



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA - FUENTES RENOVABLES DE ENERGÍA

DESARROLLO DE PLATOS BIPOLARES EMPLEANDO ALUMINIO
6061 COMO SUSTRATO CON UN RECUBRIMIENTO DE Ni-P PARA
SU APLICACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

ANA GABRIELA GONZÁLEZ GUTIÉRREZ

TUTOR PRINCIPAL:

DR. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMATTOM. IER-UNAM.

COMITÉ TUTOR:

DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SANCHEZ - IER-UNAM.

DR. EDGAR JESÚS BORJA ARCO - FQ-UNAM.

DR. JUAN MANUEL TADEO SIERRA GRAJEDA - UNACAR.

DR. JOEL MOREIRA ACOSTA - UNICACH.

Temixco, Morelos; JUNIO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

Secretario: Dr. Edga Jesús Borja Arco

Vocal: Dr. Joseph Sebastian Pathiyamattom

1^{er} Suplente: Dr. Juan Manuel Tadeo Sierra Grajeda

2^{do} Suplente: Dr. Joel Moreira Acosta

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES - UNAM

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Joseph Sebastian Pathiyamattom

FIRMA

DEDICATORIA

A Dios

Porque sin tu ayuda y la fe que tengo en ti no lo hubiera logrado. Gracias Señor por haber estado a mi lado dándome las fuerzas que necesito para seguir adelante, no encuentro palabras para agradecerte lo que me has regalado durante todos estos años.

A mis padres:

M^a del Carmen y Salvador González.

A mis hermanos:

Marlene, Salvador, Carolina y Leticia.

A mi compañero y cómplice:

Eduardo Chagoya

Con todo mi cariño y mi amor porque hicieron todo en la vida para que yo pudiera lograr mis sueños, por motivarme y amarme, a ustedes por siempre mi corazón y mi agradecimiento.

Agradecimientos

Deseo de todo corazón en esta cuartilla expresar mis más sinceros agradecimientos a todas aquellas personas e instituciones que de alguna manera hicieron posible trabajo fuera posible.

Agradezco a mi ASESOR PRINCIPAL Dr. Sebastián Pathiyamatton Joseph por haberme brindado todas las facilidades para poder realizar este trabajo, así como su gran apoyo personal.

A LOS SINODALES el Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez, Dr. Borja Arco Edgar Jesús, Dr. Moreira Acosta Joel y el Dr. Sierra Grajeda Juan Manuel Tadeo. En especial al Dr. Edgar Borja por su contribución en la implementación de una metodología de estudio electroquímico y el tiempo dedicado en la revisión de todos los detalles involucrados en la tesis, así como su gran apoyo personal.

Al Dr. Máximo Pech Canul por su disposición y contribución en el análisis de los resultados físicos y electroquímicos, por las facilidades para el uso de equipos de caracterización y por darme la oportunidad de realizar una estancia en su laboratorio en el CINVESTAV unidad Mérida.

A la M.I. María Luisa Ramón Gracias por los estudios de XRD, al M.I. Gildardo por los estudios de SEM y al M.C. Jose Campos por los estudios de SEM-EDS.

Al M.C. Gualberto Chan Rosado por su apoyo en el análisis de resultados electroquímicos, así como su gran apoyo personal.

A la Dra. Dena por su apoyo y amistad incondicional.

A mis amigos Salvador, Elida, Erika, José, Jesus Capistran, Jazael y Wendi que hicieron que de esta experiencia algo divertido y de quienes aprendí muchas cosas. A mis compañeros de laboratorio Diego, Monica Mejia, Shirley, Critina, Narciso por el gran apoyo personal brindado durante todo el camino de este trabajo.

A Eduardo Chagoya por su paciencia y comprensión; por su bondad y sacrificio que me inspiraron a ser mejor. Puedo decir que esta tesis lleva mucho de ti, gracias por estar siempre a mi lado.

Asimismo al Instituto de Energías Renovables IER-UNAM, por las facilidades ofrecidas para la realización de este trabajo.

A CONACYT por su apoyo económico durante los estudios de doctorado.

Así también a los proyectos DGPA-UNAM- IN106516 Y CANACYT 236 978.

Resumen

Las celdas de combustibles son sistemas de conversión de energía con altas eficiencias de operación y su aplicación abarca a la mayoría de los sectores energéticos, desde dispositivos móviles hasta sistemas estacionarios de alta potencia, sin embargo los altos costos de esta tecnología han limitado su comercialización. Una de las celdas más prometedoras debido a su baja temperatura de operación es la celda de membrana de intercambio protónico, conocida como tipo PEM. Este tipo de celda puede trabajar con combustibles líquidos como el metanol, cuando trabaja con hidrógeno alcanza su más alta eficiencia y los productos de la reacción son únicamente agua y calor. La celda tipo PEM consta de un ensamble membrana-electrodos con un espesor del orden de milímetros, pero sus platos bipolares (PB) llegan a representar entre el 60-80 % del peso y 30-40 % del costo total de una celda, esto debido a que son fabricados de grafito, un material frágil y difícil de maquinarse. Los PB distribuyen el combustible y oxidante en la celda, conducen la corriente eléctrica generada durante las reacciones y brindan estabilidad mecánica. Disminuir su masa y precio podrían ayudar a que esta tecnología pueda ser accesible y contribuir a mitigar los problemas ambientales actuales.

En este trabajo se propone el uso del aluminio comercial 6061 con un recubrimiento de Ni-P, como material para la fabricación de PB. El recubrimiento se llevó a cabo con la técnica autocatálitica de Ni-Electroless, ideal para geometrías complejas como los canales en los PB, además es una técnica fácil de implementar y de bajo costo. Se buscaron las condiciones del baño químico y del depósito; los recubrimientos obtenidos fueron analizados con técnicas físicas como: microscopía electrónica de barrido, análisis de composición, comportamiento hidrofóbico y mediciones de rugosidad. La estabilidad química fue analizada con técnicas electroquímicas de potencial a circuito abierto, voltamperometría lineal, impedancia electroquímica y cronoamperometría en un medio ácido burbujeando H_2/O_2 para simular los ambientes anódico y catódico de la celda de combustible. Los resultados mostraron que el pretratamiento y las condiciones del baño tienen un efecto en la resistencia a la corrosión, composición, hidrofobicidad y rugosidad. Se obtuvieron depósitos homogéneos de 3.5-4.0 μm , ángulo de contacto de 86-98°, la resistencia a la corrosión incrementó, observando mejor comportamiento en presencia de hidrógeno comparada con oxígeno.

Justificación

La tecnología de las celdas de combustibles prometen ser una clave para los próximos años, principalmente en el sector transporte, dado que es uno de los problemas más preocupantes en la actual sociedad, que cada vez es más dinámica. Las celdas de combustibles tipo PEM son las más atractivas para su aplicación en esta rama, dada sus amplias ventajas. Los trabajos de investigaciones en el área de las celdas de este tipo están enfocados a la disminución del peso y costo sin comprometer su funcionalidad. Las celdas que actualmente se encuentran en el mercado, utilizan platos bipolares de grafito de la marca POCO, las desventajas que presenta este material lo hacen poco viable para el sector transporte, principalmente su fragilidad y alto volumen. Uno de los materiales alternativos para la fabricación de PB son los metálicos; la mayoría de ellos ya han sido probados y han concluido que es necesario realizar tratamientos que ayuden a mejorar sus características ante el problema de corrosión y pasivación ocasionado por las condiciones de operación de las celdas.

Si la solución está enfocada a la utilización de un material metálico para la fabricación de PB, al cual se tendrá que mejorar la superficie expuesta; entonces es posible elegir un material de bajo costo. El aluminio es un metal que además de ofrecer buenas características mecánicas, eléctricas, químicas, es un material accesible y relativamente barato comparado con la mayoría de los metales. Uno de los principales problemas de este material es la capa de óxido que lo recubre, la cual necesariamente debe removerse para poder realizar cualquier recubrimiento a su superficie. El níquel-fósforo es una de las aleaciones que ha demostrado ser una buena elección para la modificación del aluminio, por la buena adherencia que presenta sobre el aluminio. Sin embargo, un buen recubrimiento necesita cumplir con otras características, principalmente homogeneidad, baja rugosidad y buena resistencia a la corrosión. Cuando la rugosidad disminuye puede aumentar la hidrofobicidad, por lo tanto el desalojo del agua es más eficiente, la resistencia de contacto disminuye y la probabilidad de formar pares galvánicos que promuevan la corrosión también baja.

Objetivos

Objetivo general

Realizar el depósito de Ni-P sobre aluminio comercial para su aplicación como plato bipolar en una celda de combustible tipo PEM; controlando las condiciones y factores que mejoren las propiedades y características del depósito.

Objetivos particulares

- Estudiar el efecto de los pretratamientos en la calidad del depósito de Ni-P sobre aluminio; considerando tiempos de depósito, número de etapas y repeticiones de las etapas.
- Determinar las condiciones del baño químico de Ni-Electroless tomando en cuenta el tiempo de depósito, pH, temperatura y reactivos químicos.
- Evaluar las características y propiedades del depósito Ni-P como rugosidad, hidrofobicidad, composición, espesor y homogeneidad a través de técnicas físicas.
- Evaluar la resistencia a la corrosión del depósito Ni-P en un medio ácido, burbujeando H_2/O_2 para simular los ambientes de trabajo de una celda de combustible; empleando técnicas electroquímicas como potencial a circuito abierto, espectroscopía de impedancia, curvas de Tafel y cronoamperometría.
- Evaluar la resistencia a la corrosión en medio ácido sin burbujeo de gases, empleando técnicas electroquímicas como potencial a circuito abierto, espectroscopía de impedancia y curvas de Tafel.

Índice general

Resumen	6
Justificación	7
Objetivos del trabajo	8
Introducción	1
1. Marco teórico	6
1.1. La tecnología de las celdas de combustibles	7
1.1.1. Principio de funcionamiento de una celda de combustible	8
1.2. Tipos de celdas de combustibles	9
1.3. Eficiencia de una celda de combustible	15
1.4. Obtención de hidrógeno	18
2. Antecedentes	20
2.1. Principal problema de los PB's metálicos: corrosión	23
2.2. Platos bipolares metálicos	24
2.2.1. Metales sin recubrimiento	25
2.2.2. Materiales porosos y espumas metálicas	25
2.2.3. Metales recubiertos	29
2.2.4. Recubrimientos con nitruros y carburos	31
2.2.5. Recubrimientos con aleaciones de níquel	32
2.3. El Aluminio como material para PB's	35
2.3.1. Aluminio aleación 6061	36

2.3.2.	Estabilidad química del aluminio	36
2.4.	Níquel electroless para el recubrimiento del Aluminio	37
2.4.1.	Componentes del baño de Ni-electroless	39
2.4.2.	Factores que influyen en la calidad del depósito de Ni-Electroless	40
2.4.2.1.	Efecto en la cantidad de fósforo	41
2.4.2.2.	Efecto del pH	41
2.4.2.3.	Cantidad y fuente de sal de níquel	41
2.4.2.4.	Tratamientos térmicos	42
2.4.3.	Preparación de superficies para el depósito de Ni- Electroless	43
2.4.3.1.	Decapado	43
2.4.3.2.	Zincado	44
2.4.3.3.	Níquel electroless y su reacción con el zinc	46
2.4.4.	Efecto de la rugosidad	46
2.5.	Evaluación estructural y electroquímica de los PB's	47
2.5.1.	Técnicas Electroquímicas	47
2.5.1.1.	Potencial a circuito abierto	48
2.5.1.2.	Curvas de polarización	48
2.5.1.3.	Cronoamperometría	51
2.5.1.4.	Impedancia electroquímica	51
2.5.2.	Técnicas físicas	57
2.5.2.1.	Microscopia electrónica de barrido/espectrometría de energía dispersiva	57
2.5.2.2.	Difracción de rayos X	58
2.5.2.3.	Microscopía electrónica de barrido	58
3.	Metodología experimental	59
3.1.	Activación de la superficie para el depósito de Ni-P	60
3.1.1.	Efecto del decapado y zincado en la rugosidad y composición	61
3.1.2.	Efecto de la repetición del zincado en el depósito de Ni-P a tiempos cortos	62
3.2.	Caracterización estructural y electroquímica	62
3.2.1.	Caracterización estructural de la superficie	62

3.2.1.1.	Difracción de rayos X	62
3.2.1.2.	Microscopia electrónica de barrido- Espectrometría de energía dispersiva	63
3.2.1.3.	Microscopia de fuerza atómica	63
3.2.2.	Estudios Metalográficos	64
3.2.3.	Ángulo de contacto	65
3.2.4.	Caracterización electroquímica	65
4.	Resultados y discusión	68
4.1.	Depósito de Ni-Electroless comercial empleando simple zincado	68
4.1.1.	Variación de la rugosidad en el decapado	69
4.1.2.	Variación de la rugosidad en el zincado	70
4.1.3.	Rugosidad del depósito de níquel electroless	72
4.1.4.	Difracción de rayos X del depósito de Ni-Electroless	73
4.1.5.	Microscopia Electrónica de Barrido durante la modificación del Al6061	74
4.1.6.	Microscopia electrónica de barrido del depósito de Ni-P con y sin tratamiento térmico	75
4.2.	Depósito de Ni-Electroless empleando doble zincado	76
4.2.1.	Primer zincado empleando tiempos largos	77
4.2.2.	Doble Zincado: 1, 2 y 3 min	78
4.2.3.	Doble zincado: 20 segundos	79
4.2.4.	Preparación de los baños de níquel electroless	80
4.2.5.	Depósito de Ni-Electroless empleando un doble zincado	81
4.2.6.	Difracción de rayos X	82
4.2.7.	Depósito de Ni-electroless en función del tiempo y pH	83
4.2.7.1.	Variación en la proporción Ni/P en función del pH	85
4.3.	Resultados electroquímicos	85
4.3.1.	Potencial a circuito abierto	85
4.3.2.	Curvas de polarización	86
4.3.3.	Cronoamperometría	88
4.4.	Propiedades físicas del recubrimiento	90

4.4.1.	Análisis de composición en cada zincado: simple, doble y triple	90
4.4.2.	SEM y EDS del cada zincado sobre Al6061	90
4.4.3.	EDS y SEM sobre el depósito de Ni-P	91
4.4.4.	XRD en función del número de tratamientos	92
4.4.5.	Comportamiento del pH durante el depósito	93
4.4.6.	Análisis metalográfico en corte transversal	94
4.4.7.	SEM/EDS en corte transversal del depósito Ni-P	95
4.4.8.	Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	96
4.4.9.	Ángulo de contacto	97
4.5.	Propiedades electroquímicas del recubrimiento de Ni-P en medio ácido	98
4.5.1.	Evolución del potencial a circuito abierto	98
4.5.2.	Análisis físico-químico de los recubrimientos	99
4.5.2.1.	EIS de la muestra Al6061 sin recubrimiento	102
4.5.3.	Curvas de polarización	103
4.6.	Efecto del burbujeo de H ₂ /O ₂ durante las pruebas electroquímicas . .	105
4.6.1.	Evolución del potencial a circuito abierto	105
4.6.2.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	106
4.6.2.1.	EIS del Ni-P/Al6061 en ambiente anódico	106
4.6.2.2.	EIS del Ni-P/Al6061 en ambiente catódico	108
4.6.2.3.	EIS del Al6061 en ambiente anódico y catódico	110
4.6.3.	Curvas de polarización	110
4.6.4.	Curvas potenciostáticas	112
	Conclusiones	114
	Trabajos a futuro	116
	Bibliografía	117

Introducción

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible en energía eléctrica directamente, con alta eficiencia de operación y bajo impacto ambiental. Una de las mejores ventajas de las celdas de combustible recae en el hecho de que su eficiencia no están limitadas por el ciclo de Carnot, lo cual les otorga el gran beneficio de alcanzar altas eficiencias. La clasificación de las celdas de combustibles en altas y de bajas temperatura es quizá la más adecuada, debido a sus aplicaciones. En general, las celdas de combustible de alta temperatura tienen como objetivo principal la generación de energía eléctrica para una potencia mayor a 1 MW, mientras que las de baja temperatura se están diseñando para salidas menores a 1 MW^[1].

Una de las celdas de baja potencia es la de membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés), sus aplicaciones son diversas desde generación distribuida, transporte y aplicaciones móviles; operan a temperatura ambiente alcanzando mayor eficiencia cuando trabaja a altas temperaturas (hasta 80 °C). Tienen una densidad de potencia alta y pueden variar rápidamente para satisfacer cambios en la demanda de potencia.

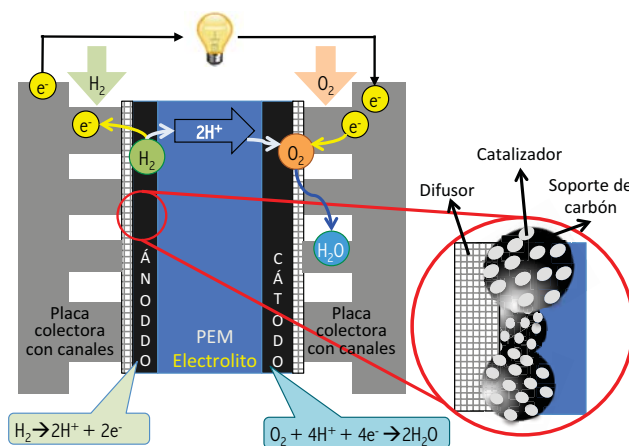
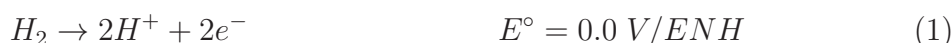


Figura 1. Estructura y funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM

Como se observa en la Figura 1 en el corazón de una celda está la membrana intercambiadora de protones, impregnada por ambos lados por un catalizador o electrodos (usualmente a base de Pt); posteriormente un material hidrofóbico conocido como difusores y finalmente unos platos colectores con canales de flujo.

El lado de la celda donde entra el hidrógeno es conocida como ánodo y cátodo donde entra el oxígeno. Los gases entran a través de los platos bipolares, pasan a través de los difusores hasta llegar al catalizador. El hidrógeno al estar en contacto con el catalizador es ionizado liberando dos electrones que se regresan por los platos bipolares mientras los iones H^+ pasan a través de la membrana ecuación 1.



En el cátodo, el oxígeno es reducido con los electrones de la reacción de oxidación junto con los protones para formar agua, ecuación 2.



Mientras los gases sigan siendo suministrados a la celda, las reacciones continuaran llevándose a cabo con la misma eficiencia, suponiendo que los materiales no se degraden.

Platos bipolares

El acoplamiento de varias celdas conforma un *stack* interconectados a través de platos bipolares, con canales por ambos lados que conducen hidrógeno y oxígeno, de ahí el término bipolar. Los platos bipolares además de proteger el ensamble, tienen otras funciones, son conocidos como los pulmones de la celda, ya que provee los gases; conducen la corriente generada entre las celdas, conducen el calor, desalojan el agua producida, remueven los productos de la reacción. Sin embargo, este componente representa del 60-80 % del peso y 30-40 % del costo total de un *stack*^[2,3].

Hasta ahora el grafito de la empresa PocoGraphite es el material utilizado para la fabricación de platos bipolares debido a su alta resistencia a la corrosión y baja resistencia interfacial (ICR, por sus siglas en inglés), pero para aplicaciones automovilísticas los problemas de fragilidad, falta de resistencia mecánica, su relativamente baja capacidad de fabricación y el costo no lo hacen un material adecuado^[4-8]. Varios de estos problemas pueden ser solucionados usando materiales metálicos, debido a que ellos tienen buena conductividad eléctrica y térmica, excelentes propiedades mecánicas y pueden ser fácilmente fabricados sin importar la complejidad de la geometría. El uso de platos bipolares metálicos en la celda de combustible puede reducir la pérdida

del combustible cerca de un 22 % comparado con el uso de grafito^[8,9]. Sin embargo, la susceptibilidad a la corrosión de los materiales metálicos pueden disminuir su rendimiento.

En la tabla 2.6 se resumen los tres materiales más usados como PB, con las ventajas y desventajas que representan cada uno. Aunque cabe mencionar que de estos tres grupos se derivan varios más y algunos en combinación.

Tabla 1. Ventajas y desventajas del grafito, composites de grafito y metales^[2]

Material	Ventajas	Desventajas
Grafito POCO	<ul style="list-style-type: none"> ○ Resistente a la corrosión ○ Baja ICR ○ Alta densidad de energía 	<ul style="list-style-type: none"> ● Poroso ● Poca maquinabilidad ● Frágil ● Relativamente caro
Composito de grafito industrial (Polvo de carbón+resina polimérica)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Resistente a la corrosión ○ Baja ICR ○ Buena maquinabilidad ○ Puede ser producido en masa 	<ul style="list-style-type: none"> ● Moderada conductividad eléctrica (Puede ser mejorada añadiendo más carbón pero lo hace más frágil) ● Baja conductividad térmica
Metal	<ul style="list-style-type: none"> ○ No es poroso ○ Alta conductividad eléctrica y térmica ○ Buena maquinabilidad ○ Puede ser producido en masa ○ Durable ○ Relativamente barato ○ Reciclable 	<ul style="list-style-type: none"> ● Corrosión en ambientes ácidos ● Alta ICR

Actualmente la investigación está enfocada principalmente a disminuir su costo y aumentar la durabilidad de los platos bipolares; diversos materiales metálicos, no metálicos con y sin recubrimientos, composites con grafito, buscan reemplazar al grafito. Los composites con altos contenidos de carbón aumenta la fragilidad y disminuyen la densidad de energía volumétrica. Las ventajas que ofrecen los metales hacen que sean los preferidos para aplicaciones automovilísticas, el principal reto es aumentar la resistencia a la corrosión y disminuir la resistencia de contacto interfacial.

Uno de los materiales más investigados son los aceros inoxidable, pero la desventaja al igual que muchos metales es la formación de una capa pasiva en su superficie que lo protege de la corrosión, pero que aumenta su resistencia de contacto interfacial. Una alta ICR provoca la disipación de la energía generada en forma de calor y consecuentemente disminuye la eficiencia.

La corrosión del acero inoxidable en una celda además de provocar la caída de voltaje, también puede contaminar la membrana por los iones que puedan disolverse, dado

que una aleación está compuesta de muchos metales, es posible que uno o varios de ellos reaccionen y se difundan, como se puede ver en la Figura 2.

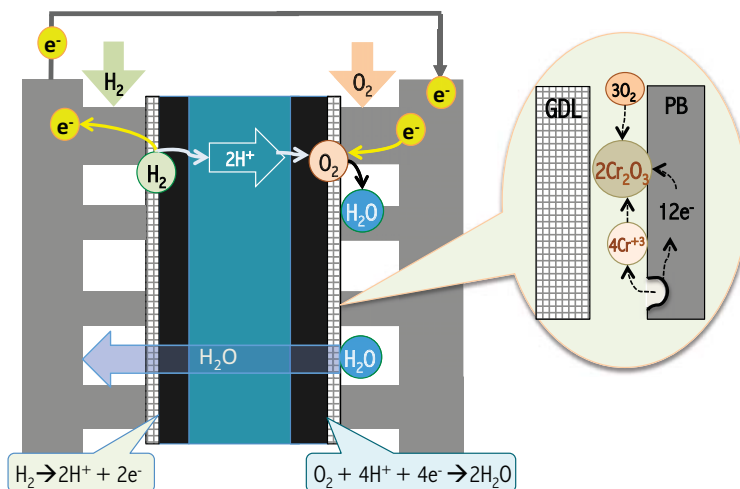


Figura 2. Corrosión del plato bipolar (PB) de acero inoxidable en contacto con la capa difusora de gas (GDL).

Materiales metálicos para PB

Para las diversas aplicaciones (principalmente automotriz), los metales son probablemente los más indicados para la fabricación de platos bipolares de las celdas tipo PEM, el reto está en resolver los problemas de corrosión y disminuir el valor de ICR, los materiales metálicos pueden usarse de dos formas:

- Metales sin recubrimientos
- Metales recubiertos

En este trabajo se propone el uso del aluminio comercial como sustrato debido a que es un material que ofrece un buen desempeño mecánico y puede ser producido en masa, y es 65 % más ligero que el acero inoxidable^[4,10]. El aluminio puro y sus aleaciones son ampliamente usados debido a varias propiedades únicas, tales como su ligereza, relativamente baja toxicidad y resistencia a la corrosión, donde el tratamiento de su superficie juega un papel importante^[11].

El uso del aluminio como PB para las celdas de combustibles tipo PEM ofrecen mejor costo, disminución de volumen y peso comparado con el actual grafito maquinado, sin

comprometer la estabilidad mecánica^[12]. La reducción del peso tiene grandes ventajas cuando su aplicación es el sector transporte debido a que 740 PB son usados en cada automóvil^[13]. Además el aluminio es la única alternativa al acero inoxidable para su aplicación como PB, debido al alto costo del titanio^[4]. El aluminio libre de la capa pasiva de óxido cumple con todos los requerimientos impuestos por el departamento de energía de Estados Unidos, excepto por su baja resistencia a la corrosión^[12].

La selección del método para realizar el recubrimiento debe ser factible técnica y económicamente, por tal razón fue seleccionada la técnica de Níquel Electroless, que es una técnica autocatalítica, que no necesita de una corriente eléctrica. La calidad del depósito puede ser controlada por el tratamiento de la superficie antes del recubrimiento y las condiciones de baño químico. Diversos estudios han demostrado que las placas bipolares de aluminio con un tratamiento superficial pueden presentar propiedades hidrofóbicas y anticorrosivas. Incrementar el valor de hidrofobisidad ayudaría a eliminar el exceso de agua del cátodo más rápidamente, evitando que la corrosión del metal pueda llevarse a cabo. Además, varios autores han concluido que las placas bipolares recubiertas con Ni-P son buenos candidatos para sustituir a las placas bipolares tradicionales y podrían reducir el costo de fabricación de la celda tipo PEM.

Marco teórico

A nivel mundial hay una creciente presión por parte de tratados internacionales para desarrollar poblaciones “libres de carbono”, donde la mayor parte de la energía sea producida a partir de fuentes renovables de energía, por todas las cuestiones ambientales involucradas. Además, el agotamiento de los hidrocarburos y consecuentemente el aumento de los precios han orillado a buscar formas alternativas de satisfacer la demanda energética.

En 2008 los ministros pertenecientes al G8 (Reino Unido, EEUU, Canadá, Francia, Alemania, Italia, Japón y Rusia) acordaron realizar un plan para el desarrollo e implementación de tecnologías con el objetivo de disminuir la emisión de CO₂ al 50 % para el año 2050, lo cual daría oportunidad a detener el incremento pronosticado de 2 °C la temperatura global, este plan es conocido como 2SD (2 Scenary Degree)^[14]. Los planes de trabajo representan un consenso internacional para el desarrollo tecnológico, aspectos legales/reglamentarios, inversiones, divulgación pública y colaboraciones internacionales. Las acciones y objetivos son muy específicos ya que se incluyen todas las formas de obtener energía, almacenamiento y la captura/tratamiento de los gases de efecto invernadero (GEI).

En diciembre de 2015, durante la Convención sobre el Cambio Climático de las Naciones Unidas (UNFCCC, por sus sigla en inglés), retomando el plan 2SD se dio a conocer que el 23 % de los GEI provienen del sector transporte, cerca del una cuarta parte. Para alcanzar los objetivos propuestos para el 2050, la cantidad de GEI debe reducirse a solo un quinto en este sector^[15]. En las gráficas de la Figura 1.1^[16] se puede observar que la producción de CO₂ sigue aumentando principalmente en tres sectores: En la generación de energía, el transporte y el sector industrial.

En la Figura 1.2 se observa el escenario 2DS donde el transporte deberá representar el 18 % de las emisiones de gases de efecto invernadero, en el caso de no hacer nada se tendría el panorama 6DS (proyección conservadora basada en el marco político existente), donde se esperaría que para el año 2050 la temperatura global aumente 5.5 °C^[15].

Sin embargo, el problema ambiental no daña solamente el ecosistema, si no también involucra un problema de salud pública. En 2016 la agencia internacional de energía,

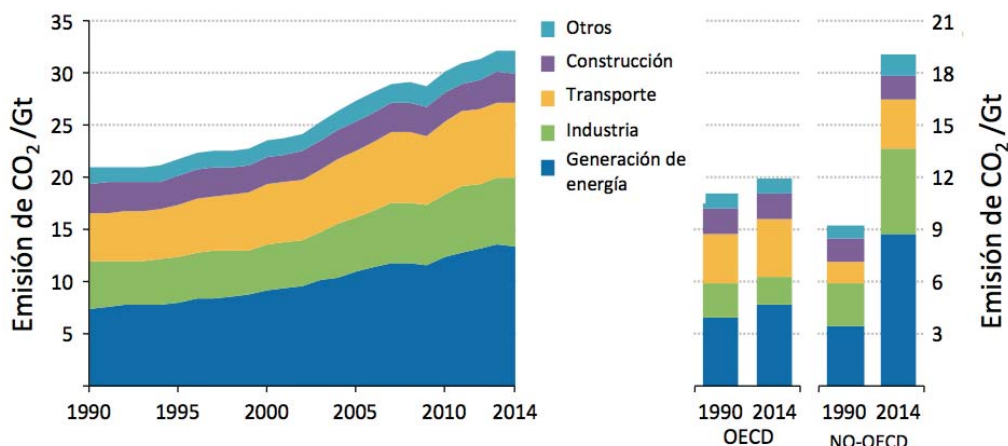


Figura 1.1. Emisiones de CO₂ en diversos sectores y por países pertenecientes y no pertenecientes a la OECD.

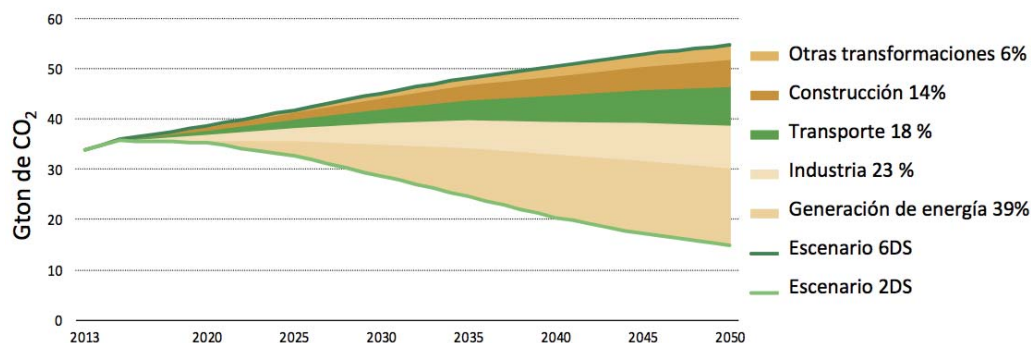


Figura 1.2. Reducción de emisiones por sector y las trayectorias de los planes 2DS y 6DS.

emitió un reporte mencionando que cerca de 6.5 millones de muertes son atribuidas a la mala calidad del aire y que parte de la solución involucra al sector energético^[17].

1.1. La tecnología de las celdas de combustibles

El objetivo propuesto de reducir las emisiones de GEI, puede ser alcanzado empleando la tecnología de las celdas de combustibles (FC, por sus siglas en inglés); las celdas de combustibles no son una novedad de este siglo. Sin embargo, no han podido salir al mercado debido a su alto costo. La disponibilidad comercial y accesibilidad económica de las celdas de combustibles, podrían ayudar a cumplir los objetivos frente a la amenaza del cambio climático, ya que es posible satisfacer diferentes sectores energéticos,

tales como el transporte, la industria, dispositivos portátiles, etc.

1.1.1. Principio de funcionamiento de una celda de combustible

En 1800, los científicos británicos Sir William Nicholson (1753-1815) y Sir Anthony Carlisle (1768-1840) describieron el proceso en el cual descomponían el agua en H_2 y O_2 . En 1802, Sir Humphrey Davy creó una celda con la que pudo obtener una pequeña descarga. En 1837, fue descubierto el principio de funcionamiento de la celda por Christian Friedrich Shöbein (1799-1868) y publicado en 1839. En 1839 Sir William Grove utilizó los resultados de Shöbein para fabricar la primera celda^[18]. El arreglo de Grove es similar al de la Figura 1.3, y estaba compuesto de dos procesos: en el paso 1, el H_2 y O_2 se encuentran almacenados y al introducir unos electrodos de platino es posible generar una corriente eléctrica, causada por la oxidación del H_2 sobre el platino; para incrementar el potencial se conectaron en serie cuatro arreglos similares. En el proceso 2, la corriente generada y el potencial es aplicado a un quinto arreglo, con el que se fue posible producir H_2 y O_2 .

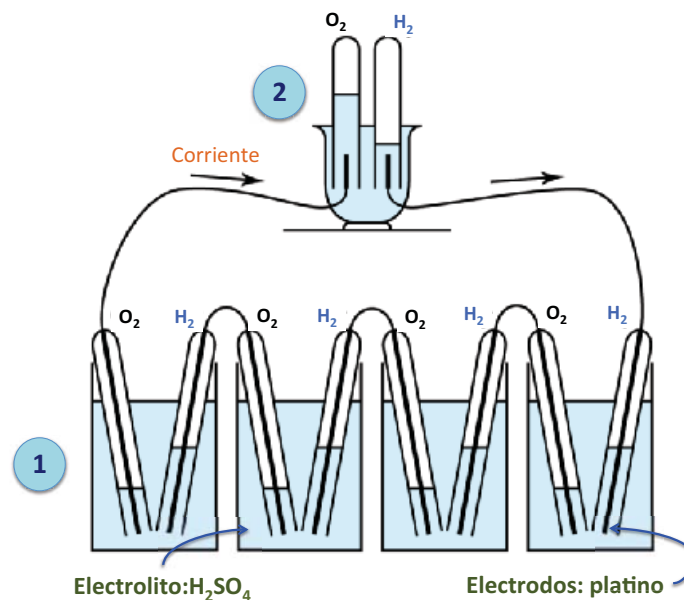


Figura 1.3. Principio de funcionamiento de la celda de combustible de Sir William Grove.

Este modelo fue la primera aproximación y el inicio de un camino que aún continúa desarrollándose en el campo de las celdas de combustibles.

1.2. Tipos de celdas de combustibles

La adopción del principio de Williams Grove ha dado lugar al desarrollo diversas celdas de combustibles, donde diferentes configuraciones y diseños han sido propuestos haciendo esta tecnología más práctica. Así mismo, el uso de diferentes materiales, la versatilidad de usar diferentes combustibles han dado origen a diferentes tipos de celdas. En función de sus componentes y condiciones de operación las celdas de combustibles pueden satisfacer diferentes sectores energéticos, como se muestra en la Figura 1.4.

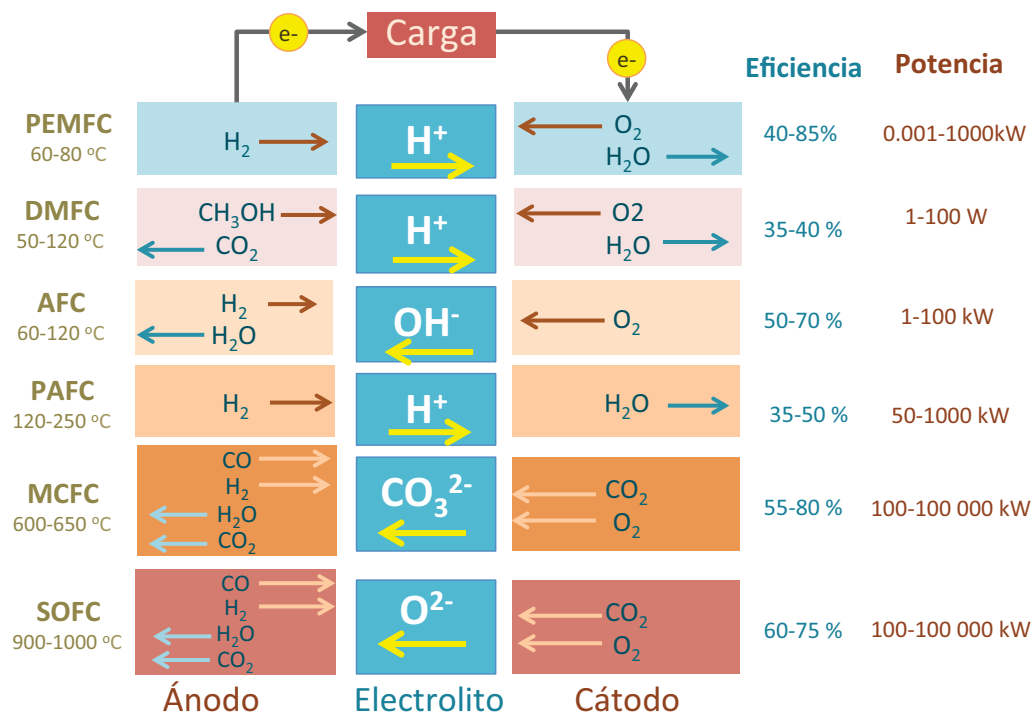


Figura 1.4. Tipos de celdas de combustibles

Se conocen 5 tipos de celdas, en la Figura 1.4 se muestran 6 ya que se contempla la de metanol directo; sin embargo, está compuesta de los mismos materiales que la tipo PEM, su principal diferencia radica en el combustible que se suministra y en algunas ocasiones la geometría de los canales por el manejo del combustible, esto implica que las reacciones, eficiencia, temperatura de operación y diseño sean diferentes.

Celda de combustible de intercambio protónico

Debido a que el trabajo está enfocado a la celda tipo PEM, se presenta información más detallada para este tipo de tecnología. Son conocidas como de polímero sólido o de membrana de intercambio protónico (PEM, por siglas en inglés), son de baja temperatura, considerada una de las celdas más versátiles y principal candidato para aplicaciones en el sector transporte y dispositivos portátiles.

Ventajas de las celdas tipo PEM

- Alta eficiencia y potencia.
- Cero emisiones (operando con H_2).
- Opera hasta $200^\circ C$ modificando la membrana.
- Rápida capacidad de arranque.
- Diseño simple.
- Funcionamiento silencioso.

Problemas en las celdas tipo PEM:

- Catalizadores de alto costo.
- Alto costo del electrolito (Nafión).
- Baja estabilidad mecánica usando grafito.
- Problemas de estabilidad química por la corrosión de sus componentes.

Desafíos: Dos situaciones que implican grandes retos para el desarrollo de celdas factibles técnica y económicamente.

- Disminuir costos.
- Mejorar la estabilidad química y mecánica de sus componentes.

Desde el 2010, las celdas de combustible de este tipo han tenido mayor importancia y han sido implementados en cientos de vehículos. Entre estas grandes empresas de automóviles más importantes se encuentran Honda, Toyota, Daimler, General Motors, Ford y Hyundai; quienes han logrado satisfacer velocidad, aceleración y autonomía de combustible. Además, pueden ser operados en condiciones severas de temperatura y de manejo. Este avance se ha conseguido con el desarrollo e implementación de nuevos materiales y la mejora en el diseño.

Componentes de la celda de combustible tipo PEM

Electrolito

Se encuentra en la parte central de la celda y se trata de una membrana sólida encargada de transportar los iones H^+ desde el ánodo hacia el cátodo. Esta membrana trabaja a ciertas condiciones de humedad y temperatura para que dicho proceso pueda llevarse de la manera más óptima. El polímero más conocido y comercializado es el

Nafion de Dupont[®], desarrollado en la década de 1960 sigue siendo el más utilizado. La base de este material es un polímero conocido como polietileno el cual está conformado por unidades de monómeros de etileno que se repiten como se puede ver en la Figura 1.5.

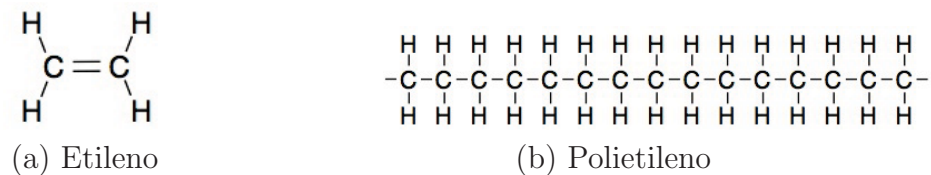


Figura 1.5. Estructura molecular del polietileno.

Este polímero es modificado sustituyendo los hidrógenos de la cadena por flúor este es un proceso muy común conocido como perfluoración. El arreglo que se obtiene es llamado tetrafluoroetileno, y la repetición de esta cadena se conoce como politetrafluoretileno (PTFE) que también es vendido como Teflon, el cual puede verse en la Figura 1.6 (a) y (b).

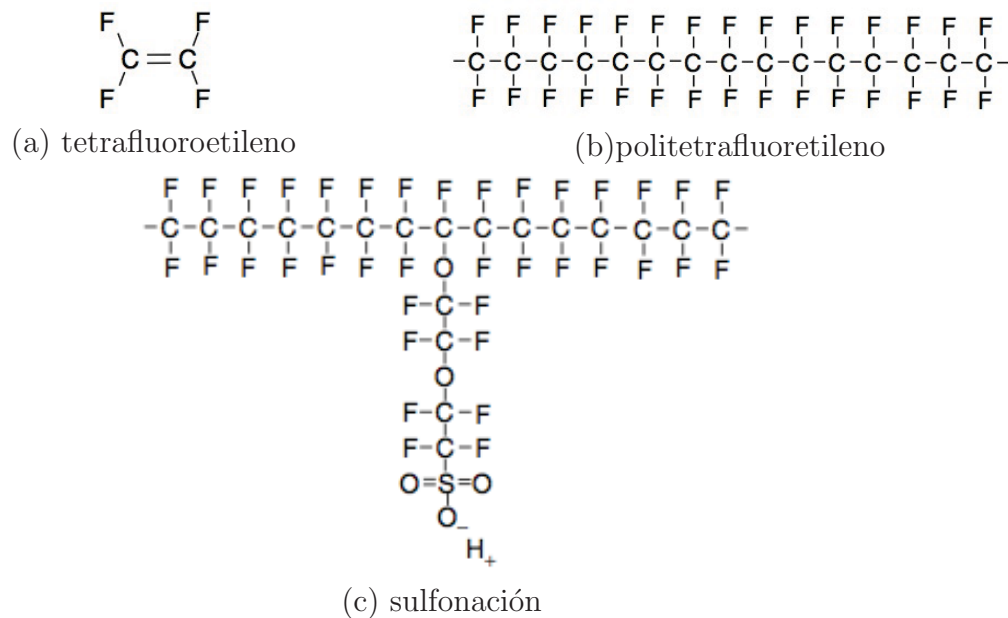


Figura 1.6. Ejemplo de estructura de un fluorometileno sulfonado.

