

**EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$  DEPOSITADO SOBRE S4400 POR EL PROCESO HVOF PARA PLACAS DE FLUJO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM**

M. Rendón Belmonte<sup>1</sup>, J.T. Pérez Quiroz<sup>1</sup>, J. Porcayo Calderón<sup>2</sup>, G. Orozco<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Mexicano del Transporte, Sanfandila, Pedro Escobedo Querétaro, 76703 México

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Eléctricas, Av. Reforma 113, Palmira, CP 62490, Cuernavaca, Morelos, México.

<sup>3</sup>Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica  
S. C. Parque Sanfandila S/N, Pedro, Escobedo, CP. 76703, Querétaro, México.

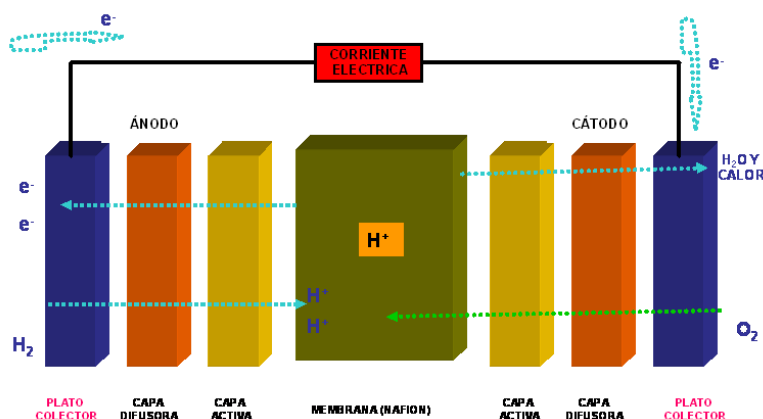
<sup>1</sup>Tel (442) 2169777 ext. 3016, Fax (442) 2169777 ext 3090, [marielarb17@hotmail.com](mailto:marielarb17@hotmail.com)

RESUMEN

En esta investigación se estudió el comportamiento del recubrimiento  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ , depositado sobre S4400 mediante el proceso de proyección térmica HVOF (High Velocity Oxygen-Fuel). Previo a la aplicación del recubrimiento, la placa fue preparada superficialmente mediante ráfaga de granalla cerámica de acuerdo con la norma NACE No. 1/ SSPC-SP 5, limpiada con acetona y en esta condición se procedió a la aplicación del recubrimiento. El electrolito empleado fue una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M + 2 ppm  $\text{F}^-$  a temperatura ambiente, como electrodo de referencia se empleó un electrodo de sulfato mercurioso ( $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) y como contraelectrodo una barra de grafito. Para estudiar el comportamiento electroquímico se realizaron curvas de polarización con una velocidad de barrido de 0.15 mV/s de acuerdo a las normas ASTM G5 y ASTM G59. Previo a los ensayos se midió el  $E_{\text{corr}}$  con un multímetro de alta impedancia ( $10^6$ ). El aspecto morfológico del recubrimiento evaluado fue analizado por MEB (microscopía electrónica de barrido). Con base en los valores obtenidos de  $i_{\text{corr}}$   $1.7 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  por un período de 576 hrs, podemos afirmar que este recubrimiento cumple con los criterios de resistencia a la corrosión requeridos por el DOE (Departamento de Energía de Estados Unidos) para considerar su uso en placas de flujo de una celda de combustible PEM.

## 1.- Introducción

El hidrógeno es una excelente fuente de energía con propiedades únicas, es un combustible más eficiente y más limpio que los combustibles fósiles, además mediante procesos electroquímicos puede transformarse a electricidad mediante celdas de combustible que tienen mayor eficiencia que los combustibles fósiles (ver Figura 1). Este trabajo se enfoca al estudio de materiales para las placas de flujo de una celda de combustible tipo PEM, considerado como el elemento que da mayor volumen a una celda. Estos materiales desempeñan múltiples funciones tales como: son el soporte mecánico del ensamble membrana electrodo (MEA), simultáneamente conectan eléctricamente las celdas adyacentes en un stack, distribuyen los gases reactivos a los electrodos a través de los canales de flujo y por estos mismos se desaloja el agua generada en el cátodo. Para lograr dichas funciones, requieren de las siguientes características: alta resistencia a la corrosión  $\leq 0.016$  mA/cm<sup>2</sup>, buena conductividad eléctrica ( $\geq 10$  S/cm), buena conductividad térmica ( $\geq 20$  W/cm K), fuerza de compresión  $> 22$  lb/in<sup>2</sup>, ligero, fácil de maquinar con espesores mínimos y económicos<sup>1</sup>.



