMINIZACIÓN DE UN ACERO T91 PARA DESEMPEÑO EN  
CONDICIONES DE ALTA TEMPERATURA EN CELDA COMBUSTIBLE DE  
ÓXIDO SÓLIDO**

**ANDRES GARCIA RAMIREZ  
JAVIER ALBERTO SANABRIA CALA**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de  
ingeniero químico**

**Director  
DIONISIO LAVERDE CATAÑO  
Ingeniero Metalúrgico Ph.D**

**Codirectora  
LUZ STELLA QUINTERO  
Ingeniera Química Ph.D candidate.**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2010**

**A la memoria de mi abuela**

**Carmelita Carrillo**

**Andrés**

## **DEDICATORIA**

*A Dios, por darme la vida y la fuerza para vivirla.*

*A mis padres, a quiénes les debo todo lo que soy.*

*A mis hermanos, por las ayudas de antes y de ahora, su hermano de entonces y de todavía.*

*A las amistades que perduraron, que resistieron el paso del tiempo y las vicisitudes de las ideas.*

*A X, en memoria de los buenos tiempos.*

**Andrés**

**A la memoria de mi padre**  
**Luis Fernando Sanabria Rueda**

**Javier**

## **DEDICATORIA**

*A Dios, dueño de mi vida*

*A mis padres. Mamá a ti, por tu ayuda y amor incondicional, y a ti papá, que desde el cielo me has guiado hasta ahora.*

*A mis hermanos, por sus palabras de aliento y ayuda.*

*A Juliana, por su cariño, comprensión, y ayuda, gracias por estar cerca de mí.*

*A mis amigos, Cristian y Manuel. Por los momentos de sano esparcimiento.*

## **AGRADECIMIENTOS**

*Los autores desean presentar sus más sinceros agradecimientos a:*

*Nuestros directores, Doctor Dionisio Laverde y Luz Stella Quintero, por su oportuna asesoría y disponibilidad, que nos guiaron en la realización del presente estudio.*

*A los profesores Darío Yesid Peña B. y Custodio Vásquez, por su valiosas colaboraciones durante el desarrollo de este trabajo.*

*A los integrantes del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC), especialmente a Hugo Estupiñan, por sus valiosos aportes y por compartir sus conocimientos.*

*A la Corporación para la investigación en corrosión, por su oportuna colaboración.*

*A nuestras familias por su comprensión, paciencia, confianza y apoyo.*

# TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	3
2.1 EL ACERO FERRÍTICO 9Cr-1Mo T91 (Ver Anexo A)	3
2.2 TRATAMIENTOS DE SUPERFICIE	3
2.3 TRATAMIENTOS DE DIFUSIÓN TERMOQUÍMICA [3,4]	3
2.4 CEMENTACIÓN EMPACADA [2,3]	4
2.4.1 Ventajas de la Cementación Empacada	6
2.4.2 Desventajas de la Cementación Empacada	6
2.5 ALIMINIZING (ALUMINIZADO) [3]	7
2.6 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)	7
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	11
3.1 METODOLOGIA	11
3.2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	12
3.3 ADQUISICIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO	12
3.4 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS	13
3.5 OXIDACIÓN DEL PAPEL ALUMINIO	14
3.6 CALIBRACIÓN DE EQUIPOS	14
3.7 SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO	15

<b>3.8 TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y MEDICIÓN</b>	<b>16</b>
<b>3.9 ENSAYOS A REALIZAR</b>	<b>16</b>
<b>3.10 PASO A PASO DEL DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN</b>	<b>17</b>
<b>4. RESULTADOS Y ANALISIS</b>	<b>18</b>
<b>4.1 OXIDACIÓN DEL PAPEL ALUMINIO</b>	<b>18</b>
<b>4.2 INSPECCIÓN VISUAL Y MICROSCOPIO OPTICO</b>	<b>20</b>
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>26</b>
<b>6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>27</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>28</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pag.</b>
<b>Figura 1.</b> Esquema del proceso de cementación empacada.	5
<b>Figura 2.</b> Detalle Sistema Celda Combustible. Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) EG&G Technical Services, Inc. 2004. Pág.1-7	10
<b>Figura 3.</b> Diagrama de flujo que describe el plan de trabajo.	11
<b>Figura 4.</b> a) Esquema de las probetas elaboradas. b) Detalle de las probetas de acero Fe-9Cr-1Mo modificado, utilizadas en la presente investigación.	13
<b>Figura 5.</b> Detalle Baño Ultrasónico y Balanza Analítica.	14
<b>Figura 6.</b> Detalle Horno Tubular horizontal	14
<b>Figura 7.</b> Detalle Lechada y Manómetro	15
<b>Figura 8.</b> Diagrama de Flujo que describe el procedimiento de oxidación del papel aluminio.	18
<b>Figura 9.</b> Detalle oxidación y porosidad característica del papel aluminio.	19
<b>Figura 10.</b> Gráfica de ganancia de peso Vs. tiempo de exposición a 500°C, 600°C y 700°C del acero ferrítico 9Cr-1Mo T 91 a presión de 5psi en atmósfera de N <sub>2</sub> con una mezcla de NH <sub>4</sub> Cl al 6%.	20
<b>Figura 11.</b> Microfotografía a 200X del acero ferrítico 9Cr-1Mo T91 en una mezcla alúmina-cloruro de amonio al 6%. 600°C	21
<b>Figura 12.</b> Microfotografía a 200X del acero ferrítico 9Cr-1Mo T91 en una mezcla alúmina-cloruro de amonio al 6 %. 700°C	22
<b>Figura 13.</b> Variación del espesor del recubrimiento Vs. Tiempo de Exposición	23
<b>Figura 14.</b> Microfotografía a 200X del acero ferrítico 9Cr-1Mo T91 aluminizado a 700°C por un periodo de exposición de 9 horas y concentración de NH <sub>4</sub> Cl del 6% donde se diferencian 2 capas características del recubrimiento.	24
<b>Figura 15.</b> DRX del recubrimiento formado sobre el acero 9Cr-1Mo T91 expuesto a 700 °C por un tiempo de 9 horas y concentración de NH <sub>4</sub> Cl del 6%.	25

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pag.</b>
<b>Tabla 1.</b> Composición y temperaturas típicas de procesos de cementación empacada.	6
<b>Tabla 2.</b> Diseño de experimentación	16
<b>Tabla 3.</b> Resultados obtenidos por la técnica gravimetría discontinua a los diferentes tiempos de exposición – 500°C, 600°C y 700°C.	19
<b>Tabla 4.</b> Resultados obtenidos del espesor del recubrimiento Vs. tiempo de exposición.	23
<b>Tabla 5.</b> Fases encontradas en el recubrimiento formado sobre la probeta de acero ferrítico 9Cr-1Mo expuesta a 700 °C de temperatura por un tiempo de 9 horas.	25

## LISTADO DE ANEXOS

### ANEXO A

El acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo T91	32
Composición	33
Microestructura	36
Propiedades	37

### ANEXO B

Cromatizado	39
Cr – Si (Cromo-Silicio)	39
Limitaciones Cementación Empacada	39

## RESUMEN

**TITULO:** ALUMINIZACIÓN DE UN ACERO T91 PARA DESEMPEÑO EN CONDICIONES DE ALTA TEMPERATURA EN CELDA COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

**AUTOR:** GARCÍA RAMÍREZ, Andrés\*\*  
SANABRIA CALA, Javier Alberto\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Aluminización, Cementación Empacada, Acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo T91.

### DESCRIPCIÓN O CONTENIDO:

La investigación llevada a cabo se centró en la búsqueda de una disminución significativa en los costos para la técnica de cementación empacada, por la cual se aplicaría mediante difusión, un recubrimiento protector de aluminio a un acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo T91 con el fin de mejorar sus características y desempeño a elevadas temperaturas de operación dentro del sistema de celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

La mejora consistió en el cambio de la fuente de aluminio para el tratamiento de aluminización mediante cementación empacada, pasando del uso tradicional de polvos de aluminio, materiales costosos, al uso de lámina de aluminio comercial, o papel aluminio, un material de fácil acceso y bajo costo, que luego de ser apropiadamente oxidado bajo ciertas condiciones de tiempo y temperatura, se utilizaría para recubrir probetas individuales del acero Fe-9Cr-1Mo T91 dispuestas para la técnica de cementación empacada.

Se realizaron ensayos con variables tales como: temperatura, tiempo de exposición y composición de la mezcla Alúmina-Cloruro de Amonio, a fin de determinar las mejores condiciones para el proceso.

Una vez obtenidos los recubrimientos sobre probetas del acero Fe-9Cr-1Mo T91, éstos fueron caracterizados morfológicamente mediante Microscopía Óptica y Difracción de Rayos X (DRX) para la identificación de compuestos intermetálicos y demás óxidos presentes en la superficie del acero T91 aluminizado.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, Director: Ph.D Dionisio Laverde, Codirectora: Ing. Luz Stella Quintero Rangel Ph.D candidate

## SUMMARY

**TITLE:** ALUMINIZING OF 9Cr-1Mo FERRITIC STEEL FOR PERFORMANCE AT HIGH TEMPERATURE CONDITIONS IN SOFC\*

**AUTHOR:** GARCÍA RAMÍREZ, Andrés\*\*  
SANABRIA CALA, Javier Alberto\*\*

**KEY WORDS:** Aluminizing, Pack Cementation, Fe-9Cr-1Mo T91 Ferritic Steel.

### DESCRIPTION OR CONTENT:

Current research was focused on the searching of a significant decrease for pack cementation price technique, by which is deposited through diffusion, a protective coating of aluminium to a ferritic steel Fe-9Cr-1Mo T91 to improve his characteristics and performance at high temperature conditions in SOFC operation system.

The improvement consisted in changing the source of aluminium for aluminizing treatment, passing from aluminium powders, expensive materiales, to aluminium film, or aluminium paper, cheap and adsequible material, what before to be oxidated at certain conditions of time and temperature, it will be used to wrap up the piece (coupon) of ferritic steel 9Cr-1Mo T91 disposed to the pack cementation technique.

Some tests were carried out with variables such as: Temperature, Exposition time, and Alumine-Chloride of Amonium composition mix, by ends of determination of the best conditions process.

Once the coatings were obtained on ferritic steel Fe-9Cr-Mo T91 coupons, such coatings were characterized morphologically by Optical Microscopy, and X-ray Driffraction for the identification of intermetallic compounds and oxides on the surface of aluminized T91 steel.

---

\* Graduate Project.

\*\* Faculty of Engineering Physique-Chemestry. School of Chemical Engineering. Director: Ph.D Dionisio Laverde; Codirector: Ing. Luz Stella Quintero Rangel Ph.D candidate

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente se viven tiempos cruciales donde deben tomarse decisiones y acciones pertinentes frente a la creciente necesidad de energía, la cual en años venideros presentará un panorama oscuro y, según los expertos, deberá suplirse paralelamente a las tecnologías con las cuales se obtiene y aprovecha en la industria de hoy día, debido a que su principal fuente: los combustibles fósiles, por acción de la explotación continua y a gran escala de las últimas décadas, han sido diezmados considerablemente al punto de considerarse su desaparición como fuentes de energía y restringirse en un futuro el uso de éstos únicamente a la obtención de algunos productos petroquímicos.

