



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

**DESARROLLO DE UN MATERIAL ABSORBENTE SOLAR DE NI-P CON
DEPÓSITO DE AG Y AL EMPLEANDO PVD.**

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA:

VÍCTOR OCTAVIO MARTÍNEZ HERNÁNDEZ

DIRIGIDO POR:

DR. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

Santiago de Querétaro, Querétaro, Enero, 2022.



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencias de la Energía

Desarrollo de un material absorbente solar de Ni-P con depósito de Ag y Al empleando PVD.

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta:

Víctor Octavio Martínez Hernández

Dirigido por:

Dr. Adrián Sosa Domínguez

Dr. Adrián Sosa Domínguez

Presidente

Firma

Dr. José Santos Cruz

Secretario

Firma

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Vocal

Firma

Dra. Lucero Gómez Herrera

Suplente

Firma

Dr. José de Jesús Pérez Bueno

Suplente

Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano

Director de la Facultad

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña

Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Enero 2022

Agradecimientos

Agradezco a Erika, Octavio y Diana, por su acompañamiento y apoyo a lo largo de mi vida, puntualmente en el periodo que comprende este trabajo de maestría. Asimismo, a los Doctores que impartieron asignaturas durante el programa, particularmente al Dr. Adrián Sosa Domínguez por el tiempo y los conocimientos compartidos que se verán plasmados en este trabajo. De igual manera a la Universidad Autónoma de Querétaro por las instalaciones y facilidades otorgadas en el desarrollo del mismo. Por último, quisiera agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por los fondos otorgados para esta investigación.

Índice General

Resumen.....	1
Abstract.....	2
1. Introducción.....	3
2. Antecedentes	6
2.1. Materiales absorbentes solares	6
2.2. Recubrimientos solares selectivos y no selectivos.....	6
2.2.1. Recubrimientos solares selectivos	8
2.2.2. Recubrimientos absorbentes intrínsecos	9
2.3. Recubrimientos superficiales texturados	9
2.4. Recubrimientos electroless	9
2.5. Recubrimientos Níquel – Fosforo.....	9
2.6. Ni-P baño ácido	11
2.7. Ni-P baño alcalino.....	11
2.8. Uniformidad del depósito.....	12
2.9. Estructura de recubrimientos Ni-P	12
2.10. Corrosión.....	13
2.11. Recubrimientos Ni-P negros absorbentes solares	13
2.12. Recubrimientos antireflectivos	15
2.13. Técnica PVD	16
2.14. Técnicas electroquímicas para evaluación de la corrosión.....	17
2.14.1. Curvas de polarización.....	17
2.14.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	18
3. Hipótesis.....	19
4. Objetivos.....	19
4.1. Objetivo general.....	19
4.2. Objetivos específicos.....	19
5. Metodología.....	20
5.1. Selección de acero y preparación de sustrato.....	20
5.2. Preparación de Ni-P vía electroless.....	20
5.3. Preparación de recubrimientos Ni-P negros.....	21
5.4. Depósito de plata por PVD.....	21
5.5. Depósito de Aluminio por PVD.....	22

5.6.	Técnicas de caracterización.....	22
5.6.1.	Difracción de rayos X.....	22
5.6.2.	Espectroscopia Raman.....	23
5.6.3.	Perfilometría Mecánica.....	23
5.6.4.	Microscopio digital.....	24
5.6.5.	Pruebas de corrosión.....	24
6.	Resultados y discusiones.....	25
6.1.	Difracción de rayos X.....	25
6.2.	Microscopio Raman.....	26
6.3.	Perfilometría mecánica.....	27
6.4.	Microscopio Digital.....	28
6.5.	Microscopia Electrónica de barrido.....	30
6.6.	Espectroscopia de reflectancia.....	35
6.7.	Análisis de curvas de Tafel.....	37
6.8.	Análisis de curvas corriente – potencial.....	38
6.9.	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	39
7.	Conclusiones.....	43

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de la energía primaria en México en 2016.(SENER 2016)	3
Figura 2. Irradiación solar en México (CONAGUA 2012).	4
Figura 3. Distribución espectral de radiación solar [25].	8
Figura 4. Diagrama esquemático de 5 revestimientos típicos de recubrimientos absorbentes solares [27].	8
Figura 5. Imagen transversal de FESEM para Ni-P [54].	14
Figura 6. Depósito de Ni-P por electroless.	21
Figura 7. Ataque ácido a recubrimientos de Ni-P.	21
Figura 8. Equipo PVD.	22
Figura 9. Difractómetro de Rayos X Bruker AXS.	22
Figura 10. Espectroscopio Raman DXR2.	23
Figura 11. Perfilómetro Veeco Dektak 6M.	23
Figura 12. Microscopio Digital KEYENCE VHX-5000.	24
Figura 13. Potenciostato marca BioLogic modelo VSP-300.	24
Figura 14. Difractograma para Ni-P, Ni-P negro, Ni-P negro + Ag, Ni-P negro + Ag +Al.	25
Figura 15. Espectro Raman del material obtenido.	26
Figura 16. Representación del escalón con dimensión de 7 nm para la capa de Ag.	27
Figura 17. Representación del escalón con dimensión de 5 nm para la capa de Al.	28
Figura 18. Imagen obtenida en microscopio para Ni-P a x2000 y en 3D.	28
Figura 19. Imagen obtenida en microscopio para Ni-P negro a x2000 y en 3D. ...	29
Figura 20. Imagen obtenida en microscopio para Ni-P negro + Ag a x2000 y en 3D.	29
Figura 21. Imagen obtenida en microscopio para Ni-P negro + Ag + Al a x2000 y en 3D.	29
Figura 22. Micrografía obtenida por SEM a) Micrografía del recubrimiento Ni-P, b) Espectro EDX del recubrimiento Ni-P y c) Mapeo elemental por EDX de recubrimiento Ni-P.	30
Figura 23. a) Micrografía obtenida por SEM de recubrimiento Ni-P negro, b) mapeo elemental por EDX correspondiente a: c) mapeo de Ni, d) mapeo de P, e) mapeo de C, y f) mapeo de O.	31
Figura 24. a) Micrografías obtenida por SEM de los recubrimientos Ni-P y espectros EDX para las capas de: a, b) Ni-P negro, c, d) Ni-P negro + Ag, e, f) Ni- P negro + Ag + Al.	32
Figura 25. a) Morfología obtenida por SEM de recubrimiento Ni-P negro + Ag, y mapeo elemental por EDX correspondiente a: c) mapa de Ni, d) mapeo de P, e) mapeo de Ag.	34
Figura 26. a) Morfología obtenida por SEM de recubrimiento Ni-P negro + Ag, y mapeo elemental por EDX correspondiente a: c) mapa de Ni, d) mapeo de P, e) mapeo de Ag, y f) mapeo de Al.	35
Figura 27. Espectros de reflectancia de los recubrimientos fabricados en la región del espectro Vis-NIR para a) Ni-P negro b) Ni-P negro + Ag c) Ni-P negro +Ag+Al.	35

Figura 28. Espectros de reflectancia de los recubrimientos fabricados en la región del espectro infrarrojo cercano y medio para a) Ni-P negro b) Ni-P negro + Ag c) Ni-P negro +Ag+Al.....	36
Figura 29. Curvas de polarización potenciodinámicas.....	37
Figura 30. Curvas de potencial – corriente mediante técnica LPR.	38
Figura 31. Diagramas de Nyquist para las capas del material.	40
Figura 32. Circuito eléctrico equivalente para Ni-P negro + Ag + Al en contacto con una solución 0.5 M de NaCl.	40
Figura 33. Gráfico comparativo de las velocidades de corrosión obtenidas por diferentes técnicas electroquímicas.....	42

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación de recubrimientos solares [9].	7
Tabla 2. Características de los recubrimientos Ni-P de acuerdo al porcentaje de fósforo.	11
Tabla 3. Propiedades físicas y mecánicas de recubrimientos Ni-P electroless.	13
Tabla 4. Componentes del baño ácido Ni-P.	20
Tabla 5. Condiciones de operación en baño ácido Ni-P.	20
Tabla 6. Distribución de elementos por capa de acuerdo a su porcentaje de peso.	33
Tabla 7. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de Tafel anódica y catódica de los recubrimientos.	38
Tabla 8. Resultados obtenidos de las curvas corriente – potencial.	39
Tabla 9. Parámetros electroquímicos obtenidos de la técnica EIS.	41
Tabla 10. Comparación de velocidades de corrosión en mmpy para las tres técnicas electroquímicas.	41

Resumen

La investigación en el ramo energético ha mostrado un gran desarrollo en las últimas décadas debido a la dependencia de los combustibles de origen fósil, para el desarrollo de las actividades cotidianas. Lo anterior ha llevado a buscar alternativas que satisfagan los requerimientos de combustible de una manera respetuosa con el medio. Actualmente el desarrollo de materiales capaces de aprovechar la energía solar, han sido de gran interés por su alta eficiencia y una gran rama de aplicaciones. En este trabajo se llevó a cabo el desarrollo de un material absorbente solar base Ni-P mediante la técnica electroless con un porcentaje de fósforo de 6%, la base para el recubrimiento de Ni-P fue acero al carbón 1018. Para el ennegrecimiento del recubrimiento Ni-P se utilizó una solución de ácido nítrico 9 M favoreciendo la formación de una capa de óxido de níquel con capacidades absorbentes solares. Una vez obtenido el recubrimiento Ni-P negro se llevó a cabo la aplicación de una capa de plata nanométrica mediante la técnica PVD (physical vapor deposition) con la finalidad de generar una capa selectiva solar para disminuir las pérdidas de energía por calor. Posteriormente se aplicó una capa de aluminio nanométrica aplicado por PVD que protegió al material contra la corrosión y de esta manera evitar la disminución de sus propiedades absorbentes solares y aumentar su vida útil. En este trabajo se logró desarrollar un material absorbente solar base Ni-P con sustrato de acero AISI 1018 con un porcentaje de absorción del 99%, además se aplicaron capas nanométricas de Ag y Al con espesores de 7 nm y 5 nm respectivamente con capacidades de absorción entre 91% y 93%. La capa nanométrica de Ag permitió mejorar las propiedades de absorción en el espectro solar y la disminución de absorción en la región del infrarrojo cercano y medio que comprende longitudes de onda desde 200 nm a 2400 nm, evitando pérdidas por calentamiento. Mientras que en la capa de aluminio disminuyó la velocidad de corrosión del material absorbente solar de 0.28 mmpy a 0.19 mmpy en comparación con el acero.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE:

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

Abstract

Research in the energy sector has shown great development in recent decades due to dependence on fossil fuels for the development of daily activities. This has led to the search for alternatives that satisfy fuel requirements in an environmentally friendly manner. Currently, the development of materials capable of harnessing solar energy has been of great interest due to its high efficiency and a wide range of applications. In this work, the development of a Ni-P based solar absorbent material was carried out using the electroless technique with a percentage of phosphorus of 6%, the base for the Ni-P coating was 1018 carbon steel. For the Ni-P coating, a 9 M nitric acid solution was used, favoring the formation of a nickel oxide layer with solar absorbing capacities. Once the black Ni-P coating was obtained, a layer of nanometric silver was applied using the PVD (physical vapor deposition) technique in order to generate a selective solar layer in order to reduce energy losses due to heat. Subsequently, a layer of nanometric aluminum was applied by PVD that protected the material against corrosion to avoid the decrease of its solar absorbing properties and increase its useful life. In this work, it was possible to develop a Ni-P-based solar absorbing material with AISI 1018 steel substrate with an absorption percentage of 99%, in addition, nanometric layers of Ag and Al were applied with thicknesses of 7 nm and 5 nm respectively with capacities of absorption between 91% and 93%. The nanoscale Ag layer made it possible to improve absorption properties in the solar spectrum and decrease absorption in the near and mid-infrared region, which includes wavelengths from 200 nm to 2400 nm, avoiding losses due to heating. While the aluminum layer decreased the corrosion rate of the solar absorbent material from 0.28 mmpy to 0.19 mmpy compared to steel.

STATEMENT OF STUDENT RESPONSIBILITY:

I declare that my own data obtained in this research were generated during the course of my thesis work in an ethical manner and that I report details necessary for the results of this thesis to be reproducible in eventual future research. Finally, this thesis manuscript is an original work in which any collaboration or textual citations presented in the document were declared and acknowledged.

1. Introducción

Los vertiginosos cambios en la forma de vida de la humanidad le han orillado a tener una dependencia energética, particularmente a los derivados de los combustibles fósiles, ya que, en la actualidad, más del 80% del suministro mundial de energía, proviene de los combustibles fósiles, es decir, el petróleo, el gas natural y el carbón. También en México, se emplearon durante los últimos años casi exclusivamente combustibles fósiles para la producción de energía, como se muestra en la figura 1. A nivel mundial, el petróleo proporciona un tercio de las necesidades energéticas globales, el carbón más de una cuarta parte y el gas natural más de un quinto[1]. El 20% restante es suministrado por la energía nuclear (6%) y las fuentes de energía renovables (13%). No obstante, los derivados de los combustibles fósiles, como ya es conocido, tienen dos grandes inconvenientes: en primer lugar, no se trata de una energía renovable, y segundo, son altamente contaminantes para el medio ambiente, previsiblemente las reservas de carbón se agotarán dentro de 150 años y las de petróleo y gas natural, dentro de 40 años. Las costosas prospecciones y los intereses políticos hacen temer que en los próximos años se producirá un creciente encarecimiento de los precios y que habrá cada vez mayores dificultades desabastecimiento[1].

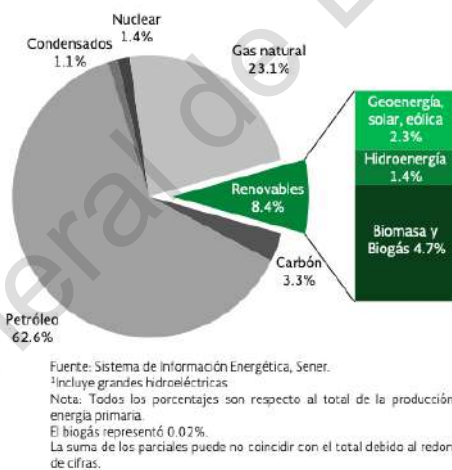


Figura 1. Estructura de la energía primaria en México en 2016.(SENER 2016)

Estos problemas han obligado a buscar alternativas a los combustibles fósiles. En los últimos años han surgido opciones, como lo son la energía geotérmica, energías provenientes del viento o del sol, energía nuclear, entre otras. Dichas energías se han considerado verdes y renovables, lo cuál las hace una alternativa a considerar, sólo que su principal problema es la baja eficiencia que estas producen, a comparación de los combustibles fósiles, y por otro lado el alto costo de producción que conllevan. Haciendo énfasis en la energía solar; siendo ampliamente abundante y accesible, puede ser una gran alternativa para sustituir gradualmente a los combustibles fósiles[1].

El sol irradia energía en forma de ondas electromagnéticas en el intervalo espectral de 0,2 a 2 μm . Esta radiación corresponde aproximadamente a la distribución espectral de energía de un cuerpo a una temperatura de 6000 K.

En el límite superior de la atmosfera la densidad de energía a una distancia media de la tierra al sol supone unos 1,35 KW/m. Al atravesar la atmosfera terrestre la radiación solar directa disminuye por reflexión, absorción y dispersión, modificándose su composición espectral. Por término medio llegan a la superficie terrestre aproximadamente 2/3 de las radiaciones extraterrestre[2].

Una parte de esta radiación llega directamente sin dispersión a la superficie terrestre; la otra, como radiación difusa. La relación de ambas depende de la situación geográfica, de la hora del día y de la estación del año, así como de las condiciones metereológicas. De acuerdo al reporte de 2012 de la CONAGUA, México goza de una situación privilegiada en cuanto a irradiación solar, con un promedio anual de 5.3 kW/m² por día, como se aprecia en la Figura 2.

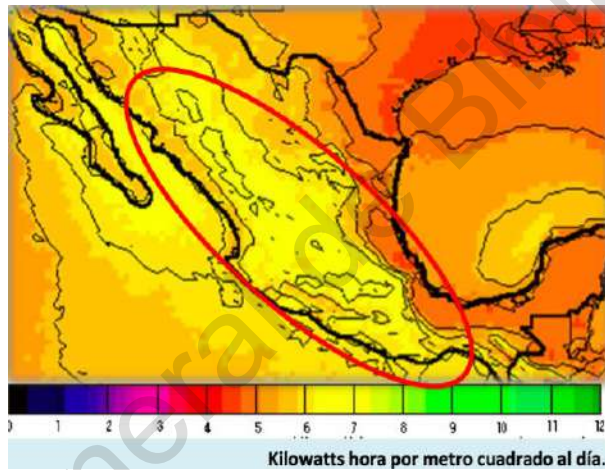


Figura 2. Irradiación solar en México (CONAGUA 2012).

Por lo que actualmente existen nuevas tecnologías, con perspectivas de rápida realización técnica que ofrecen la utilización de la energía solar para la obtención de energía térmica en intervalo de temperaturas moderadas. Lo que da cabida a los materiales absorbentes solares, que son dispositivos que permiten que la radiación solar pase a través de ellos y bloqueen la emisión de radiación térmica de longitud de onda más larga.[2] Por lo tanto, ayudan a capturar la energía de la radiación para lograr altas temperaturas. Una manera eficaz de maximizar el aprovechamiento de la radiación solar es aplicar recubrimientos de algunos materiales específicos sobre la superficie del absorbente a los cuales se les denomina recubrimientos selectivos solares, éstos tienen una absorptividad y emisividad particular en diferentes regiones espectrales lo que los hace ideales para conseguir una máxima eficiencia de absorción. En los últimos años, se han realizado muchos esfuerzos para conseguir recubrimientos absorbentes de energía solar con alto rendimiento y buena estabilidad térmica, por ello se en el

desarrollo de este trabajo se propone un material selectivo solar el recubrimiento de Ni-P negro[2].