*Figura 1. Elementos de una celda de combustible tipo PEM.*

El primer criterio que se consideró para evaluar el recubrimiento fue la resistencia a la corrosión, ya que si el sistema no tiene una alta resistencia a la corrosión no es trascendente determinar los demás parámetros, como por ejemplo el valor de ICR y capacidad de humectación.

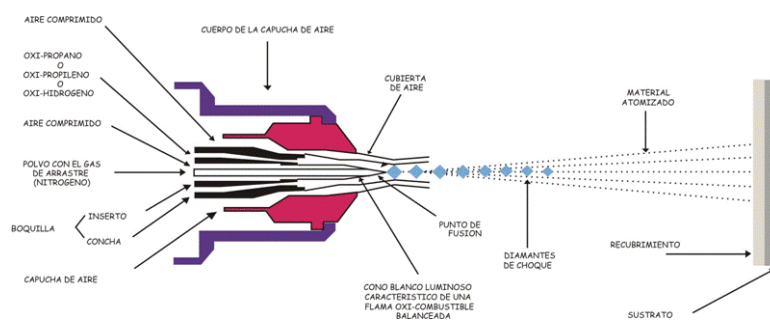
La principal causa que origina la corrosión es la degradación de la membrana polimérica (electrolito) durante el proceso electroquímico que genera energía eléctrica, produciendo iones tales como:  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $HSO_3^-$  y  $HCO_3^-$ , quienes en conjunto con la humedad generada durante la reacción favorecen la formación de

Una disolución ácida con valores de pH= 1-4, provocando problemas de corrosión en la placa de flujo y en consecuencia la eficiencia de la celda disminuye <sup>2</sup>. Una posibilidad de combatir este problema es utilizar metales nobles, aceros inoxidables y recubrimientos de aleaciones ricas en Cromo, Níquel, Nitruros y Carburos manteniendo una buena relación costo/desempeño <sup>1, 3, 4, 5</sup>. Se han estudiado diferentes tipos de acero <sup>6-12</sup> y se ha determinado que las placas de flujo construidas con acero inoxidable permiten una potencia eléctrica aceptable como para ser usados en celdas comerciales. Por lo anterior se considera que aceros con mayor contenido de Cr (316, 349 etc.) son los únicos viables para construir las placas de flujo, no obstante, para un mejor desempeño es necesario recubrirlos con un material conductor, ya que la capa pasiva que protege estos aceros contra la corrosión puede generar una alta resistencia eléctrica.

Con base en lo expuesto anteriormente, se propone en esta investigación evaluar el recubrimiento  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ , depositado sobre S4400 mediante el proceso de proyección térmica HVOF, dicho estudio permitirá contribuir a determinar la factibilidad técnica de utilizar este recubrimiento.

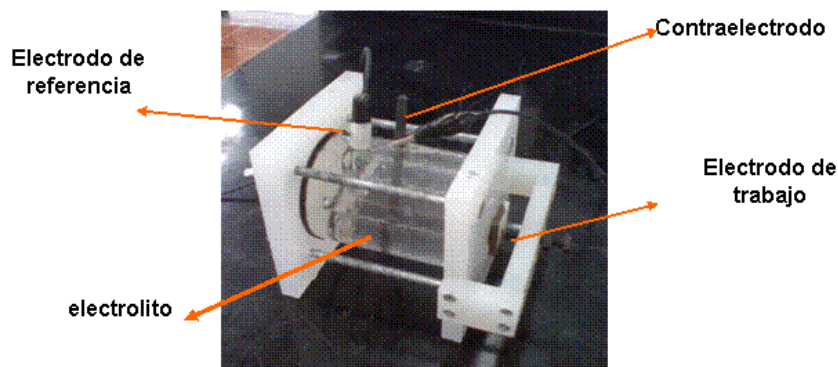
### 2.- Condiciones experimentales

La aleación  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$  fue aplicada sobre placas de 10x10x3 cm de acero inoxidable S4400 mediante el sistema HVOF (High Velocity Oxygen-Fuel) con un equipo marca Sulzer-Metco modelo DJ2700, con una flama generada por la combustión de una mezcla oxígeno-propano (Figura 2). Previo a la aplicación de los recubrimientos, las placas fueron preparadas superficialmente mediante ráfaga de granalla cerámica de acuerdo con la norma NACE No. 1/ SSPC-SP 5 <sup>13</sup> limpiadas con acetona y en esta condición se procedió a la aplicación del recubrimiento.



