



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 223**

51 Int. Cl.:
C22C 38/22 (2006.01) **C22C 38/26** (2006.01)
C22C 38/28 (2006.01) **C21D 9/00** (2006.01)
H01M 8/00 (2006.01) **H01M 8/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02786758 .9**
96 Fecha de presentación : **21.11.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1448803**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

54 Título: **Uso de un acero inoxidable ferrítico con fluencia a alta temperatura.**

30 Prioridad: **30.11.2001 US 998487**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2011

73 Titular/es: **ATI PROPERTIES, Inc.**
1600 N.E. Old Salem Road
Albany, Oregon 97321-0580, US

72 Inventor/es: **Grubb, John, F.**

74 Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 362 223 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de un acero inoxidable ferrítico con fluencia a alta temperatura.

5 La presente invención es dirigida al uso de una aleación de acero inoxidable ferrítico. más particularmente, la presente invención está dirigida al uso de una aleación de acero inoxidable ferrítico con estabilidad microestructural y propiedades mecánicas que la hacen particularmente adecuada para aplicaciones de alta temperatura. Tales aplicaciones incluyen, separadores y, interconexiones de recogida de corriente en las pilas de combustible de óxido sólido.

10

Descripción del resumen de la invención

15 Las pilas de combustible son medios de generación de energía eléctrica ecológicos y altamente eficientes. El principio básico detrás de la operación de pilas de combustible es la generación de electricidad mediante la combustión de combustible. El combustible es separado de un oxidante por una barrera permeable conocida como un electrolito. Los átomos de hidrógeno en el lado de combustible del electrolito se ionizan. Los protones resultantes pasan a través del electrolito, mientras que los electrones liberados viajan a través de un circuito externo. En el lado aire del electrolito, opuesto al lado de combustible, dos protones combinan con un átomo de oxígeno y dos electrones para crear una molécula de agua, liberando calor y completando el circuito eléctrico. La energía es extraída del proceso usando los electrones en el circuito externo para hacer el trabajo. Para pilas de combustible que funcionan a temperaturas más altas, el calor liberado de la reacción en el lado aire puede también ser usado para la reformación de combustible o aplicaciones de calentamiento, incrementando la eficiencia del funcionamiento general de la pila.

25

Un tipo de pila de combustible que actualmente despierta gran interés es la pila de combustible de óxido sólido (SOFC). Las SOFC operan a altas temperaturas (1450-1800°F (788-982°C)), lo cual significa que pueden internamente reformar los combustibles de hidrocarburos comunes tales como el gas natural, combustible diésel, gasolina, alcohol, y gas de hulla en hidrógeno y monóxido de carbono. La reformación interna recicla la energía térmica y elimina la necesidad de costosos catalizadores de metales del grupo de platino. Hidrógeno y monóxido de carbono son usados como combustibles en SOFC. Hidrógeno se combina con oxígeno en una modificación de la reacción genérico de pila de combustible detallada anteriormente. El electrolito es una cerámica oxidada, la cual es permeable a iones de oxígeno (O^{2-}), más que a protones. Así, la SOFC funciona en una dirección contraria en relación con otros tipos de pilas de combustible. Además de la combustión de hidrógeno, el monóxido de carbono se oxida a dióxido de carbono en el ánodo, liberando calor. Esto es una ventaja porque el monóxido de carbono está presente en combustibles sin refinar y puede envenenar a las pilas de combustible de baja temperatura, reduciendo la eficiencia de la operación. Las SOFC pequeñas operan con rendimientos de hasta 50%. Para alcanzar incluso una mayor eficiencia, las SOFC de tamaño mediano y grande pueden ser combinadas con turbinas de gas. La eficiencia resultante de un conjunto combinado de SOFC-turbina de gas puede llegar al 70%.

30

Existen muchas variantes del diseño básico SOFC. El electrolito es normalmente una forma de zircona que ha sido estabilizada mediante la adición de óxidos para inhibir los cambios de estructura y proporcionar alta conductividad iónica cuando es calentado a altas temperaturas. Tales materiales óxido-estabilizado son generalmente conocidos, y son referidos en este documento, como "zircona estabilizada". Comúnmente las SOFC incluyen zircona estabilizada con itria (YSZ) como el electrolito de zircona estabilizada. Un coeficiente reportado de expansión térmica (CTE) de YSZ, entre 20°C (68°F) y 1000°C (1832°F), es unos 11×10^{-6} por °C.

45

Una SOFC tubular, de construcción relativamente simple, la cual opera a temperaturas extremadamente altas (1800°F (982°C)) y es grande en tamaño, ha sido desarrollado. Una SOFC tubular puede ser ampliada en tamaño incrementando el tamaño y número de tubos SOFC individuales en el dispositivo, más recientemente, la SOFC "planar" (PSOFC) ha sido desarrollada. Las PSOFC son relativamente compactas y son construidos mediante apilamientos de pilas planas. Las placas de ánodo y cátodo son normalmente materiales cerámicos. Los cermets níquel-zircona permeables han sido también usados para el ánodo.

50

55 Son necesarias interconexiones para recoger los electrones generados por una pila de combustible. Las interconexiones también funcionan como un separador físico para la oxidación y la reducción de corrientes de gas. Por consiguiente, el material usado para formar interconexiones de pila de combustible debe ser eléctricamente conductor, resistente a la oxidación, y mecánicamente estable, y debe tener propiedades de expansión térmica sustancialmente equiparables a las de los componentes de cerámica de la pila, que puede ser físicamente dispuesta adyacente a las interconexiones. Hasta hace poco, las interconexiones de SOFC fueron comúnmente fabricadas de material cerámico que es eléctricamente conductor a altas temperaturas, comúnmente $LaCrO_3$ dopado con CaO o SrO. Aunque las cerámicas normalmente son estables cuando son sometidas a altas temperaturas por periodos prolongados, las cerámicas también son frágiles y relativamente costosas, y son malos conductores de la electricidad con relación a los metales. Algunas interconexiones metálicas han sido fabricadas de una aleación basada en cromo desarrollada para ese propósito. La aleación proporciona una adecuada resistencia a la oxidación y un buen paralelismo de expansión térmica con zircona estabilizada. Sin embargo, la ruta de polvo metalúrgico usada para producir la aleación la hace muy costosa, lo cual agrega un costo sustancial a las SOFC producidas a partir de la aleación.

65

ES 2 362 223 T3

La fabricación de interconexiones SOFC de acero inoxidable puede proporcionar ventajas sobre la cerámica porque los aceros tendrían mayor conductividad eléctrica y pueden ser de una forma menos frágil que la cerámica. Sin embargo, problemas asociados con el uso de aceros inoxidables en aplicaciones de interconexión SOFC incluyen oxidación, expansión térmica, y problemas de fluencia. La oxidación puede reducir la capacidad de un acero inoxidable para conducir corriente, reduciendo así la producción de la pila a la larga. Los aceros inoxidables austeníticos estándares no proporcionan un buen paralelismo de expansión térmica con los electrolitos de cerámica convencionales de SOFC. Los aceros inoxidables ferríticos que pueden proporcionar un buen paralelismo de expansión térmica con los electrolitos de cerámica normalmente exhiben baja resistencia a la fluencia. Por ejemplo, las ensayos realizadas por el presente inventor en varios aceros inoxidables disponibles en el mercado, incluyendo aleaciones E-BRITE® (UNS S44627), AL 29-4-2® (UNS S44800) y ALFA-IV® (*Alloy Digest* SS-677, ASM Internacional), han demostrado que la aleación E-BRITE® tiene expansión térmica aceptable para uso en SOFC, buena estabilidad térmica, y forma el óxido Cr₂O₃ deseable. La resistencia a la fluencia de la aleación E-BRITE®, sin embargo, es menos de lo deseable para aplicaciones SOFC.

Así, existe una necesidad de una aleación de acero inoxidable mejorada con resistencia a la fluencia a alta temperatura, buena estabilidad térmica, y otras características que lo hagan adecuado para uso actual en interconexiones de recogida de corriente en SOFC's y para su uso en otras aplicaciones de alta temperatura, como en equipos para el proceso químico, petroquímico, generación de energía eléctrica, e industrias de control de la contaminación, así como en el hardware de horno y equipos para la manipulación de metales fundidos.

Resumen de la invención

La presente invención se dirige a la necesidad descrita anteriormente proporcionando el uso de un acero inoxidable ferrítico según la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas.

Un método para hacer una aleación de acero inoxidable ferrítico también se describe.

El acero es recocido en solución y luego enfriado desde la temperatura de recocido. El recocido en solución preferentemente se realiza a una temperatura que es al menos la mayor de la temperatura prevista de servicio de la aleación y 1600°F (871°C). Si se desea, el acero inoxidable recocido en solución es precipitado por tratamiento térmico para endurecer el acero.

El acero inoxidable de la presente invención exhibe propiedades mecánicas de alta temperatura mejoradas, incluyendo resistencia a la fluencia a alta temperatura mejorada, respecto a otros aceros inoxidables ferríticos. El acero también debe exhibir un buen paralelismo de expansión térmica con YSZ, la zircona estabilizada comúnmente usada como electrolito en SOFC. Así, el acero es adecuado para el uso en SOFC como interconexiones de corriente y separadores de flujo y puede ser usado en lugar de la cerámica. El acero puede también ser adecuado para su uso en aplicaciones de alta resistencia y de alta temperatura incluyendo, por ejemplo; dispositivos de sensor de oxígeno, determinados procesos químicos, petroquímica, generación de energía eléctrica, y equipos de control de contaminación, hardware de horno de alta temperatura, y equipos de manipulación de metal fundido.

El lector apreciará los detalles y ventajas anteriores de la presente invención, así como otros, tras la consideración de la siguiente descripción detallada de realizaciones de la invención. El lector también puede comprender detalles y ventajas adicionales de la presente invención al fabricar y/o usar del acero inoxidable de la presente invención.

Breve descripción de las figuras

Fig. 1 es un gráfico de tamaño de grano ASTM como una función de temperatura de recocido para varios aceros inoxidables ferríticos;

Figs 2(a)-(c) son gráficos ilustrando varias propiedades mecánicas para varios aceros inoxidables ferríticos ensayados a varias temperaturas;

Fig 3 es un gráfico de tiempo a 1% de deformación por fluencia en función de la tensión aplicada para varios aceros inoxidables ferríticos ensayados a temperaturas de ensayo de (a) 800°C (1472°F), (b) 850°C (1562°F), y 900°C (1652°F);

Fig 4 es un gráfico de tiempo a 2% de deformación por fluencia como una función de tensión aplicada para varios aceros inoxidables ferríticos a temperaturas de ensayo de (a) 800°C (1472°F), (b) 850°C (1562°F), y (c) 900°C (1652°F);

Fig 5 es un gráfico de tiempo hasta rotura como una función de tensión aplicada para varios aceros inoxidables ferríticos a temperaturas de ensayo de (a) 800°C (1472°F), (b) 850°C (1562°F) y (c) 900°C (1652°F);

Fig 6 es un gráfico de cambio de peso como una función de tiempo de exposición al aire ambiente a (800°C (1472°F) y muestra los datos de oxidación isotérmica para varios aceros inoxidables ferríticos;

ES 2 362 223 T3

Fig 7 muestra los datos de oxidación isotérmica obtenidos al exponer varios aceros inoxidable ferríticos al aire ambiente a 800°C (1472°F);

Fig 8 muestra los datos de oxidación isotérmica obtenidos al exponer varios aceros inoxidable ferríticos al aire ambiente a 900°C (1652°F); y

Fig 9 muestra valores promedio de ciclos hasta rotura (CTF) como una función de temperatura de ciclo para muestras de 0.05 mm (0.002") de grosor de varios aceros inoxidable ferríticos.

10

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

Se ha postulado que la sustitución de interconexiones cerámicas de SOFC con interconexiones de acero inoxidable ofrecería ventajas. El trabajo inicial en esta área, sin embargo, reveló inconvenientes en los varios aceros inoxidable existentes considerados. Por ejemplo, se encontró que materiales austeníticos basados en níquel exhiben un pobre coeficiente de ratio de expansión térmica. Se encontraron deficientes las aleaciones ferríticas formando alúmina debido a que no son eléctricamente conductoras después de que se oxidan.

