



01178

FACULTAD DE INGENIERÍA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Marcos Cuéllar Hernández

FECHA: 30 - Agosto - 2005

FIRMA: M. CUÉLLAR H.

RECUBRIMIENTO DE SUSTRATOS METÁLICOS CON  
POLÍMERO PARA SU APLICACIÓN EN CELDA DE  
COMBUSTIBLE TIPO PEM

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA: Marcos Cuéllar Hernández.

Noel

DIRECTOR DE TESIS: Dr. J. P. Sebastián.

Agosto 2005

m347330



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## AGRADECIMIENTOS

iAl que hace posible todas las cosas y es digno de recibir toda la gloria!  
iiUn profundo y sincero agradecimiento al Único y Soberano Dios!

También agradezco a todas las personas que han convivido conmigo durante este tiempo como estudiante, y por supuesto, agradezco a todas las personas que han contribuido para la elaboración de este trabajo de tesis, en especial deseo mencionar a los miembros del comité:

Dra. Mascha Smit, por su incondicional apoyo, consejos y amistad.

Dr. Sebastián Joseph, por el apoyo económico para la terminación de este proyecto.

Al Dr. Sergio Gamboa, por sus comentarios.

Dr. Gonzalo González, por su tiempo y atención.

Al CONACYT por el soporte financiero otorgado mediante el proyecto U 42146 K.

A nuestra máxima casa de estudios, la UNAM, por abrirnos sus puertas y todas las facilidades para los estudios de posgrado, mediante el Centro de Investigación en Energía.

A mis amigos de Oasis de Amor 'El Pas' y 'La Yu' (Martín y Yuri) por su enorme apoyo con sus oraciones.

Por último, pero no por ello menos importante, a toda mi familia, que han sido de enorme ayuda moral, sobre todo a mi muy amada esposa Michelle por su gran amor y enorme valentía, a mis hijas 'Kikís' y 'Michís' por darme el motivo que me hacía falta. iiEsta va por ustedes!! ;)

## RESUMEN

Se prepararon recubrimientos de NiP y NiP-PTFE mediante la técnica de 'electroless'. Se estudiaron y caracterizaron los recubrimientos usando técnicas electroquímicas y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se estudió el comportamiento electroquímico mediante curvas de polarización, resistencia a la polarización lineal (LPR) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados de impedancia de corriente alterna (AC) mostraron que la adición de PTFE incrementó la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) de los recubrimientos.

Se usó microscopía electrónica de barrido para examinar la superficie de los recubrimientos cuando estos se forman y después de ser expuestos al electrolito. Se usó SEM también para determinar el espesor del recubrimiento, se encontró que son más de 3 micrómetros. También se encontró que el espesor del recubrimiento no cambia después de 20 minutos de níquelado.

## ABSTRACT

NiP and NiP-PTFE coatings prepared by electroless plating technique have been studied and characterized using electrochemical techniques and scanning electron microscopy.

The electrochemical behaviour was studied from polarization curves, linear polarization resistance (LPR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). AC impedance results suggested that the addition of PTFE increased the charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) of the coatings.

Electron microscopy was used to examine the surface of the coating as-formed and after exposure. The coating thickness was also determined with SEM, and was found to be up to 3  $\mu\text{m}$ . It was also found that the thickness of the coating no change with time after 20 minutes of plating.

# CONTENIDO

<b>Capítulo 1.....</b>	<b>3</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>3</b>
1.1. El problema energético en el mundo.....	4
1.2. Justificación del estudio. ....	5
1.3. La celda de combustible –un dispositivo para la energía del futuro-.....	5
1.4. La problemática de las celdas tipo PEM .....	6
1.5. Los recubrimientos –una alternativa - .....	8
1.6. Referencias.....	9
<b>Capítulo 2.....</b>	<b>10</b>
<b>Estado del arte de recubrimientos sobre aluminio .....</b>	<b>10</b>
<b>-Revisión Bibliográfica- .....</b>	<b>10</b>
2.1. Problemas de corrosión del aluminio .....	10
2.2. Recubrimientos protectores de Niquel-Fosforo (NiP).....	13
2.3. Recubrimientos que usan PTFE (Teflon®) .....	15
2.4. Referencias.....	17
<b>Capítulo 3.....</b>	<b>19</b>
<b>Materiales y proceso de recubrimiento.....</b>	<b>19</b>
3.1. Selección de material.....	19
3.2. Procedimiento de limpieza del material.....	20
3.3. Proceso para depositar el recubrimiento.....	21
3.4. Procedimiento de horneado. ....	23
3.5. Referencias.....	25
<b>Capítulo 4.....</b>	<b>26</b>
<b>Caracterización Física. ....</b>	<b>26</b>
4.1. Teoría.....	26
4.2. Resultados del análisis de XRD.....	27
4.3. Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido. SEM. ....	31

---

4.4. Resultados de espesores.....	34
4.5. Referencias.....	36
<b>Capítulo 5.....</b>	<b>37</b>
<b>Caracterización electroquímica .....</b>	<b>37</b>
5.1. Teoría.....	38
Curvas de polarización.....	38
Resistencia a la polarización lineal. ....	42
Impedancia.....	42
5.2. Experimental .....	43
5.3. Resultados de curvas de polarización.....	45
5.4. Resultados de LPR y Potencial.....	53
5.5. Resultados de impedancia de CA.....	55
5.6. Muestras corroídas (SEM) .....	61
5.7. Referencias.....	63
<b>Capítulo 6.....</b>	<b>64</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>64</b>

## **Capítulo 1.**

### **Introducción**

En esta tesis se describe el trabajo realizado para recubrir sustratos metálicos de Aluminio de la serie 6061 para observar su comportamiento simulando ambientes de trabajo de una celda de combustible tipo PEM. El material del recubrimiento está compuesto principalmente de NiP (Niquel y Fósforo) adicionado con diferentes porcentajes de teflón durante el proceso de recubrimiento. Dicho proceso conocido industrialmente como electroless es un proceso que requiere de relativamente poca instrumentación y también es considerado un proceso sencillo porque no requiere de equipo costoso para llevar a cabo la reacción. Sin embargo, si se desea modificar las condiciones de la reacción o los reactivos tales como los agentes reductores se requiere entonces de una comprensión más profunda de los mecanismos de reacción para poder modificar el ambiente del proceso. Esta tesis no tiene por objeto el analizar los mecanismos de reacción, ni mejorar las condiciones de deposito ya conocidas hasta ahora, únicamente nos hemos enfocado a evaluar si los recubrimientos así realizados mejoran considerablemente el comportamiento del aluminio 6061 y sus propiedades de resistencia a la corrosión.

Como se ha reportado hasta ahora, los intentos por utilizar en las celdas de combustible electrodos metálicos para evitar los gruesos electrodos de grafito han sido limitados debido a la corrosión que sufren los metales en ambientes ácidos propios de las celdas de combustible, por tal motivo en esta tesis se ha propuesto recubrir un material económico como es el Aluminio con una aleación metálica (NiP) de la cual se tienen antecedentes de buen comportamiento ante la corrosión, con la adición del polímero poli-tetra-fluoretileno (PTFE) al proceso, la expectativa es mejorar aún más el comportamiento que los depósitos metálicos tienen por si solos.

### ***1.1. El problema energético en el mundo***

La creciente demanda de energía eléctrica y todo el problema que involucra su generación con fuentes no-renovables de energía ha llevado al hombre a una búsqueda de nuevos medios para satisfacer esta demanda, sobre todo con tecnologías que sean más respetuosas del medio ambiente y preferentemente que utilicen fuentes renovables de energía. Actualmente más del 80% de la energía mundial se satisface con combustibles no renovables. De ahí que se han desarrollado tecnología como la solar-fotovoltaica o la eólica, o bien, la solar-hidrógeno que tiene como premisa el uso del agua o bio-combustibles para la producción de hidrógeno como fuente renovable de energía. Sin embargo, las tecnologías y equipos que utilizan hidrógeno como es el caso de las celdas de combustible aún resultan inmaduras e inalcanzables por el alto costo de los materiales de fabricación. Se estima que el 60% del costo de un sistema que utiliza celdas de combustible tipo PEM es debido a los materiales.<sup>1</sup> Es principalmente debido a esto, que actualmente se trabaja con ahínco en otros países para lograr encontrar materiales menos costos y que impliquen un proceso de fabricación más sencillo para hacer más competitivas estas tecnologías.



## **1.2. Justificación del estudio.**

Existe un esfuerzo para reducir el costo del material en los colectores de corriente (platos bipolares) de una celda de combustible tipo PEM, ya que estos se llevan el 30% del costo de una mono-celda,<sup>2, 3</sup> debido a que estos se fabrican regularmente de grafito, material que además de resultar caro, también resulta voluminoso, este material ha sido utilizado por presentar resistencia a la corrosión. Sin embargo se propone en este trabajo que se utilicen materiales metálicos ya que estos tienen mucho potencial<sup>4</sup> para reducir considerablemente el volumen de celda y por tanto aumentar la densidad de energía (por unidad de volumen). Al resultar estos materiales metálicos más compactos pero también más susceptibles a la corrosión deberán ser recubiertos con un material resistente a dicha corrosión. Este material puede ser un recubrimiento de una aleación de metales con un valor bajo en las corrientes de corrosión, o bien un material polimérico conductor que por supuesto presenta resistencia a la mencionada corrosión.

La necesidad de buscar no solo materiales más económicos, sino, también procesos de fabricación mas sencillos y que permitan darle durabilidad y calidad a los colectores de las celdas de combustible, nos llevan a proponer técnicas que son consideradas sencillas y que además requieren de un relativamente bajo nivel de instrumentación y automatización como es el caso de la técnica de electroless.

## **1.3. La celda de combustible –un dispositivo para la energía del futuro-**

Se ha dicho repetidamente que las celdas de combustible de membrana electrolítica polimérica (PEM-FC) son dispositivos muy prometedores para un futuro próximo en cuanto a fuentes de energía se refiere. Ofrecen un gran

potencial en aplicaciones residenciales y móviles por ser compactas y ligeras<sup>4</sup> y además de tienen una temperatura de operación relativamente baja (70- 80 °C).

Dichas aseveraciones han surgido a raíz de que varios autores concuerdan en el hecho de que el Hidrógeno es el elemento mas propicio para sustituir a los combustibles tradicionales, dado que por la naturaleza de sus reacciones no producen gases contaminantes, de ahí que se ha dado por llamar a este elemento “el combustible del futuro”, por obvias razones las tecnologías que usan Hidrógeno son las mas consideradas para un futuro más respetuoso con el medio ambiente.

En los últimos 7 años se han hecho muchos esfuerzos a través de diversas compañías, organizaciones e investigadores para la comercialización de este tipo de dispositivos. Aun así es importante decir que esta tecnología al igual que todas siempre es susceptible de modificaciones y mejoras, como se verá en el siguiente epígrafe, sobre todo, en lo que a eficiencia y costos se refiere.

#### ***1.4. La problemática de las celdas tipo PEM***

Se sabe que las celdas de combustible desde sus inicios han tenido el problema de tener un elevado costo, actualmente se considera que para que esta tecnología sea funcional y accesible para aplicaciones inmobiliarias debe alcanzar valores que van, desde los 3000USD para lugares aislados hasta los 1100USD por Kw. para lugares donde se tenga que competir con la red eléctrica.<sup>5</sup> El reto es aun más fuerte para las aplicaciones móviles, ya que la tecnología actual requiere que las celdas de combustible compitan con energía eléctrica con precios en el orden de 50USD/Kw., además de que deben contar con una alta densidad de energía.<sup>1</sup>

Las exigencias implican que para alcanzar estas metas además de ser un proyecto a largo plazo haya que trabajar arduamente, es necesario enfocar esfuerzos tanto en los materiales como los procesos de fabricación para que sean más eficientes y económicos. Hoy se sabe que uno de los problemas en que se ha prestado poca atención es el hecho de que el material y fabricación de los platos bipolares es elevado y además voluminoso, ya que representa el 80% en masa de un stack de celdas, y casi el cien por ciento en volumen de un stack; esto es debido a que el material más usado para la fabricación de los platos es el grafito por el hecho de ser resistente a la corrosión.

A pesar de que se han propuesto materiales metálicos con un potencial prometedor para sustituir a los platos de grafito, se ha alcanzado poca mejoría en cuanto al tiempo de vida útil de la celda. Se ha reportado que para aplicaciones móviles esta debe tener al menos un tiempo de vida (horas de servicio) de unas 3000 horas para ser competitiva<sup>1</sup>. La razón principal es la corrosión que sufren los metales en las condiciones de operación de una celda. Como es bien sabido la corrosión es uno de los enemigos naturales más perseverantes y silenciosos de las obras materiales del hombre.<sup>6</sup> Solo por mencionar lo tenaz que puede ser este enemigo natural citamos que se ha reportado que en países industrializados las pérdidas por corrosión son cuantiosas y alcanzan hasta el 5% del PIB.<sup>7</sup> Solo en los Estados Unidos de América esto representó unos 276 mil millones de USD en 1998.<sup>6</sup> Sin embargo, los daños y por ende, los costos originados por la corrosión pueden reducirse drásticamente y, a veces, incluso evitarse. Por lo tanto para las condiciones de operación de una celda es necesario definir métodos de protección confiables y económicamente viables, tanto en el diseño como en el mantenimiento de las partes susceptibles de corrosión.

### **1.5. Los recubrimientos –una alternativa -**

Hace unos 150 años metálicos y no-metálicos tenían principalmente como finalidad el aspecto decorativo. En la actualidad, el énfasis de los recubrimientos de cualquier índole es el aspecto funcional y están jugando un papel sumamente importante en el desarrollo de tecnologías y por tanto en el desarrollo industrial de los países. El planteamiento es simple: usar materiales más económicos y más maniobrables de acuerdo a las necesidades y luego, aplicar algún recubrimiento para mejorar sus características o resistencia del material en cuestión en algún aspecto necesario, y así, mejorar la durabilidad y por tanto los costos.

La mayor ventaja de los recubrimientos es que estos pueden ser aplicados por una gran variedad de técnicas, desde aquellas donde solo se usa una brocha o rodillo hasta técnicas como la de “hot wall”, “electrostatic spray” y otras que son más complejas. Pero es de entender, que como el problema de la corrosión y el desgaste de los materiales es un problema que inicia en la superficie entonces es lógico que mediante un tratamiento en la superficie del material puede ser minimizado o eliminado. De todos los métodos posibles de prevención de corrosión, el más ampliamente usado actualmente es la protección mediante recubrimientos.<sup>8</sup>

Sin embargo los retos cada vez son nuevos, el hombre siempre en búsqueda de mejorar sus niveles de vida se propone mejorar y hacer más eficiente las tecnologías existentes. En el presente tiempo se cuenta con materiales que pueden ayudar a proteger los equipos y elementos metálicos de la corrosión con una alta eficiencia. Desafortunadamente la mayoría de este tipo de recubrimientos, son de carácter no-conductor, lo que en muchos casos limita su aplicación.

Es obvio que no se puede esperar que un recubrimiento funcione para cualquier aplicación, por el solo hecho de ser un recubrimiento, pero ciertamente es seguro que el potencial de aplicación y de buen funcionamiento de los recubrimientos es muy amplio. Sin embargo, el éxito dependerá definitivamente de tomar en consideración aspectos como el diseño de la pieza o equipo a recubrir, selección del recubrimiento y sistema de aplicación adecuado, los requerimientos o necesidades de preparación de la superficie o sustrato, espesores necesarios, incluso control de las condiciones durante el depósito.

### **1.6. Referencias**

- 
- 1 O.J. MURPHY, A. CISAR & E. CLARKE. *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 24, pp. 3829-3840, 1998.
  - 2 M.S WILLSON AND S. GOTTFELD, *Jour. Electrochem. Soc.* 139 L28 1992.
  - 3 J.A KOLDE, B. BAHAR, M.S. WILLSON, T.A. ZAWODZINSKI & S. GOTTFELD. *Proc. Electrochem. Soc.* 95(23), 2247-2251, 1995.
  - 4 J. WIND, R. SPÄH, W. KAISER, G. BÖHM, *Jour. Of Power Sources.* 105 (2002) 256-260
  - 5 C. M. MARSCHOFF, J. LANDE AND S. ESPÍNDOLA, *Prog. And Abstr.* 1996 Fuel Cell Seminar, 1996, p. 458
  - 6 M. VÁZQUEZ, R. FERNÁNDEZ, *Revista Ciencia Hoy en Línea.* Vol. 14 – No. 82. Agosto- septiembre 2004
  - 7 [www.inasmet.es/pp1/h312.htm](http://www.inasmet.es/pp1/h312.htm)
  - 8 P. A. SCHWEITZER, K. B. TATOR. *Corrosion and corrosion protection.* Marcel Dekker Inc., New York and Basel

## **Capítulo 2.**

### **Estado del arte de recubrimientos sobre aluminio**

#### **-Revisión Bibliográfica-**

Las aleaciones de aluminio, por sus propiedades, son materiales adecuados para una gran cantidad de aplicaciones en ingeniería; ya que se puede variar mucho las propiedades dependiendo de la naturaleza de los metales con los que se mezcle. En este capítulo se presenta lo que se conoce en la literatura sobre el problema de corrosión del aluminio y los recubrimientos que se proponen como alternativa para evitar el deterioro del material usado en este estudio (Al 6061).

