

**CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE ORO Y NÍQUEL REALIZADOS SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI 304 PARA SU EMPLEO EN LA FABRICACIÓN DE PLACAS COLECTORAS DE CORRIENTE PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE**

J. Roberto Flores Hernández<sup>1</sup>, M. Tulio Aguilar Gama<sup>2</sup>, Ulises Cano Castillo<sup>1</sup>,  
Lorena Albarrán<sup>1</sup>, J. Carlos Olvera<sup>3</sup>, Germán Orozco<sup>3</sup>

<sup>1</sup>IIE. Gerencia de Energías No Convencionales. Av. Reforma 113 Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos, C.P. 62490

<sup>2</sup>UNAM. Facultad de Química, Circuito Interior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México D.F. C.P. 04510

<sup>3</sup>CIDETEQ, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo.

Tel. (777)3623811, ext.7781, Fax (777)3623881, ext. 7781, jrflor@iie.org.mx

**RESUMEN**

De los diferentes componentes que integran la tecnología de celdas de combustible (MEA's, placas bipolares, sellos, etc.), las placas colectoras de corriente tienen un importante rol en el buen desempeño de la celdas de combustibles, ya que en éstas placas se colecta toda la corriente generada y se distribuye al circuito externo. Debido a esto, las propiedades más importantes que deben tener las placas colectoras de corriente son: excelente conductividad y buena resistencia a las condiciones corrosivas presentes en la celda de combustible. En este documento se presentan los resultados obtenidos en el proceso de electrodeposición de níquel y oro sobre acero inoxidable AISI 304, así como la morfología y el espesor de cada recubrimiento, sus valores de adherencia, dureza y conductividad. Finalmente se muestran también los resultados obtenidos de algunas pruebas electroquímicas a los que fueron sometidos los recubrimientos.

### 1.- Introducción

Las celdas de combustible han despertado gran interés en los últimos años como una tecnología viable y limpia para la generación de electricidad. Sin embargo, uno de los mayores obstáculos para su comercialización es la calidad y el costo de los materiales empleados en su fabricación. Actualmente, gracias al esfuerzo realizado por diversos grupos de investigación se ha reducido el costo de algunos de los componentes que la integran (membrana y catalizadores), mientras que para otros (placas bipolares, placas terminales, sellos, etc.), este esfuerzo ha sido limitado, surgiendo gran interés en la optimización de estos componentes.

Las placas finales en una celda de combustible están generalmente en contacto directo con las últimas placas colectoras de grafito ó placas monopolares, es decir, las últimas placas en contacto con gases reactivos. Aunque la placa final en general no se espera este en contacto directo con la membrana, si podría tener contacto con humedad debido a la evaporación del agua generada ó alimentada a la celda durante su operación<sup>1</sup>. La aplicación de materiales para desarrollar competitivamente esta tecnología, permitirá la construcción de *stacks* más compactos y ligeros, haciéndose necesario el estudio de materiales capaces de resistir los ambientes contenidos dentro de las celdas de combustible.

El níquel es un excelente conductor eléctrico, sin embargo, su forma metálica pura tiene muy poca resistencia a la corrosión bajo ambientes ácidos<sup>2</sup>, por lo que presentaría un desempeño deplorable al ser implementado directamente dentro de una celda de combustible; no obstante, la combinación del níquel como elemento aleante con otros metales, ha demostrado ser capaz de soportar ataques químicos permitiendo utilizar estos materiales para la elaboración de películas resistentes a la corrosión, o como sustrato para la deposición de otro metal. Si bien el objetivo final del depósito de níquel es dar una mejor base de depósito para otro metal más resistente como el oro, las pruebas del presente trabajo se realizan en virtud de la posibilidad de que el recubrimiento final que recubrirá a estas placas pudiera presentar algún defecto y exponga el metal base, caracterizando así los recubrimientos obtenidos en un ambiente simulado presente en una celda de combustible.