Sin embargo, además de la eventual desaparición de esta fuente de energía, se ha sumado colateralmente debido a su uso extendido y aplicaciones varias, un efecto nocivo para el medio ambiente, acusado a los gases provenientes de su combustión y traducido en el tan mediáticamente publicitado “calentamiento global”.

Siendo fieles al hecho material, el calentamiento global es el principal inconveniente derivado del uso de las tecnologías basadas en combustibles fósiles.

Por consiguiente, de manera circunstancial, se hace perentoria la investigación y búsqueda de nuevas alternativas de energía, de tal manera, que el crecimiento sostenible prosiga sin mayores inconvenientes, e implícitamente no se vean afectadas necesidades básicas globales concernientes a áreas como transporte, movilidad, industria, etc.

Planteamientos y posibles soluciones han sido ampliamente propuestas, sin embargo, son pocas las que representan una solución tangible y plausible a corto y/o mediano plazo. Dentro del marco de posibilidades, destaca por su practicidad, eficacia y amabilidad para con el medio ambiente, las celdas combustible de oxido sólido (SOFC), dispositivos con características atractivas a la hora de considerarlas como reemplazo a las tecnologías actuales.

No obstante, las celdas de combustible, por tratarse de tecnologías en desarrollo, aún presentan inconvenientes a superar relacionados con su operación a altas temperaturas, materiales para construcción, costo, etc. Interesados en estos tres últimos aspectos, la investigación llevada a cabo se centró en la búsqueda de una mejora significativa al tratamiento de cementación empacada, por el cual se difundió un recubrimiento protector de aluminio a un acero Fe-9Cr-1Mo T91, con el fin de mejorar sus características y desempeño a elevadas temperaturas de operación en el sistema SOFC.

La mejora consistió en el cambio de la fuente de aluminio para el tratamiento de aluminización, pasando del uso tradicional de aluminio en polvo, un material costoso, al uso de lámina de aluminio comercial, o papel aluminio, un material de fácil acceso y bajo costo, que luego de ser apropiadamente oxidado bajo ciertas condiciones, se utilizaría para recubrir probetas individuales de acero Fe-9Cr-1Mo T91, dispuestas para la técnica de cementación empacada.

El recubrimiento obtenido por difusión de aluminio formará una película protectora sobre la superficie del metal, debido a la formación de óxidos estables a alta temperatura, los cuales impiden la interacción directa de los agentes corrosivos, como el oxígeno con el sustrato metálico, protegiendo de esta manera al material.

El nivel de protección dependerá principalmente de la morfología, homogeneidad y espesor del recubrimiento obtenido por difusión. Éstas variables van a ser función de la actividad de la mezcla alúmina-cloruro de amonio, de la condición de oxidación del papel aluminio, del tiempo de proceso de cementación empacada y de la temperatura del proceso de operación del material modificado.

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1 EL ACERO FERRITICO 9Cr-1Mo T91 (Ver Anexo A)**

- **Generalidades**
- **Composición**
- **Microestructura**
- **Propiedades**

### **2.2 TRATAMIENTOS DE SUPERFICIE**

Cada día, las exigencias de los procesos industriales requieren que los diversos materiales utilizados para la fabricación de equipos, deben poseer adecuadas propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión a alta temperatura, además de una buena transferencia térmica, pero en muchos casos estos materiales no están disponibles fácilmente y los costos de los mismos son prohibitivos para la economía del proceso. Los tratamientos de superficie surgen como alternativa de solución a estos inconvenientes, y pueden ser clasificados en cinco grandes grupos: Tratamientos Mecánicos, Tratamientos Térmicos, Tratamientos de Difusión, Tratamientos Químicos y la Implantación Iónica [1,2].

### **2.3 TRATAMIENTOS DE DIFUSIÓN TERMOQUÍMICA [3,4]**

Los tratamientos termoquímicos incluyen normalmente la difusión de un elemento o compuesto en la superficie del metal bajo la acción del calor. Dentro de este grupo se clasifican varios tratamientos que involucran la difusión de no metales y la de metales, la cual puede ser realizada bajo atmósferas específicas (gas, sólido, líquido), en el vacío o con ayuda de plasma. Este tipo de recubrimiento ofrece una buena solución con mínimas modificaciones de

diseño y a costos adecuados. Los elementos más comúnmente depositados por difusión comprenden el aluminio, cromo y silicio, mediante un método llamado cementación empacada [5], estos elementos presentes en adecuados porcentajes dan a la aleación una efectiva resistencia a la corrosión.

Los elementos como el aluminio, el cromo y el silicio promueven la formación de óxidos estables termodinámicamente y mecánicamente a bajas presiones parciales de oxígeno, los cuales suministran una fuerte barrera al ataque a alta temperatura por especies gaseosas, líquidas o sólidas presentes en el ambiente. Estos óxidos presentan una cinética de crecimiento muy lenta y así protegen el material por largos períodos de tiempo sin una gran pérdida de material.

Para formar un óxido estable se requieren contenidos de 5% de aluminio, 18 al 25% de cromo y 3% de silicio. El óxido formado por el aluminio es muy estable sobre un amplio rango de temperaturas y presiones de oxígeno, mientras que el cromo a temperaturas superiores a 950 °C forma un óxido volátil de  $\text{CrO}_3$  que puede causar una severa pérdida de material. El silicio puede formar un óxido volátil de  $\text{SiO}$  a bajas presiones parciales de oxígeno.

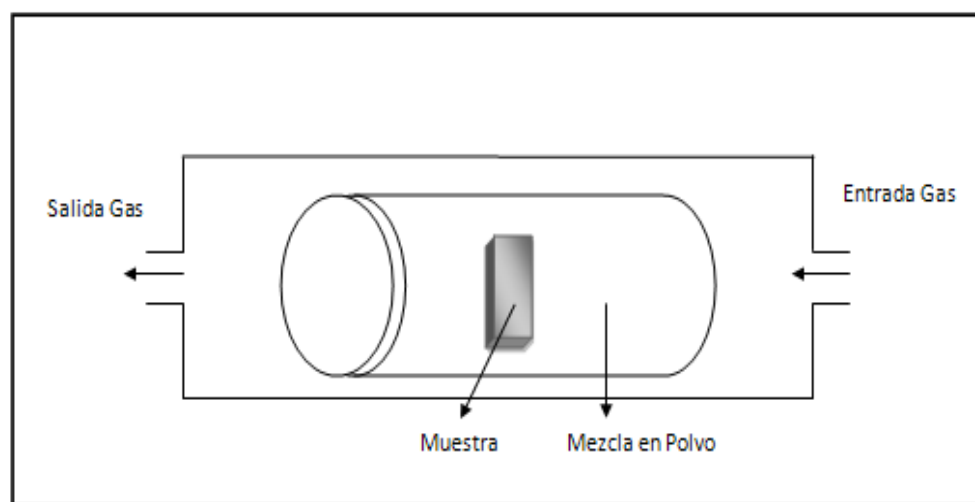
Los recubrimientos por difusión se realizan calentando el componente a ser tratado, en contacto con el metal de recubrimiento en polvo en una atmósfera inerte (difusión en estado sólido), o en una atmósfera con un compuesto volátil (deposición en fase gaseosa o deposición química de vapor CVD). El método más empleado es la difusión en estado sólido mediante el proceso de cementación empacada. Los recubrimientos por difusión no cambian las propiedades mecánicas del material base a alta temperatura, donde todo tipo de acero y aleaciones pueden ser recubiertos con esta técnica.

## **2.4 CEMENTACIÓN EMPACADA [2,3]**

Este proceso consiste en sumergir el material a recubrir en una mezcla (pack) de tres compuestos básicos:

- Un material inerte de relleno (alúmina - sílice)
- Una aleación que contiene los elementos de interés a depositar en la superficie y,
- Un activador o catalizador de la reacción (sales como el NaCl, NaF entre otras).

La siguiente Figura muestra una representación esquemática del proceso de cementación empacada.



**Figura 1.** Esquema del proceso de cementación empacada.

Existen dos clases de cementación empacada: de baja y alta actividad. El proceso de alta actividad contiene una alta fracción del elemento a depositar, se realiza a temperaturas de 650 – 815°C y requiere un tratamiento térmico posterior a mayor temperatura en una atmósfera inerte para completar la difusión y obtener la concentración deseada. El proceso con baja actividad contiene una menor fracción del elemento a depositar y se realiza a temperaturas de 815– 1150 °C sin posterior tratamiento térmico.

Cuando el elemento es depositado sobre la superficie, ocurre difusión en estado sólido hacia el substrato metálico. Los elementos más comunes a depositar son aluminio (aluminizado), cromo (cromizado) y silicio (siliconizado) (Ver Anexo B). Además, puede depositarse una combinación de estos elementos para mejorar las propiedades del recubrimiento.

En la tabla 1, se puede observar las mejores mezclas entre el activador y el material inerte, o de relleno, con su respectiva temperatura, a los cuales se pueden obtener mejores resultados en cuanto a recubrimientos se refiere en base a polvos.

**Tabla 1.** Composición y temperaturas típicas de procesos de cementación empacada.

Recubrimiento	Composición Mezcla	Temperatura °C
Al	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.2\text{Al} - 1.2\text{NaF}$	900-1000
Cr	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 48\text{Cr} - 4\text{NH}_4\text{Cl}$	850-1050
Ti	$77\text{Ti} - 3\text{NH}_4\text{Cl} - \text{bal TiO}_2$	850-1050
Si	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{Si} - 3\text{NH}_4\text{Cl}$	850-1050

#### 2.4.1 Ventajas de la Cementación Empacada

Los procesos de recubrimiento por difusión mediante cementación empacada, tienen diversas ventajas comparadas con otras técnicas para producir recubrimientos resistentes a alta temperatura, algunos de ellos se destacan a continuación:

- Equipos sencillos y de bajo costo.
- No es necesario tratamiento posterior.
- Aplicabilidad sobre diferentes tipos de aleaciones base hierro, níquel, cobalto.
- Permite recubrir piezas de gran tamaño y diferentes formas.
- Buen control de la composición y microestructura del recubrimiento.

#### 2.4.2 Desventajas de la Cementación Empacada

Algunas limitaciones inherentes al proceso de cementación empacada son:

- Pobre transferencia de calor entre la mezcla de componentes y el sustrato.
- Transporte irregular de masa del catalizador a través de la mezcla.

## **2.5 ALUMINIZING (ALUMINIZADO) [3]**

La difusión de aluminio en aleaciones inició su desarrollo desde 1911. Varios métodos de difusión son comercialmente empleados para el aluminio, especialmente deposición química por vapor (CVD), para pequeños componentes y la cementación empacada para procesos de mayor escala. Varios métodos de dos etapas son aplicados y consisten en una deposición inicial de una capa pura de aluminio seguida de un tratamiento térmico de difusión. Estos métodos incluyen rociado térmico, baño en caliente (hot dipping) y recubrimiento por slurry. Estos métodos son aplicables a gran escala pero son más dispendiosos respecto a la cementación empacada.