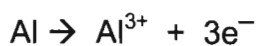
#### **2.1. *Problemas de corrosión del aluminio***

Al estar expuesto al medio ambiente, el aluminio forma una capa pasiva de óxido compacta y no-porosa que es resistente a la corrosión.<sup>1</sup> A pesar de que esta capa protege de la corrosión general, el material aún permanece vulnerable a un tipo de corrosión muy localizada, conocida como "pitting corrosion". Esta forma de corrosión ocurre especialmente en presencia de iones de Cl<sup>-</sup> y algunos iones agresivos.<sup>2</sup>

Se ha reportado que la película de óxido en la superficie del aluminio esta formada por un compuesto de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>3</sup> A pesar que  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (bayerita) es mas estable, en la mayoría de los casos se forma  $\text{AlO}(\text{OH})$  (boehmita). Se reportó que las películas de óxido que contienen más de  $\text{AlO}(\text{OH})$  proporcionan la mayor protección contra la corrosión, probablemente por tener más alta resistencia electrónica y iónica.<sup>4</sup>

Sin embargo, en la capa de óxido generalmente se encuentran algunos sitios débiles (defectos), donde se puede iniciar la corrosión localizada. Este tipo de corrosión es muy común en aleaciones de aluminio, es una forma de corrosión bien localizada que forma pequeños hoyos, casi invisibles al ojo humano, sobre la superficie de la capa de óxido. El ambiente local en el hoyo es mucho más agresivo que en el resto de la superficie, por eso permite que se continúe la corrosión en ese sitio minimizando la regeneración de la capa de óxido en el hoyo, es decir, minimiza lo que se conoce como re-pasivación. La forma en que ocurre esto y como crece el hoyo es un proceso de corrosión muy complejo que depende de muchos factores. [2]

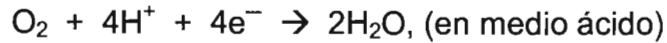
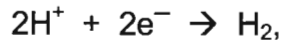
La oxidación del Al se puede describir mediante la siguiente reacción:



El potencial estándar de equilibrio de esta reacción es -1.9 V vs. SCE. En soluciones neutras la disolución del metal será remplazada por la formación de una capa de óxido en la superficie que previene la subsiguiente disolución del material.



Las dos principales reacciones catódicas para la corrosión del aluminio son:



Con un potencial estándar de equilibrio de  $-0.24 \text{ V}$  para la primera reacción y  $+0.99$  para la segunda (vs. SCE).

Para evitar los procesos de corrosión y en orden de buscar mejor desempeño de las aleaciones de aluminio se han hecho varias propuestas para protegerlos. Actualmente existen una gran cantidad de procesos comercialmente disponibles para prevenir o evitar la corrosión de aluminio y de las aleaciones de Aluminio. El anodinado es un ejemplo de los procesos disponibles, este es un proceso electroquímico mediante el cual se hace crecer una película de óxido. Hay varios electrolitos que pueden ser usados como baños anodisantes, la mayoría de ellos son ácidos inorgánicos. El tipo de óxido que forma y su espesor depende del tipo de electrolito. Regularmente los baños ácidos producen superficies de óxido porosas, esto se debe a que simultáneamente se forma la capa y se disuelve el material. Existen otros baños anodisantes en los que no se disuelve el material y producen recubrimientos de óxido no-poroso, pero los espesores son mas delgados que los anteriores. Las capas de óxido formadas por la anodización incrementan la resistencia eléctrica.

También existen, los recubrimientos metálicos. Sin embargo, estos siguen siendo susceptibles en mayor o menor grado a la corrosión. Por ejemplo los niquelados y los cromados, tienen buena protección contra corrosión, y además baja resistencia eléctrica. Para la aplicación en platos bipolares en celdas de combustible se buscan materiales que lleven a un compromiso entre la resistencia del material a la corrosión y su conductividad electrónica.



## **2.2. Recubrimientos protectores de Niquel-Fosforo (NiP)**

Desde hace unos 25 años los recubrimientos de NiP han tomado mayor importancia, esto debido a las necesidades surgentes relacionadas con problemas de corrosión y de acabados o recubrimientos metálicos sobre materiales no conductores.

Estos recubrimientos se pueden depositar por medio de la técnica de “electroless”, es una técnica muy versátil que además de poder recubrir superficies interiores o escondidas, también permite recubrir superficies que no son metálicas tales como vidrio, cerámica o inclusive plástico.<sup>5, 6</sup> La posibilidad de hacer estos recubrimientos sobre una gran cantidad de materiales ya sean metálicos o no-metálicos ha permitido que sean de interés para muchas aplicaciones en ingeniería. El proceso de electroless como su nombre implica, es en el sentido de que no usa una fuente externa de electrones para llevarse a cabo la reacción de reducción de los iones metálicos, sino que se usan agentes reductores presentes en la solución.<sup>7</sup>

De acuerdo con Gawrilov,<sup>8</sup> todos los procesos de depósito por electroless pueden clasificarse en tres grupos:

- Deposición mediante intercambio de iones o intercambio de cargas, es decir reacciones de desplazamiento (displacement).
- Deposición mediante el contacto del metal sustrato a otro metal en una solución de la sal metálica del depósito.
- Deposición del metal de una solución que contenga agentes reductores.

Actualmente existen varios procesos de formar recubrimientos basados en Ni por medio de la técnica electroless, conocidos como Niquelado. El más predominante

es aquel basado en las aleaciones de Níquel-Fósforo (NiP). Pero el desarrollo de nuevos caminos para depositar por esta técnica se ha visto minimizado por la gran cantidad de artículos que buscan más bien la aplicación de técnicas bien conocidas y comercializadas, que la creación de nuevos procesos de depósito. Sin embargo, cabe citar lo que dice Wolfgang Riedel: “Solo con el conocimiento de las posibilidades y los límites de las últimas tecnologías es posible explorar nuevas aplicaciones para Níquel electroless”.<sup>9</sup>

Los recubrimientos de NiP producidos mediante la técnica de electroless, son usados principalmente como recubrimientos resistentes al desgaste<sup>10</sup> y como recubrimientos resistentes a la corrosión.<sup>[9]</sup>

Se han realizado varios estudios sobre el comportamiento de los recubrimientos auto-catalíticos de NiP, pero la mayoría de estos estudios se han llevado a cabo sobre materiales de acero.<sup>[11, 12, 13]</sup> Sin embargo no se tienen muchos antecedentes de este tipo de recubrimientos sobre materiales más blandos como es el caso de algunas aleaciones de aluminio. En este estudio se utilizó aluminio de la serie 6061, por ser una aleación con buenas propiedades mecánicas para la elaboración de platos bipolares.

Algunos autores como I. Apachitei han hecho estudios de recubrimientos catalíticos sobre materiales más blandos, usando reacciones en medios ácidos,<sup>14</sup> lo cual implica la formación de una interfase de óxido en las aleaciones de aluminio. Para el recubrimiento de platos bipolares esto no es conveniente debido a que los óxidos de aluminio reducen la conductividad electrónica del material.

A pesar de que los recubrimientos con NiP mediante electroless proporcionan un desempeño satisfactorio para muchas aplicaciones en ingeniería, es posible cambiar sus propiedades de desempeño para maximizar su función en otro tipo de aplicaciones mediante la adición de otros elementos en la aleación o mediante la adición de partículas ya sea más duras o suaves en la matriz metálica de NiP.<sup>15</sup>

También, se ha reportado que con el incremento de la temperatura los recubrimientos de NiP pueden tener cambios de fase de las estructuras originales.

16, 17

Entonces, teniendo en cuenta lo anterior, es posible que con tratamientos térmicos y con adición de partículas poliméricas, algunas de las propiedades del recubrimiento, como es el caso de la resistencia a la corrosión, puedan ser significativamente modificadas para aproximarlas a las necesidades de los platos bipolares.

### **2.3. Recubrimientos que usan PTFE (Teflon®)**

Dado que las superficies recubiertas con Teflon® son a la vez oleóforas e hidróforas, hasta ahora, estos recubrimientos, se usan generalmente en aplicaciones donde se requiere de superficie protegidas por una película resistente a la adherencia de otras partículas y a la vez resistente a la humedad. Estos recubrimientos industriales de Teflon® pueden soportar temperaturas de hasta 290° C en continuo y de 315° C de forma intermitente.

Sin embargo, este tipo de recubrimientos son completamente resistivos eléctricamente; por lo tanto, los recubrimientos de NiP como matrices metálicas que envuelven partículas ya sea cerámicas o poliméricas en un proceso de co-deposito han incrementado enormemente su alcance<sup>18</sup> al proponerse como alternativas para diferentes aplicaciones de ingeniería donde se requieren materiales conductores.

Últimamente se ha puesto mucha atención a los recubrimientos compuestos de NiP+PTFE (politetrafluoroetileno) debido a la combinación de sus diferentes

propiedades, pero, al mismo tiempo complementarias en muchos casos.<sup>19</sup> S.S. Tuls<sup>20</sup> sugiere que puede tener mucha ventaja el adicionar PTFE en la matriz metálica debido a las propiedades que el polímero presenta, ya que este es químicamente muy estable e inerte, tiene bajo coeficiente de fricción y además propiedades antiadherentes, Q. Zhao et. al.<sup>21</sup> han demostrado que al adicionar gradualmente PTFE a matrices metálicas de NiP se puede reducir la formación de depósitos en intercambiadores de calor. Duncan encontró que la adición de PTFE reduce la dureza del compuesto y la resistencia al desgaste.<sup>22</sup>

A pesar de esto, no se encontró en la literatura disponible, estudios sobre el comportamiento de este tipo de matrices metálicas en las condiciones que operan las celdas de combustible tipo PEM.

Para este estudio se propone una matriz metálica de NiP adicionada con PTFE para poder evaluar los recubrimientos así obtenidos (NiP+PTFE) en condiciones ácidas propias del desempeño de los platos bipolares en una celda del tipo PEM.

Balaraju<sup>23</sup> et al han reportado que es posible hacer este tipo de compósitos con baños de electroless donde la capa compuesta de NiP+PTFE se forma mediante el choque y colocación de las partículas del polímero sobre la superficie del objeto y el envolvimiento subsiguiente de estas en la matriz metálica de NiP. Se sugiere que no existe enlace molecular entre las partículas y la matriz metálica. Sin embargo para nuestro caso se decidió usar un baño con composición diferente al utilizado por Balaraju, porque se desea que nuestras condiciones de depósito sean en un medio alcalino y no en medio ácido para evitar la oxidación del sustrato. (ver composición en epígrafe 3.3)

## **2.4. Referencias**

---

- 1 P. A. MALACHESKY. Enciclopedia of Electrochemistry, Chapter. VI-3, p.63.
- 2 E. VAN GHEEM, J. VEREECKEN & C. LE PEN. Jour. of Applied Electrochemistry 32: 1193–1200, 2002
- 3 T.L BARR, J. VAC. Sci. Technology. 14, 1(1977)660.
- 4 E.J. LEE. S.I. PYUN, Corr. Science. 37, 1(1995)157-168
- 5 R. MACKO, T. MASON. Plat. Surf. Finish. (March 2000), 10.
- 6 D. BAUDRAND. Plat. Surf. Finish. (November 1999), 44.
- 7 BRENNER, A. In Dettner/Elze : Handbuch der Galvanotechnik II. C. Hanser-Verlag, Munich (1966).
- 8 GAWRILOV, G.G. EUGEN G.: Chemical (electroless) Nickel Plating. Portcullis Press, Redhill. UK. 1979.
- 9 WOLFGANG RIEDEL, Electroless Nickel Plating. Finishing Publications LTD. 1989.
- 10 I. APACHITEI, J. DUSZCZYK. Surf. Coat. Tech 132(2000)89 98).
- 11 K. PARKER, Plating 61 (1974) 834.
- 12 J.K. DENNIS, S.T. SHEIKH, E.C. SILVERSTONE, Trans. Inst. Metal Finish. 59 (1981) 118.
- 13 D.T. GAWNE, U. MA, Wear 120 (1987) 125.
- 14 I. APACHITEI, J. DUSZCZYK. Journal of Applied Electrochem. 29 (837-843)1999

- 15 J.N. BALARAJU<sup>1</sup>, T.S.N. SANKARA NARAYANAN<sup>2</sup> & S.K. SESHADRI.  
Journal of Applied Electrochemistry 33: 807–816, 2003.
- 16 A.W. GOLDENSTEIN, W. ROSTOKER, F. SCHOSSBERGER, J. Electrochem.  
Soc. 104 (1957) 104.
- 17 A.H. GRAHAM, R.W. LINDSAY, H.J. READ, J. Electrochem. Soc. 112 (1965)  
401.
- 18 F. N. HUBBELL, Plat. Surf. Finish. 65 (1978) 59.
- 19 Y. Z. ZHANG, Y. Y. WU, K. N. SUN, M. YAO. Journal of Materials Science  
Letters 17 (1998) 119-122.
- 20 S.S. TULSI, Finishing 7 (11) (1983) 14.
- 21 Q. ZHAO, Y. LIU , H. MULLER-STEINHAGEN , G. LIU. Surface and Coatings  
Technology 155 (2002) 279–284.
- 22 DUNCAN R.N. Metal Finishing . 89 (9): 33; 1989
- 23 J.N. BALARAJU, T.S.N. SANKARA NARAYANAN & S.K. SESHADRI. Journal  
of Applied Electrochemistry 33: 807–816, 2003.

## Capítulo 3.

### Materiales y proceso de recubrimiento

En este capítulo se discute el tipo de material seleccionado para este trabajo y la forma en que fue preparado la superficie del mismo, la limpieza previa para ser recubierto con las aleaciones de NiP y NiP+PTFE y finalmente el proceso de horneado.

#### **3.1. Selección de material**

En este estudio se utilizó una aleación de aluminio comercial de la serie 6xxx. Las aleaciones de esta serie son ternarias, constituidas principalmente por Al-Si-Mg y son de mucha importancia en aplicaciones industriales donde se requiere resistencia mecánica moderada. Presentan de manera general buena conductividad eléctrica, facilidad para ser soldadas y resistencia a la corrosión por su facilidad para anodizarse. La aleación que se utilizó es la 6061 por presentar buenas características para ser maquinada.

La composición del aluminio de la serie 6061 puede ser determinado mediante fluorescencia de rayos X. La composición química de la aleación que se utilizó (Al 6061) se presenta en la siguiente tabla.<sup>1</sup>

**Tabla 3.1.** Composición Química, %peso.

Al6061	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
	0.3	0.6	0.7	0.15	1.0	0.25	0.2	0.15

### **3.2. Procedimiento de limpieza del material**

Para los experimentos se utilizó placas de aluminio de 1.5 x 4.0 x 0.4 cm. Antes de depositar el recubrimiento, es necesario pulir la superficie del sustrato para hacer más homogénea la superficie. Se inicia el pulido con lija gruesa calibre 100, después se disminuye la rugosidad gradualmente hasta llegar a una lija 1500. Finalmente se usa un paño con partículas de alumina (diámetro de una micra de las partículas). Una vez pulida la superficie de aluminio, se enjuaga con abundante agua para eliminar los residuos de alumina.

Se realizaron varias pruebas de limpieza de los sustratos de aluminio, se utilizó la que se reporta por Cisar et al.<sup>2</sup> por presentar mejores resultados. Por lo tanto, antes de iniciar el procedimiento de depósito se realiza esta secuencia de pasos para limpiar los sustratos:

- Lavado en solución de agua y detergente comercial mediante ultrasonido por 5 minutos.
- Enjuague del sustrato con agua desionizada.
- Lavado en solución de agua desionizada y acetona grado analítico mediante ultrasonido por 5 minutos.
- Lavado en solución de agua desionizado ultrasonido por 5 minutos
- Desengrasado del sustrato con una solución de NaOH al 10% durante 30 segundos a temperatura ambiente.



- Enjuague del sustrato con agua deionizada.
- Se realiza un decapado del sustrato en una solución combinada de HNO<sub>3</sub> al 60% y NH<sub>4</sub>FHF durante 25 segundos a temperatura ambiente.
- Finalmente se enjuaga con suficiente agua desionizada y se coloca inmediatamente en el baño de electroless para el depósito.

Se ha reportado que es posible hacer más eficiente el procedimiento de limpieza y decapado de los sustratos implementando atmósferas inertes durante la limpieza<sup>[2]</sup>

### **3.3. Proceso para depositar el recubrimiento**

Los sustratos una vez tratados en el procedimiento de limpieza se sumergen de inmediato para su recubrimiento en un baño de Níquel por electroless. La técnica usada en el laboratorio es como sigue:

- La solución es previamente calentada a la temperatura que indica la técnica y agitada con un flujo suave de nitrógeno durante al menos 10 minutos.
- Se adiciona NH<sub>4</sub>OH para subir el pH de la solución y llevarlo hasta un pH alcalino de 9.5 a 10.
- Se sumerge el sustrato de manera vertical a la solución y se inicia el conteo del tiempo de depósito.
- Se adiciona el PTFE líquido en un rango de 0.04% a 0.1% (un porcentaje para cada solución), y se mantiene la agitación constante de nitrógeno.
- Al término del tiempo, se enjuagan las muestras con abundante agua desionizada y se secan con aire templado.

La composición y condiciones de la solución (baño de electroless) se muestra en la tabla 3.2

**Tabla 3.2.** Composición de la solución y condiciones de depósito.

Componente	Condición
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.05 M
glycine	0.15 M
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.30 M
Temperatura	70-75 grados C.
pH	9.5 - 10
Agitación	Nitrógeno

Se utilizó un contenedor esférico calentado mediante una mantilla eléctrica y agitando mediante burbujeo de nitrógeno para ayudar a salir el gas de hidrógeno que se forma durante la reacción (figura 3.2). Se encontró que es muy importante mantener constante tanto la temperatura como el pH del baño durante todo el tiempo que dure el proceso de depósito. Si el tiempo de depósito es largo, el pH disminuirá, entonces es necesario adicionar hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) para mantener la condición de pH.

Se utiliza un refrigerante para recircular los vapores de hidróxido de amonio para evitar las caídas rápidas de pH, además se puede adicionar la cantidad que sea necesaria de hidróxido de amonio durante el transcurso de la reacción para mantener el pH de la reacción constante. El pH se determinó con un potenciómetro marca Oring mod. 1025 que se coloca en el reactor durante todo el tiempo que dure la reacción.