El fuerte enlace entre el flúor y el carbono hacen que sea durable, resistente al ataque químico y fuertemente hidrofóbico, facilitando el desalojo del agua de la celda previniendo su inundación. Este polímero también es usado en las celdas de ácido fosfórico

y alcalinas. El último paso para la fabricación de la membrana es la sulfonación del politetrafluoretileno (también llamado copolímero de PTFE de ácido perfluorosulfónico), y se realiza añadiendo una cadena lateral, que termina con ácido sulfónico unido iónicamente (Figura 1.6 c). Por esta razón, la estructura es denominada ionómero; la presencia de los SO_3^- y los iones H^+ produce una fuerte atracción entre los iones, provocando que las moléculas de cadena lateral tiendan a unirse dentro de la estructura general del material.

Debido al alto costo del electrolito se han investigado otros materiales, por otro lado se busca disminuir los problemas de inundación, deshidratación y aumentar su estabilidad mecánica añadiendo partículas en la matriz polimérica.

Electrodos

Las reacciones en una celda de combustible ocurren sobre los electrodos, el mejor catalizador tanto para el ánodo y el cátodo es el platino, pero su costo es muy alto. En las primeras celdas tipo PEMFC, se utilizaban $28 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Aunque esa cantidad ya ha sido reducida, el platino sigue siendo un factor importante en el costo de una celda, en los últimos años el uso se ha reducido a alrededor de $0.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, con el cual es posible generar una densidad de potencia de 0.5-0.7 W. El objetivo ahora es disminuir los $0.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de platino. El platino se encuentra en forma de nanopartículas sobre partículas de carbón, de modo que una gran proporción de la superficie del material estará en contacto con los reactivos, como se observa en la Figura 1.

Son diversos los métodos que ahora se utilizan para la síntesis de catalizadores, los estudios actuales están enfocados a quitar o disminuir en tanto sea posible la cantidad de platino, así como el uso de nuevos soportes.

Celda de combustible de Metanol Directo

Las celdas de Metanol Directo (DMFC, por sus siglas en inglés), son dispositivos que utilizan un combustible líquido principalmente un alcohol, como el metanol, donde el catalizador es capaz de quitar el hidrógeno del compuesto y aprovecharlo, lo cual permite mayor practicidad y seguridad en el manejo y almacenamiento. Sin embargo, tiene menor eficiencia y densidad de potencia, comparado con las PEM que utilizan hidrógeno puro.

Principales problemas en las celdas DMFC^[19]:

- Su cinética de reacción de reducción de oxígeno es lenta, dando tiempo al cruce de metanol del ánodo hacia el cátodo.

- En la reacción también pueden formarse otros compuesto como: formaldehído, ácido fórmico y otros compuestos orgánicos, disminuyendo la cantidad de combustible útil.
- El cruce del metanol al cátodo, compite con la reacción de reducción del oxígeno.
- El problema de inundación de la celda es mayor debido a que el metanol contiene agua que puede atravesar la membrana sumandose al agua producto de la reacción.
- Incrementar la temperatura para mejorar la eficiencia podría evaporar el combustible.

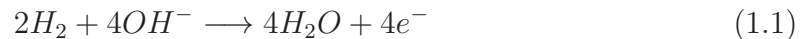
Retos en la celdas de DMFC:

- Mejorar la cinética de las reacciones con catalizadores multi-funcionales.
- Membranas impermeables al metanol.
- Catalizadores menos costosos.

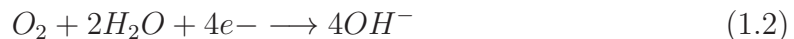
Celdas de combustibles alcalinas

Las celdas alcalinas (AFC, por sus siglas en inglés), trabaja con una solución alcalina como electrolito generalmente hidróxido de potasio en agua, el catalizador puede ser Níquel o Plata. Es alimentado con hidrógeno y oxígeno puro, ya que es muy sensible a envenenamiento. Su temperatura de operación menor a 200 °C, puede alcanzar altas eficiencias. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

Ánodo



Cátodo



Reacción total:



Uno de los principales problemas de las AFCs es la degradación del electrolito y electrodo causada por la formación de carbonato/bicarbonato (CO_3^{2-}/HCO_3^-) en la reacción de los iones OH^- con el CO_2 . Otro problema es la precipitación de cristales de carbonato metálicos (Na_2CO_3 o K_2CO_3 , dependiendo del electrolito) provocando el bloqueo de los poros, desestabilización mecánica y destrucción de capas activas^[20]. Este tipo de celda es muy atractiva debido al uso de componentes de bajo costo. Es una tecnología que ya ha sido usada en programas espaciales de la NASA.

Celdas de combustibles de ácido fosfórico

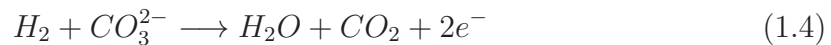
Conocidas como PAFC por sus siglas en inglés, está integrada por un electrolito que contiene ácido fosfórico (H_3PO_4) en una matriz de carburo de silicio. Sus electrodos está constituido por platino soportado en carbón, siendo muy resistente a la intoxicación por monóxido de carbono, su electrolito le permite operar hasta $180\text{ }^\circ\text{C}$. El ácido fosfórico, es el único ácido que cuenta con estabilidad térmica, química y electroquímica y baja volatilidad (aprox. hasta $150\text{ }^\circ\text{C}$) y tiene alta tolerancia al CO_2 proveniente del combustible y oxidante, a diferencia de la celda alcalina. Sin embargo, su punto de congelación es a $42\text{ }^\circ\text{C}$ por lo que debe operar a una mayor temperatura^[21].

Puede ser alimentado con H_2 o gas natural, cuando se utiliza H_2 se llevan a cabo las mismas reacciones que la celda tipo PEM. Su eficiencia de operación es baja, pero si se utiliza cogeneración puede aumentar. Su aplicación está enfocado a sistemas estacionarios, plantas de generación de 100 kW a 400 kW^[22].

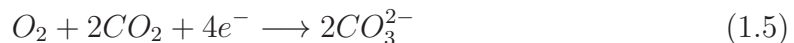
Celdas de combustibles de carbonato fundido

Las celdas de carbonato fundido (MCFC, por sus siglas en inglés), están compuestas por un electrolito de carbonato de sal, inmersas en una matriz cerámica y el catalizador no es un metal precioso (níquel). Puede usar metano como combustible, su temperatura de operación son altas $600\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$, las altas temperaturas ayudan a que las reacciones se lleven a cabo. Puede operar continuamente si la temperatura se mantiene. Su aplicación está enfocada a plantas con capacidades de MW, su eficiencia puede aumentar si hay cogeneración. Las reacciones que se llevan a cabo en una celda de carbonato fundido cuando H_2 y O_2 son usados son:

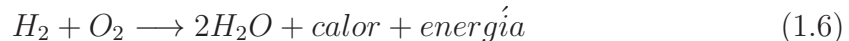
Ánodo



Cátodo



Reacción total:



Una característica importante de las celdas de altas temperaturas es que el CO forma parte del combustible y para las celdas de baja temperatura envenenan el catalizador. Actualmente el H_2 se obtiene del reformado del metano, que es el principal componente del gas natural, por tal razón estos sistemas incluyen un sistema de reformado para el combustible^[20].

Para agosto de 2016 se ha cuantificado un total instalado de 5,151,057,000 kWh generado por celdas de combustible directo, las celdas son de carbonato, con electrolito de potasio y carbonato de litio^[23]. Actualmente operan con gas natural o biogas,

aprovechando únicamente el hidrógeno, por lo que no genera ningún subproducto contaminante, más que agua. Su aplicación está enfocada para sistemas estacionarios, solucionando al mismo tiempo la descentralización de energía.

Celda de óxido sólido

Las celdas de óxido sólido (SOFCs), son muy prometedoras por su alta eficiencia y por el uso directo de gas natural o biogas. Sin embargo, su temperatura de operación es de 800-1000 °C lo cual demanda materiales muy estables térmicamente. El electrolito usado es óxido de zirconia estabilizado, no necesita catalizadores a base de metales preciosos, el ánodo es un cermet (cerámico-metal) de níquel-YSZ poroso; y el cátodo es un compuesto poroso que contiene generalmente YSZ (Zirconia estabilizada con Itria) y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x \sim 0.15$ a 0.20)^[24]. Pueden alcanzar eficiencia mayor a 85 % cuando están en un ciclo combinado con turbinas de gas, por las condiciones de operación su aplicación está enfocada a plantas de generación de altas potencias.

Las reacciones que ocurren en este tipo de celda son las mismas que para una celda tipo PEM. Sin embargo, se incluye un proceso previo de reformado, en el cual es posible obtener hidrógeno a partir de una cadena más compleja. Para el reformado del gas natural ocurre la siguiente reacción:

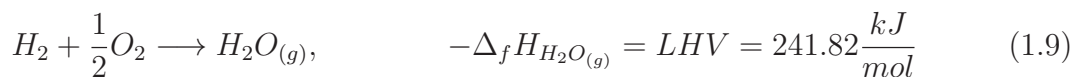


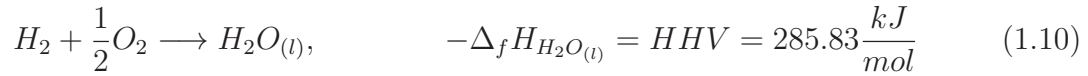
1.3. Eficiencia de una celda de combustible

La energía libre de Gibbs (ΔG_r) es la causante de la reacción, ya que de este valor depende de que la reacción sea o no espontánea, cuando una reacción se lleva a cabo da lugar a una diferencia de potencial:

$$E^\circ = -\Delta G/nF \quad (1.8)$$

Donde n, es el número de electrones en la reacción (n= 2 para la oxidación del hidrógeno y formación de agua); F, es la constante de Faraday (96 485.33289 C mol⁻¹). A la energía química contenida en un combustible le corresponde un valor calorífico, para el caso del hidrógeno es igual al valor absoluto de entalpía de la reacción. Sin embargo, para el agua existen dos valores en función de la fase que se presente, líquida o gaseosa. Donde LHV es el valor calorífico inferior y HHV poder calorífico superior^[25].





La energía libre de Gibbs para el agua en estado gaseoso y líquido es :

$$\Delta_f G_{H_2O_{(g)}} = -228.57 \frac{kJ}{mol} \quad \Delta_f G_{H_2O_{(l)}} = -237.13 \frac{kJ}{mol} \quad (1.11)$$

Para cada valor se obtendrá una fuerza electromotriz (fem), correspondiente al potencial que se leería en una situación ideal.

$$E_{(g)}^\circ = \frac{-\Delta_f G_{H_2O_{(g)}}}{2F} = 1.184V; \quad E_{(l)}^\circ = \frac{-\Delta_f G_{H_2O_{(l)}}}{2F} = 1.229V \quad (1.12)$$

Si toda la energía química del hidrógeno (en función de su valor de calórico), se convirtiera en energía eléctrica, se podría obtener los siguientes potenciales:

$$E_{LHV}^\circ = \frac{LHV}{2F} = 1.253V; \quad E_{HHV}^\circ = \frac{HHV}{2F} = 1.481V \quad (1.13)$$

La eficiencias se puede calcular a partir de los valores de LHV o HHV; por lo tanto, la eficiencia sera mayor si se refiere a LHV. La eficiencia η se define como la relación de la energía eléctrica obtenida y la entalpía de la reacción ΔH_r (calor de reacción), por lo tanto la eficiencia limite será:

$$\eta_{max} = -\Delta G / \Delta H \quad (1.14)$$

Para el hidrógeno se tendrán las siguientes eficiencias:

$$\eta_{LHV} = \frac{-\Delta_f G_{H_2O_{(g)}}}{LHV} = \frac{E_{(g)}^\circ}{E_{LHV}^\circ} = \frac{1.184V}{1.253V} = 94.5 \% \quad (1.15)$$

$$\eta_{LHV} = \frac{-\Delta_f G_{H_2O_{(l)}}}{LHV} = \frac{E_{(l)}^\circ}{E_{LHV}^\circ} = \frac{1.184V}{1.253V} = 83.1 \% \quad (1.16)$$

Se puede observar que las celdas de combustibles son sistemas de conversión de energía muy eficientes, superiores a cualquier maquina de calor limitadas por el ciclo de Carnot. Sin embargo en la celda, ademas del proceso, la eficiencia puede disminuir por la calidad de los materiales, tipo de combustible, ensamble, etc.

Principales pérdidas en una celda de combustible

La curva característica en el funcionamiento de una celda de combustible se muestra en la Figura 1.7 y la caída de voltaje se debe principalmente a 4 procesos que se describen a continuación^[26].

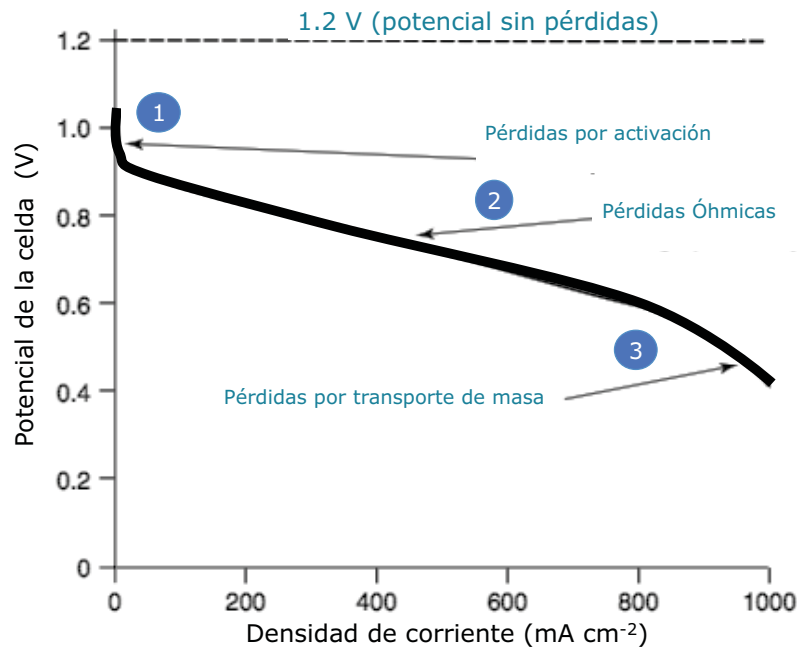


Figura 1.7. Comportamiento típico de una celda de combustible de baja temperatura.

1. Pérdidas por activación.

- Es causada por el tiempo que se tardan los electrodos y los reactantes en iniciar las reacciones. El potencial se pierde al inicio de la reacción química mientras se transfieren los electrones hacia o desde el electrodo y dependerá únicamente de la cinética de las reacciones. Este comportamiento no es lineal, como puede observarse en la primera parte de la curva de la Figura 1.7 correspondiente a la zona 1.

2. Pérdidas Óhmicas.

- Esta caída de potencial ocurre por la resistencia al flujo de electrones a través de los electrodos (ánodo y cátodo) y de las diversas interconexiones, así como la resistencia al flujo de iones a través del electrolito. Esta caída de potencial es esencialmente proporcional a la densidad de corriente y tiene un comportamiento lineal, en algunas ocasiones estas pérdidas óhmicas, también son llamadas pérdidas resistivas, zona 2 de la Figura 1.7.

3. Pérdidas por transporte de masa o por concentración.

- Esta caída de potencial ocurre por el cambio en la concentración de los reactivos en la superficie de los electrodos. La disminución en la concen-

tracción da como resultado poca disponibilidad de reactivo en la superficie del electrodo. Este tipo de pérdida también es conocida como “Nernstiana” y es debido a que los efectos de la concentración son modelados por la ecuación de Nernst.

Las pérdidas por el cruce de combustible y de corrientes internas ocurren a través del electrolito, siendo menor el cruce de electrones. Este efecto tiene un mayor impacto en las celdas de baja temperatura, aunque no se observa en la curva, se presenta entre la zona 1 y 2.

1.4. Obtención de hidrógeno

Debido a la importancia del hidrógeno, principalmente como vector energético para las celdas de combustibles, se ha estado investigando y desarrollando tecnologías para su producción y almacenamiento. Se planea que para los próximos años el hidrógeno pueda ser obtenido de manera sustentable y ayude a satisfacer una parte de la demanda energética actual. En la Figura 1.8 se observan algunas de las materias primas y proceso para la obtención de hidrógeno.

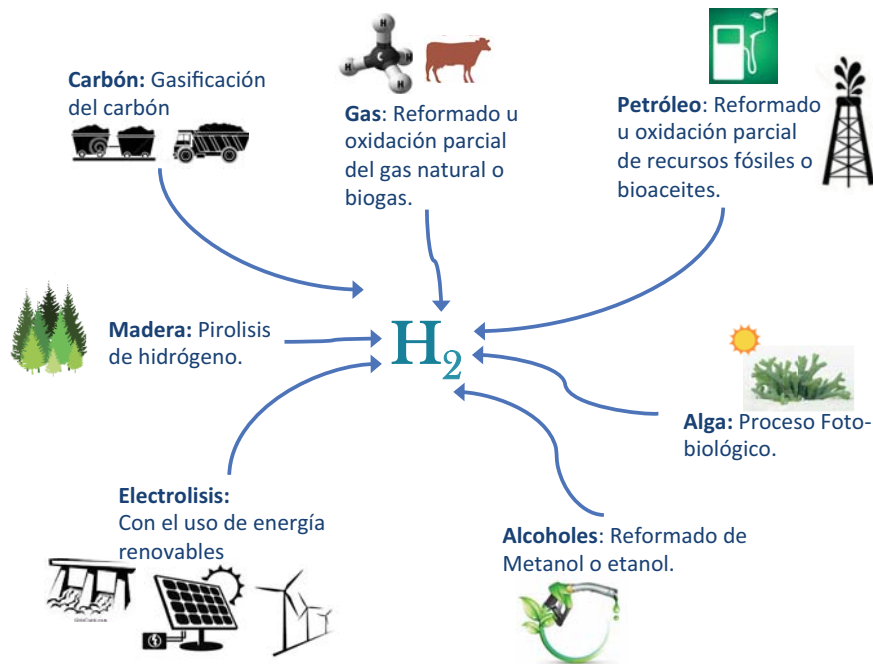


Figura 1.8. Formas para la obtención de hidrógeno^[27].

La celdas de combustibles alcanzan su más alta eficiencia cuando operan con hidrógeno; además, todas las celdas podrían operar con este combustible. El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, contiene más energía que otros combustibles comunes por unidad de masa, pero por unidad de volumen depende de la presión debido a que es un gas; por las propiedades de este elemento es considerado como vector energético. Sin embargo, no se encuentra libre y es necesario obtenerlo empleando diversos mecanismos y tecnologías; una vez que este separado es necesario almacenarlo y distribuirlo. Aún son varios los aspectos que deben ser solucionados para que este combustible este disponible como opción alternativa a los hidrocarburos.

Antecedentes

Los platos bipolares (PB's) de grafito son utilizados actualmente en las celdas de combustibles, debido a su estabilidad química y conductividad eléctrica. Sin embargo, el grafito es muy frágil contra impactos y los métodos mecánicos para su fabricación son complicados, lo cual conlleva un alto costo. Los materiales metálicos son una alternativa al grafito ya que puede utilizarse más de un método para su fabricación tales como estampado, maquinado o por fundición, además es posible realizar un acabado final o un tratamiento de su superficie para mejorar sus propiedades. Se pueden fabricar piezas muy pequeñas y delgadas sin perder estabilidad mecánica, con lo que se lograría disminuir la masa y volumen^[28].

Las celdas de combustibles no son dispositivos complicados de armar, su estructura es muy simple, como se observa en la Figura 2.1. En el corazón de una celda se encuentra el electrolito sólido impregnado por ambos lados por el catalizador o electrodos; posteriormente un material hidrofóbico conocido como difusores de gas (GDL, por sus siglas en inglés) y finalmente los PB con canales de flujo. El único líquido que maneja la celda PEM es agua.

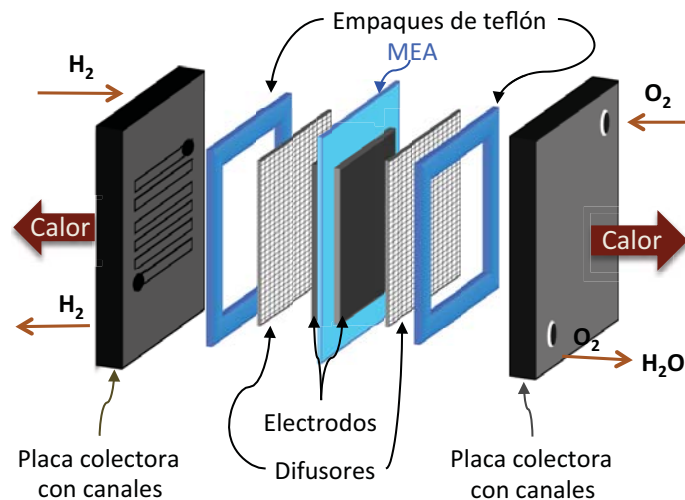


Figura 2.1. Componentes de una celda de combustible.

Sin embargo, el potencial que entrega una sola celda es muy pequeño y es necesario conectar varias celdas en serie para aumentar la potencia de salida, esto se realiza a través de los platos bipolares, este arreglo se conoce como *stack*, como se observa en la Figura 2.2 (los difusores y empaques fueron omitidos), es posible notar que por un lado los platos manejan el hidrógeno, y el oxígeno por el lado adyacente. Los PB's son

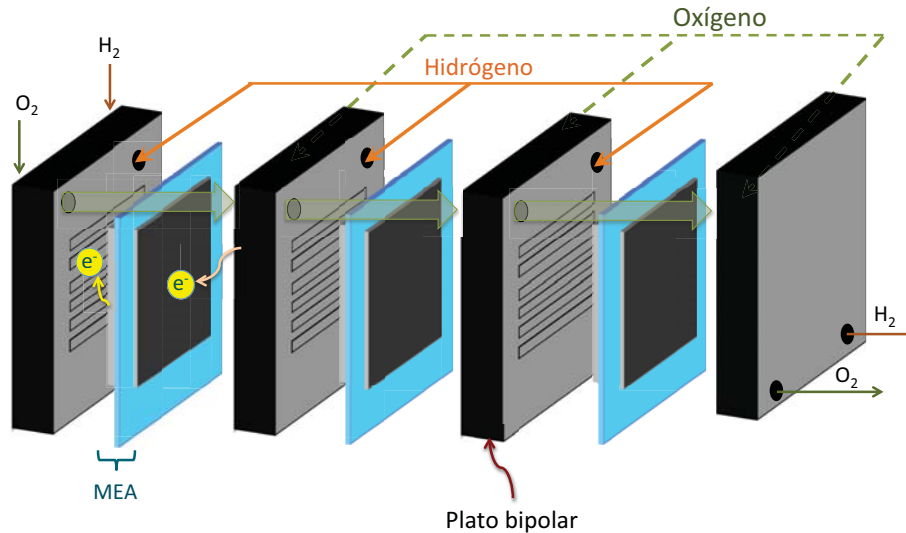


Figura 2.2. Arreglo en serie de un stack conectado mediante platos bipolares.

conocidos como los pulmones de la celda, ya que proveen los gases; además, brindan soporte al ensamblaje, conducen la corriente generada entre las celdas, conducen el calor, desalojan el agua producida y remueven los productos de la reacción.

Para que un material pueda ser considerado un buen candidato para su aplicación como PB's debe de cumplir con ciertos requerimientos, los cuales se mencionan a continuación:

- Buena conductividad eléctrica ($< 100 \text{ S cm}^{-1}$ conductividad en el *bulk*).
- Alta conductividad térmica ($> 20 \text{ W cm}^{-1}$).
- Resistente a la corrosión.
- Estabilidad mecánica para fuerza de compresión.
- Baja permeabilidad del hidrógeno.
- De bajo costo.
- Uso de técnicas de producción escalables.

- Uso de materiales reciclables.
- De bajo peso y volumen.

En la Tabla 2.1 se enlistan las características necesarias que deben cumplir los platos bipolares para que puedan aplicarse en el transporte, impuestas por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE, por sus siglas en inglés).

Tabla 2.1. Características para los PB en su aplicación en el sector transporte^[29–32].

Estabilidad electroquímica
Alta resitencia a la corrosión $<1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $-0.1 \text{ V}/\text{SCE}^a$ cuando H_2 es purgado. Alta resitencia a la corrosión $<1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $0.6 \text{ V}/\text{SCE}$ cuando O_2 es purgado. Resistencia a la corrosión $<16 \mu\text{Acm}^{-2}$.
Estabilidad ohmica y mecánica
Resistencia de contacto interfacial de $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 @ 140 \text{ N}/\text{cm}^2$ Alta tensión superficial con ángulo de contacto aprox. 90° . Alta resistencia mecánica $<200 \text{ N} / \text{m}^2$ Alto volumen de fabricación rentable: $\$10 \text{ USD} \cdot \text{kW}^{-1}$

^aElectrodo saturado de calomel (SCE, por sus siglas en inglés.)

Para que se inicie la comercialización de las celdas de combustibles es necesario que la producción de los platos bipolares pueda ser escalable, esto requiere de materiales accesibles, factibles y que su sistema de producción pueda ser automatizado. El ensamble membrana electrodo, junto con la capa difusora de gas, pueden ser fabricados muy delgados ($\sim 500\text{-}600 \mu\text{m}$), pero los platos bipolares comprenden cerca del 60-80 % del peso y 30-40 % del costo total de un stack^[2,3]. El peso, el volumen y el costo de una celda de combustible pueden reducirse significativamente mediante la mejora de la configuración, diseño de los canales flujo y el uso de materiales ligeros^[2]. El uso del grafito para la fabricación de platos bipolares en aplicaciones automovilísticas no son adecuados debido su fragilidad, falta de resistencia mecánica, su relativa baja capacidad de fabricación que repercute en el costo.

La investigación en el área de los PB está enfocado principalmente a disminuir el costo y aumentar la durabilidad de los platos bipolares. Materiales metálicos, no metálicos con y sin recubrimientos y compositos, buscan remplazar el grafito. Los compositos con altos contenidos de carbón aumenta su fragilidad y disminuyen su densidad de energía volumétrica. Uno de los materiales más investigados son los aceros inoxidables, pero la desventaja al igual que muchos metales es la formación de una capa pasiva en su superficie que lo protege de la corrosión, pero aumenta su resistencia de contacto interfacial. Una alta ICR provoca la disipación de la energía generada en calor y consecuentemente baja eficiencia.

2.1. Principal problema de los PB's metálicos: corrosión

La corrosión se define como la reacción química o electroquímica entre un material y su entorno provocando su deterioro y modificando sus propiedades. La corrosión también puede ser definida como el deterioro de un material por la reacción con su ambiente. La corrosión galvánica se produce cuando un metal más activo está en contacto con un metal más estable o noble conectados por algún fluido, el metal más activo se convertirá en un ánodo y tenderá a corroerse. La clasificación de los metales y aleaciones como “activos” o nobles dependerá del ambiente y la combinación que se este formando. En ausencia de una concentración iónica o de pares galvánicos, la corrosión puede tener lugar por reducción gaseosa. En estos casos, la reacción de reducción gaseosa forma una zona catódica y la corrosión debajo de costras o películas de suciedad. La corrosión será a mayor velocidad si está sometida a tensiones mecánicas^[33]. Por lo tanto la velocidad de la corrosión dependerá en alguna medida de la temperatura, tipo de fluido en contacto y del metal.

La corrosión es de naturaleza electroquímica cuando existe un medio acuoso, es un proceso que ocurre de manera espontánea, con la existencia de zonas anódicas (donde ocurre la corrosión), zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos y el contacto entre ellos, como se observa en la Figura 2.3. El término ánodo se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (disolución), y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal a ión, al electrolito. El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combina con determinados iones presentes en el electrolito.

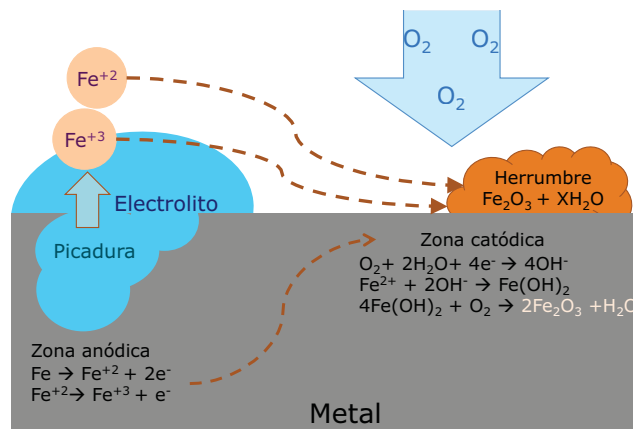


Figura 2.3. Proceso de corrosión del hierro.

El tipo de corrosión más frecuente es de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de muchas zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, en ausencia de un electrolito, el agua condensada de la atmósfera ayuda a que el proceso se lleve a cabo^[34]. A diferencia del grafito, los metales son más propensos a corroerse y los iones producto de la corrosión pueden contaminar la membrana; otro problema en los metales es la pasivación, capaz de incrementar la resistencia de contacto entre el plato-electrodo; afectando la eficiencia de la celda.

2.2. Platos bipolares metálicos

Para aplicaciones automotrices, los metales son probablemente los más indicados para la fabricación de platos bipolares de las celdas tipo PEM. En el 2012 se hizo una revisión de los materiales que se han investigado o están siendo investigados, en el cual analizan los diversos materiales metálicos y los clasifican en dos grupos:

- Metales sin recubrimientos
- Metales recubiertos

En la Tabla 2.2 se puede observar la velocidad de corrosión de diversos materiales con posibilidad de ser empleado como PB^[35].

Tabla 2.2. Velocidad de corrosión de algunos metales

Material	Velocidad de corrosión (μm por año)
Grafito	<15
Oro	<15
Plata	<15
Fósforo/níquel	<30
Titanio	<100
Tungsteno	<100
SS 316	<100
Aluminio	~ 250
Cobre	>500
Oro/Níquel	~ 500
Níquel	>1000
Estaño	>1000
Zinc	>2000

2.2.1. Metales sin recubrimiento

Los materiales que se han probado sin recubrimiento son: el aluminio, aceros inoxidable y el titanio, los cuales fueron expuestos al ambiente de operación de las celdas (pH: 2-3 y 80 °C) todos fueron propensos a la corrosión y disolución de su superficie expuesta. Así mismo, forman una capa pasiva que evita que el proceso de corrosión avance, pero se incrementa la resistencia eléctrica de la superficie hasta convertirse en aislante (alto valor de ICR), disminuyendo la densidad de energía y aumentando el riesgo de que los iones liberados contaminen el electrolito o los electrodos.

El óxido que forman los aceros inoxidable es una capa pasiva de Cr_2O_3 que evita que la corrosión avance. El valor de ICR es uno de los parámetros cruciales que determinan el rendimiento de la celda, por lo tanto una superficie cubierta de capa pasiva incrementará el valor de ICR.

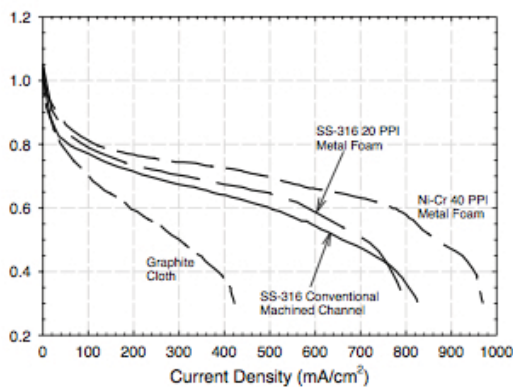
Tawfik et al.^[2] analizaron diversos materiales y compararon la variación del valor ICR, principalmente aceros inoxidable, sometidos a una presión de compactación de 220 N/cm² observando que decrece en el siguiente orden 321 > 304 > 347 > 316 > Ti > 310 > 904 > Incoloy 800 > Inconel 601 > grafito Poco. Así también, analizaron los aceros inoxidable AISI434, AISI436, AISI441, AISI444 y AISI446 los cuales mostraron una capa pasiva muy estable, aunque la aleación AISI446 alcanzó un espesor de 2.6 nm a 0.1 V y 3 nm a 0.6 V vs SCE, el óxido encontrado fue principalmente óxido de cromo y en menor cantidad óxido de hierro, concluyendo que era necesario modificar la superficie. El acero inoxidable SS316L es una de las aleaciones más comerciales y resistentes a la corrosión por lo que ha sido analizado en los dos ambientes: anódico y catódico de la celda. Los resultados mostraron mayor resistencia a la corrosión en el lado anódico; debido a que el potencial de trabajo en el ánodo es de -0.1 V/SCE promoviendo la protección catódica en la superficie .

En 2016 S. Shimpalee et al. Fabricaron monoceldas con 25 cm² de área activa usando fotolitografía para construir los canales sobre acero inoxidable 304L y 430, con los cuales pudieron obtener resultados muy cercanos al grafito. Dicho proceso de fabricación podría ser escalado para la fabricación en masa de los PB^[36].

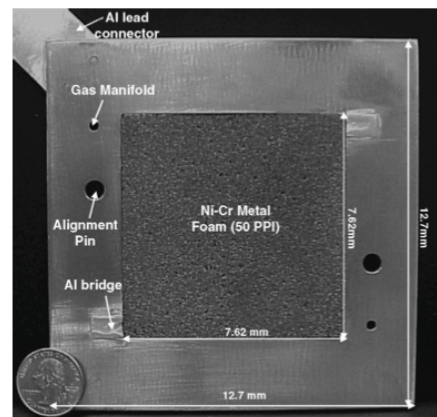
2.2.2. Materiales porosos y espumas metálicas

Con el objetivo de minimizar los problemas de interface PB-GDL y disminuir el peso de la celda, se han estudiado las espumas metálicas, los cuales son materiales muy ligeros (75–95 % del volumen son espacios vacíos), son de alta dureza, tamaño de PPI variable (poro por pulgada) y sus propiedades son similar al material del que provienen. Sin embargo, existen muy pocos trabajos a cerca de este material para su aplicación en celdas de combustibles.

En la universidad de Alabama en el 2004, Kumara y Reddy^[37], caracterizaron materiales porosos para placas bipolares como se observa en la Figura 2.4. Se compararon tres diferentes materiales: Ni-Cr (50 PPI), SS-316 (20 PPI) y tela de carbono. Se observó que el uso de tela de carbono no es factible debido a que las altas presiones de contacto obstruyen los poros disminuyendo el rendimientos. Las espumas metálicas mostraron mejor desempeño que los platos con canales convencionales y el rendimiento se podría aumentar ajustando el tamaño, forma y distribución de los poros en la espuma metálica. La hipótesis que motivó a caracterizar estos materiales es que optimizando el desalojo del agua de la celda, los iones también podrían salir y se evitaría contaminar el ensamble.



(a)



(b)

Figura 2.4. (a) Curva de polarización de diferentes PB's y (b) PB fabricado con espuma metálica de Ni-Cr con 50 PPI^[37].

Una patente publicada en el 2005 describe el uso de espuma metálica para la fabricación de platos bipolares^[38], las ventajas que se pueden deducir es la disminución del peso, buena conductividad eléctrica y el uso de menos material, Figura 2.5 (a). Actualmente ya existen empresas dedicadas a la fabricación de estos materiales, las imágenes de la Figura 2.5 (b) es de la empresa METPORE[®], son estructuras metálicas reticuladas únicas, diseñadas para aplicaciones en quemadores radiantes que reducen el ruido. Una amplia gama de materiales y configuraciones están disponibles, con tamaños de poros desde 5 PPI - 120 PPI y densidad relativa del 2-25 %, los cuales pueden ser fabricados de diversos metales como FeCrAlY, acero inoxidable, níquel, aleaciones de níquel, aluminio, cobre, latón, acero y fundición de titanio^[39].

En 2007 Arisetty y K. Prasad investigaron la influencia del tamaño y la densidad de los poros en una celda de metanol directo. Fue complicado encontrar un tamaño de poro adecuado debido al desafío de mejorar el contacto eléctrico y el manejo de los

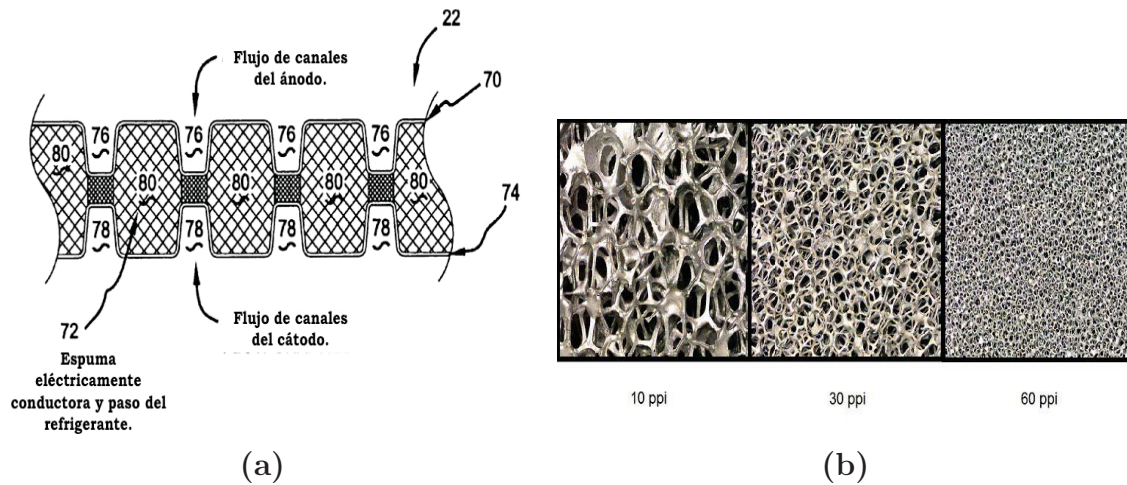


Figura 2.5. (a) PB's de espuma metálica y (b) espuma metálica con diferente densidad de poros^[38,39].

fluidos al mismo tiempo. Sin embargo, aumentando la densidad de poro se mejora el transporte de metanol y CO_2 . Un mejor resultado fue obtenido aumentando la concentración y flujo de metanol. El uso de espuma metálica aumentó el desempeño de la celda, debido a una mejor conductividad eléctrica, aunque el problema de corrosión es latente^[40].

En 2012 Chung-Jen Tseng et al.^[41], investigaron el comportamiento en celda de espuma metálica de níquel con un recubrimiento de PTFE (politetrafluoroetileno) al 60 y 40 %; para disminuir el problema de la corrosión y aumentar la hidrofobicidad, notando que un alto contenido de PTFE puede saturar con agua la matriz metálica y un bajo contenido, afecta el transporte de gas. Se observó un mejor resultado cuando la espuma metálica estaba recubierta con oro. Sin embargo, los resultados de corrosión no fueron reportados.

Chung-Jen Tseng et al. en 2012^[42], estudiaron el efecto en la distribución del flujo al emplear espuma metálica, donde obtuvieron mejores resultados comparado con el grafito con canales convencionales (diseño E), como se observa en la Figura 2.6. Cuando se usa una sola zona de distribución existe problemas de convección en las esquinas y laterales, diseño A y B de la Figura 2.6(a). La división de la espuma metálica en múltiples regiones y el uso de múltiples entradas mejora la distribución de gas, diseño C y D de la Figura 2.6 (a); observando mejor resultado con el diseño D. Los resultados de impedancia confirmaron que la resistencia por activación, óhmica y a la transferencia de masa disminuyen con el uso de espuma metálica, comparado con una celda con canales convencionales.

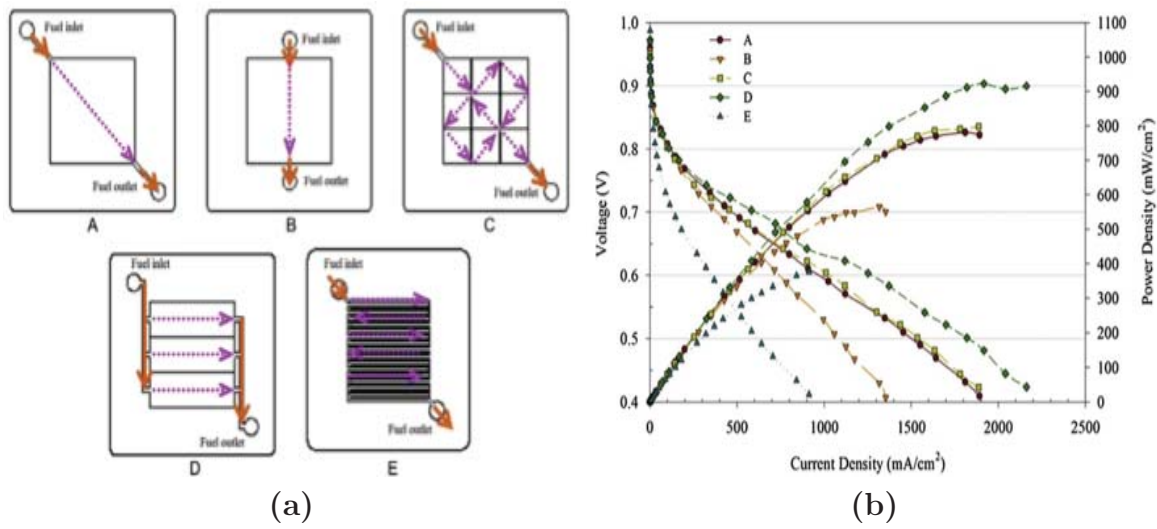


Figura 2.6. (a) Diseños para la distribución de flujo empleando espuma metálica y (b) curvas de polarización de los diferentes diseños de distribución de flujos comparada con el grafito^[42].

Las espumas metálicas también pueden ser usadas como intercambiadores de calor en un *stack*. En 2013 M. Odabaee et al.^[43], analizaron experimentalmente el uso de una capa de espuma metálica entre dos platos bipolares, con lo que se pudo observar que usando espuma metálica de aluminio se requiere la mitad de la energía para remover el calor generado en las mismas condiciones de operación, así mismo podría realizarse de una manera más uniforme .

