

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 413 012**

51 Int. Cl.:

C23C 28/00 (2006.01)

C23C 30/00 (2006.01)

C23C 14/00 (2006.01)

H01M 8/00 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2005 E 05804297 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 1819507**

54 Título: **Componente de celda de combustible que comprende un recubrimiento que forma un óxido complejo**

30 Prioridad:

30.11.2004 SE 0402935

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.07.2013

73 Titular/es:

**SANDVIK INTELLECTUAL PROPERTY AB
(50.0%)**

**811 81 Sandviken , SE y
TOPSOE FUEL CELL A/S (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SCHUISKY, MIKAEL;
PETERSEN, FINN;
CHRISTIANSEN, NIELS;
GUTZON LARSEN, JOERGEN;
LINDEROTH, SOEREN y
MIKKELSEN, LARS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 413 012 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

Componente de celda de combustible que comprende un recubrimiento que forma un óxido complejo

- 5 La presente descripción se refiere a un componente de celda de combustible, especialmente para su uso a temperaturas elevadas y en entornos corrosivos. El componente de celda de combustible consiste en un sustrato de acero inoxidable, y un recubrimiento, que a su vez comprende al menos una capa metálica y una capa reactiva. El componente de celda de combustible es producido depositando las diferentes capas y a continuación, oxidando el recubrimiento para lograr una capa superficial conductora que comprende al menos un óxido metálico complejo tal como una perovskita y / o una espinela.

Antecedentes y técnica anterior

- 10 Un ejemplo de un componente de celda de combustible, que se utiliza a altas temperaturas y en un ambiente corrosivo, es un interconector para celdas de combustible, especialmente para las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC). El material del interconector utilizado en las celdas de combustible debería funcionar tanto como placa separadora entre el lado del combustible y el lado del oxígeno / aire, como colector de corriente de la celda de combustible. Para que un material del interconector sea una buena placa separadora, el material tiene que ser denso
15 para evitar la difusión del gas a través del material y con el fin de que sea un buen colector de corriente, el material del interconector tiene que ser conductor eléctricamente y no debe formar cascarillas de óxido aislantes en sus superficies.

- 20 Los interconectores pueden estar hechos, por ejemplo, de grafito, cerámica o metales, a menudo de acero inoxidable. Por ejemplo, los aceros ferríticos al cromo son utilizados como material de interconector en las SOFC, siendo ejemplos los dos artículos que siguen de: "Evaluación of Aceros Inoxidables Ferríticos como Interconectores en Pilas de SOFC" de P.B. Friehling y S. Linderoth en las Actas del Quinto Foro Europeo de Celdas de Combustible de Óxido Sólido, Lucerne, Suiza, editado por J. Huijsmans (2002) p. 855, "Desarrollo de Aleación Ferrítica de Fe - Cr para Separador de SOFC" por T. Uehara, T. Ohno y A. Toji en las Actas del Quinto Foro Europeo de Celdas de Combustible de Óxido Sólido, Lucerne, Suiza, editado por J. Huijsmans (2002) p. 281.

- 25 En una aplicación de SOFC la expansión térmica del material del interconector no se debe desviar mucho de la expansión térmica de los materiales cerámicos electro - activos utilizados como ánodo, electrolito y cátodo en la pila de celdas de combustible. Los aceros ferríticos al cromo son materiales muy adecuados para esta aplicación, puesto que los coeficientes de expansión térmica (TCE) de los aceros ferríticos son próximos a los TEC de los materiales cerámicos electro - activos utilizados en la celda de combustible.

- 30 Un interconector en una celda de combustible estará expuesto a la oxidación durante la operación. Especialmente en el caso de las SOFC, esta oxidación puede ser perjudicial para la eficiencia de la celda de combustible y para el tiempo de vida de la celda de combustible. Por ejemplo, la cascarilla de óxido formada en la superficie del material del interconector puede aumentar de grosor y puede incluso desprenderse o agrietarse como consecuencia de los ciclos térmicos. Por lo tanto, la cascarilla de óxido debe tener una buena adhesión al material del interconector. Por
35 otra parte, la cascarilla de óxido formada también debe tener una buena conductividad eléctrica y no hacerse demasiado gruesa, ya que las cascarillas de óxido más gruesas darán lugar a un aumento de la resistencia interna. La cascarilla de óxido formada también debe ser químicamente resistente a los gases utilizados como combustible en una SOFC, es decir, no se debe formar ninguna de las especies que contienen metales volátiles tales como oxihidróxidos de cromo. Los compuestos volátiles tales como el oxihidróxido de cromo contaminarán los materiales
40 cerámicos electro - activos en una pila de SOFC, lo cual a su vez conducirá a una disminución en la eficiencia de la celda de combustible. Además, en el caso de que el interconector esté hecho de acero inoxidable, hay un riesgo de agotamiento del cromo del acero durante el curso de la vida de la celda de combustible debido a la difusión del cromo desde el centro del acero a la cascarilla de óxido de cromo formada en la superficie.