**Figura 2.** Aplicación del recubrimiento  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$  mediante el sistema HVOF

El electrolito empleado fue una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M + 2 ppm  $\text{F}^-$ , como electrodo de referencia se empleó un electrodo de sulfato mercurioso ( $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) y como contraelectrodo una barra de grafito. Los experimentos se realizaron en condiciones ambientales (Figura 3).



**Figura 3.** Celda empelada para la evaluación electroquímica del recubrimiento  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$

Para estudiar su comportamiento electroquímico se emplearon curvas de polarización, con una velocidad de barrido de 0.15 mV/s de acuerdo a las normas ASTM G5 y ASTM G59<sup>14,15</sup>, utilizando un potenciostato marca Gamry. Previo a los ensayos se midió el  $E_{\text{corr}}$  con un multímetro de alta impedancia ( $10^6$ ) marca Proam. Los aspectos morfológicos del recubrimiento fueron analizados por MEB (microscopía electrónica de barrido) antes y después de los ensayos electroquímicos y la composición de la aleación fue determinada por espectroscopia de absorción atómica

### 3.- Resultados y discusión

La composición química de la aleación determinada por espectroscopia de absorción atómica, se reporta en la Tabla I y II.

**Tabla I.** Composición química de la aleación  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ 

Sustrato	Aleación	$\text{Cr}_3\text{C}_2$	NiCr
S4400	$\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$	80	20

**Tabla II.** Composición química de las fases de la aleación  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ 

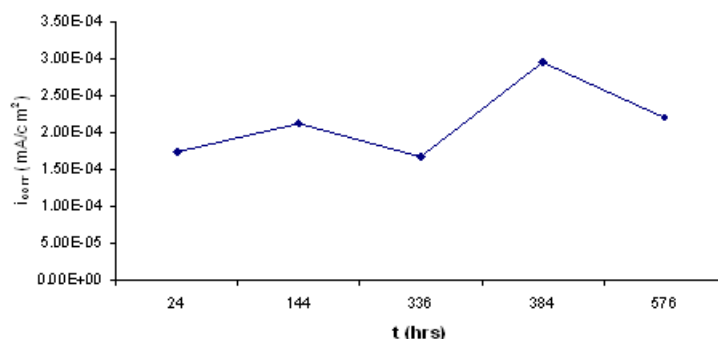
Aleación	Cr	Ni	C	Fe	otros
$\text{Cr}_3\text{C}_2$	86.16	-	13.3	0.3	0.24
NiCr	20.4	78	-	0.2	1.05

En la Tabla III se presentan las corrientes y velocidades de corrosión obtenidas a partir de curvas de polarización del acero SS 441 recubierto con una aleación  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$ , expuesto a un medio que simuló las condiciones de operación del lado del colector donde se suministra oxígeno en una celda de combustible.

**Tabla III.- Resultados del SS 441 recubierto con la aleación  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$** 

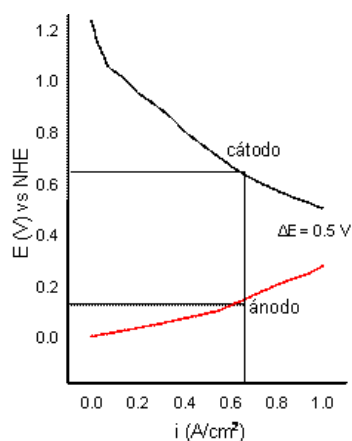
Tiempo (hrs)	$E_{\text{corr}}$ vs SHE (V)	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{corr}}$ (mm/año)
24	0.48	1.73 e-4	8.46 e-3
144	0.49	2.12 e-4	0.010
336	0.51	1.68 e-4	8.21e-3
384	0.52	2.95 e-4	0.014
576	0.57	2.20 e-4	0.010

A partir de los datos reportados en la Tabla III, se observa en la Figura 4 que los valores de  $i_{\text{corr}}$  oscilan entre 1.7 y 2.95  $10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>, manteniéndose en este orden durante 576 hrs (24 días), si comparamos este valor con el orden reportado en literatura para materiales estudiados<sup>1,16</sup> este material cumple con el criterio  $i_{\text{corr}} \leq 0.016$  mA/cm<sup>2</sup> establecido por el DOE (Departamento de Energía de Estados Unidos)<sup>12</sup>.