En 2016 Chung-Jen Tseng et al.^[44], compararon dos celdas, la primera de grafito con canales convencionales y la segunda con espuma metálica de aluminio. Con el uso de espuma metálica se mejoró en un 20% el comportamiento, debido a la disminución de la resistencia y mejora en el transporte de masa; esto pudo conseguirse ajustando la estequiometría del oxígeno a 2 y 1.2 para el H₂, la humidificación no tuvo mucho impacto ya que fueron evaluados a 180 °C.

La investigación está enfocada a optimizar el tamaño, forma y distribución de los poros en la espuma metálica. Una ventaja adicional de las espumas metálicas es la posibilidad de usarlo como soporte para los catalizadores, eliminando así la necesidad de utilizar soportes de carbón. Una de las desventajas de estos materiales es el problema de corrosión debido al contacto directo con la membrana, y consecuentemente la contaminación de la membrana. Los resultados de pruebas de corrosión y vida útil aún no han sido reportados.

Aunque existen 9 métodos para fabricar espumas metálicas, pero solo tres son em-

pleados en la industria. El más utilizado debido a su bajo riesgo y costo, consiste en derretir el metal base de aluminio, agregando partículas de carburo de silicio, óxido de magnesio u óxido de aluminio para aumentar la viscosidad del metal. Luego se inyecta un gas (aire, nitrógeno o argón) para que éste genere burbujas muy finas. La mezcla de metal y gas flotan en el metal líquido, el metal líquido es drenado para dejar la espuma de metal sólida o en proceso de solidificación. El segundo método más usado consiste en usar un agente soplante en lugar de inyectar gas. El agente soplante se mezcla con el metal base y se descompone con el calor, al descomponerse libera el gas y forma las burbujas, normalmente se utiliza hidruro de titanio. El tercer método aprovecha algunos metales en estado líquido para formar un sistema eutéctico con hidrógeno gaseoso. Cuando se funden estos metales en una atmósfera presurizada de hidrógeno se obtiene un baño homogéneo cargado de hidrógeno, una vez que el metal se enfría se obtiene la espuma; a este proceso se le llama “Gasar” o “Reforzado con gas”. El costo es muy variable debido a la calidad del metal y de la estructura que se obtiene o desee.

2.2.3. Metales recubiertos

Como ya se menciona, es necesario realizar un tratamiento o recubrimiento a los materiales para evitar o disminuir problemas de corrosión y/o la formación de una capa pasiva. Actualmente se han investigado dos tipos de recubrimientos: los basados en carbón y los metálicos. Los recubrimientos basados en carbón incluyendo al propio grafito, polímeros conductores, carbón tipo diamante, y monopolímeros orgánicos auto-ensamblados. Dentro de los recubrimientos metálicos se encuentran los metales nobles, nitruros metálicos y carburos metálicos; uno de los aspectos que debe tomarse en cuenta para los recubrimientos metálicos es el valor del coeficiente de expansión térmica (TEC, por sus siglas en inglés), estos deben ser muy cercanos, ya que además de fortalecer la adherencia, se evitaría la formación de microporos o microgrietas. Muchos de los recubrimientos pueden sufrir corrosión o formación de agujeros debido a la mala calidad de los depósitos. En aplicaciones automovilistas es posible alcanzar temperaturas de 75-125 °C en el encendido o apagado, y si los coeficientes de expansión térmica son muy distintos el recubrimiento puede sufrir daños. Una de las técnicas para minimizar este efecto es usar diferentes capas (recubrimiento multicapas). El proceso de corrosión puede acelerarse si el recubrimiento no es homogéneo o de buena calidad.

El **oro y el platino** son materiales resistentes a la corrosión, tienen baja resistencia de contacto interfacial y el comportamiento de estos materiales es muy similar al del grafito; pero el alto costo de estos materiales limita su uso. Se ha evaluado una monocelda con platos de aluminio recubierto directamente con oro, mostrando al inicio un comportamiento similar al del grafito, pero rápidamente el rendimiento

disminuyo, los análisis revelaron el desprendimiento de la capa y la contaminación de la membrana^[45]. El coeficiente de expansión térmica del aluminio es de 24 y la del oro $14\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ en un intervalo de 0-400 $^{\circ}\text{C}$. Los autores concluyeron que el problema del recubrimiento con oro ocurre cuando alcanza el umbral de deformación plástica. Además del oro, el platino y óxido de iridio han sido usados para recubrir platos de titanio con el cual se consiguieron resultados muy cercanos al grafito, aunque aclararon que el titanio puede ser usado como sustrato siempre y cuando se realice una buena modificación de su superficie. El oro es un metal que ha mostrado un buen desempeño en las celdas, pero su costo lo hace poco competitivo.

La Tabla 2.3 muestra el costo de algunos materiales obtenido del portal London Metal Exchange 2017^[46].

Tabla 2.3. Precio y densidad de los materiales empleados para la fabricación de PB's^[46].

Material	Costo (\$USD·g ⁻¹)	Densidad (g·cm ⁻³)
Aluminio	0.0016	2.70
Zinc	0.0025	7.13
Níquel	0.0093	8.19
Oro	39.4900	19.32
Grafito ^[29]	0.075	1.79-2.25
SS316 ^[29]	0.015	8.02
Electroless níquel ^[30]	0.034	8.19

El departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) establece un costo de \$10 USD·kW⁻¹ para los platos bipolares. En la Tabla 2.4 se observa que el uso del oro no es factible, siendo el material con el precio más alto. El aluminio tiene el precio más bajo, pero necesita de un tratamiento superficial, usar Ni-Electroless es factible para satisfacer lo impuesto por el DOE.

Tabla 2.4. Costo de los PB's por kW^[30].

Material	Costo (\$USD· kW ⁻¹)
Grafito	89
Al recubierto con Au	346
Aluminio	2.7
Aluminio + Ni-Electroless	3.20

2.2.4. Recubrimientos con nitruros y carburos

Diversos aceros inoxidable han sido recubiertos con películas de nitruros o carburos metálicos, utilizando principalmente técnicas de depósito físico, como sputtering o polarización pulsada por arco iónico. El proceso de nitruración también puede ser obtenido mediante un flujo constante de N_2 . Estudios realizados de TiN sobre acero SS304 han mejorado la resistencia a la corrosión, observando únicamente corrosión localizada, principalmente en las fronteras debido a que la técnica de depósito no recubre el área totalmente^[47]. Evaluaron el mismo recubrimiento de TiN sobre SS304, pero utilizando arco ionizado, en el cual se observó otro tipo de corrosión, ya que la degradación se llevo a cabo sobre las partículas que sobresalían por su tamaño, aunque no observaron desprendimiento de material, ya que no reportaron trazas del depósito. Al evaluar su resistencia de contacto interfacial, observando mejores resultados con el recubrimiento de TiN ($\sim 19 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) comparado con el acero inoxidable SS316 sin recubrimiento ($140 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$). El recubrimiento de TiN también fue caracterizado sobre SS316, el ángulo de contacto medido fue muy cercano al del grafito y la superficie se pasivó únicamente en algunas zonas donde no había depósito. El recubrimiento de TiN ha mostrado buenos resultados, aunque aún no han reportado su comportamiento en celda.

Los nitruros ofrecen superficies eléctricamente conductoras y resistentes a la corrosión, pero el proceso puede llegar a ser muy costoso ya que se emplea equipos poco comunes y ausencia de oxígeno durante el tratamiento. M.P. Brady et al.^[48], emplearon aleaciones de Ni-Cr, G-30[®] y G-35[®] con alto contenido de Cr (30-35 %/peso) y aleaciones ferríticas AL29-4C[®] (Cr 29 %/peso) lograron formar CrN y Cr₂N, mediante un proceso de nitrificación. Sin embargo, para este proceso es necesario un alto control del ambiente de tratamiento, ya que la presencia de O₂ tiene un efecto importante en la superficie durante la nitrificación, el valor de ICR para este tipo de depósito alcanzo un valor de $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a $140 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$. Los resultados obtenidos indican que son materiales aptos para su aplicación como PB', pero el proceso es costoso, al igual que los materiales con alto contenido de Cr.

O.E. Kongstein et al.^[49] depositaron películas de TiN de $1 \mu\text{m}$ de espesor sobre SS316 por sputtering de campo cercano, encontraron que la principal forma de degradación del revestimiento de TiN fue la oxidación, incrementando su valor de ICR al formarse TiO₂.

H. HaghghatGhahfarokhi et al.^[50] realizaron un tratamiento de nitruración y carburación del AISI 316L mediante plasma, promoviendo el depósito de CrN/Cr₂N y Cr₇C₃/Cr₂₃C₆. Las pruebas potencioestáticas mostraron mejor comportamiento para el nitruro de cromo comparado con el carburo de cromo, con densidades de corriente de corrosión $0,7$ y $2,3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente.

Los carburos son otra línea de investigación, Hung et al.^[51] llevó a cabo un estudio

exhaustivo sobre la corrosión y el comportamiento de la resistencia de contacto del recubrimiento de Cr_3C_2 sobre placas bipolares de SS316. El recubrimiento se deposita con técnicas de pulverización térmica. Los resultados mostraron que la película de Cr_3C_2 sobre SS316 tiene un valor estable de ICR de $14\text{-}15 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a $140 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ este valor fue medido después de 9.5 horas de la prueba potencioestática a 0.6 V/SCE y $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Los estudios realizados concluyeron que la aleación con carburo tiene una mejor resistencia a la corrosión que los recubrimientos con cromo.

En **2016** Zhiyuan Wang et al.^[52], investigaron la estabilidad química del SS316L con un recubrimiento de wolframio (W) y carbón; los resultados encontrados son mejores que los establecidos por el DOE. Sin embargo, en necesario emplear técnicas físicas para el depósito y el wolframio no es material abundante. El uso de técnicas físicas requiere de alto vacío y mucha corriente, lo que incrementa el costo de fabricación y dificulta el escalamiento.

2.2.5. Recubrimientos con aleaciones de níquel

Se han estudiado diversas aleaciones de aluminio, recubiertas con aleaciones de níquel, principalmente por dos técnicas electroless y electrodeposición. A continuación se muestran algunos estudios realizados sobre estos materiales.

En **2008** El-Enin et al.^[53] realizaron un estudio en el cual recubrieron la aleación de aluminio 1050, una de las aleaciones más puras. Utilizaron corriente directa para depositar Ni-Co, Ni-Fe-Co, Ni-Mo-Fe y Ni-Mo-Fe-Cr; los autores concluyeron que el recubierto con Ni-Mo-Fe-Cr con tratamiento térmico a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h, puede ser usado como plato bipolar en lugar de grafito, ya que tiene varias ventajas en comparación con otras aleaciones electro-depositadas:

- Es resistente en medio ácido.
- Se deposita con grandes espesores.
- Tiene alta conductividad eléctrica.
- Tiene alta microdureza.
- Los componentes de la solución son más baratos en comparación con el cobalto.

La velocidad de corrosión con tratamiento térmico de la aleación Ni-Mo-Fe-Cr es de **$2.8 \mu\text{py}$** , comparada con el de grafito de **$15 \mu\text{py}$** bajo la misma condición. La aleación de Ni-Co presentó disminución en la velocidad de corrosión y lo atribuyeron a la formación de una estructura microcristalina de CoNi.

En el 2012 Tsai et al.^[54], realizaron la primera investigación proponiendo un recubrimiento multicapas **Ni-P/Au** sobre la aleación de **aluminio 5052**, utilizando baños electrolíticos de Ni-P y de oro. Los resultados indicaron que los recubrimientos de Ni-P/Au, tienen baja resistencia de contacto y buena resistencia a la corrosión $8.43 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ comparada con otros recubrimientos. La densidad de potencia de una monocelda con PB de aluminio recubierto con Ni-P/Au fue de $0.84 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ a 0.7 V, comparable con el grafito de $0.80 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Los autores concluyeron que el recubrimiento multicapa AA15052/Ni-P/Au es muy apropiado para la modificación del aluminio 5052 y sus uso en celdas de combustibles tipo PEM. El recubrimiento se llevo a cabo empleando un doble baño de Zn antes del proceso de níquel electroless; el primer zincado de 1 minuto se llevo a cabo con baños intermedios en NaOH (pH 12) por 3 minuto y HNO₃ al 30 % por 3 min. El segundo zincado fue de 2 minutos con baños intermedios en NaOH (pH 12) por 2 minuto y HNO₃ al 30 % por 2 min con lavados intermedios en cada proceso con agua desionizada; para finalmente llevar acabo el depósito de níquel electroless. Seguido del depósito de Ni-P, se llevó a cabo el proceso de inmersión para el depósito de Au. Una de las desventajas de los baños químicos de oro es el uso de cianuros, un compuesto peligroso y muy contaminante, este tiene que ser usado ya que es uno de los pocos reactivos que disuelven el oro en agua.

En el 2012 Chien-Hung Lin y Sung-Ying Tsai^[55], mejoraron las propiedades hidrofóbicas y anti-corrosivos de la aleación de **aluminio 5052** con un recubrimiento de **Ni-P**, para su posible aplicación como PB. El ángulo de contacto aumentó de 46.08° a 80.51° , este parámetro es útil para eliminar el exceso de agua del cátodo y para disminuir el riesgo de corrosión por la acumulación de humedad. La densidad de corriente de corrosión fue de 2.72×10^{-6} y $1.47 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, con y sin recubrimiento respectivamente, 1 orden de magnitud menor que la del sustrato. El estudio demostró que tanto la hidrofobicidad y resistencia a la corrosión afectan significativamente el rendimiento de la celda. Estos resultados son benéficos para el diseño preliminar de placas bipolares metálicas. Además, concluyeron que las placas bipolares recubiertas con Ni-P son buenos candidatos para sustituir a las placas bipolares tradicionales reduciendo el costo de fabricación de la celda PEM.

Amani E. Fetohi, et al.^[56], en el 2012 caracterizaron el depósito de **Ni-P-Co y Ni-P** sobre la aleación de aluminio **5251 (AA5251)** utilizando tres técnicas: electroless y electrodeposición (con una fuente de poder y con un potencióstato). Los resultados mostraron baja densidad de corriente de corrosión, y potenciales más positivos respecto al sustrato sin tratamiento, aunque indicaron que el recubrimiento que contenía cobalto fue el mejor. Antes del recubrimientos emplearon un doble **doble zincado** con baños intermedios en $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, para finalmente realizar el depósito con las técnicas ya mencionadas. El recubrimiento por electroless se llevo a cabo durante 20 min a 70-90 °C, para el electrodeposición se aplicó un potencial de 6 V vs MMS

(Hg/Hg₂SO₄/1 M H₂SO₄) durante 7 min, empleando una fuente de alimentación y un potencióstato con la técnica de cronoamperometría. La presencia de cobalto en las disoluciones aumentan el porcentaje de fósforo en los recubrimientos de Ni-Co-P en una proporción de (1:0.2). También observaron la formación de partículas cristalinas esféricas en el depósito de Ni-Co-P depositado con la fuente de poder, mientras que el depósito con la técnica de cronoamperometría tuvo una estructura amorfa y compacta. Los valores de ICR se vieron afectados por la técnica de depósito. Los valores más altos se midieron con los recubrimientos preparados por el método de electroless.

En ese mismo año los mismos autores Amani E. Fetohi, et al,^[57] realizaron el mismo recubrimiento de Ni-Co-P, pero sobre diferentes aleaciones de aluminio, **Al puro**, **Al 6061 (AA6061)**, **Al 3004 (AA3004)** y **Al 1050 (AA1050)**, utilizando una fuente de alimentación a 6 V durante 7 minutos. Los valores de potencial de corrosión cambiaron en dirección positiva en todos los sustratos de aluminio después del recubrimiento con Ni-Co-P. La estabilidad de las aleaciones de aluminio recubiertos fue analizada durante su operación en un ambiente catódico (saturando la solución con aire) a +160 mV (MMS). El recubrimiento de Ni-Co-P presentó mejor desempeño al emplear como sustrato la aleación AA1050 y Al puro, seguido por la aleación AA3004 y el peor resultado se obtuvo con AA6061. La resistencia de contacto interfacial (ICR) de la muestra de AA1050/Ni-Co-P fue de 27.05 mΩ·cm², casi 13 veces menor comparado con el sustrato sin recubrimiento, 77.75 mΩ·cm² al emplear Ni-Co-P/AA6061, 142.35 mΩ·cm² con Ni-Co-P/Al puro y 209.5 con Ni-Co-P/AA3004; el contenido de Cu en la aleación AA6061 pudo ser la responsable de su buena conductividad eléctrica y consecuentemente bajo valor de ICR. Lograron una disminución considerable del valor de la resistencia de contacto interfacial con el sustrato AA1050 como resultado de su mayor conductividad eléctrica. Basándose en los resultados, se observa que la calidad y propiedad de los depósitos depende del tipo de sustrato. Para este estudio, la aleación AA1050 recubierta con Ni-Co-P presentó mejor comportamiento por lo que fue recomendada para su uso en celdas de combustibles tipo PEM^[58].

Uno de las aleaciones más utilizadas es la **Al5052**, en el 2008 Bai et al.^[59] investigadores de instituto de tecnología de Taiwan realizaron recubrimientos de **Ni-Mo-P** bajo diferentes valores de pH y concentraciones de molibdato de sodio (Na₂MoO₄) por la técnica de electroless. Se examinaron los efectos del pH de las disoluciones, formación microestructural y la resistencia a la corrosión. Por otra parte, la estabilidad térmica y la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de Ni-Mo-P se compararon con los depósitos de Ni-P en diversos entornos de ataque. Los resultados experimentales indican que la conductividad eléctrica de todos los depósitos producidos en este experimento es superior a lo impuesto por el departamento estados unidos (EE.UU. DOE). Las concentración de Na₂MoO₄ para la formación de la aleación de Ni-Mo-P, los ordenaron de acuerdo con la resistencia a la corrosión y conductividad de las aleaciones del mejor al peor, como sigue: 4.13×10^{-2} mol·L⁻¹, 2.07×10^{-2}

mol·L⁻¹, y 6.20×10^{-2} mol·L⁻¹. El recubrimiento óptimo de Ni-Mo-P, se obtuvo con la concentración de 4.13×10^{-2} mol·L⁻¹ de Na₂MoO₄ a un pH 7 y 70 °C, este recubrimiento mostró buena resistencia a la corrosión en un ambiente ácido mixto. También se encontró que los recubrimientos de Ni-Mo-P exhiben mejor estabilidad térmica, y superior resistencia a la corrosión a largo plazo que los depósitos de Ni-P. El tamaño de los gránulos y los defectos de depósito de las aleaciones de Ni-Mo-P aumentan con los valores de pH en un soluciones básicas. Basándose en los resultados experimentales, una alta calidad del recubrimiento de Ni-Mo-P para placas bipolares es posible de obtener mediante la regulación del valor de pH y de la concentración de Na₂MoO₄. Este material tiene buenas características para su aplicación como PB; sin embargo, el uso de Mo y Co podrían limitarlo, dado su costo y disponibilidad. El precio del molibdeno se encuentra en \$0.0175 USD g⁻¹ y del cobalto en \$0.0545 USD g⁻¹, comparado con el aluminio de 0.0016 USD g⁻¹[46].

2.3. El Aluminio como material para PB's

El uso del aluminio para la fabricación de PB's ofrecen muchas ventajas; los estudios realizados han demostrado que es posible mejorar sus propiedades, aprovechando que es un material accesible y uno de los más usados en la industria, con un costo relativamente barato. Existen diversas aleaciones de aluminio que varían en función de la composición o tratamiento térmico, una de las aleaciones más comunes es con magnesio. En la Tabla 2.5 se describen algunas propiedades y datos de este material.

Tabla 2.5. Propiedades del Aluminio

Propiedad	Valor
Número atómico	13
Peso atómico (g/mol)	26.98
Valencia	3
Estructura cristalina	FCC
Punto de fusión (°C)	660.2
Punto de ebullición (°C)	2480
Calor específico promedio de 0-100 °C, (cal/g.°C)	0.219
Conductividad térmica de 0-100 °C, (cal/cms. °C)	0.57
Coefficiente de expansión lineal de 0-100 °C, (x10-6 /°C)	23.5
Resistividad eléctrica a 20 °C (μ Ω cm)	2.69
Densidad (g/cm ³)	2.6898
Modulo de elasticidad (GPa)	68.3

El aluminio es el metal más abundante de la tierra, el tercer elemento más común, comprende el 8% de la corteza terrestre y debido a sus propiedades es el metal más usado después del acero. Es un excelente conductor de calor y electricidad, su conductividad eléctrica es aproximadamente el doble que la del cobre, aproximadamente **65% más ligero**.

Una de las grandes ventajas del aluminio es la posibilidad para ser reciclado, para producir 1 tonelada de aluminio nuevo es necesario 14 000 kWh y sólo el 5 % de este valor para volver a fundirlo y reciclar 1 tonelada, sin diferencia en la calidad entre una aleación virgen y una reciclada^[60].

El aluminio tiene una densidad de alrededor de un tercio de la de acero, ofreciendo una alta resistencia mecánica y bajo peso, además no es tóxico, no libera olores ni manchas, por lo que es usado para el envasado de muchos productos. Su alta resistencia química se debe a la formación de una capa de óxido; sin embargo, sus propiedades pueden ser mejoradas con diversos tratamientos^[10].

2.3.1. Aluminio aleación 6061

Actualmente existen varios tipos de aleaciones de este material y son clasificados según la aleación que formen con otros elementos o tratamientos térmicos. El aluminio 6061 comercial es una aleación compuesta principalmente de aluminio, magnesio y silicio, aunque es posible encontrar impurezas de más elementos con un porcentaje muy bajo, tales como Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Zn, Ti, entre otros. La variación en la composición es debida al proceso de fabricación. La aleación 6061 es una de las aleaciones más comunes para usos generales, principalmente por su alta resistencia mecánica y química. Esta aleación entra en el grupo 6XXX, caracterizada por ser moldeable, resistente a la corrosión y tener medio-alta resistencia mecánica. En la Tabla 2.6 se muestran las principales características de este tipo de aleación^[60].

2.3.2. Estabilidad química del aluminio

Desde un punto de vista termodinámico el aluminio es activo y al estar en contacto con el oxígeno se recubre rápidamente de una capa de óxido densa. La capa de óxido es inerte, y evita que el proceso de corrosión avance. El espesor de la capa de óxido puede variar en función de las condiciones de exposición (temperatura, pH, tipo de aleación), a temperatura ambiente llega a ser de 2-3 nm. A una temperatura de 425 °C puede tener un espesor de 20 nm. Si la película de óxido es dañada inmediatamente se vuelve a formar.

El aluminio al igual que la mayoría de los metales tienden a regresar a su estado natural, que es generalmente oxidado. Los factores que pueden afectar la estabilidad

Tabla 2.6. Propiedades físicas típicas del Al 6061 a 20 °C.

Modulo elástico N/mm ²	Peso espec. g/cm ³	intervalo de fusión °C	coef. de dilat. lineal 1/10 ⁶ K	Conduc. térmica W/m K	Resistividad eléctrica a 20 °C- $\mu\Omega$	Conduc. eléctrica % IACS	Pot. de disol. V
70 000	2,7	580-650	23	T4 ^a -155 T6 ^b -166	T4-4,3 T6-4,0	T4-40 T6-43	-0,83

^aEs una de las formas templadas de la aleación 6061 y tiene una resistencia máxima a la tracción de 207 MPa y un límite elástico de 110 Mpa con una elongación en su longitud de 16 %

^bEsta forma templada presenta una resistencia máxima a la tracción de 290 MPa y un límite elástico de 241 Mpa. Otros valores que pueden alcanzarse son 310 MPa y 275 MPa. En formas de 6.35 mm o menor sección, la elongación es del 8 % o más; en secciones mayores la elongación ronda el 10 %.

del oxido de aluminio son:

- El óxido es estable en un intervalo de pH entre 4-9.
- Ciertos iones pueden atacar el óxido localmente (cloruros y fluoruros)
- Algunos elementos pueden llegar a incorporarse en el óxido y desestabilizarlo (Ga, Tl, In, Sn, Pb).

El aluminio tiene muy buena resistencia a la corrosión en medios neutros, condiciones atmosféricas y a la oxidación por gases. El óxido que protege al aluminio consta de dos capas y la primera es una película delgada amorfa (capa barrera) y arriba de esta se forma una capa porosa. En ambientes poco agresivos, únicamente se forma la capa barrera, esta capa se forma en presencia de aire u oxígeno a temperatura ambiente y se estabiliza cuando alcanza un espesor de 10 nm.

2.4. Níquel electroless para el recubrimiento del Aluminio

En 1946 Brenner & Riddell desarrollaron el depósito de Níquel Electroless (NE)^[61], el cual consiste en un recubrimiento autocatalítico a partir de una disolución química que contiene sales metálicas, sin necesidad de corriente eléctrica, sino por un mecanismo electroquímico de oxidación y reducción. La oxidación involucra pérdida de electrones mientras que en la reducción se ganan electrones. La reducción es selectiva y se lleva a cabo sobre una superficie catalítica, lo que significa que la superficie en un principio

debe promover la reducción, el anión más común para reducir el catión níquel es el hipofosfito, por tal razón el depósito de níquel va acompañado de fósforo^[62]. Las reacciones se llevarán a cabo de manera continua, siempre y cuando la superficie este en contacto con la solución. Dado que el depósito no depende de la corriente, es posible obtener espesores uniformes sobre todas las áreas en contacto con la disolución^[63].

Dentro de las ventajas de depósito de Ni-Electroless (NE) son: su alta resistencia a la corrosión, a la abrasión, al desgaste, espesores uniformes, apariencia estética, alta soldabilidad, alta dureza, depósitos amorfos o microcristalinos, bajo coeficiente de fricción. Además, el recubrimiento de superficies con formas complejas no es un problema, siendo esta característica importante para el depósito en PB con superficies complejas^[64].

Una de las desventajas de este proceso es la limitación para algunos materiales (solo algunos materiales pueden depositarse con esta técnica); además, que los recubrimientos no son puros, sino aleaciones de dos o más materiales. Los recubrimientos con otras técnicas como electrolíticas, por vapor, pulverización térmica, no alcanzan espesores uniformes si la pieza tiene alguna geometría compleja^[65].

Comparado con la técnica de electrodeposición, el recubrimiento electroless es más homogéneo ya que no existe el problema en la variación de la corriente sobre la superficie. El depósito de NE ha sido utilizado para el recubrimiento del acero y aluminio con el objetivo de protegerlos contra la corrosión, ya que además es posible añadirle otras partículas al baño como TiO_2 , ZrO_2 o Al_2O_3 , las cuales mejoran su resistencia a la corrosión y a la abrasión^[66].

La reducción metálica de níquel es muy compleja, ya que la cinética de reacción de reducción no solo determina la tasa de depósito del metal, sino también las propiedades químicas y físicas. Existen numerosos parámetros que afectan el proceso de níquel electroless como la temperatura, pH, concentración de los iones de níquel, concentración del agente reductor, la carga del baño y agitación. Son diversos los mecanismos que se proponen para el proceso de NE; Gutzei^[67] sugirió que el ion de níquel es reducido catalíticamente por medio del hidrógeno atómico activo, formando simultáneamente iones de ortofosfito y de hidrógeno. Gorbunova y Nikiforova^[68] sugirieron que el hidrógeno atómico es liberado como resultado de la des-hidrogenación catalítica de las moléculas de hipofosfito adsorbidos en la superficie, reduciendo el níquel en la superficie. Sin embargo, independiente del mecanismo es necesario controlar el depósito, para obtener las propiedades que se deseen; existen diversos estudios analizando el efecto de cada factor y parámetro involucrados en el proceso.

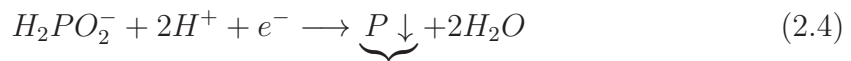
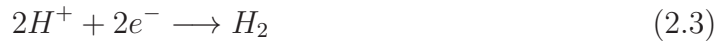
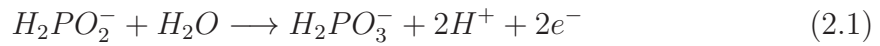
2.4.1. Componentes del baño de Ni-electroless

La disolución de Ni-electroless consta de varios componentes químicos indispensables para que las reacciones ocurran, acompañado de otros factores externos como la temperatura y el pH que proporcionarían las propiedades físicas y químicas del recubrimiento. Dentro de los componentes químicos se encuentran:

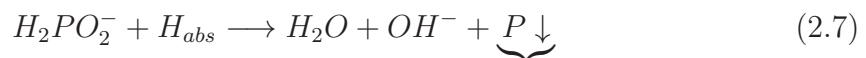
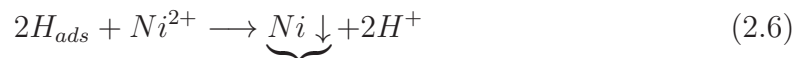
- Fuente de iones de níquel.
- Agente reductor.
- Agente complejante.
- Estabilizador/inhibidor.
- Energía.

Agente Reductor: aunque son diversos los tipos de agentes reductores que pueden utilizarse, son cuatro los más comunes: hipofosfito de sodio, aminoboranos, borohidruro de sodio e hidrazina. De estos cuatro mencionados, el hipofosfito de sodio es el más usado debido a su menor costo y mayor facilidad para el control del procesos. Se han propuesto diversos mecanismos de reacción para el agente reductor de los cuales dos han sido los más aceptados^[61].

1) Mecanismo electroquímico, donde la oxidación catalítica del hipofosfito libera dos electrones, que son aprovechados para la reducción del níquel e hidrógeno^[69].



2) Mecanismo del hidrógeno atómico, donde el hidrógeno atómico se libera como resultado de la deshidrogenación catalítica de la molécula hipofosfito adsorbida en la superficie:



El hidrógeno activo adsorbido (ec.2.6) reduce al níquel en la superficie.



El hidrógeno adsorbido también reduce pequeñas cantidades de hipofosfito, agua, ión hidroxilo y fósforo en la superficie (ec. 2.7). La mayoría del hipofosfito presente es catalítico el cual es oxidado a ortofosfito y a hidrógeno gaseoso (ec. 2.8), provocando baja eficiencia del depósito de níquel electroless. El contenido de hipofosfito varía muy poco dependiendo del buffer que se use, es menos cuando se usa citrato de sodio y mayor cuando se usa acetato de sodio. Uno de los principales cambios durante el depósito es la disminución de la sal de níquel y de hipofosfito mientras que la concentración de ácido incrementa, dando como resultado una variación en el pH.

Agente complejante. La función del agente complejante es mantener el equilibrio durante el depósito. A medida que le tiempo transcurre la velocidad de reducción de níquel disminuye y cuando se forma fosfito de níquel este se precipita durante el baño y la calidad del recubrimiento es mala, rugosa y oscura. Además, la concentración de níquel también disminuye y el baño cada vez tiene peor calidad. Para evitar la formación de complejos de níquel se usan aditivos como sales de glicol, succínico o malónico. Sin embargo, no son muy eficientes, el mejor resultado es obtenido cuando se usa citrato de sodio en una concentración de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, ayuda en el control de depósito, brillo del depósito y disminuye la formación de poros.

Estabilizador/inhibidor. Para evitar la desaceleración de la reacción es posible usar sales de ácidos carbónicos, fluoruros solubles e inhibidores como tiurea que evitan la descomposición del baño. Además, la adición de Bi, Pb, Cd, y Te al baño pueden actuar como estabilizadores, de los cuales Bi y Te son los menos efectivos que el Pb y Cd. Los estabilizadores en el baño se añaden en concentraciones de partes por millón.

Energía. El tipo de energía que se necesita en los depósito electroless es en forma de calor. La temperatura está directamente relacionada con la velocidad del depósito. La razón de depósito es baja a temperaturas menores a $65 \text{ }^\circ\text{C}$, y arriba de este valor incrementa la velocidad. La temperatura de operación es generalmente $90 \text{ }^\circ\text{C}$, arriba de esta temperatura, el baño se vuelve inestable por la evaporación del agua.

2.4.2. Factores que influyen en la calidad del depósito de Ni-Electroless

Durante el depósito de níquel electroless diversas variables están presentes, algunas de ellas van cambiando con el tiempo tales como la concentración y el pH; otros factores pueden ser más controlables como la temperatura, tratamientos térmicos, tipo de reactivos, etc. Estos factores deben ser controlados en función de las características que se busquen.

2.4.2.1. Efecto en la cantidad de fósforo

El depósito de níquel puede ir acompañado de dos o más elementos, dado que generalmente se usa hipofosfito como agente reductor, el recubrimiento contiene fósforo. Una mayor cantidad de hipofosfito podría mejorar la razón de reducción de níquel, pero si es más de lo necesario podría causar que el níquel se reduzca en la disolución. Una escasa cantidad de hipofosfito se observa cuando hay baja evolución de hidrógeno y cuando existe mucha evolución de hidrógeno, la cantidad de hipofosfito podría estar en exceso^[61].

La proporción Ni-P afectará la cristalinidad del recubrimiento, los recubrimiento con baja cantidad de fósforo presenta en su estructura microcristales de níquel, que puede ser observados debido a que la cantidad de fósforo no es suficiente como para distorsionar la red del níquel y convertirlo en amorfo.

2.4.2.2. Efecto del pH

Los baños de níquel pueden llevarse a cabo a diferentes valores de pH, cualitativamente los depósitos a partir de baños ácidos tienen menor brillo comparado con el uso de baños alcalinos. A medida que incrementa la alcalinidad de la disolución, el contenido de níquel aumenta y el de fósforo disminuye. El pH es uno de los factores que pueden intervenir la composición y eficiencia del depósito de NE. Se ha observado que el incremento del pH de 4 a 5 hace que disminuya la cantidad de fósforo en el depósito de 13.5 a 5.1 % en peso y la velocidad de reacción de $46 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ a $30 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$, mientras que la eficiencia del depósito incrementa a medida que se incrementa el pH. Esta confirmado por varios autores que utilizando hipofosfito en los baños de Ni la eficiencia esta por debajo del 50 %. Manteniendo el $\text{pH} = 4$ y la concentración del agente reductor ($5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ de $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) la velocidad de la reacción es constante ($3.5 \text{ mg}/\text{cm}^2\text{h}$) y el espesor del depósito incrementa linealmente con una eficiencia del $40 \pm 1\%$, hasta 1 hora de depósito, pasado este tiempo el espesor, composición, eficiencia empiezan a cambiar^[70].

2.4.2.3. Cantidad y fuente de sal de níquel

La concentración de la sal de níquel en la disolución tienen una influencia directa en la velocidad del depósito, pero una saturación disminuye la calidad del depósito y aumenta la rugosidad el depósito. La sal de níquel puede ser a partir de sulfatos o cloruros, cuando se usan sulfatos el depósito tiene pocas variaciones y es independiente del sustrato, para el caso de los baños a partir de cloruros el resultado puede variar según el sustrato, por ejemplo: cuando el sustrato es aluminio se obtienen alta magnetización y mucho menos cuando es latón.

2.4.2.4. Tratamientos térmicos

La dureza de los materiales se realiza con la prueba de dureza Vickers (Hv), llamado el ensayo universal. Sus cargas van de 5 a 125 kilopondios (de cinco en cinco). El material que penetra la muestra es una pirámide de diamante con un ángulo base de 136° . El valor de dureza de la aleación de Al6061 es 66 Hv, este valor cambia en función del tipo de recubrimiento. Con una capa de Al_2O_3 se obtiene el valor más alto de dureza. Para el caso del recubrimiento de Ni-P con tratamiento térmico a $400^\circ C$ durante 1 h, la dureza del recubrimiento aumenta de 400 a 700 Hv y puede aumentar con la incorporación de partículas. Es posible obtener un valor de hasta 1400 Hv con Ni-P- Al_2O_3 , debido a la formación de Ni_3P ^[66].

En la Figura 2.7 se observan los patrones de difracción rayos X de las muestras de Ni-P sobre acero con un contenido de P de 1.5 y 9.5 % en peso; los gráficos presentan el efecto del tratamiento térmico y del contenido de fósforo.

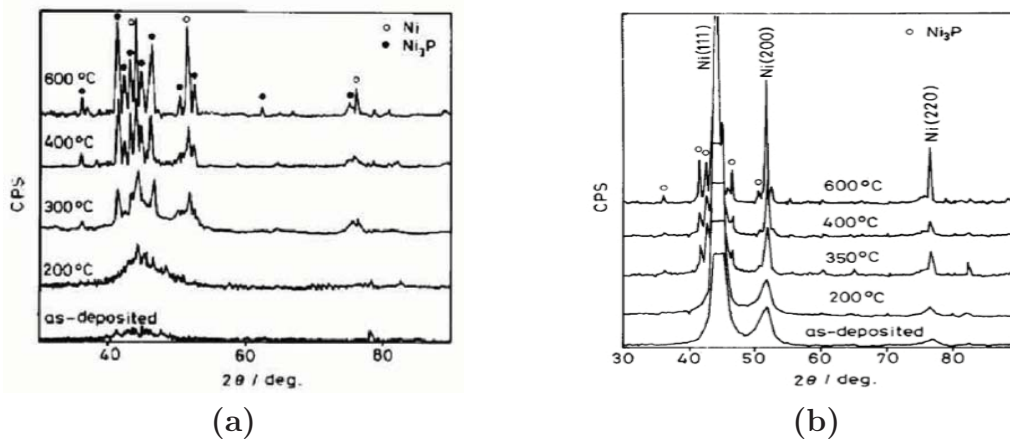


Figura 2.7. Difracción de rayos X de deposito de níquel electroless Ni-P sobre acero inoxidable a diferentes temperaturas sobre (a) Ni-P 9.5 % peso (b) Ni-P 1.5 % peso^[71].

Las muestras con Ni-P 1.5 % en peso tuvieron una estructura cubica centrada en las caras (fcc), con una solución sólida supersaturada con cristales de 5~10 nm, mientras que el depósito de Ni-P 9.5 % peso presenta un comportamiento amorfo. El tratamiento térmico induce la cristalización del Ni amorfo a fosfuro de Ni con una estructura FCC, los recubrimiento alcanzaron su máxima dureza a $400^\circ C$ por 1 h. Además, las muestras de acero con recubrimiento mostraron menor dureza de fatiga comparada con las muestra sin recubrimiento, esto debido a la pobre resistencia a la fatiga del recubrimiento^[71].

La presencia de muchos picos después del tratamiento térmico es evidencia de la transformación de una estructura amorfa a una cristalina. Es importante cuidar que

no existan defectos cristalográficos por el contenido de fósforo que puedan producir tensión interna en los depósitos de NE afectando las propiedades mecánicas y químicas del recubrimiento. Se ha encontrado que un número de fases no cristalinas están presentes en la capa de Ni-P debido a la in-homogeneidad en la composición^[72].

El tratamiento térmico en la mayoría de los recubrimientos mejora la adherencia, pero la formación de soluciones sólidas y la recristalización de los materiales dependen de otros factores como la temperatura, tiempo, atmósfera en la cámara, la forma de enfriamiento y el porcentaje de cada elemento. En el diagrama de fase del aluminio-níquel se observa que a partir de 400 °C es posible formar Al_3Ni y Al_3Ni_2 en función del porcentaje de Ni el cual tiene que ser mayor al 50 % comparado con el Aluminio^[73].

F. Delaunois y Liernard^[74] depositaron níquel-boro con la técnica electroless sobre la aleación de aluminio 1050, utilizando borohidruro de sodio como agente reductor. Para mejorar las propiedades mecánicas de los depósitos de Ni-Bo, se sometieron a varios tratamientos térmicos. A bajas temperaturas, no observaron cambios estructurales en el depósito, sólo una mejora en la adherencia al sustrato de aluminio, el mayor cambio se presentó en la microdureza Knoop que fue de ~ 600 hk sin tratamiento a 1050 hk_{50} con un tratamiento a 400 °C durante 1 h, en los análisis de DRX se observó la difusión entre el depósito de níquel y el sustrato de aluminio. Además concluyeron que la cristalización puede variar y obtenerse varias fases: Ni_3B , metaestable Ni_2B y Ni fcc, según la temperatura y la duración del tratamiento.

2.4.3. Preparación de superficies para el depósito de Ni- Electroless

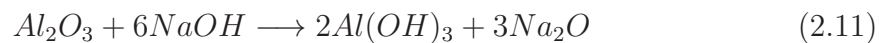
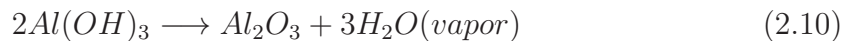
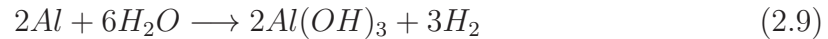
Independientemente del método utilizado para el recubrimiento del aluminio, el proceso tiene que ir acompañado de algún pretratamiento, debido a la capa de óxido presente en la superficie del sustrato. Por lo tanto, una etapa de pre-tratamiento adecuado es esencial para proporcionar una buena adherencia del recubrimiento al sustrato metálico. Una de las prácticas más comunes emplea un recubrimiento de zinc conocido como zincating o zincado el cual es llevado a cabo en disoluciones altamente alcalinas. El cual permite disolver la alúmina (Al_2O_3) y depositar una capa de zinc uniforme delgada sobre el aluminio. Protegiendo la superficie de aluminio de reoxidarse, así mismo puede promover el depósito de Ni-electroless^[70].

2.4.3.1. Decapado

El decapado antes del depósito de Ni-P tiene el objetivo de eliminar la capa de óxido presente en la superficie del aluminio, para mejorar la adherencia; generalmente se emplea una solución alcalina que contiene hidróxido de sodio (NaOH), donde el

tiempo de inmersión es variable^[53,75]. Así también, es posible que algunos sumerjan las muestras en soluciones ácidas ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 o HNO_3 al 30 %) con o sin previa inmersión en NaOH ^[58,59,70].

Cuando el aluminio entra en contacto con la disolución de hidróxido de sodio, se deposita hidróxido de aluminio sobre la superficie de Al, el cual se convierte en óxido de aluminio (AlO_3) durante el proceso de secado^[62]. El aluminio en presencia de agua y NaOH presentan las siguientes reacciones:



En un sistema acuoso se forma una capa de hidróxido de aluminio en la superficie del Al; el óxido aparece cuando el agua se evapora completamente.