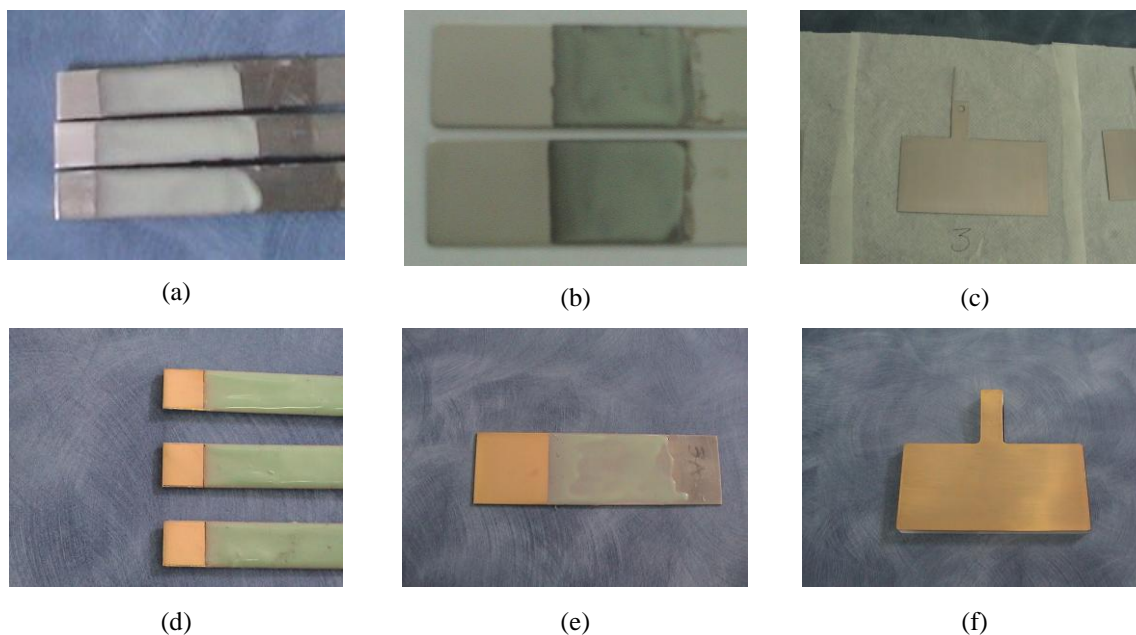
### 2.- Condiciones experimentales

El electrodeposición de níquel se llevo a cabo en un arreglo experimental que consistió de una parrilla eléctrica (Cimarec® 3), una fuente de poder (GW, modelo GPR 3060D), un medidor de pH, un termómetro y un cristizador que se empleó como celda electrolítica de dos electrodos (ánodo y cátodo). El electrodeposición de níquel se realizó sobre el cátodo (placa de acero inoxidable AISI 304 de 10 cm de largo, 1 cm de ancho y 1 mm de espesor), utilizando un ánodo de níquel y uno de platino respectivamente. El área superficial del ánodo se mantuvo siempre mayor que la del cátodo para evitar problemas de polarización. El depósito de oro fue

realizado en el Cideteq empleando un procedimiento propio sobre las placas de acero inoxidable previamente recubiertas de níquel en el IIE.

Como solución electrolítica para el depósito de níquel se utilizó el baño de Watt sin aditivos, cuya composición junto con las condiciones operativas utilizadas en el proceso de deposición están reportadas en la referencia<sup>3</sup>. El tratamiento superficial del sustrato y la superficie del recubrimiento de níquel fue realizado conforme el procedimiento descrito en las referencias<sup>1,4</sup>.

En la Figura 1 se muestran algunos recubrimientos de níquel y oro que se obtuvieron empleando las condiciones operativas descritas anteriormente, y con las cuales es posible tener una excelente reproducibilidad independientemente del tamaño de las piezas a recubrir.



**Figura 1.** Fotografía de algunos depósitos de níquel y oro obtenidos sobre diferentes tamaños de placas de acero inoxidable AISI 304. Depósitos de níquel en áreas de 1, 9 y 54 cm<sup>2</sup> (a), (b), y (c) respectivamente, mientras que en las fotografías (d), (e), (f) se observan los depósitos de oro sobre las placas recubiertas de níquel.

El espesor de los recubrimientos se calculó empleando la diferencia de pesos entre la placa de acero inoxidable con y sin recubrimiento y la ley de Faraday. Las imágenes reportadas en la microscopía electrónica de barrido así como del análisis químico elemental, fueron realizadas con un SEM/EDXA marca Jeol modelo JSM-5900LV y un SEM marca ZEISS DSM 960.