El inventor también evaluó algunos aceros inoxidable ferríticos disponibles en el mercado ofrecidos por Allegheny Ludlum Corporation, Pittsburg, Pennsylvania, bajo las marcas AL 29-4-2[®], ALFA-IV[®], y E-BRITE[®] a temperaturas elevadas por su idoneidad como interconexiones en SOFC. La aleación AL 29-4-2[®] es descrito por designación UNS S44800 y está listado en varias de las denominaciones ASTM, incluyendo A240. Los límites de composición normales (en porcentaje en peso) para la aleación AL 29-4-2[®] son 28.0-30.0 cromo, 3.5-4.2 molibdeno, 2.0-2.5 níquel, completados con hierro e impurezas residuales. La aleación ALFA IV[®] es una aleación propietaria que está generalmente descrita en la Patente U.S. No. 4,414,023, y tiene una composición nominal de 20 por ciento en peso de cromo, 5 por ciento en peso de aluminio, y 0.3 por ciento en peso de metales de tierras raras. La aleación E-BRITE[®] nominalmente es un acero inoxidable de 26 por ciento en peso de cromo, 1 por ciento en peso de molibdeno que está generalmente descrito en la Patente U.S. No. 3,807,991.

Se encontró que la aleación AL-29-4-2[®] sufre fragilización grave a temperatura alta debido a la precipitación extensiva de la fase sigma. La aleación ALFA-IV[®] exhibió expansión térmica por encima de un nivel adecuado y se encontró que forma una película Al₂O no conductora indeseable. La aleación E-BRITE[®] se encontró generalmente más aceptable para aplicaciones de interconexiones de SOFC que las aleaciones AL-29-4-2[®] y ALFA-IV[®], pero seguía siendo inadecuada, principalmente a la resistencia a la fluencia inaceptablemente baja a temperaturas altas.

Un acero inoxidable ferrítico con propiedades mecánicas mejoradas a alta temperatura, incluyendo resistencia mejorada a fluencia a alta temperatura, respecto a la forma comercial de aleación E-BRITE[®] sería ventajoso en aplicaciones tales como interconexiones de SOFC y en otras aplicaciones de alta temperatura. Mediante experimentación, la presente invención identificó tal acero inoxidable ferrítico, incluyendo más de 25 por ciento en peso de cromo, 0.75 hasta 1.5 por ciento en peso de molibdeno, hasta 0.05 por ciento en peso de carbono, 0.4 hasta 1 por ciento en peso de niobio. Preferiblemente, el contenido del carbono de la aleación es limitado a 0.005 por ciento en peso, pero, como se detalla más adelante, la presencia de niobio u otro formador de carburo como el titanio en la aleación debería proporcionar estabilización del carburo hasta el más amplio límite de 0.05 por ciento en peso.

El acero inoxidable ferrítico de la presente invención es además caracterizado porque tiene al menos una propiedad de fluencia seleccionada de la resistencia a rotura en fluencia de al menos 6.9 MPa (1000 psi) a 900°C (1652°F), tiempo hasta 1% de deformación por fluencia de al menos 100 horas a 900°C (1652°F) bajo una carga de 6.9 MPa (1000 psi), y tiempo hasta 2% de deformación por fluencia de al menos 200 horas a 900°C (1652°F) bajo una carga de 6.9 MPa (1000 psi).

Debido a que YSZ es un electrolito común de zircona estabilizada en SOFC, el acero de la presente invención preferiblemente tiene un CTE dentro de aproximadamente 25% del CTE de YSZ entre 20°C (68°F) y 1000°C (1832°F). Como se describe arriba, el CTE de YSZ dentro de ese rango de temperatura es de unos 11×10^{-6} por °C. Así, un rango dentro de aproximadamente 25% de ese valor CTE es de unos 8.25 a unos 13.75×10^{-6} por °C.

Una pequeña fluencia y/o relajación de tensión de los elementos metálicos de un SOFC a temperatura de operación dejará el dispositivo esencialmente libre de tensión después de algún tiempo a temperatura. Cuando la SOFC es posteriormente enfriada, si el CTE del metal es menor que la del electrolito de zircona estabilizada, el metal será colocado a compresión mientras que la cerámica es colocado a tensión. Es bien sabido que los materiales frágiles preferentemente son cargados a compresión y pueden fallar inesperadamente cuando se cargan a tensión. Así, es preferible que el metal tenga un CTE al menos tan grande como la cerámica óxido-estabilizada. Por lo tanto, el CTE del acero inoxidable ferrítico de la presente invención preferentemente es al menos tan grande, y puede ser hasta un 25 por ciento mayor que, el CTE de zircona estabilizada, como el YSZ, entre 20°C (68°F) y 1000°C (1832°F). El inventor ha descubierto además que para optimizar las propiedades del acero inoxidable ferrítico de la invención para aplicaciones de interconexiones de SOFC, el acero preferentemente es recocido en solución y luego enfriado desde la temperatura de recocido durante el proceso. El recocido en solución preferentemente se realiza a una temperatura

ES 2 362 223 T3

que es al menos la mayor de la temperatura de servicio prevista de la aleación y 1600°F (871°C). El inventor encontró que el recocido de la aleación a temperaturas excesivas (por ejemplo, más de 2200°F (1204°C)) por periodos largos puede llevar a un crecimiento excesivo de grano, que puede deteriorar la dureza y conformabilidad de la aleación. El enfriamiento rápido desde la temperatura de recocido, como se produce por temple con agua, no se encontró que fuera requerido, pero no es perjudicial. Un enfriamiento muy lento, como por el enfriamiento en horno, tampoco se ha considerado necesario. Generalmente se prefiere refrigeración por aire o refrigeración por medios alternativos a una velocidad equivalente. Para modificar ciertas propiedades mecánicas de la aleación para su uso en aplicaciones donde se requiere una mayor dureza, la acero inoxidable recocido en solución puede ser precipitado tratado mediante tratamiento térmico por medios convencionales.

El cromo contribuye a la resistencia de oxidación del acero inoxidable y a su formación de una escala Cr_2O_3 que es eléctricamente conductora a altas temperaturas. También es en gran parte responsable de la reducción de la expansión térmica del acero de modo que generalmente coincide con la de la zircona. Se cree que los aceros que incluyen menos que un 25 por ciento en peso de cromo no exhiben estas propiedades deseadas. Cuando el contenido de cromo se incrementa por encima del 35 por ciento en peso, sin embargo, el acero se vuelve más difícil de trabajar en caliente y, por lo tanto, más costoso de producir. Además, un acero que incluye un alto contenido de cromo sería más probable que forme una fase sigma (FeCr) intermetálica indeseable. En consecuencia, el contenido de cromo preferentemente no es mayor que un 35 por ciento en peso, más preferentemente no es mayor que un 30 por ciento en peso, y incluso más preferentemente no es mayor que un 27.5 por ciento en peso.

El molibdeno reduce la expansión térmica. También prevé el fortalecimiento de la solución sólida y en conjunción con el niobio forma el precipitado fortalecedor de fase Laves $\text{Fe}_2(\text{Nb}, \text{Mo})$. El molibdeno, sin embargo, incrementa sustancialmente la tendencia del acero inoxidable para precipitar la fase sigma indeseada, así como la igualmente indeseable fase chi ($\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo}$). El molibdeno también perjudica la resistencia a la oxidación del acero y puede, bajo ciertas circunstancias, promover una forma catastrófica de oxidación. Por estas razones, el contenido de molibdeno del acero inoxidable preferentemente es cuidadosamente controlado. Un contenido de molibdeno de unos 0.75 a unos 1.5 por ciento en peso, y más preferiblemente hasta aproximadamente 1.2 por ciento en peso, proporciona un equilibrio particularmente adecuado entre las influencias deseables e indeseables del elemento en las propiedades de la aleación. En particular, aleaciones experimentales producidas por el inventor incluyendo 0.9 a 1.1 por ciento en peso de molibdeno exhibieron un equilibrio particularmente deseable de propiedades.

El rol del carbono en los aceros inoxidables ferríticos es bien conocido. Se requieren contenidos de carbono menores que unos 0.010 por ciento en peso para obtener ductilidad en aleaciones no estabilizadas. Para optimizar las propiedades, se necesitan contenidos de carbono menores que 0.005 por ciento en peso. El contenido de niobio del acero inoxidable de la presente invención, sin embargo, mitigará muchos de los efectos del carbono. Por esta razón, contenidos de carbono hasta 0.05 por ciento en peso son aceptables si están presentes suficientes elementos formadores de carburo para estabilizar el contenido de carbono. Uno con conocimiento ordinario de la materia puede fácilmente determinar el contenido de elementos formadores de carburo que deben estar presentes en una aleación dada de la presente invención para estabilizar un contenido de carbono dado. Si deben formarse artículos soldados a partir de un acero de la presente invención, puede ser preferible respetar el límite superior preferido de 0.005 por ciento en peso para prevenir la fisuración en caliente de las soldaduras.

Se ha encontrado que pequeñas cantidades de niobio mejoran la resistencia a la fluencia o "hundimiento" en aceros inoxidables ferríticos. Estas adiciones de niobio, bajo las circunstancias correctas, producen una fina dispersión de precipitados de fase Laves ($\text{Fe}_2(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Mo})$). El contenido adecuado de niobio en el acero inoxidable de la invención fue determinado a través de la experimentación, como se describe abajo. Se cree que el titanio puede ser sustituido por una porción del niobio en la aleación. En adición, el tantalio es similar al niobio en su influencia en las propiedades de la aleación, pero es más pesado y sustancialmente más costoso que el niobio. Se cree que el tantalio puede ser sustituido por el niobio y titanio en su totalidad o en parte en base a que 2 por ciento en peso de tantalio es equivalente a 1 por ciento en peso de niobio y titanio. Así, se cree que las propiedades mejoradas del acero inoxidable de esta invención observadas por el inventor pueden lograrse incluyendo en el acero al menos uno de niobio, titanio, y tantalio, donde la suma de los porcentajes en peso de niobio, titanio, y tantalio satisface la siguiente ecuación:

$$0,5 \leq (\% \text{Nb} + \% \text{Ti} + \frac{1}{2} \% \text{Ta}) \leq 1$$

El acero de la invención preferentemente comprende 0.07 a no más de 0.50 por ciento en peso de titanio.

Un beneficio de la adición de titanio al acero inoxidable de la presente invención es que eliminará el nitrógeno de la solución como TiN . Esto evitará mejor la formación de precipitados de NbN y CrNbN , así conservando el niobio (una adición de aleación más costosa que el titanio) para la formación de deseables precipitados de fortalecimiento de fases Laves (Fe_2Nb). También se cree que la adición de titanio puede de forma similar eliminar el carbono de la solución y por tanto evitar mejor la formación de NbC y NbCN . También se observó que el titanio en cantidades por encima de 0.07 por ciento en peso parece mitigar el problema de fisuración de soldadura inducida por niobio.

ES 2 362 223 T3

Para garantizar mejor una mejora significativa en las propiedades a alta temperatura mientras se limitan costos asociados con las adiciones de aleación, la suma de los porcentajes en peso del niobio, titanio, y tantalio en el acero de la presente invención es más estrechamente controlada para satisfacer la siguiente ecuación:

$$0,5 \leq (\%Nb + \%Ti + \frac{1}{2}(\%Ta)) \leq 0,75$$

donde los contenido máximo y preferido de titanio son los mismos que para la ecuación anterior.

