

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 821**

51 Int. Cl.:  
**C22C 38/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05445031 .7**  
96 Fecha de presentación: **17.05.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1600520**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.11.2005**

54 Título: **ACERO RESISTENTE AL CALOR.**

30 Prioridad:  
**19.05.2004 SE 0401292**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.02.2012**

73 Titular/es:  
**Sandvik Intellectual Property AB**  
**811 81 Sandviken, SE**

72 Inventor/es:  
**Schuisky, Mikael;**  
**Rosberg, Andreas y**  
**Göransson, Kenneth S.**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 374 821 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

Acero resistente al calor

**Campo de la descripción**

- 5 La presente descripción se refiere, de forma general, a un producto de acero, que a altas temperaturas forma una cascarilla de óxido con buena conductividad superficial y una excelente adherencia al acero subyacente. En particular, se refiere a un acero ferrítico que contiene cromo, adecuado para usarlo como interconectores o placas bipolares en celdas de combustible de óxido sólido u otras aplicaciones a alta temperatura, tales como convertidores catalíticos para coches y camiones.

**Antecedentes**

- 10 Los aceros ferríticos que contienen cromo se usan en aplicaciones con altos requisitos de resistencia al calor, tales como, por ejemplo, materiales interconectores en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) (del inglés; Solid Oxide Fuel Cells), o si están aleados con Al, como un material para convertidores catalíticos. Son materiales muy adecuados para usarlos en aplicaciones de SOFC ya que los coeficientes de dilatación térmica (TEC) (del inglés; Thermal Expansion Coefficients) de los aceros ferríticos están próximos a los TEC de los materiales cerámicos electroactivos usados en los apilamientos de SOFC, tales como la zirconia estabilizada con itrio (YSZ) (del inglés; yttrium-stabilized zirconia), que es el material común usado como electrolito en la celda de combustible. Esto, por ejemplo, ha sido estudiado por Linderoth y colaboradores en "Investigation of Fe-Cr ferritic steels as SOFC interconnect material" (Investigación de aceros ferríticos Fe-Cr como materiales interconectores en SOFC), Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 575, (1999), páginas 325-330.

- 20 Se desea que la cascarilla de óxido formada sobre el interconector de acero no se desconche o se agriete debido a los ciclos térmicos, es decir, la cascarilla de óxido tendrá una buena adherencia. La cascarilla de óxido formada tendrá también una buena conductividad eléctrica y no crecerá demasiado en espesor durante el tiempo de vida de la celda de combustible, ya que las cascarillas de óxido más gruesas dan lugar a una incrementada resistencia eléctrica. El óxido formado será también químicamente resistente a los gases usados como combustibles en una SOFC, es decir no se formarán especies volátiles que contengan metales tales como los oxihidróxidos de cromo. Las especies volátiles tales como el oxihidróxido de cromo contaminarán los materiales cerámicos electroactivos de un apilamiento de SOFC, que dará lugar a una disminución en la eficacia de la celda de combustible.

- 25 Un inconveniente del uso de aceros ferríticos que contiene cromo es que, normalmente, están aleados con aluminio y/o silicio, los cuales forman  $Al_2O_3$  y/o  $SiO_2$  a la temperatura de trabajo de la SOFC. Estos dos óxidos son buenos aislantes de la electricidad, que aumentarán la resistencia eléctrica de la celda y disminuirán la eficacia de la celda de combustible.

- 30 Esto ha dado lugar al desarrollo de aceros ferríticos con bajos contenidos de Al y Si, para asegurar la buena conductividad de las cascarillas de óxido formadas. Estos aceros recientemente desarrollados están normalmente aleados también con manganeso. La adición de Mn al acero inducirá a la formación de óxido de cromo, basado en estructuras de espinela, en la cascarilla de óxido formada. Sin embargo, el Mn en general tiene un pobre efecto sobre la resistencia a la corrosión del acero; se desea, por lo tanto, que el contenido de Mn en el acero sea controlado cuidadosamente en bajos niveles. Una concentración demasiado alta de Mn en el acero dará lugar al crecimiento de gruesas cascarillas de óxido debido a la severa corrosión a altas temperaturas.

- 35 Además del Mn, varios de estos nuevos aceros desarrollados están aleados con elementos del Grupo III, es decir Sc, La, e Y, y/o otros elementos de las tierras raras (REM). La adición de La, Y o REM se realiza para aumentar el tiempo de vida del material a altas temperaturas. Se dice que los potentes formadores de óxidos, como el La, Y, y REM disminuyen la movilidad del ion oxígeno en la cascarilla de  $Cr_2O_3$  formada, que dará lugar a una disminución de la velocidad de crecimiento de la cascarilla de óxido. La cantidad de REM añadida al acero tiene que ser cuidadosamente controlada, ya que una concentración de REM demasiado alta dará lugar a que se produzcan dificultades en el proceso, así como a propiedades de corrosión del acero no deseadas.

40 En la solicitud de patente US 2003/0059335, el acero está aleado con una pequeña cantidad de La (0,01 – 0,4% en peso) y, opcionalmente también, con cantidades pequeñas de Y y de Ce (0,1 a 0,4% en peso).

45 En la solicitud de patente EP 1298228 A2, el acero también está aleado, o con Y ( $\leq 0,5\%$  en peso), o con REM ( $\leq 0,2\%$  en peso) o con La (0,005 - 0,1% en peso).

- 50 En el documento US 6.294.131 B1, el acero también está aleado con REM (0,005 a 0,5% en peso), y en la solicitud de patente US 2002/0192468 A1, el acero final está aleado con 0,01 – 1,5% de itrio, metales de las tierras raras, y sus óxidos.

- 55 El documento JP 10280 describe un acero ferrítico que comprende hasta el 0,5% de Y, y hasta el 0,2% de otros REM, y el documento WO 2004/015156 describe una composición similar que comprende el 1,0% de REM en total. En el documento JP3242007 se toma una aproximación alternativa mediante la adición de 0,5 a 3% de Mo y hasta

0,5% de Cu a un acero inoxidable ferrítico que comprende  $C \leq 0,025\%$ ;  $N \leq 0,03\%$ ;  $Si \leq 0,10\%$ ;  $Mn \leq 0,50\%$ ;  $Cr$  16,0 a 25,0%;  $Ni \leq 0,60\%$ ;  $P \leq 0,030\%$ ;  $S \leq 0,010\%$ ; y uno o más de Nb, Ti y Zr hasta una cantidad total del 1,00%.

