

**OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE UN ACERO T91 MODIFICADO  
RECUBIERTO CON Cr-Si Y Ni-Cr-Si PARA APLICACIONES EN  
CELDA COMBUSTIBLES**

**WILMER EDUARDO AMOROCHO CIPAGAUTA  
JHON RAFAEL WANDURRAGA ROJAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2010**

**OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE UN ACERO T91 MODIFICADO  
RECUBIERTO CON Cr-Si Y Ni-Cr-Si PARA APLICACIONES EN  
CELDA COMBUSTIBLES**

**WILMER EDUARDO AMOROCHO CIPAGAUTA  
JHON RAFAEL WANDURRAGA ROJAS**

**Proyecto de grado para optar el título de Ingeniero Químico**

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

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

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2010**

## AGRADECIMIENTOS

Los autores presentan sus agradecimientos a:

Nuestra directora de proyecto **Luz Stella Quintero**, por sus conocimientos brindados para el desarrollo experimental del proyecto.

Al codirector del proyecto **Dionisio Laverde**, por su experiencia y asesoría en la realización de pruebas experimentales.

A los profesores **Hugo Estupiñan, Darío Peña y Custodio Vásquez**, por su valiosa colaboración durante el desarrollo del proyecto.

A las ingenieras **Nerly Montañez, Laura Quiroz y Marcela Gélvez**, estudiantes de maestría e integrantes del GIC, por compartir sus conocimientos.

A **Martin Lizcano, Carlos Mejía y Jacqueline Saavedra** por sus valiosos aportes en el desarrollo de las pruebas experimentales.

A la Corporación para la Investigación en Corrosión, por su pertinente colaboración.

Al químico **José Luis Pinto** por su paciencia.

A todos los que creyeron en nosotros.

## DEDICATORIA

*A* arquitecto del universo por darnos la habilidad para descubrir sus secretos.

*A* mi familia y compañera sentimental por su amor y apoyo incondicional.

*A* la familia UFS por su dirección y aporte en el desarrollo de esta etapa de mi vida.

*Y* en fin, a toda la sociedad.

*Wisner Eduardo Amorocho Cipagauta.*

*A* Dios por mantenerme con vida y darme sabiduría en los momentos de angustia.

*A* ser que me dio la vida y me educó, por su amor y comprensión, por su ternura y por

*hacer de este humano alguien útil. Mami*

*A* toda mi familia, mis hermanas, mis tíos Rojas y mi futura Esposa por ser

*pacientes y darme ese amor que tanto necesito.*

*Jhon Rafael Wandurraga Rojas*

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN .....	17
1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA .....	19
1.1 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO .....	19
1.2 ACERO FERRÍTICO T91 MODIFICADO .....	20
1.3 CEMENTACIÓN EMPACADA .....	21
1.4 NIQUELADO .....	23
1.5 OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA .....	25
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
2.1 ADQUISICIÓN DEL MATERIAL .....	26
2.2 PREPARACIÓN DE MATERIALES Y ADECUACIÓN DE EQUIPOS .....	28
2.2.1 Preparación de probetas .....	28
2.2.2 Preparación de mezcla (pack) para cementación empacada .....	29
2.2.3 Adecuación de equipos principales utilizados .....	29
2.3 ENSAYOS DE CEMENTACIÓN EMPACADA .....	31
2.4 ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN .....	32
2.5 ENSAYOS DE OXIDACIÓN .....	33
2.6 TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y MEDICIÓN .....	34
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	35
3.1 RESULTADOS DE ENSAYOS DE CEMENTACIÓN EMPACADA.....	35
3.1.1 Microscopía electrónica de barrido. ....	36
3.1.2 Difracción de rayos X.....	44
3.2 RESULTADOS DE ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN .....	45
3.3 RESULTADOS DE ENSAYOS DE OXIDACIÓN .....	45

3.3.1 Difracción de rayos X.....	48
4. CONCLUSIONES .....	50
5. RECOMENDACIONES.....	51
BIBLIOGRAFÍA .....	52
ANEXOS.....	56

## LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición química del baño tipo watts y condiciones de operación para electrodeposición de Níquel.....	33
Tabla 2. Metodología experimental de oxidación a 800°C.....	34
Tabla 3. Resultados de ensayos preliminares de cementación empacada .....	35
Tabla 4. Elementos presentes en cada espectro obtenido con su respectivo porcentaje en peso, porcentaje atómico, compuestos presentados y algunas observaciones.....	43
Tabla 5. Cristalinos reportados en pruebas de micro difracción de rayos X para un acero T91 modificado con barrera Cr-Si.....	44
Tabla 6. Ganancia de peso de un acero T91 modificado expuesto a altas temperaturas, utilizando medición gravimétrica discontinua.....	45
Tabla 7. Observación por inspección visual y microscopía óptica.....	46
Tabla 8. Cristalinos reportados en pruebas de difracción de rayos X para un acero T91 modificado con barrera Cr-Si expuesta a 800 °C por un tiempo de 455 horas de oxidación.....	49

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Principios de operación de la celda de combustible de óxido sólido .....	19
Figura 2. Esquema del proceso de cementación empacada. ....	22
Figura 3. Diagrama de flujo de las actividades principales. ....	27
Figura 4. Representación esquemática de las probetas utilizadas.. ....	28
Figura 5. Horno tubular horizontal acondicionado para realizar ensayo de cementación empacada. ....	30
Figura 6. Horno Carbolite Rotatory. ....	31
Figura 7. Montaje de probeta-soporte para la oxidación. ....	31
Figura 8. Montaje para electrodeposición de Níquel. ....	33
Figura 9. Acero T91 modificado. Morfología de granos columnares del recubrimiento Cr-Si obtenido por difusión. Ataque químico Nital 5%. ....	36
Figura 10. Micrografía SEM y Análisis de línea en %atómico vs profundidad de la muestra con recubrimiento de Cr-Si difundido .....	37
Figura 11. Mapeo de elementos presentes en la muestra con recubrimiento de Cr-Si difundido. Vista transversal. ....	38
Figura 12. Espectros obtenidos en diferentes puntos de la muestra con recubrimiento de Cr-Si. ....	39
Figura 13. Micro difracción de rayos X de un acero T91 modificado con barrera Cr-Si. ....	44

Figura 14. Ganancia de peso vs tiempo de exposición a 800°C del acero T91 modificado con y sin recubrimiento en atmosfera oxidante .....	46
Figura 15. Acero T91 modificado con barrera Cr-Si expuesto a 800°C durante 455 horas.....	47
Figura 16. Acero T91 modificado con barrera Ni-Cr-Si expuesto a 800°C durante (a) 60 horas y (b) 100 horas. Desprendimiento parcial de la barrera.....	48
Figura 17. Micrografía del acero desnudo T91 modificado expuesto a 800°C durante 455 horas.....	48
Figura 18. Difracción de rayos X para un acero T91 modificado con barrera Cr-Si expuesta a 800 °C por un tiempo de 455 horas de Oxidación. ....	49

## LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Composición Química del acero T91 modificado.....	56
ANEXO B. Reacciones típicas que se presentan durante un proceso de cementación empacada tradicional.....	58
ANEXO C. Ensayos preliminares de cementación empacada.....	59
ANEXO D. Preparación y adecuación de los electrodos de grafito para electrodeposición de Níquel.....	60
ANEXO E. Micrografías del corte transversal de las probetas obtenidas de los ensayos de cementación empacada, electrodeposición y oxidación.....	61
ANEXO F. Mapeo de elementos presentes en la capa superficial de la muestra con recubrimiento de Cr-Si difundido. Vista transversal .....	64
ANEXO G. Micrografía SEM y Análisis de línea en %atómico vs profundidad de la de la muestra con recubrimiento de Cr-Si difundido .....	65

## RESUMEN

**TITULO:** OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE UN ACERO T91 MODIFICADO RECUBIERTO CON Cr-Si Y Ni-Cr-Si PARA APLICACIONES EN CELDAS COMBUSTIBLES\*.

**AUTOR:** AMOROCHO CIPAGAUTA, Wilmer Eduardo\*\*

WANDURRAGA ROJAS, Jhon Rafael\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Celda de combustible de óxido sólido, cementación empacada, acero T91 modificado, corrosión a alta temperatura.

## CONTENIDO

La investigación desarrollada se centraliza en la necesidad de disminuir costos en la fabricación de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) utilizando como matriz el acero T91 modificado, difundiendo cromo y silicio sobre la superficie mediante una técnica denominada cementación empacada con el objetivo de controlar el fenómeno de corrosión.

Se realizaron pruebas para determinar las mejores condiciones y obtener un recubrimiento apreciable, manipulando variables como la temperatura, tiempo de residencia y densidad volumétrica de la mezcla.

Una vez obtenidos los recubrimientos por difusión de Cr-Si, se tomaron algunas muestras y se aplicó electroquímicamente un recubrimiento de Ni sobre la superficie y luego se introdujeron simultáneamente con las muestras sin y con barrera de Cr-Si en un horno a 800 °C en aire y posteriormente se analizó la resistencia a la oxidación por gravimetría discontinua. Se hizo un análisis visual de las muestras con recubrimientos y oxidadas por medio de microscopía óptica con el objeto de observar irregularidades y espesores de las capas formadas; se caracterizó por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, identificando de esta forma los elementos y compuestos intermetálicos y los óxidos formados en la superficie.

Se logró disminuir la velocidad de oxidación del acero T91 modificado con barrera térmica de Cr-Si aproximadamente en un [87-89.9]% en una atmósfera oxidante a una temperatura de 800°C.

---

\* Proyecto de Grado.

\*\* Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ing. Luz Stella Quintero Rangel Ph.D candidate, Codirector: Ph.D Dionisio Laverde Cataño

## ABSTRACT

**TITLE:** HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF A MODIFIED T91 STEEL RECOVERED WITH Cr-Si AND Ni-Cr-Si FOR APPLICATION IN FUEL CELLS\*

**AUTHOR:** AMOROCHO CIPAGAUTA, Wilmer Eduardo\*\*

WANDURRAGA ROJAS, Jhon Rafael\*\*

**KEY WORDS:** Solid oxide fuel cell, pack cementation, modified T91 steel, high temperature corrosion.

## CONTENT

The research developed is focused on the necessity of decreasing costs in solid oxide fuel cells fabrication (SOFC) using as a matrix modified T91 steel, and spreading chromium and silicon on the surface by means of a technique called pack cementation with the purpose of controlling corrosion phenomenon.

Tests were carried out to determine the best conditions and to obtain an appreciable cover, manipulating variables as temperature, residence time and volumetric density of mixture.

Once covers were obtained by Cr-Si diffusion, some samples were taken and a Ni cover was electrochemically applied on the surface. Then, they were simultaneously introduced with samples with and without Cr-Si barrier in an 800°C oven in air and subsequently it was analyzed oxidation resistance by discontinuous gravimetry. It was made a visual analysis of the samples with covers and oxidations by means of an optic microscopy with the purpose of observing irregularities and thicknesses of layers formed. It was characterized by X-Ray diffraction and scanning electron microscope, identifying in this way, the elements and intermetallic compounds and oxides formed in the surface.

It achieved lower the oxidation rate of modified T91 steel with Cr-Si thermal barrier approximately [87-89.9] % in a oxidizing atmosphere a temperature of 800 °C.

---

\* Graduation Project.

\*\* Universidad Industrial de Santander. Faculty of Physical-Chemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Director: Eng. Luz Stella Quintero Rangel Ph.D candidate, Codirector: Ph.D Dionisio Laverde Cataño.

## INTRODUCCIÓN

El agotamiento de combustibles fósiles ha preocupado a la humanidad, ya que gran parte de la energía utilizada a nivel mundial proviene de su transformación, sumado el gran efecto degradante que le genera al medio ambiente, causado por los gases provenientes de su combustión. Debido a este gran problema que enfrenta la sociedad, se han desarrollado sistemas alternativos para la generación de energía limpia y efectiva, entre los que se encuentran las Celdas Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC), donde se presentan como una de las principales opciones a corto y/o mediano plazo, además, las SOFC muestran gran ventaja en su comercialización comparado con otros tipos de celdas.

Recientemente ha aumentado el interés por desarrollar interconectores metálicos eficientes y rentables, y así reemplazar el material cerámico tradicional que se usa en las pilas SOFC a altas temperaturas (900-1000°C), cuyo problema es la fabricación de los mismos por ser frágiles, además de ser muy costosos. Más específicamente, los materiales de interconectores metálicos requieren tener una excelente estabilidad superficial, resistencia de corrosión y oxidación entre 600 y 800°C, alta conductividad eléctrica a través del tiempo, buena estabilidad termo-mecánica, compatibilidad con otros componentes de la pilas (electrodos), un coeficiente de expansión térmica similar al del electrolito y un bajo costo [1-5]. Los materiales metálicos son de fácil fabricación, bajo costo, y tienen buenas características eléctricas y mecánicas que se requieren para su respectiva utilización en interconectores de SOFC.

Los aceros inoxidable ferríticos se han considerado como materiales candidatos para utilización en interconectores en celdas de combustibles de óxido sólido (SOFC) que funcionan a temperaturas alrededor de 800°C. Sin embargo, se ha presentado un problema en estas aleaciones como la formación de una película de óxido de cromo bajo las condiciones de funcionamiento de la SOFC. La película de cromo continuamente puede crecer durante la operación de la celda,

conduciendo a la alta resistencia eléctrica y así degradando el funcionamiento de la pila, a su vez, presentándose formación de compuestos de cromo volátil (VI) en la atmósfera catódica, como  $\text{CrO}_3$  y  $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{O}_2$ , y la deposición subsecuente en la interface cátodo/electrolito, obstaculizando el proceso de la transferencia de carga en la interface degradando el funcionamiento de la celda [6]. Para evitar estos problemas se ha venido investigando la utilización de recubrimientos que sirven como una barrera para inhibir el crecimiento de la película en el acero inoxidable y para prevenir la migración del Cr hacia el exterior a través del recubrimiento.

