

DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES MAESTRAS PARA SISTEMAS DE HIDRÓGENO DE ALTA TEMPERATURA

Inés Durán^{1,2}, Javier Hidalgo^{1,2}, Gemma Herranz^{1,2}

¹Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real (ETSII-CR).
Avda. Camilo José Cela s/n 13071 Ciudad Real

²Instituto de Investigaciones Energéticas y Aplicaciones industriales (INEI),
C/ Moledores 33, 13005, Ciudad Real, España
ines.duran@alu.uclm.es

Resumen: En este trabajo se han diseñado nuevas aleaciones mediante el método de aleación maestra para su implementación mediante moldeo por inyección de polvos (PIM), con el objetivo de mejorar la durabilidad y eficiencia de sistemas SOFC/SOEC, así como reducir su coste, todos ellos aspectos fundamentales para su industrialización definitiva conllevando al aprovechamiento del hidrógeno verde como vector energético. En concreto, se han desarrollado tres aleaciones maestras (MA1, MA2, MA3) que incorporan diferentes composiciones de Co y de otros elementos como Ni, Cu, Mn o Si. Entre las que destaca MA3 por su alta resistencia a la oxidación y corrosión, además de su bajo Coeficiente de Expansión Térmica (CET) que le hace compatible con los componentes contiguos del interconector. Esta aleación maestra superó en términos de propiedades mecánicas y funcionales al Crofer 22 APU, aleación actualmente empleada para este componente. El uso de técnicas pulvimetalúrgicas avanzadas para su fabricación permitirá en un futuro reducir costes y mejorar el diseño de estos componentes, clave para la transición hacia energías limpias.

Palabras clave: Crofer 22 APU, interconector, hidrógeno verde, PIM, aleaciones maestras, acero inoxidable.

1. INTRODUCCIÓN.

La evolución de la industria a lo largo del tiempo ha acelerado el empleo de recursos no renovables, como el petróleo, causando un fuerte impacto ambiental, con el aumento de gases de efecto invernadero y, por ende, el cambio climático a nivel global. Para hacer frente a este desafío, es crucial promover una transición hacia energías renovables por medio de innovaciones tecnológicas. El hidrógeno verde se presenta actualmente como un vector energético muy prometedor, ya que no produce emisiones contaminantes a la atmósfera durante su obtención y aprovecha el excedente de energía renovable. Este tipo de hidrógeno es generado por Electrolizadores de Óxido Sólido (SOEC), que operan a una temperatura elevada. La transición hacia estos sistemas sostenibles podría transformar el paradigma energético actual, reduciendo la dependencia de combustibles fósiles y logrando mitigar la crisis climática global en mayor medida.

Para maximizar el potencial del hidrógeno verde mediante la tecnología SOEC/SOFC es fundamental alcanzar una eficiencia óptima, que se consigue con la denominada “configuración de *stack*”, que consiste en el apilamiento consecutivo de varias celdas donde el interconector tiene un papel fundamental. Además, este componente presenta actualmente canalizaciones como las de la Figura 1, que garantizan un correcto transporte de los gases con los que operan estos sistemas de hidrógeno, ayudando a incrementar en mayor medida dicha eficiencia [1]. La implementación de estos diseños con geometrías complejas está limitada al alto coste

asociado a su fabricación mediante los actuales procedimientos basados en laminado y forja, con su posterior mecanizado. La utilización de técnicas pulvimetalúrgicas de fabricación avanzadas como el moldeo por inyección de polvos (PIM) facilitaría la obtención de estas geometrías complejas a un coste significativamente competitivo, permitiendo un gran avance en su desarrollo y su inclusión en el mercado.

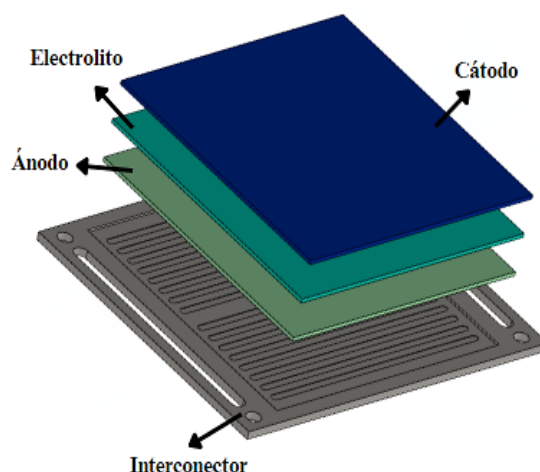


Figura 1. Componentes de una celda de una pila de combustible.