2.4.3.2. Zincado

El zincado es una reacción de intercambio electroquímico entre los complejos de zinc en disolución y el sustrato de aluminio. El cual consiste en depositar cristales de zinc cuando se presenta la disolución de aluminio. El depósito de zinc protege la superficie, proporcionando efectivamente una base sólida para un depósito posterior. Durante el proceso de zincado la película de óxido de aluminio se disuelve como se puede ver en la ecuación 2.12, ya que la solución de zinc esta compuesta de NaOH . La oxidación del aluminio impulsa la reducción del ion cincato para producir una capa de metal de zinc en una reacción de desplazamiento galvánica, disolviendo primeramente el óxido de aluminio:



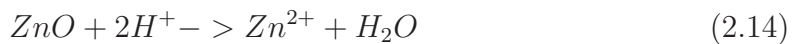
Este proceso tiene una gran importancia ya que la morfología que adquiera, influirá en el depósito posterior.

Young-Ho et al.^[76] han realizado estudios enfocados únicamente en la nucleación de las partículas de zinc sobre aluminio con un 99.99 % de pureza, utilizando: $120 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH , $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnO , $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 , $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $\text{C}_4\text{H}_4\text{NaO}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Cada compuesto tiene una función específica, el hidróxido de sodio disuelve al aluminio y mantiene el control del pH, el tartrato de sodio ayuda a la adhesión del Zn, el NaNO_3 controla el espesor y el óxido de zinc provee el zinc. Este estudio reveló la relación del depósito del zinc y la rugosidad así como sus efectos electroquímico. La temperatura de los baños también juegan un papel importante, si el depósito se lleva a cabo a temperatura ambiente el plano de crecimiento es el [0001] con estructura hexagonal y cristales en

forma de plaquetas, este plano es más estable termodinámicamente, ya que tiene un estado de energía más bajo. Pero cuando la disolución es llevada a 50 °C las partículas de zinc crecen en un plano [1100] manteniendo la estructura hexagonal con cristales en forma de estrellas debido a la migración por efectos térmicos. Esta investigación realizó doble zincado, con el objetivo de refinar la primera capa. En el primer zincado se depositan partículas muy grandes y con gran rugosidad; un segundo zincating produce una capa continua y compacta.

Rhaim Et al.^[77] realizaron estudios para mejorar la resistencia a la corrosión del aluminio 6201 que son utilizados en las líneas de transmisión. Esta aleación fue recubierta con Zn para mejorar su estabilidad química, ellos primeramente removieron grasas y oxido con un baño alcalino (NaOH al 5 % por 30 s), seguido de uno baño ácido por 5 s en una solución de HNO₃ al 50 %. La solución para el depósito de zinc consistía en: 525 g·L⁻¹ de NaOH, 5 g·L⁻¹ de ZnO, 1 g·L⁻¹ NaNO₃, 1 g·L⁻¹ FeCl₃ 50 g·L⁻¹ y C₄H₄ NaO₄₆·4H₂O. En este baño el tartrato junto con el cloruro férrico ayudan a la adhesión del zinc, el nitrato de sodio limita la cantidad y espesor del depósito, el hidróxido mantiene el nivel de pH. Este proceso fue repetido, lavando la muestra con 50 % de HNO₃ y agua D.I. antes del segundo zincado. Observaron que los depósito por tiempos largos aumenta la rugosidad; así también que los ataques químicos con disoluciones ácidas después del primer zincado refinan el primer depósito, disolviendo los núcleos de zinc. El recubrimiento con zinc mostró buena resistencia a la corrosión, en disoluciones básicas (NaCl) y ácidas (H₂SO₄) comparado con el sustrato.

El óxido de zinc puede disolverse en contacto con alguna disolución ácida y regresar a su estado elemental, aunque también es probables que se disuelva el zinc, como se observa en las ecuaciones 2.14 y 2.15.

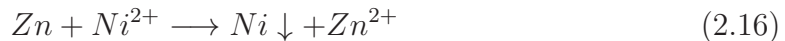


La influencia del tiempo durante el zincado fue estudiado por L. Burzynska et al.^[70] y observaron que el espesor de la capa de zinc aumenta gradualmente $\approx 1.3 \mu\text{m}$ después del 1 min y $\sim 5.3 \mu\text{m}$ a los 5 min, pasado ese tiempo el espesor ya no incrementa. Así también, que un doble zincado mejora la adherencia de los depósitos posteriores, la primera reacción de inmersión produce depósitos gruesos, mientras que la segunda inmersión, da lugar a finos cristales y recubrimientos delgados (empleando baños intermedios con ácido nítrico).

Arshad et al.^[78] sugieren que el primer proceso de zincado conserva la forma del sustrato que lo recubre. El segundo zincado tiene menor rugosidad que el primero, con cristales de zinc más lisos y finos. Con un tercer zincado se observa una película continua, la superficie es más lisa y menos rugosa que las dos primeras.

2.4.3.3. Níquel electroless y su reacción con el zinc

El zinc tiene la función de evitar la reoxidación del aluminio, pero el zinc es también bastante reactivo; por lo tanto, al entrar en contacto con la disolución ácida de NE reaccionará y se disolverá al mismo tiempo que se inicie el depósito de Ni, como se observa en la ecuación 2.16



Debido a que el depósito de NE es autocatalítico, es necesario contar con una superficie que promueva esta reacción, este proceso es conocido como activación. Algunas métodos involucran la formación de paladio usando $\text{SnCl}_2\text{-PdCl}_2$, pares galvánicos o la disolución del Zn. El tratamiento con Zn descrito en la sección 2.4.3.2 es el más común antes del proceso de Ni electroless y esencial para alcanzar buena adherencia del recubrimiento Ni-P. El proceso de zincado puede llevarse a cabo a diferentes tiempos, que pueden ser segundos o hasta minutos, generalmente se repite 2 veces con un proceso de limpieza intermedio. Es importante prestar atención en esta parte del proceso porque tendrá efectos en la calidad del depósito de NE.

2.4.4. Efecto de la rugosidad

Un recubrimiento poco homogéneo y con alta rugosidad podría afectar el desempeño de la celda, además podría ser más propenso a formar pares galvánicos que promuevan la corrosión.

En el 2013 se realizó un estudio acerca del efecto de la rugosidad sobre sustrato de aluminio 5052^[79]. Emplearon el método de *sandblas* para obtener diferentes rugosidades, los tamaños de grano de arena utilizados fueron de 50, 100 y 200 μm y fueron analizadas por la técnica de impedancia de corriente alterna (CA). Los espectros de impedancia electroquímica se obtuvieron a 0.6 V y 60 °C, donde observaron la variación de la resistencia a alta frecuencia. El análisis se llevó a cabo sobre un ensamble con placas bipolares pulida con arena fina (baja rugosidad), alcanzando un valor de 10.97 m Ω , 12.4 m Ω del sustrato sin pulir, y de 13.5 m Ω cuando la superficie fue modificada con arena de grano medio. Ellos concluyeron que la rugosidad de la placa bipolar causó el cambio a altas frecuencias de la PEMFC y que la resistencia a la transferencia del combustible no cambia significativamente si la rugosidad de la superficie está dentro de un rango razonable de rugosidad. La resistencia de alta y baja frecuencia incrementa cuando la rugosidad es mayor que 2 μm . Además, observaron que el bucle formado a bajas frecuencias indica que la rugosidad no sólo afecta a la resistencia de contacto sino también la transferencia de masa de gas. Este fenómeno no se puede despreciar, especialmente cuando se trabaja con potencias mayores, por ejemplo un *stack*. El mecanismo electroquímico se llevará a cabo más eficiente cuando

haya un óptimo contacto entre gases y los sustratos; además, el aumento de rugosidad disminuye la hidrofobicidad, un buen tratamiento superficial mejora el efecto de superficie. En el caso de los depósitos autocatalíticos, es necesario cuidar cada uno de aspectos antes y durante el depósito, debido a que es la única forma de controlar la calidad del depósito.

2.5. Evaluación estructural y electroquímica de los PB's

Para conocer la calidad de los recubrimientos es necesario llevar a cabo distintos estudios que involucren el uso de diferentes técnicas físicas y electroquímicas. Todas las técnicas son complementarias e indispensables para tomar una decisión final. Los platos deben cumplir ciertos requerimientos, que se obtienen a partir de técnicas y condiciones específicas de estudio.

2.5.1. Técnicas Electroquímicas

Para conocer la estabilidad química de los materiales es necesario hacer uso de diversas técnicas electroquímicas, que simulan el ambiente de trabajo de una celda en condiciones aceleradas. Para lo cual se usa un sistema de tres electrodos como se observa en la Figura 2.8. Donde ET, es el electrodo de trabajo; ER es el electrodo de

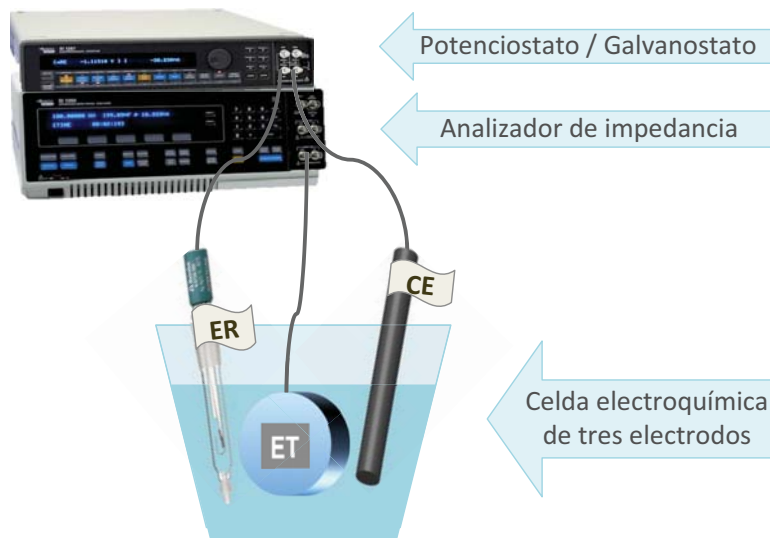


Figura 2.8. Sistema de caracterización electroquímica.

referencia y CE es el contraelectrodo. Las pruebas se llevan a cabo en una disolución de H_2SO_4 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en el cual los electrodos están inmersos en dicha disolución.

2.5.1.1. Potencial a circuito abierto

Para un buen funcionamiento de las celdas de combustibles es importante que los materiales presenten buena estabilidad ante las condiciones corrosivas en las que opera la celda. Una de las formas de conocer el valor del potencial en estado estable, es midiendo el potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés). Se define como potencial de circuito abierto aquel potencial que alcanza con el tiempo un material frente a la acción de un electrolito. La ecuación de Nernst (ecuación 2.17) pone de manifiesto como el potencial \mathbf{E} está influenciado por el coeficiente de actividad iónico (γ_{+n}) de un metal y la concentración de éste en la disolución.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln(\gamma_{+n} [Me^{+n}]) \quad (2.17)$$

Donde \mathbf{E}° es el potencial del material en condiciones estándares, \mathbf{R} es la constante de los gases, \mathbf{T} es la temperatura, \mathbf{n} es el número de cargas involucradas, \mathbf{F} la constante de Faraday, \mathbf{Me}^{+n} es la concentración de la especie metálica en disolución. Si en la superficie del metal se forma un producto insoluble, involucrados los iones metálicos liberados durante la oxidación, el potencial estará determinado por el producto de la solubilidad del precipitado. Además, existe una energía de activación (γ_{+n}) asociada a la transferencia de carga y a la remoción de los iones metálicos desde la superficie del electrodo que pasan por la disolución. Cuanto mayor sea la energía de activación, mayor será la polarización de las áreas anódicas, el cual tiene un efecto directo en el potencial del electrodo^[80]. Los valores del OCP cambian con el tiempo cuando un material se expone a la acción de un electrolito, dicho electrolito interacciona con los elementos del material y lo transforma. La transformación puede ser de tipo protectora (como, por ejemplo, la formación de una capa de pasivación), con lo que el valor de \mathbf{E} aumenta con el tiempo o, si tiene lugar un proceso de degradación del material (como, por ejemplo, la formación de una capa de óxido porosa), el valor de \mathbf{E} disminuye con el tiempo. La medida del potencial de circuito abierto es uno de los principales parámetros de corrosión y permite conocer el potencial en estado estacionario de la muestra bajo circuito abierto. A través del valor del potencial se conoce la capacidad protectora del recubrimiento sobre el sustrato^[81].

2.5.1.2. Curvas de polarización

En la mayoría de los trabajos se refieren a esta técnica como potenciodinámica. Es una de las técnicas más utilizadas para calcular la velocidad de corrosión, potencial y

corriente de corrosión, haciendo posible compararlo con otros materiales, esto pueden realizarse con dos técnicas:

- Resistencia a la polarización (R_p)
- Extrapolación de Tafel

Resistencia a la polarización

Un electrodo se polariza cuando su potencial se ve forzado a un valor diferente a su potencial a circuito abierto (potencial de corrosión). La polarización de un electrodo provoca que la corriente fluya debido a las reacciones electroquímicas que se inducen en la superficie del electrodo y se define por la siguiente ecuación (2.18)

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (2.18)$$

Donde, ΔE es la variación del potencial aplicado alrededor del potencial de corrosión y Δi es la corriente de polarización resultante. La resistencia a la polarización, es análoga al comportamiento de una resistencia ($V = RI$), y se puede calcular tomando el inverso de la pendiente de la curva de I-V del potencial circuito abierto. Durante la polarización de un electrodo, la magnitud de la corriente es controlada por la cinética de la reacción y difusión de los reactivos cerca del electrodo. El valor de R_p es una aproximación de la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_{corr} \left(e^{2.303 \frac{\eta}{b_a}} - e^{2.303 \frac{\eta}{b_c}} \right) \quad (2.19)$$

$$\eta = E - E_{corr} \quad (2.20)$$

Donde E es el potencial aplicado, i la densidad de corriente medida y η es el sobrepotencial, el cual esta definido como la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de corrosión (E_{ocp}), los valores b_a y b_c son las pendientes anódicas y catódicas, respectivamente. La ventana de potencial de polarización oscilan entre ± 20 mV respecto al OCP, de tal manera que se garantice la linealidad en la respuesta. Esto implica que el potencial aplicado esta muy cercano al valor del potencial de corrosión, por lo tanto la ecuación 2.19 puede reducirse a:

$$i_{corr} = 2.303 \frac{b_a * b_c}{b_a + b_c} \left(\frac{1}{R_p} \right) \quad (2.21)$$

Despejando R_p :

$$R_p = 2.303 \frac{b_a * b_c}{b_a + b_c} \left(\frac{1}{i_{corr}} \right) \quad (2.22)$$

El valor de R_p es utilizado como un parámetro cuantitativo para comparar la resistencia a la corrosión de un metal; altos valores de R_p implica que es un material resistente a la corrosión.

Extrapolación de Tafel

Si la ventana de potencial aplicado respecto al OCP es amplio (± 200 mV), el comportamiento entre Voltaje y Corriente corresponde a la ecuación de Butler-Volmer. Esta ecuación fue transformada por el científico Julius Tafel (1862-1918), a una forma semi-logarítmica tal como se presenta en la ecuación:

$$\eta = a + b \ln(i) \quad (2.23)$$

Donde, a y b son constante y b indica el valor de la pendiente de Tafel, ya sea anódica o catódica, dependiendo de la dirección de polarización. Las pendientes de Tafel están dadas por las ecuaciones:

$$b_a = \frac{2.3RT}{F} \quad y \quad b_c = \frac{-2.3RT}{F} \quad (2.24)$$

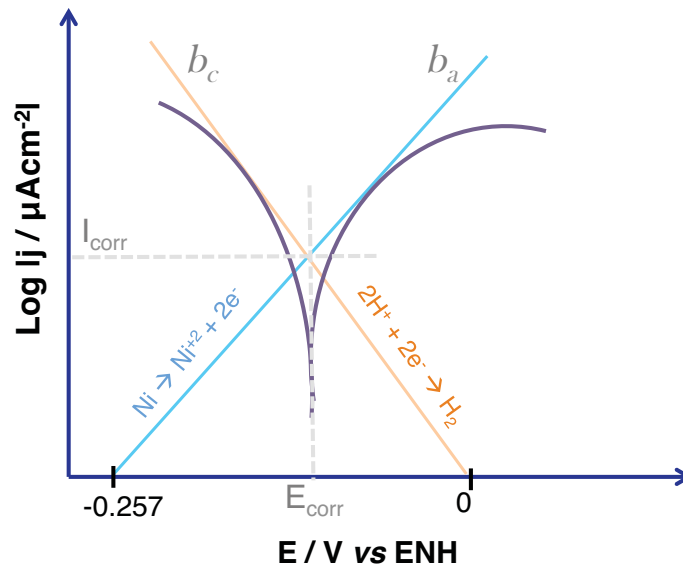


Figura 2.9. Gráfica de polarización del níquel (Ni) inmersa en una solución ácida.

La ecuación 2.19 se puede representar mediante un gráfico (Figura 2.9), esta gráfica nos permite conocer el valor de la corriente y el potencial de corrosión; además de las pendientes anódicas y catódicas las cuales son determinadas mediante el trazado de líneas tangentes en cada una de las curvas o ramas de las curvas de polarización^[82]. Al excitar la interfase se pierden las condiciones de equilibrio de estas y la respuesta es por tanto no lineal. Este análisis es posible de realizar usando programas instalados en los mismos equipos de medición, a través de la simulación de los datos obtenidos durante la prueba.

2.5.1.3. Cronoamperometría

La técnica de cronoamperometría consiste en aplicar un potencial sobre las muestras por un determinado tiempo, obteniéndose como respuesta una densidad de corriente (Figura 2.10). Es una técnica que se aplica para la evaluación de PB debido a que estos

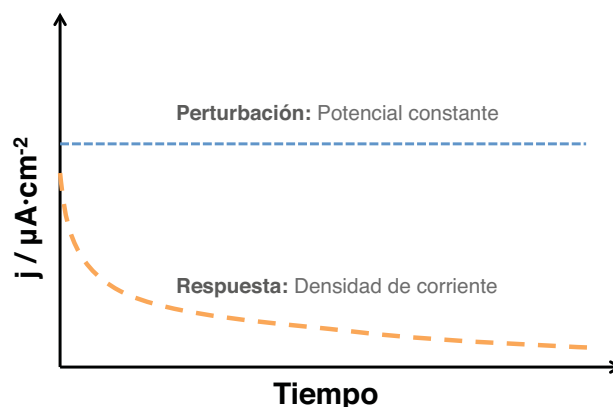


Figura 2.10. Onda de corriente alterna para un potencial aplicado y una corriente resultante

materiales deben cumplir con parámetros establecidos de acuerdo al Departamento Internacional de Energía de Estados Unidos, que establece que para el lado anódico se debe aplicar un potencial de 0.1 V/ENH, y para el caso catódico 0.8 V/ENH, esperando que los valores de densidad de corriente sean menores que $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. En condiciones de operación, una celda de combustible tipo PEM tiene un potencial catódico de aproximadamente 0.8 V/ENH, y 0.1 V/ENH para el lado anódico^[29,75]. Esta prueba se realiza para observar la durabilidad y estabilidad de los materiales. Sin embargo, es posible aplicar otros potenciales no establecidos para simular los picos de potenciales en los encendidos/apagados y operación de la celda.

2.5.1.4. Impedancia electroquímica

La espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) es una técnica relativamente moderna, su aplicación inicia en los años 70's. Su existencia se debe a la aparición de circuitos electrónicos, lo cuales eran muy rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Se trata de una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio). Esta técnica es muy sensible a pequeños cambios en el sistema; por lo tanto, permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores.

La técnica de impedancia electroquímica es una rama de la electroquímica que describe la respuesta de un circuito por su alteración con corriente o voltaje alterno en función de la frecuencia^[83].

En la teoría de corriente directa (DC, por sus siglas en inglés), se tiene $f = 0$ y la resistencia esta definida por la ley de Ohm:

$$E = IR \quad (2.25)$$

Donde:

E= Potencial, V.

I= Corriente, A.

R= Resistencia, Ω .

En el circuito DC, un resistor es el único elemento que impide el flujo de electrones. Sin embargo, cuando la frecuencia no es cero, la ecuación análoga a la ley de Ohm es:

$$E = IZ \quad (2.26)$$

El término Z que aparece en la ecuación 2.26, corresponde a la impedancia que es equivalente a la resistencia en corriente alterna, dada en Ω . Además, para este caso los resistores, capacitores e inductores son capaces de impedir el paso de los electrones en el circuito. La técnica consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable, y como respuesta se obtiene el registro de la corriente. La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero con diferente magnitud y fase:

$$Z = \frac{E_o}{I_o} = \frac{E_o \text{sen}(\omega t)}{I_o * \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_o \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (2.27)$$

Donde E_o es el potencial, I_o es la intensidad, ω es la frecuencia y ϕ es el desfase. Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. La Figura 2.11 muestra un comportamiento de una onda sinusoidal de voltaje (E), que es aplicado a un circuito y una onda de corriente como resultado, pero desfasadas en el tiempo y con una amplitud distinta. Cuando las ondas están en la misma fase, se trata de sistemas puramente resistivos, aunque la amplitud sea diferente. El seno de la corriente puede ser descrita por la ecuación:

$$I(t) = A \sin(\omega t + \theta) \quad (2.28)$$

Donde:

I(t) = Corriente instantánea, A.

A = Amplitud máxima.

ω = Velocidad angular, $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

f = Frecuencia, Hz.

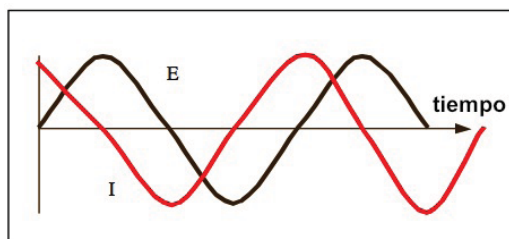


Figura 2.11. Onda de corriente alterna para un potencial aplicado y una corriente resultante

t = tiempo, s.

θ = Cambio de fase, rad.

La impedancia puede ser expresada como un número complejo, donde la resistencia es la parte real y la combinación de capacitancia e inductancia corresponden a componentes imaginarios. Los capacitores e inductores no solo afectan la magnitud de la corriente alterna, si no el tiempo y la fase dependiendo de las características del sistema.

Cuando la mayoría de la oposición al flujo de corriente proviene de la reactancia capacitiva, se tiene un sistema altamente capacitivo. Cuando la mayoría de la oposición al flujo de corriente proviene de su reactancia inductiva, se trata de un sistema inductivo y la corriente retrasa el potencial aplicado en el ángulo de fase. Un circuito es más inductivo cuando la diferencia de ángulo de fase se aproxima a 90 grados.

La principal ventaja de la técnica de EIS, es que se puede utilizar un modelo puramente electrónico para representar una celda electroquímica. Una interfaz electrodo sometida a una reacción electroquímica es típicamente análoga a un circuito electrónico, que consiste en una combinación específica de resistencias y capacitores. En muchos materiales y sistemas electroquímicos, la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física de los materiales, a los procesos químicos que tengan lugar o a una combinación de ambos. Si se realiza una medición de impedancia en un rango de frecuencia adecuado y una simulación adecuada de los datos se pueden relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z)^[84].

Diagrama de Nyquist

Una de las gráficas más comunes de impedancia es la de Nyquist, en el que se presenta el componente de la impedancia imaginaria (Z'') en función la impedancia real (Z')

para cada frecuencia. A altas frecuencias, la impedancia de la celda de Randles (cir-

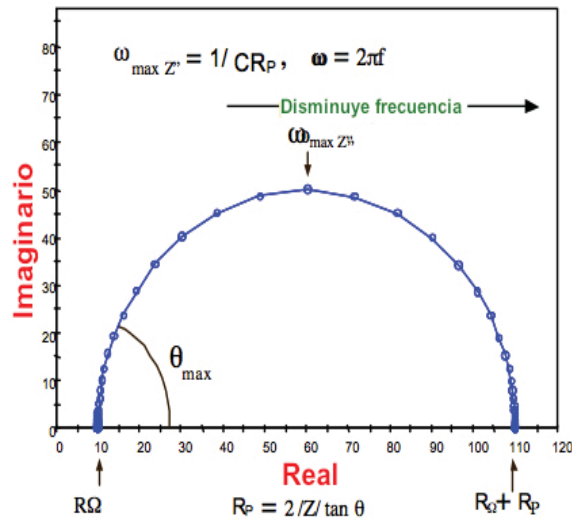


Figura 2.12. Gráfico de Nyquist para un sistema simple

cuito eléctrico equivalente de una reacción electroquímica simple) es en su totalidad creado por la resistencia óhmica. La frecuencia alcanza su límite máximo en el extremo izquierdo del semicírculo cuando toca el eje X. En el límite de baja frecuencia, el circuito de Randles también se aproxima a una resistencia pura, pero ahora el valor es la resistencia ohmica sumada con una resistencia R_p . En esta gráfica es fácil ver los efectos de la resistencia óhmica y tomando los datos a frecuencias suficientemente altas, es fácil extrapolar el semicírculo hacia el eje X para leer las resistencias óhmicas.

Dentro de las desventajas de este gráfico están, que no aparece explícitamente la frecuencia; aunque la resistencia ohmica y la resistencia a la polarización son fácilmente identificadas, pero la capacitancia solo puede ser calculada con la frecuencia. Tomando el valor en el punto máximo del semicírculo (Figura 2.12), y conociendo R_p se puede aplicar la formula:

$$\omega_{\theta=\max Z'} = \frac{1}{CR_p} \quad (2.29)$$

Diagrama de Bode

Un gráfico complementario a los resultados de impedancia es el diagrama de Bode, el cual muestra la impedancia absoluta $|Z|$ en función del logaritmo de la frecuencia como se puede ver en la Figura 2.13.

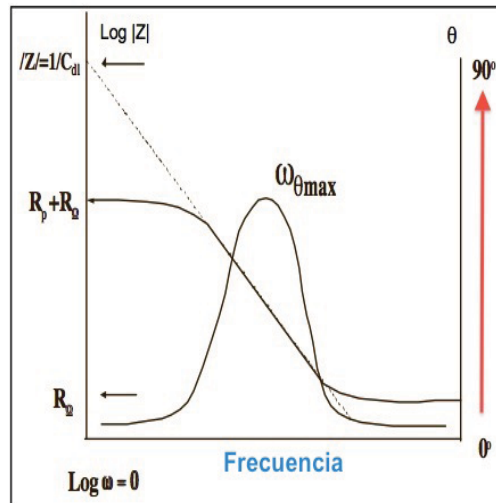


Figura 2.13. Gráfico de Bode para un sistema simple.

La impedancia absoluta es calcula con la ecuación 2.30.

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.30)$$

Y el ángulo de fase:

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (2.31)$$

El diagrama de Bode tiene algunas ventajas sobre el diagrama de Nyquist, dado que la frecuencia aparece en uno de los ejes, es posible observar como la impedancia depende de la frecuencia. Esto puede ser una ventaja cuando la impedancia depende fuertemente de la frecuencia, como es el caso con un capacitor.

En la gráfica 2.13 el $\log |Z|$ vs. $\log \omega$ muestran los valores de R_p y R_Ω . En las frecuencias más altas domina la impedancia correspondiente a la resistencia óhmica y $\log (R_\Omega)$ se puede leer desde las alta frecuencia horizontal a la meseta. En las frecuencias más bajas, se pueden encontrar la resistencia a la polarización junto con la resistencia ohmica ($R_\Omega + R_p$), igualmente horizontal a la meseta. A frecuencias intermedias, esta curva debe ser una línea recta con una pendiente de -1. Extrapolando esta línea al eje $|Z|$, donde $\omega = 1$ ($\log \omega = 0$, $f = 0,16$ Hz), se obtiene el valor de C_{DL} (capacitancia de la doble capa) de la relación:

$$|Z| = \frac{1}{C_{DL}} \quad (2.32)$$

El diagrama de Bode también muestra la relación de la frecuencia con el ángulo de fase θ . Para los límites de alta y baja frecuencia, el comportamiento del circuito de

Randles es como de un resistor, donde el ángulo de fase es casi cero. A frecuencias intermedias, θ aumenta a medida que el componente imaginario de la impedancia aumenta.

La relación entre el valor del ángulo de fase θ vs. $\log \omega$ genera un pico en $\omega_{(\theta=max)}$, la frecuencia en radianes, donde el cambio de fase de la respuesta es máxima. La capacitancia de doble capa, C_{DL} , puede calcularse a partir de la Ecuación:

$$\omega_{(\theta=max)} = \sqrt{\left(\frac{1}{C_{DL}R_p}\right) \left(1 + \frac{R_p}{R_\Omega}\right)} \quad (2.33)$$

Los valores de R_p y R_Ω que aparecen en esta ecuación no son a la misma que la frecuencia que en el diagrama de Nyquist en su valor máximo. El diagrama de Bode provee una descripción más clara de un sistema electroquímico, debido a la relación directa con la frecuencia que el diagrama de Nyquist no ofrece.

Circuitos equivalentes

En una celda electroquímica la cinética lenta del electrodo, las reacciones químicas y la difusión, son capaces de impedir el flujo de electrones, estos procesos pueden ser tratados de manera análoga en un circuito como resistores, capacitores e inductores. Por lo tanto los resultados obtenidos de una medición de impedancia pueden ser representado mediante un circuito eléctrico, como el de la Figura 2.14. Donde, C_{DL} es la capacitancia de la doble capa, R_Ω es la resistencia del electrolito y R_p la resistencia a la polarización.

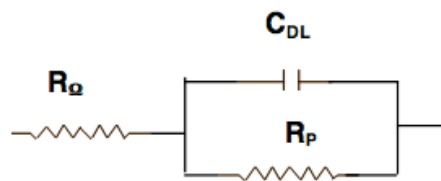


Figura 2.14. Circuito equivalente de un sistema simple.

Elemento de fase constante

Generalmente los espectros de impedancia no tienen un comportamiento ideal, cuando esto sucede es necesario usar un elemento de fase constante, donde la impedancia de un capacitor puede ser expresada como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Y_o} \quad (2.34)$$

Donde:

$Y_o = C_{DL}$ = Capacitancia.

$\alpha = 1$, para un capacitor ideal.

Para algunos sistemas es mejor calcular la admitancia, que es el recíproco de la impedancia. La admitancia es simbolizada por la letra Y, sus unidades son siemens (S). Al igual que la impedancia, la admitancia puede ser representada con un número complejo, donde la conductancia (recíproco de la resistencia) es la parte real, y la susceptancia (B) es el recíproco de la reactancia, que corresponde a la parte imaginaria, como se observa en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Modelos de circuitos equivalente comunes

Elemento equivalente	Admitancia	Impedancia
R	$\frac{1}{R}$	R
C	$j\omega C$	$\frac{1}{j\omega C}$
L	$\frac{1}{j\omega L}$	$j\omega L$
W (Warburg infinito)	$Y_o \sqrt{j\omega}$	$\frac{1}{Y_o \sqrt{j\omega}}$
W (Warburg finito)	$Y_o \sqrt{j\omega} \text{Coth}(B\sqrt{j\omega})$	$\frac{\text{Tang}(B\sqrt{j\omega})}{Y_o \sqrt{j\omega}}$
Q(CPE)	$Y_o (j\omega)^\alpha$	$\frac{1}{Y_o (j\omega)^\alpha}$

2.5.2. Técnicas físicas

Las técnicas físicas son utilizadas principalmente para conocer las características estructurales, de composición, estabilidad mecánica o eléctricas. A continuación se describen las más comunes para el estudio de platos bipolares.

2.5.2.1. Microscopia electrónica de barrido/espectrometría de energía dispersiva

Un sistema de microscopia electrónica de barrido/espectrometría de energía dispersiva (SEM/EDS, por sus siglas en inglés), tienen el mismo principio de funcionamiento que un microscopio electrónico de barrido (SEM), muestra la morfología de una muestra pero además cuenta con una sonda de microanálisis de energía dispersa de rayos X, que hace posible una caracterización cualitativa-semicuantitativa de los elementos químicos que constituyen la muestra en el análisis, debido a su alta resolución y su gran alcance es posible una visualización tridimensional que permite observar las capas, aunque no alcanza la resolución de un microscopio electrónico.

2.5.2.2. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es utilizada para analizar aspectos relacionados con la estructura de los materiales que van desde la constante de red, estructura cristalina, identificación de materiales, orientación de los monocristales, orientación preferencial de los policristales y partículas cristalinas en fases amorfas. Los rayos X en el espectro electromagnético, se encuentra a una longitud de onda entre 0.1 y 100 Å, cuando los rayos X interactúan con la materia dan lugar a ciertos fenómenos, tales como la dispersión. Esta respuesta puede ser relacionada con la distancia entre los átomos, que son los centros de dispersión y tienen el mismo orden de magnitud de onda que los haces dispersados. Entonces cuando un haz de rayos X incide sobre un material, parte de este es dispersado en distintas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en su trayecto. Este fenómeno solo ocurre en materiales cristalinos, lo que significa que existe una disposición ordenada de sus átomos, para estos materiales se cumple la Ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo de haz difractado es de muy baja intensidad.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.35)$$

La ecuación 2.35 es conocida como la ley de Bragg, y puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Aunque la reflexión en cada plano es especular, solo para ciertos valores de θ las reflexiones procedentes de todos los planos se sumaran en fase para dar una haz reflejado intenso, ya que si todos los planos fuesen reflectores perfectos, solo el primer plano vería la radiación y se reflejaría cualquier longitud de onda.

2.5.2.3. Microscopía electrónica de barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta importante para conocer y analizar la morfología superficial de una muestra, la única condición que se debe cumplir es que las muestras cuenten con una superficie conductora o semiconductora. Este tipo de microscopio hace incidir sobre la muestra un haz de electrones finamente enfocado, los cuales emiten una señal que puede registrarse en una pantalla mediante un tubo de rayos catódicos, con la utilización de un detector especial se registran las emisiones de electrones para obtener imágenes superficiales de alta resolución.

Metodología experimental

Como ya fue explicado, el aluminio necesita de un tratamiento o modificación de su superficie para su aplicación como PB, para lo cual se llevo a cabo la siguiente metodología, que plantea dos propuestas para el mejoramiento de las propiedades físicas y químicas del Al6061. Sin embargo, los resultados de ambas rutas son complementarios.

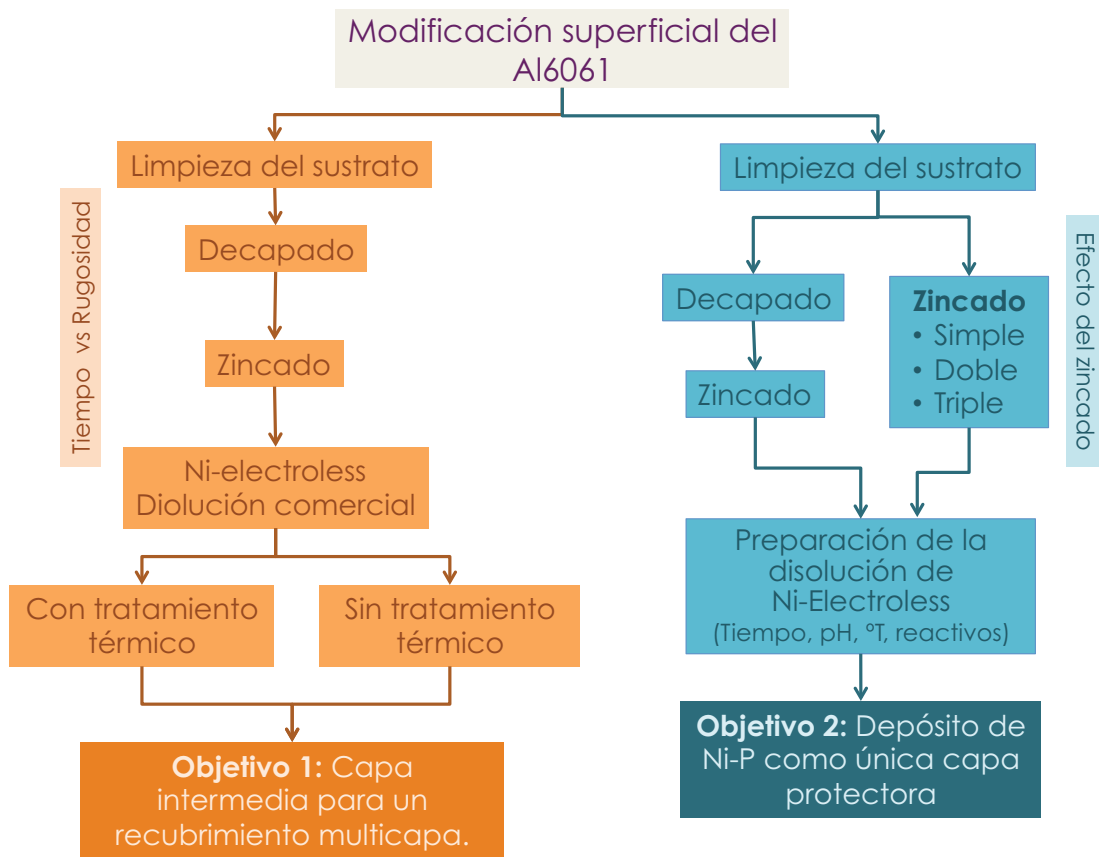


Figura 3.1. Diagrama de flujo para la modificación superficial del aluminio 6061.

- **Objetivo 1: Capa intermedia para un recubrimiento multicapa.**
 - Busca preparar la superficie para un depósito posterior más estable químicamente (por ejemplo, una película delgada de oro).
 - La adherencia y rugosidad son determinantes en el depósito final.
 - Se emplean únicamente técnicas físicas para caracterizar la calidad de los depósitos.
 - No es necesario evaluar la estabilidad electroquímica ya que el recubrimiento no estará expuesto.
 - Tiempo total de depósito: 21 minutos.

- **Objetivo 2: Recubrimiento de Ni-P como capa final.**
 - Obtener una capa de Ni-P con propiedades que garanticen un buen desempeño en condiciones de trabajo de una celda de combustible.
 - Los pretratamientos y parámetros del depósito pueden determinar la calidad del recubrimiento.
 - Es necesario caracterizar las muestras con técnicas físicas y electroquímicas.
 - Tiempo total de depósito: 65 minutos.

3.1. Activación de la superficie para el depósito de Ni-P

En el capítulo anterior se mencionaron los diversos procedimientos para la preparación de la superficie. Para este trabajo se empleara el decapado, zincado y baños ácido intermedios, antes del depósito de níquel electroless. El decapado eliminará la película de óxido presente en el aluminio, con el uso de disoluciones alcalinas concentradas. Para llevar a cabo este procedimiento se preparó una solución de NaOH $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ con un pH de 13.

Para el *zincating* o zincado se utilizó $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de ZnO y $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH, en este proceso el aluminio se disolverá mientras el zinc se deposita. Los baños intermedios se realizaron en una solución ácida de H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.1.1. Efecto del decapado y zincado en la rugosidad y composición

En la Figura 3.2, se puede observar la metodología que se eligió para estudiar el efecto del zincado y decapado respecto al tiempo, lo cual permitirá conocer su impacto en la rugosidad y composición. El decapado y el zincado modifican la topografía y composición de la superficie; pero únicamente puede ser controlado con el tiempo, ya que es la única variable. Las concentraciones no fueron modificadas debido a que era importante mantener la alta alcalinidad del baño. Para el depósito de Ni-Electroless se utilizó la disolución comercial ya mencionada. Con el objetivo de encontrar una

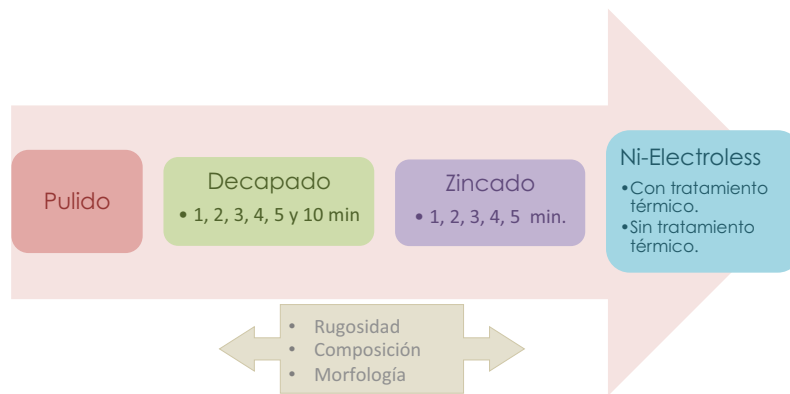


Figura 3.2. Metodología para el estudio del efecto de la rugosidad y composición.

capa de zinc homogénea para el depósito de Ni-P, se depositó zinc a diferentes tiempos con baños ácidos intermedios, se analizó la composición y morfología de la capa de zinc. En la Tabla 3.1 se pueden observar los diferentes tratamientos realizados sobre el aluminio después de un pulido mecánico. Cada uno de los procesos de zincado van acompañados de un enjuague con agua D.I., en esta etapa solamente se analizó el uso de un doble zincado, incluyendo el proceso de decapado.

Tabla 3.1. Zincado sobre Al6061 a diferentes tiempos

Muestras				
Zn01	Zn02	Zn03	Zn04	Zn05
10 s H ₂ SO ₄	10 s H ₂ SO ₄	15 s H ₂ SO ₄	15 s H ₂ SO ₄	10 s H ₂ SO ₄
2 m NaOH	2 m NaOH	2 m NaOH	2 m NaOH	20 s Zincado
2 m Zincado	2 m Zincado	2 m Zincado	2 m Zincado	10 s H ₂ SO ₄
	15 s H ₂ SO ₄	15 s H ₂ SO ₄	15 s H ₂ SO ₄	20 s Zincado
	1 m Zincado	2 m Zincado	3 m Zincado	–

3.1.2. Efecto de la repetición del zincado en el depósito de Ni-P a tiempos cortos

En esta etapa se analizó el efecto del número de zincados, se eliminó la etapa del decapado, se emplearon tiempos más cortos y se realizó el depósito de Ni-electroless después del simple, doble y triple zincado, para este caso se empleó la disolución de Ni-Electroless preparada. Las muestras fueron analizadas con técnicas físicas y electroquímicas.

Tabla 3.2. Efecto en el número de Zincados.

Solución	Tiempo/ Segundos	Zincado Simple	Zincado Doble	Zincado Triple
H ₂ SO ₄	15	↓	↓	↓
Zincado	20	↓	↓	↓
H ₂ SO ₄	10		↓	↓
Zincado	20		↓	↓
H ₂ SO ₄	10			↓
Zincado	20			↓
Ni-Electroless: 1 h, pH 5, 80 °C.				