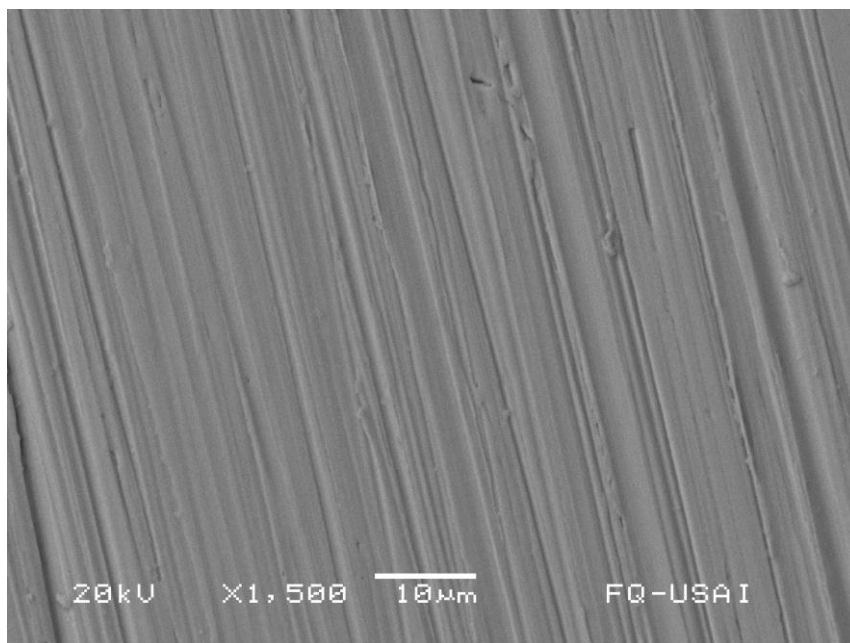
La determinación de la adherencia se realizó bajo la norma ASTM D-3359, la cual determina la adhesión de recubrimientos sobre sustratos metálicos aplicando y removiendo una cinta adhesiva estandarizada sobre un rallado en el espesor de película como lo especifica la norma.

La medición de dureza se realizó con un microdurómetro marca LECO modelo LM 300AT automático con indentador piramidal rómbico de diamante, siguiendo la norma ASTM E- 384 con una carga de 25g con un tiempo de indentación de 15s. La medición de dureza del recubrimiento se realizó a través del corte transversal realizado a una probeta que contenía en su interior una placa de AISI 304 recubierta con un depósito previo de níquel y posteriormente por una película de oro.

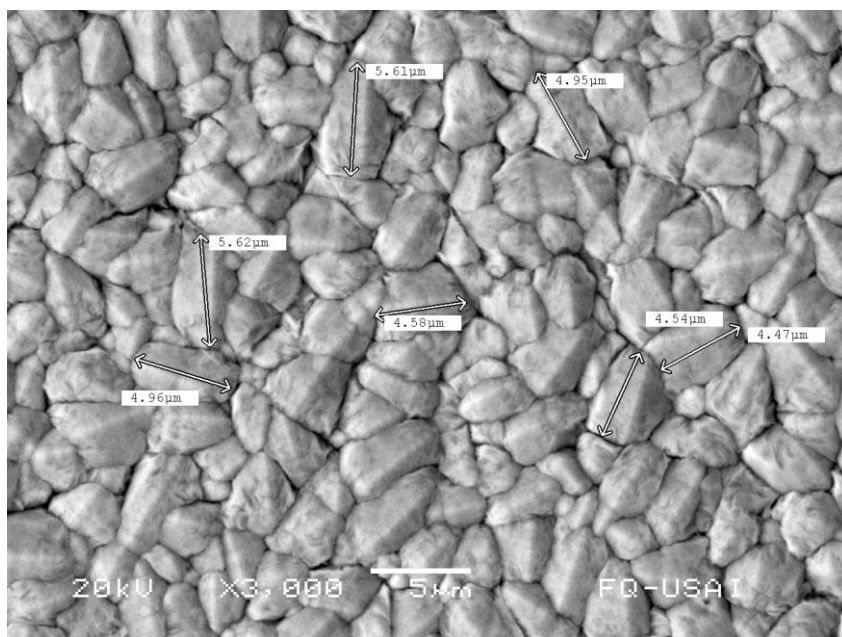
La caracterización electroquímica consistió en someter las placas a una solución 0.5M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  polarizando a partir de 0.15V en sentido catódico con respecto al potencial de circuito abierto hasta 0.5V respecto al electrodo de referencia de hidrógeno, simulando así las condiciones extremas de potencial y pH a las cuales podrían estar sujetas las placas colectoras de corriente dentro de una celda de combustible a una temperatura de operación de 70°C. El equipo utilizado fue un potenciostato/galvanostato PAR modelo 263A.

### 3.- Resultados y discusión

Como se observa en la Figura 1, todos los recubrimientos de níquel y oro tienen una apariencia muy uniforme y sus superficies están libres de defectos que puedan ser percibidos a simple vista. Con la finalidad de conocer la morfología superficial de los recubrimientos de níquel y oro realizados sobre el acero inoxidable AISI 304, se hicieron varios análisis utilizando la microscopía electrónica de barrido. Con esta técnica fue posible saber el tamaño de grano de cada recubrimiento, la presencia de porosidad en los mismos, la determinación de los elementos puros presentes en los recubrimientos y el espesor de cada uno de ellos. En la Figuras 2, 3 y 4 se muestran las fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido de la superficie del acero inoxidable AISI 304, del recubrimiento de níquel y del oro.