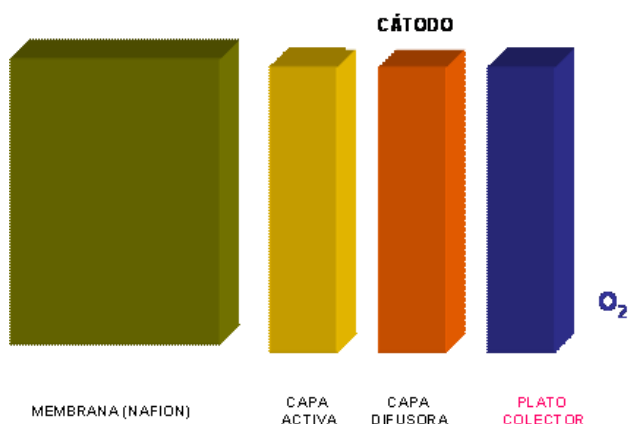
**Figura 4.** Comportamiento del SS 441 recubierto con  $Cr_3C_2(NiCr)$  en  $H_2SO_4$  0.5 M + 2 ppm  $F^-$

Es importante ubicar los potenciales de funcionamiento de una celda de combustible. En la Figura 5 se muestra los potenciales de las reacciones que se llevan a cabo del lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno y del lado del colector de flujo donde se suministra hidrógeno. Estos potenciales fueron determinados experimentalmente por Shores<sup>17</sup> respecto a un electrodo de referencia. El  $E_{celda}$  será la distancia entre las curvas anódica y catódica. En la Figura 5 se aprecia que al incrementar la corriente de la celda el potencial aumenta del lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno y el potencial del lado del colector de flujo donde se suministra hidrógeno disminuye. Si la celda de combustible opera a 0.5 V vs SHE se alcanza la mayor producción de corriente ( $0.65 \text{ A/cm}^2$ ). Para lograrlo, el potencial del lado del colector de flujo donde se suministra hidrógeno deberá estar a 0.15 V vs SHE y del lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno deberá estar a 0.65 V vs SHE.



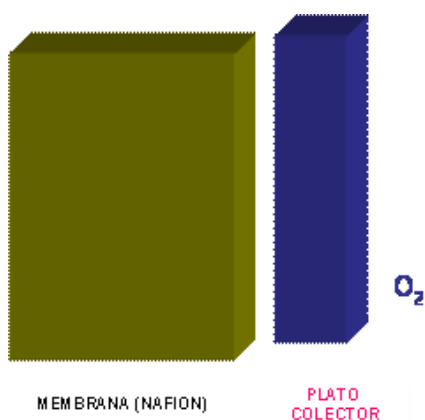
**Figura 5.** Representación aproximada del potencial de cada electrodo de una celda tipo PEM determinada por Shores<sup>17</sup>

Es importante mencionar que el potencial del lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno, incluye las caídas de potencial de las interfases; plato colector/capa difusora, capa difusora/capa activa y capa activa/membrana (ver la Figura 6).



**Figura 6.** Representación aproximada del potencial del lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno determinada por Shores<sup>17</sup>

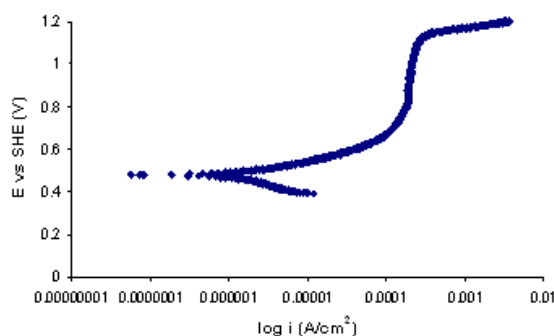
Sin embargo, en esta investigación se estudió la interfase; plato colector/membrana (ver la Figura 7) situación severa para el colector de flujo debido a la degradación crítica de la membrana y permeabilidad en la capa activa y difusora de los iones originados.



