

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA.

RECUBRIMIENTO DE NÍQUEL Y ORO SOBRE  
METALES COMERCIALES PARA SU APLICACIÓN  
EN LA FABRICACIÓN DE PLACAS COLECTORAS  
DE CORRIENTE EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

T E S I S  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO  
P R E S E N T A :  
MARCO TULIO AGUILAR GAMA



MÉXICO, D.F. 2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE: Dr. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

VOCAL: Dr. PEDRO ROQUERO TEJEDA

SECRETARIO: Dr. JOSÉ ROBERTO FLORES HERNÁNDEZ

1ER. SUPLENTE: Ing. MARCO ANTONIO TALAVERA ROSALES

2DO. SUPLENTE: Ing. LUZ MARÍA SILVA SEVILLA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELÉCTRICAS, LABORATORIO 30 DEL GRUPO  
DE HIDRÓGENO Y CELDAS DE COMBUSTIBLE, CALLE REFORMA 113, COL.  
PALMIRA, C.P. 62490 CUERNAVACA, MORELOS, MÉXICO.

Asesor del tema:

---

Dr. José Roberto Flores Hernández.

SUPERVISOR TÉCNICO



M. En I. Edgar Onofre Bustamante

Sustentante:

---

Marco Tulio Aguilar Gama.

## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis se realizó dentro del proyecto:

“Desarrollo de elementos y sistemas de generación eléctrica basados en celdas de combustible e hidrogeno, a partir de fuentes renovables”

Proyecto de infraestructura 12491

Se agradece al Instituto de Investigaciones Eléctricas la beca recibida, así como la ayuda económica para el desarrollo del proyecto.

- Gracias a la UNAM que ha contribuido a la formación y desarrollo profesional de cada individuo que ha pertenecido a esta máxima casa de estudios, reconociendo el esfuerzo y la dedicación que día a día hace en México de un universitario el mejor.
- Gracias a la UNAM por haberme brindado el conocimiento y la experiencia necesaria a través de sus instalaciones y personal académico para emprender la vida y la ciencia haciéndome una persona consiente, audaz y perseverante para alcanzar todas mis metas y anhelos en esta vida.
- Gracias a todos los profesores que participaron en mi formación académica mostrando siempre su vocación y compromiso de servicio ante la universidad.
- Gracias al Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) por haberme proporcionado los medios y el apoyo necesario para la realización de este proyecto.
- Gracias al personal del Grupo de Hidrógeno y celdas de combustible y del Taller Mecánico del IIE por todo el apoyo brindado al formar parte de la realización de este trabajo.
- De manera muy especial gracias al Dr. José Roberto Flores Hernández por permitirme trabajar con él, por la confianza y seguridad proporcionada en todo momento durante mi formación dentro y fuera del trabajo.
- Gracias al Dr. Ulises Cano y al Dr. Jesús Porcayo por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.
- Gracias al Dr. Arnoldo Bedolla del instituto de investigaciones metalúrgicas por el apoyo brindado en la fabricación de los electrodos de níquel.
- Gracias al Dr. Isaí Rosales y la Dra. Ma. Elena Nicho de CIICAP-UAEM por el apoyo brindado en la realización de las pruebas de dureza y adherencia.
- Gracias al Dr. Juan Muñoz del CINVESTAV-Qro y por su apoyo en la realización de las pruebas de dureza.
- Gracias al M.C. José Campos del CIE por su apoyo en la realización de las pruebas de conductividad eléctrica.
- Gracias al Dr. Germán Orozco y al Q.F.B. Juan Carlos Olvera por su apoyo en la realización de los recubrimientos oro-níquel de las placas colectoras de corriente.
- Gracias al I.Q. Iván Puente Lee por todo el apoyo brindado en la realización de la microscopia electrónica de barrido.

- Gracias al M.I Edgar Onofre Bustamante y al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez por todo el apoyo brindado durante la carrera y al final de la realización de este trabajo.
- Gracias a mis amigos de la facultad de psicología: Nadia, Diana, Carlita, Santy, Paola, Ludy, Carlos, Iván, Claudia. Mis amigos de la facultad de Economía: el goofy, el cocorosh, Jorge Leyva, el Toño, Luis Alberto Magaña, el Chipitin. Y a mis amigos de Filos, Arqui, Ingeniería y del Edén que compartieron conmigo su alegría y buena vibra en todo momento durante mi estancia en la UNAM.
- A mi súper comparada de la facultad de química Eduardo Magaña con quien siempre pude entenderme de una manera más consiente tratando de explicar y entender la existencia del porque de las cosas y de todo el universo a través de esas inagotables horas de platica y meditación que son fuente de auto motivación para seguir adelante en la vida. Gracias por compartir conmigo ese sentimiento de amor, ayuda y entrega, incondicional en todo momento, que significa para ambos una amistad y que me ha hecho presente en su vida como un hermano así como él lo es en la mía hasta el final de nuestra existencia.
- A mi amigo Luis Alberto Magaña que acompañado de su hermano y él mismo como persona individual me ha brindado su amistad y confianza con el que he vivido momentos inolvidables épicos para la posteridad que estarán siempre a lo largo de mi vida.
- A mi amigo Rodrigo Escobedo de la facultad de química con el que he podido convivir fuera de la universidad no solo en viajes sino como un amigo el cual siempre ha estado en todo momento atento en mi vida motivándonos y planeando juntos proyectos para tratar de mejorar nuestro entorno así como los aspectos esenciales para una vida digna y llena de vida. Y por compartir conmigo ese entusiasmo inquebrantable ante toda situación adversa que se pudiera encontrar en la vida.
- A mis amigos de toda la vida Daniel Larrainzar, Yael Márquez, Jhovanny Dorantes, Fernando Cabral, Arturo Contreras los cuales me han acompañado en varias etapas de mi vida los cuales siempre me brindaron su ayuda y apoyo moral en los momentos más felices y difíciles, y que han estado y seguirán siempre presentes. Gracias por que con ustedes aprendí a valorar una amistad.
- A todos los amigos que conocí por azares del destino en Cuernavaca. A Emiliano Castillo, Nicolás Tejeda y David Martínez, los cuales me ayudaron a entender el verdadero significado de una amistad desinteresada con base en la hermandad y fraternidad entre las personas y van conmigo por la como lo que somos unos guerreros dispuestos a conquistar el mundo.
- A la Familia Flores Della Valle por haberme abierto las puertas de su hogar y haberme hecho participe de su familia brindándome el apoyo necesario para terminar este trabajo y por brindarme su amistad.

## DEDICATORIAS

Quiero dedicar esta tesis al creador omnipotente de todo el universo por darme ánimos de seguir adelante tratando de entender cada día de mi existir para ser una mejor persona y poder seguir el camino para llegar a la iluminación. Y a cada persona que ha estado presente en mi vida y en mi pensamiento y ha creído siempre en mí, con su apoyo y ayuda incondicional y que ha estado siempre a mi lado las cuales me han formado hasta en este momento de mi vida.

A mis padres:

Les agradezco el infinito amor que me han brindado incondicionalmente desde el momento en que aparecí en su vida. Por las normas y principios que han sabido infundir muy bien en mí para convertirme en un ser más consiente y humano que con la ayuda de Dios estoy listo para emprender el gran camino infinito de la existencia, que alguno es el que debo yo seguir, en un suspiro del universo.

A mi padre:

A mi padre Domingo Aguilar por ser pilar fundamental en mi vida al cual le debo gran parte de lo que soy por que es un gran hombre que ha sabido superarse y se ha esmerado en formarme día a día en un hombre próspero dentro de un universo lleno de abundancia tratando siempre de mejorar el bienestar del prójimo y de la familia. Por darme la oportunidad de conocerlo al poder platicar y compartir experiencias con él aprendiendo de la vida como lo hace un padre con su hijo.

A mi madre:

A mi madre Eulalia Gama por ser la persona que me ha traído al mundo y me ha hecho posible conocer esta existencia y me ha ayudado a afrontarla con responsabilidad, humildad y amor en todo momento. Por darme el valor necesario para afrontar todas las adversidades y debilidades que trae consigo la vida afrontando mis miedos brindándome siempre un gesto o una palabra de optimismo a través de sus conocimientos y gran amor de madre. Gracias por formarme como un hombre de bien con valores y principios que poco a poco se han ido formando en mí con tu amor y entrega. Gracias madre que sin ti nada de esto hubiera sido posible.

A mis Hermanos:

A mis hermanos Norma, Lucia, Ruth y José Antonio por su apoyo y palabras de aliento en todo momento de mi vida que solo ustedes pueden brindarme por ser parte de mí.

A mi Familia:

Le doy gracias a la vida por haberme permitido formar parte de este núcleo familiar, al cariño y amor incondicional que me han brindado siempre que me ha enseñado a ver las cosas de diferente manera y evolucionar mentalmente para así poder transmitir el conocimiento que adquiriera de manera racional y consiente trascendiendo en este camino con ayuda de ustedes. Siempre estarán conmigo presente hasta el último día de mi vida. Los amo.

A mis amigos:

A todas aquellas personas que me han hecho valer, sentir y compartir todas las cosas bellas que existen en esta efímera y pasajera existencia, pero también llena de vida y fulgor inmenso las cuales me hacen vivir y latir mi corazón a cada segundo de mi vida. A los que me hacen vivir por mis ideales y mis convicciones las cuales me hacen ser quien soy. A quien por el solo hecho de haber compartido conmigo parte de su esencia entramos a ese círculo de fraternidad infinita conviviendo en este universo caótico y que han dejado huella y forman parte de mí ser. Gracias amigos por amarme, aceptarme y respetarme sin prejuicio alguno y en todo momento brindándome su lealtad, amistad y honor hasta el final.

Odi labor cras fructus...

Juan Bosco.

Que problema tienes si camino y miro al cielo,

Que problema tienes si al mirarlo veo consuelo,

Que problema tienes si es que sueño que me elevo,

Si aquí abajo siempre pienso que en su monte esta mi anhelo...

Z.g.

Our separation from each other is an optical illusion of consciousness...

Albert Einstein.

Tú en mí y yo en tí, nada me falta....

Tuluk.

No solo basta con pensarlo... hazlo realidad!

Tuluk.

Was zu mir kommt, fließt durch mich....

## LISTA DE FIGURAS

	<i>Página</i>
<i>Figura 1. Representación esquemática de una monocelda de combustible tipo PEM.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 2. (a) Representación esquemática de una PEMFC (b) Estructura representativa de una celda unitaria tipo PEM.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 3. Representación esquemática de una pila electrolítica para electrodepositar un metal "M" en una solución acuosa "MA" del metal.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 4. Factores que influyen en las propiedades de los depósitos.....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 5. Uso del recubrimiento de níquel como barrera ante la corrosión en un recubrimiento con defectos ...</i>	<i>20</i>
<i>Figura 6. Representación esquemática de los EDX en un microscopio tipo SEM.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 7. Modelo para la prueba de resistividad eléctrica por el método de las 4 puntas.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 8. Curva de polarización anódica.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 9. Curva de polarización catódica.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 10. Representación de circuitos equivalentes utilizados para el análisis con EIS.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 11. Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión. a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 12. Arreglo experimental utilizado en el electrodepósito de níquel (a) y celda electrolítica donde la placa de níquel se usa como ánodo, la placa de acero inoxidable se usa como cátodo y ambas se sumergen en el baño de Watt (b).....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 13. Proceso de fabricación de los electrodos de níquel. Fundición y vaciado en moldes fabricados de acero al carbón (a), electrodos de níquel con dimensiones de 14cm de ancho, 16cm de largo y 1cm de grosor después del enfriamiento y retiro de los moldes (b) y electrodos listos para utilizarse después de mandarse a rectificar (c). .....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 14. Fotografía de la celda diseñada en acrílico para realizar el recubrimiento de níquel (a). La placa de acero inoxidable se colocó entre los dos electrodos de níquel para recubrir ambas caras de la placa y sus aristas en un mismo paso (b) y arreglo experimental utilizado donde se observa el uso de una bomba peristáltica para recircular el electrolito caliente a través de la celda (c).....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 15. Rallado realizado para la determinación de adherencia.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 16. Procedimiento de la medición de adherencia del recubrimiento de níquel conforme la norma ASTM D-3359.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 17. Clasificación de los resultados de la prueba de adhesión.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 18. Microdurómetro marca Buehler utilizado en la medición de la dureza de los recubrimientos.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 18bis. Esquema del indentador utilizado por el Microdurómetro utilizado en la medición de la dureza de los recubrimientos.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 19. Aparato para medir Resistividad con el método de las 4 puntas.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 20. Circuito usado para las mediciones de resistividad.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 21. Microscopio Electrónico a) Jeol SEM/EDXA modelo JSM-5900LV, b) ZEISS DSM 960.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 22. Arreglo utilizado para la realización de las pruebas electroquímicas.....</i>	<i>58</i>



Figura 23. Fotografía de un depósito de níquel obtenido sobre una placa de acero inoxidable AISI 304 utilizando las siguientes condiciones operativas: pH = 3, temperatura del baño = 50 °C, densidad de corriente = 0.2 A/cm <sup>2</sup> y un tiempo de depósito de 40 min. Es importante resaltar el desprendimiento del depósito (ondulaciones del recubrimiento que se observan en el lado izquierdo) y algunas heterogeneidades en la superficie del recubrimiento (puntos negros). .....	60
Figura 24. Fotografía del depósito de níquel obtenido sobre una placa de acero inoxidable AISI 304 utilizando las siguientes condiciones operativas: pH = 5, temperatura del baño = 50 °C, densidad de corriente = 0.2 A/cm <sup>2</sup> y un tiempo de depósito de 40 min. La mala calidad del depósito de níquel obtenido es muy evidente .....	62
Figura 25. Fotografía del depósito de níquel obtenido sobre una placa de acero inoxidable AISI 304 utilizando las siguientes condiciones operativas: pH = 1, temperatura del baño = 50 °C, densidad de corriente = 0.1 A/cm <sup>2</sup> y un tiempo de depósito de 40 min. La presencia de porosidad puede verse fácilmente en la superficie del recubrimiento. ....	63
Figura 26. Curva cronoamperométrica realizada al acero inoxidable AISI 304 empleando el baño de Watt como electrolito, una temperatura de 50 °C y un tiempo de 30 min. ....	64
Figura 27. Depósito obtenido de níquel sobre una placa de acero inoxidable AISI 304 utilizando las siguientes condiciones operativas: baño de Watt con pH = 1, temperatura del baño = 50 °C, densidad de corriente = 0.027 A/cm <sup>2</sup> y un tiempo de depósito de 40 min. Como puede observarse el depósito de níquel obtenido tiene una apariencia muy lisa y no se ven a simple vista porosidades en su superficie.....	65
Figura 28. Fotografía de cada uno de los tres depósitos de níquel obtenidos sobre una placa de acero inoxidable AISI 304 utilizando las siguientes condiciones operativas: pH = 1, temperatura del baño 50 °C, densidad de corriente = 0.027 A/cm <sup>2</sup> y un tiempo de depósito de 40 min. ....	66
Figura 29. Fotografía de dos depósitos de níquel obtenidos sobre una placa de acero inoxidable AISI 304 utilizando las siguientes condiciones operativas: pH = 1, temperatura del baño = 50 °C, densidad de corriente = 0.027 A/cm <sup>2</sup> y un tiempo de depósito de 40 min .....	67
Figura 30. Fotografía de las placas de acero inoxidable AISI 304 sin recubrimiento (a) y foto de una de las placas después de haberse recubierto de níquel (b).....	68
Figura 31. Arreglo experimental para depositar Oro sobre el recubrimiento de Níquel. ....	69
Figura 32. Fotografía de algunos recubrimientos de oro-níquel realizados por el CIDETE Q sobre placas de acero inoxidable AISI 304 niqueladas que se les proporcionaron con áreas de 1 cm <sup>2</sup> (a), 9cm <sup>2</sup> (b) y 58cm <sup>2</sup> (c).....	70
Figura 33. Aspecto del tratamiento superficial realizado al acero inoxidable antes de ser recubierto con níquel. ....	71
Figura 34. Recubrimiento de Níquel rayado antes de la prueba de adherencia (a) y recubrimiento de Níquel rayado y después de la prueba de adherencia (b), tomadas a 10x. ....	72
Figura 35. Recubrimiento de oro-níquel rayado antes de la prueba de adherencia y recubrimiento de oro-níquel rayado después de la prueba de adherencia (b), tomadas a 10x. ....	72
Figura 36. Ligero desprendimiento del recubrimiento de oro-níquel a 50x. ....	73
Figura 37 Fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie del acero inoxidable AISI 304 después del tratamiento superficial aumentada 1,500 veces. ....	76
Figura 38. Fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie del recubrimiento de níquel aumentada 3,000 veces. ....	76

Figura 39. Fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie del recubrimiento de oro-níquel aumentada 2,000 veces.....	77
Figura 40. Imagen topográfica y de la rugosidad en 3D del acero inoxidable AISI 304.....	78
Figura 41. Imagen topográfica y de la rugosidad en 3D del recubrimiento de Ni sobre el acero AISI 304... ..	78
Figura 42. Imagen topográfica y de la rugosidad en 3D del recubrimiento Au-Ni sobre el recubrimiento de níquel.....	78
Figura 43. Medición del espesor del recubrimiento de níquel, el cual es de alrededor de $17\mu\text{m}$ (a), mientras que el espesor del recubrimiento de oro es de alrededor de $3\mu\text{m}$ (b).....	80
Figura 44. Perfil de anclaje entre el acero inoxidable AISI 304 y el depósito de Níquel.....	80
Figura 45. Análisis químico elemental realizado al recubrimiento de níquel realizado sobre el acero inoxidable AISI 304. ....	81
Figura 46. Análisis químico elemental realizado al recubrimiento de oro-níquel realizado sobre el recubrimiento de níquel previamente depositado sobre el acero inoxidable AISI 304.....	81
Figura 47. Curvas E vs SHE [V] vs t[s] a $T= 25^{\circ}\text{C}$ del AISI 304, AISI 304+Ni-Film, AISI 304+Ni-Film+Au-Film en una solución 0.5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	83
Figura 48. Curvas E vs SHE [V] vs t[s] a $T= 70^{\circ}\text{C}$ del AISI 304, AISI 304+Ni-Film, AISI 304+Ni-Film+Au-Film en una solución 0.5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	84
Figura 49. Curvas de Polarización realizadas al AISI 304, al AISI 304 con recubrimiento de níquel y al AISI 304 con recubrimiento de oro- níquel empleando como electrolito una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M a $70^{\circ}\text{C}$ .....	88
Figura 50. Pruebas EIS a circuito abierto, polarizando a 0.4 V vs ENH y 1.2 V vs SHE a $T=25^{\circ}\text{C}$ .....	91
Figura 51. Pruebas EIS circuito abierto, polarizando a 0.4 V vs ENH y 1.2 V vs SHE a $T=70^{\circ}\text{C}$ ....	93
Figura 52. Diagrama de Nyquist a circuito abierto, polarizando a 0.4 V vs SHE y 1.2 V vs SHE a $T=25^{\circ}\text{C}$ a) y $T=70^{\circ}\text{C}$ b).....	94

## LISTA DE TABLAS

	<i>Página</i>
<b>Tabla 1.</b> Ventajas de las técnicas de depósito al vacío y a partir de una solución acuosa .....	2
<b>Tabla 2.</b> Selección de depósitos metálicos según su función y aplicación.....	3
<b>Tabla 3.</b> Ventajas y desventajas de una celda de combustible tipo PEM.....	9
<b>Tabla 4.</b> Agentes reductores típicos en un proceso <i>electroless</i> para diferentes metales.....	16
<b>Tabla 5.</b> Descripción de algunos métodos alternativos para el depósito de metales .....	18
<b>Tabla 6.</b> Comparación de algunos métodos alternativos de depósito contra el método convencional de electrodeposición .....	18
<b>Tabla 7.</b> Composición típica de baños de Watt.....	20
<b>Tabla 8.</b> Clasificación de los materiales por su resistividad .....	34
<b>Tabla 9.</b> Etapas empleadas en la preparación superficial del acero inoxidable AISI 304 .....	46
<b>Tabla 10.</b> Composición del baño de oro utilizada en los experimentos .....	49
<b>Tabla 11.</b> Procedimiento para la preparación superficial del recubrimiento de níquel antes de realizar el recubrimiento de oro .....	49
<b>Tabla 12.</b> Condiciones experimentales para pruebas electroquímicas.....	59
<b>Tabla 13.</b> Resultados de prueba de Adherencia.....	71
<b>Tabla 14.</b> Resultados de la medición de Microdureza Vickers .....	73
<b>Tabla 15.</b> Resultados de Conductividad Eléctrica.....	74
<b>Tabla 16.</b> Factores de corrección del método para calcular la resistividad eléctrica de un material.....	75
<b>Tabla 17.</b> Parámetros de rugosidad obtenidos por el barrido con un nanoindentador tipo Berkovich en un área proyectada de $1600\mu\text{m}^2$ .....	79
<b>Tabla 18.</b> Resultados de $R_p$ , $i_{\text{corr}}$ y velocidad de corrosión para AISI 304, AISI 304 +Ni-Film, AISI 304 +Ni-Film+Au-Film a $T=25^\circ\text{C}$ y $T=70^\circ\text{C}$ en una solución $\text{H}_2\text{SO}_4$ [0.5M] .....	86
<b>Tabla 19.</b> Valores de $R_p$ y $R_s$ a partir de los Diagramas de Nyquist .....	95
<b>Tabla 20.</b> Desglose de costo de fabricación de placas colectoras de corriente de $58\text{cm}^2$ de área.....	96
<b>Tabla 21.</b> Comparación de costo de placas colectoras de corriente con área de $58\text{cm}^2$ .....	97

## CONTENIDO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tablas.....	iv
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN .....	1
<b>1.1 Objetivos y Alcances</b> .....	2
CAPÍTULO II	
FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ESTADO DEL ARTE	
<b>2.1 Tecnología de Celdas de Combustible</b> .....	6
2.1.1 Principio de operación de la celda de combustible tipo PEM.....	6
2.1.2 Principales componentes de la celda de combustible tipo PEM.....	9
2.1.3 Uso de placas colectoras de corriente en la celda de combustible tipo PEM.....	9
<b>2.2 Técnicas de depósitos de metales</b> .....	11
2.2.1 Técnica de electrodepósitos ( <i>Electroplating</i> ).....	12
2.2.2 Técnica <i>Electrolessplating</i> .....	15
2.2.3 Métodos alternativos para depósitos de metales.....	17
<b>2.3 Electrodepósitos de Níquel</b> .....	19
2.3.1 Mecanismo de Electrodepósito de Níquel.....	22
<b>2.4 Depósitos Electroless de Oro</b> .....	24
<b>2.5 Pretratamiento superficial</b> .....	25
<b>2.6 Técnicas para caracterización del Depósito</b> .....	27
2.6.1 Adherencia.....	30
2.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	31
2.6.3 Espesor del depósito.....	32
2.6.4 Conductividad Eléctrica .....	33
2.6.5 Curvas de Polarización.....	35
2.6.6 Resistencia a la polarización ( $R_p$ ) .....	38
2.6.7 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) .....	39
CAPÍTULO III	
PARTE EXPERIMENTAL	
<b>3.1 Preparación del baño de Watt</b> .....	45
<b>3.2 Electrodepósito de Níquel</b> .....	45
<b>3.3 Electrodepósito de Oro</b> .....	49
<b>3.4 Caracterización de los recubrimientos de Níquel y Oro</b> .....	50
3.4.1 Determinación de Adherencia .....	50
3.4.2 Determinación de Dureza .....	53
3.4.3 Determinación de Conductividad Eléctrica .....	54
3.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido .....	56
3.4.5 Caracterización Electroquímica de los recubrimientos.....	57
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
<b>4.1 Resultados obtenidos en el proceso de depósito de Níquel</b> .....	60
<b>4.2 Resultados obtenidos en el proceso de depósito de Oro</b> .....	68
<b>4.3 Resultados de medición de Adherencia</b> .....	70
<b>4.4 Resultados de medición de Dureza</b> .....	73
<b>4.5 Resultados de medición de Conductividad Eléctrica</b> .....	74
<b>4.6 Morfología y espesor de recubrimientos metálicos</b> .....	75
<b>4.7 Mediciones Electroquímicas</b> .....	82
<b>4.8 Costo de fabricación de placas colectoras de corriente</b> .....	95

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

<b>5.1Conclusiones</b> .....	98
<b>5.2Recomendaciones para trabajos futuros</b> .....	100
Bibliografía .....	101
Apéndice A	
Apéndice B	

## CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

El uso acertado de la tecnología de celdas de combustible es la llave para una economía sostenible del hidrógeno y de la energía eléctrica. El uso de la tecnología de las celdas de combustible en los sistemas eléctricos portátiles, industriales, residenciales y de transporte es motivado por varios factores incluyendo elevadas densidades de potencia, y aún más importante, un proceso ambientalmente benigno teniendo como subproductos agua y calor útil. Sin embargo, la reducción en tamaño de las celdas de combustible para los usos portátiles, no son simplemente una cuestión de reducir dimensiones físicas de la celda, sino de hacer uso de nuevos diseños y procesos de fabricación para los componentes micro y macro de la celda de combustible. Esto pone una limitación en los materiales y los procesos de fabricación usados para hacer tales componentes. La comercialización extensa de la tecnología todavía no se ha hecho posible debido al alto costo asociado a los componentes de la celda de combustible. Debido a estos motivos es necesaria la optimización de diferentes componentes de la celda para aumentar su durabilidad y su eficiencia.

Las celdas de combustible son una alternativa viable para abastecer de energía limpia y confiable los requerimientos energéticos de pequeña y mediana escala. Sin embargo desde el punto de vista económico, esta tecnología todavía no alcanza costos accesibles que le permitan competir con las fuentes tradicionales de energía. Esto se debe en gran medida a que las celdas de combustible aún se encuentran en una etapa de desarrollo tecnológico, donde la mayoría de los componentes que la integran están siendo optimizados desde el punto de vista técnico y económico.

Varios metales son depositados sobre el acero inoxidable para mejorar sus propiedades, ya sean físicas o químicas; como lo son la resistencia a la corrosión, la conductividad térmica y eléctrica, para usos decorativos en la joyería o propósitos ingenieriles, etc.

El electrodeposición es una tecnología económica para proteger y para mejorar la funcionalidad de las piezas usadas en muchas industrias diversas, incluyendo los aparatos electrodomésticos, la joyería, la automotriz, la aeronáutica, la electrónica, y en diversos usos de la ingeniería.

**1.1 Objetivo y Alcance**

En este trabajo se pretende mejorar el rendimiento de la celda de combustible modificando las propiedades superficiales (principalmente la conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión) de metales comerciales, como lo es el acero inoxidable AISI 304, que por su costo sean atractivos para la fabricación de las placas colectoras de corriente mediante el depósito de níquel y oro.

El objetivo de este trabajo es determinar las condiciones operativas óptimas para obtener un recubrimiento adecuado y con buena adherencia de níquel y oro sobre acero inoxidable AISI 304, el cual es uno de los materiales más utilizado en la industria y fabricar un par de placas colectoras de corriente que se emplearán en un stack de 1kW de potencia nominal.

El propósito de estos recubrimientos es proveer una durable y satisfactoria superficie final de los artículos manufacturados, con mejores características, estructuras y propiedades de los depósitos para posteriores aplicaciones de los sustratos.

La dureza, resistencia al desgaste, ductilidad, y la tensión interna de los depósitos son también importantes características implicadas en la selección y el funcionamiento del depósito para sus diferentes usos en la ingeniería.

Aunque los procesos al vacío estén considerados procesos competitivos, las diversas aplicaciones del depósito pueden ser altamente complementarias; esto implica el utilizar las ventajas de ambas tecnologías en la producción de recubrimientos como se observa en al Tabla 1:

**Tabla 1.** Ventajas de las técnicas de depósito al vacío y a partir de una solución acuosa.

<b>Depósitos al vacío</b>	<b>Depósitos partir de una solución Acuosa</b>
Control en la tolerancia	Bajos costos
Amplia variedad de sustratos	Recubrimientos delgados
Amplia variedad de recubrimientos	Recubrimientos de formas complejas
	Control y modificación de los depósitos
	Control de los esfuerzos residuales

Solamente diecinueve de todos los metales conocidos, son actualmente de interés práctico en los electrodepositos. De éstos, solamente diez se utilizan en la práctica a gran escala. Holt et al <sup>[1]</sup> hacen referencia en sus reportes a elementos no comunes electrodepositados en diferentes medios.

Para hacer una selección apropiada de un recubrimiento, debe ser competente el hecho de que estos recubrimientos puedan variar en su estructura, características físicas y químicas, dependiendo de la composición del electrolito y de las condiciones de operación del baño que se discutirán en los siguientes capítulos de este trabajo.

Otros factores que deben ser considerados son el tamaño, la forma, la vida útil del producto, los costos de producción y el ambiente implicado. La Tabla 2, abarca una lista de varios usos de los depósitos metálicos empleados generalmente en la ingeniería. Spencer discute los factores para la selección de recubrimientos, a partir de sus propiedades, características y diversas aplicaciones de los depósitos metálicos.

**Tabla 2.** Selección de depósitos metálicos según su función y aplicación.

<b>Función del recubrimiento</b>	<b>Recubrimiento utilizado</b>	<b>Aplicación representativa</b>
Resistencia a la corrosión	Zn, Cd, Sn, Ni, Cr	Contenedores de alimentos
Decorativos	Compositos base Cu/Ni/Cr, latón (Cu-Zn), Ag, Au, Rh	Aparatos electrodomésticos, piezas automotrices, joyería
Dieléctricos	Anodizado de Al - Ti, Ta	Recubrimientos de capacitores y condensadores
Electroformados	Ni, Cu, Fe, Cr, Co, Compositos	Tuberías, pantallas, contenedores moldes, quemadores
Resistencia a la oxidación a alta temperatura, barrera difusora	Cr, Rh, Pd, Pt, Au, Ni	Dispositivos electrónicos, industria aeroespacial
Reflectores	Ag, Rh, Cr, Au	Reflectores a la luz visible e infra rojos
Resanar objetos	Cu, Ni, Cr, Fe	Partes gastadas o mal maquinadas
Soldadura y aporte	Pb, Sn, Sn-Pb, Cu, Ag, Au, Sn-Ni, Cd, Ni	Contenedores, circuitos impresos y otros ensambles electrónicos, chasises
Resistencia al ambiente	Ni, Cr, Au, Rh, Anodizado, aleaciones de Au, Ni	Aeronáutica, hidráulica, contactos eléctricos



El depósito a partir de una solución acuosa es un proceso complejo. La estructura y las características de los depósitos resultantes dependen de muchos factores como se verá a lo largo de este trabajo.

La investigación y las nuevas aplicaciones de esta técnica proveen el desarrollo de nuevas aleaciones y películas multicapas, para diversas aplicaciones. Los depósitos electro y autocatalíticos son mucho más convenientes que otras tecnologías para recubrir superficies geoméricamente complejas, con agujeros y hendiduras ocultas.

El desarrollo continuo de nuevas técnicas dará lugar indudablemente a aplicaciones y usos en la ingeniería y en la electrónica. Nuevos diseños de celda y procesos controlados por un ordenador, así como el análisis de las soluciones empleadas y adiciones químicas como abrillantadores y agentes estabilizadores de la solución serán de gran ayuda para mejorar el funcionamiento y operación de estos procesos, de esta manera reduciendo costos de manufactura y mejorando la protección del medio ambiente evitando desechar productos nocivos o tóxicos a la naturaleza reciclando y tratando los desechos generados por estos procesos.

Actualmente hay varias técnicas que son utilizadas en la fabricación de componentes electrónicos, depositando metales como: Cu, Co, Au y Ni sobre las superficies de los componentes; siendo la deposición química por vapor, el *sputtering*, los depósitos electroquímicos y *electroless* las técnicas mas utilizadas.

A su vez, los aceros inoxidable acompañados de un recubrimiento metálico o con un tratamiento superficial controlado podrían ser candidatos prometedores para sustituir las placas bipolares convencionales a base de carbón grafito en las celdas de combustible tipo PEM (PEMFC) debido a muchas ventajas tales como su buena estabilidad mecánica, conductividad térmica, y buena impermeabilidad de los gases.<sup>[2]</sup>

Las celdas de combustible han despertado gran interés en los últimos años como una tecnología viable para la generación de electricidad. Sin embargo, uno de los

mayores obstáculos para su comercialización es la calidad y el costo de los materiales empleados en su fabricación, como se ha comentado con anterioridad. Actualmente, gracias al esfuerzo realizado por diversos grupos de investigación se ha reducido el costo de algunos de los componentes que la integran (membrana y catalizadores), mientras que para otros (placas bipolares, placas terminales, placas colectoras de corriente, sellos, etc.), este esfuerzo ha sido limitado, surgiendo gran interés en la optimización de estos componentes.

En este documento se presentan los resultados obtenidos de un trabajo de investigación que se realizó para mejorar la conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI 304 mediante el depósito de níquel y oro, con la finalidad de utilizarlo en la fabricación de las placas colectoras de corriente y mejorar el rendimiento de la celda de combustible. El oro y sus aleaciones es el metal que por su excelente resistencia a la corrosión y buena conductividad eléctrica es ampliamente utilizado para recubrir otros metales. Sin embargo, para garantizar un buen recubrimiento de oro es indispensable llevar a cabo un depósito previo de algún otro metal, preferentemente níquel para asegurar una buena adhesión y dureza del depósito, además de contar también con una barrera extra que evite la difusión del metal que se recubre a la superficie del depósito de oro. En lo que resta de este documento se describen los fundamentos teóricos, la experimentación y resultados obtenidos durante el proceso de electrodeposición de níquel y oro sobre el acero AISI 304, para así contar con los procedimientos adecuados para obtener buenos recubrimientos.