Debido a las condiciones operativas de los sistemas SOEC/SOFC, el interconector debe cumplir con requerimientos específicos y muy exigentes para garantizar su eficiencia y durabilidad. Entre ellos, los más críticos son la compatibilidad del Coeficiente de

Expansión Térmica (CET) con el resto de los componentes contiguos del interconector y una alta resistencia a la corrosión y oxidación a temperaturas elevadas [2]. En este contexto, el acero inoxidable es muy prometedor, en particular las aleaciones Fe-Cr, siendo el cromo (Cr) el elemento que juega un papel crucial en cuanto a la resistencia a la corrosión y oxidación debido a la formación de una capa pasiva de cromia (Cr_2O_3) tras entrar en contacto con atmósferas oxidantes [3]. Además, este elemento promueve la formación de una fase ferrítica cuyo valor habitual de CET se ajusta en mayor medida al valor objetivo del interconector, garantizando así una compatibilidad térmica óptima. En concreto, la aleación Crofer 22 APU es la más empleada en la actualidad en interconectores para sistemas de hidrógeno SOEC/SOFC de alta temperatura por sus adecuadas prestaciones. Esta aleación, basada en Fe-Cr, incorpora elementos de aleación adicionales susceptibles a la formación de capas pasivas protectoras en ambientes altamente oxidantes.

Sin embargo, esta y otras aleaciones Fe-Cr presentan el problema de difusión de Cr hacia componentes contiguos del interconector tras la exposición continuada a ambientes altamente oxidantes. Elementos de aleación como níquel (Ni), cobalto (Co) o manganeso (Mn) se han identificado como elementos prometedores para estabilizar dicha difusión de cromo [4]. Recientemente se está avanzando en el desarrollo de recubrimientos con los elementos de aleación mencionados anteriormente, sin embargo, estos todavía enfrentan desafíos en términos de funcionalidad y viabilidad económica. Además, pese a la posibilidad de aplicar recubrimientos, actualmente no hay disponibilidad comercial de polvo prealeado de Crofer 22 APU u otras alternativas para su procesamiento por PIM. Esto representa un freno a los desarrollos y avances tan prometedores que ofrece esta tecnología.

Dada la falta de disponibilidad comercial de este polvo prealeado y los beneficios reportados de ciertos elementos de aleación que promueven la creación de capas protectoras en ambientes oxidantes, en este trabajo se propone el desarrollo de aleaciones maestras utilizando la técnica de mezclado de polvos, seguido de su posterior procesamiento a través de la pulvimetalurgia avanzada. En este trabajo se desarrolla un proceso de PIM modificado para valorar las características de las aleaciones propuestas de manera más ágil.

Este tipo de aleaciones serían una alternativa potencial a los recubrimientos actuales y a la escasez de polvos comerciales adecuados para PIM, garantizando la aplicabilidad de esta tecnología al desarrollo de interconectores y constituyendo, además, una primera aproximación económica para futuros desarrollos de polvos prealeados.

Este trabajo se centra en explorar el efecto de los elementos de aleación en estos aspectos cruciales mencionados previamente.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Se diseñaron tres aleaciones maestras, MA1 (22,5Cr-19,5Co-3,4Cu-3,5Ni), MA2 (22Cr-6,5Co-4,7Cu-4,7Ni) y MA3 (29,9Cr-3,2Co-0,9Cu-1Ni), añadiendo elementos de aleación susceptibles a la formación de capas pasivas finas y estables en entornos oxidantes. Tras su diseño, se procedió al mezclado de diferentes polvos metálicos en las proporciones específicas previamente establecidas, con el propósito de alcanzar la composición química óptima ajustada a las propiedades requeridas para su aplicación final. Los polvos metálicos utilizados para el diseño incluyeron una aleación maestra de 17-4 PH (17-4PH MA), las aleaciones CoCrMo (F75), hierro carbonilo (Fe-carbonilo), 17-4 PH prealeado y Crofer 30. Todos son polvos comerciales adecuados para PIM. Como referencia para el análisis comparativo, se emplearon los polvos de Crofer 22 APU (suministrado por VDM Metals y en desarrollo junto con el grupo DYPAM para su implementación mediante PIM) y Crofer 30, con contenidos en peso de Cr del 22% y 30%, respectivamente.