La difusión de aluminio crea una aleación con un gradiente de composición en la superficie del sustrato (material base). La morfología del depósito depende del tipo de aleación base. Así, la aleación formada en la superficie de aceros al carbono y aceros ferríticos de baja aleación, consiste en una fase o solución sólida rica en aluminio con una zona de difusión que contiene entre 30 y 35% en peso de aluminio. En el caso de aceros inoxidable austeníticos se distinguen dos bandas de difusión, una externa rica en aluminio (30-35%) y una zona de interdifusión con áreas oscuras ricas en Ni-Al y claras ricas en Fe-Al.

## **2.6 CELDAS COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)**

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de la reacción de un combustible ( $H_2$ ,  $CH_4$ , gas natural) con un oxidante ( $O_2$ , aire) directamente en energía eléctrica. La celda de combustible presenta alta eficiencia y bajo impacto medioambiental. Una de las ventajas de las celdas de combustible es que pueden ser usadas para varias aplicaciones,

entre estas se encuentran: eléctricas, militares, espaciales, portátiles, transporte (automóviles, buses, etc), y sistemas caseros de generación de energía [6]. La celda combustible de óxido sólido (SOFC) se compone de materiales cerámicos y opera a altas temperaturas, dentro del rango de 650-1000°C. Además presenta varias ventajas en comparación con otros sistemas de generación de energía, comprendidas en términos de eficiencia, confiabilidad, flexibilidad de combustible y amabilidad con el medio ambiente. Las SOFC especialmente, ofrecen la posibilidad de combinar la generación de electricidad y calor, por consiguiente, pueden ser muy eficientes.

Estas pilas convierten energía química en eléctrica en un sólo paso, mientras que, en un proceso térmico convencional, la energía química del combustible se transforma primero en energía térmica, después en energía mecánica y, finalmente en eléctrica. Las emisiones de contaminantes procedentes de las pilas de combustibles son varios órdenes de magnitud inferiores a los producidos por los generadores eléctricos convencionales. La producción de materiales no deseados como  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  y otras partículas también es inferior [7]. Cualquier compuesto hidrogenado susceptible a ser oxidado en las condiciones de trabajo de la pila puede ser utilizado como combustible. En la práctica, se suele emplear hidrógeno, hidrocarburos o alcoholes. Ciertos tipos de pilas pueden utilizar una gran diversidad de combustibles. Las SOFC que utilizan hidrogeno puro como combustible, no generan subproductos de impacto climático. Por esta razón se constituyen en dispositivos interesantes a tener en cuenta como posibles reemplazos de motores y generadores eléctricos. Sin embargo, la fabricación y la fiabilidad siguen siendo los principales obstáculos para incorporar la aplicación.

Las temperaturas de operación en las SOFC (650-750°C) representan serios inconvenientes, pero a su vez facilitan oportunidades para seleccionar materiales para interconexiones y Balance de Planta (BOP).

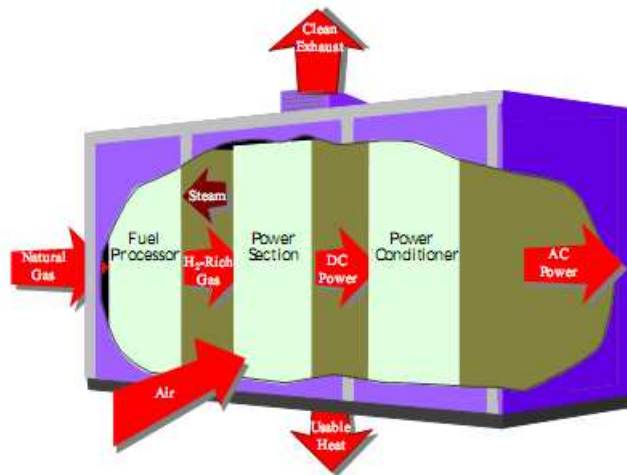
Además de los stacks, los sistemas de celdas combustible requieren de otros subsistemas y componentes; conjunto que se conoce como Balance de Planta (BOP). Juntos (stack y BOP) forman el sistema de celda combustible. Los arreglos y las disposiciones de BOP dependen en gran medida del tipo de celda, de la elección del combustible y de la aplicación. Además, las

condiciones de funcionamiento y los requisitos específicos del diseño de las celdas individuales y los stacks, determinan las características del BOP. Sin embargo, la mayoría de sistemas de celdas combustible contienen subsistemas para [8]:

- Preparación del combustible: Excepto cuando se utilizan combustibles puros (como el hidrógeno), se requiere de preparación para éstos, generalmente incluye la eliminación de impurezas y acondicionamiento térmico. Además, muchas celdas que utilizan otros combustibles aparte del hidrogeno puro, requieren de algún tratamiento, tal como reformado, en el cual el combustible reacciona con algún oxidante (normalmente aire o vapor) para formar una mezcla rica en hidrógeno para la alimentación del ánodo.
- Suministro de aire: En la mayoría de los sistemas prácticos de celdas combustible, éste subsistema incluye los compresores de aire o ventiladores, así como filtros de aire.
- Manejo térmico: Todos los sistemas de celda combustible requieren un manejo cuidadoso de la temperatura.
- Manejo de Aguas: El agua es necesaria en algunas partes de la celda combustible, siendo también ésta en general, un subproducto de reacción. Para evitar tener que alimentar con agua la celda, además del combustible, y para garantizar el buen funcionamiento, se requieren sistemas de manejo de agua en la mayoría de los sistemas SOFC.
- Acondicionamiento eléctrico: desde que los stacks de SOFC proveen salida de voltaje variable DC del equipo, éste no suele usarse directamente para la carga, por lo que el equipo de acondicionamiento eléctrico se hace necesario.

La Figura 2 muestra una versión simple de una planta de energía de celda combustible. Empezando con el procesamiento de un combustible convencional (gas natural, otros hidrocarburos gaseosos, metanol, nafta, o carbón), se reforma en un gas con contenido de hidrógeno. La conversión de energía se produce cuando se genera electricidad de corriente continua, por medio de las celdas combustible individuales combinadas en stacks. Un

número variable de celdas o stacks puede corresponder a una aplicación energética particular. Por último, el acondicionamiento de energía convierte la energía eléctrica de corriente continua en alterna regulada para el uso del consumidor.



**Figura 2.** Detalle Sistema Celda Combustible. Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) EG&G Technical Services, Inc. 2004. Pág.1-7.

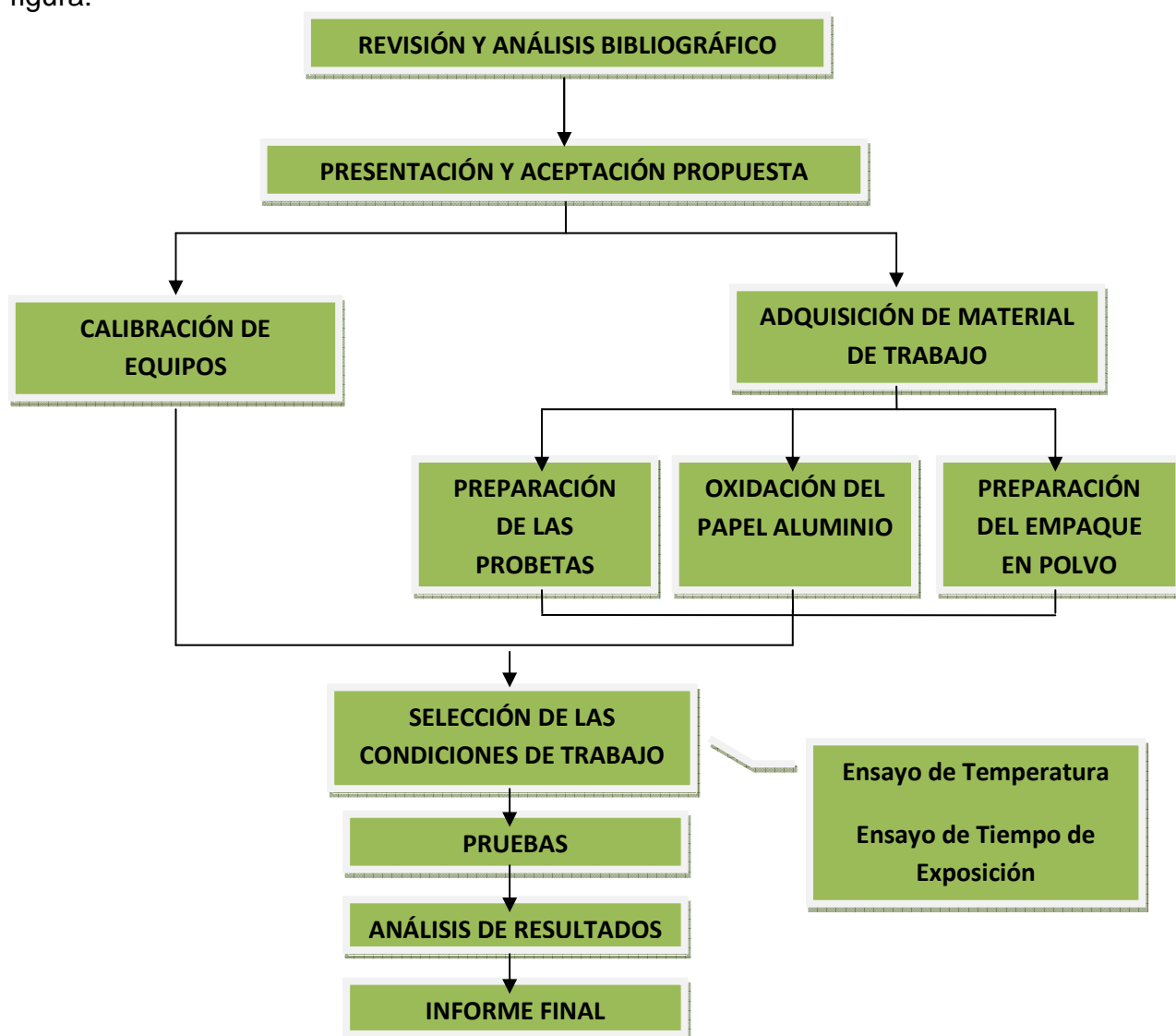
Aunque quizás no es el foco de la mayoría de los esfuerzos en términos de desarrollo, el BOP representa una fracción significativa del peso, volumen y costo de la mayoría de los sistemas de celda combustible.

Resulta adecuado entonces, el uso de aleaciones con características de resistencia a las temperaturas y condiciones de operación de las celdas combustible. Estos tipos de aleaciones, por lo general, están recubiertas con películas protectoras de óxidos de elementos aleantes tales como cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), y/o silicio ( $\text{SiO}_2$ ), o combinaciones de estos, que actúan como barreras a la difusión y disminuyen la velocidad de oxidación, entre otras.