- 45 Una desventaja con el uso de acero ferrítico al cromo comercial como interconector en las SOFC es que están aleados normalmente con pequeñas cantidades de aluminio y / o silicio, que formarán Al_2O_3 y SiO_2 , respectivamente, a la temperatura de trabajo de la SOFC. Estos óxidos son aislantes, lo que conduce a un aumento de la resistencia eléctrica de la celda, y como consecuencia de ello disminuye la eficiencia de la celda de combustible.

- 50 Una solución para los problemas que se plantean cuando se utilizan aceros ferríticos como material de interconectores para las SOFC es el uso de aceros ferríticos con cantidades muy bajas de Si y Al con el fin de evitar la formación de capas de óxido aislantes. Estos aceros normalmente están aleados también con manganeso y metales de tierras raras tales como La. Esto se ha hecho, por ejemplo, en la solicitud de patente norteamericana número 2003/0059335, en la que el acero está aleado (en peso) con 0,2 - 1,0% de Mn, 0,01 - 0,4 de La, menos del 0,2% de Al y menos del 0,2% de Si. Otro ejemplo es en la solicitud de patente EP 1 298 228 A2, en la que el acero está aleado (en peso) con menos del 1,0% de Mn, menos del 1,0% de Si, menos del 1,0% de Al, junto con menos del
55 0,5%, de Y y / o menos del 0,2% de metales de tierras raras (REM).

En la solicitud de patente norteamericana US 6 054231 una súper aleación, definida como un acero inoxidable austenítico, una aleación de níquel y cromo, una aleación a base de níquel o una aleación a base de cobalto, es recubierta en primer lugar ya sea con Mg o con Zn y a continuación con una capa gruesa, de 25 a 125 μm de un metal

adicional del grupo que consiste en Cu, Fe, Ni, Ag, Au, Pt, Pd, Ir o Rh. El recubrimiento de una segunda capa gruesa de un metal caro tal como Ni, Ag o Au no es una forma productiva en coste para la protección de materiales de base que ya son relativamente caros, tales como las súper aleaciones.

5 El documento US 2004/0058205 describe aleaciones de metales, utilizadas como contactos eléctricos, que cuando se oxidan forman una superficie altamente conductora. Estas aleaciones se pueden aplicar sobre un sustrato, tal como acero. La superficie conductora se consigue por medio del dopaje de un metal, tal como Ti, con otro metal, tal como Nb o Ta. Además, las aleaciones de acuerdo con el documento US 2004/0058205 se aplican sobre la superficie en un solo paso y a continuación son oxidadas.

10 Además, una placa bipolar se desvela en el documento DE 195 47 699 A1 que tiene una parte de la superficie recubierta con metal u óxido de metal que forma una capa de óxido mixto de alta conductividad con Cr del sustrato. La invención en el documento DE 195 47 699 A1 se refiere también a una placa que consta de un óxido de cromo que forma una aleación con las capas de enriquecimiento de cobalto, níquel o hierro en la región de la superficie de contacto del electrodo. Por otra parte, en el documento DE 103 06 649 A1 se describe un sustrato de formación de Cr - óxido, para ser utilizado como un interconector en una SOFC, que tiene una capa que comprende un elemento
15 que puede formar una espinela.

En el documento DE 103 06 647 A1, se desvela la deposición de un óxido mixto complejo basado en $\text{CO}_{3-x-y}\text{CO}_x\text{M}_n\text{O}_4$. En este caso, el recubrimiento es formado mediante la mezcla de los óxidos metálicos individuales y depositando los mismos. Nada de la técnica anterior citada proporciona un material de componente de celda de combustible satisfactorio para su uso en ambientes corrosivos y / o a elevadas temperaturas que sea producido de una manera efectiva en costos y con una alta posibilidad de controlar la calidad de la superficie conductora.
20

Por lo tanto, es un objeto primario proporcionar un material de componente de celda de combustible con una baja resistencia superficial y alta resistencia a la corrosión.