Todos los polvos metálicos mencionados fueron caracterizados en términos de densidad, morfología y tamaño de partícula, y se evaluó su idoneidad tanto para llevar a cabo el proceso de mezclado con un sistema ligante, como para el posterior procesamiento mediante PIM. En particular, el polvo de Crofer 22 APU presentó un tamaño de partícula con D90 de 61 μm y una distribución de tamaño de partícula muy estrecha (Sw próximo a 7), lo que generó dificultades en su posterior procesamiento. Como resultado, las piezas sinterizadas de dicha aleación mostraron una porosidad interna considerable. Por el contrario, el resto de los polvos empleados presentaron un tamaño de partícula menor de 20 μm , y una distribución de tamaño de partícula más amplia, favoreciendo un procesamiento por PIM más adecuado.

Una vez seleccionados los polvos metálicos de partida, se llevó a cabo el proceso de mezclado, en el que se combinaron los polvos metálicos con el sistema ligante para formar el *feedstock* tanto de las aleaciones maestras MA1, MA2 y MA3, como de las aleaciones de referencia, Crofer 22 APU y Crofer 30. Posteriormente, se procedió a la obtención de las piezas en verde mediante prensado en caliente, empleando moldes de aluminio de diferentes geometrías. Seguidamente, estas piezas fueron sometidas al proceso de eliminación del sistema ligante en dos etapas, primero mediante disolvente y después térmicamente. Finalmente, las piezas resultantes del proceso de eliminación fueron sinterizadas para la obtención de piezas altamente densificadas, en las que se llevó a cabo la caracterización microestructural y posterior evaluación de sus propiedades más significativas para su futura aplicación en interconectores.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Para realizar la caracterización de la microestructura se emplearon diferentes técnicas, como la difracción de rayos X o la microscopía óptica. La Figura 2 muestra el

difractograma correspondiente a la aleación maestra MA1 diseñada. En ella se observó una microestructura completamente austenítica con un ligero contenido de fase intermetálica sigma. Por otro lado, el difractograma de MA2 (Figura 3) presentó una microestructura predominantemente austenítica con un contenido considerablemente elevado de fases intermetálicas sigma y chi. Por el contrario, el difractograma de MA3 (Figura 4) exhibió una composición completamente ferrítica. En lo que respecta a las aleaciones de referencia, Crofer 22APU y Crofer 30, ambas exhiben una naturaleza completamente ferrítica.

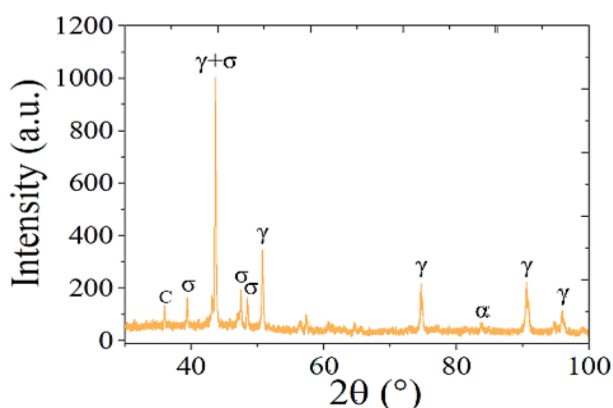


Figura 2. Difractograma de la aleación maestra MA1.

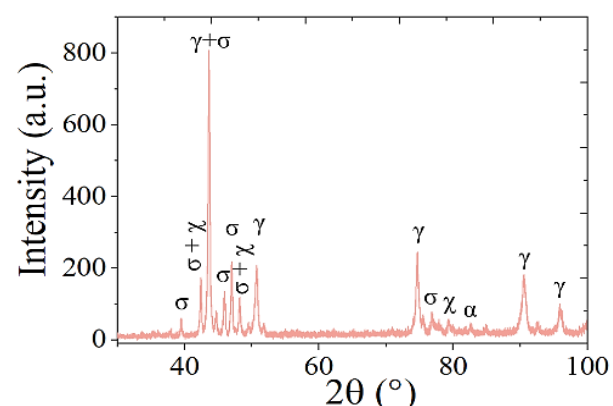


Figura 3. Difractograma de la aleación maestra MA2.

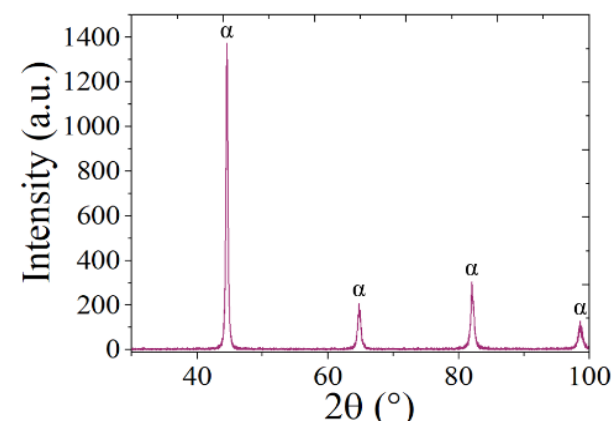


Figura 4. Difractograma de la aleación maestra MA3.