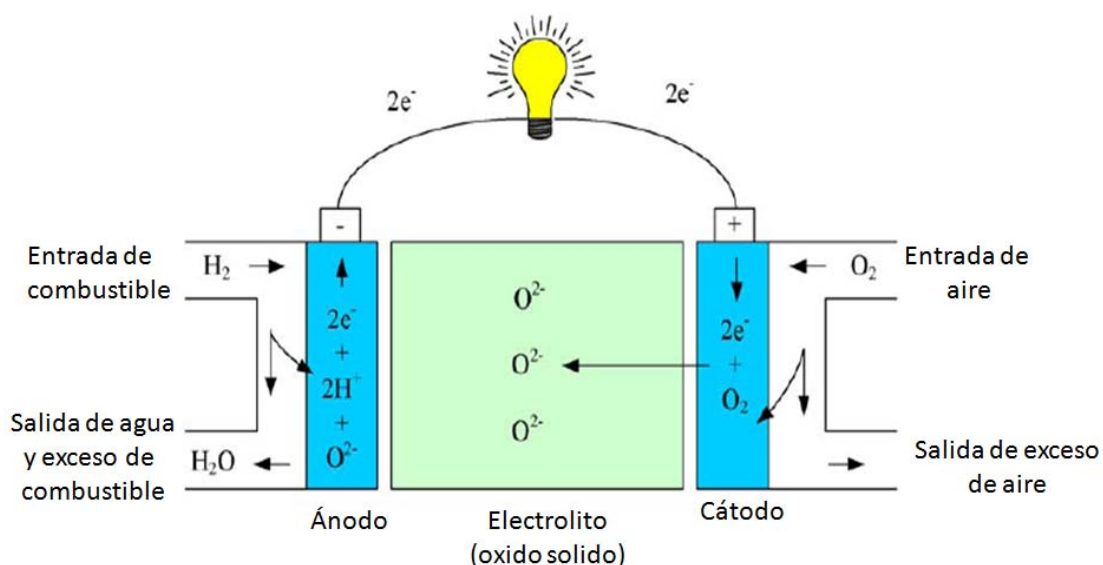
En esta investigación se aplicó un recubrimiento por difusión de Cr-Si utilizando la técnica de cementación empacada con el objeto de modificar la concentración de la superficie de un acero T91 modificado, posteriormente se aplicó un recubrimiento de Ni utilizando la técnica de electrodeposición para mejorar la conductividad eléctrica y evitar la volatilidad del cromo. Se evaluó la resistencia a la oxidación a  $800^\circ\text{C}$  del acero con recubrimientos de Ni-Cr-Si y Cr-Si. El recubrimiento con Cr-Si formó una película de óxido protectora sobre la superficie del metal, mientras que el de Ni-Cr-Si presentó desprendimientos de la capa electrodepositada de Níquel.

# 1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

## 1.1 CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

La celda combustible de óxido sólido (SOFC) es una fuente de energía electroquímica que convierte directamente la energía de una reacción química en energía eléctrica de forma eficiente, que consiste en un ánodo, un cátodo y un electrólito. En la Figura 1 se muestra los principios de operación de una celda de combustible de óxido sólido.

Figura 1. Principios de operación de la celda de combustible de óxido sólido [7]



Fuente: J.M. Andujar, F. Segura. Fuel cells: History and updating.

Para alcanzar niveles útiles de energía eléctrica y aumentar el rendimiento del voltaje, se apilan múltiples celdas, estas están unidas por interconectores que sirven para unir físicamente las celdas individuales en un apilamiento y también como una barrera para evitar la mezcla entre los gases combustible y oxidante. El interconector está en contacto con el ánodo de una celda y el cátodo de la siguiente, deben ser estables en ambientes oxidantes (lado del cátodo) y reductor (lado del ánodo). Por lo tanto, durante la operación de una SOFC, los interconectores deben ser térmicamente, químicamente, y mecánicamente

estables durante la exposición simultánea a una atmósfera oxidante en el lado del cátodo y atmósfera reductora en el lado del ánodo durante miles de horas a temperaturas elevadas con numerosos ciclos térmicos [8].

## **1.2 ACERO FERRÍTICO T91 MODIFICADO**

Los aceros ferríticos de baja aleación son extensamente usados en plantas de refinación en la industria química y en plantas generadoras de energía en equipos sometidos a presión y alta temperatura como domos y tuberías de calderas acuotubulares, reactores, intercambiadores de calor, etc. Su resistencia a la termofluencia se debe a dos efectos principales: mayor solución sólida en la matriz ferrítica por el carbono, el cromo y el molibdeno y la fina precipitación de carburos en toda la matriz de la aleación.

El acero T91 modificado es una aleación de gran interés porque 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) [9].

De manera general, el acero ferrítico a nivel de laboratorio presenta las siguientes características: [10]

- Microestructura estable hasta 650°C bajo cargas estáticas de tensión y condiciones de termofluencia.
- Altos valores de UTS y Ys desde temperatura ambiente hasta 700°C
- Alta resistencia al creep por encima de 550°C.
- Mejores propiedades de impacto por bajas temperaturas de transición y alta absorción de energía.
- Buena soldabilidad en secciones gruesas y delgadas.
- Relativa alta conductividad térmica y bajos coeficientes de expansión térmica.
- Buena resistencia a la corrosión y al agrietamiento en ambientes acuosos y gaseosos.

La composición química y la influencia de algunos elementos en la aleación se encuentran en el Anexo A [11].

### **1.3 CEMENTACIÓN EMPACADA**

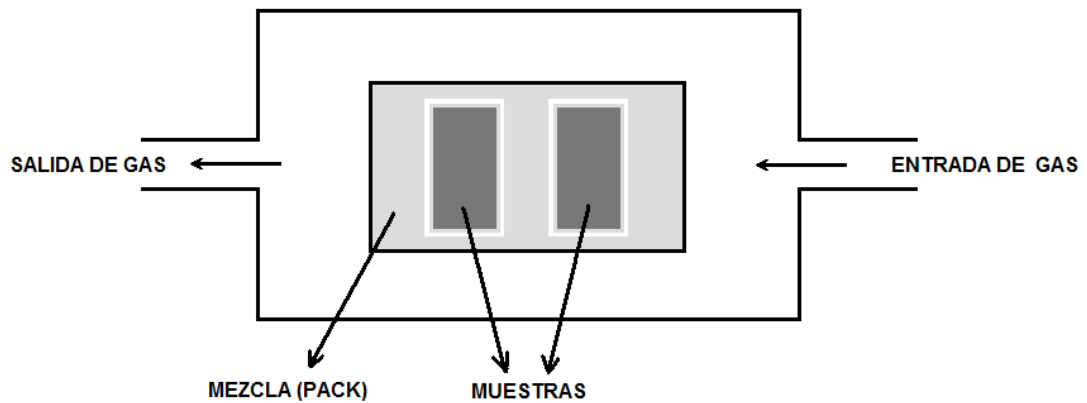
Según lo describe la literatura [12,13 y 14], La técnica de cementación empacada consiste en introducir el material a recubrir en una mezcla (pack) de tres compuestos básicos:

- Un polvo de aleación de los elementos a depositar o una mezcla en polvo de los mismos
- Una sal de haluros que actúa como activador para la reacción química y así proporcionar que los elementos se depositen en la superficie del sustrato.
- Un relleno inerte como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ .

En la Figura 2 se muestra una representación esquemática del proceso de cementación empacada.

Todos se introducen en composiciones optimizadas termodinámicamente para producir una fase de vapor capaz de formar un depósito metálico en la superficie del sustrato. El proceso de la cementación empacada, semejantemente al CVD, es un sistema complejo donde la termodinámica química, la cinética de reacción, la transferencia de masa y el crecimiento cristalino desempeñan funciones importantes. Los pasos fundamentales implicados en un proceso típico de cementación empacada son los siguientes: Las especies gaseosas reactivas (precursores) son formadas por la reacción de los activadores con el polvo que contienen los elementos a depositarse. Al llegar los precursores gaseosos a la superficie de la muestra, son absorbidos y reaccionan en la superficie para difundir un nuevo elemento protector hacia el interior del metal. El proceso es fácil de actuar, barato, y se puede acomodar a sustratos del tamaño y de diversas formas y puede producir un recubrimiento uniforme del espesor deseado.

Figura 2. Esquema del proceso de cementación empacada.



El proceso de cementación empacada está limitado por dos procesos de difusión en serie: [15]. En 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. En el Anexo B se muestran las diferentes reacciones típicas que se presentan durante un proceso de cementación empacada tradicional.

Los elementos más comunes a depositar son aluminio (aluminizado), cromo (cromizado) y silicio (siliconizado). Además, puede depositarse una combinación de estos elementos para mejorar las propiedades del recubrimiento como, por ejemplo, la deposición a base de cromo-silicio.

**Base 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 descarburación 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.

**Ventajas y Limitaciones de la cementación empacada.** [16] Los procesos de recubrimientos por difusión mediante cementación empacada tienen diversas ventajas comparadas con otras técnicas para producir recubrimientos resistentes a alta temperatura, algunas de ellas 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.

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.

#### **1.4 NIQUELADO**

El Níquel junto con el cromo, son los metales que en la galvanotecnia se han utilizado en mayor escala, tanto para protección contra la corrosión como para fines decorativos sobre hierro, acero, latón, cobre. En el níquel puede conseguirse un hermoso brillo, no solamente por medio del pulido sino también con los llamados de níquel brillante, aún cuando el metal base no haya alcanzado un brillo muy intenso. Como consecuencia de la buena estabilidad química del níquel, el brillo se mantiene inalterable por largo tiempo. En la práctica existe una gran similitud de baños de níquel que según el contenido de sales de níquel pueden funcionar con diversas densidades de corriente. Los baños contienen sulfato de

níquel, cloruro de níquel y ácido bórico, y también otros productos como abrillantadores, detergentes, etc. [17]

El sulfato de níquel es la principal fuente de iones níquel en estos electrolitos y su concentración determina la densidad de corriente límite para obtener depósitos de níquel. Pueden existir sales según la temperatura de cristalización como  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en muchos casos la sal es una mezcla de estas dos sales, lo cual hace impracticable especificar la pureza del sulfato de níquel en términos del metal.

El cloruro de níquel se obtiene como  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Mejora la disolución de los ánodos, en caso de utilizar ánodos electrolíticos de níquel se incrementa la conductividad del electrolito, lo que reduce el voltaje requerido para conseguir una densidad de corriente indicada.

El ácido bórico es un ácido muy débil y se usa como agente tampón en un pH de 5 a 6; se emplea para ayudar a producir depósitos más dúctiles, blancos y especulares.

Para conseguir una gran velocidad de trabajo es preciso utilizar grandes densidades de corriente, y, por lo tanto, emplear baños con el mayor contenido posible de sal metálica. Estos baños deben utilizarse sólo en caliente para disminuir su resistencia y las polarizaciones que pueden presentarse por las elevadas densidades de corriente de varios  $\text{A}/\text{dm}^2$ .

La temperatura de los baños de niquelado en caliente debe ser vigilada con toda atención, por ser esencial para su correcto funcionamiento. Muy frecuentemente, antes de niquelar se aplica sobre la superficie del sustrato una capa intermedia de cobre, rara vez de latón, con el fin de reducir la porosidad del recubrimiento del níquel y mejorar su adherencia.

## 1.5 OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

La combinación de metales con el oxígeno es la causa más frecuente de la corrosión de los materiales a temperaturas elevadas (mayor de 400°C). La oxidación a alta temperatura es llamada también oxidación directa u oxidación seca. Cuando se combina un metal con un átomo o grupo molecular y pierde electrones, tiene lugar una reacción de oxidación. También se oxida un metal, perdiendo electrones al pasar de una valencia a otra. Por consiguiente, el término oxidación está reservado para la conversión de materiales metálicos a productos oxidados por interacción con un gas o mezcla de gases oxidantes. La corrosión puede conducir a corrosión uniforme, picadura o ataque intergranular, presentando una morfología similar a la de los sistemas acuosos.

El ataque intergranular a alta temperatura es un tipo localizado de oxidación interna, que involucra la disolución y difusión de metaloides al interior de la aleación formándose productos de oxidación al interior de la matriz. Los mecanismos dentro de los cuales un metal puro o aleación se oxidan a elevadas temperaturas pueden interpretarse como una serie de pasos sucesivos, como sigue:

- a. Adsorción inicial del oxígeno sobre el metal.
- b. Reacción química para formar la capa de óxido sobre el metal.
- c. Nucleación y crecimiento lateral del óxido, además se presentará una difusión del oxígeno hacia el interior del metal.
- d. Formación de una capa de óxido continua que puede proteger el metal. El oxígeno difundido en el interior del metal contribuye en la formación de la oxidación interna.
- e. Formación de una capa de óxido no protectora debido a su excesivo espesor con evidencia de varios defectos internos como microgrietas, cavidades y porosidades.
- f. Presencia de macrogrietas en la capa de óxido y posible evidencia de fases fundidas de óxido y evaporación del mismo.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de la presente investigación, se realizó una continua revisión bibliográfica con el propósito de definir detalladamente cada una de las actividades de la fase experimental. Esta fase estuvo constituida principalmente por tres etapas básicas:

- Aplicación del proceso de cementación empacada para obtener un recubrimiento por difusión de Cr-Si.
- Aplicación de la técnica de electrodeposición para obtener un recubrimiento superficial de Ni.
- Realización de ensayos de oxidación a 800°C.

Posteriormente del proceso de cementación empacada, electrodeposición y oxidación se utilizó la técnica de microscopía óptica respectivamente para analizar y garantizar la formación del recubrimiento y/o las diferentes capas formadas. Y, por último, se caracterizó aplicando la técnica Difracción de rayos X (DRX) y Microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar los elementos y compuestos químicos presentes de cada una de las capas formadas antes y después de la oxidación.

En la Figura 3 se define un diagrama general de las actividades principales para el desarrollo de la presente investigación.