## CAPÍTULO 2

### ESTADO DEL ARTE Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se da un panorama general de la tecnología de celdas de combustible, la cual, como se verá más adelante requiere de la aportación de las diversas áreas del conocimiento para su desarrollo tecnológico. Un ejemplo claro de esto, es el presente trabajo cuya aportación fue mejorar la resistencia a la corrosión y la conductividad eléctrica de placas colectaras de corriente con el fin de incrementar el rendimiento de la celda de combustible. Asimismo, en esta sección se describen de manera general las técnicas que se utilizaron para la realización de los recubrimientos metálicos. Finalmente se presentan también los fundamentos teóricos de las técnicas que fueron utilizadas en la caracterización de los recubrimientos de níquel y oro realizados en el presente trabajo.

#### 2.1 Tecnología de celdas de combustible

Las celdas de combustible son una de las tecnologías más limpias y eficientes para generar electricidad. Puesto que no hay combustión, no hay ningún tipo de agentes contaminantes producidos comúnmente por calderas, hornos, etc. Para sistemas diseñados para consumir directamente hidrógeno, los únicos productos generados son electricidad, agua y calor. Las celdas de combustible son una tecnología muy atractiva para una variedad potencialmente amplia de usos, incluyendo la energía eléctrica para uso residencial, edificios comerciales; potencia suplementaria o auxiliar de apoyo para automóviles y sistemas aeronáuticos, dispositivos portátiles, entre otros. Estos usos estarán en una gran cantidad de industrias por todo el mundo <sup>[3]</sup>.

##### ***2.1.1 Principio de operación de la celda de combustible tipo PEM***

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de los combustibles en energía eléctrica, generando

directamente electricidad con alta eficiencia y bajo impacto ambiental. Los pasos intermedios típicos de la mayoría de los métodos convencionales de generación de energía se evitan, ya que las celdas de combustible no son limitadas por la termodinámica de las máquinas térmicas como la eficiencia del ciclo de Carnot.

La celda unitaria o monocelda, es la base de un *stack* de celdas de combustible y su representación esquemática se muestra en la Figura 1.

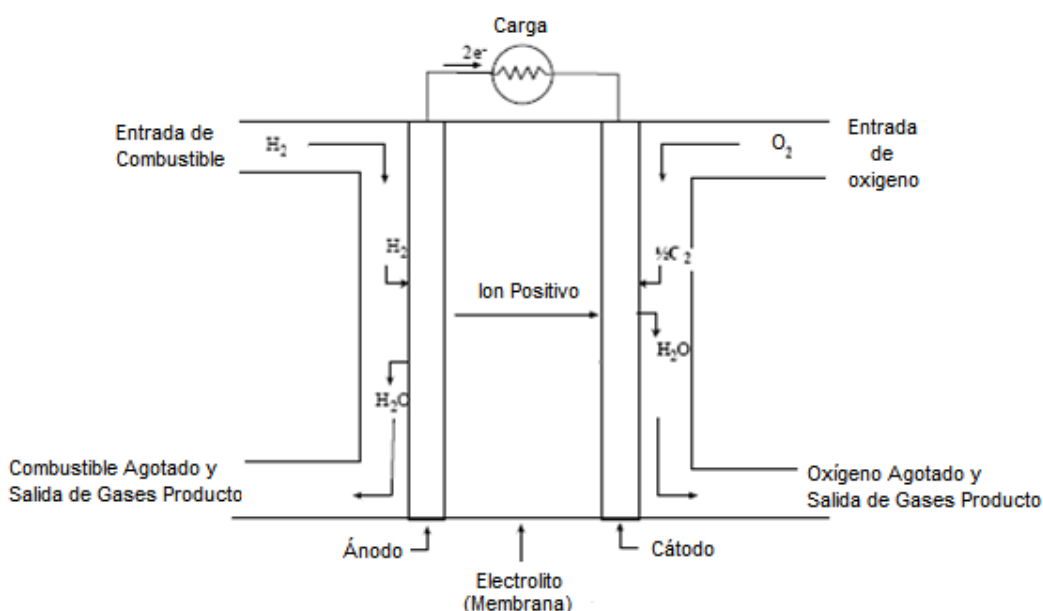
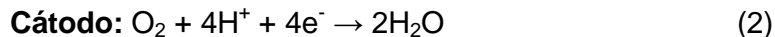


Figura 1. Representación esquemática de una monocelda de combustible tipo PEM.

En una celda de combustible típica, el combustible se alimenta continuamente en el ánodo (electrodo negativo) y el oxidante (a menudo oxígeno del aire) se alimenta continuamente en el cátodo (electrodo positivo). Las reacciones químicas ocurren en la superficie catalítica de la membrana ensamblado-electrodo para producir una corriente eléctrica, la cual se colecta por medio de las placas colectoras y fluye a través de un circuito externo. Las reacciones que ocurren en los electrodos son las siguientes:



Aunque una celda de combustible es similar a una batería típica en muchas maneras, se diferencia en varios aspectos. La batería es un dispositivo de almacenaje de energía, en el cual toda la energía disponible se almacena dentro de sí mismo. La batería dejará de producir energía eléctrica cuando se consumen los reactivos químicos contenidos en el interior de la batería. Una celda de combustible, por otra parte, es un dispositivo de conversión de energía en el cual el combustible y el oxidante se proveen continuamente. En principio, la celda de combustible producirá energía eléctrica siempre y cuando se provea de combustible a los electrodos.

El electrolito en esta celda de combustible es una membrana de intercambio protónico, (polímero fluorado del ácido sulfónico u otro polímero similar) que es un conductor excelente de protones. Típicamente, los electrodos o capas catalíticas son fabricados con platino soportado en carbón altamente grafitizado tanto para el ánodo como el cátodo. El manejo del agua en la membrana es crítica para el funcionamiento eficiente; la celda de combustible debe funcionar bajo condiciones donde el agua producida como subproducto no se evapore más rápidamente del que se produce porque la membrana debe estar hidratada. Debido a la limitación en la temperatura de funcionamiento impuesta por el polímero, generalmente menos de 100°C, la celda de combustible tipo PEM típicamente opera entre 60 y 80°C. Debido a problemas con el balance de agua, un gas de H<sub>2</sub> con cierto grado de humedad es utilizado. <sup>[4,5]</sup>

En la Tabla 3 se comparan las ventajas y desventajas presentes en una celda de combustible tipo PEM. <sup>[4]</sup>

**Tabla 3.** Ventajas y desventajas de una celda de combustible tipo PEM.

<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Las celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC) tienen un electrolito sólido el cual proporciona una excelente resistencia al cruce del gas.	Los rangos de operación de temperatura son bajos lo cual hace que el manejo térmico de la celda se complique, especialmente a densidades de corriente muy altas.
La baja temperatura de operación de la PEMFC permite un rápido arranque.	El manejo de agua es otro desafío significativo en el diseño de una PEMFC, se debe asegurar una suficiente hidratación del electrolito evitando la inundación del cátodo.
Los resultados de las pruebas han demostrado que las PEMFCs son capaces de producir altas densidades corrientes.	Las PEMFCs son sensibles al envenenamiento por contaminantes incluyendo el CO, especies sulfuradas y amoníaco.
La PEMFC se presta particularmente a las situaciones donde el hidrógeno puro se puede utilizar como combustible.	

### **2.1.2 Principales componentes de la celda de combustible tipo PEM**

Los componentes típicos de una celda de combustible tipo PEM en una monocelda son (ver Figura 2):

- Ensamble Membrana-Electrodo (MEA).
- Capa porosa eléctricamente conductora (difusor de gases).
- Sellos.
- Conectores de celdas y placas distribuidoras de flujo de gases (placas bipolares), las cuales alimentan los combustibles a los sitios reactivos vía los canales de flujo y conectan eléctricamente las celdas.
- Placas Colectoras de corriente.
- Placas finales.

### **2.1.3 Uso de placas colectoras de corriente en la celda de combustible tipo PEM**

El éxito de nuevas tecnologías limpias y eficientes como las celdas de combustible, depende del desarrollo de nuevos materiales que pueden mejorar

su desempeño extendiendo su vida de uso o disminuyendo los costos de producción de este tipo de materiales. Algunos de los ambientes dentro de las celdas de combustible son ácidos o están en contacto con ambientes agresivos como la membrana. Como resultado, los materiales a utilizar en este tipo de celdas tienen que mostrar buenas propiedades mecánicas y químicas para cada ambiente.

Esta situación representa un mayor cambio para el ingeniero en materiales quien frecuentemente tiene que diseñar y desarrollar nuevos materiales.

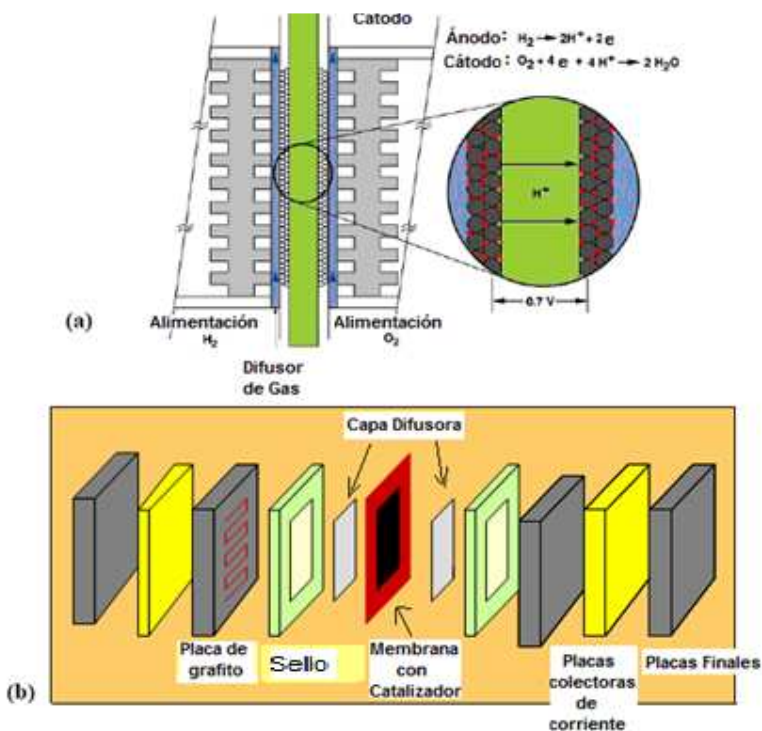


Figura 2. Representación esquemática de una PEMFC (a) y de los principales componentes de una mono celda tipo PEM (b).

Entre las variables que pueden limitar la salida de corriente de una celda de combustible, la resistencia interna de la celda misma es uno de los principales limitantes, por lo que estudios de materiales con buena conductividad eléctrica están siendo desarrollados por diversos laboratorios a nivel mundial. [6]

El uso de metales ligeros para las placas bipolares y de colectores de corriente para las celdas de combustible es atractivo para el uso automotor. Los requisitos de alta resistencia a la corrosión y de conductividad eléctrica para los componentes de la celda de combustible, imposibilitan a la mayoría de los metales para su uso sin la adición de algún recubrimiento para mejorar las propiedades requeridas en su operación. La selección cuidadosa del recubrimiento y de sus componentes puede reducir o controlar el potencial de corrosión electroquímico y la velocidad de corrosión correspondiente al recubrimiento seleccionado <sup>[7,8]</sup>.

Las placas colectoras de corriente, desarrollan la función de conectividad entre las placas bipolares cerrando el circuito en la celda, colectando la corriente generada por la celda. Para cumplir con los requisitos de alta eficiencia en la celda, las placas colectoras de corriente tienen que tener excelente conductividad eléctrica, baja permeabilidad de los gases, buena resistencia mecánica y a la corrosión para que el óxido formado entre las placas (placas bipolares y placas colectoras, placas finales y placas colectoras) no aumente la resistencia, decreciendo la eficiencia de la celda.

Para poder manufacturar este tipo de componentes integrales como lo son las placas colectoras de corriente, las placas bipolares y placas finales de una celda de combustible, los costos deben de ser bajos para la producción en masa ya que son de los componentes más críticos para alcanzar la comercialización de esta tecnología. Es importante poner atención en la selección de materiales, espesor de las placas, así como del contenido de material para fabricar estos componentes ya que repercuten de manera directa en el peso total del *stack*, así como en la eficiencia del mismo. <sup>[9]</sup>

## **2.2 Técnicas de depósitos de metales**

Hoy en día existe una gran variedad de técnicas para recubrir con metales diferentes sustratos, ya sean metales, polímeros o cerámicos. Dentro de la amplia gama de técnicas desarrolladas en décadas pasadas, las más utilizadas



en la actualidad son las siguientes: a) *electroplating*, b) *electroless plating*, c) *spraying*, d) *hot dipping* (inmersión en caliente), e) depósito por vapor químico, f) depósito por vapor iónico, etc. Con estas técnicas es posible hacer recubrimientos metálicos de oro, plata, platino, cadmio, níquel, cobre, aluminio, zinc, etc. El escalamiento de cada una de estas técnicas a nivel industrial se puede llevar a cabo desde una forma sencilla y manual hasta un alto nivel de sofisticación totalmente automatizado. A continuación se da una descripción general de algunas de las técnicas para realizar recubrimientos metálicos, haciendo énfasis en los recubrimientos de níquel y oro, los cuales son el objetivo de estudio de este trabajo.

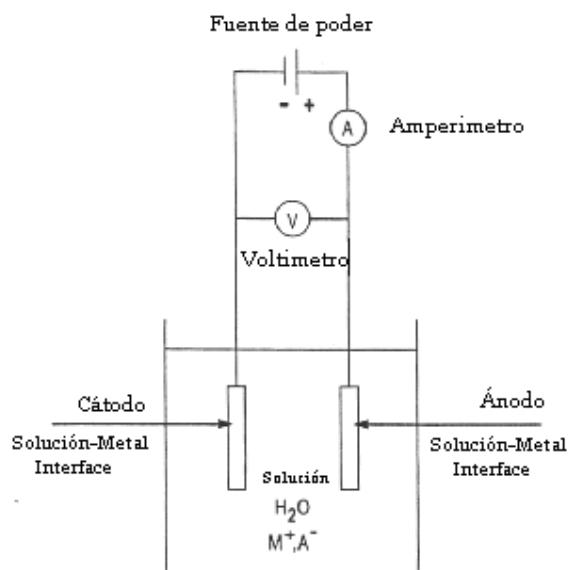
### 2.2.1 Técnica de electrodepositos (*Electroplating*)

La técnica de electrodepositos o *electroplating* consiste en sumergir dos electrodos (un cátodo y un ánodo) en un electrolito. El ánodo es conectado al polo positivo de una fuente de poder mientras que el cátodo al polo negativo de ésta. Al incrementar paulatinamente la corriente desde cero, se alcanza un punto mínimo donde comienza el depósito del metal sobre el cátodo. Los iones metálicos llevan una carga positiva y se atraen así al sustrato a recubrir. Cuando alcanzan el sustrato negativamente cargado (cátodo), proporciona electrones para reducir los iones positivamente cargados (ánodo) a la forma metálica. La Figura 3 es una representación esquemática de una celda electrolítica para electrodepositar un metal "M" en una solución acuosa "MA" del metal.

La técnica se lleva a cabo al pasar una corriente eléctrica a través de una solución que contiene iones disueltos del metal y el material que será recubierto. El objeto de metal sirve como el cátodo en una celda electroquímica, atrayendo los iones del metal de la solución.

Mediante esta técnica se pueden recubrir objetos ferrosos y no ferrosos con una variedad de metales como lo son: aluminio, latón, bronce, cadmio, cobre, cromo, plomo, níquel, estaño y zinc, también metales preciosos tales como oro, platino, y plata.

El proceso es regulado controlando una variedad de parámetros, incluyendo el voltaje, la corriente, la temperatura, los tiempos de residencia, la pureza de las soluciones del baño, uso de aditivos, así como el pH de la solución empleada en los baños, como se observa en la Figura 4.



*Figura 3. Representación esquemática de una celda electrolítica para electrodepositar un metal "M" en una solución acuosa "MA" del metal.*

La influencia y los efectos de las variables de operación son dependientes de la composición del baño. Todas ejercen una influencia sobre la estructura y las propiedades del depósito. Las variables de operación no siempre son previsibles o constantes, por lo tanto, el establecimiento de criterios óptimos sobre las variables de operación se determinan generalmente de manera empírica <sup>[10,11]</sup>.

La reacción catódica deseada en los procesos de electrobeneficio, electrorefinación, y electrodeósitos es el depósito del metal sobre el sustrato, sin embargo, siempre están presentes también algunas reacciones indeseables como la generación de hidrógeno, reducción de oxígeno, y depósitos de hidróxidos, aunque este último tiene algunas utilidades. <sup>[12]</sup>

Los componentes esenciales de un proceso de electrodepósitos son:

- Un electrodo (sustrato) a ser recubierto llamado cátodo.
- Un electrodo para completar el circuito llamado ánodo.
- Un electrolito conteniendo los iones metálicos a depositar.
- Una fuente de poder de corriente directa.

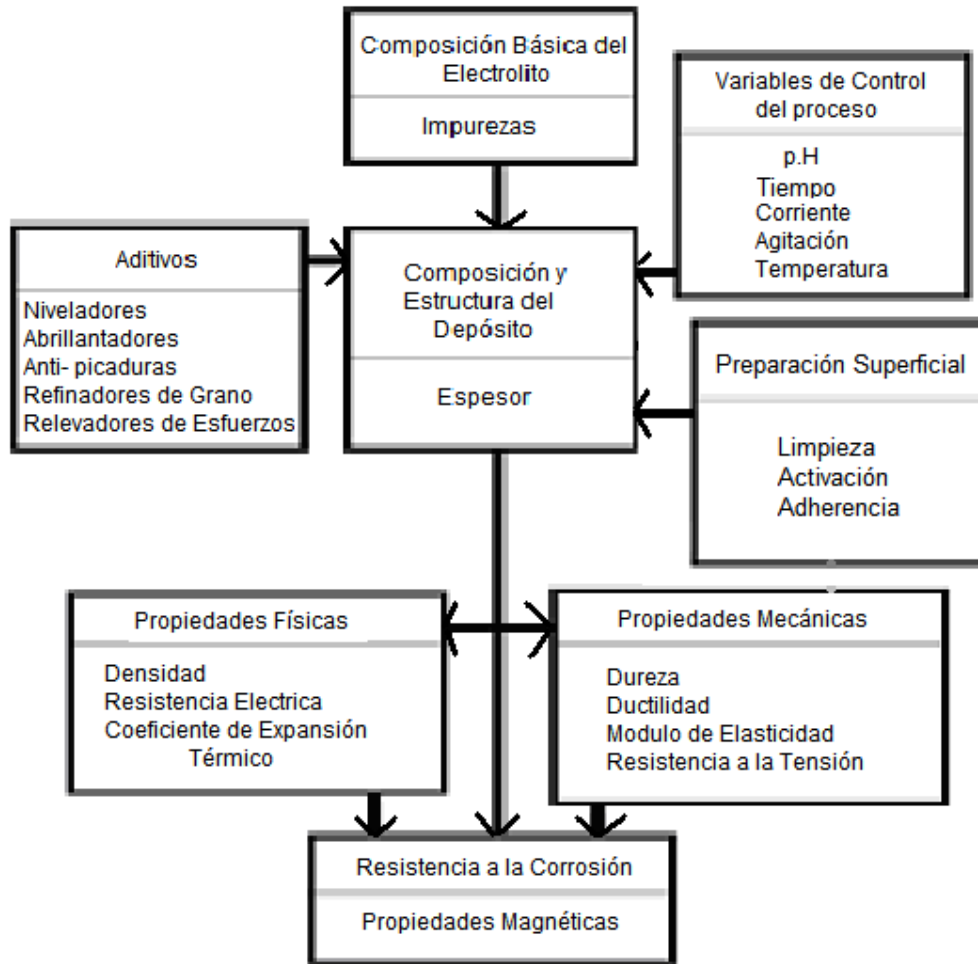


Figura 4. Factores que influyen en las propiedades de los depósitos.

En los procesos de depósito, el espesor del recubrimiento puede ser predicho conociendo la eficiencia del cátodo en una solución en particular, la densidad de corriente aplicada y el tiempo de depósito. El espesor del recubrimiento obtenido es un factor importante en los electrodepósitos, en términos económicos y de desempeño.

La resistencia a la corrosión, desgaste, porosidad, apariencia y algunas otras propiedades son proporcionales al espesor del recubrimiento.

Un problema que afecta la exactitud de la predicción del espesor del recubrimiento es la densidad de corriente suministrada a la celda. La corriente no es distribuida uniformemente sobre el cátodo habiendo pérdidas ya que la corriente toma el camino de menor resistencia. También la corriente puede concentrarse en las esquinas, hendiduras, o puntos afilados de la pieza a recubrir bajando la eficiencia del proceso.

La eficiencia del cátodo se puede determinar mediante las leyes de Faraday, las cuales relacionan el paso de la corriente con la cantidad de un metal particular que es depositado; i.e., 96,485 coulombs, igual a un Faradio, depositando un equivalente-gramo del metal al 100% de eficiencia. <sup>[11]</sup> (ver apéndice A)

### **2.2.2 Técnica *Electroless plating***

La técnica *electroless* es un proceso de reducción química el cual depende del proceso catalítico de la reducción de los iones metálicos en una solución acuosa, la cual contiene un agente reductor que proporciona la fuerza motriz para la reducción de los iones metálicos y el depósito subsecuente del metal sin el uso de energía eléctrica. Los depósitos obtenidos mediante la técnica *electroless* muestran espesores muy uniformes sobre todo con sustratos a ser recubiertos de forma y tamaño irregular como hendiduras, superficies internas, válvulas o piezas roscadas. <sup>[10, 11, 12, 15]</sup>

Estas características permiten el depósito de recubrimientos relativamente gruesos. Los agentes reductores usados más frecuentemente se muestran en la Tabla 4:

**Tabla 4.** Agentes reductores típicos en un proceso *electroless* para diferentes metales.

<b>Metal</b>	<b>Reactivo</b>
<i>Ni, Co</i>	Hipofosfito de Sodio
<i>Ni, Au</i>	Borohidrato de Sodio
<i>Ni, Co, Au, Cu, Ag</i>	Borato de dimetilamina
<i>Ni, Au, Pd</i>	Hidracina
<i>Cu</i>	Formaldehídos

Es evidente que la composición, estructuras y propiedades de los depósitos *electroless* pueden variar ampliamente y estos dependen de algunos factores. Safranek <sup>[16]</sup> trabajo utilizando esta técnica con aleaciones base níquel y cobalto, mientras que Okinawa <sup>[17]</sup> en *electroless* de oro.

Los costos de los agentes acomplejantes y reductores usados en soluciones *electroless* las hacen no competitivos con procesos de electrodeposición en algunos casos ya que este tipo de reactivos son económicamente más caros. El uso de la técnica *electroless* se basa generalmente en una o más de las ventajas siguientes sobre el proceso de electrodeposición:

- 1) Los depósitos son muy uniformes sin la acumulación excesiva en esquinas, proyecciones, o áreas ahuecadas por deficiencia del recubrimiento. Las superficies internas también se cubren uniformemente. La uniformidad es limitada solamente por la capacidad de la solución de entrar en contacto con la superficie.
- 2) Los depósitos son generalmente menos porosos y más resistentes a la corrosión que los depósitos realizados mediante electrodeposiciones de igual espesor.
- 3) Casi todas las superficies metálicas, no metálicas, no conductoras, incluyendo los polímeros, cerámicos, y cristales pueden ser recubiertas. Los materiales que no son catalíticos (a la reacción) se pueden hacer catalíticos por tratamientos convenientes de sensibilización y de nucleación.
- 4) Los contactos eléctricos no se requieren.

Las desventajas de la técnica *electroless* comparadas a los electrodepósitos incluyen:

- 1) Inestabilidad de la solución.
- 2) Es una técnica más costosa.
- 3) Tasas de deposición más bajas.
- 4) Frecuente reemplazo de tanques de la solución.
- 5) Mayor control para garantizar depósitos reproducibles.

### 2.2.3 Métodos alternativos para depósitos de metales

Los métodos para el depósito de recubrimientos metálicos como el cromo, níquel, cadmio, y cobre en el proceso tradicional de *electroplating* tienen serios problemas de contaminación; dado a ello existen tecnologías alternativas para recubrir el sustrato sin usar soluciones electrolíticas. Estas tecnologías no eliminan el uso de las capas del metal, sino que eliminan el uso de los componentes tóxicos del no metal tales como el cianuro de los procesos de la galvanoplastia. Estas técnicas también pueden reducir la cantidad de aguas residuales contaminadas <sup>[11]</sup>, así como el de los lodos generados de la galvanoplastia. Estas tecnologías alternativas incluyen técnicas como *thermal spray coating*, depósitos mediante vapor químico.

En el futuro, estas tecnologías pueden desempeñar un mejor papel en los recubrimientos metálicos. Sin embargo, muchos de estos procesos alternativos tienen altos costos por unidad, y por lo tanto, se utilizan solamente para usos especiales donde no está en consideración el costo del recubrimiento.

En la Tabla 5 se presenta un resumen de varias técnicas alternativas para recubrir, junto con sus aplicaciones y limitaciones. Posteriormente en la Tabla 6 se comparan estas tecnologías alternativas con la convencional presentando información sobre el estado de la tecnología, la preparación superficial requerida, los gastos capitales y de explotación relativos, así como el riesgo ambiental, en salud, y en seguridad. <sup>[13,14]</sup>

Una descripción detallada de estas técnicas alternativas de depósitos de metales se muestra en el Apéndice B.

**Tabla 5.** Descripción de algunos métodos alternativos para el depósito de metales.

Tecnología	Aplicaciones	Limitaciones
<i>Thermal Spray Coating:</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Combustión Antorcha</li> <li>• Arco Eléctrico</li> <li>• Sprays de plasma</li> </ul>	Se utiliza principalmente para operaciones de reparación, aunque algunas empresas ahora incorporan el <i>Thermal Spray Coating</i> en procesos de fabricación originales.	Los costos de infraestructura son elevados.
Deposición por Vapor <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Ion plating</i></li> <li>• Implantación iónica</li> <li>• <i>Sputtering</i></li> <li>• Aleación láser superficial</li> </ul>	Usos de alta tecnología que pueden llevar costos adicionales; se espera mejorar calidad del producto y aumentar esperanza de vida del producto.	El costo limita a menudo el uso de esta tecnología (piezas costosas); puede requerir controles de proceso, entrenamiento del empleado, y automatización.
Deposición de vapor químico	Utilizado sobre todo para la resistencia de la corrosión y de desgaste en electrónica.	Los costos de lanzamiento son altos.

**Tabla 6.** Comparación de algunos métodos alternativos de depósitos contra el método convencional de electrodeposición.

Tecnología reemplazante	Tecnología Convencional	Estatus	Preparación Superficial	Facilidad de Operación	Costo relativo de capital	Costo relativo de operación	Riesgo Ambiental, Salud y seguridad
Plasma y <i>Thermal Spray</i>	<i>Plating</i> (electrolítico),	P	menor	igual	elevado	igual	disminuye
	<i>Electroless plating</i>	P	menor	igual	elevado	igual	disminuye
	<i>plating</i>	P	mayor	igual	elevado	igual	disminuye
Técnicas de intercambio iónico	<i>Plating</i> (electrolítico),	P	igual	mejor	elevado	elevado	disminuye
	<i>Electroless plating.</i>	P	igual	mejor	elevado	elevado	disminuye
		R	mayor	mejor	elevado	elevado	disminuye
Deposición de vapor químico	<i>Plating</i> (electrolítico),	P	igual	mejor	elevado	igual	disminuye
	<i>Electroless plating,</i>	P	igual	mejor	elevado	igual	disminuye
	revestimientos	P	mayor	mejor	elevado	elevado	igual
	Anodizado	R	igual	mejor	elevado	igual	disminuye

P= planta piloto, R= investigación,

### 2.3 Electrodepósitos de Níquel

Los recubrimientos de níquel pueden ser considerados recubrimientos duros y durables, y son frecuentemente usados en aplicaciones donde se requiere una buena resistencia a la corrosión. Los recubrimientos de níquel tienen un amplio rango de aplicaciones según las propiedades que se requieran. Los depósitos de níquel son más frecuentemente usados como base para recubrimientos posteriores o como se le conoce usualmente “*undercoating*”.

Una de las características de los recubrimientos de níquel es la dureza, que puede extenderse en un intervalo entre los 150 HV a 700HV. Esto proporciona buena resistencia al desgaste. El níquel y las aleaciones de níquel se conocen por su buena resistencia a la corrosión, y el níquel brillante tiene un aspecto muy agradable. Para los usos electrónicos, el níquel es aplicado comúnmente por la técnica *electroplating*, *electroless plating*, y por revestimiento. El níquel tenderá a formar un óxido duro, afortunadamente, este óxido es estable <sup>[18]</sup>.

Aunque los recubrimientos de níquel son algunas veces utilizados como material para hacer conectores eléctricos, este tipo de depósitos se utilizan como base para otros recubrimientos aumentando la resistencia total del recubrimiento final. Al hacer este recubrimiento previo, el níquel funciona como una barrera que previene la difusión del metal base a través de la capa, además de aumentar la resistencia mecánica del metal base <sup>[19,20]</sup>.

El níquel puede reducir la probabilidad de corrosión en los poros formados por el recubrimiento. El níquel se aplica generalmente en una capa más gruesa que el del metal precioso sobrepuesto (i.e. Au), así se tendrán menos poros que en la capa superior protegiendo al sustrato contra la corrosión expuesta en el medio de trabajo. Si el recubrimiento final tuviera defectos, la capa inferior en este caso de níquel, formará una capa protectora de óxido evitando la corrosión como se muestra esquemáticamente en la Figura 5.



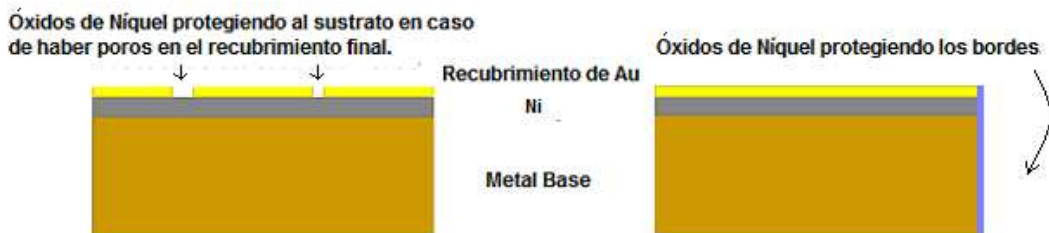


Figura 5. Uso del recubrimiento de níquel como barrera ante la corrosión en un recubrimiento con defectos.

La composición de baño, la agitación del electrolito, la densidad corriente, y la temperatura, determinan las características químicas de la capa depositada. Los baños de galvanoplastia típicos se componen de sales acuosas de níquel.<sup>[21]</sup>

El baño de Watt<sup>[22]</sup> es el electrolito que se utiliza para realizar electrodepositos mediante esta técnica. Este electrolito es una solución saturada de iones  $Ni^{2+}$  cuya composición típica se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Composición típica de baños de Watt.

Composición de la solución y parámetros de trabajo	Niquelado Clásico	Niquelado Brillante	Niquelado Brillante
Sulfato de Níquel (g/L)	300	270	250-300
Cloruro de Níquel (g/L)	45	55	50-60
Ácido Bórico (g/L)	30-37	45	25-40
Abrillantadores	--	Nisol	--
1,4 butindiol (g/L)	--	0.09	0.18-0.30
Sacarina (g/L)	--	--	1-2
Formalina (g/L)	--	--	0.02- 0.04
pH	2.0-5.2	5.0	4.5- 4.8
Temperatura (°C)	32- 71	55	50- 60
DDC (A/dm <sup>2</sup> )	1.0- 6.0	4.0	3.0- 8.0

Los componentes del baño de Watt tienen varias funciones:

- El sulfato del níquel está disponible en formas comercialmente puras, es relativamente barato, y es la fuente principal de los iones níquel en la solución. Se utiliza una alta concentración del sulfato de níquel cuando se requieren altas densidades corrientes.
- El cloruro del níquel sirve sobre todo para mejorar la corrosión del ánodo, pero también aumenta la conductividad y uniformidad de la distribución del espesor de capa. Las cantidades excesivas de cloruro aumentan la corrosividad de la solución y la tensión interna del depósito, refiriéndose a las fuerzas creadas dentro del depósito como resultado del proceso de electrocristalización y/o codepósito de impurezas tales como hidrógeno, sulfuro, y otros elementos. La tensión interna es extensible (contráctil) o compresiva (expansivo) y puede causar bajas propiedades mecánicas.
- El ácido bórico se utiliza en las soluciones de galvanoplastia de níquel para propósitos de ajuste de pH (solución *buffer*); su concentración puede afectar el aspecto de los depósitos. El depósito puede llegar a ser escarchado en altas densidades de corriente por unidad de área, y si la concentración de ácido bórico se acerca a valores entre 15 - 23 g/L, el depósito puede resultar quemado y agrietado. No se observa ningún efecto sobre el aspecto del recubrimiento en altas concentraciones de ácido bórico hasta la saturación (45 g/l).

El Baño de Watt es una solución relativamente barata, tiene una buena estabilidad y es fácil de mantener puro el electrolito, garantizando una saturación de iones  $\text{Ni}^{2+}$  para el depósito. Los ánodos de níquel son generalmente (a) barras u hojas fabricadas por fundición, o (b) tiras de níquel electrolítico.