La evaluación de la microestructura resultante a través de microscopía óptica corroboró los resultados obtenidos previamente mediante la técnica de difracción de rayos X., como se evidencia en las microfotografías de las 3 aleaciones que se muestran en las Figuras 5, 6 y 7.

La microestructura de las aleaciones está estrechamente relacionada con su valor de CET. Generalmente, el valor de CET de aleaciones ferríticas se ajusta al objetivo previsto para interconectores, mientras que el CET de aleaciones austeníticas no suele ajustarse. No obstante, pueden presentarse excepciones, como en el caso de la aleación INVAR (austenítica), que exhibe un CET a temperaturas elevadas que difiere del comportamiento usual.

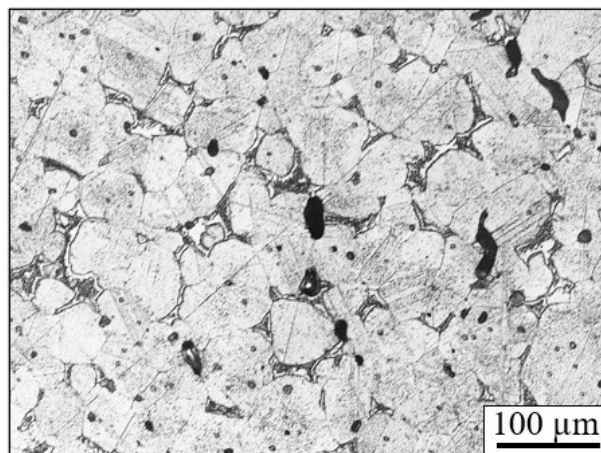


Figura 5. Microscopía óptica de MA1.

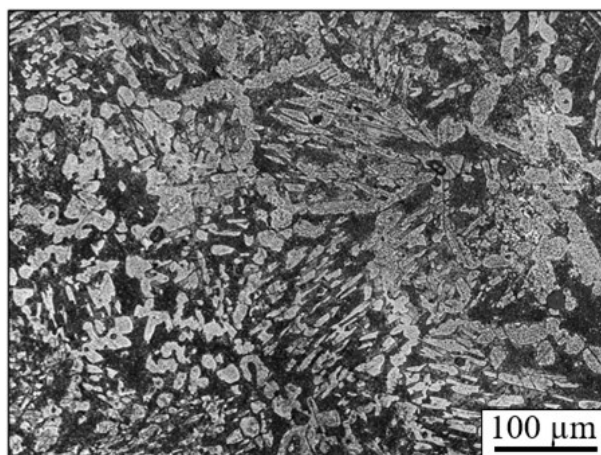


Figura 6. Microscopía óptica de MA2.

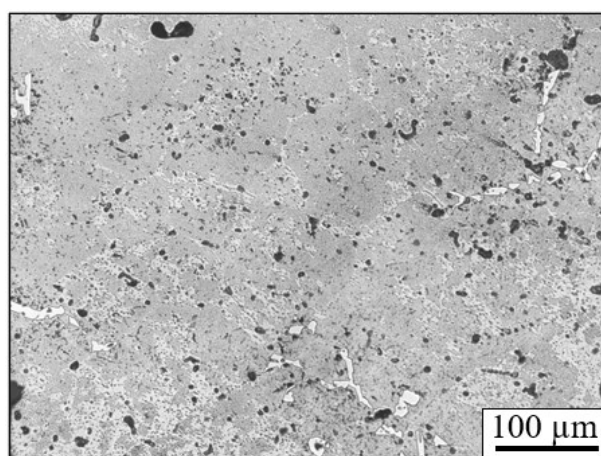


Figura 7. Microscopía óptica de MA3.

En consecuencia, se determinaron experimentalmente los valores de CET para todas las aleaciones. En cuanto a los

valores de CET obtenidos de manera experimental, tanto MA1 como MA2 (con CET de $\sim 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), exhibieron desviaciones significativas respecto al valor objetivo del interconector ($\sim 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), sin ajustarse a las excepciones previamente discutidas. No obstante, en el caso de MA3 se mostró una mayor correspondencia con el valor establecido para el interconector ($11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), al igual que en el caso de las aleaciones tomadas como referencia.