### 2.1 ADQUISICIÓN DEL MATERIAL

Para la ejecución de la presente investigación se adquirieron los materiales necesarios para su desarrollo experimental:

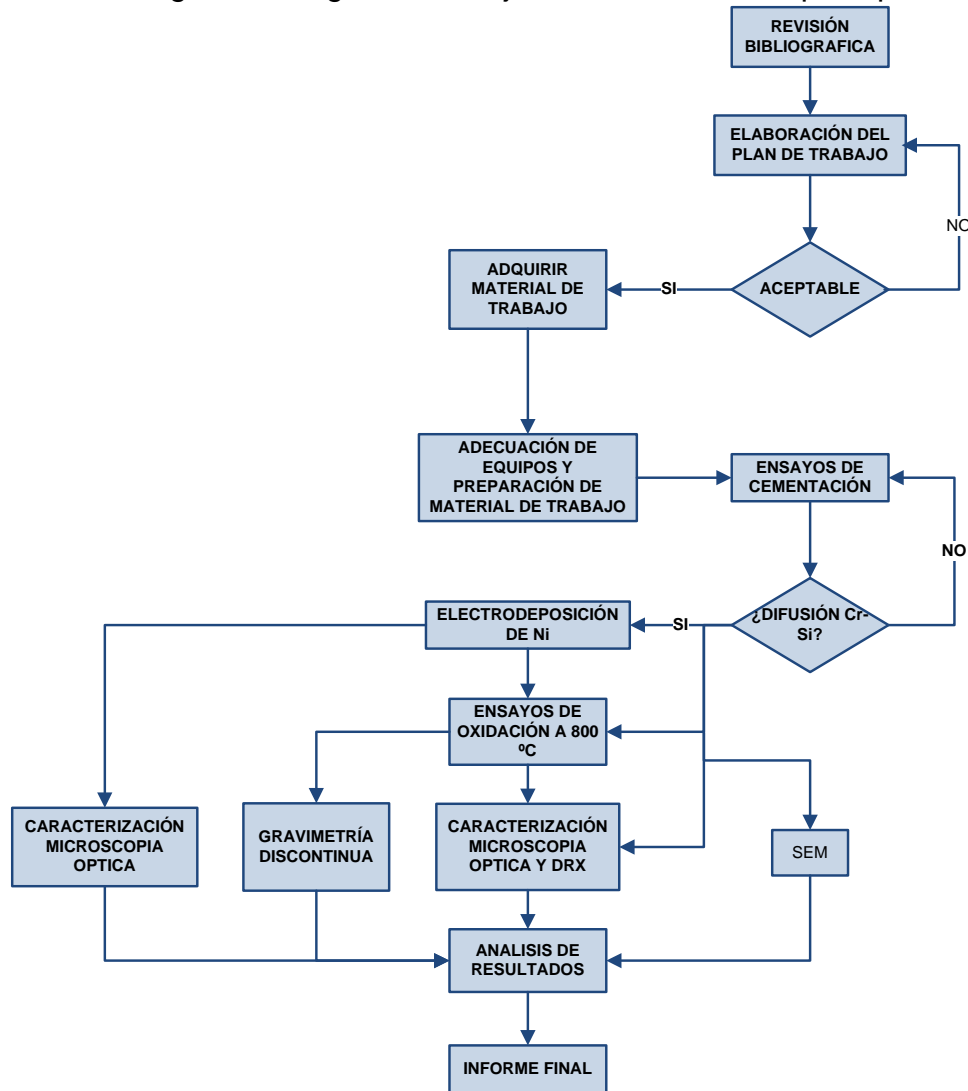
Se extrajeron las probetas a partir de una sección de un tubo de acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado<sup>1</sup> suministrado por el Instituto Colombiano de Petróleos-ICP.

---

<sup>1</sup> La composición química y la influencia de algunos elementos de aleación se encuentran en el Anexo A.

Algunos reactivos necesarios para el proceso de cementación empacada como el Cr y el SiC en polvo también fueron suministrados por el mismo.

Figura 3. Diagrama de flujo de las actividades principales



Se contó con apoyo en suministro de materiales y reactivos con los diferentes grupos de investigación de la Universidad Industrial de Santander-UIS, entre estos tenemos:

El cemento cerámico (Aerofrax-Erecos) utilizado para sellar el crisol-tapa en el proceso de cementación empacada fue suministrado por el laboratorio de

fundición de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Las sales de Níquel necesarias para el proceso de electrodeposición de Níquel fueron suministradas por el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y ambiente-GIMBA. La alúmina utilizada para pulimiento a paño de probetas y la resina para el montaje de las mismas fueron suministradas por la Corporación de Investigación de Corrosión-CIC.

Los demás materiales se encontraron disponibles en las instalaciones del Grupo de Investigación de Corrosión-GIC, y otros fueron financiados por los autores del proyecto.

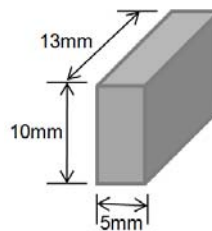
## **2.2 PREPARACIÓN DE MATERIALES Y ADECUACIÓN DE EQUIPOS.**

Los materiales y equipos utilizados en el desarrollo experimental de la presente investigación se encuentran distribuidos por cada actividad o proceso realizado, entre estos se encuentran: cementación empacada, electrodeposición, ensayos de oxidación y caracterización.

### **2.2.1 Preparación de probetas**

Se cortaron probetas por maquinado en forma de paralelepípedo recto con dimensiones de 13X10X5 mm a partir de una sección de tubo de acero ferrítico T91 modificado cómo se muestra en la Figura 4.

Figura 4. Representación esquemática de las probetas utilizadas.



Para realizar el proceso de cementación empacada fue necesario preparar la superficie de las probetas con lijas de carburo de silicio N° 320, 400 y 600.

Posteriormente se limpiaron y desengrasaron en un baño ultrasónico con acetona y luego con etanol durante 5 minutos. Finalmente se almacenaron en un desecador.

### **2.2.2 Preparación de mezcla (pack) para cementación empacada.**

La mezcla fue preparada a partir de elementos y compuestos en polvo que contiene los elementos a depositar utilizando las siguientes composiciones en peso, según el procedimiento indicado en otra publicación [18], posteriormente la mezcla fue homogenizada por 8 horas en un molino de bolas de alúmina:

- 15%Cr – Cromo en polvo como el elemento principal a difundir, < 0.315mm
- 5,5%SiC – Carburo de Silicio en polvo, < 0.2mm. Compuesto que contiene el elemento a difundir (Si).
- 4%NH<sub>4</sub>Cl – Cloruro de amonio, < 0.425mm. Sal que actúa como activador del proceso.
- 75,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Oxido de aluminio (alúmina) como material inerte, < 10µm.

### **2.2.3 Adecuación de equipos principales utilizados.**

En los ensayos de cementación empacada para obtener el recubrimiento por difusión de Cr-Si se utilizó un horno tubular horizontal de fabricación nacional que se encuentra ubicado en las instalaciones del laboratorio del Grupo de Investigación de Corrosión-GIC, se hizo su calibración y se acondicionó con algunos componentes adicionales como se observa en la Figura 5, de tal forma que cumpla con las condiciones necesarias para la realización de los ensayos.

La función de cada componente adicional son: la bala se encarga de suministrar gas (nitrógeno o argón) al horno tubular con el fin de mantener una atmósfera inerte en el sistema; la válvula reguladora de Nitrógeno se encarga de controlar la presión del gas que entra al sistema manteniéndolo en 19psi; el flujómetro controla el flujo de gas inerte que entra al horno con un caudal constante de 50cc/min; el absorbente de gases (mezcla de agua y cal) retira los subproductos de las

reacciones que se generan en el horno, y de esta forma evitar taponamiento en los conductos y purificar el gas de salida a la atmósfera.

Las pruebas de oxidación se realizaron en el horno Carbolite Rotatory. Tiene un rango de operación de 100 - 1000°C y cuenta con un controlador eléctrico de temperatura cuya exactitud es de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ . (Ver Figura 6).

Las probetas sometidas a oxidación se montaron sobre un soporte inerte de alúmina para evitar que se volatilice algún residuo y contamine las probetas, a su vez, sirve como recolector de las capas desprendidas de óxido, y así garantizar una mejor inspección visual y medida gravimétrica. El montaje se observa en la Figura 7.

Figura 5. Horno tubular horizontal acondicionado para realizar ensayo de cementación empacada. 1 Bala de gas inerte (argón o nitrógeno analítico). 2 Válvula reguladora de Nitrógeno. 3 Flujómetro. 4 Entrada de gas inerte. 5 Controlador de temperatura. 6 Salida de gases. 7 Absorbente de gases (mezcla de agua y cal)

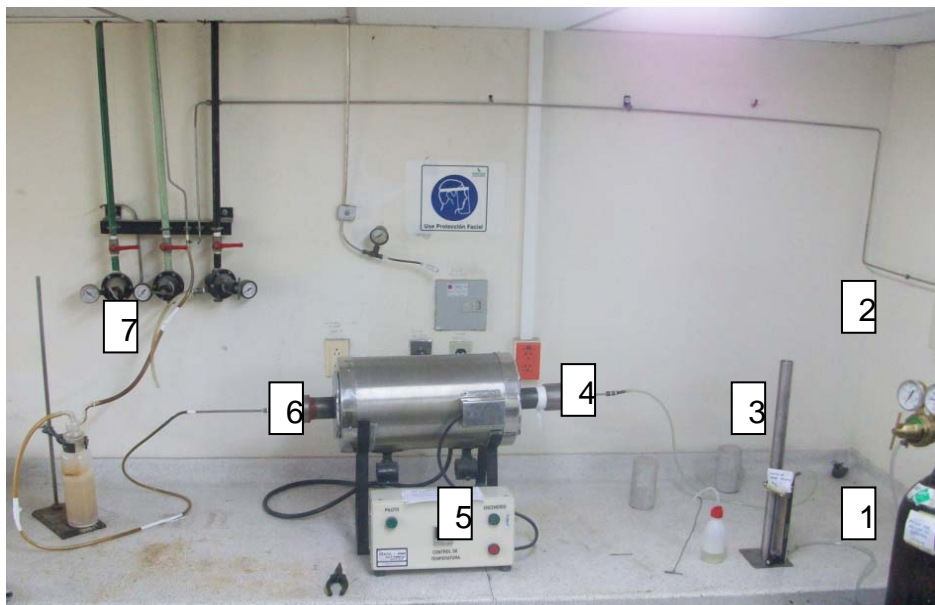


Figura 6. Horno Carbolite Rotatory.



Figura 7. Montaje de probeta-soporte para la oxidación.



### **2.3 ENSAYOS DE CEMENTACIÓN EMPACADA**

Para obtener las mejores condiciones de trabajo se hicieron algunas pruebas preliminares teniendo en cuenta las siguientes variables: temperatura, tiempo y densidad volumétrica de la mezcla en el sistema mezcla-probeta-crisol. En el Anexo C se encuentra una Tabla donde se especifican las condiciones de esas pruebas.

De manera general los pasos que se siguieron en los ensayos de cementación fueron los siguientes:

- Preparación de la mezcla
- Homogenización y molienda de la mezcla por medio de molino de bolas cerámicas por un período de 8 horas.

- Precalentamiento de la mezcla en una mufla por 2 a 3 horas a una temperatura entre 130 -150°C para retirar posible humedad.
- Preparación de las probetas, pulido hasta lija 600, lavado, secado y pesado.
- Empaquetamiento de la mezcla y las probetas a cementar en el crisol de alúmina, asegurar el sistema tapa-crisol con alambre y posterior sellado del mismo con cemento cerámico.
- Precalentamiento en una mufla a 130°C por un periodo de 12 horas para fraguar el cemento cerámico Aerofrax-Erecos.
- Introducir el sistema mezcla-probeta-crisol al horno de trabajo, purgar con Nitrógeno de alta pureza para retirar el aire, precalentamiento a 130°C por un periodo de 40 minutos.
- Calentamiento del horno a 800°C y sosteniendo por 2 horas. La segunda etapa hasta 1000°C y sosteniendo por 8 horas. Completando un total de 10 horas de difusión.

## **2.4 ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN**

Después de realizar varios ensayos de cementación empacada, se seleccionaron algunas probetas para aplicar una película superficial de Níquel utilizando la técnica de electrodeposición; el montaje se observa en la Figura 8.

Antes de realizar la electrodeposición se preparó la superficie de cada probeta aplicando una lija de carburo de silicio N° 600 para eliminar rugosidades. Los electrodos de grafito fueron sometidos a un tratamiento especial como se indica en el Anexo D [19]. Después de realizar la electrodeposición de Níquel se midió el espesor obtenido utilizando la técnica microscopia óptica. Las condiciones en el cual se realizó la electrodeposición y la composición química del baño watts de Níquel se muestran en la Tabla 1.

Figura 8. Montaje para electrodeposición de Níquel.

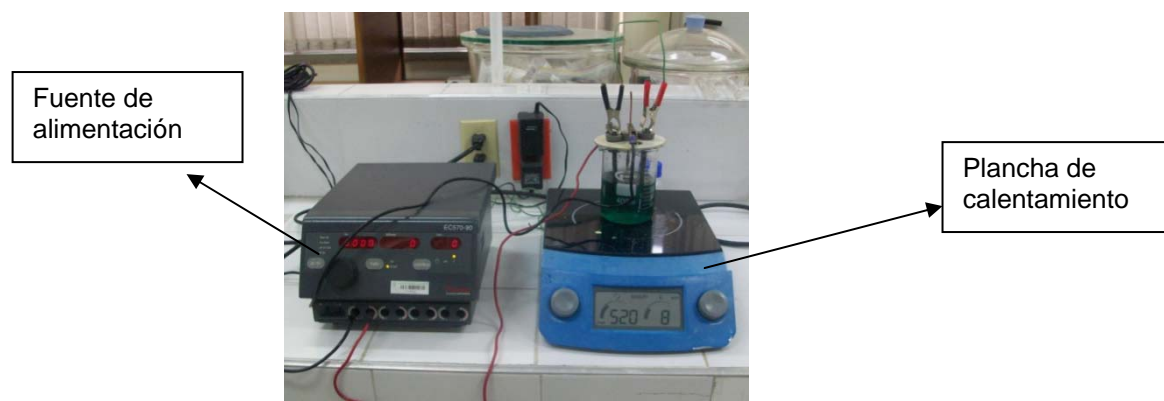


Tabla 1. Composición química del baño tipo watts y condiciones de trabajo para electrodeposición de Niquel.

NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O (mg/L)	234
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (mg/L)	50
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (mg/L)	30
Condición agua del baño	Destilada y desionizada
Temperatura (°C)	35-45
pH	3,6
Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	50
Tiempo por probeta (minutos)	20
Ánodos	Barras de grafito cilíndricas
Agitación (rpm)	520

## 2.5 ENSAYOS DE OXIDACIÓN

Cómo variables independientes se tomaron la temperatura y el tiempo y como variables dependientes la ganancia de peso y la composición de las capas. La temperatura adecuada fue de 800°C a atmósfera ambiental sin ningún control de humedad, presión y flujo, simulando de esta forma las condiciones de funcionamiento de las SOFC. Las mediciones de ganancia de peso se realizaron

cíclicamente en el siguiente orden: aumento de temperatura a 800°C, temperatura constante en período de tiempo establecido, enfriamiento del horno, retirar probetas para medición de ganancia de peso y luego reingresarlas al horno. Una vez definida las variables independientes y dependientes se realizó el diseño experimental para los ensayos de oxidación, el cual se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Metodología experimental de oxidación a 800°C.

Tiempo (h)	Numero de muestras			Ensayos a realizar
	Desnuda	Recubrimiento Ni-Cr-Si	Recubrimiento Cr-Si	
1	3	3	2	1. Gravimetría discontinua. 2. Microscopia óptica. 3. DRX
10	3	3	2	
60	3	3	2	
100	3	3	2	
290	3	3	2	
455	3	3	2	

## 2.6 TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y MEDICIÓN

Para la caracterización de los recubrimientos obtenidos por difusión de Cr-Si se utilizó la técnica de metalografía óptica, evaluando el espesor de la capa, su homogeneidad, morfología de las fases, la interface sustrato y posibles cambios microestructurales provocados por el proceso de cementación empacada; se hizo un análisis químico en las capas por Microscopía electrónica de barrido.

Las probetas utilizadas para el análisis óptico fueron preparadas de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E-3, donde se realizó el respectivo montaje en baquelita, llevadas a pulimiento en paño con alúmina en polvo de 0.03µm y posteriormente fueron atacadas químicamente con reactivo Nital, de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-407. El efecto del recubrimiento obtenido por difusión de Cr-Si y Ni-Cr-Si sobre la resistencia a la oxidación del acero ferrítico T91 modificado se analizó mediante la técnica de gravimetría discontinua obteniendo lecturas de ganancia de peso. La morfología de las capas de óxido y análisis químico se caracterizaron mediante ensayos de metalografía óptica y difracción de rayos x-DRX respectivamente.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1 RESULTADOS DE ENSAYOS DE CEMENTACIÓN EMPACADA

Los resultados de las pruebas preliminares y las condiciones propuestas se muestran en la Tabla 3, donde se obtuvo los espesores de la barrera Cr-Si en micrómetros a diferentes condiciones de temperatura, tiempo de exposición y densidad volumétrica del empaque.

Tabla 3. Resultados de ensayos preliminares de cementación empacada<sup>2</sup>.

Temperatura (°C) y tiempo de exposición (horas)	Densidad volumétrica mezcla (g/cm <sup>3</sup> )	Espesor barrera Cr-Si (µm)	Técnica de medición aplicada
2h-800°C + 3h-1000°C	1,1	No se observó	Microscopía óptica
2h-800°C + 3h-1000°C	1,88	30,98	
2h-800°C + 3h-1000°C	2,1	31,11	
2h-800°C + 8h-1000°C	1,9	105,09	
2h-900°C + 8h-1100°C	1,9	115,87	

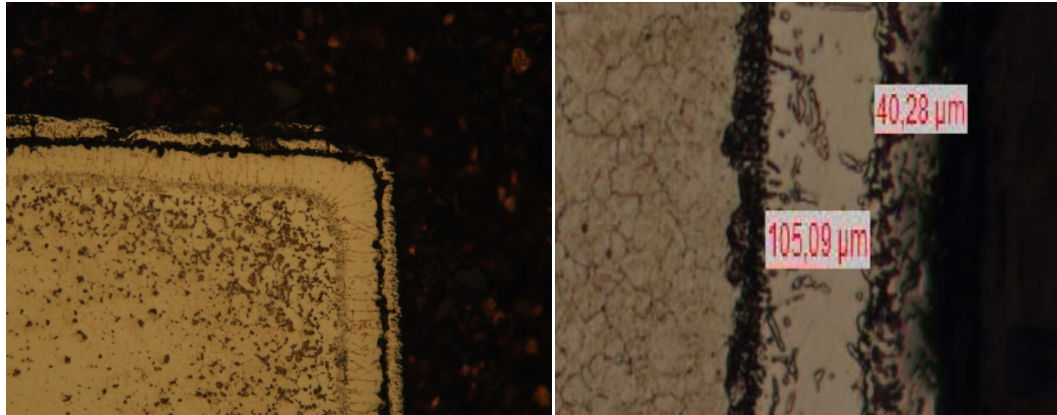
Se encontró que en los tres primeros ensayos, la densidad volumétrica se relaciona de forma directa y proporcional a la presión del empaque, siendo una de las variables principales para que se presente una difusión al interior de la probeta. Las mejores condiciones de densidad volumétrica de la mezcla se obtuvieron en un rango de [1.88-2.1] g/cm<sup>3</sup>, determinando de esta forma un valor estándar de 1.9g/cm<sup>3</sup> para los siguientes ensayos.

En el acero utilizado se obtuvieron recubrimientos por difusión de Cr-Si de espesores de 30,98 – 115,87 µm con una morfología de granos columnares sin evidencias de agrietamiento en la capa, principalmente en esquinas de las probetas, con una presencia de tonalidad oscura distribuidos en la interface metal-barrera; y una segunda capa depositada superficialmente, esta capa es de

<sup>2</sup> En el Anexo E se encuentran las imágenes del corte transversal de las probetas obtenidas de los ensayos preliminares de cementación empacada. Tomadas con microscopía óptica 10x.

fácil desprendimiento cuando la difusión es superior a 10 horas y además los granos columnares fueron de mayor espesor. La Figura 9 muestra la morfología del recubrimiento por difusión de Cr-Si obtenidas en el acero de estudio.

Figura 9. Acero T91 modificado. Morfología de granos columnares del recubrimiento Cr-Si obtenido por difusión. Ataque químico Nital 5%.

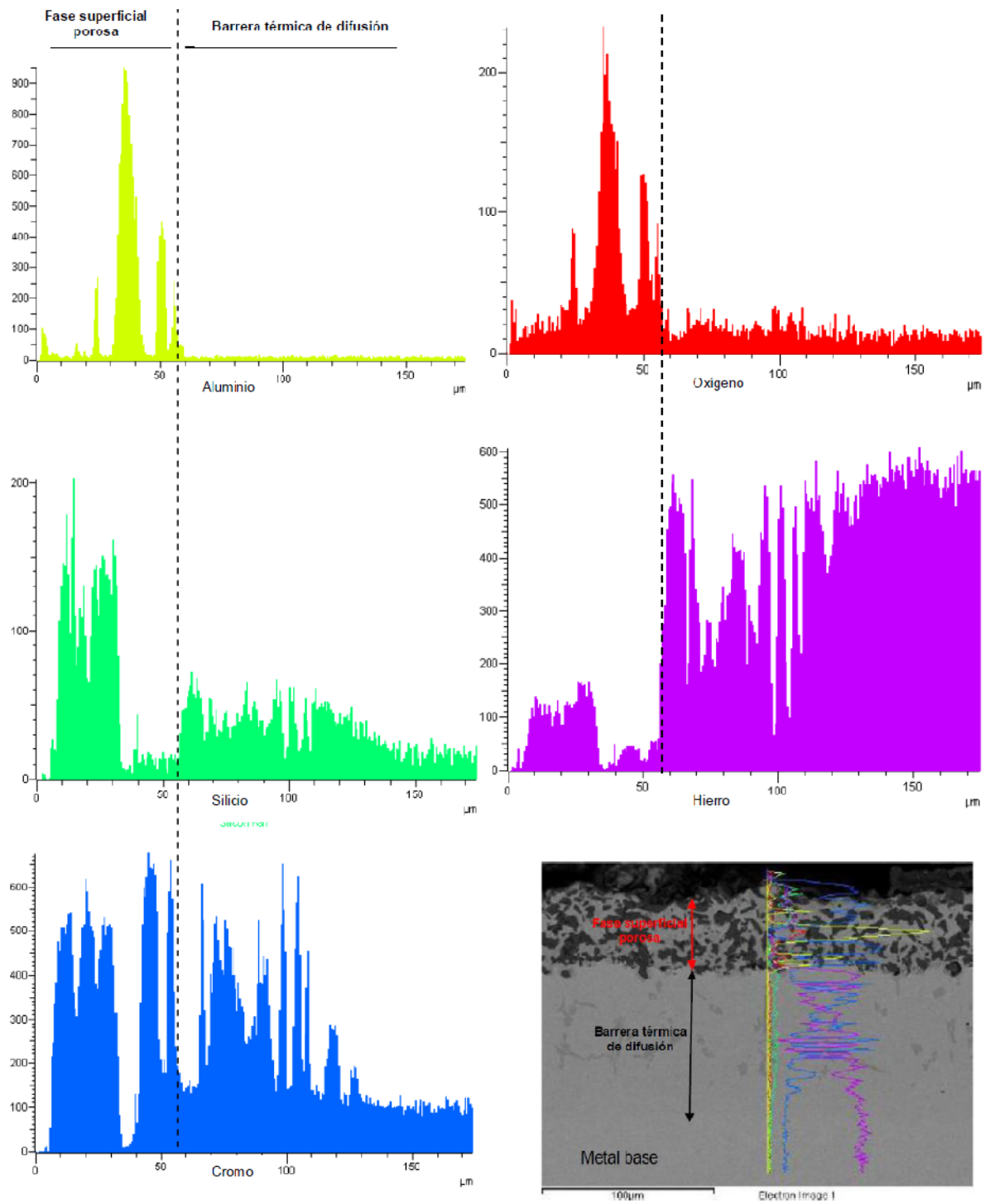


Debido a antecedentes de mantenimiento del equipo, los ensayos de cementación posteriores a los preliminares se hicieron a 10 horas de difusión, sometiéndolo a una etapa de 2 horas a 800°C, seguido de 8 horas a 1000°C, para evitar el daño del mismo.

### 3.1.1 Microscopía electrónica de barrido.

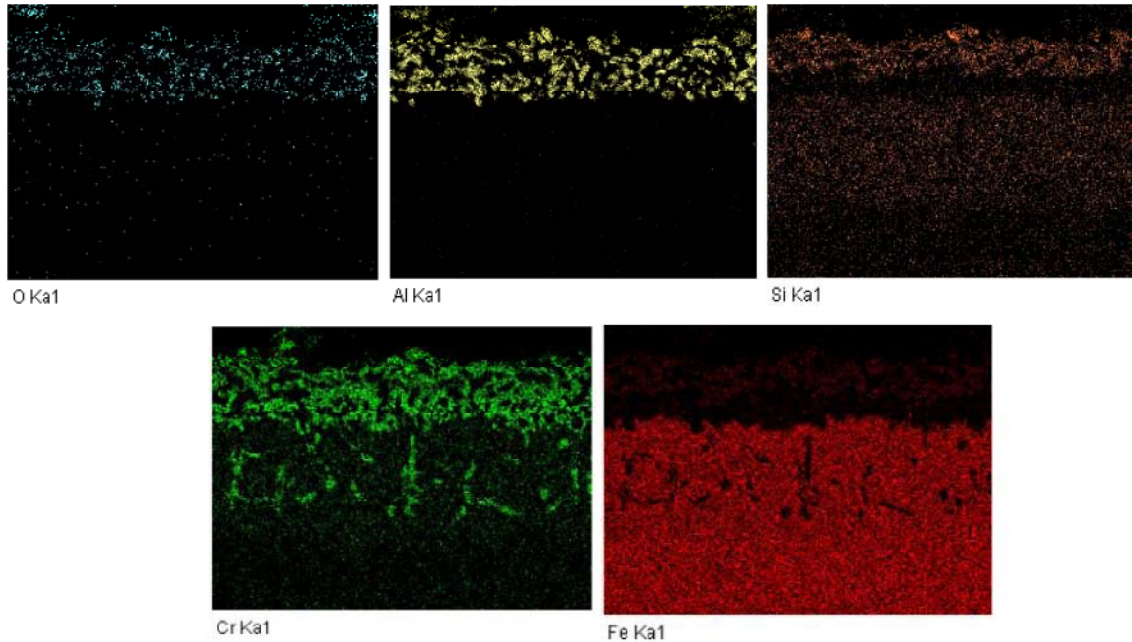
En la Figura 10 se presenta la micrografía SEM y el análisis elemental por medio de EDS de rayos X realizado sobre la muestra con recubrimiento de Cr-Si con vista transversal, donde se muestran los perfiles de línea en %atómico vs profundidad. En la micrografía se observa una capa superficial porosa seguida de una capa con elementos difundidos hacia el interior del metal. De acuerdo a los perfiles de línea se identificó en la barrera térmica presencia de Cr y Si, y disminución de su concentración a mayor profundidad de la muestra; en el caso del Fe presentado en el mismo, se observa un aumento de concentración a mayor profundidad debido posiblemente a reacciones de desplazamiento ocurridas en el

Figura 10. Micrografía SEM y Análisis de línea en %atómico vs profundidad de la muestra con recubrimiento de Cr-Si difundido.



proceso de cementación empacada. En la capa superficial se observan elementos como Al y Cr en mayor proporción comparado con los demás elementos que se presentaron como O, Fe y Si.

Figura 11. Mapeo de elementos presentes en la muestra con recubrimiento de Cr-Si difundido en vista transversal.



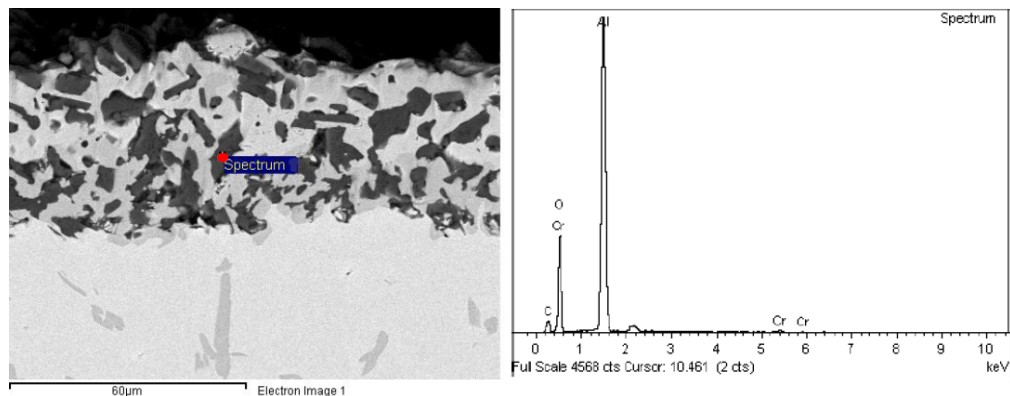
En la Figura 11 se presentan mapas de rayos X en vista transversal de la muestra, donde se observan gráficamente la distribución de los elementos O, Al, Si, Cr y Fe en la zona de recubrimiento. En la capa superficial se observa una distribución no uniforme en forma irregular, con O, Al y Cr como elementos de mayor proporción; en el mapeo de Silicio se observa una distribución uniforme en la zona de la barrera térmica y muy poca concentración o nula en la interface capa superficial-barrera térmica; el Cromo presenta mayores concentraciones en la capa superficial y en algunas zonas de la barrera térmica de forma tipo granos alargados, además presenta una distribución uniforme en la barrera térmica; el Hierro se presenta con muy poca proporción en la capa superficial. En los Anexos F y G se encuentra imágenes de mapeo y perfiles de línea en %atómico vs profundidad de los elementos presentes en la muestra con recubrimiento de Cr-Si

difundido, específicamente en la capa superficial, donde se observa con más detalle.

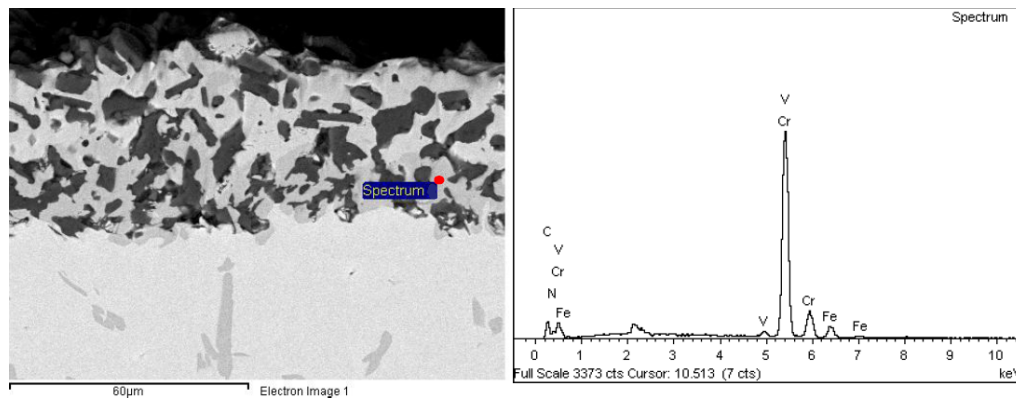
En la Figura 12 muestra los espectros obtenidos en diferentes puntos de la muestra en la zona con recubrimiento de Cr-Si y en la capa superficial generados por el proceso de cementación empacada; en la Figura 12(a) se observa un espectro obtenido en unos de los granos oscuros presentados en la micrografía donde se encontró elementos como C, O, Al y Cr. En la Tabla 4 se presentan los elementos presentes en cada espectro obtenido con su respectivo porcentaje en peso, porcentaje atómico, compuestos presentados y algunas observaciones.

Figura 12. Espectros obtenidos en diferentes puntos de la muestra con recubrimiento de Cr-Si.

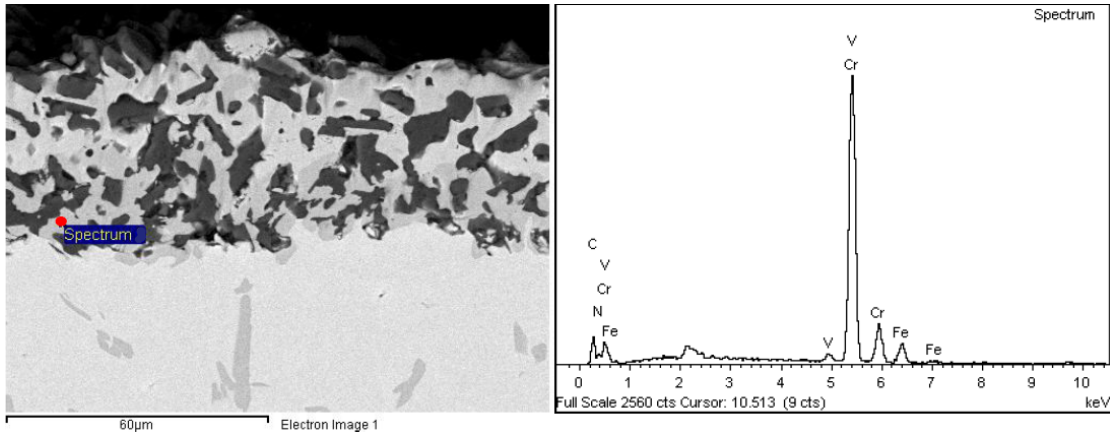
(a) Espectro 1.



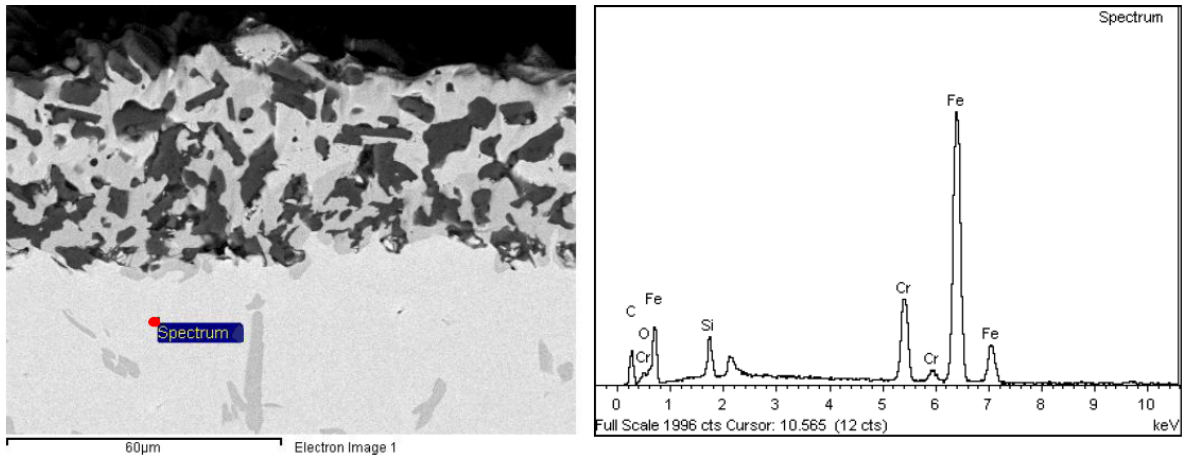
(b) Espectro 2.



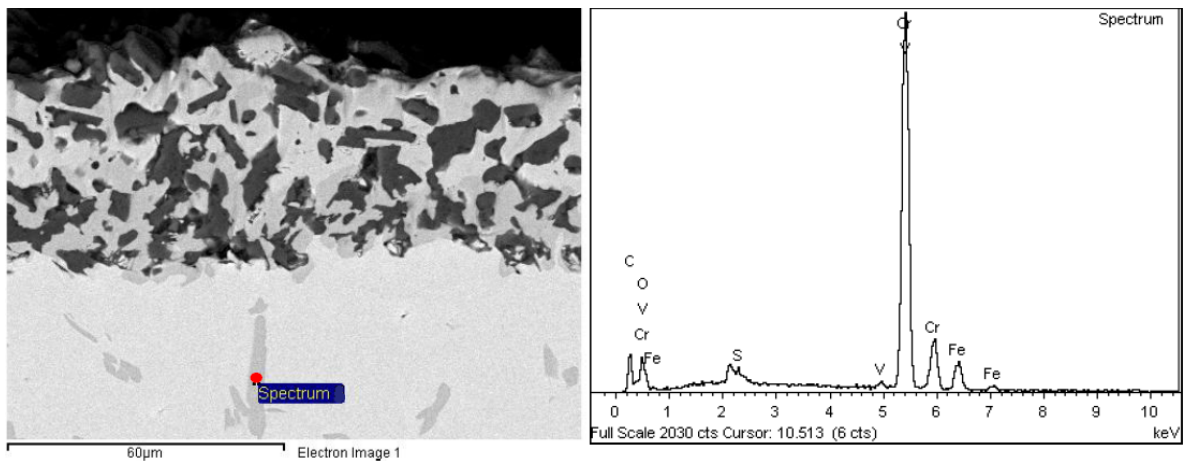
(c) Espectro 3.



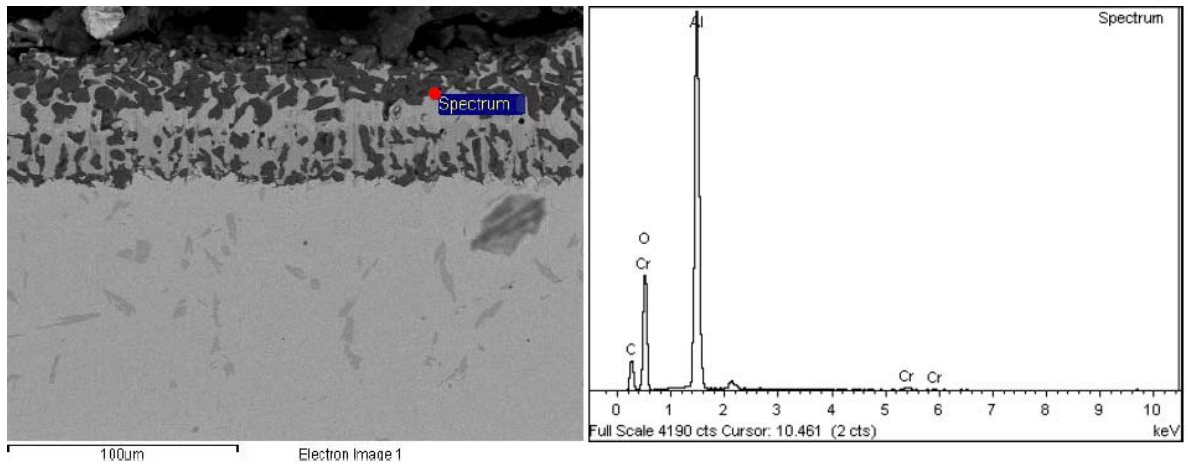
(d) Espectro 4.



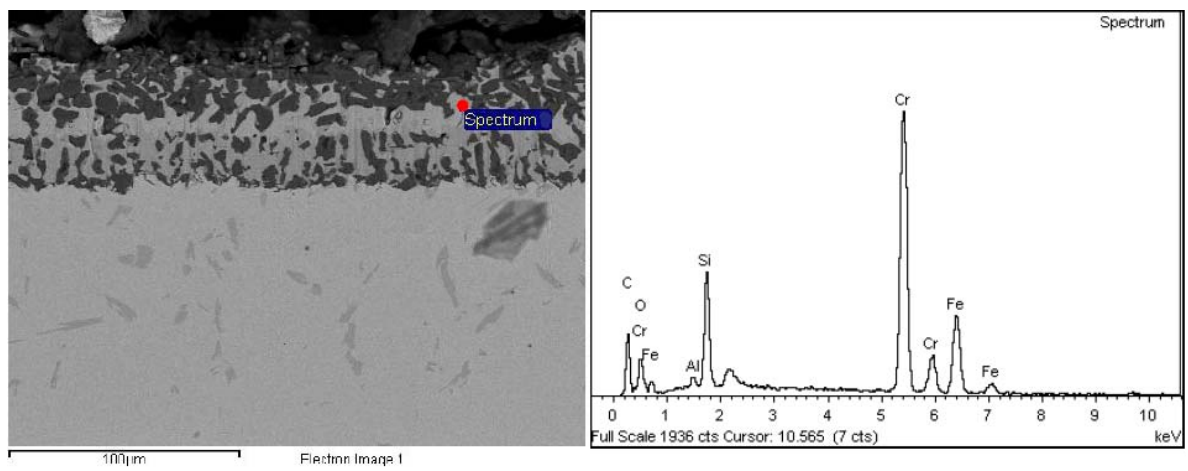
(e) Espectro 5.



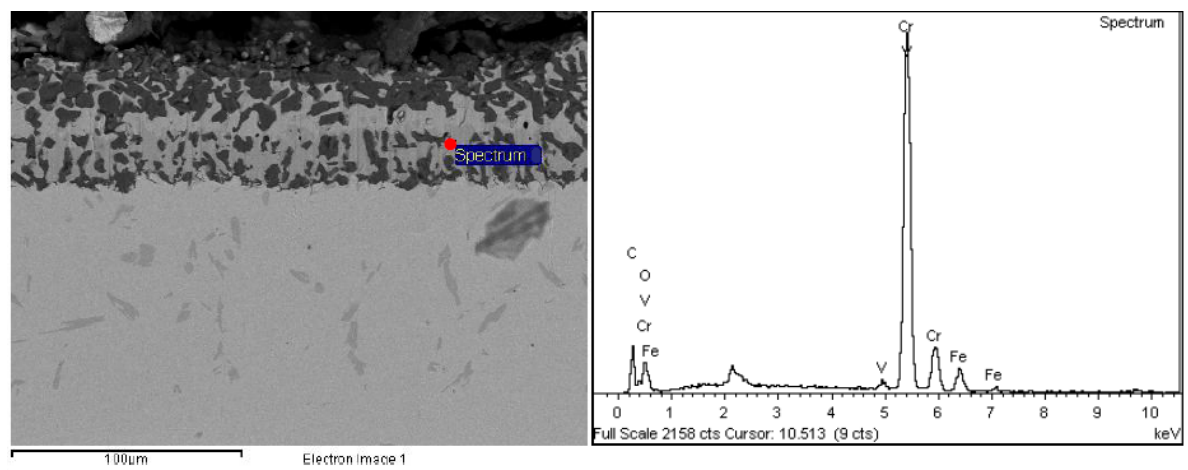
(f) Espectro 6.



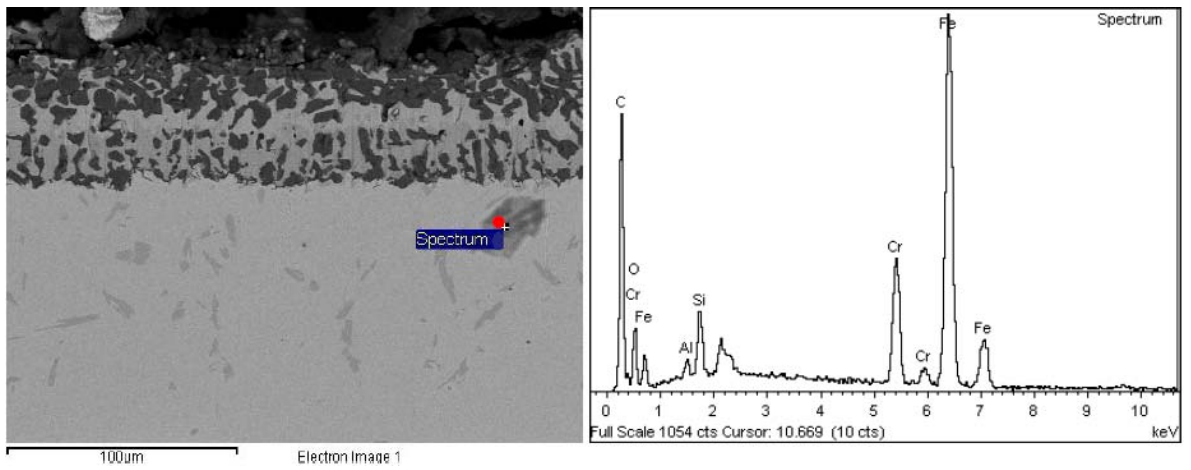
(g) Espectro 7.



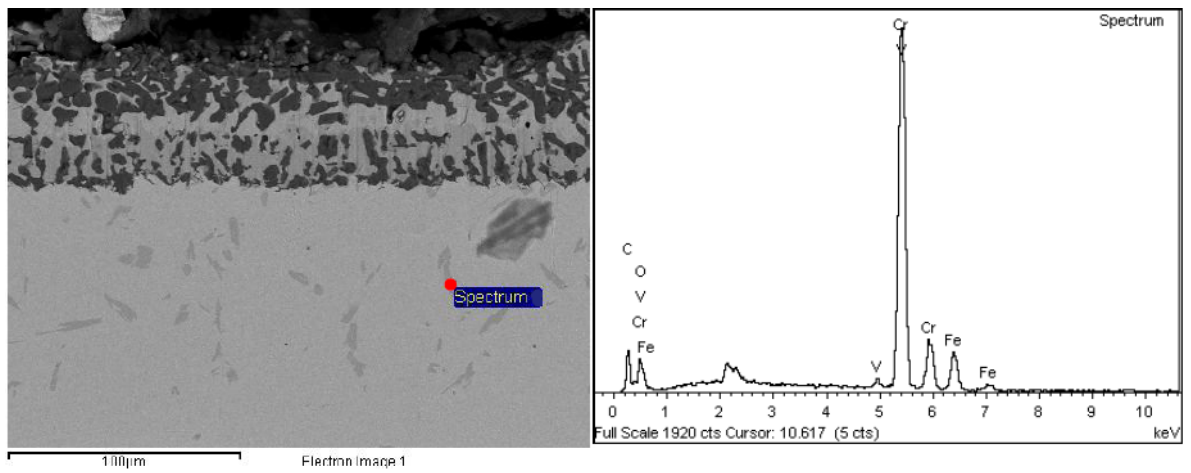
(h) Espectro 8.



(i) Espectro 9.



(j) Espectro 10.



(j) Espectro 11.

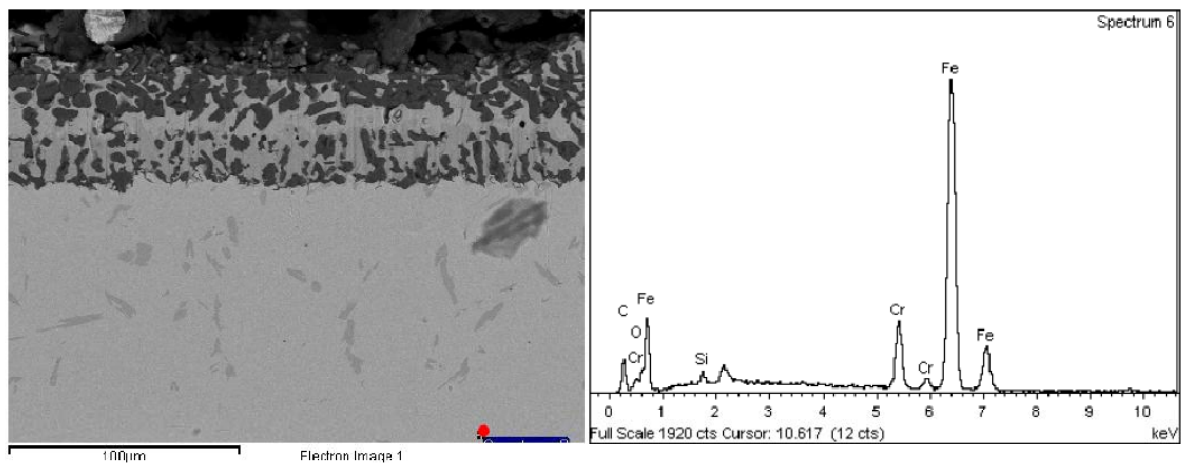


Tabla 4. Elementos presentes en cada espectro obtenido con su respectivo porcentaje en peso, porcentaje atómico, compuestos presentados y algunas observaciones.

Espectro	Elementos presentes	% en peso elemental	% atómico	Compuestos presentados	Observaciones
Espectro 1	C	16.65	24.56	CaCO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr	El Ca presentado procede del cemento cerámico utilizado para sellar el crisol en el proceso de cementación empacada, en el cual contiene CaO en su composición química.
	O	46.47	51.45		
	Al	36.17	23.75		
	Cr	0.71	0.24		
Espectro 2	C	11.99	32.36	CaCO <sub>3</sub> V Cr Fe	El V presentado procede del metal base de estudio, debido a reacciones de desplazamiento ocurridos en el proceso de cementación empacada.
	N	7.71	17.84		
	V	1.47	0.93		
	Cr	72.47	45.18		
	Fe	6.36	3.69		
Espectro 3	C	12.89	34.17	CaCO <sub>3</sub> V Cr Fe	El N presentado procede posiblemente a impurezas del gas utilizado para simular una atmosfera inerte en el proceso; el analizador no definió su compuesto.
	N	7.69	17.48		
	V	1.58	0.99		
	Cr	70.91	43.41		
	Fe	6.93	3.95		
Espectro 4	C	15.06	42.95	CaCO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Cr Fe	La misma observación realizada en el espectro 1.
	O	1.69	3.62		
	Si	2.98	3.638		
	Cr	12.42	8.18		
	Fe	67.84	41.61		
Espectro 5	C	15.35	42.44	CaCO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> FeS <sub>2</sub> V Cr Fe	El S presentado procede posiblemente a impurezas del tubo interior del horno o del gas utilizado para simular un atmosfera inerte en el proceso.
	O	2.61	5.41		
	S	0.26	0.27		
	V	0.87	0.57		
	Cr	72.46	46.29		
	Fe	8.45	5.03		
Espectro 6	C	25.28	35.26	CaCO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr	En las micrografías de los espectros 1, 6 y 9 se observan granos de tonalidad oscura y presentan altos contenidos de aluminio.
	O	43.63	45.67		
	Al	30.32	18.82		
	Cr	0.77	0.25		
Espectro 7	C	23.35	52.09	CaCO <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Cr Fe	En las micrografías de los espectros 7 y 8 se observa de una tonalidad clara y presentan altas concentraciones de cromo.
	O	4.93	8.25		
	Al	0.70	0.7		
	Si	6.93	6.61		
	Cr	44.96	23.17		
	Fe	19.14	9.18		
Espectro 8	C	17.31	45.79	CaCO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> V Cr Fe	
	O	2.89	5.74		
	V	1.19	0.74		
	Cr	71.76	43.84		
	Fe	6.85	3.90		
Espectro 9	C	39.78	69.09	CaCO <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Cr Fe	El Fe y C se presentan con mayores concentraciones en peso.
	O	7.73	10.09		
	Al	0.58	0.45		
	Si	1.99	1.48		
	Cr	8.91	3.58		
	Fe	41.01	15.35		
Espectro 10	C	15.96	43.70	CaCO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> V Cr Fe	En las micrografías de los espectros 5 y 10 se observan granos de tonalidad grisácea, en el cual presentan altos porcentajes de cromo.
	O	2.52	5.17		
	V	1.29	0.83		
	Cr	69.55	44.00		
	Fe	10.69	6.30		
Espectro 11	C	13.87	41.10	CaCO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Cr Fe	Las concentraciones de Cr, Si y Fe son aproximadas a las del metal base.
	O	1.91	4.26		
	Si	0.87	1.10		
	Cr	8.76	6.00		
	Fe	74.58	47.54		

### 3.1.2 Difracción de rayos X.

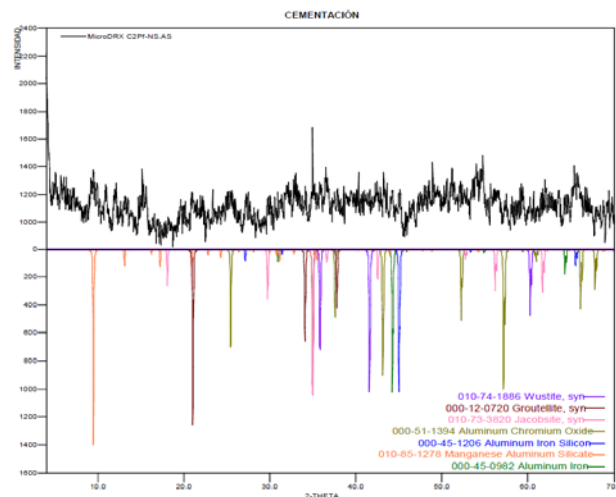
Le pieza con cementación empacada de Cr-Si solo se reportaron únicamente las fases presentes en el borde de la muestra, debido a que allí es donde hay una mayor concentración de los elementos a difundir. La Tabla 5 muestra las fases cristalinas detectadas mediante micro difracción de rayos X. ver Figura 13.

Tabla 5. Cristalinos reportados en pruebas de micro difracción de rayos X para un acero T91 modificado con barrera Cr-Si

FASES		NOMBRE
CRISTALINOS	$Mn_{1.9}Al_{3.8}Si_{8.3}O_{24}$	Chabazita
	FeO	Wustita
	$Al_{0.4}Fe_{0.6}$	Hierro Aluminio
	$MnFe_2O_4$	Jacobsita
	$(Al_{0.9}Cr_{0.1})_2O_3$	Oxido de Aluminio Cromo
	$Al_{0.3}Fe_3Si_{0.7}$	Hierro Silicio Aluminio
	$MnO_2$	Groutellita

Para la muestra de cementación se reportaron únicamente las fases con mayor coincidencia con los perfiles de difracción en la base de datos PDF-2 del international centre for diffraction data (ICDD)

Figura 13. Micro difracción de rayos X de un acero T91 modificado con barrera Cr-Si.



### 3.2 RESULTADOS DE ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN

Se hicieron unos ensayos preliminares para determinar un espesor apreciable a la superficie del acero, tomando como variable independiente el tiempo de operación. Se obtuvo un recubrimiento superficial de Níquel sobre la barrera Cr-Si del acero, con espesor de 18,87 $\mu$ m en 20 minutos de operación (ver Figura D en Anexo E).

### 3.3 RESULTADOS DE ENSAYOS DE OXIDACIÓN

Los resultados gravimétricos discontinuos de los ensayos de oxidación a 800°C para el acero T91 modificado con barrera de Ni-Cr-Si, Cr-Si y sin barrera se muestran en la Tabla 6 y su comportamiento en variación de la ganancia de peso vs tiempo de exposición en horas se observa en la gráfica de la Figura 14.

Tabla 6. Ganancia de peso de un acero T91 modificado expuesto a 800°C, utilizando medición gravimétrica discontinua.

Tiempo de exposición (Horas)	Ganancia de peso (mg/cm <sup>2</sup> )		
	Desnuda	Barrera Cr-Si	Barrera Ni-Cr-Si
1	0,4988	0,6292	0,1324
10	2,1728	0,9352	1,9894
60	5,3281	1,1595	2,4531
100	9,9965	1,2006	4,6336
290	11,2735	1,2221	-
455	11,5406	1,1565	-

El acero sin la barrera presentó un acelerado crecimiento de óxido, debido a que el ambiente oxidante permite que los gases se difundan sobre la superficie de la pieza, reaccionando con el hierro del acero T91 modificado, generando pequeños núcleos de óxido que posteriormente crecen hasta formar una capa no uniforme; sin embargo para las muestras que tienen la barrera Cr-Si, el oxígeno presente en el ambiente reaccionó con el hierro y cromo de la superficie creando así un óxido tipo espinela que pasiva la superficie del metal. En la Tabla 5 se encuentran observaciones por inspección visual y microscopía óptica.

Figura 14. Ganancia de peso vs tiempo de exposición a 800°C del acero T91 modificado con y sin recubrimiento en atmosfera oxidante.

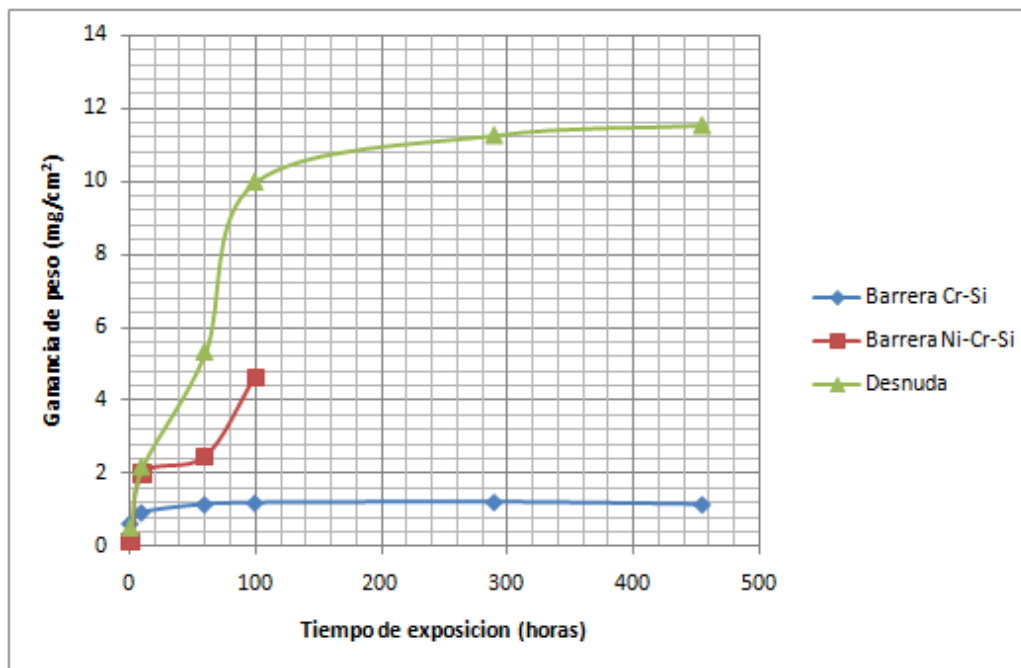


Tabla 7. Observación por inspección visual y microscopía óptica de la oxidación.

Tiempo en horas	Desnuda	Barrera Cr-Si	Barrera Ni-Cr-Si
1	Formación de núcleos pequeños sobre la superficie.	La superficie se observa de color grisáceo.	La superficie se torna verdosa.
10	Aumento tamaño de los núcleos.	La superficie se torna más oscura	Hay sopladuras sobre la superficie.
60	Observación capa continua porosa en superficie.	Permanece igual.	Desprendimiento parcial de la barrera Ni.
100	Aumento considerable de espesor de la capa.	Permanece igual, el óxido está controlado	Desprendimiento completo de la barrera Ni.
290	Aumento considerable de espesor del óxido no uniforme, buena adherencia del óxido al metal base.	No hay deterioro de la superficie, en el corte transversal se observo un crecimiento del óxido.	No se expusieron a oxidación.
455	El espesor del óxido aumentó.	No hay deterioro de la superficie.	No se expusieron a oxidación.

En Figura 15 muestra el crecimiento de los óxidos de la barrera Cr-Si sobre el acero T91 modificado, la distribución del óxido es uniforme sobre toda la pieza, se observa que la interfaz del mismo se encuentra bien adherida al metal base, lo que cumple la función de capa protectora en contra del fenómeno de corrosión.

En la Figura 16 (a) se presenta la micrografía a 60 horas de oxidación a 800°C del acero con barrera Ni-Cr-Si; se observa la barrera Cr-Si, el recubrimiento electroquímico de Ni y una capa de óxido con un espesor de 21,63µm. La barrera Ni-Cr-Si no cumplió con las expectativas necesarias para controlar el fenómeno de corrosión debido a la baja adherencia de Ni sobre la barrera Cr-Si, por este motivo se presentó desprendimiento de la capa de óxido formada (Figura 16 b).

Figura 15. Acero T91 modificado con barrera Cr-Si expuesto a 800°C durante 455 horas.



La Figura 17 muestra la capa de óxido formada sobre la superficie del acero desnudo T91 modificado a 800°C en oxidación durante 455 horas, el óxido presenta una porosidad uniforme y un espesor discontinuo sobre la superficie, los defectos tipo poro tienen una mayor severidad entre la interfaz capa-metal base.

Figura 16. Acero T91 modificado con barrera Ni-Cr-Si expuesto a 800°C durante (a) 60 horas y (b) 100 horas, desprendimiento parcial de la barrera.

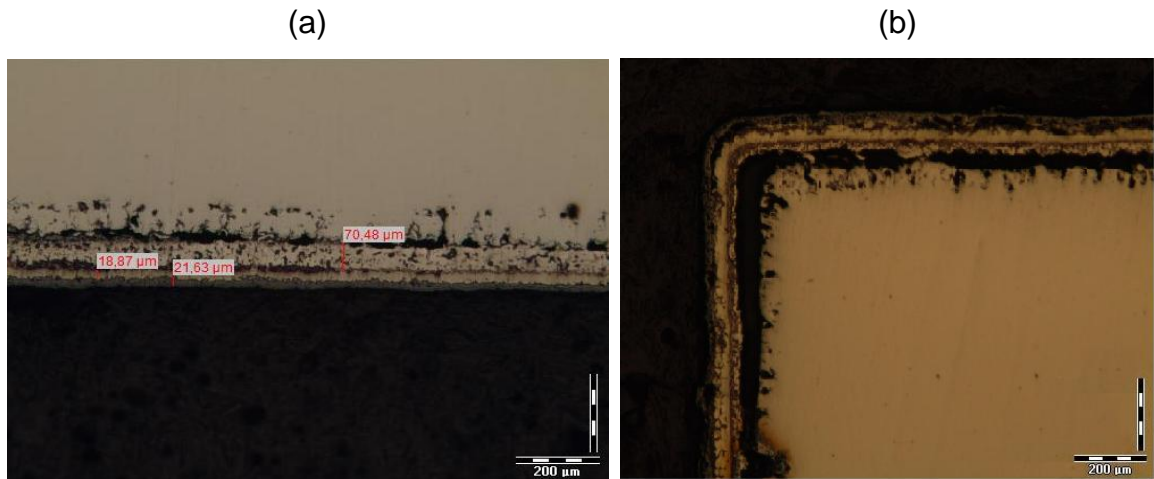
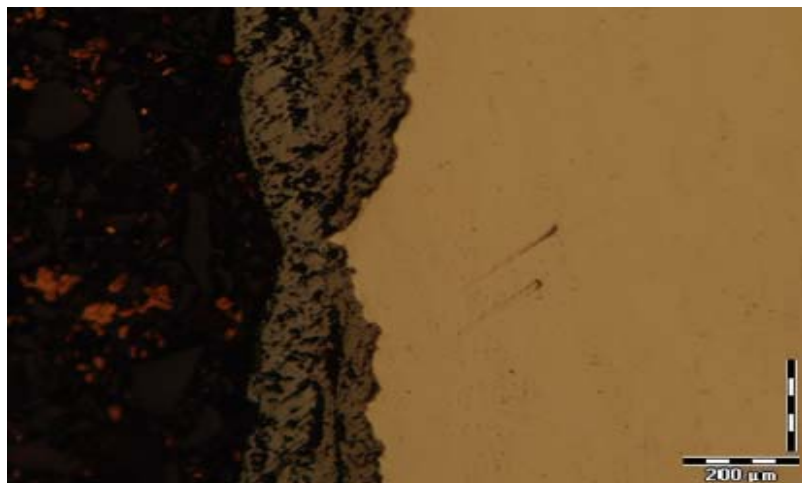


Figura 17. Micrografía del acero desnudo T91 modificado expuesto a 800°C durante 455 horas.



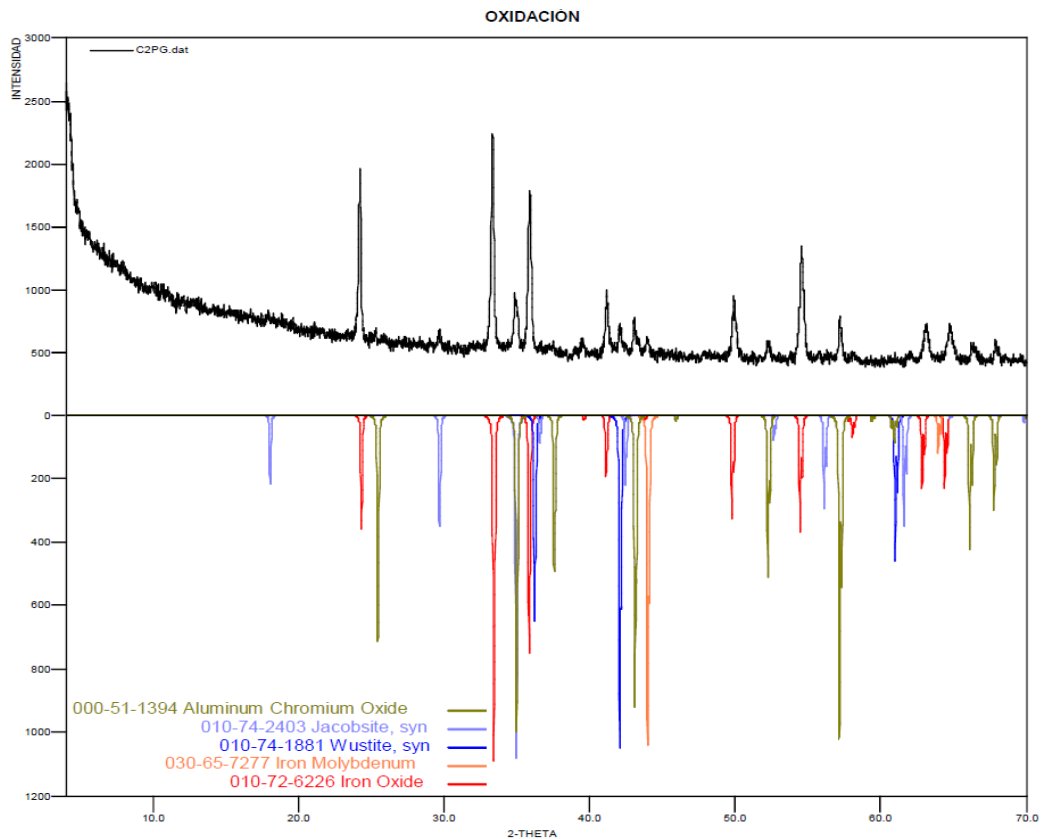
### 3.3.1 Difracción de rayos X.

La Figura 18 muestra la Difracción de rayos X para un acero T91 modificado con barrera Cr-Si expuesta a 800 °C por un tiempo de 455 horas de Oxidación; cuyas zonas de mayor pronunciación son la hematita, oxido de aluminio cromo y Wuestita.

Tabla 8. Cristalinos reportados en pruebas de difracción de rayos X para un acero T91 modificado con barrera Cr-Si expuesta a 800 °C por un tiempo de 455 horas de oxidación.

FASE		NOMBRE
CRISTALINOS	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
	$\text{Fe}_{0.875}\text{Mo}_{0.125}$	Hierro Molibdeno
	$\text{Fe}_{0.918}\text{O}$	Wuestita
	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	Jacobsita
	$(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_3$	Oxido de Aluminio Cromo

Figura 18. Difracción de rayos X para un acero T91 modificado con barrera Cr-Si expuesta a 800 °C por un tiempo de 455 horas de Oxidación.



#### 4. CONCLUSIONES

Se obtuvo un recubrimiento por difusión de Cr-Si sobre el acero T91 modificado por medio de la técnica de cementación empacada utilizando dos pasos térmicos, polvos de Cr y SiC, cloruro de amonio como activadores del proceso y óxido de aluminio como material inerte.

La resistencia a la oxidación del acero T91 modificado con barrera térmica de Cr-Si se debió principalmente a la formación de Óxidos de Aluminio, Cromo, Silicio y Hierro sobre la superficie de la barrera, impidiendo la interacción del ambiente oxidante con el metal debido a su estabilidad termodinámica a alta temperatura.

Se logró disminuir la velocidad de oxidación del acero T91 modificado con barrera térmica de Cr-Si aproximadamente en un [87-89.9]% en una atmósfera oxidante a una temperatura de 800°C, mostrando una adaptación para una posible utilización en el material externo al stack de celdas SOFC, como tuberías de flujo de los gases de ánodo y cátodo.

No podría recomendarse el uso del acero T91 recubierto con Cr-Si en la construcción de interconectores para SOFC, debido a que la resistencia eléctrica de los óxidos de Cromo y Silicio es mucho mayor que la resistencia eléctrica permitida (0.1 Ohmio/cm<sup>2</sup>) para estos interconectores [2].

El acero T91 modificado con recubrimiento de Ni-Cr-Si sometido a oxidación de 800°C después de 1 hora presentó levantamiento de la capa electrodepositada de níquel, esto representa una inadecuada utilización como interconectores de celdas de combustible de óxido sólido, debido a la baja adherencia de la película de Ni electrodepositada y a la alta velocidad de corrosión observada después de su desprendimiento, la cual se confirma con el cambio y aumento de pendiente en las curvas gravimétricas de la oxidación.

## 5. RECOMENDACIONES

Para obtener una barrera de Cr-Si con espesores mayores de 100µm se recomienda realizar ensayos de cementación empacada mayor de 10 horas de difusión a 1100°C, para garantizar una mayor concentración de Cr-Si en la superficie de esta capa y mejorar su resistencia a la oxidación.

Para mejorar la adherencia del recubrimiento electroquímico de Níquel sobre la superficie de la barrera Cr-Si difundida en el acero, es necesario desprender totalmente la capa superficial formada en los ensayos de cementación empacada.

Realizar ensayos de oxidación en tiempos superiores a 500 horas con el fin de observar el comportamiento del fenómeno de corrosión del acero T91 modificado con barreras de Cr-Si y Ni-Cr-Si, para predecir su tiempo de vida útil en sus respectivas aplicaciones.

Caracterizar químicamente el recubrimiento de Cr-Si por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM – EDX, realizando análisis puntuales con rangos de distancia para determinar los perfiles de concentración de los diferentes elementos, con el propósito de evaluar la variación del peso vs profundidad.

## BIBLIOGRAFÍA

1. A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 433–455
2. 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
3. Shujiang Genga, Jiahong Zhua, Michael P. Brady, Harlan U. Anderson, Xiao-Dong Zhou, A low-Cr metallic interconnect for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, Zhenguo Yang. *Journal of Power Sources* 172 (2007) 775–781
4. Xuan Chen, Peggy Y. Hou, Craig 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
5. Zhenguo Yang, Guan-Guang Xia, Xiao-Hong Li, Jeffry W. Stevenson, (Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3648 – 3654
6. Seong-Hwan Kim, Joo-Youl Huh, Jae-Ho Jun, Joong-Hwan Jun, Jerome, Thin elemental coatings of yttrium, cobalt, and yttrium/cobalt on ferritic stainless steel for SOFC interconnect applications, *Current Applied Physics* (2009).
7. J.M. Andujar, F. Segura. Fuel cells: History and updating, A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 2309–2322.

8. 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
9. *Metals Handbook: Properties and Selection: Iron steels and High Performance Alloys*. 10<sup>th</sup> ed Ohio: ASM, Vol 1, 1990. P617-651.
10. 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.
11. Serna G. Jose A. 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 ingeniería fisicoquímicas, Escuela de ingeniería química, 2003.
12. S. Majumdera, I.G. Sharma, S. Raveendra, I. Samajdar, P. Bhargava, In situ chemical vapour co-deposition of Al and Si to form diffusion coatings on TZM, *Materials Science and Engineering*, A 492 (1-2) (2008) 211-217.
13. S.A. Tsipas, H. Omar, F.H. Perez, D.N. Tsipas, Boroaluminide coatings on ferritic–martensitic steel deposited by low-temperature pack cementation, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3263–3271.
14. R.A. Rapp, G.Wang, E.Pangestuti, Method of depositing chromium and silicon on a metal to form a diffusion coating, Unites States Patent, Patent Number: 5,492,727(1996).
15. 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.

16. Lizcano C. Martín, Efectos de las barreras térmicas producidas por difusión de Cr – Al sobre la Resistencia a la oxidación de aceros 2 1/4Cr- 1Mo y 9Cr-1Mo Modificado, Tesis de maestría en ingeniería metalúrgica, Universidad Industrial de Santander, Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencias de materiales. Bucaramanga, 2004.
17. Joya C. Yamile y Ramírez B. Sandra M, Caracterización y mejoramiento del proceso de electrodeposición de metales usado actualmente en la empresa Fantaxías Ltda., Proyecto de grado ingeniería química, Universidad industrial de Santander, Facultad de ingenierías físico-químicas, Bucaramanga 2005.
18. Luz S. 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- OH, Estados Unidos, 2006
19. Gonzales C. Alberth R, Estudio de las variables de electrodeposición de sílice sobre estructuras monolíticas metálicas, Universidad industrial de Santander, Facultad de ingenierías fisicoquímicas, Escuela de ingeniería química, Tesis de pregrado, Bucaramanga 2008.
20. Tsuchida, Y.; Yamaha, R.; Tokuno, K.; Hashimoto, K.; Ogawa, T.; and Takeda, K, BOP Manufacturing and properties of ASTM A-387 grade 91 steel plates, American Society of Mechanical Engineers, ASME PVP Vol. 201, New York, 1990. Pp.105-114.
21. Sasaki, T.; Kovayashi, K.; Yamaura, T.; Kasuya, T. and Masuda, T, production and properties of seamless modified 9Cr-1Mo steel boiler tubes, Kawasaki Steel Technical Report N° 25, Sept.1991, pp. 78-87.

22. Y.D. Zhen, San Ping Jiang, Sam Zhang, Vincent Tan, Interaction between metallic interconnect and constituent oxides of (La, Sr)MnO<sub>3</sub> coating of solid oxide fuel cells, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 3253–3264
23. S. Majumdera, I.G. Sharma, S. Raveendra, I. Samajdar, P. Bhargava, In situ chemical vapour co-deposition of Al and Si to form diffusion coatings on TZM. *Materials Science and Engineering, A* 492 (1-2) (2008) 211-217.
24. S.J. Geng, J.H. Zhu, Z.G. Lu, Evaluation of Haynes 242 alloy as SOFC interconnects material, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 559 – 568.
25. Zhenguo Yang, Guan-Guang Xia, Jeffry W. Stevenson, Evaluation of Ni–Cr-base alloys for SOFC interconnects applications, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1104–1110
26. S.A. Tsipas, H. Omar, F.H. Perez, D.N. Tsipas, Boroaluminide coatings on ferritic–martensitic steel deposited by low-temperature pack cementation, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3263–3271
27. Nicholls J.R, *Designing Oxidation – Resistant Coatings*, JOM Enero de 2000, pag 28-35.

## ANEXOS

**ANEXO A. Composición Química del acero T91 modificado.** La siguiente Tabla muestra la composición química obtenida sobre una probeta extraída de un tubo fabricado por *Sumitomo Heavy Industries*, expresada en porcentaje en peso. El análisis se realizó con un Espectrómetro de Emisión Óptica, SPECTROVAC 1000 DV4. La Tabla incluye la composición nominal especificada por la norma ASTM A-335.

Composición Química del acero T91 modificado

Elemento	ASTM A-335 %w	9Cr-1Mo modificado
C	0.08-0.12	0.094
Si	0.20-0.50	0.370
Mn	0.30-0.60	0.431
P	0.020 Máx	0.016
S	0.010 Máx	0.006
Ni	0.40 Máx	0.077
Cr	8-9.50	8.618
Mo	0.85-1.05	0.965
Cu	-	0.020
V	0.18-0.25	0.204
Nb	0.06-0.10	0.086
Al	0.040 Máx	0.029
N	0.03-0.07	0.045
Sn	-	0.006
W	-	-
Fe	Balance	Balance

**Influencia de Algunos Elementos de Aleación.** Los elementos de aleación se adicionan al acero para mejorar diferentes propiedades físicas y mecánicas del componente para su aplicación en diversos ambientes. [20]

- **Carbono:** Altos contenidos de carbono disminuyen la soldabilidad y la ductilidad, aumentan la dureza y la resistencia a la tensión en frío
- **Molibdeno:** Ayuda al endurecimiento de la solución sólida y a la estabilización de carburos del tipo  $M_{23}C_6$  y del tipo  $M_6C$ .
- **Silicio:** Altos contenidos de silicio, superiores a 1.5% disminuyen la tenacidad en caliente.
- **Vanadio:** Incrementa la presencia de ferrita delta y aumenta la resistencia a la termofluencia. Se debe procurar la formación de carburos del tipo  $V_3C$  con la ayuda de tratameintos térmicos de normalizado y revenido.
- **Niobio:** Incrementa la resistencia a la termofluencia. Previene el engrosamiento de granos y de precipitados, lo cual influye muy favorablemente en el incremento de la resistencia sin afectar la tenacidad en caliente.
- **Manganeso, Niquel, Cobre:** Mejoran las condiciones de termofluencia pero disminuyen la resistencia última a la tensión durante largos períodos de exposición debido a la tendencia a retener austenita, lo cual exige el control de sus contenidos máximos.
- **Azufre:** Bajos contenidos de azufre facilitan la conformación en caliente [21]
- **Aluminio:** Aceros bien desoxidados y con un residual de aluminio bien controlado mejoran considerablemente la tenacidad.
- **Nitrógeno:** La formacion de nitruros favorece la resistencia a la termofluencia.

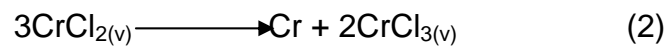
## **ANEXO B. Reacciones típicas que se presentan durante un proceso de cementación empacada tradicional.**

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

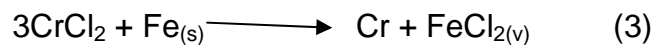


Para este caso Me corresponde a Cr o Al y X es Cl utilizando como activadores del proceso sales de NaCl y AlCl<sub>3</sub>.

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<sub>(s)</sub> desde el substrato hacia el medio gaseoso de acuerdo con la siguiente reacción:



**ANEXO C. Ensayos preliminares de cementación empacada.**

<b>Temperatura (°C) y tiempo de exposición (horas)</b>	<b>Densidad volumétrica mezcla (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Número de probetas</b>	<b>Técnica de medición aplicada</b>
2h-800°C + 3h-1000°C	1.1	1	Microscopía óptica
2h-800°C + 3h-1000°C	1.88	1	
2h-800°C + 3h-1000°C	2.1	1	
2h-800°C + 8h-1000°C	1.9	1	
2h-900°C + 8h-1100°C	1.9	1	

#### **ANEXO D. Preparación y adecuación de los electrodos de grafito para electrodeposición de níquel.**

- Desengrasado con agua destilada y solución detergente comercial (10g/L), durante 15 minutos y posterior frotado con cepillo.
- Generación de rugosidad superficial mediante abrasión mecánica en una pulidora durante 5 minutos y un posterior tratamiento químico con solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100g/L) y solución de NaCl (200g/L) a 80°C por 8 minutos.
- Baño ultrasónico con etanol hasta que se inicie el proceso de electrodeposición.

**ANEXO E. Micrografías del corte transversal de las probetas obtenidas de los ensayos de cementación empacada, electrodeposición y oxidación.**

Figura A. Cementación empacada en 2 horas a 800°C + 3 horas a 1000°C. 10x.



Figura B. Cementación empacada en 2 horas a 800°C + 8 horas a 1000°C. 10x.

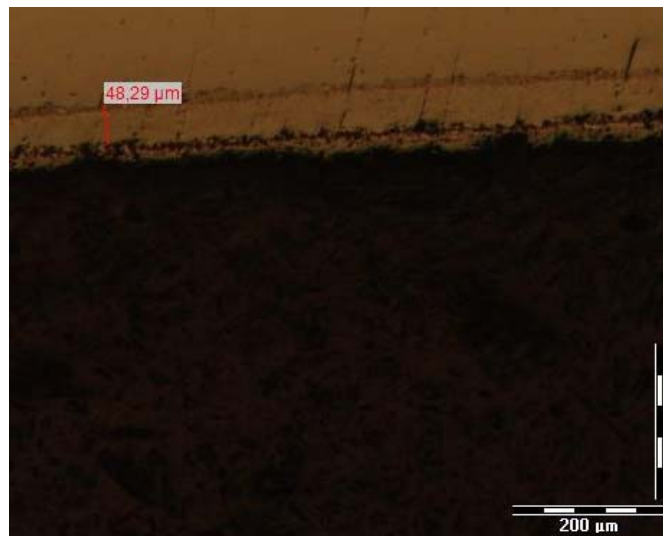


Figura C. Cementación empacada en 2 horas a 900°C + 8 horas a 1100°C. 10x

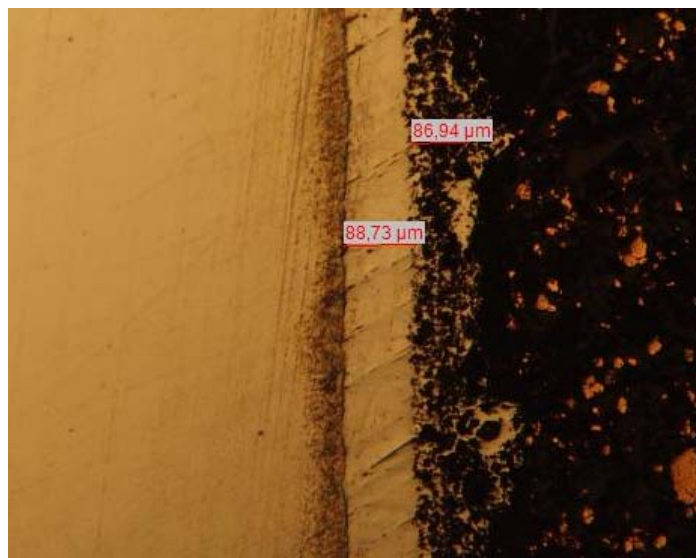


Figura D. Espesor de recubrimiento electroquímico de Níquel.



Figura E. Superficie del acero T91 modificado con una exposición a 455 horas a 800 °C.

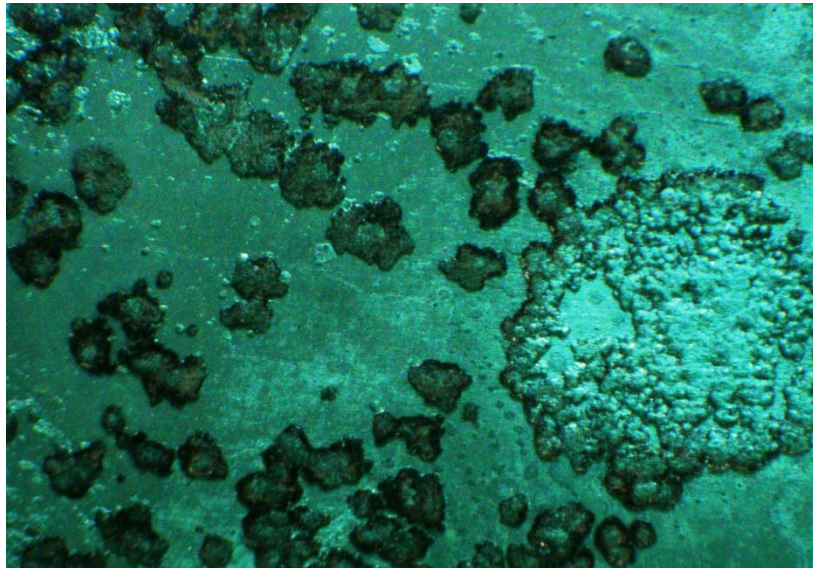
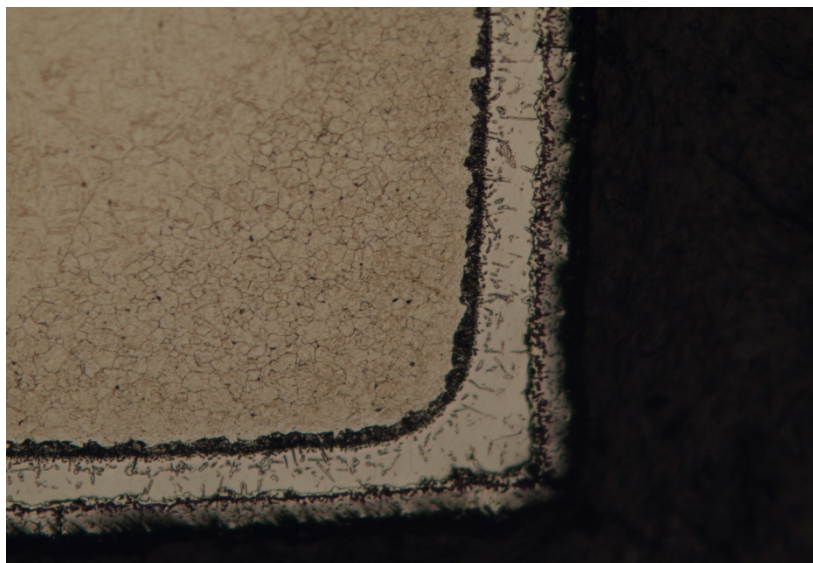
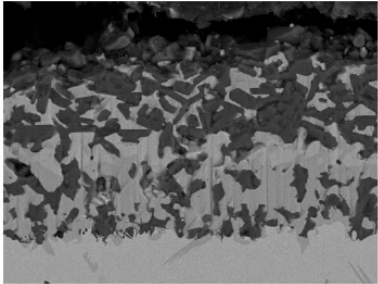


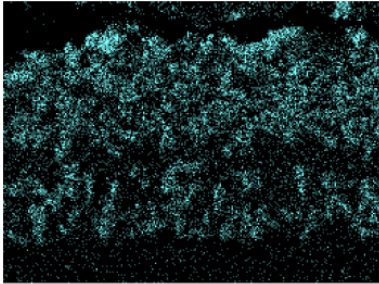
Figura F. Micrografía del acero T91 con barrera Cr-Si atacada con nital al 5%, 10X.



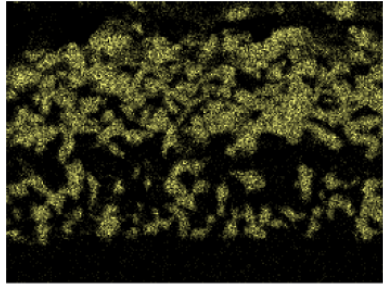
**ANEXO F. Mapeo de elementos presentes en la capa superficial de la muestra con recubrimiento de Cr-Si difundido. Vista transversal.**



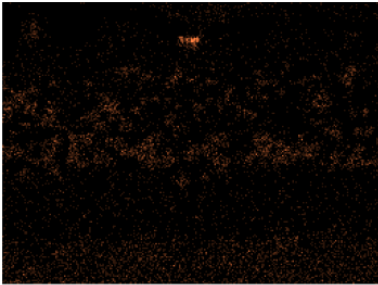
60µm Electron Image 1



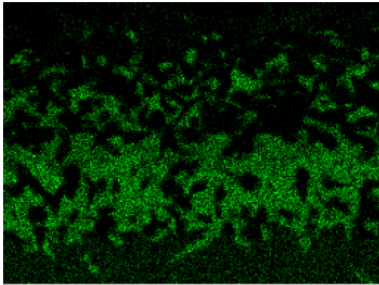
O Ka1



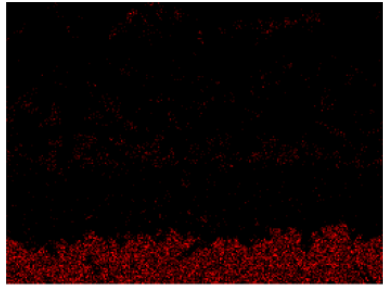
Al Ka1



Si Ka1



Cr Ka1



Fe Ka1

**ANEXO G. Micrografía SEM y Análisis de línea en %atómico vs profundidad de la muestra con recubrimiento de Cr-Si difundido.**