La radiación solar, que se describió previamente, al incidir sobre los materiales selectivos solares ya sean de Ni-P negro, o algún otro, tendrán absorptividad y emisividades particulares, para incrementar la eficiencia de absorción en el material se realiza un depósito de plata que deja una capa milimétrica antireflectiva que permite aumentar la eficiencia del material.

La exposición de las superficies absorbentes solares a altas temperaturas y alta humedad en medios ácidos y salinos puede ocasionar severos daños por la corrosión, por lo que se de igual manera se estudia el recubrimiento de materiales como la sílice que por sus propiedades será depositado para prevenir la corrosión y aumentar la vida útil del material absorbente solar. Razón por la que se va a integrar un recubrimiento de alúmina al material absorbente solar de Ni-P negro[2].

2. Antecedentes

2.1. Materiales absorbentes solares

El estudio y desarrollo de materiales absorbentes solares ha tenido un gran avance en las últimas décadas, gracias su amplio campo de aplicación. La característica mas importante de un material absorbente solar es que tiene una absorción selectiva, lo que implica que tienen una amplia absorbancia solar ($\alpha_{sol} > 0.95$) en el espectro UV-Vis-NIR (0.3–2.5 μm) y una baja emisividad térmica ($\epsilon < 0.1$) en la región infrarroja (2.5–25 μm). La eficiencia de absorción solar puede ser calculada de acuerdo a $\eta = \alpha - \epsilon$ o $\eta = \alpha / \epsilon$ radio, y el mayor radio [3,4].

La vida útil y la estabilidad térmica son parámetros críticos de los absorbentes solares para aplicaciones de alta temperatura. Los recubrimientos están expuestos a un flujo solar altamente concentrado y sufren fuertes impactos térmicos durante el día y la noche, uno de los factores de envejecimiento más importantes, ya que la alternancia entre el día y la noche e incluso lo nublado pueden generar fuertes variaciones del flujo solar causando choques térmicos a los recubrimientos absorbentes [5,6].

La lluvia ácida, la niebla salina, la humedad alta, la sequía, el suelo salino, el polvo, contaminantes del aire, el smog, etc.

Después de años de esfuerzos, se ha acumulado abundante experiencia en la investigación y la preparación de recubrimientos absorbentes solares de alto rendimiento [7,8].

2.2. Recubrimientos solares selectivos y no selectivos

Una manera eficaz de maximizar el aprovechamiento de la radiación solar es aplicar recubrimientos de algunos materiales específicos sobre la superficie del absorbente. Los recubrimientos se clasifican ampliamente como recubrimientos no selectivos y recubrimientos solares selectivos, como se muestra en la Tabla 1. Las propiedades ópticas como la reflectividad, la absorptividad, la emisividad, etc. de recubrimientos no selectivos son espectralmente uniformes, lo que implica que las características ópticas de tales revestimientos son independientes de la longitud de onda en un intervalo de longitud de onda particular. Estos recubrimientos tienen una selectividad solar pobre y también son térmicamente inestables a una temperatura elevada dando como resultado una pobre eficiencia del absorbedor. Uno de los ejemplos para recubrimientos no selectivos es la pintura negra ordinaria aplicada sobre la superficie de los absorbedores. Aumenta tanto la absorptividad como la emisividad. En aplicaciones térmicas solares, un recubrimiento debe tener una alta capacidad de absorción, pero una baja emisividad, de modo que retiene la energía térmica atrapada. Esto limita la aplicabilidad de recubrimientos no selectivos para la tecnología de conversión solar térmica [9].

Tabla 1. Clasificación de recubrimientos solares [9].

Recubrimientos solares	
Recubrimiento selectivo	Recubrimiento no selectivo
Propiedades ópticas son independientes de la longitud de onda.	Propiedades ópticas son dependientes espectralmente.
Absorbidad: 97-98%	Absorbidad: 97-98%
Emisividad: 89-90%	Emisividad: 89-90%
Ejemplo: Pinturas negras.	Ejemplo: Pinturas negras.

Los recubrimientos selectivos solares, por otra parte, tienen absorptividad y emisividad diferentes en diferentes regiones espectrales. Significa que las propiedades ópticas son espectralmente dependientes. De la ley de Stefan-Boltzmann la energía emitida por un cuerpo es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura absoluta. También, de la ley de Planck, la energía fotónica de la radiación es inversamente proporcional a la longitud de onda. Esto significa que un cuerpo a alta temperatura emitirá radiación térmica a una longitud de onda más corta y viceversa [9]. Por lo tanto, la radiación solar entrante tiene una longitud de onda más corta y la radiación térmica emitida por la superficie del absorbente tendrá una longitud de onda más larga. Los recubrimientos solares selectivos permiten que la radiación solar entrante pase a través de ella y bloqueen la emisión de radiación térmica de longitud de onda más larga. Por lo tanto, ayudan a capturar la energía radiactiva para lograr altas temperaturas. Hay muchos tipos de recubrimientos basados en diferentes mecanismos de absorción tales como trampa de luz, recubrimientos particulados, capas semiconductor-metálicas, películas multicapa, efectos de tamaño cuántico y absorción intrínseca. Además de tener una estabilidad térmica a largo plazo, estos recubrimientos deben tener una alta capacidad de absorción en el rango espectral de 0,3-2,5 μm y baja emisividad en el rango del infrarrojo lejano (0,7 μm en adelante) para un rango de temperatura de funcionamiento dado [10]. La característica óptica de un recubrimiento se define en términos de "selectividad solar", que es la relación entre la absorptividad solar y la emisividad a una temperatura dada. Mejorando la característica óptica y haciéndola térmicamente estable a altas temperaturas, con el tiempo aumentará la temperatura del fluido de trabajo, mejorando así la eficiencia general de los colectores solares.

En la naturaleza, no hay materiales absorbentes intrínsecos perfectos que puedan ser utilizados directamente como recubrimientos absorbentes solares. En los últimos años, se han realizado muchos esfuerzos para conseguir recubrimientos absorbentes de energía solar con alto rendimiento y buena estabilidad térmica [11].

Los recubrimientos absorbentes solares a base de nitruros, óxidos y oxinitruros de metales de transición también juegan un papel importante en aplicaciones de temperatura media a alta debido a sus excelentes propiedades ópticas [12]. Según la teoría de bandas, el proceso de absorción de los recubrimientos

absorbentes solares es que los electrones de la banda de valencia absorben energía de los fotones y luego saltan de la banda de valencia a la banda de conducción. La única condición es que la energía de los fotones no sea menor que la brecha de la banda prohibida. Los metales de transición (por ejemplo, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Zr, Mo, etc.) tienen anchuras de banda prohibidas ideales y después del oxígeno, dopaje con nitruro, se convierten en excelentes materiales absorbentes [11].

El rango espectral de la radiación solar es muy amplio, la energía se concentra principalmente en el rango de ultravioleta, visible e infrarrojo cercano (0.3-3 μm). La longitud de onda de la radiación térmica del absorbente es mayor que 3 μm . Entonces, si un recubrimiento absorbente selectivo absorbe toda la radiación solar dentro del rango de UV-Vis-NIR y refleja toda la radiación térmica del sustrato, este se llama recubrimiento absorbente selectivo ideal [12]. La Figura 3 muestra claramente la relación de cuatro espectros importantes, es decir, el espectro ideal de absorción selectiva solar, el espectro de radiación del cuerpo negro, el espectro de absorción selectiva solar real y el espectro de radiación solar (AM 1.5).

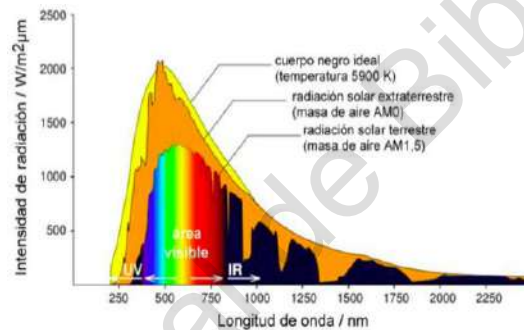


Figura 3. Distribución espectral de radiación solar [25].

2.2.1. Recubrimientos solares selectivos

Los recubrimientos absorbentes solares se pueden clasificar en cinco tipos distintos: a) Recubrimientos absorbentes intrínsecos, b) Recubrimientos en tándem semiconductor-metal [13], c) Recubrimientos superficiales texturados [14,15], d) Pilas de interferencia de capas múltiples [16,17]. Sus estructuras se muestran en la Figura 4. Los métodos de preparación se pueden dividir en métodos físicos y químicos, incluyendo: depósito físico de vapor (PVD) [18-21], depósitos químicos en fase vapor (CVD) [22,23], recubrimientos electroquímicos [24,25] y síntesis química acuosa [14,26].

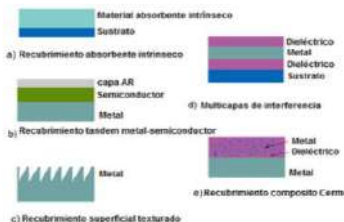


Figura 4. Diagrama esquemático de 5 revestimientos típicos de recubrimientos absorbentes solares [27].

2.2.2. Recubrimientos absorbentes intrínsecos

Los recubrimientos absorbentes intrínsecos, cuya absorción selectiva es una propiedad intrínseca de estos materiales, son estructuralmente más estables, pero ópticamente menos eficaces. Estos materiales se encuentran principalmente en metales de transición y semiconductores [27]. Sus niveles de energía (gap) son apropiadas para absorber fotones de luz visible. No son candidatos ideales directamente utilizados como recubrimientos absorbentes solares, sino que son candidatos ideales como un componente de capas múltiples y recubrimientos compuestos en absorbentes solares de alta temperatura.

2.3. Recubrimientos superficiales texturados

Las superficies texturizadas adecuadas pueden mejorar la absorción solar reflejando y absorbiendo repetidamente la radiación solar [28]. Debido a que la selectividad solar está relacionada con las desviaciones medias de altura y la distancia de autocorrelación a la longitud de onda [29], por lo que la absorción solar deseable puede lograrse modificando la microestructura superficial [30]. Los materiales con alta absorción intrínseca pueden mejorar aún más la absorción solar tallando la superficie texturada. Esto se debe a que las estructuras texturizadas de ranuras, agujas, dendritas y porosas con la orientación adecuada son las principales formas de mejorar la absorción solar [27].

2.4. Recubrimientos electroless

En la segunda mitad del siglo XIX, surgió un método que revolucionó la manera en como se desarrollan los recubrimientos, a través de Brenner y Riddell. Dándose a conocer como “recubrimiento sin corriente” o “Electroless”, debido a que este método no requiere electricidad. Con el paso del tiempo se fue convertido en un tema de investigación y desarrollo, debido a su campo ampliamente aplicable [31].

El proceso de depósito sin corriente implica colocar un sustrato, comúnmente conocido como electrodo de trabajo, en un baño para obtener el depósito deseado a través de reacciones complejas. El recubrimiento sin corriente es un proceso autocatalítico o reducción química de iones metálicos y posterior deposición sobre un sustrato. En este proceso, los iones metálicos son aceptores de electrones que reaccionan con los electrones donados. El catalizador es la muestra que acelera la reacción química no electrolítica que permite la oxidación del agente reductor. Para simplificar la transferencia de electrones, los iones metálicos y el agente reductor deben adsorberse sobre la superficie catalítica [32].

2.5. Recubrimientos Níquel – Fosforo

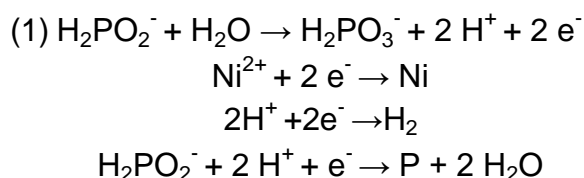
Los recubrimientos de níquel, que no necesitan corriente, han adquirido una importante influencia en el sector comercial. Con la técnica de deposición sin corriente se están depositando una amplia gama de metales como; níquel, cobre, oro, plata, paladio y cobalto. Los usos en la industria del níquel no electrolito,

especialmente la aleación níquel/fosforo han ido en aumento durante la segunda década del siglo XXI debido a sus propiedades. La deposición autocatalítica de níquel prácticamente puro, empleando hidracina como agente reductor se conoce desde hace años, no obstante, se ha desarrollado poco industrialmente. Por otro lado, las aleaciones de níquel/fósforo (Ni-P), incluso de Boro, son relacionadas automáticamente con el termino *electroless* porque el 95% de las producciones son de esas aleaciones. A lo largo de las ultimas décadas los recubrimientos electroless han sido estudiados en su mayoría por sus aplicaciones en ingeniería, tecnología de separación, purificación, entre otras[32].

Sobre los recubrimientos de Ni-P, existen puros y compuestos, estos últimos con partículas de una segunda fase donde son homogéneamente dispersas poseen una resistencia al desgaste y a la corrosión considerada excelente, asimismo son considerados para ser usados en las industrias; petroquímicas, gas y petróleo, procesamiento de alimentos herramientas de corte, aeroespacial, automotriz, electrónica, textil, etc[32].

El níquel no electrolítico, no es un metal puro, debido a que incluye otros elementos derivados del agente reductor, como lo son el fósforo o boro, o elementos como talio, cadmio o plomo derivados de otros aditivos para el baño ácido. De igual manera, los avances en los depósitos ricos en fósforo en baño ácido a finales del siglo XX, dieron una mayor resistencia al desgaste y corrosión que los producidos bajo condiciones alcalinas, sin estabilizadores de metales pesados. Estos recubrimientos tienen similitud con estructuras vítreas amorfas y consisten en cristales extremadamente pequeños del orden de 5 nm.

El mecanismo de reducción de iones metálicos por hipofosfito tiene ventaja implica dos reacciones, lo que indica que los iones de hipofosfito, se oxidan catalíticamente y los iones de níquel se reducen en la superficie catalítica. Parte de hidrogeno liberado se absorbe en la superficie catalítica, donde ocurre una reacción anódica. El ion de níquel en la superficie del catalizador reduce, debido al hidrogeno activo absorbido, esta nueva reacción es del tipo catódica [31]. El mecanismo del recubrimiento de níquel-fósforo sin corriente no ha sido completamente dilucidado. La investigación a largo plazo ha producido un par de modelos, en general, como: los modelos químicos y los modelos electroquímicos en los cuales los procesos están divididos en regiones anódicas y catódicas. El siguiente modelo propuesto es uno que incluye solo reacciones electroquímicas, la reacción anódica con producción de electrones y las reacciones catódicas (reducción de níquel, hidrogeno y iones hipofosfito) [30,31]:



Tales reacciones sugieren que la concentración del ion níquel en solución sería esencialmente afectada por la velocidad de deposición del recubrimiento. Sin

embargo, de acuerdo a trabajos experimentales la concentración del ion níquel no es el factor que podría determinar de manera significativa la velocidad de deposición de la capa de Ni-P.

Gould *et al.* [32] y Marshall [33] han encontrado que la reacción de deposición o depende necesariamente de la reducción química, pero es controlado por un mecanismo electroquímico. En esta teoría del potencial químico, el mecanismo de deposición sin corriente se interpreta en términos de reacción parcial anódica y catódica [34]. Una pequeña fracción de hidrogeno absorbido, reduce una mínima cantidad de hipofosfito a agua, ion hidróxido y fósforo. La mayor parte del hipofosfito presente se oxida catalíticamente a ortofosfato y a hidrogeno gaseoso independientemente de la deposición del níquel y del fósforo. En general, se requiere 1 kg de hipofosfito de sodio para reducir 200 g de níquel, para un rendimiento promedio del 37% [35, 36].

El mecanismo de recubrimiento de Ni-P por electroless, no ha sido completamente aclarado. Motivo por el que la investigación a largo plazo ha producido un par de modelos, en general, como: los modelos químicos y los modelos electroquímicos en los cuales los procesos están segmentados en regiones anodinas y catódicas. La teoría química se basa en la suposición de que la transferencia de electrones es hecha directamente por las moléculas que reaccionan. Por otro lado, está la teoría electroquímica que supone que el proceso de deposición de metales no electrolitos consiste en el funcionamiento de una celda eléctrica en la que la oxidación del hipofosfito procede sobre el ánodo mientras que la reducción y liberación de níquel, fosfato e hidrogeno ocurre en el cátodo [37].

2.6. Ni-P baño ácido

Las soluciones acidas calientes tienen ventaja sobre las soluciones alcalinas. Un baño ácido caliente de níquel sin corriente, es utilizado exclusivamente para realizar un depósito relativamente grueso sobre metales[37]. Los recubrimientos obtenidos de soluciones acidas son de mejor calidad y la solución del baño es más estable durante el depósito. El fósforo contenido puede ser controlado fácilmente. Incluso se puede clasificar de la siguiente manera, como se muestra en la Tabla 2:

Tabla 2. Características de los recubrimientos Ni-P de acuerdo al porcentaje de fósforo.

Cantidad de fosforo (%)	Características del recubrimiento
3-5% (Bajo fósforo)	Tienen excelente resistencia al desgaste y a la corrosión en sosa cáustica concentrada.
6-9% (Medio fosforo)	Brindan buena protección a la corrosión y resistencia a la abrasión suficiente para numerosas aplicaciones. El baño de depósito trabaja económicamente.
10-14% (Alto fosforo)	Muestra una alta ductilidad y resistencia a la corrosión. Particularmente posee resistencia a la corrosión contra cloruros y simultáneamente a la tensión mecánica [88]

La desventaja principal de la solución alcalina es su inestabilidad, que es bastante alta a una temperatura superior a los 90°C, donde el pH del baño disminuye repentinamente debido a la pérdida de amoníaco. Respecto a la ventaja principal, se puede hablar de que el baño alcalino a baja temperatura es conveniente para depositar el níquel sobre plásticos, Los depósitos proveen una solubilidad considerada buena para la industria electrónica. No obstante, baja resistencia a la corrosión, baja adhesión al acero y dificulta el procesamiento de aluminio, debido a sus altos valores de pH. La velocidad de depósito es mucho más dependiente de la temperatura y también el baño alcalino encuentra poco uso industrial para recubrimientos con un mayor grosor. Asimismo, la descomposición repentina del baño, es el principal problema en el depósito de níquel electroless, el cual genera un incremento en los costos de operación del proceso y la generación de residuos peligrosos para el medio ambiente[38].