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 METODOLOGÍA

El presente trabajo se realizó siguiendo el esquema descrito en la siguiente figura:



**Figura 3.** Diagrama de flujo que describe el plan de trabajo.

### 3.2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó una búsqueda detallada y precisa de los temas involucrados en el desarrollo del proyecto (conceptos básicos, manejo de equipos, realización de las pruebas y análisis de resultados) con el objeto de definir el desarrollo experimental que permitiera cumplir con los objetivos de esta investigación.

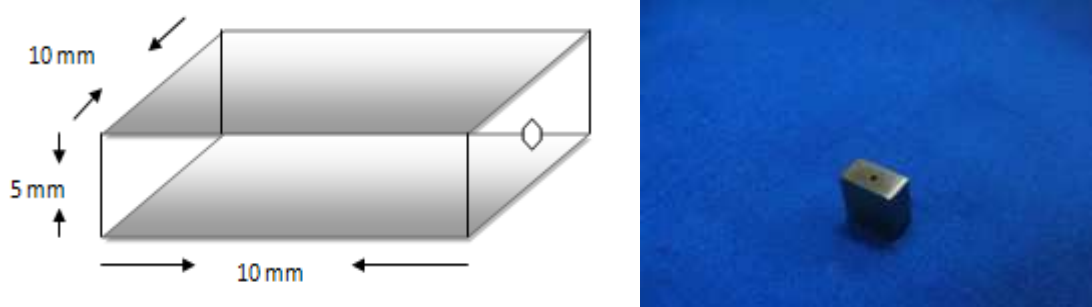
La recopilación bibliográfica de información técnica pertinente al tema de la investigación se llevó a cabo durante gran parte de la investigación haciendo uso de las siguientes fuentes de información:

- Libros de conocimiento básico y aplicaciones especiales.
- Bases de Datos disponibles en las instalaciones de la Universidad Industrial de Santander – UIS.
- Tesis de Pregrado y Maestría relacionadas con el tema.
- Internet.
- Revistas internacionales disponibles en la base de datos de la Universidad Industrial de Santander.
- Normas Técnicas.

### 3.3 ADQUISICIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO

Se adquirieron los materiales necesarios para el desarrollo de la parte experimental del trabajo de grado:

- **Probetas:** Una cantidad de 18. Paralelepípedos de dimensiones 10 mm X 10mm X 5 mm cada una, de acero Fe-9Cr-1Mo T91 modificado, mostradas en la figura 4. El material usado para su elaboración fueron tubos nuevos del acero Fe-9Cr-1Mo T91, suministrados por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).



**Figura 4.** a) Esquema de las probetas elaboradas. b) Detalle de las probetas de acero Fe-9Cr-1Mo modificado, utilizadas en la presente investigación.

- **Aluminio:** lamina de aluminio (papel aluminio comercial, de referencia Imusa)
- **Cemento cerámico:** 5kg, material de aporte necesario para la unión tapa-crisol (resistente a altas temperaturas).
- **Alambre Dulce:** material de aporte necesario para la sujeción tapa-crisol.
- **Alúmina:** tamaño de partícula:  $0.5 \mu\text{m}$ .
- **Cloruro de Amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}_2$ ):** 99.5% de pureza
- **Nitrógeno ( $\text{N}_2$ ):** Grado 5, requerido para generar una atmosfera inerte, suministrado por el grupo de investigación en corrosión.

### 3.4 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

Las probetas tuvieron una preparación especial para que el recubrimiento se aplicara eficazmente. Las caras se homogeneizaron mediante el uso de lija carburo de silicio. Tratamiento iniciado con lija No. 320 y llevado hasta lija No. 600. Además, se les hizo limpieza con etanol en baño ultrasónico por 10 minutos y se pesaron en una balanza analítica mostrados en la figura 5. Finalmente se enumeraron para su posterior identificación y se colocaron en el desecador.



**Figura 5.** Baño Ultrasónico y Balanza Analítica

### 3.5 OXIDACIÓN DEL PAPEL ALUMINIO

Oxidación lamina de aluminio (papel aluminio comercial): se determinaron las condiciones a las que se obtenía la oxidación adecuada del papel aluminio, para la utilización en la cementación empacada.

La oxidación es importante para que el aluminio no funda sobre la superficie de la probeta creando una superficie irregular, sino para obtener una mezcla de aluminio y óxido de aluminio.

### 3.6 CALIBRACIÓN DE EQUIPOS

Se determinaron las condiciones óptimas de trabajo de los equipos que se emplearon para realizar las pruebas, además se hizo una calibración que aseguró el buen funcionamiento de los mismos.

En la figura 6 se muestra el horno utilizado en esta investigación para lograr el recubrimiento deseado de las probetas.



**Figura 6.** Horno Tubular horizontal

Junto con el horno tubular horizontal, se utilizaron componentes auxiliares como: lechada (cal y agua) y manómetro mostrados en la figura 7.



**Figura 7.** Lechada y Manómetro

1. Lechada: su propósito es la purga de los gases a la salida del reactor.
2. Manómetro: Su fin es verificar la presión dentro del sistema, escogida como 5 psi, para un flujo de nitrógeno de 150 cc/min.

### **3.7 SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO**

Consistió en 2 etapas: ensayos de tiempo de exposición y ensayos de temperatura. Las temperaturas de trabajo seleccionadas fueron de 500°C, 600°C y 700°C. El tiempo de duración de las pruebas se determinó por medio de ensayos preliminares, de tal modo que se fijaran los mejores tiempos para la aplicación del tratamiento. Se tuvieron en cuenta las siguientes variables: temperatura, tiempo y composición de la mezcla Alúmina-Cloruro de Amonio.

#### **3.7.1 Temperatura**

La temperatura es considerada por varios investigadores como una de las variables más importantes. Se ha comprobado que, en general, existe un incremento en la corrosión con el aumento de la temperatura. Para el presente estudio se tomaron intervalos de temperatura relacionados con las condiciones de operación de las celdas de combustible de óxido sólido.

### 3.7.2 Tiempo de exposición

De acuerdo con la búsqueda bibliográfica se encontró que en los tratamientos térmicos, la velocidad de corrosión en las probetas es alta inicialmente, por lo tanto, para el depósito del aluminio, se consideran tiempos de exposición de 3, 5 y 9 horas

## 3.8 TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y MEDICIÓN

La caracterización del recubrimiento obtenido por difusión de Al fue realizada por medio de la técnica de metalografía óptica y caracterización por DRX, evaluando el espesor de la capa, la homogeneidad de la misma, y posibles cambios microestructurales inducidos por el proceso de cementación empacada.

Las probetas utilizadas para el análisis fueron preparadas de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-3 y posteriormente fueron atacadas químicamente con Nital de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-407.

## 3.9 ENSAYOS A REALIZAR

En la tabla 2, se muestran los ensayos a realizar para obtener el recubrimiento de aluminio por cementación empacada.

**Tabla 2.** Diseño de experimentación

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Número de Muestras	Técnicas de caracterización
500	3	2	Gravimetría discontinua Caracterización microestructural DRX
	5	2	
	9	2	
600	3	2	Gravimetría discontinua Caracterización microestructural DRX
	5	2	
	9	2	
700	3	2	Gravimetría discontinua Caracterización microestructural DRX
	5	2	
	9	2	

### **3.10 PASO A PASO DEL DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN**

Detalle general de los pasos llevados a cabo para el desarrollo de la parte experimental de la investigación, a cualquier temperatura desde las probetas hasta llegar a las pruebas de laboratorio:

1. Llevar las probetas de acero Fe-9Cr-1Mo T91 modificado a lija No 600 de carburo de silicio.
2. Limpiar con etanol en baño ultrasónico.
3. Pesar cada probeta en una balanza analítica.
4. Enumerarla e introducirla en el desecador por 1 día.
5. Preparación del montaje.
6. Recubrir probeta con lámina de aluminio de dimensiones 4cm X 5cm.
7. Se empaca el crisol con la mezcla en polvo de reactivos y se embebe la probeta.
8. Sellar la tapa del crisol con cemento cerámico y asegurar con alambre dulce, dejar curar cemento cerámico por 1 día en la mufla a 60°C.
9. Introducir montaje al horno y purgar con N<sub>2</sub>.
10. Programar la temperatura de ensayo según la curva de calibración y encender el horno.
11. Seguir utilizando el N<sub>2</sub> y contabilizar el tiempo de exposición.
12. Apagar el horno después del tiempo de ensayo y continuar con el flujo de gas.
13. Esperar que el horno llegue a una temperatura de fácil manipulación (≈25°C), suspender el flujo de gas (N<sub>2</sub>) y retirar la muestra.
14. Limpiar la muestra con etanol en un baño ultrasónico.
15. Pesar en la balanza analítica cada probeta expuesta, registrar la ganancia en peso y realizar inspección visual a cada probeta expuesta.
16. Clasificación de cada probeta por tiempo y temperatura de exposición.
17. Montar en baquelita y realizar una preparación metalográfica hasta paño No. 4000.
18. Atacar con Nital al 5% y observar en el microscopio metalográfico a diferentes aumentos.

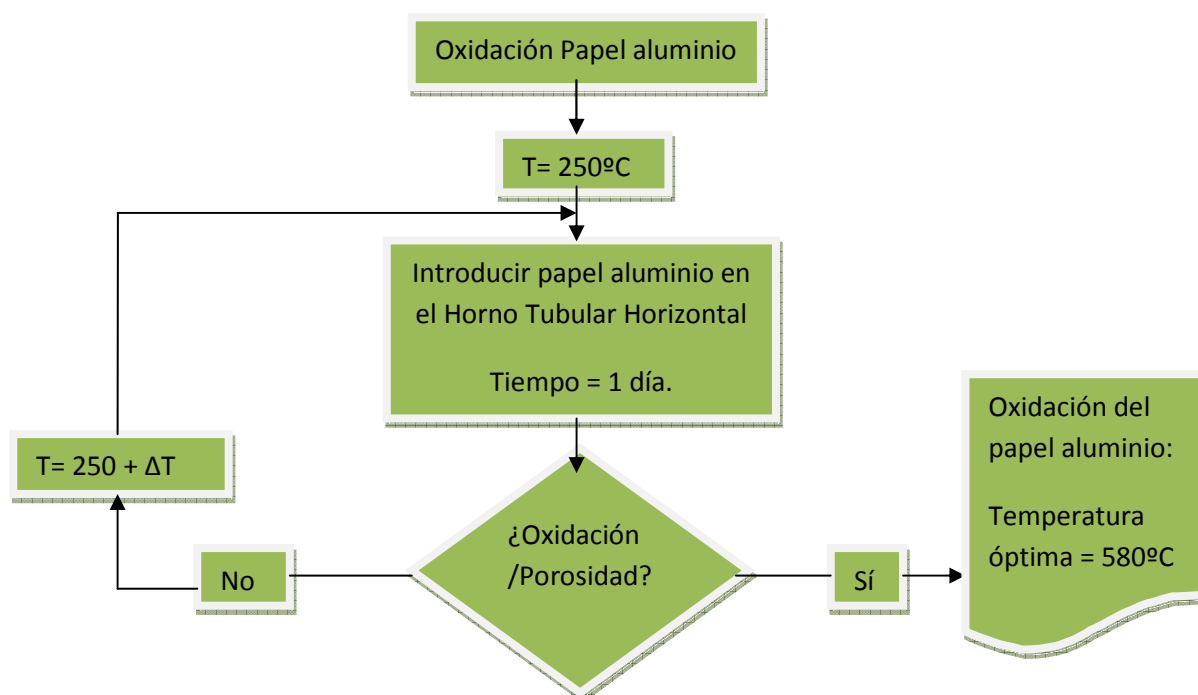
## 4. RESULTADOS Y ANALISIS

### 4.1 OXIDACIÓN DEL PAPEL ALUMINIO

El procedimiento consistió en un tratamiento de prueba y error, que convergía con la aparición de poros característicos en la lámina de aluminio, observables a contraluz (inspección visual), que la identificaban como oxidada y lista para usar.