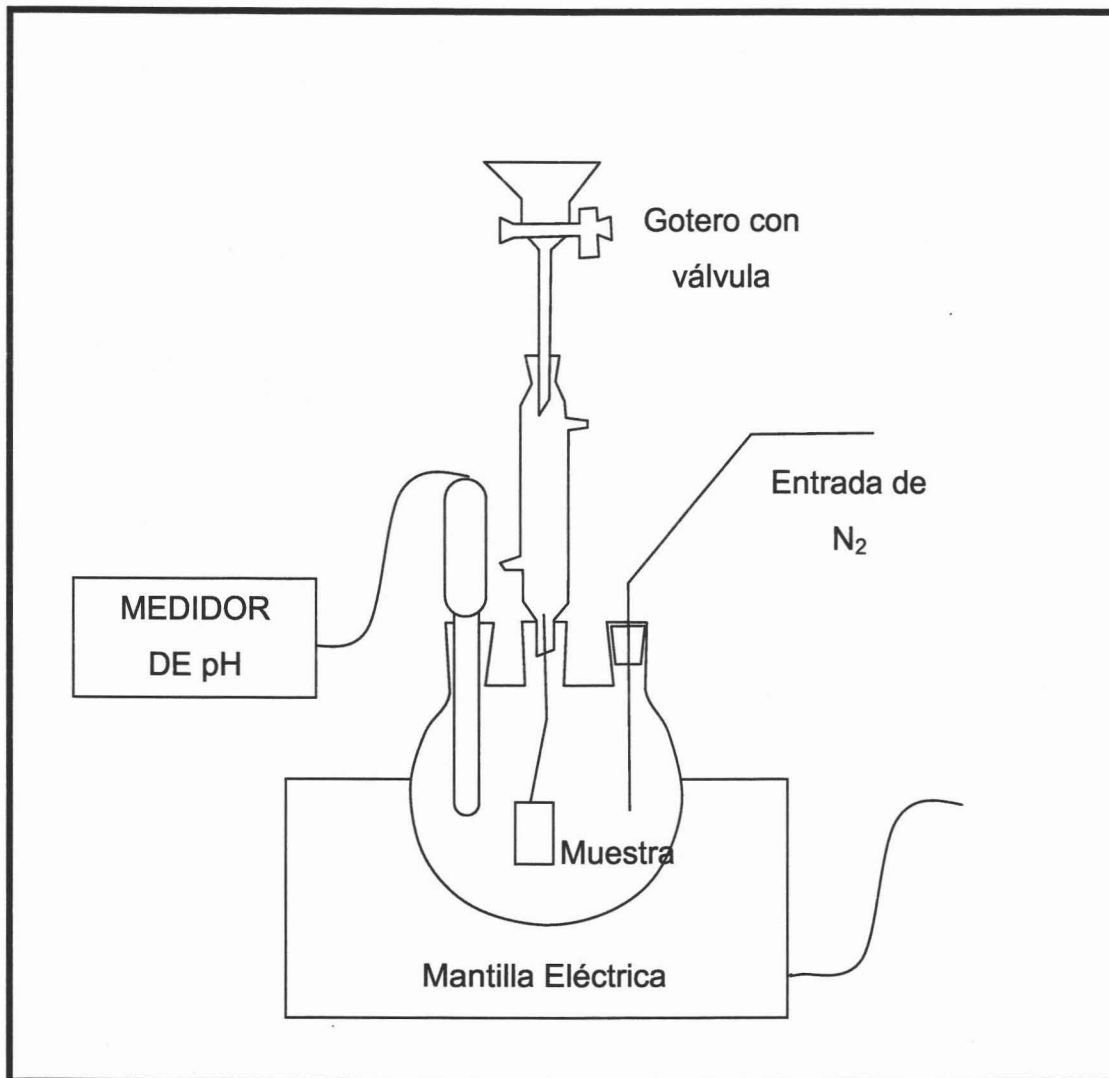


Figura 3.1. Esquema del dispositivo usado para depositar por electroless.

### 3.4. Procedimiento de horneado.

El horneado se realiza en atmósfera inerte de  $N_2$  a 400 grados Celsius durante 30 minutos. Es deseable en todo proceso de fabricación el reducir los tiempos y la energía que se emplea, lo cual equivale a costo de producción, por lo que en este trabajo se aporta el intento por reducir el tiempo de proceso en el horneado,

llevándolo a solo la mitad del reportado. Es decir, en este trabajo se utilizó un tiempo de 30 minutos, con el obvio propósito de investigar si es un tiempo suficiente para adquirir en el recubrimiento las propiedades hidrofóbicas y de resistencia a la corrosión.

No es posible aumentar demasiado la temperatura de los hornos, en primer lugar porque las características del sustrato de aluminio pueden ser afectadas, en segundo lugar el PTFE mismo puede degradarse, sin embargo de acuerdo con lo que reporta J. Moreira et al.<sup>3</sup> se considera que a 400 grados Celsius el PTFE adquiere sus propiedades hidrofóbicas. Se ha demostrado que un horneado durante una hora a esta temperatura el recubrimiento alcanza su máxima dureza y cambia de una estructura metaestable (cuando se deposita) a una estructura mas estable de dos fases consistente de  $Ni_3P$  y Nickel<sup>4</sup> y que además es tiempo suficiente para que el PTFE se sinterice.

### **3.5. Referencias**

---

1 ASM HANDBOOK, Vol. 2 Pág. 20. Tenth Ed. ASM. International

2 CISAR, et al. United States Patent. 6,203, 936. March 2001.

3 J. MOREIRA ACOSTA. Tesis de doctorado. CIE-UNAM. pp. 3-6,15-20. Junio 2003.

4 H. ASHASSI-SORKHABI, S.H. RAFIZADEH. Surface and Coatings Technology 176 (2004) 318–326.

Otros materiales consultados:

PERRY, Manual del Ingeniero Químico, Tomo I y II, sexta edición, Ed. McGraw Hill, 2001.

S. Y. LOPEZ GUTIERREZ. Estudio de la permeabilidad de hidrógeno en ductos de acero. Tesis de licenciatura. Inst. Tec. de Tuxtla Guitierrez, Chiapas, 2003.

J. L. ROSENBERG. Química General, segunda edición. Ed. Schaum

## Capítulo 4.

### Caracterización Física.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con la técnica de rayos X y las micrografías obtenidas por la técnica de SEM. Ambas técnicas dan información tanto de la estructura, así como de la morfología respectivamente de los recubrimientos obtenidos de NiP con el polímero PTFE.

#### **4.1. Teoría.**

##### *Difracción de Rayos X.*

La difracción de rayos X es de gran utilidad en el estudio de materiales nuevos o desconocidos. Una de sus grandes ventajas es que no produce destrucción en el material durante el análisis. La técnica basa su principio en la difracción de un haz monocromático de rayos X que incide en la muestra a analizar.

Los rayos X con longitud de onda en el orden de la red espacial son difractados (elásticamente dispersados) desde los planos atómicos de un material cristalino produciendo picos de difracción. La condición para la difracción desde un plano con espaciado,  $d$ , esta dada mediante la ley de Bragg:  $n\lambda = 2d \sin(\theta)$ , donde  $\theta$  es el

ángulo entre el plano atómico y el rayo-x incidente<sup>1</sup>. El patrón de difracción resultante puede ser usado para identificar fases cristalinas desconocidas, orientación preferencial o tamaño de grano.

Para la caracterización estructural se utilizó un equipo de difracción de rayos X marca Rigaku usando una radiación CuKalpha de 1.54056 Å.

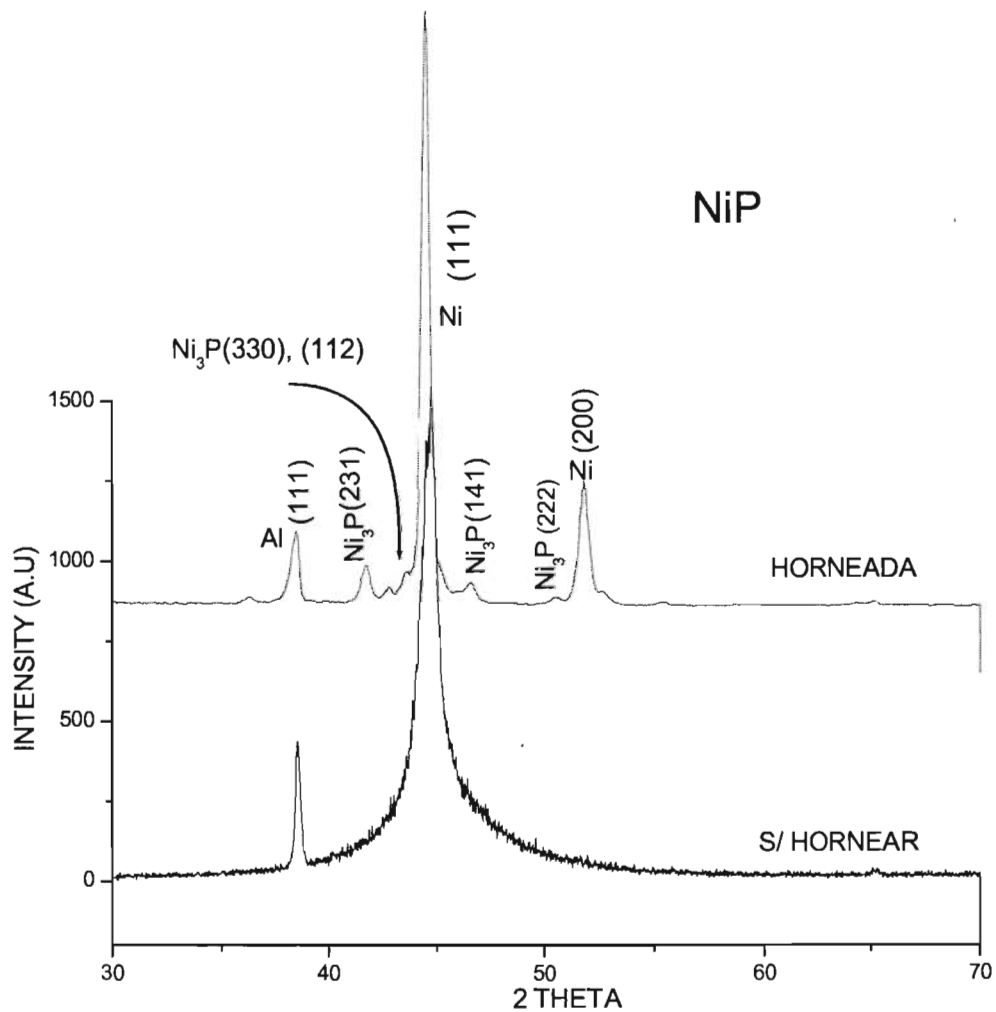
#### *Microscopía electrónica de barrido.*

El Microscopio de barrido electrónico (SEM) utiliza un haz de electrones para escanear pequeñas áreas de una muestra en estado sólido. Los electrones secundarios se emiten desde la muestra y son colectados por el microscopio para crear un mapa del área de las emisiones secundarias. Dado que las intensidades de las emisiones secundarias son muy dependientes de la morfología local, el mapa de esa zona es una imagen magnificada de la muestra. La resolución espacial llega ser hasta un nanómetro para algunos de estos equipos. Regularmente hasta cuatro nanómetros es la resolución típica para la mayoría de estos equipos. Los factores de magnificación pueden exceder a los 500,000X. El bombardeo de electrones y los rayos X característicos que se producen pueden ser utilizados por muchos equipos que detectan esta señal para hacer un análisis de composición de una microscópica porción de la muestra.

## **4.2. Resultados del análisis de XRD.**

En la siguiente figura (figura 4.1) se presenta el difractograma de una muestra recubierta únicamente con NiP (sin adición de PTFE). Se presenta la misma muestra antes del horneado y después del horneado. Podemos ver que los depósitos sin hornear presentan un patrón de difracción definido como cristalino

solo para la fase del Ni, mientras que una vez horneado se define la fase  $\text{Ni}_3\text{P}$ , esto concuerda con lo reportado por H. Ashassi.<sup>2</sup> Los recubrimientos horneados han sido reportados como más resistentes a la corrosión, es decir, la fase definida como  $\text{Ni}_3\text{P}$  es la que aporta esta mejoría en el comportamiento del recubrimiento.



**Figura 4.1.** Efecto del horneado en una muestra recubierta de NiP.

Sin embargo, no hay un efecto visible en los patrones de difracción cuando se adiciona PTFE durante el proceso de depósito.



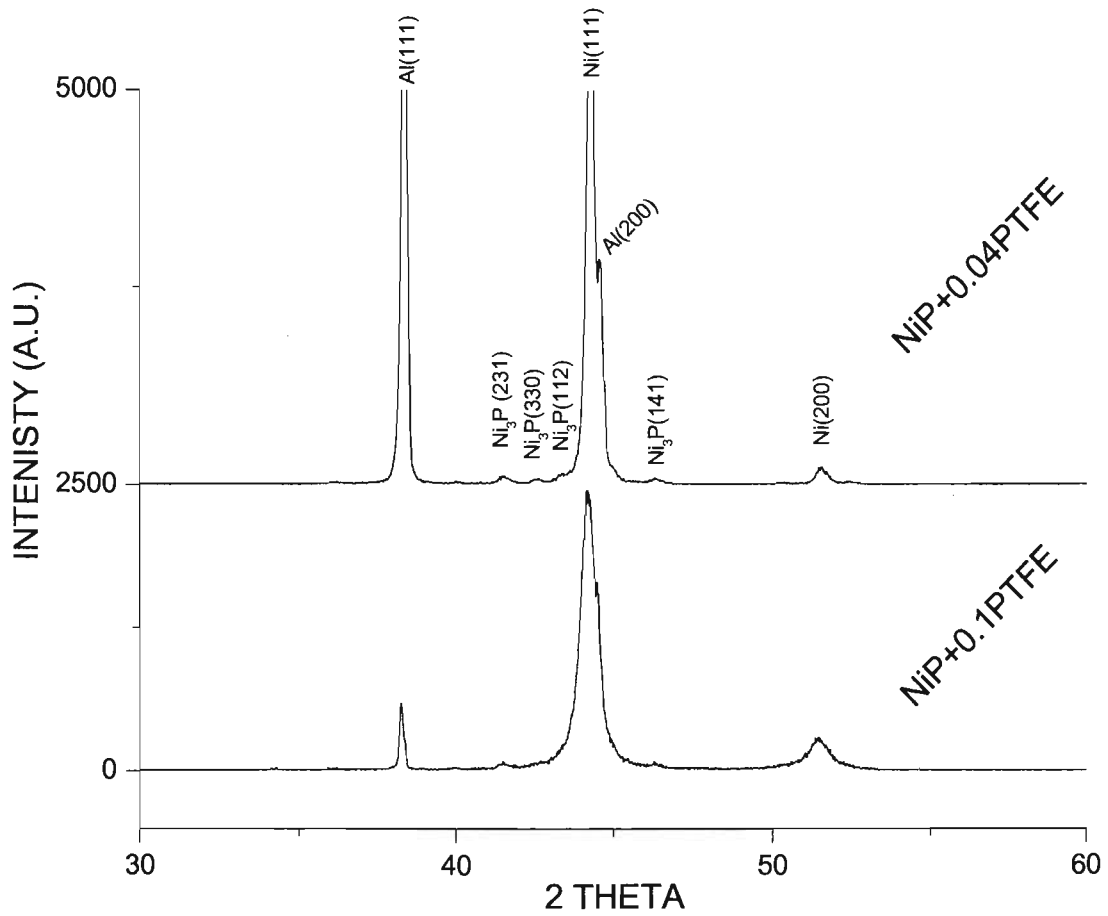


Figura 4.2 Efecto de adición de polímero PTFE a una muestra de NiP horneada.

Lo mismo se puede apreciar si se hace un barrido en forma de película delgada (figura 4.3), es decir, cuando solo uno de los detectores esta en movimiento y el haz de luz entra con un ángulo constante (5 grados). El propósito es poder magnificar los picos de la fase de Ni<sub>3</sub>P minimizando la influencia del sustrato.