2.8. Uniformidad del depósito

Esta es una propiedad física importante y una ventaja significativa del proceso de níquel por electroless. Esta es la habilidad de producir espesores uniformes sobre partes con geometrías y formas complejas [38, 39]. El efecto típico de densidad de corriente asociado con un recubrimiento electrolítico no es un factor en un recubrimiento sin corriente; los bordes afilados y otras formas caprichosas son rápidamente recubiertos para obtener espesores uniformes con el proceso de níquel sin corriente. La electrodeposición permite excesivas proyecciones y operaciones de acabado y pulido en bordes. Los depósitos sin corriente evitan estos inconvenientes.

2.9. Estructura de recubrimientos Ni-P

Los recubrimientos son una mezcla de níquel amorfo y microcristalino en un nivel de bajo y medio fósforo, pero este es totalmente amorfo cuando el contenido de fósforo es alto. Los productos finales de los depósitos después de un calentamiento a 800°C son todas mezclas de Ni₃P y una fase estable de níquel f.c.c. [40,41]. Fases metaestables intermediarias tales como NiP₂ y Ni₁₂P₅ pueden formarse con contenidos de fósforo medio y alto después de la formación de la fase estable Ni₃P. Ni-P comienza a cambiar su estructura por arriba de 220-260°C, y los depósitos comienzan a cristalizar y perder su estructura amorfa. Fosfito de níquel (Ni₃P) se forma primero dentro de la aleación cuando la temperatura se eleva a 320°C. Este alcanza su estructura de máxima cristalización después del calentamiento a una temperatura de 400°C por 1 hora, donde se espera la máxima resistencia a la corrosión, dureza y resistencia al desgaste. En recubrimientos con más de 9% de fósforo, una matriz de fosfito de níquel (Ni₃P) se forma mientras que el níquel casi puro es la fase dominante en depósitos con menor contenido de fósforo. Para evitar el color azul en las muestras tratadas térmicamente, eso es debido a la capa de óxido combinada con el aire, se deben guardar en horno de vacío. La muestra tratada con calor dará mayor dureza y resistencia al desgaste, pero reducirá la resistencia a la corrosión [42]. Las

propiedades físicas y mecánicas de recubrimientos Ni-P sin corriente son resumidas en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades físicas y mecánicas de recubrimientos Ni-P electroless.

Propiedad	3-4% P	6-9% P	11-12% P
Estructura	Microcristalina	Microcristalina y amorfa	Amorfa
Tensión externa (MPa)	-10	40	-20
Liquidus (°C)	1275	1000	880
Densidad (g/cm ³)	8.6	8.1	7.8
Coefficiente de expansión térmica (mm/m °C)	12.4	13	12
Resistividad eléctrica (ohm cm)	30	75	100
Conductividad térmica (W/cm K)	0.6	0.05	0.08
Calor específico (J/Kg K)	1000	-	460
Coercividad magnética (A/m)	10000	110	0
Fuerza de tensión (MPa)	300	900	800
Ductilidad (elongación %)	0.7	0.7	1.5
Modulo de elasticidad (GPa)	130	100-120	170

2.10. Corrosión

La aplicación más generalizada más destacada de depósito de níquel sin corriente es proporcionar protección contra la corrosión en una gran variedad de ambientes corrosivos [48]. El recubrimiento de níquel sin corriente es noble como el acero y el aluminio. Este protege el sustrato proporcionando un recubrimiento de barrera libre de poros. Debido a su naturaleza amorfa y pasividad en alto fósforo, la resistencia a la corrosión del recubrimiento es excelente en muchos ambientes, superior a la del níquel puro o aleaciones de cromo. Aleaciones amorfas tienen una mejor resistencia a la corrosión que la correspondiente a la presentada por materiales policristalinos. Las aleaciones que contienen alto fósforo son más resistentes al ataque que aquellos con bajos contenidos de fósforo en ambientes ácidos o neutros [32]. Las aleaciones que contienen bajo fósforo (3-4%) son más resistentes a ambientes fuertemente alcalinos que los depósitos de alto fósforo [49] y altas temperaturas [52,53]. Tratamientos térmicos sobre depósitos de níquel sin corriente comienzan formando fosfuro de níquel alrededor de 250°C, reduciendo el contenido de fósforo del material restante. Esto reduce la resistencia a la corrosión de los recubrimientos.

2.11. Recubrimientos Ni-P negros absorbentes solares

Los recubrimientos negros, son ampliamente usados en los convertidores fototérmicos, materiales absorbentes, instrumentos ópticos, sensores y recubrimientos decorativos. Hasta ahora, los recubrimientos negros han sido fabricados generalmente por electrodisposición, o por métodos de deposición por vapor, como fuese, un recubrimiento negro ampliamente eficiente puede ser obtenido por técnicas químicas y electroquímicas, grabado u oxidación anódica

con recubrimiento de níquel - fósforo obtenido por electroless mencionado en paginas anteriores, en electrolitos ácidos.

La parte principal del colector utilizada para la producción de energía solar es el absorbedor y la superficie absorbente negra la cual se puede producir por deposición de una película apropiada sobre un sustrato metálico. La superficie absorbente puede ser selectiva o no selectiva. Se puede conseguir una superficie selectiva aplicando un recubrimiento delgado de alta capacidad de absorción sobre una superficie metálica de baja emisividad [54]. Los recubrimientos selectivos solares ideales deben tener una alta capacidad de absorción en la región visible y baja emisividad en las regiones del infrarrojo cercano y medio del espectro solar [55]. La superficie absorbente se puede obtener a partir de un depósito electrofítico y sin corriente atacando la superficie utilizando soluciones ácidas oxidantes.

En general, la apariencia metálica café/negra de piezas de níquel negro depositado sin corriente se obtiene mediante tratamiento de ennegrecido. Debido a la presencia de contenido de fósforo, el depósito de níquel no electrofítico es fácil de atacar por un ácido oxidante para obtener la superficie negra. El ennegrecimiento del depósito de níquel sin corriente se obtiene, cuando el depósito se sumerge en una solución de ácido nítrico (9 M). El ennegrecimiento resulta en la formación de agujeros visibles en primer lugar en los límites entre los diferentes nódulos y luego en toda la superficie de depósito sobre la aleación de titanio, como puede observarse en la Figura 5. Esta estructura producida por el ataque selectivo atrapa la luz y es capaz de absorber más del 99% de luz en la región solar (0.3-2 μm). Además, estas superficies son sumamente adecuadas para mejorar la absorción de detectores térmicos y minimizar el efecto de luz dispersa en instrumentos ópticos y sensores. El espesor óptimo de 35 \pm 5 μm de depósito de níquel sin corriente es necesario para lograr altas propiedades ópticas por el ennegrecimiento[55].

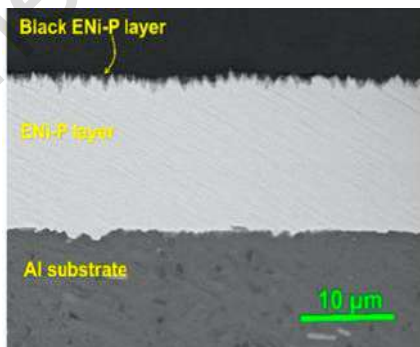


Figura 5. Imagen transversal de FESEM para Ni-P [54].

Los recubrimientos negros, son ampliamente usados en los convertidores fototérmicos, materiales absorbentes, instrumentos ópticos, sensores y recubrimientos decorativos. Hasta ahora, los recubrimientos negros han sido fabricados generalmente por electrodisposición, o por métodos de deposición por vapor, como fuese, un recubrimiento negro ampliamente eficiente puede ser obtenido por técnicas químicas y electroquímicas, grabado u oxidación anódica

con recubrimiento de níquel/fósforo obtenido por electroless mencionado en paginas anteriores (denominado ENi-P), en electrolitos ácidos[53].

La parte principal del colector utilizada para la producción de energía solar es el absorbedor y la superficie absorbente negra la cual se puede producir por deposición de una película apropiada sobre un sustrato metálico. La superficie absorbente puede ser selectiva o no selectiva. Se puede conseguir una superficie selectiva aplicando un recubrimiento delgado de alta capacidad de absorción sobre una superficie metálica de baja emisividad [54]. Los recubrimientos selectivos solares ideales deben tener una alta capacidad de absorción en la región visible y baja emisividad en las regiones del infrarrojo cercano y medio del espectro solar [55]. La superficie absorbente se puede obtener a partir de un depósito electrolítico y sin corriente atacando la superficie utilizando soluciones ácidas oxidantes.

En general, la apariencia metálica café/negra de piezas de níquel negro depositado sin corriente se obtiene mediante tratamiento de ennegrecido. Debido a la presencia de contenido de fósforo, el depósito de níquel no electrolítico es fácil de atacar por un ácido oxidante para obtener la superficie negra. El ennegrecimiento del depósito de níquel sin corriente se obtiene, cuando el depósito se sumerge en una solución de ácido nítrico (9 M). El ennegrecimiento resulta en la formación de agujeros visibles en primer lugar en los límites entre los diferentes nódulos y luego en toda la superficie de depósito sobre la aleación de titanio, como puede observarse en la Figura 5. Esta estructura producida por el ataque selectivo atrapa la luz y es capaz de absorber más del 99% de luz en la región solar (0.3-2 μm). Además, estas superficies son sumamente adecuadas para mejorar la absorción de detectores térmicos y minimizar el efecto de luz dispersa en instrumentos ópticos y sensores. El espesor óptimo de 35 \pm 5 μm de depósito de níquel sin corriente es necesario para lograr altas propiedades ópticas por el ennegrecimiento.

2.12. Recubrimientos antireflectivos

La tecnología de antirreflexión (AR por sus siglas en ingles), ha sido ampliamente aplicada en las ramas de componentes ópticos, celdas solares, pantallas planas de LED, para incrementar la trasmittancia de la luz incidente y para prevenir disturbios ocasionados por luz externa. Básicamente el rol de los recubrimientos antireflectivos es destruir la interferencia de la luz reflejada entre el recubrimiento de exposición al aire y el recubrimiento del sustrato, el índice de reflexión (nf) y el espesor del recubrimiento antirreflejante (d), debe satisfacer dos criterios:

$$nf = \sqrt{n_0 n_s} \quad (1)$$

$$d = \lambda_0 / 4nf \quad (2)$$

Donde nf, n₀ y n_s son índices reflexivos del material antireflectivo, aire y sustrato respectivamente [60,61]. Desde los índices reflectivos de los sustratos del vidrio y plásticos transparentes con valores de 1.52 aproximadamente, el índice reflectivo de la capa antireflectiva en un sustrato de vidrio debe ser de 1.22 para encontrar

cero reflectancias en un específico ancho de onda. La estrategia de introducir nanoporosidades en los recubrimientos antirreflejantes es una manera efectiva de obtener el bajo índice de reflexión de 1.22.

La lámina con poros antirreflexivos con menos de unos pocos cientos de espesores nanométricos pueden eficientemente evadir la luz esparcida porque el tamaño del nanoporo es mucho más pequeño que la luz visible [62]. Para aplicaciones de pantallas planas y componentes ópticos, este tipo de recubrimientos antirreflejantes no solo incrementa la transmitancia de luz, sino que también remueve las imágenes borrosas o de baja calidad. Como sea, estos recubrimientos con dispersión de luz son mejores en aplicaciones como las celdas solares y las luces LED. La dispersión de luz en las celdas solares desde el recubrimiento antirreflexivo puede recorrer una mayor distancia antes de la reflexión por lo que se facilita el proceso de la absorción de la luz por la capa fotoactiva, lo cual permite la reducción en el espesor de la capa activa del material y mejora la eficiencia en la conversión y disminuye los costos de producción de las celdas solares[61].

Como se ha visto previamente, un nivel de corrosión aceptable, su resistencia al desgaste, excelente dureza y la uniformidad del níquel fósforo, un recubrimiento hecho de Ni-P, es un candidato muy conocido en varias industrias, el proceso de engrandecimiento involucra la formación de óxidos de níquel (NiO y Ni₂O₃) y cavidades en la superficie, los cuales son responsables de la absorbancia de la luz incidente [59].

Una porción de la luz incidente es reflejada cuando se propaga cuando atraviesa la frontera de dicho material, entre dos medios con diferentes índices reflectivos. La deposición de una capa antirreflexiva en el material absorbente solar, puede reducir las pérdidas ópticas y de igual manera, ayuda a incrementar la absorbancia solar. Para un mejor desempeño, la capa antirreflexiva debe tener un índice reflexivo adecuado para incrementar la absorbancia solar y, al mismo tiempo, debe ser de espesor suficientemente delgado para no incrementar la emitancia del sustrato.

2.13. Técnica PVD

Este término describe una variedad de métodos de deposición en vacío que se pueden usar para producir capas delgadas sobre un material. El PVD utiliza un proceso físico (tales como el calentamiento o la pulverización catódica) para producir vapor de un material, que se deposita a continuación sobre el objeto que requiere recubrimiento. El PVD se utiliza en la fabricación de artículos que requieren películas delgadas para mecánica, óptica, funciones electrónicas, químicas.

Algunos ejemplos incluyen Las películas y recubrimientos delgados, depositados mediante técnicas de deposición física de vapor (PVD), como la pulverización catódica con magnetron reactivo, se utilizan en numerosas aplicaciones tecnológicas. Un campo de particular interés es la conversión fototérmica solar,

especialmente a alta temperatura. Los recubrimientos espectralmente selectivos se utilizan en los colectores solares para mejorar la eficiencia operativa de los mismos. Se sabe que las superficies absorbentes espectralmente selectivas mejoran la eficiencia del proceso de conversión fototérmica solar. Los requisitos de revestimiento para controlar la selectividad espectral de los absorbentes solares son una alta absorbancia solar y una baja emitancia térmica. Se considera que los diferentes materiales y combinaciones de materiales tienen buenas propiedades ópticas para este propósito [60].

2.14. Técnicas electroquímicas para evaluación de la corrosión

Las técnicas electroquímicas permiten en su estudio, recopilar la información necesaria para determinar la velocidad con la que ocurre el proceso corrosivo. Dichos métodos involucran variables como: tiempo, flujo de corriente y flujo de masa por unidad de área, éstas se fundamentan en las Leyes de Faraday. No obstante, es importante conocer el alcance así como las limitaciones de cada una de ellas, con el objetivo de tener una correcta interpretación de los resultados con base en la información que cada una de ellas proporcionan. El interés en la selección apropiada de la técnica electroquímica para cada caso de estudio, depende del fundamento y validez de la técnica para las condiciones experimentales, de la precisión y rapidez en la obtención de los resultados para ser interpretados[61,62].

2.14.1. Curvas de polarización

La teoría moderna de la corrosión metálica en medio acuoso está basada sobre la cinética del electrodo. Para un sistema de corrosión que consiste de una reacción anódica y una reacción catódica, la aplicación de la ecuación de Butler-Volmer y la teoría del potencial mixto resulta en la ecuación básica de la cinética:

Donde E es el potencial aplicado al sistema de corrosión a polarizar; i es la densidad de corriente externa; E_{corr} y i_{corr} son el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión, b_c y b_a son las pendientes de Tafel anódica y catódica. Cuando E es lejano del E_{corr} de la ecuación anterior se obtiene la ley de Tafel:

$$(2) E = a \pm b \log |i|$$

Donde a es una constante, b es igual a b_c o b_a . La ecuación anterior indica que el logaritmo de la densidad de corriente externa varía linealmente con el potencial en alto sobrepotencial. La densidad de corriente de corrosión se puede determinar extrapolando la línea recta de E vs $\log |i|$ hacia el potencial de corrosión [61].

Las fórmulas anteriores son válidas solamente para una corriente i suficientemente grande, es decir para un sistema bastante alejado del equilibrio. Lo que es

evidente, puesto que se debe obtener a $i=0$ un sobrepotencial $\eta=0$ y no $\eta=\pm\infty$ como lo indicaría la ley de Tafel.

(3)

$$i = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{2.303(E - E_{corr})}{b_a} \right] - \exp \left[-\frac{2.303(E - E_{corr})}{b_c} \right] \right\}$$

2.14.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina — espectro de impedancia [62].

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados — circuitos eléctricos equivalentes.

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase [63]. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica de análisis de gran alcance para obtener amplia información, sobre las reacciones de corrosión, transferencia de masa, características de transferencia de carga eléctrica, y la configuración de la doble capa en películas de recubrimiento. Mediante los diagramas de Nyquist, es posible obtener la resistencia del electrolito y el valor de resistencia de polarización que permite evaluar la resistencia a la corrosión del recubrimiento.

3. Hipótesis

El recubrimiento Ni-P negro con la aplicación de una capa selectiva de plata y con una capa protectora de aluminio mostrará una excelente capacidad de absorción de radiación solar, cubriendo longitudes de onda desde 200 nm a 2000 nm y una óptima eficiencia de reflexión en la región del infrarrojo medio. Simultáneamente mostrará resistencia a la corrosión y desgaste ocasionada por su exposición al ambiente.

4. Objetivos

4.1. Objetivo general

Desarrollar un material absorbente solar multicapa con capacidad de absorción en el espectro solar y selectividad en eficiencia de reflexión en la región del infrarrojo medio.