Además de estas patentes anteriormente mencionadas, hay algunos aceros ferríticos para interconectores de SOFC, que se pueden conseguir comercialmente. Dos de estos aceros son los aceros de las clases A y B (véanse más detalles de A y B en el Ejemplo 3, más adelante), estando aleado A con 0,04% de La, y B con un contenido máximo de La del 0,2% en peso. Todas las patentes anteriormente mencionadas y los aceros que se pueden conseguir comercialmente están aleados con pequeñas cantidades de metales de las tierras raras, tales como Y, La y Ce. La adición de metales reactivos de las tierras raras dará lugar a una disminución en la resistencia a la corrosión, comparado con la aleación de acero de esta invención.

## 10 Sumario

Es un objeto de la presente invención proporcionar una aleación de acero con excelente resistencia a la corrosión a altas temperaturas. Otro objeto de la presente invención es que la cascarilla de óxido, sobre dicha aleación de acero, tenga una buena adherencia y una baja resistividad superficial. Un objeto más de la presente invención es que las propiedades anteriormente mencionadas sean tan buenas que dicha aleación no necesite alearse con ningún REM o metales del Grupo III que, a su vez, dará lugar a un proceso de producción del acero más simple y de coste más eficaz. Otro objeto más de la presente invención es proporcionar una aleación de acero para la fabricación de interconectores y/o placas bipolares de celdas de combustible de óxido sólido. Un objeto más de la presente invención es proporcionar una aleación de acero para la fabricación de convertidores catalíticos en aplicaciones de automóviles.

Se consiguen los objetos anteriores, y más ventajas, controlando cuidadosamente los contenidos de los diferentes elementos de aleación de la aleación de acero, según la reivindicación 1. Esto se hace aleando el acero con el 20 al 25%, en peso, de cromo y controlando el contenido de los formadores de óxidos, tales como el silicio, el aluminio y el manganeso, en niveles bajos. Además de esto, se añaden a la aleación elementos tales como Ni, Mo y los elementos del Grupo IV (grupo del titanio) y del Grupo V (grupo del vanadio) de la tabla periódica de los elementos. El acero inoxidable según la invención, consiste en (en peso):  $0,001 < C \leq 0,2\%$ ;  $0,001 < N \leq 0,1\%$ ;  $0,001 < O \leq 0,1\%$ ;  $0,001 < Si \leq 0,4\%$ ;  $0,001 < Al \leq 0,5\%$ ;  $0,001 < Mn \leq 0,5\%$ ;  $Cr$  20 a 25%;  $0,001 \leq Ni \leq 2,0\%$ ;  $0,001 \leq Zr + Hf \leq 0,1\%$ ;  $0,001 \leq Ti \leq 0,5\%$ ;  $0,1 \leq Mo + W \leq 2,05\%$ ;  $0,01 \leq Nb + Ta \leq 1,25\%$ ;  $0,01 \leq V \leq 0,5\%$ ; y el resto Fe y las impurezas que se dan de modo natural, y no más de 0,010% de impurezas de S. Dicha aleación se produce en un proceso convencional de producción de acero. El producto final de dicha aleación puede tener la forma de una banda, lámina delgada, alambre, tubo, barra o incluso como un polvo, preferiblemente como una banda o una lámina delgada.

Un factor es que dicha aleación sea resistente al calor, a temperaturas de hasta 900°C y que la cascarilla de óxido formada no crezca demasiado en espesor. Por lo tanto, el aumento de masa por unidad de área de dicha aleación es inferior a 1,5 mg/cm<sup>2</sup>, cuando la aleación de acero se ha oxidado al aire o en una mezcla de aire + 1% de H<sub>2</sub>O, durante 1000 horas a 850°C, o en cualquier ambiente similar a los gases usados en una celda de combustible de óxido sólido. Un aspecto adicional es que la cascarilla de óxido que ha crecido no se desconche, es decir, tenga una buena adherencia a la aleación subyacente.

Para hacer posible el uso de la aleación de acero como un interconector o una placa bipolar en SOFC, la dilatación térmica de dicha aleación no se desviará considerablemente de las dilataciones térmicas del material del ánodo o del material del electrolito usado en la celda de combustible. Por lo tanto, dicha aleación tiene un coeficiente de dilatación térmica de  $(10 \text{ a } 15) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  en el intervalo de temperatura de 0 a 900°C, o incluso más preferiblemente  $(11 \text{ a } 14) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , y muy preferiblemente  $(11,5 \text{ a } 13) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Como consecuencia de esto, el desacople de la dilatación térmica (TEM) (del inglés; thermal expansion mismatch) entre los materiales cerámicos electroactivos de la celda de combustible y la dilatación térmica de dicha aleación no es superior a  $\pm 25\%$  o, preferiblemente, menos del  $\pm 20\%$ , o muy preferiblemente inferior a  $\pm 15\%$ . Aquí el desacople de la dilatación térmica (TEM) se define como  $(TEC_{ss} - TEC_{ce})/TEC_{ss}$ , donde  $TEC_{ss}$  es la dilatación térmica de la aleación de acero, y  $TEC_{ce}$  es la dilatación térmica de los materiales cerámicos electroactivos usados en las celdas de combustible soportadas sobre el ánodo.

Otro objeto importante más es que dicha aleación tenga una buena conductividad. La placa bipolar trabaja como un captador de corriente en una celda de combustible. Para evitar la degradación de la eficacia de la celda de combustible, la resistencia de contacto de la aleación de acero se mantiene tan baja como sea posible a lo largo de todo el tiempo de vida de la celda de combustible. La resistencia específica por unidad de área (ASR) (del inglés; Area Specific Resistance) de dicha aleación en un sistema de SOFC, se deberá mantener baja, pero también el incremento de la ASR con el tiempo se mantendrá tan bajo como sea posible. Si el incremento de la ASR es grande, esto puede dar lugar a una disminución de la eficacia de la celda.

## 55 Breve descripción de la Figuras

La Figura 1 muestra el aumento de peso registrado por unidad de área, frente al tiempo, de una realización, puesta como ejemplo, de la aleación de acero descrita, junto con las cuatro aleaciones de acero (Sandvik, números de

identificación 433, 434, 436 y 437) producidas para su comparación, oxidadas al aire durante 336, 672 y 1008 horas, respectivamente.

La Figura 2 muestra una micrografía SEM de un corte transversal de una cascarilla de óxido formada sobre una realización, puesta como ejemplo, de una aleación de acero descrita, oxidada al aire durante 336 horas a 850°C.