3.2. Caracterización estructural y electroquímica

El tratamiento con zinc y el depósito de Ni-P fueron analizados con técnicas físicas para determinar la calidad y el efecto de cada tratamiento. El desempeño del depósito de Ni-P fue analizado con técnicas electroquímicas, que son las que finalmente determinan si es apto para la aplicación que se propone.

3.2.1. Caracterización estructural de la superficie

3.2.1.1. Difracción de rayos X

Generalmente los depósitos de Ni-P son poco cristalinos y dependerá de la proporción de níquel y el fósforo presentes, mientras mayor sea la cantidad de fósforo más amorfo es el recubrimiento. Además, se ha mencionado que la cristalinidad tiene un efecto en la resistencia a la corrosión y la hidrofobisidad. La técnica de difracción de rayos X permitirá analizar aspectos relacionados con la estructura de los materiales que van desde la constante de red, estructura cristalina, identificación de materiales, orientación de los monocristales, orientación preferencial de los policristales y partículas cristalinas en fases amorfas.

3.2.1.2. Microscopia electrónica de barrido- Espectrometría de energía dispersiva

Para conocer la calidad y la morfología de los depósitos, fue necesario observar a diferentes resoluciones los depósitos de zinc, Ni-P y la superficie del aluminio, empleando para ello un microscopio electrónico de alta resolución. Se eligieron diferentes magnitudes: 1 000X, 5 000X, 10 000, 50 000 y 100 000X. Sin embargo, únicamente se seleccionaron las imágenes que mejor información puedan proporcionar con fines de comparación.



Figura 3.3. Sistema de caracterización física: SEM-EDS.

El análisis de composición del sustrato y de los depósitos se realizó con un equipo de espectrometría de energía dispersiva, esta información permite comparar la variación en la composición durante el proceso de modificación del aluminio y como influyen en la calidad del depósito final. Algunas veces estas técnicas pueden realizarse en un mismo equipo, como lo fue para este caso, en el cual el SEM y EDS se encuentran acoplados, como se muestra en la Figura 3.3.

3.2.1.3. Microscopia de fuerza atómica

Para observar la topografía de los depósitos fue empleado un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) con el cual se obtuvo la rugosidad de los depósitos. El barrido se realiza sobre una determinada área y los datos que se obtienen pueden ser graficados en 3D.

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta, como se muestra en la Figura 3.4. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión.

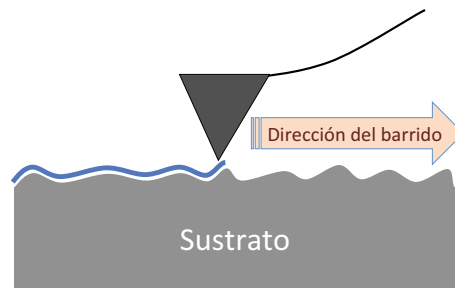


Figura 3.4. Medición del ángulo de contacto sobre la muestra Ni-P/Triple zincado.

A medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra genera una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals.

3.2.2. Estudios Metalográficos

Con un tratamiento metalográfico es posible preparar muestras con un acabado de alta calidad, que permite observar las fronteras de grano y espesores sin necesidad que las muestras sean conductoras, ya que puede emplearse un microscopio óptico. Sin embargo, la muestra pueden ser analizadas con un microscopio electrónico con mayor resolución. Este tratamiento se consigue lijando y puliendo las muestras, donde es necesario observar en cada paso el progreso con un microscopio óptico.

Para las muestras con recubrimiento se llevo a cabo el siguiente procedimiento metalográfico:

- Encapsulado de la muestra con resina.
- Lijado mecánico con papel abrasivo de SiC del 400-2500.
- Pulido con alúmina de 1 y 0.3 micras.
- Pulido con Silica coloidal para un acabado espejo.
- Análisis con el microscopio metalográfico Nikon eclipse LV150N a 1500X.

Con este análisis fue posible determinar la calidad de los depósitos y los espesores en corte transversal.

3.2.3. Ángulo de contacto

La hidrofobicidad del recubrimiento se determinó por el método de la gota estática, como se muestra en la Figura 3.5. Se usaron gotas de agua de $5 \mu\text{l}$, el diámetro de la aguja de la jeringa es de 0.13 mm. #701 halmilton 10microlitros y se tomaron fotos con la ayuda de un microscopio digital de la marca Dino-Lite AD413ZT y el ángulo se calculó con el software libre **ImageJ**.



Figura 3.5. (a) Equipo para medición del ángulo de contacto, (b) resultado final visto desde la pantalla.

3.2.4. Caracterización electroquímica

Los recubrimientos de Ni-P/Al6061 fueron caracterizados mediante técnicas electroquímicas, dichos resultados son determinantes para la aplicación que se propone. Se fijaron dos metodologías de estudio, los cuales se presentan en los diagramas 3.6 y 3.7.

- En el diagrama 3.6. Describe la metodología para el estudio de el efecto de los gases H_2/O_2 , comparado con un ambiente burbujeado con N_2 . Por tal razón el monitoreo del OCP se realizo con los gases dentro de la solución. Sin embargo, en las pruebas de voltamperometría lineal y cronoamperometría los gases estuvieron en la atmósfera del electrolito.
- En el diagrama 3.7 se implementó la técnica de impedancia electroquímica y se realizaron dos estudios:

1. Pruebas de estabilidad química en un ambiente ácido.
2. Pruebas de estabilidad química en un ambiente ácido saturado con H_2/O_2 , y se incluyó la técnica de cronoamperometría.

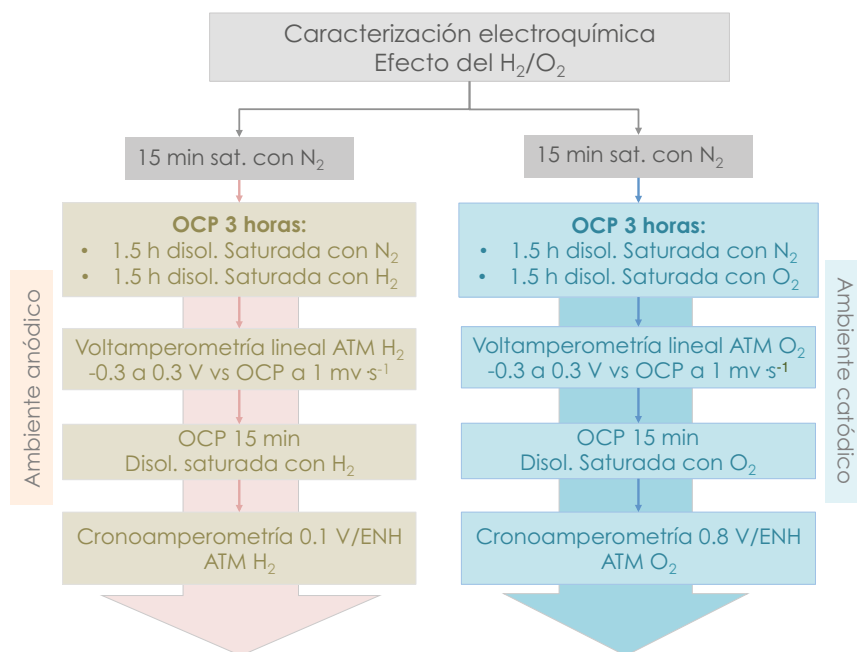


Figura 3.6. Condiciones para el estudio del efecto de los gases N_2 , H_2 y O_2 .

Para estos experimentos se utilizó un Potenciostato solartron SI 1287, un Analizador de impedancia solartron SI 1260 y una celda electroquímica con las siguientes condiciones:

- Contra electrodo: Barra de grafito.
- Electrodo de trabajo : Al6061, Al6061/Ni-P con 1 cm^2 .
- Electrodo de referencia Ag/AgCl, $3.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl, 0.205 V/ENH .
- Electrolito: 45 ml de H_2SO_4 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Combustible: H_2 pureza de 99.998% min, marca INFRA.
- Oxidante: O_2 grado zero/UHP, marca INFRA.

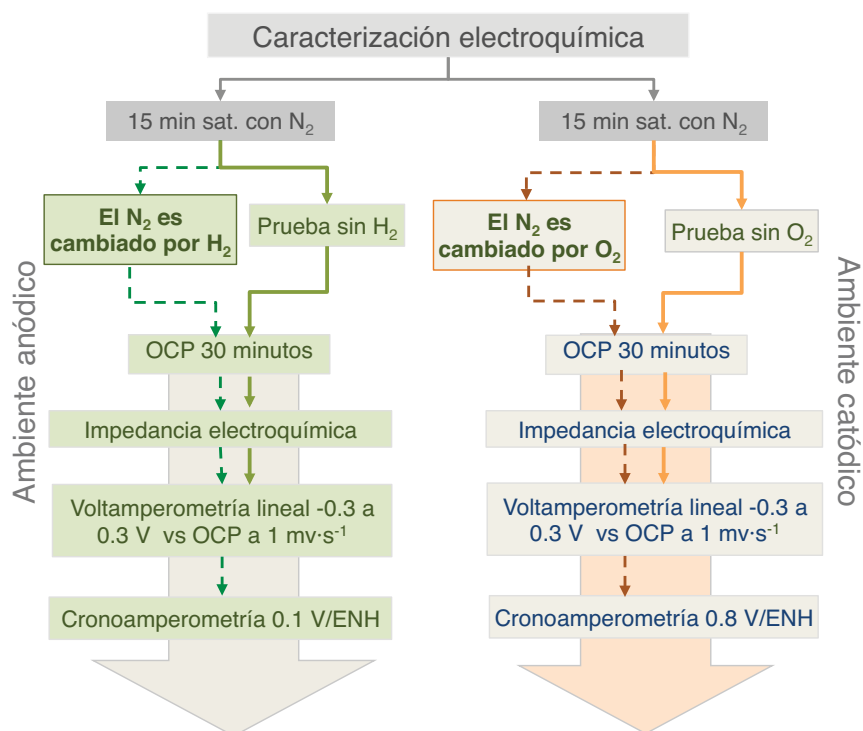


Figura 3.7. Técnicas electroquímicas para el estudio de estabilidad química con y sin H₂/O₂.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Las pruebas de impedancia electroquímica se llevaron a cabo con el equipo de impedancia Solartron SI 1260, se utilizó una amplitud sinusoidal de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencia de 10 KHz a 0.01 Hz. Empleando el software ZPlot™ se obtuvieron valores de los circuitos equivalentes.

Curva de polarización y cronoamperometría

Las curvas de polarización se obtuvieron al aplicar un barrido lineal (técnica potenciodinámica), esto se realizó con el equipo Potenciostato Solartron SI 1287, en una ventana de potencial de -0.3 a 0.3 V vs OCP. Las curvas resultantes son analizadas con el programa Auto Taffel, que ajusta la curva para determinar la corriente de corrosión, potencial de corrosión y los valores de las pendientes anódicas y catódicas.

Para la prueba potencioestática se utilizó la técnica de cronoamperometría y se aplicó un potencial fijo durante 2 horas, para el caso anódico 0.1 V/ENH (-0.105 V/Ag/AgCl 0.3 M) y 0.8 V/ENH (0.595 V/Ag/AgCl 0.3 M) para el caso catódico.

Resultados y discusión

4.1. Depósito de Ni-Electroless comercial empleando simple zincado

Se llevó a cabo el proceso de modificación del aluminio que comprendía de 3 pasos: Decapado, Zincado y Depósito de Ni-Electroless. Se midió la variación de la rugosidad del decapado y zincado en función del tiempo. Para esta primera parte de resultados es importante mejorar la calidad de la superficie, garantizar una buena adherencia y homogeneidad de los tratamientos; en esta parte no se realizaron pruebas electroquímicas. Se analizó el impacto que representa cada uno de los procesos, como se muestra en el siguiente Diagrama 4.1:

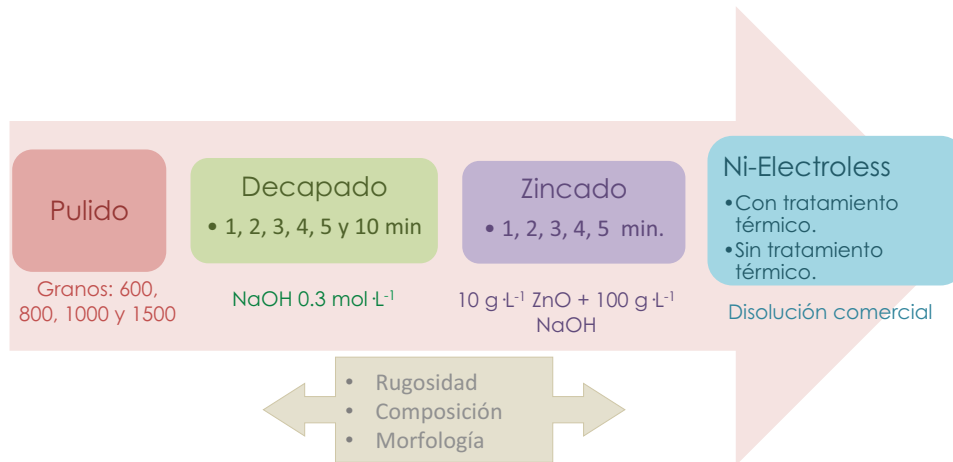


Figura 4.1. Proceso para la preparación de la superficie del aluminio.

La rugosidad fue medida con el uso de un perfilometro Ambios XP-200 recorriendo una longitud de 1.5 mm de la muestra a una velocidad de 0.1 mm·s⁻¹, la rugosidad (Ra) fue calculada como el promedio de la suma del valor absoluto de todos los picos medidos de la muestra. Además, con el uso de la técnica de espectrometría de energía

dispersiva se pudo hacer un análisis cualitativo-semicuantitativo de los elementos químicos de las muestras en cada una de las etapas de modificación y recubrimiento de las muestras.

4.1.1. Variación de la rugosidad en el decapado

Se observó el impacto que tiene el decapado en las muestras de aluminio, para lo cual se midió la rugosidad y el desgaste que provoca la disolución de hidróxido de sodio a diferentes tiempos. Los datos de la gráfica 4.2(a) se encuentran en la Tabla 4.1.

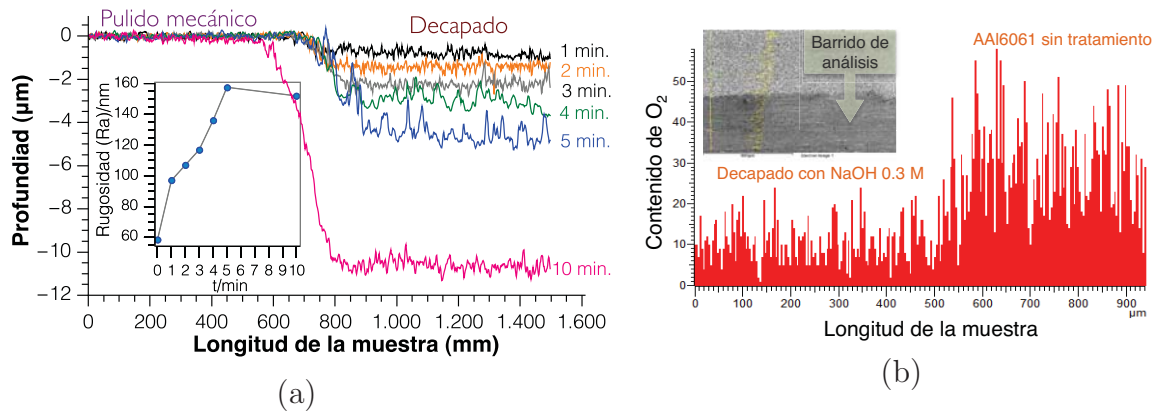


Figura 4.2. (a)Variación de la rugosidad del Al6061 durante el decapado, (b) Análisis de composición después del decapado.

Tabla 4.1. Variación de la rugosidad y profundidad del Al6061 durante el decapado.

Tiempo (min)	Profundidad (μm)	Rugosidad (Ra)/nm
Pulido mecánico	0	58.70
1	0.78	97.10
2	1.40	107.00
3	2.22	117.00
4	2.94	136.04
5	4.56	157.06
10	10.07	152.01

En la Figura 4.2(a) se puede ver que a los 5 minutos, la rugosidad había alcanzado su valor máximo, en el minuto 10 minutos la rugosidad disminuyó, esto se debe que una

vez que se forma una alta rugosidad (después de 5 min.) y la muestra sigue inmersa en la disolución, los picos que se forman por la alta rugosidad empezarán a disolverse. No tiene mucho sentido dejar la muestra por mucho tiempo, ya que además del incremento de la rugosidad, la profundidad de desgaste también aumenta. El desgaste que sufre la muestra es casi lineal con el tiempo de inmersión en la solución, como se puede ver en la Tabla 4.1.

Tabla 4.2. Porcentaje de oxígeno y aluminio antes, y después del decapado.

Elemento	AAI6061 sin tratamiento		AAI6061 decapado	
	%/peso	%/atómico	%/peso	%/atómico
O	27.07	37.30	11.52	18.30
Al	63.58	51.94	79.60	74.98

El contenido de oxígeno disminuyó después de la inmersión en NaOH como se puede ver en la gráfica 4.2(b), para poder hacer el comparativo, este análisis se realizó inmediatamente después del decapado de 3 minutos. El contenido de oxígeno disminuyó, ya que el óxido fue disuelto (Tabla 4.2). El porcentaje restante son elementos pertenecientes a la aleación 6061, tales como el Si, Mn, Fe y Ag.

4.1.2. Variación de la rugosidad en el zincado

El proceso de depósito de zinc se llevó a cabo en una disolución alcalina, en este proceso el aluminio se disuelve mientras el zinc se deposita. Durante este tratamiento es necesario que se forme una capa uniforme de Zn, ya que es un recubrimiento que promoverá el depósito de Ni, además evitará la re-oxidación del aluminio.

Tabla 4.3. Variación de la rugosidad y profundidad del A16061 durante el zincado.

Tiempo (min)	Profundidad (μm)	Rugosidad (Ra)/nm
polished	0	58.70
1	2.71	93.70
2	2.51	166.16
3	3.64	205.54
4	2.06	218.53
5	1.38	241.36

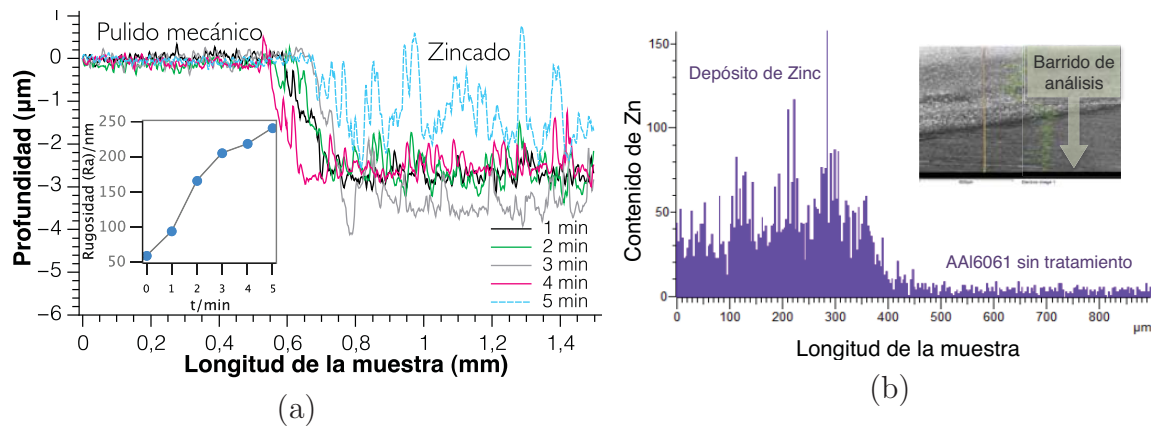


Figura 4.3. (a)Variación de la rugosidad del Al6061 durante el zincado, (b) Análisis de composición después del zincado.

El recubrimiento con zinc se llevó a cabo después del pretratamiento con NaOH al 12% durante tres minutos, fue elegido este tiempo ya que mostró una rugosidad media. En la gráfica 4.3(a) se puede ver el impacto que sufrieron las muestras a diferentes tiempos de inmersión en el baño de zinc, las superficies presentaron alta rugosidad independiente del tiempo de inmersión, esto no es satisfactorio, ya que el depósito posterior, que es de Ni-electroless, se depositará de igual manera. Debido a que el zincado se lleva a cabo en una disolución alcalina, el proceso de decapado podría omitirse.

Tabla 4.4. Variación de la composición después del zincado.

Elemento	AA16061 sin tratamiento		AA16061/Zn	
	%/peso	%/atómico	%/peso	%/atómico
O	24.40	35.53	20.17	27.46
Al	71.63	61.85	62.41	50.40
Zn	0	0	3.01	1.00

El tiempo que reportan algunos trabajos varía mucho y mencionan que la superficie estará recubierta completamente de zinc hasta que ya no se observe reacción sobre la superficie. Es complicado conocer el espesor de la capa de zinc, debido a que el aluminio se desgasta mientras el zinc se deposita al mismo tiempo. Por lo que fue necesario realizar un análisis de composición antes y después del zincado, corroborando la existencia del depósito, aunque no uniforme como se buscaba. Se pudo observar que después de los 5 minutos la capa de zinc era tan gruesa que se desprendía del sustrato, después de ese tiempo la capa pierde estabilidad.

4.1.3. Rugosidad del depósito de níquel electroless

Se depositó una capa de Ni electroless sobre las muestras de Al6061 con un decapado y zincado de 3 minutos cada uno. Las muestras con el recubrimiento se hornearon a 500 °C por 1 hora en atmósfera de nitrógeno.

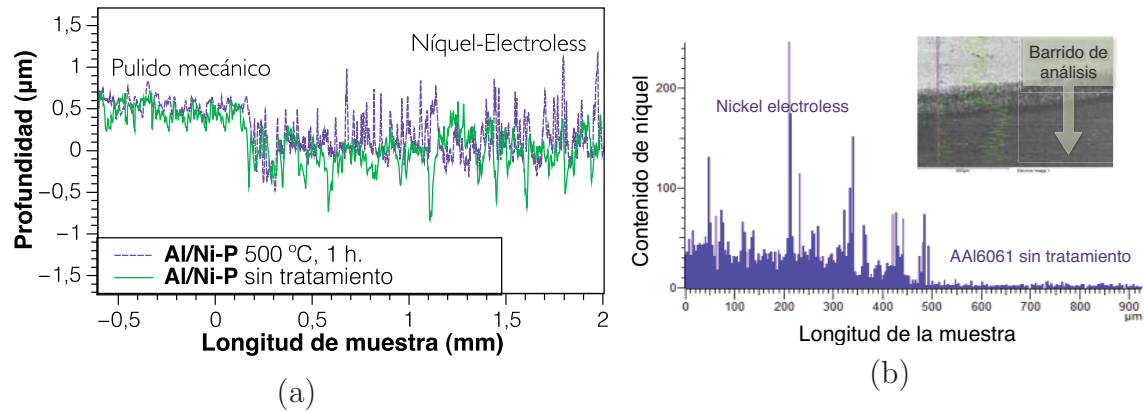


Figura 4.4. (a)Rugosidad del depósito de Ni-P con y sin tratamiento térmico, (b)Composición del depósito Ni-P.

El recubrimiento con y sin tratamiento térmico tuvieron una rugosidad muy similar, como se puede ver en la Figura 4.4.

Tabla 4.5. Análisis de composición del depósito Ni-electroless.

Elemento	AAI6061/Ni-electroless		AAI6061 sin depósito	
	%/peso	%/atómico	%/peso	%/atómico
C	7.61	15.18	3.61	6.69
O	10.69	16.02	25.83	35.91
Al	68.02	60.42	65.80	54.24
P	4.85	3.75		
Ni	5.30	2.16		
Zn	0.33	0.12		
Si	2.30	1.96	3.50	2.77
Mn	0	0	0.41	0.17
Ag	2.30	1.96	0.59	0.12
Fe	0.43	0.19	0.25	0.10

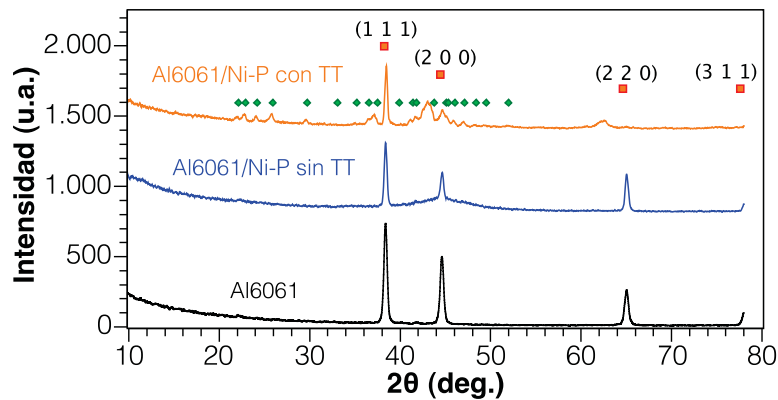
La rugosidad de la muestra AAI6061/Ni-P sin tratamiento térmico fue de 120.11 nm, mientras que el sustrato con tratamiento térmico fue de 143.93 nm, el aumento de la

rugosidad puede atribuirse al proceso de difusión que ocurre en la interface Al/Ni-P. Con el análisis de composición se detectó la presencia de Zn y Al, como se puede ver en la Tabla 4.5, debido a que el analizador logra penetrar la capa de Ni-P y llegar al sustrato, por lo tanto la capa de Ni-P tiene que ser delgada.

4.1.4. Difracción de rayos X del depósito de Ni-Electroless

Después del depósito de Ni-P, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico durante 1 hora, a 500 °C en atmósfera de N₂ para evitar la formación de óxidos en la superficie. Los picos que pueden observarse después del tratamiento térmico son debido a la cristalización del Ni-P (Figura 4.5).

(a)



(b)

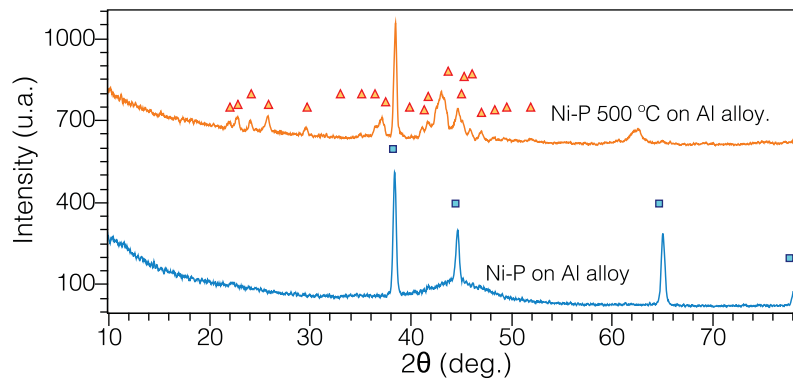


Figura 4.5. Difractogramas del Al6061, Ni-P/Al6061 con y sin tratamiento térmico.

Estudios realizados han demostrado que mientras mayor sea el contenido de fósforo, el

depósito sera más amorfo^[85]. Los resultados del análisis de composición mostraron una misma proporción de Ni/P; sin embargo, después del tratamiento térmico es posible que esta aleación de Ni-P se cristalice. Algunos autores han notado que después de un tratamiento térmico no solo se incrementa la adherencia del depósito, si no también las propiedades mecánicas y químicas pueden mejorar^[86,87].

4.1.5. Microscopia Electrónica de Barrido durante la modificación del Al6061

Se corroboraron los resultados obtenidos en la modificación superficial del aluminio en cada una de las etapas, a través del análisis de las muestras con un microscopio electrónico a diferentes magnificaciones. Se presentan las micrografías en el orden en el cual fueron atacadas químicamente, así como los depósitos realizados.

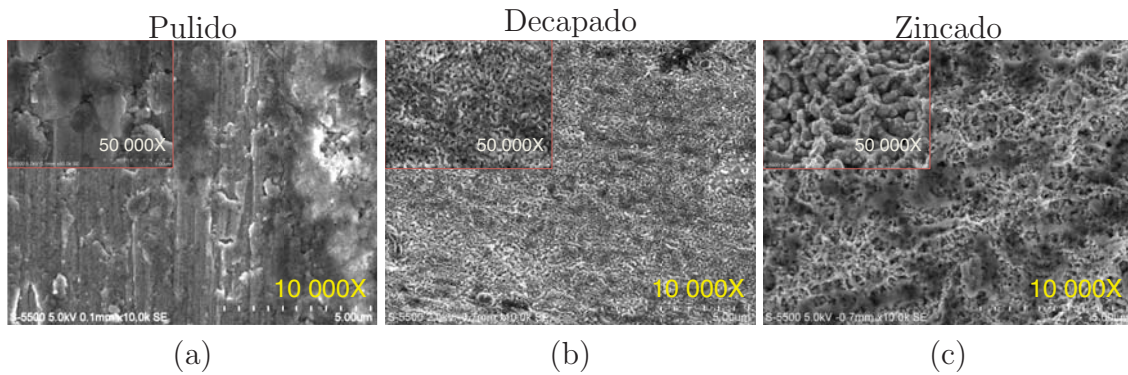


Figura 4.6. Imágenes de SEM de cada uno de los procesos de modificación del aluminio 6061.

El sustrato de aluminio fue desbastado mecánicamente con una pulidora de disco de la marca BUEHLER con flujo constante de agua, utilizando papeles abrasivos (lijas) de carburo de silicio con diferentes números de grano desde el 600-1500, con el objetivo de eliminar las macro rugosidades, como se puede observar en la imagen de la Figura 4.6(a), las rayas son provocadas por las lijas, aunque las mediciones realizadas de rugosidad demostró que se trata de una superficie con baja rugosidad. En la micrografía 4.6(b) se puede ver la superficie del Al6061 después del decapado por 3 min, la rugosidad es uniforme y coincide con el resultado obtenidos con el perfilómetro. Es probables que el zincado pueda llevarse a cabo sin el decapado previo, ya que la solución para el zincado está compuesta de NaOH que promueve la reacción del aluminio para el depósito el Zinc. La micrografía 4.6 (c) muestra el depósito de zinc a los 3 minutos, se observa una alta rugosidad. La rugosidad obtenida puede provocar que el depósito de níquel tenga la misma morfología.

4.1.6. Microscopia electrónica de barrido del depósito de Ni-P con y sin tratamiento térmico

Las micrografías 4.7 (a), (a') y (a'') pertenecen al depósito de níquel electroless sobre el AA6061 durante 15 minutos sin tratamiento térmico, en el cual se puede ver que el depósito resultante tiene forma de esferas, es la manera más común de nucleación del níquel. La rugosidad que muestra este depósito es debido a que el depósito es auto-catalítico; por lo tanto las esferas crecen una sobre otras dejando muchos espacios vacíos, también es un defecto a consecuencia de la alta rugosidad formada durante el tratamiento con zinc. Es posible minimizar la rugosidad del zinc a través de baños intermedios con disoluciones ácidas y repeticiones en los zincados.

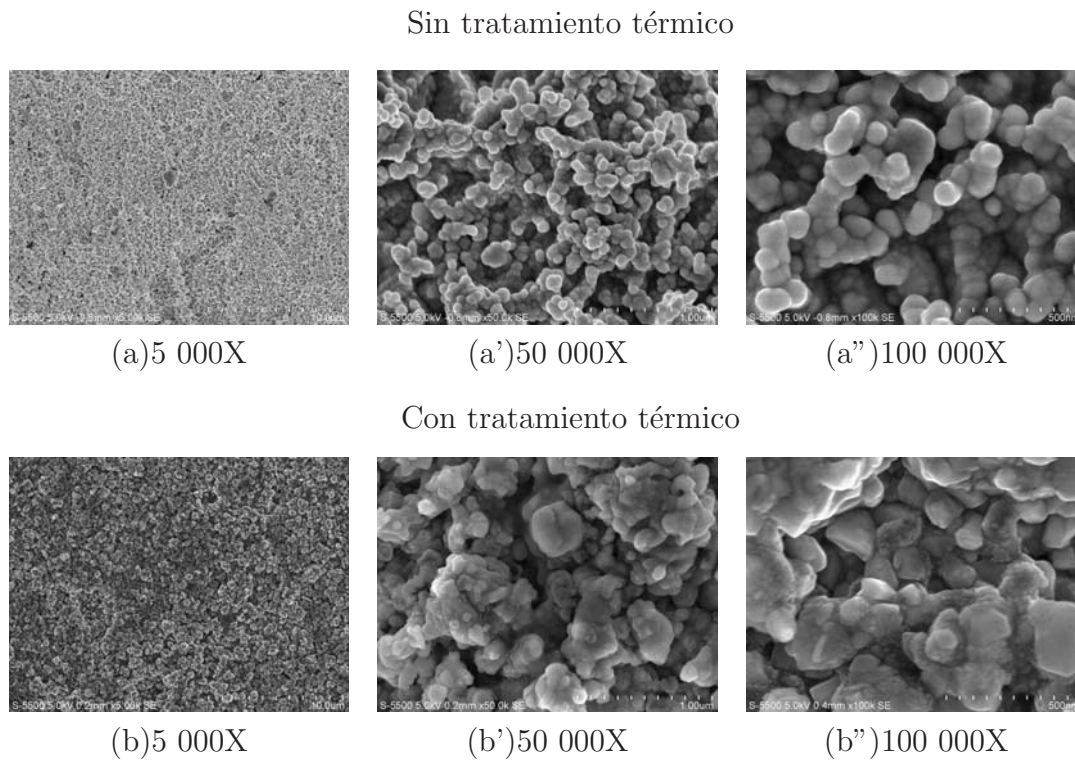


Figura 4.7. Imágenes de SEM con diferentes resoluciones del depósito de Ni-P sobre la aleación de aluminio 6061

En las micrografías 4.7 (b), (b') y (b'') se puede observar la morfología que adquiere el depósito de níquel después del tratamiento térmico a 500 °C en atmósfera de nitrógeno. Las esferas formadas durante el depósito se compactaron, debido a la difusión entre la interface de Al/Ni-P. En la mayoría de los estudios reportados no realizan tratamientos térmicos, debido a que utilizan aleaciones de aluminio más puras (1050). El uso de aluminio de alta pureza da como resultado depósitos más homogéneos, de

bido a que en la superficie están involucrados menos elementos. Cuando se trata de aleaciones con muchas impurezas, el depósito es más aleatorio y con menos control ya que en la superficie no solo se lleva a cabo las reacciones del aluminio, si no también de todos los elementos presentes.

4.2. Depósito de Ni-Electroless empleando doble zincado

En esta sección se muestran los resultados de los estudios realizados para conseguir un depósito de Ni-P sobre Al6061 con buena calidad para su uso como plato bipolar. A diferencia de la sección anterior, se implementó un baño previo con ácido sulfúrico $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, y los tiempos fueron menores a 3 minutos, para disminuir la rugosidad ocasionada durante el decapado y zincado.

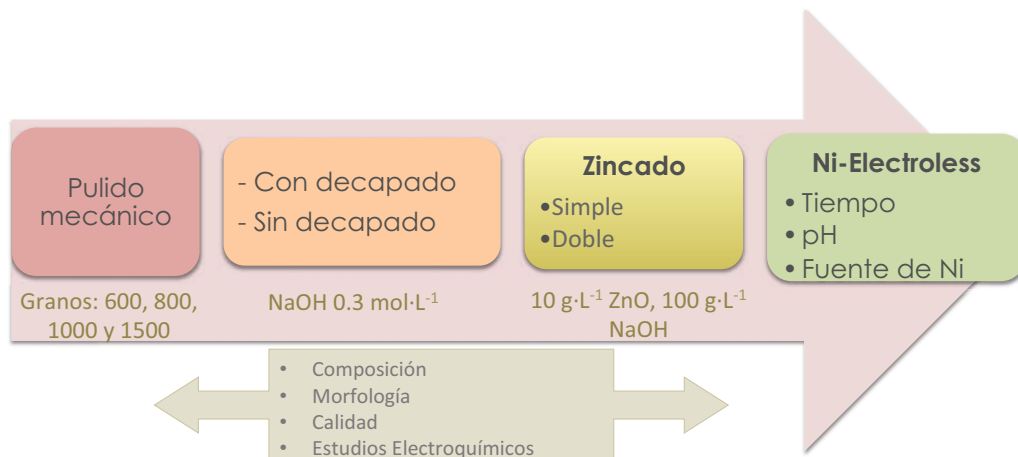


Figura 4.8. Proceso de modificación del aluminio 6061 y depósito de Ni-P como depósito final.

Se encontraron las condiciones para preparar el baño de Ni-Electroless, para lo cual diversas variables estuvieron involucradas durante el pre-tratamiento y en el depósito de Níquel electroless. Además, se analizaron cada uno de los proceso para optimizar los tiempos, dicho proceso se resume en el diagrama 4.8. A diferencia de la sección anterior, en esta parte se incluyen estudios electroquímicos, que sirvieron para analizar el desempeño del recubrimiento en condiciones simuladas de operación.

4.2.1. Primer zincado empleando tiempos largos

En las micrografías de la Figura 4.9 se muestra los pasos para llevar a cabo un simple zincado, el cual consiste en sumergir la muestra en 15 s en H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, después 2 min en NaOH $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y finalmente 2 min zincado.

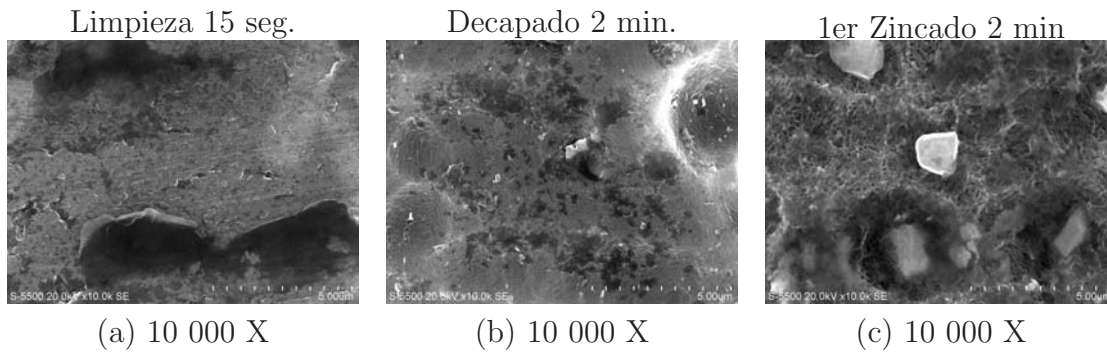


Figura 4.9. Modificación superficial del aluminio con un simple zincado.

En las micrografías de la Figura 4.9 se muestra el efecto que tiene cada uno de los procesos, el cambio en la composición de los elementos durante este tratamiento se puede observar en la Tabla 4.6. La primera inmersión con H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ homogeneiza la superficie y limpia la superficie de residuos de grasa, pero aún es posible observar las rayas del pulido mecánico, fig. 4.9 (a). La inmersión en NaOH $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 4.9 (b), disminuye la cantidad de óxido presente en la superficie, por lo tanto, menos oxígeno está presente, también se observó una disminución de silicio y manganeso mientras que la cantidad de aluminio aumentó. El primer zincado 4.9(c), es poco uniforme, con cristales de zinc de gran tamaño que sobresalen en la superficie, se puede observar que un solo zincado no presenta buenos resultados.

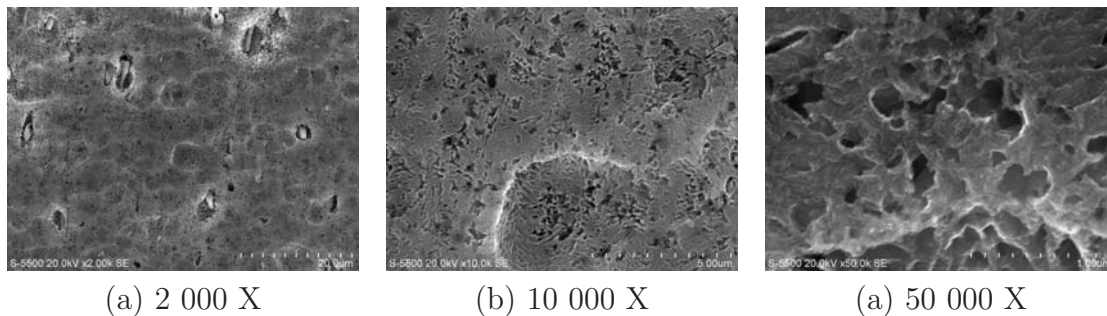


Figura 4.10. Limpieza con H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, después del primer zincado.

La Figura 4.10(a), (b) y (c), corresponde a la inmersión de las muestras en H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ después del primer zincado a diferentes resoluciones, el zinc es removido

completamente disminuyendo la rugosidad, aunque es posible observar algunos cristales. El ácido tiene mayor efecto en este paso debido a que el zinc es más reactivo que el aluminio. Después de este pretratamiento se llevó a cabo el doble zincado con tres tiempos distintos: 1 min, 2 min y 3 min.

En la Tabla 4.6 se puede observar que la cantidad de los elementos de la aleación se modifica en cada paso, el hecho de que se trate de una aleación ocasiona que el ataque no sea uniforme y que tenga un efecto en la rugosidad, el único baño que da como resultado una superficie más limpia y homogénea es la última inmersión en H_2SO_4 1 M por 10 s, después del primer zincado.

Tabla 4.6. Análisis de composición durante el proceso de modificación del Al6061.

Elem.	H_2SO_4 , 10 s		NaOH, 2 min		1er Zn, 2 min		H_2SO_4 , 15 s	
	%/peso	%/atóm.	%/peso	%/atóm.	%/peso	%/atóm.	%/peso	%/atóm.
Al	86.62	81.07	91.05	87.17	54.41	52.96	93.55	90.32
O	16.93	15.85	7.24	11.69	12.71	9.14	5.70	9.30
Si	0.99	0.93	0.73	0.67	2.04	1.90	0	0
Mg	1.52	1.43	0.97	0.45	2.24	1.07	0.71	0.33
Fe	0.76	0.71	0	0	1.61	0.76	0	0
Zn	0.76	0.71	0	0	20.48	8.22	0	0

4.2.2. Doble Zincado: 1, 2 y 3 min

Con el objetivo de obtener una superficie con una capa de zinc homogénea, se llevó a cabo un doble zincado por 1, 2 y 3 min, inmediatamente después de la limpieza con H_2SO_4 1 mol·L⁻¹ por 10 s (incluyendo el primer zincado). Una capa de zinc uniforme podría dar como resultado una capa de Ni-P también de buena calidad.