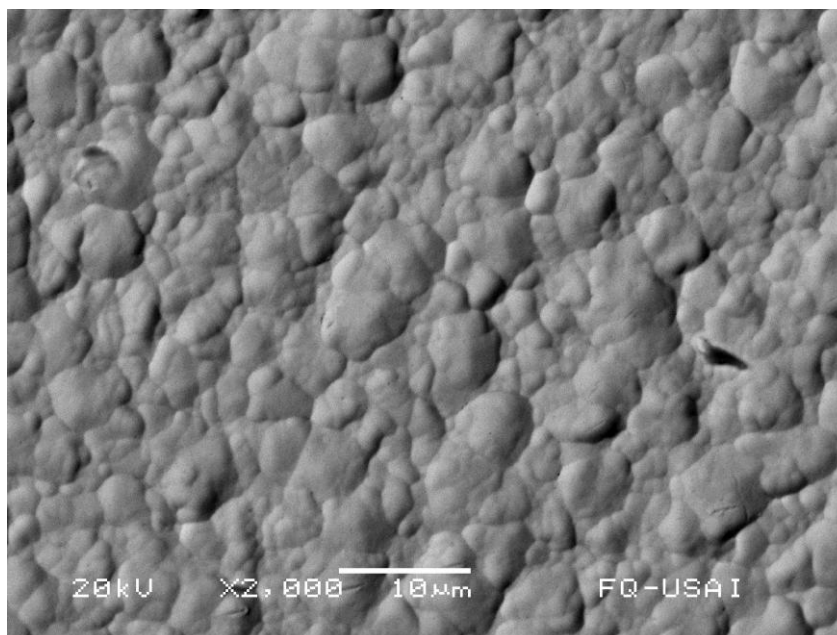


**Figura 2.** Fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie tratada del acero inoxidable AISI 304 aumentada 1,500 veces.



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

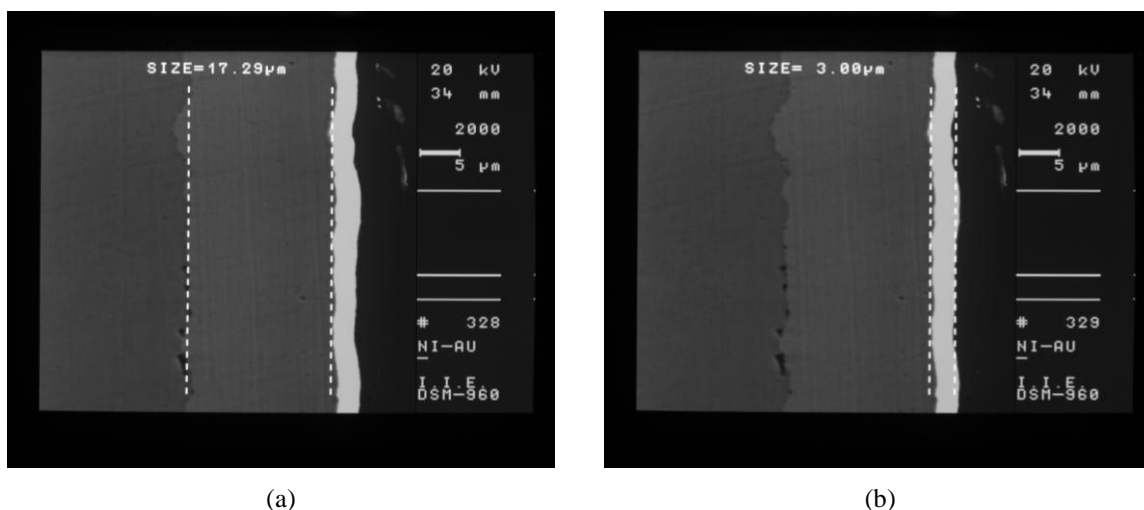




**Figura 4.** Fotografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la superficie del recubrimiento de oro aumentada 2,000 veces.

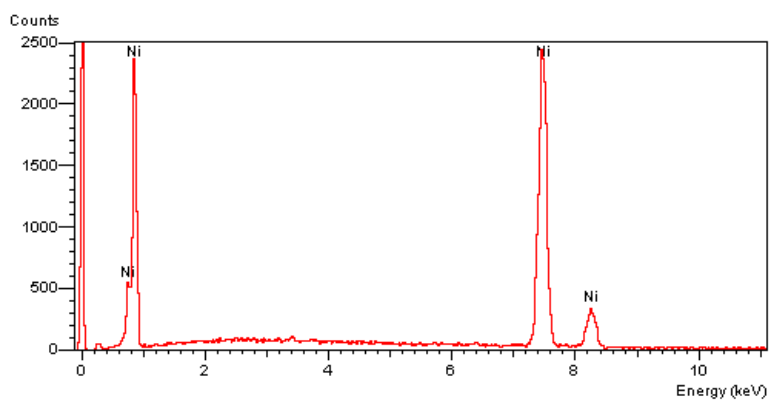
En la Figura 2 se puede observar la homogeneidad de la superficie del acero inoxidable y la rugosidad provocada por el lijado durante la etapa de preparación previa al recubrimiento de níquel. Por otro lado en la Figura 3, se observa la forma irregular de los granos de níquel donde su tamaño oscila entre 2 y 7  $\mu\text{m}$ . Es importante resaltar la buena distribución homogénea de los granos en el recubrimiento de níquel y la ausencia de grandes poros. Asimismo, en la Figura 4 se observa la morfología del recubrimiento de oro, en la cual se ve una morfología muy similar a la del recubrimiento de níquel, solo que aquí el oro recubre bien la interfaz de contacto entre cada grano de níquel dando una apariencia menos rugosa. Cabe resaltar también la ausencia de poros en este recubrimiento de oro lo cual es esencial para garantizar una buena protección contra el medio corrosivo en que podrán operar las placas colectoras de corriente.