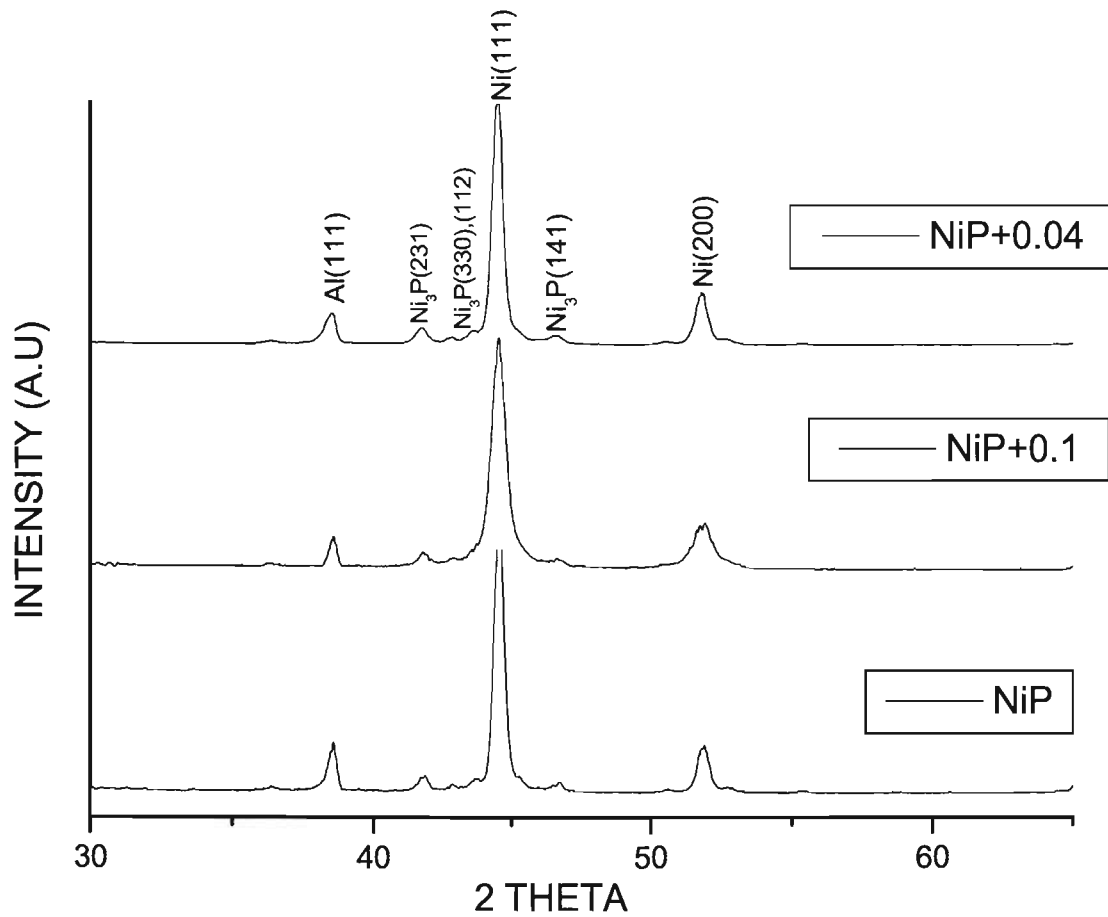
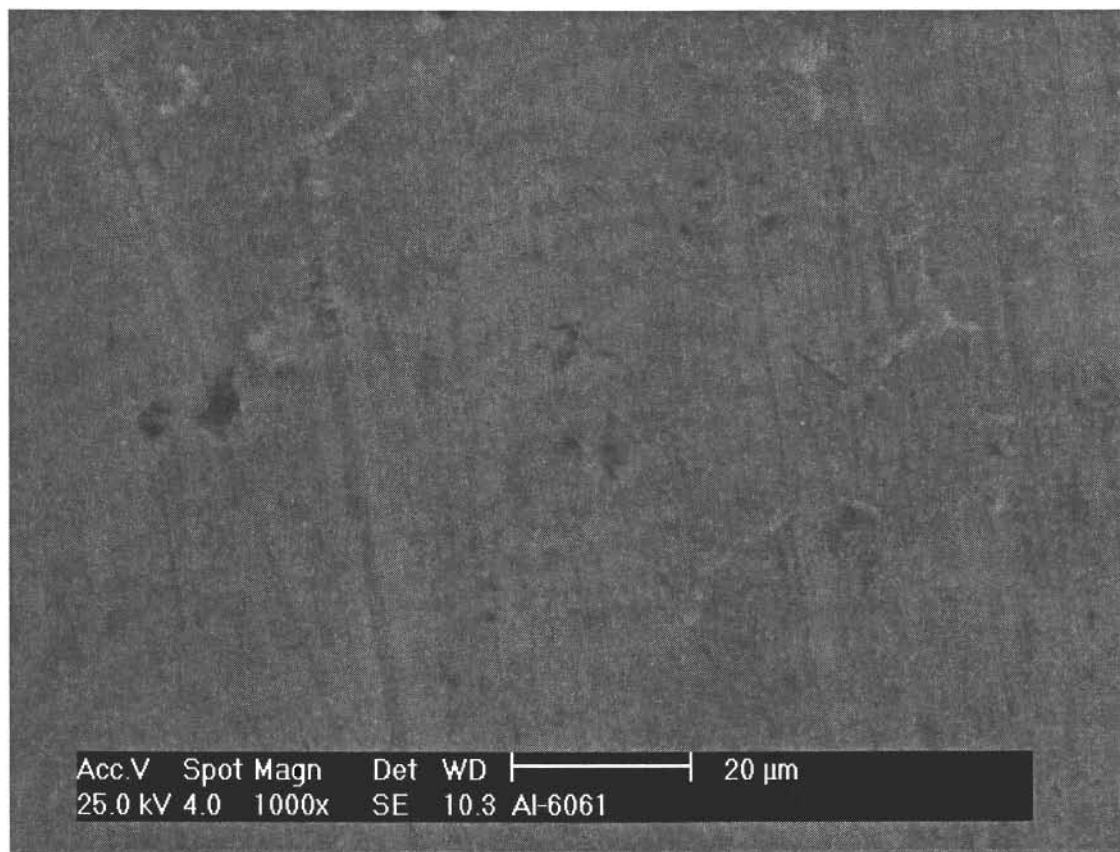


Figura 4.3. Efecto de adición del polímero PTFE a una muestra de NiP horneada.

No se altera de ninguna manera el patrón de difracción. Por lo tanto, se considera que la adición se lleva a cabo solo en algunos sitios de la superficie, es decir de manera puntual y no en toda la superficie como si fuera una película protectora. Si se asume que existe la posibilidad de que algunas de las partículas del polímero PTFE ocupen algunos de los lugares o sitios donde pudiera haber defectos o grietas del recubrimiento, sellarían con estas partículas del polímero las grietas o defectos evitando que los iones en electrolitos ácidos ataquen al sustrato, mejorando así su comportamiento.

### 4.3. Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido. SEM.

Como ya se mencionó anteriormente el sustrato es un superficie pulida en acabado espejo o semi-espejo. Aún así, el material presenta en su superficie defectos que forman sitios preferibles para el inicio de corrosión por picadura. Esto se puede apreciar claramente en la figura 4.4

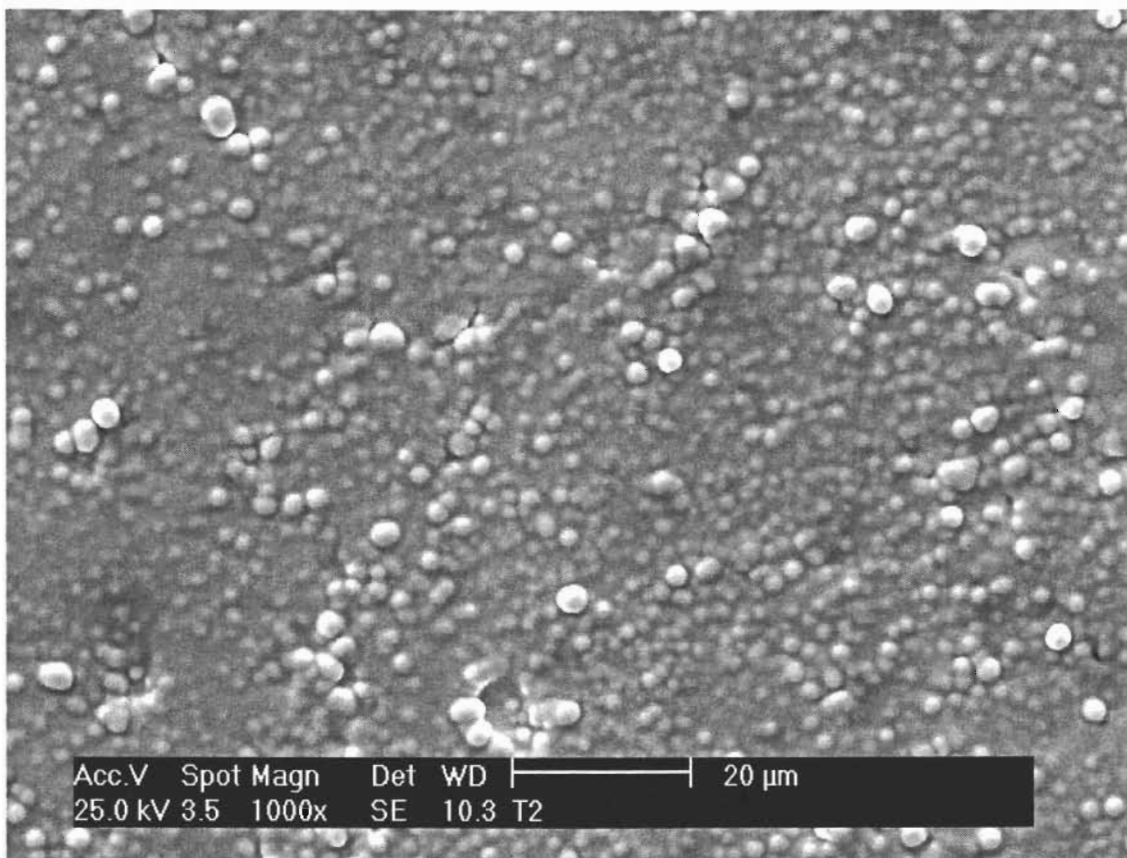


**Figura 4.4** Superficie pulida de Al 6061

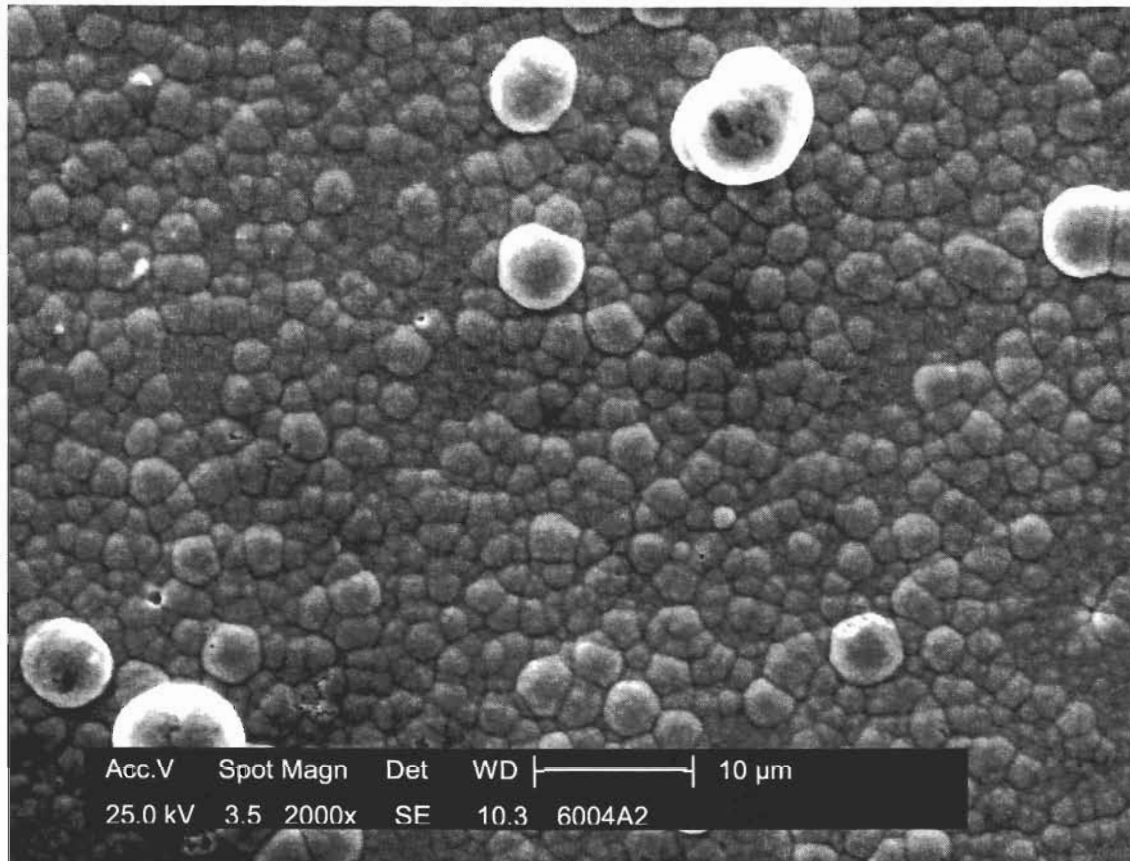
A pesar que los recubrimientos por electroless tienen la ventaja de dar recubrimientos relativamente uniformes,<sup>3, 4</sup> para una aleación de metales como el caso del Al 6061 la distribución de los elementos participantes en la aleación no es

homogénea en cada punto de la superficie, Si además se toma en consideración las imperfecciones que tiene el material sustrato y que se pueden observar en la figura 4.4, se puede asumir que el recubrimiento de NiP no resultará perfecto.

Al tomar micrografías del material ya recubierto, es posible corroborar que el recubrimiento presenta defectos. Sin embargo, como ya se dijo en el epígrafe anterior, es posible considerar que algunas de las partículas del polímero coincidan en esos sitios defectuosos ayudando a sellarlos. Esto se discutirá en el capítulo 5 donde se muestran los resultados de corrosión.



**Figura 4.5** Superficie de Al 6061 recubierta con NiP.



**Figura 4.6** Superficie de Al 6061 recubierta con NiP+0.04PTFE.

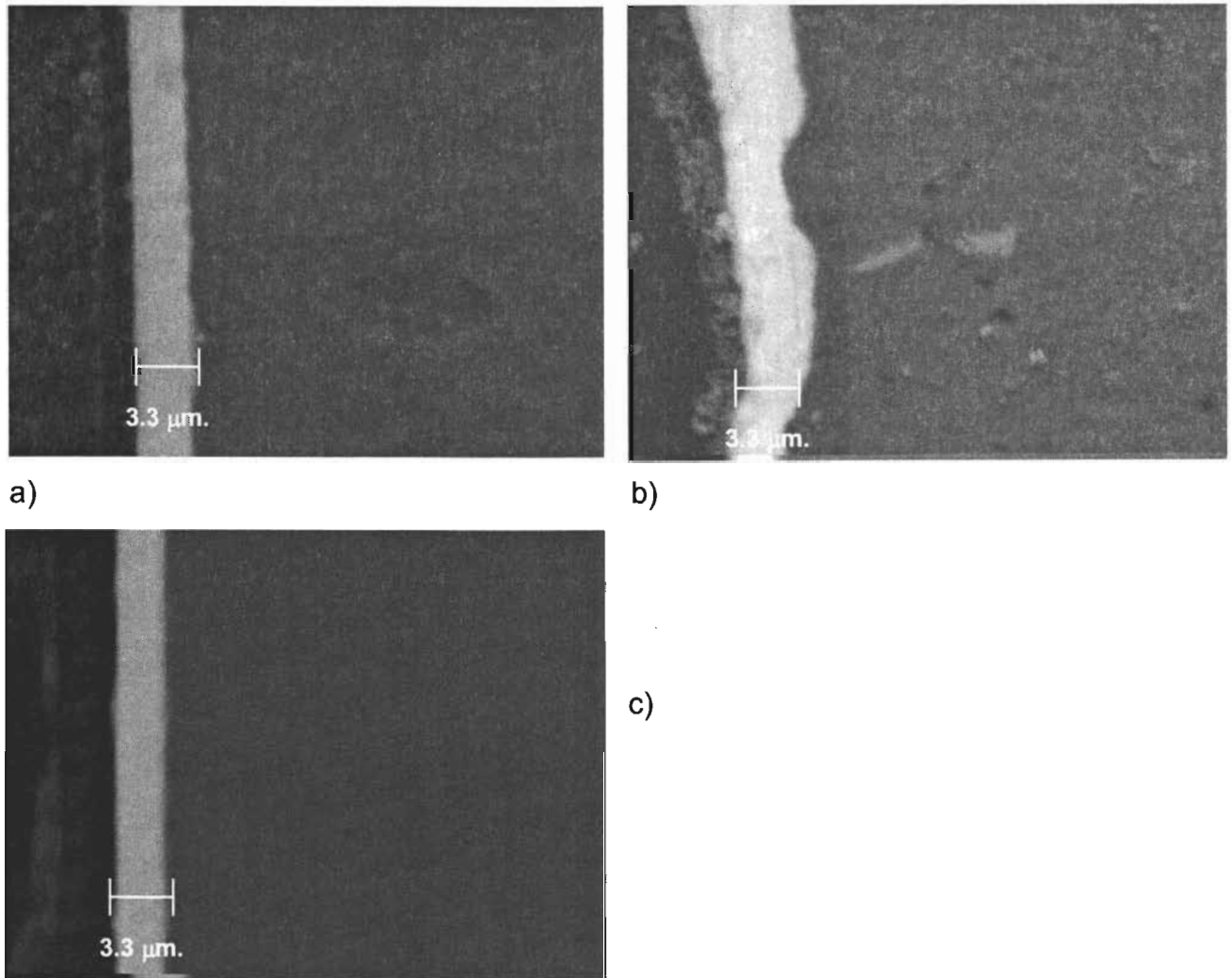
No es posible determinar por esta técnica que tipo de partículas son las que se detectan en la micrografía, es posible que algunas de ellas sean partículas del polímero PTFE, sin embargo, para determinar su composición es necesario el estudio de un mapeo elemental el cual no se incluye en este trabajo de tesis.

#### **4.4. Resultados de espesores**

Se ha reportado que el crecimiento de los recubrimientos por electroless son una función del tiempo<sup>[8]</sup>, sin embargo no existen antecedentes reportados en la literatura que utilicen sustratos de la aleación 6061, así como tampoco una composición del baño semejante a la que se utilizó para este trabajo. Por lo tanto es deseable obtener información del espesor de los recubrimientos obtenidos y la influencia de la cantidad de teflón en dicho crecimiento. Para determinar el crecimiento de los espesores de las películas, se realizaron recubrimientos a diferentes tiempos de depósito. Los tiempos utilizados fueron 20, 40 y 60 minutos. El experimento fue repetido para los dos diferentes porcentajes del polímero PTFE.

En la figura 4.7 se aprecia una sección transversal del recubrimiento sobre aluminio 6061. Fue necesario hacer un encapsulado con resina epóxica comercial Mc40, para después pulir hasta acabado espejo. Es posible ver que el crecimiento del recubrimiento después de 20 minutos es prácticamente inapreciable, por lo que se considera, que el mayor crecimiento del recubrimiento ocurre durante los primeros 15 o 20 minutos, después de los cuales la capa de Ni no es auto-catalítica en este medio de reacción.

La figura 4.7 demuestra que no hay una variación significativa en el espesor para los tres tiempos de depósito. Esto se debe en gran medida a que la superficie de aluminio sin la capa de óxido que casi siempre lo acompaña es altamente reactiva, por lo cual la superficie reacciona muy rápido. Además como ya se dijo en el epígrafe 2.2 y 3.3, durante la reacción hay evolución de hidrógeno y puesto que está se lleva a cabo en un medio altamente alcalino, y en temperaturas donde el agente alcalino  $\text{NH}_4\text{OH}$  es inestable, se produce un descenso brusco en el pH de la solución de electroless en los primeros 10 ó 15 minutos afectando las condiciones para el posterior crecimiento de la película de NiP.



**Figura 4.7.** Espesores del recubrimiento NiP+0.04PTFE para tiempos de reacción de a)20 min b)40 min c)60min

Lo mismo sucedió para las muestras que se depositaron con NiP+0.1PTFE, donde después de los primeros 20 minutos no se aprecia un crecimiento significativo en el espesor del recubrimiento.