4.2. Objetivos específicos

- Establecer las condiciones para la obtención de los recubrimientos Ni-P y Ni-P negro, a través de las técnicas electroless y ataque ácido.
- Desarrollar un proceso para obtener los recubrimientos de plata y aluminio mediante la técnica PVD.
- Caracterizar las propiedades ópticas, morfológicas, de composición y electroquímicas de cada una de las capas del material.
- Evaluar la resistencia a la corrosión de las diferentes capas que componen el material absorbente solar por las técnicas de curvas de polarización potenciodinámicas, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica.
- Evaluar la eficiencia de absorción del material obtenido y con sus diferentes capas aplicadas.

5. Metodología

5.1. Selección de acero y preparación de sustrato

El material utilizado en el presente trabajo de investigación fue el acero al carbono AISI 1018 el cual fue el sustrato donde se realizaron los recubrimientos de Ni-P y Ni-P negro. Dicho acero fue cortado en placas de 5x2 cm para posteriormente realizar un desbaste mecánico. Para realizar el desbaste, se esmeriló la superficie de las muestras empleando polvos de carburo de silicio aglomerados sobre papeles especialmente preparados. La muestra fue desbastada mecánicamente con papel abrasivo, que se colocó sobre una superficie plana. La superficie se lubricó con agua, lo que proporcionó una acción de lavado que retiró las partículas cortadas de la superficie. Para realizar el pulido se utilizaron seis grados de abrasivo: 220, 320, 400, 600, 1200 y 2400. En cada uno de los papeles abrasivos empezando por el 220 y finalizando en el 2400, se movió la pieza sobre la superficie de manera que se formaran rayas en solo una dirección. Al proseguir de un papel al siguiente, se hizo girar la muestra unos 90 °, de manera que las nuevas rayas quedaran situadas sobre la superficie en ángulo con las formadas durante el paso precedente. Entonces se continuó el lijado hasta que desaparecieron las rayas del paso anterior.

5.2. Preparación de Ni-P vía electroless

En la Tabla 4 se muestra la formulación química del baño ácido de níquel-fósforo electroless que se utilizó para la preparación de los recubrimientos Ni-P.

Tabla 4. Componentes del baño ácido Ni-P.

Constituyentes del baño	Cantidad (g/L)
Sulfato de níquel	30
Hipofosfito de sodio	10
Citrato de sodio	12.5
Acetato de sodio	5
Tiurea	0.001

En la Tabla 5 se muestran las condiciones de operación del baño ácido de níquel-fósforo electroless que se utilizó para la preparación de los recubrimientos Ni-P

Tabla 5. Condiciones de operación en baño ácido Ni-P.

Condiciones de operación	
pH	4.5 - 5.0
Temperatura	88-90 °C
Tiempo	3 horas

La preparación del recubrimiento Ni-P electroless se realizó en un baño ácido utilizando acero que se seleccionó previamente como sustrato, controlando condiciones de pH y temperatura. Los recubrimientos de Ni-P se realizaron por inmersión del sustrato por espacio de tres horas, una vez finalizado este tiempo la placa se retiró del baño y se enjuagó con abundante agua destilada.



Figura 6. Depósito de Ni-P por electroless.

5.3. Preparación de recubrimientos Ni-P negros.

Se realizó una oxidación de la superficie del recubrimiento de Ni-P con ácido nítrico 9 M durante aproximadamente 40 segundos. Lo anterior se realizó por inmersión del recubrimiento Ni-P en el ácido nítrico a temperatura ambiente sin agitación y pasados los 40 segundos se retiró de la solución y se procedió a enjuagar con agua destilada en abundancia.



Figura 7. Ataque ácido a recubrimientos de Ni-P.

5.4. Depósito de plata por PVD

Al momento de emplear la técnica PVD se utilizó un proceso físico que produjo el vapor de un material, en este caso plata y aluminio que se depositó a continuación sobre los sustratos de acero cubiertos por películas nanométricas de Ni-P.

La preparación de los recubrimientos de plata por medios físicos por la técnica de PVD se realizó bajo los siguientes parámetros de operación: presión inicial 2×10^{-3} mbar, presión de trabajo 8×10^{-5} mbar, corriente eléctrica 120 A, comenzando en

10 A y aumentando gradualmente cada 10 A. Un tiempo de trabajo de 200 segundos. En la Figura 8 se muestra una fotografía del equipo.

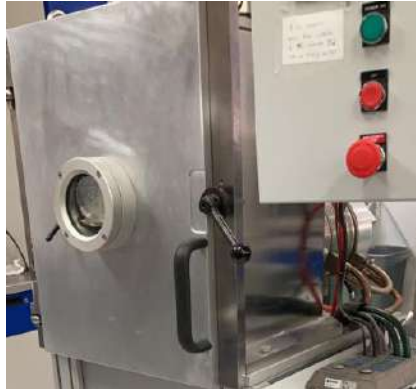


Figura 8. Equipo PVD.

5.5. Depósito de Aluminio por PVD

La preparación de los recubrimientos de plata por medios físicos como lo es la técnica de PVD se realizó bajo los siguientes parámetros de operación: presión inicial 2×10^{-3} mbar, presión de trabajo 8×10^{-5} mbar, corriente eléctrica 200 A, comenzando en 10 A y aumentando gradualmente cada 10 A. Un tiempo de trabajo de 200 segundos. En la Figura 8 se muestra una fotografía del equipo.

5.6. Técnicas de caracterización

5.6.1. Difracción de rayos X

Con el fin de distinguir las fases cristalinas presentes en los recubrimientos, se realizó el análisis de difracción de rayos X. Se utilizó un difractómetro Bruker AXS, modelo D8Advance con una radiación $KCu\alpha_1$ (1.5406 Å) con una rejilla de salida con apertura de 1.0 mm, 40 mA, 40 kV. Las condiciones de medición fueron las siguientes: velocidad de escaneo de 3 s/paso, un incremento de 0.04 pasos/ 2θ , y un rango de medición de 1.5 a 90° (2θ). En la Figura 31 se muestra una fotografía del equipo de difracción de rayos X.



Figura 9. Difractómetro de Rayos X Bruker AXS.

5.6.2. Espectroscopia Raman

Un espectro Raman puede dar información sobre un material, con diferentes características relacionadas a los aspectos del mismo.

Las características clave son:

Los cambios Raman e intensidades relativas de todas las bandas Raman del material. Con esto, podemos es posible identificar el material cambios de banda individuales una banda puede cambiar, estrecharse o ensancharse, o variar en intensidad. Estos cambios pueden revelar información sobre tensiones en la muestra, variaciones en la cristalinidad y la cantidad de material, respectivamente. Variaciones en los espectros con la posición en la muestra esto revelará cambios en la uniformidad (homogeneidad) del material [65].

Puede analizar en varios puntos arbitrarios o medir sistemáticamente una matriz de puntos lo que permite la producción de imágenes de composición, estrés cristalinidad, etc. Se utilizó un equipo de medición Raman Thermo Scientific DXR2, para las muestras establecidas se empleó un haz de luz de longitud de onda de 460 nanómetros. En la figura 10 se aprecia el equipo de medición.



Figura 10. Espectroscopio Raman DXR2.

5.6.3. Perfilometría Mecánica

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2D, basada en una aguja estilete. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el estilete mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. La realización de barridos sucesivos y paralelos permite componer los resultados para obtener un mapa tridimensional con resolución nanométrica en el eje vertical. En la figura 11 se aprecia un perfilómetro marca Veeco modelo Dektak 6M, son el que se midieron los espesores de las películas depositadas en el material.



Figura 11. Perfilómetro Veeco Dektak 6M.

5.6.4. Microscopio digital

Se utilizó un microscopio digital de cinco mil aumentos de marca Keyence VHX series 5000 que se puede apreciar en la figura 12, con los beneficios de poder enfocar imágenes en cuestiones de segundos y al mismo tiempo generar imágenes 3D totalmente enfocadas de un objetivo incluso con grandes aumentos. Combinando funciones de eliminación de deslumbramiento y tecnologías de compilación 3D, es posible construir un perfil 3D incluso en objetivos con superficies extremadamente reflectantes.



Figura 12. Microscopio Digital KEYENCE VHX-5000.

5.6.5. Pruebas de corrosión

Las pruebas de corrosión se realizaron mediante un potencióstato/galvanostato marca Bio-logic modelo VSP-300, se utilizó un electrodo de grafito y de Ag/AgCl (sat KCL) como contraelectrodo y electrodo de referencia respectivamente. El electrodo de trabajo fue el material absorbente solar Ni-P, Ni-P negro y con capa nanométrica de Ag y Al con un área de exposición de 1 cm². El electrolito de prueba para la medición de las velocidades de corrosión fue NaCl al 3.5% w/v. Las curvas de polarización se registraron entre ± 150 mV usando una velocidad de barrido de 0.166 mV/s, (condiciones RP). Los espectros de impedancia serán adquiridos en un rango de frecuencia de 10⁵-10⁻² Hz con una perturbación de amplitud de onda sinusoidal de voltaje de 10 mV.



Figura 13. Potenciostato marca BioLogic modelo VSP-300.

6. Resultados y discusiones

6.1. Difracción de rayos X

La Figura 14 muestra los difractogramas de rayos X para cada uno de los recubrimientos obtenidos en la presente investigación. Realizando el análisis pertinente se observó que existe una amplia difracción en $2\theta = 35-55^\circ$ para los atributos de película Ni-P correspondiente a un 6% de masa de P, a una fase de Ni_3P típica en los planos (231) y (141) correspondientes a la carta de difracción JCPDS No. 34-0501, estos valores abarcan la región eutéctica Ni- Ni_3P del diagrama de fase Ni-P respectivamente [67].

Dos planos de difracción de Bragg ubicados en $2\theta = 45^\circ$, 68° y 79° corresponden a los planos de difracción de Ni (111), (231) (220) comparados con la carta de difracción JCPDS No. 87-712, respectivamente. Por lo tanto, el pico de superposición amplio entre Ni (111) y Ni_3P (231) y la difracción (141) a $2\theta = 35^\circ-55^\circ$ demuestra una estructura de orden casi amorfa [65,66]. Comparando los tres difractogramas de Ni-P negro con capas de Ag y Al, se observó la disminución gradual de la intensidad del pico de difracción de Ni (111), el ensanchamiento del pico a $2\theta = 35-55^\circ$ así como la definición del pico del plano (220) con la disminución del contenido de P indican la evolución de una estructura poco cristalina a amorfa [67,68]. Con el mayor contenido de P se produjeron picos de difracción que podrían indexarse como FCC Ni cristalino con un tamaño de cristal promedio de 8 nm [69]. La razón por la que los metales Ag y Al no aparecen en el difractograma es debido a que para espesores de capa metálica menores a 30 nm aún no son posibles de identificar mediante esta técnica.

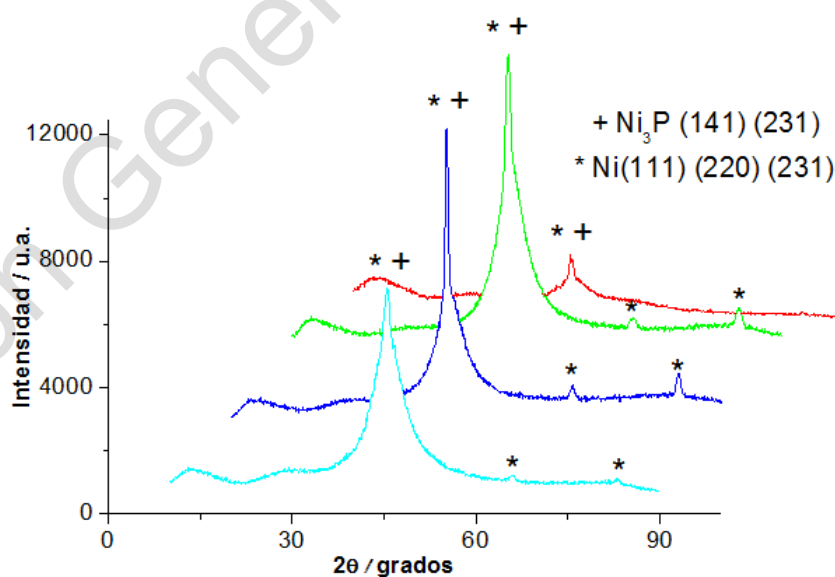


Figura 14. Difractograma para Ni-P, Ni-P negro, Ni-P negro + Ag, Ni-P negro + Ag +Al.

6.2. Microscopio Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización poderosa que ayuda a identificar algunos procesos electródicos como la adsorción [70] y la reacción que ocurre en las proximidades de un electrodo a nivel molecular [71]. En el presente trabajo se llevó a cabo la caracterización de los recubrimientos Ni-P y Ni-P negro y de estos con la aplicación de una capa nanométrica de Ag y Al. Un aspecto de interés es que la banda identificada en 2368 cm^{-1} corresponde a un nuevo enlace en la superficie del electrodo por el proceso electroquímico el cual se asigna como (PH_3) , $2300\text{-}2370\text{ cm}^{-1}$ [72,73]. Como se puede observar en la figura 15.

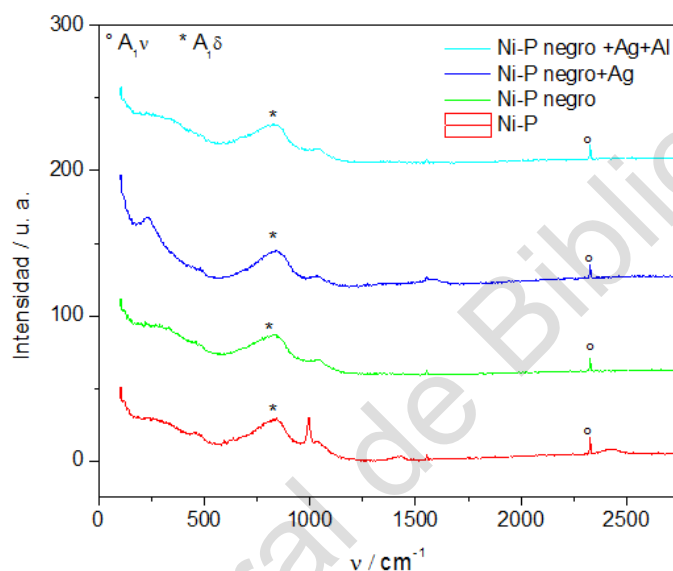
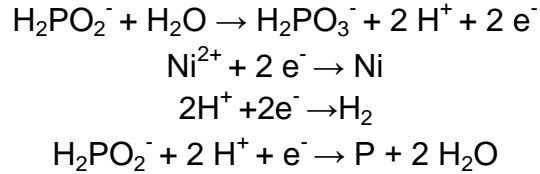


Figura 15. Espectro Raman del material obtenido.

Las características importantes se pueden resumir de la siguiente manera:

- (i) El hipofosfito se puede oxidar espontáneamente a fosfito catalizado por la superficie del electrodo en la solución [74].
- (ii) Se observa que el intermediario, $\text{Ni}(\text{PH}_3)_n$, en el proceso electroless de la aleación Ni-P se ha detectado con espectroscopia Raman [76]. También se observa que la aleación Ni-P se forma mediante un mecanismo de depósito indirecto.
- (iii) El hecho de que la ausencia de las dos bandas atribuidas a un compuesto de Ni-fosfina, $\text{Ni}(\text{PH}_3)_n$, y la aparición de una nueva banda a 1550 cm^{-1} posiblemente puede atribuirse a que el compuesto de Ni- PH_3 reaccionó con Ni_2^+ para formar la aleación Ni-P [32,33].



Tales reacciones sugieren que la concentración del ion níquel en solución sería esencialmente afectada por la velocidad de deposición del recubrimiento.

(iv) Las bandas correspondientes pueden atribuirse a la formación de un enlace entre fósforo e hidrogeno, la banda de 850 cm^{-1} corresponde a una vibración de tensión A1v y la banda en 1050 cm^{-1} $\text{A1 } \delta$ a una de flexión, respectivamente. [74].

6.3. Perfilometría mecánica

La perfilometría de aguja o perfilometría de contacto utiliza una punta de estilete que en contacto directo con una muestra traza la topografía de su superficie. Esta técnica se utiliza a menudo para medir las alturas y los tamaños característicos de las muestras que tienen patrones grabados en ellos. En este trabajo se midió el espesor de las distintas capas depositadas en el material, a través de un barrido por la superficie del material, cuando se detecta una diferencia significativa en la altura de la misma, esta se ve plasmada en la representación gráfica de la dimensión del escalón. A través de distintas iteraciones al medir los espesores de capas depositadas en otras muestras se observó que se podía aproximar a la presencia de un escalón de 100 nm para la plata depositada con una cantidad de 104.7 mg , y de 46.5 mg de aluminio depositado se observó un escalón de 44 nm , asimismo un escalón correspondiente a 7 nm para 6.6 mg de plata depositada, es así que existe prácticamente una relación lineal de masa depositada en mg a espesor de la capa en nm . En la figura 16 y 17 se observa una representación del escalón correspondiente al espesor de la capa de Ag y Al en el material absorbente solar.

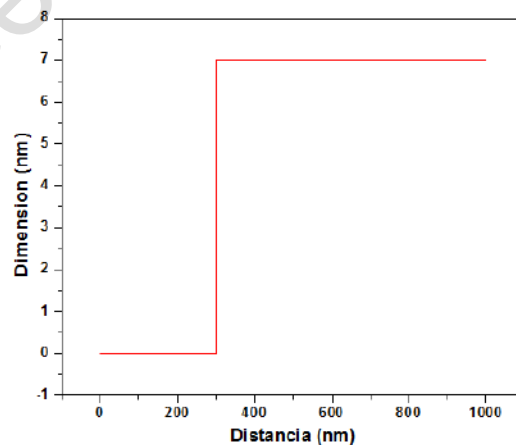


Figura 16. Representación del escalón con dimensión de 7 nm para la capa de Ag .