En adición a los elementos anteriores, el acero inoxidable ferrítico de la presente invención puede incluir adiciones de uno o más elementos de tierras raras. Estas adiciones de tierras raras opcionales incluyen, pero no se limitan a, hasta un 0.1 por ciento en peso de cerio y hasta un 0.05 por ciento en peso de lantano. Se ha demostrado que adiciones de elementos de tierras raras como adiciones de aleación son altamente beneficiosos para el incremento de la resistencia a la oxidación de aleaciones basadas en hierro. Tal efecto ha sido demostrado para itrio, lantano, y cerio. Los otros elementos de tierras raras tienden a ser progresivamente más costosos y menos efectivos, pero pueden utilizarse para ese propósito. No es necesario añadir sólo un único metal de tierra rara (REM) cuando se añaden tales elementos al acero inoxidable de la presente invención. La mezcla producida comercialmente de elementos REM conocidos como mischmetal puede ser utilizado para proporcionar un dopaje REM económico. Como se conoce en la materia, mischmetal es una mezcla derivada naturalmente de elementos metálicos de tierras raras que contienen 50 por ciento en peso de cerio, con el resto principalmente de lantano y neodimio.

Varios mecanismos han sido propuestos para el efecto de los elementos de tierras raras en la resistencia de oxidación de aleaciones de metales. Actualmente, el mecanismo más ampliamente aceptado está basado en la modificación de superficies internas, como límites óxido/óxido de grano e interfaz óxido/metal. Una modificación a este mecanismo es el modelo "interfaz envenenada", en el cual los átomos REM atan el azufre a la interfaz óxido/metal. La aceptación de este mecanismo se apoya en la constatación de que la reducción de azufre en aleaciones libres de REM a niveles muy bajos (menor que 1 ppm) tiene el mismo efecto que la adición de REM a aleaciones con contenido normal de azufre (3-100 ppm). Otras teorías que han sido propuestas incluyen mayor escala de plasticidad, promoción de la formación de óxido de protección, y modulación mecánica de la escala al metal por formación de puntas de óxido de tierra rara. Independientemente del mecanismo real, es la resistencia a la corrosión incrementada ofrecida por la adición de REM la que es significativa para la presente invención. Es importante no añadir una cantidad demasiado grande de REM, porque estos elementos tienen solubilidad limitada en aleaciones basadas en hierro, y el exceso de soluto forma una fase intermetálica indeseable, eutécticos profundos, o ambos, con deterioro muy significativo de trabajabilidad en caliente. Niveles altos de REM pueden también llevar a "contraimpurificación", la cual se caracteriza por la formación de islas de óxidos de REM y velocidades de oxidación incrementadas.

La adición de otros elementos no-REM también puede proporcionar mayor resistencia a la oxidación. En particular, el hafnio ofrece un beneficio similar al proporcionado por la adición de REM: el hafnio es, sin embargo, muy costoso. El zirconio es de costo mucho más bajo y puede ser sustituido en cantidades similares al hafnio, aunque el zirconio es menos efectivo. Al igual que con los elementos de REM, la cantidad de zirconio y/o hafnio incluidos en la aleación no debe ser demasiado grande o se formarán cantidades excesivas de fases intermetálicas indeseables. Además, el hafnio y/o zirconio pueden incluirse en la aleación en una cantidad combinada que es hasta de 0.05 por ciento en peso.

Se puede también hacer adiciones de otros elementos de aleación y aditivos conocidos en la materia para mejorar o proporcionar características adicionales a la aleación. Tales adiciones incluyen, por ejemplo, silicio, aluminio, tungsteno, y manganeso. El silicio es utilizado en la fabricación de acero como desoxidante. Promueve la precipitación de la fase de Laves, pero también la fase sigma indeseable. En solución sólida, el silicio endurece la ferrita y lo hace frágil. Así, si está presente, el contenido de silicio de la presente aleación preferentemente está limitado a menos que cerca de 1 por ciento en peso, y más preferentemente es menos que un 0.5 por ciento en peso.

El aluminio es a la vez un desoxidante y un endurecedor. Ya que el aluminio es un desoxidante más efectivo que el silicio, se necesita un contenido residual más bajo de aluminio para producir una oxidación completa. El contenido de aluminio, si está presente, preferentemente es menos que un 0.25 por ciento en peso, y más preferentemente estará en el rango de un 0.002 a un 0.05 por ciento en peso.

El tungsteno es generalmente similar al molibdeno en efecto, pero es más pesado, más costoso, y más difícil de fundir en la aleación. Puede introducirse junto con el molibdeno, pero si está presente es preferentemente mantenido a niveles menores que un 0.25 por ciento en peso.

El manganeso es añadido intencionadamente a los aceros al carbono para la mitigación de fragilidad en caliente inducida por azufre. Está normalmente presente en los aceros inoxidables, pero en la presente aleación preferentemente está limitado a menos de un 1 por ciento en peso, y más preferentemente es limitado a menos de un 0.5 por ciento en peso.

ES 2 362 223 T3

Impurezas inevitables puede estar presentes en el acero inoxidable de la invención. Entre las de importancia están el nitrógeno, cobre, azufre, y fósforo. Aleaciones Fe-Cr fundidas absorben fácilmente el nitrógeno en contacto con el aire. Como tal contenido de cromo en una aleación se incrementa por encima de 18 por ciento en peso, la eliminación del nitrógeno se vuelve cada vez más difícil. El nitrógeno en aceros ferríticos frecuentemente produce fragilización, ya sea a través de precipitación de nitruro de aluminio o de cromo. El contenido de nitrógeno del acero de la presente invención de preferencia se limita a menos de un 0.04 por ciento en peso, y es más preferiblemente limitado a menos de un 0.010 por ciento en peso. El azufre es una impureza inevitable en la siderurgia, y una que es generalmente indeseable. Se elimina fácilmente durante el refinado de descarbonación de argón oxígeno (AOD), pero no durante el refinado de fusión de inducción al vacío (VIM). Como es sabido por los expertos en la materia, AOD es un proceso de refinado secundario para la oxidación controlada del carbono en una fusión de acero en la cual oxígeno, argón, y nitrógeno se inyectan en un baño de metal fundido a través de toberas de montaje lateral sumergidas. VIM es un proceso de refinado y refundición en la cual el metal es fundido dentro de una cámara de vacío por calentamiento de inducción.

El azufre es preferiblemente reducido al nivel más bajo fácilmente alcanzable, y en cualquier caso preferiblemente no debe ser más de un 0.010 por ciento en peso. El fósforo es un reforzador de solución sólida de los aceros, y puede producir fragilidad. El fósforo no se elimina fácilmente de los aceros inoxidables, de modo que no puede ser fácilmente reducido a niveles extremadamente bajos, pero preferentemente se limita a menos de un 0.050 por ciento de peso. El cobre no es fácilmente eliminado durante la fabricación de acero, pero es mayormente inofensivo. Altos niveles de cobre (más de un 2 por ciento en peso) ponen en peligro la ductilidad en caliente y la trabajabilidad en caliente de los aceros inoxidables ferríticos. En la aleación E-BRITE®, el cobre está limitado a no más de un 0.025 por ciento en peso para proporcionar una mejor resistencia a la figuración por corrosión por tensión (SCC) en soluciones de cloruro de magnesio en ebullición. La alta resistencia a SCC no es un objetivo específico de la presente invención, y el cobre es preferentemente limitado a menos de un 0.25 por ciento en peso.

Antes de realizar ensayos que determinen las propiedades de varios aceros inoxidables ferríticos, seis 22.7 kg (cincuenta libras) coladas, designadas WC70 a WC75, con las composiciones establecidas en la Tabla 1 a continuación, fueron preparados por VIM. Todas las cifras mostradas son porcentajes en peso del peso total de la colada.

TABLA 1

Calor	WC70	WC71	WC72	WC73	WC74	WC75
C	0.0026	0.0026	0.0038	0.0022	0.0023	0.0033
Mn	0.054	0.055	0.060	0.049	0.052	0.053
P	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
S	0.0029	0.0027	0.0014	0.0011	0.0003	0.0006
Si	0.16	0.15	0.14	0.15	0.15	0.15
Cr	25.52	25.98	25.63	25.77	25.69	25.79
Ni	0.096	0.094	0.095	0.094	0.094	0.095
Mo	1.05	1.05	1.03	1.04	1.04	1.04
Al	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Nb	0.12	0.68	0.13	0.68	0.71	0.71
Ce	<0.001	<0.001	0.001	0.003	0.042	0.009
La	<0.001	<0.001	0.001	0.001	0.016	0.003
Zr	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.011
N	0.0010	0.0010	0.0008	0.0009	0.0011	0.0011

Las coladas WC70 y WC72 son representativas de aceros inoxidables ferríticos estándar que tienen 0.37 por ciento en peso o menos de niobio y 0.001 por ciento en peso de cerio, lantano, y zirconio. Las composiciones encontradas en las coladas WC70 y WC72 son típicas del acero inoxidable ferrítico E-BRITE®. Las coladas WC71, WC73, WC74, y WC75 tienen la composición general de la aleación estándar, con las siguientes modificaciones hechas por el presente inventor; la colada WC71 incluye mayor contenido de niobio; la colada WC73 incluye niobio y cerio; la colada WC74 incluye niobio, cerio, y lantano; y la colada WC75 incluye niobio, cerio, lantano, y zirconio. En la Tabla 1, el uso de "<0.001" en conexión con cerio, lantano, y zirconio indica que no se hizo adición intencionada de estos elementos y ese análisis químico mostró que las aleaciones carecían de una cantidad significativa de los elementos. Como veremos más adelante, las modificaciones del presente inventor a la composición de aleación E-BRITE® estándar proporcionan una mejora significativa en la estabilidad microestructural, propiedades mecánicas, y resistencia a la fluencia a la alta temperatura.

ES 2 362 223 T3

Las coladas de la Tabla 1 se convirtieron en lingotes y se procesaron antes del ensayo. Cada lingote se laminó transversalmente a 2200°F (1204°C), extendiendo el lingote a una barra de 5 pulgadas (127 mm) de ancho. Como se sabe en la materia, el laminado transversal es el laminado del artículo de metal en direcciones de laminado de unos noventa grados desde la dirección de un laminado previo. La barra laminada transversal fue luego laminada en caliente a una temperatura de al menos 2100°F (1149°C) con un número suficiente de pasadas a través de una serie de laminadores para proporcionar una banda de 0.125 (3.18 mm) de espesor. La banda laminada al caliente fue luego templada en agua, chorreada con granalla, decapada, y luego laminada en frío a una banda de 0.040 pulgadas (1.02 mm) de espesor.

Siguiendo al laminado en frío, muestras de la banda formada a partir de cada una de las coladas de la Tabla 1 se retuvieron para estudios de recristalización. El resto de cada banda fue recocido en continuo a 1980°F (1082°C) (aleaciones WC71-WC75) o a 1725°F (941°C) (aleación WC70) durante 30 segundos de tiempo a temperatura. Después del recocido, cada banda fue decapada por inmersión breve en sales de sodio fundido, y luego decapada en una mezcla de ácidos sulfúrico, nítrico y fluorhídrico. Una porción del material recocido de 0.040 (1.02 mm) de espesor fue además laminada en frío a hoja fina (0.002 pulgadas/0.051 mm de espesor) para ensayo de oxidación cíclica de vida de la banda.

Una variedad de ensayos, discutidos abajo, se realizaron en las bandas totalmente procesadas formadas de cada colada para determinar la estabilidad microestructural, propiedades mecánicas, resistencia a fluencia/rotura, y resistencia a la oxidación de las seis composiciones de aleación a temperaturas representativas de operación de SOFC.

I. Estudio de Recristalización

Muestras de la banda de 0.040 pulgadas (1.02 mm) de espesor de cada colada, las cuales habían sido previamente recocidas, decapadas y laminadas en frío, se evaluaron para estabilidad microestructural. Las probetas de cada colada fueron recocidas en un horno de mufla a temperaturas en el intervalo 1750-2000°F (954-1093°C) durante treinta segundos de tiempo a temperatura para simular exposiciones de recocido continuo en producción. Secciones longitudinales fueron luego montadas y pulidas para estudio metalográfico. El tamaño del grano se evaluó por norma ASTM E112 en la línea central de la muestra y cerca de la superficie de la muestra. Las Tablas 2 (mediciones línea central) y 3 (mediciones cerca de la superficie de la muestra) proporcionan resultados de tamaño de grano ASTM. Las mediciones de tamaño de grano difiriendo en dos puntos diferentes en la misma muestra se indican como, por ejemplo, "7.0/7.5". Cuanto mayor sea el número del tamaño de grano, menor el tamaño de grano.