Otro objeto es proporcionar un material de componente de celda de combustible, que mantenga sus propiedades durante la operación para una vida útil larga.

25 Un objeto adicional es proporcionar un material de componente de celda de combustible que tenga una buena resistencia mecánica incluso a altas temperaturas.

Otro objeto es proporcionar un material efectivo en costos para un componente de celda de combustible.

Sumario

30 Un sustrato de banda de acero inoxidable, preferiblemente un acero ferrítico al cromo, es provisto de un recubrimiento que comprende al menos una capa de un material metálico y al menos una capa reactiva. En este contexto, una capa reactiva se considera que significa una capa, que consiste en al menos un elemento o compuesto que forma al menos un óxido metálico complejo, tal como una espinela y / o una perovskita, con el material metálico de la: primera capa cuando se oxida.

35 El sustrato de banda puede estar provisto de un recubrimiento por cualquier método que produzca un recubrimiento denso y adherente. Un ejemplo preferido de un método de recubrimiento es la deposición de vapor, tal como la PVD, en un proceso continuo de laminación por rodillo. A continuación, los componentes de la celda de combustible son formados a partir de la banda recubierta por cualquier método convencional de formación, tal como punzonado, estampado u otros similares. El componente de celda de combustible, que consiste en una banda recubierta, puede ser oxidado antes de montar la celda de combustible o la pila de celdas de combustible, o puede ser oxidado durante la operación.
40

Breve descripción de los dibujos

Figura 1: análisis por GDOES de un óxido de CrM de un grosor de 1,5 μm

Figura 2: difractograma de GIXRD de muestras oxidadas con y sin recubrimiento

Figura 3: difractograma de GIXRD de muestras preoxidadas con y sin capa reactiva

45 Descripción detallada

En la presente descripción, se debe considerar que las palabras "que proporciona" y "proporcionado" significan un acto intencional y el resultado de un acto intencional, respectivamente. Por consiguiente, en este contexto, se pretende que una superficie provista de una capa sea el resultado de una acción activa.

50 Ahora se ha descubierto que una estructura de óxido de metal complejo se puede formar en la superficie en lugar de un óxido "tradicional" sobre el sustrato del metal utilizado como componentes de la celda de combustible. El propósito del óxido complejo es conseguir una superficie con alta conductividad eléctrica con el fin de tener una superficie con una baja resistencia de contacto.

En este contexto, un óxido de metal complejo es cualquier óxido metálico que consiste en, pero no está limitado a, incluir al menos dos iones metálicos diferentes en la estructura. Ejemplos de tales estructuras de óxidos son las estructuras de tipo espinela y perovskita.

- 5 Un material de banda recubierta se produce proporcionando a un sustrato de acero inoxidable, preferiblemente un acero ferrítico al cromo, un contenido de cromo del 15 - 30% en peso. Se proporciona a continuación al sustrato de material de banda con un recubrimiento que consiste en al menos dos capas separadas. Una capa es una capa metálica basada en un metal o una aleación de metal seleccionado del grupo que consiste en Cr, Co, Mo. En éste contexto "basado en" significa que el elemento / aleación constituye el componente principal de la composición, constituyendo preferiblemente al menos el 50% en peso de la composición. La otra capa es una capa reactiva que
- 10 consiste en al menos un elemento o compuesto, que forma una estructura de óxido de metal complejo con el elemento / elementos de la capa metálica cuando se oxida. La composición precisa del recubrimiento puede ser hecha a medida para lograr la formación de la estructura de óxido de metal complejo deseada que podría ser una espinela, perovskita y / o cualquier otro óxido de metal ternario o cuaternario con la oxidación con las propiedades deseadas, por ejemplo, buena conductividad y buena resistencia a la corrosión.
- 15 Una razón para proporcionar a la superficie un recubrimiento que comprende dos capas separadas, siendo una de ellas la capa metálica y siendo la otra la capa reactiva, es que se consigue una producción mucho más simplificada del componentes de celda de combustible. Sin embargo, la razón principal de proporcionar un recubrimiento con dos capas separadas es que es más fácil controlar la cantidad de los diferentes elementos en el óxido mixto, es decir, hecho a medida con la composición deseada con el fin de lograr el resultado deseado. Por otra parte, se puede
- 20 lograr una excelente adhesión del recubrimiento al sustrato, mejorando de esta manera las propiedades de los componentes de la celda de combustible y mejorando la eficiencia y prolongando el tiempo de vida de la celda de combustible y de la pila de celdas de combustible.