Tabla 4.7. Análisis de composición del doble zincado a 1, 2 y 3 min.

Elemento	1 min.		2 min.		3 min.	
	%/peso	%/atómico	%/peso	%/atómico	%/peso	%/atómico
Zn	83.02	65.56	92.35	80.19	96.29	88.06
Al	14.43	27.62	5.06	10.65	2.45	9.14
O	1.93	6.23	2.58	9.16	1.26	2.78
Mg	0.62	0.58	0	0	0	0

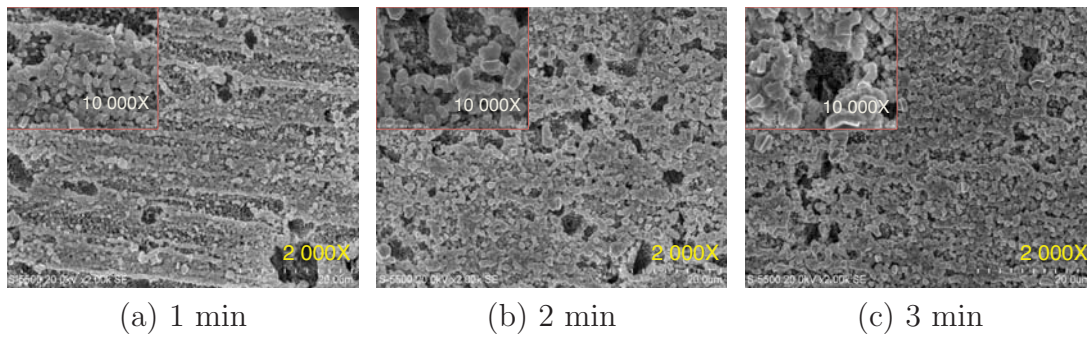


Figura 4.11. Doble zincado a diferentes tiempos, con un pretratamiento de: 10 s H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 2 min NaOH $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 2 min zincado y 15 s H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Aumentando el tiempo del doble zincado, se incrementó también el contenido de zinc, como se muestra en la Tabla 4.7. Con este proceso fue posible hacer crecer una película de zinc compacta y homogénea. La Figura 4.11 (a), corresponde al doble zincado de 1 minuto, el crecimiento de la película tiene forma de cubos apilados, aunque aún se observan una líneas a 2 000X en la superficie y algunos surcos. La Figura 4.11 (b), corresponde al doble zincado de 2 minuto, la cantidad de surcos disminuye, ya no se observan líneas en la superficie y el tamaño de las partículas de zinc depositas siguen siendo homogéneas. La Figura 4.11 (c) se obtuvo con un doble zincado de 3 minutos, la superficie es más homogénea, la cantidad de surcos es menor y se obtuvo la mayor cantidad de zinc. Además, los porcentajes de aluminio y oxígeno son muy bajos.

4.2.3. Doble zincado: 20 segundos

Comparando los zincados doble de 1, 2 y 3 minutos con el zincado doble de 20 segundos, la morfología es completamente diferente. Con el depósito de 20 segundos

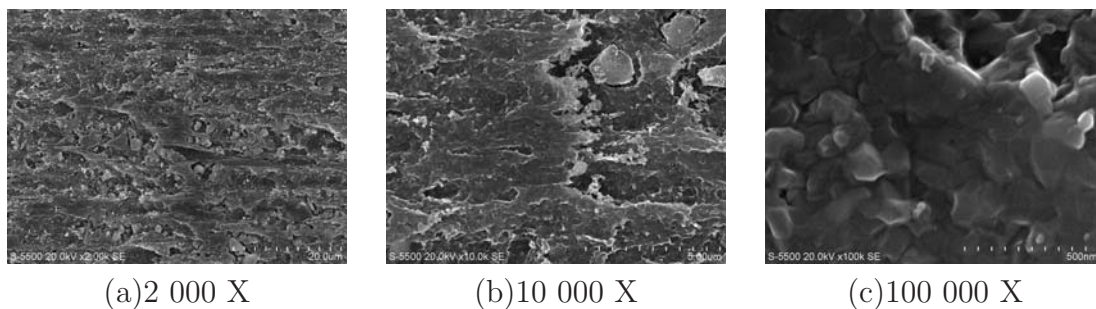


Figura 4.12. Doble zincado realizado con: 10 s H_2SO_4 , 20 s zincado, 10 s H_2SO_4 y 20 s de zincado.

no se observan los granos de zinc en la superficie, por el contrario se deposita una capa

compacta donde los cristales se encuentran unidos como una sola capa, esto se puede observar a una amplificación de 100 000X 4.12(c). Sin embargo, a una amplificación de 2 000X se puede ver algunos cristales con un tamaño aproximado de 2 μm . Es probable que estos sean los primeros en desprenderse de la superficie una vez que entra en la solución de Ni-electroless, ya que es una bañó ácido.

En la Tabla 4.8, se puede ver que la cantidad de oxígeno es pequeña 3.13 %/peso, comparado con el aluminio pulido de: 27.07 %/peso, decapado 3 min: 11.52 %/peso, zincado simple 3 min: 24.4 %/peso, simple zincado 2 min: 12.7 %/peso.

La cantidad de zinc en la superficie es pequeña, debido a que la capa es también delgada lo cual provoca que el analizador logre penetrar hasta el sustrato.

Tabla 4.8. Análisis de composición: zincado doble de 20 s.

Elemento	20 s	
	%/peso	%/atómico
Zn	11.87	5.15
Al	84.98	89.29
O	3.13	5.55

4.2.4. Preparación de los baños de níquel electroless

Una vez que se logró una capa uniforme de zinc sobre la superficie de aluminio, se buscaron las condiciones para la preparación del bañó de Ni-Electroless.

Tabla 4.9. Baños de níquel electroless

Compuestos	Bañó 1	Bañó 2
Fuente de Ni	Cloruro de Ni, 30 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Sulfato de Ni, 30 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
A. Reductor	Hipofosfito de Na, 40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Hipofosfito de Na, 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Estabilizador	Citrato de Na, 25 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Citrato de Na, 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
A. Complejante	Cloruro de Amonio, 50 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	–
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	75	80
pH	8, 9 y 10	5, 6 y 7
tiempo/hora	1	1

Se probaron dos disoluciones para la selección de un bañó de Ni-Electroless a diferentes pH, temperatura y con dos distintas sales de níquel, se eligió el bañó con mejor

estabilidad y que presentará mejor calidad de depósito. Las condiciones de los baños se muestran en la Tabla 4.9, para ajustar el pH se utilizó hidróxido de amonio al 30 % y H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La disolución preparada con sulfato de níquel fue en medio ácido y el baño con cloruro en un medio alcalino. El baño alcalino resulto muy inestable, el pH cambiaba en poco tiempo y era necesario añadir cada vez más estabilizador y al final del depósito se obtenía el doble del volumen inicial. En la Figura 4.13,

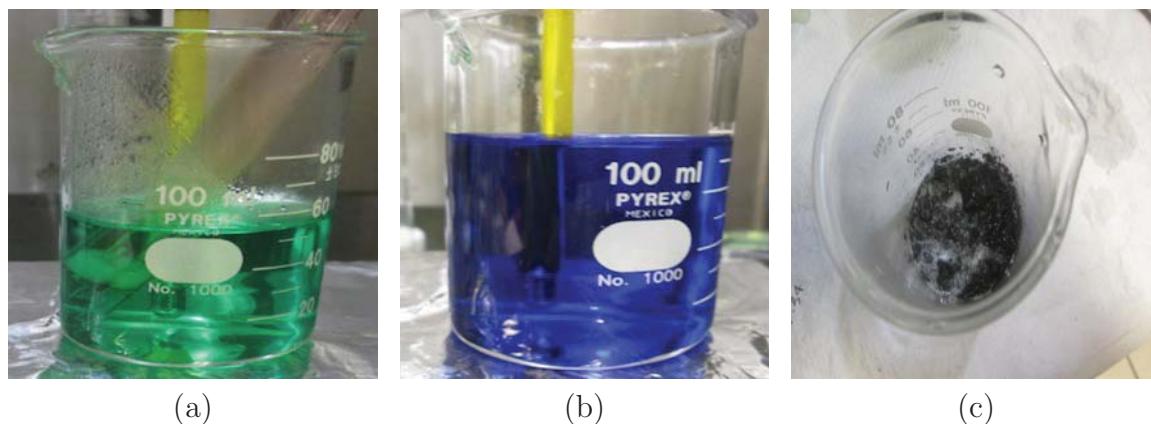


Figura 4.13. (a) Baño con sulfato de Ni, (b) Baño con cloruro de Ni pH 10 y (c) Precipitado del baño de cloruro de Ni, pH8.

se pueden observar los dos baños de níquel electroless: 4.13(a) a partir de sulfato de níquel, 4.13(b) a partir de cloruro de níquel y en la Figura 4.13(c) se pueden ver restos de níquel precipitado durante el depósito usando cloruro de níquel, situación que no se presento en el baño con sulfato.

4.2.5. Depósito de Ni-Electroless empleando un doble zincado

Se realizó el recubrimiento con la disolución de níquel electroless sobre las muestras con doble zincado (1, 2 y 3 min). Empleando un zincado de 3 minutos se obtuvo un recubrimiento altamente hidrofílico. El tiempo para secarse era mayor, comparado con las muestras de 1 y 2 minutos de zincado, como consecuencia se observaron manchas; además, la capa no presentaba brillo metálico. Por tal razón se descartó el uso de un doble zincado de 3 minutos, la muestra con 1 minuto de zincado fue omitida debido a que el depósito no era uniforme. El depósito de Ni-Electroless se llevó a cabo en muestras de Al6061 con doble zincado, el cual consistió en 10 s H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 20 s Zincado, 10 s H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y 20 s zincado.

En las micrográficas de la Figura 4.14 se pueden observar los depósitos de níquel electroless usando dos fuentes de níquel distintas. La Figura 4.14 (a) corresponde

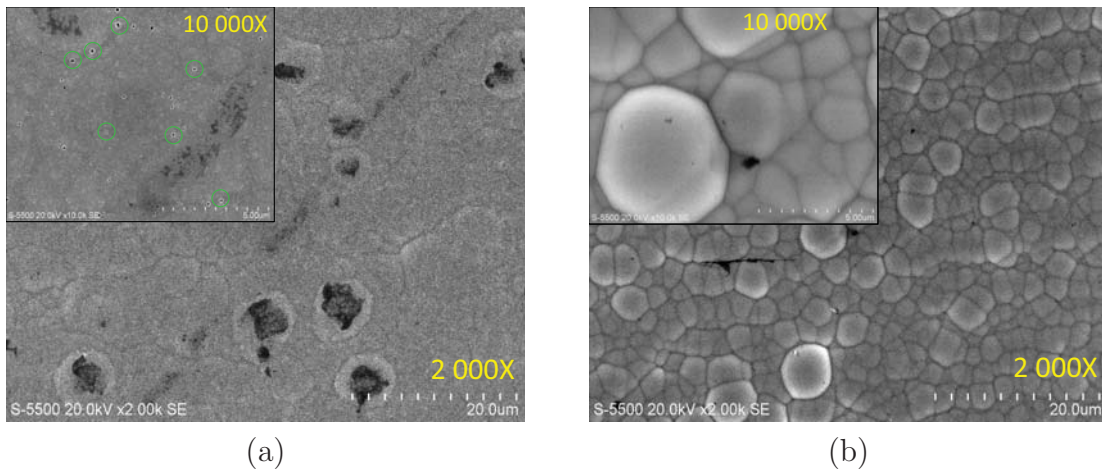


Figura 4.14. Micrografías de depósitos de níquel electroless a partir de dos fuentes de níquel distintas (a) sal de cloruro de níquel, (b) sal de sulfato de níquel.

Tabla 4.10. Análisis de composición del depósito de Ni-Electroless en función de la fuente de Níquel.

Elemento	Sal:Sulfato de Ni.		Sal:Cloruro de Ni	
	%/peso	%/atómico	%/peso	%/atómico
Ni	90.35	83.17	85.09	57.15
P	9.64	16.82	3.02	3.84
C	0	0	11.88	39.00

al recubrimiento de Ni usando como fuente de níquel cloruro de Ni, en el cual se observan muchos huecos, la existencia de huecos podrían promover la corrosión; por tal razón este baño fue descartado. Las micrografías de la Figura 4.14 (b) corresponden al depósito usando sulfato de níquel, el resultado fue un recubrimiento homogéneo, compacto y con tamaño de partículas entre 2-6 μm . Los recubrimientos posteriores fueron realizados con el baño empleando sulfato de Ni. La razón determinante para la elección del baño químico fue un experimento en el cual ambas muestras se fueron expuestas a una solución de H_2SO_4 1 mol·L⁻¹ durante 24 horas; donde el depósito a partir de cloruro se desprendió del sustrato.

4.2.6. Difracción de rayos X

En la Figura 4.15 se observan los difractogramas de los depósitos de Níquel, se puede observar que empleando sales de cloruro de Ni se obtiene un depósito más crista-

lino comparado con el uso de sulfato de níquel. Esta diferencia en la intensidad de

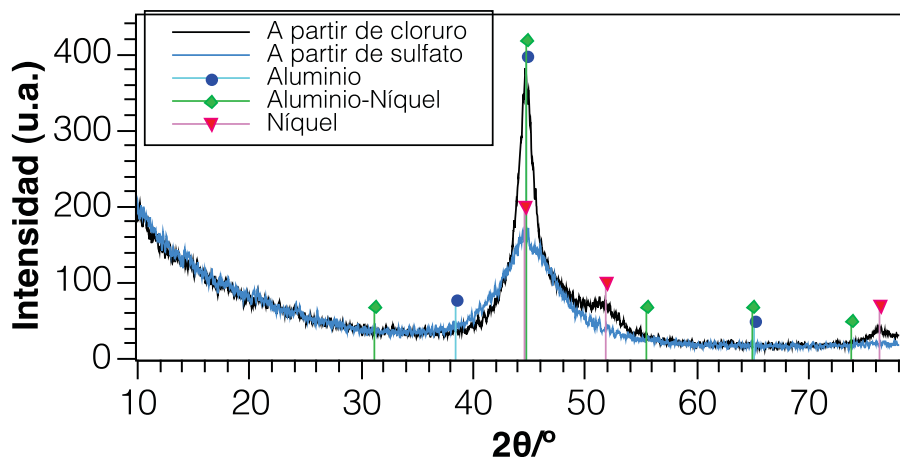


Figura 4.15. Difractogramas de los depósitos de níquel a partir de dos sales: cloruro de Ni y sulfato de Ni.

difracción se debe al tamaño de los cristales, ya que con el baño de cloruro, se obtuvieron tamaños de cristales de 31 Å, mientras que con sulfato el tamaño de cristal fue de 18 Å. El hecho de que ambos recubrimientos tengan un comportamiento poco cristalino se debe a la cantidad de fósforo, para el caso del baño con cloruro la relación de porcentaje en peso para el Ni/P fue de 86/14, y para el baño con sulfato de 90/10 respectivamente, se sabe que a mayor cantidad de fósforo es más amorfo el comportamiento del recubrimiento.

4.2.7. Depósito de Ni-electroless en función del tiempo y pH

De acuerdo a estudios realizados, los recubrimientos de Ni-P con un porcentaje en peso igual o mayor a 9 % de fósforo presentan mejor resistencia a la corrosión, comparado con el níquel puro^[88]; también se sabe que a mayor pH, es menor el contenido de fósforo^[89]. Son varios los factores que afectan la velocidad, calidad, composición y eficiencia del baño^[70].

En la Figura 4.16 se pueden observar los recubrimiento de Ni-P sobre aluminio, para lo cual se empleó el baño 2 de la Tabla 4.9 (sal: sulfato de Ni). El pH del baño fue ajustado a 7, 6 y 5, las muestras fueron pretratadas y se realizó el depósito a 80 °C, durante 30 y 60 minutos, observando lo siguiente:

1. Micrografía 4.16 (a) y (a'), se empleó un pretratamiento que consistió en 15 s H_2SO_4 1 mol·L⁻¹, 2 min NaOH 0.3 mol·L⁻¹, 2 min zincado, 15 s H_2SO_4 1 mol·L⁻¹, 3 min zincado y pH 7.

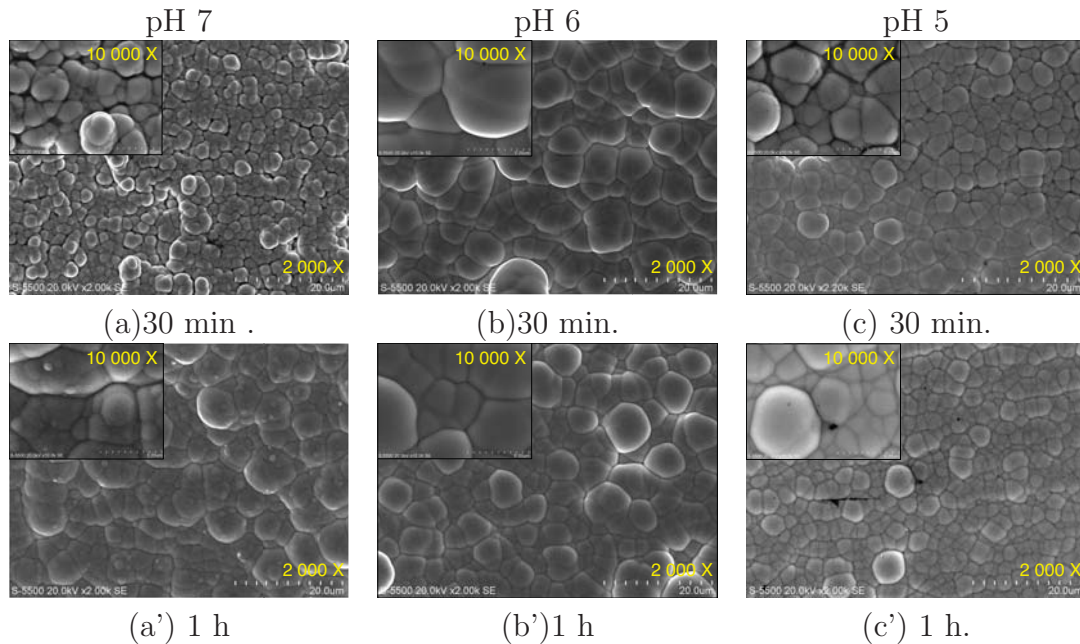


Figura 4.16. Depósito de Ni-P sobre Al6061 empleando diferentes condiciones de depósito.

- **4.16 (a) Ni-Electroless: 30 min.** El depósito tiene una calidad baja ya que el depósito no es compacto, el espacio que existe puede dar oportunidad a la acumulación de fluido (gas o líquido) y consecuentemente el inicio de un proceso de corrosión.
 - **4.16 (a') Ni-Electroless: 1 hora.** Se puede ver que ya no existen espacios, el tiempo ayudó a que se compactará el recubrimiento. Sin embargo, se observó la formación de cierta protuberancia sobre las partículas del depósito. Dichas características del depósito provocan que fuera altamente hidrofílico, al final resultó un depósito con muchas manchas. Además del pH, se considera que una alta cantidad de zinc antes del depósito pudo también provocar este comportamiento.
2. Micrografía 4.16 (b) y (b') 15 s H_2SO_4 1 mol·L⁻¹, 20 s zincado, 10 s H_2SO_4 1 mol·L⁻¹, 20 s zincado
- **4.16 (b) Ni-Electroless: 30 min.** El depósito es compacto y homogéneo.
 - **4.16 (b') Ni-Electroless: 1 hora.** El recubrimiento mantuvo presentó conservo su topografía. Sin embargo, el tamaño de los granos que componen el depósito presentaron un tamaño mediano comparados con el resto.
3. Micrografía 4.16 (c) y (c') 15 s H_2SO_4 1 M, 20 s zincado, 10 s H_2SO_4 1 M, 20 s

zincado

- **4.16 (c) Ni-Electroless: 30 min.** Se observaron espacios en el depósito, no es compacto, pero no se observó ninguna protuberancia.
- **4.16 (c') Ni-Electroless: 1 hora.** El recubrimiento es compacto comparado con 30 min de depósito, los tamaños de las partículas son más pequeñas, comparadas con el pH 6. Esto es importante ya que mientras mayor sea el tamaño de las partículas depositadas, el riesgo cuando una se desprenda el daño también es mayor.

4.2.7.1. Variación en la proporción Ni/P en función del pH

En la Tabla 4.11 se encuentran la composición de Ni/P en función del pH. El depósito a un pH de 7 fue el que mayor contenido de Ni presentó. Utilizando los baños a un pH de 5 y 6 se obtuvieron valores muy similares, aunque fue mayor el contenido de P a un pH de 5.

Tabla 4.11. Análisis de composición de Ni/P en función del pH.

Elemento	pH 7		pH 6		pH 5	
	%/peso	%/atómico	%/peso	%/atómico	%/peso	%/atómico
Ni	91.28	84.68	87.85	79.20	87.67	78.96
P	8.71	15.31	12.03	20.56	12.32	21.03

Los resultados anteriores ayudaron a determinar las condiciones para los depósitos posteriores, se sabe que es empleando un pH 5 y 80 °C da como resultado un recubrimiento de buena calidad. Se descarta el uso del pH 6 debido a que el tamaño de partículas son más grandes comparado con el pH de 5, y el contenido de P es mayor. Además, para garantizar un depósito compacto es necesario 1 hora de depósito. En cuanto a los zincados, se observó que un alto contenido de zinc da como resultado un recubrimiento de mala calidad.

4.3. Resultados electroquímicos

4.3.1. Potencial a circuito abierto

Se monitoreó el potencial a circuito abierto durante tres horas, la primera mitad del tiempo la disolución es purgada con N₂ como referencia para apreciar el efecto de los

gases: H_2 y O_2 en la segunda mitad del tiempo. Para el caso del aluminio el potencial se estabilizó a los 30 minutos, a diferencia de la muestra con recubrimiento de Ni-P, que lograron estabilizarse casi inmediatamente.

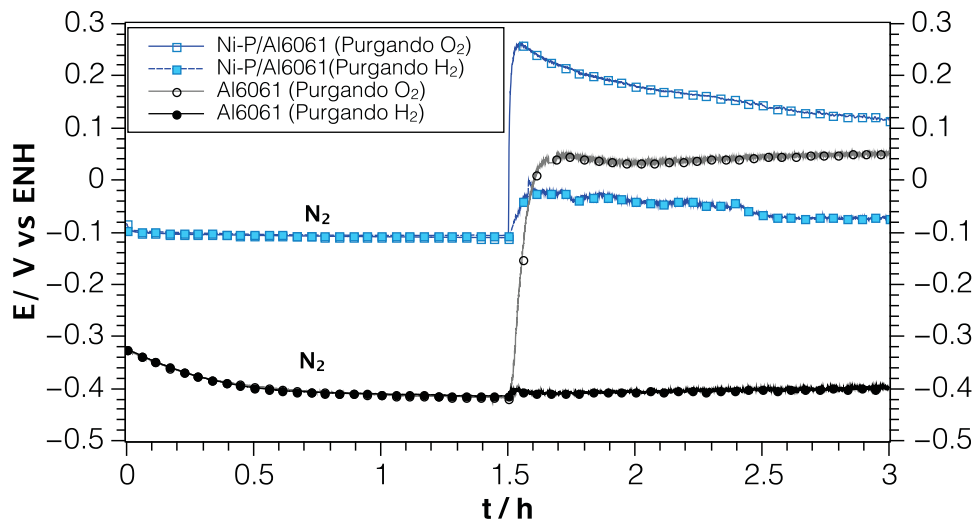


Figura 4.17. Evolución del potencial a circuito abierto de las muestras de Al y Al/Ni-P en dos ambientes: anódico y catódico.

Un comportamiento similar se observa en todas las muestras cuando se introducen los gases a la disolución, un aumento del potencial a un valor más positivo que se estabiliza muy rápido. Es menos notable cuando se introduce H_2 , además tiene una tendencia a regresar a su valor inicial. El cambio más drástico se observó al introducir oxígeno a la disolución, por tal razón es posible que la resistencia a la corrosión sea menor comparado con las muestras expuestas a un ambiente anódico (H_2).

4.3.2. Curvas de polarización

Con el uso de esta técnica fue posible determinar la estabilidad química de las muestras de manera cualitativa y cuantitativa. Durante la interacción de las muestras con la disolución existe un factor resistivo relacionado al impedimento o resistencia que las especies deben vencer para llegar al contorno de la superficie del metal y recombinarse con los electrones que este posee. Dicha resistencia controla la cantidad y velocidad de transporte a través de la doble capa electroquímica, este fenómeno es conocido como resistencia a la polarización, R_p [58,90].

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c) i_{corr}} \quad (4.1)$$

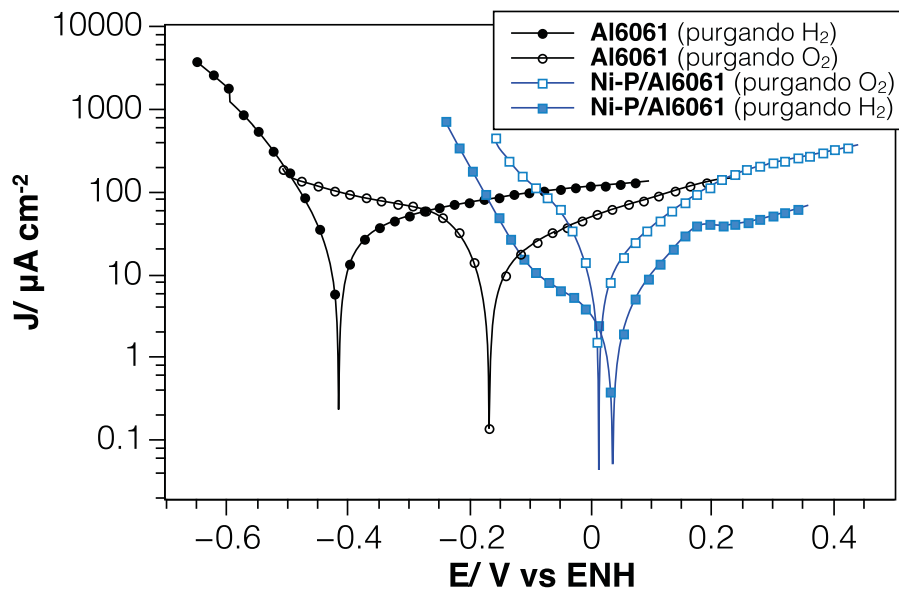


Figura 4.18. Curvas de polarización potenciodinámicas del aluminio y aluminio recubierto (a) Ambiente anódico y (b) Ambiente catódico.

La resistencia a la polarización (R_p) está relacionada con la velocidad de corrosión, al aumentar este valor también se incrementa la resistencia a la corrosión^[91]. El recubrimiento de Ni-P sobre aluminio empleando un doble zincado mejora la resistencia a la corrosión de las muestras únicamente cuando se exponen al hidrógeno. Sin embargo, para el ambiente catódico se observó una mayor R_{rp} en la muestra del Al6061 sin recubrimiento, debido a que el oxígeno favoreció la pasivación del aluminio. La R_p fue calculada empleando la ecuación 4.1 y se encuentran en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Parámetros electroquímicos de las curvas potencioestáticas y de polarización del Al6061 y Ni-P/Al6061

Muestra	Ambiente anódico					Potencioestática
	E_{corr} V/ENH	I_{corr} $\mu\text{A cm}^{-2}$	B_a mV	B_c mV	R_p Ωcm^2	j $\mu\text{A cm}^{-2}$
Al	-0.415	24.6	190	70	901.81	104
Ni-P	-0.040	4.6	140	340	9492.19	20.5
Ambiente catódico						Potencioestática
Al	-0.167	17.458	366	174	2937.06	108
Ni-P	0.013	13.645	248	131	2731.38	354

4.3.3. Cronoamperometría

En la Figura 4.19 se observan las curvas de densidad de corriente como resultado de aplicar un potencial de $-0.105 \text{ V/Ag/AgCl, 3.5 M}$ (0.1 V/ENH) sobre las muestras cuando estuvieron expuestas a un ambiente anódico (H_2) y $0.595 \text{ V/Ag/AgCl, 3.5 M}$ (0.8 V/ENH) cuando las muestras se expusieron a un ambiente catódico. El Departa-

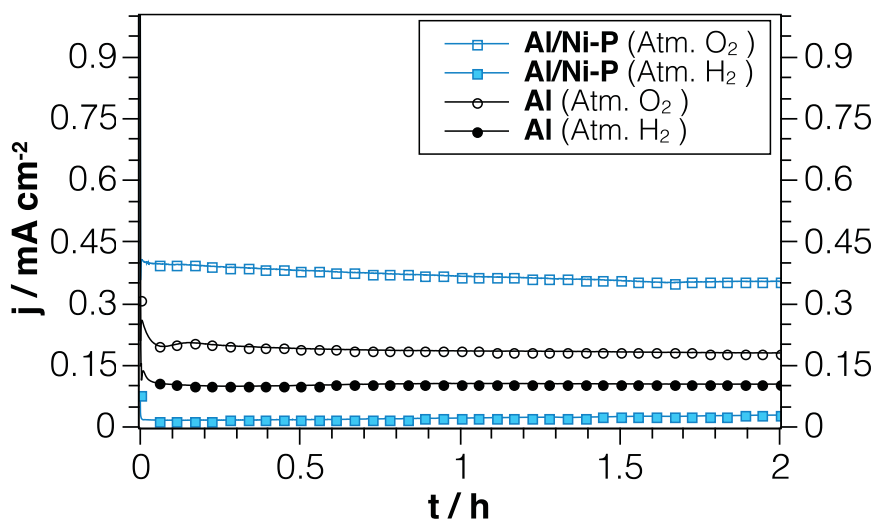


Figura 4.19. Curvas de polarización potenciostática del aluminio y aluminio/Ni-P en ambientes (anódico y catódico).

mento de Energía de Estados Unidos (DOE, por sus siglas en inglés), fija parámetros que ayudan a determinar si un material puede ser usado como PB's en una celda de combustible. Para este caso, al aplicar los potenciales ya mencionados, se esperan valores de corrientes $<1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. En la Tabla 4.12 se observan los valores de corriente obtenidos después de aplicar un pulso de potencial durante dos horas. El valor de densidad de corriente más pequeño se observó en la muestra de Al/Ni-P en un ambiente anódico. Las muestras de Al/Ni-P tienen mejor resultado y desempeño en un ambiente anódico, el cual también se pudo observar en las curvas de polarización.

Efecto de la repetición del zincado en el depósito Ni-P

En la sección anterior se analizó el impacto de los pretratamientos cuando se usa un simple y doble zincado (zincating) antes del depósito de Ni-electroless, empleando tiempos largos (mayor a 1 min.). En esta sección se describen los resultados físicos y electroquímicos del depósito de Ni-electroless en función de la repetición de los zincados, con tiempos cortos (menor a 1 min.). Para tratar los resultados de una manera más organizada esta sección se dividió en tres partes:

1. **Parte 1.** Comprende únicamente estudios físicos antes y después del recubrimiento de Ni-Electroless: Composición, morfología y algunas propiedades.
2. **Parte 2.** Se presentan los estudios electroquímicos en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M) de las muestras Ni-P/Al6061 con los tres distintos tratamientos, descritos en la Tabla 4.13
3. **Parte 3.** Se presentan los estudios electroquímicos de las muestras Ni-P/Al6061 (Tabla 4.13) en medio ácido burbujeando H_2/O_2 .

Tabla 4.13. Proceso para el recubrimiento de Ni-P sobre Al6061.

Disolución	Tiempo/ Segundos	Zincado Simple	Zincado Doble	Zincado Triple
H_2SO_4 1 mol·L ⁻¹	15	↓	↓	↓
Zincado	20	↓	↓	↓
H_2SO_4 1 mol·L ⁻¹	10		↓	↓
Zincado	20		↓	↓
H_2SO_4 1 mol·L ⁻¹	10			↓
Zincado	20			↓
Ni-Electroless: 1 h, pH 5, 80 °C.				

4.4. Propiedades físicas del recubrimiento

4.4.1. Análisis de composición en cada zincado: simple, doble y triple

Se analizó el efecto que tienen los zincados antes y durante el depósito de Ni-P sobre el aluminio 6061. Un pretratamiento adecuado puede mejorar la homogeneidad de recubrimiento a través del control de la cantidad de oxígeno y cantidad de zinc.

- **Homogeneidad.** Dado que se trata de depósitos autocatalíticos; la rugosidad que llegue a formarse al principio tendrá repercusión el depósito final. En particular para la aplicación que se requiere, una alta rugosidad puede aumentar la resistencia de contacto interfacial.
- **Cantidad de oxígeno.** El aluminio es un metal que forma una capa pasiva de óxido, la cual impide que los depósitos tengan buena adherencia, por tal razón mientras menos oxígeno mejor será la adherencia del depósito.
- **Cantidad de zinc.** El depósito de níquel electroless necesita un superficie que promueva la nucleación del Ni-P. El zinc en contacto con el baño ácido se oxida, provocando que la reducción del Ni-P. En estudios previos se determino el espesor máximo de zinc que puede depositarse, el cual se alcanzo a los 5 min. Pero lo más relevante fue que mientras mayor fuera el tiempo de zincado mayor fue la rugosidad, mala adherencia del depósito Ni-P y bajo desempeño electroquímico.

4.4.2. SEM y EDS del cada zincado sobre Al6061

En la Tabla 4.14 se pueden observar los datos del análisis de composición que se realizó después de cada zincado: simple, doble y triple.

Tabla 4.14. Zincado

Elemento	Simple		Doble		Triple	
	%/peso	%/atómico	%/peso	%/atómico	%/peso	%/atómico
Zn	12.85	4.85	11.87	5.15	5.288	2.20
Al	63.05	57.85	84.98	89.29	91.86	92.93
O	24.088	32.27	3.13	5.55	2.84	4.84

La cantidad de oxígeno disminuyó al aumentar el número de zincado, el contenido de aluminio expuesto aumentó en cada zincado. El contenido de zinc es casi el mismo para el simple y el doble zincado, pero en el triple zincado disminuyó aproximadamente a la mitad.

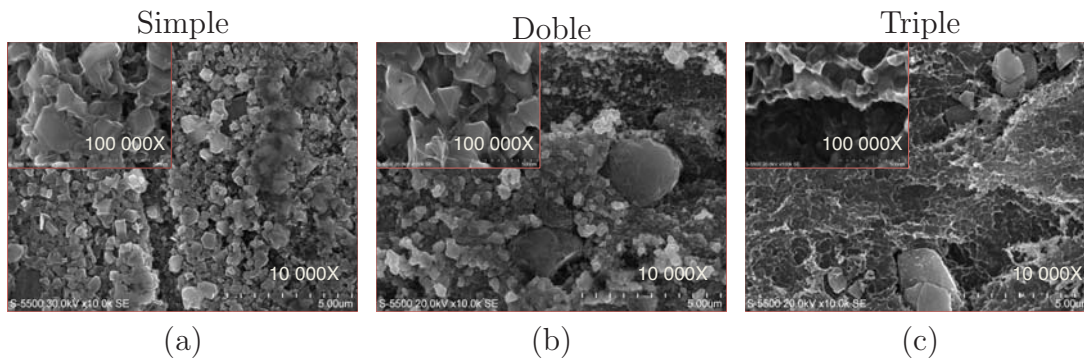


Figura 4.20. Depósito de zinc sobre Al6061 empleando un Simple: (a), Doble: (b) y Triple: (c) zincado.

La Figura 4.20 (a) corresponde a la muestra con un simple zincado, el depósito conforma cristales cúbicos, aunque se observaron algunos surcos del pulido mecánico el zinc logra cubrir el área expuesta. En el doble zincado, Fig. 4.20 (b) se observaron dos tamaños de cristales, los más pequeños de $0.5 \mu\text{m}$ que son los que predominan y en menor cantidad cristales de $5 \mu\text{m}$. En el triple zincado Fig. 4.20 (c), se observó un depósito con una forma más compacta, pero aún se observan algunos cristales de $5 \mu\text{m}$.

4.4.3. EDS y SEM sobre el depósito de Ni-P

Se llevó a cabo el análisis de los depósitos de Níquel electroless sobre las muestras con los tres distintos pretratamientos: simple, doble y triple zincado, los cuales se presentan en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15. Variación en el contenido de Ni/P utilizando diferentes tratamientos.

Elemento	Simple		Doble		Triple	
	%/peso	%/atómico	%/peso	%/atómico	%/peso	%/atómico
Ni	88.71	19.43	86.54	77.23	79.56	67.26
P	11.29	80.57	13.46	22.77	20.43	32.73

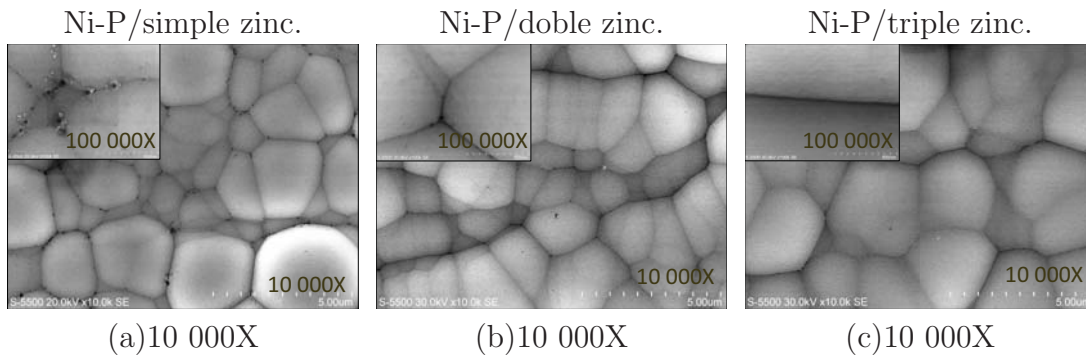


Figura 4.21. Depósito de Ni-P sobre los zincados, simple: (a), doble: (b) y triple: (c).

Los resultados de EDS presentaron una composición muy parecida en las muestras con doble y triple zincado. Sin embargo, la tendencia es la disminución de la cantidad de Ni y el incremento de P al aumentar el número de zincados. El fósforo es el elemento que provoca que el depósito sea menos cristalino, el cual fue corroborado con estudios de XRD. En las micrografías obtenidas del SEM se observó que el depósito de Ni-P es muy parecido en los tres casos. La diferencia está en la calidad del depósito, se observaron muchos *pinholes*, los cuales fueron disminuyendo al aumentar la repetición del zincado. Para el depósito Ni-P/simple zincado 4.21 (a) se observaron granos más grandes y una mayor variación de estos, que van entre 5-1 μm . Con un doble zincado 4.21 (b) los granos de Ni-P tuvieron tamaños más uniformes con menos *pinholes* y más compacto. Con el triple zincado 4.21 (c) el depósito de Ni-P presentó una apariencia más homogénea y compacta, sin presencia de granos que sobresalgan.

4.4.4. XRD en función del número de tratamientos

En la Figura 4.22 se muestran los difractogramas de XRD, el primer pico que se observa corresponde al aluminio (38.472°), el siguiente pico difractado corresponde al níquel en 44.507° muy cercano al aluminio en 44.738° .

La intensidad del primer pico depende del espesor del recubrimiento y del tratamiento de la muestra, lo cual concuerda con los resultados de SEM en el que se observó un espesor de 4, 3.75 y 3.5 μm , para el simple, doble y triple, respectivamente; aunque se observó una mayor intensidad para la muestra de Ni-P/doble zincado, puede deberse a la rugosidad. El segundo pico representó que tan amorfo es el recubrimiento, mientras mayor sea el contenido de fósforo más achatado y ancha se observará esa zona, lo cual es posible observar en la parte superior izquierda de la gráfica (Figura 4.22), este resultado concuerda con el análisis de composición. Este comportamiento amorfo se presenta cuando el contenido de P es mayor a 7%, y se debe al desorden atómico durante el depósito. El mecanismo de formación propuesto por Ghu et al. [92]

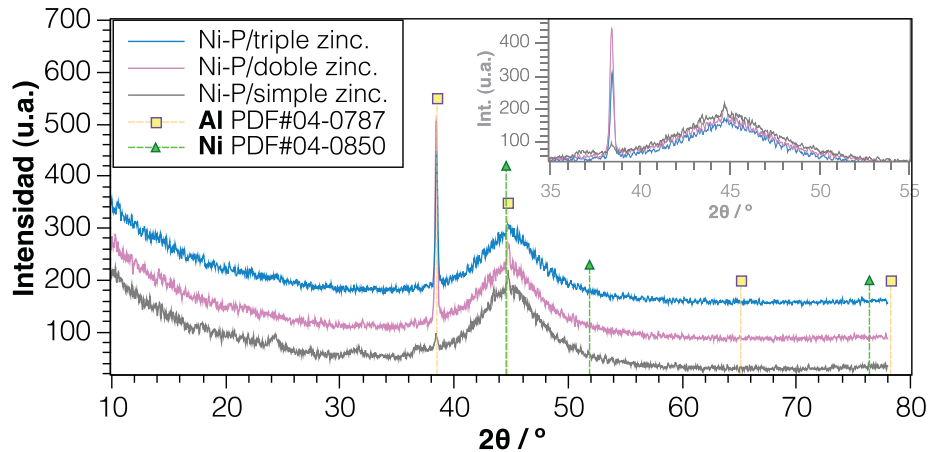


Figura 4.22. Difracción de rayos X de los recubrimientos de Ni-P/Al6061, empleando diferentes pretratamientos.

sugiere que durante el proceso de depósito, la captura de P en la red cristalina del Ni dependerá de la velocidad de segregación del Ni y P, donde la velocidad de difusión del P es relativamente más pequeña comparada con la del Ni. Un alto contenido de P involucra mayor movimiento de los átomos de P por unidad de tiempo. Cuando existe una alta segregación del P, impide la nucleación del níquel en la fase cristalina cubica centrada en las caras (FCC), dando como resultado una estructura amorfa.

4.4.5. Comportamiento del pH durante el depósito

El pH fue monitoreado y ajustado a un valor de 5 cada 10 minutos, en la gráfica de la Fig. 4.23 es importante notar el comportamiento en la primera medición (minuto 10), donde existe una mayor variación del pH cuando se emplea un simple tratamiento, esta variación fue disminuyendo al aumentar el número de tratamientos.