TABLA 2
Mediciones Línea Central

Temperatura de Recocido	Numero de Colada					
	WC70	WC71	WC72	WC73	WC74	WC75
1750°F (954°C)	7.0 / 7.5	-	7.0 / 7.5	-	-	-
1800°F (982°C)	7.5	-	7.0 / 7.5	-	-	-
1850°F (1010°C)	7.0 / 8.0	-	5.0 / 6.5	-	-	-
1900°F (1038°C)	6.0 / 7.5	-	4.5	-	-	-
1950°F (1066°C)	4.5 / 7.0	-	4.0 / 4.5	-	-	-
2000°F (1093°C)	3.0 / 5.5	6.5 / 7.5	4.0	6.0 / 6.5	-	6.5 / 7.0
2050°F (1121°C)	3.0 / 4.0	3.0 / 5.0	2.5	4.0	4.0 / 5.0	5.0 / 6.0
2100°F (1148°C)	2.0 / 2.5	3.0	2.5	3.5	3.5 / 4.0	2.0 / 3.5

Según lo indicado por los resultados de la Tabla 2, que incluyen mediciones tomadas en la línea central de la muestra después del recocido, la aleación de coladas WC70 y WC72, los cuales solo tienen trazas de niobio y elementos de tierras raras, fácilmente recristalizaron a 1750°F (954°C) y experimentaron crecimiento de grano significativo a temperaturas de alrededor de 1950°F (1066°C) y superiores. Las aleaciones que tenían cantidades mayores que trazas de niobio (colada WC71), niobio y cerio (colada WC73), y niobio, cerio, lantano, y zirconio (colada WC75) no mostraron evidencia de recristalización hasta alrededor de 2000°F (1093°C). La aleación que tenía cantidades mayores que trazas de niobio, cerio y lantano (colada WC74) no mostró recristalización hasta alrededor de 2050°F (1121°C). Estos resultados muestran que la adición de niobio, ya sea solo o en conjunto con elementos de tierras raras y zirconio, retrasa la recristalización un mínimo de 200°F (93°C) en comparación con la forma no modificada de la aleación ferrítica.

ES 2 362 223 T3

TABLA 3

Mediciones en la Superficie de la Muestra

Temperatura de Recocido	Numero de Colada					
	WC70	WC71	WC72	WC73	WC74	WC75
1750°F (954°C)	8.5 / 9.5	-	9.0	-	-	-
1800°F (982°C)	8.5 / 9.0	-	8.5	-	-	-
1850°F (1010°C)	6.0 / 7.5	-	8.0	-	-	-
1900°F (1038°C)	7.0 / 7.5	-	7.5	-	-	-
1950°F (1066°C)	4.5 / 7.0	-	4.0 / 4.5	-	-	-
2000°F (1093°C)	5.0 / 5.5	8.0	4.0	7.5	-	7.5 / 8.0
2050°F (1121°C)	3.0 / 4.0	7.5	2.5	6.5	4.0 / 5.0	7.0
2100°F (1148°C)	2.0 / 2.5	3.0	2.5	7.0	3.5 / 4.0	2.0 / 3.5

Los resultados mostrados en la Tabla 3, que incluye mediciones de tamaño de grano tomadas cerca de la superficie de muestra después del recocido, son muy similares a los de la Tabla 2. Debe notarse que la muestra de colada WC71 ensayado a 1750°F (954°C) representa una microestructura no equiaxial. Las muestras que tienen una composición estándar de acero inoxidable ferrítico, coladas WC70 y WC72, exhibieron recristalización empezando a unos 1750°F (954°C), y se observó una recristalización significativa a 1950°F (1066°C) y superior. Otra vez, las aleaciones ferríticas modificadas del inventor no mostraron recristalización hasta por encima de 1950°F (1066°C), con la aleación conteniendo niobio, cerio, y lantano (colada WC94) no exhibiendo evidencias de recristalización hasta 2000°F (1093°C). En consecuencia, la adición de niobio, ya sea solo o en conjunto con zirconio y elementos de tierras raras incluyendo, pero no limitado a, cerio y lantano, retrasó la recristalización al menos 200°F (93°C).

Figura 1 demuestra gráficamente el efecto de la adición de niobio, solo o en combinación con elementos de tierras raras, en la recristalización de las diversas aleaciones. Como se indica arriba en la discusión de las Tablas 2 y 3, la recristalización es retrasada el menos 200°F (93°C) en las aleaciones que tienen niobio incrementado, ya sea solo o en adición a uno o más elementos de tierras raras, incluyendo cerio, lantano, y zirconio.

Sin la intención de estar vinculado a ninguna teoría en particular, parece que la resistencia de las aleaciones modificadas (incluyendo WC73-WC75) a la recristalización es el resultado de la presencia de precipitados de fase Laves en las muestras. La fase Laves es una fase intermetálica que contribuye a la resistencia a la abrasión, pero que limita de forma importante la ductilidad y resistencia al impacto del material de una aleación. El análisis metalográfico del material recocido de 0.040 pulgadas (1.02 mm) de espesor reveló que la aleación estándar (colada WC70) contiene pocos precipitados de fase Laves, mientras que las aleaciones modificadas ensayadas contenían una fracción significativa de fases Laves distribuidas dentro de los granos y en los bordes de los granos. Estos precipitados interfieren con el movimiento del borde de grano y así impiden el crecimiento de grano. Así, las aleaciones modificadas tienen mayor estabilidad de tamaño de grano que la que tiene la aleación estándar.

II. Ensayos Mecánicos

Las muestras de tracción se mecanizaron de una banda recocida de 0.040 pulgadas (1.02 mm) de espesor y se ensayaron. El ensayo de temperatura elevada se hizo en ASTM E21. Las propiedades de tracción longitudinal, calculadas como las propiedades promedio de un mínimo de dos muestras por aleación, se muestran en la Tabla 4 y en la Figura 2.

TABLA 4

Colada	Temperatura De Ensayo	Dureza (Rb)	Lim.Elást.(psi)	Resistencia a Tracción (ksi)	Alargamiento (%)
WC70	77°F (25°C)	79.0	49,600	76,500	27
	1472°F (800°C)		4,367	6,767	67
	1562°F (850°C)		4,533	5,600	98
	1652°F (900°C)		3,100	4,233	76
WC71	77°F (25°C)	84.0	52,900	80,000	27
	1472°F (800°C)		7,300	10,160	50
	1562°F (850°C)		4,433	6,700	30
	1652°F (900°C)		3,475	5,450	56

ES 2 362 223 T3

WC73	77°F (25°C)	84.4	51,300	79,700	26
	1472°F (800°C)		5,800	8,520	46
	1562°F (850°C)		5,600	7,567	50
	1652°F (900°C)		3,567	5,733	58
WC75	77°F (25°C)	84.6	49,300	80,900	23
	1472°F (800°C)		6,567	9,733	56
	1562°F (850°C)		4,950	7,275	67
	1652°F (900°C)		3,433	5,667	85

Como se muestra en la Tabla 4 y la Figura 2, las coladas modificadas (coladas WC71, WC73, y WC75) exhibieron mayores valores de tensión de fluencia y de rotura a tracción a temperaturas elevadas, a cambio de en general ligeramente reducido alargamiento (desfase 0.02%). Las muestras que se rompieron en o fuera de las marcas calibradas se excluyeron del cálculo de alargamiento promedio.

Como se ve en la Tabla 4, el límite elástico fue mayor para las aleaciones modificadas (coladas WC71, WC73, y WC75) que para la aleación estándar (colada WC70) a cada temperatura de ensayo, con una excepción. El único resultado anómalo se vio con la aleación de colada WC71 a 1562°F (850°C).

La carga de rotura fue mayor para las aleaciones modificadas que para la aleación estándar a todas la temperaturas elevadas sin excepción. Normalmente, la dureza de la aleación es análoga a la carga de rotura de la aleación. Tal fue el caso en la presente situación. Al observar la Tabla 4, uno observa que las aleaciones modificadas no solo tienen un mayor valor de dureza que la aleación estándar, sino también tiene una mayor carga de rotura. En consecuencia, las aleaciones modificadas poseen propiedades mecánicas superiores a las de la aleación estándar.

III Ensayo de Rotura y de Fluencia

La fluencia es la deformación en función del tiempo que ocurre bajo tensión. La deformación de fluencia que ocurre a un ritmo decreciente se llama fluencia primaria; la que ocurre a un ritmo mínimo y casi constante, fluencia secundaria; y la que ocurre a un ritmo acelerado, fluencia terciaria. La fluencia de interconexiones SOFC a temperaturas elevadas puede producir una pérdida de integridad de la pila, dando lugar a fuga de gas. La tensión de fluencia es la tensión que causará una deformación de fluencia dada en un ensayo de fluencia a un tiempo dado en ambiente constante especificado. Se ha determinado que la tensión de fluencia de la aleación E-BRITE® estándar, como se manifiesta en las coladas WC70 y WC72, es insuficiente en las temperaturas y tensiones encontradas en aplicaciones SOFC. Las modificaciones inventivas hechas a la aleación estándar, sin embargo, mostraron que mejoran significativamente la resistencia a la fluencia.

La tensión de fluencia/rotura es la tensión que causa fractura en un ensayo de fluencia en un momento dado, en un contorno constante especificado. Un ensayo de fluencia/rotura es uno en el que se miden la deformación progresiva de la muestra y el tiempo para la rotura. El ensayo de fluencia/rotura se realizó usando material de 0.04 pulgadas (1.02 mm) de espesor de la aleación estándar (colada WC70) y de aleaciones modificadas (coladas WC71, WC73, y WC75). Las muestras de aleación estándar fueron recocidas a 1715-1735°F (935-946°C) durante 60 segundos de tiempo a temperatura para producir un grano ASTM de tamaño 8-9. Las muestras de las tres aleaciones modificadas fueron recocidas a 1970-1990°F (1077-1088°C) durante 30 segundos de tiempo a temperatura y tenían tamaños de grano ASTM de aproximadamente 8. El objetivo del ensayo era evaluar el efecto en la tensión de fluencia de las adiciones de aleación en las aleaciones modificadas. Debido a que el tamaño de grano se ha mostrado que es de gran importancia con respecto a la resistencia a la fluencia y fluencia/rotura, el hecho de que las aleaciones modificadas y no modificadas tenían similar tamaño de grano (dentro de los números de tamaño de grano ASTM 1-2) demuestra que las variaciones observadas en la resistencia a la fluencia son debido a la composición y estado de precipitación.

Las probetas para fluencia/rotura se mecanizaron de una banda recocida de 0.040 pulgadas (1.02 mm) de espesor en la dirección longitudinal. Los ensayos de fluencia/rotura fueron conducidos según ASTM E139 para determinar el tiempo para una deformación de fluencia de 1% (Figuras 3 (a)-(c)), 2% de deformación de fluencia (Figuras 4 (a)-(c)), y rotura (Figuras 5 (a)-(c)) a 800°C (1472°F), 850°C (1562°F) y 900°C (1652°F) durante tiempos de hasta 1000 horas y a tensiones aplicadas de hasta 24 MPa (3500 psi). Los resultados están presentados en las Figuras 3-5. Los datos incluidos en las Figuras 3-5 son proporcionados en las siguientes Tablas 5-16.