Con la misma técnica de la microscopía electrónica de barrido se midió el grosor de los recubrimientos de níquel y oro. Para llevar a cabo esta medición fue necesario preparar un corte transversal de ambos recubrimientos. En la Figura 5 se muestran las fotografías utilizadas para determinar el espesor de los recubrimientos de níquel y oro. Como puede observarse, el espesor del recubrimiento de níquel es de alrededor de 17 $\mu\text{m}$  el cual se considera adecuado para la aplicación en que se usará este recubrimiento. Por otro lado el espesor del recubrimiento de oro es de alrededor de 3 $\mu\text{m}$ .



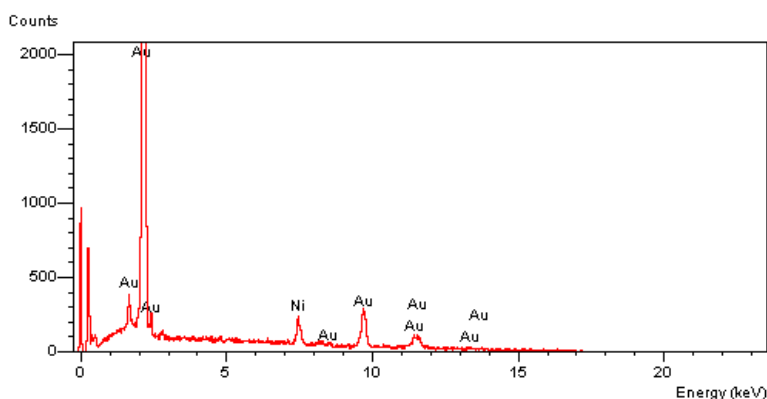
**Figura 5.** Medición del espesor del recubrimiento de níquel (a), el cual es de alrededor de 17μm, mientras que el espesor del recubrimiento de oro es de alrededor de 3μm (b).

La buena calidad de los recubrimientos de níquel y oro se comprobó con un análisis químico elemental realizado por el sistema EDX integrado al microscopio electrónico de barrido de la facultad de química de la UNAM. Los resultados del análisis químico realizado a los recubrimientos de níquel y oro se muestran en la Figuras 6 y 7.



**Figura 6.** Análisis químico elemental realizado al recubrimiento de níquel realizado sobre el acero inoxidable AISI 304.

Como se puede observar en la Figura 6, el recubrimiento de níquel cumple muy bien la función de proteger al acero inoxidable, ya que como se muestra en el análisis químico elemental el único elemento encontrado en el depósito fue níquel y no se aprecia hierro, cromo u otro metal presentes en la aleación del acero inoxidable.

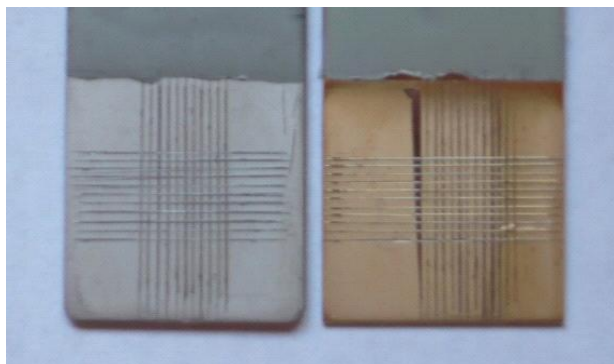


**Figura 7.** *Análisis químico elemental realizado al recubrimiento de oro realizado sobre el recubrimiento de níquel previamente depositado sobre el acero inoxidable AISI 304.*

De la misma manera que con el recubrimiento de níquel, el análisis químico elemental realizado sobre el recubrimiento de oro muestra la buena calidad del depósito y la protección efectiva que se hace al acero inoxidable. En el análisis los únicos elementos encontrados fueron oro y un poco de níquel, por lo que se puede asegurar que ambos recubrimientos protegerán adecuadamente al acero del ambiente corrosivo en que operarán las placas colectoras de corriente.