5 La Figura 3 muestra un perfil de profundidad hecho mediante espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES) (del inglés; Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) de la cascarilla de óxido formada sobre una realización, puesta como ejemplo, de una aleación de acero descrita, oxidada al aire durante 336 horas a 850°C.

10 La Figura 4 muestra el aumento de peso por unidad de área de ocho diferentes clases de acero que incluyen una realización, puesta como ejemplo, de una aleación de acero descrita y las cuatro aleaciones de acero (Sandvik, números de identificación 433, 434, 436 y 437), producidas para su comparación ,después de la oxidación en aire + 1% de H<sub>2</sub>O, a 850°C, después de 500 horas.

### Descripción detallada

Composición química: La composición química de la aleación de acero consiste esencialmente en (% en peso):

- 15 C ≤ 0,2%, pero superior a cero, preferiblemente 0,001 < C ≤ 0,2%  
 N ≤ 0,1%, pero superior a cero, preferiblemente 0,001 < N ≤ 0,1%  
 O ≤ 0,1%, pero superior a cero, preferiblemente 0,001 < O ≤ 0,1%  
 Si ≤ 0,4%, pero superior a cero, preferiblemente 0,01 < Si ≤ 0,4%  
 Al < 0,5%, pero superior a cero, preferiblemente 0,001 < Al < 0,5%  
 20 Mn ≤ 0,5%, pero superior a cero, preferiblemente 0,01 < Mn ≤ 0,5%  
 Cr 20 a 25%  
 Ni ≤ 2,0%, pero superior a cero, preferiblemente 0,01 ≤ Ni ≤ 2,0%  
 Zr + Hf ≤ 0,1%, pero superior a cero, preferiblemente 0,001 ≤ Zr + Hf ≤ 0,1%  
 Ti ≤ 0,5%, pero superior a cero, preferiblemente 0,01 ≤ Ti ≤ 0,5%  
 25 Mo + W ≤ 2,5%, pero superior a cero, preferiblemente 0,01 ≤ Mo + W ≤ 2,5%, o incluso más preferiblemente  
 0,1 ≤ Mo + W ≤ 2,0%  
 Nb + Ta ≤ 1,25%, pero superior a cero, preferiblemente 0,01 ≤ Nb + Ta ≤ 1,25%  
 V ≤ 0,5%, pero superior a cero, preferiblemente 0,01 ≤ V ≤ 0,5%

30 y el resto Fe y las impurezas que se dan de forma natural, pero no más del 0,010% de impurezas de S. Dicha aleación se produce en un proceso ordinario de producción de acero.

Resistencia a la corrosión a altas temperaturas: La aleación descrita es resistente al calor, a temperaturas de hasta 900°C, y la cascarilla de óxido formada con la oxidación no crece demasiado en espesor. En la Tabla 1, se ha calculado el aumento de masa teórico por unidad de área para una cascarilla de óxido de cromo con diferentes espesores. Los cálculos suponen que se forma una cascarilla de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, densa y pura, sobre la superficie del acero. 35 El Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una densidad de 5300 mg/cm<sup>3</sup>, y el tanto por ciento de masa de oxígeno en el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es del 31,6%. Esto dará un aumento de peso por unidad de área de 0,16 mg/cm<sup>2</sup> para 1 μm de espesor de cascarilla de óxido de cromo puro y denso, y de 0,82 mg/cm<sup>2</sup> para 5 μm de espesor de cascarilla de óxido.

40 Se deberá indicar aquí que estos valores de aumento de masa en la formación de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro son teóricos. Cuando se oxida una aleación de acero ferrítico que contiene cromo, se forman normalmente óxidos mixtos, y el aumento de peso depende de los elementos de aleación añadidos. Sin embargo, es importante un bajo aumento de peso, ya que aumentos de peso más altos darán lugar a formaciones de cascarillas de óxido más gruesas que, a su vez, aumentarán la resistencia del acero. La aleación de acero descrita tiene, por lo tanto, un aumento de peso de menos de 1,5 mg/cm<sup>2</sup> después de 1000 horas de exposición al aire y/o al aire + H<sub>2</sub>O, a 850°C.

45 Una característica más es que la cascarilla de óxido que ha crecido no se desconche, es decir tenga una buena adherencia a la aleación subyacente.

Dilatación térmica: Para poder usar un acero como interconectores o como placas bipolares en SOFC, la dilatación térmica de la aleación no deberá desviarse mucho de la dilatación térmica del material del ánodo o del material del

electrolito usado en la celda de combustible. Por lo tanto, la aleación de acero tiene un coeficiente de dilatación térmica de  $(10 \text{ a } 15) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  en el intervalo de temperatura de 0 a 900°C, o incluso más preferiblemente  $(11 \text{ a } 14) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , y muy preferiblemente  $(11,5 \text{ a } 13) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Además, el desacople de la dilatación térmica (TEM) entre los materiales cerámicos electroactivos de las celdas de combustible y la dilatación térmica de dicha aleación es no superior a  $\pm 25\%$ , preferiblemente menos de  $\pm 20\%$ , y muy preferiblemente inferior a  $\pm 15\%$ .

Aquí el desacople de la dilatación térmica (TEM) se define como  $(\text{TEC}_{\text{ss}} - \text{TEC}_{\text{ce}})/\text{TEC}_{\text{ss}}$ , donde  $\text{TEC}_{\text{ss}}$  es la dilatación térmica de la aleación y  $\text{TEC}_{\text{ce}}$  es la dilatación térmica de los materiales cerámicos electroactivos. La dilatación térmica de dicha aleación de acero se puede ajustar para que se equipare con la dilatación térmica de los materiales cerámicos electroactivos de la celda de combustible controlando con cuidado la cantidad de elementos de aleación, tales como el níquel, en la aleación de acero.

Conductividad: la aleación de acero descrita tiene una buena conductividad y, en un sistema de SOFC, tiene una ASR inferior a  $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  después de 1000 horas, preferiblemente una ASR inferior incluso a  $25 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  después de 1000 horas, en ambos lados, del ánodo y del cátodo, del interconector. Además, el incremento de la ASR es no superior a  $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  en 1000 horas, preferiblemente incluso inferior a  $5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  en 1000 horas, en ambos lados, del ánodo y del cátodo, del interconector. Este factor promueve una buena eficacia de la celda de combustible a lo largo de todo el tiempo de vida de la celda de combustible, que podría ser tan largo como 40.000 horas.