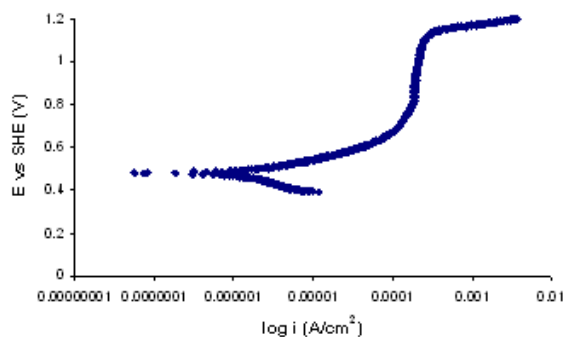
**Figura 7.** Representación de la interfase estudiada

Considerando el potencial generado, del lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno que corresponde de 0.5 a 1.2 V vs SHE de acuerdo a la Figura 5, en esta investigación se emplearon curvas de polarización para ver el comportamiento dentro de este rango de potencial.

Si se observan las curvas de polarización (Figura 8 y 9), el  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$  muestra una zona de pasivación entre potenciales de 0.7 y 1.1 V vs SHE. Considerando que el rango de potencial va de 0.5 a 1.2 V vs SHE, para el lado del colector de flujo donde se suministra oxígeno, vemos que los valores de potencial de pasivación de este material están dentro de este rango. Por lo tanto, de acuerdo a los valores de  $i_{\text{corr}}$  y rango de pasivación obtenidos, consideramos que el SS 441 recubierto con  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$  puede ser utilizado como plato colector de flujo del lado donde se suministra oxígeno.



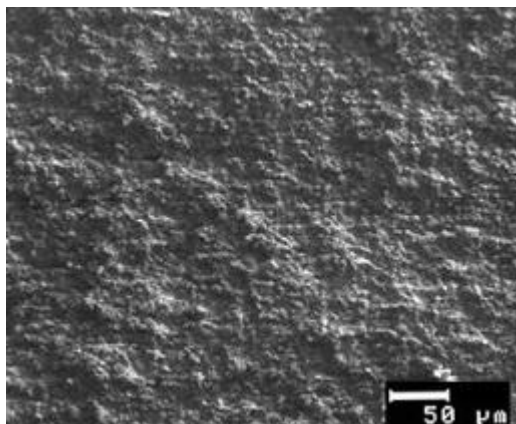
**Figura 8.** Curva de polarización del SS 441 recubierto con  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$  después de 0.08 hrs de exposición en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M + 2 ppm  $\text{F}^-$



**Figura 9.** Curva de polarización del SS 441 recubierto con  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$  después de 576 hrs en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M + 2 ppm  $\text{F}^-$

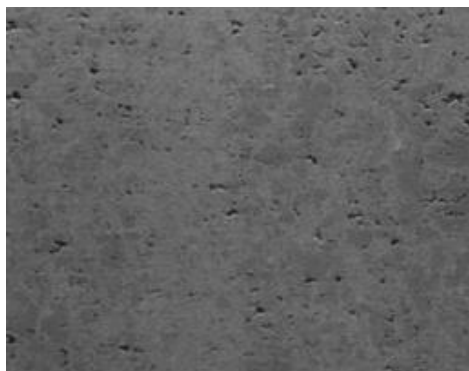


La Figura 10, muestra el aspecto del acabado superficial del recubrimiento en su condición tal como fue depositado (as-deposited). El aspecto corresponde a las características típicas de un recubrimiento depositado por el proceso HVOF, con una rugosidad superficial correspondiente al tamaño de partícula usado para deposición ( $\approx 37 \mu\text{m}$ )<sup>18</sup>. Este aspecto es una variable importante, ya que hay que tomar en cuenta que el área superficial real del recubrimiento es mucho mayor que la empleada para el cálculo de la velocidad de corrosión.