Los resultados de EDS antes del depósito de Ni-P mostraron un mayor contenido de zinc en la muestra con un tratamiento simple, que disminuía al aumentar el número de tratamientos. La velocidad del depósito puede relacionarse con la presencia de zinc y consecuentemente con la variación del pH de la disolución. Una mayor cantidad de zinc en la superficie incrementa la velocidad de depósito al inicio, por tal razón se observó un mayor cambio en el pH. Esta variación podría tener efecto en la rugosidad y la composición del depósito (%Ni/%P). Ghu et al.^[92] analizo la relación de la velocidad de la reacción con el contenido de P, mientras mayor sea la velocidad de depósito disminuye la posibilidad de que el fósforo distorsione la red cristalina del níquel, cuando el depósito se lleve a cabo a menor velocidad el tiempo para que P se incorpore es mayor, dando como resultado un recubrimiento más amorfo. De la

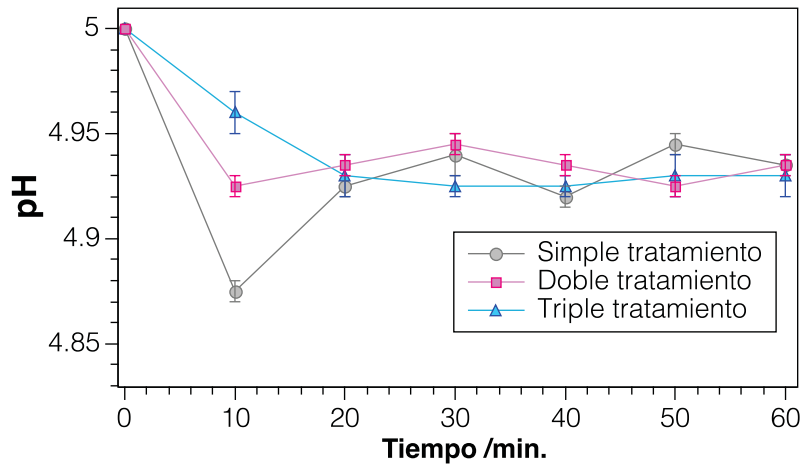


Figura 4.23. Variación del pH durante el depósito de Ni-electroless en función del tratamiento.

misma manera con la rugosidad una mayor velocidad provoca un crecimiento más desordenado, por lo tanto una superficie más rugosa. En este caso, aunque después del minuto 10 el pH es más constante, la rugosidad formada inicialmente tiene una repercusión durante el resto del depósito.

4.4.6. Análisis metalográfico en corte transversal

Para poder determinar los espesores de los recubrimientos fue necesario realizar un tratamiento metalográfico, dando como resultado las imágenes de la Figura 4.24. La capa más homogénea se observó en la muestra con triple zincado con un espesor de $3.5 \mu\text{m}$.

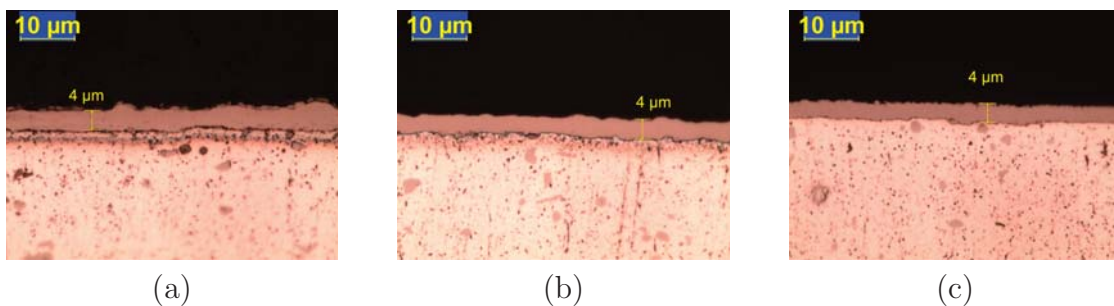


Figura 4.24. Espesor del depósito de Ni-P/Al6061 utilizando tres tipos de zincados (a) Simple, (b) Doble y (c) Triple.

Para el simple y doble se encontraron espesores de 2, 3 y $4 \mu\text{m}$, debido a que habían

zonas más altas (estos valores se corroboraron con SEM). En la Figura 4.24 se observó una interface diferente en cada recubrimiento, pero que no es posible analizar con esta técnica debido a que se empleó un microscopio óptico y la amplificación más alta que puede ser alcanzada es 1 500X. Las fronteras de grano del aluminio pudo ser observada por el acabado espejo de las muestras.

4.4.7. SEM/EDS en corte transversal del depósito Ni-P

En la Figura 4.25 se puede observar el depósito de Ni-P/Al6061 en corte transversal que complementa y corrobora las imágenes de la superficie del recubrimiento.

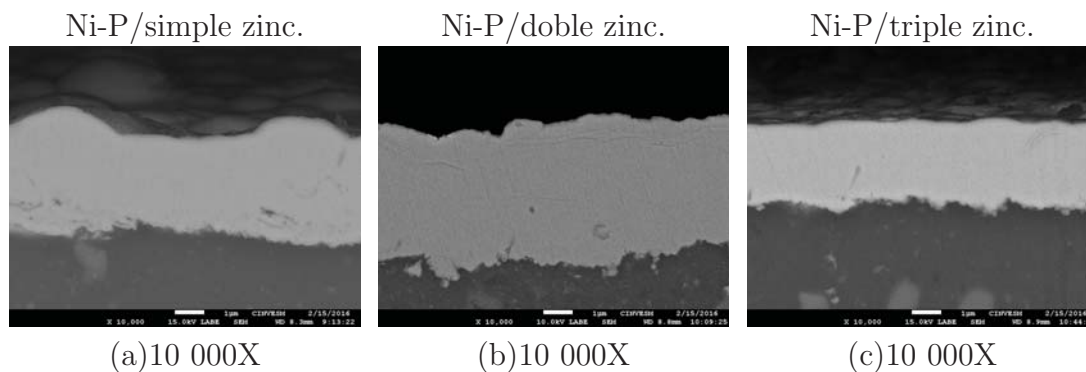


Figura 4.25. Depósito de Ni-P sobre los *zincado* (a)Simple, (b)Doble y (c)Triple .

El depósito de Ni-P (Fig. 4.25a) se obtuvo empleando un simple zincado. Se observó una morfología con granos que sobresalen, con *pinholes* que podrían llegar al sustrato. Además, algunos granos muy cercanos al sustrato presentan cierta separación y grietas, si uno de los granos se desprende un área grande quedaría descubierta. Las micrografías del depósito de Ni-P (Fig. 4.25b) se obtuvo empleando un doble zincado, se observó una menor rugosidad, el depósito es compacto no se apreció separación entre granos ni *pinholes* que pudiera atravesar el depósito. Las micrografías del depósito de Ni-P (Fig. 4.25c) se obtuvo empleando un triple zincado, se observa un depósito de buena calidad, compacto, uniforme y con menos rugosidad comparada con los depósitos anteriores. No se observó la presencia de algún *pinhole* que pudiera a travesar el depósito. Los *pinholes* son un defecto capaz de permitir la entrada de fluido hasta el sustrato o en la matriz del recubrimiento que pueda promover o iniciar un proceso de corrosión.

Las imágenes del microscopio óptico (Fig. 4.24) presentaron una diferencia en las interfaces sustrato-depósito y que varía en función del tratamiento empleado. Por tal razón, se realizó un análisis de composición en línea (fig. 4.26a) y de área (fig.4.26b); sin embargo, no se encontraron trazas de zinc en ninguna de las muestras.

El análisis de composición del depósito de Ni-P, sobre el recubrimiento comparado con el análisis en corte transversal (fig. 4.26c) tuvo el mismo resultado, el mayor contenido de Ni se presentó en la muestra con un simple zincado.

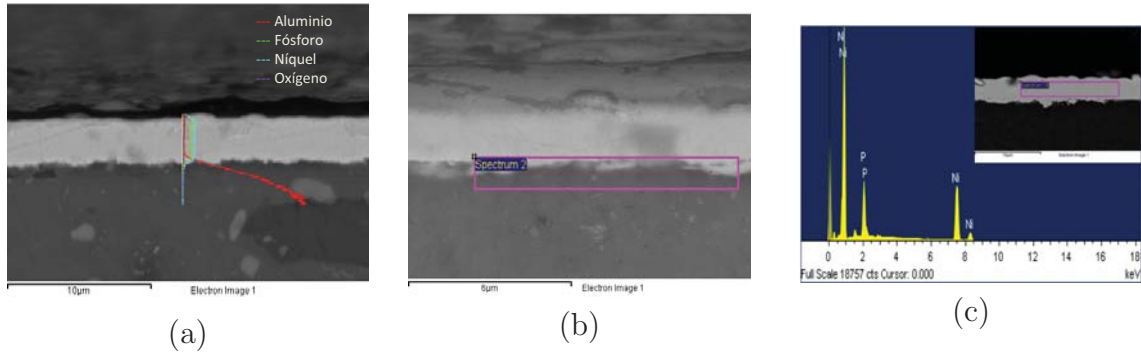


Figura 4.26. Análisis de composición de los recubrimientos de Ni-P/Al6061 en diferentes zonas.

4.4.8. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La morfología externa de los recubrimientos con SEM y AFM reveló que el número de zincados tiene un efecto notable sobre la rugosidad, siendo esta de $0.2994 \mu\text{m}$ para zincado simple, $0.2408 \mu\text{m}$ para el doble y $0.1641 \mu\text{m}$ para el triple. La rugosidad es un factor que puede afectar en la resistencia de contacto interfacial, una mayor rugosidad implica mayor resistencia interfacial.

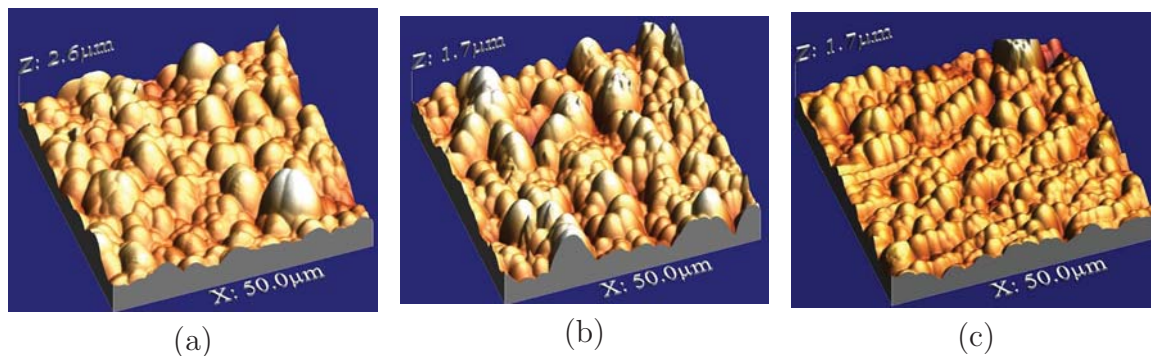


Figura 4.27. Microscopia de fuerza atómica del depósito de Ni-P sobre Al6061 utilizando tres diferentes zincados: (a) Simple, (b) Doble y (c) Triple.

En la Figura 4.27 se puede observar la morfología de los recubrimientos, la forma de los depósitos son muy parecidas, pero el tamaño de los granos disminuyen al aumentar

el número de zincado. Así también, se puede ver que el tamaño de los granos son más homogéneos utilizando un triple zincado.

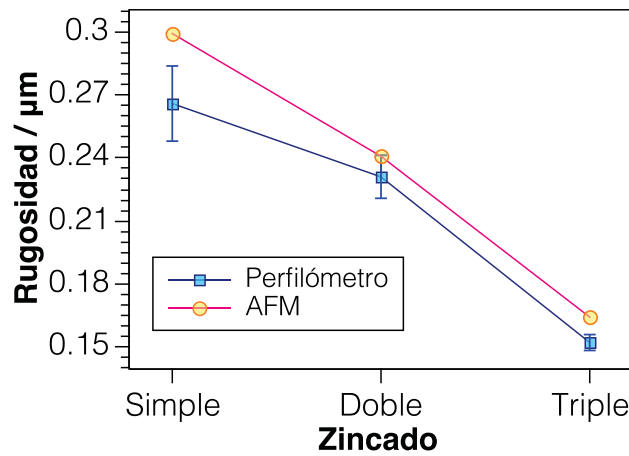


Figura 4.28. Medición de la rugosidad de los recubrimientos con AFM y perfilómetro, sobre los recubrimiento de Ni-P con diferentes pretratamientos.

Empleando un simple zincado (4.27a), se pudo observar que la profundidad en la medición es mayor comparada con las imágenes 4.27 (b) y (c) que comparten la misma escala. En la gráfica de la Figura 4.28 se comparó la medición de la rugosidad empleando dos técnicas. Los resultados con tendencia y dispersión se obtuvieron empleando un perfilómetro, recorriendo la muestra en una sola dirección; a diferencia de la técnica de AFM que hace un mapeo sobre un área. Se pudo observar que la dispersión de los datos también disminuye con forme se aumenta el numero de zincados. La alta dispersión en el simple zincado se debe a la presencia de grandes protuberancia en la superficie, que también pudieron observarse en las imágenes de SEM.

4.4.9. Ángulo de contacto

La importancia de incrementar el ángulo de contacto o la hidrofobicidad, esta relacionada con el hecho de que en el lado del cátodo de la celda, el agua tiene que ser desalojada cuando esta se genere de la reacción. La medición se realizó calculando el ángulo que forma la gota respecto a la base del sustrato como se observa en la Figura cap5:fig11-dropa. El ángulo de contacto fue medido en diferentes muestras y en diferentes zonas de una misma muestra, para obtener el margen y la dispersión en las mediciones, como se muestra en la gráfica de la Figura 4.29 (b). Los resultados mostraron una tendencia ya que el ángulo de contacto aumenta cuando se incrementa el número de zincados. El departamento de energía de los Estados Unidos requiere

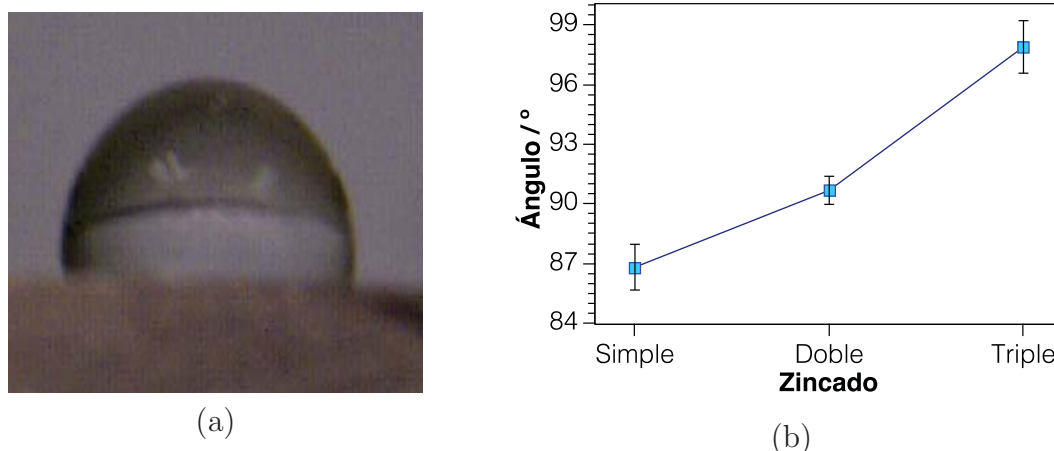


Figura 4.29. (a) Ángulo de contacto de las muestras de Ni-P/Al6061 empleando un zincado triple, (b) Datos de medición del ángulo de contacto.

que el ángulo de contacto sea mayor o igual a 90° , para que un material pueda usarse como plato bipolar. Para este caso los recubrimientos de Ni-P/Al6061 empleando un doble y triple zincado cumplirían con este requisito. Li and Tsai^[55] mejoraron la hidrofobisidad de aluminio de 46.08° a 80.51° empleando un recubrimiento de Ni-P; se ha reportado que esto puede estar relacionado con el contenido de fósforo.

4.5. Propiedades electroquímicas del recubrimiento de Ni-P en medio ácido

Las muestras de aluminio 6061 recubiertas con Ni-P fueron analizadas con distintas técnicas electroquímicas para determinar su estabilidad química cuando es expuesta a un medio ácido.

4.5.1. Evolución del potencial a circuito abierto

En la Figura 4.30 se puede observar la evolución del potencial a circuito abierto durante 30 minutos del Al6061 sin recubrimiento y del recubrimiento de Ni-P sobre Al6061. Todas las muestras alcanzaron estabilidad a los 30 minutos de inmersión. Este tiempo fue elegido de acuerdo a los resultados de mediciones anteriores durante 3 horas (sección 4.3).

El valor del OCP para la muestra de aluminio fue de aproximadamente -400 mV/ENH y para las muestras con recubrimiento hubo un notable desplazamiento hacia valores

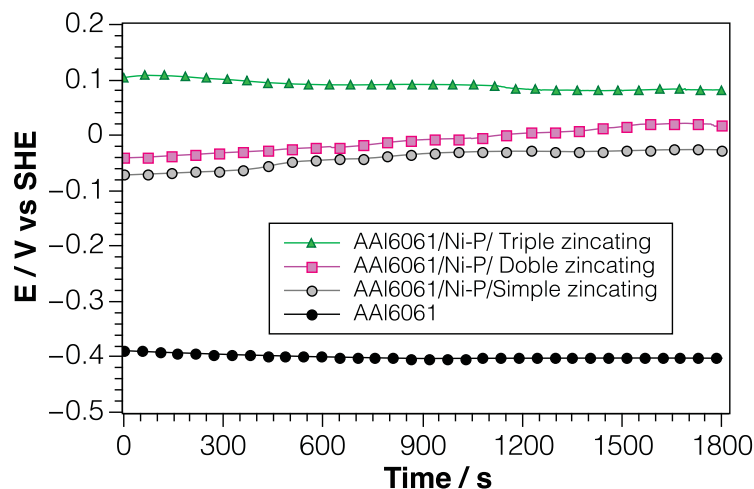


Figura 4.30. Evolución del potencial a circuito abierto durante 30 minutos, en H_2SO_4 0.5 M de las muestras de Al6061 y Al6061/Ni-P con diferentes pretratamientos.

menos negativos. La muestra de Ni-P con simple zincado alcanzó un valor de -20 mv/ENH, 10 mv/ENH al emplear un doble zincado y 80 mv/ENH al emplear un triple zincado; un desplazamiento hacia valores más positivos se presentó en las tres muestras, 300 mv/ENH aproximadamente.

4.5.2. Análisis físico-químico de los recubrimientos

En la Figura 4.31 se pueden observar los sistemas fisicoquímicos y los circuitos equivalentes que los representa, cada sistema fue analizado con el objetivo de buscar el que mejor describa el fenómeno de corrosión de los recubrimientos de Ni-P sobre el Al6061, en un medio ácido. Los circuitos fueron propuestos en base a los resultados físicos y el arreglo del sistema electroquímico (metal inmerso en un medio ácido).

Sistema (a) Describe la corrosión de un sistema en el cual dos reacciones pueden estar ocurriendo al mismo tiempo, el recubrimiento de Ni-P y un *film*, que puede ser un óxido que se haya formado con o sin poros. Este circuito permite conocer la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y capacitancia de la doble capa (Q_{dl}), relacionados con las propiedades del recubrimiento de Ni-P y su resistencia a la corrosión. Así también, proporciona información de una capa (*film*) que reacciona paralelamente al recubrimiento de Ni-P, que puede ser un óxido poroso. El valor de la resistencia (R_{film}) y su capacitancia (Q_{film}) presentan valores más pequeños comparados con los del recubrimiento, $R_{film} \ll R_{ct}$. Los parámetros que se obtuvieron al emplear el circuito en paralelo

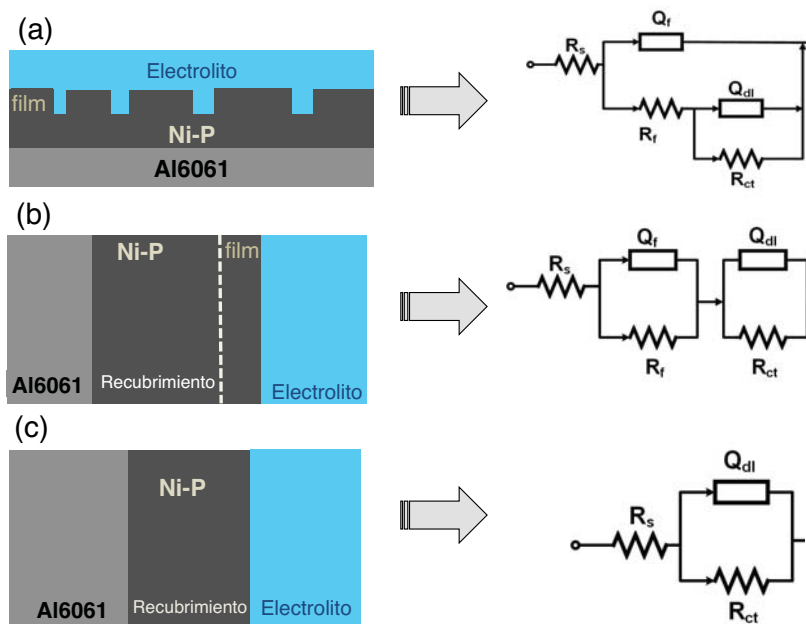


Figura 4.31. Análisis fisicoquímico para estudios de corrosión de los recubrimientos de Ni-P sobre Al6061.

(Tabla 4.16), fueron muy cercanos entre si, por tal razón no se consideraron los efectos del *film*.

Sistema (b) Este sistema considera la existencia de una capa externa (*film*) que pudo haberse formado a partir de la capa de Ni-P, como una barrera entre el recubrimiento de Ni-P y el exterior. En este caso la reacción del *film* y del recubrimiento de Ni-P no ocurren simultáneamente, el primer proceso ocurre a frecuencias altas y se asigna a las características del *film* (C_{film} y R_{film}). El segundo proceso está asociado a parámetros del recubrimiento de Ni-P (R_{ct} y Q_{dl}). Por lo tanto, es necesario que primero ocurra la reacción del *film*, para que pueda llevarse a cabo la reacción del recubrimiento de Ni-P. Al igual que en el sistema en paralelo, los valores del *film* generalmente son más pequeños comparado con los valores del recubrimiento. Los valores de los parámetros del *film* son más pequeños comparado con el del recubrimiento (Tabla 4.16); sin embargo, el valor de la capacitancia del *film* no corresponden a ese efecto. Al igual que la resistencia, los valores fueron muy altos para ser considerados como efectos del *film*.

Sistema (c) Este sistema describe la interacción de un recubrimiento expuesto a un electrolito, es el más utilizado para el análisis de materiales en un medio corrosivo. Este circuito es conocido como Randles y es el que mejor se ajusta a los

resultados físicos obtenidos. En la ultima parte de la Tabla 4.16 se muestran los parámetros obtenidos empleando el circuito Randles, en donde pudo observarse que α aumentan de 0.68, 0.81 y 0.88, para las muestras con simple, doble y triple tratamiento, respectivamente; es decir, una tendencia hacia el comportamiento capacitivo ideal conforme aumenta el número de zincados. Lo anterior está relacionado, muy probablemente, con la rugosidad de la superficie (según los resultados de AFM, disminuye al aumentar el número de zincados). Además, se ve un incremento drástico de R_{ct} , comparado con el valor del Al6061 sin recubrimiento. Considerando la ecuación de Stern-Geary (Ec. 4.2), que indica que hay una relación inversamente proporcional entre la R_p (R_{ct}) y la densidad de corriente de corrosión, se infiere que la i_{corr} disminuye al aumentar el número de zincados.

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (4.2)$$

Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización. Los recubrimiento ayudan a disminuir la velocidad de corrosión, aproximadamente en un orden de magnitud. Comparando los resultados de las muestras con recubrimiento, la muestra con triple zincado disminuyó a la mitad su velocidad de corrosión comparada con la obtenida con un zincado simple ó doble.

En la Figura 4.32 se presenta el diagrama de Nyquist con los datos experimentales y los ajustes, empleando los circuitos ya mencionados. En la Tabla 4.16 se presentan los parámetros obtenidos a partir de un ajuste de mínimos cuadrados no-lineales.

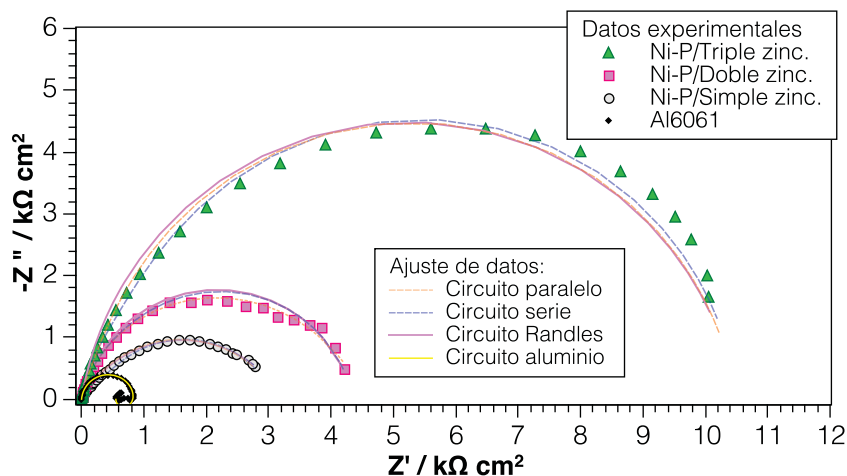


Figura 4.32. Diagrama de Nyquist de las muestras de Ni-P/Al6061 analizado con circuitos equivalentes en paralelo, serie y Randles.

Tabla 4.16. Parámetros obtenidos de los circuito equivalentes en paralelo, serie y Randles.

Muestras	Sistema (a)-Circuito paralelo							
	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	R_{film} $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{film} (x10^{-6})$ $\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	α_{film}	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{dl} (x10^{-6})$ $\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	α_2	R^2
Ni-P /Simple zincado	0.24	860	894	0.70	2300	323	0.7	0.100
Ni-P/Doble zincado	0.70	264.2	48	0.95	4315	66	0.61	0.0003
Ni-P/Triple zincado	0.81	1700	57	0.94	8800	39.5	0.85	0.00049
Sistema (b)-Circuito serie								
Ni-P /Simple zincado	0.74	230	170	0.94	2880	410	0.75	0.0277
Ni-P/Doble zincado	0.55	800	700	0.86	3500	90	0.89	0.0277
Ni-P/Triple zincado	0.80	511	169	0.93	10000	95	0.93	0.0057
Sistema (c)-Circuito Randles								
	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{dl} x10^6$ $\Omega \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	α	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	R_{ads} $\Omega \text{ cm}^2$	L_{ads} H cm^2	R^2	
Al6061	1	5	0.98	540	300	25.69	0.100	
Ni-P /Simple zincado	0.7	298	0.68	3230	-	-	0.015	
Ni-P/Doble zincado	0.02	101	0.81	4397	-	-	0.010	
Ni-P/Triple zincado	1	100	0.88	10900	-	-	0.047	

Independiente del circuito, se observó en todos los casos que la magnitud de la impedancia aumentó notablemente en presencia de los recubrimientos de Ni-P, y es mayor conforme aumenta el número de zincados. También se pudo ver que los diagramas de impedancia de las muestras con recubrimiento tienen la forma de un arco capacitivo ligeramente achatado, por lo que fue necesario emplear un CPE (elemento de fase constante) para simular los comportamientos capacitivos no ideales, donde su admitancia esta dada por $Y_Q = Y_0(j\omega)^\alpha$, siendo ω la modulación de la frecuencia angular de la onda sinusoidal, Y_0 la base de la admitancia y α un exponente empírico que puede tomar valores de 0 - 1, el cual mide la desviación del comportamiento ideal de un capacitor. El valor de α de un CPE da indica qué tanto se aleja del comportamiento ideal; para el caso en que $\alpha = 1$ tendríamos que $Q = C_{dl}$.

4.5.2.1. EIS de la muestra Al6061 sin recubrimiento

Para el análisis del espectro de Al6061 sin recubrimiento se utilizó el circuito de la fig. 4.33, donde R_s es la resistencia del electrolito, Q_{dl} es un elemento de fase constante (CPE) que representa a la capacitancia de la doble capa eléctrica C_{dl} , R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga; por último, R_{ads} y L_{ads} corresponden a la resistencia e inductancia del proceso de adsorción.

En la Figura 4.32 se puede ver la forma del diagrama para el aluminio sin recubrimiento, típica de la corrosión del aluminio en medio ácido; tiene un arco capacitivo

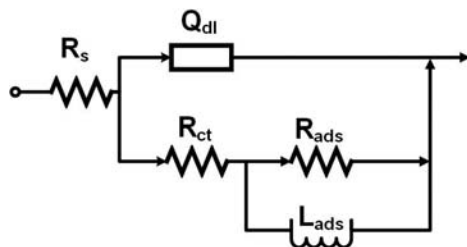


Figura 4.33. Circuito equivalente para el análisis del Aluminio sin recubrimiento.

a altas frecuencias asociado al proceso de transferencia de carga y un pequeño arco inductivo en el rango de frecuencias bajas asociado a fenómenos de adsorción. Dicho arco desaparece en presencia del recubrimiento de Ni-P. Por tal razón los espectros de impedancia electroquímica para el aluminio necesitan de un modelo distinto.

4.5.3. Curvas de polarización

En la Figura 4.34 se pueden observar las curvas de polarización del Al6061 y de las muestras con el recubrimiento de Ni-P.

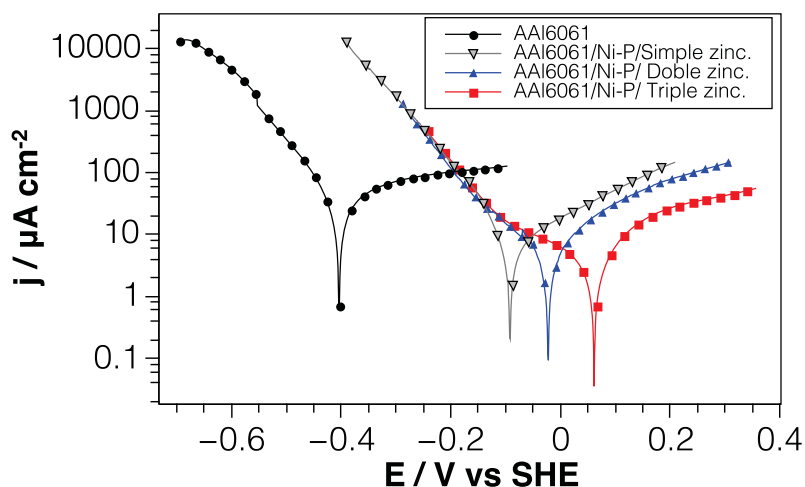


Figura 4.34. Curvas potenciodinámicas en H_2SO_4 0.5 mol.L^{-1} de las muestras de Al6061 y Al6061/Ni-P con diferentes pretratamientos.

Es evidente el desplazamiento de las curvas hacia potenciales menos negativos y hacia menores valores de densidad de corriente. Mediante el análisis por extrapolación de Tafel se obtuvieron los parámetros reportados en la Tabla 4.17, que incluyen las pendientes anódica (β_a) y catódica (β_c). Comparando el Al6061 y el triple zincado

la velocidad de corrosión disminuye en un orden de magnitud y con respecto a los otros 2 zincados se logra una disminución de un 50 %. El comportamiento de las pendientes de Tafel sugieren que el incremento en el número de zincados no tiene un efecto significativo en el mecanismo de corrosión de los recubrimientos de Ni-P en medio ácido. Los valores de R_p calculados a partir de los valores de las pendientes de Tafel concuerdan con los resultados de impedancia electroquímica (Tabla cap5:tab-parametrosEIs1).

Tabla 4.17. Valores obtenidos de las curvas de polarización por extrapolación de Tafel.

Muestra	I_{corr} $\mu A cm^{-2}$	E_{corr} V	β_a mV dec ⁻¹	β_c mV dec ⁻¹	R_p Ωcm^2
Al6061	53.5	-0.60	630	110	761.04
Ni-P/Simple zincado	10.0	-0.29	320	91	3080.50
Ni-P/Doble zincado	10.0	-0.22	226	229	4945.44
Ni-P/Triple zincado	4.4	-0.14	154	263	9405.16

4.6. Efecto del burbujeo de H₂/O₂ durante las pruebas electroquímicas

Las muestras de Al6061 con el recubrimiento de Ni-P fueron analizadas en un medio ácido de H₂SO₄ 0.5 mol.L⁻¹, pero a diferencia de la sección anterior, en éstas pruebas se busca simular el ambiente anódico y catódico de los platos bipolares, lo cual se logra mediante el burbujeo de H₂/O₂ durante las pruebas electroquímicas.

4.6.1. Evolución del potencial a circuito abierto

En la gráfica de la Figura 4.35 se observa el potencial a circuito abierto de las muestras de Al6061 y Ni-P/Al6061, empleando 3 distintos pretratamientos (simple, doble y triple zincado). La Fig. 4.35 (a) corresponde a los resultados que se obtienen burbujeando hidrógeno (ambiente anódico) y la Fig. 4.35 (b) cuando se burbujea oxígeno (ambiente catódico). Los valores más negativos se presentaron en las muestras en el ambiente anódico, este comportamiento se observó en los resultados presentados en la sección 4.3. Por otra parte, el oxígeno provoca un incremento del potencial a valores más positivos, dicho cambio no es tan drástico para el lado anódico. Mediciones an-

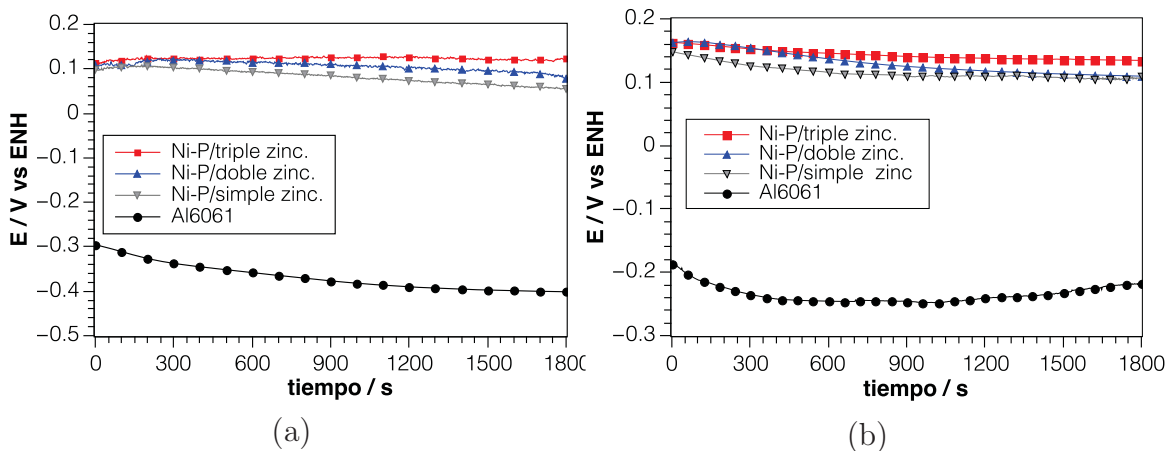


Figura 4.35. Evolución del potencial a circuito abierto durante 30 minutos sobre las muestras de Al6061 y Ni-P/Al6061 burbujeando: (a) Hidrógeno y (b) Oxígeno.

teriores muestran que 30 minutos es el tiempo que toma el sistema para alcanzar un valor de potencial estable, después de este tiempo se llevaron a cabo las mediciones de impedancia electroquímica.

4.6. Efecto del burbujeo de H₂/O₂ durante las pruebas electroquímicas 106

4.6.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Los datos de impedancia se obtuvieron después de estabilizar el potencial a circuito abierto durante 30 minutos, los gases en la disolución provocaron una mayor inestabilidad comparado con los estudios realizados en un ambiente sin gas. Los resultados de impedancia corroboraron el efecto de los gases, y los resultados de resistencia a la corrosión mantuvieron la misma tendencia con los obtenidos a partir de las curvas de Tafel. Los circuitos de la Figura 4.36 se determinaron después de un análisis fisicoquímico, en el cual se simulaban diversos circuitos. Debido al comportamiento de los datos es necesario emplear un circuito diferente para cada sistema; en la selección de los circuitos se consideró el que menor R² presentara y que mejor ajustara en los tres diagramas (Bode y Nyquist).

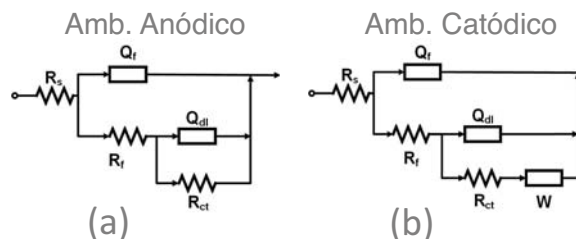


Figura 4.36. Circuitos equivalentes para el análisis de los datos de impedancia.

4.6.2.1. EIS del Ni-P/Al6061 en ambiente anódico

Para el análisis de los datos de impedancia de las muestras de Ni-P/Al6061 inmerso en H₂SO₄ 0.5 mol.L⁻¹ burbujeado con H₂, se empleó el circuito 4.36 (a), los parámetros obtenidos se encuentran en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18. Parámetros óptimos obtenidos del análisis de circuitos equivalentes para el ambiente burbujeado con H₂.

Muestras	R _s Ωcm ²	Q _{dl} x10 ⁶ Ωcm ⁻² s ⁻¹	α	R _{ct} Ωcm ²	R _{ads} Ωcm ²	L _{ads} H cm ²	R ²	
Al6061 en H ₂	1.67	18.24	0.96	759.50	230	50	0.055	
Al6061 en O ₂	0.87	21.19	0.89	655.00	330	28	0.219	
Ambiente Anódico								
	R _s Ω cm ²	Q ₁ x10 ⁶ Ωcm ⁻² s ⁻¹	α1	R1 Ωcm ²	Q _{dl} x10 ⁶ Ωcm ⁻² s ⁻¹	α2	R _{ct} Ωcm ²	R ²
Ni-P/Simple zinc.	2.09	58.80	0.93	1698	73.06	0.81	4250	0.013
Ni-P/Doble zinc.	1.15	40.82	0.98	2380	68.18	0.78	6976	0.021
Ni-P/Triple zinc.	1.35	40.09	0.96	5778	157.91	0.80	7693	0.033

4.6. Efecto del burbujeo de H_2/O_2 durante las pruebas electroquímicas 107

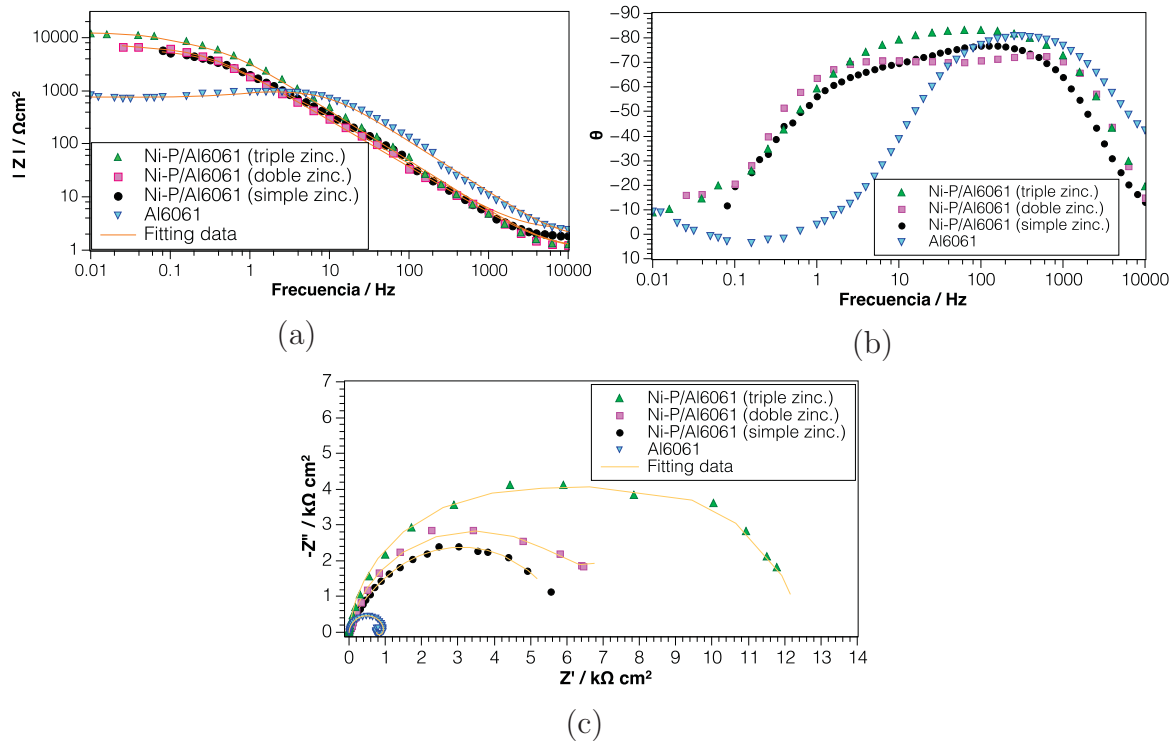


Figura 4.37. Espectros de impedancia de las muestras Al6061 y Ni-P/Al6061 en H_2SO_4 0.5 mol.L^{-1} burbujeado con H_2 . (a) y (b) Diagramas de Bode, y (c) Diagrama de Nyquist.

En altas frecuencias se presentan los efectos del *film*, que corresponden a la presencia de una capa con poros ($Q1_{film}$ y $R1_{film}$). A frecuencias bajas se presentan los efectos de la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y en paralelo la resistencia la transferencia de carga R_{ct} , que corresponden a las propiedades anticorrosivas del recubrimiento de Ni-P. Aunque se observan valores muy parecidos entre CPE_1 y CPE_2 , la R_2 tiene valores muy parecidos a la R_p obtenido de las curvas de Tafel, además las capacitancias correspondiente al *film* son más pequeñas comparada con la Q_{dl} .