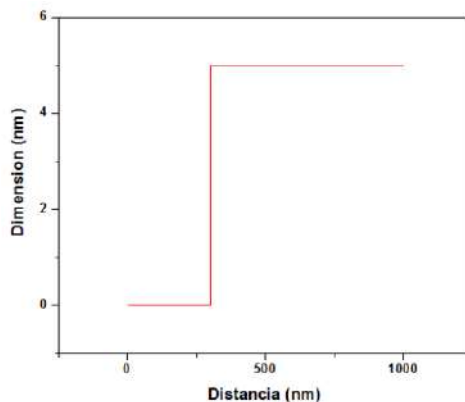


Figura 17. Representación del escalón con dimensión de 5 nm para la capa de Al.

6.4. Microscopio Digital

Para la observación de las muestras en el microscopio digital KEYENCE, se utilizó el método de profundidad de desenfoco que permitió obtener imágenes completamente enfocadas. Al calcular la posición de altura de la lente cuando cada punto de la imagen se enfoca, se puede crear una imagen 3D con datos de altura e información detallada de textura.

A continuación, se muestran imágenes correspondientes a cada capa que compone el material, así como una imagen 3D.

En la figura 18a, en la capa medida se realizó un depósito uniforme de Ni-P en el que se observan trazos asimétricos correspondientes al desbaste mecánico y en la figura 18b, se muestra una figura 3D para la capa de Ni-P que muestra pequeños relieves superficiales.

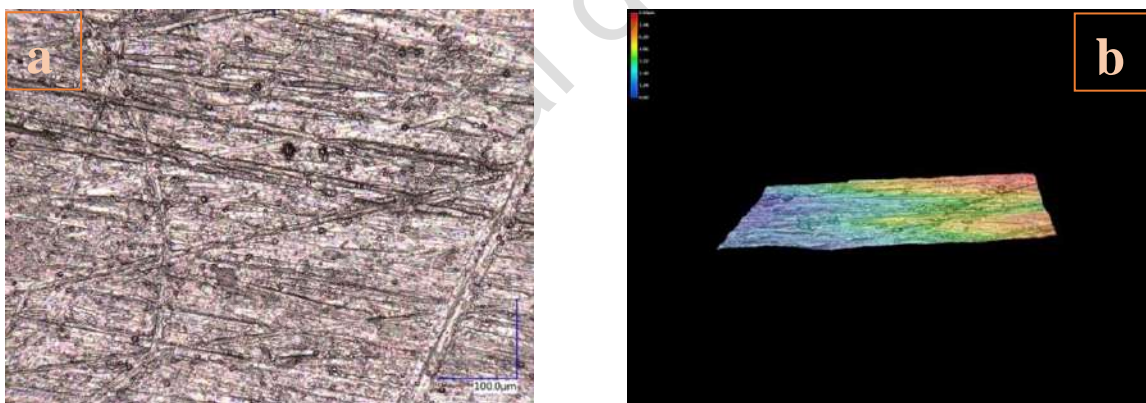


Figura 18. Imagen obtenida en microscopio para Ni-P a x2000 y en 3D.

En la figura 19a, puede observarse la capa de Ni-P negro que muestra un ennegrecimiento uniforme, esto debido a la oxidación de la superficie asimismo los pequeños rasgos en color blanco corresponden al desprendimiento del material debido a su manipulación. En la figura 19b, se muestra la capa de Ni-P negro en 3D que muestra un relieve de valle en el centro del material, esto ocasionado por la oxidación del mismo.

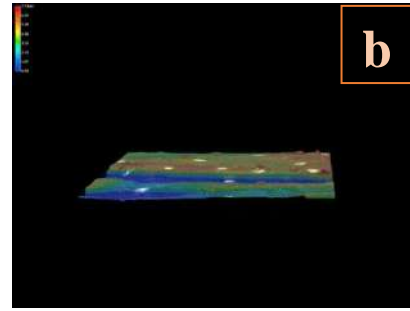
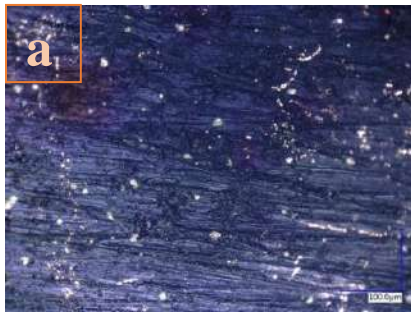


Figura 19. Imagen obtenida en microscopio para Ni-P negro a x2000 y en 3D.

En la figura 20a, se presenta la imagen correspondiente al material Ni-P negro con una capa nanométrica de Ag donde observa un ennegrecimiento parcial además se perciben pequeñas aglomeraciones que corresponden a la formación de la película de Ag nanométrica. En la figura 20b, se observa el material Ni-P negro con una capa nanométrica de Ag en 3D en la que se identifica un cambio de relieve, ocasionado por la plata depositada.

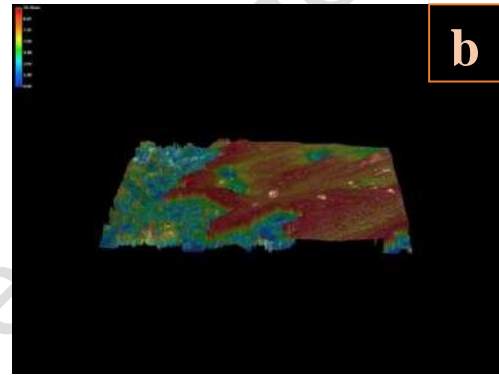
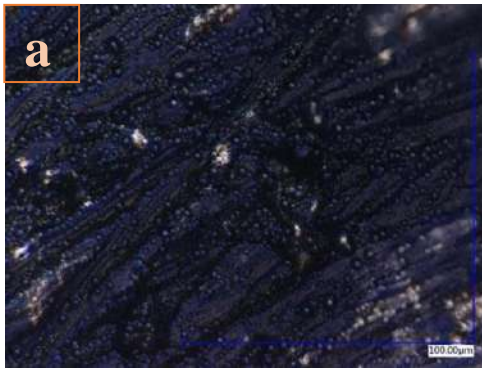


Figura 20. Imagen obtenida en microscopio para Ni-P negro + Ag a x2000 y en 3D.

En la figura 21a, se muestra una imagen del material Ni-P negro con capas nanométricas de Ag y Al que presentan una morfología distinta a las anteriores, con presencia de encapsulamientos de Al, de igual manera en la superficie del material se presentan pequeños nanoporos que le dan la característica absorbente al material, misma que se aprecia en la figura 21b, donde el cambio de superficie es notorio a comparación de las anteriores, observándose una morfología porosa con presencia de valles y crestas.

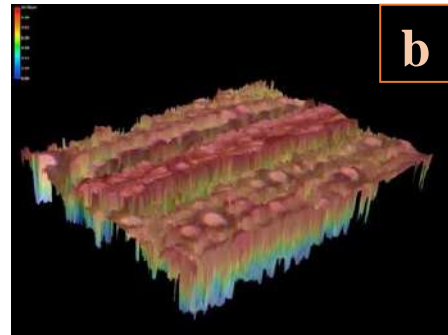
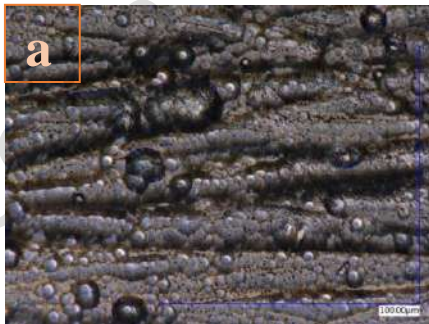


Figura 21. Imagen obtenida en microscopio para Ni-P negro + Ag + Al a x2000 y en 3D.

6.5. Microscopia Electrónica de barrido

La Figura 22a muestra una imagen de la micrografía del recubrimiento Ni-P. Donde es posible observar una superficie con baja rugosidad y una alta homogeneidad del recubrimiento [73]. Las grietas observadas en la micrografía son fracturas por tensión en la capa metálica de Ni-P.

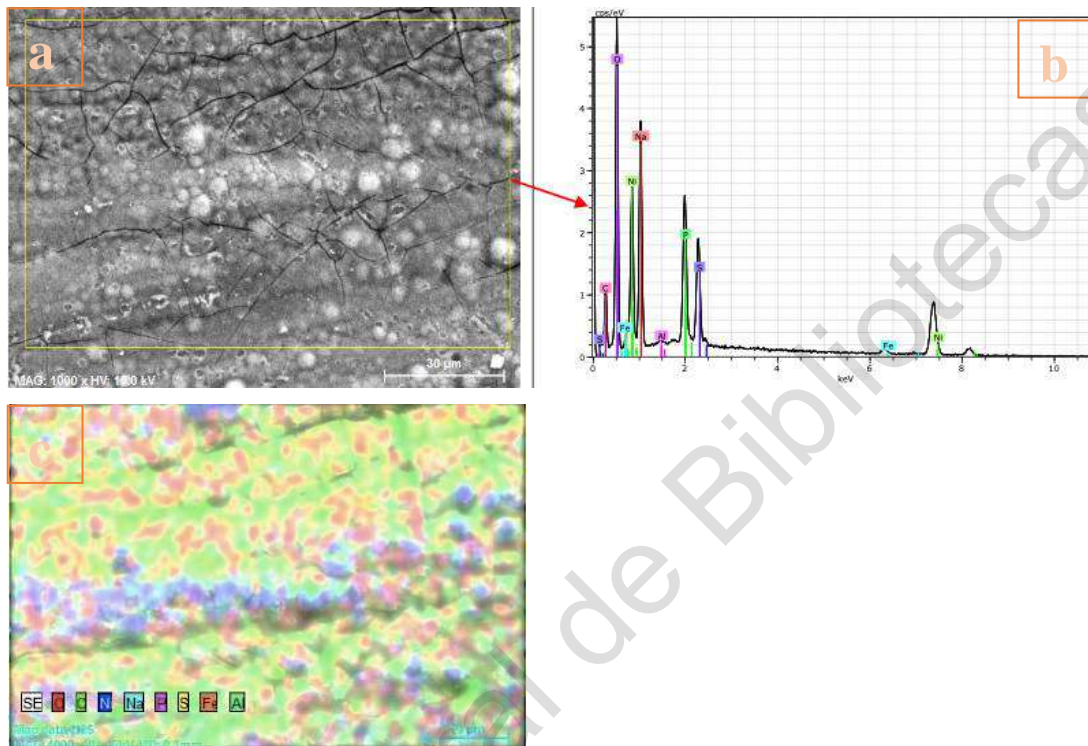


Figura 22. Micrografía obtenida por SEM a) Micrografía del recubrimiento Ni-P, b) Espectro EDX del recubrimiento Ni-P y c) Mapeo elemental por EDX de recubrimiento Ni-P.

En la Figura 22b se muestra el análisis por EDX el cual indica la presencia de fósforo en una cantidad alrededor de 5.9% wt., lo cual como se mencionó en los antecedentes clasifica a este recubrimiento preparado como de medio fósforo [74]. La Figura 22c muestra un mapeo elemental obtenido por EDX de la distribución de los elementos Ni, P y O, con tonos grises intercalados asociados con la topografía y el área analizada que corresponde a la localizada por medio de un rectángulo amarillo en la Figura 22a. Se observa una distribución uniforme de los elementos en la superficie del recubrimiento de Ni-P, no obstante, en lugares diferentes, algunos elementos dominan, esto significa que en la capa de níquel se puede encontrar una distribución regular de fósforo. Como se especificó anteriormente esta condición es requerida para la etapa de ennegrecimiento favorecida por un ataque ácido de la superficie.

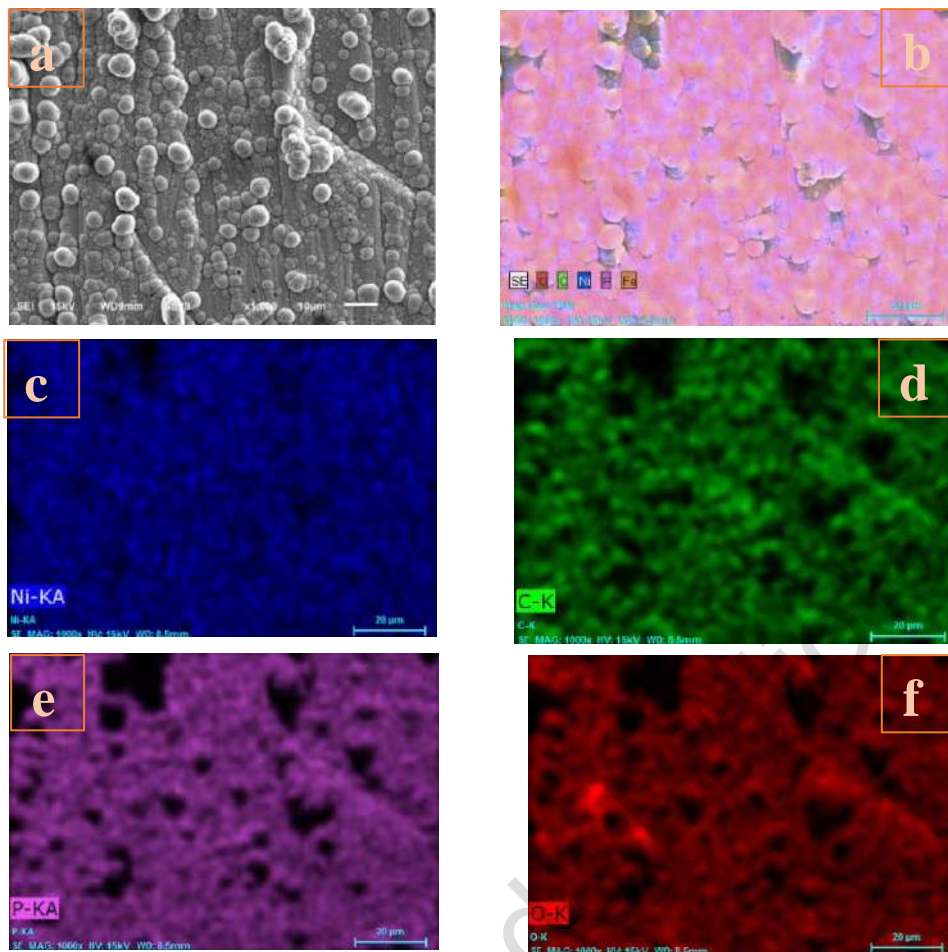


Figura 23. a) Micrografía obtenida por SEM de recubrimiento Ni-P negro, b) mapeo elemental por EDX correspondiente a: c) mapeo de Ni, d) mapeo de P, e) mapeo de C, y f) mapeo de O.

La Figura 23a muestra una imagen SEM de un recubrimiento Ni-P negro, fueron identificadas áreas topográficamente elevadas de 5-10 μm . La formación y dimensión de las áreas elevadas y grietas pueden ser atribuidas al proceso de disolución debido al tratamiento ácido, el cual fue realizado para generar una superficie con acabado negro. Asimismo, se observan muchas partículas globulares ubicadas en la superficie del sustrato que es ópticamente liso, de alta porosidad, se observan poros de aproximadamente 1 nm con ausencia de daño superficial y alta densidad [77]. El diámetro de la partícula globular aumenta y el número de partículas disminuye al aumentar el contenido de fósforo del 5% al 10%, y luego el fenómeno se invierte con un aumento adicional del contenido de P. Los resultados pueden explicar que el grado de concentración en la solución con bajo contenido de P determina la tasa de captura de átomos de Ni a P [78]; mientras que la tasa de difusión de átomos de P en la solución con alto contenido de P, que implica el movimiento de más átomos de P de un área dada por unidad de tiempo durante la deposición para lograr la segregación de Ni y P, juega un papel principal [79]. Ambos causaron el cambio en la estructura y morfología de las películas de Ni-P resultantes. Además, la película de Ni-P (6%) muestra una

distribución uniforme de átomos de Ni y P confirmada por la sección de la imagen de mapeo SEM y EDX (recuadro en la Fig. 23b).

En la Figura 23b se observa un mapeo EDX de la distribución de elementos de Ni, P, O, C y Fe. Los tonos grises se asocian con la topografía superficial. Topográficamente, dos áreas son observadas: las zonas elevadas y las partículas globulares. La distribución de elementos que componen el recubrimiento es uniforme como se muestra en las figuras 23c-23f donde se observa de manera individual cada uno de los elementos; Ni, P, C y O respectivamente.