Tal porosidad es importante para facilitar la difusión del activador hacia las partículas de aluminio en el interior del papel, de tal modo que se consiga la aluminización.

En la figura 8, se muestra el procedimiento que se siguió para la oxidación del papel aluminio.



**Figura 8.** Esquema de programación para la obtención de la porosidad característica y/o oxidación del papel aluminio.

En la siguiente figura se aprecia el resultado obtenido de los ensayos de oxidación del papel aluminio.



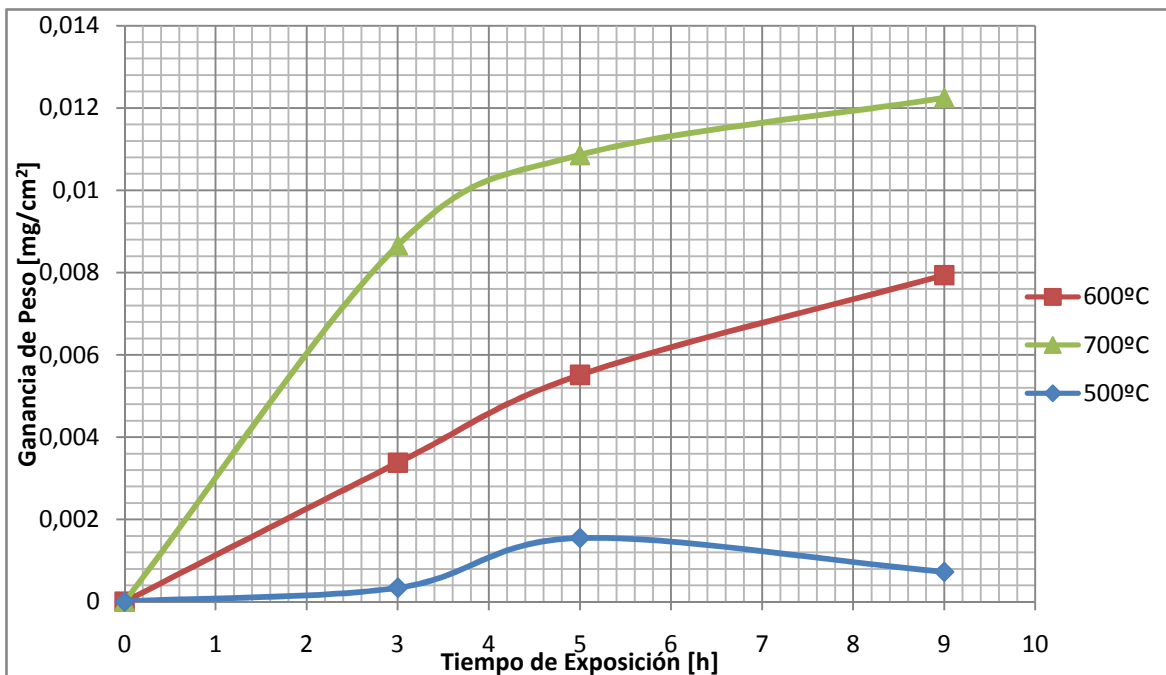
**Figura 9.** Oxidación y porosidad característica del papel aluminio.

A continuación se exponen los resultados de las pruebas de aluminización realizadas a 500°C, 600°C y 700°C junto con las respectivas caracterizaciones y análisis.

Los resultados gravimétricos discontinuos de aluminización de las probetas de acero ferrítico 9Cr-1Mo T91 a 500°C, 600°C y 700°C y a presión de 5psi en atmósfera de N<sub>2</sub> se detallan en la tabla 3 y se grafican en la figura 10.

**Tabla 3.** Resultados obtenidos por la técnica gravimetría discontinua a los diferentes tiempos de exposición – 500°C, 600°C y 700°C.

Tiempo Exposición (h)	Probeta	Ganancia de peso 500°C			Ganancia de peso 600°C			Ganancia de peso 700°C		
		6% NH <sub>4</sub> Cl			6% NH <sub>4</sub> Cl			6% NH <sub>4</sub> Cl		
		Desnuda	Con Recubrimiento	Δm [mg/cm <sup>2</sup> ]	Desnuda	Con Recubrimiento	Δm [mg/cm <sup>2</sup> ]	Desnuda	Con Recubrimiento	Δm [mg/cm <sup>2</sup> ]
3	1	3.7198	3.7209	0.0003	3.7798	3.7810	0.0030	3.8408	3.8748	0.0085
	2	3.8745	3.8767	0.0004	3.7681	3.7831	0.0037	3.7943	3.8306	0.0088
5	1	3.7901	3.7949	0.0012	3.8424	3.8636	0.0053	3.8934	3.9365	0.0108
	2	3.8249	3.8325	0.0010	3.9910	4.0139	0.0057	3.9173	3.9611	0.0109
9	1	3.8492	3.8513	0.0006	3.8470	3.8792	0.0080	3.8244	3.8726	0.0120
	2	3.8465	3.8502	0.0010	3.8745	3.9058	0.0078	3.8010	3.8508	0.0124



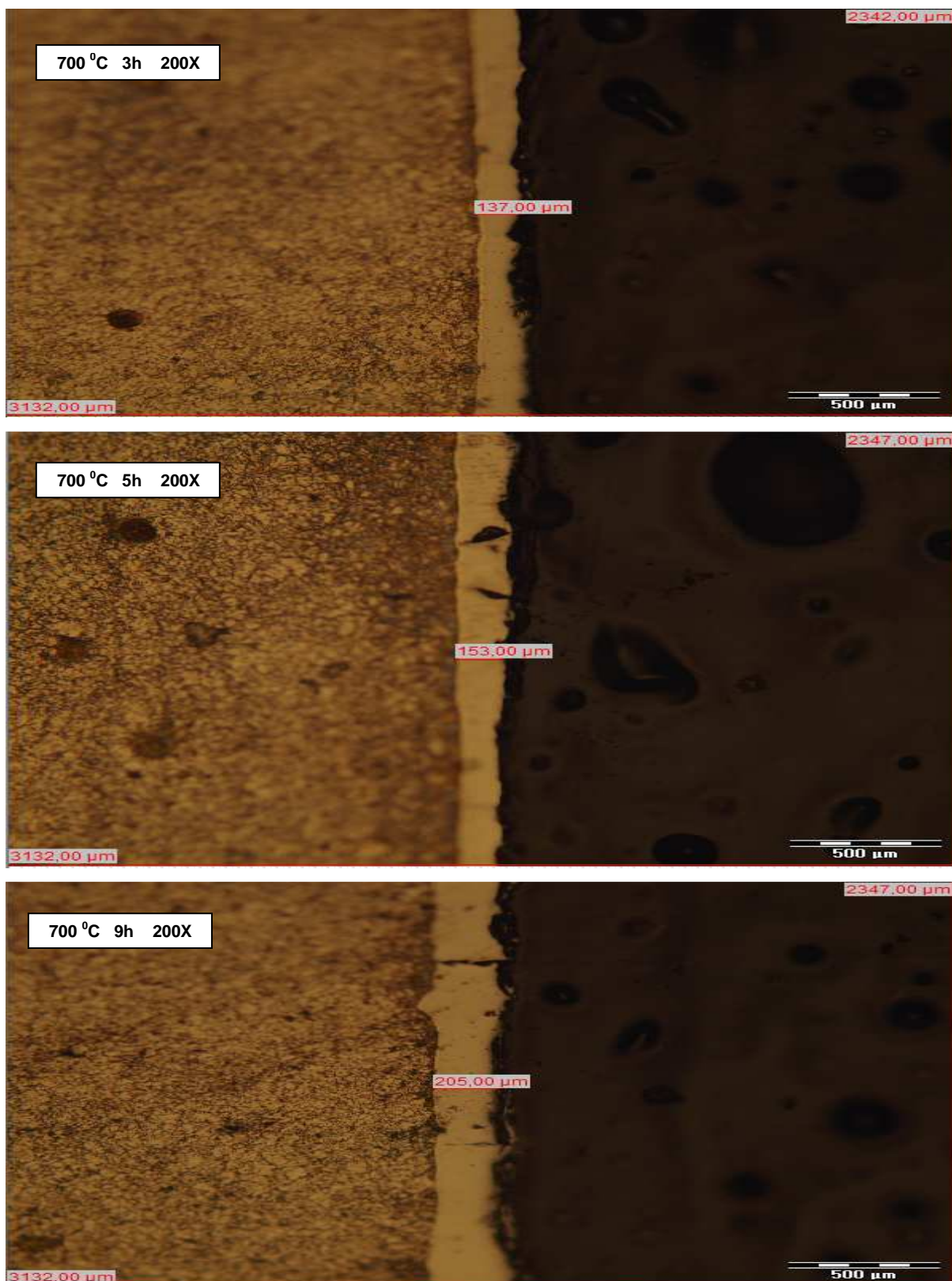
**Figura 10.** Gráfica de ganancia de peso Vs. tiempo de exposición a 500°C, 600°C y 700°C del acero ferrítico 9Cr-1Mo T 91 a presión de 5psi en atmósfera de N<sub>2</sub> con una mezcla de NH<sub>4</sub>Cl al 6%.

#### 4.2 INSPECCIÓN VISUAL Y MICROSCOPIO ÓPTICO

Las probetas expuestas a los respectivos tiempos de 3, 5 y 9 horas a una temperatura de 500°C, luego de ser inspeccionadas visualmente y observar su corte transversal en el microscopio óptico, no reportaron presencia de recubrimiento. Esto lo podemos corroborar revisando en la tabla 3, donde se advierte que las ganancias en peso de recubrimientos son prácticamente despreciables. Después de los respectivos tiempos de exposición ninguna de las probetas sufrió cambios internos.