Para la realización de la prueba de adherencia se emplearon los recubrimientos realizados en áreas de 9cm<sup>2</sup>. Debido a la dureza de los recubrimientos de níquel y oro se tuvo que hacer el rayado de manera manual con un exacto, ya que con el dispositivo que se tenía planeado utilizar conforme la norma no fue posible lograr que el rayado llegara hasta el sustrato (acero inoxidable o níquel en su caso). El rayado se realizó manualmente en forma de cuadrícula con 11 líneas separadas una de otra por una distancia de 1 mm como se puede ver en la Figura 8.





**Figura 8.** Rayado realizado sobre los recubrimientos de níquel y oro hecho manualmente con una separación de 1mm entre cada línea. En el rayado que se hizo al recubrimiento de oro hubo un pequeño desprendimiento del mismo debido a un mal corte durante el rayado.

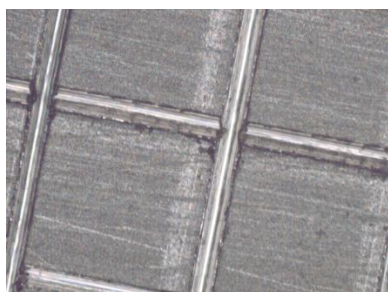
Los resultados de adherencia para los recubrimientos de níquel y oro sobre el acero inoxidable AISI 304 que se reportan en la Tabla 1, se obtuvieron en base a la clasificación establecida en la norma ASTM D-3359.

**Tabla 1.** Resultados de la prueba de adherencia realizada a los recubrimientos de níquel y oro.

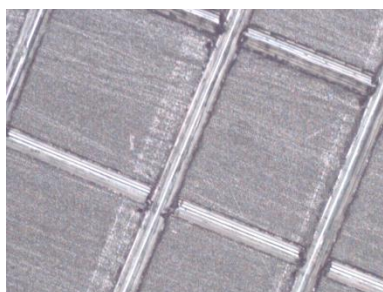
| Material                                 | Grado de adherencia |
|------------------------------------------|---------------------|
| Acero inoxidable AISI 304 + níquel       | 5B                  |
| Acero inoxidable AISI 304 + níquel + oro | 4B                  |

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que los valores de adherencia entre el acero inoxidable AISI 304 y el recubrimiento de níquel es muy bueno ya que no se observó ningún desprendimiento del recubrimiento (ver Figura 9). De igual manera, la adherencia entre el recubrimiento de oro y el níquel depositado previamente sobre el acero inoxidable AISI 304, muestra un buen nivel de adherencia ya que solamente se alcanzó a desprender un poco menos del 5% del recubrimiento de oro (ver Figura 10).

Cabe resaltar que el desprendimiento del recubrimiento de oro observado fue muy poco y que el recubrimiento de níquel quedó bien adherido al acero inoxidable. El desprendimiento del oro pudo haber sido producido por una preparación superficial inadecuada al momento de realizar el depósito de oro sobre el sustrato de níquel depositado previamente sobre el acero inoxidable, o por un esfuerzo producido al momento de preparar la muestra para la determinación de adherencia con la herramienta de corte con la cual fue hecho el rayado.

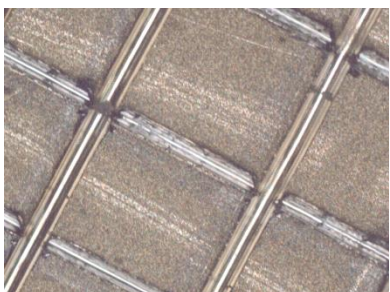


(a)

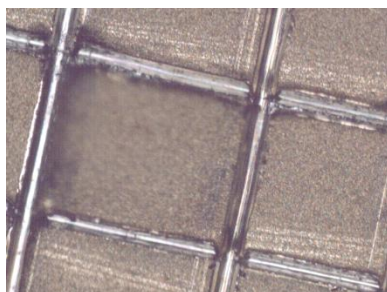


(b)

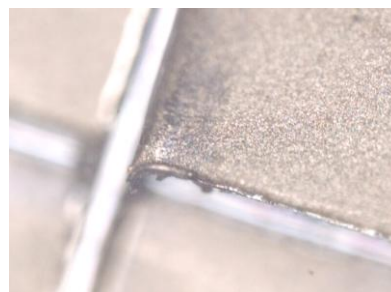
**Figura 9.** Fotografía del recubrimiento de níquel antes y después de la prueba de adherencia (a) y (b) respectivamente. Las fotografías se tomaron con un aumento de 10 veces y no se observa ningún desprendimiento del recubrimiento de níquel.