Los efectos inciertos de impurezas son evitados por la electrólisis periódica o continua de la solución a densidades de corriente bajas, para remover los contaminantes metálicos como impurezas presentes en el baño se filtra para retirar algún producto precipitado en la solución. Una amplia revisión de los

efectos producidos por impurezas y de su retiro es dada por Greenall y Whittington.<sup>[22]</sup>

Esta técnica, sin embargo, tiene algunas desventajas. Las reacciones a veces indeseables pueden ocurrir en la superficie del sustrato, por ejemplo, reducción de  $H^+$  junto con los iones del  $Ni^{2+}$  que causan la adsorción de burbujas de hidrógeno que compromete la integridad de la capa depositada.

El control del pH, de la temperatura, y de la densidad corriente es necesario para mantener los valores deseados en las propiedades mecánicas, así como de la calidad superficial del depósito en este baño. La fuerza extensible aumenta y la ductilidad disminuye con un aumento en el pH y una disminución de la temperatura.

Para tener una buena calidad superficial del depósito, es necesario controlar la composición del baño, el espesor y la uniformidad de los depósitos.

El control de la composición del baño de Watt es uno de los factores más importantes que contribuyen a la calidad de los depósitos de níquel. Al iniciar, el baño se debe preparar a la composición especificada, ajustar al pH apropiado, y purificar antes de su uso. Después de eso, la composición y el pH de la solución deben ser controlados dentro de límites especificados, y la contaminación por las sustancias metálicas y orgánicas debe prevenirse.

### **2.3.1 Mecanismo de Electrodepósito de Níquel<sup>[23]</sup>**

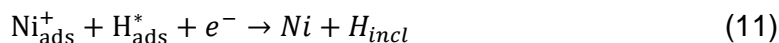
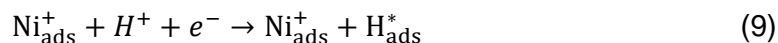
El depósito de níquel ha sido ampliamente estudiada y mucho trabajo ha sido dedicado al mecanismo del proceso de depósito. Las propiedades y estructuras de los electrodepósitos están relacionadas con la composición del electrolito y parámetros de operación del proceso.

Una descripción del mecanismo de reacción así como de la cinética de depósito del níquel en diferentes baños fue dado por Saraby-Reintjes y Fleischmann<sup>[24]</sup>. El mecanismo generalmente aceptado incluye dos transferencias de carga ion-electrón, y la participación de un anión con la formación de un complejo absorbido. Este mecanismo puede ser expresado como:

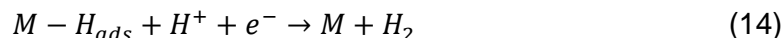


Donde el anión  $\text{X}^-$  ha sido asumido como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  o  $\text{Cl}^-$ . Para determinar los parámetros cinéticos experimentales determinados para varias velocidades de depósitos, ellos dedujeron que si un mecanismo de reacción del tipo (3)-(5) aplicado en un baño de Watt: (i) El anión  $\text{X}^-$  tiene que ser el ion cloruro (ii) y la velocidad de deposición determinada fuera la reacción (4), i.e. el primer electrón transferido.

Los siguientes mecanismos fueron sugeridos para electrolitos ácidos (pH 2-4) [25].



La reacción de evolución de hidrógeno frecuentemente ocurre durante el depósito de níquel en soluciones acuosas. Hay dos mecanismos generalmente aceptados para esta reacción [26]: (i) descarga (reacción de Volmer) (12) seguida por recombinación de Tafel (13) o (ii) descarga (12) seguida por desorción electroquímica (reacción de Heyrovsky) (14) como se observa de la siguiente manera:



La etapa de velocidad es determinada por la fuerza de enlace del hidrógeno con la superficie. La Reacción (12) es un paso de adsorción en el que un enlace químico  $\text{M}-\text{H}_{ads}$  se forma ( $\text{M} = \text{Co}$  y  $\text{Ni}$ ). Una mayor parte del hidrógeno adsorbido reacciona para dar moléculas de hidrógeno a raíz de una etapa de

desorción según sea la reacción (13), lo que implica que los  $H_{ads}$  sean móviles en la superficie, o de una reacción (14) en la que se trata de un segundo protón. Una pequeña porción del hidrógeno adsorbido se adsorbe en la estructura metálica depositada,  $M(H_{ads})$  como se observa en la reacción siguiente:



Más estudios de la evolución de hidrógeno han sido basados en soluciones acuosas.

#### **2.4 Depósitos *Electroless* de Oro**

El oro tiene una excepcional resistencia a la corrosión y una excelente biocompatibilidad, es de fácil manejo y tiene una elevada conductividad térmica y eléctrica. Solamente el cobre y la plata son mejores conductores eléctricos, pero no tienen mejor brillo ni buena resistencia a la corrosión. Los contactos y conectores recubiertos de oro son el uso más importante en la industria electrónica.<sup>[27]</sup>

Para minimizar costos, el espesor de oro usado es siempre el mínimo compatible con los requerimientos necesarios para el desempeño óptimo del recubrimiento. Cabe recalcar que una capa de recubrimiento demasiado fina puede ser porosa, y puede no prevenir la corrosión de las capas subyacentes o al sustrato mismo.

Los electrodepositos de oro se aplican a las terminales eléctricas para mejorar la conductividad y la resistencia a la corrosión. Generalmente, los baños cianurados han sido usados también para realizar depósitos *electroless*<sup>[28-32]</sup>. Sin embargo, la solución a utilizar tiene iones cianuro los cuales son tóxicos al ambiente. Actualmente, los baños *electroless* no cianurados han atraído el interés<sup>[33-42]</sup> puesto que los baños no cianurados son menos tóxicos al ambiente.<sup>[43]</sup>

Los procesos *Electroless* o también designados procesos autocatalíticos pueden depositar capas gruesas de metal, porque continuarán construyéndose

sobre sí mismos autocatalíticamente, usando agentes químicos reductores para depositar el metal en el sustrato. Una vez recubierto el sustrato con una capa uniforme de metal, la reacción de dislocación debe parar. En procesos autocatalíticos, los electrones requeridos para reducir el oro se proveen con la oxidación de los agentes químicos reductores, tales como DMAB o hidracina. Los procesos autocatalíticos pueden sufrir problemas de estabilidad de la solución, porque la reducción química del oro puede ocurrir sin una superficie a recubrir precipitando el metal en la solución.

La mayoría de las soluciones de inmersión, *electroless* y electrolíticas de oro utilizan el cianuro como acomplejante para estabilizar los iones del oro en la solución. Eliminando el cianuro de la solución de galvanoplastia, las preocupaciones ambientales, de seguridad y del tratamiento asociadas al cianuro también son eliminadas.<sup>[44]</sup>

Las soluciones para realizar depósitos *electroless* son compuestas, así que la concentración de las sales reductoras, sales del metal a recubrir, sales estabilizadoras (*buffer*), y el pH controlan la rapidez de reducción de las sales metálicas y la oxidación del agente reductor empleado en el baño.

Los procesos *electroless* producen recubrimientos uniformes para cualquier espesor deseado, aun cuando la geometría de la pieza a recubrir sea complicada.<sup>[45]</sup>

## **2.5 Pretratamiento Superficial**

Para garantizar una buena adherencia del depósito en la superficie del cátodo dentro de una celda electroquímica, la superficie a ser recubierta debe estar libre de contaminantes. El agua, la mugre, los óxidos, o alguna otra impureza deberá ser retirada entre la superficie y el recubrimiento porque alguna de esas impurezas puede reducir el metal en esa zona disminuyendo las propiedades del recubrimiento así como de la apariencia del mismo.

Los métodos de limpieza para superficies metálicas antes de un electrodeposición varían respecto al tipo de metal a recubrir, por tal motivo, el método óptimo de limpieza a seleccionar tendrá que ser respecto a las características del metal y del tipo de contaminante presente en la superficie.

En esta sección se describe el procedimiento para limpiar superficies metálicas para obtener buena adherencia. El grado de limpieza requerido para los metales a ser recubiertos es mayor que para la mayoría de los diferentes terminados que puede tener un producto metálico. La limpieza adecuada requiere una combinación apropiada de procedimientos de limpieza. La opción de estos procedimientos se debe basar en un conocimiento de los metales que serán limpiados y de las impurezas a eliminar. El funcionamiento y la calidad de los productos terminados dependen de la limpieza y de la adecuada preparación superficial del sustrato metálico.

Un electrodepósito adherente no se puede obtener sobre la película de óxido normalmente presente en el acero inoxidable. Sin embargo, una vez que esta película es retirada por la activación superficial y protegida de reformarse mientras que la superficie se cubre con el depósito, se obtendrá un depósito con un buen nivel de adherencia.

La preparación del acero inoxidable para ser recubierto electrolíticamente, implica tres pasos básicos en el orden siguiente: 1) Retiro de los productos de corrosión. Si el retiro de óxidos es necesario, uno de los métodos descritos en el apéndice 2 puede ser utilizado de la norma ASTM B 254. Ver también la norma ASTM A-380. 2) Retiro de aceite, grasa, o de otro material que manche el sustrato. 3) Activación de la superficie antes de realizar el electrodepósito.

La limpieza mecánica puede ser a veces ordinaria para remover algún tipo de óxido formado en la superficie del metal con ayuda de un material abrasivo. Si las áreas de limpieza son excesivamente grandes, es frecuente el uso de arenas abrasivas proyectadas por aire a elevada velocidad sobre el metal para remover óxidos.

La limpieza acuosa agua más detergente es frecuentemente usado ya que es el sistema de limpieza más popular en la industria de los recubrimientos. Los productos de corrosión pueden ser removidos rápidamente de la parte a ser recubierta por una solución ácida o mezcla de ácidos.

Un buen secado después del método de limpieza es importante ya que retira el agua de lavado de los compuestos químicos indeseables utilizados en procesos anteriores del método de limpieza que se llevo a cabo.

Después de la limpieza y antes de la operación de depósito, las piezas deben ser activadas totalmente, es decir, la película transparente fina de óxidos inherente al acero inoxidable, se debe quitar de la superficie a ser depositada. Esta película se volverá a formar si las piezas son secadas a la intemperie o se expongan a soluciones que contengan oxígeno. Por esta razón, el intervalo de tiempo entre que las piezas se retiran de la solución que activa la superficie metálica y el tiempo que transcurrirá en realizarse el electrodeposición debe ser el más corto posible, si no la superficie se pasivará y el electrodeposición pudiera ser no adherente.

Si se emplea el procedimiento simultáneo de activación - depósito y el metal a depositar es níquel, el secado intermedio necesita solamente ser superficial y no hay tanto inconveniente en dejar la superficie del sustrato activada durante un prolongado intervalo de tiempo.

Las operaciones del proceso de electrodeposición son complejas y consisten en generalmente muchos pasos, debido a la limpieza o de la misma operación del proceso. Una buena iluminación se requiere para la observación exacta de las muestras que se encuentren correctamente limpias para no tener problemas de adherencia en el recubrimiento final.

## **2.6 Técnicas para caracterización del Depósito**

Existen varias razones para caracterizar una película o recubrimiento. Esto incluye:

1. En el desarrollo: determinar el efecto de las variables sobre las propiedades del material.
2. Determinar la funcionalidad y establecer los límites del funcionamiento de la pieza para un uso específico.



3. Establecer las especificaciones de aceptación del producto (funcionalidad, estabilidad).
4. Establecer una línea base para la composición, la estructura, o el funcionamiento satisfactorio de las piezas, de tal modo que los materiales subsecuentes se puedan comparar a un estándar.
5. Supervisión de la reproducibilidad del proceso.
6. Determinación de la estabilidad del material bajo condiciones de servicio y de degradación.
7. Análisis de fallas.

La caracterización se puede categorizar como: (i) absoluta, (ii) relativa, (iii) funcional, (iv) del comportamiento, y (v) estabilidad.

En la caracterización absoluta, se pueden obtener valores específicos del recubrimiento, por ejemplo: (i) composición elemental específica, (ii) resistencia del recubrimiento, (iii) espesor del recubrimiento (iv) densidad, etc.

La caracterización relativa significa una comparación a un valor aceptable, por ejemplo: la intensidad de fluorescencia de rayos x, color, dureza relativa, etc. Las evaluaciones relativas generalmente se obtienen más fácilmente y son menos costosas que los valores absolutos. La caracterización funcional se relaciona con el uso final del material e incluye las características tales como: adherencia, resistencia eléctrica, dureza, comportamiento al desgaste, microscopía electrónica, etc.

La caracterización de estabilidad, se refiere a los cambios en las propiedades del producto durante el proceso subsecuente, manejo/almacenamiento, y servicio. Las mediciones de estabilidad se hacen generalmente en función del ambiente (temperatura, especies químicas, fatiga, etc.). Estos ambientes deben ser definidos y ser especificados cuidadosamente. Las características pueden ser generales, por ejemplo espesor del recubrimiento, o pueden variar localmente, por ejemplo, la presencia de picaduras, los nódulos en el recubrimiento de película, o las áreas pequeñas de la alta tensión en el interior

del recubrimiento. Las características generales pueden no ser uniformes sobre un área superficial grande o pueden no ser constantes a partir de un área a otra sobre el recubrimiento. A menudo las variaciones pueden ser debido a las condiciones del substrato, a los parámetros del depósito, etc. Esto significa que un cierto cuidado debe ser tomado en seleccionar las muestras (o las áreas) para ser caracterizadas y la estadística del muestreo debe de tomar en consideración la posibilidad de tales variaciones. <sup>[11]</sup>

Las técnicas de caracterización para el análisis de películas delgadas y recubrimientos, abarcan una amplia gama de espectroscopías que comprenden las técnicas superficiales de análisis, técnicas de análisis por imagen, y las técnicas de análisis óptico. Hay centenares de diversas técnicas de caracterización pero solamente una fracción pequeña de ellas se utiliza extensamente como técnicas analíticas con fines generales.

La mejor prueba es la prueba operacional, donde la película se utiliza en servicio u operación y las muestras se prueban periódicamente para determinar cualquier degradación. Puesto que esto significa un período largo de prueba, las pruebas aceleradas son a menudo usadas, donde los mecanismos de degradación son acelerados aumentando la temperatura (corrosión, procesos de difusión), la concentración química de algunas especies o iones (corrosión), pruebas cíclicas (fallas por fatiga), etc. Una comparación entre las pruebas aceleradas y las pruebas operacionales da un factor de aceleración.

En este apartado, algunas de las técnicas más utilizadas para caracterizar películas finas y recubrimientos metálicos serán descritas. La discusión tratará el análisis superficial, la microscopía y técnicas ópticas, así como de algunas técnicas de caracterización electroquímica. Los principios base de cada técnica serán repasados y los usos de este tipo de técnicas serán descritos.

Muchas técnicas de caracterización requieren la destrucción de la muestra. En algunos casos, las evaluaciones se pueden hacer por pruebas no destructivas

de evaluación (NDE) y la muestra probada se puede utilizar para caracterizaciones posteriores.

### **2.6.1 Adherencia**

La Sociedad Norteamericana para Pruebas y Materiales (ASTM), que edita normas y métodos para el control de las pinturas y otros materiales, define la adherencia como la condición en la cual dos superficies son unidas por fuerzas de valencia o por anclaje mecánico o ambas. <sup>[46,47]</sup>

La buena adherencia es un requisito fundamental de cualquier sistema película-substrato. La buena adherencia es determinada por una gran cantidad de factores, muchos de los cuales son difíciles de controlar si el proceso no se controla cuidadosamente. En usos de ingeniería, la adherencia es la fuerza física de una interfaz entre las regiones de un sistema, las cuales se encuentran en los límites de grano de los sólidos en contacto de los sistemas película-substrato. La falta de adherencia es la separación de los materiales en o cerca del interfaz sobre un área, generalmente bajo tensión <sup>[11]</sup>. La fuerza de adherencia es una característica macroscópica irreversible del sistema y es favorable a la especificación y a la prueba. La buena adherencia es cuando la región de la interfaz no falla bajo condiciones de servicio de la pieza, ni en los niveles bajos de esfuerzo bajo tensión en la fabricación de la misma. <sup>[48]</sup>

La adherencia es determinada por la naturaleza de las tensiones que aparecen en la interfaz y la energía necesaria para propagar la fractura. La buena adherencia es promovida por la alta resistencia a la fractura de los materiales, baja concentración de defectos, y bajos gradientes de tensión.

La baja adherencia puede ser atribuible al bajo grado de vinculación química, pobre contacto interfacial, defectos, y tensiones residuales en la película. La pérdida de adherencia puede también ocurrir debido a otros factores por ejemplo: corrosión o solución en contacto con la interfaz del material, generación de defectos, difusión o precipitación de especies en la interfaz <sup>[49]</sup>.

La difusión de hidrógeno a través de una película a un interfaz donde se precipita ha sido utilizada como prueba de adherencia<sup>[50]</sup>. Los gases incorporados en una superficie o una película durante la preparación superficial o la deposición de la película, pueden difundir a la interfaz en el calentamiento, dando una pérdida de adherencia.

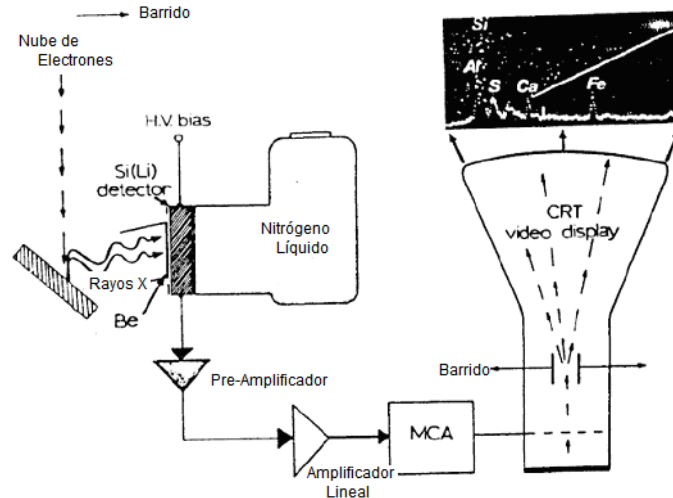
Hay una gran cantidad de pruebas relacionadas con la medición de la adherencia <sup>[51-55]</sup>. Las pruebas de adherencia se pueden categorizar por el método en que la tensión es aplicada a la capa del recubrimiento. Los siguientes son algunos tipos de pruebas de adherencia: Pruebas Tensiles, Pruebas de deformación del sustrato, Pruebas de Abrasión, Fatiga Térmica, *Tape Test (utilizada en este trabajo)*.

### **2.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido es la exploración y proyección de una imagen superficial de un sólido usando electrones. Al interactuar con el sólido, los electrones secundarios son generados, los cuales son utilizados para generar la imagen de la superficie, mientras que los electrones primarios de alta energía penetran el sólido, experimentan la dispersión que aumenta el volumen de la interacción. Los electrones primarios energizados, ionizan los átomos del sólido produciendo los rayos X que son características de los elementos que están presentes. Con los detectores convenientes, los rayos X se pueden detectar para proporcionar análisis elemental. Los electrones secundarios son de baja energía, aunque el haz electrónico primario es de varios keV o más elevados. <sup>[56]</sup>

Uno de los accesorios analíticos más comunes del SEM, es el espectrómetro dispersivo de rayos X (EDX). Los rayos X son características de los elementos, los cuales se originan al reflejar el haz de electrones proyectados a la superficie del metal. Los rayos X emitidos como se observa en la Figura 6, son

detectados por un detector de estado sólido que se coloca en la vecindad de la muestra pasando por una serie de amplificadores de imagen, para así obtener una imagen representativa de los elementos presentes en la muestra.



*Figura 6. Representación esquemática de los EDX en un microscopio tipo SEM.*

Los rangos de energía necesaria para los sistemas de EDX son a partir 1.0 a 220keV que limita el análisis a los elementos con marcadores de profundidad  $Z > 9$ . Los detectores de EDX con capas protectoras finas, cuando se están utilizado en sistemas al alto vacío, permite el análisis elemental en la muestra. La profundidad del análisis depende de la longitud de la trayectoria de los rayos X. Consecuentemente, las señales de EDX pueden originar de profundidades de  $0.5\mu\text{m}$  o más. La ventaja principal de EDX es su capacidad de funcionar en el modo de pulsos continuos y de detectar los rayos X característicos para todos los elementos de la tabla periódica. <sup>[11, 57,58]</sup>

### **2.6.3 Espesor del depósito**

Las técnicas que miden el espesor del recubrimiento pueden ser clasificadas como de contacto y sin contacto. Los siguientes métodos son algunos de los más usados comúnmente:

a) Técnicas de contacto:

- Perfilómetro o técnica de aguja (*Surface profilometer*): Mide la altura de un paso de la superficie del sustrato a la superficie de la película. La aguja explora la longitud de varios centímetros con una resolución menor a  $0.2\mu\text{m}$  y mide alturas mayores a  $100\text{\AA}$  <sup>[59]</sup>. La sensibilidad de esta técnica depende de la rugosidad sobre la superficie.

b) Técnicas sin contacto:

- Fluorescencia de rayos X (XRF): Mide la masa por unidad de área de un material. Se asume que la densidad la medición se puede presentar como el espesor del recubrimiento. La medición de espesores con esta técnica va de  $100\text{nm}$  a  $40\mu\text{m}$ , dependiendo del material. <sup>[60]</sup>

- Absorción de Rayos X: Medido por la atenuación de los rayos X. Esta técnica mide espesores a partir de  $0.1\text{-}1000\mu\text{m}$ .

- Elipsometría: El espesor dieléctrico de las películas es medido por la rotación del eje de la polarización del haz de electrones a través de la película. El espesor se determina sabiendo índice de refracción dieléctrico. <sup>[58]</sup>

La determinación de la técnica para evaluar esta propiedad será elegida de acuerdo al equipo en particular y dependiendo de un número de factores que limitan este tipo de pruebas. <sup>[62-64]</sup>

#### **2.6.4 Conductividad Eléctrica**

La conductividad eléctrica es la capacidad de un cuerpo o sustancia de permitir el paso de la corriente eléctrica a través de sí. La conductividad es el recíproco de la resistividad.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (16)$$

donde:

$\sigma$  = conductividad eléctrica [S/cm]

$\rho$  = resistividad [ $\Omega\cdot\text{cm}$ ]

La resistencia es una constante y depende del tipo de material. Los materiales con baja resistividad son buenos conductores de la electricidad, de lo contrario son buenos aislantes. Esta propiedad varía con la temperatura aumentando si esta se incrementa, y es una de las características más importantes de los materiales.

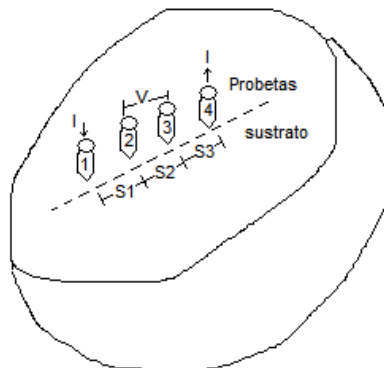
En general los materiales pueden ser clasificados de acuerdo a su resistencia como se observa en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Clasificación de los materiales por su resistividad

<b>Materiales</b>	<b>Resistividad [<math>\Omega</math>-cm]]</b>
Buen Conductor	$10^{-6}$ a $10^0$
Semiconductor	$10^{-0}$ a $10^8$
Buen Aislante	$10^8$ a $>10^{12}$

Existen diferentes métodos para medir la conductividad eléctrica, uno de ellos es el método de las 4 puntas, que es una prueba para medir la resistividad de los materiales por contacto sobre su superficie; el cual se explica a continuación.

La configuración de este método se muestra en la Figura 7. Las cuatro puntas se colocan sobre una superficie plana del material al cual se le quiere determinar esta propiedad. La corriente pasa a través de los electrodos exteriores y el potencial es medido a través de los electrodos internos.



*Figura 7. Modelo para la prueba de resistividad eléctrica por el método de las 4 puntas*

El modelo para un material de volumen semi-infinito es calculado como:

$$\rho = G(s, w) \frac{V}{I} 2\pi s = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} w = 4.53 \frac{V}{I} w \quad (17)$$

donde:

V = diferencia de potencial entre los electrodos internos

I = corriente a través de los electrodos externos

$\rho$  = resistividad en ohm-cm

s = espaciamiento entre electrodos

w = espesor de recubrimiento

G(s, w) = Factor de conversión  $\frac{2s}{t} \ln 2$

### 2.6.5 Curvas de Polarización

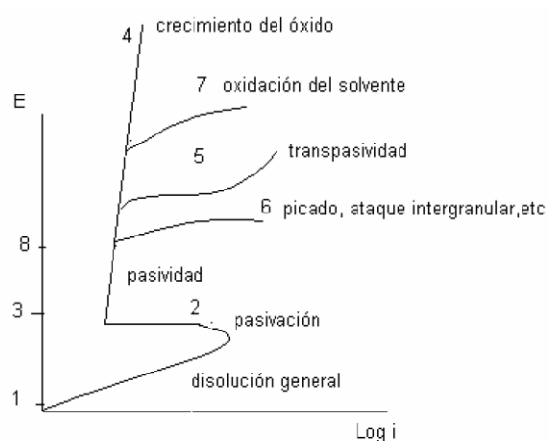
Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones  $i$  vs  $E$ ). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando un barrido de potencial y midiendo la corriente. Otra forma de determinar la relación  $i$ - $E$  es aplicando un potencial y determinando la forma en que varía la corriente.

Las curvas de polarización nos permiten determinar si un metal es susceptible a la corrosión uniforme o al ataque localizado. Si se polariza el electrodo de trabajo primero en sentido positivo (parte anódica) y luego en sentido negativo (parte catódica) podemos obtener pares de valores de corriente y potencial. Si en el eje de las abscisas se grafica el valor absoluto del logaritmo de la corriente y en el de las ordenadas el valor del potencial, se obtiene el diagrama de Evans. En este tipo de gráfico se observa que existe un valor para el cual la corriente anódica es igual que la corriente catódica que se denomina  $i_{\text{corr}}$  y que corresponde a un potencial  $E_{\text{corr}}$ .  $E_a$  es el potencial del ánodo y  $E_c$  el potencial del cátodo,  $E_a$  y  $E_c$  son los potenciales medidos cuando circula una corriente  $i$ .  $E_a^{\circ}$  y  $E_c^{\circ}$  son los potenciales estándares de equilibrio de las reacciones anódica y catódica respectivamente.  $E_a^{\circ} - E_{\text{corr}}$  es igual al sobrepotencial ( $\eta_a$ ) y  $E_c^{\circ} - E_{\text{corr}}$  es igual al sobrepotencial ( $\eta_c$ ). El sobrepotencial ( $\eta$ ) nos muestra entonces cuánto se aparta el potencial del ánodo o del cátodo del valor de  $E_{\text{corr}}$ . Cuando



se aparta el valor del potencial del electrodo de trabajo del valor de  $E_{\text{corr}}$  se dice que se esta polarizando el electrodo, por eso la curva se denomina dependiendo del sentido en que se polarice el electrodo de trabajo en curva de polarización anódica o catódica. Una curva de polarización anódica se obtendrá cuando aplicamos un sobrepotencial positivo (anódico), y una curva de polarización catódica cuando se desplace en sentido negativo (catódico) respecto del  $E_{\text{corr}}$ .

En la Figura 8 se observa la representación gráfica de una curva de polarización anódica ( $E$  vs  $\log i$ ), mostrando las formas posibles que puede tomar una curva de polarización anódica.



*Figura 8. Curva de polarización anódica.*

Si el sobrepotencial es pequeño se suele observar una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la corriente. En la zona 1-2 se dice que el metal se disuelve en forma activa. En la zona 2-3 aparece una zona de pasividad (sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución). Si la película pasiva es aislante, al aumentar el potencial el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente, es la zona 3-4. Se dan otros casos en que ocurren otros fenómenos como los indicados por las curvas 5, 6, 7. En la curva 5, se observa cuando la película pasiva está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un

aumento de la corriente acompañado por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasivación. La curva 6, por encima del potencial en el cual es estable la capa pasiva y cuando hay presentes ciertos iones agresivos, como cloruros, nitratos, bromuros, etc., la película pasiva puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada. En la curva 7, si el óxido pasivante es buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión.

Si el potencial se puede mantener entre los valores de la zona 3 y 8 del gráfico mostrado la corrosión será despreciable y se dice que hay protección anódica. Por debajo de la zona 1, la corrosión se torna imposible. [65 - 67]

En la Figura 9 se observa la representación esquemática de una típica curva de polarización catódica, marcándose claramente la corriente límite ( $i_{lim}$ ), así como de las zonas más importantes de este tipo de gráficos, donde:

A: curva de polarización anódica

B: curva de polarización catódica

Ea: potencial de equilibrio de la reacción anódica

Eb: potencial de equilibrio de la reacción catódica

Emix: Potencial de corrosión

$i_{lim}$ : corriente límite de corrosión

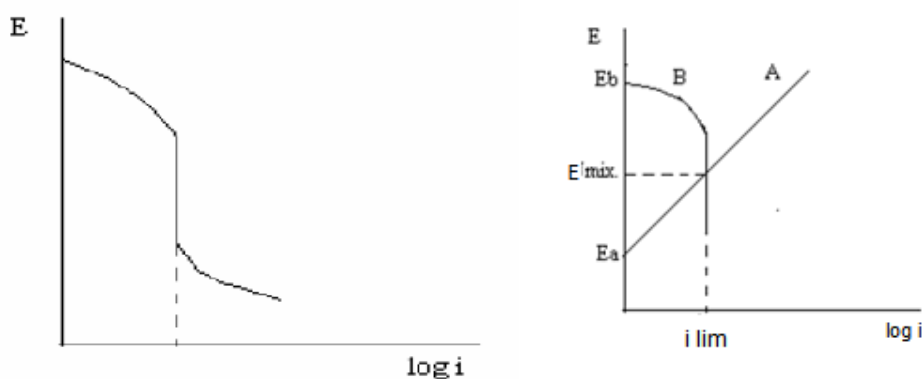


Figura 9. Curva de polarización catódica.

### 2.6.6 Resistencia a la Polarización ( $R_p$ )

La técnica electroquímica llamada resistencia a la polarización es el resultado de la aproximación de bajo campo de la ecuación de Wagner-Traude, y por este motivo se debe aplicar solamente cuando exista control activacional o por transferencia de carga.

La ecuación que fue desarrollada por Stern & Geary se presenta a continuación:

$$i_{corr} = B/R_p \quad (18)$$

$$B = \frac{(b_a b_c)}{2.303(b_a + b_c)} \quad (19)$$

donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente. La aproximación de bajo campo implica que aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica la diferencia entre dos exponenciales, como lo es la ecuación de Butler-Volmer, en la inmediación del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal, por lo que es bueno recordar que la  $R_p$  se define como:

$$R_p = (\delta E / \delta I)_{i \rightarrow 0} \quad (20)$$

$$\text{O bien } (1/R_p) = (\delta I / \delta E)_{E_{corr}} \quad (21)$$

Cuando hay control difusional se dice que se tiene una corriente límite con una pendiente catódica de Tafel que tiende a infinito. La ecuación de Stern & Geary se ve reducida a la expresión:

$$i_{corr} = b_a / (2.303 R_p) \quad (22)$$

Los materiales que son susceptibles de ser evaluados mediante la aplicación de la polarización lineal deben de estar en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no sea alta, y deben encontrarse libres de películas resistivas, pues la  $R_p$  es una técnica inclusiva que globaliza todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas. Si se trabaja con sistemas altamente resistivos, se recomienda el uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. <sup>[68,69]</sup>

### 2.6.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancias. En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados circuitos equivalentes.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm.

$$E = IR \quad (23)$$

en donde E esta en volts, I en Amperes y R en ohms.

En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente:

$$E = IZ \quad (24)$$

En la ecuación (24) Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La

frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ).

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E} \quad (25)$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el espectro de impedancia. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1).

Los datos obtenidos en los ensayos de impedancia, son reportados por los equipos en una de dos formas:

- a) Módulo de impedancia ( $|Z|$ ) y el ángulo de fase ( $\phi$ ).
- b) Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginaria de la impedancia total ( $Z''$ ).

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode.

El módulo de impedancia  $|Z|$ , el ángulo de fase ( $\phi$ ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones.

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (26)$$

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (27)$$

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad (28)$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad (29)$$

### Gráfico de Bode

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes, los gráficos de Bode más comunes son:

- a) Logaritmo base 10 del modulo de impedancia vs logaritmo base 10 de la frecuencia.
- b) Ángulo de fase vs logaritmo base 10 de la frecuencia.

El análisis de la información generada por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera. Se pueden considerar dos tipos de análisis:

- a) Gráfico.
- b) Ajuste de los datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

Existen casos en los cuales, la mayoría de la información requerida por el usuario puede ser obtenida mediante la inspección de los gráficos correspondientes conjuntamente con cálculos simples. Lo anterior es particularmente cierto cuando, por ejemplo, la estimación de la velocidad de corrosión ( $V_{\text{corr}}$ ) de un sistema dado, es el parámetro de interés para el usuario.

▪ Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión.

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores, y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda electroquímica.

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tantos componentes del circuito, como el circuito eléctrico mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales.

En la Figura 10 se puede observar la ejemplificación de un circuito equivalente utilizado para el análisis de una celda de corrosión mediante la EIS, los cuales representan al sistema electroquímico mediante elementos eléctricos en serie o paralelo, como lo son resistencias, capacitores, inductores, etc.