La capa reactiva puede estar situada en cualquier lado de la capa de un material metálico, es decir, intercalada entre el sustrato y la capa metálica o, en la parte superior de la primera capa metálica depositada.

- 25 De acuerdo con una realización preferida, el material metálico consiste en Cr esencialmente puro o una aleación basada en Cr. En este caso, cuando el recubrimiento se oxida, se forma un compuesto con una fórmula de $M\text{Cr}_2\text{O}_3$ y / o $M\text{Cr}_2\text{O}_4$, en la que M es cualquiera de los elementos / compuestos de la capa reactiva que se han mencionado más arriba. La capa reactiva puede consistir en cualquiera de los elementos siguientes: La, Y, Ce, Bi, Sr, Ba, Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Fe o mezclas de los mismos, más preferiblemente La, Y, Sr, Mn, Co y / o mezclas de los mismos.
- 30 Un ejemplo específico de esta realización es una capa de Cr, siendo la otra capa Co. La capa reactiva se obtiene por preoxidación de la superficie del material de base metálico de acuerdo con otra realización preferida. En el caso en el que el material de base metálico es un acero inoxidable, se formará un óxido de cromo. A continuación, un capa de Ni o Co es depositada sobre el óxido formado de acuerdo con esta realización preferida

- 35 El recubrimiento también puede comprender otras capas. Por ejemplo, el recubrimiento puede comprender una primera capa metálica, a continuación una capa reactiva y finalmente otra capa metálica. Esta realización asegurará, además, una buena conductividad de la superficie del componentes de la celda de combustible. Sin embargo, debido a razones económicas, el recubrimiento no comprende más de 10 capas separadas, preferiblemente no más de 5 capas separadas.

- 40 Los grosores de las diferentes capas son menores de 1 μm . De acuerdo con una realización, el grosor de la capa reactiva es menor que el de la capa metálica. Esto es especialmente importante cuando la capa reactiva comprende elementos o compuestos que con la oxidación de los mismos, forman óxidos no conductores. En este caso es importante que se permita a esencialmente toda la capa / capas reactivas reaccionar y / o difundirse en la capa metálica, al menos durante la operación de la celda de combustible, de manera que la conductividad del componente durante la operación no se vea afectada negativamente

- 45 La banda recubierta se puede producir en un proceso por lotes. Sin embargo, por razones económicas, la banda puede ser producida en un proceso continuo de laminación por rodillo. El recubrimiento puede ser proporcionado sobre el sustrato mediante recubrimiento de la capa metálica y de la capa reactiva. Sin embargo, de acuerdo con una realización alternativa de la invención, el recubrimiento puede ser proporcionado también por preoxidación del sustrato con un grosor de óxido de al menos 50 nm y a continuación, recubriéndolo con una capa adicional. A continuación, el recubrimiento se oxida adicionalmente para conseguir la estructura de óxido complejo de metal. Esta realización alternativa de proporcionar el recubrimiento sobre el material de base es especialmente aplicable cuando el material de base es un acero ferrítico al cromo, de manera que el óxido formado en la superficie sea un óxido basado en cromo.
- 50

- 55 El recubrimiento se puede realizar con cualquier proceso de recubrimiento que genere un recubrimiento denso y delgado con una buena adhesión al material subyacente, es decir, al sustrato o a una capa de recubrimiento subyacente. Naturalmente, la superficie de la banda tiene que ser limpiada de manera adecuada antes del recubrimiento, por ejemplo para eliminar los residuos de aceite y / o la capa de óxido natural del sustrato. De acuerdo con una realización preferida, el recubrimiento se lleva a cabo por el uso de la técnica de PVD en un proceso continuo de lami-

nación por rodillo, preferiblemente de evaporación por haz de electrones, que puede ser reactivo de plasma activado, en caso necesario.