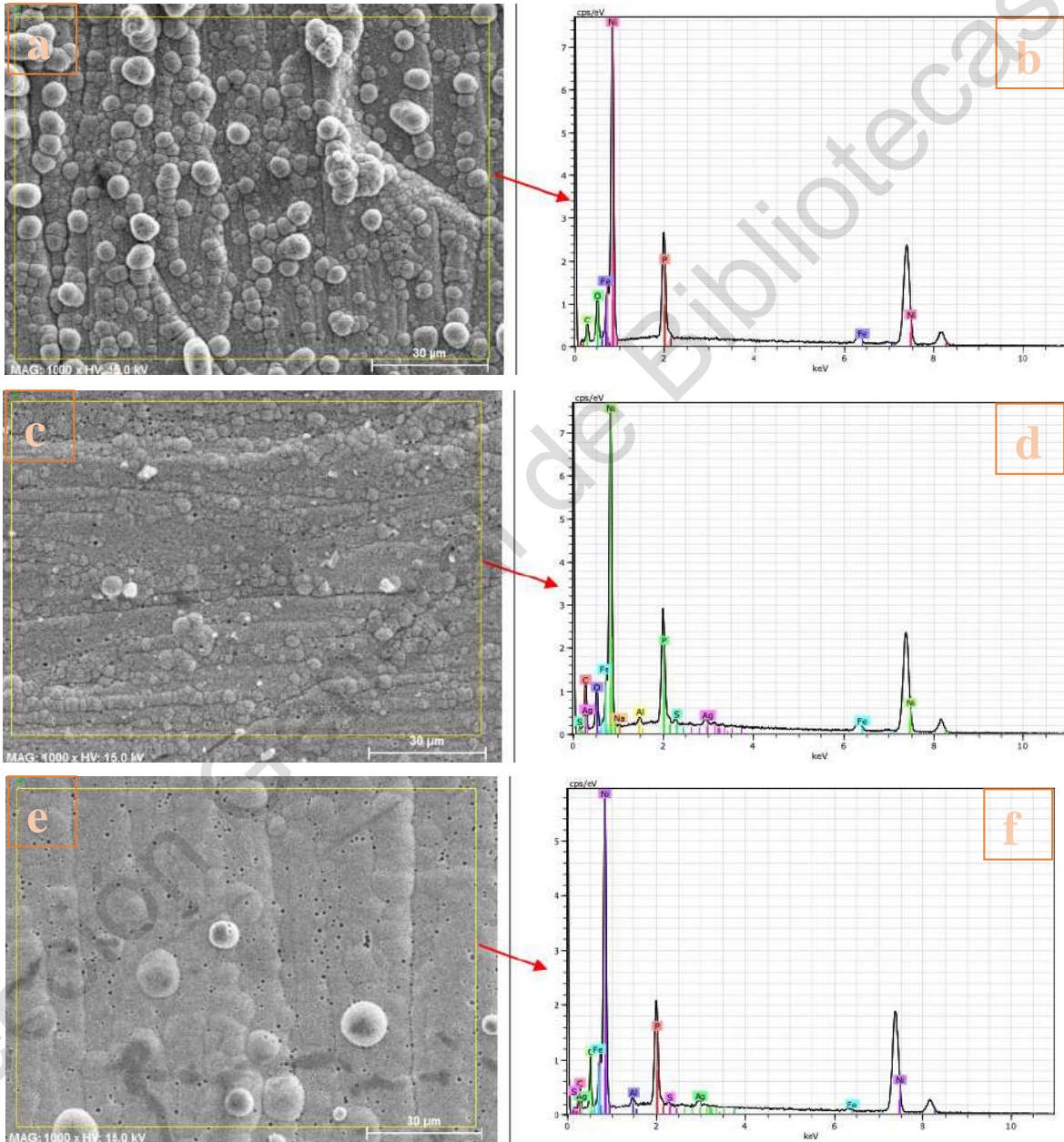


Figura 24. a) Micrografías obtenida por SEM de los recubrimientos Ni-P y espectros EDX para las capas de: a, b) Ni-P negro, c, d) Ni-P negro + Ag, e, f) Ni-P negro + Ag + Al.

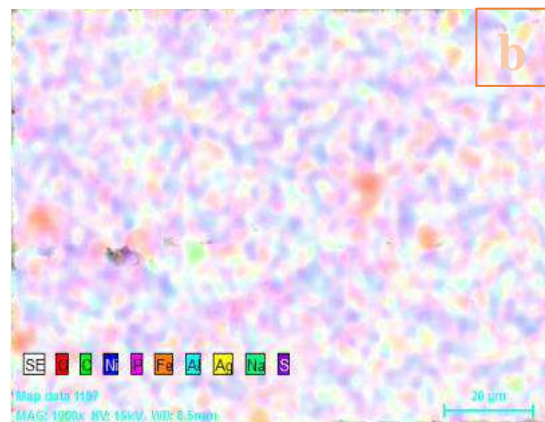
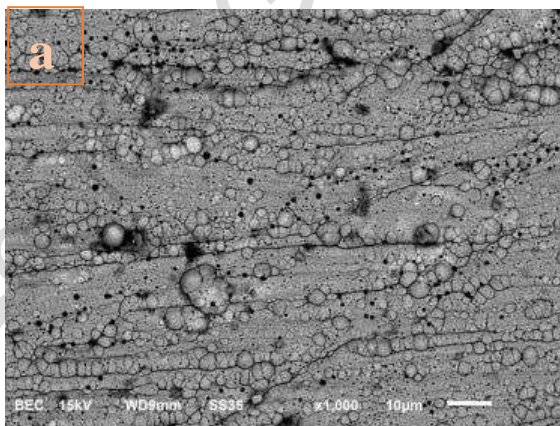
La figura 24 muestra las imágenes de la morfología para las capas de Ni-P negro y las capas nanométricas de Ag y Al, de igual manera se observa su espectro EDX, en los espectros EDX mostrados en la figura 24b, 24d y 24f se observa la aparición de plata y aluminio, en diferentes porcentajes, lo cual evidencia la presencia de dichos materiales en la composición final del material, dichas composiciones se aprecian en la tabla 6.

De igual forma, en las micrografías pertenecientes a las figuras 24a, 24c y 24e se puede observar la presencia de poros nanométricos en la superficie del material los cuales le dan la característica absorbente solar al material, aspecto a resaltar ya que las capas nanométricas de Ag y Al no perturbaron la estructura de la capa de Ni-P negro.

Tabla 6. Distribución de elementos por capa de acuerdo a su porcentaje de peso.

Elementos en % de peso								
Muestra	Ni	C	O	P	Ag	Al	Fe	S
Ni-P	16.82	18.66	36.89	5.96	-	0.21	1.01	4.71
Ni-P negro	61.07	13.30	9.80	12.80	-	-	3.03	-
Ni-P negro + Ag	52.40	23.61	9.06	9.44	1.52	0.46	2.84	0.24
Ni-P negro + Ag + Al	59.39	14.11	12.73	10.37	1.59	0.88	0.78	0.15

Con base en los datos mostrados en la tabla 6, se puede observar que la presencia de plata en el material se dio hasta después del depósito de la capa nanométrica por la técnica PVD, llegando a ser 1.5% wt. del material. Del mismo modo de acuerdo a la información de la tabla, se observa que el aluminio estuvo presente en todo momento en el material, esto debido a su presencia en el sustrato, no obstante, después del depósito de la capa nanométrica por PVD, la presencia de aluminio se cuadruplicó respecto a la muestra de Ni-P y se duplicó respecto a la capa de Ni-P negro + Ag, lo cual evidencia la presencia de la capa.



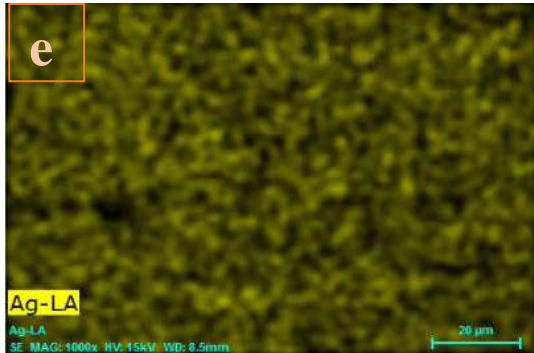
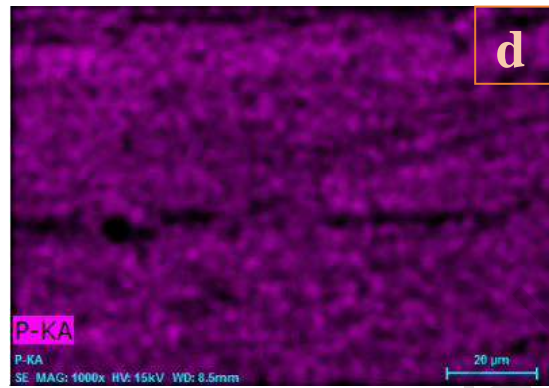
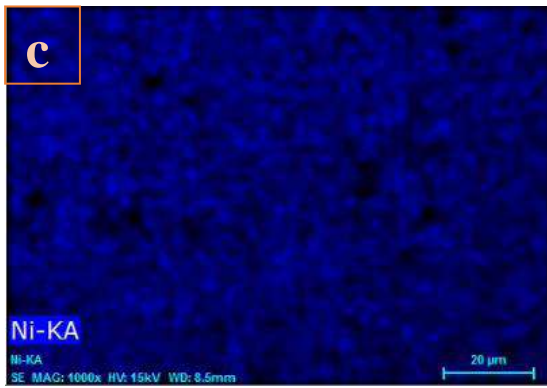
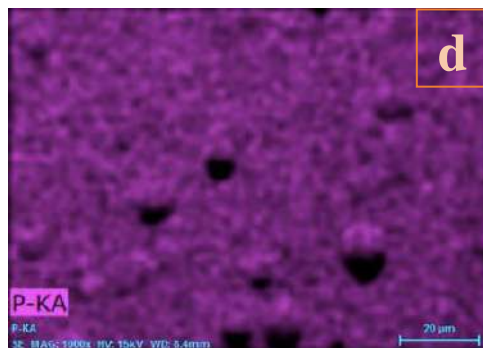
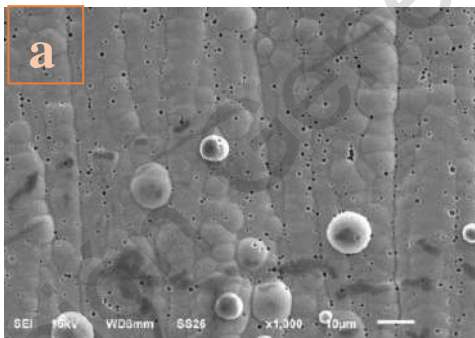


Figura 25. a) Morfología obtenida por SEM de recubrimiento Ni-P negro + Ag, y mapeo elemental por EDX correspondiente a: c) mapa de Ni, d) mapeo de P, e) mapeo de Ag.

La figura 25 se ha añadido para compararla con la figura 23, donde se observó un depósito parcial de níquel y fósforo, contrario a lo que se ve observa en las figuras 25c y 25d, un aspecto a resaltar en la figura 25 es que en 25e y 25f el depósito de Ag y Al se realizó de manera uniforme en el material incluso sobre las partículas nodulares de las últimas capas.



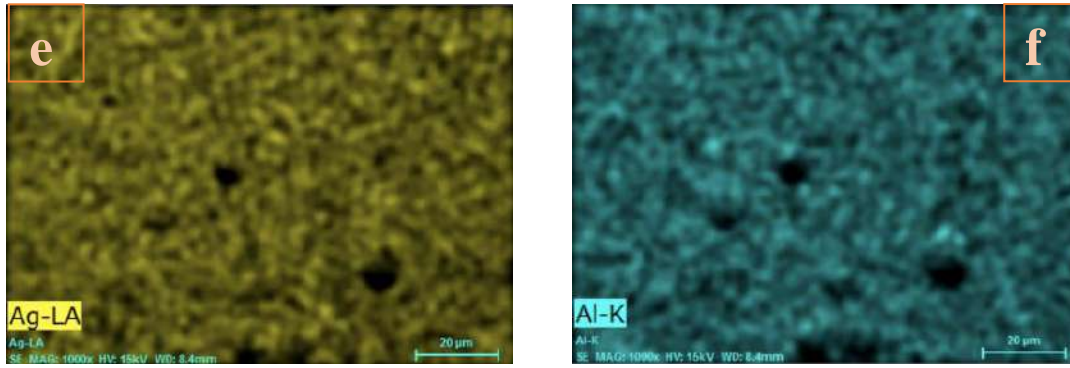


Figura 26. a) Morfología obtenida por SEM de recubrimiento Ni-P negro + Ag, y mapeo elemental por EDX correspondiente a: c) mapa de Ni, d) mapeo de P, e) mapeo de Ag, y f) mapeo de Al.

6.6. Espectroscopia de reflectancia

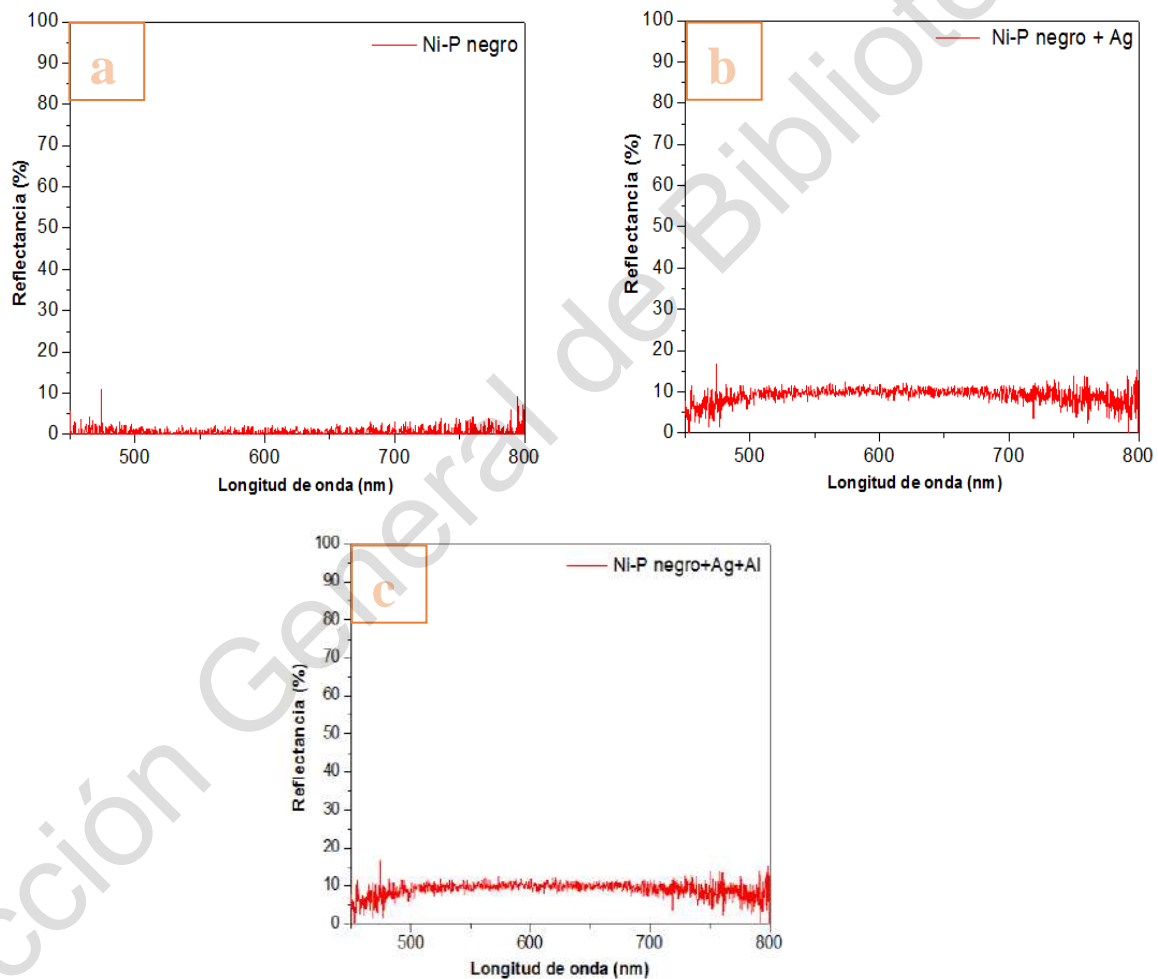


Figura 27. Espectros de reflectancia de los recubrimientos fabricados en la región del espectro Vis-NIR para a) Ni-P negro b) Ni-P negro + Ag c) Ni-P negro + Ag + Al.

En la Figura 27a se muestra el espectro de reflectancia para los recubrimientos desarrollados en este trabajo, en la región visible del espectro electromagnético donde se pueden observar valores de porcentaje de reflectancia bajos, razón por

la que los valores de absorbancia en esa región son aproximadamente del 90% al 98%, lo cual indica que estas superficies son capaces de absorber en gran medida la radiación proveniente del sol en esa región del espectro. La superficie con un porcentaje de reflectancia menor fue para el recubrimiento Ni-P negro, y como se observa en la figura 27b disminuyó su capacidad de absorción de la superficie en un porcentaje de 98% a 92% aproximadamente al depositar las capas nanométrica de Ag. En el caso de la superficie con recubrimiento de Al exhibe un excelente valor de absorción de 92% y como se comprobó con resistencia a la corrosión por lo que lo anterior podría indicar que sería la superficie idónea para absorber en la región visible del espectro. En la Figura 27c se puede observar un comportamiento similar a la región visible siendo los de un porcentaje más alto de absorción el recubrimiento de Al y el recubrimiento Ni-P negro con porcentajes de 90% y 98%.