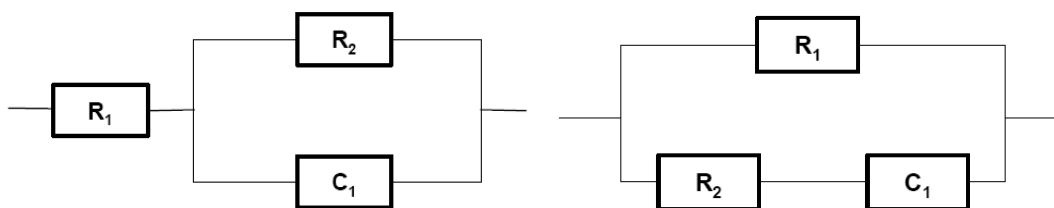


Figura 10. Representación de circuitos equivalentes utilizados para el análisis con EIS

### Gráfico de Nyquist

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo, es presentado en la Figura 11, y corresponde a graficar  $Z''$  vs  $Z'$

- Análisis Gráfico.

En estudios de corrosión, el análisis gráfico de un espectro de impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal dado.

A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ), como el límite a alta frecuencia de  $Z'$ . La suma de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y  $R_{sol}$ , es igual al límite de  $Z'$  a bajas

frecuencias. La capacitancia del sistema asociada a la doble capa ( $C_{dl}$ ), puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de  $R_p$ . Este tipo de análisis se muestran en la Figura 11.

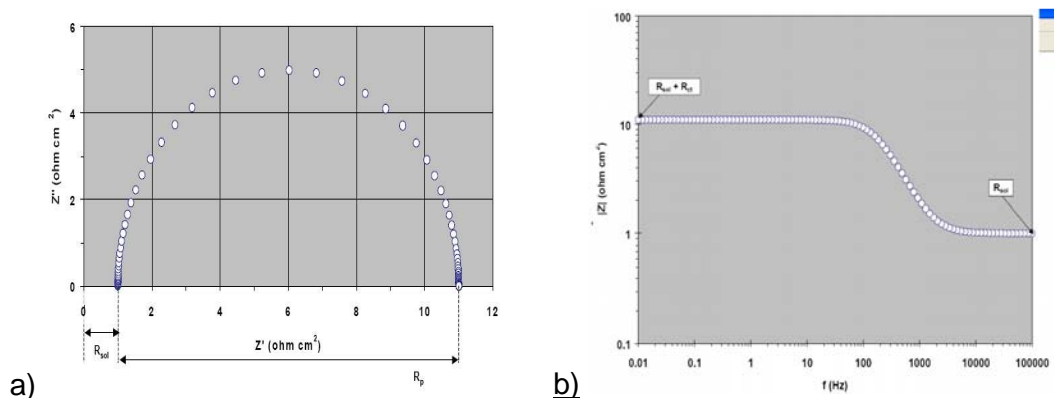


Figura 11. Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión. a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode.

- Consideraciones para la medición de EIS en celdas electroquímicas.
  - Intervalo de Frecuencias: es recomendable que el rango de frecuencia usado sea lo más amplio posible. Idealmente esto implica un rango de 6 a 7 décadas logarítmicas (por ejemplo  $10^{-2}$  a  $10^5$ Hz). No obstante, muchos sistemas de corrosión no permiten hacer un análisis en un rango extenso de frecuencias, sin obtener una cantidad de ruido considerable.
  - Linealidad: La teoría que fundamenta la técnica de EIS se soporta en teorías lineales. No obstante, los procesos electroquímicos son, estrictamente no lineales. Lo anterior implica que, para que la teoría que soporta esta técnica pueda ser utilizada en el estudio de procesos electroquímicos, la amplitud de la señal que se use debe de mantenerse lo suficientemente pequeña de manera que la linealidad requerida se cumpla. Para lograr lo anterior, se recomienda generalmente el uso de una amplitud de 10mV.
  - Señales espurias: la técnica de EIS es particularmente sensible a la presencia de señales espurias que pueden alterar las mediciones. Por lo tanto, se debe prestar particular atención a las conexiones eléctricas, a un adecuado sistema de tierras y a un buen diseño de celda experimental. Un correcto diseño de la celda electroquímica puede ayudar a aliviar problemas



con señales espurias. El factor más importante en las mediciones de EIS es obtener una distribución de corriente uniforme sobre la superficie del electrodo de trabajo.

- Número de datos: Entre mayor es el número de frecuencias en un espectro de impedancia, mayor es la exactitud de cualquier análisis de datos. No obstante el tiempo total requerido para la obtención de los datos se incrementa. En general es recomendable obtener entre 7 y 10 puntos por cada década de frecuencia, lo cual representa una relación adecuada entre exactitud y tiempo para la mayoría de los casos.<sup>[69-73]</sup>

## CAPÍTULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las actividades realizadas durante la experimentación de este trabajo, lo cual abarca desde la preparación del sustrato hasta caracterización electroquímica de los recubrimientos, profundizando tanto en el tratamiento que recibieron los materiales sustrato usados para la elaboración de las placas colectoras de corriente, como en la preparación de las disoluciones empleadas en la experimentación; así mismo, se describen los procedimientos empleados para la caracterización de las películas metálicas.

#### **3.1 Preparación del baño de Watt**

La mayoría de los electrodepositos de níquel se realizan con soluciones basadas en la mezcla de sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico propuestos por O. P. Watt<sup>[74]</sup>. En este trabajo la composición del baño de Watt que se utilizó principalmente en los experimentos fue sin aditivos y con la siguiente composición: 29g de sulfato de níquel, 4.5g de cloruro de níquel y 3.5g de ácido bórico disueltos en 100ml de agua desionizada. El valor de pH del baño obtenido fue de 3, el cual está dentro del rango de pH reportado en la literatura para electrodepositar níquel.

Para garantizar depósitos uniformes y libres de impurezas se utilizó agua desionizada y todos los productos químicos fueron grado reactivo de alta pureza en la preparación del baño. Las mediciones de las masas de las sales de níquel y del ácido antes mencionado, fueron realizadas en una balanza analítica marca Sartorius modelo BL-210-S.

#### **3.2 Electrodeposición de Níquel**

Antes de realizar el depósito del níquel se llevo a cabo la preparación superficial de las placas de acero inoxidable con el procedimiento que se describe en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Etapas empleadas en la preparación superficial del acero inoxidable AISI 304.

<b>Etapas</b>	<b>Condiciones de operación</b>	<b>Reactivos</b>
Desbaste	Lijas 240, 320, 400, 600	H <sub>2</sub> O
Desengrase alcalino	T= 50 °C, t= 8 min.	NaOH 5% peso
Decapado	T= 25 °C, t= 1 min.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 % vol.
Activado	T= 25 °C, t= 1 min.	HCl 5 % vol.

Entre cada una de las etapas mencionadas se realizaron enjuagues intermedios con agua desionizada a fin de minimizar arrastres de reactivos de una etapa a la siguiente. Después de la preparación superficial cada placa fue pesada para tener su peso de referencia sin recubrimiento. Al término del depósito de níquel cada placa se lavó, se secó y se pesó. El espesor del recubrimiento se calculó empleando la diferencia de pesos entre la placa con y sin recubrimiento de níquel y las leyes de Faraday.

Los primeros experimentos de electrodeposición de níquel y la optimización del proceso se llevaron a cabo en placas de acero inoxidable AISI 304 de 10cm de largo, 3cm de ancho y 1mm de espesor. El área de recubrimiento inicial fue de 1cm<sup>2</sup>, la cual se delimitó en algunos casos con masking tape, con esmalte anticorrosivo y en otros con un elastómero a base de silicón.

El arreglo experimental utilizado se muestra en la Figura 12, el cual consistió de una parrilla eléctrica (Cimarec<sup>®</sup> 3), una fuente de poder (GW, modelo GPR 3060D), un medidor de pH, un termómetro y un cristizador que se empleó para contener el baño y los dos electrodos (ánodo y cátodo). En este arreglo como ánodo se utilizó una placa cuadrada de níquel de 4cm por lado y 1cm de grosor con pureza del 99.99%, como cátodo se empleó la placa de acero inoxidable a recubrir con níquel.



Figura 12. Arreglo experimental utilizado en la electrodeposición de níquel (a) y celda electrolítica donde la placa de níquel se usa como ánodo, la placa de acero inoxidable se usa como cátodo y ambas se sumergen en el baño de Watt (b).

En todos los experimentos, la temperatura del baño se mantuvo a  $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  con agitación mecánica y el tiempo de deposición fue de 40 min. Los únicos parámetros que se variaron en los experimentos para ver su influencia en la calidad del recubrimiento fueron el pH y la densidad de corriente cuyos valores iniciales fueron un pH de 3 y  $0.2\text{ A/cm}^2$  de densidad de corriente, posteriormente a un pH de 5 y 1 utilizando la misma densidad de corriente mencionada hasta que se realizó una cronoamperometría y se determinó un valor recomendado de densidad de corriente a un pH de 1.

La optimización de las variables del proceso de electrodeposición de níquel para obtener un buen recubrimiento sobre el acero inoxidable se realizó en un área de  $1\text{ cm}^2$ . Una vez optimizado el proceso y para asegurar que estas condiciones se pueden aplicar a áreas mayores, se realizaron electrodeposiciones de níquel en áreas de  $3\text{ cm}^2$  utilizando el mismo arreglo experimental (ver Figura 12). La reproducibilidad del proceso de electrodeposición se verificó realizando por triplicado los recubrimientos para su comparación.

Después de obtener un buen recubrimiento de níquel sobre el acero inoxidable y excelente reproducibilidad en áreas pequeñas ( $1$  y  $3\text{ cm}^2$ ) se procedió a escalar el electrodeposición de níquel sobre el tamaño real de las placas colectoras de corriente ( $\approx 54\text{ cm}^2$  de área) a utilizar en el stack de celdas de combustible de  $1\text{ kW}$  de potencia nominal desarrollada en el IIE con tecnología propia.

Para la realización de este depósito se fabricaron un par de electrodos de níquel y se diseñó y construyó una celda de acrílico, los cuales se muestran en las Figuras 13 y 14 respectivamente.

La fabricación de los electrodos de níquel con una pureza del 99.9% se realizó por fundición en un horno eléctrico en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad de Morelia con el apoyo del Dr. Arnoldo Bedolla.

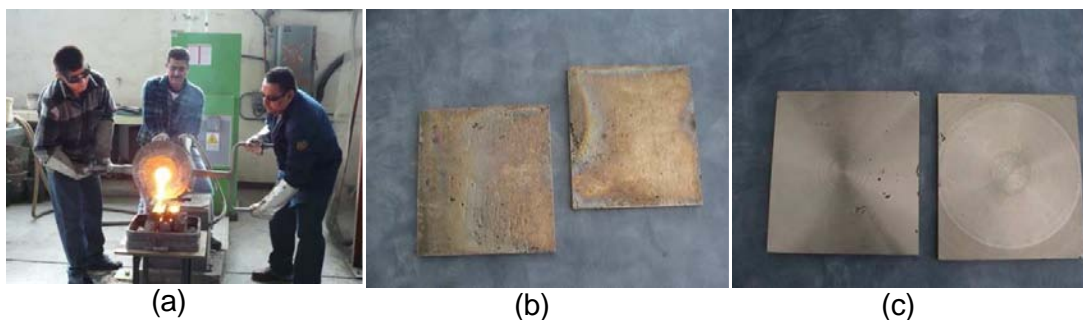


Figura 13. Proceso de fabricación de los electrodos de níquel. Fundición y vaciado en moldes fabricados de acero al carbón (a), electrodos de níquel con dimensiones de 14cm de ancho, 16cm de largo y 1cm de grosor después del enfriamiento y retiro de los moldes (b) y electrodos listos para utilizarse después de mandarse a rectificar (c).

En la Figura 14 se muestra la celda de acrílico que se fabricó y el arreglo experimental utilizado en el recubrimiento de níquel por ambos lados de las placas de acero inoxidable AISI 304. Los parámetros que se utilizaron para realizar el recubrimiento de níquel fueron los parámetros optimizados que se utilizaron para recubrir las áreas de 1 y 3 cm<sup>2</sup>.

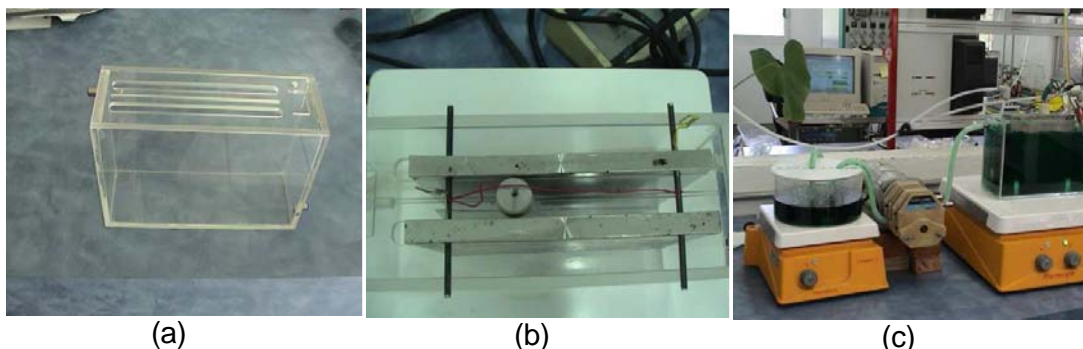


Figura 14. Fotografía de la celda diseñada en acrílico para realizar el recubrimiento de níquel (a). La placa de acero inoxidable se colocó entre los dos electrodos de níquel para recubrir ambas caras de la placa y sus aristas en un mismo paso (b) y arreglo experimental utilizado donde se observa el uso de una bomba peristáltica para recircular el electrolito caliente a través de la celda (c).

### 3.3 Electrodeposición de Oro

Una vez que se logró con éxito el recubrimiento de níquel sobre el acero inoxidable el siguiente paso consistió en realizar el recubrimiento con oro. De los diferentes métodos y baños disponibles para realizar el recubrimiento de oro se seleccionó la técnica de electrodeposición y un electrolito a base de una sal de cloruro aúrico. La composición del baño que se utilizó en esta fase experimental se muestra en la Tabla 10. [75]

**Tabla 10.** Composición del baño de oro utilizada en los experimentos.

Reactivos	Concentración (M)
$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.025
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{HCL}$	2.8
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.65
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	1000 ppm

Al igual que con el recubrimiento de níquel, los primeros experimentos para recubrir con oro se realizaron sobre áreas de  $1\text{cm}^2$  de placas de acero inoxidable recubiertas con níquel. Las condiciones operativas que se utilizaron fueron las siguientes:  $\text{pH} = 3.6$ , temperatura del baño =  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , el tiempo de depósito fue 4min y una densidad de corriente =  $0.012\text{ A/cm}^2$ . El arreglo experimental utilizado consistió de una parrilla eléctrica (Cimarec® 3), una fuente de poder (GW, modelo GPR 3060D), un medidor de pH, un termómetro y un vaso de precipitado de 40ml. Como cátodo se utilizó la placa de acero inoxidable recubierta con níquel y como ánodo una malla de platino. La superficie del recubrimiento de níquel fue preparada conforme el procedimiento que se describe en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Procedimiento para la preparación superficial del recubrimiento de níquel antes de realizar el recubrimiento de oro.

Etapas	Condiciones de operación	Material y Reactivos
Desengrase alcalino	$T = 40^\circ\text{C}$ , $t = 5\text{ min.}$	Solución de NaOH al 5% en peso
Decapado	$T = 240^\circ\text{C}$ , $t = 5\text{ min.}$	Solución de $\text{H}_2\text{SO}_4$ al 10 % en volumen
Enjuague	$T = 25^\circ\text{C}$	Agua desionizada

Cabe mencionar que después de realizar varios experimentos para electrodepositar el oro no se pudo obtener un depósito adecuado en el intervalo de pH del baño y de densidades de corriente que se evaluaron. Los detalles

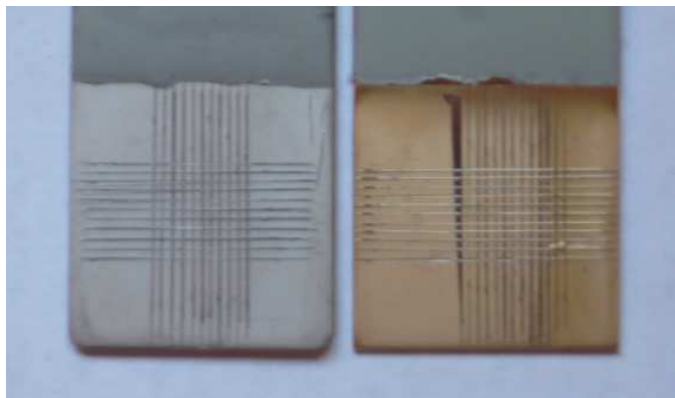
sobre los resultados obtenidos se describen en el capítulo de resultados. Por otro lado, debido a que prácticamente se agotó la cantidad de sal de oro en los experimentos realizados y al reducido tiempo que se tenía disponible para realizar más experimentos (investigación realizada con un trabajo de tesis de licenciatura y la demora en obtener la sal de oro que fue de alrededor de 5 meses) se decidió mandar a recubrir las placas con oro al CIDETEQ, institución con quien el IIE tiene algunos convenios de colaboración establecidos.

### ***3.4 Caracterización de los recubrimientos de Níquel y Oro***

En esta sección se describen las técnicas utilizadas en la caracterización de los recubrimientos de níquel y oro realizados sobre placas de acero inoxidable AISI 304.

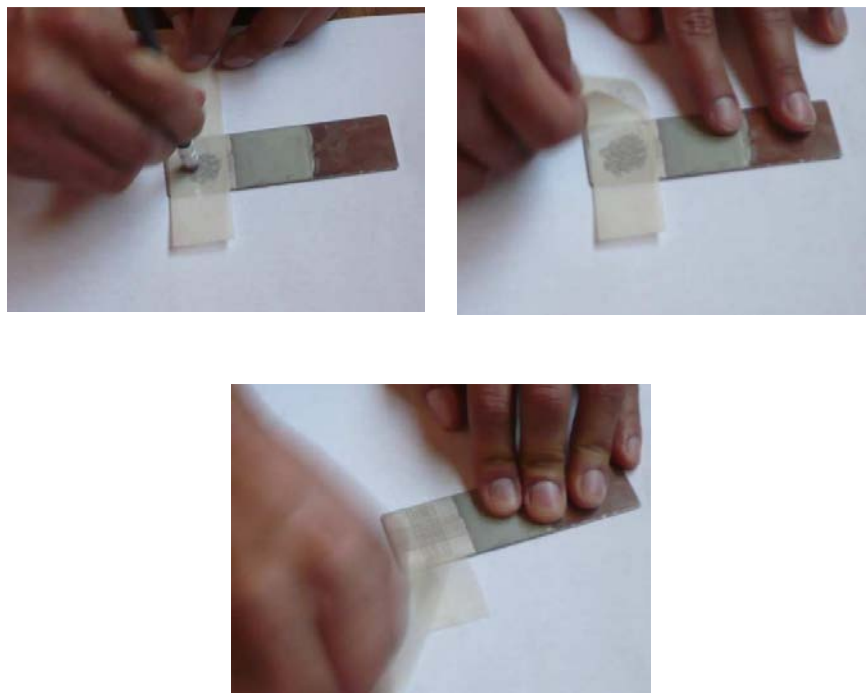
#### ***3.4.1 Determinación de Adherencia***

La determinación de la adherencia de los recubrimientos de níquel y oro se realizó en base al método establecido en la norma ASTM D-3359, la cual determina la adhesión de recubrimientos sobre sustratos metálicos adhiriendo y removiendo una cinta adhesiva estandarizada sobre un rallado previo que se realiza sobre cada recubrimiento. Para la realización de esta prueba se emplearon los recubrimientos realizados en áreas de 9cm<sup>2</sup>. Debido a la dureza de los recubrimientos de níquel y oro se tuvo que hacer el rayado de manera manual y con un exacto, ya que con el dispositivo que se tenía planeado utilizar conforme la norma no fue posible lograr que el rayado llegara hasta el sustrato (acero inoxidable). El rayado se realizó manualmente en forma de cuadrícula con 11 líneas separadas una de otra por una distancia de 1mm como se puede ver en la Figura 15.



*Figura 15. Rallado realizado para la determinación de adherencia*

Una vez hecho el rallado se coloca la cinta al centro de la cuadrícula para cubrir completamente el área a ser evaluada. Con la ayuda de un objeto blando se presiona la cinta adhesiva contra el recubrimiento por un tiempo de 30 a 90 segundos para mejorar el contacto entre ambas partes. Finalmente la cinta se remueve rápidamente con un ángulo lo más posible a  $180^\circ$  como se muestra en la Figura 16.



*Figura 16. Procedimiento de la medición de adherencia del recubrimiento de níquel conforme la norma ASTM D-3359.*

Los resultados de adherencia obtenidos en los recubrimientos de níquel y oro realizados sobre las placas de acero inoxidable AISI 304 se evaluaron con base a la clasificación que se describe en la Figura 17.



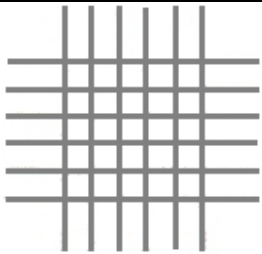
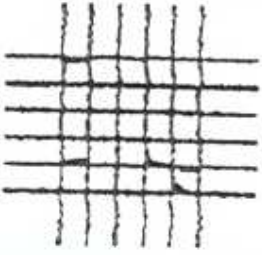
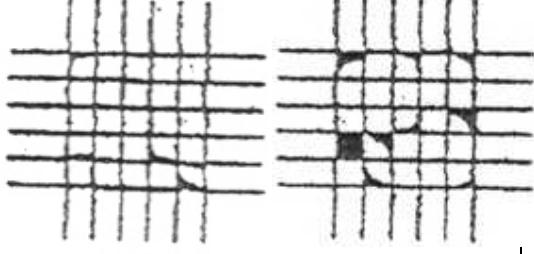
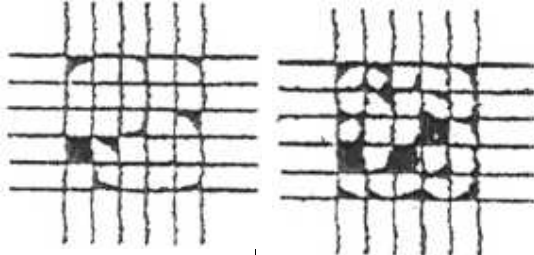
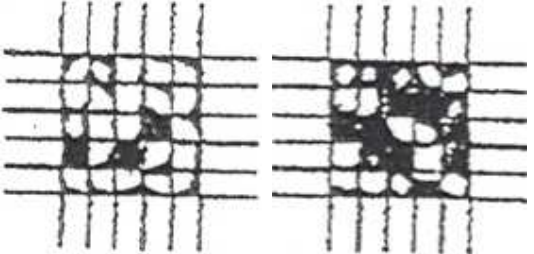
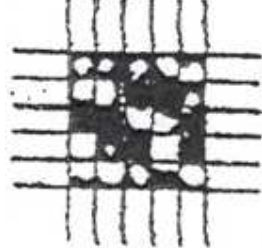
Clasificación	% de Área removida	% de adhesión Sobre la superficie	Interpretación
5 B	0 % Ninguna		Los bordes en los cortes realizados están completamente lisos, ningún cuadrado del enrejado es separado.
4 B	Menor al 5 %		Pequeñas hojuelas del recubrimiento es separado en las intersecciones del enrejado.
3 B	5 – 15 %		Pequeñas hojuelas del recubrimiento es separado a lo largo de los bordes e intersecciones del enrejado.
2 B	15 – 35 %		El recubrimiento se ha desprendido a lo largo de los bordes y sobre los cuadros del enrejado.
1 B	35 – 65 %		El recubrimiento se ha desprendido a lo largo de los bordes del enrejado y sobre la cinta. Cuadros completos del recubrimiento son separados.
0 B	Mayor al 65 %		Desprendimientos y separaciones peores al grado 1.

Figura 17. Clasificación de los resultados de la prueba de adhesión

### 3.4.2 Determinación de Dureza

La medición de dureza se realizó con un microdurómetro marca BUEHLER modelo 1600-6300 automático con indentador piramidal rómbico de diamante, siguiendo la norma ASTM E- 92 y E-384 con una carga de 500gf y un tiempo de indentación de 30s. Estas mediciones se realizaron en las instalaciones del CIICAP con el apoyo del Dr. Isaí Rosales y en el CINVESTAV-QRO con el apoyo del Dr. Juan Muñoz. La medición de dureza se realizó superficialmente sobre el acero inoxidable AISI 304, sobre el recubrimiento de níquel depositado sobre el acero inoxidable AISI 304, y sobre el recubrimiento de oro depositado sobre el níquel previamente depositado sobre el acero inoxidable AISI 304.

Para la medición de dureza se coloca la probeta en el portamuestras del microdurómetro y se selecciona un área con ayuda del microscopio incluido en el equipo. Una vez seleccionada el área para realizar la indentación se determina la carga a ser aplicada y esperando el tiempo de indentación, se mide la marca de la huella hecha por el indentador al recubrimiento, como se muestra en la Figura 18.



*Figura 18. Microdurómetro marca Buehler utilizado en la medición de la dureza de los recubrimientos.*

El cálculo de la dureza en la escala de Vickers se hizo tomando en cuenta la geometría del indentador utilizado y empleando la siguiente ecuación:

$$HV = \frac{2P \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad (30)$$

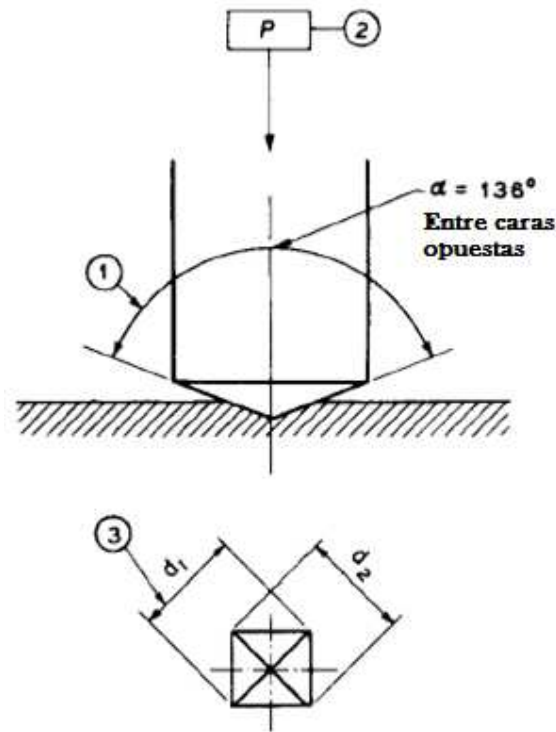


Figura 18bis. Esquema del indentador utilizado por el Microdurómetro utilizado en la medición de la dureza de los recubrimientos.

donde:

$P$  = Carga (kgf)

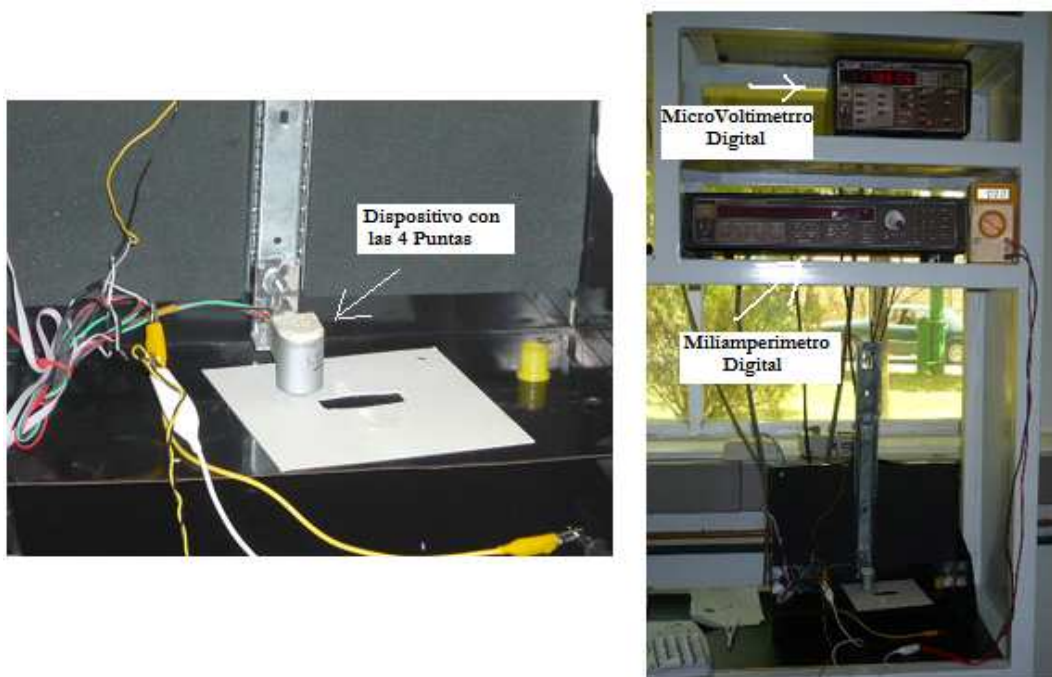
$d$  = promedio entre distancias de indentación  $d_1$  y  $d_2$  (mm)

$\alpha$  = ángulo indentador  $136^\circ$

### 3.4.3 Determinación de Conductividad Eléctrica

Las mediciones de conductividad eléctrica fueron realizadas mediante la técnica de 4 puntas midiendo la resistencia del metal base, así como la de cada recubrimiento realizado sobre él, obteniendo la conductividad eléctrica al sacar el inverso de la resistividad, como se menciona en el capítulo 2 de este trabajo. Las mediciones de resistividad se realizaron con el equipo que muestra en la Figura 19 y el cual está integrado por un microvoltímetro digital y un miliamperímetro digital marca KEITHLEY modelo 740 y 236 respectivamente,

además del dispositivo que contiene las cuatro puntas con una distancia entre electrodos de 1.27mm entre cada uno. Todas las mediciones se realizaron a una temperatura controlada de 25°C. Estas pruebas se realizaron en las instalaciones del CIE con el apoyo del M.C. José Campos. La prueba consistió en someter a cada una de las muestras a un barrido en corriente de 30 a 100mA, midiendo la diferencia de potencial detectada por los electrodos internos del aparato de medición, para así obtener la resistencia del material mediante la ley de Ohm empleando las ecuaciones 16 y 17 de la sección 2.6.4, la que a su vez multiplicada por un factor de forma y el espesor de cada muestra, se obtiene finalmente el valor de la conductividad eléctrica.



*Figura 19. Aparato para medir Resistividad con el método de las 4 puntas*

El circuito experimental usado para las mediciones se ilustra en la Figura 20 con una distancia de 1.27 mm entre cada punta.

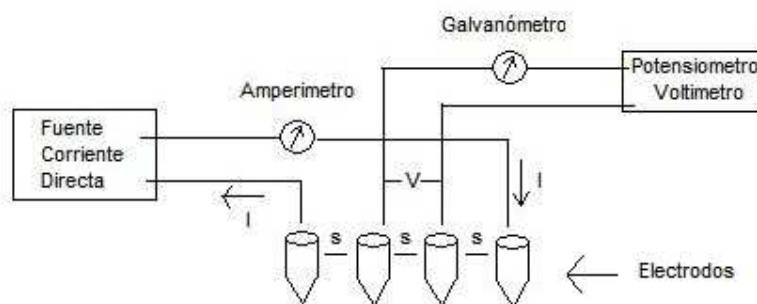


Figura 20. Circuito usado para las mediciones de resistividad

Para utilizar el método de cuatro puntas sobre los recubrimientos estudiados, se asumió que la resistividad del material es uniforme en el área empleada durante la medición, así como una superficie plana. Mayor información sobre la técnica empleada, así como del procedimiento de cálculo de resistividad que se utilizó puede consultarse en la referencia <sup>[76]</sup>.

#### 3.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido

Con la finalidad de conocer la morfología superficial de los recubrimientos de níquel y oro realizados sobre el acero inoxidable AISI 304, se hicieron varios análisis utilizando la microscopia electrónica de barrido. Con esta técnica fue posible saber el tamaño de grano de cada recubrimiento, la presencia de porosidad en los mismos, la determinación de los elementos puros presentes en los recubrimientos y el espesor de cada uno de ellos. Estos análisis se realizaron empleando un SEM/EDXA marca Jeol modelo JSM-5900LV de la facultad de química de la UNAM con el apoyo de I.Q. Ivan Puente y un microscopio ZEISS DSM 960 del IIE con el apoyo del Dr. Jesús Porcayo. Ambos equipos se muestran en la Figura 21.

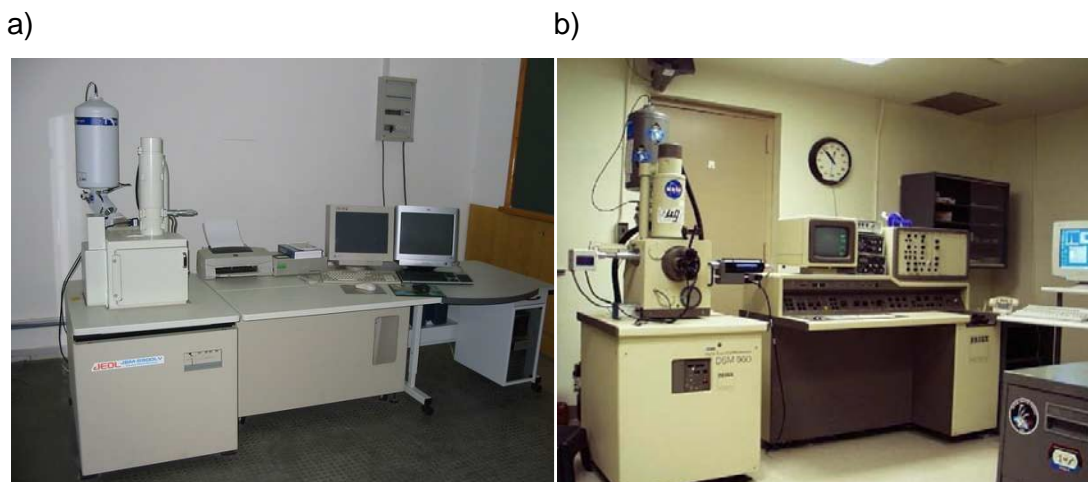


Figura 21. Microscopio Electrónico Jeol SEM/EDXA modelo JSM-5900LV a) y microscopio ZEISS DSM 960 b).