Además, la banda puede estar provista de un recubrimiento en un lado o en ambos lados. En el caso de que el recubrimiento se proporciona sobre ambas superficies de la banda, la composición de las diferentes capas en cada lado de la banda puede ser la misma, pero también puede ser diferente. La banda puede estar recubierta en ambos lados simultáneamente o en un lado después del otro.

Opcionalmente, la banda recubierta se expone a una etapa de homogenización intermedia para mezclar las capas separadas y conseguir un recubrimiento homogéneo. La homogenización se puede lograr por cualquier tratamiento térmico convencional bajo atmósfera apropiada, que podría ser vacío o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o mezclas de gas de hidrógeno y de gas inerte, tal como nitrógeno, argón o helio.

La banda recubierta a continuación se oxida a una temperatura por encima de la temperatura ambiente, preferiblemente por encima de 100°C, más preferiblemente por encima de 300°C, de manera que se forma un óxido metálico complejo en la superficie de la banda. Naturalmente, el grosor del recubrimiento aumentará cuando el recubrimiento se oxida debido a la formación del óxido metálico complejo. La oxidación puede resultar en una oxidación total del recubrimiento o en una oxidación parcial del recubrimiento, dependiendo, por ejemplo, del grosor de las capas, si el recubrimiento se homogeniza, y de la duración y la temperatura de la oxidación. En cualquiera de los casos, se permite que las diferentes capas del recubrimiento reaccionen y / o se difundan al menos parcialmente unas con las otras, si esto no se ha hecho por una etapa de homogenización intermedia. La oxidación se puede llevar a cabo directamente después del recubrimiento, es decir, antes de la formación de la forma final del componente de la celda de combustible, después de la formación de la forma del componente final, es decir, la fabricación del componente de la celda de combustible a partir de la banda revestida, o después de que la celda de combustible o conjunto de celda de combustible, se haya montado, es decir, durante la operación.

El propósito de lograr una estructura de óxido de metal complejo sobre la superficie de la banda es que la estructura formada tiene una resistencia eléctrica mucho más baja en comparación con los óxidos de los elementos tradicionales de la capa metálica. Esto a su vez conducirá a una resistencia de contacto inferior del componente de celda de combustible y por lo tanto también a una mejor eficiencia de la celda de combustible. Por ejemplo, la resistividad del Cr_2O_3 a 800°C es de aproximadamente 7800 $\Omega\cdot\text{cm}$ mientras que la resistividad, por ejemplo, de $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,15}\text{CrO}_3$ es varios órdenes de magnitud inferior, es decir, aproximadamente 0,01 $\Omega\cdot\text{cm}$.

Además, en el caso de cromo complejo que contiene óxidos ternarios tales como espinela y perovskitas, se cree que estos óxidos son mucho menos volátiles que el Cr_2O_3 puro a altas temperaturas.

Además, al proporcionar una estructura de óxido de metal complejo, tal como la perovskita y / o la espinela, en la superficie de un sustrato tal como acero inoxidable, el componente de celda de combustible tendrá una buena resistencia mecánica y es menos caro de fabricar que, por ejemplo, el componentes de celda de combustible fabricado enteramente de un material de óxido metálico complejo.

También, en el caso de que el sustrato sea un acero inoxidable, el agotamiento de cromo del sustrato es inhibido ya que la capa metálica se oxidará mucho antes que el cromo del sustrato, esto es especialmente pronunciado cuando la capa metálica es Cr o una aleación basada en Cr. Por lo tanto, no se reducirá la resistencia a la corrosión del sustrato durante la operación.

Como alternativa a la invención que se ha descrito más arriba, se podría aplicar el recubrimiento por otros procedimientos, por ejemplo, coevaporación de los diferentes componentes del recubrimiento.

A continuación se describirán ejemplos de la invención. Estos no se deben considerar como limitativos de la invención, sino simplemente de naturaleza ilustrativa.

Ejemplo 1

Un sustrato de acero inoxidable está recubierto con un recubrimiento que consiste en una capa metálica y una capa reactiva. La capa metálica es de Cr o de una aleación basada en Cr. La capa reactiva en este caso incluye metales de transición, tales como Ni, Co, Mn y / o Fe, si el óxido debe recibir una estructura de espinela. Si se desea una estructura de perovskita, la capa de reactiva contiene preferiblemente Ba, Sr, Ca, Y y / o Ce. Alternativamente, se permite que Mn y / o REM se difundan desde el sustrato.