Ahora se describirá con más detalle una realización preferida de la aleación de acero descrita. En primer lugar, se produce la aleación de acero aplicando rutinas metalúrgicas ordinarias de fabricación de acero a la composición química descrita, por ejemplo, en los siguientes Ejemplos. Luego dicha aleación de acero se lamina en caliente hasta dar un tamaño intermedio, y después de eso se lamina en frío, en varias etapas, con un número de etapas de recristalización, hasta dar un espesor específico final de, normalmente, menos de 3 mm, y una anchura de, como máximo, 400 mm. La dilatación lineal térmica de dicho acero se determinó mediante medida con un dilatómetro, y se halló que era de  $12,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para el intervalo de temperatura de 30 a 900°C.

Ejemplo 1: se produjo una banda de aleación de acero de 0,2 mm de espesor, con una composición nominal (en peso) de 0,2% de C como máximo, 0,1% de N como máximo, 0,1% de O como máximo, 0,4% de Si como máximo, 0,5% de Al como máximo, 0,5% de Mn como máximo, 20 a 25% de Cr, 2,0% de Ni como máximo, 0,001 a 0,15 de Zr + Hf, 0,5% de Ti como máximo, 2,5% de Mo + W como máximo, 0,5% de V como máximo, 1,25% de Nb + Ta como máximo, y el resto Fe (con las impurezas que se dan de forma natural) mediante un proceso ordinario de fabricación de acero, seguido de un laminado en caliente hasta dar un espesor de menos de 4 mm. Después de eso, se laminó en frío en varias etapas, con un número de etapas de recristalización, hasta un espesor final de 0,2 mm. Se produjeron bandas de otras cuatro aleaciones de acero de la misma manera para su comparación con la aleación de acero del Ejemplo 1. Las composiciones de estas aleaciones de acero adicionales y sus números de identificación de Sandvik se dan en la Tabla 2.

Se oxidaron muestras de las cinco bandas de la aleación de acero, con un tamaño de 70 x 30 x 0,2 mm, en el aire a 850°C, durante 336, 672 y 1008 horas, respectivamente. En la Figura 1, se representa gráficamente el aumento de peso por unidad de área, como una función del tiempo, para las cinco aleaciones de acero. Según la Figura 1, se obtiene un aumento de masa de menos de  $1,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ , en 1000 horas, para la aleación de acero del Ejemplo 1, que asegura una buena resistencia a la corrosión a alta temperatura y una inferior velocidad de crecimiento de la cascarilla de óxido formada. Sin embargo, las aleaciones de acero hechas para la comparación (números de identificación Sandvik, 433, 434, 436 y 437) con un contenido de Mn de 0,5% (en peso) y la adición de metales de las tierras raras en forma de Ce, mostraron todas un aumento de masa de más de  $1,8 \text{ mg}/\text{cm}^2$  en 1000 horas, y la aleación de acero con un contenido de Mn de 5% (en peso) tenía un aumento de masa de casi  $5 \text{ mg}/\text{cm}^2$  en 1000 horas. El gran aumento extremo de peso de la aleación de acero con 5% de Mn (Sandvink, número de identificación 434) muestra la importancia de un buen control del contenido de Mn en la aleación para evitar la corrosión a alta temperatura. De esto se saca la conclusión de que el contenido de Mn en la aleación de acero se deberá controlar con cuidado, y se prefieren cantidades bajas de Mn como elemento aleante si se va a obtener una buena resistencia a la corrosión a alta temperatura.

En la Figura 2, se muestra una micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) (del inglés; Scanning Electron Microscopy) de un corte transversal de una cascarilla de óxido formada, después de 336 horas a 850°C al aire, sobre la aleación de acero del Ejemplo 1. En la Figura 2 se puede ver que la cascarilla de óxido formada tiene también buena adherencia a la aleación de acero subyacente, y que el espesor de la cascarilla de óxido es inferior a 3  $\mu\text{m}$ .

Se determinó la composición química de la cascarilla de óxido formada después de la oxidación al aire, durante 336 horas a 850°C, mediante espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES). En la Figura 3 se muestra el perfil de profundidad obtenido por GDOES para la cascarilla de óxido formada. Se deberán indicar las diferentes cascarillas para los diferentes elementos. En la Figura 3, se puede ver que el contenido de manganeso en la cascarilla de óxido formada aumenta en la superficie hasta aproximadamente el 12% en peso. El espesor de esta cascarilla de óxido, rica en manganeso, es de aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ , seguido de una cascarilla más de óxido, rica en cromo, de aproximadamente menos de 2,4  $\mu\text{m}$ . Es de importancia la formación de una cascarilla de óxido rica en cromo en una capa más exterior en la superficie ya que se cree que la formación de óxidos ternarios de

5 cromos, tales como el  $\text{MnCr}_2\text{O}_3$ , disminuye la formación de especies volátiles de cromo tales como los oxihidróxidos de cromo. También se puede ver que el contenido de titanio es de aproximadamente el 0,5% en peso, en la cascarilla de óxido. Finalmente se puede indicar que en la interfase de la aleación de acero y la cascarilla de óxido, se obtiene una región de óxido de silicio. La formación de óxido de silicio se deberá mantener tan baja como sea posible, pero es inevitable si el acero está aleado o tiene pequeñas cantidades residuales de silicio en la matriz. Sin embargo, mientras que la formación de óxido de silicio aislante en la interfase del acero esté únicamente en forma de pequeñas islas de partículas, y no como una capa continua, es aceptable para el comportamiento de la celda de combustible. La difracción de rayos X de la muestra oxidada mostró que los óxidos formados en la cascarilla tenían ambos tipos de estructura, de espinela ( $\text{MCr}_2\text{O}_3$ ) y de corindón ( $\text{M}_2\text{O}_3$ ).

10 Ejemplo 2: Como un ejemplo adicional de una realización, puesta como ejemplo, de la aleación de acero descrita, se oxidaron muestras de la banda final de la aleación de acero, de aproximadamente 30 x 40 x 0,057 mm, al aire, tanto a 750°C como a 850°C, durante 500 a 1000 horas, respectivamente. En la Tabla 3, se da un resumen de los resultados de la oxidación de las cuatro muestras junto con los tamaños exactos de las muestras tomadas a partir de las muestras iniciales. El resultado mostrado, a 750°C, es un aumento muy bajo de la masa por unidad de área, inferior a 0,2 mg/cm<sup>2</sup> después de 500 horas de oxidación y el aumento de masa no se incrementó mucho después de 1000 horas. En cambio, fue aún inferior a 0,3 mg/cm<sup>2</sup> después de 1000 horas. Para las dos muestras oxidadas a 850°C, el aumento de masa por unidad de área fue mayor aunque todavía bajo, inferior a 1,1 mg/cm<sup>2</sup>, que fue también el resultado para las muestras de bandas más gruesas (0,2 mm), oxidadas en el ejemplo 1.