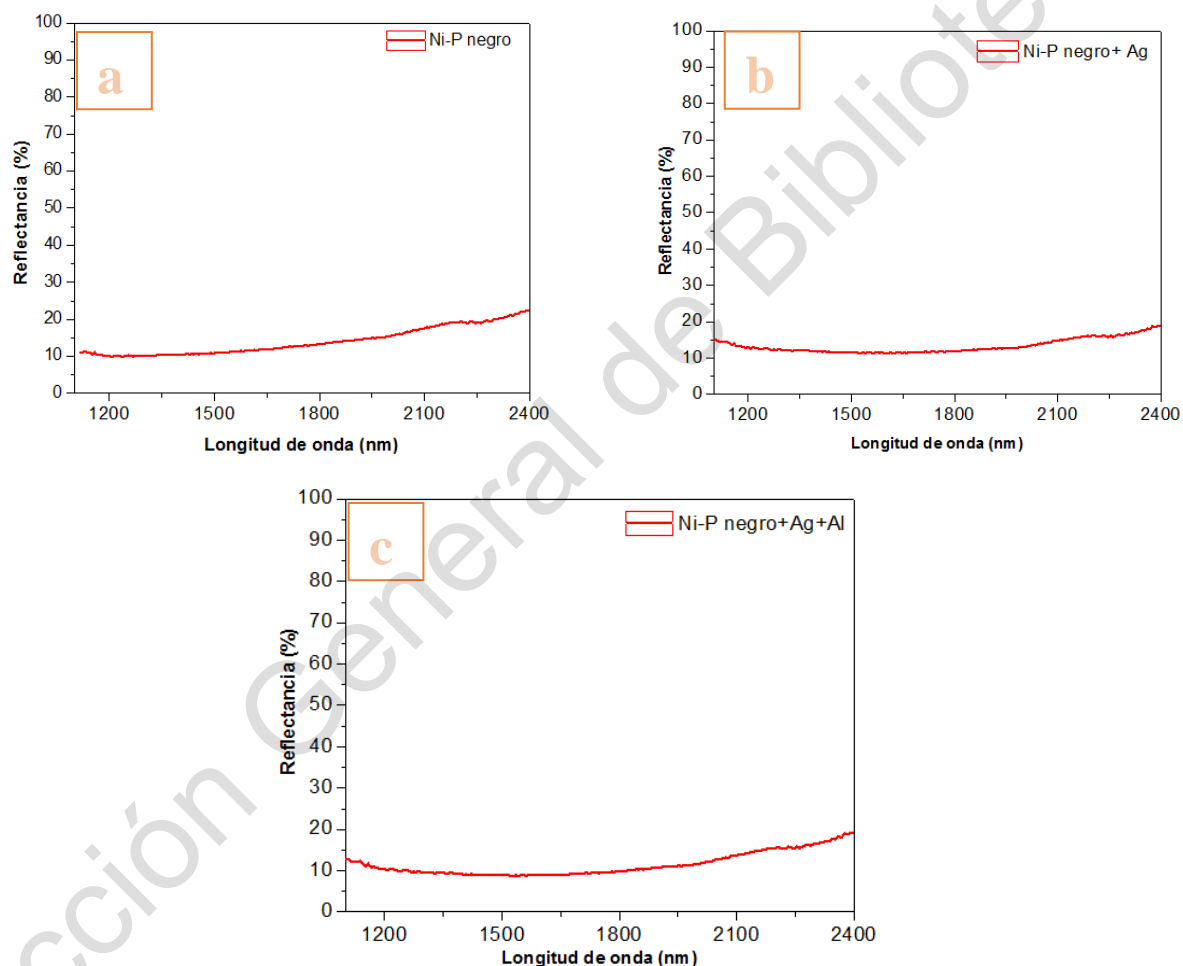


Figura 28. Espectros de reflectancia de los recubrimientos fabricados en la región del espectro infrarrojo cercano y medio para a) Ni-P negro b) Ni-P negro + Ag c) Ni-P negro +Ag+Al.

En la figura 28a se aprecia un porcentaje de reflectancia del 10% de 1100nm a 1650 nm para el recubrimiento solar Ni-P negro a partir de este punto el valor comienza a aumentar hasta 12% en 2400 nm. Posteriormente en la figura 28b se observa que la capa de Ni-P negro + Ag mantuvo un 10% de reflectancia hasta los 1900 nm, a partir de este punto aumenta hasta 19%. Con lo anterior se comprueba que la capa nanométrica de Ag depositada en el material cumple con una función selectiva solar, prolongando la capacidad de absorción en longitudes de onda hasta 2000 nm. En la figura 28c se observa un comportamiento de reflectancia del 8% hasta 1900 nm, donde posteriormente comienza el aumento de dicha capacidad hasta 18% en 2400 nm. Lo cual demuestra que la adición de la capa nanométrica de Al no interfiere de forma significativa con las propiedades selectivas de la capa nanométrica de Ag.

6.7. Análisis de curvas de Tafel

La Fig. 29 muestra las curvas de polarización de Tafel para las muestras de acero, Ni-P, Ni-P negro, Ni-P negro + Ag y Ni-P negro + Ag + Al.

Los parámetros electroquímicos derivados de la extrapolación de Tafel, pendiente catódica (β_c) y pendiente anódica (β_a), potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y velocidad de corrosión (CR) se obtuvieron y se presentan en la Tabla 7. Los datos muestran que el acero presenta el valor más alto en CR, seguido de las muestras de Ni-P negro + Ag + Al y Ni-P negro + Ag, por el contrario, las muestras de Ni-P y Ni-P negro presentan los valores de CR más bajos. La formación de una capa de óxido sobre el Ni-P negro influye en la protección contra la corrosión, lo que provoca una diferencia entre el acero por sí solo y las otras muestras [80]. Sin embargo, la capa nanométrica de aluminio mostró el valor de CR segundo más alto, no obstante, ésta cumplirá con su función de proteger la capa nanométrica de plata y el Ni-P negro [81].

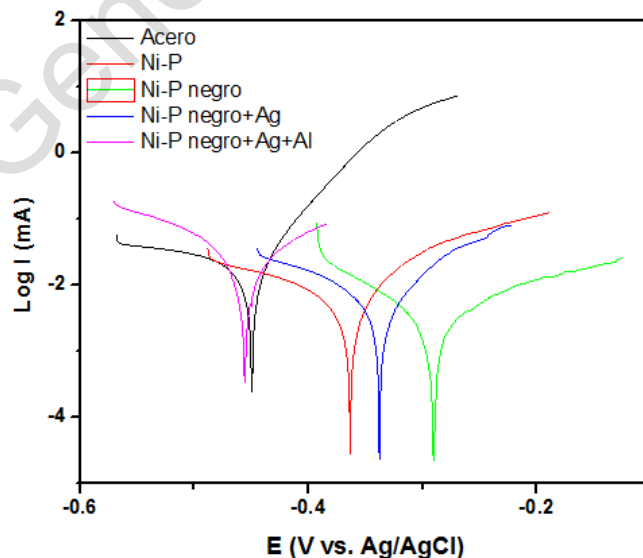


Figura 29. Curvas de polarización potenciodinámicas.

Tabla 7. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización de Tafel anódica y catódica de los recubrimientos.

Muestra	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (μ A/cm)	β_a (mV/dec)	B_c (mV/dec)	CR (mmpy)
Acero	448.88	23.91	61.4	480.7	0.28
Ni-P	362.64	5.80	103.9	192.3	0.07
Ni-P negro	292.05	2.46	142.9	91.6	0.03
Ni-P negro + Ag	337.88	6.76	107.3	165.9	0.08
Ni-P negro + Ag + Al	455.89	16.53	130.9	87.4	0.19

6.8. Análisis de curvas corriente – potencial

La Fig. 30 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas para las muestras antes mencionadas que corresponden a datos experimentales de la muestra mediante la técnica LPR (Resistencia a la polarización lineal). Los ajustes lineales de los datos experimentales se muestran como líneas discontinuas. A partir de las líneas ajustadas experimentalmente, se calcularon las velocidades de corrosión y las resistencias a la polarización.

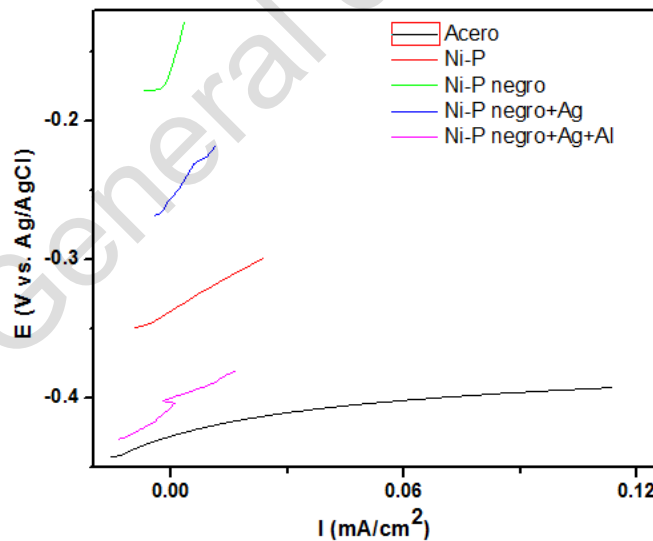


Figura 30. Curvas de potencial – corriente mediante técnica LPR.

El cálculo de la velocidad de corrosión mediante la técnica LPR se basa en algunos supuestos fundamentales, como que la velocidad de corrosión es uniforme, las reacciones anódicas y catódicas están bajo control de activación (control cinético), una resistencia de la solución casi insignificante y, lo más importante, valores conocidos de las curvas de Tafel [82]. Para calcular los valores

correspondientes a la resistencia a la polarización (R_p), el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente (i_{corr}) y la velocidad de corrosión (CR) se utilizaron los parámetros obtenidos previamente del análisis de las pendientes de Tafel catódica (β_c) y anódica (β_a). Estos datos se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados obtenidos de las curvas corriente – potencial.

Muestra	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (Ohm cm^2)	CR (mmpy)
Acero	428.52	32.28	808	0.33
Ni-P	336.47	16.17	1613	0.21
Ni-P negro	161.19	2.85	9 143	0.03
Ni-P negro + Ag	255.30	7.47	3 489	0.09
Ni-P negro + Ag + Al	406.60	14.44	1 806	0.14

De la Tabla 8, usando LPR, se puede notar que la tendencia de los resultados para la velocidad de corrosión es similar a los resultados mostrados anteriormente en la tabla 7 correspondientes a las curvas de Tafel, manteniendo el mismo comportamiento en los valores de CR, desde el mayor valor correspondiente al acero hasta el menor valor del Ni-P negro, a excepción del Ni-P que tiene un valor de CR mayor al de la capa de NiP negro +Ag +Al. Debido a la similitud en los valores de CR para las muestras de Ni-P y Ni-P negro +Ag +Al, se observa que al añadir la capa de aluminio al material se consigue una resistencia a la polarización aproximada a la del Ni-P por sí solo. Esto significa que estas muestras absorbentes solares tendrán una resistencia a la corrosión semejante a la del recubrimiento de Ni-P.

6.9. Espectroscopia de impedancia electroquímica

La Fig. 31 muestra el diagrama de Nyquist para a) acero b) Ni-P, c) Ni-P negro, d) Ni-P negro + Ag y e) Ni-P negro + Ag + Al.

Los diagramas de Nyquist registrados para las diferentes muestras mencionadas anteriormente en una solución de NaCl al 5% no producen semicírculos perfectos como se esperaba de la teoría de EIS. Esta desviación del semicírculo se atribuye a la dispersión de frecuencia, la heterogeneidad en la superficie y la porosidad explicada anteriormente [83].

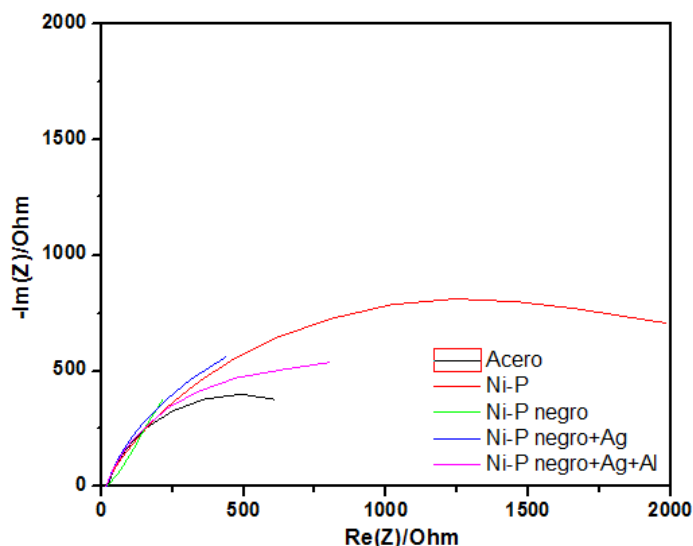


Figura 31. Diagramas de Nyquist para las capas del material.

El circuito eléctrico equivalente que se utilizó para el CPE fue $R1+R2/Q2$ con un modelo de difusión que se muestra en la Fig. 2 para el modelo del circuito, R1 es la resistencia de la solución, Q2 es una pseudocapacitancia y R2 es la resistencia a la transferencia de carga.

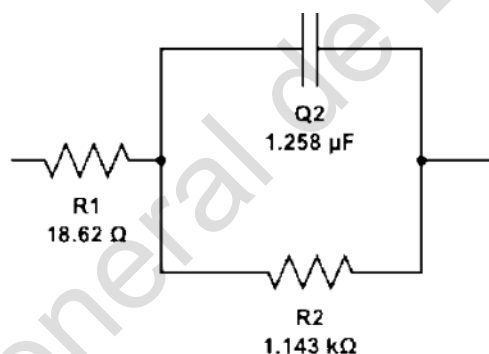


Figura 32. Circuito eléctrico equivalente para Ni-P negro + Ag + Al en contacto con una solución 0.5 M de NaCl.

En la Tabla 9 se observa que las muestras estudiadas con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica tienen un comportamiento semejante al mostrado en Tafel y a LPR, ya que al obtener los coeficientes correspondientes a la velocidad de corrosión se observa que el acero tiene un desgaste mayor a las demás capas que componen el material, la capa de Ni-P negro mostró un valor de velocidad de corrosión de 0.13 mmpy y el material final compuesto por Ni-P negro + Ag + Al tiene una velocidad de corrosión de 0.19 mmpy valor menor al del acero que fue de 0.24 mmpy.

Tabla 9. Parámetros electroquímicos obtenidos de la técnica EIS.

Muestra	R_u (Ω)	Y_0 $F^*s-\alpha$	α	R_{ct} (Ω)	CR (mmpy)
Acero	18.62	1.2E-03	0.81	1143	0.24
Ni-P	16.78	1.54E-04	0.76	2311	0.14
Ni-P negro	17.15	3.26E-03	0.636	2100	0.13
Ni-P negro + Ag	16.75	1.70E-03	0.812	1979	0.16
Ni-P negro + Ag + Al	16.41	8.6E-04	0.82	1369	0.19

Se empearon tres técnicas que estudian el avance de la corrosión, para confirmar que la capa de Ni-P negro es menos susceptible a la corrosión, no obstante, al estar en contacto con los rayos solares, la humedad y la niebla salina, esta capa pierde sus propiedades absorbentes solares, por lo que se añadió una capa de Al que como se demostró anteriormente permite prolongar la vida del material.

Tabla 10. Comparación de velocidades de corrosión en mmpy para las tres técnicas electroquímicas.

Muestra / Técnica	Curvas de Tafel (mmpy)	LRP (mmpy)	Impedancia electroquímica (mmpy)
Acero	0.28	0.33	0.24
Ni-P	0.07	0.21	0.14
Ni-P negro	0.03	0.03	0.13
Ni-P negro + Ag	0.08	0.09	0.16
Ni-P negro + Ag + Al	0.19	0.14	0.19

Como se observa en la tabla 10, el acero tiene una velocidad de corrosión mayor a las diferentes capas que componen el material con valores entre los 0.24 mmpy hasta los 0.33 mmpy, asimismo de acuerdo a la información obtenida, la capa de Ni-P negro es la que tiene mayor resistencia a la corrosión, no obstante esta capa debe de protegerse para que las propiedades del material absorbente solar permanezcan, es por ello que la capa de Al se añadió, mostrando valores de velocidad de corrosión que van desde 0.14 mmpy hasta los 0.19 mmpy, los cuales son mejores a los del acero por sí solo.

De igual manera en la figura 33 se observa la comparación de las velocidades de corrosión de las diferentes capas que componen el material y como se ha explicado anteriormente la capa de acero tiene las velocidades de corrosión más altas en las tres técnicas electroquímicas. Para la capa de Ni-P negro, con los valores de velocidad de corrosión más bajos se muestra que tanto la técnica Tafel como LPR tienen el mismo valor siendo de 0.3 mmpy, comportamiento semejante en la capa de Ni-P negro +Ag+Al para las técnicas TAFEL y EIS con valores de corrosión de 0.19 mmpy.

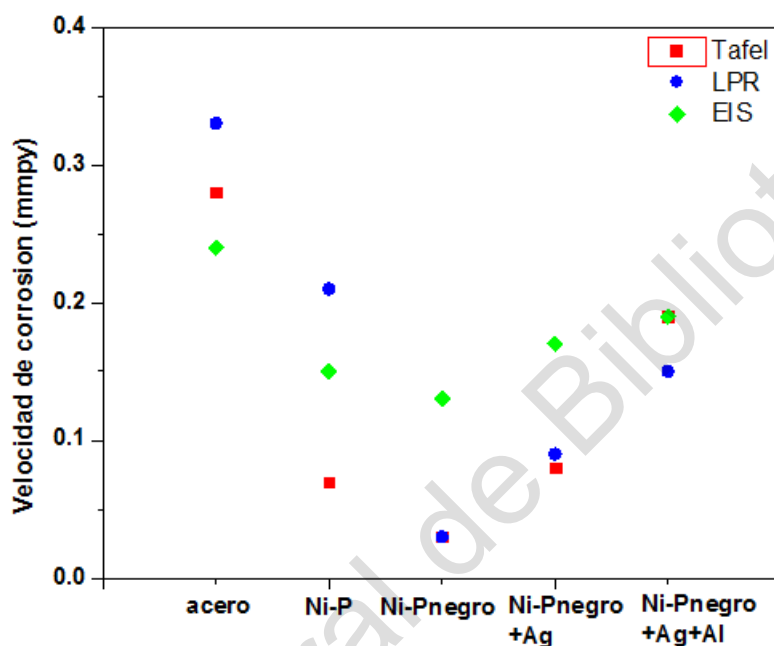


Figura 33. Gráfico comparativo de las velocidades de corrosión obtenidas por diferentes técnicas electroquímicas.

7. Conclusiones

El propósito de este trabajo fue obtener un material absorbente solar con protección a la corrosión, además de tener capacidad selectiva solar en un rango de 200 a 2400 nm, el material que se desarrolló tuvo como base un recubrimiento Ni-P que fue atacado para favorecer la formación de una capa de óxido de níquel destinado a ser usado como absorbente solar.

Se desarrolló un proceso para el depósito de las capas de Ag y Al, utilizando la técnica PVD, en el que de manera efectiva se depositaron dichos materiales en capas de 7 nm y 5 nm, aproximadamente.

Con base en los difractogramas obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X, se logró identificar en el difractograma de una muestra con contenido de fósforo de 10% wt., picos de difracción que se indexaron como FCC Ni cristalino con un tamaño de cristal promedio de 8 nm.