En términos de propiedades mecánicas, la aleación MA2 mostró el valor más destacado ($\sim 420 \text{ HV}$) debido a la presencia significativa de fases intermetálicas sigma y chi, seguida por MA3 y MA1, que alcanzaron valores de 270 y 220 HV, respectivamente. Cabe destacar que todas las aleaciones maestras superaron a las aleaciones Crofer 22 APU y Crofer 30, que tomaron valores de 120 y 160 HV, respectivamente.

En términos de resistividad eléctrica, las aleaciones maestras adquirieron valores inferiores a los de las aleaciones de referencia ($1,25 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, destacándose particularmente la aleación maestra MA1, que presentó el valor más bajo ($9 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$).

También se evaluó el contenido en peso de Cr en la superficie de las piezas sinterizadas de las aleaciones con elevado contenido en Cr, es decir, MA3 y Crofer 30, con el objetivo de analizar la problemática de difusión vinculada a la alta concentración de dicho elemento. Interesantemente, se logró una reducción en el contenido superficial de Cr debido a las condiciones de elevada temperatura y baja presión que se alcanzan en la etapa de sinterización, lo cual puede favorecer en cuanto a mitigar la contaminación por Cr.

Por último, se realizaron diversos ensayos de corrosión en un medio altamente ácido, tanto previa como posteriormente a un ensayo de oxidación. En este último, las piezas sinterizadas fueron sometidas a la temperatura de operación de los sistemas de hidrógeno SOEC/SOFC, manteniéndose expuestas de manera continua a un flujo constante de aire. Como resultado, la aleación MA3 demostró una resistencia a corrosión y a oxidación notablemente superior en comparación con las demás aleaciones maestras diseñadas e incluso con las tomadas como referencia. En particular, la tasa de oxidación de MA3 resultó ser hasta diez veces menor que la de MA2 y Crofer 22 APU, y hasta tres veces inferior a la de Crofer 30, lo que confirma que los elementos de aleación como Ni, Co, Si y Mn, entre otros, contenidos en MA3, han tenido un efecto sinérgico muy positivo en la formación de capas pasivas protectoras y estables, lo que favorecerá la mitigación de la difusión de Cr. Esto se espera que contribuya a una mayor durabilidad y eficiencia de MA3 en condiciones operativas de los sistemas de hidrógeno de elevada temperatura, SOEC/SOFC.

4. CONCLUSIONES.

Este proyecto ha demostrado que es posible desarrollar aleaciones maestras con características de tamaño y distribución mejoradas mediante el método de aleaciones

maestras, brindando una alternativa eficaz a la falta de polvos prealeados, como es el caso del Crofer 22 APU. Asimismo, se ha resaltado la importancia de controlar el contenido de elementos de aleación como el níquel (Ni) y el cobalto (Co), ya que tienen una influencia determinante tanto en el Coeficiente de Expansión Térmica (CET) como en la microestructura final obtenida.

De acuerdo con los resultados de las propiedades evaluadas, las aleaciones maestras MA1 y MA2, no han satisfecho uno de los requerimientos más críticos que exige esta aplicación específica, su valor de CET, no siendo adecuadas para este tipo de aplicación. No obstante, ambas aleaciones maestras pueden aplicarse en otras aplicaciones de elevada temperatura como en turbinas de gas para componentes aeroespaciales o intercambiadores de calor en plantas de energía, entre otros usos industriales.

Se concluye que la aleación maestra MA3 es la más adecuada para una futura aplicación en interconectores de sistemas SOEC/SOFC, gracias a su equilibrada combinación de propiedades mecánicas y funcionales. Su desarrollo no solo ha maximizado la eficiencia de estos sistemas, sino que también ha permitido avanzar hacia una descarbonización global, un desafío que actualmente exige una atención humana prioritaria para reducir el impacto ambiental y transitar hacia un futuro más sostenible.

5. REFERENCIAS.

- [1] Anderson, H. U., Tietz, F., "Interconnects", en Singhal, S. C., Kendall, K. (Eds.), *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Science, 2003, págs. 173-190.
- [2] Alvarado-Flores, J. J., "Avances en el desarrollo de interconectores metálicos de celdas SOFC", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 52(4), 2013, págs. 194-206.
- [3] Park, M., Shin, J., Lee, S., Kim, H., A, H., Ji, H., Son, J., Lee, J., Kim, B., Lee, H., Yoon, K. J., "Thermal degradation mechanism of ferritic alloy (Crofer 22 APU)", *Corrosion Science*, 134, 2018, págs. 17-22.
- [4] Jalilvand, G., Faghihi-Sani, M., "Fe doped Ni-Co spinel protective coating on ferritic stainless steel for SOFC interconnect application", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(27), 2013, págs. 12007-12014.