El análisis de la morfología superficial y la determinación de los elementos puros presentes en cada recubrimiento se realizaron directamente sobre la superficie de los mismos sin ninguna preparación previa. Por otro lado, para realizar la medición de los espesores de cada recubrimiento fue necesario hacer cortes transversales a las muestras para posteriormente encapsularlas y pulirlas hasta un terminado espejo antes de analizarlas en el microscopio. Los principios en los que se basa esta técnica de análisis se describen en el capítulo 2 de este trabajo.

### **3.4.5 Caracterización Electroquímica de los recubrimientos**

De los diferentes recubrimientos tanto de níquel como de oro realizados sobre el acero inoxidable se seleccionaron varios de ellos para utilizarlos como electrodos de trabajo y evaluar su resistencia a la corrosión simulando condiciones ambientales similares a las que ocurren dentro de una celda combustible. Por tal motivo se diseñó un sistema de experimentos que permitiera observar la evolución de cada una de las pruebas y que al mismo tiempo fuera posible realizar de manera sencilla la repetición de las mismas para corroborar su reproducibilidad.

Los experimentos de caracterización consistieron de pruebas de potencial contra tiempo, curvas de polarización,  $R_p$  y espectroscopía de impedancia

electroquímica a 25°C y 70 °C en una solución 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> simulando las condiciones extremas de potencial y pH a las cuales podrían estar sujetas las placas colectoras de corriente dentro de la celda de combustible tipo PEM. El principio en que se basan las técnicas electroquímicas es ya conocido. Si se aplica un potencial a través de una celda electroquímica, se causa el flujo de una corriente a través de la celda con un valor determinado por los mecanismos de la reacción que ocurren en la superficie del electrodo de trabajo (oxido-reducción). La reacción producida es la formación de una nueva especie química como resultado del movimiento de iones a través del electrólito. Los movimientos iónicos son causados por la diferencia del potencial aplicado, y constituye un flujo de corriente eléctrica, interpretando estos resultados por medio de gráficos producidos por un potenciostato como se muestra en la Figura 22. Mayor detalle del principio y fundamento de las técnicas electroquímicas empleadas pueden consultarse en el capítulo 2.



*Figura 22. Arreglo utilizado para la realización de las pruebas electroquímicas*

Los equipos utilizados en la realización de estas pruebas fueron un potenciostato/galvanostato PAR modelo 263A y un potenciostato solartron modelo SI 1287 con un analizador de impedancia modelo SI 1260. Las condiciones experimentales para cada prueba, así como el equipo que se utilizó para la caracterización electroquímica, se muestran en la Tabla 12. En todas las pruebas se utilizó un contraelectrodo de Pt, como electrodo de trabajo el recubrimiento a estudiar y un electrodo de hidrógeno como electrodo de

referencia. Las pruebas se realizaron por triplicado para garantizar su reproducibilidad.

**Tabla 12.** Condiciones experimentales para pruebas electroquímicas.

Prueba realizada	Temperatura (°C)	Electrolito	Equipo utilizado	Velocidad de barrido (mV/s)	Amplitud (mV)	Barrido de Frecuencia (Hz)
E vs t <sup>α</sup>	25 , 70	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [0.5M]	PAR 263 A	-	-	-
Rp <sup>β</sup>	25 ,70	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [0.5M]	PAR 263 A	20	± 10	-
Curvas de Polarización γ	70	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [0.5M]	PAR 263A	20	-	-
Impedancia δ	25 , 70	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [0.5M]	Solartron SI 1287+1260	-	10	100000-0.1

<sup>α</sup>: duración de la prueba 24 hr

<sup>β</sup>: prueba realizada cada 30 min

γ: a partir del E<sub>0.C.</sub> se polarizó 0.15 V en sentido catódico hasta 0.5 V vs ENH

δ: las pruebas de impedancia se realizaron a circuito abierto, polarizando a 0.4 V vs ENH y 1.2 V vs ENH



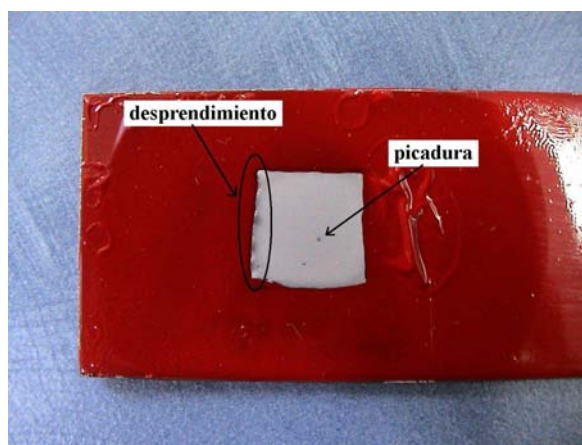
## CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se reportan los resultados obtenidos durante la experimentación así como el análisis y discusión de resultados provenientes de la caracterización de los depósitos metálicos de níquel y oro-níquel realizados sobre placas de acero inoxidable AISI 304. El proceso de electrodeposición de metales es ampliamente usado para propósitos ingenieriles debido a la apariencia y propiedades que se le dan al recubrimiento, controlando los parámetros de operación del baño.

#### **4.1 Resultados obtenidos en el proceso de depósito de Níquel**

Los primeros experimentos de electrodeposición de níquel sobre el acero inoxidable se realizaron en áreas pequeñas de  $1 \text{ cm}^2$  empleando la composición del baño de Watt y las condiciones operativas que se describieron en la sección 3.1 de este trabajo. Por otro lado, la preparación superficial del acero inoxidable se llevó a cabo con base en el procedimiento descrito en la sección 3.2 de este documento. En la Figura 23 se muestra la fotografía de uno de los primeros recubrimientos de níquel que se obtuvieron.



*Figura 23. Fotografía de un depósito de níquel obtenido sobre una placa de acero inoxidable AISI 304 utilizando las siguientes condiciones operativas:  $\text{pH} = 3$ , temperatura del baño =  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , densidad de corriente =  $0.2 \text{ A/cm}^2$  y un tiempo de depósito de  $40 \text{ min}$ . Es importante resaltar el desprendimiento del depósito (ondulaciones del recubrimiento que se observan en el lado izquierdo) y algunas heterogeneidades en la superficie del recubrimiento (puntos negros).*

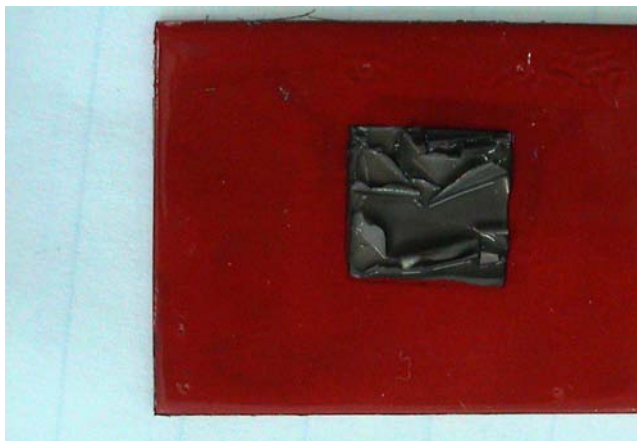
Se puede observar en la Figura 23 que el recubrimiento presentó varias heterogeneidades sobre su superficie, algunas de las cuales podían verse a simple vista. Se observó también que no hubo una buena adherencia sobre el acero inoxidable AISI 304, ya que el recubrimiento se desprendió en uno de los extremos. Las imperfecciones obtenidas en este recubrimiento de níquel (mala adherencia y porosidad) pudieron ser causadas por las siguientes razones:

- i) Una preparación deficiente de la superficie del acero inoxidable, lo cual causó una inadecuada adherencia entre el recubrimiento de níquel y el acero inoxidable. Cabe mencionar que en los primeros experimentos el procedimiento de preparación de la superficie del acero inoxidable consistió solamente en lijar su superficie y un lavado con agua y jabón.
- ii) Una evolución excesiva de hidrógeno durante el proceso de depósito (observada durante el experimento), que evitó una buena unión entre el acero y el depósito, además de provocar la porosidad en la superficie del recubrimiento.
- iii) La presencia de algunas impurezas en el baño.

Los recubrimientos metálicos realizados mediante la técnica de electrodepositos contendrán esfuerzos residuales inducidos durante el proceso de depósito. Si el esfuerzo es de naturaleza tensil, puede limitar la vida útil del recubrimiento causando la separación del recubrimiento del metal base. La cantidad y dirección de esfuerzos residuales dependen de algunas variables, como son la composición, pureza del electrolito, temperatura, pH del baño, densidad de corriente, etc.

Esta técnica, sin embargo, tiene algunas desventajas. Las reacciones a veces indeseables pueden ocurrir en la superficie del sustrato, por ejemplo, reducción de  $H^+$  junto con los iones del  $Ni^{2+}$  que causan la adsorción de burbujas de hidrógeno que compromete la integridad de la capa depositada.

Como es conocido que un pH ácido favorece la producción de hidrogeno, se procedió a incrementar el valor del pH del baño de Watt de 3 a 5 para disminuir termodinámicamente la producción de hidrogeno durante el proceso de depósito. La temperatura del baño, la densidad de corriente y el tiempo de depósito se mantuvieron sin cambio. En la Figura 24, se muestra la fotografía tomada al depósito que se obtuvo al incrementar el valor de pH del baño de Watt.



*Figura 24. Fotografía del depósito de níquel obtenido sobre una placa de acero inoxidable AISI 304 utilizando las siguientes condiciones operativas: pH = 5, temperatura del baño = 50 °C, densidad de corriente = 0.2 A/cm<sup>2</sup> y un tiempo de depósito de 40 min. La mala calidad del depósito de níquel obtenido es muy evidente.*

Como puede verse en la Figura 24, el incremento de pH del baño generó un depósito de níquel de muy mala calidad y de color gris oscuro. Este resultado pudo deberse a que las condiciones utilizadas favorecieron la formación de granos de níquel de gran tamaño en estructuras inestables que fueron fácilmente desprendidas por la evolución del hidrógeno que se generó durante el proceso de depósito. Esto concuerda con resultados reportados en la referencia <sup>[77]</sup>, donde bajo condiciones similares a las utilizadas en este trabajo se obtuvo una textura de níquel opaco y desprendible debido predominantemente a la débil orientación de los granos de níquel <210> formados.

Ya que los resultados obtenidos no fueron lo que se esperaba, se realizó otro experimento disminuyendo el pH del baño a un valor de 1, el cuál aunque termodinámicamente favorece la evolución de hidrógeno en el cátodo, se trató de controlar su evolución disminuyendo la densidad de corriente a un valor de 0.1 A/cm<sup>2</sup>. La temperatura del baño y el tiempo de depósito se mantuvieron igual a los experimentos anteriores. El recubrimiento de níquel obtenido (ver Figura 25), no presentó ningún desprendimiento del acero inoxidable, sin embargo, su superficie continuó teniendo mucha porosidad.



Figura 25. Fotografía del depósito de níquel obtenido sobre una placa de acero inoxidable AISI 304 utilizando las siguientes condiciones operativas:  $\text{pH} = 1$ , temperatura del baño =  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , densidad de corriente =  $0.1\text{ A/cm}^2$  y un tiempo de depósito de 40 min. La presencia de porosidad puede verse fácilmente en la superficie del recubrimiento.

Como se observa en la Figura 25, al reducir la densidad de corriente a la mitad ( $0.1\text{ A/cm}^2$ ) se redujo casi en su totalidad la falta de adherencia del recubrimiento. Sin embargo, la presencia de heterogeneidades (porosidad) en la superficie del recubrimiento continúa presente debido principalmente a la evolución intrínseca del hidrógeno en el proceso de electrodeposición del níquel. Los dos mecanismos de evolución de hidrógeno aceptados para esta reacción son <sup>[26]</sup> i) el de descarga (reacción de Volmer) ecuación (12) seguido por la recombinación de Tafel ecuación (13), ó ii) el de descarga ecuación (12) seguido por desorción electroquímica (reacción de Heyrovsky) ecuación (14), como se explicó en la sección 2.3.1 del capítulo 2.

La etapa determinante la establece la fuerza del enlace de hidrógeno con la superficie. La reacción (12) es la etapa de adsorción en el cual el enlace químico  $\text{Ni-H}_{\text{ads}}$  es formado. La mayor cantidad del hidrógeno adsorbido reacciona para dar moléculas de hidrógeno siguiendo la etapa de desorción establecida por la reacción (13), lo cual implica que los  $\text{H}_{\text{ads}}$  están moviéndose en la superficie, o que reaccionan con un segundo protón para evolucionar (reacción 14). Por otro lado, una pequeña porción del  $\text{H}_{\text{ads}}$  es adsorbido en la estructura metálica.

Un método que se reporta en la literatura para controlar la porosidad del depósito consiste en aplicar una elevada densidad de corriente al inicio del proceso, lo cual generará una nucleación instantánea sobre los cuales continuará el proceso de

depósito al reducir la densidad de corriente a valores normales, sin embargo, en esta investigación no se llevó a cabo esta recomendación.

Debido a los resultados obtenidos y tomando en cuenta que el valor de la densidad de corriente juega un papel importante en la obtención de un buen recubrimiento, se procedió a determinar el valor de la densidad de corriente para electrodepositar níquel mediante la técnica de cronoamperometría (ver Figura 26) a un potencial constante de -1400 mV por un periodo de tiempo de 30 min. Integrando el área bajo la curva y utilizando la ley de Faraday, el valor de la densidad de corriente que se obtuvo fue de 0.027 A/cm<sup>2</sup>.

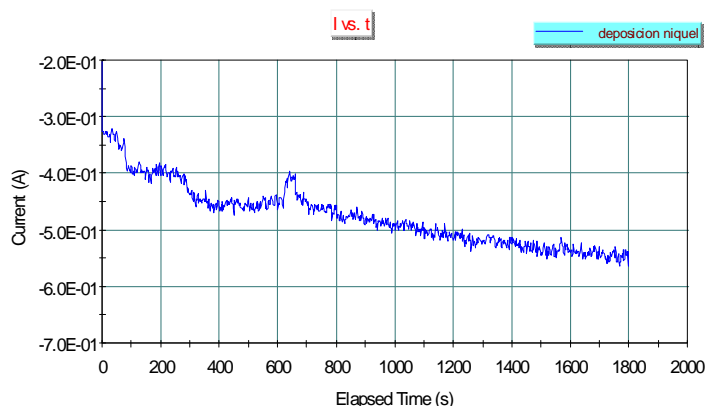
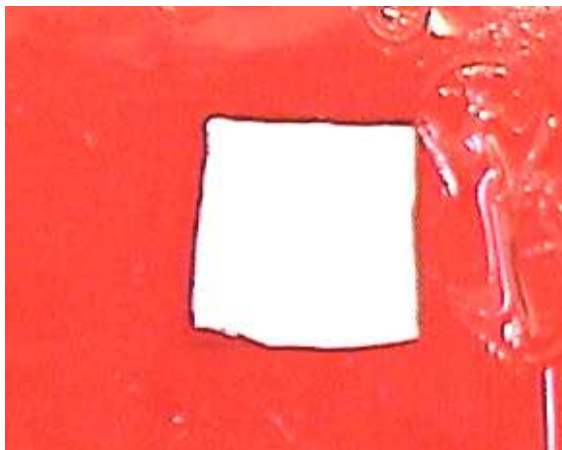


Figura 26. Curva cronoamperométrica realizada al acero inoxidable AISI 304 empleando el baño de Watt como electrolito, una temperatura de 50 °C y un tiempo de 30 min.

Con la densidad de corriente determinada por la técnica de cronoamperometría y manteniendo los valores de los otros parámetros igual que en los experimentos anteriores se realizó otro recubrimiento de níquel sobre el acero inoxidable. En la Figura 27, se muestra el depósito de níquel obtenido. Es importante mencionar que para la realización de este experimento la preparación de la superficie del acero inoxidable se realizó con todas las etapas que se describen en la sección 3.2 de este trabajo. Por otro lado, también se incrementó el grado de agitación del baño para evitar que el hidrógeno adsorbido sobre la superficie del depósito permaneciera por tiempos prolongados.



*Figura 27. Depósito obtenido de níquel sobre una placa de acero inoxidable AISI 304 utilizando las siguientes condiciones operativas: baño de Watt con  $\text{pH} = 1$ , temperatura del baño =  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , densidad de corriente =  $0.027\text{ A/cm}^2$  y un tiempo de depósito de  $40\text{ min}$ . Como puede observarse el depósito de níquel obtenido tiene una apariencia muy lisa y no se ven a simple vista porosidades en su superficie.*

El depósito de níquel obtenido, empleando el valor de la densidad de corriente calculado mediante la técnica de cronoamperometría es el mejor de todos los depósitos obtenidos en este trabajo de investigación, ya que como se puede observar en la Figura 27, la apariencia visual de la superficie del depósito es uniforme y lisa (no se aprecia porosidad a simple vista), además de no presentar desprendimiento del depósito.

Empleando la ley de Faraday, el valor de la densidad de corriente de  $0.027\text{ A/cm}^2$  y un tiempo de deposición de  $40\text{ min}$ , el valor teórico del espesor del depósito es de  $25\text{ }\mu\text{m}$ . Por otro lado, mediante la diferencia de pesos de la placa de acero inoxidable con y sin recubrimiento de níquel y empleando nuevamente las leyes de Faraday, se obtiene el valor real del espesor del depósito de  $22.02\text{ }\mu\text{m}$ , con lo que se puede decir que la eficiencia del depósito de níquel es del 88%.

Para confirmar y ver el grado de reproducibilidad para obtener un buen recubrimiento de níquel sobre el acero inoxidable se realizaron otros 3 experimentos utilizando las mismas condiciones operativas antes mencionadas. En la Figura 28 se muestran los recubrimientos de níquel obtenidos.



*Figura 28. Fotografía de cada uno de los tres depósitos de níquel obtenidos sobre una placa de acero inoxidable AISI 304 utilizando las siguientes condiciones operativas:  $pH = 1$ , temperatura del baño  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , densidad de corriente  $= 0.027\text{ A/cm}^2$  y un tiempo de depósito de 40 min.*

Como puede verse en la Figura 28, la apariencia de cada una de las superficies del recubrimiento de níquel es uniforme (cuadrado de  $1\text{ cm}^2$  ubicado en la parte derecha de cada placa de acero), de buena calidad y aparentemente libre de poros que puedan detectarse visualmente. La delimitación de ésta área se realizó con un elastómero a base de silicón, ya que el esmalte anticorrosivo se desprendía con la temperatura del baño y no delimitaba muy bien el área a recubrir. Por otro lado, los espesores reales obtenidos por diferencia de peso fueron de  $17.87$ ,  $17.64$  y  $17.75\text{ }\mu\text{m}$ . Una vez que se obtuvieron las condiciones operativas más adecuadas para realizar un recubrimiento de níquel de buena calidad y con buena reproducibilidad, el siguiente paso consistió en escalar el área de recubrimiento a  $9\text{ cm}^2$ . En la Figura 30 se muestran dos recubrimientos de níquel realizados sobre el acero inoxidable AISI 304.

Como se observa en la Figura 29, ambos recubrimientos de níquel tienen una buena adherencia y el depósito es muy uniforme. En cuanto al espesor real calculado se obtuvieron valores de  $18.65$  y  $17.92\text{ }\mu\text{m}$  lo que confirma la buena reproducibilidad del resultados con las condiciones experimentales utilizadas. Por lo tanto, se puede concluir que estas condiciones operativas pueden utilizarse para recubrir con níquel el tamaño real de las placas colectoras de corriente de acero inoxidable AISI 304 a utilizarse en el stack de celdas de combustible de  $1\text{ kW}$ .



*Figura 29. Fotografía de dos depósitos de níquel obtenidos sobre una placa de acero inoxidable AISI 304 utilizando las siguientes condiciones operativas: pH = 1, temperatura del baño = 50 °C, densidad de corriente = 0.027 A/cm<sup>2</sup> y un tiempo de depósito de 40 min.*

Para realizar el recubrimiento de níquel a las placas de acero inoxidable (de 58 cm<sup>2</sup> de área) se utilizó el arreglo experimental descrito en la sección 3.2 de este trabajo. Una variante que se hizo en este arreglo experimental fue que la agitación del baño se realizó por burbujeo de nitrógeno en el interior de la celda de acrílico, en lugar de la agitación magnética que se utilizó en los recubrimientos de níquel en las áreas de 1 y 9 cm<sup>2</sup>.

En la Figura 30 se muestran algunas de las placas de acero inoxidable AISI 304 con y sin recubrimiento de níquel. En la Figura 30 (a) se muestran algunas placas de acero inoxidable después de haber sido sometidas a la preparación superficial, mientras que en (b) se muestra una de las placas con recubrimiento de níquel por ambos lados. Aquí se puede observar que el recubrimiento es muy homogéneo y libre de imperfecciones que puedan detectarse a simple vista. Al comparar los gramos depositados teóricos mediante las leyes de Faraday y los medidos por diferencia de pesos, se determinó una eficiencia del 91.47%. Este resultado de eficiencia, pudo ser mejorado por el método de agitación por burbujeo de nitrógeno combinado con agitación mecánica, incrementando la movilidad de los iones disueltos en el baño, aprovechándose la homogeneidad del baño y la reacción de reducción en el cátodo.



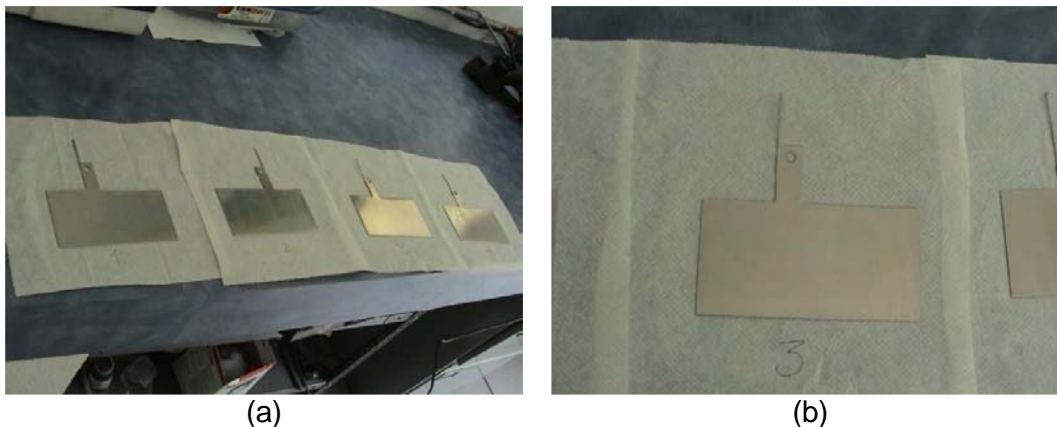


Figura 30. Fotografía de las placas de acero inoxidable AISI 304 sin recubrimiento (a) y foto de una de las placas después de haberse recubierto de níquel (b).

Por lo tanto, con base en estos resultados se puede asegurar que las condiciones operativas obtenidas para recubrir acero inoxidable AISI 304 con níquel mediante la técnica de electrodeposición son adecuadas y pueden utilizarse para realizar recubrimientos a placas de diferentes tamaños.

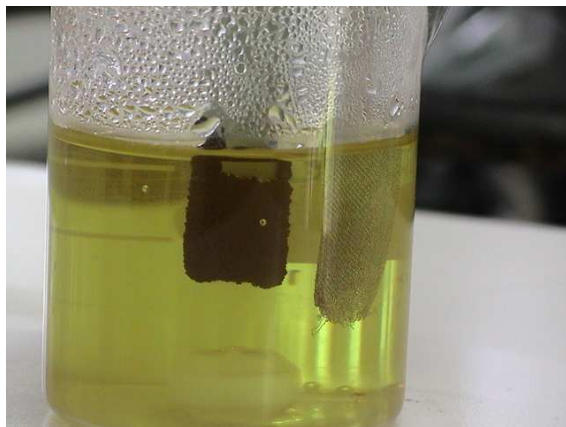
#### **4.2 Resultados obtenidos en el proceso de depósito de Oro**

Igual que en el caso de los recubrimientos de níquel, los primeros experimentos de electrodeposición de oro se realizaron sobre áreas de  $1 \text{ cm}^2$ . Antes de recubrir con oro los depósitos de níquel, éstos se sometieron al tratamiento superficial descrito en la sección 3.3 de este trabajo. La composición del baño basada en una sal de cloruro aúrico, así como las condiciones operativas y el arreglo experimental utilizados se describieron en el capítulo 3 de este trabajo.

Es importante mencionar que en la preparación del baño de oro utilizando las concentraciones reportadas en la literatura y que se utilizaron en estos experimentos (ver tabla 4 en el capítulo 3) el valor de pH inicial fue de 1, el cual estaba por debajo de lo recomendado en la literatura ( $\text{pH} = 6$ ) por lo que fue necesario subirlo utilizando una sal de KCl. Después de adicionar varios mililitros de soluciones de KCl de diferentes concentraciones (0.01 M y 0.67 M) se logró incrementar el pH hasta un valor máximo de 3.6, el cual ya no cambió. Por tal motivo se decidió utilizar una concentración de 3 M de KOH. Con cerca de 2 ml adicionados se logró tener el pH del baño a un valor de 6. La adición de

la sal de KOH originó un cambio de coloración del baño (de amarillo a naranja) observándose también la presencia de pequeñas partículas en la solución. Al hacer el depósito de oro con esta solución se obtuvo un ligero recubrimiento sin una buena adherencia, ya que al retirar la placa del vaso se desprendió fácilmente.

En la Figura 31, se muestra uno de los varios experimentos realizados para electrodepositar oro sobre el recubrimiento de níquel previamente realizado sobre el acero inoxidable. Como se puede observar en la Figura 31, el recubrimiento que se va adhiriendo a la superficie de níquel durante la deposición de oro es de color café y de aspecto esponjoso. Cabe mencionar que al inicio del proceso (en los primeros 2 minutos) se observó un recubrimiento muy fino de color amarillo sobre la superficie de níquel, pero con el paso del tiempo se fue formando el recubrimiento que se observa en la Figura 31. La adherencia del recubrimiento formado es muy mala, ya que puede retirarse con relativa facilidad.



*Figura 31. Arreglo experimental para depositar Oro sobre el recubrimiento de Níquel.*

De todos los experimentos que se realizaron en ningún caso se pudo obtener un depósito adecuado. Por esta razón y debido a que prácticamente se agotó la cantidad de sal de oro en los experimentos realizados y al reducido tiempo que se tenía disponible para realizar más experimentos (investigación realizada con un trabajo de tesis de licenciatura y la demora en obtener la sal de oro que fue de alrededor de 5 meses) se decidió mandar a recubrir las placas con oro al

CIDETEQ, institución con quien el IIE tiene algunos convenios de colaboración establecidos. En la Figura 32 se muestran los recubrimientos de oro-níquel realizados por el CIDETEQ sobre las muestras de acero inoxidable recubiertas con níquel en el IIE que se les proporcionaron.

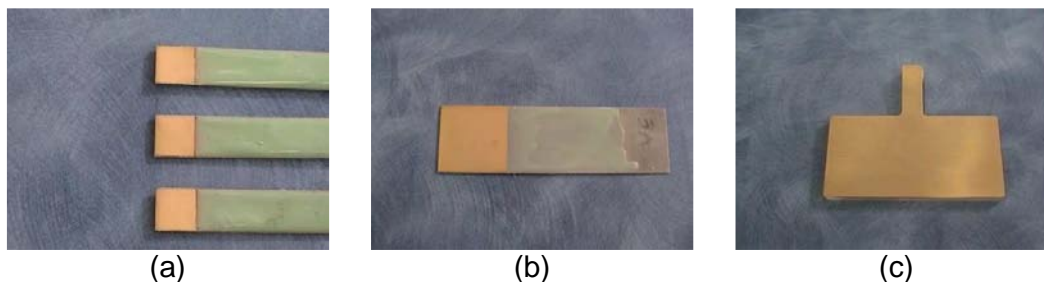


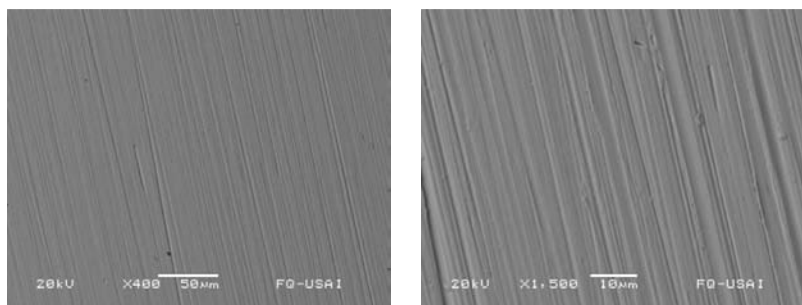
Figura 32. Fotografía de algunos recubrimientos de oro-níquel realizados por el CIDETEQ sobre placas de acero inoxidable AISI 304 níqueladas que se les proporcionaron con áreas de  $1\text{ cm}^2$  (a),  $9\text{ cm}^2$  (b) y  $58\text{ cm}^2$  (c).

Es importante comentar que los recubrimientos realizados en el CIDETEQ no fueron recubrimientos de oro puro, sino que de una aleación oro-níquel. Como se observa en la Figura 32, todos los recubrimientos de oro-níquel tienen una apariencia muy uniforme y sus superficies están libres de defectos que puedan ser percibidos a simple vista.

#### **4.3 Resultados de medición de Adherencia**

Para la realización de esta prueba se emplearon los recubrimientos realizados en áreas de  $9\text{ cm}^2$ . Debido a la dureza de los recubrimientos de níquel y oro-níquel se tuvo que hacer el rayado de manera manual con un exacto, ya que con el dispositivo que se tenía planeado utilizar conforme la norma no fue posible lograr que el rayado llegara hasta el sustrato (acero inoxidable).

Debido a que el tratamiento superficial del sustrato base influye en el nivel de adherencia del recubrimiento, en la Figura 33 se muestra el acabado superficial del acero inoxidable AISI 304 antes de ser recubierto con níquel.



*Figura 33. Aspecto del tratamiento superficial realizado al acero inoxidable antes de ser recubierto con níquel.*

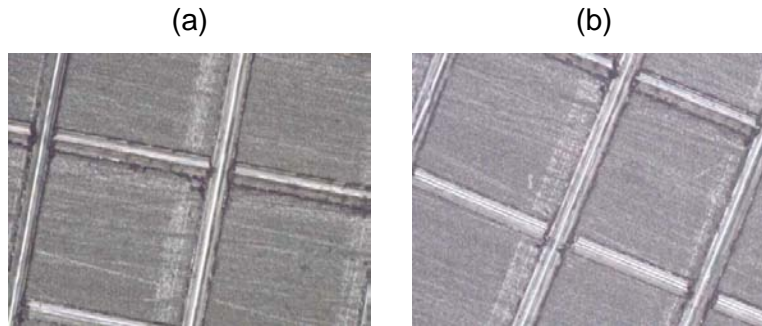
La preparación superficial del sustrato (en este caso el acero inoxidable) además de proveer una superficie limpia de impurezas proporciona una superficie rugosa como se puede ver en la Figura 33, la cual es necesaria para la obtención de un buen anclaje entre el sustrato y el recubrimiento. Los resultados de adherencia para los recubrimientos de níquel y oro-níquel sobre el acero inoxidable AISI 304 se reportan en la Tabla 13, los cuales se obtuvieron siguiendo el procedimiento establecido en la norma ASTM D-3359-02.

**Tabla 13.** Resultados de prueba de Adherencia.

Material	Clasificación de Adherencia
AISI+Ni-Film	5B
AISI+N-Filmi+Au-Film	4B

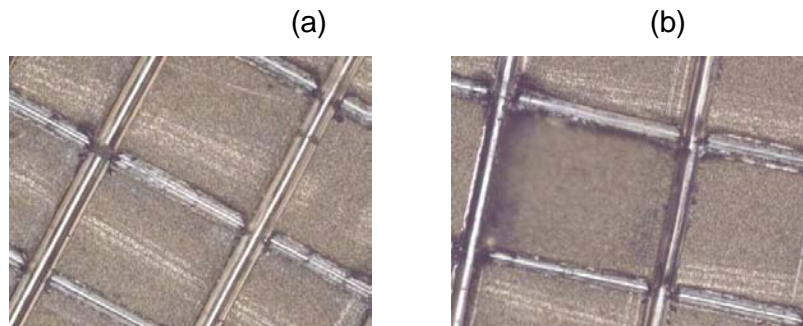
Con base en los resultados obtenidos se puede apreciar que el valor de adherencia entre el recubrimiento de níquel y el acero inoxidable AISI 304 tiene una clasificación de 5B, lo cual significa que no hubo desprendimiento alguno del recubrimiento de níquel lo que permite estimar que el recubrimiento protegerá adecuadamente al acero. En la Figura 34 se presenta la comparación de las fotografías tomadas en el microscopio a 10 aumentos del recubrimiento de níquel rayado antes y después de realizar la prueba de adherencia.