### **4.5. Referencias**

---

- 1 CHARLES KITTEL. *Introduction to solid state physics*. Second Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- 2 H. ASHASSI-SORKHABI, S.H. RAFIZADEH, *Surface and Coatings Technology*. 176 (2004) 318–326
- 3 WOLFGANG RIEDEL, *Electroless Nickel Plating*. Finishing Publications LTD. 1989.
- 4 GAWRILOV, G.G. EUGEN G. *Chemical (electroless) Nickel Plating*. Portcullis Press, Redhill. UK. 1979.

Otros materiales consultados:

PERRY, Manual del Ingeniero Químico, Tomo I y II, sexta edición, Ed. McGraw Hill, 2001.



## Capítulo 5.

### Caracterización electroquímica

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica de los recubrimientos de NiP. Las técnicas aplicadas tienen por objeto determinar el desempeño de los recubrimientos de NiP en la protección de aluminio 6061 en el ambiente de una celda de combustible tipo PEM. Estas técnicas son una herramienta muy poderosa, ya que son lo suficientemente sensibles que no modifican la naturaleza de la corrosión electroquímica, lo que implica que no se perturbe al material durante el proceso de medición. Además constituyen una valiosa fuente de información para el estudio del mecanismo y cinética del fenómeno de corrosión.<sup>1</sup>

Las técnicas usadas tales como curvas de polarización, resistencia a la polarización lineal, ruido electroquímico, e impedancia, se llevaron a cabo para determinar las velocidades de corrosión de las muestras.

Se ha usado la técnica de "resistencia a la polarización lineal" para determinar la corriente de corrosión así como el potencial de corrosión de las muestras en función del tiempo. Las curvas de polarización para los diferentes recubrimientos (porcentajes de PTFE) se realizaron al inicio y al final de cierto tiempo de inmersión con el objeto de observar el cambio en el comportamiento.

Las curvas de impedancia electroquímica se realizaron para los tres porcentajes de PTFE usados en los recubrimientos para observar los cambios en función de la cantidad de PTFE.

Se han realizado los experimentos de tal manera que sean las mismas superficies y los mismos porcentajes los que se evalúan al principio y al final de la inmersión.

### **5.1. Teoría**

#### *Curvas de polarización.*

Las curvas de polarización son una herramienta poderosa en los análisis electroquímicos básicos para entender el comportamiento y adquirir conocimiento sobre el potencial de corrosión, la densidad de la corriente de corrosión, potencial de re-pasivación, potencial de picadura y pendientes de Tafel de un proceso de corrosión. El mecanismo que controla el proceso puede ser determinado mediante el comportamiento de las curvas.

En una celda de corrosión ocurren como mínimo dos reacciones electroquímicas, pero en direcciones opuestas. Una es la reacción anódica la cual produce los electrones, la otra, es la reacción catódica en la cual se consumen los electrones. Si se asume que la transferencia de masa es despreciable de tal manera que no existen gradientes de concentración y que la transferencia de carga es el paso determinante, entonces la relación entre la densidad de corriente  $i$  y el sobrepotencial  $\eta$  (la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de reposo) está definida por la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_{corr} \left[ e^{\alpha n f \eta} - e^{\beta n f \eta} \right]. \quad (5.1)$$

Donde:  $i_{corr}$  es la densidad de corrosión,  $\alpha$  y  $\beta$  son los coeficientes de transferencia para las reacciones ( $0 < \alpha, \beta < 1$ ) y  $f$  la constante de Faraday dividida entre la constante de gases  $R$  y la temperatura  $T$ .

Podemos ver una curva típica si se grafica el potencial contra el logaritmo del módulo de la densidad de corriente de un sistema con estas características (figura 5.1). Para sobrepotenciales altos cualesquiera de los dos términos de la ecuación 5.1 tiende a ser un valor muy pequeño y se obtiene la ecuación de Tafel:

$$\eta = a + b \log i. \quad (5.2)$$

Donde  $b$  es la pendiente de Tafel ya sea anódica ( $b_a$ ) o catódica ( $b_c$ ) definidas como:

$$b_a = \frac{2.3}{\alpha n f}, \quad b_c = \frac{2.3}{\beta n f} \quad Y \quad a = -b \log(i_{corr}) \quad (5.3)$$

En un gráfico de polarización de potencial contra corriente, estas pendientes se muestran como líneas rectas a potenciales lejanos del potencial de equilibrio. (Figura 5.1)

Sin embargo para sobre-potenciales bajos, es decir, cuando los términos de la ecuación 5.1 tienden a 1 porque  $\eta \rightarrow 0$ , entonces la ecuación 5.1 llega a ser:

$$i = i_{corr} (\alpha + \beta) n f \eta \quad (5.4)$$

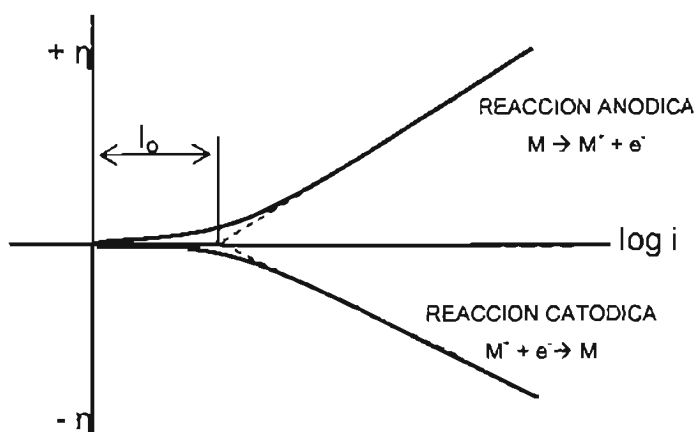


Figura 5.1. Comportamiento lineal en un gráfico de polarización.

En esta relación lineal la pendiente de la curva es denominada la resistencia a la polarización, y esta expresada como (solo cuando  $\eta \rightarrow 0$ ):

$$R_p = \frac{1}{i_{corr} n f (\alpha + \beta)} \quad (5.5)$$

Si se utilizan los términos de la ecuación 5.3, en la ecuación 5.5, se deriva la ecuación de Stern-Geary:

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.3 i_{corr} (b_a + b_c)} \quad (5.6)$$

Cabe mencionar que la conducta de Tafel es un caso ideal, y que se pueden presentar variaciones en un proceso real, sobre todo cuando el paso determinante (el mas lento) es la transferencia de masa, en tales casos, existe un limite de la corriente, es decir la curva tiende a un limite donde a pesar del incremento de  $\eta$  la corriente no incrementa.

Para poder medir las curvas de polarización es necesario contar con un potenciostato, el cual es un equipo que controla y/o mide potenciales y/o corrientes en un sistema electroquímico. El potencial de celda, entre el electrodo de trabajo y el de referencia se mide mediante un amplificador integrado en el equipo para evitar cualquier caída de corriente. La corriente se mide en el contra-electrodo. A este arreglo se le conoce como set de tres electrodos. En el caso de un arreglo simple de dos electrodos, se usa un solo electrodo como de referencia y a la vez como contra-electrodo, pero, el flujo de corriente entre ambos electrodos afecta la medición al existir polarización en el contra-electrodo.

Un parámetro importante en las curvas de polarización es la velocidad del barrido. Al hacer barridos potencio-dinámicos (variando el potencial y midiendo la corriente) es importante notar que a velocidades bajas de barrido los procesos se asumen en estado estacionario. Y.Gao et al. caracterizaron el comportamiento de corrosión de Ni-P y Ni-W-P nano-cristalino, usando una velocidad de polarización de  $2 \text{ mV s}^{-1}$  en una celda de tres electrodos y en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M a temperatura ambiente. Encontraron resultados consistentes y además que la corriente acumulada que se genera con esta velocidad de polarización debido a la capacitancia de la doble capa es mucho mas pequeña que las densidades de corriente debido a las reacciones del proceso; por tanto asumen un estado estacionario. Con esta técnica pudieron comprobar que en los recubrimientos ternarios de Ni-W-P se obtienen valores más bajos de  $i_{cor}$  y por tanto se obtiene mejores resistencias a la corrosión al agregar la nueva fase de W (tungsteno) en el recubrimiento.<sup>2</sup>

Es claro que los datos que aportan las curvas de polarización son importantes, pero, pueden ser auxiliados mediante otro tipo de análisis,<sup>3</sup> como se verá en las secciones siguientes.

*Resistencia a la polarización lineal.*

Este método se encuentra basado en la respuesta de un electrodo en corrosión, que es aproximadamente lineal cerca del potencial de corrosión. Al deslizar el potencial (polarizar)  $\pm 20$  mV con respecto al potencial de reposo se obtiene una respuesta de corriente que se puede considerar lineal en función del potencial aplicado. Esta técnica se considera no-intrusiva por la baja amplitud de la señal que se aplica.

La resistencia a la polarización que está dada por las ecuaciones 5.5 y 5.6 se puede describir como:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3 R_p (b_a + b_c)} \quad (5.7)$$

En esta ecuación (5.7) se conoce a la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) en función de las pendientes. Al conocer  $R_p$  se determina fácilmente la  $i_{corr}$  que es inversamente proporcional.

*Impedancia.*

Uno de los métodos para determinar la velocidad de corrosión, es el método de impedancia electroquímica. En este método, una perturbación sinusoidal de baja amplitud de potencial se aplica al electrodo de trabajo a una frecuencia muy pequeña. Para cada una de estas frecuencias, se obtiene una respuesta sinusoidal de la corriente que estará desfasada con la señal del potencial aplicado por un cierto valor.

La impedancia electroquímica  $Z(\omega)$ , es un factor de proporcionalidad dependiente de la frecuencia que actúa como una función de transferencia estableciendo una

relación entre la señal del potencial aplicado y la corriente, siendo determinado por características fundamentales del sistema electroquímico. Al conocer la impedancia de un sistema que se corroe para diferentes frecuencias, se puede determinar un circuito eléctrico equivalente correspondiente a ese sistema, donde los componentes del circuito equivalente representan las diferentes del sistema físico. La impedancia esta dada por:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{i(\omega)}. \quad (5.8)$$

Donde:

V= variación del voltaje con respecto al tiempo a través del circuito, i= variación de la densidad de corriente con el tiempo a través del circuito, Z(ω)= la impedancia, en ohms/cm<sup>2</sup>, t= tiempo en segundos.

## **5.2. Experimental**

Para este trabajo, todas las pruebas electroquímicas de los recubrimientos fueron realizadas en soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 Molar a 60 grados Celsius. No se encontraron referencias bibliográficas de estudios que relacionen las condiciones de operación de los diferentes componentes de una celda tipo PEM. La condición utilizada se considera una condición extrema de operación para simular el ambiente de una celda PEM en una prueba acelerada.<sup>4</sup>

Se uso agua desionizada para elaborar las soluciones y una resistencia eléctrica en el exterior del dispositivo para mantener la temperatura constante. El dispositivo fue construido en vidrio y acrílico e insulated (enchaquetado) para mejor control de la temperatura.

Las muestras se colocaron en la celda de vidrio que está diseñada de tal manera que permite exponer solo 1 cm<sup>2</sup> de la misma al efecto corrosivo del electrolito (ver figura 5.2). La celda cuenta con un empaque de hule vulcanizado que sella la salida del electrolito líquido del contorno del electrodo de trabajo y además ayuda a minimizar la corrosión por crevice. Se usa una colocación típica de tres electrodos, donde el electrodo auxiliar es una barra de grafito de 0.4 mm de diámetro, el de referencia que se uso es un electrodo de calomel saturado marca Corning Mod 1035, y el electrodo de trabajo son las muestras recubiertas que son el objeto de evaluación.

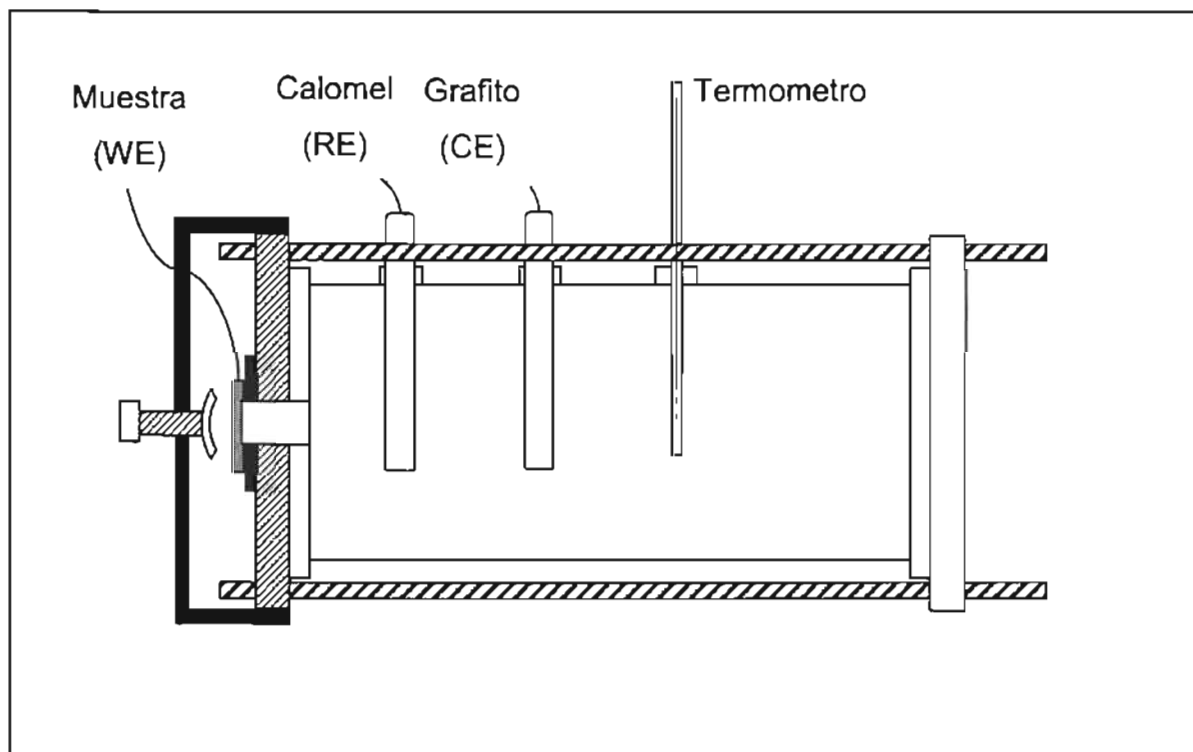


Figura 5.2. Dispositivo electroquímico para evaluación de recubrimientos.

Se utilizó un potenciostato ACM Instruments (Mod Gill AC) para obtener las curvas de polarización y los potenciales de reposo. El equipo está integrado por la tarjeta de adquisición de datos y el software propio del equipo.



Se inició el barrido de potencial desde -1V a partir del potencial de equilibrio (una vez estable) y se fue incrementando en pasos de 1mV/s hasta 1.5 V por arriba del potencial de equilibrio.

No se hizo una corrección para la caída de potencial óhmica causada por la resistencia que aporta el electrolito, porque se consideró pequeño por la alta conductividad del electrolito y la cercanía de los electrodos, además el error que entra al sistema es un error constante debido al diseño de la celda.

### **5.3. Resultados de curvas de polarización**

Se investigó el comportamiento de los recubrimientos de NiP con tratamiento térmico (horneado a 400°C) a dos diferentes tiempos de inmersión, con el propósito de observar si existe algún cambio en el comportamiento electroquímico o variación debida a la formación de óxidos o reacciones en la superficie del recubrimiento en función del tiempo. Para todas las curvas de polarización se utilizó el método de extrapolación lineal de Tafel para determinar las densidades de corriente de corrosión mediante las ecuaciones 5.2 y 5.3.

La figura 5.3 muestra una secuencia de curvas de polarización que se realizaron solo después de los primeros cinco minutos de inmersión (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 60 °C) una vez alcanzado un potencial de reposo estable.

El potencial de corrosión ( $E_o$ ) se encuentra entre -240 y -320 mV para las muestras recubiertas, mientras que para el aluminio sin recubrir es de -600 mV. Para las muestras recubiertas la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) tiene un valor aproximado de  $1 \times 10^{-2}$  mA/cm<sup>2</sup> para la muestra depositada con 0.04% de

PTFE y un valor de  $4 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$  para la muestra con 0.1% de PTFE. Para el aluminio sin recubrir se tiene un valor de corriente de corrosión de  $1 \text{ mA/cm}^2$ .

En las muestras recubiertas, se observa una ligera pasivación de la superficie a un potencial cerca de 250 mV y esta capa pasiva se mantiene inestable. Esto indica que el óxido se está parcialmente disolviendo. La corriente crítica es de  $25 \text{ mA/cm}^2$  aproximadamente.

Como se puede observar, las muestras con recubrimiento superan el comportamiento resistivo en al menos un orden de magnitud en las densidades de corriente de corrosión que el aluminio 6061 sin el recubrimiento.