**Figura 11.** Microfotografía a 200X del acero ferrítico 9Cr-1Mo T91 en una mezcla alúmina-cloruro de amonio al 6%.

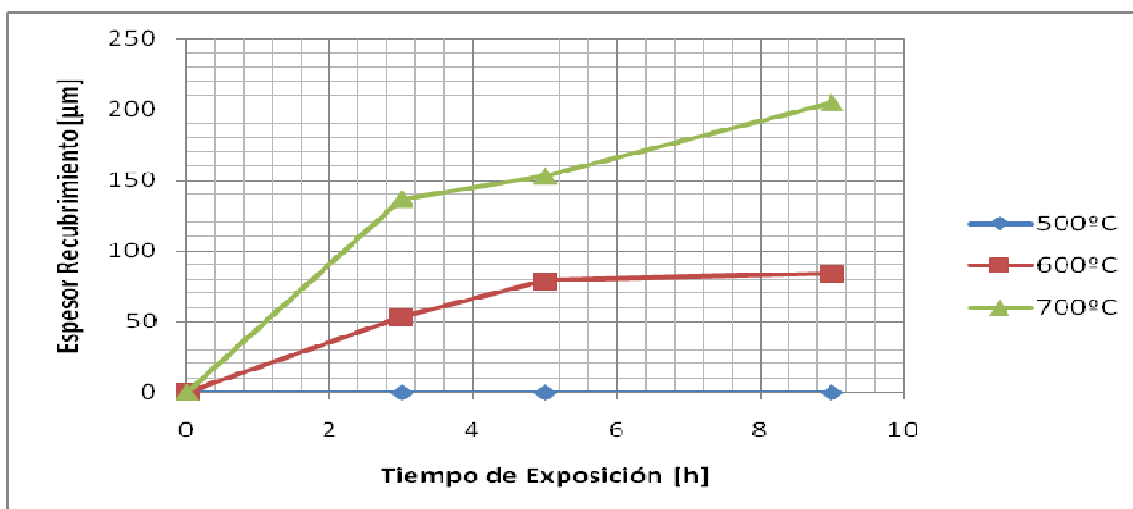


**Figura 12.** Microfotografía a 200X del acero ferrítico 9Cr-1Mo T91 en una mezcla alúmina-cloruro de amonio al 6 %.

Las probetas expuestas a 600 °C y 700 °C con una mezcla de alúmina-cloruro de amonio al 6%, reportaron el recubrimiento esperado sobre la superficie, la cual aumenta de espesor con el tiempo de exposición, según el análisis realizado con el microscopio óptico. Ver figura 11 y 12.

**Tabla 4.** Resultados obtenidos del espesor del recubrimiento Vs. tiempo de exposición.

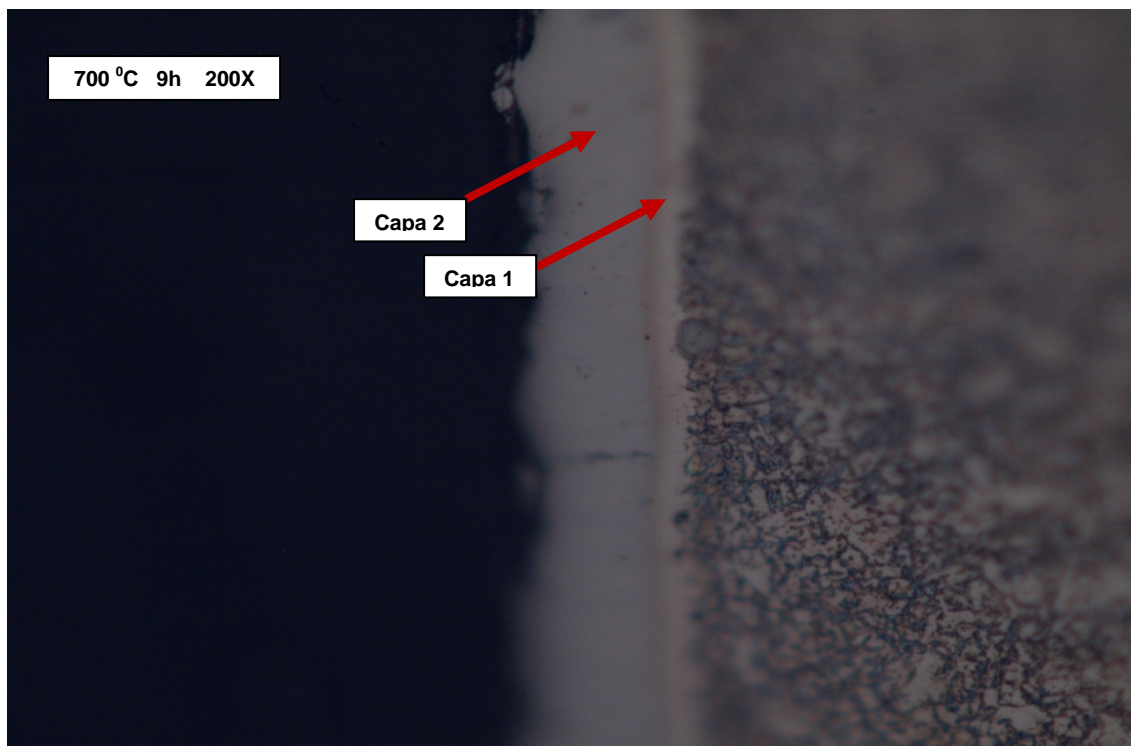
Tiempo Exposición (h)	500°C NH <sub>4</sub> Cl 6% Espesor Recubrimiento [μm]	600°C NH <sub>4</sub> Cl 6% Espesor Recubrimiento [μm]	700°C NH <sub>4</sub> Cl 6% Espesor Recubrimiento [μm]
3	0	53	137
5	0	79	153
9	0	84	205



**Figura 13.** Variación del espesor del recubrimiento Vs. Tiempo de Exposición

Como se observa en la figura 13, se presenta una relación entre el tiempo de exposición y el espesor del recubrimiento; se obtuvo que a mayores tiempos el espesor del recubrimiento se incrementa.

Morfológicamente las probetas expuestas a 700 °C con una mezcla de alúmina-cloruro de amonio al 6%, evidencian dos (2) capas de óxidos bien adheridas al metal entre sí tal como lo muestra la figura 14.



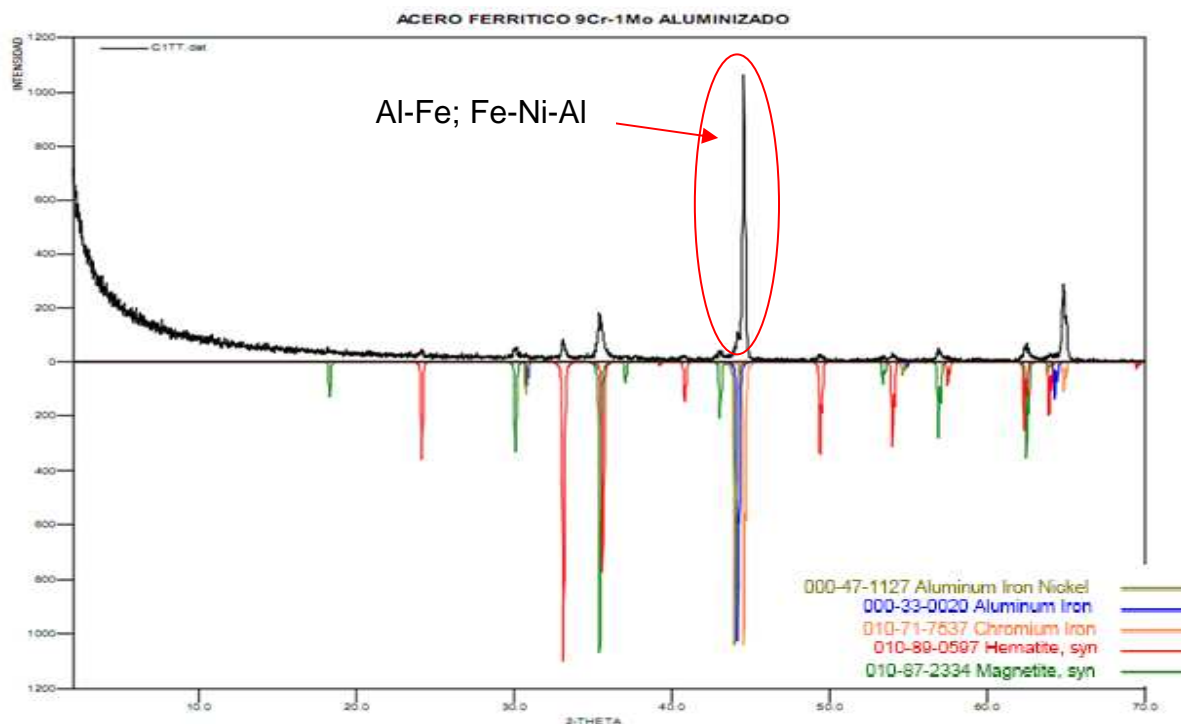
**Figura 14.** Microfotografía a 200X del acero ferrítico 9Cr-1Mo T91 aluminizado a 700°C por un periodo de exposición de 9 horas y concentración de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  del 6% donde se diferencian 2 capas características del recubrimiento.

#### **4.3 ANALISIS EN DRX: Probeta a Temperatura de exposición 700°C, Tiempo 9 horas.**

Se seleccionó mediante inspección visual y vista transversal en el microscopio óptico la muestra que presentaba mejor difusión del recubrimiento. Ésta fue la probeta expuesta a 700°C durante un periodo de 9 horas y concentración de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  del 6%.

Aplicándole un análisis de Difracción de Rayos X (DRX), se obtuvo que:

El DRX tomado sobre el recubrimiento (ver Figura 15) indica la aparición de una zona compuesta por óxidos de hierro, además de dos capas intermedias, que hacen presencia en los recubrimientos de aluminio, conformadas cada una de éstas por Fe–Al y Fe-Ni-Al respectivamente, tal como lo muestra la tabla 5.



**Figura 15.** DRX del recubrimiento formado sobre el acero 9Cr-1Mo T91 expuesto a 700 °C por un tiempo de 9 horas y concentración de NH<sub>4</sub>Cl del 6%.

**Tabla 5.** Fases encontradas en el recubrimiento formado sobre la probeta de acero ferrítico 9Cr-1Mo T91 expuesta a 700 °C de temperatura por un tiempo de 9 horas y concentración de NH<sub>4</sub>Cl del 6%.