(a)



(b)

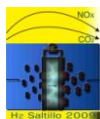


(c)

**Figura 10.** Fotografía del recubrimiento de oro antes y después de la prueba de adherencia (a) y (b) respectivamente. En la fotografía (b) se alcanza a apreciar un poco de desprendimiento del recubrimiento de oro en el borde del rayado y el cual se aprecia mejor en la fotografía (c) que se tomó con un aumento de 20 veces.

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

Los resultados de las mediciones de dureza realizados sobre los recubrimientos se obtuvieron en escala de Knoop que se muestran en la Tabla 2, son los valores promedio de 5 mediciones que se realizaron para cada recubrimiento y el acero inoxidable como lo establece la norma ASTM E-384.



**Tabla 2.** Resultados de dureza obtenidos para el acero inoxidable AISI 304 y los recubrimientos de níquel y oro.

| Material                  | Distancia de indentación ( $\mu\text{m}$ ) | Dureza (HK) |
|---------------------------|--------------------------------------------|-------------|
| Acero inoxidable AISI 304 | 28.85                                      | 427.30      |
| Recubrimiento de níquel   | 30.33                                      | 386.96      |
| Recubrimiento de oro      | 38.64                                      | 238.25      |

Es importante señalar que no fue posible medir la dureza del recubrimiento de oro en su sección transversal, ya que el espesor de recubrimiento es menor a las dimensiones del indentador. La dureza que se reporta para el recubrimiento de oro en la Tabla 2 se realizó de forma superficial.

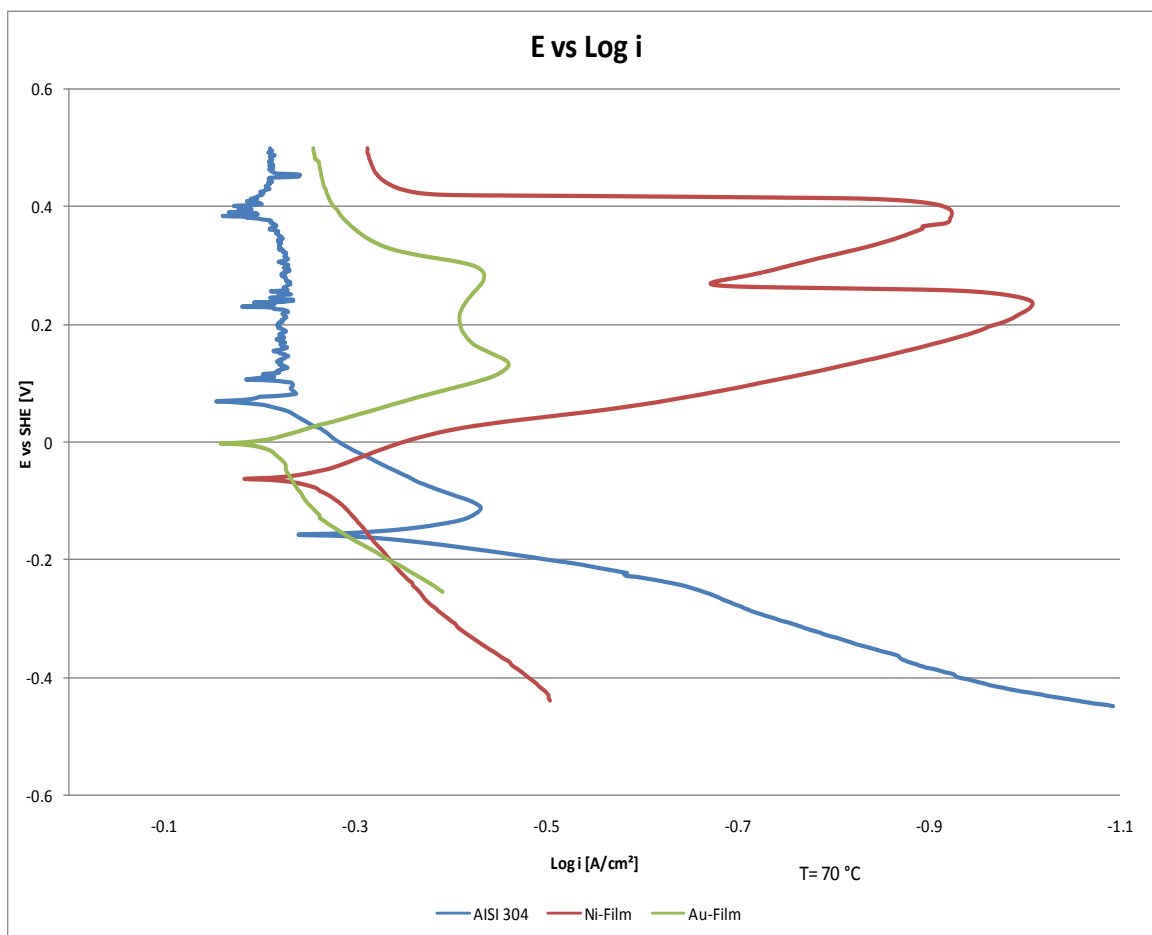
Los valores obtenidos pueden no reflejar la dureza “verdadera” de los recubrimientos obtenidos, sin embargo, los valores pueden ser útiles cuando se correlacionen con otras propiedades del recubrimiento como la resistencia al desgaste. La prueba de dureza puede servir como herramienta útil para el control del baño, particularmente en el caso de metales y aleaciones depositadas mediante la técnica de electrodeposición, en la cual la dureza será sensible a la composición del baño y otras variables importantes en el proceso, tales como la densidad corriente, la temperatura, y la agitación que determinan el tamaño de grano y morfología de los recubrimientos obtenidos.