Como se puede observar en la fotografía 34 (b), los bordes en los cortes realizados están completamente lisos, y ningún cuadrado del enrejado está separado lo que significa cero desprendimientos.



*Figura 34. Recubrimiento de Níquel rayado antes de la prueba de adherencia (a) y recubrimiento de Níquel rayado y después de la prueba de adherencia (b), tomadas a 10x.*

El nivel de adherencia que presentó el recubrimiento de oro-níquel sobre el níquel depositado previamente sobre el acero inoxidable AISI 304, también muestra buen nivel de adherencia, mostrando solo menos del 5% de desprendimiento al momento de realizar la prueba, como se observa en las Figuras 35 y 36.



*Figura 35. Recubrimiento de oro-níquel rayado antes de la prueba de adherencia y recubrimiento de oro-níquel rayado después de la prueba de adherencia (b), tomadas a 10x.*

En las fotografías que se presentan en la Figura 35 no es posible observar con claridad desprendimiento alguno del recubrimiento oro-níquel por lo que se tomó otra fotografía a 50 aumentos y la cual se muestra en la Figura 36.

Cabe resaltar que el desprendimiento del recubrimiento de oro-níquel observado fue muy poco y que el recubrimiento de níquel quedó bien adherido al acero inoxidable. El desprendimiento de la película oro-níquel pudo haber sido producido por algún esfuerzo provocado al momento de hacer el rayado para la determinación de adherencia con el exacto.

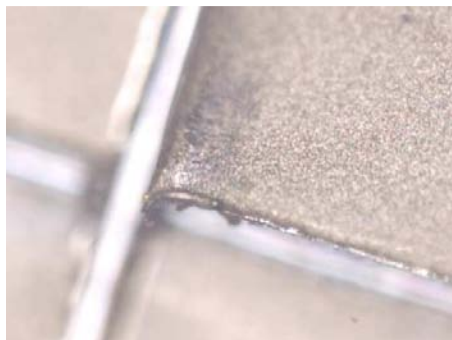


Figura 36. Ligero desprendimiento del recubrimiento de oro-níquel a 50x.

Con los resultados de adherencia obtenidos para los recubrimientos de níquel y oro-níquel se puede estimar que ambos recubrimientos podrán proteger adecuadamente al acero inoxidable del ambiente corrosivo, lo que permitirá tener placas colectoras de corriente con buena conductividad por periodos largos de operación y aumentar el rendimiento del *stack* de las celdas de combustible.

#### 4.4 Resultados de medición de Dureza

Las mediciones de dureza que se reportan en la Tabla 14 mediante el cálculo de dureza Vickers son el valor promedio de 10 mediciones que se realizaron como lo recomienda la norma ASTM E-384.

**Tabla 14.** Resultados de la medición de microdureza Vickers.

Material	Distancia de indentación [ $\mu\text{m}$ ]	HK 500/30
AISI 304	69.233	193.177
AISI 304 +Ni-Film	62.187	240.250
AISI 304 +Ni-Film+Au-Film	64.477	248.111

Cabe señalar, que se intentó medir la dureza de cada recubrimiento en su sección transversal, (ya que con el microdurómetro esto no fue posible medir debido a que los espesores obtenidos en cada recubrimiento fueron de menor tamaño que la punta del indentador) pero desafortunadamente la preparación de la muestra se torno muy complicada, para los estándares que requeridos por el nanoindentador “Piezo Controller IV-A marca HYSITRON, *Nanomechanical Test Instrument*”, el cual se utilizó para hacer un barrido

superficial con la punta del nanoindentador tipo Berkovich de la microestructura de los recubrimientos obtenidos y obtener una rugosidad promedio, lo que da una idea de la homogeneidad de la superficie, y la cual contribuye directamente en las propiedades mecánicas y químicas del sustrato base. Mayor detalle de la homogeneidad de superficie se discutirá en la sección 4.5 del presente trabajo.

En la Tabla 14 se muestran los resultados obtenidos en la prueba de dureza Vickers, la cual muestra un aumento en la dureza del sustrato base, influenciada por los recubrimientos superficiales realizados sobre el acero AISI 304.

#### 4.5 Resultados de medición de Conductividad Eléctrica

Como se mencionó en el capítulo 3, las mediciones de conductividad eléctrica tanto del sustrato como de los recubrimientos fueron realizadas utilizando la técnica de 4 puntas. Los resultados obtenidos de conductividad eléctrica se muestran en la Tabla 15.

**Tabla 15.** Resultados de Conductividad Eléctrica.

Material	Resistividad sin factor de forma [ $\Omega\cdot\text{cm}$ ]	Resistividad con factor de forma [ $\Omega\cdot\text{cm}$ ]	Resistividad teórica [ $\Omega\cdot\text{cm}$ ]	Conductividad eléctrica sin factor de forma [ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	Conductividad eléctrica con factor de forma [ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]
AISI 304	7.1026E-05	1.7584E-04	7.2 E-05	14,079.1981	5,687.1681
AISI 304 +Ni-Film	6.7657E-05	1.4850E-04	6.84 E-06*	14,780.2876	6,733.6214
AISI 304 +Ni-Film+Au-Film	5.5953E-05	1.3225E-04	2.44E-06*	17,871.8415	7,560.9355

\* Resistividad teórica para metales puros (Ni, Au) a  $T=20^{\circ}\text{C}$

El cálculo del factor  $G(w/s)$  se obtuvo haciendo una regresión lineal de los datos propuestos para relaciones  $w/s$  (espesor de placa/separación entre electrodos) del método utilizado para calcular la resistividad eléctrica de la referencia <sup>[76]</sup>, el cual se reporta en la Tabla 16.

**Tabla 16.** Factores de corrección del método para calcular la resistividad eléctrica de un material.

Material	Espesor de la placa [cm]	Factor de corrección G(w/s)	Ec. Regresión lineal
AISI 304	0.0733	0.403941192	y = 0.2843ln(x) + 0.5602 R <sup>2</sup> = 0.9002
AISI 304 +Ni-Film	0.0879	0.455581216	
AISI 304 +Ni-Film+Au-Film	0.0784	0.423064154	

Los resultados que se muestran en la Tabla 15 demuestran que la conductividad del acero inoxidable AISI 304 se mejoró en alrededor de un 27% (sin factor de forma) y un 33% (con factor de forma) debido a los recubrimientos de níquel y oro-níquel realizados sobre él.

#### **4.6 Morfología y espesor de recubrimientos metálicos**

El conocimiento de la morfología de cualquier recubrimiento es de suma importancia ya está ligada directamente a las características y propiedades del mismo, así como a las variables operativas del proceso de depósito.

El Microscopio electrónico de barrido (SEM) permite la observación y caracterización superficial de materiales tanto inorgánicos como orgánicos, proporcionando información superficial del material analizado, como la determinación analítica de la composición química (EDX), identificación de fases, determinación de propiedades mecánicas en base a su morfología, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

La técnica de microscopía electrónica de barrido es muy utilizada para la investigación de nuevos materiales metálicos como es el caso de aleaciones y recubrimientos superficiales, en cerámicos, polímeros y materiales compósitos, por lo cual es una herramienta que se utiliza para la caracterización de materiales. Esta técnica ayuda también al análisis de posibles fallas provocadas por inclusiones, defectos en el material, grietas o esfuerzos producidos mediante el proceso de fabricación o después de alguna prueba realizada al material en estudio.



Con la finalidad de conocer la morfología superficial de los recubrimientos de níquel y oro-níquel realizados sobre el acero inoxidable AISI 304, se hicieron varios análisis utilizando la microscopía electrónica de barrido. Con esta técnica fue posible saber el tamaño de grano de cada recubrimiento, la presencia de porosidad en los mismos, la determinación de los elementos puros presentes en los recubrimientos y el espesor de cada uno de ellos. En la Figuras 37, 38 y 39 se muestran las fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido de la superficie del acero inoxidable AISI 304, del recubrimiento de níquel y del oro-níquel.

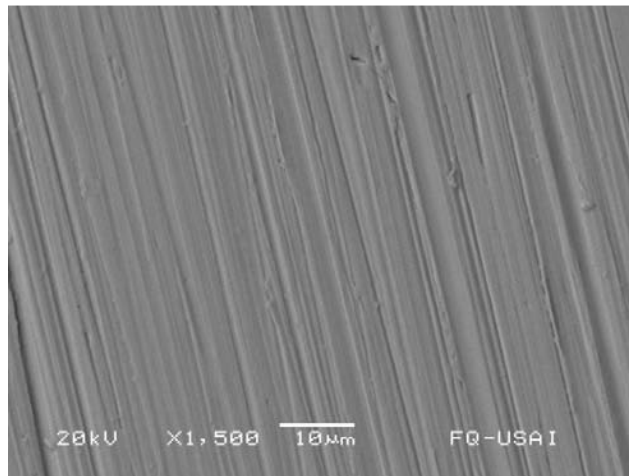


Figura 37. Fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie del acero inoxidable AISI 304 después del tratamiento superficial aumentada 1,500 veces.

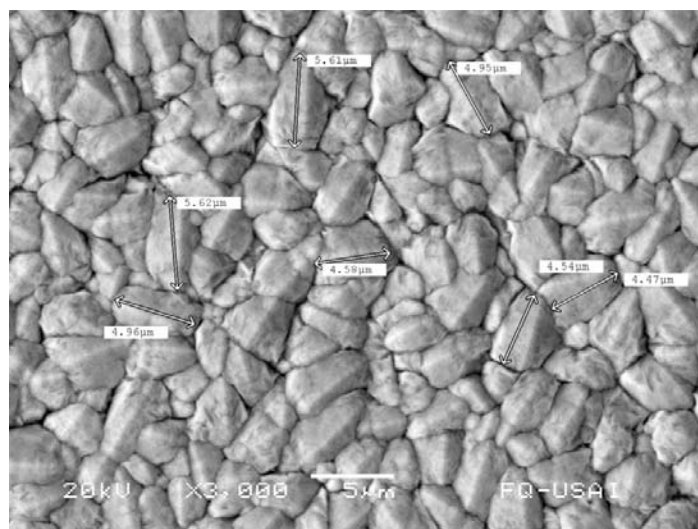
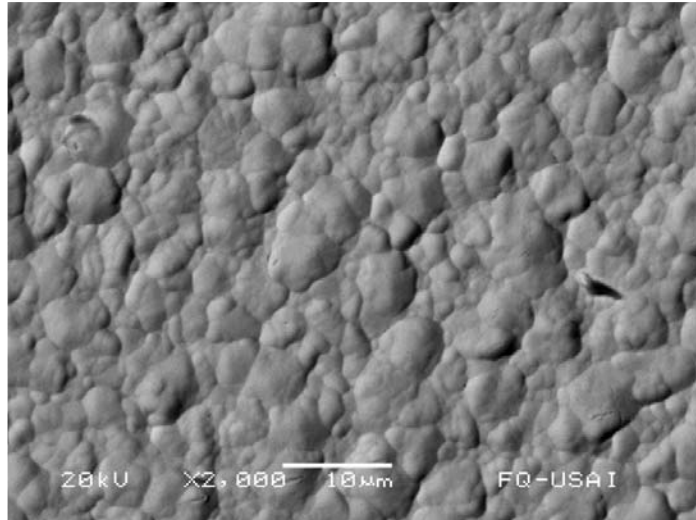


Figura 38. Fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie del recubrimiento de níquel aumentada 3,000 veces.



*Figura 39. Fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie del recubrimiento de oro-níquel aumentada 2,000 veces.*

En la Figura 37 se puede observar la homogeneidad de la superficie del acero inoxidable y la rugosidad provocada por el lijado durante la etapa de preparación previa al recubrimiento de níquel. Por otro lado en la Figura 38, se observa la forma irregular de los granos de níquel donde su tamaño oscila entre 3 y 7 $\mu\text{m}$ . Es importante resaltar la buena distribución homogénea de los granos en el recubrimiento de níquel y la ausencia de grandes poros. Asimismo, en la Figura 39 se observa la morfología del recubrimiento de oro-níquel, en la cual se ve una morfología muy similar a la del recubrimiento de níquel pero con una morfología más compacta entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ , solo que aquí el recubrimiento de oro-níquel cubre perfectamente las interfaces de contacto entre cada grano de níquel dando una apariencia menos rugosa. Cabe resaltar también la ausencia de poros en este recubrimiento de oro-níquel lo cual es esencial para garantizar una buena protección contra el medio corrosivo en que estarán operando las placas colectoras de corriente.

Por otra parte, como se comentó en la sección 4.3, se utilizó la punta del nanoindentador tipo Berkovich, para realizar un barrido sobre la superficie de los recubrimientos obtenidos con el fin de observar un perfil de rugosidades realizadas en una malla de 40 x 40 $\mu\text{m}$  para cada recubrimiento como se observa en las Figuras 40, 41, 42.

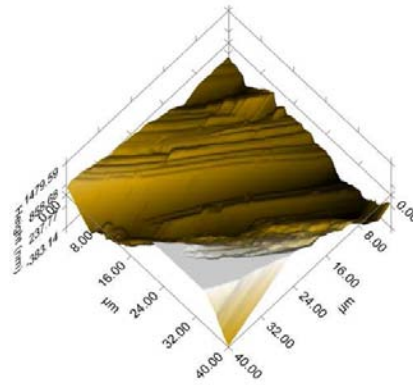
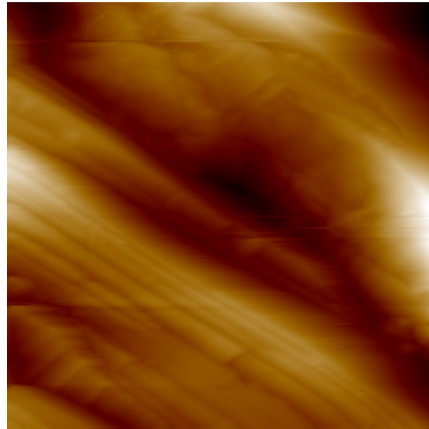


Figura 40. Imagen topográfica y de la rugosidad en 3D del acero inoxidable AISI 304.

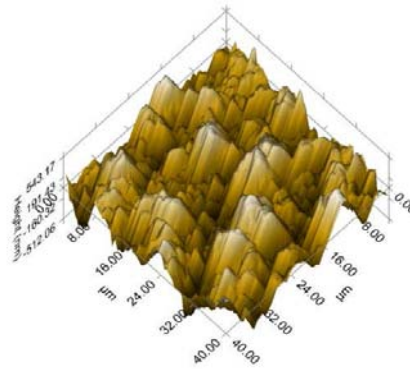
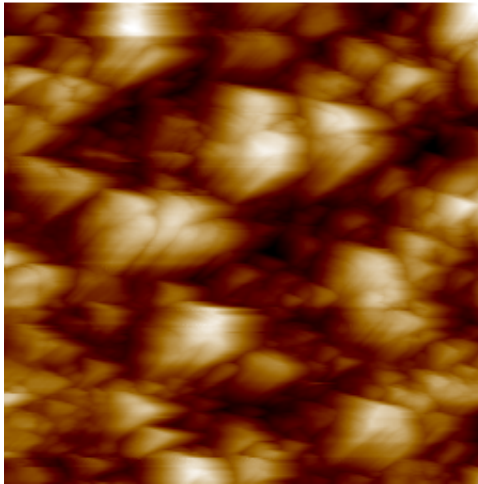


Figura 41. Imagen topográfica y de la rugosidad en 3D del recubrimiento de Ni sobre el acero AISI 304.

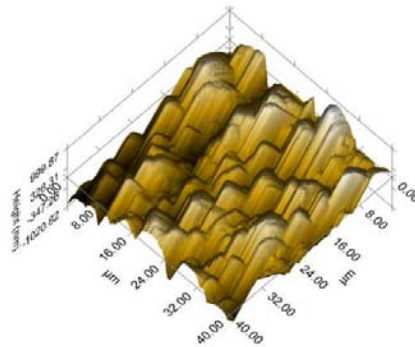
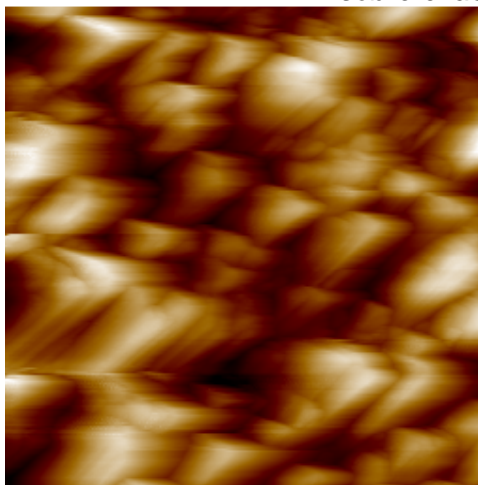


Figura 42. Imagen topográfica y de la rugosidad en 3D del recubrimiento Au-Ni sobre el recubrimiento de níquel.

En la Tabla 17, se observan los resultados proporcionados por el análisis de imagen topográfico del barrido hecho con el nanoindentador tipo Berkovich, obteniendo los parámetros de rugosidad promedio, promedio de altura entre pico y valle y distancia máxima entre pico y valle para el acero inoxidable AISI 304, así como para los depósitos realizados.

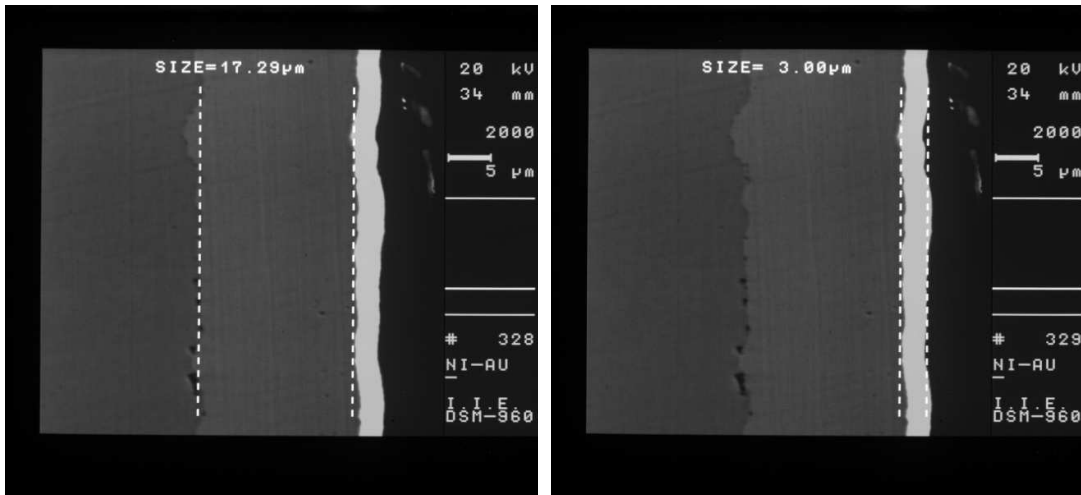
**Tabla 17.** Parámetros de rugosidad obtenidos por el barrido con un nanoindentador tipo Berkovich en un área proyectada de  $1600 \mu\text{m}^2$ .

Material	Rugosidad promedio (Ra) [nm]	Promedio de alturas entre pico y valle [nm]	Distancia máxima entre pico y valle [nm]
AISI 304	384.064	429.905	1862.73
AISI 304 +Ni-Film	176.9156	0.009630037	1264.62
AISI 304 +Ni-Film+Au-Film	147.282	0.01347705	1251.74

Como lo muestran los resultados obtenidos en la Tabla 15, la rugosidad superficial de los recubrimientos nos proporciona información de cómo se van acomodando los cristales del metal reducido sobre el cátodo, siendo compactos y garantizando una superficie libre de poros o en el mejor de los casos una porosidad controlada, teniendo una distancia entre pico-valle menor a los espesores depositados mediante la técnica empleada.

Con la misma técnica de la microscopía electrónica de barrido se midió el grosor de los recubrimientos de níquel y oro-níquel realizados sobre el acero inoxidable. Para llevar a cabo esta medición fue necesario preparar un corte transversal de ambos recubrimientos. En la Figura 43 se muestran las fotografías utilizadas para determinar el espesor de los recubrimientos de níquel y oro-níquel. Como puede observarse, el espesor del recubrimiento de níquel es de alrededor de  $17\mu\text{m}$  el cual se considera adecuado para la aplicación en que se usará este recubrimiento y concuerda con el valor del recubrimiento calculado empleando las leyes de Faraday y la diferencia de

peso de la placa con y sin recubrimiento de níquel. Por otro lado el espesor del recubrimiento de oro es de alrededor de  $3\mu\text{m}$ .



(a)

(b)

Figura 43. Medición del espesor del recubrimiento de níquel, el cual es de alrededor de  $17\mu\text{m}$  (a), mientras que el espesor del recubrimiento de oro es de alrededor de  $3\mu\text{m}$  (b).

En la Figuras 44 se muestra el perfil de anclaje de manera transversal medido entre el sistema multicapa y el sustrato base. Como se observa en la Figura 44, se obtiene un anclaje entre valle y cresta de  $2.40\mu\text{m}$  para el recubrimiento de níquel sobre el AISI 304, mientras que para el sistema Ni/Au-Ni es alrededor de  $1\mu\text{m}$  como se observa en la Figura 43. Con estos resultados se pueden considerar adecuados los perfiles de anclaje para la determinación de una buena adherencia en el sistema multicapa.

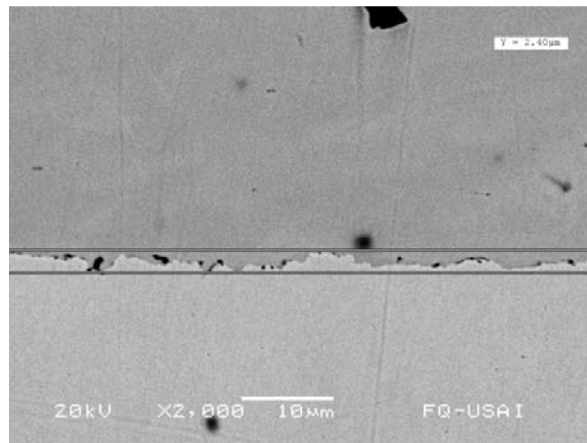
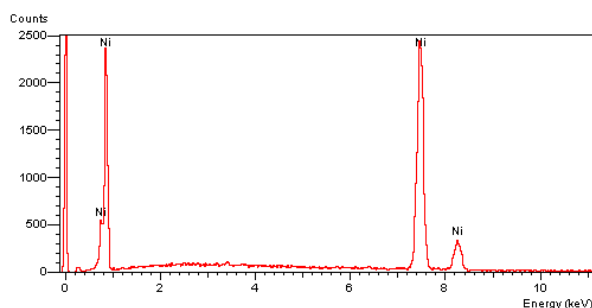


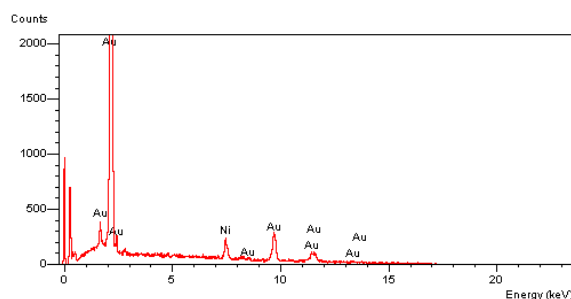
Figura 44. Perfil de anclaje entre el acero inoxidable AISI 304 y el depósito de Níquel.

La buena calidad de los recubrimientos de níquel y oro-níquel se comprobó con un análisis químico elemental realizado con el sistema EDX integrado al microscopio electrónico de barrido de la facultad de química de la UNAM. Los resultados del análisis químico realizado a los recubrimientos de níquel y oro-níquel se muestran en la Figuras 45 y 46.



*Figura 45. Análisis químico elemental realizado al recubrimiento de níquel realizado sobre el acero inoxidable AISI 304.*

Como se puede observar en la Figura 45, el recubrimiento de níquel cumple muy bien la función de proteger al acero inoxidable, ya que como se muestra en el análisis químico elemental el único elemento encontrado al realizar un barrido sobre la muestra con el SEM en el depósito fue níquel y no se aprecia hierro, cromo u otro metal presentes en la aleación del acero inoxidable.



*Figura 46. Análisis químico elemental realizado al recubrimiento de oro-níquel realizado sobre el recubrimiento de níquel previamente depositado sobre el acero inoxidable AISI 304.*

De la misma manera que con el recubrimiento de níquel, el análisis químico elemental de la Figura 46 realizado sobre el recubrimiento oro-níquel, muestra la buena calidad del depósito y la protección efectiva que se hace al acero inoxidable. En el análisis los únicos elementos encontrados fueron oro y un poco de níquel propio de la aleación utilizada en el depósito de oro, por lo que

se puede asegurar que ambos recubrimientos protegerán adecuadamente al acero del ambiente corrosivo en que operarán las placas colectoras de corriente.

#### **4.7 Mediciones Electroquímicas**

- Potencial a circuito abierto vs tiempo – estabilidad

El desarrollo de materiales para desarrollar competitivamente esta tecnología, permitirá la construcción de *stacks* más compactos, ligeros y durables, haciéndose necesario el estudio de materiales capaces de resistir los ambientes contenidos dentro de las celdas de combustible.

Como se ha demostrado en la literatura<sup>[70]</sup>, el níquel es un excelente conductor eléctrico, sin embargo, su forma metálica pura expone muy poca resistencia a la corrosión bajo ambientes ácidos por lo que presentaría un desempeño deplorable al ser implementado directamente dentro de una celda de combustible; no obstante, la combinación del níquel como elemento aleante con otros metales, ha demostrado ser capaz de soportar ataques químicos permitiendo utilizar estos materiales para la elaboración de estructuras resistentes a la corrosión, o como sustrato para el depósito de otro metal.

En la Figura 47 y 48 se observan las curvas E vs SHE vs t para cada material estudiado. Este tipo de pruebas se realizaron con el fin de obtener y describir cómo se comporta el potencial del material en el dominio del tiempo (ruido electroquímico), inmerso en el ambiente extremo similar al que se encontraría en el interior de una celda de combustible [0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], a una temperatura de 25 y 70°C respectivamente.

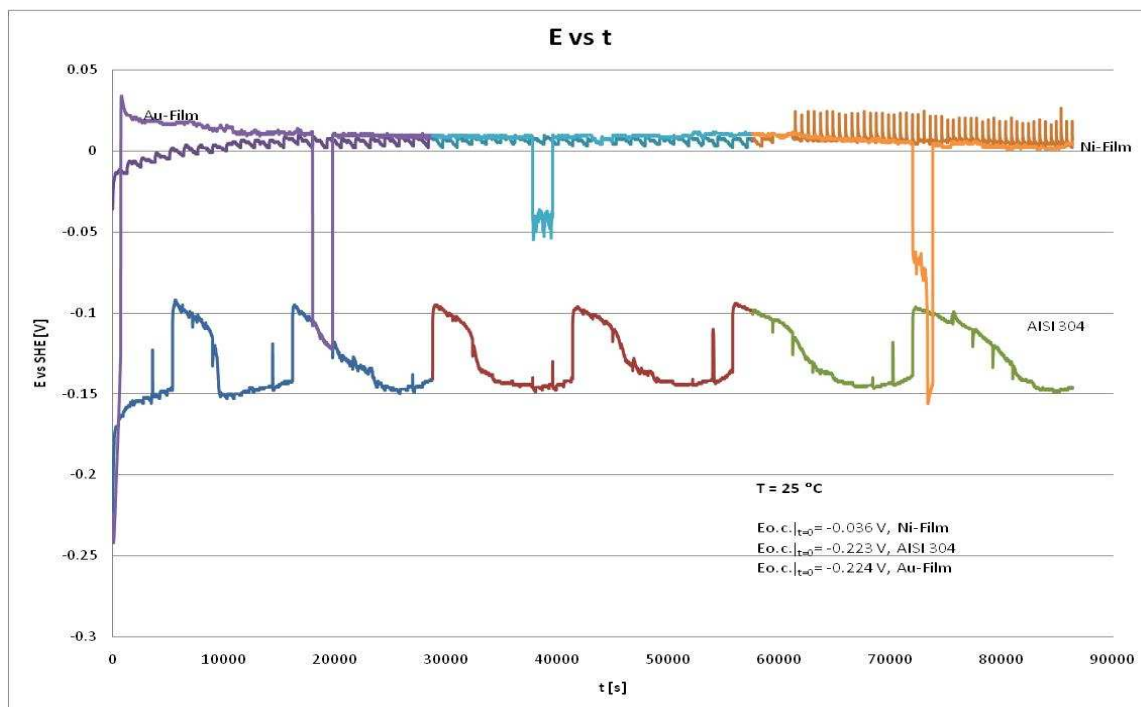


Figura 47. Curvas E vs SHE [V] vs t[s] a T= 25°C del AISI 304, AISI 304+Ni-Film, AISI 304+Ni-Film+Au-Film en una solución 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

En la Figura 47, se observa una clara inestabilidad en el potencial de cada material. En el caso del AISI 304 se observa una conducta periódica de baja frecuencia (aproximadamente cada 10000 segundos) en donde el potencial, inicialmente alrededor de -0.15V posterior al transitorio inicial, sufre un repentino aumento seguido de una disminución gradual aproximadamente al valor original. La magnitud del cambio repentino del potencial es aproximadamente de unos 55mV en todos los casos. En el periodo de prueba el número de ciclos fue de aprox. 6 veces. A una escala más ampliada del gráfico existen otros eventos de mayor frecuencia típicos de picadura y representados por una caída repentina de potencial y una recuperación exponencial. En el caso del electrodo de níquel después del transitorio inicial el potencial medido fue de alrededor de 0V. Este electrodo de níquel parece no mostrar una variación significativa en su valor promedio a lo largo del tiempo y hasta final de la prueba. Sin embargo, la actividad en la superficie es muy alta lo cual se ve reflejado por los rizados de baja amplitud a lo largo de la serie de tiempo hasta aproximadamente 62000s. Después de este periodo la actividad se incrementa con transitorios positivos de mayor amplitud (aprox. 20mV) y mayor frecuencia,



mostrando una actividad más intensa. En el caso del recubrimiento Au-Ni depositado sobre níquel, el valor de potencial a circuito abierto también es similar al electrodo de níquel (alrededor de 0.02V), sin embargo en este caso el potencial se mantuvo más estable sin eventos periódicos, a excepción de tres eventos aislados (a 20000s, 40000s y 73000s), en donde el potencial de electrodo cayó a valores más negativos durante unos 1800s. Esta caída llegó en dos de los tres casos a valores similares a los del acero inoxidable, posterior a lo cual el potencial de electrodo regresó a su valor original.

El recubrimiento Au-Ni presenta valores de potencial más homogéneos durante periodos más largos de tiempo; sin embargo, se encuentran 3 variaciones a lo largo de la prueba mostrando tal vez algún defecto en la superficie de los recubrimientos llegando tal vez hasta el metal base haciéndose presente en la variación del potencial.

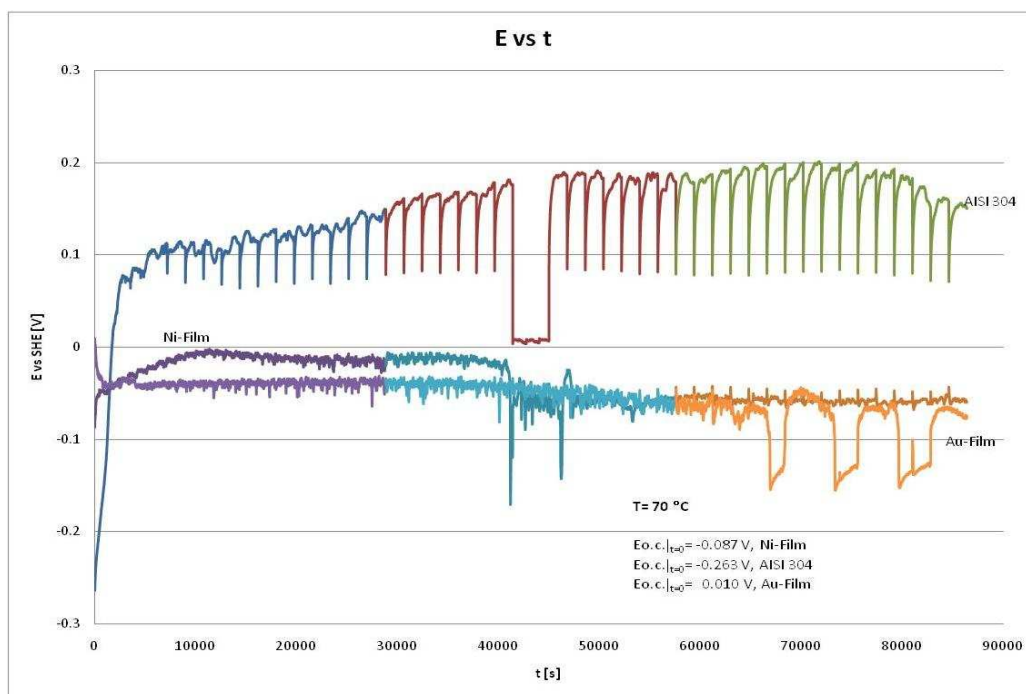


Figura 48. Curvas  $E$  vs SHE [V] vs  $t$ [s] a  $T=70^{\circ}\text{C}$  del AISI 304, AISI 304+Ni-Film, AISI 304+Ni-Film+Au-Film en una solución  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$

Los resultados a  $70^{\circ}\text{C}$  en la figura 48 muestran que los metales sometidos en este ambiente presentan mayor actividad que a  $25^{\circ}\text{C}$ , ya que durante el tiempo que duró la prueba en los tres casos el potencial mostró eventos transitorios de diferentes frecuencias. Una mayor temperatura aumenta la cinética de las

reacciones dando lugar a una capa pasiva superficial inestable en el material, rompiéndose y formándose mientras transcurría el tiempo en la prueba. El acero inoxidable presenta una cierta tendencia de picadura a eventos periódicos en este medio a periodos de alta frecuencia mostrando una despasivación con una recuperación exponencial (aprox. cada 200s). Alrededor de los 40000s se mostró un evento aislado de mayor estabilidad durante unos 600s, volviendo al comportamiento periódico de picado.