ES 2 362 223 T3

TABLA 5

Colada WC70 tiempo para 1% de deformación por fluencia

5

	<u>TEMPERATURA (MPa)</u>	<u>TENSIÓN (psi)</u>	<u>TIEMPO (hrs)</u>
	13.8	(2,000)	125.0
	17.2	(2,500)	120.0
10	19.3	(2,800)	3.8
	1472°F (800°C)	20.7 (3,000)	50.0
		21.4 (3,100)	11.0
		22.1 (3,200)	6.8
15		24.1 (3,500)	4.8
		10.3 (1,500)	110.0
	1562°F(850°C)	12.4 (1,800)	4.0
		13.8 (2,000)	23.0
		15.2 (2,200)	8.0
20		17.2 (2,500)	6.0
		4.8 (700)	300.0
		5.2 (750)	3.8
		5.2 (750)	5.0
25		5.5 (800)	4.0
		5.5 (800)	4.0
	1652°F(900°C)	6.2 (900)	2.5
		7.6 (1,100)	1.0
		7.6 (1,100)	1.0
30		9.0 (1,300)	2.3
		10.3 (1,500)	1.0

35

TABLA 6

Colada WC70 tiempo para 2% de deformación por fluencia

40

	<u>TEMPERATURA (MPa)</u>	<u>TENSIÓN (psi)</u>	<u>TIEMPO (hrs)</u>
	13.8	(2,000)	1000.0
	17.2	(2,500)	320.0
45	19.3	(2,800)	9.5
	1472°F (800°C)	20.7 (3,000)	160.0
		21.4 (3,200)	31.0
		22.1 (3,200)	15.5
50		24.1 (3,500)	9.8
		10.3 (1,500)	300.0
		12.4 (1,800)	8.8
	1562°F(850°C)	13.8 (2,000)	39.5
		15.2 (2,200)	17.5
55		17.2 (2,500)	23.0
		4.8 (700)	400.0
		5.2 (750)	15.0
		5.2 (750)	15.0
60		5.5 (800)	8.0
		5.5 (800)	8.0
	1652°F(900°C)	6.2 (900)	5.0
		7.6 (1,100)	2.0
		7.6 (1,100)	2.0
65		9.0 (1,300)	4.5
		10.3 (1,500)	1.5

ES 2 362 223 T3

TABLA 7

Colada WC70 tiempo para rotura

5

10

15

20

25

30

<u>TEMPERATURA (MPa)</u>	<u>TENSIÓN (psi)</u>	<u>TIEMPO (hrs)</u>
	17.2 (2,500)	822.5
	19.3 (2,800)	77.5
	20.7 (3,000)	537.4
1472°F (800°C)	21.4 (3,100)	160.1
	22.1 (3,200)	72.5
	24.1 (3,500)	58.2
	9.7 (1,400)	229.5
	10.3 (1,500)	520.3
1562°F(850°C)	12.1 (1,750)	143.7
	12.4 (1,800)	145.9
	15.2 (2,200)	48.3
	17.2 (2,500)	106.5
	4.8 (700)	2205.0
	5.2 (750)	326.5
	5.5 (800)	177.4
1652°F(900°C)	6.2 (900)	156.1
	7.6 (1,100)	61.2
	9.0 (1,300)	25.1
	10.3 (1,500)	37.8

TABLA 8

Colada WC71 tiempo para 1% de deformación por fluencia

35

40

45

50

55

60

65

<u>TEMPERATURA (MPa)</u>	<u>TENSIÓN (psi)</u>	<u>TIEMPO (h)</u>
	13.8 (2,000)	370.0
	15.2 (2,200)	350.0
	15.9 (2,300)	87.5
1472°F (800°C)	16.9 (2,450)	185.0
	17.2 (2,500)	14.0
	20.7 (3,000)	30.0
	11.7 (1,700)	92.5
1562°F(85°C)	12.4 (1,800)	75.0
	13.8 (2,000)	53.0
	17.2 (2,500)	11.3
	10.3 (1,500)	66.0
1652°F(900°C)	11.0 (1,600)	28.0
	11.7 (1,700)	22.0
	12.4 (1,800)	7.5
	13.8 (2,000)	5.0

ES 2 362 223 T3

TABLA 9

*Colada WC71 tiempo para 2% de deformación
por fluencia*

5

10

15

20

25

<u>TEMPERATURA</u>	<u>(MPa)</u>	<u>TENSIÓN (psi)</u>	<u>TIEMPO (hr)</u>
	13.8	(2,000)	650.0
	15.2	(2,200)	505.0
	15.9	(2,300)	156.3
1472°F (800°C)	16.9	(2,450)	285.0
	17.2	(2,500)	29.0
	20.7	(3,000)	48.0
	11.7	(1,700)	192.5
	12.4	(1,800)	180.0
1562°F(850°C)	13.8	(2,000)	101.0
	17.2	(2,500)	21.0
	10.3	(1,500)	86.0
	11.0	(1,600)	60.0
1652°F(900°C)	11.7	(1,700)	33.0
	12.4	(1,800)	12.5
	13.8	(2,000)	10.0

TABLA 10

Colada WC71 tiempo para rotura

30

35

40

45

50

55

60

65

<u>TEMPERATURA</u>	<u>(MPa)</u>	<u>TENSIÓN (psi)</u>	<u>TIEMPO (hrs)</u>
	15.2	(2,200)	954.4
	15.9	(2,300)	379.8
1472°F(800°C)	16.9	(2,450)	662.4
	17.2	(2,500)	239.8
	20.7	(3,000)	131.0
	11.7	(1,700)	372.0
	12.4	(1,800)	652.9
1562°F(850°C)	13.8	(2,000)	287.0
	17.2	(2,500)	45.5
	10.3	(1,500)	203.4
	11.0	(1,600)	175.0
	11.0	(1,600)	188.9
1652°F(900°C)	11.7	(1,700)	83.0
	12.4	(1,800)	37.8
	13.8	(2,000)	56.2

ES 2 362 223 T3

TABLA 11

Colada WC73 tiempo para 1% de deformación por fluencia

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

<u>TEMPERATURA (MPa)</u>	<u>TENSIÓN (psi)</u>	<u>TIEMPO (hrs)</u>
1472°F (800°C)	17.2	(2,500) 210.0
	17.9	(2,600) 200.0
	19.3	(2,800) 120.0
	20.7	(3,000) 75.0
	22.1	(3,200) 375.0
	23.1	(3,350) 60.0
	10.3	(1,500) 390.0
1562°F(850°C)	12.1	(1,750) 500.0
	12.8	(1,850) 410.0
	13.1	(1,900) 122.0
	13.8	(2,000) 36.0
	17.2	(2,500) 2.3
	6.9	(1,000) 435.0
	7.9	(1,150) 75.0
1652°F(900°C)	8.3	(1,200) 35.0
	9.6	(1,400) 62.5
	11.0	(1,600) 57.0
	12.4	(1,800) 6.8
	13.8	(2,000) 2.3

TABLA 12

Colada WC73 tiempo para 2% de deformación por fluencia

<u>TEMPERATURA (MPa)</u>	<u>TENSIÓN (psi)</u>	<u>TIEMPO (hrs)</u>
1472°F (800°C)	17.2	(2,500) 355.0
	17.9	(2,600) 365.0
	19.3	(2,800) 161.3
	20.7	(3,000) 127.5
	22.1	(3,200) 380.0
	23.1	(3,350) 90.0
	10.3	(1,500) 870.0
1562°F(850°C)	12.1	(1,750) 745.0
	12.8	(1,850) 503.8
	13.1	(1,900) 185.0
	13.8	(2,000) 77.0
	17.2	(2,500) 5.1
	6.9	(1,000) 742.5
	7.9	(1,150) 137.5
1652°F(900°C)	8.3	(1,200) 88.0
	9.6	(1,400) 125.0
	11.0	(1,600) 71.0
	12.4	(1,800) 13.5
	13.8	(2,000) 5.0

ES 2 362 223 T3

TABLA 13

Colada WC73 tiempo para rotura

	<u>TEMPERATURA (MPa)</u>	<u>TENSIÓN (psi)</u>	<u>TIEMPO (hrs)</u>
5		17.2 (2,500)	862.4
		17.9 (2,600)	807.2
	1472°F (800°C)	19.3 (2,800)	310.3
		20.7 (3,000)	292.4
10		22.1 (3,200)	390.2
		23.1 (3,350)	200.0
		12.1 (1,750)	894.3
		12.8 (1,850)	557.5
15	1 562°F(850°C)	13.1 (1,900)	226.5
		13.8 (2,000)	266.1
		17.2 (2,500)	39.3
		7.9 (1,150)	316.6
20	1652°F(900°C)	8.3 (1,200)	270.0
		9.6 (1,400)	270.5
		11.0 (1,600)	132.0
		12.4 (1,800)	52.5
		13.8 (2,000)	24.5

TABLA 14

Colada WC75 tiempo para 1% de deformación por fluencia

	<u>TEMPERATURA (MPa)</u>	<u>TENSIÓN (psi)</u>	<u>TIEMPO (hrs)</u>
35		16.2 (2,350)	225.0
		17.2 (2,500)	825.0
	1472°F (800°C)	17.6 (2,550)	130.0
		18.3 (2,650)	50.0
40		19.0 (2,750)	145.0
		19.3 (2,800)	62.5
		20.7 (3,000)	47.0
		9.6 (1,400)	8.0
		10.3 (1,500)	400.0
45	1562°F(850°C)	13.8 (2,000)	360.0
		14.1 (2,050)	102.0
		14.8 (2,150)	32.0
		15.2 (2,200)	60.0
		17.2 (2,500)	19.0
50		6.9 (1,000)	1125.0
		7.6 (1,100)	105.0
		8.3 (1,200)	6.5
	1652°F(900°C)	9.6 (1,400)	40.0
55		10.3 (1,500)	27.0
		12.4 (1,800)	4.5
		13.8 (2,000)	3.5

ES 2 362 223 T3

TABLA 15

Colada WC75 tiempo para 2% de deformación por fluencia

5

10

15

20

25

30

<u>TEMPERATURA</u>	<u>(MPa)</u>	<u>TENSIÓN (psi)</u>	<u>TIEMPO (hrs)</u>
1472°F (800°C)	16.2	(2,350)	356.0
	17.6	(2,550)	240.0
	18.3	(2,650)	102.5
	19.0	(2,750)	188.0
	19.3	(2,800)	118.8
	20.7	(3,000)	72.5
1562°F(850°C)	9.6	(1,400)	17.0
	10.3	(1,500)	665.0
	13.8	(2,000)	550.0
	14.1	(2,050)	140.0
	14.5	(2,150)	56.0
	15.2	(2,200)	74.0
1652°F(900°C)	17.2	(2,500)	48.0
	6.9	(1,000)	315.0
	7.6	(1,100)	152.5
	8.3	(1,200)	15.0
	9.6	(1,400)	78.0
	10.3	(1,500)	42.5
	12.4	(1,800)	10.0
	13.8	(2,000)	6.5

TABLA 16

Colada WC75 tiempo para rotura

35

40

45

50

<u>TEMPERATURA</u>	<u>(MPa)</u>	<u>TENSIÓN (psi)</u>	<u>TIEMPO (hrs)</u>
1472°F (800°C)	16.2	(2,350)	858.5
	17.6	(2,550)	494.4
	18.3	(2,650)	245.7
	19.0	(2,750)	253.9
	19.3	(2,800)	293.5
	20.7	(3,000)	147.0
1562°F(850°C)	14.1	(2,050)	269.8
	14.5	(2,100)	140.0
	15.2	(2,200)	171.4
	17.2	(2,500)	75.6
	7.6	(1,100)	470.0
	8.3	(1,200)	64.2
1652°F(900°C)	9.6	(1,400)	180.3
	10.3	(1,500)	131.1
	12.4	(1,800)	58.4
	13.8	(2,000)	40.4

55

60

65

Considerando las Figuras 3-5, modificaciones en la composición no parecen hacer una diferencia sustancial en la resistencia a la fluencia a la temperatura de ensayo más baja, 800°C (1472°F). Incrementar la temperatura a 850°C (1562°F) dio lugar a una diferenciación entre la resistencia a la fluencia de aleaciones estándar y modificadas. Ensayar a 900°C (1652°F) reveló una clara separación de rendimiento de tensión de fluencia entre las aleaciones diversas. Las aleaciones modificadas (coladas WC71, WC73, y WC75) demostraron en general un aumento de la resistencia a la fluencia a temperaturas de ensayos más altas en comparación a la aleación estándar (colada WC70). Los resultados fueron coherentes a temperaturas de ensayo altas para ensayos realizados para determinar tiempo hasta 1% de fluencia, 2% de fluencia, y rotura, con las aleaciones modificadas demostrando resistencia superior a la fluencia comparadas a la aleación estándar. Por ejemplo, en base a los datos de ensayo se verá que las aleaciones modificadas mostraron una fuerza de rotura en fluencia de al menos 6.9 MPa (1000 psi) a 900°C (1652°C) durante 400 horas, un tiempo de 1% de deformación por fluencia de al menos 100 horas a 900°C (1652°C) bajo una carga de 6.9 MPa (1000 psi) y un tiempo de 2% de deformación por fluencia de al menos 200 horas a 900°C (1652°F) bajo una carga de 6.9 MPa (1000 psi). En contraste, basado en los datos de ensayo, la aleación estándar (WC70) exhibió una vida de rotura por fluencia de

ES 2 362 223 T3

solo unas 156 horas a la tensión más baja de 6.2 MPa (900 psi) a 900°C (1652°F). La aleación estándar de la colada WC70 también exhibió 1% de deformación por fluencia en 2.5 horas a 900°C (1652°F) bajo una carga de 6.2 MPa (900 psi) y un tiempo hasta 2% de deformación por fluencia de sólo 5.0 horas a 900°C (1652°F) bajo una carga de 6.2 MPa (900 psi). Estas diferencias ilustran las mejoras sustanciales en resistencia a la fluencia y a la rotura que resulta de la modificación de la aleación.

