





**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“RECUBRIMIENTOS Ni-P NEGROS DE DOBLE CAPA PARA  
ABSORCIÓN SOLAR”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

**PRESENTA**

**DANIEL HERMÉNEGILDO CASTILLO LÓPEZ**

**DIRIGIDA POR**

**M. en EQ. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ**

**SINODALES**

**M. en EQ. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ**  
DIRECTOR

\_\_\_\_\_

**Dr. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ BUENO**  
CO-DIRECTOR

\_\_\_\_\_

**Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ**  
SINODAL

\_\_\_\_\_

**Dra. SANDRA ANDREÁ MAYEN HERNANDEZ**  
SINODAL

\_\_\_\_\_

## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	
1.1. Método de recubrimiento.	1
1.1.1. Depósito vía electroless.	1
1.1.2. Agente reductor.	3
1.1.3. Agente complejante.	4
1.1.4. Dureza del recubrimiento Ni-P.	6
1.2. Recubrimientos níquel negro.	7
1.3. Absorción solar.	8
1.4. Difracción de rayos X.	11
1.5. Microscopia electrónica de barrido.	12
1.6. Perfilometría mecánica.	13
1.7. Microscopia confocal de barrido laser.	14
1.8. Espectroscopia de emisión de descargas luminosas eléctricas.	15
1.9. Curvas de polarización.	16
1.10. Espectroscopia de reflectancia.	17
2. HIPÓTESIS	19
3. OBJETIVOS	
3.1. General.	20
3.2. Específicos.	20
4. METODOLOGÍA	
4.1. Materiales.	21
4.2. Métodos.	21

4.2.1. Preparación de los sustratos	21
4.2.2. Recubrimientos Ni-P	23
4.2.3. Recubrimientos Ni-P negros	23
4.2.4. Difracción de rayos X (XRD)	24
4.2.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	24
4.2.6. Perfilometría mecánica	25
4.2.7. Microscopia confocal de barrido láser (CLSM)	26
4.2.8. Espectroscopia de emisión de descargas luminosas eléctricas (GDOES).	26
4.2.9. Curvas de polarización	27
4.2.10. Espectroscopia de reflectancia	28
<b>5. RESULTADOS</b>	
5.1. Caracterización del material por difracción de Rayos X	29
5.2. Microscopia electrónica de barrido	30
5.3. Perfilometría mecánica	32
5.4. Microscopia confocal de barrido láser	34
5.5. Espectroscopia de emisión de descargas luminosas eléctricas.	35
5.6. Curvas de polarización	37
5.7. Espectroscopia de reflectancia	39
5.8. Software ABSORBDX	40
<b>6. DISCUSIÓN</b>	
6.1. Difracción de rayos X	42
6.2. Microscopia electrónica de barrido	43
6.3. Perfilometría mecánica	45
6.4. Microscopia confocal de barrido láser	46
6.5. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva	48
6.6. Curvas de polarización	50
6.7. Espectroscopia de reflectancia	51
6.8. ABSORBDX	52

7. CONCLUSIONES	55
8. BIBLIOGRAFÍA	58

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Propiedades de recubrimientos de níquel por vía electroless.	6
2	Propiedades físico – mecánicas de aleaciones Ni-P.	8

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Proceso de deposición electroless con un agente reductor R como fuente de electrones.	2
2	Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) de un cristal.	13
3	Esquema de componentes principales de microscopia electrónica de barrido.	14
4	Diagrama esquemático de un microscopio confocal de barrido láser.	16
5	Curva de polarización típica de un sistema electroquímico.	18
6	Ilustración de los diferentes fenómenos de reflexión.	19
7	Acero al carbono AISI 1018.	23
8	Máquina cortadora marca Buehler.	24
9	Máquina pulidora marca Buehler.	25
10	Acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales a) desbastado, b) pulido y c) sandblast.	25
11	Baño ácido de Ni-P y placa de acero 1018 sumergida en la misma.	26
12	Difractómetro de rayos X Bruker AXS.	27
13	Microscopio electrónico de barrido JEOL, JSM 7800F.	28
14	Perfilometro Veeco Dektak 6M.	28
15	Microscopio confocal de barrido láser Carl Zeiss.	29
16	Espectrofotómetro GDOES-850A LECO.	30
17	Celda galvánica para pruebas de corrosión marca Gamry.	30
18	Potenciostato galvanostato marca Gamry.	31
19	Lámpara marca Ocean Optics.	31

20	Difractograma del recubrimiento acabado sandblast a) Ni-P negro doble capa y b) Ni-P sin ataque.	32
21	SEM topografía superficial de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con 6% P a) baja magnificación y b) alta magnificación.	33
22	SEM vista transversal de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con 6% P a) 500x y b) 2000x.	33
23	SEM vista transversal de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con 6% P con una magnificación de 1000x.	34
24	Composición elemental de un recubrimiento Ni-P doble capa obtenida mediante mapeo lineal.	34
25	Perfiles de rugosidad para el acero al carbono 1018 con diferentes acabados superficiales a) sandblast, b) pulido y c) desbastado.	35
26	Perfiles de rugosidad para el recubrimiento Ni-P doble capa con diferentes acabados superficiales a) sandblast, b) pulido y c) desbastado.	36
27	Rugosidad media aritmética de cada uno de los materiales con diferentes acabados superficiales.	37
28	Imágenes CLSM de acero al carbono 1018 con un recubrimiento de Ni-P doble capa a) sección roja y verde, b) sección verde.	38
29	Espectro de fluorescencia de dos puntos marcados en la imagen a), punto verde correspondiente a espectro línea verde y punto rojo correspondiente a espectro línea roja.	38
30	Espectro GDOES para un recubrimiento Ni-P con acabado pulido.	39
31	Espectro GDOES para un recubrimiento Ni-P con acabado pulido (zona de amplificación de 0 a 50 $\mu\text{m}$ ).	39