El recubrimiento es homogenizado opcionalmente y a continuación oxidado con el fin de formar la estructura deseada en la superficie. Esto se traduce en una resistencia superficial muy baja de la banda de sustrato. También, los óxidos de MCr_2O_3 y / o MCr_2O_4 formados durante la oxidación son menos volátiles que el Cr_2O_3 puro a altas temperaturas. Esto resulta en una banda recubierta que es muy adecuada para ser utilizada para interconectores en Celdas de Combustible de Óxido Sólido.

Ejemplo 2

Un sustrato de banda de 0,2 mm de grosor de un acero inoxidable ferrítico al cromo fue revestido. El recubrimiento se homogenizó con el fin de lograr una capa de CrM en la que M es una mezcla de La y Mn. La concentración de Cr en el recubrimiento es de aproximadamente 35 - 55%, mientras que la concentración de Mn es de aproximadamente 30 - 60% en peso y la concentración de LA es 3 - 4% en peso.

- 5 La superficie se analizó mediante Espectroscopia de Emisión Óptica de Descarga Luminiscente (GDOES). Usando esta técnica, es posible estudiar la composición química de la capa superficial como una función de la distancia desde la superficie. El método es muy sensible a las pequeñas diferencias en la concentración y tiene una resolución de profundidad de unos pocos nanómetros. El resultado del análisis por GDOES de una capa de aleación superficial de CrM de 1,5 μm de grosor se muestra en la Figura 1.

10 Ejemplo 3

- Se fabricaron dos muestras de un acero ferrítico al cromo con la composición nominal, en peso de máx. 0,050% de C; máx. 0,25% de Si; máx. 0,35% de Mn; 21 - 23% de Cr; máx. 0,40% de Ni; 0,80 - 1,2% de Mo; máx. 0,01% de Al; 0,60 - 0,90% de Nb, pequeñas adiciones de V, Ti y Zr e impurezas naturales. Una de las muestras se recubrió con una capa de cobalto de grosor 0,1 μm y una capa de cromo de grosor 0,3 μm . Las muestras se oxidaron en aire a 850°C durante 168 horas antes del análisis. Las muestras se analizaron por Difracción de Rayos X de Incidencia Rasante (GIXRD) con un ángulo de incidencia de 0,5°, véase la figura 2. Se hace notar que la GIXRD es un método de difracción sensible a la superficie y sólo analiza la fase cristalina de la capa superior en el acero oxidado. Cualquier fase cristalina presente bajo la capa superior, que no es alcanzada por los rayos X rasantes, no se verá en el difractograma. La cantidad de espinela con respecto al óxido de cromo formado en la capa superior de la cascarilla de óxido de cada muestra se comparó mediante la medición de la intensidad de pico a fondo de la reflexión del Cr_2O_3 (Eskolaite) en $2\theta = 36,7^\circ$ (3) y dividiéndolo por la intensidad de la reflexión de la espinela en $2\theta = 45^\circ$ (4). La relación de Eskolaite / espinela para las muestras oxidadas sin recubrimiento fue de 9,9, mientras que para la muestra recubierta la proporción fue de 1,0. Esto puede ser interpretado como un aumento de diez veces de la estructura de espinela en la superficie de la cascarilla formada de óxido. En la figura 2 el difractograma (1) es el de la muestra sin recubrimiento oxidada en aire durante 168 horas a 850°C y el difractograma (2) es el de la muestra recubierta oxidada en el aire durante 168 horas a 850°C.