15 Los bajos aumentos de masa observados en ambos Ejemplos anteriores, 1 y 2, se compararon con los valores publicados de los aumentos de masa logrados en otros aceros que se pueden conseguir comercialmente, y otras masas fundidas de prueba. En la Tabla 4, se han resumido valores obtenidos a partir de la bibliografía sobre otras calidades de acero, junto con los valores obtenidos en el presente estudio, para su comparación con una realización de la presente invención. En la Tabla 4, se puede ver que el aumento de peso de las realizaciones, puestas como ejemplo, de la aleación de acero descrita, es bajo comparado con las otras calidades de acero que se pueden conseguir comercialmente. Por ejemplo, se ha informado que el acero ZMG323 que se puede conseguir comercialmente tiene un aumento de peso de aproximadamente 0,5 mg/cm<sup>2</sup>, ya después de una exposición de 100 horas al aire a 850°C. La misma aleación, cuando se expuso una mezcla de aire + 1% de H<sub>2</sub>O, durante 670 horas a 850°C, tiene incluso un aumento de peso superior a 1,54 mg/cm<sup>2</sup>.

20 Ejemplo 3: Como tercer ejemplo, se oxidaron muestras de realizaciones, puestas como ejemplo, de la aleación de acero descrita y las cuatro masas fundidas de prueba (Sandvik, números de identificación 433, 434, 436 y 437) descritas en el Ejemplo 1 y la aleación Sandvik 0C44, junto con las muestras de dos calidades de acero que se pueden conseguir comercialmente, diseñadas para su uso como interconectores en SOFC, aleación A y aleación B, a 850°C al aire + 1% de H<sub>2</sub>O, durante 500 horas. En la Figura 4, se muestra el aumento de peso para las diferentes calidades de acero, después de la oxidación a 850°C al aire + 1% de H<sub>2</sub>O. En la Figura 4 se puede ver que las realizaciones, puestas como ejemplo, de la aleación de acero descrita tienen un aumento de peso mucho más bajo comparado con las cuatro masas fundidas Sandvik de prueba, y también tienen un aumento de peso mucho más bajo que las dos calidades de acero que se pueden conseguir comercialmente. En este contexto, un bajo aumento de peso es igual a una buena resistencia a la corrosión a alta temperatura. El segundo aumento de peso más bajo se obtiene mediante la aleación Sandvik 0C44, con la composición nominal (en peso) de 0,018% de C como máximo, 0,025% de N como máximo, 0,5% de Si como máximo, 0,35% de Mn como máximo, 21,1 a 21,8% de Cr, 0,3% de Ni como máximo, 0,02% de P como máximo, 0,007% de S como máximo, 0,15% de Mo como máximo, 0,010% de Ti como máximo, 0,01% de Nb como máximo, 0,03% de Ce como máximo, 0,015% de Mg, y el resto Fe (con las impurezas que se dan de forma natural). Como se ve en el Ejemplo 1, la aleación de acero Sandvik, con número de identificación 434, con un alto contenido de Mn, tiene el aumento de peso más grande, casi 3 mg/cm<sup>2</sup>, después de 500 horas de exposición. La aleación B, que se puede conseguir comercialmente, con una composición (en peso) de C = 0,02%, Si = 0,40%, Mn = 0,50%, Ni = 0,26%, Cr = 21,97%, Al = 0,21%, Zr = 0,22%, La = 0,04%, y el resto de Fe, según la referencia "Development of Ferritic Fe-Cr Alloy for SOFC separator" (Desarrollo de una aleación ferrítica de Fe-Cr para un separador de SOFC), T. Uehara, T. Ohno y A. Toji, Proceedings Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerna, Suiza, editado por J. Huijmsmans (2002), página 281, tiene el segundo aumento de peso más grande, de casi 2,5 mg/cm<sup>2</sup>, después de 500 horas de exposición. Las otras tres aleaciones de acero Sandvik, números de identificación 433, 436 y 437, con únicamente el 0,5% en peso de Mn, y la aleación A que se puede conseguir comercialmente, con una composición nominal (en peso) de 21,0 a 24,0% de Cr, 0,03% de C como máximo, 0,8% de Mn como máximo, 0,5% de Si como máximo, 0,5% de Cu como máximo, 0,25% de Ti como máximo, 0,05% de P como máximo, 0,2% de La como máximo, y el resto Fe, tienen aumentos de peso de menos de 1 mg/cm<sup>2</sup>, pero todavía mucho más alto que las realizaciones, puestas como ejemplo, de la aleación de acero descrita y de la aleación 0C44 de Sandvik.

25 Ejemplo 4: Todos los otros tres ejemplos previos han descrito la excelente resistencia a la corrosión a alta temperatura de las realizaciones, puestas como ejemplo, de la aleación de acero descrita. En este cuarto ejemplo será ejemplar la baja resistividad eléctrica de las aleaciones puestas como ejemplo. La resistencia del contacto se midió en aire seco durante 2900 horas a 750°C, con un pico de temperatura de 850°C, durante 10 horas al principio. La carga del contacto era de 1 kg/cm<sup>2</sup> al empezar, y el área de contacto era de 0,5 cm<sup>2</sup>. La resistencia específica por unidad de área (ASR) era inicialmente, es decir después del pico de temperatura de 850°C, inferior a 15 mΩ·cm<sup>2</sup>, y

había aumentado después de 2900 horas, que incluye 6 ciclos térmicos, hasta por debajo de  $25 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . El incremento de la ASR con el tiempo era inferior a  $5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  en 1000 horas. Si se extrapola linealmente, la ASR del contacto sería inferior a  $200 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  después de 40.000 horas de exposición. Es importante para la eficacia de la celda de combustible que la ASR sea baja a lo largo de todo el tiempo de vida de la celda de combustible. Además cuando la resistencia del contacto se sometió a ensayo bajo el ambiente del gas del ánodo, es decir  $\text{Ar} + 9\% \text{ de H}_2$  a  $750^\circ\text{C}$ , la ASR era incluso más baja, bien por debajo de  $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  después de 600 horas de exposición. El incremento de la ASR fue muy bajo, por debajo de  $2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  en 1000 horas. Si se extrapola linealmente la ASR del contacto en el lado del ánodo sería mucho más baja de  $200 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  después de 40.000 horas de exposición, incluso inferior a  $100 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  después de 40.000 horas de exposición. Estos valores se pueden comparar con la resistencia de contacto de aproximadamente  $26 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  después de una exposición al aire a  $750^\circ\text{C}$  durante 1000 horas para el acero ZMG 232, que se puede conseguir comercialmente, que se ha informado en "Development of Ferritic Fe-Cr Alloy for SOFC separator" T. Uehara, T. Ohno y A. Toji, Proceedings Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerna, Suiza, editado por J. Huijsmans (2002), página 281.