La mayor resistencia a la fluencia de las aleaciones modificadas en ambientes de alta temperatura hace a las aleaciones adecuadas para su uso en SOFC, así como otras aplicaciones de alta temperatura.

IV. Ensayos de Oxidación

El comportamiento de oxidación isotérmica de las diversas aleaciones (coladas WC70-WC75) fue investigado. Muestras de aleación duplicadas se expusieron durante 500 horas a 800°C (1472°F) y 900°C (1652°F). Las muestras fueron desengrasadas primero para quitar la grasa y aceites de la superficie del metal. A continuación, las muestras fueron pesadas, colocadas en crisoles de alúmina, y expuestas durante periodos de tiempo establecidos a altas temperaturas en aire de ambiente de laboratorio en un horno de caja construido con solera sólida. Periódicamente, las muestras fueron retiradas, pesadas, y devueltas al horno de ensayo. Los cambios en el peso medido se dividieron por el área de la muestra, resultando en una curva de cambio de peso específico (mg/cm²) en función del tiempo.

Como se muestra en la Figura 6, el ensayo de oxidación isotérmica a 800°C (1472°F) resultó en cambios de peso similares para todas las muestras. La aleación estándar (colada WC70) exhibió un aumento de peso ligeramente superior después de 336 horas. Sin embargo, después de 500 horas el aumento de peso fue similar para todas las muestras. Como no había evidencia de espalación de escala (separación de partículas de la superficie en forma de copos), el punto de datos sesgados en la Figura 5 de la muestra de colada WC70 a 336 horas puede haber sido causado por una medición inexacta. Todos los especímenes exhibieron un color gris carbón uniforme con ninguna evidencia de decoloración o ataque localizado.

Como se muestra en la Figura 7, el ensayo de oxidación isotérmica a 850°C (1562°F) se limitó a tres muestras, coladas WC70, WC71, y WC74. La muestra de la colada WC71, que fue modificada respecto a la aleación estándar únicamente en el contenido de niobio, exhibió un aumento de peso mayor que la aleación estándar (colada WC70) o que la aleación modificada con adiciones de niobio, cerio, y lantano (colada WC74). Esta diferencia fue apreciable después de 168 horas y se volvió más evidente después de 500 horas.

Como se muestra en la Figura 8, las exposiciones a 900°C (1652°F) mostraron resultados similares a los observados a las temperaturas menores. Una vez más, la aleación modificada únicamente por adición de niobio (colada WC71) exhibió un aumento de peso ligeramente superior al de la aleación estándar (colada WC70) o la aleación modificada que contiene mayor niobio, cerio, y lantano (WC74). Los especímenes formaron una escala relativamente uniforme de óxido de carbón gris con un matiz verdoso. Alguna evidencia de decoloración localizada fue perceptible.

La constante de velocidad parabólica es una medida de la tasa de oxidación. La constante resume una curva completa de cambio de peso a una temperatura dada. La ecuación de la velocidad parabólica es de la forma: $\Delta M/A = k_p \sqrt{t}$, donde $\Delta M/A$ = cambio de peso específico en mg/cm², t = tiempo, y k_p = constante de velocidad parabólica. Constantes de velocidad parabólica de ensayos de exposición a la oxidación desde 500 horas en cada una de las aleaciones están listados a continuación en la Tabla 17.

TABLA 17

Temperatura de Exposición	Constante de Velocidad (g/ cm ⁴ h)					
	WC70	WC71	WC72	WC73	WC74	WC75
1472°F/800°C	-13.5	-13.7	-13.8	-13.9	-13.8	-13.7
1652°F/900°C	-12.1	-11.9	-12.5	-12.2	-12.2	-12.2

Los valores calculados están esencialmente dentro de la dispersión (+0.25 en una escala logarítmica) para las exposiciones realizadas.

La oxidación en condiciones de ciclos térmicos es generalmente mayor que la oxidación a una temperatura constante. Una diferencia significativa existe por lo general en el coeficiente de expansión térmica de óxidos y metales. Esto puede llevar a la generación de niveles elevados de tensión durante el ciclo térmico, resultando en el desprendimiento prematuro de la capa protectora de óxido, conocido como espalación. La espalación de óxido expone metal desnudo, que luego se re-oxida rápidamente. Las muestras de las coladas de aleación modificadas fueron laminadas a hojas de 0.002 pulgadas (0.051 mm) de espesor y estampadas en especímenes de ensayo de oxidación cíclica. Estas muestras fueron luego ensayadas. Se utilizó una corriente eléctrica para calentar las muestras durante dos minutos, y las muestras fueron entonces rápidamente enfriadas a temperatura ambiente. Después de dos minutos a temperatura ambiente, las muestras fueron de nuevo cicladas a una temperatura de ensayo. El número total de ciclos antes de la rotura del filamento, causado por oxidación profunda, es utilizado como una medida de resistencia a la oxidación bajo condiciones

ES 2 362 223 T3

cíclicas. Las muestras fueron ensayadas en duplicado a 2100°F (1149°C), 2200°F (1204°C), y 2300°F (1260°C). Los resultados mostrados en la Figura 9 indican que la colada modificada con adición de niobio (colada WC71) exhibió una pobre resistencia de oxidación cíclica, continuando con la tendencia general señalado en los ensayos de oxidación isotérmica. (CTF en la Figura 9 es “ciclos hasta rotura”).

5

V. Coeficiente de Expansión Térmica

Como se discutió anteriormente, CTE es una propiedad fundamental de materiales de interconexión de pila de combustible. Si la falta de paralelismo entre los CTE de la interconexión y los componentes cerámicos de la pila de combustible es demasiado grande, la integridad mecánica de la pila, particularmente los sellos entre las capas de pilas, puede verse comprometida. En consecuencia, en el acero inoxidable de la presente invención, el CTE está dentro de un rango de un 25% del CTE de zircona estabilizada, el electrolito convencional en SOFC, entre 20°C (68°F) y 1000°C (1832°F). Por razones descritas anteriormente, es preferible que el CTE del acero sea al menos tan grande, y puede ser hasta un 25% mayor que, el CTE de zircona estabilizada entre 20°C (68°F) y 1000°C (1832°F).

15

Muestras de la aleación E-BRITE® convencional fueron ensayadas para determinar el CTE promedio. La aleación E-BRITE® (UNS S44627) incluye, en porcentaje en peso, 0.010 max. carbono, 0.40 max. manganeso, 0.020 max. fósforo, 0.020 max. azufre, 0.40 max. silicio, 25.0-27.5 cromo, 0.50 max. níquel, 0.75-1.50 molibdeno, 0.015 max. nitrógeno, 0.20 max. cobre, 0.05-0.20 niobio, y 0.50 max. (níquel + cobre). Los resultados de la ensayo CTE son proporcionados en la Tabla 8 a continuación.

20

TABLA 18

25

		Ensayo de Lab. A (x 10⁻⁶/°C)		Ensayo de Lab. B (x 10⁻⁶/°C)	
Temperatura de Ensayo		Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
(°C)	(°F)				
40	104	-	-	8.21	10.22
100	212	9.93	9.28	9.37	10.04
200	392	10.38	9.81	9.98	10.25
300	572	10.73	10.2	10.34	10.54
400	752	10.93	10.53	10.6	10.6
500	932	11.16	10.87	10.89	11.89
600	1112	11.35	11.06	11.09	11.3
700	1292	11.68	11.33	11.45	11.61
800	1472	12.18	11.75	11.83	12.06
900	1652	12.58	12.24	12.53	12.58
998	1810	13.02	-	-	-
1000	1832	-	12.74	13.05	13.12

30

35

40

El límite de bajo carbono de la aleación E-BRITE® y limitaciones en el níquel y el cobre (individualmente y combinados) están relajados en la aleación de la presente invención como se ha descrito ampliamente en este documento. Se cree que tal variación no tendría ninguna influencia apreciable en las propiedades de expansión térmica de la aleación. También se cree que la inclusión de al menos uno de niobio, titanio, y tantalio en la aleación de la presente invención con el fin de satisfacer la ecuación

45

$$0,5 \leq (\%Nb + \%Ti + \frac{1}{2}\%Ta) \leq 1$$

50

no afectaría al CTE de la aleación de forma sustancial. Todos los valores CTE en la Tabla 18 están dentro de alrededor de 25% de 11×10^{-6} por °C, que es el CTE aproximado de YSZ entre 20°C (68°F) y 1000°C (1832°F).

55

En consecuencia, los resultados de los ensayos anteriores demuestran que el acero inoxidable ferrítico de la presente invención tiene propiedades mecánicas de alta temperatura mejoradas respecto a un acero inoxidable ferrítico estándar. Por ejemplo, respecto al acero inoxidable ferrítico E-BRITE®, el acero inoxidable de la presente invención exhibe estabilidad microestructural mejorada, mejora en la propiedades mecánicas, y mayor resistencia a la fluencia a altas temperaturas.

60

Se puede usar cualquier práctica convencional de fusión y refinado adecuada para preparar desbastes o lingotes del acero de la presente invención. Los desbastes o lingotes pueden ser además procesados de una manera convencional a producto tal como banda, hoja, o placa, recocido en solución y, opcionalmente, precipitación por tratamiento térmico. Para la aplicación de pila de combustible contemplada, el acero puede ser precipitado por tratamiento térmico a la temperatura de uso (unos 1600 a 1830°F (871 a 999°C)). Cuando están involucradas menores temperaturas de uso, puede ser deseable endurecer por precipitación el acero exponiéndolo a una temperatura de unos 1600°F (871°C) durante un tiempo suficiente para reforzar adecuadamente el material.

65

ES 2 362 223 T3

El acero se transforma en componentes para SOFC incluyendo un electrolito que contiene zircona estabilizada. Tales componentes incluyen separadores e interconexiones para SOFC incluyendo electrolito que contiene zircona estabilizada. Como un ejemplo, SOFC que incluyen el acero inoxidable ferrítico de la presente invención pueden incluir un ánodo cerámico, un cátodo cerámico, y un electrolito de zircona estabilizada intermedio del ánodo y cátodo. La SOFC también puede incluir al menos uno de una interconexión y un separador incluyendo el presente inoxidable ferrítico y dispuesto adyacente al electrolito de cerámica.