Ejemplo 4

- Se fabricaron tres muestras de un acero ferrítico al cromo con la composición nominal en peso máx. 0,050% de C; máx. 0,25% de Si; máx. 0,35% de Mn; 21 - 23% de Cr; máx. 0,40% de Ni; 0,80 a 1,2% de Mo; máx. 0,01% de Al; 0,60 - 0,90% de Nb; pequeña adición de V, Ti y Zr, e impurezas normales. Dos de las muestras fueron preoxidadas en el aire para obtener una capa de óxido de grosor 100 nm. Las muestras preoxidadas a continuación fueron recubiertas con una capa metálica. La capa metálica sobre la muestra 2 era una capa de Ni de grosor 300 nm y sobre la muestra 3, una capa de Co de grosor 300 nm. Las tres muestras fueron oxidadas adicionalmente en el aire a 850°C durante 168 horas antes del análisis. Las muestras fueron analizadas por Difracción de Rayos X de Incidencia Rasante (GIXRD) con un ángulo de incidencia de 0,5°, véase la figura 3. Se hace notar que la GIXRD es un método de difracción sensible a la superficie y se utiliza sólo en la fase cristalina de la capa superior en el acero oxidado. Cualquier fase cristalina presente bajo la capa superior, que no es alcanzada por los rayos X rasantes no se verá en el difractograma. La cantidad de espinela con respecto a óxido de cromo formada en la capa superior de la capa de óxido de cada muestra se comparó mediante la medición de la intensidad de pico a fondo de la reflexión de Cr_2O_3 (Eskolaite) en $2\theta = 36,7^\circ$ (4) y dividiéndolo por la intensidad de la reflexión de la espinela $\text{M}\text{Cr}_2\text{O}_4$ en $2\theta = 45^\circ$ (5). La relación de $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{M}\text{Cr}_2\text{O}_4$ para las muestras oxidadas sin recubrimiento fue de 9,9, mientras que en la muestra preoxidada con la capa de Ni la proporción fue de 1,26 y para la muestra preoxidada con la capa de Co, la proporción fue de 0,98. Esto indica un incremento de 8,5, uno de 10 veces respectivo de la estructura de espinela en la cascarilla de óxido formada. Es interesante hacer notar aquí que la capa de níquel no sólo forma más óxido de espinela en la cascarilla sino también se forma NiO cuando la muestra se ha oxidado (6). En la figura 3 el difractograma (1) es la muestra sin recubrimiento oxidada en el aire durante 168 horas a 850°C, el difractograma (2) es la muestra preoxidada con una muestra de capa de Ni oxidada en el aire durante 168 horas a 850°C y el difractograma (3) es la muestra preoxidada con una muestra de la capa de Co oxidada en el aire durante 168 horas a 850°C;

REIVINDICACIONES

1. Componente de celda de combustible, compuesto de un material de base metálico, en el que el citado material de base es acero inoxidable provisto de un recubrimiento que comprende al menos una capa metálica de base de un metal seleccionado del grupo que consiste en Cr, Co, Mo o una aleación metálica en base a uno cualquier de estos elementos, y al menos una capa reactiva que contiene al menos un elemento o un compuesto seleccionado del grupo que consiste en La, Y, Ce, Bi, Sr, Ba, Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Fe y mezclas de los mismos, que forma al menos un complejo que contiene espinela y / o un óxido mixto que contiene perovskita con el metal o aleación metálica cuando se oxida, en el que cada una de las capas es inferior a 1 μm de grosor y en el que la capa reactiva se intercala entre el material de base y la capa metálica o está situado en la parte superior de la capa metálica, que se caracteriza porque el acero inoxidable metálico comprende Mn en una cantidad de 0,1 - 5% en peso y / o metal / metales de tierras raras en una cantidad de 0,01 - 3% en peso.
2. Componente de celda de combustible de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el recubrimiento comprende al menos dos capas metálicas separadas, preferiblemente basadas en el mismo metal o aleación de metal, además de la capa reactiva.
3. Componente de celda de combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa reactiva constituye un metal o una aleación metálica distinta del metal o aleación metálica de la capa metálica.
4. Componente de celda de combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 3, en el que el material de base está recubierto con una capa de cobalto y una capa de cromo.
5. Componente de celda de combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en el que la capa reactiva es un óxido obtenido por preoxidación del sustrato y la capa metálica es una capa de Co.
6. Componente de celda de combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que es un interconector para las celdas de combustible de óxido sólido que actúan como dispositivo de generación de potencia y / o de calor.
7. Componente de celda de combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que es un interconector para celdas de combustible de óxido sólido que actúan como dispositivo de electrólisis.
8. Dispositivo de generación de potencia y / o de calor que comprende un componente de celda de combustible de acuerdo con la reivindicación 1.
9. Dispositivo de electrólisis que comprende un componente de celda de combustible de acuerdo con la reivindicación 1.