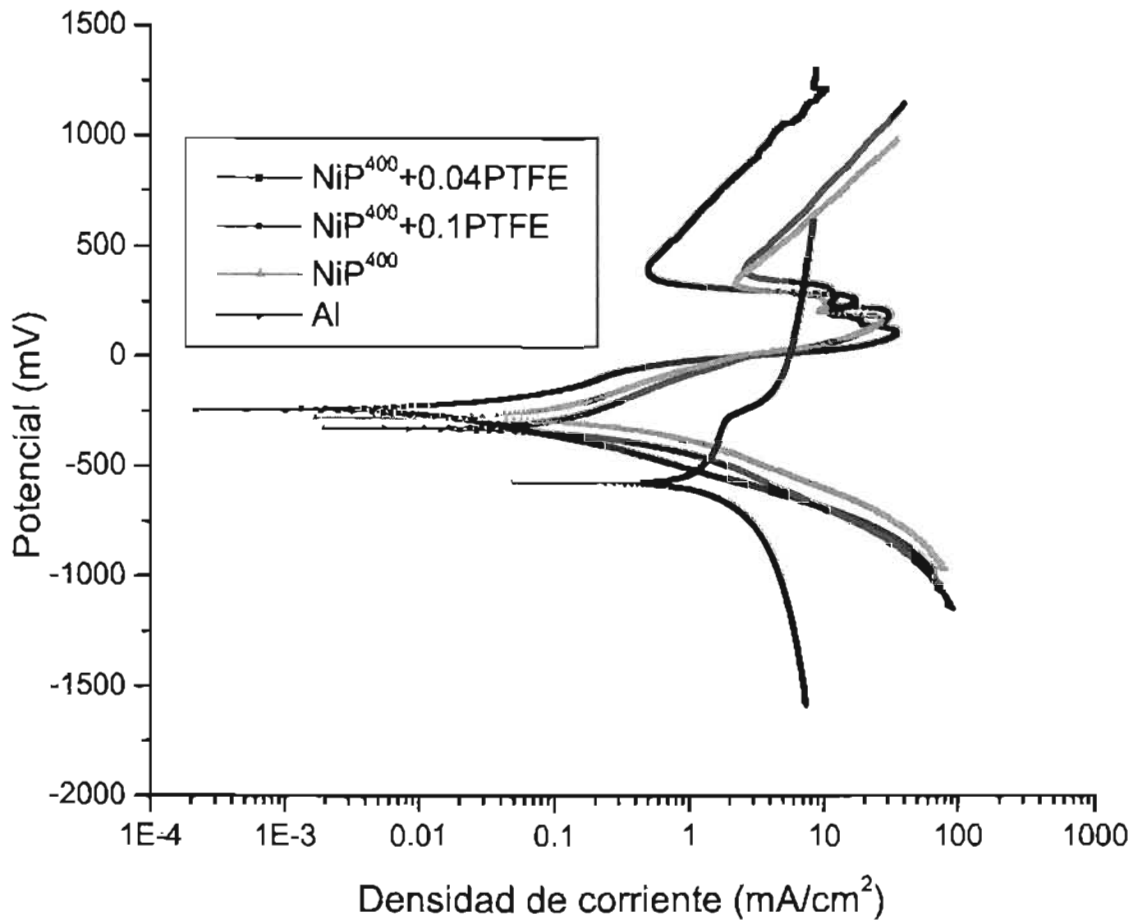
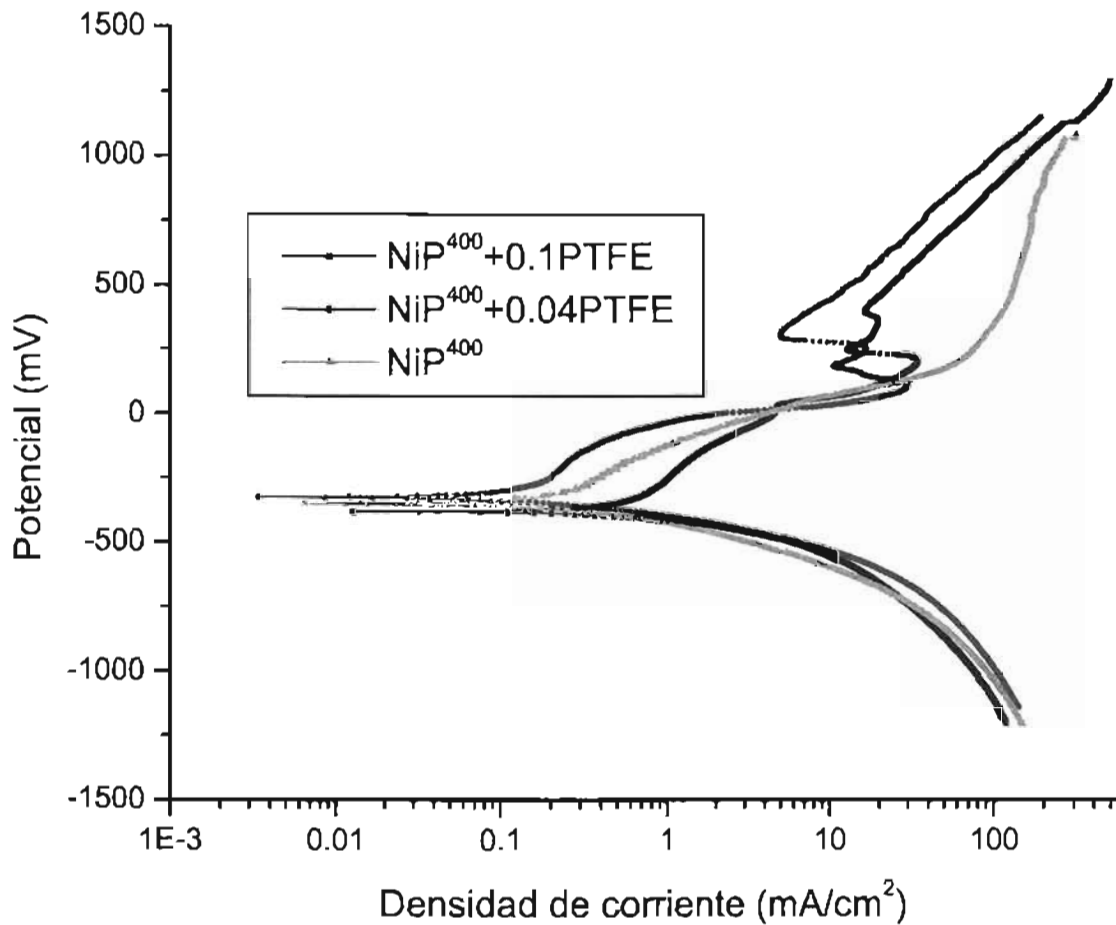


Figura 5.3. Curvas de polarización a 5 minutos de inmersión.

En la siguiente serie de pruebas el tiempo de inmersión fue de una hora para todos los recubrimientos con tratamiento térmico, para observar los cambios electroquímicos en la superficie. Las curvas de polarización fueron obtenidas bajo las mismas condiciones anteriores y se muestran en la figura 5.4.



**Figura 5.4.** Curvas de polarización después de una hora de inmersión.

En la figura 5.4, las tres muestras tienen un potencial de corrosión ( $E_0$ ) que se encuentra entre -370 y -330 mV, tales potenciales son ligeramente más negativos que los potenciales después de 5 minutos de inmersión.

La densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) tiene un valor aproximado de  $5.7 \times 10^{-1}$ ,  $2.3 \times 10^{-1}$  y  $1.4 \times 10^{-1}$  [mA/cm<sup>2</sup>] para la muestra NiP<sup>400</sup>+0.1PTFE, NiP<sup>400</sup> y NiP<sup>400</sup>+0.04PTFE respectivamente.

Para las muestras con 0.1PTFE y 0.04PTFE el potencial de pasivación prácticamente no cambio con respecto a la serie anterior (250mV). Sin embargo, se observan más pronunciados los picos anódicos que aparecen a 330 y 240 mV respectivamente, la corriente crítica también es ligeramente mayor, con un valor de 30 mA/cm<sup>2</sup>. Para la muestra 'NiP<sup>400</sup>' los picos anódicos, ni la pasivación se observaron.

La curva de polarización que corresponde a la muestra que se deposita con mayor cantidad de PTFE presenta un comportamiento cada vez más parecido al del aluminio sin recubrir. Es probable que este comportamiento se deba al hecho, de que en mayores porcentajes de PTFE presentes en el baño de electroless, existe la posibilidad de que la adherencia del recubrimiento al sustrato sea más débil, permitiendo que el recubrimiento se desprenda más fácilmente en función del tiempo. Aún así el comportamiento de las muestras con recubrimiento supera ligeramente en resistencia a la corrosión (en al menos 1 orden de magnitud) al aluminio sin recubrir. Esto se aprecia mejor en la tabla 5.1 donde se muestran los valores de las curvas de polarización para los diferentes recubrimientos.

Tabla 5.1. Resultados de curvas de polarización de muestras con tratamiento térmico.

MUESTRA	5 minutos		1 hora	
	$i_{CORR}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{CORR}$ (mV)	$i_{CORR}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{CORR}$ (mV)
NiP <sup>400</sup>	4X10-2	-257	2.3x10-1	-350
NiP <sup>400</sup> +0.04PTFE	1X10-2	-240	1.4x10-1	-330
NiP <sup>400</sup> +0.1PTFE	4X10-2	-320	5.7x10-1	-370

Para averiguar si el recubrimiento después de una hora de inmersión continuaba deteriorándose o alcanzaba una fase estable de comportamiento después de este tiempo. Se dejaron las muestras inmersas por 24 horas bajo las condiciones ya mencionadas; posterior a esto se procedió a realizar nuevamente una polarización para observar el comportamiento. Esta serie de pruebas se presenta en la figura 5.5.

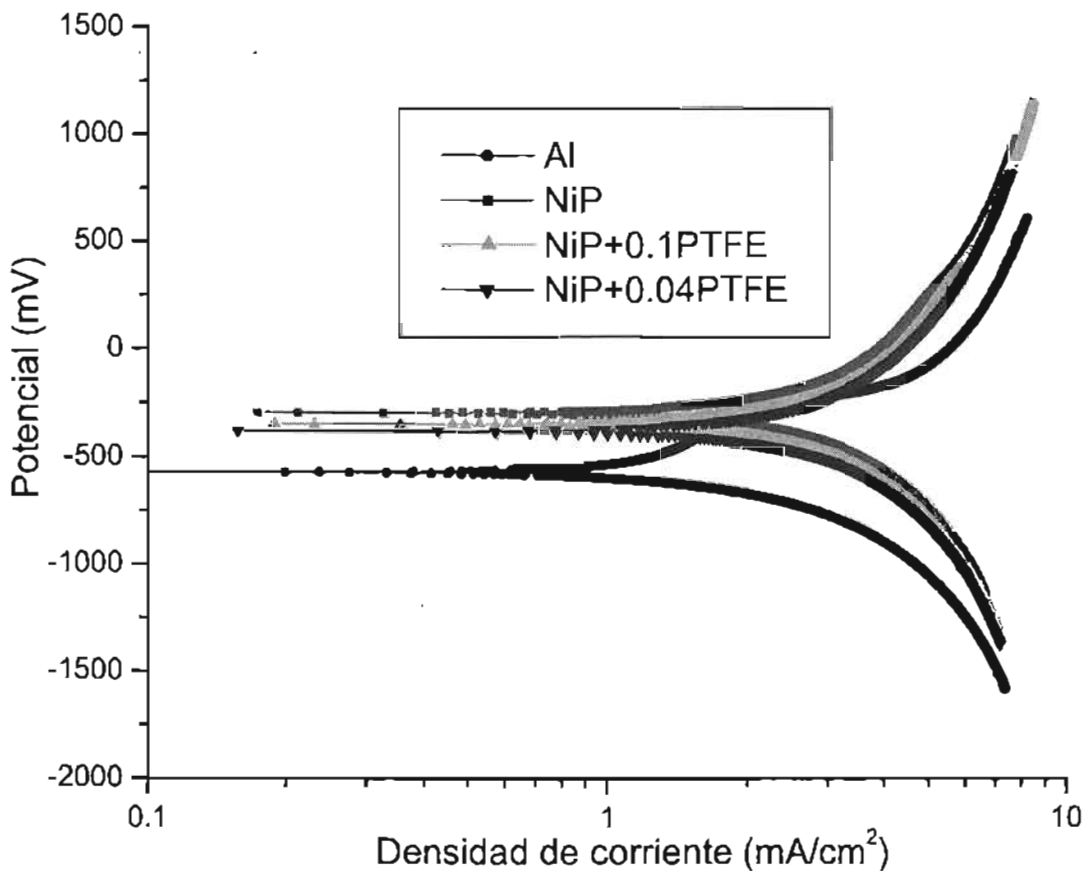


Figura 5.5. Curvas de polarización después de 24 horas de inmersión.

Se presentó en todas las muestras un comportamiento casi igual al del aluminio sin recubrir. Los potenciales de corrosión (-360 a -300 mV) ligeramente mayores al potencial del aluminio sin recubrir (-600mV). La densidad de corriente de corrosión ( $1.6 \text{ mA/cm}^2$ ) prácticamente no cambio con respecto al aluminio sin recubrir. No se

observaron los picos anódicos de la serie anterior ni pasivación en esta serie de curvas. Este gráfico permite observar que los recubrimientos se desprendieron en su totalidad. Sin embargo, se logró observar durante el experimento, que en general las películas de  $\text{NiP}^{400}$  y  $\text{NiP}^{400}+\text{PTFE}$  casi no sufrieron daño, es decir, se desprendió el recubrimiento dejando al descubierto el sustrato de aluminio y permitiendo la corrosión de este, pero, las películas que se desprendieron quedaron casi intactas en el fondo de la solución.

La figura 5.6 es un esquema de lo que ocurrió en las pruebas de 24 horas. Un defecto en el recubrimiento permite la entrada del electrolito y la corrosión del sustrato, además este defecto permite una ruptura mecánica del recubrimiento. Sin embargo en algunos casos el recubrimiento quedó superficialmente adherido al sustrato corroído, para desprenderse completamente durante la polarización. Es evidente que después de 24 horas al hacer la polarización se estaba evaluando únicamente al sustrato de aluminio corroído, es decir, el recubrimiento se había despegado completamente.

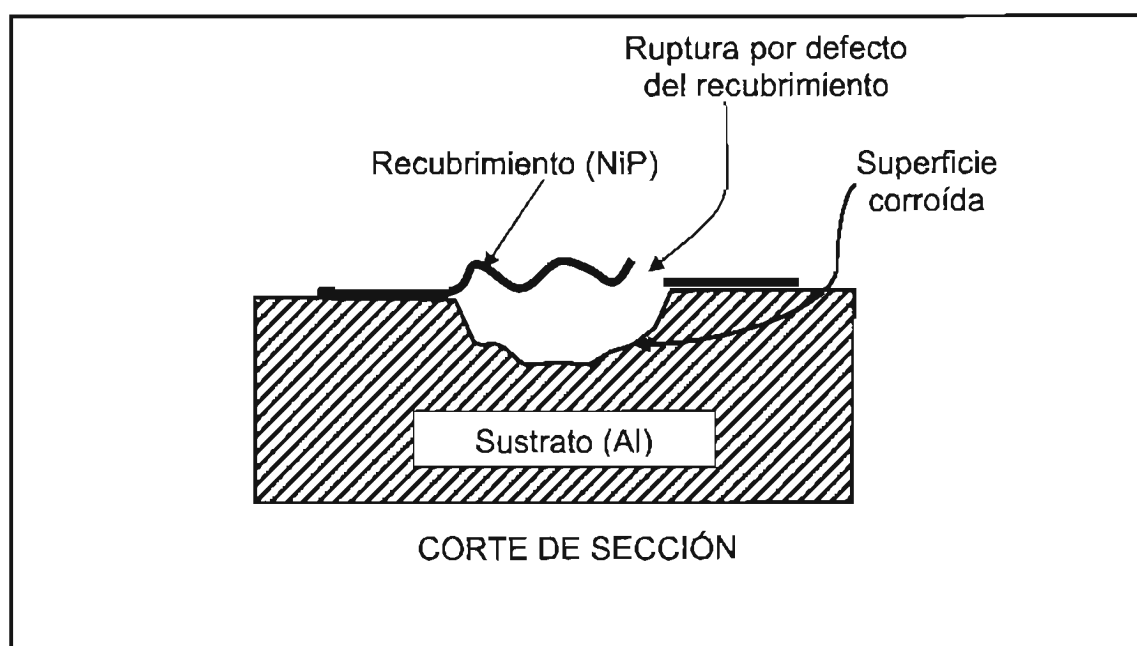


Figura 5.6. Esquema del sustrato corroído después de 24 hrs. de inmersión.

En la siguiente figura (5.7) se presenta una serie de pruebas hechas a recubrimientos sin tratamiento térmico (sin hornear a 400°C). Las pruebas se realizaron bajo las condiciones ya mencionadas y se realizó la polarización después de una hora de inmersión.

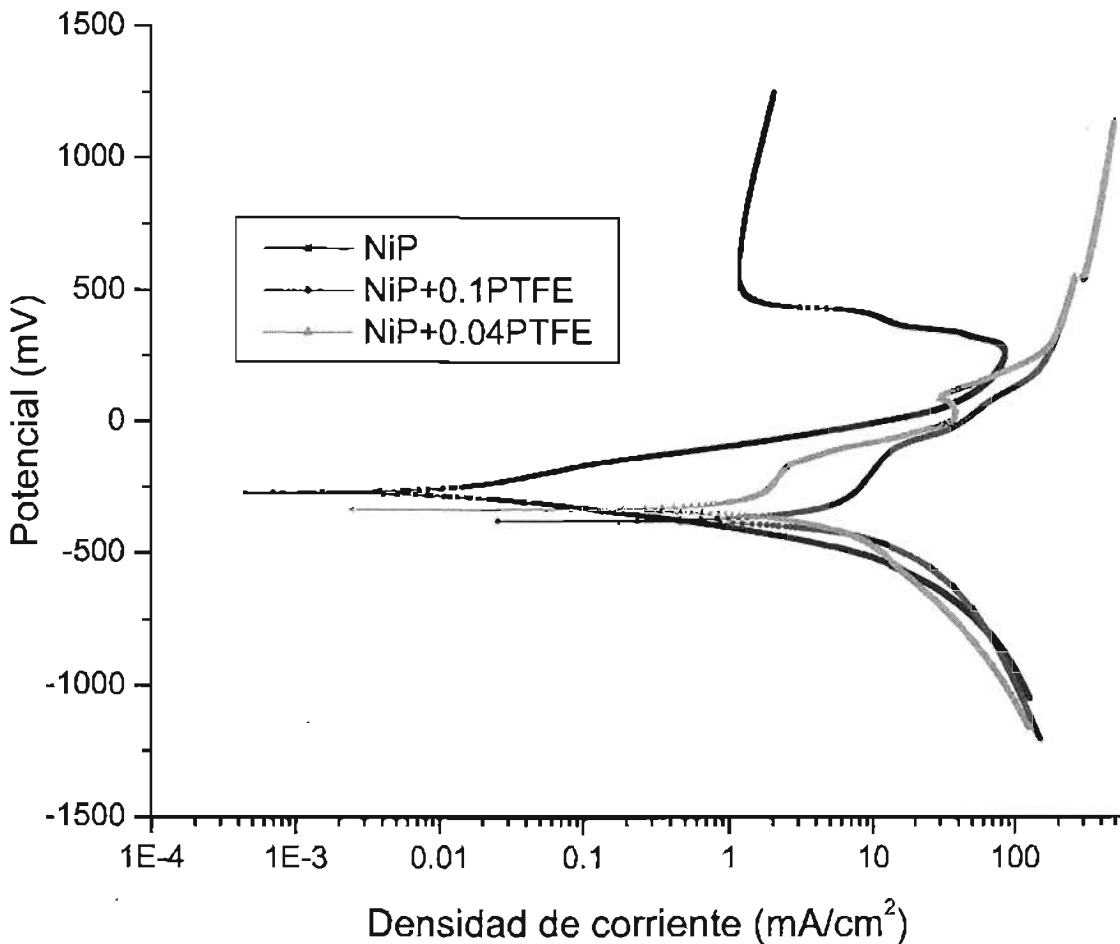


Figura 5.7. Curvas de polarización después de 1 hora de inmersión (sin tratamiento térmico).