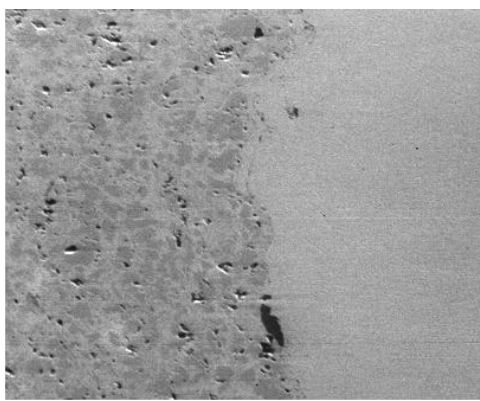
**Figura 10.** Micrografía a 200X del aspecto superficial del recubrimiento  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$  depositado sobre el acero SS 441.

La Figura 11, corresponde al aspecto típico de un recubrimiento depositado por el proceso HVOF, debido a las características de este proceso, los recubrimientos poseen una alta densidad y una porosidad menor a 1%<sup>18</sup>, ya que la velocidad de proyección de las partículas es mayor a los 500 m/s y debido a la alta energía cinética al momento del impacto de las partículas se generan recubrimientos con alta densidad y baja porosidad. La porosidad aparente observada en la Figura se debe al desprendimiento de partículas de carburo de cromo durante el proceso de preparación metalográfica de la muestra. La adherencia de los recubrimientos al sustrato se debe principalmente a fuerzas de enlace mecánico debido al incrustamiento de las partículas que se deforman al momento del impacto con la aspereza superficial del sustrato.



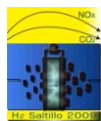
**Figura 11.** Micrografía a 500X del aspecto en sección transversal, del recubrimiento  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$  depositado sobre el acero SS 441.

El espesor del recubrimiento obtenido es de aprox. 223  $\mu\text{m}$ , como muestra la Figura 12.



**Figura 12.** Micrografía a 500X del aspecto de la interfase recubrimiento  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{NiCr})$  –sustrato.

Y. Hung <sup>19</sup> estudió placas de aluminio cubiertas con una aleación de carburos y placas de compuestos de grafito como platos colectores para celdas PEM, evaluadas en una celda a 70 °C, burbujeando oxígeno e hidrógeno durante 1000 hrs, reporta que la celda construida con platos de aluminio recubiertos con carburos consumió menos cantidad de hidrógeno por Watt que la celda construida con compuestos de grafito, calculan que existe un 22 % de ahorro de Hidrógeno utilizando celdas construidas con platos de aluminio recubiertas. Esto se atribuye al alto elevado poder de salida de los platos de aluminio debido a su bajo volumen y resistencia eléctrica de contacto, comparado con las placas de compuestos de grafito.



De acuerdo a análisis de MEB y difracción de rayos X que realizó a los platos bipolares recubiertos con carburos, determinó que el elemento que se encuentra en mayor cantidad es el Cromo. Análisis de difracción de rayos X de la MEA (ensamble membrana-electrodo) reporta la presencia de Pt, F y C, y pequeñas cantidades de cromo en el análisis de la MEA en el sitio catódico. Sin embargo el electrocatalizador no reaccionó con el cromo para formar PtCr, de acuerdo a los resultados obtenidos. También analizó el agua generada durante la operación de la celda, mediante la técnica de espectroscopia de emisión de masas, la cual mostró la presencia de Al, Cr, Pt, Fe y Ni en niveles muy bajos (menores a 1 ppm). Estas concentraciones son menores a las observadas de 5-10 ppm de iones metálicos, cuando existe una contaminación considerable de la membrana. Y. Hung <sup>19</sup> no reporta el método de aplicación del recubrimiento, pero concluye que esta aleación es candidata para usarse en placas de flujo o colectores.

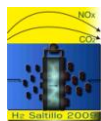
En nuestra experimentación se utilizó la técnica HVOF para obtener el recubrimiento de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (NiCr), por características como su versatilidad <sup>20-21</sup> y bajo costo, comparada con otras técnicas como PVD. Con base en los resultados obtenidos en esta investigación consideramos que la aplicación de recubrimientos de carburos para platos bipolares podría ser una opción prometedora.

#### 4.- Conclusiones

El recubrimiento  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ (NiCr) mostró un buen comportamiento debido al alto contenido de cromo. Con base en los resultados obtenidos, podemos afirmar que este recubrimiento del lado de la placa de flujo donde se suministra oxígeno, cumple con los criterios de resistencia a la corrosión, siendo este uno de los criterios para ser considerado su uso en placas de flujo.