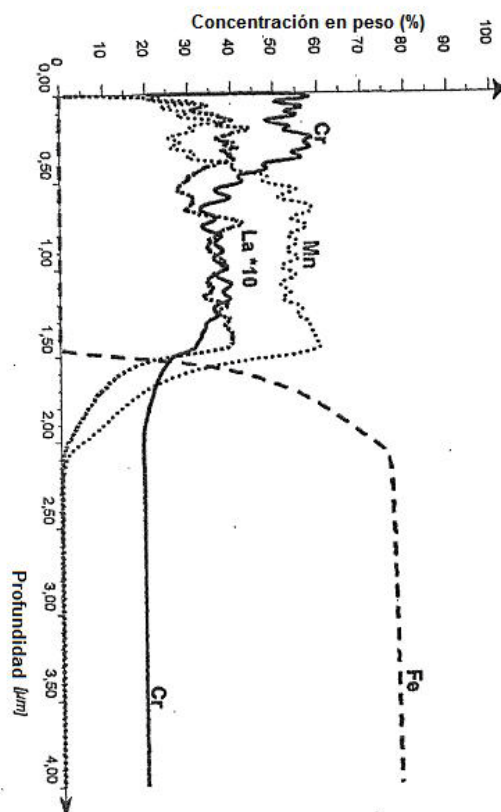


Fig 1.

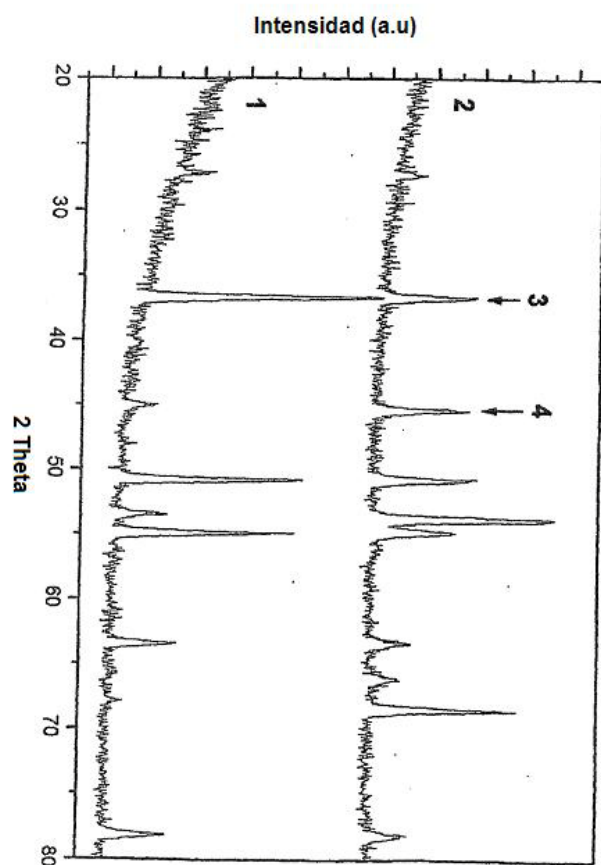


Fig 2.

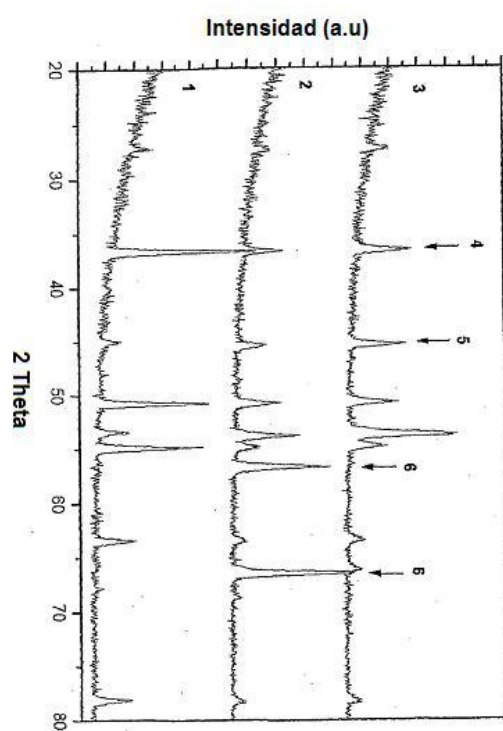


Fig 3.