En el caso de recubrimiento de níquel se presentan transitorios de alta frecuencia y baja amplitud, mostrando un comportamiento similar a una corrosión generalizada del electrodo. Sin embargo poco antes de los 60000s, aunque el voltaje se mantiene muy constante se presentan pequeños eventos periódicos de menor frecuencia comparado con este material a 25°C.

En el caso del electrodo de oro-níquel el patrón del potencial a circuito abierto se posiciona en alrededor de -0.05V, un valor más activo que a 25°C. En general la serie de tiempo muestra una “huella” asociada a una corrosión generalizada del electrodo con algunos eventos aislados de caída de voltaje y retorno de este valor al valor promedio mostrado a lo largo de la prueba

En general, las pruebas de estabilidad a una temperatura de 70°C muestran una mayor actividad comparada con la de 25°C. El acero inoxidable a 70°C presenta actividad por picado en el medio a potenciales mas positivos que a 25°C. En el caso del electrodo de níquel, una mayor temperatura movió al potencial hacia valores más activos y en el caso del electrodo oro-níquel sucede lo mismo. Curiosamente del trazo de potencial contra tiempo para ambos casos níquel y oro-níquel eventos localizados son más evidentes a 25°C, mientras que a 70°C se muestra más como una corrosión generalizada.

- Valores de corrosión instantánea – Rp

En la Tabla 18, se presentan los resultados obtenidos de medición de Rp al promediar 48 mediciones lecturas de Rp que se hicieron durante la prueba (24 Hr) cada 30min. El cálculo de la velocidad de corrosión se realizó mediante la ecuación de Stern & Geary (Ec.18), suponiendo un control activacional, con B= 26 mV como pendiente de Tafel.

Como se mencionó con anterioridad el potencial a circuito abierto, al cual se midieron las resistencias a la polarización, no fue estable durante la prueba dando como resultado similares oscilaciones al calcular este parámetro cada 30min. El hecho de que estos potenciales no fueran totalmente estacionarios hace difícil la interpretación tanto de  $R_p$  como de velocidad de corrosión ( $i_{corr}$ ), especialmente para los casos en los que el trazo de potencial contra tiempo muestra transitorios, de ahí la conveniencia de utilizar valores promedio para ambos casos.

**Tabla 18.** Resultados de  $R_p$ ,  $i_{corr}$  y velocidad de corrosión para AISI 304, AISI 304 +Ni-Film, AISI 304 +Ni-Film+Au-Film a  $T=25^\circ\text{C}$  y  $T=70^\circ\text{C}$  en una solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [0.5M].

Material	$R_p$ , $T=25^\circ\text{C}$ (ohm*cm <sup>2</sup> )	$R_p$ , $T=70^\circ\text{C}$ (ohm*cm <sup>2</sup> )	$i_{corr}$ $T=25^\circ\text{C}$ (A/cm <sup>2</sup> ),	$i_{corr}$ $T=70^\circ\text{C}$ (A/cm <sup>2</sup> ),	Velocidad de corrosión $T=25^\circ\text{C}$ (mmpy)	Velocidad de corrosion $T=70^\circ\text{C}$ (mmpy)
AISI 304	9167.1545	21.5616	1.23E-06	5.24E-04	0.0141	6.0033
AISI 304 +Ni-Film	1183.7849	559.2906	9.54E-06	2.02E-05	0.1033	0.2186
AISI 304 +Ni- Film+Au- Film	1473.0860	4406.4943	7.66E-06	2.56E-06	0.0856	0.0286

Al comparar los valores obtenidos en la Tabla 18, se observa que a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , el acero inoxidable parece tener una mejor resistencia a la corrosión en este medio que los recubrimientos de Ni y Au-Ni, pero al compararlo con los valores obtenidos a  $70^\circ\text{C}$ , se observa una clara ventaja del recubrimiento Au-Ni, y este valor representa una mejor protección que el acero. Cabe señalar que la temperatura de operación de la celda es  $70^\circ\text{C}$ , lo cual nos da un estimado de su protección si se presentaran estas condiciones extremas de pH. Estas pruebas de inmersión son en realidad un caso extremo de condiciones agresivas existentes en una celda de combustible. En la práctica no se esperaría un contacto físico directo entre la placa colectora de corriente (objeto de este trabajo) y la membrana ácida o electrolito sólido, por lo que la velocidades instantáneas de corrosión estimadas mediante  $R_p$  deberán

tomarse con cautela y solo como referencia de un caso extremo. Por ello los valores de  $R_p$  en este trabajo tienen un propósito comparativo.

- Curvas de Polarización

En la Figura 49 pueden observarse las curvas de polarización que se obtuvieron de cada uno de los 3 materiales en estudio (AISI 304, AISI 304+ Ni-Film, AISI 304+ Ni-Film+ Au-Film) en una solución de  $H_2SO_4$  0.5 M y una temperatura de 70°C.

Como puede observarse en la Figura 49, las curvas correspondientes a Au-Ni y Ni son muy similares. Ambas muestran potenciales de corrosión cercanos (-0.08V para Ni y 0.0V para Au). Ambos metales muestran actividad a mayores potenciales (anódicos) con una primera etapa de pasivación seguida de una reactivación, con valores de corriente mucho más altos para el níquel para potenciales. En una segunda pasivación ambos metales llegan a valores logarítmicos de densidades de corriente similares (alrededor de 0.3). Por otra parte, el acero inoxidable presenta una mayor inestabilidad comparado con oro-níquel y níquel en la región anódica. Esto es evidenciado por una curva menos suavizada a pesar de los valores menores de densidad de corriente. En general todo el tiempo parece ir llegando a una pasivación similar en orden de magnitud a la corriente del Ni y del Au-Ni. Es de esperarse que el inoxidable eventualmente sufra picaduras en este medio ( $H_2SO_4$  [0.5 M] y 70°C) a pesar de los bajos valores de densidad de corriente. Por ahora basta decir que el caso del contacto de este medio ácido con las placas colectoras es poco probable pero servirá de referencia, mientras que la presencia de agua desionizada podría estar en contacto con la superficie de las placas colectoras.

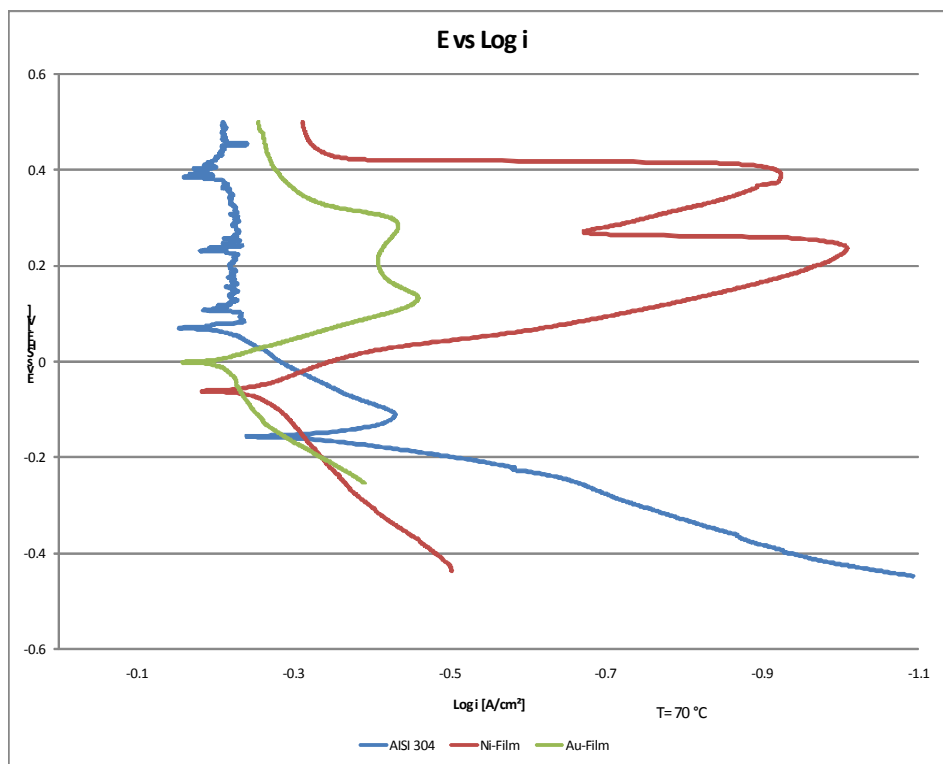


Figura 49. Curvas de Polarización realizadas al AISI 304, al AISI 304 con recubrimiento de níquel y al AISI 304 con recubrimiento de oro- níquel empleando como electrolito una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M a 70° C.

En la misma figura se pueden apreciar las regiones catódicas para los 3 materiales. En el caso del Ni y Au-Ni, ambas curvas catódicas muestran pendientes y valores similares, sin embargo la curva catódica del acero inoxidable presenta mayor pendiente en la zona catódica por lo que la reacción complementaria a un proceso de corrosión de este acero (reducción de protones en este medio ácido) no limitaría la reacción de oxidación del metal. A diferencia del caso del níquel en donde el proceso de corrosión está limitado por la reacción catódica, el proceso de corrosión de un acero inoxidable está dominado por la reacción anódica. Para el recubrimiento oro-níquel ambas reacciones anódica- catódica son similares.

- Mediciones de impedancia

Al igual que en el caso de las mediciones de R<sub>p</sub> y de estabilidad del potencial a circuito abierto, las curvas de polarización deben ser siempre utilizadas de manera complementaria a otras técnicas electroquímicas.

La resistencia a la polarización también puede ser medida mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), como se observó en los fundamentos teóricos del capítulo 2, siendo utilizada con efectividad en la medición de  $R_p$  y para la determinación de mecanismos de corrosión donde esto es posible.

En la Figura 50 y 51 se presentan los resultados obtenidos de mediciones de EIS realizados en los materiales ya descritos a una temperatura de 25 y 70°C respectivamente. En esas mismas figuras se presentan las medidas de impedancia a tres condiciones de potencial (circuito abierto, 0.4V vs SHE y 1.2V vs SHE). Los valores de 0.4 y 1.2 V vs SHE se seleccionaron como representativos de potenciales positivos (oxidantes) a los que una placa colectora de corriente estaría sometida bajo condiciones de operación y de circuito abierto de la celda de combustible en particular del lado catódico.

En la Figura 50, en el diagrama de Nyquist a circuito abierto se observa que el recubrimiento de Au-Ni, presenta una mayor impedancia en todo el rango de frecuencias comparado con los depósitos de níquel y con el sustrato de AISI 304, mientras que el espectro de impedancia del níquel es mayor y en forma de semicírculo que el espectro del AISI 304. El AISI 304 muestra un diagrama de Nyquist típico de un circuito RC (semicircular) del cual se puede aproximar el valor de  $R_p$ , asumiendo un modelo de un capacitor  $C_{dl}$  que representa la doble capa formada sobre el electrodo en paralelo con una resistencia  $R_{ct}$ , representando la resistencia a la transferencia de carga ambas en serie con la resistencia del electrolito  $R_s$ . Este comportamiento es claramente mostrado en el diagrama de Bode por el pico máximo mostrado en la línea negra.

En el caso de la película de níquel el diagrama de Nyquist presenta un semicírculo mayor gracias a la protección que le otorga al sustrato. Sin embargo es posible identificar otro semicírculo menor a altas frecuencias, hecho evidenciado por dos puntos máximos (por lo tanto dos  $R_c$ 's de ángulo de fase en el diagrama de Bode. Esto podría representar un circuito  $R_c$  formado entre la superficie del níquel y la solución y otro circuito  $R_c$  quizás asociado a los posibles poros o imperfecciones del recubrimiento. Finalmente el diagrama de Nyquist para el recubrimiento de oro- níquel es de una magnitud mucho

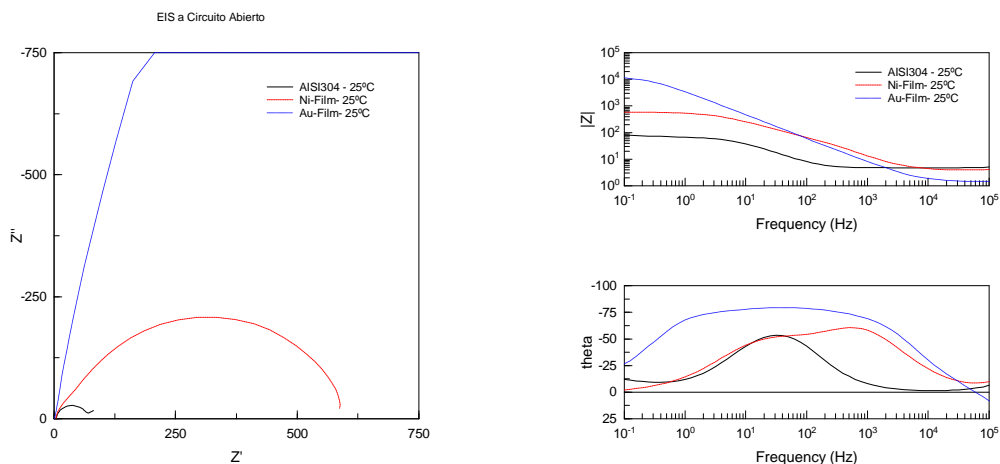
mayor (fuera de la escala) y no es claro si se trata de un solo circuito Rc o de varios.

Al polarizar a 0.4 V vs SHE, se observa en el diagrama de Nyquist que el recubrimiento de Ni, presenta un segundo proceso a bajas frecuencias. En general la impedancia de este electrodo es menor al compararla con el AISI 304 y el recubrimiento Au-Ni. En el caso del recubrimiento Au-Ni a un potencial de 0.4V vs SHE el modulo de impedancia es mayor en el rango de baja frecuencia de 1 a 0.1Hz. Arriba de 1Hz el modulo de la impedancia tiene un comportamiento prácticamente similar a circuito abierto. A 0.1Hz el modulo de la impedancia es mayor en un orden de magnitud que el observado a circuito abierto.

En el caso de AISI 304 y el recubrimiento Au-Ni al polarizar a 0.4 vs SHE el modulo de la impedancia en el diagrama de Bode es muy similar, observando en el grafico del ángulo de fase vs frecuencia un posible cambio en la pendiente asociada posiblemente a otro circuito Rc en ambos casos.

Al polarizar a 1.2V vs SHE el recubrimiento Au-Ni presenta un segundo proceso a bajas frecuencias obteniendo un valor en la magnitud de la impedancia menor que el recubrimiento de Ni y el acero inoxidable.

El modulo de la impedancia entre el recubrimiento de níquel y el AISI 304 son del mismo orden de magnitud en prácticamente todo el rango de frecuencias.



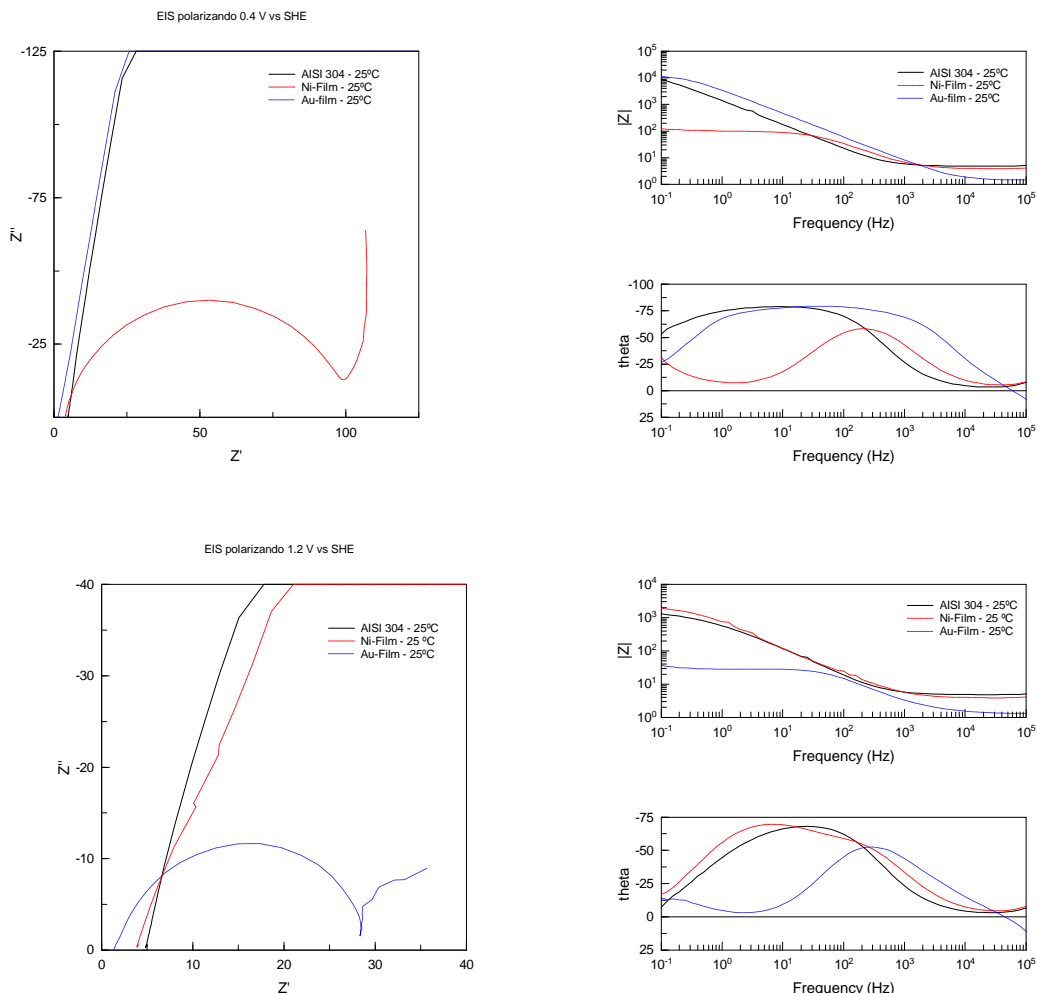


Figura 50. Pruebas EIS a circuito abierto, polarizando a 0.4 V vs ENH y 1.2 V vs SHE a  $T=25^{\circ}\text{C}$

En la Figura 51 se observa que a circuito abierto en el diagrama de Nyquist el recubrimiento Au-Ni presenta una mayor impedancia que en los otros dos metales, mientras que el AISI 304 presenta una posible absorción de especies a altas frecuencias, a su vez el Ni-Film a bajas frecuencias presenta un segundo proceso a estas condiciones.

Al polarizar a 0.4 V vs SHE, se observa en el diagrama de Nyquist en términos generales que el recubrimiento Au-Ni presenta una mayor impedancia seguida por el Ni-Film y el AISI 304. Al comparar el modulo de impedancia para los tres materiales se muestra que ambos son del mismo orden de magnitud. En términos de procesos, tanto en recubrimiento Au-Ni como en Ni, éstos son

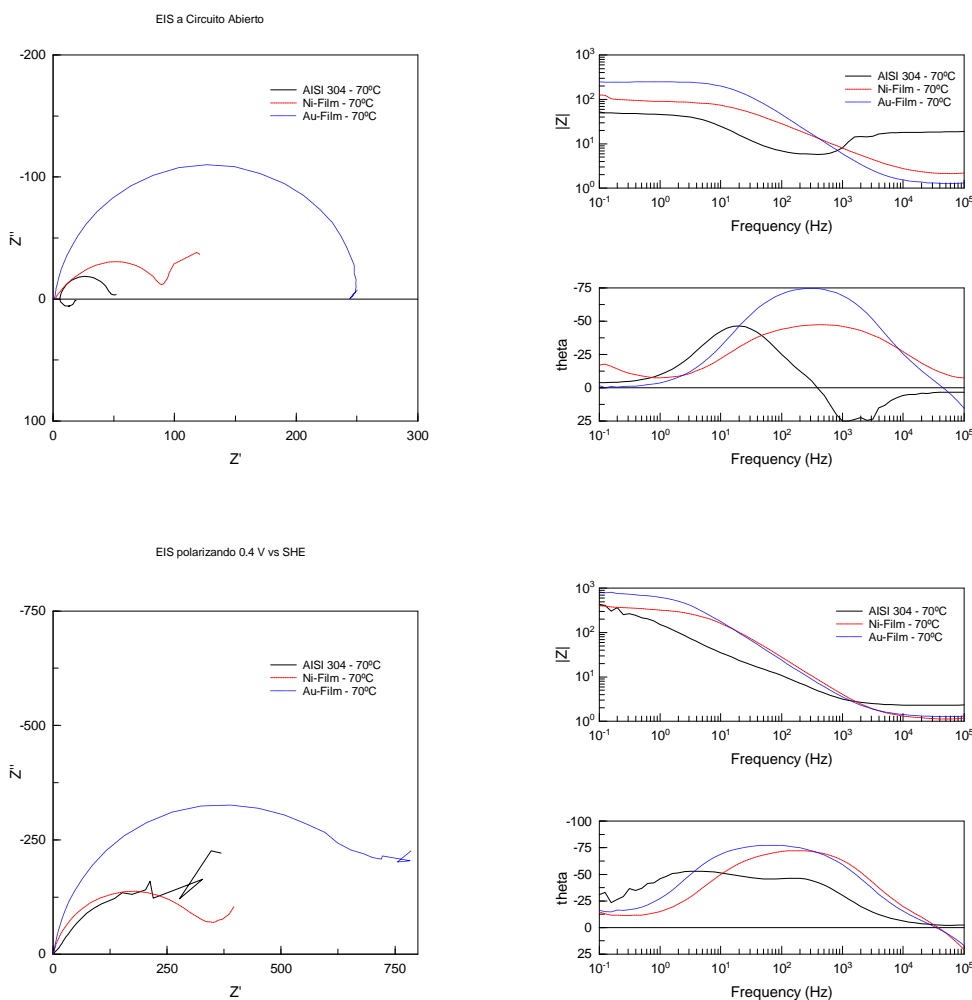


similares con quizás uno o dos circuitos RC's, ya que no es fácil de apreciar con otro modelo o componente eléctrico.

Dada la inestabilidad de AISI 304 en la solución por su mayor actividad comparada con la de los otros dos materiales se observó mucha dispersión de datos a bajas frecuencias.

Al polarizar a 1.2 V vs SHE, el AISI 304 presenta una mayor impedancia que los otros dos materiales.

En las figura 53, se presentan los diagramas complejos agrupados por material y temperatura para propósitos comparativos.



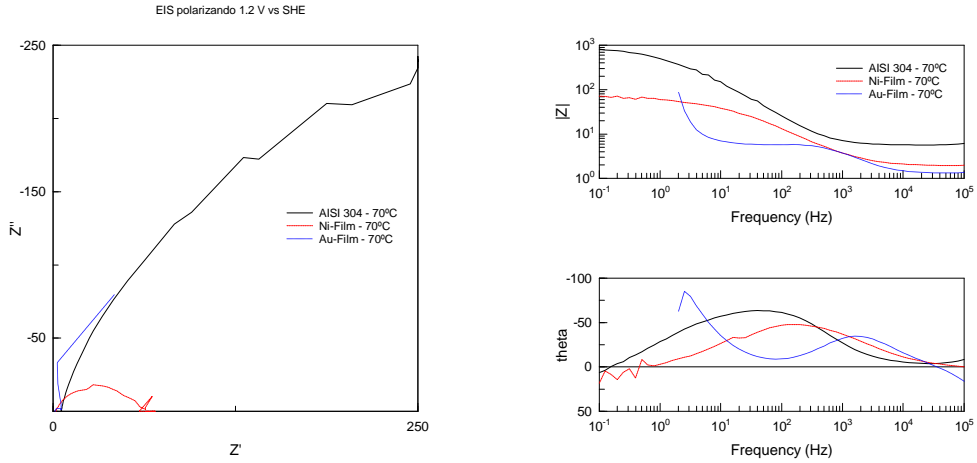
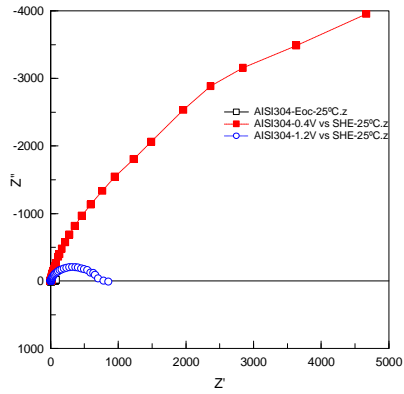
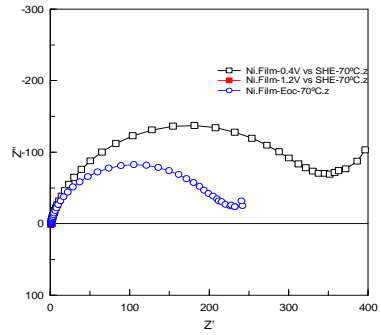
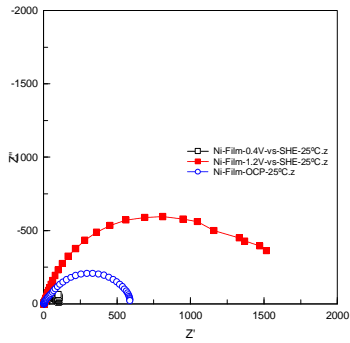
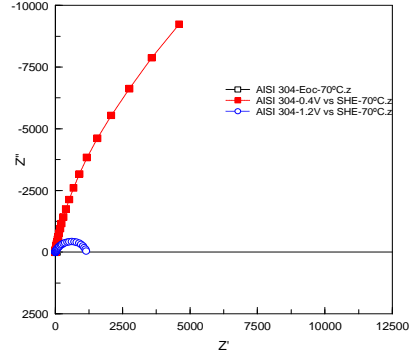


Figura 51. Pruebas EIS circuito abierto, polarizando a 0.4 V vs ENH y 1.2 V vs SHE a T=70°C

a)



b)



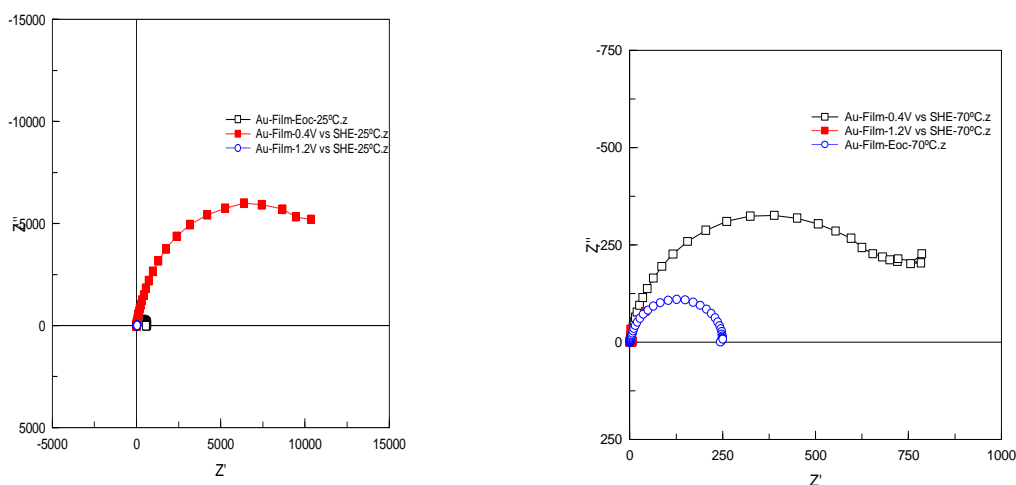


Figura 52. Diagrama de Nyquist a circuito abierto, polarizando a 0.4 V vs SHE y 1.2 V vs SHE a  $T=25^{\circ}\text{C}$ a) y  $T=70^{\circ}\text{C}$ b)

En la Tabla 19 se muestran los valores de  $R_p$  y  $R_s$  obtenidos del diagrama de Nyquist utilizando el software Zplot del potenciostato solartron, con el cual se realizaron estas pruebas, a una temperatura de 25 y  $70^{\circ}\text{C}$  (ver Figura 52). En esta tabla se incluyen valores de resistencia del poro que pudiera manifestarse a partir de un segundo semicírculo a partir de los diagramas de Nyquist ajustados a un circuito RC propuesto por el software. Se hablará de posibles defectos del recubrimiento de Ni y Au-Ni análogos a los poros de recubrimientos orgánicos, sin embargo, en realidad podrían ser tratados como material del sustrato expuesto a la solución, por lo tanto un segundo circuito RC y no necesariamente un simple poro.

Al comparar los valores obtenidos en la Tabla 19, se observa que a una temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  y  $70^{\circ}\text{C}$ , el acero inoxidable parece tener una mejor resistencia a la corrosión (mayores valores de  $R_p$ ) a 0.4V vs SHE que a circuito abierto y que a 1.2V vs SHE en este medio. Sin embargo la inspección visual del material revela cierto grado de ataque.

Para el recubrimiento de Ni a  $25^{\circ}\text{C}$ , un mayor valor de  $R_p$  es reportado al polarizar a 1.2V vs SHE, seguido del valor a circuito abierto y por ultimo el valor de  $R_p$  a 1.2V vs SHE, esta ultima condición mostro en el material una enorme picadura. A  $70^{\circ}\text{C}$  el mayor valor reportado es al potencial al cual opera la celda (0.4V vs SHE).

**Tabla 19.** Valores de Rp y Rs a partir de los Diagramas de Nyquist.

Material	EIS a:	Rp [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] T= 25 °C	Rp <sub>poro</sub> [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] T= 25 °C	Rp [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] T=70°C	Rp <sub>poro</sub> [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] T= 70 °C	Rs [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] T= 25 °C	Rs [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] T=70°C
AISI 304	Eoc	61.27	-	47.91	-	4.536	5.834
	0.4V vs SHE	7539	-	28078	-	4.659	5.612
	1.2V vs SHE	631.3	-	1175	-	4.555	4.68
Ni-Film	Eoc	626.8	-	208.4	-	2.146	1.174
	0.4V vs SHE	99.55	142.4	341.9	762.9	3.798	1.133
	1.2V vs SHE	1602	1109	0.834	-	5.009	1.28
Au-Film	Eoc	684.4	-	252.9	-	1.164	1.288
	0.4V vs SHE	14262	-	777.8	-	1.487	1.311
	1.2V vs SHE	29.53	18.21	4.756	203.1	1.448	1.317

El recubrimiento Au-Ni a 25°C y 70°C, presenta una buena resistencia a la corrosión a 0.4V vs SHE observando una ventaja respecto al recubrimiento de Ni. No obstante aunque el AISI 304 pareciera tener mejores valores de resistencia a la corrosión a estas condiciones, el acero se vio fuertemente activo en este medio, mostrando picaduras en su superficie y mostrando disolución en el electrolito.

#### **4.8 Costo de fabricación de placas colectoras de corriente**

Tomando como base los resultados obtenidos en la fabricación de las placas colectoras de corriente en este trabajo de tesis, el costo de fabricación de cada placa oscilaría entre los \$3,418 pesos mexicanos. Este costo solo refleja el gasto realizado en la compra de los productos químicos utilizados en la

elaboración del baño de Watt para el electrodeposición de níquel, la compra del níquel electrolítico para la fabricación de los dos electrodos de níquel, los reactivos para la elaboración del baño de oro-níquel y los gastos de consumo eléctrico en los dos procesos de electrodeposición. En la Tabla 20 se da el desglose detallado de cada uno de los conceptos antes mencionados. Los costos de mano de obra y de la infraestructura necesaria en los procesos de electrodeposición no están incluidos.

**Tabla 20.** Desglose de costo de fabricación de placas colectoras de corriente de 58cm<sup>2</sup> de área.

Concepto	Costo
Costo de la placa de AISI 304	3.30
Costo del baño de Watt de níquel (2 L)	\$1,289.00
Costo de fabricación de electrodos de Ni	\$993.00
Costo eléctrico para depositar Ni	\$5.00
Costo baño de oro-níquel	\$1,127.00
Costo eléctrico para depositar oro-níquel	\$1.30
Costo total de fabricación	\$3,418.60

Para el cálculo del costo de consumo eléctrico se utilizó un precio de \$1.75/kWh tomado de la página de internet de CFE<sup>[78]</sup>, considerando un consumo medio de una empresa pequeña instalada en el estado de Morelos. En la Tabla 21 se muestra la comparación del costo de las placas colectoras de corriente fabricadas en esta tesis con las comerciales.

**Tabla 21.** Comparación de costo de placas colectoras de corriente con área de 58cm<sup>2</sup>.

Concepto	Costo en USD
*Placa colectora de corriente fabricada en el IIE	\$262
Placa de cobre con recubrimiento de oro (Electrochem) <sup>[79]</sup>	\$357
Placa de cobre con recubrimiento de oro (Fuel Cell Mart) <sup>[80]</sup>	\$285

\*Nota: Los elementos que componen la placa colectora del IIE son: placa de acero inoxidable AISI 304 con recubrimientos de níquel y oro-níquel. El tipo de cambio peso/dólar utilizado aquí fue de \$13.00 pesos por dólar.