Tabla 1

Área ( $\text{cm}^2$ )	Espesor de la cascarilla de óxido ( $\mu\text{m}$ )	Volumen ( $\text{cm}^3$ )	Peso de la cascarilla (mg)	Aumento de peso ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
1	1	0,0001	0,52	0,16
1	2	0,0002	1,04	0,33
1	5	0,0005	2,60	0,82
1	10	0,0010	5,20	1,64
1	1,4	0,00014	0,73	0,23

Tabla 2

Sandvik Nº identificación	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
433	0,008	0,16	0,55	0,005	<0,001	22,37	0,11
434	0,009	0,14	5,06	0,004	0,001	22,23	0,11
436	0,007	0,15	0,52	0,005	<0,003	22,27	1,04
437	0,009	0,14	0,50	0,004	0,001	22,39	2,96

Tabla (continuación)

Sandvik Nº identificación	Mo	Nb	V	Al	Ce	N
433	<0,01	<0,01	0,013	0,040	0,11	0,029
434	<0,01	<0,01	0,012	0,014	0,081	0,028
436	<0,01	<0,01	0,013	0,039	0,12	0,029
437	<0,01	<0,01	0,014	0,020	0,05	0,032

Tabla 3

Muestra	Tamaño	Espesor	Masa	Tiempo	Temperatura	Masa después	Aumento
	mm <sup>2</sup>	mm	gramos	horas	°C	gramos	mg/cm <sup>2</sup>
1	29,5 x 40,0	0,058	0,5278	500	750	0,5311	0,14
2	30,0 x 40,0	0,057	0,5256	1000	750	0,5322	0,27
3	30,0 x 39,0	0,057	0,5096	500	850	0,5290	0,83
4	30,0 x 40,0	0,056	0,5219	1000	850	0,5466	1,03

Tabla 4

Acero/Suministrador	Temperatura °C	Tiempo (h)	Atmósfera	Aumento de peso mg·cm <sup>-2</sup>	Referencia
ZMG 232 – Hitachi	750	100/1000	Aire	0,18/0,36	1
	850	100	Aire	0,5	1
	1000	100	Aire	2,4	1
JS-3 Julich-KTN	800	500/1000	Aire	0,25/0,32	2
JS-1 Julich-KTN	800	500/1000	Aire	0,78/1,03	2
ZMG 232 – Hitachi	750	670	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	0,27	3
	800	670	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	0,73	3
	850	670	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	1,54	3
	900	670	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	1,95	3
JS-3 Julich-KTN	750	670	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	0,38	3
	800	670	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	0,67	3
	850	670	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	2,0	3
	900	670	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	2,6	3
Acero de la invención	850	1008	Aire	1,05	Ejemplo 1
Sandvik, N° Id. 433	850	1008	Aire	1,87	Ejemplo 1
Sandvik, N° Id. 434	850	1008	Aire	4,94	Ejemplo 1
Sandvik, N° Id. 436	850	1008	Aire	1,98	Ejemplo 1
Sandvik, N° Id. 437	850	1008	Aire	2,25	Ejemplo 1
Acero de la invención	750	1000	Aire	0,27	Ejemplo 2
Acero de la invención	850	1000	Aire	1,03	Ejemplo 2
Acero de la invención	850	500	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	0,22	Ejemplo 3
Sandvik, N° Id. 433	850	500	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	0,72	Ejemplo 3
Sandvik, N° Id. 434	850	500	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	3,0	Ejemplo 3

## ES 2 374 821 T3

Sandvik, N° Id. 436	850	500	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	0,80	Ejemplo 3
Sandvik, N° Id. 437	850	500	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	0,92	Ejemplo 3
Aleación A	850	500	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	0,90	Ejemplo 3
Sandvik 0C44	850	500	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	0,3	Ejemplo 3
Aleación B	850	500	Aire + 1% de H <sub>2</sub> O	2,4	Ejemplo 3

Notas a la Tabla 4:

- 5 1. "Long term oxidation behaviour and compatibility with contact materials of newly developed ferritic interconnect steel" (Comportamiento frente a la oxidación a largo plazo, y compatibilidad con materiales de contacto, del acero ferrítico de interconexión recientemente desarrollado), J. Pirón-Abellán, F. Tietz, V. Shemet, A. Gil, T. Ladwein, L. Singheiser, y W.J. Quadackers, Proceedings Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerna, Suiza, editado por J. Huijsmans (2002), página 248.
2. "Development of Ferritic Fe-Cr Alloy for SOFC separator" (Desarrollo de una aleación ferrítica de Fe-Cr para separadores de SOFC), T. Uehara, T. Ohno y A. Toji, Proceedings Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerna, Suiza, editado por J. Huijsmans (2002), página 281.
- 10 3. "Corrosion Behaviour of Chromium Steels for Interconnects in Solid Oxide Fuel Cells" (Comportamiento frente a la oxidación de aceros al cromo para interconectores en celdas de combustible de óxido sólido), T. Fich Pedersen, P.B. Friehlin, J.B. Bilde-Sørensen, S. Linderoth, presentado en la Conferencia "Corrosion Science in the 21<sup>st</sup> Century" celebrada en el UMIST, en julio de 2003.

**REIVINDICACIONES**

1. Un acero inoxidable resistente a la corrosión a alta temperatura, que consiste en (en peso):

0,001 < C ≤ 0,2%;

0,001 < N ≤ 0,1%;

5 0,001 < O ≤ 0,1%;

0,01 < Si ≤ 0,4%;

0,001 < Al < 0,5%;

0,01 < Mn ≤ 0,5%;

Cr 20 a 25%;

10 0,01 ≤ Ni ≤ 2,0%;

0,001 ≤ Zr + Hf ≤ 0,1%;

0,01 ≤ Ti ≤ 0,5%;

0,01 ≤ Mo + W ≤ 2,5%;

0,01 ≤ Nb + Ta ≤ 1,25%;

15 0,01 ≤ V ≤ 0,5%; y

el resto Fe y las impurezas que se dan de forma natural, y no más del 0,010% de impurezas de S.