La técnica de caracterización de microscopia electrónica de barrido mostró que la morfología del material absorbente solar Ni-P negro presenta significativamente áreas elevadas desde 20 nm hasta 500 nm y grietas desde 5 nm hasta 100 nm, con 12.8 % wt. de fósforo clasificando este recubrimiento como medio-alto fósforo. De igual manera se observaron poros nanométricos desde 0.1 nm hasta 1 nm aproximadamente, en la superficie de las capas de Ni-P negro, Ni-P negro + Ag y Ni-P negro + Ag +Al. La formación de poros, áreas elevadas y grietas son responsables directamente del aprovechamiento de la radiación electromagnética en el rango de 200 a 2400 nm.

Las técnicas electroquímicas permitieron conocer la resistencia a la corrosión generalizada de los sistemas de recubrimientos de la presente investigación, indicando con ella la capacidad de cada capa para resistir al avance del proceso corrosivo al estar expuesto a un medio como el NaCl. La capa nanométrica de aluminio, a comparación del acero, exhibió una elevada resistencia a la corrosión para el material absorbente solar con valores de 0.28 milímetros por año para el acero y de 0.17 milímetros por año para el material Ni-P negro con capas de plata y aluminio. La capa de aluminio de 5 nm mostró capacidad de protección a la corrosión disminuyendo 9% la propiedad absorbente solar del material.

El recubrimiento Ni-P negro con capas de plata y aluminio nanométricas, mostró un 90% de absorción entre 200 nm y 2400 nm. Aunado a ello, un porcentaje más alto de reflectancia en la región del infrarrojo cercano y medio en comparación a los otros sistemas de recubrimiento. Esto indica que la capa de plata es una capa selectiva que permite tener excelentes propiedades de absorción desde 92% hasta 82% con pérdidas por reflexión de 10%.

Referencias

- [1] Global, B. P., & Worldwide, B. P. (2011). BP Energy Outlook 2030. *London, UK*.
- [2] F. Bensebaa, D. Di Domenicantonio, L. Scoles, D. Kingston, P. Mercier, G. Marshall, Alternative coating technologies for metal–ceramic nanocomposite films: potential application for solar thermal absorber. I, *J. Low-Carbon Technol.* 11 (3) (2016) 1–5.
- [3] F. Ebrahimi, S.S. Yazdi, M.H. Najafabadi, F. Ashrafizadeh, Influence of nanoporous aluminum oxide interlayer on the optical absorptance of black electroless nickel–phosphorus coating, *Thin Solid Films* 592 (2015) 88, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.09.004>.
- [4] B. Lu, Y. Peng, T. Ren, H. Yao, Y. Wang, H. Liu, Y. Zhu, Preparation and thermal stability of a novel mid-temperature air-stable solar selective coating, *Appl. Surf. Sci.* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.102>.
- [5] A. Boubault, B. Claudet, O. Faugoux, G. Olalde. Aging of solar absorber materials under highly concentrated solar fluxes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 123 (2014) 211–219.
- [6] A. Boubault, B. Claudet, O. Faugoux, A. Olalde. Accelerated aging of a solar absorber material subjected to highly concentrated solar flux. *Energy Procedia.* 49 (2014) 1673–1681.
- [7] M. Du, X. Liu, L. Hao, X. Wang, J. Mi, L. Jiang, Microstructure and thermal stability of Al/Ti_{0.5}Al_{0.5}N/Ti_{0.25}Al_{0.75}N/AlN solar selective coating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 111 (2013) 49–56.
- [8] M. Du, L. Hao, X. Liu, L. Jiang, S. Wang, F. Lv. Microstructure and thermal stability of Ti_{1-x}Al_xN coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering. *Phys. Procedia.* 18 (2011) 222–226.
- [9] S. Suman, M. K. Khan, M. Pathak. Performance enhancement of solar collectors—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 49 (2015) 192–210.
- [10] D.K. Kaushal. An overview of solar thermal devices based solar water heating systems & the necessity of using solar selective coating. *Renew. Energy.* 10 (1997) 355–361.
- [11] K. Zhang, L. Hao, M. Du, J. Mi, J. Wang, J. Meng. A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67 (2017) 1282–1299.
- [12] E. Iryna, L.W. Khodasevych, M. Arnan, R. Gary. Micro- and nanostructured surfaces for selective solar absorption. *Adv. Opt. Mater.* 3 (2015) 852–881.

- [13] J.Feng, S. Zhang, Y. Lu, H. Yu, L. Kang, X. Wang. The spectral selective absorbing characteristics and thermal stability of SS/TiAlN/TiAlSiN/Si₃N₄ tandem absorber prepared by magnetron sputtering. *Sol. Energy*. 111 (2015) 350–356.
- [14] D. Tulchinsky, V. Uvarov, I. Popov, D. Mandler, S. Magdassi. A novel non-selective coating material for solar thermal potential application formed by reaction between sol–gel titania and copper manganese spinel. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 120 (Part A) (2014) 23–29.
- [14] G. Walze, P. Nitz, J. Ell, A. Georg, A. Gombert, W. Hossfeld. Combination of microstructures and optically functional coatings for solar control glazing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 89 (2005) 233–248.
- [16] L. Rebouta, P. Capela, M. Andritschky, A. Matilainen, P. Santilli, K. Pischow. Characterization of TiAlSiN/TiAlSiON/SiO₂ optical stack designed by modelling calculations for solar selective applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 105 (2012) 202–207.
- [17] Y.Wu, W. Zheng, L. Lin, Y. Qu, F. Lai. Colored solar selective absorbing coatings with metal Ti and dielectric AlN multilayer structure. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 115 (2013) 145–150.
- [18] C. Nunes, V. Teixeira, M. Collares-Pereira, A. Monteiro, E. Roman, J. Martin-Gago. Deposition of PVD solar absorber coatings for high-efficiency thermal collectors. *Vacuum*. 67 (2002) 623–627.
- [19] L. Gaouyat, F. Mirabella, O. Deparis. Critical tuning of magnetron sputtering process parameters for optimized solar selective absorption of NiCrOx cermet coatings on aluminium substrate. *Appl. Surf. Sci.* 271 (2013) 113–117.
- [20] K.P. Sibin, S. John, H.C Barshilia. Control of thermal emittance of stainless steel using sputtered tungsten thin films for solar thermal power applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 133 (2015) 1–7.
- [21] L. Rebouta, A. Sousa, P. Capela, M. Andritschky, P. Santilli, A. Matilainen. Solar selective absorbers based on Al₂O₃:W cermets and AlSiN/AlSiON layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 137 (2015) 93–100.
- [22] X. Xu, Z. Rao, J. Wu, Y. Li, Y. Zhang, X. Lao. In-situ synthesis and thermal shock resistance of cordierite/silicon carbide composites used for solar absorber coating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 130 (2014) 257–263.
- [23] Z.Y. Nuru, C.J. Arendse, T.F. Muller, S. Khamlich, M. Maaza. Thermal stability of electron beam evaporated Al_xO_y/Pt/Al_xO_y multilayer solar absorber coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 120 (Part B) (2014) 473–480.

[24] D. Gong, H. Liu, G. Luo, P. Zhang, X. Cheng, B. Yang. Thermal aging test of AlCrNO-based solar selective absorbing coatings prepared by cathodic arc plating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 136 (2015) 167–171.

[25] E. Sánchez-Cruces, E. Barrera-Calva, K. Lavanderos, F. González. Life Cycle Analysis (LCA) of solar selective thin films by electrodeposition and by solgel techniques. *Energy Procedia.* 57 (2014) 2812–2818.

[26] A. Amri, Z.T. Jiang, T. Pryor, C. Yin, S. Djordjevic. Developments in the synthesis of flat plate solar selective absorber materials via sol–gel methods: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36 (2014) 316–328.

[27] K. Zhang, L. Hao, M. Du, J. Mi, J. Wang, J. Meng. A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67 (2017) 1282–1299.

[28] I.E. Khodasevych, L. Wang, A. Mitchell, G. Rosengarten. Micro- and nanostructured surfaces for selective solar absorption. *Adv. Opt. Mater.* 3 (2015) 852-881.

[29] J.J. Cuomo, J. Ziegler, J. Woodall. A new concept for solar energy thermal conversion. *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 557–559.

[30] M. Kussmaul, M.J. Mirtich, A. Curren. Ion beam treatment of potential space materials at the NASA lewis research center. *Surf. Coat. Technol.* 51 (1992) 299-306.

[31] J. Sudagar, J. Lian, W. Sha, Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings –A critical review, *Journal of Alloys and Compounds.* 571 (2013) 183-204.

[32] A.J. Gould, P.J. Boden, S.J. Harris, Phosphorus distribution in electroless nickel deposits, *12* (1981) 93–102.

[33] J.H. Marshall, The Nickel Metal Catalyzed Decomposition of Aqueous Hypophosphite Solutions *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 369–372.

[34] P. Bindra, J. Roldan, Mechanisms of electroless metal plating. IIL.Mixed potential theory and the interdependence of partial reactions. *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 1254–1266.

[35] A. Brenner, *Met. Finish.* Progress of electroless amorphous and nanoalloy deposition: a review 52 (11) (1954) 68–76.

[36] G. Mallory, *Plating*, Effect of Nano Coatings on Magnesium alloy on their Surface Properties: A Review *Surf. Technol.* 61 (1974) 1005–1014.

- [37] A. Stankiewicz, I. Szczygiel, B. Szczygiel, Models of the Ni-P Coating Electroless Deposition Process, International Journal of Chemical Kinetics, Wiley (2013).
- [38] R.C. Agarwala, V. Agarwala, Electroless alloy/composite coatings: a review Sadhana 28 (2003) 475–493.
- [39] K. Parker, L. Yu, Xu. Zhang, The friction and wear properties of electroless Ni-polytetrafluoroethylene composite coating, Plat. Surf. Finish. 68 (12) (1981) 71–76.
- [40] Z. Guo, K.G. Keong, W. Sha, Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating, J. Alloy. Compd. 358 (2003) 112–119.
- [41] K.G. Keong, W. Sha, S. Malinov, Computer modelling of the non-isothermal crystallization kinetics of electroless nickel–phosphorus deposits, J. Non-Cryst. Solids 324 (2003) 230–241.
- [42] J.N. Balaraju, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni–P composite coatings, Materials Research Bulletin 41 (2006) 847–860.
- [43] K. Krishnaveni, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, Electroless Ni–B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance, Surf. Coat. Technol. 190 (2005) 115–121.
- [44] K. Stallman, H. Speckhardt, Metalloberfl. Influence of electroless Ni-P deposits on the corrosion-fatigue properties of an AISI 1045 steel, Agnew. Elektrochem. 35 (1981) 979.
- [45] K.G. Keong, W. Sha, Crystallisation and Phase Transformation Behaviour of Electroless Nickel-Phosphorus Deposits and Their Engineering Properties, Surf. Eng. 18 (2002) 329–343.
- [46] B. Panja, P. Sahoo, Friction performance of electroless Ni-P coatings in alkaline medium and optimization of coating parameters, Procedia Engineering 97 (2014) 47 – 55.
- [47] G.G. Gawrilov, Chemical (Electroless) Nickel Plating, Portcullis Press, Redhill, England, 1979.
- [48] N. El Mahallawy, A. Bakkar, M. Shoeib, H. Palkowski, V. Neubert, Electroless Ni–P coating of different magnesium alloys, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 5151–5157.

[49] M. Yan, H.G. Ying, T.Y. Ma, Improved microhardness and wear resistance of the as-deposited electroless Ni–P coating, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5909–5913.

[50] S. Kundu, S. K. Das, P. Sahoo, Tribological performance of electroless Ni-(high) P coatings under elevated testing temperature, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 379–387.

[51] R.L. Zeller, L. Salvatii, Effects of Phosphorus on Corrosion Resistance of Electroless Nickel in 50% Sodium Hydroxide, *Corr. Sci.* 50 (1994) 457.

[52] Y.Z. Zhang, M. Yao, Trans. Crystallization temperature of amorphous electroless nickel–phosphorus alloys, *Inst. Met. Finish* 77 (1999) 78.

[53] R. Parkinson, —Properties and Applications of Electroless Nickel Deposits, Nickel Development Institute, Technical Series No. 10081, 1997.

[54] F. Ebrahimi, S. S. Yazdi, M. H. Najafabadi, F. Ashrafzadeh, Influence of nanoporous aluminum oxide interlayer on the optical absorptance of black electroless nickel–phosphorus coating, *Thin Solid Films* 592 (2015) 88–93.

[55] F. I. Lizama-Tzec, J. D. Macias, M. A. Estrella-Gutierrez, A. C. Cahue-Lopez, O. Ares, R. de Coss, J. J. Alvarado-Gil, G. Oskam, Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel selective absorber coatings for solar–thermal energy conversion, *J Mater Sci: Mater Electron.* (2014) Springer.

[56] M. Heshmati, D. Seifzadeh, P. Shoghi, M. Gholizadeh-Gheshlaghi, Duplex Ni-Zn-Cu- P/Ni-P electroless coating on magnesium alloy via maleic acid pretreatment, *Surf. Coat. Technol.* 328 (2017) 20, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.027>.

[57] R.U. Rani, A.K. Sharma, C. Minu, G. Poornima, S. Tejaswi, Studies on black electroless nickel coatings on titanium alloys for spacecraft thermal control applications *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 333-339.

[58] F. Xinga, B. Zhaoa, W. Shib, Study on tunable fabrication of the ultra-black Ni-P film and its blacking mechanism, *Electrochimica Acta* 100 (2013) 157– 163.

[59] Y. Liu, D. Beckett, D. Hawthorne, Effect of heat treatment, top coatings and conversion coatings on the corrosion properties of black electroless Ni–P films, *Applied Surface Science* 257 (2011) 4486.

[60] X.L. Zhang, Z.H. Jiang, Z.P. Yao, Y. Song, Z.D. Wub, Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density, *Corrosion Science* 51 (2009) 581–587.

[61] Y. Meas, Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión, *CIDETEQ*.

- [62] R. Cottis. 1999. Electrochemical Impedance and Noise. NACE International, U.S.A.: 1-18, 51-69.
- [63] E. Barsoukov. 2005. Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications. Second edition, Wiley-Interscience, U.S.A.: 1-27
- [64] S. Kim, J. Cho, K. Char, Thermally stable antireflective coatings based on nanoporous organosilicate thin films, *Langmuir* 23 (2007) 6737–6743.
- [65] G.M. Brown, G.A. Hope, A SERS study of ion adsorption at a copper electrode in-situ, *J. Electroanal. Chem.* 405 (1996) 211.
- [66] L.M. Abrantes, A. Fundoa, G. Jin, Influence of phosphorus content on the structure of nickel electroless deposits, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001).
- [67] S. Oryshchyn, V. Babizhetskyy, S. Chykhriy, L. Aksel'rud, S. Stoyko, J. Bauer, R. Guérin, Y. Kuzma, Crystal structure of Ni₅P₂, *Inorganic Materials* 40 (2004) 380.
- [68] J.N. Balaraju, T.S.N.S. Narayanan, S.K. Seshadri, Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni–P composite coatings, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 847.
- [69] Z. Weiss, Surf. High-temperature oxidation of iron covered by electroless Ni-P coating: A GDOS depth profiling study, *Interface Anal.* 18 (1992) 691–694.
- [70] G.M. Brown, G.A. Hope, In-situ STM study of the initial stages of corrosion of Cu(100) electrodes in sulfuric and hydrochloric acid solution, *J. Electroanal. Chem.* 405 (1996) 211.
- [71] R. Kosteki, F. Mclarnon, Electrochemical and *In Situ* Raman Spectroscopic Characterization of Nickel Hydroxide Electrodes: I. Pure Nickel Hydroxide *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 485.
- [72] M. Trabelsi, A. Loutellier, M. Bigorgne, Tétraphosphine nickel(0), Ni(PH₃)₄, *J. Organometal Chem.* 40 (1972) C45.
- [73] M. Trabelsi, A. Lonlellier, Mise en évidence par spectroscopie infrarouge des espèces Ni(PH₃)_n (n = 1–4) Isolées en matrice, *J. Mol. Struct.* 43 (1978) 151.
- [74] In situ surface Raman study of the phosphorus incorporation mechanism during electrodeposition of Ni–P alloys, Yue Zeng, Shaomin Zhou.
- [75] T. Rabizadeh, S. Reza Allahkaram, A. Zarebidaki. An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni-P electroless nano-coatings. *Materials and Design* 31 (2010) 3174-3179.

[76] Y. Liu, D. Beckett, D. Hawthorne, Effect of heat treatment, top coatings and conversion coatings on the corrosion properties of black electroless Ni–P films, *Applied Surface Science* 257 (2011) 4486.

[77] J. T. Winowlin Jappes, B. Ramamoorthy, and P. Kesavan Nair, A study on the influence of process parameters on efficiency and crystallinity of electroless Ni–P deposits, *Journal of Materials Processing Technology* 169 (2005) 308– 31.

[78] J.W. Yoon, J.H. Park, C.C. Shur, S.B. Jung, Characteristic evaluation of electroless nickel–phosphorus deposits with different phosphorus contents, *Microelec- tronic Engineering* 84 (2007) 2552.

[79] R.M. Allen, J.B.V. Sande, The structure of electroless Ni–P films as a function of composition, *Scripta Metallurgica* 16 (1982) 1161.

[80] M. Lira-Cantu, A.M. Sabio, A. Brustengac, P. Gomez-Romeroa, Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AISI316L for thermal solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 87 (1–4) (2005) 685–694.

[81] Y. Adraider, Y.X. Pang, F. Nabhani, S.N. Hodgson, M.C. Sharp, A. Al-Waidh, Laser-induced deposition of alumina ceramic coating on stainless steel from dry thin films for surface modification, *Ceramics International*, 40 (2014) 6151-6156.

[82] X.L. Zhang, Z.H. Jiang, Z.P. Yao, Y. Song, Z.D. Wub, Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density, *Corrosion Science* 51 (2009) 581–587.

[83] E. Barsoukov. 2005. *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications*. Second edition, Wiley-Interscience, U.S.A.: 1-27.