#### 5.- Agradecimientos

El primer autor agradece al CONACYT por el apoyo financiero otorgado durante sus estudios, a CIDETEQ por su formación profesional, al Instituto Mexicano del Transporte (IMT) por permitirle realizar parte experimental en sus instalaciones y al M.C. J.T. Pérez Quiroz por todo su apoyo durante el desarrollo de este trabajo.



### 6.- Referencias

- <sup>1</sup> Allen Hermann, Tapas Chaudhuri, Priscila Spagnol. *Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1297-1302.
- <sup>2</sup> TIAN Rujin, SUN Juncal and Wang Jianli. *Rare Metals* 25 (2006) 229
- <sup>3</sup> H. Tawfik, Y. Hung, D.Mahajan. *Journal of Power Sources* 163 (2007) 755-767.
- <sup>4</sup> J. Wind, R. Spah, W. Kaiser, G. Bohm. *Journal of Power Sources* 114 (2003) 181.
- <sup>5</sup> Neil Aukland, Abdellah Boudina, David S. Eddy, Joseph V. *Journal Materials Research Society* (2004) p.1723-1729.
- <sup>6</sup> Sandra Virginia Rivas Gándara. Tesis de Maestría, *Diseño y Construcción de una Stack de Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones*, CIDETEQ 2004.
- <sup>7</sup> S. V. Rivas, M. E. Hernández, A. A. Ortiz, E. Castaño, H. Ruiz, G. Orozco. *Desarrollo de platos bipolares de acero inoxidable para una celda de combustible tipo PEM*, Memorias del XIX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica 2004.
- <sup>8</sup> Sandra Rivas Gándara, Merith Esperanza Hernández, Alondra Anahí Ortiz, Germán Orozco. *Platos bipolares de acero inoxidable para una celda de combustible tipo PEM*, Memorias del IV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno. México 2004.
- <sup>9</sup> Sandra V. Rivas Gandara, Edgar Cuara Díaz, Federico Manríquez Guerrero, Iván R. Terol Villalobos, Germán Orozco Gamboa. *Evaluación de aceros como materiales para construir Platos Bipolares*, Memorias del VI Congreso de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno. México 2006.
- <sup>10</sup> Edgar Cuara Díaz. Tesis de maestría, *Evaluación de aceros e encóneles como materiales para construir platos bipolares*, CIDETEQ 2006.
- <sup>11</sup> S. Rivas, E. Cuara, F. Manríquez, I. R. Terol, G. Orozco. *Corrosion Performance of Stainless Steel and Inconel in Simulated Fuel-Cell Media*, XXI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. México 2006.
- <sup>12</sup> DOE Hydrogen Program. *Next Generation Bipolar Plates for Automotive PEM Fuel Cells*. (2007) 722-725.
- <sup>13</sup> Joint Surface Preparation Standard NACE No. 1/SSPC-SP 5. White Metal Blast Clearing
- <sup>14</sup> ASTM G5 – 94 (2004), *Standard reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*.
- <sup>15</sup> ASTM G59 – 94 (2004).
- <sup>16</sup> K. RoBberg, V. Trapp. Graphite-based bipolar plates, in *Handbook of fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications*, Edited by wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm A (2003), John Wiley & sons, England, Chapter 26, Volume 3.
- <sup>17</sup> D. A. Shores, G. A. Deluga. Basic materials corrosion issues, in *Handbook of fuel cells-Fundamentals, Technology and Applications*, Edited by wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm A (2003), John Wiley & sons, England, Chapter 23, Volume 3, 556 pp.
- <sup>18</sup> Lech Pawlowski. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. John Wiley & Sons Ltd, (Second edition) 2008.
- <sup>19</sup> Y. Hung, H. Tawfik , D. Majan. *Journal of Powers Sources* (2008).
- <sup>20</sup> V. Higuera, F.J. Belzunce, J.A Carriles. *Boletín Español de Cerámicos* 43 (2004) 307-310.
- <sup>21</sup> M. Rendón Belmonte Tesis de Maestría, *Evaluación de aceros inoxidables recubiertos para platos bipolares*, CIDETEQ 2009.