Debe entenderse que las descripciones anteriores ilustran los aspectos de la invención relevantes para un claro entendimiento de la invención. Ciertos aspectos de la invención que podrían ser evidentes a los expertos en la materia y que, por consiguiente, no facilitarían una mejor comprensión de la invención, no han sido presentados con el fin de simplificar la actual descripción. Aunque la presente invención ha sido descrita en conexión con ciertas realizaciones, los expertos en la materia, al considerar la descripción anterior, reconocerán que pueden ser empleadas muchas modificaciones y variaciones de la invención. Se pretende que todas las variaciones y modificaciones de las invenciones estén protegidos por la descripción anterior y las siguientes reivindicaciones.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 362 223 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Uso de un acero inoxidable ferrítico como una interconexión o un separador para una pila de combustible de óxido sólido que incluye un electrolito que contiene zircona estabilizada, el acero inoxidable ferrítico comprendiendo:

más de 25 hasta 35 por ciento en peso de cromo;

10 0.75 a menos de 1.5 por ciento en peso de molibdeno;

hasta 0.05 por ciento en peso de carbono;

15 al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de hasta 0.1 por ciento en peso de cerio, hasta 0.05 por ciento en peso de lantano, y hasta 0.05 por ciento en peso de circonio; y

al menos uno de niobio, titanio y tantalio, donde el acero comprende no más de 0.5 por ciento en peso de titanio y la suma de los porcentajes en peso de niobio, titanio y tantalio satisface la ecuación

$$20 \quad 0,5 \leq (\%Nb + \%Ti + \frac{1}{2}\%Ta) \leq 1$$

hasta el 1,0 por ciento en peso de silicio;

25 hasta 0,25 por ciento en peso de aluminio;

hasta 0,25 por ciento en peso de tungsteno;

30 hasta el 1,0 por ciento en peso de manganeso;

hasta 0.04 por ciento en peso de nitrógeno;

hasta 0,01 por ciento en peso de azufre;

35 hasta 0,05 por ciento en peso de fósforo;

hasta 0,25 por ciento de peso de cobre;

40 hasta 0.050 por ciento en peso de hafnio, donde la cantidad combinada de hafnio y circonio es de hasta 0.05 por ciento en peso;

siendo el resto hierro e impurezas accidentales.

45 2. Uso de un acero inoxidable ferrítico como una interconexión o un separador para una pila de combustible de óxido sólido según la Reivindicación 1 donde el acero comprende 0.07 a no más de 0.50 por ciento en peso de titanio.

50 3. Uso de un acero inoxidable ferrítico como una interconexión o un separador para una pila de combustible de óxido sólido según la Reivindicación 1 o 2, donde el acero incluye no más de 0.005 por ciento en peso de carbono.

55 4. Uso de un acero inoxidable ferrítico como una interconexión o un separador para una pila de combustible de óxido sólido según cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, donde la suma de los porcentajes en peso de niobio, titanio, y tantalio satisface la ecuación

$$0,5 \leq (\%Nb + \%Ti + \frac{1}{2}\%Ta) \leq 0,75$$

60 5. Una pila de combustible de óxido sólido que comprende:

un ánodo;

65 un cátodo;

un electrolito que comprende zircona estabilizada e intermedio entre el ánodo y el cátodo;

ES 2 362 223 T3

una interconexión hecha de un acero inoxidable ferrítico que proporciona una vía de corriente desde el ánodo, el acero inoxidable ferrítico comprendiendo:

5 más de 25 hasta 35 por ciento en peso de cromo;

0.75 a menos de 1.5 por ciento en peso de molibdeno;

hasta 0.05 por ciento en peso de carbono;

10 al menos un elemento seleccionado del grupo consistente de hasta 0.1 por ciento en peso de cerio, hasta 0.05 por ciento en peso de lantano, y hasta 0.05 por ciento en peso de circonio; y

al menos uno de niobio, titanio y tantalio, donde el acero comprende no más de 0.5 por ciento en peso de titanio y la suma de los porcentajes en peso de niobio, titanio y tantalio satisface la ecuación

15

$$0,5 \leq (\%Nb + \%Ti + \frac{1}{2}\%Ta) \leq 1$$

20 hasta 1.0 por ciento en peso de silicio;

hasta 0.25 por ciento en peso de aluminio;

hasta 0.25 por ciento en peso de tungsteno;

25

hasta 1.0 por ciento en peso de manganeso;

hasta 0.04 por ciento en peso de nitrógeno;

30

hasta 0.01 por ciento en peso de azufre;

hasta 0.05 por ciento en peso de fósforo;

hasta 0.25 por ciento en peso de cobre;

35

hasta 0.050 por ciento en peso de hafnio, donde la cantidad combinada de hafnio y circonio es hasta 0.05 por ciento en peso;

siendo el resto hierro e impurezas accidentales.

40

45

50

55

60

65

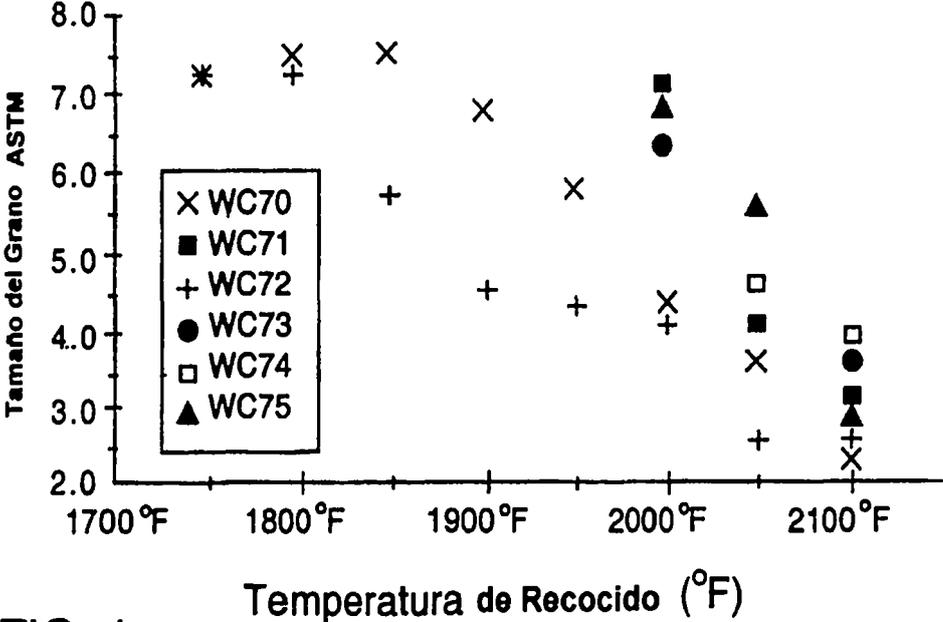


FIG. 1

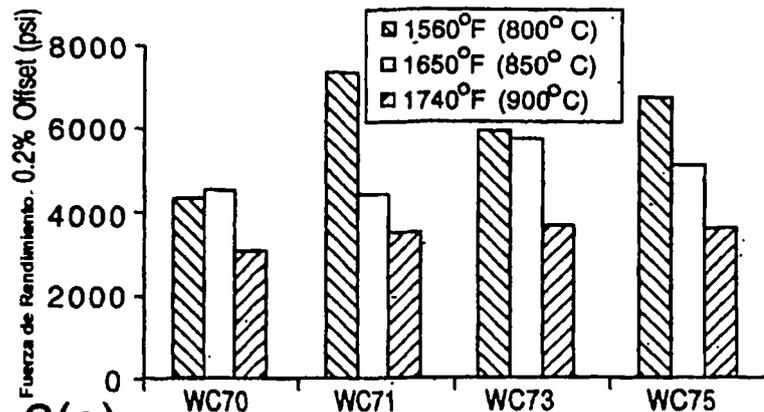


FIG. 2(a)

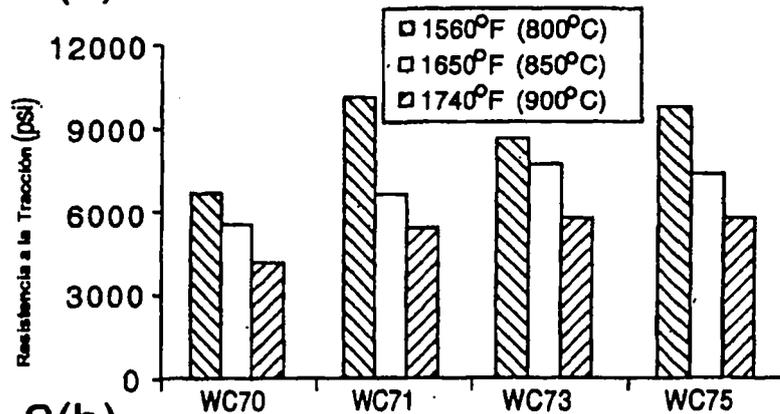


FIG. 2(b)

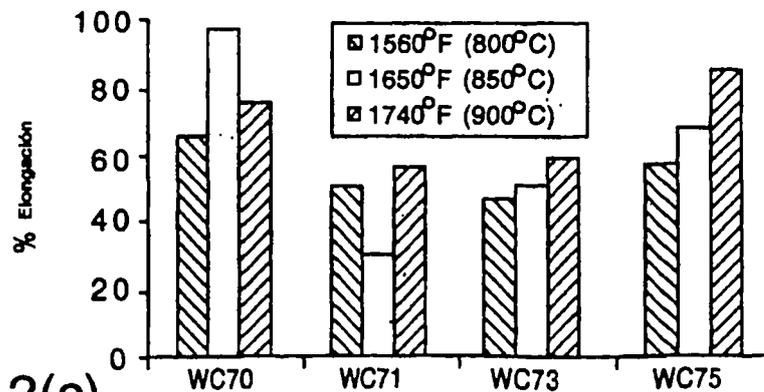


FIG. 2(c)

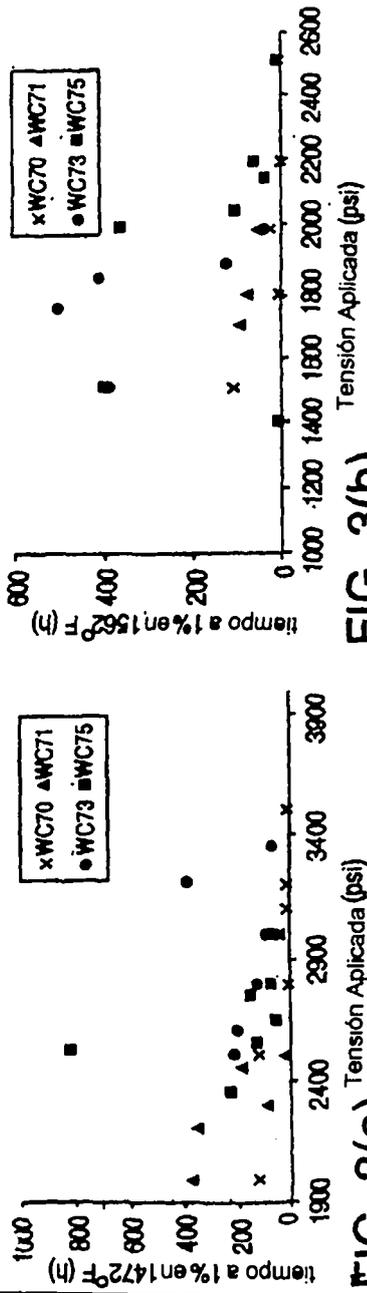


FIG. 3(b)

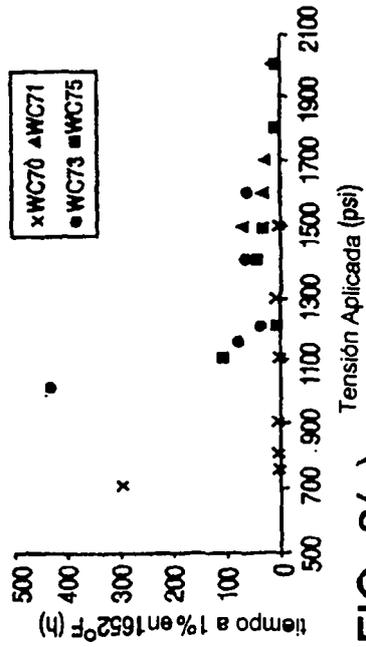


FIG. 3(c)