	FASE	NOMBRE
Cristalinos	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita
	CrFe	Hierro Cromo
	AlFe	Hierro Aluminio
	Al <sub>0.99</sub> Fe <sub>0.99</sub> Ni <sub>0.02</sub>	Hierro Níquel Aluminio

## 5. CONCLUSIONES

- Se logró aplicar un recubrimiento por difusión de aluminio a partir del tratamiento efectuado a la lámina de aluminio comercial (o papel aluminio). Esto abre las puertas a una reducción significativa en los costos de la técnica de aluminización por cementación empacada.
- La presente investigación muestra que para el acero ferrítico 9Cr-1Mo T91, el recubrimiento formado es mayor con una mezcla de alúmina-cloruro de amonio al 6% y una temperatura de 700°C, siendo éstas las condiciones óptimas encontradas para el tratamiento.
- Morfológicamente, las fases detectadas sobre las probetas expuestas a 700°C y una mezcla de alúmina-cloruro de amonio al 6%, son principalmente Fe-Al y Fe-Ni-Al.
- El tamaño del recubrimiento varía dependiendo del tiempo de tratamiento de la probeta, presentando una tendencia a un mayor espesor directamente proporcional al tiempo y temperatura de exposición, logrando así una mayor deposición de aluminio en la capa protectora.
- Se esperaba que el acero T91 aluminizado de acuerdo al nuevo tratamiento diseñado, tenga un buen desempeño como material de construcción en celda combustible de óxido sólido.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Valencia, Asdrúbal. "La ingeniería de superficies". Medellín: Informetal, Año XVI, No 42, 43, y 44 Pag 8 -15, 6 -16, 16 -26.
2. Díaz L and Maldonado L. "Surface Modification of 2.25Cr1Mo by Diffusion of Al and Si Using a One Step Pack Cementation Process To Improve The Oxidation Resistance". Corrosion 96, paper 166.
3. Bayer George T. " Vapor Aluminum Diffused Steels for High – temperature Corrosion Resistance" Material Performance, Agosto 1995, pag 34 - 38.
4. Bayer G. and Wynns, K. Counter Corrosion. International Journal of hydrocarbon Engineering, vol 4, No 1, December /January 1998/99, pag 82-85.
5. Nicholls J. R. " Designing Oxidation – Resistant Coatings" JOM Enero de 2000 pag 28 – 35.
6. J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2nd ed., John Wiley & Sons, England, 2003, pp. 207–220.
7. S.C. Singhal, Advances in solid oxide fuel cell technology, Solid State Ionics, 135: 305-313, 2000.
8. Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) EG&G Technical Services, Inc. 2004. Pág.1-5 - 1-7

## BIBLIOGRAFÍA

- I. Verhoeven, J. D., *Fundamentos de metalurgia física*, Limusa, México D.F, 1987
- II. Pelabon, J; and Pellicani, F. “Développement Industriel d'une Nuance 9Cr-1Mo Modifiée pour Surchauffeurs de Centrales Thermiques et Générateur de VApeur de Centrales Nucléaires Surrégénératrices”. In *Memories et Etudes Scientifiques Revue de Metallurgie*, Mai 1988, pp 273-286.
- III. Gelpi, A “Evaluation of the Modified 9Cr-1Mo Steel Forging by French Laboratories”. *Steel Forgings*, ASTM STP 903, E. G. Nisbett and A. S. Melilli Eds, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1986, pp 328-345.
- IV. Khare, A. K; and Sikka, V. K. “Evaluation of modified )cr-1Mo steel forgings”. *Steel Forgings*, ASTM STP-903, E. G. Nisbett and A. S. Melilli Eds, Philadelphia, 1986, pp 307-327.
- V. Viswanathan, R.; Berasi, M.; Tanzosh, J.; Thaxton, T. “Ligament Cracking and the use of Modified 9Cr-1Mo Steel (P91) for Boiler Headers”. *American Society of Mechanical Engineers, PVP Vol. 201*, 1990, New York, pp. 97-104.
- VI. Jaske, Carl. “Benefits of remaining life assessment”. *Chemical Engineering Progress*. April, 1987. pp 37-46.
- VII. Blondeau, R.; Bocquet, P. And Cheviet, A. “Hydrogen embrittlement resistance of Cr-Mo Steels for use at high temperatures and pressures”. *Creusot-Loire Industries, Groupe usinor*, pp 30.

- VIII. Dwivedi, V. and Jha, B. "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 17, 1998, pp 325-330.
- IX. AFANADOR, Wilson. Comparación de la carburación en servicio de una aleación 9Cr-1Mo Grado T9 con la profundidad de capa carburada obtenida teóricamente , Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, 1999. p 11-16.
- X. ALMERAYA F, MARTINEZ A, GAONA C, ROMERO M, CHACON J AND GONZALEZ G. Electrochemical behaviour od SA213-T22 Steel in a sintethic salt and fuel oil ash from 540°C to 680°C , *LATINCORR'2000*, Congreso Latinoamericano de Corrosión, paper No. T16-056, NACE Internacional, Cartagena Col, Noviembre, 2000.
- XI. DEMO, J.J. Hot Corrosion of High Temperature Equipment. *Corrosion* 78, paper No. 98. Delaware, March 1980, p. 9-15.
- XII. Z.D. Xiang, P.K. Datta, *Surf. Coat. Technol.* 184 (2004) 108–115.
- XIII. J. Konrad, S. Zaefferer, A. Schneider, *Mater. Sci. Forum* 467–470 (2004) 75–80.
- XIV. S. Sarioglu, J.R. Blachere, F.S. Pettit, G.H. Meier, J.L. Smialek, C. Mennicke, *Mater. Sci. Forum* 251–254 (1997) 405–412.
- XV. L. Levin, A. Gunzburg, L. Klinger, T.Werber, A. Katsman, P. Schaaf, *Surf. Coat. Technol.* 106 (1998) 209–213.
- XVI. R. Molins, A.M. Huntz, *Mater. Sci. Forum* 461–464 (2004) 29–36.
- XVII. G. Sauthoff, *Intermetallics* 8 (2000) 1101–1109.

- XVIII. Lou, D.C., Akselesen, O.M., Onsoien, M.I., Solberg, J.K., Berget, J., 2006. Surface modification of steel and cast iron to improve corrosion resistance in molten aluminium. *Surf. Coat. Technol.* 200, 5282–5288.
- XIX. Cava, S., Tebcherani, S.M., Pianaro, S.A., Paskocimas, C.A., Longo, E., Varela, J.A., 2006. Structural and spectroscopic analysis of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase transition. *Mater. Chem. Phys.* 97, 102–108.
- XX. Gyo Jung, H., Ju Jung, D., Kyoo Young Kim, K., 2002. Effect of Cr addition on the properties of aluminide coating layers formed on TiAl alloys. *Surf. Coat. Technol.* 154, 75–81.
- XXI. Haynes, J.A., Zhang, Y., Cooley, K.M., Walker, L., Reeves, K.S., Pint, B.A., 2004. High-temperature diffusion barriers for protective coating. *Surf. Coat. Technol.* 188/189, 153–157.
- XXII. Hodge, A.M., Dunand, D.C., 2006. Synthesis of nickel-aluminide foams by pack-aluminization of nickel foams. *Intermetallics* 9, 581–589.
- XXIII. N. Vialas, D. Monceau, B. Pieraggi, *Mater. Sci. Forum* 461–464 (2004) 747–754.
- XXIV. Lou, D.C., Akselesen, O.M., Onsoien, M.I., Solberg, J.K., Berget, J., 2006. Surface modification of steel and cast iron to improve corrosion resistance in molten aluminium. *Surf. Coat. Technol.* 200, 5282–5288.
- XXV. Zhou, C., Hu, H., Gong, S., Young Kim, K., 2006. A study of aluminide coating on TiAl alloys by the pack cementation method. *Mater. Sci. Eng. A341*, 169–173.

- XXVI. Asociación Española de Pilas de Combustible. Mundo Científico nº 233, Abril 2002, p. 66 I Ciclo conferencias divulgación CSIC - Fundación BBVA.
- XXVII. Pacala S, Socolow R. Stabilization wedges: solving the climate problem for the next 50 years with current technologies. *Science* 2004;305: 968–72.
- XXVIII. Nation Master database:  
a. [http://www.nationmaster.com/graph/env\\_co2\\_emi\\_percapenvironmentco2emissions-per-capita](http://www.nationmaster.com/graph/env_co2_emi_percapenvironmentco2emissions-per-capita).
- XXIX. WEC/IIASA. Global energy perspectives to 2050 and beyond. World Energy Council Report, 1995.
- XXX. Hirschenofer J.H., Stauffer D.B., Engelman R.R. and Klett M.G.. Fuel Cell Handbook. Fourth edition, November 1998, Parsons Corporation, Reading, PA 19607, US. DOE/FETC-99/1076.
- XXXI. Hydrogen energy and Fuel Cells: A vision of our future, report of the European Commission's High Level Group (HLG) on Hydrogen and Fuel Cells:  
a. [https://www.hfpeurope.org/uploads/59/hydrogenvisionreport\\_HLG\\_2003\\_en.pdf](https://www.hfpeurope.org/uploads/59/hydrogenvisionreport_HLG_2003_en.pdf).
- XXXII. Gielen D, Simbolotti G. Prospects for hydrogen and fuel cells. IEA Report, 2005.
- XXXIII. Getoff N. Photoelectrochemical and photocatalytic methods of hydrogen production—a short review. *Int J Hydrogen Energy* 1990;15:40717.

## ANEXO A

### ACERO FERRITICO Fe-9Cr-1Mo T91

Debido a las exigencias en cuanto a temperatura, presión y ambientes agresivos en plantas de procesos químicos, de refinación y petroquímica y de conversión de carbón, se han desarrollado algunas aleaciones de Fe-Cr-Mo T91 modificados con elementos de aleación como Vanadio, Boro, Niobio y Titanio. Las altas temperaturas alcanzadas en estos procesos industriales afectan la resistencia mecánica, la deformación dimensional y la estabilidad metalúrgica de la aleación, mientras las altas presiones requieren de aleaciones con mayor resistencia o secciones con mayor espesor. Para aplicación industrial se han desarrollado principalmente tres categorías de aceros modificados:

- 2 1/4Cr-1Mo y 3Cr-1Mo modificados con V, Ti, y,
- El 9Cr-1Mo modificado con Nb (Niobio o Columbio Cd) y V, clasificado en la norma ASTM como A-335, T91 o P91.

Actualmente las plantas industriales, para incrementar la eficiencia de los procesos, operan a altas temperaturas y presiones, lo cual hace del acero T91/P91 una solución técnica y económicamente superior a otros materiales. Este material obedece a las especificaciones de diseño, planeación, fabricación y operación de las modernas plantas en construcción y cumple con las bases de las llamadas 5E's: Ecología, Eficiencia, Elasticidad, Experiencia y Economía.

Las mejores propiedades del acero Fe-9Cr-1Mo T91 modificado y su buen comportamiento en servicio en la industria de generación de energía han motivado el cambio de tuberías de aceros inoxidable por tubería de acero 9Cr-1Mo T91 modificado, en plantas industriales en países como Brasil, Estados Unidos, Inglaterra, Corea, Alemania y Dinamarca [1].

## COMPOSICIÓN

El acero 9Cr-1Mo modificado, es un acero de grado T91 según la norma ASTM A 213, si su aplicación es en tuberías para intercambiadores de calor y supercalentadores y P91 según la norma ASTM A 335, si su aplicación es en tuberías para servicio a altas temperaturas, denominado por la UNS (Sistema Unificado de numeración) como K91560, el cual hace referencia a la composición en porcentaje en peso de sus elementos, mostrada a continuación:

### Composición Química del acero:

La tabla 6 indica la composición química en porcentaje en peso de los elementos constitutivos de los aceros ferríticos **Fe-9Cr-1Mo T91** normal y modificado según la norma ASTM A 335.

**Tabla 6.** Composición química de los aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo T91 según la norma ASTM A-335. Normal y Modificado.