Para la muestra 'NiP' se tiene una diferencia significativa en la densidad de la corriente de corrosión, con un valor aproximado de  $1.5 \times 10^{-2}$  mA/cm<sup>2</sup>, y un potencial de corrosión de -260mV. Mientras que para la muestra 'NiP+0.04PTFE' y 'NiP+0.1PTFE' los valores son 1.3 y 3.5 [mA/cm<sup>2</sup>] respectivamente y potenciales de corrosión entre -340 y -350 mV.

Para la muestra 'NiP' Se observa una pasivación que inicia a los 300 mV aproximadamente, con una corriente crítica de 80 mA/cm<sup>2</sup>. Esta pasivación no se observó para las muestras con PTFE.

En la tabla 5.2 se muestran los valores comparativos obtenidos para las muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico. Es probable que la diferencia que se observa en los valores de corriente de corrosión para los recubrimientos que no fueron tratados térmicamente se deba al hecho de que el PTFE no adquiere propiedades hidrofóbicas sino al hornearse<sup>5</sup>. Al agregar PTFE a una muestra que no será hornearada es probable que solo disminuya la adherencia del recubrimiento al sustrato.

Tabla 5.2. Resultados de curvas de polarización a 1 hora.

SIN TRATAMIENTO TÉRMICO			CON TRATAMIENTO TÉRMICO		
MUESTRA	I <sub>CORR</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>CORR</sub> (mV)	MUESTRA	I <sub>CORR</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>CORR</sub> (mV)
NiP	1.5x10 <sup>-2</sup>	-260	NiP <sup>400</sup>	2.3x10 <sup>-1</sup>	-350
NiP+0.04PTFE	1.3	-340	NiP <sup>400</sup> +0.04PTFE	1.4x10 <sup>-1</sup>	-330
NiP+0.1PTFE	3.5	-350	NiP <sup>400</sup> +0.1PTFE	5.7x10 <sup>-1</sup>	-370



### 5.4. Resultados de LPR y Potencial

Enseguida se presentan (figura 5.7, 5.8) una serie de pruebas hechas a muestras con tratamiento térmico (homeadas). Los resultados se obtuvieron al monitorear el potencial de corrosión y la resistencia a la polarización lineal (LPR) en tiempos de una hora, bajo las condiciones referidas en el epígrafe 5.2.

Para todas las pruebas de LPR se utilizó una polarización de ( $\pm 10$  mV). Las densidades de corriente de corrosión se calcularon mediante la ecuación 5.7. Se considera que para un sistema que está dominado por la transferencia de carga (el paso determinante de la cinética de reacción)  $b_a = b_c = 120$  mV/decada.

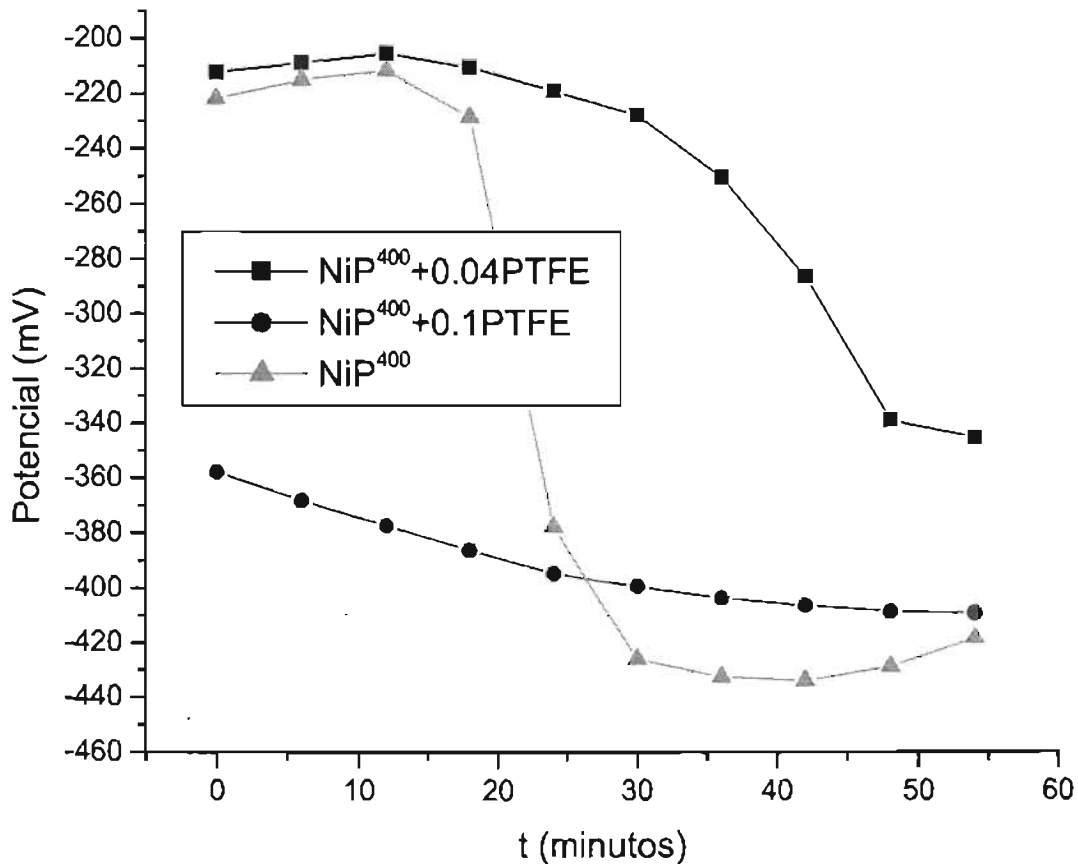


Figura 5.8. Variación de potencial de corrosión contra tiempo en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 60°C.

Para la muestra 'NiP<sup>400</sup>' se observa una caída de potencial de casi 200 mV a los 20 minutos de inmersión. Esta misma caída se observa para los otros dos recubrimientos, pero no de forma tan drástica. De acuerdo con la figura 5.7 y 5.8 las muestras 'NiP<sup>400</sup>+0.04' de PTFE son las que presentan un potencial de corrosión más positivo y densidades de corriente de corrosión con menores valores que las otras dos muestras.

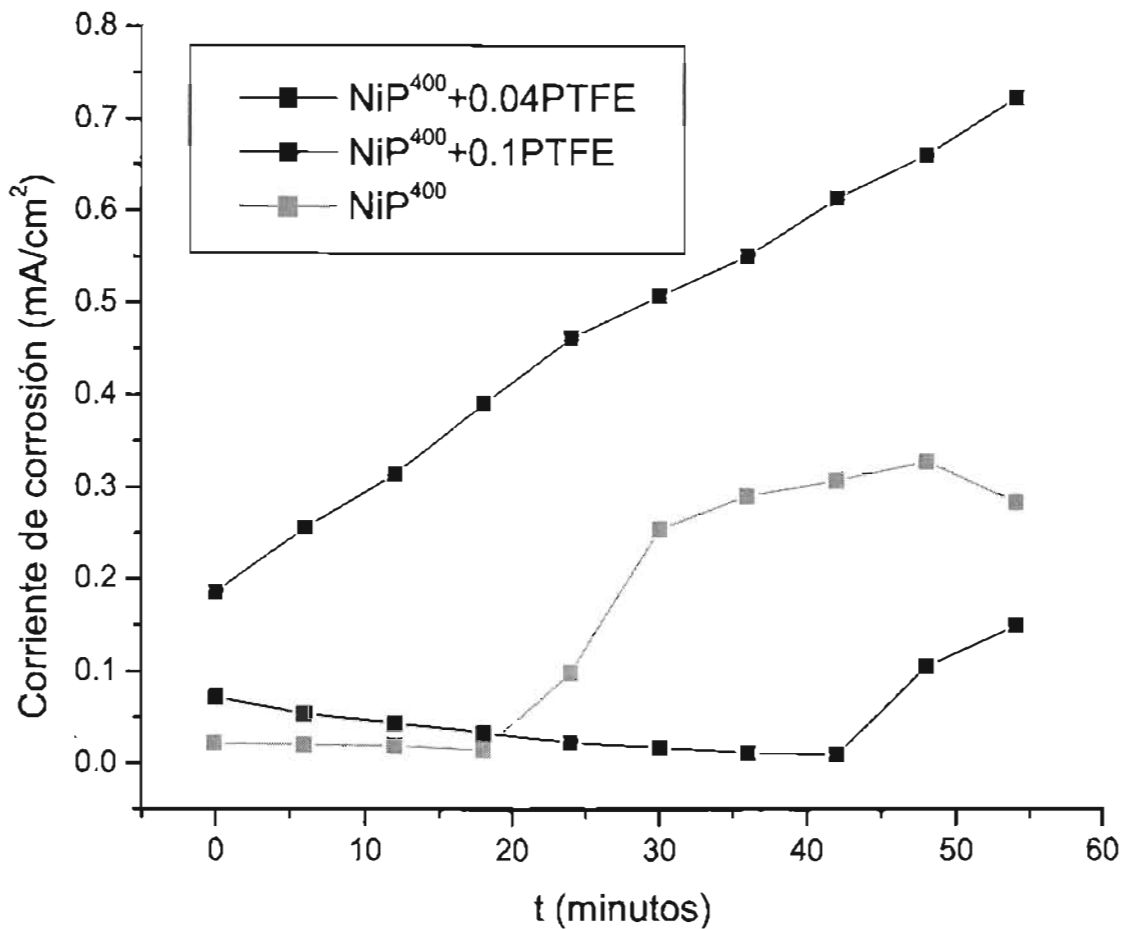


Figura 5.9. Variación de la corriente de corrosión contra tiempo en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 60°C.

Sin embargo, puede observarse que este cambio es una variación importante tanto en el potencial de corrosión como en la densidad de corriente de corrosión durante el tiempo de prueba (60 min), es muy probable, que aún en tiempos tan

cortos los defectos del recubrimiento permitan la entrada del electrolito y por supuesto un daño al sustrato, y por lo tanto una variación en su comportamiento de potencial y resistencia a la corrosión.

Los valores obtenidos durante esta prueba de LPR durante los primeros 5 minutos se muestran en la tabla 5.3 y se comparan con los valores obtenidos por curvas de polarización del mismo tiempo.

**Tabla 5.3.** Resultados de polarización y LPR a 5 minutos.

MUESTRA	POLARIZACIÓN		LPR	
	$I_{CORR}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{CORR}$ (mV)	$I_{CORR}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{CORR}$ (mV)
NiP <sup>400</sup>	4X10 <sup>-2</sup>	-257	2.3X10 <sup>-2</sup>	-210
NiP <sup>400</sup> +0.04PTFE	1X10 <sup>-2</sup>	-240	7X10 <sup>-2</sup>	-220
NiP <sup>400</sup> +0.1PTFE	4X10 <sup>-2</sup>	-320	1.8X10 <sup>-1</sup>	-360

### **5.5. Resultados de impedancia de CA**

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al usar la técnica de impedancia de AC (EIS por sus siglas en ingles) en los recubrimientos de NiP y NiP+PTFE. Para los análisis de impedancia se usaron dos tiempos diferentes de inmersión (5 y 30 min.) en una prueba acelerada (ácido sulfúrico 0.5 molar a 60 grados Celsius).

Para todas las pruebas de impedancia se utilizó resina epóxica para delimitar el área expuesta al electrolito (1 cm<sup>2</sup>). Igual que antes, se utilizó electrodo de calomel como referencia y barra de grafito como auxiliar.

Para determinar los cambios en el comportamiento del sistema debido al polímero PTFE, los datos experimentales se ajustaron mediante el algoritmo 'circuito equivalente' desarrollado por Boukamp.<sup>6</sup> Un esquema de la celda utilizada para las pruebas de impedancia se puede ver en la figura 5.9. Este dispositivo permite un control adecuado de la temperatura de prueba. Debido al rápido deterioro de los recubrimientos en el electrolito se utilizó un rango de frecuencia corto de 1000 a 0.05 Hz.

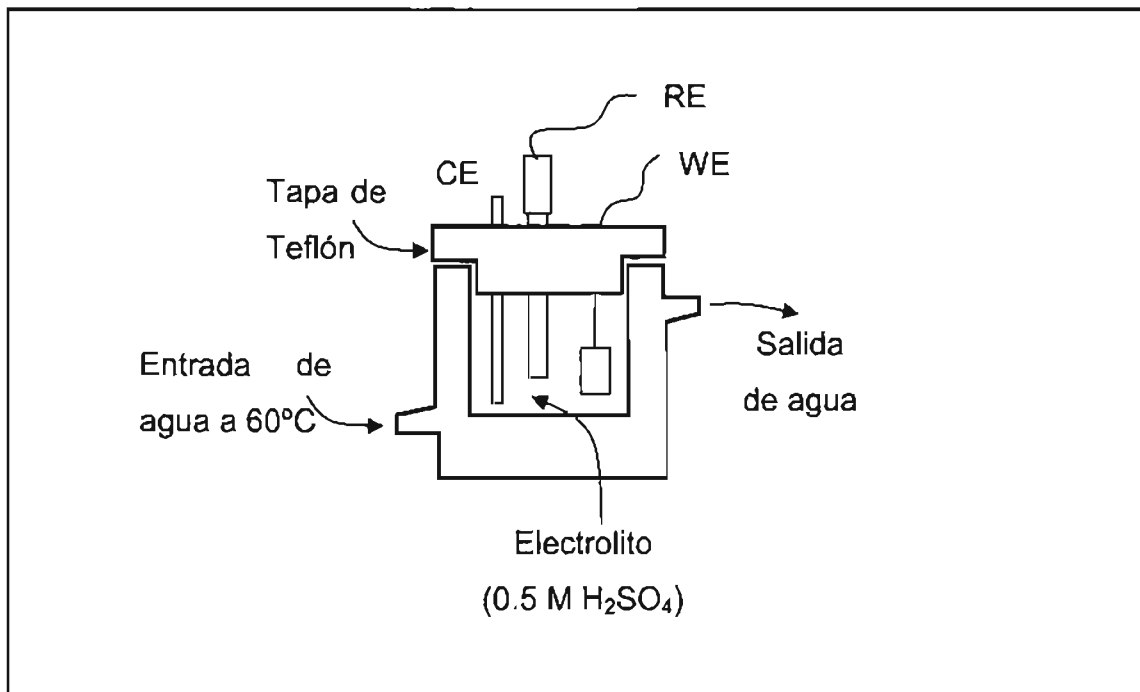


Figura 5.10. Esquema del dispositivo utilizado para pruebas de EIS.

La figura 5.9 contiene los resultados experimentales de los diferentes tipos de recubrimiento después de 30 minutos de inmersión en el electrolito ( $H_2SO_4$  0.5M).

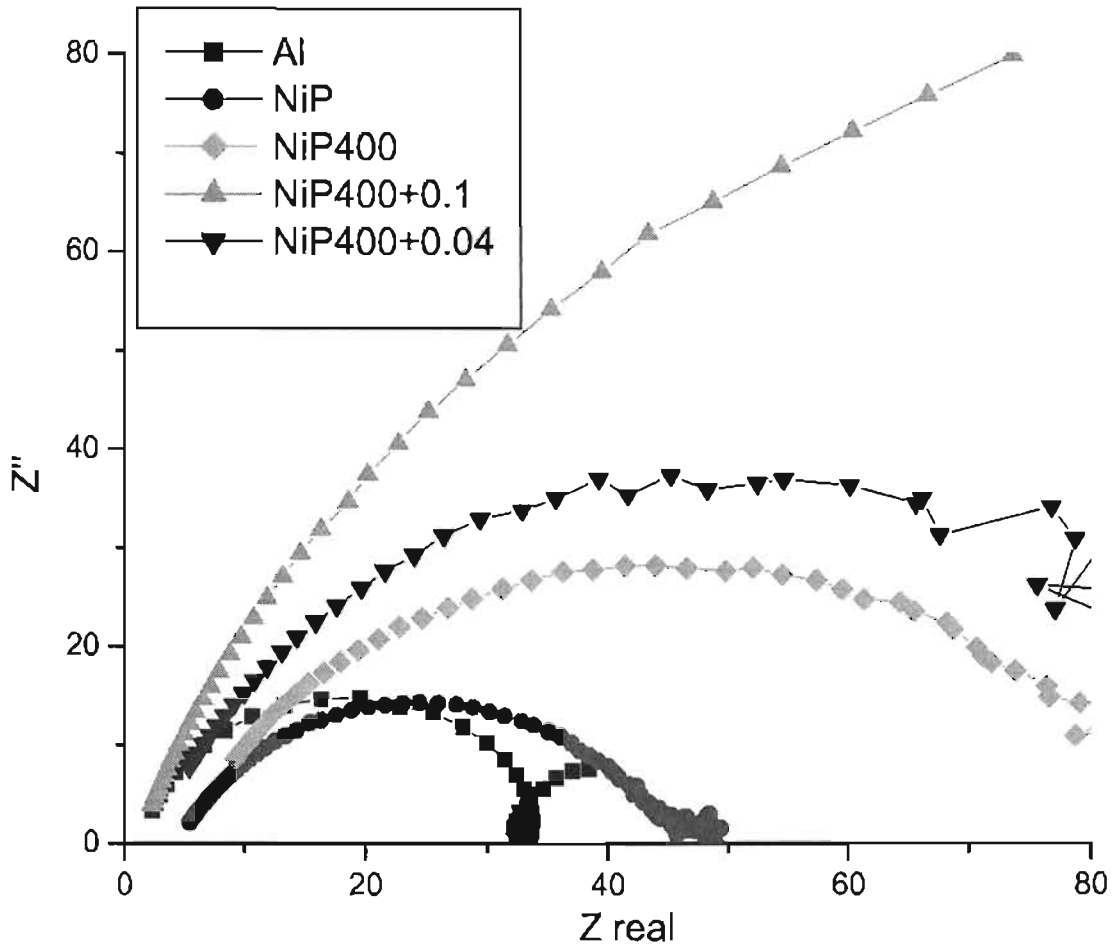


Figura 5.11. Diagrama de Nyquist de resultados experimentales a 30 minutos de inmersión.