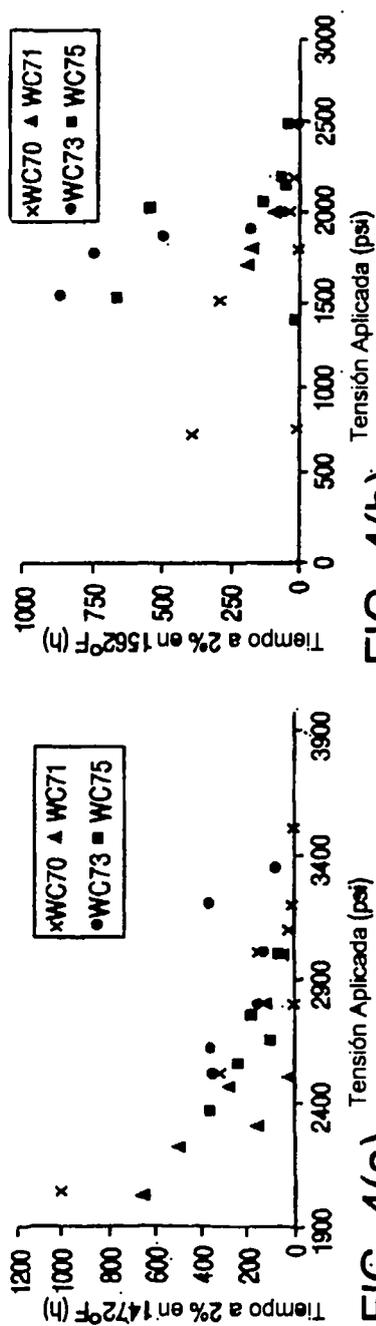


FIG. 4(b)

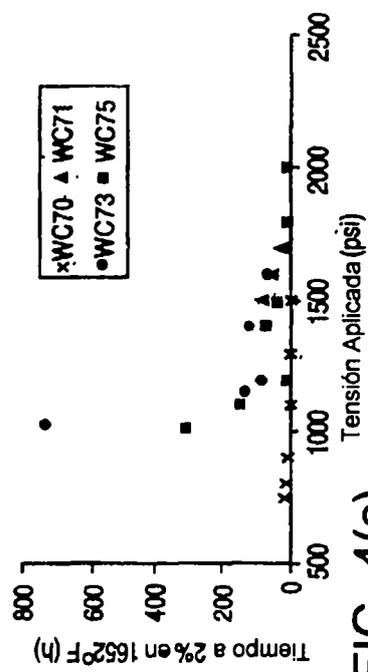
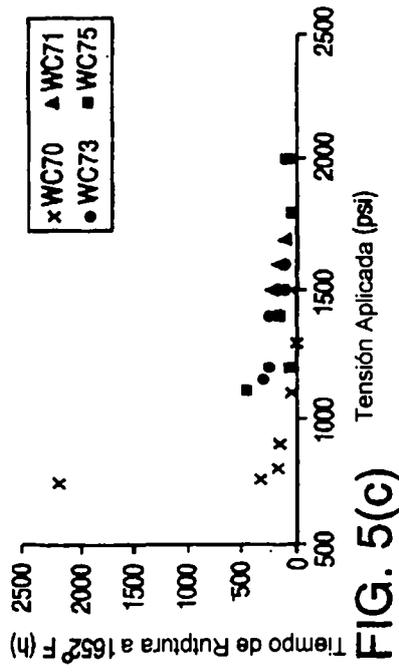
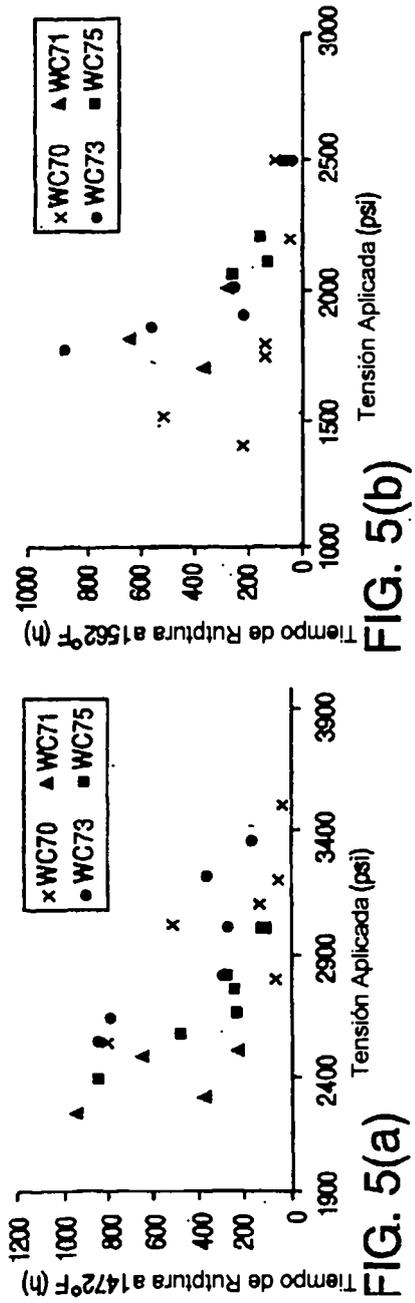


FIG. 4(c)



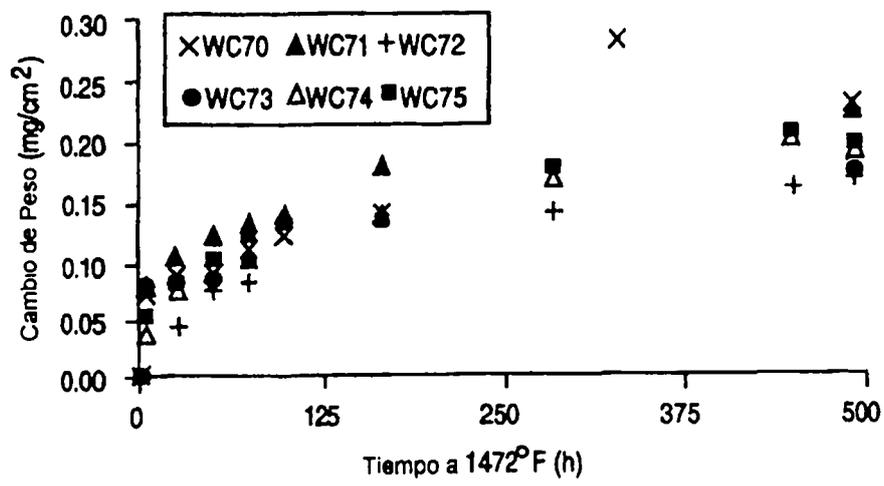


FIG. 6

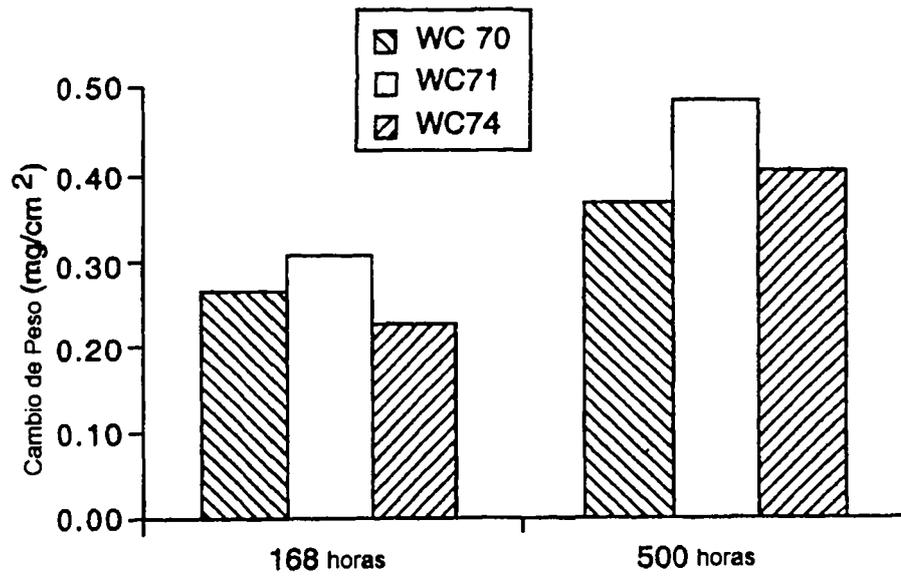


FIG. 7

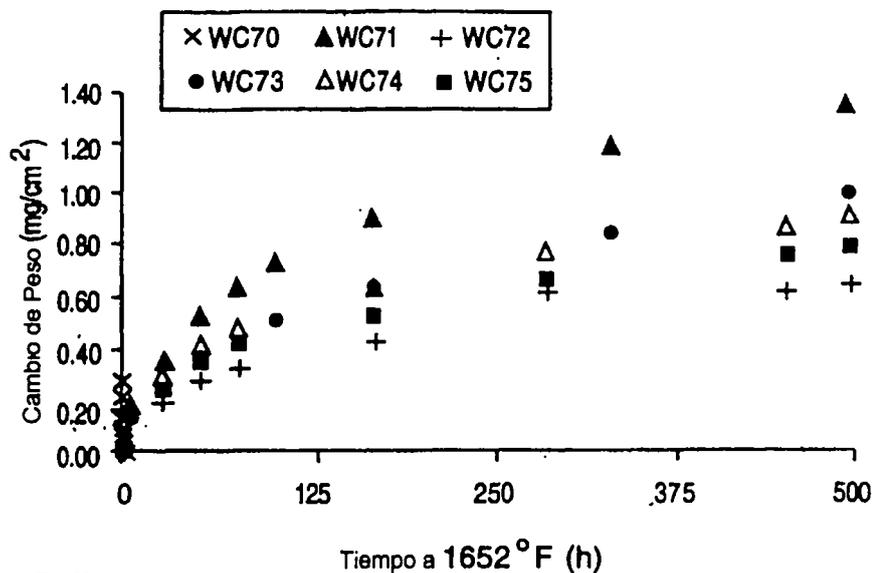


FIG. 8

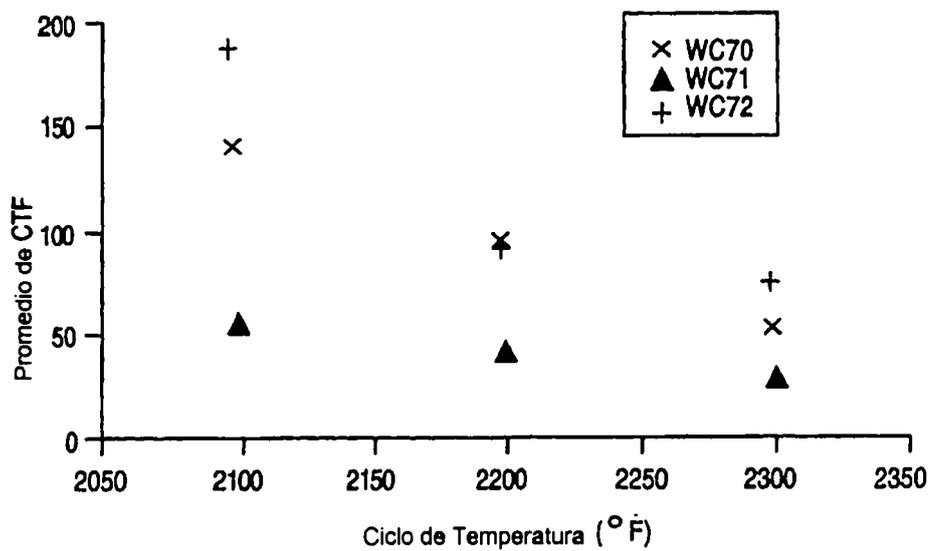


FIG. 9