2. El acero inoxidable según la reivindicación 1, que consiste en (en peso):

0,001 < C ≤ 0,1%;

0,001 < N ≤ 0,1%;

20 0,001 < O ≤ 0,1%;

0,01 < Si ≤ 0,4%;

0,001 < Al < 0,4%;

0,01 < Mn ≤ 0,4%;

Cr 20 a 25%;

25 0,01 ≤ Ni ≤ 1,0%;

0,001 ≤ Zr ≤ 0,1%;

0,01 ≤ Ti ≤ 0,4%;

0,01 ≤ Mo ≤ 2,5%;

0,01 ≤ Nb ≤ 1,25%;

30 0,01 ≤ V ≤ 0,1%; y

el resto Fe y las impurezas que se dan de forma natural, y no más del 0,010% de impurezas de S.

3. El acero inoxidable según la reivindicación 1 ó 2, en la que el acero inoxidable tiene un aumento de peso de menos de 1,5 mg/cm<sup>2</sup>, cuando se oxida al aire, o al aire + 1% de H<sub>2</sub>O, a 850°C durante 1000 horas, sin ningún desconchado de la cascarilla de óxido.

35 4. El acero inoxidable según alguna de las reivindicaciones previas, en el que el acero inoxidable tiene un coeficiente de dilatación lineal térmica de más de 11,5·10<sup>-6</sup> (°C<sup>-1</sup>), pero menos de 13,0·10<sup>-6</sup> (°C<sup>-1</sup>), en el intervalo de temperatura de 30 a 900°C.

5. El acero inoxidable según alguna de las reivindicaciones previas, en el que el acero inoxidable tiene un desacople de la dilatación térmica (TEM) con el material cerámico electroactivo de una calda de combustible de óxido sólido de menos de  $\pm 15\%$ .
- 5 6. La aleación según alguna de las reivindicaciones precedentes, en la que el acero inoxidable tiene una resistencia específica por unidad de área de menos de  $50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , después de 1000 horas, tanto en el lado del ánodo como en el lado del cátodo de una celda de combustible de óxido sólido.
7. La aleación según la reivindicación 6, en la que un incremento de la resistencia específica por unidad de área no es superior a  $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  en 1000 horas.
8. Una calda de combustible de óxido sólido que comprende el acero inoxidable según la reivindicación 1 ó 2.
- 10 9. Un convertidor catalítico diseñado para la industria del automóvil, que comprende el acero inoxidable según la reivindicación 1 ó 2.