Los valores de α para el *film* indican una alta calidad de la superficie, aún con la existencia de poros, ya que los valores están por arriba de 0.9; se considera una superficie heterogénea cuando α toma valores de 0.6-0.8. En cuanto a la variación de los valores de CPE, esto puede atribuirse a un cambio de área debido al proceso de corrosión^[93]. Sin embargo, R_{ct} indica que al aumentar el número de zincados la velocidad de la reacciones disminuye y por lo tanto, también la velocidad de corrosión. El mejor resultado se logró al emplear un triple zincado antes del recubrimiento de Ni-P, con un valore de $7693 \Omega cm^2$.

4.6.2.2. EIS del Ni-P/Al6061 en ambiente catódico

Cuando la disolución de H₂SO₄ 0.5 mol.L⁻¹ es saturada con O₂, en el diagrama de Nyquist (Fig. 4.38c) se observa un comportamiento a bajas frecuencias que no se presenta para el ambiente saturado con H₂; y en el diagrama de Bode (Figura 4.38b) de fase vs frecuencia, se distinguen dos hombros, mucho más perceptible en la muestra con simple zincado y que disminuye gradualmente al aumentar el número de zincados. Lo anterior sugiere que deben emplearse tres elementos de fase constante, uno para alta, media y baja frecuencia respectivamente.

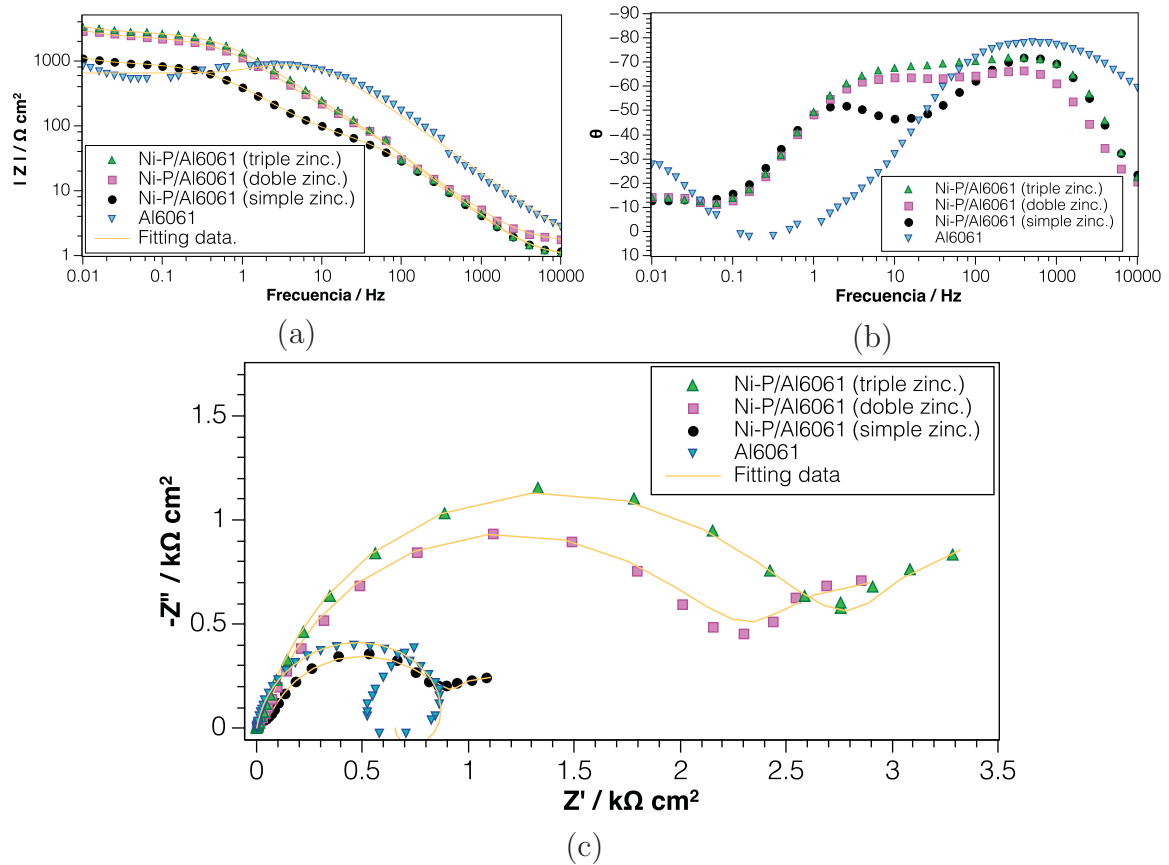


Figura 4.38. Espectros de impedancia de las muestras de Al6061 y Ni-P/Al6061 en H₂SO₄ 0.5 mol.L⁻¹ burbujeado O₂. (a) y (b) Diagramas de Bode y (c) Diagrama de Nyquist.

En altas frecuencias se encuentran la capacitancia (Q_{film}) y la resistencia del recubrimiento (R_{film}), correspondiente a una capa con poros; en las frecuencias medias se encuentra la capacitancia de la doble capa (Q_{Cdl}) y la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) que indican la propiedades anticorrosivas del recubrimiento y finalmente

4.6. Efecto del burbujeo de H₂/O₂ durante las pruebas electroquímicas 109

a bajas frecuencias se encuentra la resistencia de difusión con su constante de tiempo de difusión (Warbug). El comportamiento a bajas frecuencias puede ser ajustado empleando un Warbug, debido a que se observó que predomina la difusión de oxígeno, que se ve favorecida por la alta concentración de dicho gas^[94].

Los valores de R_{film} indican que al aumentar el número de zincados disminuye la cantidad de poros y por lo tanto, también se incrementa la resistencia de la transferencia de carga (R_{ct}), lo que significa que cada vez es más resistente a la corrosión (Tabla 4.19). Las Micrografías del SEM respalda el comportamiento de los poros, presentados en la sección 4.4.3.

Tabla 4.19. Parámetros óptimos obtenidos del análisis de circuitos equivalentes para el ambiente catódico.

Muestras	Ambiente catódico										
	Rs Ω cm ²	Q ₁ x10 ⁶ Ωcm ⁻² s ⁻¹	α1	R1 Ωcm ²	Q _{dl} x10 ⁶ Ωcm ⁻² s ⁻¹	α2	R _{ct} Ωcm ²	W-R _D	W-T	W-P	R ²
Ni-P/Simple zinc.	0.963	74.54	0.9322	84.78	420.4	0.842	814.9	389.6	34.82	0.569	0.00098
Ni-P/Doble zinc.	1.606	80.77	0.90	352.4	68.93	0.891	1805	1475	44.86	0.502	0.011599
Ni-P/Triple zinc.	0.966	63.55	0.942	424.1	64.24	0.853	2187	1755	51.52	0.533	0.013177

La resistencia de difusión (R_D) aumenta al aumentar el número de zincados, debido a que la superficie ofrece cada vez más resistencia para que ocurra la reacción de reducción del oxígeno para formar agua y los electrones no tienen la misma facilidad de moverse. Lo cual puede estar relacionado con la composición, ya que el contenido de P es mayor al emplear un triple zincado.

La difusión del oxígeno ocurre a través de una capa de espesor igual a δ la expresión para la impedancia de difusión en un medio finito está representada por la ecuación 4.3, y es la que se emplea el equipo ZPlotTM para el cálculo de la impedancia de Warbug, con sus respectivas componentes localizadas en la Tabla 4.19

$$Z_{dif} = R_d \frac{\tanh \sqrt{j\omega\delta^2/D}}{\sqrt{j\omega\delta^2/D}} = R_d \frac{\tanh(j\omega T)^{\frac{1}{2}}}{(j\omega T)^{\frac{1}{2}}} = R_d \frac{\tanh(j\omega T)^p}{(j\omega T)^p} \quad (4.3)$$

Donde:

R_D = Resistencia de difusión.

δ = Espesor de la capa de difusión.

D = Coeficiente de difusión.

$T = \frac{\delta^2}{D}$ = Constante de tiempo de difusión.

4.6.2.3. EIS del Al6061 en ambiente anódico y catódico

A diferencia de las muestras con recubrimiento, el aluminio mantuvo un comportamiento muy parecido en ambos ambientes, por tal razón un mismo circuito fue empleado para simular su comportamiento. El Circuito 4.33 describe el proceso de corrosión del aluminio expuesto a un ambiente ácido, donde R_s es la resistencia del electrolito, R_p (R_{ct}), es la resistencia a la transferencia de carga, CPE es la capacitancia a la doble capa (Q_{Cdl}) y a bajas frecuencias se presenta el efecto de adsorción ajustado con elementos inductivos R_{ind} y L_{ind} , esto debido a que la oxidación del aluminio no ocurre en una sola etapa para la formación de Al_2O_3 , los valores de dichos parámetros se encuentran en la Tabla 4.18. Los valores de R_{ct} y C_{dl} fueron aceptados aunque no se haya logrado un ajuste perfecto para la parte de adsorción, debido a que el arco ideal para un proceso de adsorción tiene una parte negativa y una parte positiva; sin embargo, en los diagramas que se obtuvieron son pocos los puntos en la parte positiva, la mayoría de los puntos se encuentran en la zona negativa, siendo más notable para el ambiente burbujeado con O_2 (Figura 4.38c). Otros circuitos podría emplearse, incluso calcular el valor de la impedancia numericamente, pero para fines comparativos el parámetro de R_{ct} indica la resistencia a la corrosión de aluminio.

Los valores de R_{ct} del aluminio son muy parecidos en presencia y ausencia de H_2 y O_2 , pero cuando se comparan con las muestras de Ni-P/Al6061, el aluminio con recubrimiento tiene su mejor desempeño cuando la disolución es burbujeada con H_2 . Cuando la disolución es burbujeada con O_2 , tiene un desempeño bajo; además, la muestra de Ni-P/simple zincado, tiene un valor muy cercano al aluminio sin recubrimiento.

4.6.3. Curvas de polarización

En la Figura 4.39 se muestran las curvas de polarización de las muestras con y sin recubrimiento en los dos ambientes: anódico y catódico.

Los valores de potencial más negativos se presentaron en ambos casos para el aluminio sin recubrimiento, y con una tendencia a valores más positivos en las muestras de Ni-P/Al6061 al aumentar el número de zincados. Sin embargo, las densidades de corriente más pequeñas se observaron en el ambiente anódico, lo cual implica que presenta mejor resistencia a la corrosión. Mediante la extrapolación de Tafel de las curvas potenciodinámicas se obtuvieron los valores de densidad de corriente, potencial de corrosión y el valor de las pendientes, dichos parámetros se presentan en la Tabla 4.20. Así también, se calcularon los valores de resistencia a la polarización (R_p) empleando la ecuación 4.2, que varía inversamente proporcional a la densidad de corriente; una densidad de corriente alta dará valores pequeños de R_p . Las muestras con el valor más grande de R_p son las más resistentes a la corrosión, en este caso fue para la muestra de Ni-P/Al6061 con triple tratamiento y expuesto en un ambiente anódico.

4.6. Efecto del burbujeo de H₂/O₂ durante las pruebas electroquímicas 11

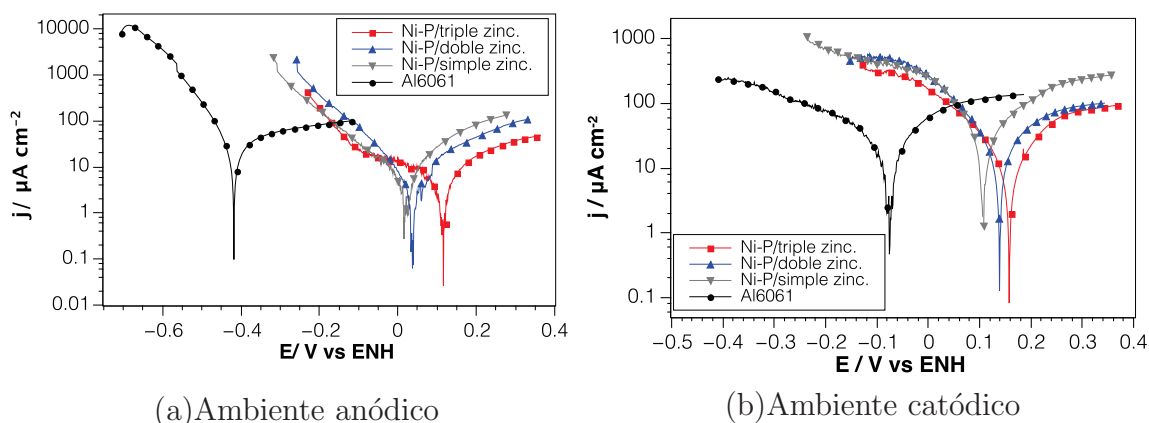


Figura 4.39. Curvas potenciodinámicas sobre las muestras de Al6061 y Ni-P/Al6061 en H₂SO₄ 0.5 mol·L⁻¹ burbujeando (a) H₂ y (b) O₂.

Tabla 4.20. Parámetros electroquímicos de las curvas potencioestáticas y de polarización del Al6061 y Ni-P/Al6061.

Muestra	Ambiente anódico					Potencioestática
	E _{corr} V/ENH	I _{corr} μA cm ⁻²	B _a mV	B _c mV	R _p Ωcm ²	j μA cm ⁻²
Al6061	-0.415	22	209	78	1129	112
Ni-P/simple zinc.	0.019	5	99	117	5029	37
Ni-P/doble zinc.	0.038	3	89	085	6632	31
Ni-P/triple zinc.	0.115	2	73	117	8151	8.3
Ambiente catódico						
Al6061	-0.074	30	229	327	1981	354
Ni-P/simple zinc.	0.109	26	125	98	914	354
Ni-P/doble zinc.	0.137	11	93	75	1603	306
Ni-P/triple zinc.	0.155	8	132	114	3240	261

Las curvas de Tafel presentan valores de corriente y potencial de corrosión en función del ambiente. La rama anódica (b_a) de la curva de Tafel (correspondiente a la oxidación del níquel), tiene una forma muy parecida en ambos ambientes (H₂ y O₂); la diferencia se presenta en la rama catódica (b_c), ya que cuando la solución es burbujeada con H₂ se lleva a cabo la reducción del protón hidrógeno. Mientras que durante el burbujeo con O₂ se favorece la reacción de reducción del oxígeno para formar agua, el cual ocurre a un potencial mayor que la reducción del protón hidrógeno, tal como se observa en la gráfica 4.40. Es por tal razón que existe un desplazamiento del potencial y variación de la densidad de corriente en función del gas presente en la disolución.

4.6. Efecto del burbujeo de H₂/O₂ durante las pruebas electroquímicas 12

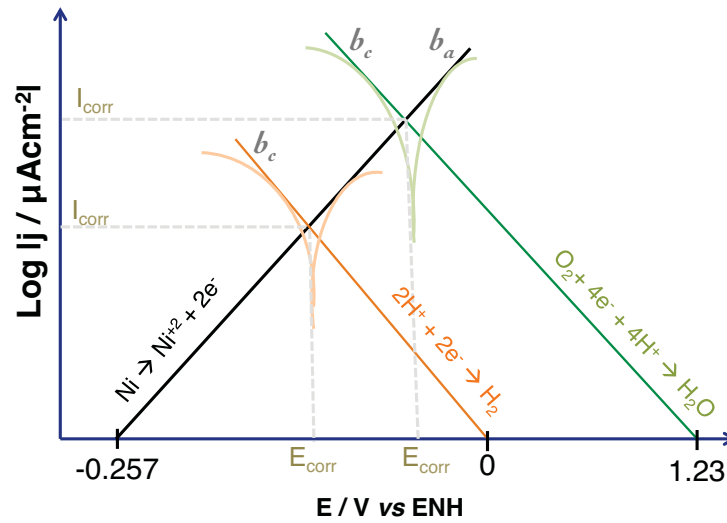


Figura 4.40. Comportamiento del potencial y corriente de corrosión en función del ambiente simulado.

4.6.4. Curvas potencioestáticas

En la fig. 4.41 se pueden observar las curvas de corriente *vs* tiempo que se obtuvieron al aplicar un potencial fijo durante 2 horas: 0.1 V/ENH y 0.8 V/ENH burbujeando H₂ y O₂, respectivamente.

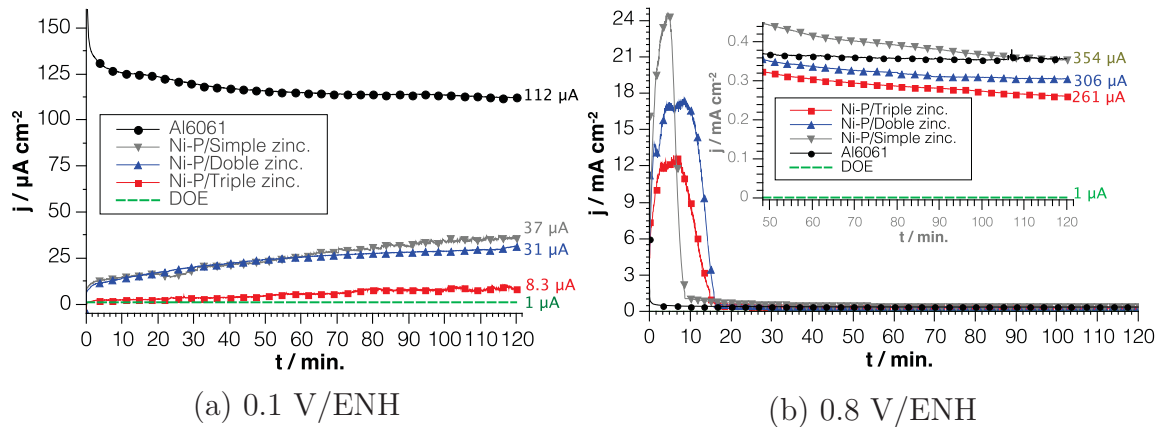


Figura 4.41. Curvas potencioestáticas sobre las muestras de Ni-P/Al6061 y Al6061 burbujeando: (a) Hidrógeno y (b) Oxígeno.

Cada gráfico muestra el valor de la corriente ideal impuesto por el departamento de energía (DOE), que se presenta como una línea punteada con un valor constante de 1 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (los valores obtenidos de los experimentos se presentan en la última columna

4.6. Efecto del burbujeo de H₂/O₂ durante las pruebas electroquímicas 13

de la Tabla 4.20). El mejor resultado se presentó en el ambiente anódico (Fig. 4.41a), que aunque no se alcanzó la meta impuesta por el DOE, empleando un triple zincado se consiguió un valor muy cercano y del mismo orden ($8 \mu A$).

Para el caso catódico fig. 4.41(b) los valores de densidad de corriente son muy altos; sin embargo se observa un comportamiento diferente para cada una de las muestras en función del tratamiento, en los primeros 15 minutos se presenta un incremento de la corriente, lo cual se podría tratar de la disolución del recubrimiento, dicho pico de corriente disminuye al aumentar el número de zincado, esto puede deberse a la composición y la relación Ni/P expuesta en la superficie en contacto con el medio ácido, mientras mayor sea el contenido de níquel mayor será la densidad de corriente por la oxidación del metal, en este caso el contenido de Ni es mayor en la muestra con un simple tratamiento y disminuye al incrementar los tratamientos.

Conclusiones

Se eligió el uso de aluminio comercial (Al6061) para el desarrollo de platos bipolares (PB), debido a que presenta propiedades físicas convenientes para la aplicación requerida, además su costo es relativamente bajo. El Al6061 se recubrió con una capa de Ni-P de $3.5 \mu\text{m}$, para mejorar sus propiedades superficiales. Se utilizó la técnica de Níquel-electroless, que es ampliamente usada a nivel industrial, debido a su factibilidad económica y tecnológica en comparación con las técnicas físicas de depósito.

Se determinaron las condiciones óptimas de depósito considerando la estabilidad del baño químico y la calidad del depósito. Además, se encontró que el pretratamiento con zinc (zincado) tiene un efecto en las propiedades físicas del depósito de Ni-P y en el desempeño electroquímico. Por lo que, se estudió el efecto del tiempo y del las repeticiones del zincado. Los resultados de EDS mostraron que al aumentar el número de zincados incrementa la cantidad de aluminio, y disminuye la cantidad de zinc y oxígeno en la superficie. La disminución de la cantidad de óxido mejoró la adherencia del depósito.

El recubrimiento de Ni-P presentó mejores resultados al emplear un triple zincado como pretratamiento; el depósito alcanzó un ángulo de contacto de 98° , superando lo impuesto por el DOE de 90° y una rugosidad de $0.1641 \mu\text{m}$, siendo $2 \mu\text{m}$ el máximo aceptable para evitar problemas de transferencia de masa y resistencia de contacto interfacial; estas mejoras están relacionadas con el aumento de fósforo.

Los patrones de difracción de XRD presentaron un comportamiento más amorfo al incrementar el número de zincados, debido al aumento del contenido de P, esto se relacionó con la velocidad de la reacción, que pudo ser corroborado por la variación del pH, una menor velocidad de reacción da oportunidad al P de interferir en la red cristalina del Ni. La velocidad puede ser controlada con la cantidad de Zn en la superficie, una alta cantidad de zinc en contacto con el baño ácido de Ni-electroless ocasiona una mayor velocidad de depósito y por lo tanto mayor variación de pH al inicio, tal como fue observado. La muestra con menor contenido de Zn en el pretratamiento, es la muestra con triple zincado.

Los resultados electroquímicos indicaron una mayor resistencia a la corrosión en las muestras de Ni-P/Al6061 con triple zincado, pero que es susceptible al gas que se

exponga (H_2/O_2), presentado mejor desempeño en un ambiente burbujeado con H_2 . Las curvas de Tafel indican que en las pendiente anódicas se lleva a cabo la oxidación del Ni, en ambos ambientes; pero en la pendiente catódica depende del gas burbujeado, se puede llevar a cabo la reducción de H_2 a 0 V/ENH o la reducción del oxígeno a 1.23 V/ENH, ocasionando el incremento de la densidad de corriente y del potencial cuando se usa O_2 .

Los resultados de la prueba potencioestática mostraron mejor estabilidad a 0.1 V/ENH burbujeado con H_2 , logrando disminuir la densidad de corriente de 112 a $8 \mu Acm^{-2}$ con el recubrimiento de Ni-P con triple zincado, siendo un valor muy cercano a lo impuesto por el DOE ($1 \mu Acm^{-2}$). Aplicando un potencial de 0.8 V/ENH y burbujeando O_2 , la densidad de corriente disminuyó de 354 a $261 \mu Acm^{-2}$. Los pretratamientos disminuyeron el contenido de Ni del recubrimiento aumentando el P, provocando que la reacción de oxidación disminuya y exista una menor densidad de corriente.

Una contribución importante es la implementación de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica para el estudio de los procesos que ocurren en las muestras de Ni-P/Al6061 expuestas en un medio ácido con burbujeo de H_2 y O_2 , simulando lo que sucedería en una celda de combustible. En el diagrama de Bode se pudo observar que a medida que se aumenta el número de pretratamientos disminuyen los procesos electroquímicos en la superficie. En los diagramas de Nyquist se observó un aumento en el valor de la impedancia de las muestras con el recubrimiento de Ni-P, comparado con el aluminio sin modificar, lo que implica una mejora en la resistencia a la corrosión. Para el caso de las pruebas sin la presencia de los gases, predomina el proceso de transferencia de carga, y la resistencia a la corrosión incrementó de 540 a $10900 \Omega cm^2$ del Al6061 y Ni-P/Al6061 con triple zincado, respectivamente. Para cuando se burbujea H_2 , un proceso en paralelo ocurre debido a la presencia de poros, en este caso la resistencia aumentó de 759 a $7693 \Omega cm^2$. En el caso donde la solución es burbujeada con O_2 , se observan 3 procesos: la presencia de poros, el proceso de transferencia de carga y un proceso de difusión por la presencia de oxígeno; en este caso la resistencia a la corrosión aumentó de 655 a $2187 \Omega cm^2$. Alcanzando una eficiencia de inhibición del 95 % en ausencia de gas, 90 % y 70 % cuando se burbujea H_2 y O_2 respectivamente, siendo 90 % un valor aceptable. Esta técnica pudo corroborarse con la técnica potenciodinámica.

De manera general se puede concluir que el aluminio Al6061 con un recubrimiento de Ni-P presenta características y propiedades adecuadas para la fabricación de PB. Las aportaciones realizadas pueden ser empleadas como punto de partida para mejorar el desempeño en el lado catódico.

Trabajos a futuro

Las pruebas físicas indican que el material desarrollado tiene un gran potencial para su aplicación como PB. Las pruebas electroquímicas mostraron un mejor desempeño cuando son expuestas al H_2 , y un desempeño aceptable cuando es expuesto al O_2 que podría mejorarse. La técnica de depósito empleada permite la incorporación de partículas (Ni-P- x - y) donde x y/o y pueden ser: Al_2O_3 , SiO_2 , SiC, ZrO_2 , TiO_2 , etc. Dichos compuestos podría mejorar su desempeño electroquímico y propiedades mecánicas.

Así también, es necesario escalar el depósito para lo cual es necesario considerar lo siguiente:

- Estudios de resistencia de contacto interfacial.
- Monitoreo de la estabilidad del baño y calidad del depósito al aumentar el área del sustrato.

Bibliografía

- [1] Ulises Cano Castillo. Las celdas de combustible verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. In *boletín iie*.
- [2] Hazem Tawfik, Yue Hung, and Devinder Mahajan. *Bipolar Plate Durability and Challenges*. Elsevier Inc., 2012.
- [3] Haruki Tsuchiya and Osamu Kobayashi. Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(10):985–990, 2004.
- [4] Te-yuan Chiang, Lin-chang Tsai, Hung-hua Sheu, and Chen-en Lu. Corrosion Resistance of 5052 Al-alloy with a Zirconia-Rich Conversion Coating Used in Bipolar Plates in PEMFCs. 9:5850–5863, 2014.
- [5] Choong-hyun Lee, Yang-bok Lee, Kyung-min Kim, Min-gun Jeong, and Dae-soon Lim. Electrically conductive polymer composite coating on aluminum for PEM fuel cells bipolar plate. *Renewable Energy*, 54:46–50, 2013.
- [6] Hsu-Chiang Kuan, Chen-Chi M Ma, Ke Hong Chen, and Shih-Ming Chen. Preparation, electrical, mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for a fuel cell. *Journal of Power Sources*, 134(1):7–17, jul 2004.
- [7] Jianli Wang, Juncai Sun, Song Li, Zhongsheng Wen, and Shijun Ji. Surface diffusion modification AISI 304SS stainless steel as bipolar plate material for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1):1140–1144, 2011.
- [8] H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan. Metal bipolar plates for PEM fuel cell—A review. *Journal of Power Sources*, 163(2):755–767, January 2007.
- [9] Y. Hung, H. Tawfik, and D. Mahajan. Durability and characterization studies of polymer electrolyte membrane fuel cell’s coated aluminum bipolar plates and membrane electrode assembly. *Journal of Power Sources*, 186(1):123–127, January 2009.

- [10] Zhuguo Li, Kai Feng, Zhiyuan Wang, Xun Cai, Chengwu Yao, and Yixiong Wu. Investigation of single-layer and multilayer coatings for aluminum bipolar plate in polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(16):8421–8430, may 2014.
- [11] M. Niknahad, S. Moradian, and S.M. Mirabedini. The adhesion properties and corrosion performance of differently pretreated epoxy coatings on an aluminium alloy. *Corrosion Science*, 52(6):1948–1957, jun 2010.
- [12] Jennifer R Mawdsley, J David Carter, Xiaoping Wang, Suhas Niyogi, Chinbay Q Fan, Rasit Koc, and George Osterhout. Composite-coated aluminum bipolar plates for PEM fuel cells q. 231:106–112, 2013.
- [13] Brian D. James, Jennie M. Moton, and Whitney G. Colella. Mass Production Cost Estimation of Direct H2 PEM Fuel Cell Systems for Transportation Applications: 2013 Update. *ASME 2014 12th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology collocated with the ASME 2014 8th International Conference on Energy Sustainability*, (January):V001T07A002–V001T07A002, 2014.
- [14] <https://www.iea.org/roadmaps/>.
- [15] I E A International and Energy Agency. Global EV Outlook 2016 Beyond one million electric cars. 2016.
- [16] IEA. Energy and Climate Change. *World Energy Outlook Special Report*, pages 1–200, 2015.
- [17] International Energy Agency. Energy and Air Pollution. *World Energy Outlook - Special Report*, page 266, 2016.
- [18] a Demirbas. Fuel Cells. 2005.
- [19] As Aricò, Vincenzo Baglio, and Vincenzo Antonucci. Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives. *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, pages 1–78, 2009.
- [20] Shyam S. Kocha. *Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells, Automotive Applications*. 2013.
- [21] Andrew Dicks James Larminie. *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley, 2003.
- [22] Anthony Carlisle. Fuel Cell Basics. 2012.
- [23] <http://www.fuelcellenergy.com/>.

- [24] Antonio Feteira and Klaus Reichmann. *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*. 2012.
- [25] Alexander Kabza. Fuel Cell Formulary. *Http://Www.Pemfc.De*, pages 1–84, 2015.
- [26] A. Dicks J. Larminie. Fuel cell systems explained. *Hardcover*, page P84–89, 2000.
- [27] International Energy Agency. Hydrogen Production and Storage. R&D Priorities and Gaps. *Hydrogen Implementing Agreement*, 13:392–392, 2006.
- [28] Gil-yong Lee, Min-kyung Jung, Sung-nam Ryoo, Myung-seok Park, Sam-chul Ha, and Sunhoe Kim. Development of cost innovative BPs for a PEMFC stack for a 1kW-class residential power generator (RPG) system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(23):13131–13136, dec 2010.
- [29] Jenn-kun Kuo and Cha Chen. A novel Nylon-6 – S316L fiber compound material for injection molded PEM fuel cell bipolar plates. 162:207–214, 2006.
- [30] H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan. Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review. *Journal of Power Sources*, 163(2):755–767, 2007.
- [31] Reza Taherian. A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection. *Journal of Power Sources*, 265:370–390, 2014.
- [32] Brent D. Cunningham and Donald G. Baird. Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a compatible thermoplastic laminate skin layer. *Journal of Power Sources*, 168(2):418–425, 2007.
- [33] James F. Shackelford. *Introducción a la ciencia de los materiales para ingeniería*. Jesús Cembrero Cil, 2005.
- [34] *Más allá de la herrumbre*. Javier Ávila / Joan Genescá, 1996.
- [35] Shuo-jen Lee, Ching-han Huang, and Yu-pang Chen. Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell. 140:688–693, 2003.
- [36] S. Shimpalee, V. Lilavivat, H. McCrabb, Y. Khunatorn, H.-K. Lee, W.-K. Lee, and J.W. Weidner. Investigation of bipolar plate materials for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(31):13688–13696, 2016.

- [37] Atul Kumar and Ramana G. Reddy. Materials and design development for bipolar/end plates in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 129(1):62–67, April 2004.
- [38] S. Goebel. Nested bipolar plate for fuel cell and method, March 17 2005. US Patent App. 10/661,195.
- [39] <http://www.selee.com>. Seele corporation. Porvair SELEE Advanced Materials (Wuhan) Co., Ltd Operations - China.
- [40] Srikanth Arisetty, Ajay K. Prasad, and Suresh G. Advani. Metal foams as flow field and gas diffusion layer in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 165(1):49–57, feb 2007.
- [41] Chung-Jen Tseng, Bin Tsang Tsai, Zhong-Sheng Liu, Tien-Chun Cheng, Wen-Chen Chang, and Shih-Kun Lo. A PEM fuel cell with metal foam as flow distributor. *Energy Conversion and Management*, 62:14–21, oct 2012.
- [42] Bin-Tsang Tsai, Chung-Jen Tseng, Zhong-Sheng Liu, Chih-Hao Wang, Chun-I Lee, Chang-Chung Yang, and Shih-Kun Lo. Effects of flow field design on the performance of a PEM fuel cell with metal foam as the flow distributor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(17):13060–13066, sep 2012.
- [43] M. Odabae, S. Mancin, and K. Hooman. Metal foam heat exchangers for thermal management of fuel cell systems – An experimental study. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 51:214–219, nov 2013.
- [44] Chung-Jen Tseng, Ying-Jui Heush, Chien-Jui Chiang, Yi-Hsuan Lee, and Kan-Rong Lee. Application of metal foams to high temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(300):1–9, 2016.
- [45] W. Kaiser G. Bohm . Wind, R. Spah. Metallic bipolar plates for pem fuel cells. *J. Power Sources* 105:256–260, 2002.
- [46] www.lme.com/pricing-and-data/pricing/official-price/.
- [47] L. Guo W.-H. Tuan D. Zhang, L. Duan. Corrosion behavior of tin-coated stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, 163:509–513, 2010.
- [48] M. P. Brady, H. Wang, B. Yang, J. A. Turner, M. Bordignon, R. Molins, M. Abd Elhamid, L. Lipp, and L. R. Walker. Growth of Cr-Nitrides on commercial Ni-Cr and Fe-Cr base alloys to protect PEMFC bipolar plates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(16):3778–3788, 2007.

- [49] A. Orsi, O. E. Kongstein, P. J. Hamilton, A. Oedegaard, I. H. Svenum, and K. Cooke. An investigation of the typical corrosion parameters used to test polymer electrolyte fuel cell bipolar plate coatings, with titanium nitride coated stainless steel as a case study. *Journal of Power Sources*, 285:530–537, 2015.
- [50] H. Haghghat Ghahfarokhi, A. Saatchi, and S. M. Monirvaghefi. Corrosion Investigation of Chromium Nitride and Chromium Carbide Coatings for PEM Fuel Cell Bipolar Plates in Simulated Cathode Condition. *Fuel Cells*, 16(3):356–364, 2016.
- [51] H. Tawfik Y. Hung, K.M. El Khatib. Testing and evaluation of aluminum coated bipolar plates of pem fue cells operating at 70 °c. *J. Power Sources*, 163:509–513, 2006.
- [52] Self-passivating carbon film as bipolar plate protective coating in polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(13):5783–5792, 2016.
- [53] O.E. Abdel-Salam H. El-Abd A.M. Amin A. Sanaa, Abo El-Enin. New electroplated aluminum bipolar plate for pem fuel cell. *J. Power Sources*, 177:131–136, 2008.
- [54] Sung-Ying Tsai, Ching-Yuan Bai, Chien-Hung Lin, Gia-Nan Shi, Kung-Hsu Hou, Yih-Ming Liu, and Ming-Der Ger. The characteristics and performance of electroless nickel and immersion Au plated aluminum alloy bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 214:51–58, September 2012.
- [55] Chien-hung Lin and Sung-ying Tsai. An investigation of coated aluminium bipolar plates for PEMFC. 100:87–92, 2012.
- [56] Amani E. Fetohi, R.M. Abdel Hameed, K.M. El-Khatib, and Eglal R. Souaya. Ni–P and Ni–Co–P coated aluminum alloy 5251 substrates as metallic bipolar plates for PEM fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(9):7677–7688, May 2012.
- [57] Amani E. Fetohi, R. M. Abdel Hameed, K. M. El-Khatib, and Eglal R. Souaya. Study of different aluminum alloy substrates coated with Ni-Co-P as metallic bipolar plates for PEM fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(14):10807–10817, 2012.
- [58] Amani E Fetohi, R M Abdel Hameed, K M El, and Eglal R Souaya. Study of different aluminum alloy substrates coated with Ni e Co e P as metallic bipolar plates for PEM fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(14):10807–10817, 2012.

- [59] Ching-Yuan Bai, Yu-Hsien Chou, Chu-Lung Chao, Shuo-Jen Lee, and Ming-Der Ger. Surface modifications of aluminum alloy 5052 for bipolar plates using an electroless deposition process. *Journal of Power Sources*, 183(1):174–181, August 2008.
- [60] Stainless Steel Copper , Brass & Bronze. www.aalco.co.uk.
- [61] R C Agarwala and Vijaya Agarwala. Electroless alloy / composite coatings : A review. *Sadhana*, 28(August):475–493, 2003.
- [62] Enam Khan, C. F. Oduoza, and T. Pearson. Surface characterization of zincated aluminium and selected alloys at the early stage of the autocatalytic electroless nickel immersion process. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(11):1375–1381, September 2007.
- [63] *Electroless plating: Fundamentals and Applications*. The International Technical and Educational Society for Surface Finishing, •.
- [64] Rotary Service and Technical Report. ELECTROLESS NICKEL PLATING A General Description of Electroless Nickel Plating and Its Effect on BAL™ Seal Performance in Reciprocating and Rotary Service. *Engineering*, pages 1–12.
- [65] Ray Taheri. Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings Permission to Use. *PhD Thesis*, (August 2002), 2003.
- [66] Z Abdel Hamid and M T Abou Elkhair. Development of electroless nickel – phosphorous composite deposits for wear resistance of 6061 aluminum alloy. 57(December):720–726, 2002.
- [67] G. Gutzeit. Mechanisms for hypophosphite reduced electroless nickel plating solutions. *Plating Surface Finishing*, 46:1158, 1959.
- [68] Nikiforova A Gorbunova KM. Physiochemical principle of nickel plating. *Journal of Electrochemistry Society*, 110:271c–272c, 1963.
- [69] Peng He, Shangyu Huang, Huachang Wang, Zhichao Huang, Jianhua Hu, Xudong Cheng, and Chengang Pan. Electroless nickel-phosphorus plating on silicon carbide particles for metal matrix composites. *Ceramics International*, 40(PB):16653–16664, 2014.
- [70] E Rudnik. Agh university of science and technology, faculty of non – ferrous metals department of physical chemistry and metallurgy of non-ferrous metals laboratory of physical chemistry and electrochemistry, al. mickiewicza 30, 30-059 cracow, poland. 2009.

- [71] Kenin Sun Yongzhong Zhang and Yiyong WU. Structure and properties of electroless ni deposits. *J. MA. Sci. Technol*, 12:342–346, 1966.
- [72] Duquette DJ Lambert MR. Structure and properties of electroless ni deposits. *Thin Solid films*, 14:177:207, 1989.
- [73] *ASM Handbook*. ASM international, 1992.
- [74] F Delaunois and P Lienard. Heat treatments for electroless nickel–boron plating on aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 160(2-3):239–248, October 2002.
- [75] Ching-yuan Bai, Yu-hsien Chou, Chu-lung Chao, Shuo-jen Lee, and Ming-der Ger. Surface modifications of aluminum alloy 5052 for bipolar plates using an electroless deposition process. 183:174–181, 2008.
- [76] Young-Ho Kim Jae-Ho Lee Sung-Ki Lee, Jeong-Gi Jin. A study on the nucleation behavior of zinc particles on aluminum substarte. *Symposium on Electronic Materials and Packaging*, 01(0-7803):73–77, 2001.
- [77] E Rhaiem, T Bouraoui, and F Elhalouani. Anticorrosive Solution of 6201 Aluminum Alloy used in STEG Company’s Overhead Transmission Lines. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 13:012038, November 2010.
- [78] M. K. Md Arshad, I. Ahmad, a. Jalar, G. Omar, and U. Hashim. The Effects of Multiple Zincation Process on Aluminum Bond Pad Surface for Electroless Nickel Immersion Gold Deposition. *Journal of Electronic Packaging*, 128(3):246, 2006.
- [79] Chien-Hung Lin. Surface roughness effect on the metallic bipolar plates of a proton exchange membrane fuel cell. *Applied Energy*, 104:898–904, April 2013.
- [80] Oswaldo Esteves Barcia Jorge Andrés Calderón, Óscar Rossa Mattos. Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 038:20–30, September 2006.
- [81] S. Dosta y J.R. Miguel J.M. Guilermany, M. Torrel. Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de incineradoras de residuos sólidos urbanos. *Revista de metalurgia*, 44(4):317–325, 2008.
- [82] Enrique Vera López. Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interface en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso. *Revista Académica colombiana Ciencia*, (34):241–251, September.

- [83] Princeton Applied Research. Application Note AC-1 Subject : Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Princeton Applied Research*, pages 1–13, 1987.
- [84] José Luis Vázquez Gutiérrez. Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas par ala caracterización de biomateriales. aplicación a una aleación biomédica de co-cr-mo. Master's thesis, Universidad politécnica de valencia, Diciembre 2007.
- [85] W. J. Cheong, Ben L. Luan, and David W. Shoesmith. The effects of stabilizers on the bath stability of electroless Ni deposition and the deposit. *Applied Surface Science*, 229(1-4):282–300, 2004.
- [86] R. Rajendran, W. Sha, and R. Elansezhian. Abrasive wear resistance of electroless Ni-P coated aluminium after post treatment. *Surface and Coatings Technology*, 205(3):766–772, 2010.
- [87] M. Franco, W. Sha, S. Malinov, and R. Rajendran. Phase composition, microstructure and microhardness of electroless nickel composite coating co-deposited with SiC on cast aluminium LM24 alloy substrate. *Surface and Coatings Technology*, 235:755–763, 2013.
- [88] Mordechai Schlesinger, Electroless Deposition, and O F Nickel. Electroless Deposition of Nickel. *Modern Electroplating: Fifth Edition*, 4(3):447–458, 2011.
- [89] J. Porcayo-Calderón and E. Sarmientos-Bustos. Caracterización de recubrimientos Ni-P depositados por reducción química autocatalítica en superficies internas. *Revista de Metalurgia*, 31(4):228–234, 1995.
- [90] Enrique Vera López. USO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS COMO DE INTERFASE EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS METAL / MEDIO ACUOSO.
- [91] José Barranco, Félix Barreras, Antonio Lozano, Ana M. Lopez, Vicente Roda, Jesús Martin, Mario Maza, Gonzalo G. Fuentes, and Eluxka Almandoz. Cr and Zr/Cr nitride CAE-PVD coated aluminum bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(20):11489–11498, October 2010.
- [92] R. H. Guo, S. Q. Jiang, C. W M Yuen, and M. C F Ng. Microstructure and electromagnetic interference shielding effectiveness of electroless Ni-P plated polyester fabric. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20(8):735–740, 2009.

-
- [93] Hui Ping Wang, Shao Chun Ding, Juan Zhu, Zhao Zhang, Jian Qing Zhang, and Chu Nan Cao. Corrosion behavior of 907 steel under thin electrolyte layers of artificial seawater. *Journal of Central South University*, 22(3):806–814, 2015.
- [94] Woo Jae Cheong, Ben L. Luan, and David W. Shoesmith. Protective coating on Mg AZ91D alloy - The effect of electroless nickel (EN) bath stabilizers on corrosion behaviour of Ni-P deposit. *Corrosion Science*, 49(4):1777–1798, 2007.