La gráfica muestra semicírculos formados de una sola fase. Es posible apreciar que el recubrimiento de NiP aumenta el radio del semicírculo del sustrato (Al), y también se puede apreciar, que con el tratamiento térmico a 400 °C y la adición del polímero se incrementa aún más el radio del semicírculo. Para el sustrato sin recubrir (Al) se observa un rizo inductivo en bajas frecuencias.

Para el ajuste de los datos experimentales se utilizó el circuito eléctrico equivalente que representa una celda Randles simple, formado por la Resistencia del Electrolito ( $R_{E\ell}$ ) y la Resistencia de Transferencia de Carga ( $R_{CT}$ ) en paralelo con la Capacitancia de la Doble Capa ( $C_{DL}$ ). En todas las curvas se eliminó el ruido a bajas frecuencias, dejando solamente la tendencia de la curva.

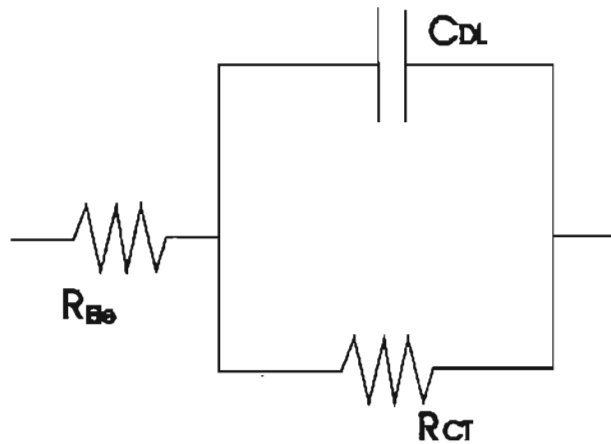


Figura 5.12. Circuito Eléctrico Equivalente utilizado para simular los datos experimentales

Aunque este circuito es demasiado simple, y no aplica para sistemas corroyéndose, sin embargo da un buen ajuste por lo cual se utiliza para determinar los elementos básicos.

Si consideramos que la corriente de corrosión del sistema electroquímico ( $I_0$ ) es inversamente proporcional a la Resistencia de Transferencia de Carga,

$$I_0 \approx \frac{RT}{nFR_{CT}} \quad (5.9)$$

Donde:  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 333 \text{ K}$ ,  $n = 1$ ,  $F = 96460 \text{ Cmol}^{-1}$

Entonces podemos decir que el recubrimiento de NiP y la adición de PTFE ocasionan un incremento en la resistencia a la corrosión, y de manera directamente proporcional al incremento de PTFE en el recubrimiento.

Esto se aprecia claramente en la columna de valores de  $R_{CT}$  de la tabla 5.4 donde vemos el incremento en estos valores de resistencia y también en el comportamiento de las curvas en los gráficos de la figura 5.11.

**Tabla 5.4,** Valores de los elementos eléctricos utilizados en la simulación.

MUESTRA	$R_{Ele}$ ( $\Omega$ )	$R_{CT}$ ( $\Omega$ )	Q ( $\mu F$ )	N
Aluminio	1.66	32.70	82.40	0.93
NiP	4.57	40.00	410	0.79
NiP+400	5.082	79.55	0.96	0.78
NiP400+ 0.04 PTFE	2.97	93.60	67.80	0.85
NiP400+ 0.1 PTFE	1.06	244.00	194	0.80

En la muestra con la  $R_{CT}$  más pequeña (Al) también se aprecia un rizo inductivo a bajas frecuencias (3 Hz). Mansfeld<sup>7</sup> Este rizo corresponde a un proceso de corrosión localizado ('pitting') relacionado con procesos de adsorción y desorción, lo que sugiere un proceso corrosivo en la muestra sin recubrir.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

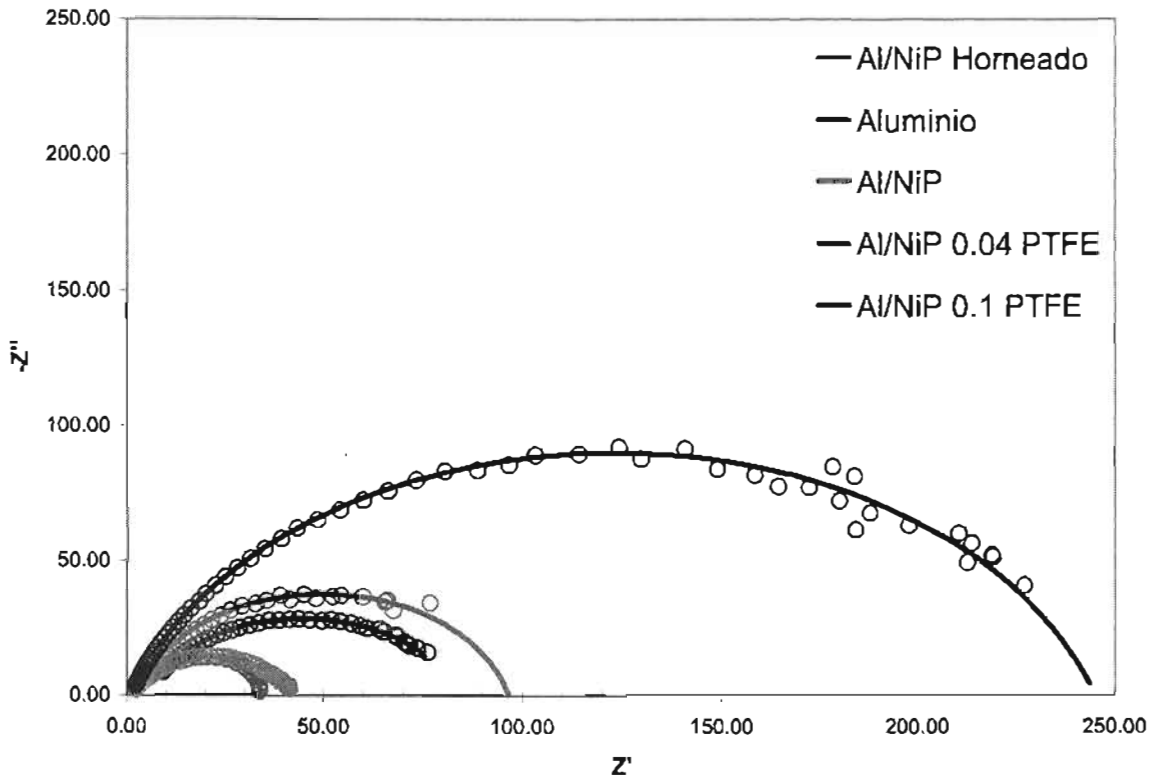


Figura 5.13 Diagramas de Nyquist que muestran los datos experimentales (línea punteada) y los datos simulados (línea continua).

En la figura 5.13 se puede observar el efecto que tiene el recubrimiento, el tratamiento térmico y la proporción de PTFE en la resistencia a la corrosión de la muestra, asociada a la  $R_{CT}$ . En este gráfico también se observa el ajuste de los datos experimentales a los elementos propuestos en la celda Randles.



### 5.6. Muestras corroídas (SEM)

Para comparar la morfología de las muestras que han estado en un proceso de corrosión contra la morfología de aquellas muestras recién recubiertas se tomaron las siguientes micrografías. Esta comparación nos permite ver el proceso corrosivo en los recubrimientos de NiP y NiP+PTFE.

Todas las micrografías fueron tomadas a los recubrimientos con tratamiento térmico, las que se presentan en el lado derecho de las figuras corresponden a micrografías tomadas después de 1 hora de inmersión y de la curva de polarización.

El tamaño de grano antes de la inmersión se estima que es de 1 a 2  $\mu\text{m}$ , para la muestra 'NiP' quedando más marcado el límite de grano después de la inmersión con un tamaño de grano muy similar. Se puede ver en la figura 5.14a (derecha) los defectos en el recubrimiento, y que una vez abierto un defecto de la estructura del recubrimiento se continúa abriendo permitiendo el daño al sustrato.

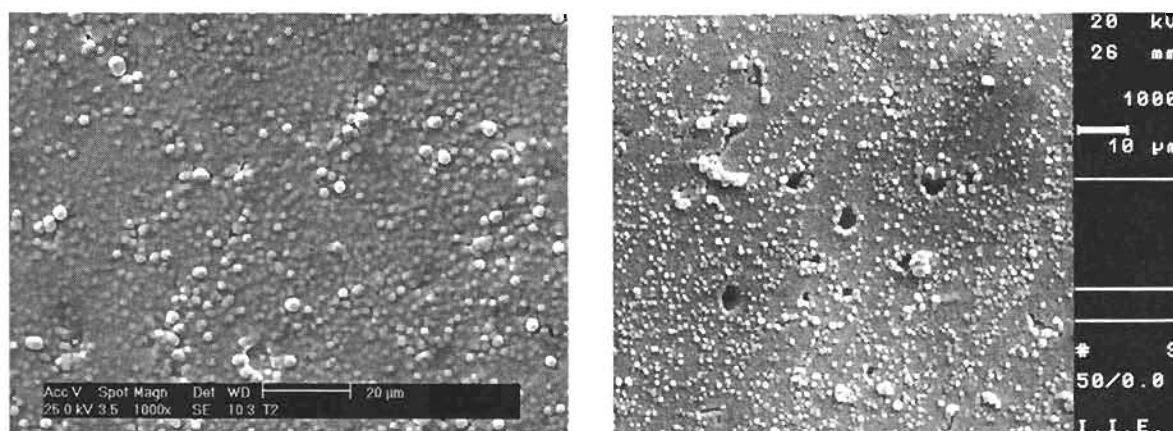
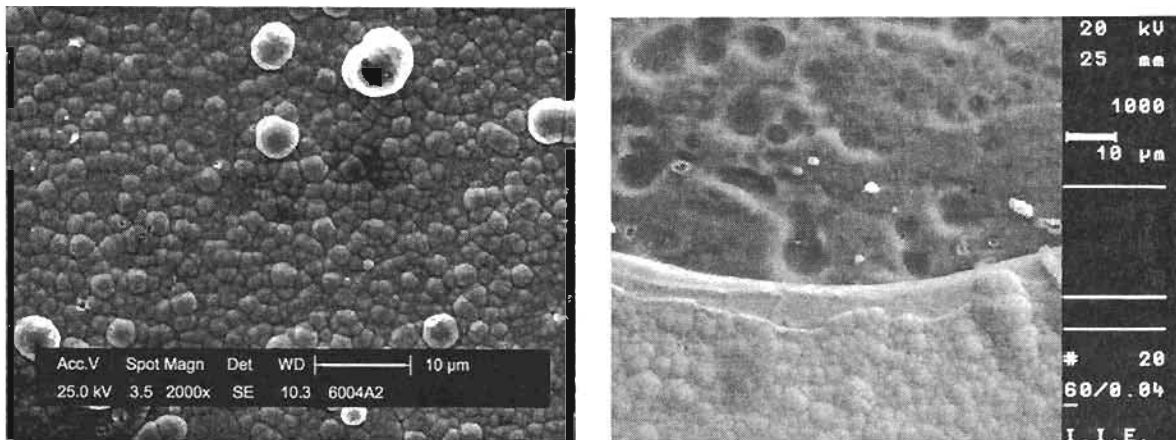
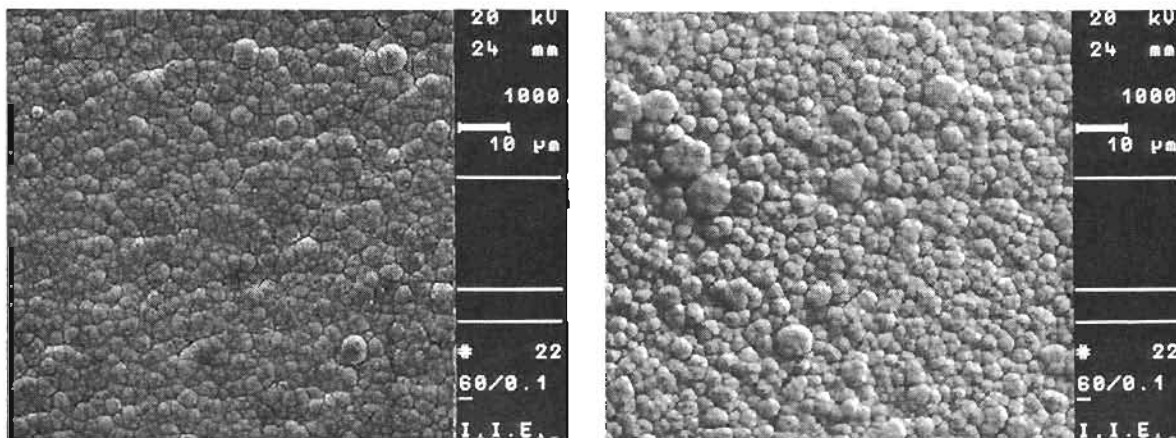


Figura 5.14a. Recubrimiento de NiP<sup>400</sup>. (Izq) Antes de la inmersión. (Der) Después de 1 hr de inmersión.



**Figura 5.14b.** Recubrimiento de NiP+0.04PTFE. Izq) Antes de la inmersión. Der) Después de 1 hr de inmersión.



**Figura 5.14c.** Recubrimiento de NiP+0.1PTFE. Izq) Antes de la inmersión. Der) Después de 1 hr de inmersión.

En la figura 5.14b (derecha) puede observarse una parte del recubrimiento que se desprendió dejando al descubierto el sustrato, en este si es posible ver las picaduras mientras que en el recubrimiento no se aprecian. En la última figura se aprecia que después de la inmersión en el recubrimiento se marca más los límites de grano, esto se debe a que es en los límites donde se corroe con más facilidad.

## 5.7. Referencias

---

- 1 GONZÁLEZ F.J. Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Consejo Superior de Investigación científica. Madrid España, 1984
- 2 Y. GAO, Z.J. ZHENG, M. ZHU, C.P. LUO. Mat. Science & Engineering. A-381(2004) 98-103.
- 3 MARTINEZ LUACES, V et al. "Simulación de experimentos en Ingeniería Química" CD. 2003. III Encuentro regional de Ingeniería Química, Montevideo. Uruguay.
- 4 J. WIND. ET AL. Journal of Power Sources 105 (2002) 256–260],
- 5 J. MOREIRA ACOSTA. Tesis de doctorado. CIE-UNAM. pp. 3-6,15-20. Junio 2003.
- 6 B.A. BOUKAMP, University of Twente, Netherlands (1990).
- 7 F. MANSFELD, Electrochim Acta, 38, 14(1993) 1891-1897.

Otros materiales consultados:

M.L. PERY & T.F. FULLER, A historical Perspective of Fuel Cell Technology in 20<sup>th</sup> Century, Journal of Electrochemical Society, 149(7) (2002) S59-S67.

MASCHA SMIT. Titanium-Based No-Rinse Conversion Coatings on Aluminium Alloys, Tesis de doctorado, University of Oxford, 1999.

M. A. LUCIO GARCIA. Desarrollo de platos bipolares metálicos recubiertos con polímeros electroconductores para celdas de combustible PEM. Tesis de Licenciatura. CIE-UNAM. 2005

## Capítulo 6.

### Conclusiones

Primero. Los recubrimientos de NiP y NiP+PTFE elaborado mediante el proceso descrito en este trabajo ofrecen protección poco durable en las condiciones de prueba a la que fueron expuestos.

Segundo. Los defectos que presentan los recubrimientos NiP y NiP+PTFE sobre aleaciones de aluminio de la serie 6061, son un área abierta que permite el contacto del electrolito ácido con el sustrato, dejando más susceptible la superficie de sufrir el daño corrosivo.

Tercero. El proceso de recubrimiento de aleaciones de NiP y NiP+PTFE utilizado en este trabajo, NO son una alternativa viable para fabricación de platos bipolares en celdas de combustible tipo PEM debido a que el conjunto sustrato-recubrimiento no proporcionó, la homogeneidad y resistencia a la corrosión que se requiere para una celda tipo PEM.

Cuarto. Las pruebas de impedancia de AC sugieren que la adición de PTFE incrementa la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) haciendo la superficie más resistente a la corrosión.

Quinto. Las muestras que presentaron comportamientos con menores valores de corriente de corrosión y/o mayores resistencias a la polarización (más resistentes a la corrosión) fueron aquellas en las que la adición de PTFE corresponde al 0.04% en volumen del baño de electroless.

Sexto. Los recubrimientos de NiP y NiP+PTFE bajo las condiciones y potenciales expuestos presentan una corrosión general en la superficie. No se tienen evidencias en este trabajo de que el proceso corrosivo principal en los recubrimientos sea un proceso localizado por picadura.

Séptimo. En las áreas donde no había defectos, la corrosión se limitó a atacar los límites de grano sin poder penetrar más allá del recubrimiento, de acuerdo a lo observado en las figuras corroídas. En estos casos es posible que los defectos formen micro-ánodos permitiendo la protección de las áreas vecinas.