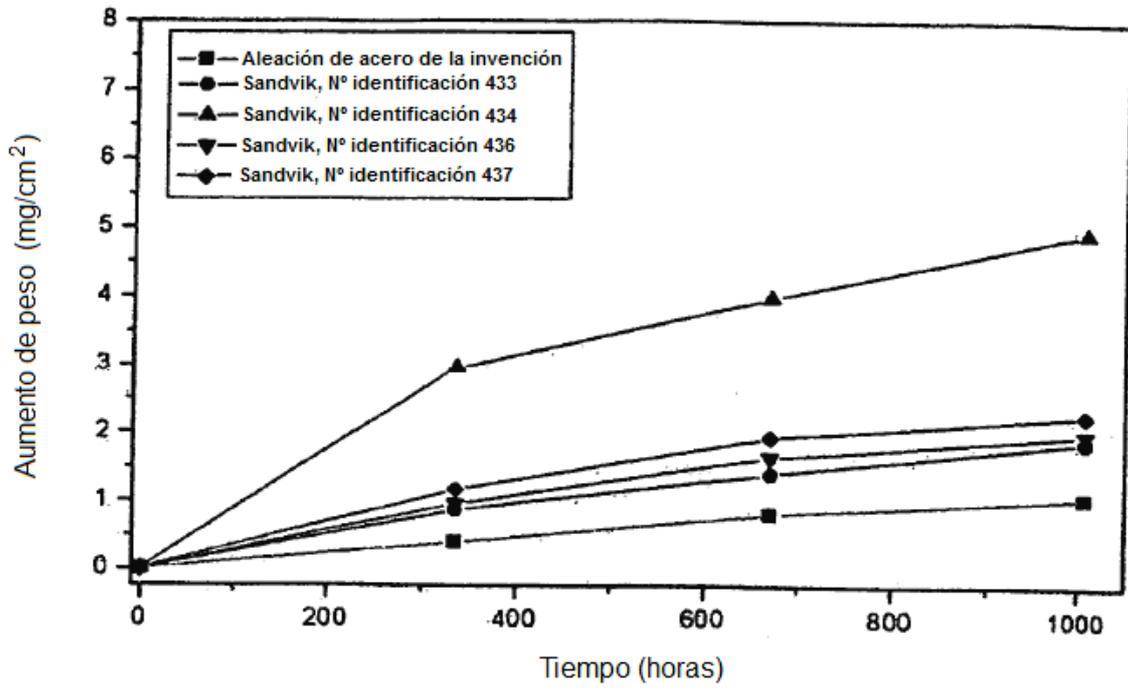


Figura 1

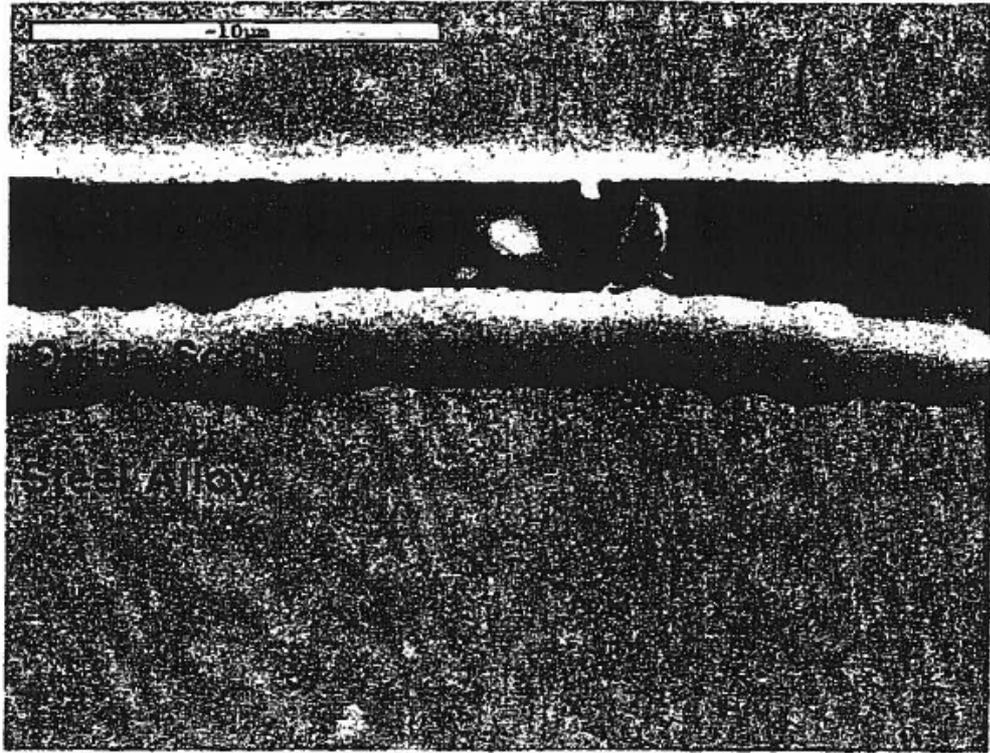


Figura 2

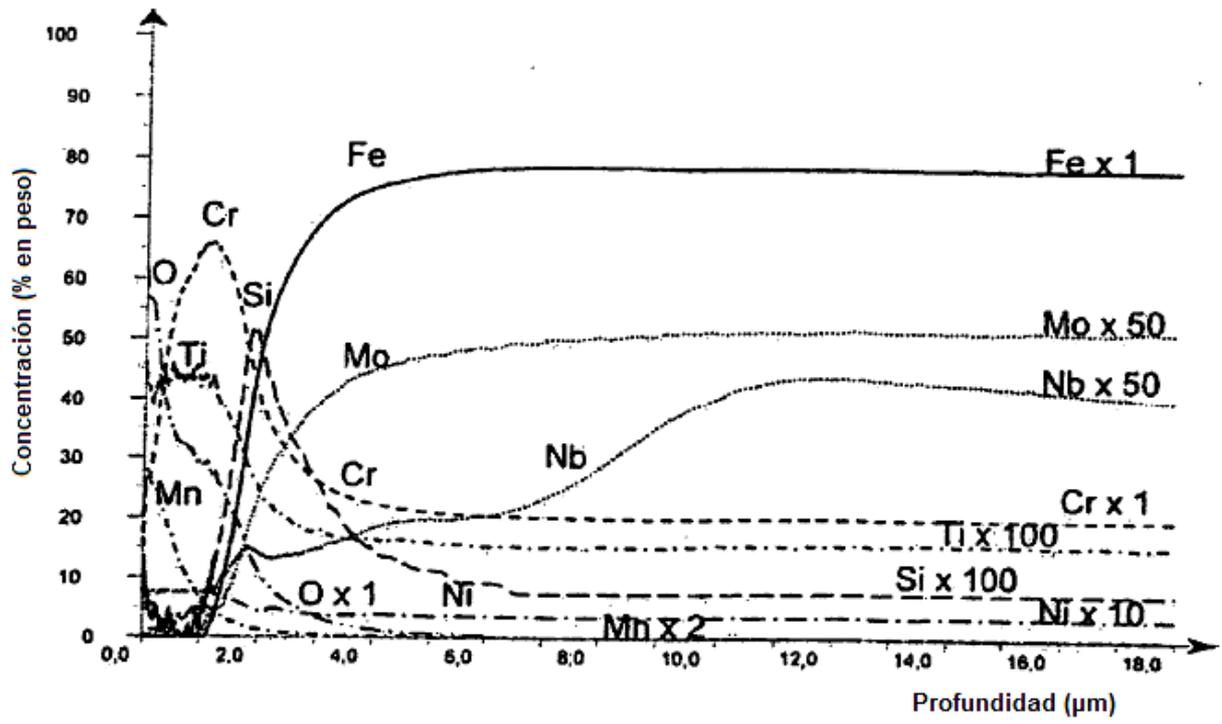


Figura 3

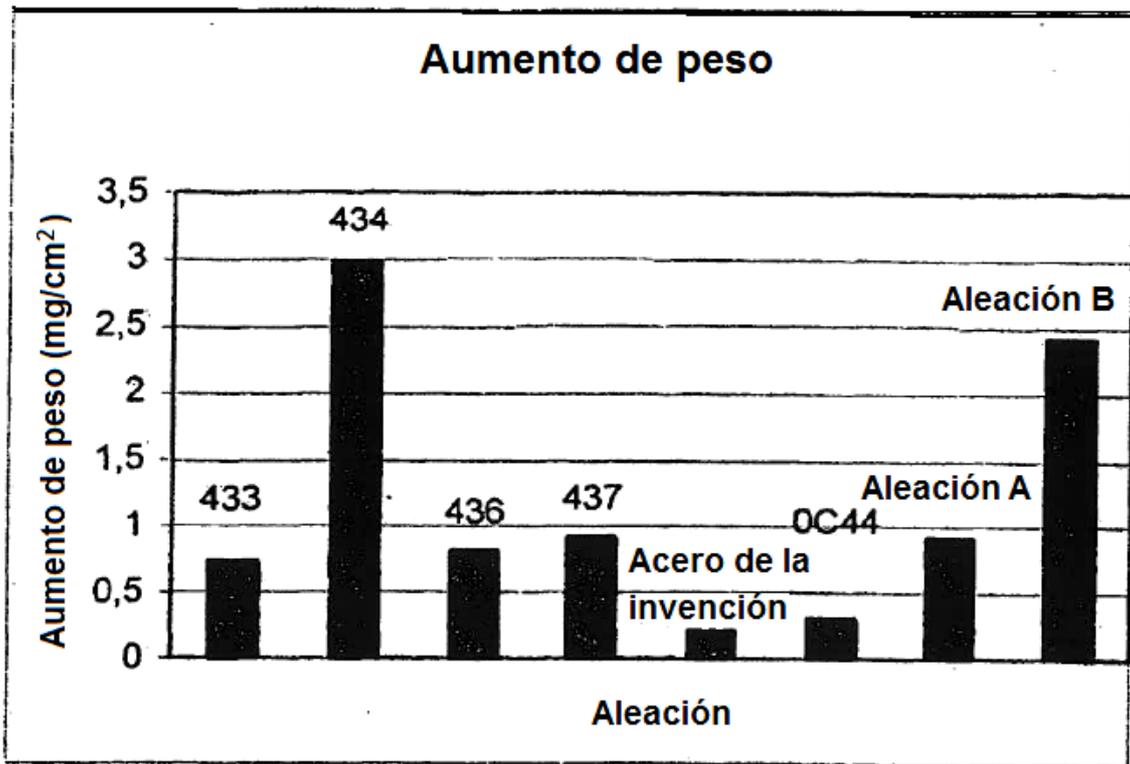


Figura 4