### 3.1 Caracterización Electroquímica de los recubrimientos

En la Figura 11 pueden observarse las curvas de polarización que se obtuvieron en cada uno de los 3 materiales antes mencionados (AISI 304, AISI 304+ Ni-Film, AISI 304+ Ni-Film+ Au-Film) en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ .

Como puede observarse en la Figura 11, las curvas correspondientes a Au y Ni son muy similares. Ambas muestran potenciales de corrosión cercanos ( $-0.08\text{V}$  para Ni y  $0.0\text{V}$  para Au). Ambos metales muestran actividad a mayores potenciales con una primera etapa de pasivación seguida de una reactivación, mucho más pronunciada para el Ni. En una segunda pasivación ambos metales llegan a densidades de corriente del mismo orden de magnitud. Por otra parte, el acero inoxidable presenta una gran actividad a circuito abierto (mayor a Au y Ni), la cual disminuye a medida que se le lleva a potenciales más anódicos. En general todo el tiempo parece ir llegando a una pasivación similar en orden de magnitud a la corriente del Ni y del Au. Es de esperarse que el inoxidable eventualmente sufra picaduras en este medio ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y  $70^\circ\text{C}$ ). Otras pruebas electroquímicas serán necesarias para tener una mayor caracterización de estos materiales. Por ahora basta decir que el caso del contacto de este medio ácido con las placas colectoras es poco probable pero servirá de referencia, mientras que la presencia de agua desionizada podría estar en contacto con la superficie de las

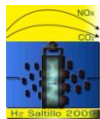
placas colectoras. En otras pruebas se emplearán técnicas como impedancia, pruebas potenciostáticas para tener una caracterización más completa.



**Figura 11.** Curvas de Polarización realizadas al acero inoxidable, al acero inoxidable con recubrimiento de níquel y al acero inoxidable con recubrimiento de níquel y oro empleando como electrolito una solución de  $H_2SO_4$  0.5 M a 70 °C.

#### 4.- Conclusiones

Se cuenta con un procedimiento para la electrodeposición de níquel que puede utilizarse en placas de acero inoxidable de diferentes tamaños, obteniendo buenas características físicas de este recubrimiento y altamente reproducible.



El tratamiento superficial y activación del sustrato es indispensable para garantizar una buena adherencia del recubrimiento de níquel sobre el acero inoxidable.

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

Con las curvas de polarización obtenidas no es suficiente para describir el comportamiento de los materiales estudiados, por lo que será necesario ampliar esta información con pruebas de impedancia y potenciostáticas para tener una caracterización más completa.

### 5.- Agradecimientos

Este trabajo se pudo llevar a cabo gracias a la financiación del Instituto de Investigaciones Eléctricas con el proyecto de infraestructura 12491. Asimismo, los autores expresamos nuestro agradecimiento al I.Q. Ivan Puente Lee de la facultad de química de la UNAM por su colaboración en la realización de la microscopía electrónica de barrido, al Dr. Arnoldo Bedolla del Centro de Investigaciones Metalúrgicas por la fabricación de los electrodos de níquel, al Dr. Isai Rosales del CIICAP-UAEM por la medición de dureza.

### 6.- Referencias

<sup>1</sup>Flores, H. J. Roberto, Aguilar, G. M. Tulio, VII congreso de la Sociedad Mexicana de Hidrogeno y Pilas de Combustible de la Sociedad Mexicana de Hidrogeno y pilas de combustible, 26 al 28 de septiembre, 2007, Chihuahua, México.

<sup>2</sup>D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1996.

<sup>3</sup>Lowenheim, Frederick A., Modern Electroplating, third edition, 1980, p. 287.

<sup>4</sup>Richard Holiday and Paul Goodman, *IEE Review*, May 2002.

<sup>5</sup>Flores, H. J. Roberto, Aguilar, G. M. Tulio, Fabricación de placas colectoras de corriente, Nota técnica, IIE, 2009.