ELEMENTO	% PESO	%PESO
	Fe-9Cr-1Mo T91 Normal	Fe-9Cr-1Mo T91 Modificado
Carbono	0.15 Máximo	0.08-0.12
Manganeso	0.30-0.60	0.30-0.60
Fósforo	0.025 Máximo	0.020 Máximo
Azufre	0.025 Máximo	0.010 Máximo
Silicio	0.25-1.00	0.20-0.50
Cromo	8.00-10.00	8.00-9.50
Molibdeno	0.90-1.10	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	Balance

La composición y otros factores tales como el tratamiento térmico y la microestructura, determinan las propiedades mecánicas de los aceros. A continuación se presentan algunos de los efectos que los diferentes elementos que componen la aleación producen en las propiedades mecánicas de los aceros ferríticos cromo-molibdeno:

**Carbono (C):** Para aceros que contienen cromo, el contenido de carbono es benéfico en pequeñas cantidades con un porcentaje máximo de 0.15%. El carbono incrementa la resistencia a la tensión obtenida en los ensayos realizados para tiempos cortos, pero afecta la resistencia a la termofluencia a temperaturas superiores a 540°C porque los carburos pueden comenzar a esferoidizarse a tales temperaturas.

**Cromo (Cr):** Este elemento en pequeñas cantidades (más de 0.5%) es un estabilizador y formador de carburos, disminuye la grafitización y evita la esferoidización.

En mayores cantidades (más del 9%) incrementa la resistencia del acero a la corrosión (oxidación), además afecta la templabilidad. Cuando se adiciona junto con molibdeno, el cromo generalmente produce reducción de la resistencia a la termofluencia para adiciones mayores a 2%, sin embargo para temperaturas superiores a 540°C el cromo es esencial para una mejor resistencia a la oxidación, especialmente en presencia de gases de combustión.

El efecto del contenido de cromo en la resistencia a la tensión y el esfuerzo de fluencia en aceros con porcentajes de molibdeno de 0.5 a 1.0%, muestra su mejor desempeño con un porcentaje de cromo hasta del 2.25%, con mayores cantidades no se observa un efecto marcado en la resistencia mecánica, su efecto es en la resistencia a la oxidación. Esto explica las excelentes propiedades y el desarrollo que ha alcanzado el acero 2¼Cr-1Mo para desempeño a alta temperatura.

**Fósforo y Azufre (P y S):** Son considerados elementos indeseables porque reducen la ductilidad del acero a elevada temperatura, además promueven la formación de inclusiones no metálicas, que afectan la resistencia a la tensión.

**Manganeso (Mg):** Su principal función es prevenir la fragilidad en caliente al formar inclusiones de sulfuro de manganeso dispersas en la matriz.

**Molibdeno (Mo):** Este elemento de aleación es esencial en los aceros ferríticos para mejorar la resistencia a la termofluencia requerida a temperaturas por encima de 450°C. Pequeñas adiciones de molibdeno (0.1% - 0.5%) aumentan la resistencia de los aceros ferríticos a la deformación a elevada temperatura y reduce y previene la fragilización.

**Niobio o Columbio (Nb o Cd):** Su principal función es disminuir el carácter autotemplable de los aceros al cromo y junto con el molibdeno mejoran las propiedades de resistencia a la termofluencia a elevada temperatura.

**Silicio (Si):** Incrementa la resistencia del acero a elevada temperatura, además aumentan la resistencia a la oxidación de los aceros de bajo cromo en aire a alta temperatura.

También es un elemento que contribuye con la fragilidad por revenido.

**Vanadio (V):** El vanadio en porcentajes de 0.2% incrementa la resistencia a la termofluencia a elevada temperatura por la formación de carburos estables dispersos finamente en la matriz y además retarda el crecimiento de los carburos a alta temperatura.

Tienen un efecto combinado con el molibdeno en el aumento de la resistencia a la termofluencia para temperaturas mayores a 750°C. También mejora la resistencia al revenido en aceros de alto carbono y la resistencia al ataque por hidrógeno, pero puede promover el agrietamiento en caliente.

**Titanio (Ti):** En porcentajes de 0.02 % es un elemento que actúa en el refinamiento del tamaño de grano en los aceros ferríticos aumentando su

tenacidad y junto con el vanadio, aumenta la resistencia al agrietamiento por alivio de tensiones y la estabilidad de los carburos a elevada temperatura comparado con los carburos de cromo.

**Tungsteno (W):** Tiene un comportamiento similar al molibdeno y al vanadio para mejorar la resistencia a alta temperatura estabilizando carburos, formando compuestos intermetálicos o retardando la recristalización. Muestra un buen desempeño en aplicaciones nucleares, tendiendo a reemplazar al molibdeno en estos ambientes a elevada temperatura, mejorando la soldabilidad y tenacidad de los aceros Cr-Mo.

## **MICROESTRUCTURA**

Con fines de obtener mejor desempeño en condiciones de alta presión y temperatura, se han desarrollado algunas aleaciones de Cr – Mo modificado con elementos de aleación tales como: Vanadio, Boro, Niobio y Titanio.

El acero 9Cr-1Mo T91 modificado es una aleación de gran interés debido a que presenta mayor resistencia a la termofluencia y, esfuerzos admisibles superiores a un acero inoxidable (AISI 304) y otros aceros ferríticos hasta temperaturas de 600 °C (1100°F).

El acero presenta una estructura de martensita revenida producto de su correspondiente tratamiento térmico. El tratamiento térmico usado para este acero y con el cual presenta las mejores propiedades es el siguiente: Inicialmente se realiza una austenización a 1040°C por una hora, seguido de un normalizado (precipitación de finas partículas de  $(Fe, Cr)_3C$  dentro de las agujas de martensita) y un posterior revenido de la martensita por una hora a 760°C (precipitación adicional de carburos y cambios en la estructura de las dislocaciones) .

El acero 9Cr-1Mo T91 modificado presenta una microestructura estable hasta temperaturas de 650°C bajo cargas estáticas de tensión y condiciones de

termofluencia, por efecto de la formación de finas partículas de carburos de V a lo largo de la interfase de las agujas de martensita.

La estructura martensítica del acero 9Cr-1Mo T91 modificado es afectada por cargas cíclicas en fatiga a temperaturas mayores a 550°C, siendo mejor el desempeño del acero 9Cr-1Mo T91 normal para esta condición.

Las pequeñas adiciones de Nb y V en el acero modificado favorecen durante el revenido la formación de carburos (Nb,V)C y carbonitruros finamente distribuidos y de tamaño menor a 0.1  $\mu\text{m}$ .

## PROPIEDADES

Las propiedades mecánicas de este material han sido extensamente caracterizadas a nivel de laboratorio y desempeño en planta. Entre estas encontramos:

- Microestructura estable hasta 650°C bajo cargas estáticas de tensión y condiciones de termofluencia.
- A temperaturas superiores a 650°C, hay cambios microestructurales luego de la deformación por termofluencia que incluye un reordenamiento y eliminación de dislocaciones y el crecimiento de partículas de carburos. Sin embargo, cuando el material está sometido a fatiga a temperaturas superiores a 550°C, la estructura de agujas de martensita presenta cambios significativos por efecto de alta temperatura y esfuerzos cíclicos, originando una estructura con granos equiaxiales y un acelerado crecimiento de partículas de carburos.
- Altos valores de Último esfuerzo de tracción (UTS) y Último esfuerzo de fluencia, a partir de este valor se presenta deformación plástica ( $Y_s$ ). Este acero presenta además altos esfuerzos admisibles, aproximadamente dos veces mayor que el del acero 9Cr-1Mo T91 normal. En cuanto a la termofluencia, este material muestra alta resistencia por encima de 550°C.

- Presenta además, mejores propiedades de impacto por bajas temperaturas de transición y alta absorción de energía.
- Buena soldabilidad en secciones gruesas y delgadas. Además presenta alta resistencia al agrietamiento por relevo de tensiones y menor riesgo de agrietamiento por fatiga térmica comparado con aceros Cr-Mo de baja aleación.
- Relativa alta conductividad térmica y bajos coeficientes de expansión térmica.
- Buena resistencia a la corrosión y al agrietamiento en ambientes acuosos y gaseosos (Hidrógeno).

La mayor resistencia de esta aleación se debe a dos factores principales: Primero, las finas partículas precipitadas de carburos  $M_{23}C_6$  formadas en los carburos o nitruros de Nb, Nb(C,N) que precipitan en primera instancia durante el tratamiento térmico. Segundo, el Vanadio difunde en los carburos  $M_{23}C_6$  y retarda su crecimiento durante la exposición a alta temperatura, precipitando en las interfaces de las agujas de martensita como  $V_4C_3$ . Esta fina distribución de carburos  $M_{23}C_6$  por efecto del Nb y su crecimiento retardado por efecto de V, proveen estabilidad microestructural incrementando la resistencia del material por largos periodos de tiempo a la temperatura de servicio y la resistencia a la corrosión.

## ANEXO B

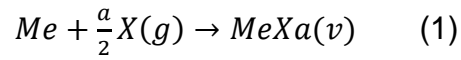
**Chromizing (Cromatizado):** Consiste en la difusión de cromo en la superficie de aceros al carbono, cromo molibdeno y austeníticos. Puede ser aplicado con las mismas técnicas que la difusión del aluminio. Cuando el cromo difunde en aceros de medio y alto carbono, se forman carburos de cromo en la superficie y en el sustrato puede resultar una decarburación lo cual genera degradación de las propiedades mecánicas y de la soldabilidad del sustrato metálico. La decarburación superficial del acero es particularmente dañina para la fatiga. También se forman granos columnares a través de la capa de difusión que puede causar potenciales zonas de corrosión.

**Cr – Si (Cromo-Silicio):** El silicio adicionado a los procesos base cromo reduce la formación de la capa superficial rica en carburos de cromo y se obtiene una zona de difusión más homogénea, al actuar como estabilizador de la ferrita. Reduce la decarburación del sustrato (del 20 al 50%) al disminuir la afinidad entre el cromo y el carbono y la presencia de granos columnares. El contenido de silicio está entre 1 y 3% para una buena resistencia a la corrosión, porcentajes mayores afectan la soldabilidad. También el silicio se combina con el aluminio para obtener igualmente mejores propiedades mecánicas en depósitos sobre aleaciones cromo molibdeno, con un comportamiento similar a los depósitos base cromo – silicio.

### Limitaciones Cementación Empacada

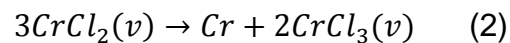
El proceso de cementación empacada está limitado por dos procesos de difusión en serie, el primero, por la difusión gaseosa de la especie volátil hacia el sustrato para la cual, la velocidad está controlada por la diferencia entre la presión parcial de cada especie gaseosa en el horno y la interfase sustrato-mezcla (pack) y en 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.

Durante el proceso de cementación empacada los elementos reactivos a depositar reaccionan con el activador o activadores utilizados de acuerdo con la reacción principal:



Para este caso (Me) corresponde a Al y (X) es Cl, utilizando como activador del proceso la sal  $NH_4Cl_2$ .

Sobre la superficie del material a recubrir se pueden presentar dos tipos de reacciones. Una reacción de disociación, en la cual existe sobre la superficie un desprendimiento del elemento a difundir como se muestra a continuación:



Una reacción de desplazamiento donde existe pérdida generalmente de Fe(s) desde el substrato hacia el medio gaseoso de acuerdo con la siguiente reacción:

