

00347



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

4

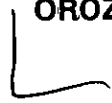
CORROSION DE ALEACIONES UTILIZADAS EN PLATOS SEPARADORES DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE CARBONATOS FUNDIDOS



298341

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS  
(CIENCIA DE MATERIALES)  
P R E S E N T A  
IMM. RICARDO OROZCO CRUZ

7



ASESORES:  
DR. JUAN GENESCA LLONGUERAS  
DR. F. JAVIER PEREZ TRUJILLO



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Gabriel Torres Villaseñor  
Primer Vocal: Dr. Juan Genescá Llongueras  
Segundo Vocal: Dr. Ulises Cano Castillo  
Tercer Vocal: Dr. Julio Juárez Islas  
Secretario: Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez  
Suplente: Dr. Juan Mendoza Flores  
Suplente: M. C. Ma. Eugenia Noguez Amaya.

Lugar donde se desarrollo el tema:

*Grupo de Corrosión y Protección.*  
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.  
Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid.

Sustentante:

IMM. Ricardo Orozco Cruz

# INDICE

DEDICATORIAS	i
AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	vi
INTRODUCCION	ix
<b>1.- Generalidades y antecedentes</b>	<b>1</b>
1.1.- Sistemas de celdas de combustible	2
1.1.1.- Breve historia	2
1.1.2.- Tipos de celdas de combustible	5
1.1.2.1.- Alcalina (AFC)	6
1.1.2.2.- Polímero sólido (PEMFC)	6
1.1.2.3.- Ácido fosfórico (PAFC)	6
1.1.2.4.- Carbonatos fundidos (MCFC)	7
1.1.2.5.- Óxido sólido (SOFC)	7
1.2.- Celda de combustible de carbonatos fundidos	8
1.2.1.- Principio de operación	8
1.2.2.- Condiciones de operación	9
1.2.3.- Electroquímica de la celda	10
1.2.3.1.- Reacciones de electrodo. Electrolito	10
1.2.3.2.- Reacción del ánodo. Catálisis de oxidación del combustible	11
1.2.3.3.- Reacción del cátodo. Catálisis de reducción del oxígeno	12
1.2.3.4.- Composición del electrolito. Efectos de la matriz	14
1.3.- Corrosión en presencia de carbonatos fundidos	15
1.3.1.- Interés del estudio del fenómeno de corrosión en presencia de carbonatos fundidos	15
1.3.2.- Antecedentes	16
1.3.2.1.- Corrosión de los componentes estructurales de la celda	17
1.4.- Recubrimientos protectores	27
1.4.1.- Deposición química en fase vapor (CVD).	29
1.4.2.- Aplicación de pintura (Slurry).	29
1.5.- Técnica de caracterización de las muestras: Espectroscopia de impedancia electroquímica. (EIS)	31

<b>2.- Objetivos</b>	45
<b>3.- Desarrollo experimental</b>	48
3.1.- Materiales utilizados	49
3.2.- Medio de ensayo	51
3.3.- Preparación y colocación de las muestras	51
3.3.1.- Muestras sin recubrimiento	51
3.3.2.- Muestras con recubrimiento de Al con y sin tratamiento térmico	52
3.4.- Ensayos electroquímicos con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica	52
3.5.- Estudio de los productos de corrosión	53
3.5.1.- Difracción de rayos X	53
3.5.2.- Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	53
<b>4.- Resultados</b>	56
4.1.- Evaluación de la muestra de acero AISI 310S	57
4.1.1.- EIS	57
4.1.2.- SEM-EDS	58
4.1.3.- XRD	58
4.2.- Evaluación de la muestra de acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico	62
4.2.1.- EIS	62
4.2.2.- SEM-EDS	62
4.2.3.- XRD	66
4.3.- Evaluación de la muestra de acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico	67
4.3.1.- EIS	67
4.3.2.- SEM-EDS	67
4.3.3.- XRD	71
4.4.- Evaluación de la muestra de acero AISI 316L con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico	72
4.4.1.- SEM-EDS	72
4.4.2.- XRD	72

4.5.- Evaluación de la muestra de acero AISI 316L con recubrimiento de Al con tratamiento térmico	75
4.5.1.- EIS	75
4.5.2.- SEM-EDS	75
4.5.3.- XRD	80
<b>5.- Discusión de resultados</b>	<b>81</b>
5.1.- Ajuste de los espectros de impedancia	87
<b>6.- Conclusiones</b>	<b>94</b>
<b>7.- Referencia bibliográfica</b>	<b>97</b>
<b>Apéndice A.</b>	
<b>Apéndice B.</b>	

## DEDICATORIAS

A ti Padre y a ti Madre:

*Telesforo Orozco R. y Ofelia Cruz M.*  
Porque de nueva cuenta hemos  
obtenido otra meta más, además de  
ser siempre mis dos grandes columnas  
en los cuales siempre tengo soporte.

Sin dejar lugar a dudas, a ti  
"nena", por haber permanecido  
conmigo después de muchos  
problemas, y por el apoyo tan  
grande que me ofreciste durante el  
proceso y la finalización de este  
trabajo.....Te amo. Y también a  
él.....¿ o ella?

*Gracias Imelda*

A mi hermana *Gabi*,  
y a mis super sobrinos  
*Rolando, Citlalli* y de nueva  
cuenta al peque *Edsel*  
*Xicotencatl*, por llevar  
felicidad a la familia.

A mis tíos *Gustavo Blas* y  
*Florentina Orozco*, por todos los  
momentos que hemos pasado  
juntos.

Siempre estarán en mi  
mente como los "hermanos" más  
ceranos que he tenido durante  
todos estos años.

Gracias.

*Roberto, Alfredo, Jose Manuel,*  
*Zoraida y Marcelino Blas Orozco.*

## AGRADECIMIENTOS

A mi maestro y asesor durante mi estancia en la Universidad Complutense de Madrid, y por las enseñanzas en las celdas de combustible.  
Gracias, *Dr. F. J. Pérez Trujillo.*

Al gran amigo, *Dr. David Duday* por los momentos de preparación y discusión de algunos resultados del trabajo y al fin.....Concluimos.

A mi asesor Dr. Juan Genescá, por el tiempo y la ayuda proporcionada durante el curso del posgrado.

Sin el apoyo de ustedes no habría logrado caracterizar las muestras, Gracias *Dra. M. Pilar Hierro* y a otro gran amigo *Fernando Pedraza*.

A la Dirección General de Intercambio Académico(DGIA) por la beca conseguida para la estancia en el Depto. de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Complutense de Madrid.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante dos años para los estudios del posgrado.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado(DGEP) por la beca complementaria otorgada para los estudios de la maestría.



A mi Compa, Ing. Edgar Velázquez, por la comprensión durante todo un buen tiempo.

Siempre decía: *¿y la tesis?...*Aquí esta.

A los amigos del curso de posgrado así como a los del Instituto de Investigaciones en Materiales, por los bellos momentos de nuestras reuniones y aún en los malos, siempre estábamos ahí, ni un paso atrás. Gracias a todos

A los nuevos amigos del Depto. de Metalurgia de la Facultad de Química, UNAM, Gracias por compartir un momento de su tiempo conmigo.

A quienes con su apoyo hicieron posible realizar este nuevo reto, a quienes aportaron no solo el talento sino la paciencia, a quienes me alentaron con una palabra crítica o su consejo, a todas esas personas que me cobijaron con su cariño, y que siempre creyeron en mi.....

GRACIAS

## RESUMEN

La celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC, por sus siglas en inglés) opera a alta temperatura, a 650°C. A estas temperaturas la corrosión catastrófica puede ser un problema muy grave, y la selección de un buen material tiene influencia sobre el funcionamiento y el tiempo de vida de la celda.

Desde que un separador de una MCFC en un apilamiento se encuentra expuesto a un ambiente altamente corrosivo como lo es el área del sello húmedo, se ha requerido de un material resistente a la corrosión catastrófica. Algún tratamiento superficial tal como el tratamiento de difusión de Al o el rociado de Al sobre algunas aleaciones puede ser útil para el buen desempeño del material.

El comportamiento a la corrosión de varias muestras de acero inoxidable (AISI 310S y AISI 316L) con diferente técnica de recubrimiento de Al (Slurry y CVD), con y sin tratamiento térmico fueron evaluadas como un material del área del sello húmedo. La caracterización de las muestras después de 200 horas de exposición a la mezcla eutéctica de 62 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 38 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C, presentan las fases de  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiFeO}_2$  y compuestos intermetálicos. La resistencia a la corrosión de estas muestras depende de la estabilidad de los productos formados. La técnica de deposición (CVD) necesita ser optimizada para dar resultados satisfactorios.

Se propone un circuito eléctrico equivalente asociado al modelo físico para la interpretación de la respuesta obtenida con la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), correspondiente al proceso de corrosión de las muestras en carbonatos fundidos. Este modelo fue propuesto tomando en cuenta los resultados de Difracción de Rayos X (XRD) y el análisis con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS), así como los diagramas de impedancia obtenidos bajo las condiciones experimentales estudiadas.

## ABSTRACT

High temperature fuel cells like the Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC), operate at 650°C. At these temperatures “Hot Corrosión” can become a serious problem and the choice of the proper materials has great influence on the lifetime and performance of the fuel cell.

Since a MCFC separator is exposed to the highly corrosive environment of the wet-seal area, a high corrosion resistant material is required. Some surface-treatment, such as Al diffusion treatment or Al spraying on alloys can be used for good material performance.

The corrosion behavior of many coupons of stainless steel (AISI 310S and AISI 316L) with different Al coating techniques (Slurry and CVD), with and without heat treatment, were evaluated as a wet seal material. The characterization of the coupons after exposure to the eutectic 62 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 38 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mixture at 650°C up to 200 h, has shown the presence of  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiFeO}_2$  and intermetallic compounds. The corrosion resistance of these coupons depends of the stability of layers formed. The CVD technique still needs to be optimized to get satisfying results.

An equivalent electric circuit associated to a physical model is proposed for the interpretation of EIS response corresponding to the corrosion process of the coupons in molten carbonate. This model was proposed taking into account the results from x-ray diffracción (XRD) and scanning electron microcopy (SEM-EDS) analysis, as well as the impedance diagrams obtained under the experimental conditions studied.

## LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

**Tabla I.** Tipos de celdas de combustible

**Tabla II.** Composición de las aleaciones utilizadas en el experimento

**Tabla III.** Datos de los parámetros ajustados a las curvas de EIS de la muestra correspondiente al acero AISI 310S, durante la exposición en carbonatos fundidos.

**Tabla IV.** Datos de los parámetros ajustados a las curvas de EIS de la muestra correspondiente al acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico, durante la exposición en carbonatos fundidos.

**Tabla V.** Datos de los parámetros ajustados a las curvas de EIS de la muestra correspondiente al acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico, durante la exposición en carbonatos fundidos.

**Tabla VI.** Datos de los parámetros ajustados a las curvas de EIS de la muestra correspondiente al acero AISI 316L con recubrimiento de Al con tratamiento térmico, durante la exposición en carbonatos fundidos.

**Figura 1.1.** Esquema de una celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)

**Figura 1.2.** Esquema y reacciones de electrodo en una MCFC

**Figura 1.3.** Corrosión del acero AISI 310 y AISI 316 expuestos a una atmósfera oxidante y a una mezcla eutéctica de  $(Li, K)_2CO_3$  a  $650^\circ C$ .

**Figura 1.4.** Corrosión de colectores de corriente anódico sobre un acero AISI 316 expuestos a una atmósfera de gas combustible como una función del contenido de  $H_2O$  del gas.

**Figura 1.5.** Formación de la doble capa durante la corrosión del acero austenítico en un ambiente catódico de una MCFC

**Figura 1.6.** Esquema del flujo de iones y de corriente en el proceso de corrosión en la zona del sello húmedo

**Figura 1.7.** Desfase de la corriente alterna respecto al potencial

**Figura 1.8.** Representación del vector  $\Delta E$  en el plano complejo

**Figura 1.9.** Representación vectorial de la impedancia en el plano complejo

**Figura 1.10.** Principio de funcionamiento de un Analizador de Respuesta de Frecuencia

**Figura 1.11.** Medición de la impedancia con un Analizador de Respuesta de Frecuencia (FRA), bajo control de potencial

**Figura 1.12.** Diagrama de Argand

**Figura 1.13.** Diagrama de Nyquist

**Figura 1.14.** Representación de Bode

**Figura 1.15.** Espectro de impedancia en el plano complejo. Circuito equivalente simple

**Figura 1.16.** Espectro de impedancia en el plano complejo. Circuito equivalente con impedancia de Warburg

**Figura 1.17.** Espectro de impedancia en el plano complejo. Impedancia de Warburg cuando  $\omega$  tiende a cero.

**Figura 3.1.** Esquema de la disposición experimental para las mediciones de EIS

**Figura 3.2.** Representación esquemática de la disposición de las muestras en el experimento

**Figura 4.1.** Diagrama de EIS del acero AISI 310S durante 24 horas de exposición en el eutéctico 62%  $Li_2CO_3$  y 38%  $K_2CO_3$  a  $650^\circ C$ . (Nyquist)

**Figura 4.2.** Diagrama de EIS del acero AISI 310S durante 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $Li_2CO_3$  y 38%  $K_2CO_3$  a  $650^\circ C$ . (Nyquist)

**Figura 4.3.** SEM-EDS de la sección transversal del acero AISI 310S después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $Li_2CO_3$  y 38%  $K_2CO_3$  a  $650^\circ C$ .

**Figura 4.4.** Difractograma del acero AISI 310S después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C

**Figura 4.5.** Diagrama de EIS del acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico durante 24 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C. (Nyquist)

**Figura 4.6.** Diagrama de EIS del acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico durante 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C. (Nyquist)

**Figura 4.7.** SEM-EDS de la sección transversal del acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C

**Figura 4.8.** Difractograma del acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C

**Figura 4.9.** Diagrama de EIS del acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico durante 24 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C. (Nyquist)

**Figura 4.10.** Diagrama de EIS del acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico durante 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C. (Nyquist)

**Figura 4.11.** SEM-EDS de la sección transversal del acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C

**Figura 4.12.** Difractograma del acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C

**Figura 4.13.** SEM-EDS de la sección transversal del acero AISI 316L con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C

**Figura 4.14.** Difractograma del acero AISI 316L con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C

**Figura 4.15.** Diagrama de EIS del acero AISI 316L con recubrimiento de Al con tratamiento térmico durante 24 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C. (Nyquist)

**Figura 4.16.** Diagrama de EIS del acero AISI 316L con recubrimiento de Al con tratamiento térmico durante 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C. (Nyquist)

**Figura 4.17.** SEM-EDS de la sección transversal del acero AISI 316L con recubrimiento de Al con tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C

**Figura 4.18.** Difractograma del acero AISI 316L con recubrimiento de Al con tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C

**Figura 5.1.** Circuitos equivalentes correspondientes a las muestras evaluadas. a) producto de óxido protector, b) producto de óxido no protector.

**Figura 5.2.** Datos de EIS medido y ajustado correspondiente a la muestra AISI 310S, en el intervalo de frecuencia de 10 mHz – 20 KHz. Diagrama de Nyquist.

**Figura 5.3.** Datos de EIS medido y ajustado correspondiente a la muestra AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico, en el intervalo de frecuencia de 10 mHz – 20 KHz. Diagrama de Nyquist.

**Figura 5.4.** Datos de EIS medido y ajustado correspondiente a la muestra AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico, en el intervalo de frecuencia de 10 mHz – 20 KHz. Diagrama de Nyquist.

**Figura 5.5.** Datos de EIS medido y ajustado correspondiente a la muestra AISI 316L con recubrimiento de Al con tratamiento térmico, en el intervalo de frecuencia de 10 mHz – 20 KHz. Diagrama de Nyquist.

**Figura 5.6.** Evolución de las fases formadas durante el proceso de corrosión para el acero AISI 310S.

**Figura 5.7.** Evolución de las fases formadas durante el proceso de corrosión para el acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico.

**Figura 5.8.** Evolución de las fases formadas durante el proceso de corrosión para el acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico.

**Figura 5.9.** Evolución de las fases formadas durante el proceso de corrosión para el acero AISI 316L con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico.

**Figura 5.10.** Proceso de formación de la capa externa protectora de  $\text{LiAlO}_2$  debido a la difusión de  $\text{O}_2$  y Li hacia el interior del recubrimiento.

## INTRODUCCION

Nuevos sistemas de generación de energía eléctrica han estado desarrollándose en las últimas décadas, y las celdas de combustible son una de ellas. La celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC), con su alta eficiencia eléctrica, está siendo considerada para ser una celda de combustible de segunda generación.

La investigación y desarrollo de la MCFC ha logrado construir una planta piloto de MW, a escala; pero existen muchos obstáculos los cuales disminuyen la introducción de la tecnología de la MCFC a las aplicaciones industriales o comerciales. Uno de tales obstáculos es la corrosión de los componentes en las sales fundidas. La corrosión en la MCFC toma lugar de dos formas principales: el primero es la corrosión de los componentes estructurales, tales como los platos separadores, colectores de corriente o la carcasa de la celda, el cual prevalece en la etapa inicial del tiempo de vida de la celda, mientras que la otra es la disolución de los cátodos de NiO.

Los primeros experimentos electroquímicos de corrosión sobre materiales en carbonatos fundidos aparecieron en los años sesentas y setentas. De estas investigaciones hubo un creciente interés en el estudio del comportamiento a la corrosión electroquímica de los aceros inoxidables en los carbonatos fundidos. Algunos investigadores han mostrado que las aleaciones base Níquel tienen suficiente resistencia a la corrosión<sup>(3,35)</sup>, pero debido a su alto costo, realmente no puede ser una alternativa comercial. Es por eso que en el desarrollo de aleaciones base Fe con suficiente resistencia a la corrosión, es importante estudiar el mecanismo de corrosión.

En este trabajo, se utilizó la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para evaluar los materiales, así como varias técnicas de caracterización de la sección transversal de las muestras ensayadas. Los diferentes métodos utilizados en el estudio de la corrosión algunas veces presentan resultados confusos, y esto no es una sorpresa, ya que el sistema es un poco complicado.

Todo el trabajo en extenso se encuentra repartido en seis capítulos. En el primero se hizo una recopilación de los antecedentes más importantes acerca de este tema, literatura de las celdas de combustible así como los trabajos que se han llevado a cabo con anterioridad, se describen las dos técnicas de deposición de recubrimiento utilizadas así como una reseña y principios básicos de la técnica de EIS. En el segundo se plantean los objetivos tanto específicos como generales. En el tercero se describe el procedimiento experimental del trabajo y las características de las muestras. En el capítulo cuarto se presentan todos los resultados obtenidos de la exposición de las muestras, se da una explicación detallada de los diagramas de EIS, micrografías de SEM, los "mapping" de EDS y los difractogramas correspondientes de XRD. En el capítulo cinco se discuten los resultados y se realiza en un apartado la discusión del ajuste de las curvas de EIS para la obtención de un circuito eléctrico equivalente del sistema. Se finaliza este trabajo con el capítulo sexto, en el cual se dan las conclusiones finales.



# **1 GENERALIDADES Y ANTECEDENTES**

## 1.1. Sistemas de celdas de combustible

### 1.1.1. Breve historia

En el año de 1839 se llevo a cabo un experimento cuyo objetivo principal era el de invertir el proceso de la electrólisis del agua haciendo reaccionar el hidrógeno con el oxígeno para la generación de electricidad. Este experimento fue realizado por Sir William Grove, por tal motivo se hizo acreedor al nombre de "Padre de la celda de combustible". El término "celda de combustible" fue acuñado en 1889 por Ludwing Mond y Charles Langer, quienes intentaron construir el primer artefacto práctico usando aire y gas de carbón industrial. <sup>(1)</sup>

En los inicios del siglo XX se realizaron intentos por construir celdas de combustible que pudieran convertir el carbón directamente a electricidad, pero no tuvieron éxito debido a la falta de conocimiento acerca de los materiales y la cinética de electrodo. Por otro lado, la máquina de combustión interna fue desarrollada y el proceso era bien entendido. El petróleo fue descubierto y explotado rápidamente, vehículos eléctricos y otras propuestas electroquímicas para la producción de energía fueron inmediatamente sustituidos.

El primer dispositivo de celda de combustible fabricado con éxito resultó de los inventos del ingeniero Francis Bacon en 1932 en el Reino Unido. El resultado técnico fue desalentador y un cuarto de siglo después, exactamente en 1959; fue la fecha en la cual Bacon y sus colegas fabricaron y operaron un sistema práctico de 5 KW capaz de suministrar energía a una máquina de soldadura. Además, el trabajó sobre un sistema de celda de combustible alcalina con electrodos metálicos porosos. Su sistema de celda de combustible fue el primer prototipo que uso la NASA y se utilizó en el primer vuelo del hombre a la luna en 1968. En octubre del mismo año, en 1969 Harry Karl Ihrig de Allis-Chalmers (compañía de manufactura) dio a conocer su famoso tractor de 20 CV cuyo suministro de energía era por medio de una celda de combustible.

A finales de los años 50, una pequeña agencia federal muy poco conocida llamada "Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) empezó a investigar concienzudamente un generador eléctrico compacto para proporcionar energía a una serie de misiones espaciales. Después de descartar a los reactores

nucleares por ser de alto riesgo, las baterías por ser de muy poco rendimiento y también la energía solar por ser sus accesorios pesados y torpes la NASA se interesó por las celdas de combustible.

Eventualmente la NASA realizó algo más de 200 contratos de investigación, todos ellos en aspectos de la tecnología de celdas de combustible. Hoy en día, después de haber demostrado que son una alternativa fiable para generación de energía eléctrica (y agua) para las misiones espaciales del Apolo y de la lanzadera espacial, las celdas de combustible han demostrado su capacidad en el espacio.

Estos acontecimientos dieron lugar en los años sesenta a la noticia de que las celdas de combustible podrían ser la panacea a los problemas de energía en el mundo. Las cualidades que hacen que la celda de combustible sea ideal para proporcionar energía en la exploración del espacio son: *pequeñas dimensiones, alta eficiencia, bajas emisiones y uso mínimo de agua.*

En 1970, K. Kordesch<sup>(+)</sup> construyó un vehículo híbrido con celda de combustible/batería para cuatro pasajeros, este vehículo opero durante tres años.

A mediados de los años setenta se mostró un cambio interesante en la dirección que estaba tomando la tecnología de la celda de combustible. El sistema alcalino, que había tenido el nivel de investigación más alto en programas espaciales, fue reemplazado por un empeño de desarrollo en todo el mundo del sistema de ácido fosfórico. Este último se adapta mejor para plantas de energía estacionarias. Paralelamente a estos esfuerzos, el desarrollo de reformadores se convirtió en una necesidad tal como los hidrocarburos podrían ser los combustibles preferidos. Esta tendencia de utilizar estos sistemas en plantas de energía de gran escala fue especialmente importante en Japón y después un poco menos en Estados Unidos. Plantas de energía entre 50 y 100 kW así como los de arriba de 100 MW lograron tiempos de vida aceptable en los prototipos.

Sin embargo, se aceleró el desarrollo de un sistema de combustible de carbonatos fundidos en los años ochenta y de celdas de combustible de oxido sólido en los años noventa debido a su obvia y mejor eficiencia total. Ambas, con la energía de una planta de alta temperatura.

La tecnología de la celda de combustible de ácido fosfórico se está desarrollando comercialmente. Una unidad de 11 MW fue puesta en servicio en Tokio, Japón y más de un ciento de unidades de 200 KW han sido instalados por todo el mundo. Diseños más avanzados, como las celdas de combustible de carbonatos fundidos u óxidos sólidos son el enfoque de mayor utilidad eléctrica que lleva la tecnología al mercado. Celdas de combustible de gran capacidad (comerciales) y de gran tamaño han sido totalmente puestos a prueba para el diseño de la celda de combustible de carbonatos fundidos.

Las celdas de combustible son silenciosas y eficientes, además de otras ventajas cuando son particularmente mayores y cuando el tema de contaminación y conservación de la energía se mencionan.

Se ha necesitado más de 150 años para desarrollar la ciencia básica así como para realizar una mejora necesaria en los materiales para celdas de combustible. Pero por fin esto ha llegado a ser una realidad.

### 1.1.2. Tipos de celdas de combustible

El principio de funcionamiento de una celda de combustible puede ser muy simple. Sin embargo, las reacciones químicas no tienen lugar rápidamente y a no ser que se utilicen materiales especiales para los electrodos y el electrolito la corriente producida por  $\text{cm}^2$  es extremadamente pequeño y la pérdida de energía eléctrica en el electrolito es muy grande.

Para reducir estos problemas se han desarrollado diferentes tipos de celdas de combustible (Véase Tabla I). Las diferentes variedades se distinguen por el electrolito usado, aunque la construcción de los electrodos también es diferente en cada caso. Por otro lado, en todos los tipos de celdas que existen se llevan a cabo reacciones separadas, tanto en el ánodo como en el cátodo. Los iones cargados se mueven a través del electrolito mientras que los electrones se mueven a través de un circuito externo.

Otra característica común es que los electrodos deben ser porosos debido a que los gases deben estar en contacto con el electrodo y el electrolito al mismo tiempo.

Tipo	Temperatura de Operación	Aplicaciones presentes y en el futuro.
Alcalina (AFC <sup>1</sup> )	50-100 °C	Utilizados en vehículos espaciales (Apollo, Shuttle). Posibles usos en vehículos terrestres.
Polímero sólido (PEMFC <sup>2</sup> )	50-100 °C	Uso potencial para coches y autobuses. Debe ser de uso comercial a inicios del nuevo siglo.
Ácido fosfórico (PAFC <sup>3</sup> )	-200 °C	Sistemas combinados de calor y energía a media escala.
Carbonatos fundidos (MCFC <sup>4</sup> )	-650 °C	Sistemas combinados de calor y energía (CHPS*) de media a gran escala. Están siendo construidos sistemas de 1-2 MW de producción.
Óxido sólido (SOFC <sup>5</sup> )	500-1000 °C	Todos los tamaños de CHP, de 2 KW a varios MW. Es el menos desarrollado, pero potencialmente el más útil.

Tabla I.- Tipos de celdas de combustible.

\* Combined Heat Power System.

1.- Alkaline Fuel Cell

2.- Proton Exchange Membrane or Solid Polymer Fuel Cell.

3.- Phosphoric Acid Fuel Cell.

4.- Molten Carbonate Fuel Cell.

5.- Solid Oxide Fuel Cell.

#### **1.1.2.1. Alcalina (AFC):**

Muy usada por la NASA en misiones espaciales, estas celdas pueden lograr eficiencias de generación de energía por encima del 70%. Emplea Hidróxido de Potasio alcalino como electrolito. Hasta hace poco, el costo era muy alto para aplicaciones comerciales pero muchas compañías están investigando la posibilidad de reducir los costos y mejorar la flexibilidad de operación.

#### **1.1.2.2. Polímero sólido (PEMFC):**

Este tipo de celdas muestra grandes logros para utilizarse en vehículos. Debido a que son celdas de baja temperatura los electrodos necesitan un catalizador de platino para promover las reacciones. Los principales problemas con relación al costo están enfocados hacia el electrolito, también conocido como "membrana intercambiadora de protones" y los platos bipolares. Estos últimos producen una densidad de energía alta y puede variar la energía de salida al momento para las necesidades de la demanda de energía y es utilizado para aplicaciones- tal como el automóvil- en donde se necesita una corriente de arranque rápida. De acuerdo con especialistas en el tema, este tipo de celdas son los primeros candidatos para vehículos ligeros, para construcciones y potencialmente para aplicaciones muy pequeñas tales como reemplazos de baterías recargables en videocámaras.

#### **1.1.2.3. Acido fosfórico (PAFC):**

Este es el tipo de celda de combustible comercialmente más desarrollado. Están siendo usados en diversas aplicaciones tales como hospitales, hoteles, escuelas, plantas de energía y en terminales aéreas. Genera electricidad a más del 40% de su eficiencia (y aproximadamente el 85% si el vapor que produce esta celda se usa para cogeneración) comparada al 30% de la máquina de combustión interna más eficiente. También pueden ser usados en vehículos grandes como autobuses y locomotoras.

#### **1.1.2.4. Carbonatos fundidos (MCFC):**

Este tipo de celda promete eficiencias de electricidad altas y también de combustible, como la capacidad de consumir combustible base carbón. Tiene la característica interesante que necesita dióxido de carbono que se encuentra en el aire. En el cátodo el  $O_2$  y  $CO_2$  del aire reaccionan para formar iones carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ), los cuales pasan a través del electrolito de carbonatos fundidos. Estos reaccionan con el hidrógeno o monóxido de carbono en el ánodo para producir agua,  $CO_2$  y dos electrones. El principal problema con la operación y manufactura de este tipo de celdas de combustible está relacionado con el diseño de electrodos, los cuales usan un catalizador de níquel. Estos electrodos tienen que soportar largos periodos de trabajo en el electrolito que es una mezcla de carbonato de litio y potasio, el cual es caliente y corrosivo.

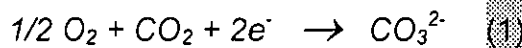
#### **1.1.2.5. Óxido sólido (SOFC):**

Otro tipo de celda de combustible que es una gran promesa. Podrán ser utilizados en aplicaciones de energía de gran potencia, incluyendo estaciones centrales de generación de electricidad industriales y de gran escala. Algunos investigadores ven a esta celda de combustible como una aplicación en vehículos motores. Una prueba de una celda de 100 KW se está llevando a cabo en Europa. Dos pequeñas unidades de 25 KW están funcionando en Japón. Un sistema de óxido sólido utiliza usualmente un material cerámico duro con un electrolito líquido. La eficiencia de generación de energía podrá llegar al 60%.

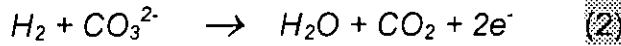
## 1.2. Celda de combustible de carbonatos fundidos

### 1.2.1. Principio de operación

La mezcla alcalina de carbonatos fundidos que se encuentra retenida en una matriz porosa de aluminato de litio ( $\text{LiAlO}_2$ ) es la que se utiliza como electrolito (Figura 1.1). Por un lado se encuentra el cátodo ( $\text{NiO}$  litiado) en el cual reacciona el oxígeno (oxidante) con el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y los electrones para formar iones carbonatos, conforme a la siguiente reacción:



La corriente eléctrica que se genera es transportada por los iones carbonatos a través de la matriz electrolítica desde el cátodo al ánodo. Por otro lado, en el ánodo (níquel con 10% de cromo), la oxidación del hidrógeno consume a los iones carbonatos para formar vapor de agua y dióxido de carbono



liberando electrones al circuito externo.

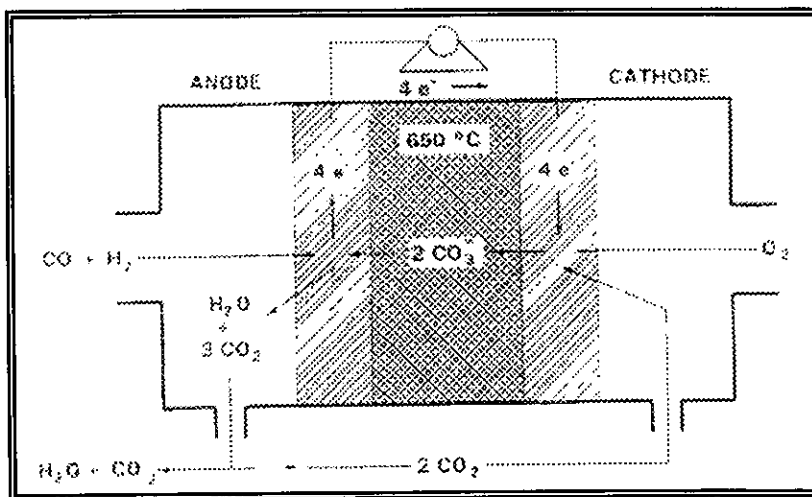


Figura 1.1. Esquema de una celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC). (Tomado de J. Blumen y N. Mugerwa, *Fuel Cell System*)



El dióxido de carbono que se produce en el ánodo en una celda de combustible de este tipo debe ser transferido al cátodo donde se consume. La transferencia de  $\text{CO}_2$  de la salida del ánodo a la entrada del cátodo se puede llevar a cabo de dos maneras:

- 1) Quemando el flujo usado de  $\text{CO}_2$  del ánodo con exceso de aire y mezclando este con el gas de entrada del cátodo, después de eliminar el vapor de agua.
- 2) Usando un dispositivo de intercambio de producto para separar  $\text{CO}_2$  del tubo de escape del ánodo. <sup>(2)</sup>

Este último método proporcionaría un oxidante muy rico debido a que no es diluido por el nitrógeno. Sin embargo, el resultado es un voltaje de celda muy alto.

### 1.2.2. Condiciones de operación

La celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) opera aproximadamente a  $650^\circ\text{C}$ .<sup>(2,3,4)</sup> A partir de esto, una planta de generación de energía con celdas apiladas tiene características muy favorables para utilizarse en la generación de energía son las siguientes:

- a) Las pérdidas de polarización se reducen, y de esta manera no se requiere una catálisis costosa, tal como una PAFC o una celda de combustible de baja temperatura.
- b) La temperatura de operación es lo bastante alta para producir una pérdida de calor, pero esta temperatura es suficientemente baja ya que la disminución en la energía libre no es muy grande.
- c) La pérdida de calor a alta temperatura puede ser usada para procesar el combustible y para la cogeneración y para un ciclo regenerativo.

Una MCFC opera nominalmente a  $160 \text{ mA/cm}^2$  para producir  $0.75 \text{ V}$  por celda a presión atmosférica y una utilización de combustible del 75%. Bajo condiciones de presión el funcionamiento es mejor.

### 1.2.3. Electroquímica de la celda

#### 1.2.3.1. Reacciones de electrodo. Electrolito

El ánodo y el cátodo son porosos y esto facilita la extensión de la reacción de electrodo. Los poros están cubiertos por una película delgada de carbonatos fundidos. Anteriormente se había mencionado que en el cátodo ocurre la reducción del oxígeno, aquí los electrones son suministrados a los sitios de reacción y por otro lado en el ánodo, donde el combustible ( $H_2$ ) es oxidado, los electrones son eliminados. Véase la figura 1.2 en donde se presenta una MCFC apilada con identificación de materiales y flujo de energía.

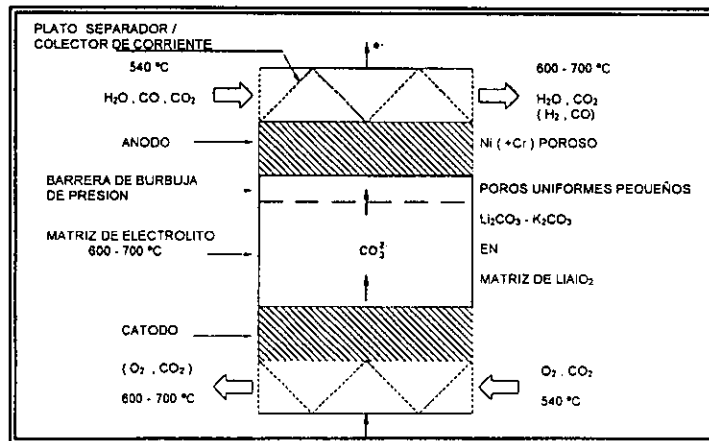


Figura 1.2. Esquema y reacciones de electrodo en una MCFC. (Tomado de J. Blumen y N. Mugerwa, *Fuel Cell System*)

Tanto el gas combustible como el oxidante ( $H_2$  y  $O_2$ ) son suministrados a los sitios electroactivos como especies disueltas. Los productos de la reacción del ánodo ( $CO_2$  y  $H_2O$ ) deben ser transportados de alguna manera de los sitios del electrodo. Aunque los procesos de reacciones de electrodo son conocidos, los mecanismos de reacción, de oxidación y reducción, junto con el papel del carbonato fundido no están todavía bien entendidos. Una mejor comprensión de estos mecanismos ayudaría a optimizar el proceso.

### **1.2.3.2. Reacción del ánodo. Catálisis de oxidación del combustible**

Desde que los primeros experimentos se llevaron a cabo, el níquel puro fue utilizado como material anódico. El níquel con aleación de cromo por encima del 10% en peso proporcionaba un tamaño de poro de 3-6  $\mu\text{m}$ , con un porcentaje de porosidad entre el 50-70 % y un espesor de 0.5 - 1.5 mm.

A partir de tal información y sabiendo de antemano que el ánodo estaría en compresión debido a la construcción apilada de las celdas y que esto resultaría en la fluencia del material, se realizaron investigaciones continuas para materiales anódicos alternativos. <sup>(5)</sup>

El ánodo funciona como un reservorio de electrolito para la capa cubridora, ya que la polarización del ánodo es relativamente insensible a su grado de relleno por el electrolito. Se debe prevenir el flujo rápido desde el electrolito del ánodo a la capa cubridora (para reponer el electrolito perdido), y esto se lleva a cabo por una película delgada de pequeñas pero uniformes porosidades en la interfase ánodo-electrolito (y se fabrica como una parte integral del ánodo) llamada "barrera de burbujas de presión". De este modo, la gran habilidad de retención capilar asociada con pequeños poros aumenta la capacidad del electrolito líquido para resistir la diferencia de presión y entonces se previene la mezcla directa de los gases reaccionantes (cruzamiento) a través del electrolito en un evento de falla de la matriz. Además, el electrolito reside preferencialmente en pequeños poros. Así, la distribución conveniente del electrolito entre el ánodo y la capa cubridora se puede lograr y la velocidad de pérdida de electrolito del ánodo se reduce. Debido a que el material anódico opera en un ambiente reductor, la estructura original del poro puede preservarse por un tiempo considerable durante una operación prolongada.

La reacción de oxidación del hidrógeno es la dominante, ya que se asume que la reacción y cinética de oxidación del CO son bajas. Sin embargo, es necesario una mejor comprensión de los mecanismos de reacción y de la química de los carbonatos fundidos, de esta manera proporcionarían un mejor entendimiento del proceso de reformación interna y ayudaría a optimizar la celda de combustible de carbonatos fundidos.

Dos tipos de mecanismos son propuestos para la reacción anódica. El primero<sup>(6)</sup> es:



el segundo es la reacción entre las dos primeras reacciones anteriores,



y



Pequeñas cantidades de contaminantes que contengan azufre(S) degradan el funcionamiento, y por lo tanto deben ser eliminados.

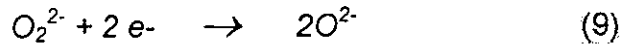
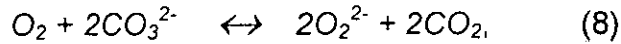
### 1.2.3.3. Reacción del cátodo. Catálisis de reducción del oxígeno

El material más común que se ha usado como cátodo es el óxido de níquel litiado (NiO); se aplica siempre en forma porosa, siendo el tamaño de los poros de entre 5 y 15  $\mu\text{m}$  y la porosidad se encuentra entre 70 y 80%. El espesor de estos poros es de 0.50 a 0.75 mm.

El material opera inicialmente como una masa porosa de níquel, la cual en las primeras horas de operación se oxida a NiO y también empieza a ser litiado (Li). En consecuencia, la estructura original cambia drásticamente y adicionalmente a los poros originales aparecen nuevos poros pequeños, lo cual causa un patrón característico de humedad con los pequeños poros llenados preferencialmente por el medio fundido, y por otro lado los poros grandes que se llenan de gas se humedecen por una película delgada (fina). No obstante, teniendo la estructura porosa óptima, la reducción del oxígeno es mínima (cinética compleja) hasta los 650°C.

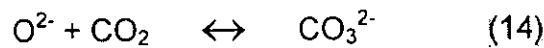
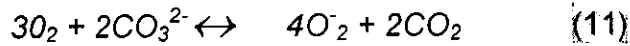
Nuevos materiales alternativos están siendo investigados para su uso como electrodos debido a que el NiO tiende a disolverse, especialmente a presiones altas de CO<sub>2</sub> y temperaturas altas.

Se ha mencionado que el mecanismo de reducción es bastante complejo y que se encuentra controlado por la química de los carbonatos fundidos, especialmente por los ácidos de los carbonatos, la cual es dependiente de la composición catiónica. En medios fundidos de baja acidez (ricos en Li y/o si K es reemplazado por Na) el mecanismo del peróxido debe prevalecer. <sup>(7,8)</sup>



(donde  $O_2^-$  es el ion superóxido,  $O_2^{2-}$  es el ion peróxido y  $O^{2-}$  es el ion óxido)

Por otro lado, en medios fundidos ácidos; el mecanismo del superóxido es dominante. <sup>(7,8)</sup>



Estos resultados fueron obtenidos en electrodos de oro totalmente inmersos en carbonatos fundidos, encontrándose valores de densidades de corriente de intercambio bastantes bajas. Por otro lado, otros investigadores pero con otras técnicas encontraron densidades de corriente de intercambio altas. <sup>(9-11)</sup>

Algunos materiales que posiblemente serían la alternativa del NiO litiado son  $LiFeO_2$  (uno de los materiales más prominentes), seguido por  $Li_2MnO_3$ . Sin embargo, la conductividad deberá de ser mejorada, por lo que se están investigando materiales dopados con Co, Cu o Mg. <sup>(5)</sup>

#### **1.2.3.4. Composición del electrolito. Efectos de la matriz**

La química del medio fundido es de mucha importancia para el buen funcionamiento de la MCFC. Esta química tiene influencia en el comportamiento electro-catalítico del ánodo y el cátodo, y también de la solubilidad de este último. De esta manera, la composición es de gran importancia para la conductividad total, humedad, resistencia a la corrosión (en platos separadores) y volatilidad. Por consiguiente, es sorprendente que hasta hace poco tiempo se haya empezado a utilizar una mezcla de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en una razón de 62%: 38% mol. Esta mezcla se encuentra suspendida en una matriz cerámica de  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  porosa, aislante y químicamente inerte, formando así la "capa cubridora" de electrolito. El diseño de la matriz es de importancia debido a la porosidad y tortuosidad, así como para la intensidad y conductividad alcanzada para cierta composición del medio fundido. Su fabricación es por colada con un espesor de cerca de 0.5 mm; existe una gran tendencia a disminuir en su espesor a fin de evitar una caída óhmica

### 1.3. Corrosión en presencia de carbonatos fundidos

#### 1.3.1. Interés del estudio del fenómeno de corrosión en presencia de carbonatos fundidos

Las celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) están siendo desarrolladas como la nueva generación de celdas de combustible, ya que proporcionan una alta eficiencia en la generación de energía eléctrica. Es un dispositivo de conversión de energía electroquímica.

Una MCFC consiste de un ánodo poroso de níquel (Ni), un cátodo poroso de óxido de níquel litiado (NiO) y una matriz electrolítica de  $(\text{Li, K})_2\text{CO}_3 + \text{LiAlO}_2$ . Una porción del electrolito se extiende más allá del área de los electrodos y forma un sello húmedo contra la carcasa de la celda, la cual está fabricada de acero inoxidable.

Por el lado de entrada de combustible (IN) en una MCFC, el área del sello está expuesta a presiones parciales de oxígeno altas y bajas simultáneamente. De esta manera, se podrían formar una o más celdas galvánicas produciendo una corrosión severa que conduciría al deterioro de los materiales y disminuiría el buen funcionamiento de la celda.<sup>(12-16)</sup>

Este tipo de celda de combustible está conectada en serie por un plato separador metálico. Esta parte, en especial, es el objeto de estudio de este trabajo, ya que es la zona en la cual ocurre el mayor problema de corrosión. Tres situaciones diferentes se distinguen acerca de la corrosión de los platos separadores:

- 1) El área del cátodo.
- 2) El área del ánodo, donde el gas de entrada contiene una gran cantidad de hidrógeno y el gas de salida contiene una gran cantidad de agua.
- 3) El área del sello húmedo, donde el metal se encuentra cubierto por una película continua de electrolito y los compartimentos adyacentes de gas para el sello húmedo tienen diferentes composiciones del gas. Las diferentes composiciones de gas pueden causar pilas de corrosión localizada.<sup>(17)</sup> Un factor de limitación de vida útil es el entrecruzamiento en la matriz de  $\text{LiAlO}_2$  entre los platos

separadores de las celdas subsecuentes, y se debe a la precipitación de productos de corrosión formados en el sello húmedo del ánodo.

Debido a todo lo anterior, es importante destacar las pérdidas económicas que se pueden producir por el deterioro de los materiales con los que se elabora esta parte de la celda, con los consiguientes costes, tanto por parada del dispositivo, como para el recambio de materiales como consecuencia de los procesos de corrosión mencionados.

### 1.3.2. Antecedentes

La corrosión en una celda de combustible de carbonatos fundidos toma lugar de dos formas principales:

- 1) Corrosión de los componentes estructurales (electrodos, platos separadores o carcasa de la celda), la cual prevalece en las etapas iniciales de funcionamiento de la celda.
- 2) Disolución del material del electrodo, en particular el NiO del cátodo.

Ambos tipos de corrosión son de importancia en la optimización de la composición del electrolito, en la cual los efectos contaminantes juegan un papel de menor importancia.<sup>(4)</sup>

De acuerdo a estudios llevados a cabo,<sup>(18,19)</sup> la composición del electrolito tiene influencia sobre los mecanismos de corrosión.

Por otro lado, la presencia de contaminantes en el gas combustible tales como H<sub>2</sub>S y HCl, causan una gran aceleración de la corrosión, especialmente en el caso del H<sub>2</sub>S. Sin embargo, el posible efecto sinérgico todavía no ha sido muy estudiado.



### 1.3.2.1. Corrosión de los componentes estructurales de la celda

Los aceros inoxidable y varias aleaciones de níquel son los principales materiales estructurales con los que están construidas las MCFC. En un ambiente que no es muy agresivo, la corrosión que sufre este tipo de materiales es controlada y limitada por la formación de capas protectoras que son similares a las capas de pasivación. Sin embargo, estas capas tienen mayor espesor que las capas pasivas que se forman sobre los metales de transición en soluciones acuosas.

Se han llevado a cabo muchos estudios de varias aleaciones en carbonatos fundidos por medio de análisis gravimétricos o microscopía electrónica de barrido. Han sido estudiadas las influencias de diferentes parámetros, tales como las presiones parciales de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ , temperatura, presión, etc. Y quizá el parámetro más importante sería la manera de como realizar el experimento de corrosión: (i) una prueba de inmersión total de la aleación, en la cual la velocidad de corrosión es lenta debido a la baja cantidad de  $\text{O}_2$  en contacto con la aleación, siendo otra prueba (ii) la del recubrimiento delgado de medio fundido, el cual induce una velocidad de corrosión alta debido a la facilidad con que difunde el  $\text{O}_2$  hacia la aleación, y es esta diferencia la que puede proporcionar diferentes resultados para las mismas aleaciones.

Se han estudiado una serie de materiales metálicos en carbonatos fundidos en las condiciones propias de una MCFC.<sup>(21-39)</sup> Es posible clasificar a los metales y aleaciones en tres grupos principales. El primer grupo está formado por los metales y aleaciones más resistentes, los cuales son un poco costosos. El segundo grupo comprende a los metales y aleaciones igualmente resistentes, pero que tienen un costo aceptable para una producción en gran escala de MCFC. El tiempo de vida de estos materiales es un poco corta. El tercer grupo está compuesto de metales y aleaciones con recubrimiento los cuales han sido usados para determinar los mecanismos de corrosión en carbonatos fundidos y que podrían ser útiles en el futuro como recubrimientos protectores de alta calidad.

En los materiales del primer grupo se llevaron a cabo algunos estudios cuando inicio el interés del problema de la corrosión en carbonatos fundidos<sup>(21,22)</sup> y

después para aplicaciones de alta tecnología como la aeroespacial.<sup>(23-25)</sup> El oro es el material más resistente en carbonatos fundidos, como lo mostraron Janz et al.<sup>(21,22)</sup>, debido a que no se observó corrosión en tal metal. La plata, la cual sufre una pequeña disolución y el platino, el cual forma una capa de  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  muestran una velocidad de corrosión muy baja.<sup>(21,22)</sup> El aluminio también muestra una velocidad de corrosión muy baja debido a la formación de una capa protectora de  $\text{LiAlO}_2$ , pero el aluminio es utilizado solo como un recubrimiento o elemento de aleación, debido a las propiedades mecánicas del metal puro (Alta ductilidad). Las aleaciones de titanio como el TA6V, también tiene una buena resistencia a la corrosión, debido a la formación de una capa de óxido de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .<sup>(23-25)</sup> Por otro lado, el alto costo y la baja conductividad de los óxidos de Li-Ti limitan la utilización de estas aleaciones.

Estudios sobre la resistencia a la corrosión de aceros de alta aleación o algunos otros aceros de alta aleación conteniendo Ni-, Cr- o Al, tal como el Inconel 690 han mostrado que estos materiales son los más adecuados para la aplicación industrial.<sup>(20,26-31)</sup>

Aceros inoxidables con contenidos de 18%Cr y 8-12%Ni como el AISI 304, AISI 316, AISI 330 y AISI 347 han sido los más estudiados. Estos aceros mostraron una velocidad de corrosión alta y la formación de una capa externa de  $\text{LiFeO}_2$ , una capa intermedia y una espinela de  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  en la interfase metal - capa.<sup>(20,22,26,27,29,30)</sup>

Los aceros inoxidables con un contenido de Cr más alto que el 20%, tales como el AISI 310 y AISI 446 fueron los más resistentes a la corrosión en carbonatos fundidos, debido a la formación de una densa capa de óxido de cromo bajo la capa externa de  $\text{LiFeO}_2$ .<sup>(20,26,28)</sup> Sin embargo, la disolución de parte del óxido de cromo ha sido observada en algunos casos.<sup>(30,31)</sup> Este proceso disminuye la resistencia de estos tipos de aceros.

Pequeñas adiciones de Si o Al para estabilizar los óxidos de cromo y para prevenir su disolución incrementan más la resistencia a la corrosión en los carbonatos fundidos.<sup>(29,32)</sup> Los compuestos formados con estas adiciones son los mismos que para los aceros mencionados, pero la cinética es lenta y la capa de

óxidos es más homogénea. Esta última generación de aceros de alta aleación mostraron una resistencia a los carbonatos fundidos casi igual al Inconel 690, la cual es un aleación mucho más costosa.<sup>(29)</sup>

Los aceros de baja aleación, aleaciones binarias y metales puros también fueron estudiados y mostraron un comportamiento desfavorable en comparación a los aceros de alta aleación en carbonatos fundidos.

Los metales Ni, Cr y Fe tuvieron un comportamiento deficiente en carbonatos fundidos. El Ni se transforma rápidamente a NiO y posteriormente a  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ .<sup>(22,33-36)</sup> Este proceso es usado para fabricar el electrodo catódico de las MCFC, pero las propiedades mecánicas del NiO no son suficientes para los platos separadores o colectores de corriente. El cromo puro forma capas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  porosas y no protectoras, además de cromatos líquidos.<sup>(37,38)</sup> El hierro puro forma una capa porosa y no protectora, compuesta de una película interna de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y una mezcla de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  y  $\text{KFeO}_2$  en la capa externa, sucediendo esto cuando la muestra tiene un recubrimiento delgado del medio fundido. Al contrario, una capa protectora, pero que es siempre porosa, como la de  $\text{LiFeO}_2$ , se forma cuando la muestra está totalmente inmersa en el medio fundido.<sup>(37-39)</sup>

Las aleaciones binarias de Fe y los aceros de baja aleación fueron estudiados en carbonatos fundidos, en particular por Biedenkopf et al.<sup>(20,30,40)</sup> y mostraron un comportamiento intermedio entre los metales base y los aceros de alta aleación. En el caso de los aceros de baja aleación, se formaron unas capas porosas y no protectoras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . Para las aleaciones binarias base hierro, muchas de las muestras mostraron una velocidad de corrosión alta.<sup>(40)</sup> Las aleaciones Fe-Co y Fe-Mo fueron los más resistentes. Todas las aleaciones binarias presentaron una capa externa de  $\text{LiFeO}_2$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopado en la interfase metal-capas en una exposición de menos de 100 horas bajo un recubrimiento delgado del medio fundido. Para la aleación Fe-Mo, un óxido rico en Mo fue detectado entre la capa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el metal. Después de 1000 horas, una nueva capa de óxido de los elementos de aleación tuvo un crecimiento en la parte alta de la capa de  $\text{LiFeO}_2$ . Algunos elementos, como el Co, Mn, etc, podrían ser beneficiosos para la conductividad del óxido.<sup>(30,40)</sup>

Las aleaciones binarias mostraron un comportamiento que varía un poco en función del contenido de cromo y la presión parcial de  $O_2$ , su resistencia a la corrosión en carbonatos fundidos estaría en el intervalo entre los aceros de baja aleación y los metales puros como el Ni, Fe y Cr. La capa está compuesta de  $NiO$ ,  $Cr_2O_3$  y  $(Li,K)_2CrO_4$  solubles.<sup>(41)</sup>

Se pueden observar claramente en las figuras 1.3 y 1.4 los resultados obtenidos por algunos investigadores<sup>(3)</sup> acerca del comportamiento a la corrosión de algunos materiales estructurales de la celda de combustible. Se observa una velocidad de corrosión alta al inicio de la exposición para después disminuir apreciablemente.

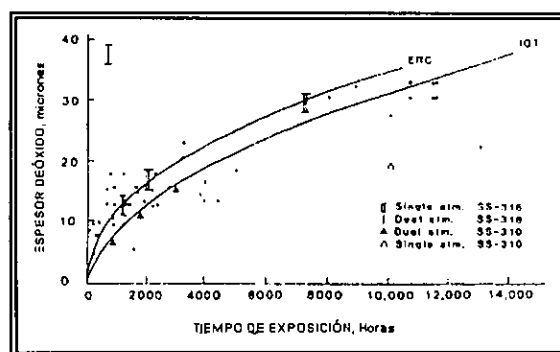


Figura 1.3. Corrosión del acero AISI 310 y AISI 316 expuestos a una atmósfera oxidante y a una mezcla eutéctica de  $(Li, K)_2CO_3$  a  $650^\circ C$ . Los puntos representan experimentos de corrosión de la IGT \* sobre colectores de corriente catódicos de acero AISI 316. Otros símbolos representan experimentos de corrosión de la ERC sobre los aceros AISI 310 y AISI 316.<sup>(3)</sup>

La corrosión inicial es debido a la formación de una capa de  $LiCrO_2$  sobre partes del acero y una capa de  $LiAlO_2$  sobre partes del acero con recubrimiento de aluminio (usualmente en el área del sello húmedo). Esta corrosión inicial está asociada con la pérdida del electrolito que al inicio es en gran cantidad, la mayor parte es de  $Li_2CO_3$ .

La figura 1.3 muestra el espesor de la capa de óxido sobre los colectores de corriente o el experimento de platos bipolares de acero inoxidable AISI 310 y AISI

IGT \*. International Gas Turbines.  
ERC. Energy Research Corporation

316 expuestos a oxidantes.<sup>(3)</sup> Muchos de estos puntos de datos en la figura representan la corrosión de un solo lado (experimento en una sola atmósfera), pero un gran número de puntos representan la corrosión del experimento de platos separadores, los cuales anteriormente (parte posterior) estaban expuestos al gas hidrógeno (experimento en una atmósfera doble).

Esto explica que simula más detenidamente el ambiente corrosivo de los platos separadores en el apilamiento (los resultados no fueron muy diferentes, excepto en el caso del acero AISI 316).

La corrosión por el lado del ánodo de los platos separadores bipolares fabricados de acero inoxidable AISI 316 muestran un comportamiento similar dependiente del tiempo (figura 1.4), pero la velocidad de corrosión es mucho más alta. Debido a que el contenido de H<sub>2</sub>O del gas combustible aumenta mayoritariamente en la dirección del flujo hacia abajo, las condiciones por el lado del ánodo se encuentran dentro de un intervalo de reducción hasta la oxidación severa. En general, la velocidad de corrosión es de 2 a 5 veces más alta que en el lado del cátodo.

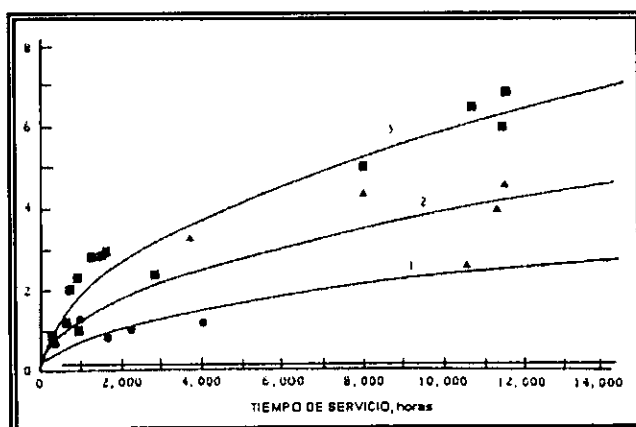


Figura 1.4. Corrosión de colectores de corriente anódico sobre el acero AISI 316 expuestos a una atmósfera de gas combustible como una función del contenido de H<sub>2</sub>O del gas. (1) 16% H<sub>2</sub>O, (2) 28% H<sub>2</sub>O; (3) 43 % H<sub>2</sub>O. ( Datos de IGT. <sup>(42)</sup>)

Como la capa de productos de corrosión crece aproximadamente con la raíz cuadrada del tiempo, sugiere que el mecanismo de corrosión es controlado

por la transferencia de masa.<sup>(42)</sup> Sin embargo, la velocidad de corrosión no puede ser fácilmente relacionada con un tipo particular de óxido o especies difusivas.

A pesar de que los principales constituyentes de las capas son  $\text{LiCrO}_2$  y  $\text{LiFeO}_2$ <sup>(43)</sup>, su estructura detallada es bastante compleja.<sup>(44)</sup> En la atmósfera oxidante se forma una estructura de doble capa (figura 1.5) y una capa externa rica en Fe o en Ni en el caso de aleaciones base Ni, que protege la capa delgada rica en Cr contra el ataque por los carbonatos. La capa delgada limita la difusión del catión y por lo tanto la velocidad de corrosión total. Sin embargo, la capa de óxido rica en cromo, en general, no es bastante compacta para proteger al sustrato contra el ataque de bajo nivel.

La composición de la aleación puede ser seleccionada de forma tal que se forme una capa compacta que ofrezca una protección máxima. Desgraciadamente, es difícil crear una capa de gran espesor, la cual deberá de ser suficientemente conductora, por ejemplo, aceros conteniendo aluminio están bien protegidos pero esta afectado por la excesiva resistencia al contacto debido a la capa de aluminato sobre la superficie. Así, la selección de una composición óptima de la aleación y varios métodos para preparar el sustrato para aumentar la protección son objeto de estudio dentro de la Investigación y Desarrollo (I+D).<sup>(44)</sup>

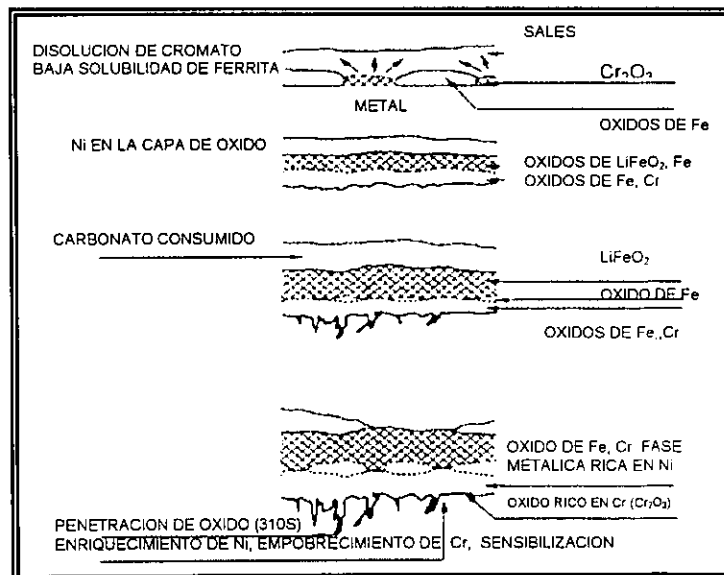


Figura 1.5. Formación de la doble capa durante la corrosión del acero austenítico en un ambiente catódico de una MCFC. ( Yuh <sup>(45)</sup>)

El área del sello húmedo, especialmente sobre el lado del ánodo es vulnerable al ataque corrosivo. El mecanismo de esta corrosión es conocido.<sup>(17)</sup> Como se ha mencionado anteriormente, los aceros inoxidables y las aleaciones base níquel no son estables si están adyacentes al ánodo. Si el metal en el área del sello húmedo adyacente al ánodo no es protegido por una capa aislante, entonces se formarían "celdas de corrosión". Estas celdas de corrosión disuelven el metal del sello húmedo de la cara cercana al ánodo y también causan un flujo mínimo, pero acelerado, del electrolito hacia fuera de la celda a través del sello húmedo (figura 1.6). Este tipo de corrosión y la pérdida de electrolito invariablemente resulta en una disminución del funcionamiento.

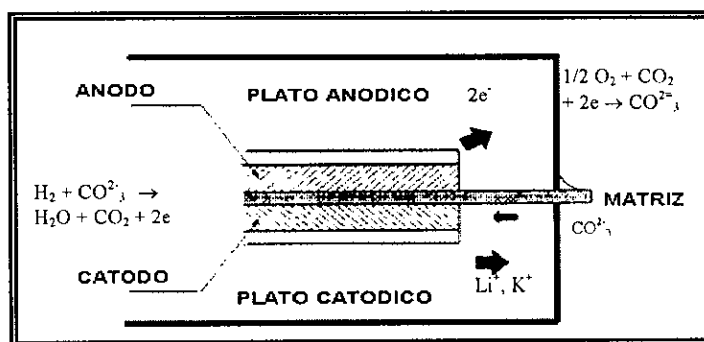


Figura 1.6. Esquema del flujo de iones y de corriente en el proceso de corrosión en la zona del sello húmedo. (Tomado de J. Blumen y N. Mugerwa, *Fuel Cell System*)

La protección del sello húmedo se puede proporcionar por la aplicación de un recubrimiento de Al por difusión. Este recubrimiento de aluminio es oxidado "in situ" y litiado para formar una capa superficial de gran espesor y aislante de  $\text{LiAlO}_2$ . Debido a que el proceso de difusión del recubrimiento (por deposición de vapor a alta temperatura bajo una atmósfera reductora) es lento y además costoso, están siendo investigadas nuevas alternativas. Por ejemplo, los aceros base cromo conteniendo aluminio, inicialmente se han mostrado como una alternativa.<sup>(43)</sup> En una atmósfera oxidante, estos aceros forman una capa compacta de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre una pequeña capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la cual proporciona buena protección. Sin embargo, en atmósferas inertes o con presencia de oxígeno se forma una capa porosa de  $\text{LiCrO}_2$  y ocurre una corrosión severa.<sup>(43)</sup>

Los trabajos más recientes sobre corrosión de aleaciones en carbonatos fundidos están utilizando la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y comparando esta técnica con otras.<sup>(34,35,46-48)</sup> Estos trabajos también están estudiando la influencia del agua sobre las reacciones en las MCFC<sup>(49,50)</sup>, evaluando la corrosión intergranular<sup>(51)</sup> y estudiando el efecto de la aleación de Al o recubrimientos<sup>(32,52)</sup> sobre la resistencia a la corrosión de las MCFC.

Uno de los artículos más interesantes sobre el uso de la EIS para la caracterización de la corrosión en sales fundidas fue publicado por Spiteri et al.<sup>(46)</sup> En este artículo, las reacciones electroquímicas de los mecanismos de corrosión fueron establecidas en relación con los parámetros cinéticos. Las curvas experimentales obtenidas fueron simuladas y de esto se obtuvieron circuitos eléctricos equivalentes. De esta manera, se puede mencionar que la técnica de EIS ha sido de gran ayuda para determinar los mecanismos de corrosión del acero en sales fundidas.<sup>(43)</sup>

Después, Vossen et al.<sup>(34,35)</sup> estudiaron el comportamiento del Ni en carbonatos fundidos con EIS y curvas de polarización cuasi-estacionarias. Los circuitos equivalentes propuestos fueron un poco complejos, pero estaban bien relacionados con los mecanismos correspondientes. Sin embargo, es necesario un buen conocimiento de los mecanismos de corrosión para realizar este tipo de análisis por impedancia. El trabajo de Vossen et al.<sup>(34,35)</sup> aparece como el más interesante en la utilización de EIS para estudios de corrosión de metales en carbonatos fundidos.

Fujita et al.<sup>(47)</sup> presentaron un estudio del acero inoxidable AISI 304 en carbonatos fundidos bajo condiciones de gas anódico y catódico con la técnica de EIS. Se obtuvieron dos circuitos equivalentes basados sobre los espectros de EIS. Sin embargo, estos espectros y circuitos equivalentes no fueron directamente relacionados a los mecanismos de corrosión.

En el artículo reciente de Zhu et al.<sup>(48)</sup> en el cual fueron analizadas diferentes aleaciones de Fe-Cr y aceros inoxidable en condiciones de una MCFC, se concluyó que la transferencia de masa de H<sub>2</sub>O juega el papel más importante en la cinética observada. El análisis de EIS solamente confirma el resultado de las



otras técnicas electroquímicas. El espectro de EIS muestra una mejor resistencia a los carbonatos fundidos del acero AISI 310 y un comportamiento del acero AISI 316 situado entre el Fe-18-25%Cr y Fe en condiciones catódicas para tiempos de inmersión cortos.

La influencia del H<sub>2</sub>O sobre el mecanismo de reducción del O<sub>2</sub> en las MCFC ha sido estudiado por Azzi et al.<sup>(49)</sup> y Nishina et al.<sup>(50)</sup> y presenta la variación de una función de las condiciones de prueba. Generalmente, esto no modifica el mecanismo de reducción del oxígeno pero si puede tener influencia en el espectro de EIS.

La sensibilización a la corrosión intergranular (IGC) de los aceros inoxidable en carbonatos fundidos a 650°C fue estudiado por Hwang et al.<sup>(51)</sup> y mostraron que el acero AISI 310 tiene la mejor resistencia a IGC. El acero inoxidable AISI 316L mostró una buena resistencia a IGC, pero menor que el AISI 310. La formación de precipitados de Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> en los límites de grano, especialmente en el caso del AISI 304, puede crear desorden en el crecimiento de la capa protectora en carbonatos fundidos.

Los aceros son usados como colectores de corriente y platos separadores y la corrosión de estos componentes es el principal problema en el desarrollo de las MCFC. De este modo, muchos estudios de corrosión se han realizado con Análisis Termogravimétrico, caracterizaciones por Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Voltametría Cíclica. Por otro lado, pocos estudios han utilizado la EIS para determinar el mecanismo de corrosión de aceros en carbonatos fundidos y solamente se ha usado para experimentos de corta duración.<sup>(34,35,46)</sup> Fujita et al.<sup>(47)</sup> y Zhu<sup>(48)</sup> han presentado resultados de EIS de la corrosión de aceros inoxidable en carbonatos fundidos pero no han sido muy extensos.

Muy recientemente se han realizado estudios con aceros inoxidable como sustrato y recubrimientos de aluminio utilizando diferentes técnicas de recubrimiento. Indacochea et al.<sup>(53)</sup> utilizaron el acero AISI 310 como sustrato y estudiaron el comportamiento a la corrosión de los recubrimientos de aluminio depositados por dos métodos diferentes, el de rociado térmico y el de Slurry

(pintura). En ambos casos, el Fe y Cr difundieron hacia la capa de Al a 650°C. En la muestra con recubrimiento de Al por rociado térmico la interdifusión está limitada por el área interfacial. Con el tiempo, los aluminuros de Fe y Cr precipitan en la capa de Al. Por otro lado, el recubrimiento realizado por "Slurry" contiene una alta concentración de FeAl y Fe<sub>3</sub>Al. Como resultado de 100 horas de exposición, las muestras tienen la misma resistencia a la corrosión. A 500 horas de exposición, no fue observado crecimiento de la capa, pero algunos de los depósitos de Al formaron fases Fe-Al en ambas muestras. El daño superficial causado por la oxidación de la capa aluminizada es mayor en la muestra con recubrimiento por "slurry" que en la de rociado térmico. Esta diferencia está manifestada por la textura rugosa de la superficie en las muestras con recubrimiento por slurry y por la mayor penetración de los daños en la capa aluminizada. De esta manera, se muestra que la alta concentración de fases conteniendo Fe, reduce la capacidad de protección de la capa formada.

Por otro lado, F.J. Pérez et al.<sup>(54)</sup> analizaron al acero AISI 310 como sustrato y depositaron Al con la técnica de Slurry. Ellos encontraron que con la técnica de Slurry el resultado del recubrimiento de aluminio sobre el AISI 310 tiene la misma estructura como una muestra recubierta por IVD, que es la técnica comercial para depositar Al en platos separadores. En este caso, se busca disminuir el costo de la preparación de los platos separadores encontrando una técnica de recubrimiento mucho más eficiente y menos costosa.

\* IVD.- Ion Vapour Deposition

## 1.4. Recubrimientos protectores.

Un recubrimiento protector es un material que es depositado sobre la superficie de otro material para impedir o disminuir la interacción química o física entre el sustrato y el ambiente.

Los recubrimientos son empleados cuando el sustrato y el ambiente operante son incompatibles o cuando las propiedades de interés pueden ser afectadas seriamente en tal ambiente.

Los recubrimientos tienen grandes beneficios económicos debido a que su empleo es más económico que la fabricación y uso de materiales más costosos y complejos, y por lo tanto se pueden disminuir fallos catastróficos por un cambio mínimo en el diseño físico.

Los materiales usados como recubrimientos ofrecen diferentes tipos de obstáculos a las interacciones indicadas y producen diferentes barreras de protección de acuerdo a la naturaleza de la interacción.

Las barreras de recubrimiento pueden ser clasificados en los siguientes tipos.<sup>(55-58)</sup>

- **Barreras térmicas:** estas impiden la transmisión de calor, proporcionando el mantenimiento de un elevado gradiente de temperatura entre los dos medios, usualmente el sustrato y el ambiente.
- **Barreras de oxidación y corrosión:** impiden la acción química del ambiente en el sustrato.
- **Barreras de desgaste o materiales antifricción:** impiden o hacen más difícil el desgaste del sustrato bajo la acción mecánica debido a la fricción o impacto.
- **Barreras de difusión:** impiden o hacen más difícil la difusión de elementos químicos entre los dos medios, de los cuales uno podría ser el sustrato.

El aspecto más importante de la tecnología relacionada a la ingeniería de superficies y los recubrimientos protectores es el tiempo de vida del sistema substrato- recubrimiento. Los requisitos más importantes que debe de reunir un recubrimiento para que el sistema substrato - recubrimiento tenga un desempeño aceptable y largo en servicio son las siguientes:<sup>(59-68)</sup>

- 1.- Deberá ser capaz de formar una capa de óxido protectora, homogénea y libre de defectos. Los recubrimientos que más se utilizan son los diseñados para formar capas de alumina, sílice y óxido de cromo.
- 2.- Deberá tener una buena adherencia al substrato y estar libre de grietas o poros que son susceptibles a ser penetrados por el oxígeno u otros gases agresivos.
- 3.- Deberá poseer un coeficiente de dilatación semejante al del substrato y el sistema que se forme debe ser resistente a la fatiga térmica.
- 4.- No deberá ser susceptible a la rotura frágil y mucho menos poseer una baja temperatura de transición dúctil - frágil.
- 5.- Deberá tener una superficie externa poco rugosa.
- 6.- No podrá generar productos fundidos de reacción y no deberá ser volátil.
- 7.- Deberá poseer una microestructura homogénea y no contener intermetálicos frágiles.

Los recubrimientos se pueden dividir en dos categorías:

*I.- Recubrimientos que implican la modificación de la capa superficial externa del substrato debido a las interacciones entre especies químicas. (recubrimientos por difusión).*

*II.- Recubrimientos que cubren el substrato y forman una capa sobre este mismo. La adherencia no es tan buena como en el caso de los recubrimientos formados por difusión, ya que es mecánica o por interdifusión.*

Es importante mencionar que la microestructura de los recubrimientos va a depender del tipo de método que se elija para su preparación y dentro del tipo escogido, de los parámetros o variables empleados. Dicho de otro modo, el método que se utilice va a afectar a las propiedades finales del experimento.

#### **1.4.1. Deposición química en fase vapor (CVD).**

Este método de deposición es un procedimiento en el cual un gas de composición específica, que ha sido producido independientemente, se introduce en una cámara. Dentro de esta cámara el vapor reacciona con la superficie del sustrato que ha sido calentado previamente a una temperatura adecuada. En esta reacción se produce la descomposición de alguno de los constituyentes de la mezcla de gas con la formación de una película o recubrimiento.

La descomposición térmica (pirólisis), reducción, hidrólisis y oxidación son algunas de las reacciones químicas más usadas en CVD. Estas reacciones se encuentran controladas por factores termodinámicos, transporte de masa y por consideraciones cinéticas.

Como elementos básicos, el método de la CVD requiere de una fuente de gases precursores, una cámara caliente de reacción y un sistema de tratamiento y disposición de gases de salida.

#### **1.4.2. Aplicación de pintura (Slurry).**

En este método una mezcla de polvos metálicos, un activador y un aglutinante se aplica sobre un material que se quiere recubrir. Esta mezcla es conocida como "Slurry" y se puede aplicar con una brocha o por medio de rociado. Este método se caracteriza por estar el recubrimiento en estado líquido en la temperatura de procesamiento.<sup>(69,70)</sup>

Subsecuentemente a la aplicación de la mezcla, se da un tratamiento térmico por encima de la temperatura de fusión de la mezcla. Este tratamiento de curado de la mezcla es esencial para la adquisición de un recubrimiento protector.

Durante el proceso de curado ocurre la interdifusión entre el sustrato y el recubrimiento, además que el activador y aglutinante son eliminados.

La fuerza controlante para la interdifusión estriba en la diferencia de composición entre el sustrato y el recubrimiento. El mecanismo exacto de interdifusión depende de los elementos que constituyen el sustrato y la mezcla (Slurry). El propósito del tratamiento térmico es la de estimular la interdifusión entre el elemento del recubrimiento y el sustrato por el incremento de la temperatura y por consiguiente, la disponibilidad de energía.

La temperatura del proceso debe ser controlada. Esta temperatura deberá ser alta para proporcionar suficiente energía térmica para el proceso de interdifusión y al mismo tiempo deberá evitarse alguna transformación de fase en el sustrato que puede alterar sus propiedades.

La duración del proceso de curado deberá ser ajustada de acuerdo a las especificaciones y propiedades del sustrato - recubrimiento.

Este proceso tiende a permitir que la difusión ocurra, pero un sobretratamiento térmico resultaría en la deterioración del recubrimiento.

La pintura que no difunde no constituye una parte del recubrimiento debido a que no proporciona protección contra la corrosión.

## 1.5. Técnica de caracterización de las muestras. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. (EIS)

Esta técnica se ha establecido como una herramienta muy poderosa para la realización de investigaciones en sistemas electroquímicos y de corrosión.<sup>(71-73)</sup> La principal característica por la que es importante radica en que es esencialmente una técnica de estado estacionario y que es capaz de acceder a fenómenos de relajación, en los cuales los tiempos de relajación varían en muchas ordenes en magnitud. La característica de estado estacionario permite el uso de métodos de promediación de señales dentro de un experimento para obtener el nivel de precisión deseado y además una banda de frecuencia con intervalos entre  $10^6$  -  $10^{-4}$  Hz, que ahora se encuentran disponibles con un analizador de respuesta en frecuencia (FRA), cuyo objetivo es permitir la investigación en un extenso intervalo de procesos en interfases. Estas cualidades generalmente superan las características de funcionamiento equivalente para técnicas experimentales en dominio de tiempo,<sup>(74)</sup> tanto que la EIS (por sus siglas en inglés), rápidamente ha sido desarrollada como uno de los principales métodos para la investigación de mecanismos de reacción en interfases<sup>(75,76)</sup>.

Como la corrosión es un fenómeno superficial, las medidas electroquímicas que se realizan entre un electrodo de referencia y el metal que se corroe permitirán conocer los distintos procesos que se desarrollan simultáneamente sobre la superficie del metal. Especialmente es esta técnica la que permite el conocimiento del sistema a través de la respuesta que éste proporciona cuando se perturba con un potencial de tipo sinusoidal de pequeña amplitud y frecuencia variable. La EIS trata de estudiar el sistema en estado estacionario y por lo tanto la señal no perturba el sistema de manera irreversible.

Para poder determinar el espectro de impedancia de un proceso electroquímico se deben cumplir tres condiciones fundamentales:

1.- *Causalidad*: la respuesta del sistema es consecuencia exclusiva de la perturbación aplicada sobre el mismo.

2.- *Linealidad*: la perturbación y la respuesta del sistema se describen mediante ecuaciones lineales;

3.- *Estabilidad*: una vez que la perturbación se elimina el sistema debe volver a su estado original.

La espectroscopia de impedancia clásica emplea como perturbación una señal de potencial de tipo sinusoidal de pequeña amplitud, aproximadamente entre 5-10 mV, y un intervalo de frecuencias suficientemente amplio que permite detectar la mayor parte de los procesos de relajación que tienen lugar en la interfase metal/electrolito<sup>(77)</sup>. La respuesta del sistema es otra señal de tipo sinusoidal, proporcional a la perturbación y con la misma frecuencia que la señal incidente más una serie de armónicos secundarios. Dado que la técnica de la impedancia sólo estudia el comportamiento lineal<sup>(78)</sup>, únicamente se considera el armónico fundamental que posee la misma frecuencia que la perturbación incidente. Por tanto, la respuesta del sistema es una señal de intensidad de corriente con la misma frecuencia que la incidente, pero que difiere de ella en los valores de su amplitud y ángulo de fase.

$$V = V_{max} \text{ sen } \omega t \text{ (señal de perturbación)}$$

$$I = I_{max} \text{ sen } (\omega t + \phi) \text{ (respuesta del material)}$$

Donde el valor de la amplitud de la señal de respuesta está referida a la amplitud de la señal de entrada.

En este caso se define la impedancia como la relación entre la señal de voltaje de entrada ( $V$ ) y el flujo de corriente de respuesta ( $I$ ), su módulo es:

$|Z| = |V|/|I|$ , y su argumento viene dado por la diferencia de fase entre las señales. Cuanto menor es la amplitud de la señal aplicada, menor será la perturbación y, por tanto, obtendremos una información más real sobre el comportamiento del sistema.

La principal ventaja de la técnica de EIS es que se puede emplear un modelo puramente eléctrico para representar una celda electroquímica.<sup>(79)</sup> La



interfase de reacción es análoga a un circuito eléctrico consistente en una combinación de resistencias y condensadores. Con esta analogía puede caracterizarse un sistema electroquímico en los términos de un circuito eléctrico equivalente.

Una modulación sinusoidal de débil amplitud  $\Delta E = E - E_{est}$  se superpone a un potencial estacionario ( $E_{est}$ ) de un electrodo.<sup>(79)</sup>

$$\Delta E = |\Delta E| \text{sen}(\omega t)$$

Donde  $|\Delta E|$  representa la amplitud,  $\omega = 2\pi f$  es la pulsación en rad/seg. Para conseguir una respuesta lineal del electrodo, la amplitud no debe sobrepasar de 10 mV. La perturbación sinusoidal del potencial induce una corriente sinusoidal,  $\Delta I$ , superpuesta a la corriente estacionaria,  $I$ , y desfasada un ángulo  $\phi$  con respecto al potencial.

$$\Delta I = |\Delta I| \text{sen}(\omega t') = |\Delta I| \text{sen}(\omega t - \phi)$$

$$\text{siendo } \phi = \omega(t - t')$$

La figura 1.7 representa las funciones  $\Delta E$  y  $\Delta I$  normalizadas frente al producto de la pulsación por el tiempo.

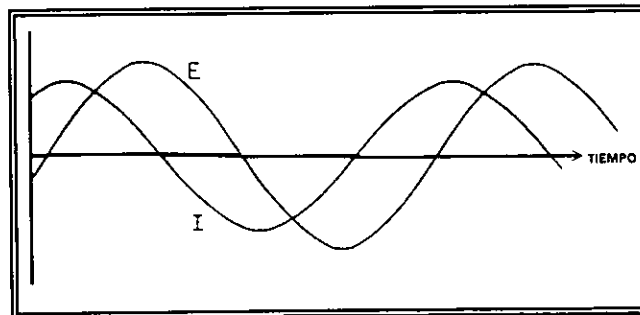


Figura 1.7. Desfase de la corriente alterna respecto al potencial.

Las funciones descritas ( $\Delta E$  y  $\Delta I$ ), se representan fácilmente en forma de números complejos. En el plano complejo (figura 1.8) se muestra una perturbación sinusoidal del potencial para un vector,  $\Delta E$ , que corresponde a la suma de un término real y uno imaginario:

$$\Delta E = \Delta E_{re} + j\Delta E_{im}$$

donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\Delta E_{re}$  representa la parte real y  $\Delta E_{im}$  la parte imaginaria de  $\Delta E$ .

Como se observa en la figura 1.8, en coordenadas polares, las funciones  $\Delta E$  y  $\Delta I$  antes mencionadas se representa por vectores de longitud  $|\Delta E|$  y  $|\Delta I|$  girando a una velocidad angular  $\omega$  en sentido contrario a las manecillas del reloj.

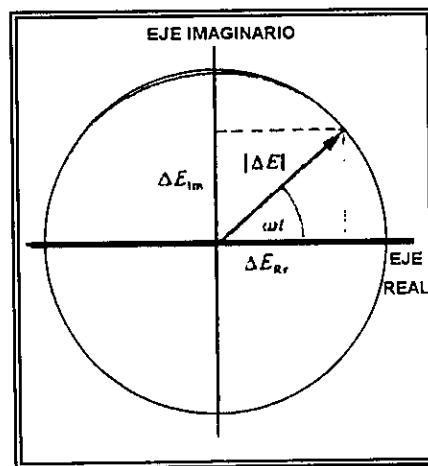


Figura 1.8. Representación del vector  $\Delta E$  en el plano complejo.

De la figura 1.8, podemos deducir las siguientes relaciones:

$$\Delta E_{re} = |\Delta E| \cos(\omega t) \qquad \Delta E_{im} = |\Delta E| \sen(\omega t)$$

Y luego, empleando la identidad matemática

$$\cos(\omega t) + j \sen(\omega t) = \exp(j\omega t)$$

obtenemos:

$$\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$$

Del mismo modo:

$$\Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \phi))$$

La impedancia se puede definir como:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E \exp(j\omega t)}{\Delta I \exp(j(\omega t - \phi))}$$

Y resolviendo

$$Z = \Delta E / \Delta I \exp(j\phi)$$

Obtenemos:

$$Z = Z \exp(j\phi)$$

En el plano complejo la impedancia  $Z$  representa un vector, caracterizado por un módulo  $\Delta Z$  y un ángulo de fase  $\phi$  (figura 1.9). Así, podemos representar  $Z$  como una suma vectorial de una parte real y una imaginaria.

$$Z = Z_{re} + Z_{im}$$

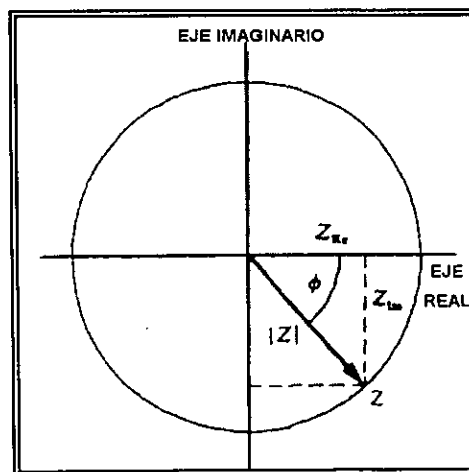


Figura 1.9. Representación vectorial de la impedancia en el plano complejo.

Existen muchas técnicas para medir la impedancia de un circuito eléctrico. Actualmente la más utilizada es el Analizador de Respuesta en Frecuencia (FRA, por sus siglas en ingles), como se muestra en la figura 1.10.

Un generador proporciona una señal sinusoidal  $x(t) = x_0 \text{ sen } \omega t$ . La respuesta del sistema estudiado es una señal  $S(t)$  que difiere de  $x(t)$  en su fase y amplitud. El analizador multiplica  $S(t)$  por una señal de referencia en fase con  $x(t)$  o desfasada  $90^\circ$ . La integración entre 0 y  $t'$ , siendo  $t'$  múltiplo del periodo de la señal, proporciona la parte real  $S_{re}$  e imaginaria  $S_{im}$  de la señal  $S(t)$ :

$$S_{re} = \frac{1}{t'} \int_0^{t'} S(t) \text{sen}(\omega t) dt$$

$$S_{im} = \frac{1}{t'} \int_0^{t'} S(t) \text{cos}(\omega t) dt$$

La integración elimina los armónicos de  $S(t)$  y el ruido de fondo, siempre que el tiempo de integración  $t'$  sea lo suficientemente grande. En la práctica, se tiene que encontrar una interacción entre la precisión de la medida y el tiempo de integración.

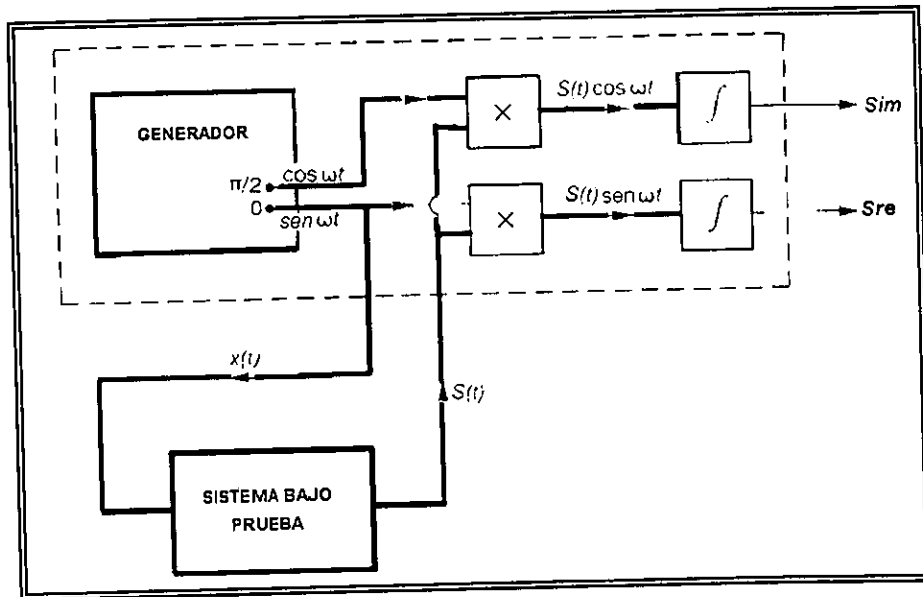


Figura 1.10. Principio de funcionamiento de un analizador de respuesta en frecuencia. ( Tomado de D.D. Macdonald and M.C.H. McKubre, *Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion*)

Para medir la impedancia de un sistema electroquímico según el método descrito se utiliza un potenciostato y se superpone al potencial estacionario una perturbación sinusoidal proporcionada por un generador programable en frecuencia, incorporado al analizador de respuesta en frecuencia (figura 1.11). Este último tiene dos canales que permiten medir simultáneamente el potencial y la corriente. El analizador determina las partes real e imaginaria de estas dos señales y calcula la impedancia,  $Z$ , del sistema electroquímico. Los datos se transfieren a una computadora, lo que permite trazar los diagramas de impedancia. A bajas frecuencias, los ensayos son de larga duración y es posible un cambio de estado en la superficie del electrodo. El tiempo de respuesta del potenciostato y las capacidades asociadas a la celda, así como el circuito eléctrico, determinan la frecuencia máxima utilizable.

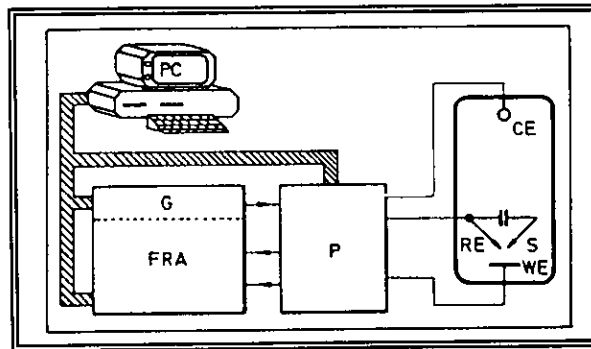


Figura 1.11. Medición de la impedancia con un analizador de respuesta en frecuencia (FRA), bajo control de potencial.

La figura anterior presenta el diagrama de circuito para medición con tres electrodos. El diagrama asume un potenciostato de tres terminales, los cuales corresponden al electrodo de trabajo (WE), electrodo de referencia (RE), y un contraelectrodo o electrodo auxiliar (CE). Entonces, para una disposición experimental de dos electrodos similares, las terminales del electrodo de referencia y el del contraelectrodo se unen para conectarse a un electrodo, mientras que la otra terminal se conecta en la terminal del electrodo de trabajo. De esta manera, se asume que la corriente y el potencial son medidos internamente

en el potencióstato y se provee al analizador de corriente alterna. La mayor diferencia entre estas dos disposiciones de la celda radica en que no es necesario un electrodo de referencia para las mediciones con dos electrodos. El uso de electrodos de referencia contribuye a los efectos instrumentales en el espectro de medición. Cuando se opera sin un electrodo de referencia esto puede tener ventajas. Sin embargo, las mediciones con dos electrodos miden la suma de las impedancias de los dos electrodos y esto es útil únicamente si los dos electrodos tienen impedancias idénticas (cosa que es imposible ya que dos electrodos nunca son idénticos), y por otro lado, si se requiere el potencial de corrosión, entonces este debe ser medido por separado. Otra ventaja de las mediciones con disposición de dos electrodos es que se puede utilizar en ambientes muy corrosivos o de alta temperatura, en los cuales no existen electrodos de referencia disponibles, como es el caso del presente estudio.<sup>(80)</sup>

La interpretación teórica de las medidas de impedancia electroquímica se apoya en modelos de reacción. Las ecuaciones del modelo permiten un cálculo de la impedancia electroquímica en función de la frecuencia. Una comparación de las impedancias teóricas y experimentales confirma o rechaza un modelo. En ciertos casos, la impedancia de un sistema electroquímico corresponde a la de un circuito eléctrico equivalente compuesto por elementos pasivos. Un circuito equivalente no reemplaza por lo tanto a un modelo físico, se trata más bien de una herramienta práctica que permite a menudo visualizar mejor el comportamiento eléctrico de un electrodo. En algunos casos, un circuito equivalente facilita la simulación numérica de la impedancia.<sup>(81)</sup>

El vector de la impedancia se puede representar gráficamente de varias formas: mediante el diagrama de Argand (figura 1.12) que representa la impedancia en el plano complejo, caracterizándola por el módulo o su argumento. Mediante el diagrama de Nyquist, donde se representa la componente real de la impedancia frente a la imaginaria en función de la frecuencia (figura 1.13), mediante la representación de Bode en la que se obtiene el módulo de la impedancia frente a la frecuencia y el ángulo de fase (figura 1.14). El plano complejo es muy útil desde el punto de vista del análisis del mecanismo, pues

permite analizar el número de constantes de tiempo de cada uno de los mecanismos implicados. Mientras, la representación de Bode muestra la variación del módulo de la impedancia o del ángulo de fase frente a la frecuencia (figura 1.14). El primero de ellos se caracteriza por la existencia de dos tramos horizontales, uno a altas frecuencias que representa la resistencia del electrólito, y otro a bajas frecuencias que representa la suma de la resistencia del electrólito y la resistencia de transferencia de carga, de modo que con él se puede determinar la velocidad de corrosión mediante el conocimiento del valor de la resistencia a la transferencia de carga y empleando la ecuación de Stern-Geary

$$I_{corr} = B \Delta I / \Delta E = B / R_t$$

El segundo diagrama que muestra el ángulo de fase frente a la frecuencia es el más útil para observar los cambios de mecanismos y la existencia de varias constantes de tiempo,<sup>(82)</sup> y es el mejor método para analizar los datos de EIS.<sup>(83)</sup>

La utilización del diagrama de Nyquist presenta las siguientes ventajas<sup>(82)</sup>:

1.- Es fácil ver el efecto de la resistencia óhmica (del electrólito) si se emplean frecuencias lo suficientemente elevadas, ya que este valor está representado por el punto de corte del diagrama con el eje X (lado izquierdo del diagrama).

2.- La forma de la curva no cambia cuando se modifica la resistencia óhmica. De este modo es posible comparar los resultados de dos experimentos diferentes que sólo difieren en la posición del electrodo de referencia.

3.- Adquieren mayor relevancia los componentes del circuito dispuestos en serie.

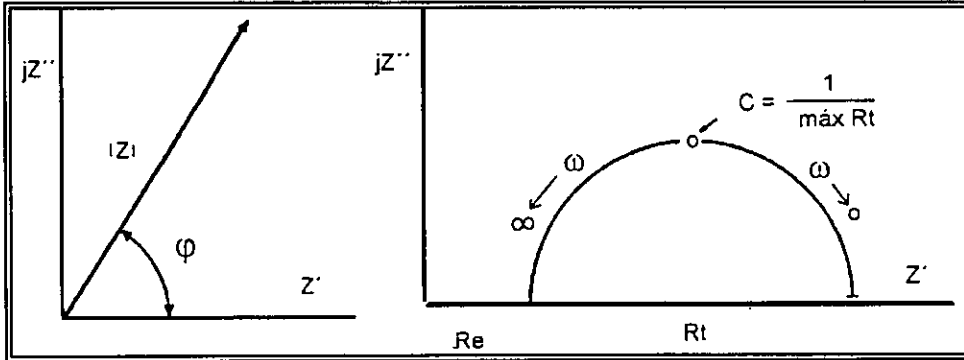


Figura 1.12. Diagrama de Argand.

Figura 1.13. Diagrama de Nyquist.

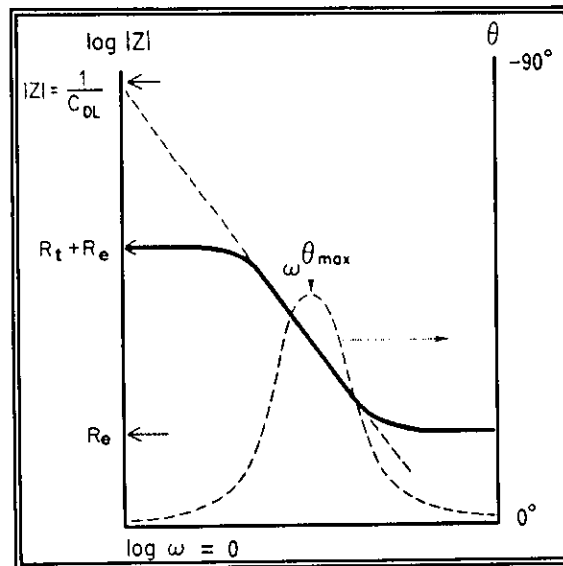


Figura 1.14. Representación de Bode.

También presenta una serie de desventajas:

- 1.- La frecuencia no aparece explícitamente.



2.- La capacidad del electrodo sólo puede calcularse tras conocer la frecuencia, si bien la resistencia ohmica ( $R_e$ ) y la resistencia a la transferencia de carga ( $R_t$ ) pueden leerse directamente sobre el diagrama de Nyquist.

3.- Como este diagrama da mayor importancia a los elementos en serie, si tenemos impedancias de altas y bajas frecuencias que trabajan en serie probablemente no se verá el circuito de impedancias bajas, ya que las impedancias mayores controlan la escala del espectro.

Para estudiar un sistema a través de la relación entre señales de excitación y ciertas respuestas, se representa mediante un modelo o circuito equivalente constituido por una combinación de elementos pasivos (resistencias, condensadores, bobinas,...) que forman un circuito eléctrico y presentan un comportamiento similar al del sistema estudiado. El circuito equivalente describe con gran aproximación el comportamiento de dicho sistema en cuanto a sus relaciones causa - efecto y es muy útil para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia.

La elección del modelo para representar un sistema entraña un compromiso entre la complejidad del modelo seleccionado y la proximidad con que éste representa el comportamiento del sistema real. En la práctica, los espectros obtenidos de un sistema electroquímico pueden relacionarse con uno o más circuitos equivalentes. Se debe tener la capacidad de eliminar los incorrectos y relacionar las propiedades físicas y químicas con los valores numéricos para el modelo elegido.

Seleccionado el modelo y comprobado que existe suficiente coincidencia entre los resultados calculados y el comportamiento real del sistema, se puede utilizar para estudios de tipo teórico. De todos modos, debe tenerse en cuenta que cualquier modelo no es más que una representación simplificada y abstracta del sistema para una aplicación específica, y su validez está únicamente justificada por la comparación entre el comportamiento previsto para el sistema y la realidad física del mismo.<sup>(77)</sup>

Un sistema de corrosión simple puede ser representado por una capacitancia y una resistencia en paralelo (la cual representa la interfase que está

corroyéndose) en serie con una segunda resistencia, véase la figura 1.15. La respuesta de este circuito equivalente se muestra como un diagrama de Nyquist, del cual los valores de los elementos del circuito pueden ser determinados.

La resistencia en serie,  $R_e$ , representa la resistividad del electrolito, capas protectoras y los aditamentos necesarios que conectan la celda al sistema de medición. La resistencia en paralelo,  $R_t$ , es conocida como la resistencia a la transferencia de carga y determina la rapidez de la reacción de corrosión.

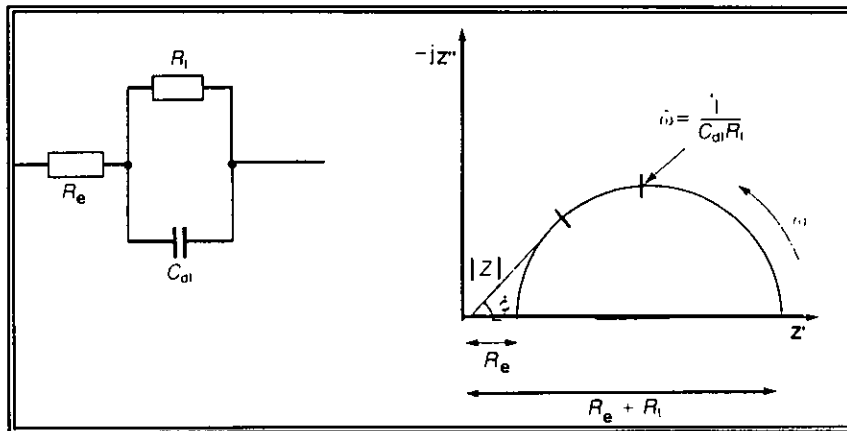


Figura 1.15. Espectro de impedancia en el plano complejo- circuito equivalente simple<sup>(84)</sup>

La capacitancia,  $C_{dl}$ , es conocida como la doble capa capacitiva, la cual ocurre en la interfase electrodo-electrolito. La superficie del electrodo tiene una carga, debido a un exceso o ausencia de electrones, los cuales permanecen con los átomos en la primera capa de la superficie y es balanceada por un igual número de partículas cargadas con signo opuesto en el electrolito. La distribución de esta carga determina la resistencia de campo de la interfase, la cual define la velocidad de la transferencia de iones.

Para este circuito simple, cuando se tiene altas frecuencias, la capacitancia ( $C_{dl}$ ) conduce fácilmente, permitiendo únicamente el efecto de la conducción de la resistencia en serie ( $R_e$ ). Cuando la frecuencia disminuye, la conducción de la capacitancia disminuye y la respuesta debido a  $R_t$  incrementa. Cuando la frecuencia llegase a cero, el capacitor dejaría de conducir y la impedancia de la celda únicamente sería función de  $R_t$  y  $R_e$ .

Para sistemas más prácticos, esta interpretación es insuficiente para definir los procesos de reacción y se necesitarían modelos complejos o más circuitos equivalentes. Se incluirían los efectos de difusión de especies cargadas (e.g. iones) y la presencia de curvas inductivas (con un componente imaginario positivo), cuyo significado aún no ha sido totalmente entendido.

Un circuito equivalente típico, incluye los efectos de difusión debidos a transferencia de masa, como el que se muestra en la figura 1.16. El elemento adicional, que también es conocido como la impedancia de Warburg, es una cantidad compleja que tiene parte real e imaginaria y que son iguales. Esta impedancia es proporcional al recíproco de la raíz cuadrada de la frecuencia ( $1/\sqrt{\omega}$ ). Cuando se encuentra a altas frecuencias este término es pequeño y el proceso de difusión solamente se observa a bajas frecuencias. Aquí el semicírculo está distorsionado por la impedancia de Warburg (representada por la línea recta a 45°). Este análisis simple predice que la impedancia de Warburg diverge del eje X real, pero en la práctica la resistencia de corriente directa de la celda es finita. La capa de difusión afectada causa la baja frecuencia final de la impedancia que se inclina sobre el eje real X, dando una pendiente para un doble semicírculo (figura 1.17). Otros efectos, tales como la dispersión de constantes de tiempo debido a la heterogeneidad en la superficie del electrodo (el cual deprime el semicírculo) y adsorción (el cual resulta en un segundo semicírculo a baja frecuencia), complican un poco más el análisis.

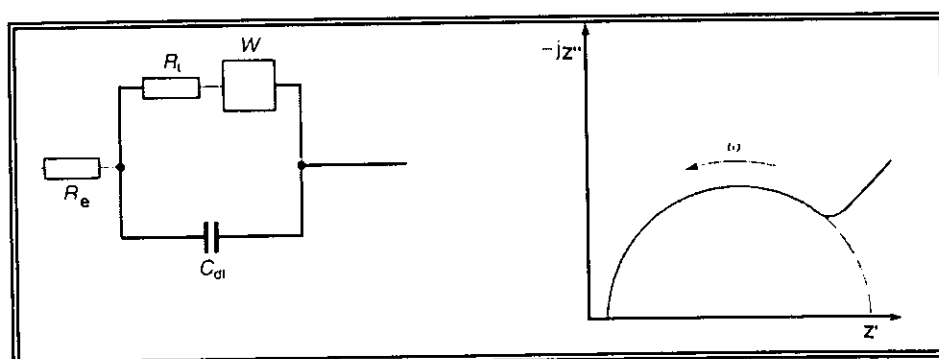


Figura 1.16. Espectro de impedancia en el plano complejo- circuito equivalente con impedancia de Warburg.

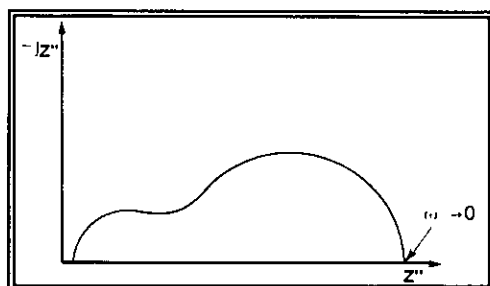


Figura 1.17. Espectro de impedancia en el plano complejo- Impedancia de Warburg cuando  $\omega$  tiende a cero.

Como se puede observar, lo que se muestra en los diagramas anteriores son los parámetros básicos: resistencia del electrolito, capacitancia de la doble capa, la reacción de corrosión y efectos de difusión que pueden ser determinados por datos de impedancia empíricos proporcionados en un intervalo de frecuencias.

La región de baja frecuencia puede proporcionar información concerniente a la transferencia de carga y al fenómeno de difusión, y por la parte de alta frecuencia define la resistencia de la solución.

Hasta ahora se ha señalado que el análisis de un sistema con un proceso de corrosión complejo y cuyo espectro de impedancia manifieste fuertes desviaciones respecto del circuito de Randles, es muy laborioso.

Debe tenerse en cuenta que circuitos distintos pueden producir la misma respuesta de impedancia. El grado de conocimiento del sistema que se está estudiando debe permitir, junto con el análisis de los valores obtenidos para cada elemento del circuito, eliminar las configuraciones menos probables. El método de trabajo empleado en la técnica de impedancia electroquímica no se limita a buscar un circuito equivalente capaz de reproducir la respuesta del metal sino que, a partir de una teoría plausible que explique el comportamiento del sistema, será necesario encontrar un circuito equivalente que permita soportar dicha teoría y reproducir los resultados experimentales.

# 2 OBJETIVOS

Con el fin de analizar la resistencia a la corrosión en presencia de la mezcla eutéctica de 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , de las aleaciones AISI 310S y AISI 316L con recubrimiento de aluminio obtenido por diferentes métodos de deposición, se planificaron los siguientes objetivos:

### **Específicos:**

- Evaluación electroquímica por medio de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) de las muestras, con el fin de conocer la cinética y proceso de corrosión. Los resultados de esta técnica se simularon por medio del software "*Equivalent Circuit de Boukamp*", para obtener el circuito equivalente con el cual se determinó el modelo teórico del proceso de corrosión.
- Caracterización de los productos de corrosión con la ayuda de la técnica de Difracción de Rayos X (XRD). Con esta técnica se encontraron las fases presentes en los productos de corrosión que se formaron en la superficie de las muestras.
- Caracterización de la sección transversal de las muestras por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microanálisis de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS). Con estas técnicas se pudieron observar las diferentes capas formadas sobre la superficie, así como la distribución de elementos que hayan difundido a través del sustrato o del recubrimiento como consecuencia del tratamiento térmico.

## Generales

- Evaluar el comportamiento a la corrosión en los carbonatos fundidos del acero AISI 310S y de los recubrimientos de Al, depositados en los sustratos de acero inoxidable por medio de dos técnicas diferentes además del efecto que tiene el tratamiento térmico aplicado sobre las muestras.

Al final, con todos los resultados obtenidos de estas técnicas, se obtuvo información del proceso de corrosión y de los mecanismos que controlan tal proceso.

# 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL



### 3.1. Materiales utilizados

Se analizaron dos tipos de aleaciones metálicas en un ambiente de carbonatos fundidos. En la tabla II se muestra la composición de cada una de estas aleaciones.

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
AISI 310S	0.08	2.0	1.50	0.045	0.030	24-26	****	19-22	
AISI 316L	0.030	2.0	1	0.045	0.030	16-18	2-3	10-14	3.95

Tabla II.- Composición de las aleaciones utilizadas en el experimento

Estas aleaciones, aceros AISI 310S y AISI 316L, fueron utilizados como sustratos para depositar un recubrimiento de aluminio por medio de dos técnicas diferentes.

**CVD.** La técnica de Deposición Química en Fase Vapor con un reactor de lecho fluidizado es la que se utilizó para depositar el recubrimiento de aluminio en el AISI 316L, el proceso de deposición tuvo las siguientes características:  
Preparación del recubrimiento y su deposición: 525 °C durante 1.5 horas. El tratamiento térmico aplicado a las muestras fue de la siguiente manera: 600 °C durante 1 hora, 700 °C durante 1 hora y 900 °C durante 2 horas, este tratamiento se realizó bajo una atmósfera de Argón. El tamaño de la muestra fue de 6x15x2 mm<sup>3</sup>.

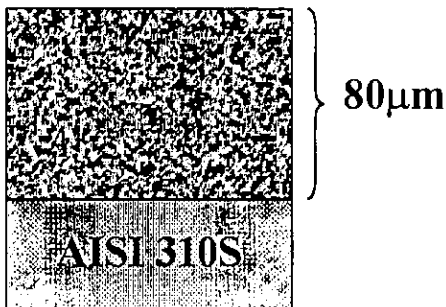
**Slurry (pintura).** La técnica de deposición por pintura fue la que se utilizó para la deposición del recubrimiento de aluminio sobre el acero inoxidable AISI 310S, el proceso de deposición tuvo las siguientes características:  
Preparación del recubrimiento y su deposición: 400 °C durante 3.5 horas. El tratamiento térmico se aplicó de la siguiente manera: 820 °C durante 10 horas bajo una atmósfera de Argón. El tamaño de la muestra fue el mismo.

A dos muestras de acero inoxidable AISI 310S no se les depositó algún recubrimiento, con el objetivo de exponerlo directamente al medio fundido.

Cabe destacar, que las muestras AISI 310S en sus diferentes características fueron proporcionadas por el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), y las muestras AISI 316L en sus diferentes características, por el Grupo de Corrosión y Protección del Departamento de Metalurgia de la Universidad Complutense de Madrid, ambas instituciones en el país de España.

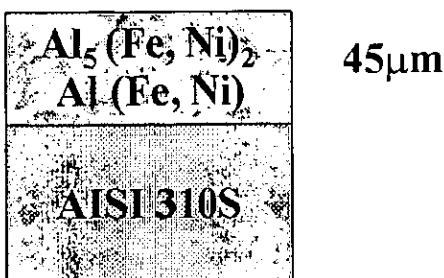
### Características de las muestras proporcionadas

a) AISI 310S con recubrimiento de Al.: Los análisis de EDS presentaron los siguientes elementos: Al y P, con pequeñas proporciones de Cr y Mg, (Al: 64 w%, P: 23 w%, Cr: 7 w%; Mg: 4 w% y Mo: 2 W%), los cuales se encuentran presentes en el slurry comercial original.



*Cortesía del Instituto Nacional de  
Técnica Aeroespacial ( INTA), España.*

b) AISI 310S con recubrimiento de Al con un tratamiento térmico.: De acuerdo al análisis semicuantitativo de EDS, la capa superior consistió de una matriz que contenía Al con agregados de Fe. Esta técnica es semicuantitativa debido a que la interpretación de las fases debe estar argumentado con un análisis de XRD. Por ello, el análisis con esta última técnica presenta las fases  $Al_5(Fe, Ni)_2$  y la fase

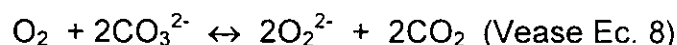
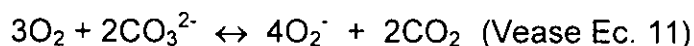


*Cortesía del Instituto Nacional de  
Técnica Aeroespacial ( INTA), España.*

Al(Fe, Ni) debajo de la anterior. Pequeñas porciones; menos que el 1% de la superficie total recubierta, mostraron zonas sin recubrimiento, probablemente debido a la mala e insuficiente limpieza del sustrato.

### 3.2. Medio de ensayo

Las muestras preparadas fueron inmersas en una mezcla eutéctica de 62% mol  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 38% mol  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en crisoles de alúmina a una temperatura de 650 °C, y durante un tiempo de 200 horas. Se usó un ambiente que consistía en los gases formados durante el proceso de fusión, y no se introdujo una mezcla de gases de  $\text{CO}_2:\text{O}_2$ , debido a que el ambiente de estos gases es aproximadamente igual a las condiciones de una MCFC. Al respecto, Nishina et al.<sup>(50)</sup> han demostrado que la primera etapa de la reducción de  $\text{O}_2$  resulta de la fundición, con una producción de  $\text{CO}_2$  por las reacciones:



Las reacciones se encuentran controladas por la acidez del medio fundido. Por otro lado, en los medios fundidos de baja acidez, como los que corresponden a las condiciones estudiadas, la reacción (8) prevalece, induciendo una formación más importante de  $\text{CO}_2$  en el medio fundido. Como la disolución de  $\text{O}_2$  está limitada y el  $\text{CO}_2$  no se consume en la ausencia de un ánodo en la celda de corrosión, la proporción de  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$  se encuentran controladas por el límite de disolución de cada gas en el medio, que resulta intermedia entre una atmósfera sin  $\text{CO}_2$  y una atmósfera de MCFC. Esta pequeña diferencia no tiene influencia sobre el mecanismo de corrosión, pero sí interfiere un poco en la cinética.

### 3.3. Preparación y colocación de las muestras

#### 3.3.1. Muestras sin recubrimiento

A estas muestras (AISI 310S) se les desbastó progresivamente hasta llegar al papel de SiC # 600, después éstas se limpiaron con etanol, luego se hizo el contacto eléctrico con un alambre de Chromel de 0.5 mm de diámetro, el cual

está protegido del electrolito por un tubo de alúmina y un compuesto cerámico que ha sido colocado en la base del tubo.

Al estar preparadas las muestras, se colocaban dos de la misma aleación en el crisol de alúmina que contiene la mezcla eutéctica, todo esto dentro del horno. Después de tener colocadas las muestras, se empezaba a elevar la temperatura de 30 °C a 650 °C en un intervalo de tiempo de 8 horas.

### **3.3.2. Muestras con recubrimiento de Al con y sin tratamiento térmico**

Como se ha mencionado anteriormente, a los aceros inoxidables AISI 310S y 316L se les utilizó como sustratos para la deposición del recubrimiento de aluminio. A este sustrato se le preparó la superficie desbastando progresivamente con papel de SiC de distinta granulometría, ya que de esa manera se retira el suficiente material eliminándose cualquier traza de óxido que se ha formado durante la fabricación de la aleación, y terminando con papel de granulometría del # 600 y lavando con etanol. Después de este desbastado, se le depositó el recubrimiento de aluminio y luego se hizo el contacto eléctrico con un alambre de Chromel de 0.5 mm de diámetro, el cual está protegido del electrolito por un tubo de alúmina y un compuesto cerámico que ha sido colocado en la base del tubo. El proceso fue similar para todas las muestras, a excepción de la aplicación del tratamiento térmico mencionado, para cada muestra correspondiente.

## **3.4. Ensayos electroquímicos con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica**

Para realizar este análisis se utilizó el sistema que se muestra en la figura 3.1. El electrodo de trabajo es la muestra de la aleación que fue preparada y el electrodo de referencia/contraelectrodo es idéntico al electrodo de trabajo. Las mediciones fueron obtenidas de acuerdo a los procesos que se mencionaron en la descripción de esta técnica en el apartado 1.5.

La amplitud de la perturbación aplicada fue de 5 mV con un barrido de frecuencias en el intervalo de 10 mHz-20 KHz. Todos los experimentos se realizaron con un

analizador de respuesta en frecuencia (FRA) Solartron 1255 y un Potenciostato EG&G Mod. 283.

Las mediciones de EIS se iniciaron desde el momento de estar el ambiente de los carbonatos a 650 °C, es decir cuando ya se encontraban fundidos totalmente. Se realizaron varias mediciones hasta las 200 horas de exposición.

### **3.5. Estudio de los productos de corrosión**

Después de cada experimento, las muestras se retiraban del crisol de alúmina y se lavaban con agua destilada para disolver la capa adherente de carbonato solidificado, para después ser analizadas por Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS).

#### **3.5.1. Difracción de rayos X**

Los análisis de los productos de corrosión formados sobre la superficie de las muestras se llevaron a cabo por Difracción de Rayos X con un equipo Phillips PW 3710. Como referencia para la identificación de las fases se han usado las fichas A.S.T.M. de "Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), cuyo contenido se encuentra en el software de análisis del difractor. Esta técnica permite realizar un análisis semi-cuantitativo. La técnica de Difracción de Rayos X permite una detección con profundidad entre 5-15  $\mu\text{m}$ , dependiendo de la densidad del compuesto, así como de su capacidad de absorción de la radiación.

#### **3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)**

Para analizar las muestras después de estar expuestas a los carbonatos fundidos, éstas fueron preparadas para el estudio metalográfico de su sección transversal. Se les realizó un "sputtering" con oro, enseguida una deposición electroquímica de Ni en la superficie de la muestra (Véase Apéndice A), esto con el fin de proteger las posibles capas formadas. Posteriormente fueron embutidas en resina epóxica conductora dejando al descubierto la sección transversal de la muestra. Después de estar montadas en la resina, fueron desbastadas con papel

de SiC de distinta granulometría finalizando con el papel # 600, y finalmente se pulieron con pasta de diamante hasta no presentar rayadura. Las muestras fueron caracterizadas por Microscopía Óptica con un equipo Reichert MEF4M y por Microscopía Electrónica de Barrido con el equipo JEOL JSM-84 equipado con un Microanalizador KEVEX-EDS. En el análisis por medio de EDS, el cual es una herramienta que proporciona la distribución de los diferentes elementos que se puedan hallar en los productos formados. La parte o puntos blancos que aparecen en la micrografía nos indica el elemento que tratamos de localizar.

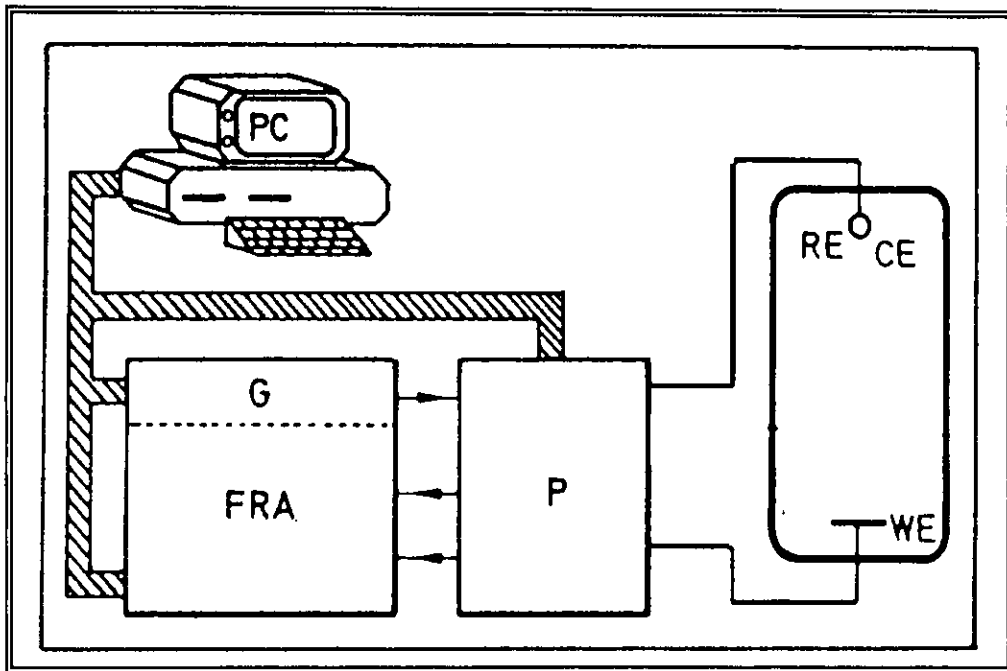


Figura 3.1. Esquema de la disposición experimental para las mediciones de EIS.

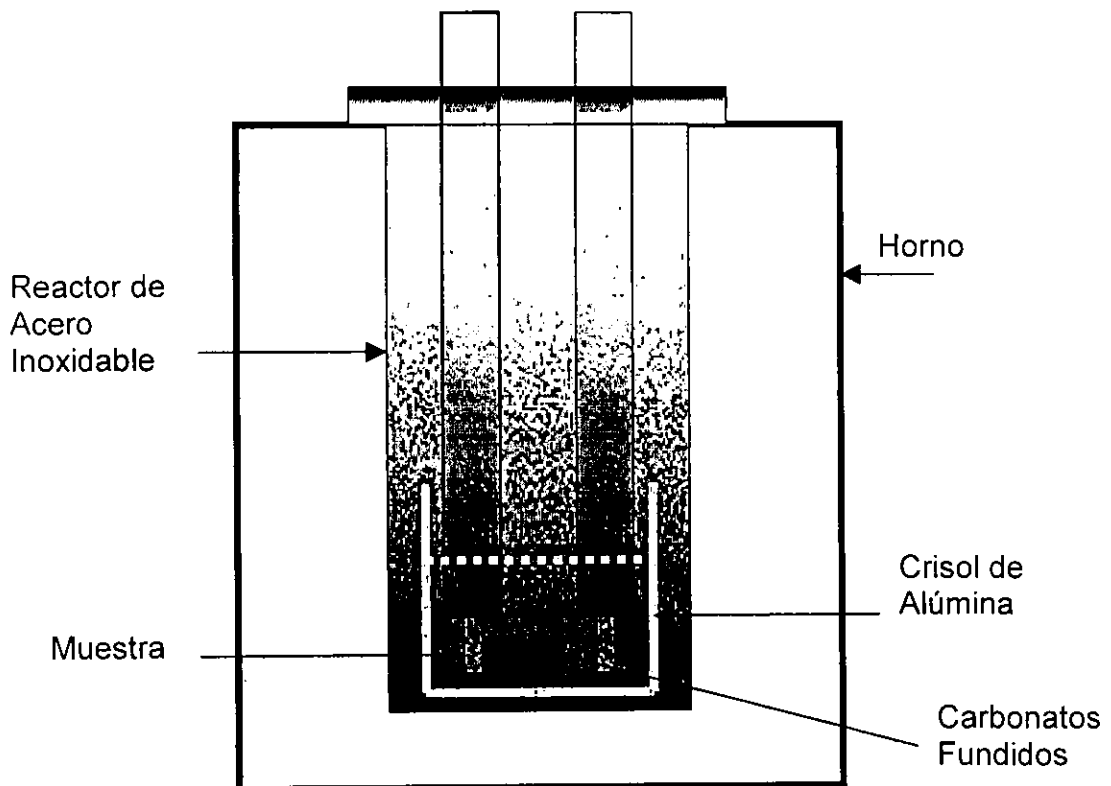


Figura 3.2. Representación esquemática de la disposición de las muestras en el experimento.

# 4 RESULTADOS



**E**n este capítulo se presentan los resultados de los diferentes experimentos realizados.

Primeramente los resultados del acero AISI 310S, iniciando con los resultados de impedancia electroquímica (EIS), la sección transversal analizada por SEM con sus correspondientes "mapping" de EDS de los elementos principales de la aleación así como del Al y se concluye con los difractogramas de rayos X (XRD). Esta misma secuencia se llevó a cabo con las muestras que tienen recubrimiento de Al y su respectivo tratamiento térmico.

## **4.1. Evaluación de la muestra de acero AISI 310S.**

### **4.1.1. E I S**

Los diagramas de impedancia obtenidos en la evaluación de la muestra presenta un semicírculo a bajas frecuencias durante las primeras horas de exposición. Este semicírculo va disminuyendo al paso del tiempo, tal como se observa en los diagramas de Bode. También se puede observar como a altas frecuencias posiblemente se este llevando a cabo algún fenómeno de corrosión debido a la formación de un posible semicírculo, que va aumentando en el ángulo de fase. También se detecta el desplazamiento de los semicírculos en la parte real de la impedancia, primero hacia la derecha y luego hacia la izquierda. Este desplazamiento puede deberse al consumo del electrolito por las reacciones de formación de los productos de corrosión. Véase la figura 4.1.

Después del primer día, se puede observar como se va deshaciendo el posible semicírculo que se estaba formando, y a partir del cuarto día, únicamente se observa el semicírculo formado a bajas frecuencias teniendo un ángulo de fase constante hasta las 200 horas de exposición. Véase la figura 4.2.

#### 4.1.2. SEM – EDS

La figura 4.3 presenta la morfología de la sección transversal de la muestra analizada obtenida por SEM, además de los respectivos "mapping" de los principales elementos de la muestra (Cr, Ni, Fe). Se puede observar como el espesor de los productos formados es aproximadamente de 65  $\mu\text{m}$ . De acuerdo a los "mapping" realizados, la capa externa presenta Fe en mayor proporción y la capa interna presenta Cr. En la interfase entre estas dos capas se observa Ni en menor proporción. Con estos resultados podríamos aducir que los productos de corrosión que se han desarrollado sobre la muestra están compuestos de una capa externa de óxidos de Fe y una capa interna de óxidos de Cr.

#### 4.1.3. XRD

El difractograma de la caracterización de rayos X mostrado en la figura 4.4, presenta un pico de mayor intensidad que todos los otros y es el correspondiente a la fase de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , de esto se puede decir que la muestra no fue limpiada totalmente de los carbonatos solidificados durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente. Los otros picos que aparecen pertenecen a la fase  $\text{LiFeO}_2$ , lo cual corresponde con los resultados de EDS, en el cual la capa externa contiene gran cantidad de Fe. No se logra observar alguna fase conteniendo Cr, esto puede deberse a que el gran espesor de la capa de Fe haya hecho imposible la detección de alguna fase de Cr.

Figura 4.1. Diagrama de EIS del acero AISI 310S durante 24 horas de exposición en el eutéctico 62 % Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 38 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 650°C. (Nyquist y Bode)

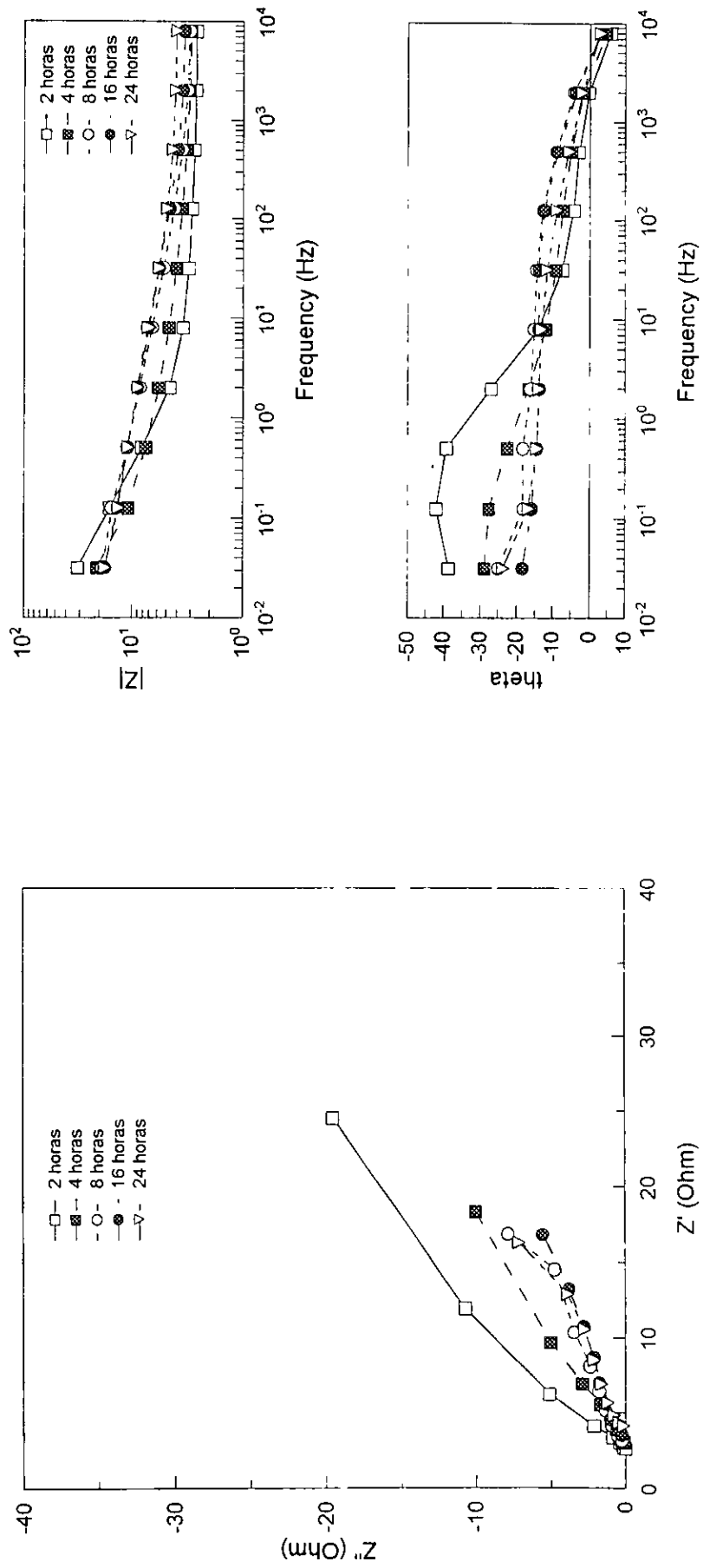
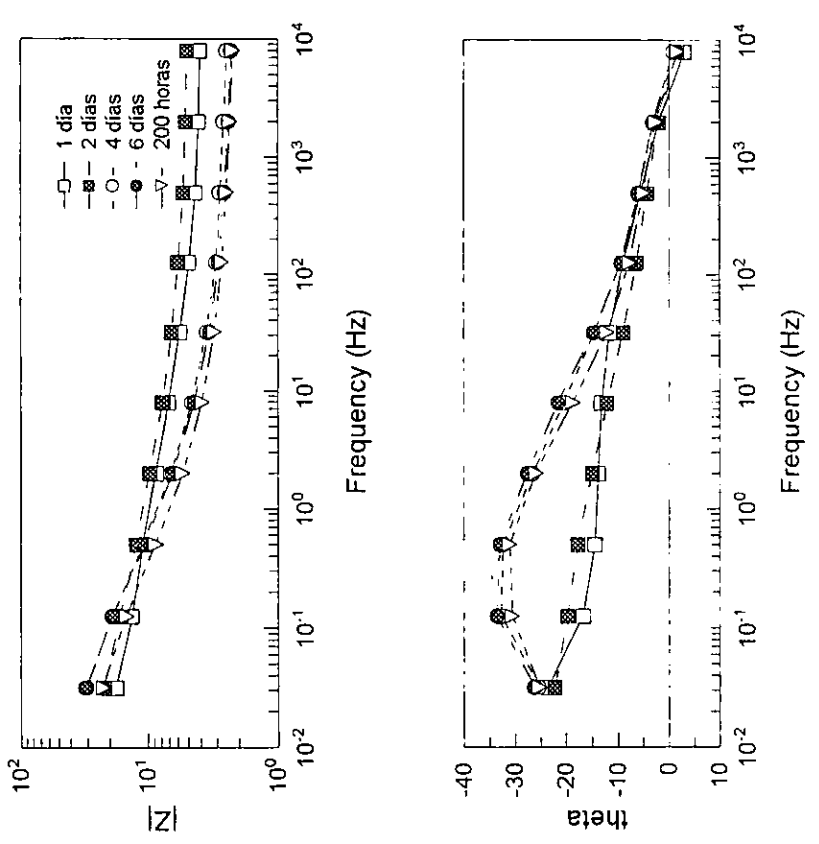
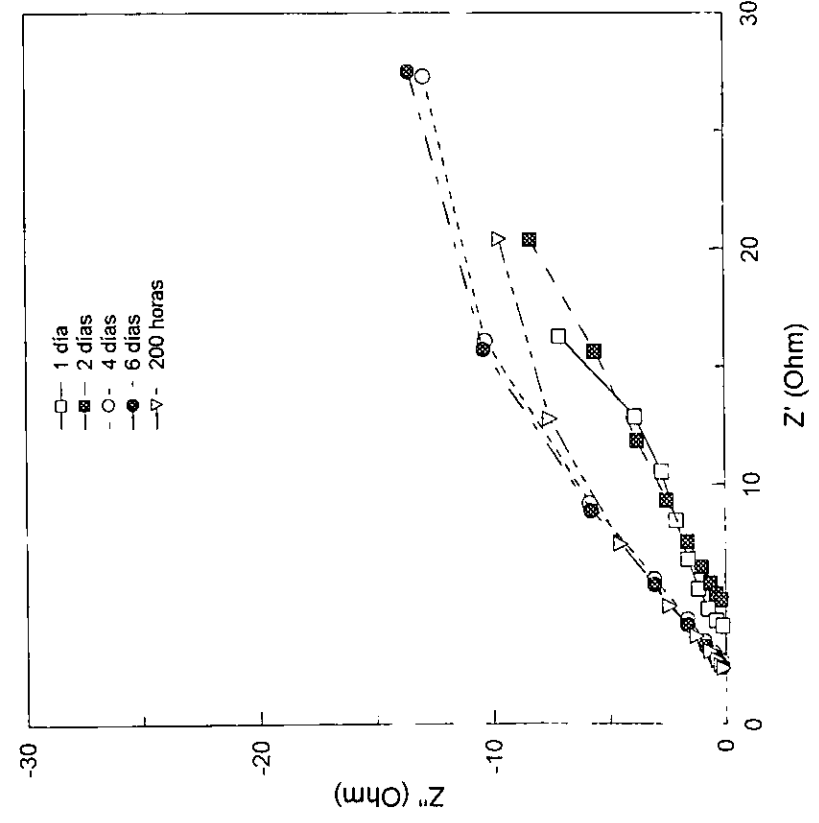


Figura 4.2. Diagrama de EIS del acero AISI 310S durante 200 horas de exposición en el eutéctico 62 % Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 38 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 650°C. (Nyquist y Bode)



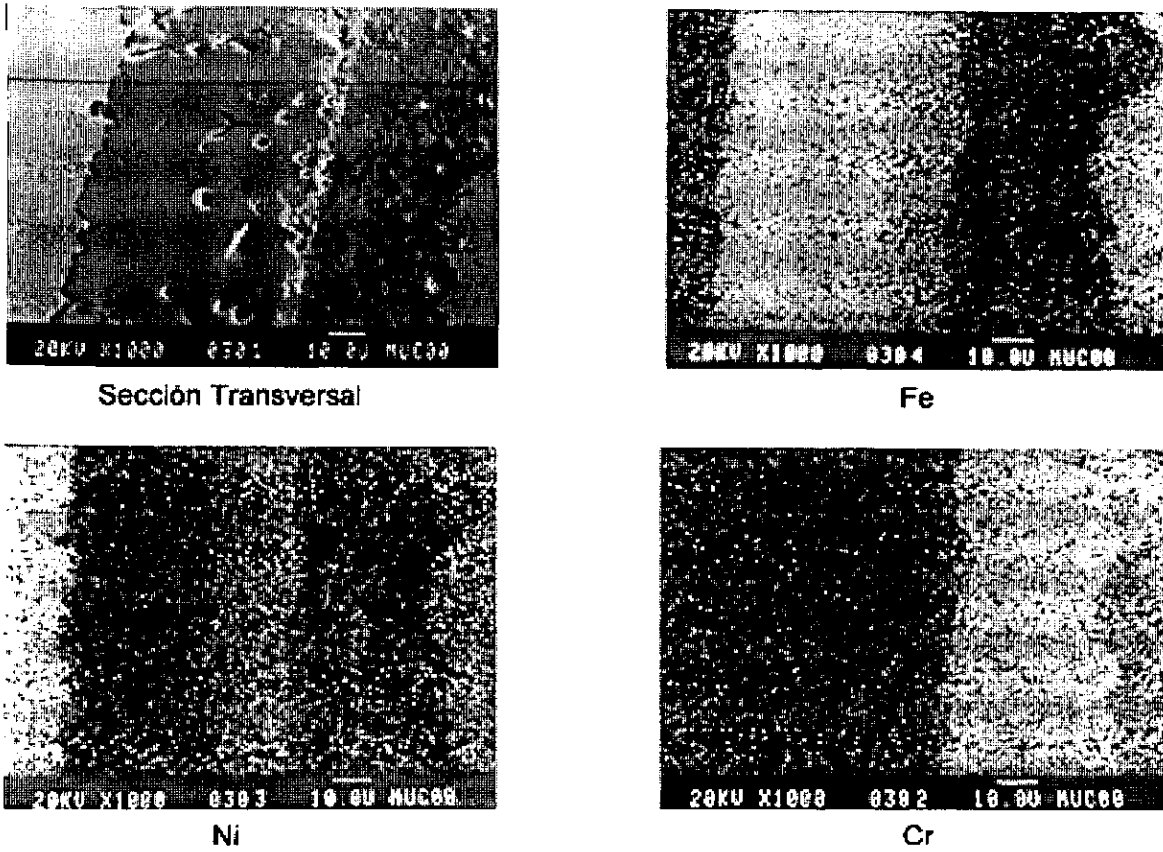


Figura 4.3. SEM-EDS de la sección transversal del acero AISI 310S después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C.

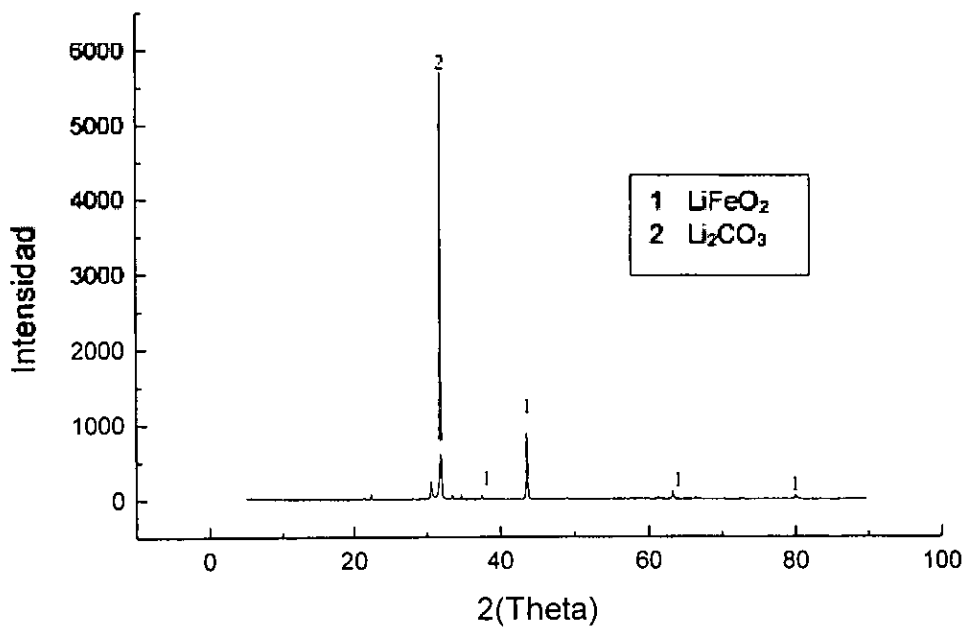


Figura 4.4. Difractograma del acero AISI 310S después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C.

## 4.2. Evaluación de la muestra de acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico.

### 4.2.1. E I S

En los diagramas de Nyquist y Bode para esta muestra, se presentan en las primeras horas de exposición (2, 4 y 8 horas), la formación de dos semicírculos uno a altas frecuencias y otro posible semicírculo a bajas frecuencias. En algunas ocasiones la detección y visualización de una constante de tiempo a altas frecuencias no es muy notorio a simple vista y es necesario el uso de un paquete informático para visualizarlo. En el transcurso del tiempo hasta las 24 horas, el posible semicírculo a bajas frecuencias presenta cambios en su comportamiento y con ello la posibilidad de cambios en las posibles reacciones que se estén llevando a cabo, y por ende la morfología de los productos formados. Véase la figura 4.5. A partir de la hora 16 parece ser que el semicírculo formado a altas frecuencias se va desplazando a bajas frecuencias e inicia el aumento en el ángulo de fase hasta llegar a las 200 horas de exposición. Véase la figura 4.6.

### 4.2.2. S E M – E D S

La figura 4.7, presenta la morfología de la sección transversal correspondiente a la muestra con recubrimiento de Al, así como los respectivos “mapping” de cada elemento característico del sustrato y del recubrimiento. Se observa que la capa de los productos de corrosión que se ha formado es delgada, aproximadamente entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ , no siendo homogénea. De acuerdo con los “mapping” de EDS, en la capa formada se tiene Al así como pequeñas cantidades de Fe, Ni y Cr. En la interfase capa-sustrato se observa una proporción de Ni, que sería alguna cantidad que ha difundido hacia el depósito de Al, de acuerdo a las condiciones del experimento. En primera instancia, se puede decir que en la parte exterior de la capa se encuentra presente óxido de Al y debajo de ella se encontraría algún óxido de Fe o intermetálicos de Fe, Cr y Ni.

Figura 4.5. Diagrama de EIS del acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico durante 24 horas de exposición en el eutéctico 62 % Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 38 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 650°C. (Nyquist y Bode)

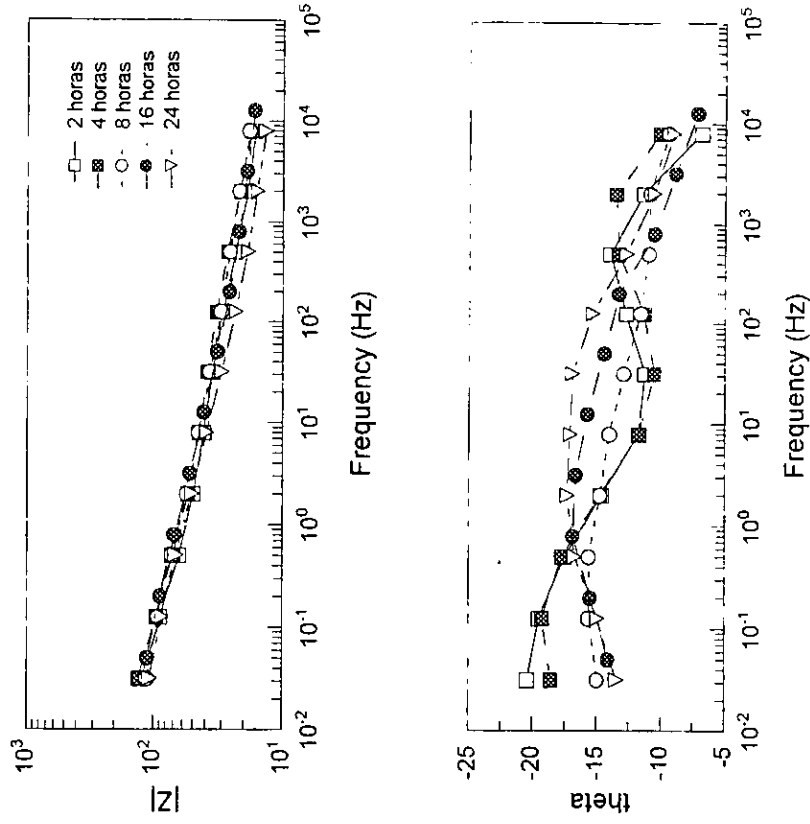
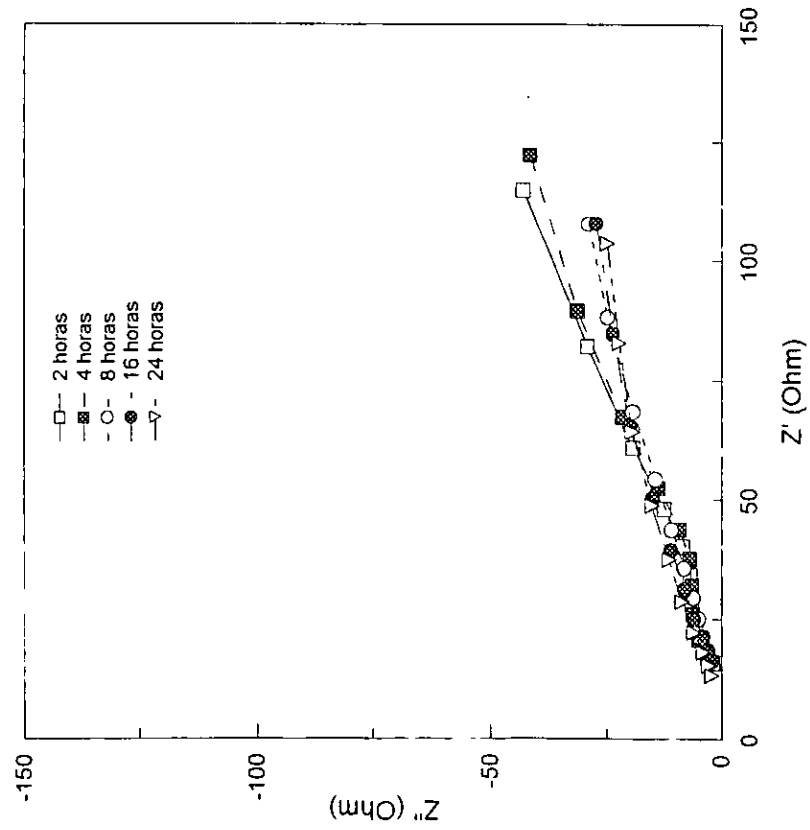
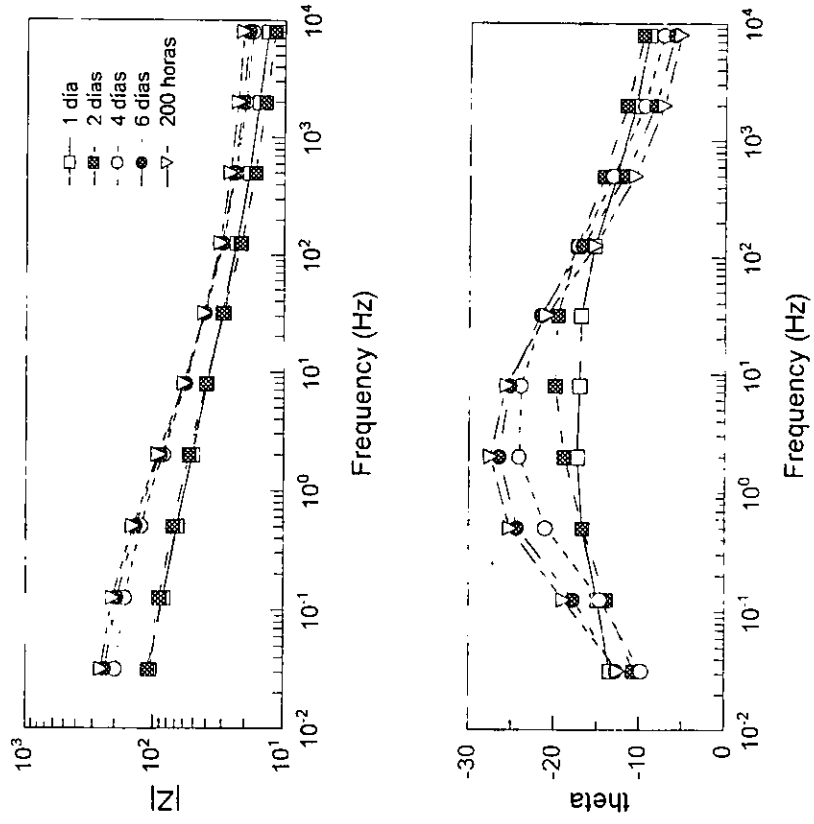
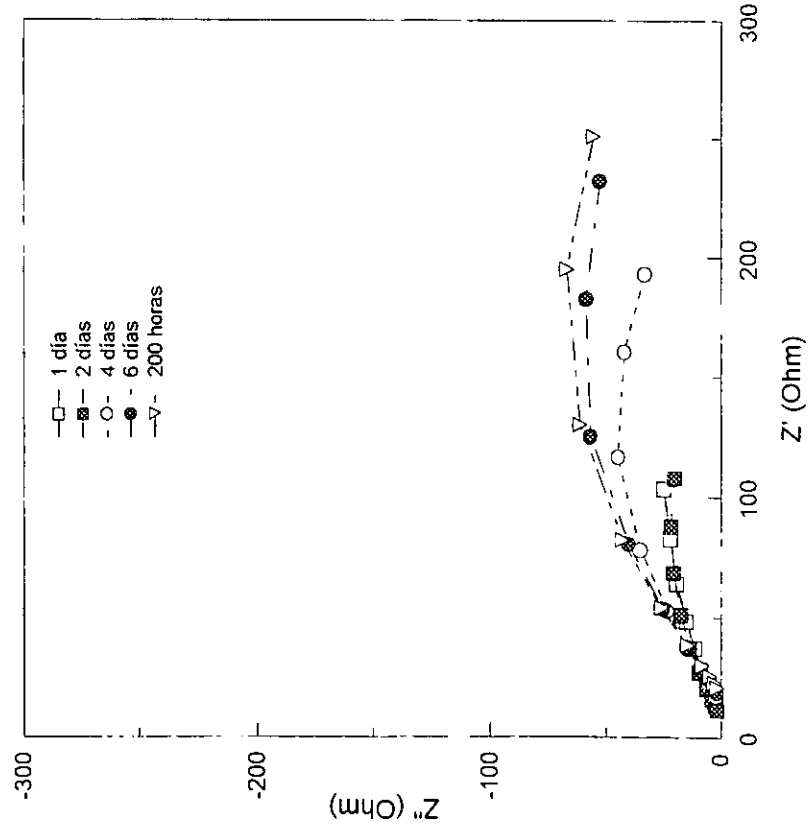
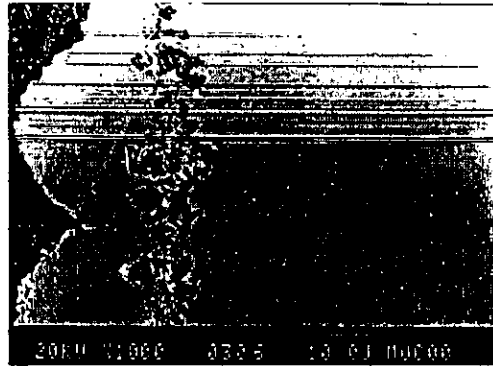


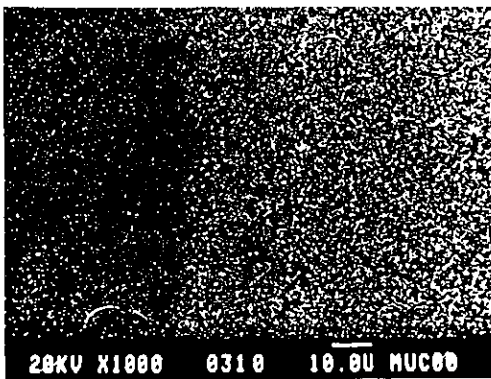
Figura 4.6. Diagrama de EIS del acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico durante 200 horas de exposición en el eutéctico 62 % Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 38 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 650°C. (Nyquist y Bode)



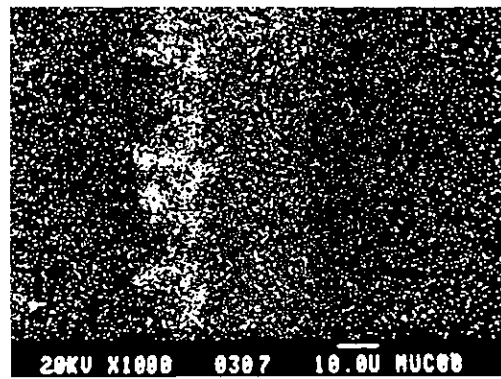




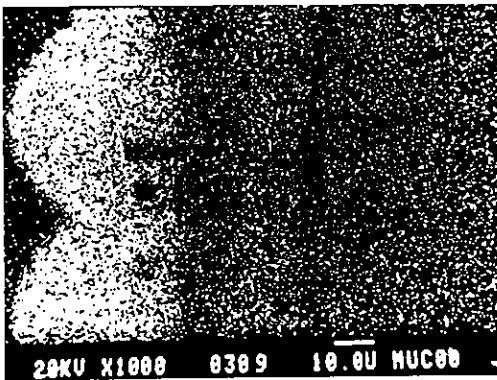
Sección Transversal



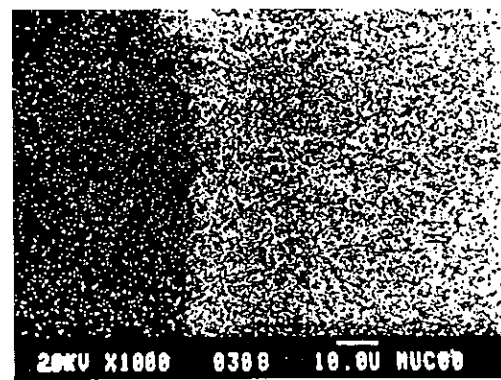
Cr



Al



Ni



Fe

Figura 4.7. SEM-EDS de la sección transversal del acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C.

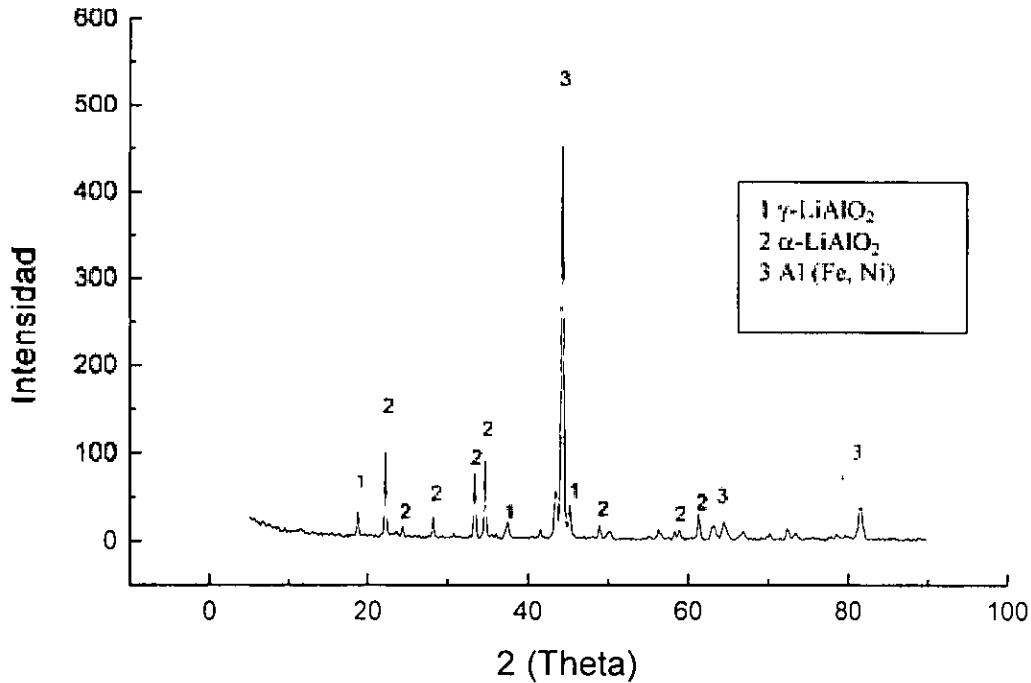


Figura 4.8. Difractograma del acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 38% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 650°C.

#### 4.2.3. XRD

De acuerdo con la hipótesis señalada en el análisis anterior de EDS, se puede corroborar por medio de la caracterización con difracción de rayos X las fases presentes en los productos de corrosión que se han formado. La figura 4.8, presenta el difractograma para esta muestra y en ella se puede observar que se han detectado las siguientes fases: la fase  $\alpha$ - $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> y la fase de algunos intermetálicos presentes en la capa interna. De esta manera queda corroborado que la capa externa efectivamente ha sido un óxido de aluminio litiado.

### 4.3.- Evaluación de la muestra de acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico

#### 4.3.1. E I S

Estos diagramas presentan un cambio en el comportamiento desde el inicio de la exposición. Se puede observar que a primeras horas de exposición existe la formación de dos posibles semicírculos, característico de un material con recubrimiento. Al paso del tiempo, se observa que el semicírculo que se ha formado a bajas frecuencias se va deprimiendo y recorriéndose hacia altas frecuencias. Véase la figura 4.9. Después del primer día, se puede observar que el semicírculo que ha sido desplazado a las primeras horas hacia altas frecuencias, ahora vuelve a formarse pero ahora en bajas frecuencias, demostrando con esto que existe cambio en la formación de productos sobre el recubrimiento. Véase figura 4.10. De acuerdo a los datos proporcionados por el INTA, esta muestra presentaba alrededor de 1% en partes del sustrato por recubrir. Cabe tomar en cuenta estos datos para el análisis final acerca del comportamiento de la muestra.

#### 4.3.2. S E M – E D S

La figura 4.11 presenta la sección transversal de este espécimen tomada por medio de SEM y se puede observar como la costra de corrosión formada sobre el sustrato tiene un gran espesor, aproximadamente entre 50 y 55  $\mu\text{m}$ , y no es homogénea. Al parecer dos posibles capas características han sido formadas. Observando los "mapping" de EDS (figura 4.11) de los respectivos elementos, se observa que la capa externa contiene un mayor contenido de Al que quizá pueda ser los intermetálicos de  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$  y  $\text{Al}(\text{Fe},\text{Ni})$ , formados después del tratamiento térmico, que ha reaccionado con el tratamiento térmico y con el medio fundido. En la interfase sustrato-capa, se puede observar cómo existen los elementos Cr y Fe, y debajo de ellos se encuentra en menor proporción Ni. Así, los productos desarrollados sobre este espécimen están compuestos de una capa externa de óxido de Al, posiblemente de óxido de Fe y alguna capa interna de intermetálicos.

Figura 4.9. Diagrama de EIS del acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico durante 24 horas de exposición en el eutéctico 62 % Li2CO3 y 38 % K2CO3 a 650°C. (Nyquist y Bode)

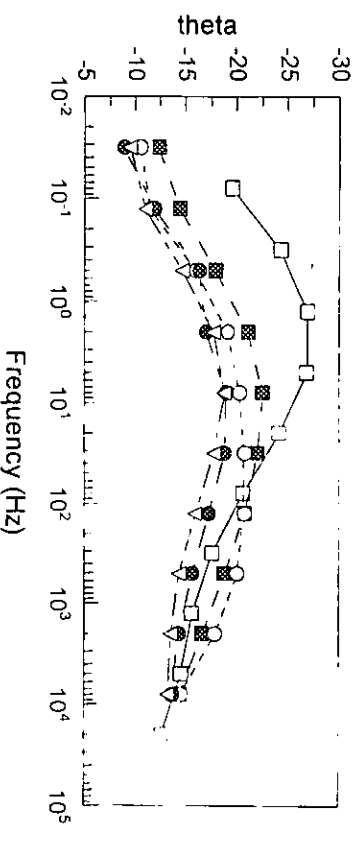
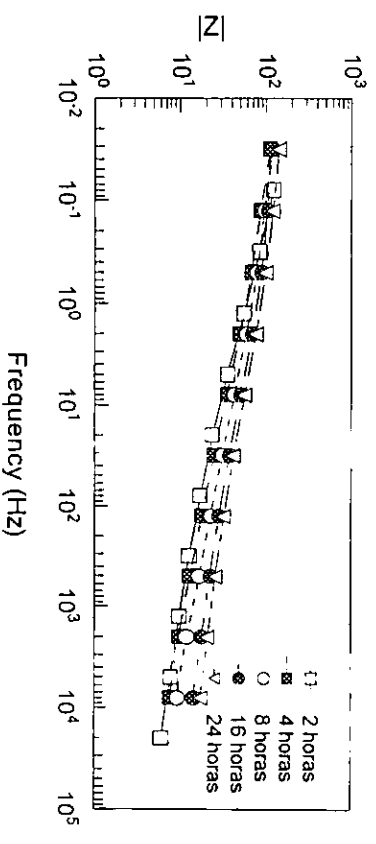
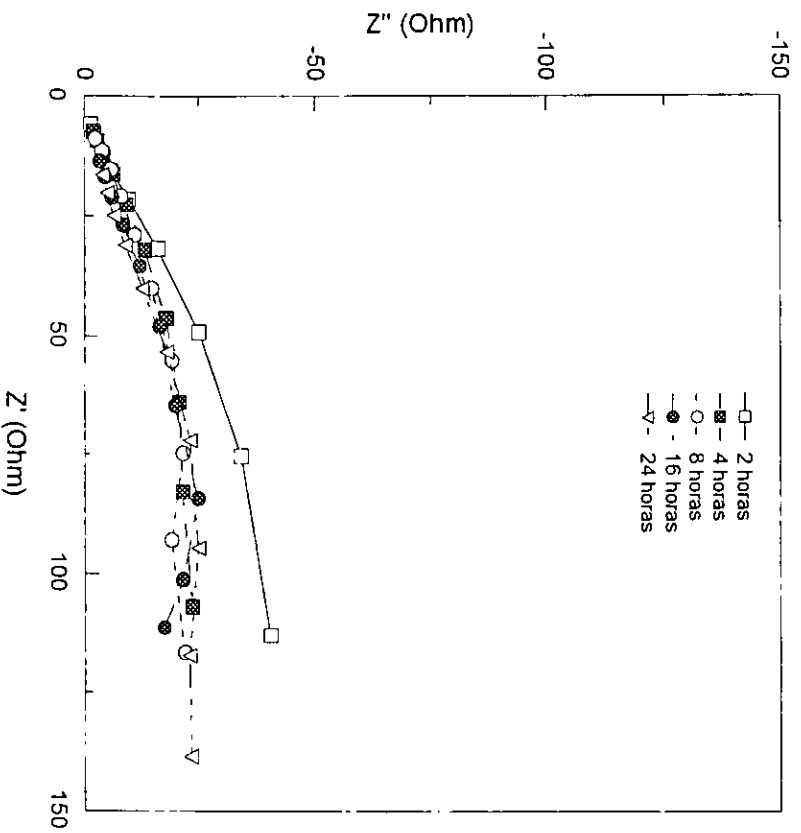
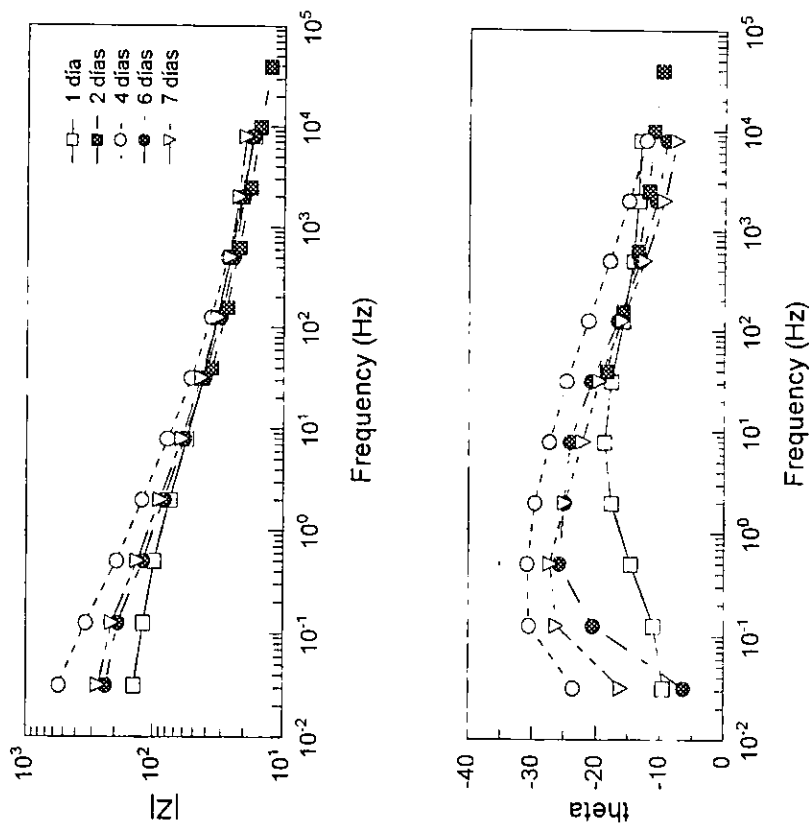
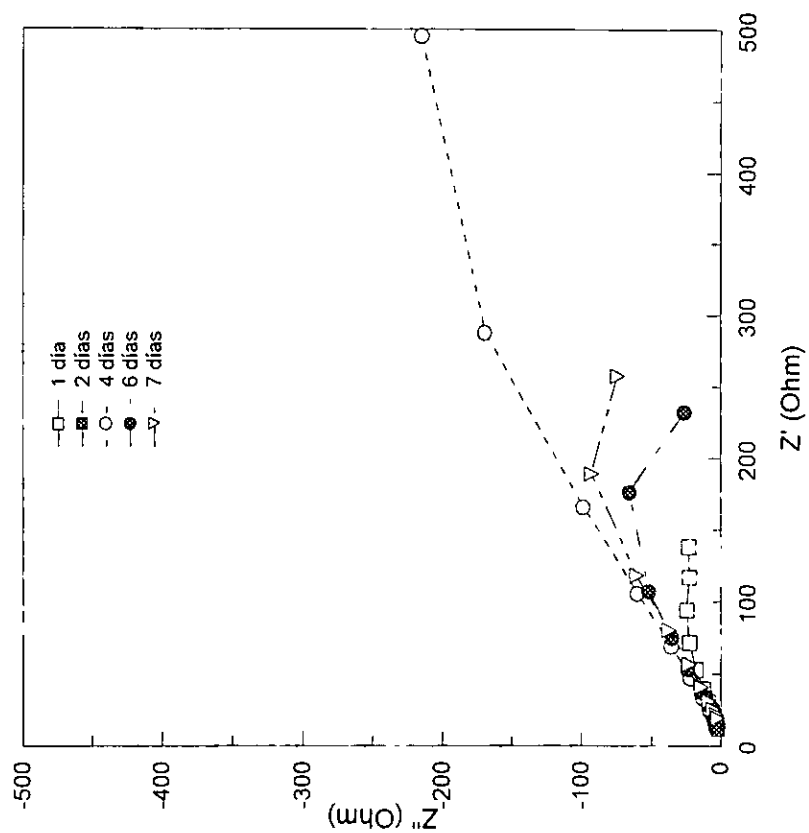
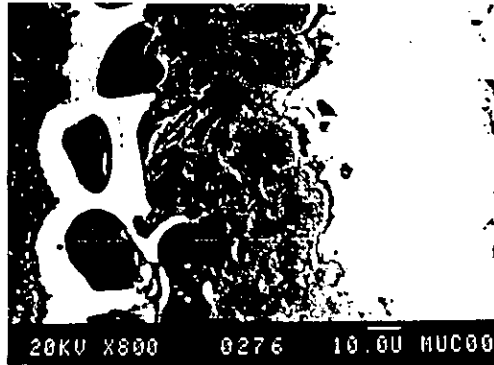
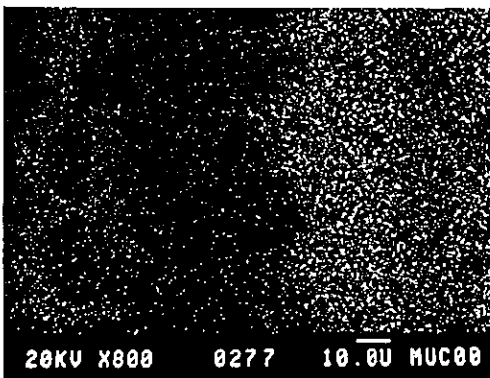


Figura 4.10. Diagrama de EIS del acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico durante 200 horas de exposición en el eutéctico 62 % Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 38 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 650°C. (Nyquist y Bode)

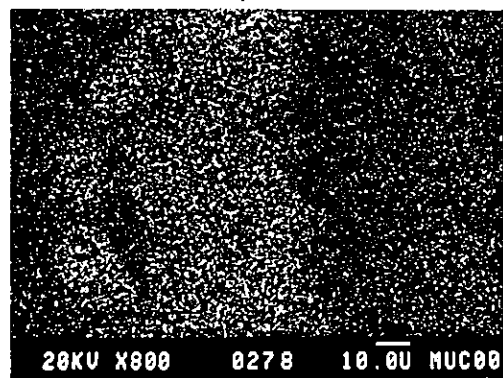




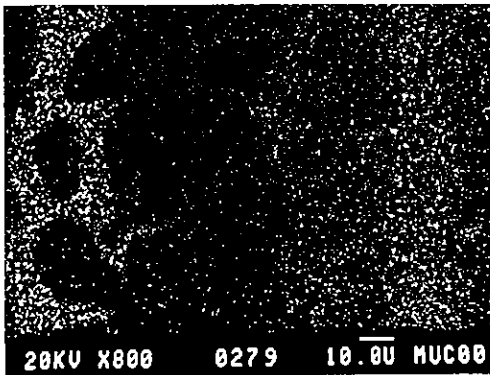
Sección Transversal



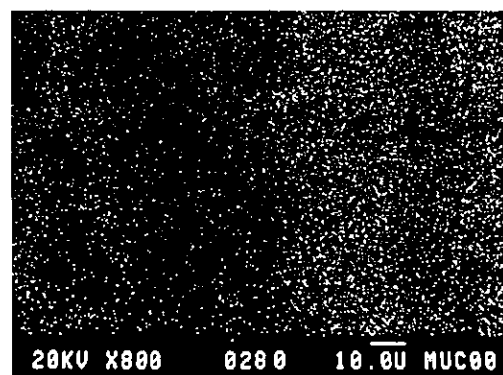
Cr



Al



Ni



Fe

Figura 4.11. SEM-EDS de la sección transversal del acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C.

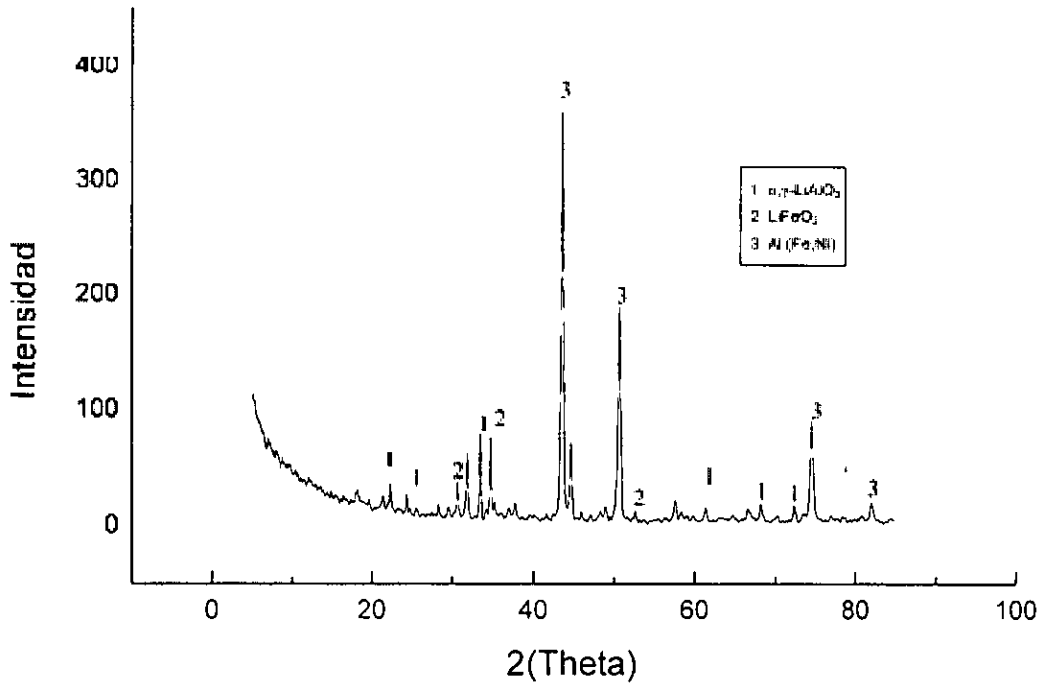


Figura 4.12. Difractograma del acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a  $650^\circ\text{C}$ .

### 4.3.3. XRD

En la figura 4.12 se presenta el difractograma en el cual se pueden observar las fases halladas para este espécimen. Se pueden corroborar los resultados obtenidos por medio de SEM en el cual la capa externa tiene un mayor contenido de Al, y la fase que estaría presente en esta capa externa es la de  $\text{LiAlO}_2$  que son los picos que más se encuentran en el difractograma. Por otro lado, también se tienen picos correspondientes a la fase  $\text{LiFeO}_2$ , que tiende a ser una capa muy porosa, y algunas fases intermetálicas pertenecientes a aluminuros de Fe, Cr y Ni.

## 4.4. Evaluación de la muestra de acero AISI 316L con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico

Específicamente, en esta muestra no se pudo llevar a cabo el análisis de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, debido a que se perdía el contacto eléctrico entre la muestra y el alambre de chromel. Aún así, estas muestras permanecieron en el ambiente de carbonatos fundidos durante un tiempo determinado de 200 horas.

### 4.4.1. SEM – EDS

Se puede observar en la micrografía (figura 4.13), que la capa de los productos que se formaron durante la exposición no es homogénea. De acuerdo al análisis por EDS (figura 4.13), se puede notar como esta capa que se ha formado en la parte externa de estos productos pudo haber sido desprendida, y esto lo demuestra algunas irregularidades en la capa de Al presente. Por otro lado, el elemento que se encuentra mayoritariamente en la siguiente capa es el Fe. Asimismo, debajo de esta posible capa conteniendo Fe, se encuentran elementos Cr, Fe y Ni en menor proporción.

Siguiendo con el análisis de los “mapping” realizados, se puede observar que existe una pequeña capa de Cr muy notoria y que mide alrededor de 5  $\mu\text{m}$ . A partir de ahí, el contenido de Fe incrementa hacia el exterior y el de Cr disminuye hacia el interior.

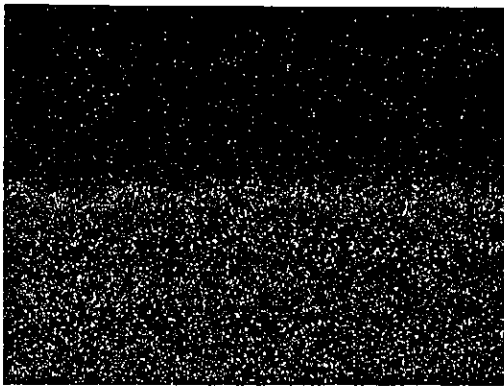
### 4.4.2. XRD

Después del tiempo de exposición, la caracterización por rayos X mostró que los productos formados sobre la muestra que estuvo expuesta a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  fundidos, consistieron principalmente de fases conteniendo Al y Fe como son las fases  $\text{LiFeO}_2$  y  $\text{LiAlO}_2$ , tal como se muestra en la figura 4.14.



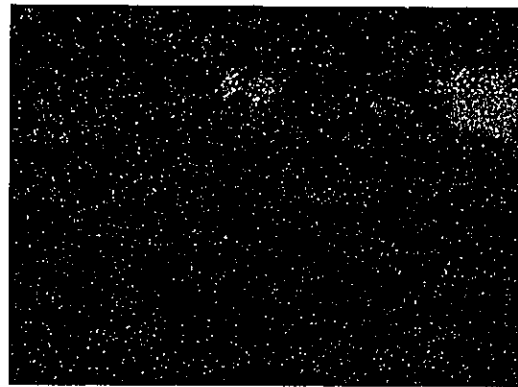


Sección Transversal



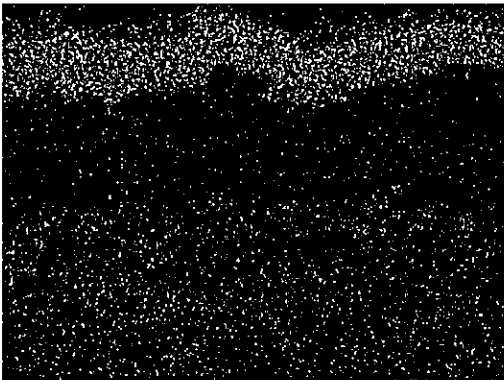
Chromium Ka1

Cr



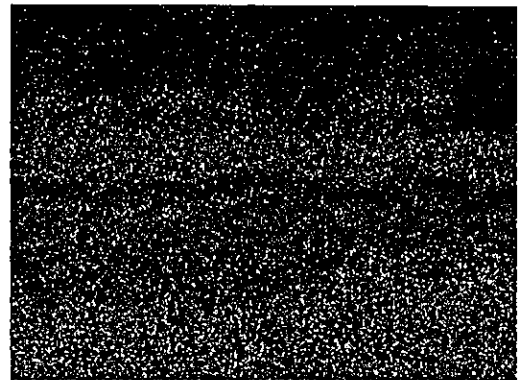
Aluminum Ka1

Al



Nickel Ka1

Ni



Iron Ka1

Fe

Figura 4.13. SEM-EDS de la sección transversal del acero AISI 316L con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 650°C.

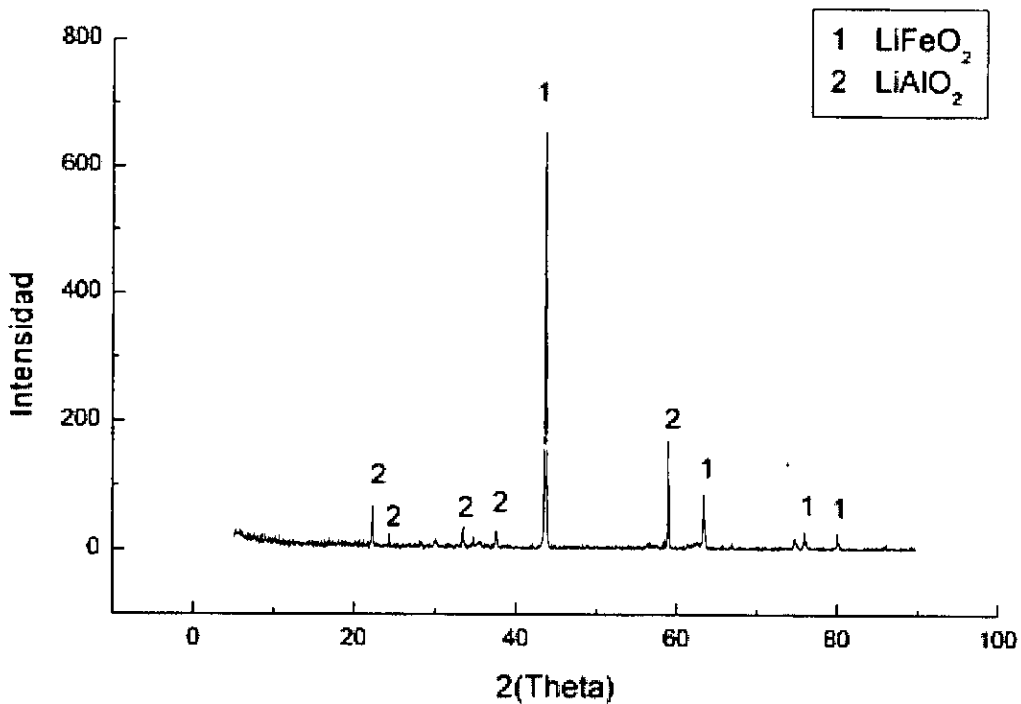


Figura 4.14. Difractograma del acero AISI 316L con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 38% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 650°C.

De acuerdo a los resultados obtenidos por SEM-EDS, y corroborando con los resultados de XRD, se encuentra que las únicas fases presentes y que se detectaron por esta última técnica son las fases de LiAlO<sub>2</sub> y LiFeO<sub>2</sub>. Esta fase de LiFeO<sub>2</sub> tiene un pico de mayor intensidad que los otros de LiAlO<sub>2</sub>; esto puede deberse a que la capa de LiAlO<sub>2</sub> presente heterogeneidad.

Por otro lado, la aparición de picos de la fase LiAlO<sub>2</sub> corrobora que la posible capa externa contiene una mínima cantidad de Al y además no es homogénea. La gran ausencia de Al o de la fase LiAlO<sub>2</sub>, como se puede observar por los pequeños picos de esta fase, puede deberse a que el recubrimiento no quedo adherido totalmente al sustrato.

## 4.5. Evaluación de la muestra de acero AISI 316L con recubrimiento de Al con tratamiento térmico

### 4.5.1. E I S

El espectro de impedancia para el análisis de esta muestra en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  fundidos a  $650^\circ\text{C}$ , presenta las siguientes características.

Se puede observar en estos diagramas de Nyquist y de Bode, (figuras 4.15 y 4.16), cómo las curvas correspondientes a las primeras horas parecen mostrar un semicírculo deprimido a altas frecuencias, pero a partir de la hora 24 este semicírculo queda totalmente deprimido y aparece un semicírculo a altas frecuencias. El valor del módulo de la impedancia se encuentra en un intervalo no tan grande. Además, en este primer día se observa que al paso de las horas el inicio de la curva se va desplazando hacia valores menores en la  $Z_{\text{real}}$ , y esto de acuerdo a estudios realizados y la bibliografía correspondería a la disolución de algunos productos formados así como a la pérdida de electrolito debido a las reacciones para formar productos sobre la muestra. Después del primer día, se puede observar como ya no existe ese desplazamiento hacia la izquierda en la  $Z_{\text{real}}$ . Véase la figura 4.15. A partir de este primer día y hasta las 200 horas de exposición, el comportamiento de las curvas fue similar y el valor del módulo de la impedancia no variaban mucho entre ellos. Cabe destacar que el valor del módulo de la impedancia oscilaba aproximadamente a los valores del módulo de la impedancia de la muestra AISI 310S.

### 4.5.2. S E M – E D S

La figura 4.17 presenta la morfología de la sección transversal de la muestra corroída en el medio fundido a  $650^\circ\text{C}$  para una exposición de 200 horas. A pesar de que el análisis realizado, "mapping" de EDS, al parecer no fue bueno ya que no logra observarse ninguna formación de productos, en la micrografía tomada por medio de SEM se observa la dispersión de algunos productos en la posible capa formada. Quizá el recubrimiento no tuvo buena adherencia. Además, tomando en cuenta los resultados obtenidos por medio de EIS, encontramos que

Figura 4.15. Diagrama de EIS del acero AISI 316L con recubrimiento de Al con tratamiento térmico durante 24 horas de exposición en el eutéctico 62 % Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 38 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 650°C. (Nyquist y Bode)

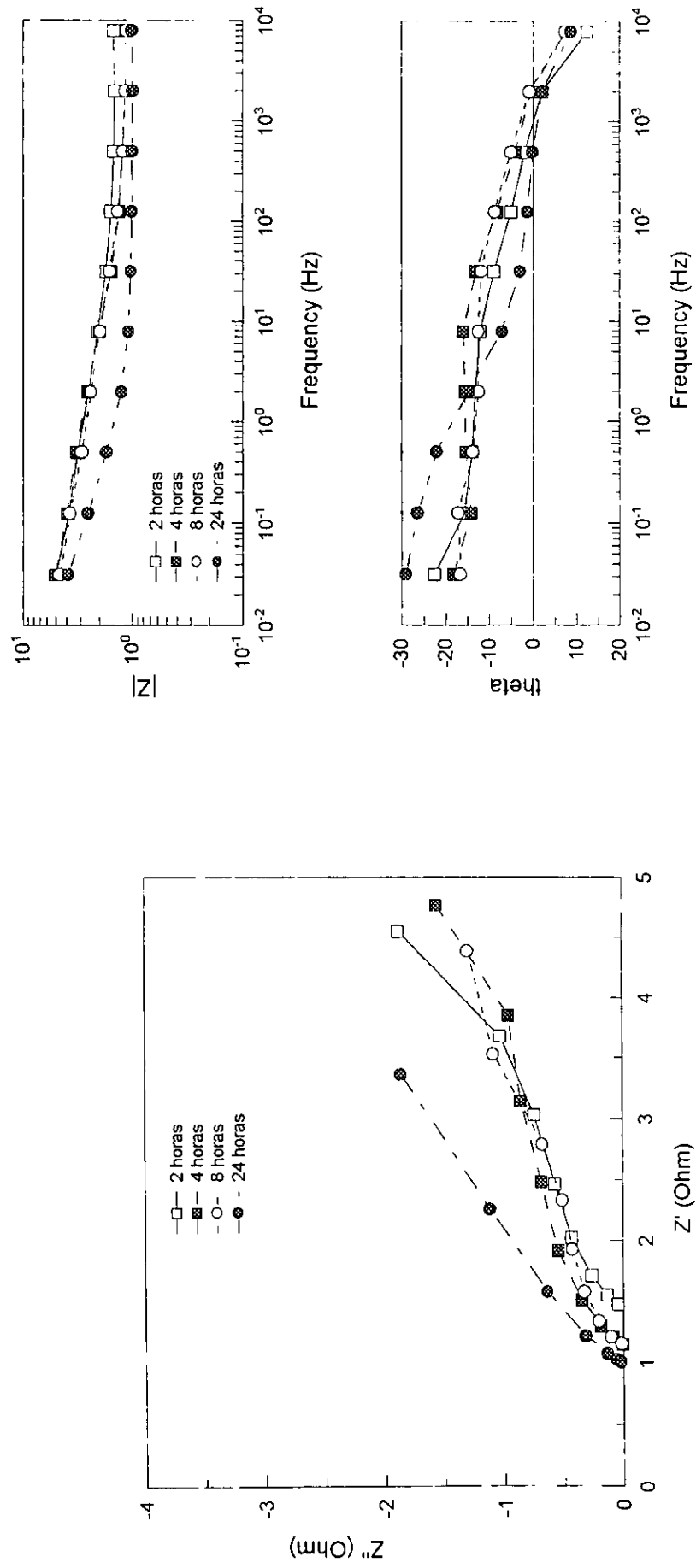
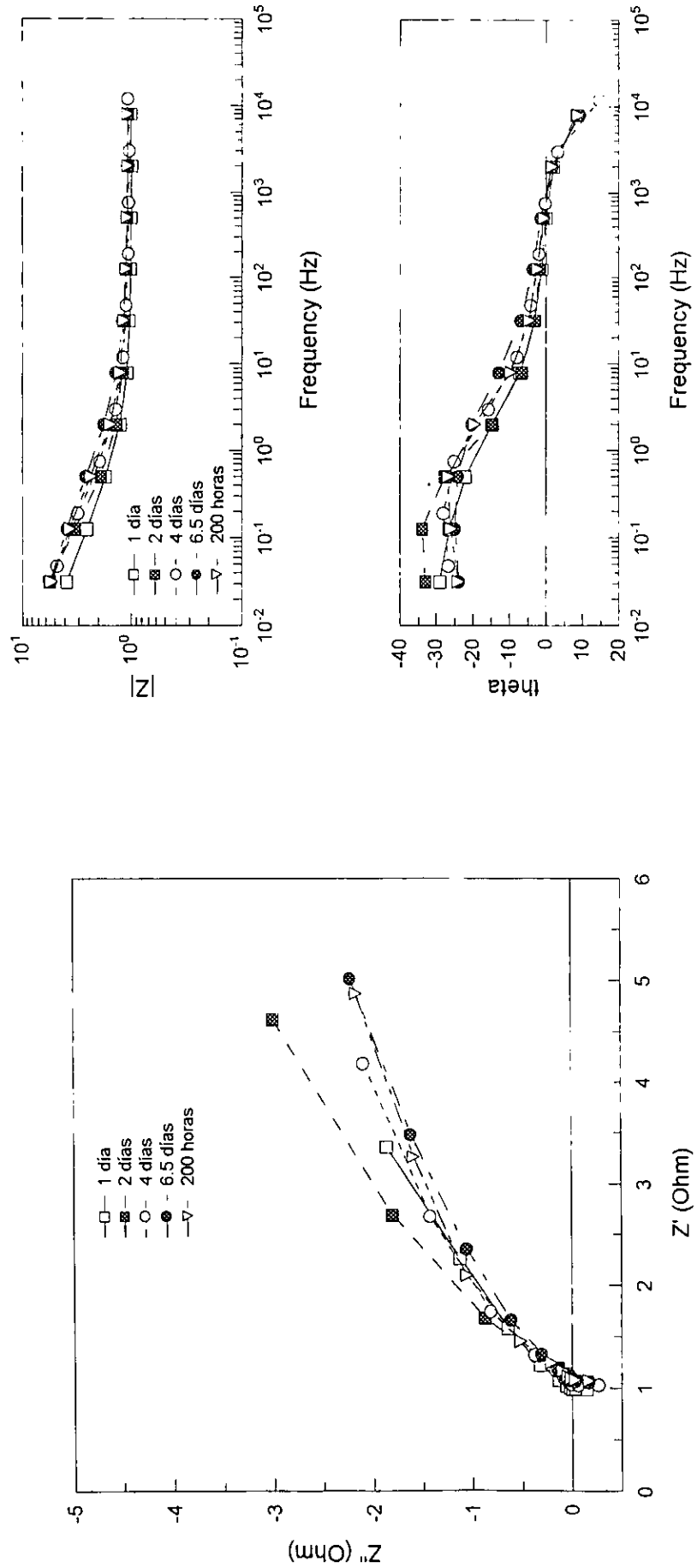
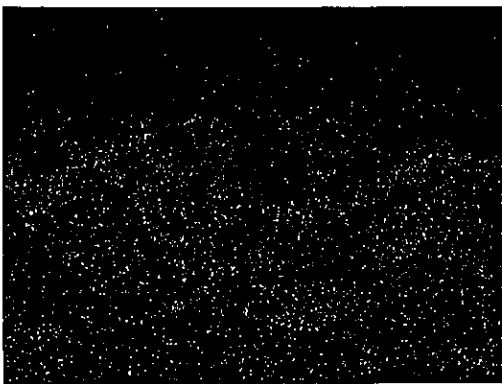


Figura 4.16. Diagrama de EIS del acero AISI 316L con recubrimiento de Al con tratamiento térmico durante 200 horas de exposición en el eutéctico 62 % Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 38 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 650°C. (Nyquist y Bode)



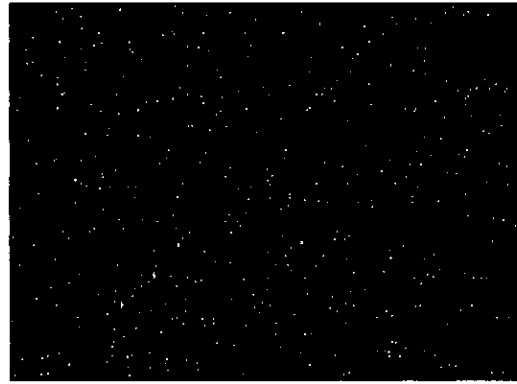


Sección Transversal



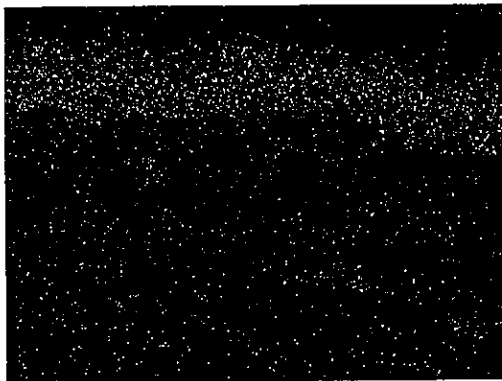
Chromium Ka1

Cr



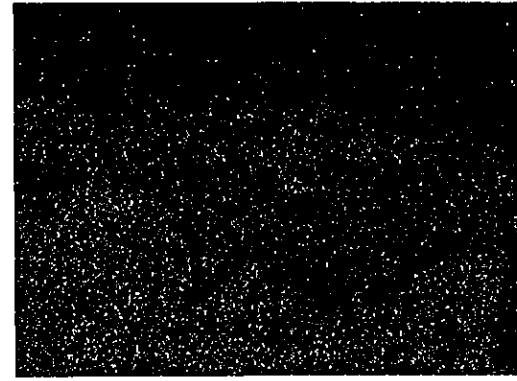
Aluminum Ka1

Al



Nickel Ka1

Ni



Iron Ka1

Fe

Figura 4.17. SEM-EDS de la sección transversal del acero AISI 316L con recubrimiento de Al y con tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a  $650^\circ\text{C}$ .

los valores del modulo de la impedancia corresponde a valores obtenidos en una muestra sin recubrimiento. (Véase la figura 4.17).

Es muy notorio que en este substrato, el recubrimiento no tuvo buena adherencia y esto lo demuestra la falta de Al en el "mapping" correspondiente. La falta de este elemento como recubrimiento pudo deberse a su desprendimiento.

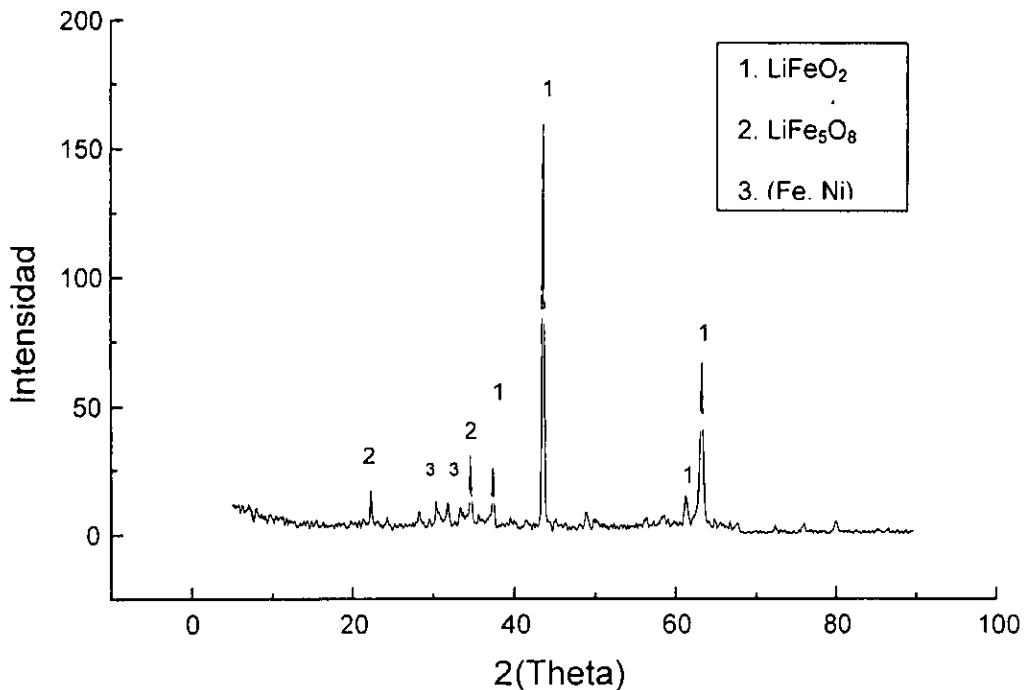


Figura 4.18. Difractograma del acero AISI 316L con recubrimiento de Al con tratamiento térmico después de 200 horas de exposición en el eutéctico 62% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 38% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 650°C.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

### 4.5.3. X R D

Como se ha mostrado anteriormente, los productos de corrosión que se han desarrollado sobre esta muestra no pudieron identificarse por medio de EDS, para conocer la distribución de los elementos mayoritarios en las diferentes capas formadas. Sin embargo, con el apoyo de un análisis de XRD se pudieron observar las fases presentes, y se hallaron las fases de  $\text{LiFeO}_2$  que sería la parte externa de la capa y una capa delgada de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . Estas fases son las mismas halladas para el análisis del acero AISI 316L únicamente, tal como lo demuestran Spiegel et al <sup>(30)</sup>.

Esto corrobora la hipótesis anterior de que el recubrimiento de Al no tuvo una adhesión aceptable en el substrato y que al estar en contacto con el medio fundido este se haya desprendido.



# 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La corrosión de metales en carbonatos fundidos puede ser usualmente explicado por un mecanismo electroquímico, en el cual las reacciones anódica y catódica ocurren bajo el control del potencial mixto. Todo esto describe los mecanismos de corrosión. Sin embargo, los procesos de las diferentes reacciones deben ser considerados una a una, para poder encontrar el proceso de corrosión en sales fundidas. Cada una puede estar controlado por la rapidez, dependiendo del grupo de condiciones experimentales dadas.

Los procesos más importantes son: 1) disolución de las especies gaseosas oxidantes en el medio fundido, 2) transporte de masa de oxidantes a través del medio fundido y/o productos de corrosión, 3) reacciones de corrosión química/electroquímica en la interfase metal/electrolito, 4) disolución química del producto que está creciendo sobre la muestra y 5) difusión tardía de los productos de corrosión solubles.

Las propiedades de difusividad y solubilidad para especies oxidantes, tales como el  $O_2$  y  $CO_2$ , son consecuentemente factores importantes para modelar el efecto del transporte de masa sobre la corrosión en carbonatos fundidos.

La corrosión de estas muestras comprende procesos de oxidación y reducción. En el presente trabajo, la reducción del oxígeno constituye la reacción de reducción principal. Y se ha aceptado que se lleva a cabo en forma de oxígeno disuelto químicamente y no físicamente.<sup>(85-87)</sup> De acuerdo a Appleby y Nicholson,<sup>(85,86)</sup> la reducción del oxígeno sigue la trayectoria del superóxido o la trayectoria del peróxido, donde estas especies oxígeno son formados químicamente en los carbonatos fundidos:

***Trayectoria superóxido:*** Véase las ecuaciones 11-14.

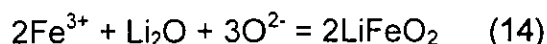
***Trayectoria peróxido:*** Véase las ecuaciones 8-10.

La presencia de iones superóxido y peróxido en carbonatos fundidos alcalinos ha sido confirmado por Espectroscopía Raman y Resonancia Electrónica de Spin.<sup>(10,89)</sup>

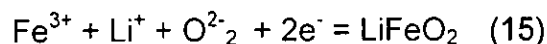
En un estudio electroquímico de los mecanismos de reducción del oxígeno, llevado a cabo en un electrodo de oro totalmente inmerso en carbonatos fundidos, Nishina et al<sup>(50)</sup>, concluyeron que la difusión simultánea de O<sup>-2</sup> y CO<sub>2</sub> es la característica dominante de la trayectoria de reducción del oxígeno en la mezcla eutéctica. Por otro lado, Peelen et al,<sup>(90)</sup> estudiaron la reducción del CO<sub>2</sub> en una misma mezcla eutéctica de 62 mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 38 mol% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 650°C con Voltametría de barrido lineal. Los resultados confirman la interpretación de los resultados de Nishina et al<sup>(50)</sup>, en la cual la reducción del oxígeno está limitada por la difusión del O<sup>-2</sup> y CO<sub>2</sub>.

Para evaluar los posibles mecanismos de la capa es necesario el conocimiento de la estructura y defecto cristalino, así como las difusividades de los aniones y cationes en los compuestos formados durante la corrosión. Para el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se ha sugerido el transporte de Fe y O, pero las difusividades de ambos son extremadamente lentas.<sup>(91)</sup> La formación de espinelas en las capas inferiores son reportadas como las fases que pueden transportar metales y oxígeno, pero este último con una velocidad más lenta.<sup>(92)</sup> Por otro lado, los datos de difusión y defectos estructurales no son conocidos para la fase LiFeO<sub>2</sub>. Esta fase es un óxido de tipo cúbico como el NaCl, con una distribución estadística de Li<sup>+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en los sitios octahédricos de la red de empaquetamiento del oxígeno. Este mecanismo toma en cuenta que los óxidos ricos en Li están formando una capa externa, y así, la difusión hacia el exterior del Fe sería mucho más rápida que la difusión hacia el interior del oxígeno.

El proceso de formación de la capa de LiFeO<sub>2</sub> sería, en primera instancia, la formación de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y el Fe difundiría a través de esta capa formada hacia la interfase capa-carbonatos fundidos, aunado a la difusión del Li<sup>+</sup> hacia el interior de la capa y con oxígeno se llevaría a cabo la siguiente reacción:

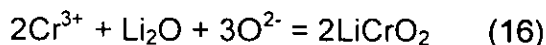


y la cual es equivalente a

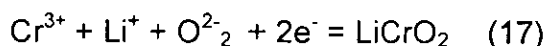


De la misma manera, la formación de la fase LiCrO<sub>2</sub> que puede encontrarse debajo de la fase LiFeO<sub>2</sub> en el acero AISI 310S, se llevaría a cabo por la reacción

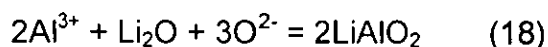
entre el Li de los carbonatos fundidos que ha difundido hacia el interior, y la capa que ha sido formada con la oxidación al inicio de la exposición que es la fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Entonces se tendría la formación de la fase litiada por la siguiente reacción:



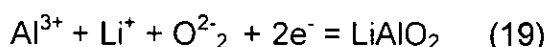
o el equivalente:



Asimismo, para la formación de la fase presente en la capa externa de los aceros con recubrimiento se tiene con la siguiente reacción:



ó el equivalente:



De acuerdo a los análisis de SEM-EDS mapping y a los resultados de la caracterización por XRD, para el caso del acero AISI 310S +Al, se encontró que la capa externa formada es una fase  $\text{LiAlO}_2$  y unas fases intermetálicas  $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Ni})$ . Se puede decir que la fase de Al presente en el recubrimiento ha difundido bajo las condiciones de la prueba, formando al final una capa delgada y no uniforme. Las otras fases presentes se encuentran bajo esta capa. Indacochea et al,<sup>(53)</sup> encontraron con análisis selectivos de EDS, las fases intermetálicas de  $\text{FeAl}$  y  $\text{FeAl}_2$ . Estas fases fueron halladas debajo de una capa muy delgada de  $\text{LiAlO}_2$ .

Por los resultados obtenidos de SEM-EDS mapping y la caracterización por XRD después de la exposición en carbonatos fundidos para el acero AISI 310S +Al +TT, las fases encontradas en la capa formada sobre esta muestra son  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiFeO}_2$  y una fases intermetálicas. Indacochea et al<sup>(53)</sup>, realizaron un estudio parecido sobre una muestra aluminizada y tratada térmicamente, ellos encontraron con análisis selectivos de EDS, una fase de  $\text{LiAlO}_2$  en la capa externa y debajo de ella fases intermetálicas de  $\text{FeAl}$  y  $\text{FeAl}_2$ . Por otro lado, hicieron simulaciones termodinámicas en donde esperaban hallar otras fases de óxido litiados, tal como la fase  $\text{LiFeO}_2$ , pero no la encontraron.

Como se esperaba, las fases ricas en Fe se encuentran cercanas a la interfase substrato-capa, mientras que las fases ricas en Al se encuentran hacia el exterior.

De esta manera, como el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es mucho más básico que el  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , los productos de corrosión formados contienen principalmente Li. Véase apéndice B. Debido a esto, se ha encontrado que la disolución del electrodo de NiO esta relacionada a las propiedades ácido /base de los carbonatos fundidos. La basicidad de los carbonatos fundidos esta definida como  $-\text{Log}(\text{actividad de } \text{O}^-)$  ó  $-\text{Log } a_{\text{M}_2\text{O}}$ , donde  $a$  es la actividad del óxido del metal alcalino  $\text{M}_2\text{O}$ . Basado en esta definición, los óxidos ácidos están asociados con los carbonatos (e.g.,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) que no disocian al  $\text{M}_2\text{O}$ , y los óxidos básicos son formados con sales carbonatos altamente disociados (e.g.,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). La formación de la fase  $\text{LiAlO}_2$  se lleva a cabo por medio de la reacción (18 o 19), y la formación de la fase  $\text{LiFeO}_2$  debajo de la fase anterior estaría promovida por la difusión de Li hacia el interior y la difusión de los iones Fe hacia el exterior, y además con una lenta difusión del oxígeno. La formación de las otras fases intermetálicas se lleva a cabo por la reacción entre Fe y Al.

Para el acero AISI 316L, Spiegel et al<sup>(30)</sup> encontraron que se formaron productos con un espesor delgado después de pocas horas de exposición a la mezcla eutéctica. Los productos consistieron principalmente de una capa externa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  creciendo sobre una capa delgada de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Después de cientos de horas de exposición, la fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se convierte completamente a  $\text{LiFeO}_2$ , mientras que la fase  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  sigue manteniéndose, y en medio de ellos se encuentra la fase  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . El intervalo de espesores de óxidos típicos se encuentra entre 20 y 50  $\mu\text{m}$ . Bajo tales condiciones, la oxidación del metal usualmente se debe al flujo de iones óxido formados en la interfase electrolito-gas y transportados a la interfase electrolito-óxido, donde reaccionan con el metal para formar óxidos metálicos.

La formación de la costra de corrosión en las muestras de acero inoxidable AISI 316L+Al, presentó una capa de  $\text{LiAlO}_2$  totalmente heterogénea, además de otra fase que fue la de  $\text{LiFeO}_2$ . Por otro lado, el acero AISI 316L+Al+TT,

únicamente presentó la fase  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  e intermetálicos cuyo comportamiento fue parecido a la muestra estudiada por Spiegel et al.<sup>(30)</sup>. La sección transversal de la primera muestra presenta desprendimiento evidente del recubrimiento ya que son visibles pequeñas partes de este. Además, los mapping de EDS presentan, debajo de la posible capa que pudiese haberse formado y correspondiente a la fase  $\text{LiAlO}_2$ , fases con contenido de Cr, Fe y Ni, formando posibles fases intermetálicas. Estos resultados indican que durante la operación inicial del experimento, el aluminio reacciona para formar un óxido y subsecuentemente convertirse a la fase  $\text{LiAlO}_2$  por la reacción con  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tal como en la reacción 18.

Por otro lado, en la muestra de acero AISI 316L+Al+TT el recubrimiento de Al no se logro apreciar de acuerdo al análisis con SEM-EDS.

Esta muestra presentó las fases de  $\text{LiFeO}_2$  y  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  según el análisis por XRD. La fase  $\text{LiFeO}_2$  se ha formado de acuerdo a la reacción 14, pero la siguiente fase ( $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ), se ha formado por el consumo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por la reacción anterior, de la siguiente manera:



Comparando los resultados obtenidos en todas estas muestras, es evidente que las muestras de acero AISI 310S tuvieron un comportamiento mejor en los carbonatos fundidos. Esto lo demuestra las fases presentes y de mayor espesor en estas muestras, específicamente en el acero AISI 310S +Al + TT. La protección a la corrosión de estas muestras fue proporcionada por la capa de  $\text{LiAlO}_2$ .

Al parecer las diferencias en las técnicas de deposición del recubrimiento tuvieron influencia en la adherencia de éste con el sustrato.

**5.1. Ajuste de los espectros de impedancia.**

Para interpretar la variación de la impedancia de una celda electroquímica con la frecuencia, resulta conveniente considerar un circuito equivalente, una combinación de elementos de un circuito eléctrico que se comportan de una manera similar a la corrosión de un electrodo.

Con los resultados obtenidos por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se procedió al análisis con el paquete informático "Equivalent Circuit" de Boukamp<sup>(93)</sup>, en el cual se realizaron ajustes a las curvas con el modelo de circuito equivalente propuesto.

Cabe destacar que el número de circuitos equivalentes que pueden simular el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que visualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales. Así también, el alto número de reacciones hacen difícil la elaboración de un modelo de circuito equivalente en el caso de corrosión metálica en sales fundidas. Sin embargo, con un buen conocimiento del sistema, es posible seleccionar las reacciones electroquímicas principales, las cuales toman lugar en la superficie de la muestra, todo esto para proponer un modelo simplificado.

Al final del análisis de los datos obtenidos por EIS, se propusieron los siguientes circuitos equivalentes con los cuales se ajustaron los espectros de impedancia:

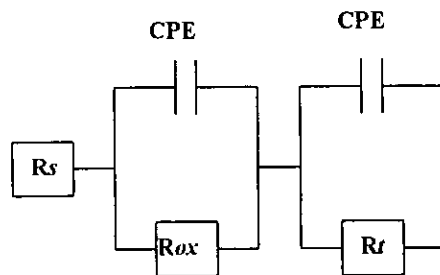


Figura 5.1. Circuitos equivalentes correspondientes a las muestras evaluadas. Producto de óxido protector

En la tabla III, IV y V se presentan los valores de los parámetros obtenidos en el ajuste de las curvas de EIS. El circuito equivalente que se propone y que corresponde a la muestra AISI 310S, así como para las muestras AISI 310S+Al y AISI 310S +Al+TT es el modelo de una capa protectora, el cual se presenta en la figura 5.1.

El mecanismo de formación de los productos se puede ver en las reacciones 14-19. Así también, se presenta esquemáticamente el proceso de formación de los productos en la figura 5.6, 5.7 y 5.8.

Por otro lado, el circuito equivalente que se propone para la muestra AISI 316L+Al y AISI 316L+Al+TT, es el modelo de un producto de óxido no protector. Aunque pareciera erróneo tal resultado, al parecer el principal problema de estas muestras fue la técnica de deposición del recubrimiento. La formación de algunas de las fases presentes en los productos formados sobre su superficie se propone con las reacciones 16-20. De acuerdo a los resultados obtenidos se propone el siguiente proceso de crecimiento y formación de los productos de corrosión para esta muestra en la figura 5.9.

Tiempo (hr)	Rs ( $\Omega.cm^2$ )	Rt ( $\Omega.cm^2$ )	CPE-dl ( $F/cm^2$ )	$\eta$	Rox ( $\Omega.cm^2$ )	CPE-ox ( $F/cm^2$ )	$\eta$
2	2.65	0.2516	7.5e-3	0.9	59.87	7.2e-2	0.7
96	2.45	1.87	7.12e-2	0.7	52.17	5.93e-2	0.7
144	2.24	3.49	9.72e-2	0.72	49.55	6.50e-2	0.72
200	2.24	0.247	8.74e-3	0.82	44.58	7.10e-2	0.73

Tabla III. Datos de los parámetros ajustados a las curvas de EIS de la muestra correspondiente al acero AISI 310S, durante la exposición en carbonatos fundidos.



Tiempo (hr)	Rs ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Rt ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE-dl ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	$\eta$	Rox ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE-ox ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	$\eta$
2	14.24	17.64	6.09e-4	0.76	293.69	1.57e-2	0.72
96	14.45	10.50	3.76e-3	0.42	219.42	3.44e-3	0.5
144	15.64	14.37	1e-2	0.32	289.84	3.5e-3	0.5
200	15.24	26.85	3.32e-2	0.14	306.52	3.27e-3	0.5

Tabla IV. Datos de los parámetros ajustados a las curvas de EIS de la muestra correspondiente al acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico, durante la exposición en carbonatos fundidos.

Tiempo (hr)	Rs ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Rt ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE-dl ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	$\eta$	Rox ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE-ox ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	$\eta$
2	4.14	4.45	7.45e-3	0.42	254	1.03e-3	0.53
48	9.24	28.37	6.62e-3	0.32	488	2.27e-5	0.83
96	11.27	495.35	6.61e-3	0.77	458.93	3.60e-3	0.35

Tabla V. Datos de los parámetros ajustados a las curvas de EIS de la muestra correspondiente al acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico, durante la exposición en carbonatos fundidos.

Tiempo (hr)	Rs ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Rt ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE-dl ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	$\eta$	Aw ( $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{0.5}$ )	Nw
2	1.42	16.82	1.89e-1	1	6.24e-1	0.36
96	1.057	4.60	7.90e-1	0.44	2.95e-1	0.65
144	1.058	4.083	5.92e-1	0.37	2.26e-1	0.59
200	1.11	1.939	4.36e-1	0.31	2.39e-1	0.70

Tabla VI. Datos de los parámetros ajustados a las curvas de EIS de la muestra correspondiente al acero AISI 316L con recubrimiento de Al con tratamiento térmico, durante la exposición en carbonatos fundidos.

De estos resultados tenemos que: **CPE-ox** (representa la capacitancia del óxido de acuerdo al valor de n, **Rox** la resistencia a la transferencia de carga a través de la capa de óxido, **CPE-dl** la capacitancia de la doble capa en la interfase capa-carbonatos fundidos, **Rt** la resistencia a la transferencia de carga y **Rs** es la resistencia del electrolito, **Aw** es el modulo de la resistencia de Warburg.

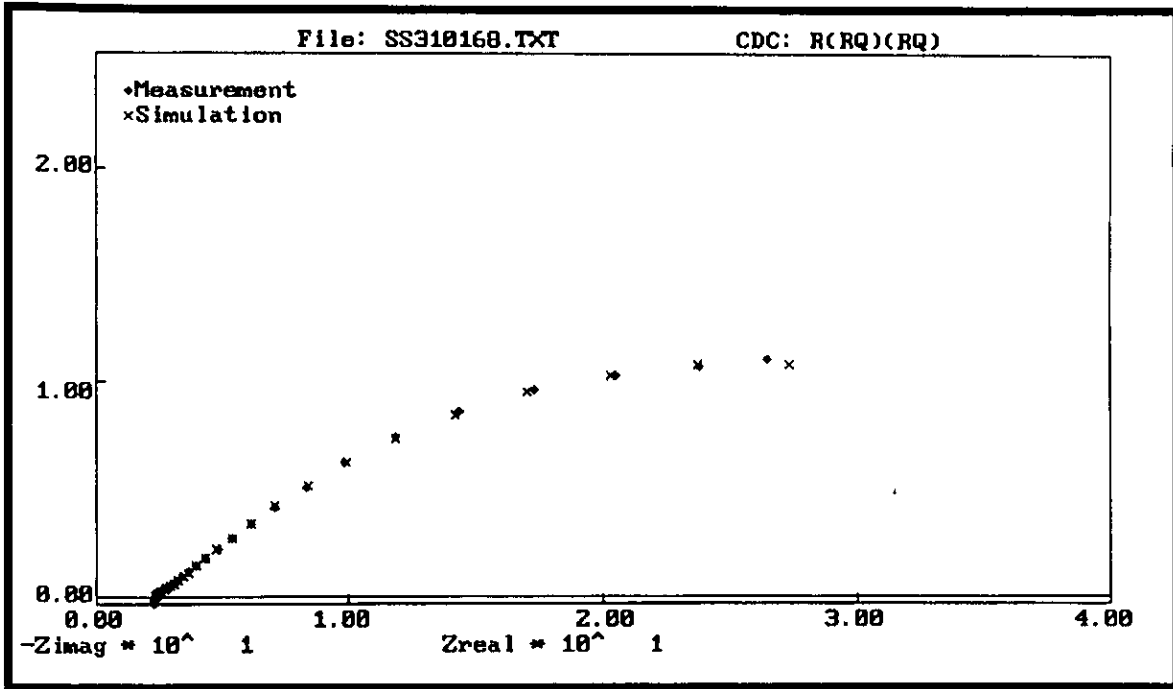


Figura 5.2. Datos de EIS medido y ajustado correspondiente a la muestra AISI 310S, en el intervalo de frecuencia de 10 mHz - 20 KHz. Diagrama de Nyquist.

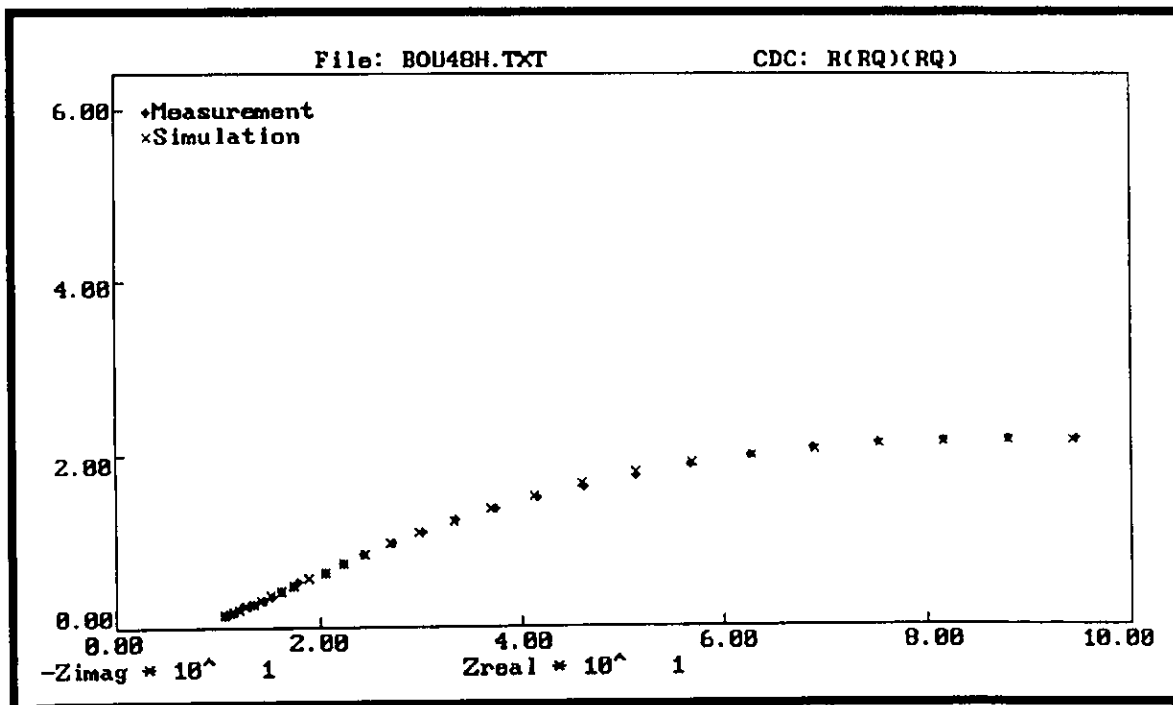


Figura 5.3. Datos de EIS medido y ajustado correspondiente a la muestra AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico, en el intervalo de frecuencia de 10 mHz - 20 KHz. Diagrama de Nyquist.

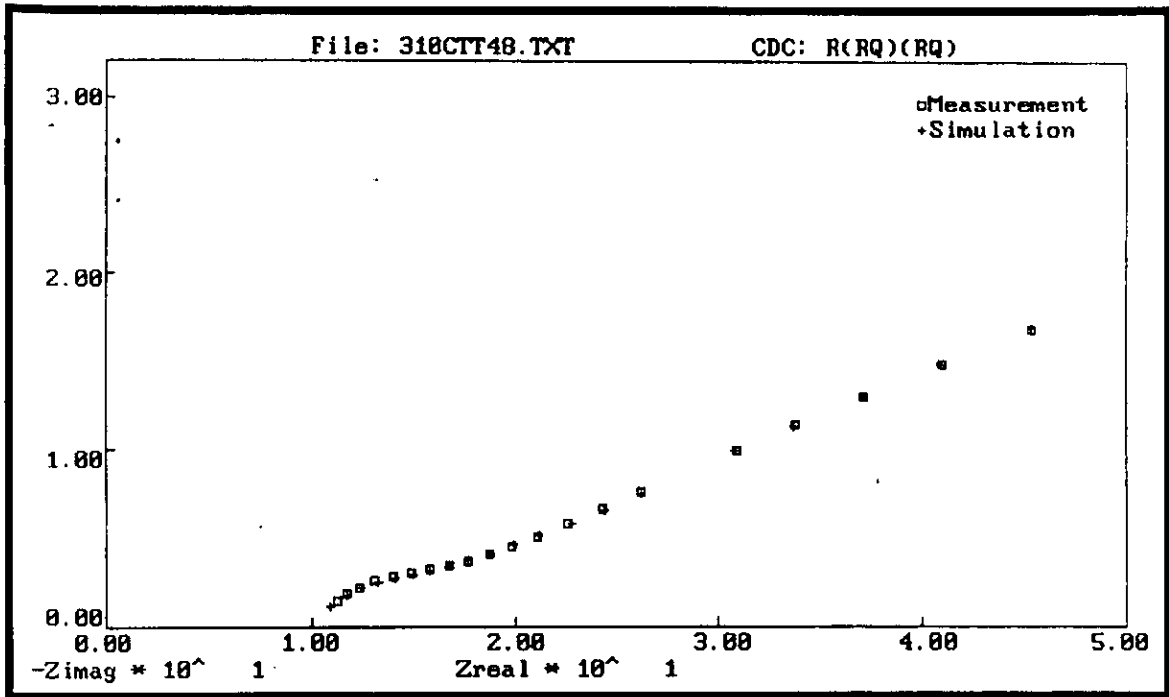


Figura 5.4. Datos de EIS medido y ajustado correspondiente a la muestra AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico, en el intervalo de frecuencia de 10 mHz - 20 KHz. Diagrama de Nyquist

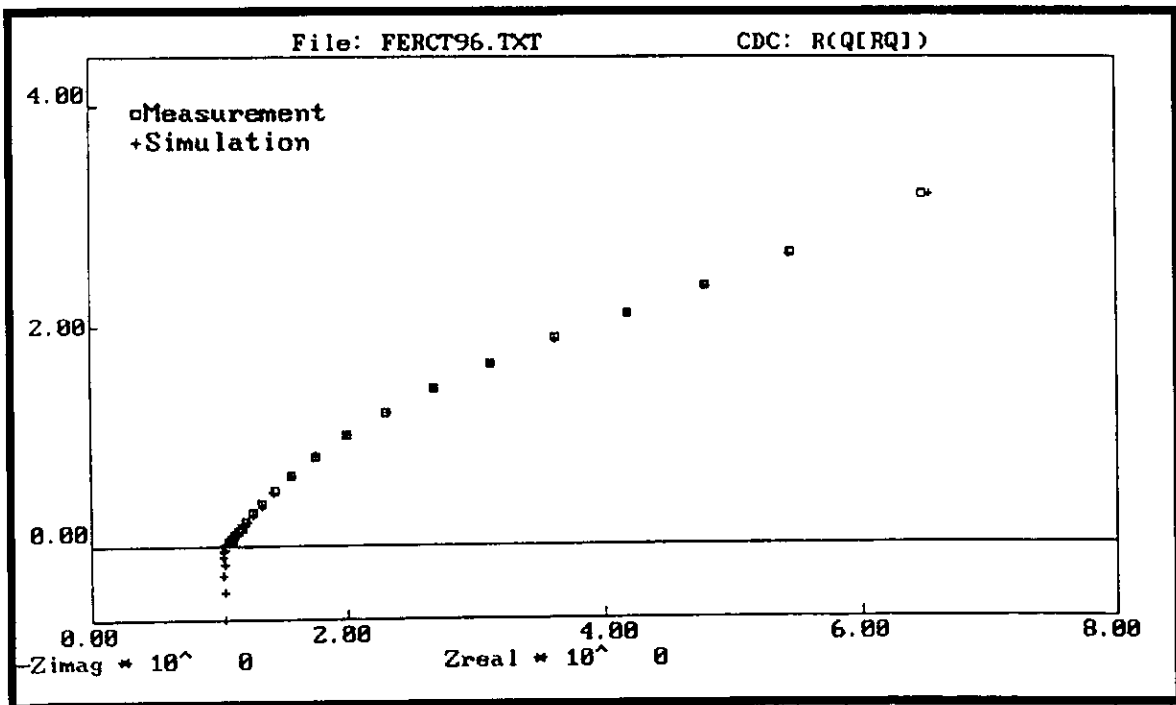


Figura 5.5. Datos de EIS medido y ajustado correspondiente a la muestra AISI 316L con recubrimiento de Al con tratamiento térmico, en el intervalo de frecuencia de 10 mHz - 20 KHz. Diagrama de Nyquist.

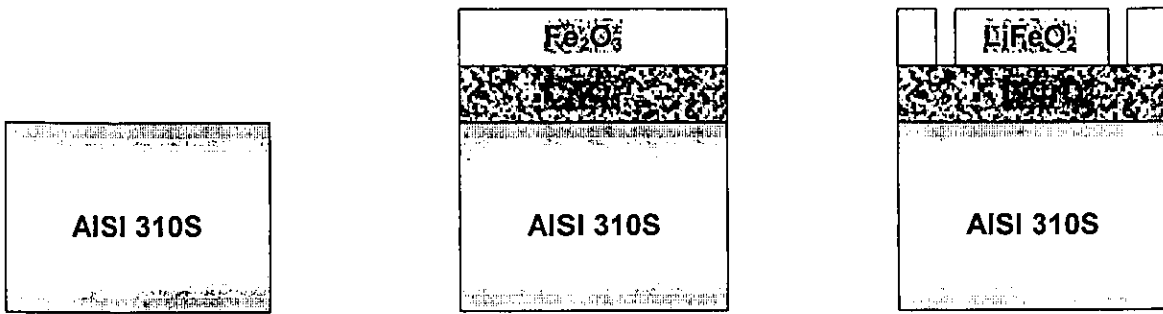


Figura 5.6. Evolución de las fases formadas durante el proceso de corrosión para el acero AISI 310S

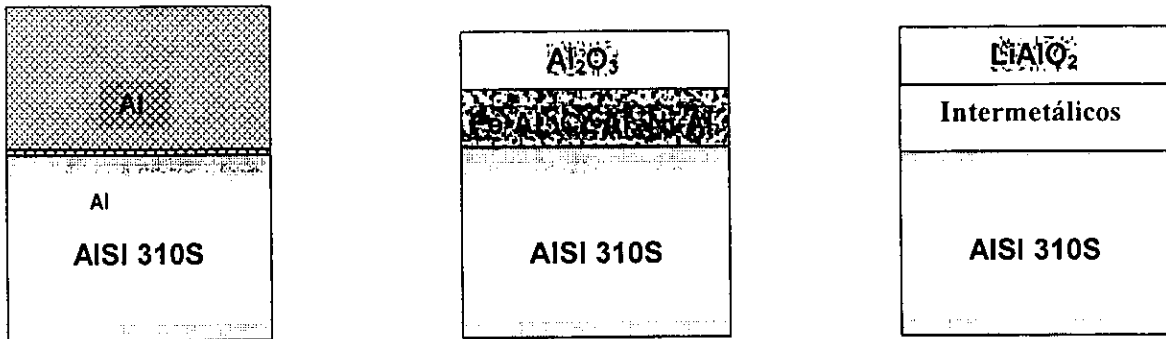


Figura 5.7. Evolución de las fases formadas durante el proceso de corrosión para el acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico.

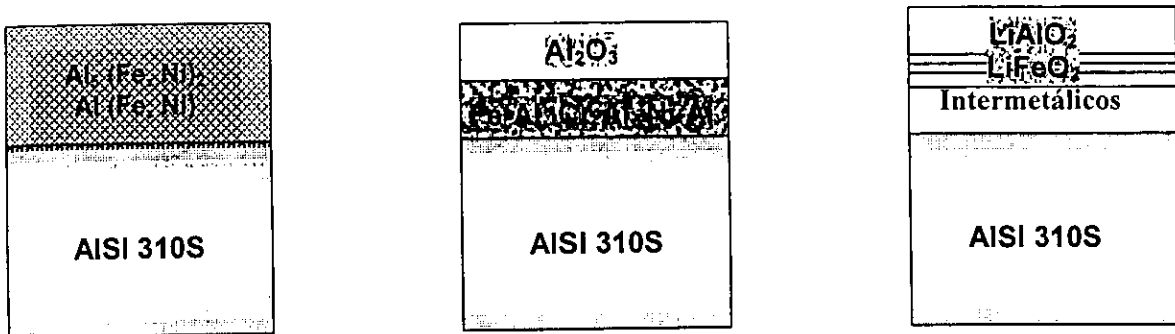


Figura 5.8. Evolución de las fases formadas durante el proceso de corrosión para el acero AISI 310S con recubrimiento de Al con tratamiento térmico.

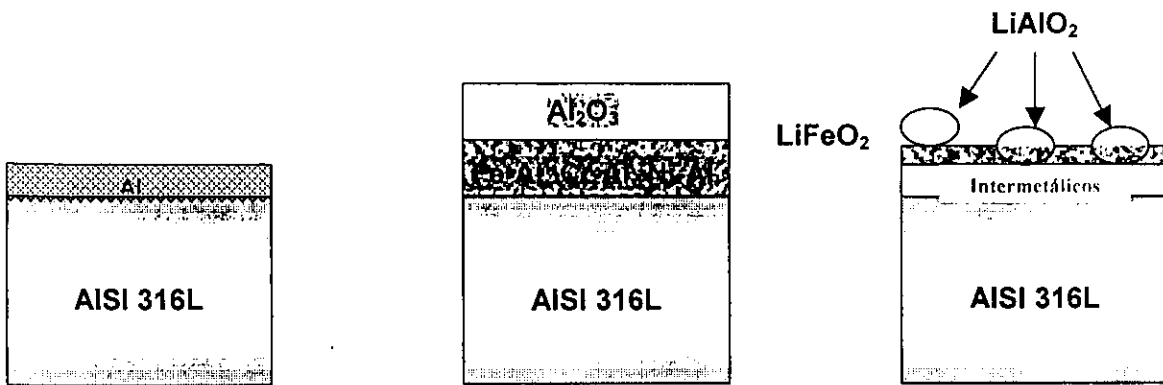


Figura 5.9. Evolución de las fases formadas durante el proceso de corrosión para el acero AISI 316L con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico.

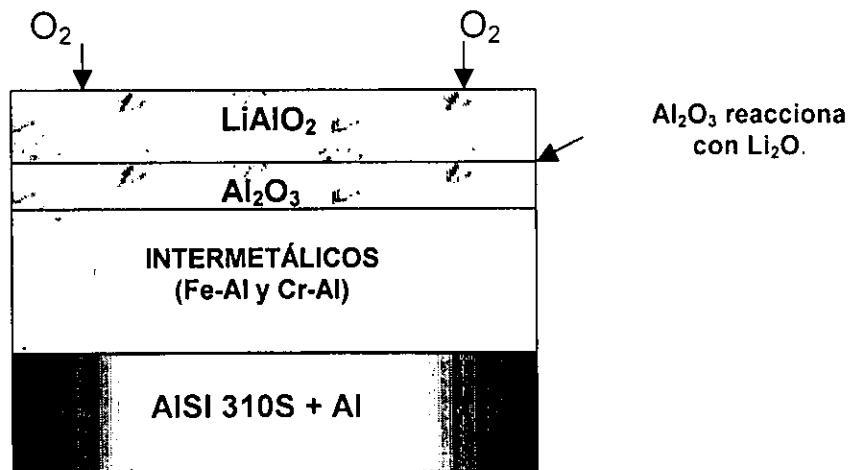


Figura 5.10. Proceso de formación de la capa externa de LiAlO<sub>2</sub>, debido a la difusión de O<sub>2</sub> y Li hacia el interior del recubrimiento.

# 6 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos después de exponer las muestras a la mezcla eutéctica de 62 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 38 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , a una temperatura de 650°C, permiten concluir lo siguiente:

- El acero AISI 310S con recubrimiento de Al sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico fueron las muestras que mejor comportamiento tuvieron a los carbonatos fundidos. Esto se debe al gran espesor de la fase  $\text{LiAlO}_2$ . Esta fase ofrece protección contra la corrosión en ambiente de carbonatos fundidos. Pero si bien cumple con un objetivo que es el de proteger a la estructura del medio agresivo, esta fase no es muy conductora.
- La baja resistencia a la corrosión mostrada por el acero AISI 316L con recubrimiento de Al con y sin tratamiento térmico, se debe a la falta de productos de la fase  $\text{LiAlO}_2$ , y esto se debe al desprendimiento del recubrimiento de Al por la poca adhesión que tuvo sobre el sustrato. Los valores de impedancia obtenidos para estas muestras fue similar a los obtenidos por los aceros AISI 316L sin recubrimiento.
- La fase  $\text{LiFeO}_2$  también es protectora pero no tanto como la fase  $\text{LiAlO}_2$ , esto se debe al contenido de Fe en esta fase y además es porosa, que lo hace susceptible al medio.
- Teóricamente, el tratamiento térmico aplicado al recubrimiento sobre el sustrato con el objetivo de difundir a un elemento o una especie, resultaría en el aumento en la resistencia a la corrosión. En la muestra AISI 310S+Al+TT, a pesar de haberse formado una capa de gran espesor y con contenido de Al, los resultados de EIS indican que esta muestra se comportó de la misma manera a la muestra que no le fue aplicado un tratamiento térmico.
- El buen comportamiento de recubrimiento de Al (Slurry) viene de la baja porosidad obtenida y de la buena adhesión al sustrato.
- El recubrimiento de Al (slurry) puede ser un gran candidato para utilizarse en los materiales utilizados en la zona del sello húmedo de celdas de combustible de carbonatos fundidos, debido a su bajo costo y alta eficiencia.

- La técnica de deposición del Al (CVD) necesita ser optimizada para poder obtener resultados satisfactorios.
- La técnica de análisis de EIS, así como las técnicas complementarias de caracterización de SEM-EDS y XRD, permitieron conocer el mecanismo de corrosión de las muestras analizadas.



# 7 REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

**Bibliografía General**

Leo J. M. J. Blumen and Michael N. Mugerwa. *Fuel Cell System*.

Karl Kordesch and Günter Simader. *Fuel Cells and Their Applications (+)*

**Referencias**

- 1.- [www.ttcorp.com/fccg/fc\\_what1.htm](http://www.ttcorp.com/fccg/fc_what1.htm).
- 2.- J.R. Selman, *Energy* 11, 153 (1986)
- 3.- A.J. Appleby and F.R. Foulkes, *FUEL CELL HANDBOOK* (Van Nostrand Reinhold, New York), 1989) p. 560.
- 4.- K. Kinoshita, F.R. McLarnon, and E.J. Cairns, *FuelCells: A Handbook* (U.S: Department of Energy, Morgantown, Wv, 1988), DOE/METC88/6096.
- 5.- *FUEL CELL SEMINAR ABSTRACTS*, October 23-26, 1988, Long Beach, CA; sponsored by the National Fuel Cell Coordinating Group.
- 6.- P.G.P. Any and A.f. Sammells, *J. Electrochem. Soc.* 127, 1287(1980)
- 7.- J. Jewolski and I. Soski, *J. Appl. Electrochem.* 14, 135 (1984)
- 8.- A.J. Appleby and S.B. Nicholson, *J. Electroanal. Chem.* 53,105 (1974), 83,309 (1977), 112,71 (1980).
- 9.- S.H. Lu, *Ph.D. Thesis* (Illinois Institute of Technology, Chicago, 1985)
- 10.- I. Uchida, T. Nishina, Y. Mugikura, and K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.* 206, 229 (1986).
- 11.- I. Uchida, Y. Mugikura, T. Nishina, and K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.* 206,241 (1986)
- 12.- H. Urushibata and T. Murahashi, *ECN Contributions to the international fuel cells conference*, edited by K. Joon, P.C. Van der Laag, and D. Jansen, Makuhary, Japan, 3-6 february 1992, paper III-E-2 (1991)
- 13.- N. Giordano, S. Freni, R. Quagliata, S. Cavallaro, and P. Cabonaro, *J. Electrochem. Soc.* 135, 910 (1988)
- 14.- Y. Yamamasu, T. Kakihara, E. Kasai, and T. Marita, *ECN Contributions to the international fuel cell conference*, edited by K. Joon, P.C. Van der Laag, and D. Jansen, Makuhary, Japan, 3-6 february 1992, paper III-B-2(1991)
- 15.- J. R. Selman and L.G. Marianowsky, *Molten salt technology*, edited by D.H. Lovering (Plenum Press, New York, 1982), pp. 323-393
- 16.- R.B. Swaroop, J.W. Sim, and K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc., Electrochemical Science and Technology* 125, 1799-1800 (1978)
- 17.- R. A. Donado, L. G. Marianowski, H. C. Maru, and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* 13, 2535(1984).
- 18.- G. I. Anderson and P. C. Garrigan, *In Proc. Symp. molten carbonate fuel cell technology*. (R. Selman and T. D. Clear, eds.), PV84-13 (The electrochemical Society, Pennington, NJ. 1984), p. 229.

- 19.- A. Pigeaud, c. Y. Yuh, and S. F. Hon, *In Proc. First Ann. Fuel Cells Contributors Rev. Meeting.* (W. S. Huber, ed.) DOE/MET-89/6105, 1989, p. 214.
- 20.- P. Biedenkopf, M. Spiegel, H. J. Grabke, *Materials and Corrosión* 48(1997) 477.
- 21.- G. J. Lanz, A. Conte, *E. Neuenschwander, Corrosion* 19 (1963)292.
- 22.- G. J. Lanz, A. Conte, *Corrosion* 20 (1964)237.
- 23.- F.J.Pérez, D:Duday, M.P. Hierro and C. Gómez, to be published.in *Oxidation of metals.*
- 24.- T.I. Manukhina and V. I. Elkina, *Rasplavy* 6 (1992) 65. Tomado del artículo 40.
- 25.- T.I. Manukhina and V. I. Elkina, *Rasplavy* 4 (1996) 58. Tomado del artículo 40.
- 26.- D. A. Shores, P. Singh, *Proc. Electrochem. Soc.* 84-13 (1984) 271.
- 27.- C. Yuh, R. Johnson, M. Farooque, H. Maru, *In molten carbonate fuel cell technology*, (D. Shores, H. Maru, I. Uchida, J. R. Selman, eds) p. 158, The Electrochemical Society proceedings Series PV93-3, Pennington, NJ, 1993.
- 28.- C. Yuh, *In molten carbonate fuel cell technology*, (D. Shores, H. Maru, I. Uchida, J. R. Selman, eds) p. 368, The Electrochemical Society Proceedings Series PV90-6, Pennington, NJ, 1990.
- 29.- W. A. Ghanem, *Steel Res.* 64(1993) 317.
- 30.- M. Spiegel, P. Biedenkopf, H. J. Grabke, *Corrosion Sci.* 39 (1997) 1193.
- 31.- F.J. Pérez, D. Duday, M. P. Hierro and C. Gómez, *M. Romero and L. Daza, Oxid. Met.* 53 Nos. ¾ (2000)
- 32.- K. Masamura, M. Takemura, M. Nishida, *6<sup>th</sup> Grove Fuel Cell Conference Proceedings, London, 1999.*
- 33.- B. Y. Yang and K. Y. Kim, *In: molten carbonate fuel cell technology*, (D. Shores, H. Maru, I. Uchida, J. R. Selman, eds.) pp. 286-295, The Electrochemical Society Proceedings Series PV97-4, Pennington, NJ, 1997.
- 34.- J. P. T. Vossen, R. C. Makkus, J. H. W. De Wit, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 66.
- 35.- J. P. T. Vossen, *Ph. D. Thesis, Delft University of Technology*, The Netherlands, published by The Netherlands Energy Research Foundation ECN, Petten (1994).
- 36.- L. Daza, *CSIC Report, Spain, December 1996.*
- 37.- H. S. Hsu, *In Proceedings of Corrosion 86, paper No. 85*, Houston, Texas, 1986.
- 38.- H. S. Hsu, J. H. De Van, M. Howell, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 3038
- 39.- S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2713.
- 40.- P. Biedenkopf, M. Spiegel, H. J. Grabke, *Materials and Corrosion* 48 (1997) 731.
- 41.- K. N. Lee, D. A. Shores, *In high temperature materials chemistry-III*, eds. Z. A. Munir and D. Cubicciotti, Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1985,234.
- 42.- L. G. Marianowski, *private communication* (Institute of Gas Technology, 1984)
- 43.- S. Sato, *In Proc. 2<sup>nd</sup>. Symp. molten carbonate fuel cell technology* (J. R. Selman, D. A. Shores, H. C. Maru, and i. Uchida, eds.), PV90-16 (The Elelctrochemical Society, Pennington, NJ, 1990), p. 137.

- 44.- D. A. Shores and P. Singh, *In Proc. Symp. molten carbonate fuel cell technology* (J.R. Selman and T.D. Claar, eds.), PV84-13 (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1984, p. 271)
- 45.- C. Y. Yuh, *In Proc. 2<sup>nd</sup> Symp. molten carbonate fuel cell technology* (J. R. Selman and T. D. Claar, eds.), PV90-16 (The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ, 1990, p. 368)
- 46.- P. Spiteri, P. Saint-Paul, G. Picard, H. Lefebvre and B. Tremillon, *Mat. Sci. Eng.* 87 (1987)369.
- 47.- Y. Fujita, T. Nishimura, J. Hosokawa, H. Urushibata, A. Sasaki, *In molten carbonate fuel cell technology.* (D. Shores, H. Maru, I. Uchida, J. R. Selman, eds) p. 305, The Electrochemical Society Proceedings Series PV97-4, Pennington, NJ, 1997.
- 48.-B. Zhu, G. Lindbergh, D. Simonsson, *Corrosion Sci.* 41 (1999) 1497.
- 49.- M. Azz, J. J. Rameau, *Corrosion Sci.* 30 (1990) 439.
- 50.- T. Nishina, S. Ohuchi, K. Yamada, I. Uchida, *J. Electroanal. Chem.* 408 (1996) 181.
- 51.-E. R. Hwang, S. G. Kang, *J. Mat. Sci. Letters* 16 (1997) 1387.
- 52.- M. Keijzer, G. Lindbergh, K. Hemmes, P. J. J. M van der Put, J. Scoonman and J. H. W. de Witt., *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2508.
- 53.- J. Ernesto Indacochea, Ira bloom, Thomas G. Benjamin and Michael Krumpelt., *J. Mater. Res.*, Vol. 13, No. 7, Jul 1998.
- 54.- F.J.Pérez, D. Duday, M.P. Hierro, C. Gómez, A. Agüero, M.C. García, R. Muelas and A. Sánchez. "Hot corrosión study of slurry coated separator plates of molten carbonate fuel cells".
- 55.- Hocking M. G, V. Vasantasree, P. S. Sidky. *Metallic and ceramic coatings: production, High Temperature Properties and Applications.* p. 13-221, Pub. Logman 1989.
- 56.- T. S. Sudarshal. *Surface modification technologies, an engineers guide*, Materials Modification Inc., Falls Church, Virginia 1989.
- 57.- George Y. Lai. *High temperature corrosion of engineering alloys*, ASM International, 1990.
- 58.- J. H. Lindsay. *Coatings and coatings processes for metals*, ASM International, 1998.
- 59.- W. J. Quadackers and P. J. Ennis, *The oxidation behaviour of ferritic and austenitic steels in simulated power plant service environments*, Germany, *Proceedings COST Materials for advanced power engineering* 1998, pp.l. 123-l.138.
- 60.- Y. Fukuda, K. Tamura and T. Sato, *Steam oxidation of high Cr ferritic steels*, Japan. *Proceedings COST Materials for advanced power engineering* 1998, pp. l461-469.
- 61.- Nava-Paz J. C, Knodler, *Steam oxidation of ferritic steels*, *Proceedings COST Materials for advanced power engineering* 1998, pp. l451-460.
- 62.- D. J. Hal, S. R. Saunders, *Inhibition of steam oxidation of 2.25CRMo steel at 873°K*, *Proceedings Eurocorr 87*, pp 274-284.
- 63.- H. F. Bittner, J. T. Bell and J. F. Land, *Steam oxidati6n of Fe-32%Ni-23%Cr alloys with manganese and carbon.* *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 127, No. 4, April 1980 pp. 902-906.

- 64.- J. Stringer, EPRI, USA. *Coatings in the electricity industry: past, present and opportunities for the future*, *Surface coatings and technology* 108-109, 1998, 1-9.
- 65.- J. C. Griess, J. H. DeVan and W. A. Maxwell, *Long term corrosion of Cr-Mo steels in superheated steam at 482 and 538°C*, *Materials performance*, January 1982, pp. 18-24.
- 66.- P. Rowley, J. A. Little, *Influence of boride coatings on the oxidation in superheated steam of an Fe-9Cr-1Mo alloy*, *Journal of materials science letters* 8, 1989, pp. 905-907.
- 67.- Yusuke Minami, Akira Tooyama, Mikihiro Seki, Kazuo Nonaka and Kunitoshi Koga, *Steam oxidation resistance of shot blasted stainless steel tubing after 10 year service*, *NKK Technical Review No. 75*, 1996, pp.1-10.
- 68.- M. Staubli, W. Bendick, J. Orr, F. Deshayes, C. Henry, *European collaborative evaluation of advanced boiler materials*, *Proceedings COST Materials for advanced power engineering* 1998, pp. 187-104.
- 69.- J. D. Culp, B. Fitzgerald and D. L. Kummer, *Slurry coating application technology*, *Proceedings of the Electrochemical Society Inc.*, New York 1967, p. J26-8 of 413pp.
- 70.- M. N. Singh and Inder Singh, *High temperature resistant slurry based coating for steel*, *Proc. Int. Conference on corrosion. CONCORN 97*, India, pp. 724-750.
- 71.- C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, *Solartron Instruments Group*, SOLARTRON SCHLUMBERGER, Solartron Electronic Group, Farnborough, Hants, U.K., 1980.
- 72.- D. D. Macdonald and M. C. H. McKubre, *"Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science"*. ASTM Spec. Tech. Publ. STP 727 (1981).
- 73.- M. C. H. McKubre and D. D. McDonald, *"Electronic Instrumentation for Electrochemical Studies"*. In a *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (J. O' M. Bockris, B. E. Conway, and E. Yeager, eds.), Plenum, New York, 1984.
- 74.- D. D. Macdonald, *Transient techniques in Electrochemistry*. Plenum, New York, 1977.
- 75.- M. Touzet, M. Cid, M. Puggali and M. C. Petit, *Corros. Sci.*, 34, 1187 (1993).
- 76.- K. Darowicki, *Corros. Sci.*, 37, 913 (1995).
- 77.- R. Barajas Garcia. *Tesis Doctoral "Aplicación de medidas de impedancia al estudio del comportamiento anticorrosivo de pinturas ricas en zinc"*, (1990). U.C.M
- 78.- A. Conde Campo. *Tesis Doctoral "Estudio electroquímico del proceso de corrosión de las aleaciones de aluminio - litio de interés espacial"*,(1996). U.A.M
- 79.- *"Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)"* EG&G Princeton Applied Research (1989).
- 80.- R. Cottis and S. Turgoose. *Electrochemical impedance and noise*. Serie Corrosion testing made easy. Syrett B. C. Editor. NACE International. USA, 1999.
- 81.- D. Landolt. *Traite des materiaux*, Tome 12. *"Corrosión et chemie de surfaces des metaux"*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- 82.- *"Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques"*, Technical Report. Schlumberger Instruments
- 83.- *"Electrode Kinetics for Chemist, Chemical Engineers and Material Scientist"*, (1993).

- 84.- "An introduction to Electrochemical Impedance Measurement", Technical Report Number 006/91 schlumberger Tech.
- 85.- A. J. Appleby, and S. B. Nicholson, *J. Electrochem. Soc.* 83, 309 (1977)
- 86.- A. J. Appleby, and S. B. Nicholson, *J. Electrochem. Soc.* 112, 71 (1980)
- 87.- S. H. Lu, and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* 137, 1125 (1990)
- 88.- S. W. Smith, W. M. Vogel, and S. Kapelmer, *J. Electrochem. Soc.* 129, 1168 (1990)
- 89.- G. B. Dunks and D. Stelman, *Inorg. Chem.* 22, 2168 (1983)
- 90.- W. H. A. Peelen, K. Hemmes, and J. H. W De Wit, *Electrochim. Acta*, 43, 763 (1997)
- 91.- P. Kofstad, *High temperature Corrosion*. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 1988
- 92.- H. Schmalzried, *Z. Physik Chem.* NF33, 111 (1962)
- 93.- B. A. Boukamp, *Equivalent Circuit User's Manual*, 2nd. ed. University of Twente, Einshede (1989).
- 94.- J. Sangster and A. D. Pelton, *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 8, ed. J. c. Cook and H. F. McMurdie, 1989.

---

## Apéndice A

Después de la deposición de oro (Au) por medio de "sputtering" se realizó la deposición de níquel (Ni) con el objetivo de proteger los productos formados sobre la superficie de las muestras estudiadas. La electrodeposición tuvo las siguientes características:

Preparación de la disolución:

Sulfato de Ni (  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ) = 240 gr / L.

Cloruro de Ni (  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ) = 45 gr / L.

Acido bórico (  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ) = 30 gr / L. .

Electrodos:

Referencia (E. R): Hilo de Platino (Pt)

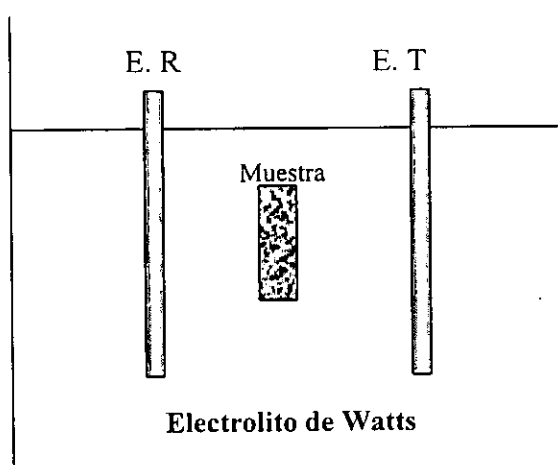
Trabajo (E. T): Hilo de Platino (Pt)

Contraelectrodo: Muestra

Temp: 60 °C

Potencial: 0.6 V

Corriente  $\cong$  0.05 Amp.



---

## Apéndice B

Para poder decir que la fase  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es mucho más básico que la fase  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , y que debido a eso se forman productos de corrosión conteniendo Li esta basado en lo siguiente:

De acuerdo a cálculos termodinámicos de equilibrio:



han mostrado los siguientes valores para  $\Delta G^\circ$  a  $650^\circ\text{C}$ :

$$\text{A} = \text{Li}; \Delta G^\circ = 79.994 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{A} = \text{K}; \Delta G^\circ = 251.598 \text{ kJ/mol}$$

De esto, Sangster y Pelton<sup>(94)</sup> determinaron las actividades del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a  $650^\circ\text{C}$  en una mezcla eutéctica de  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  como:

$$A(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0.34$$

$$A(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0.14$$

De esto valores, las actividades del  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  en una mezcla eutéctica de  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  a  $650^\circ\text{C}$  y  $p(\text{CO}_2) = 0.15 \text{ bar}$  son:

$$A(\text{Li}_2\text{O}) = 6.5 \times 10^{-6}$$

$$A(\text{K}_2\text{O}) = 5.5 \times 10^{-15}$$

Es así como se dice que el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es mucho más básico que el  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

---