Como se observa en la Tabla 21, el costo de las placas colectoras fabricadas en el IIE es menor al que se pueden conseguir en el mercado. Cabe aclarar que la comparación de costos de las placas colectoras de corriente debe hacerse tomando en cuenta que en el costo de la placa colectora fabricada en el IIE, el concepto de reactivos representa cerca del 99% del costo de la placa. Tanto el baño de Watt como los electrodos de níquel y el baño de oro-níquel pueden ser utilizados para realizar diversos depósitos, por lo que este costo puede resultar mucho menor al que aquí se reporta.

## CAPÍTULO 5 Conclusiones y Recomendaciones

### **5.1 Conclusiones**

Con base en las actividades realizadas en este trabajo de tesis y a los resultados obtenidos en la fabricación de placas colectoras de corriente para una celda de combustible tipo PEM, se tienen las siguientes conclusiones:

1. Partiendo de la información encontrada en la literatura para el depósito de níquel se adecuaron los parámetros operativos para su depósito sobre acero inoxidable, obteniéndose una metodología aceptable mediante la cual es posible obtener recubrimientos de níquel de alrededor de  $18\mu\text{m}$  de muy buena calidad y con excelente grado de reproducibilidad.
2. Mediante la técnica de cronoamperometría fue posible obtener la densidad de corriente más adecuada ( $0.027\text{ A/cm}^2$ ) para obtener una buena calidad del recubrimiento de níquel controlando la evolución de hidrógeno.
3. Aparte de la densidad de corriente que juega un papel importante en el proceso de electrodeposición de níquel, el proceso de preparación superficial del sustrato, la temperatura de operación, el valor de pH y la agitación del baño de Watt son parámetros fundamentales que afectan directamente la calidad y las características del recubrimiento de níquel.
4. El recubrimiento de níquel sobre el acero inoxidable obtenido tiene una excelente adhesión (0% de desprendimiento correspondiendo a un nivel 5B en base a la norma ASTM D-3359-02) y un espesor de aproximadamente  $18\mu\text{m}$  que es adecuado para proteger al acero de acuerdo al uso que tendrá en la celda de combustible.
5. Los recubrimientos de níquel y oro-níquel depositados sobre el acero inoxidable AISI 304 incrementaron sus propiedades de dureza y conductividad en alrededor de un 30% para ambos casos.
6. La morfología superficial tanto del recubrimiento de níquel como del oro-níquel son muy homogéneas y prácticamente libres de poros y

heterogeneidades como lo demuestran los análisis realizados en SEM y EDX.

7. Con base en las características obtenidas de los recubrimientos de níquel y oro-níquel se puede asegurar que éstos protegerán de manera adecuada al acero inoxidable del ambiente corrosivo al que estará expuesto en un stack de celdas de combustible.
8. Se realizaron curvas de polarización a 70°C para los tres materiales mostrando una actividad inicial similar en los tres pero con una inmediata pasivación del inoxidable. En el caso de los recubrimientos de níquel y oro-níquel la forma de las curvas fue muy similar siendo mucho más activo el recubrimiento de níquel. La pasividad del inoxidable fue relativa ya que se mostró mucha inestabilidad de la zona pasiva. El recubrimiento oro-níquel presentó mayores corrientes pero mayor estabilidad a partir de 0.4V vs SHE en el sentido anódico.
9. En el caso del recubrimiento de níquel y oro-níquel la región catódica fue muy similar y aparentemente podría ser un proceso limitante en la corrosión de ambos materiales. En el caso de Inoxidable la actividad catódica fue mucho mayor y pareciera no significar una limitante para el proceso anódico.
10. En las pruebas de potencial contra tiempo a una temperatura de 70°C se observó una mayor actividad comparada con la de 25°C. El acero inoxidable a 70°C presenta actividad por picado a potenciales más positivos.
11. En el caso del electrodo de níquel, una mayor temperatura movió al potencial hacia valores más activos y en el caso del electrodo oro-níquel sucede lo mismo. Curiosamente del trazo de potencial contra tiempo para ambos casos níquel y oro-níquel eventos localizados son más evidentes a 25°C, mientras que a 70°C se muestra más como una corrosión generalizada.
12. De las mediciones de  $R_p$  a lo largo de la prueba cronopotenciométrica, la inestabilidad del potencial no permitió tener confianza en los valores de  $R_p$  y por lo tanto los valores de  $i_{corr}$ .



13. A circuito abierto los mayores valores de  $R_p$  a una temperatura de 25°C y 70°C fueron del recubrimiento oro-níquel seguido por el recubrimiento de níquel y el AISI 304.
14. Al polarizar a 0.4 V vs SHE los mayores valores de  $R_p$  a una temperatura de 25°C fueron del recubrimiento oro-níquel seguido por el AISI 304 y el recubrimiento de níquel, mientras que a una temperatura de 70°C el material que presentó mayor resistencia a la polarización fue el AISI 304 seguido del recubrimiento oro-níquel y el recubrimiento de níquel.
15. Al polarizar a 1.2 V vs SHE los mayores valores de  $R_p$  a una temperatura de 25°C fueron del recubrimiento de níquel seguido del AISI 304 y el recubrimiento oro-níquel, mientras que a una temperatura de 70°C el material que presentó mayor resistencia a la polarización fue el AISI 304 seguido del recubrimiento oro-níquel y el recubrimiento de níquel.
16. El costo de las placas colectoras de corriente de 58 cm<sup>2</sup> de área fabricadas en el IIE oscila entre los 262 USD, el cual es menor a lo que se ofrece comercialmente (entre 357 y 285 USD).

## **5.2 Recomendaciones**

1. Caracterizar las placas colectoras de corriente fabricadas en este trabajo en el stack de celdas de combustibles de 1 kW de potencia nominal para corroborar el buen desempeño que se tiene esperado de las mismas.
2. Continuar la investigación del proceso de electrodeposición de oro, el cual no pudo realizarse exitosamente en este trabajo por las situaciones que se mencionan en el capítulo 4 de este documento.
3. Proponer nuevos materiales económicamente viables para la fabricación de las placas colectoras de corriente mediante otras técnicas de manufactura que puedan ser utilizados en la tecnología de las celdas de combustible tipo PEM.

- [1] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), By EG&G Technical Services, Inc.
- [2] Kim J-H., Kim Y-H., Jung Y-J., Yoo H-J., Kim J-S., Lee Y-Y., *Development of Stainless Steel for PEMFC Bipolar Plate Applications*, Fuel cell seminar and exposition 2007.
- [3] By EG&G, *Fuel Cell Handbook*, Seventh Edition, Technical Services, Inc.
- [4] Larminie J., Dicks A., *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd., 2000, p 1-108, 181-228.
- [5] Kordesh K., Simader G., *Fuel cells and their applications*, VCH, Germany, 1996.
- [6] Cano U., Rejón L., *A.C. and D.C. measurements of silica-carbon-reinforced polymeric current collector plates*, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 4, 37-40 (2001).
- [7] Woodman A.S., Anderson E.B, *Development of Corrosion-Resistant Coatings for Fuel Cell Bipolar Plates*, Physical Sciences Inc, Vol. 6, 21-24, 1999.
- [8] *Post-molding treatment of current collector plates for fuel cells to improve conductivity*, international publication number: WO2004/086540 A1
- [9] Hentall P.L., Barry Lakeman J., Mepsted G.O., Adcock P.L., Moore J.M., *New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors*, Journal of Power Sources, Volume 80, Issues 1-2, July 1999, Pages 235-241
- [10] <http://www.corrosion-doctors.org/MetalCoatings/Introduction.htm>
- [11] Bunshah R.F., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings - Science, Technology and Applications*, 2nd Edition, 1994.
- [12] Pourbaix M, *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, 1975.
- [13] EPA. *Waste Minimization for Metal Finishing Facilities*. Washington, DC: Office of Solid Waste. 1995.
- [14] Freeman H.J. *Industrial Pollution Prevention Handbook*. New York, NY: McGraw Hill, Inc. 1995.
- [15] Wasa, Kiyotaka, *Thin Film Materials Technology - Sputtering of Compound Materials*, 2004.
- [16] Safranek W.H., *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, A Handbook*, 2nd edition, published by The American Electroplaters and Surface Finishers Soc, 1986.

- [17] Okinaka Y., *Gold Plating Technology*, Ch. 11, Electrochemical Publications, Ltd., 1974.
- [18] ASM Handbook Vol. 5, *Surface Engineering*, 1994.
- [19] Slade, Paul G., *Electrical Contacts*, Principles and Applications, 1999.
- [20] Mroczkowski, Robert S., *Electronic Connector Handbook*, McGraw-Hill, 1998
- [21] Pismenny A., *Stray Current Corrosion of Carbon Steel Electroplated Nickel and Electroless Nickel in an Alkaline Environment*, Master of Applied Science 2001, Department of Metallurgy and Materials Science, University of Toronto, Ca.
- [22] Greenall G. J., Whittington C. M., *Plating*, 53, 217-224, Feb. (1966)
- [23] *Journal of Applied Electrochemistry* (2006) 36:957–972
- [24] Saraby-Reintjes A., Fleischmann M., *Electrochim. Acta* 29 (1984) 557.
- [25] Chassaing E., Jousselein M., Wiart R., *J. Electroanal. Chem.* 157 (1983) 75.
- [26] Song K.D, Kim K.B., Han S.H., Lee H.K., *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 460.
- [27] Lawrence J. Durney, *Electroplating Engineering Handbook*, Pub., Van Nostrand Reinhold, USA, 1984.
- [28] Going for gold Richard Holiday and Paul Goodman report on *gold's growing importance for the modern electronics industry*, IEE Review May 2002.
- [29] Okinaka Y., *Plat. Surf. Finish.* 57 (1970) 914.
- [30] EL-Shazly M. F., Baker K. D., US patent 4 337 091 (1982).
- [31] Lacovangelo C. D., Zarnoch K. P., *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 938.
- [32] Lacovangelo C. D., *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 976.
- [33] Burke A. R., Hough W. V., US patent 4 080 381 (1978).
- [34] Burke A. R., Hough W. V., Hefferan G. T., US patent 4 142 909 (1979).
- [35] Richter F., Gesemann R., Gierth L., Hoyer E., German (East) patent 150 762 (1981).
- [36] R. Gesemann, F. Richter, L. Gierth, E. Hoyer and J. Hartung, German (East) patent 160 284 (1983).
- [37] Little J. L., *Gold Patent Digest* 1 (4), (1983) 15.
- [38] Kato M., Niikura K., Hoshino S., Ohno I., *J. Surf. Finish. Soc. Jnp.* 42 (1991) 729.
- [39] Sato Y., Osawa T., Kaieda K., Kobayakawa K., *Plat. Surf. Finish.* 81 (1994) 74.
- [40] Honma H., Kagaya Y., *J. Electrochem. Soc.* 140 (1994) L135.

- [41] Honma H., Hasegawa A., Hotta S., Hagiwara K, *Plat. Surf. Finish.* 82 (1995) 89.
- [42] Honma H., Hagiwara K., *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 81.
- [43] Watanabe H., Abe S., *Gold wire bondability of electroless gold plating using disfiteaurate complex*, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 525-529.
- [44] Brown N., Douglass E., *A Novel Gold Deposition Process for Wafer Applications*, *Electronics Manufacturing Technology Symposium*, 2003.
- [45] *Metals handbook*, ninth edition, Vol. 5, *surface cleaning*, Finishing and Coating.
- [46] Good R. J., *J. Adhesion*, 8:1 (1976)
- [47] Norma ASTM D-907-70.
- [44] Mattox D. M., *Adhesion Measurement of Thin Films*, Thick Films and Bulk Coatings, Ed. K. L. Mittal, p. 54, ASTM STP 640, American Society for Testing and Materials, 1978.
- [49] Roobol N. R., *Industrial plating Principles and practices*, 2<sup>o</sup> Edition, Hanser Gardner, 1997.
- [50] Hothersall A. W., Leadbeater C. J., *J. Electrodepositors Tech.Soc.*, 14:207
- [51] Mittal K. L., *J. Adhesion Sci. Technol.*, 1:247 (1987)
- [52] Mittal K. L., *Electrocomponent Sci. Technol.*, 3:21 (1976)
- [53] Davies D., Whittaker J. A., *Metallurgical Rev.*, 12:15 (1967); *Metals and Materials*, 1 (1967)
- [54] Valli J., Makela U., Matthews A., *Surf. Eng.*, 2:49 (1986)
- [55] Chapman B. N., *J. Vac. Sci. Technol.*, 11:106 (1974)
- [56] Koshikawa T., Shimizu R., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 7:1303 (1974)
- [57] Vásquez G, Echeverría O, *Introducción a la microscopía Electrónica aplicada a las ciencias biológicas*, FCE, 2000.
- [58] González G, Noguez M. E, *Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por Rayos X característicos*, UNAM, F. Q, 2003.
- [59] Sherrington I., Smith E. H., *Wear*, 125:241 (1988)
- [60] Ferrandino F., *Metal Finish*, 84(5):29 (1986)
- [61] Yaghmour S., Neal W. E. J., *Surf. Technol.*, 25:297 (1985)
- [62] Rajora O. S., Curzon A. E., *Thin Solid Films*, 123:235 (1985)
- [63] Piegari A., Masetti E., *Thin Solid Films*, 124:249 (1985)

- [64] Pliskin W. A., Zanin S. J., *Handbook of Thin Film Technology*, (L.I. Maissel, and R. Glang, eds.), Ch. 11, McGraw-Hill (1970)
- [65] Meas Y, Genescá J., *Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, UNAM, 2001.
- [66] Shreir L., Jarman R. A., *Corrosion*, (3rd Edition), Volumes 1 - 2, 1994.
- [67] DeRenzo D.J., *Corrosion Resistant Materials Handbook*, (4th Edition), William Andrew Publishing, 1985.
- [68] Genescá J., Mendoza J., Duran R., E. Garcia, *Conventional DC Electrochemical Techniques in Corrosion Testing*, XV International Corrosion Congress, Granada, 2002.
- [69] Genescá J., *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*. UNAM, México D.F. 2003.
- [70] Cottis R., Turgoose S.; *Electrochemical Impedance and Noise*, NACE, USA, 1999.
- [71] Bard A.J., Faulkner L., *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley, 1980.
- [72] Scully J., Silverman D., *Electrochemical impedance, Analysis and interpretation*, ASTM, 1993.
- [73] Ross MacDonald J., *Impedance Spectroscopy Emphasizing solid materials and systems*, John Wiley, 1987.
- [74] Watts, O. P., *Trans. Electrochem. Soc.*, 29, 395 1916.
- [75] US patent number 5277790, Jan.11,1994, non-cyanide electroplating solution for gold or alloys thereof.
- [76] Valdes L.B, *Resistivity measurement on Germanium for Transistors, proceedings of the IRE*, 1954.
- [77] Mirkova L., Maurin G. et al, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33: 93-100, 2003
- [78] [www.cfe.gob.mx](http://www.cfe.gob.mx)
- [79] [www.fuelcell.com](http://www.fuelcell.com)
- [80] [www.fuelcellmart.co.kr](http://www.fuelcellmart.co.kr)

Todos los conductores ya sean metálicos o electrolíticos, poseen la capacidad de transportar la electricidad mediante unidades llamadas portadores de carga. En el caso de los metales mediante electrones y en el caso de los conductores electrolíticos mediante iones. Uno de los puntos de estudio de la Electroquímica es el cambio de la naturaleza de los portadores cuando se pone en contacto un metal con un electrolito. En este caso, se observa una acumulación de especies de un lado y otro de la interfase metal/electrolito. Esta acumulación produce un pasaje de corriente a través de la interfase cambiando el tipo de portadores (de electrones a iones o viceversa). Este pasaje de corriente está relacionado con el cambio en la naturaleza o tipo de portadores tiene lugar por medio de una reacción electroquímica. Una reacción electroquímica es aquella que permite el cambio del número de oxidación de una sustancia a nivel de una interfase conductor electrónico/conductor iónico. Por ejemplo; la transformación de ión Fe(II) en ión Fe(III), o de ión  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$  en ión Cr(III). La sustancia transformable también puede ser el mismo conductor electrónico, como por ejemplo, la formación de Ag a partir de Ag(I), o la formación de Cu(II) de Cu metálico. De la misma forma para el caso de metales inertes como por ejemplo Pt y Au, el contacto con un electrolito puede producir la formación de  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2$  como resultado de la descomposición electroquímica del solvente.

En las propias palabras de Faraday; el pasaje de una corriente eléctrica desde un metal a un electrolito, o viceversa, se encuentra acompañado por una reacción electroquímica. En el cátodo ocurre la reacción (I) que llamamos de reducción (ganancia de electrones) y en el ánodo la reacción (II) que llamamos de oxidación o (pérdida de electrones). Dos tipos de iones se pueden encontrar en el electrolito, los iones cargados positivamente, cationes y los cargados negativamente, aniones.

1ª. Ley: la cantidad de una sustancia liberada o depositada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por un electrolito.

$$Q = I \cdot t$$

$$Q = \frac{W \cdot n \cdot F}{P.A}$$

donde:

W = nQ (masa = equivalente electroquímico x la cantidad de electricidad (coulombs))

F = constante de Faraday

P.A. = Peso Atómico

2ª. Ley: las masas de distintos elementos liberados en los electrodos por una misma cantidad de electricidad son directamente proporcionales a sus equivalentes químicos. Esta ley se comprueba conectando en serie varias cubas electrolíticas.

$$\frac{m1}{\text{Peso equivalente 1}} = \frac{m2}{\text{Peso equivalente 2}}$$

Las tecnologías alternativas para recubrimiento metálico tienen varias características en campo común que las distinguen de tecnologías convencionales. Una descripción general de cada característica se presenta a continuación:

- **Energía:** El tratamiento superficial energiza la superficie del objeto de modo que la capa se adhiera. Los métodos de recubrimientos convencionales implican el calentar la pieza entera. Los métodos descritos en esta sección agregan generalmente energía y el material sobre la superficie, manteniendo el *bulk* del objeto relativamente fresco y sin cambiar las características superficiales se modifican con el cambio mínimo a la estructura subyacente del sustrato.
- **Plasmas:** Las tecnologías alternas descritas en este capítulo (a excepción de la *thermal spraying*) utilizan plasma (e.g., nubes de los electrones y de los iones de los cuales las partículas se pueden extraer). Los plasmas son utilizadas para reducir temperaturas de proceso agregando energía cinética a la superficie más que energía térmica.
- **Vacío:** Los tratamientos superficiales avanzados requieren el uso de los compartimientos de vacío para asegurar limpieza y control apropiados. Los procesos de vacío son generalmente más costosos y difíciles de utilizar que procesos en fase acuosa o abiertos a la atmósfera. Instalaciones menos complicados de vacío se esperar que aparezcan en el futuro.

### Thermal Spray Coatings

Los pasos básicos involucrados en algún proceso *thermal spray* son:

- **Preparación del sustrato:** Esto usualmente implica remover grasas y superficies rugosas. Quitar las superficies rugosas es necesario para la mayoría de los procesos *thermal spray* para asegurar una buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato. El método más común usado para realizar esta tarea es el grit blasting con alúmina.
- **Enmascarar:** Enmascarar la pieza reduce la cantidad de rociado después del depósito.
- **Aplicación de recubrimiento:** Las capas del recubrimiento se aplican mediante rociado. Los operadores alimentan los materiales a una llama que los derrite. El material fundido es atomizado por una elevada corriente de aire comprimido a alta velocidad o de otros gases, cubriendo con los materiales el objeto a ser recubierto.

Los parámetros básicos que afectan el depósito de metales mediante la técnica *thermal spray* incluyen la temperatura, la velocidad del jet, el ángulo de impacto, y la cantidad de la partícula de reacción con los gases durante el proceso de depósito. Como en el electrodeposición tradicional, la geometría de la pieza también influye en el recubrimiento superficial de la pieza. Varias industrias utilizan el *thermal spray* como sustituto para la galvanoplastia <sup>[1]</sup>.

Existen tres categorías básicas de *thermal spray* los cuales son: A) combustión antorcha (e.g. *flame spray*, combustible oxy de alta velocidad, y arma de detonación), B) arco eléctrico, y C) arco del plasma, de los cuales se darán solo generalidades de los procesos antes mencionados.

#### A) COMBUSTIÓN ANTORCHA

- **Flame Spraying:** La técnica *Flame Spraying* implica alimentar gas y oxígeno a través de una antorcha de combustión. La material prima para realizar el recubrimiento se alimenta a la llama en forma de polvo o alambre. La capa se calienta cercana a su punto de fusión y es acelerada por la combustión del material. Las gotitas fundidas fluyen juntas en la superficie de la pieza a recubrir para formar la capa de recubrimiento. Los especialistas o *platers* pueden utilizar esta técnica para depositar aleaciones ferrosas, níquel, así como las aleaciones base cobalto y la cerámica. Los depósitos mediante esta técnica, observan relativamente alta porosidad, baja resistencia mecánica al impacto, y espesores limitados entre 0.5 a 3.5 milímetros. Las ventajas incluyen costos de capital bajos, la simplicidad del uso, y la facilidad relativa del entrenamiento del operador. Además, la técnica utiliza los materiales eficientemente y tiene requerimientos de mantenimiento bajos.
- **Combustible Oxy de alta velocidad:** Con los sistemas oxy de alta velocidad del combustible (HVOF), la capa se calienta cercano al punto de fusión y es depositada por una corriente a alta velocidad del gas de combustión. La combustión continua de combustibles ocurre típicamente en una cámara de combustión, permitiendo velocidades más altas del gas. Los combustibles típicos incluyen el propano, el propileno, o hidrógeno. Esta técnica pudo ser un sustituto eficaz para la galvanoplastia de ciertos elementos de un motor jet con cromo. Esta técnica tiene impacto de alta velocidad. Los depósitos aplicados a piezas expuestas a HVOF se observo tener poca porosidad. Las tarifas de depósito son relativamente altas, y las capas obtenidas con el recubrimiento tienen fuerza en enlace aceptable. Los espesores del recubrimiento se extienden a partir de 0.000013 milímetro a 3 milímetros.
- **Arma de detonación:** Las antorchas de combustión y las armas de detonación mezclan el oxígeno y el acetileno con un pulso de polvo que contiene los carburos y los óxidos. Esta mezcla se introduce en un barril refrigerado por agua cerca de 1 metro en longitud y 25 milímetros de diámetro. Una chispa inicia la detonación, dando por resultado que el gas se caliente y amplíe acelerando los materiales del polvo para convertirlos en plástico en las temperaturas que se extienden a partir de 1100 grados centígrados a 19000 grados centígrados. Esta técnica produce algunas de las capas termales más densas. Los especialistas pueden utilizar casi todos los materiales metálicos o cerámicos, que se derriten sin alterar al sustrato. Los espesores típicos se extienden a partir de 0.05 a 0.5 milímetros, pero capas más finas y más gruesas pueden ser alcanzadas. Debido a las altas velocidades en este uso, las características de las capas son mucho menos sensibles al ángulo del depósito que la mayoría de las otras capas obtenidas mediante el *spraying*. Esta tecnología se utiliza con una estrecha gama de materiales y de sustratos. Los óxidos y



carburos son depositados comúnmente. Debido al impacto de alta velocidad de materiales que depositan tales como carburo de tungsteno y carburo del cromo, las antorchas de combustión y las armas de detonación se pueden utilizar solamente en los sustratos del mismo metal.

#### B) ARCO ELÉCTRICO

Durante la técnica de *spraying* con arco eléctrico, el arco eléctrico se forma entre los extremos de dos alambres que están hechos del material del que está hecho el recubrimiento. El arco derrite continuamente los extremos del alambre mientras que un jet de gas (aire o nitrógeno) sopla las gotitas fundidas hacia el sustrato. Los especialistas pueden utilizar esta técnica para simples recubrimientos metálicos tales como cobre, zinc y para algunas aleaciones ferrosas. Los depósitos obtenidos mediante esta técnica se pueden aplicar de manera fina o gruesa dependiendo del uso final de la pieza recubierta.

#### C) ARCO DE PLASMA

La rociadura del plasma implica la introducción de un flujo de gas (generalmente argón) entre un ánodo de cobre refrigerado por agua y un cátodo del tungsteno. Un arco de corriente directa pasa a través del gas y se ioniza para formar un plasma. El plasma calienta al polvo materia prima del recubrimiento hasta fundirlo. El gas comprimido propulsa el material al objeto a las altas velocidades. Los materiales convenientes para la rociadura por plasma incluyen el zinc, el aluminio, las aleaciones de cobre, el estaño, la lata, el molibdeno, algunos aceros, y numerosos materiales de cerámica. Los especialistas pueden utilizar el plasma para alcanzar espesores a partir de la 0.3 a 6 milímetros dependiendo del material que se tenga para recubrir y del sustrato. Con controles de proceso apropiados, esta técnica puede producir capas con una amplia gama de características físicas seleccionadas incluyendo capas con una amplia gama de porosidades.

### **Tecnologías de Deposición por Vapor**

Las tecnologías de depósito por vapor incluyen los procesos que ponen los materiales en un estado de vapor vía la condensación, la reacción química, o la conversión. Los fabricantes utilizan estos procesos para modificar ciertas propiedades como la resistencia mecánica, eléctrica, termal, óptica, a la corrosión, y características del desgaste del sustrato. En esta sección se describe A) el depósito físico por vapor (PVD) y B) el depósito por vapor químico (CVD). En PVD, el objeto se sujeta al bombardeo del plasma. En el CVD, la energía térmica calienta los gases en una cámara al vacío, conduciendo a la reacción de depósito <sup>[ii, iii]</sup>.

#### **A) DEPÓSITO FÍSICO POR VAPOR (PVD)**

El depósito físico por vapor implica los métodos de depósito secos al vacío en los cuales el recubrimiento se deposita sobre el objeto entero en ciertas áreas.

Los métodos primarios de PVD son *Ion plating*, *sputtering*, y recubrimientos con laser, los cuales se describirán posteriormente. La producción de metales y del plasma diferencia en cada uno de estos métodos.

➤ *Ion plating*: En la galvanoplastia basada en plasma, el sustrato se coloca en proximidad cercana a un plasma. Los iones entonces son acelerados del plasma por una diagonal negativa sobre el sustrato. Los iones acelerados y los neutrones de gran energía en los procesos de transferencia de carga en el plasma depositan el recubrimiento sobre la superficie del sustrato con un espectro de energías. Esta técnica produce recubrimientos que se extienden típicamente a partir de 0.008 a 0.025 milímetros. Las ventajas de esta técnica incluyen una excelente capacidad superficial a ser recubierta, buena adherencia, flexibilidad en la adaptación de las características de la película (morfología, densidad, y tensión residual de la película), y la limpieza "in-situ" del sustrato antes del depósito de la película. Las desventajas incluyen un control rígido sobre los parámetros del proceso, la contaminación potencial activados en el plasma, y la contaminación potencial de la especie bombardeada del gas en el sustrato y el recubrimiento. Los recubrimientos basados en el plasma pueden depositar una amplia variedad de metales incluyendo aleaciones de titanio, aluminio, cobre, oro, y paladio. Los fabricantes utilizan esta técnica en la producción de tubos de rayos X, tuberías usadas en ambientes químicos, cuchillas de motor para turbinas de avión, dientes de engranaje, moldes de inyección, y recubrimientos para la protección ante la corrosión en reactores nucleares. Además, la técnica *ion plating* se utiliza extensamente como alternativa al cadmio para aplicar capas de aluminio resistentes a la corrosión. Comparado a otros procesos de depósito, esta técnica es relativamente barata. Los costos de capital son altos para la galvanoplastia del *ion plating*, creando una barrera significativa a su uso. La tecnología *ion plating* se utiliza principalmente en equipo de valor añadido tal como moldes costosos de inyección.

➤ *Sputtering*: El *Sputtering* es un proceso que altera las características físicas de una superficie. En este proceso, una descarga de plasma se instala entre dos electrodos: siendo el cátodo el material que va a ser depositado y el sustrato el ánodo. Los iones del gas cargados positivamente se atraen y se aceleran impactando los átomos del cátodo afectando al ánodo dando como resultado el recubrimiento del sustrato formando una película delgada adherida al sustrato. Los depósitos son finos, extendiéndose a partir de 0.00005 a 0.01 milímetros. Los materiales comúnmente aplicados son cromo, níquel, titanio, aluminio, cobre, molibdeno, tungsteno, oro, y plata. Existen tres técnicas disponibles para hacer depósitos mediante *sputtering*: plasmas de diodo, diodos RF, y *magnetron-sputtering*. El depósito por *sputtering* proporciona un proceso versátil para depositar metales, aleaciones, compuestos, y los dieléctricos sobre las superficies. Los fabricantes han utilizado esta tecnología para aplicar capas industriales duras y protectoras. Las compañías también utilizan el *sputtering* para producir las películas reflexivas para los pedazos grandes de cristal arquitectónico y las películas decorativas para el plástico usado en la industria automotriz. Comparado a otros procesos de depósito, el *sputtering* es relativamente barato.

➤ Recubrimientos con laser: El recubrimiento superficial con laser cada vez más se está utilizando para la modificación superficial del sustrato. Esta tecnología es similar a una fusión superficial, pero

promueve el alrear a otro material inyectándolo en el baño de la fusión. Las características superficiales de esta tecnología incluyen funcionamiento a alta temperatura, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, además con un aspecto superficial bueno. El objetivo general del recubrimiento con láser, es cubrir selectivamente un área definida con una delgada capa de metal (o polvo metálico) adhiriéndose el recubrimiento al sustrato mediante la combinación de calor y presión. Específicamente, el polvo de cerámica o del metal se alimenta a un rayo laser de bióxido de carbono sobre la superficie de un sustrato, se derrite el material del recubrimiento, y se transfiere al sustrato. El recubrimiento suelda directamente con el material en la región superficial deseada, proporcionando un enlace metalúrgico fuerte. La alimentación del polvo se realiza usando un gas portador, de manera similar a la usada para los sistemas *spray*. El tratamiento superficial previo no es vital para aplicar esta técnica exitosamente aunque la superficie puede requerir una cierta rugosidad antes del depósito. Los materiales que se oxidan fácilmente son difíciles de depositar sin usar un gas inerte. Los costos de depósito dependen de la energía laser, niveles de entrada, y velocidad travesía. Los espesores del recubrimiento pueden extenderse desde varios cientos de micrones a varios milímetros. Aunque las tecnologías de proceso con láser han estado en la existencia por muchos años, los usos industriales son limitados, en parte debido a los altos costos de capital.

## **B) DEPÓSITO POR VAPOR QUÍMICO (CVD)**

El depósito por vapor químico (CVD) es un subconjunto de PVD según lo descrito anteriormente. El depósito de vapor químico incluye el *sputtering*, *Ion plating*, el CVD plasma, el CVD de baja presión, el CVD láser, la evaporación reactiva activa, la evaporación láser, y otras variaciones. Las variaciones son distinguidas por la manera que los gases precursores son convertidos en la mezcla reactiva del gas.

En procesos de CVD, una mezcla del gas reactivo viene en contacto con el sustrato. Los precursores del gas se calientan para formar la mezcla reactiva del gas. La capa es depositada por otro material del precursor, conocido como vapor reactivo, que se puede dispersar en un gas, líquido, o forma sólida. Los gases se alimentan al compartimiento bajo presiones normales y temperaturas mientras que los sólidos y los líquidos requieren altas temperaturas y/o presiones bajas. Una vez en la cámara de vacío, la energía se aplica al sustrato para facilitar la reacción de las capas con el gas portador. Los pasos básicos en los procesos del CVD son:

- Formación de la mezcla reactiva del gas
- Transporte de masa del gas reactivo a través de la capa límite al sustrato
- Adsorción de los reactivo en el sustrato
- Reacción de los adsorbentes para formar el depósito

La reacción de los adsorbentes para formar el tratamiento previo del sustrato del depósito es importante en el depósito por vapor, particularmente en el CVD. El tratamiento previo es importante para la aplicación de esta

técnica la cual implica usar medios mecánicos y de productos químicos para reducir al mínimo el tratamiento previo antes de colocar el sustrato en el reactor de depósito. Los sustratos deben de ser limpiados así como la cámara antes del depósito, liberando al sustrato del polvo y de la humedad. La limpieza se realiza generalmente usando limpieza ultrasónica y/o desengrase por medio de vapor. Durante el proceso de recubrimiento, los operadores deben mantener la limpieza superficial para evitar que las partículas se acumulen en el depósito. Los fabricantes utilizan los ácidos o los gases suaves para quitar las capas del óxido formadas durante calentamiento.

Las compañías que usan principalmente el CVD lo utilizan para mejorar la resistencia ante la corrosión y de desgaste. El CVD se aplica generalmente para obtener las características específicas que son difíciles de obtener con otros procesos. La capacidad de CVD's de controlar la microestructura y/o la química del material depositado hace importante para algunos usos. La microestructura de los depósitos del CVD depende de la energía de los átomos, de los iones, o de fragmentos moleculares; características de la composición química y de la superficie del sustrato, así como de la temperatura del sustrato, y presencia o ausencia de un voltaje de polarización del sustrato. Los metales más comúnmente usados para hacer recubrimientos mediante la técnica CVD son el carburo del níquel, tungsteno, cromo, y titanio.

Las compañías también utilizan el CVD para depositar capas y para formar hojas, polvos, materiales compuestos, cuerpos libres, partículas esféricas, y filamentos de los materiales antes mencionados. La mayoría de los usos de esta tecnología son en la producción de componentes en electrónica incluyendo industrias estructurales como las ópticas, optoelectricas, fotovoltaicas, y químicas. Los costos de lanzamiento son altos.

---

<sup>[i]</sup> Gansert, Daren, Grenier, *Substituting Thermal Spraying for Electroplating*, 1989.

<sup>[ii]</sup> Seshan, K, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications*, (2nd Edition)

<sup>[iii]</sup> Wasa, Kiyotaka, *Thin Film Materials Technology - Sputtering of Compound Materials*, 2004.