32	Espectro GDOES para un recubrimiento Ni-P doble capa con acabado pulido.	40
33	Espectro GDOES para un recubrimiento Ni-P doble capa con acabado pulido (zona de amplificación de 0 a 50 $\mu\text{m}$ ).	40
34	Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0.5 M para muestras de acero al carbono 1018 con diferente acabado superficial.	41
35	Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0.5 M para muestras de recubrimiento de Ni-P negro con diferente acabado superficial.	42
36	Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0.5 M para muestras de recubrimiento de Ni-P negro doble capa con diferente acabado superficial.	42
37	Espectro de reflectancia de una muestra de acero al carbono 1018 + recubrimiento Ni-P + ataque con ácido nítrico 9 M en la región del espectro electromagnético Vis-NIR.	43
38	Espectro de reflectancia de una muestra de acero al carbono 1018 + recubrimiento Ni-P + ataque con ácido nítrico 9 M en la región del NIR-MIR del espectro electromagnético.	44
39	Espectro de reflectancia de una muestra de acero al carbono 1018 + recubrimiento Ni-P + ataque con ácido nítrico 9 M en la región del espectro electromagnético MIR-FIR.	44
40	Coeficiente de atenuación a diferentes longitudes de onda para materiales Ni-O, Ni-P y Ni-P-C-O-Fe-Na.	45
41	Espesor de la capa a diferentes longitudes de onda para materiales Ni-O, Ni-P y Ni-P-C-O-Fe-Na.	46

## RESUMEN

Los problemas ecológicos y la crisis de energía en el mundo han motivado a desarrollar sistemas de utilización de energía sostenible. La energía solar es muy atractiva porque es limpia, renovable y protege al ambiente. En este trabajo se fabricó un recubrimiento de Ni-P vía electroless con un baño ácido de sulfato de níquel como fuente de los iones metálicos a depositar e hipofosfito de sodio como agente reductor, se llevó a cabo un proceso de oxidación mediante un ataque ácido de la superficie con lo cual se formó una capa de óxido de níquel negro con propiedades no cristalinas responsable del proceso de absorción. La topografía superficial del recubrimiento Ni-P negro de doble capa consistió de una superficie rugosa con una cantidad importante de crestas y valles lo cual fue benéfico para que el material pudiera retener en este tipo de estructuras la radiación proveniente del sol. Se utilizó un sustrato de acero al carbono AISI 1018 con diferente acabado superficial para depositar Ni-P y Ni-P negro con el fin de correlacionar esta característica con la capacidad absorbente siendo el acabado desbaste el que presentó un mayor porcentaje de absorción comparado con un recubrimiento de una sola capa. Aplicando curvas de polarización la velocidad de corrosión fue de 7 mpy para el recubrimiento Ni-P negro. Se obtuvo un recubrimiento de Ni-P y Ni-P negro de doble capa de 6  $\mu\text{m}$  de espesor con un 96% de absorción en la región del espectro solar de 300 a 2,000 nm.

## 1. ANTECEDENTES

La deposición no electrolítica de níquel metálico en presencia de hipofosfito en solución acuosa se observó por primera vez por Wurtz en 1844. En 1911, Roux informó que el metal se precipitó en forma de polvo; sin embargo no tenía aplicaciones. Pero no fue hasta que por forma accidentalmente fue redescubierta por Brenner y Riddell en 1946 que la reacción fue desarrollada a escala industrial (Brown y col., 2002; Cui y col., 2005; Sudagar y col., 2013).

Investigación adicional realizada por Gutzeit en la década de 1950, observó propiedades excelentes de corrosión, excelente dureza y resistencia al desgaste en los recubrimientos lo que se ha visto como un incremento enorme de uso en la industria los últimos años (Cui y col., 2005; Brown y col., 2002).

La deposición no electrolítica es una técnica de recubrimiento muy importante en la industria, debido a su flexibilidad, simplicidad y capacidad de revestir formas complejas, además de presentar propiedades excelentes a la corrosión y resistencia al desgaste de los depósitos. En principio, cualquier metal puede ser depositado por vía electroless o sin energía externa. Hay dos grandes ventajas de la técnica electroless, además de las ya mencionadas. La primera es que no requiere de ninguna fuente de alimentación de energía externa, la segunda es que en la deposición electrolítica, existe una tendencia a la placa de formar irregularidades debido a la resistencia ofrecida por la solución de oponerse a las líneas de corriente. En la deposición sin corriente externa o vía electroless, uno puede pensar que existen una gran comunidad de cátodos y ánodos diminutos todos cerca uno del otro. La cual permite que exista una ruta corta entre cátodo y ánodo por lo que el recubrimiento es de manera uniforme (Shu y col., 2015; Bockris y col., 2002).

## 1.1. Método de recubrimiento

### 1.1.1. Depósito vía electroless

La deposición sin corriente eléctrica o llamada electroless se lleva a cabo químicamente por la reducción iónica del metal a depositar (Figura 1), las principales características de los recubrimientos son el espesor, la resistencia a la corrosión, la uniformidad del recubrimiento independientemente de la geometría. Es ampliamente utilizada en la industria mecánica, química y electrónica (Hong y col., 2014; Palaniappa y col., 2007).

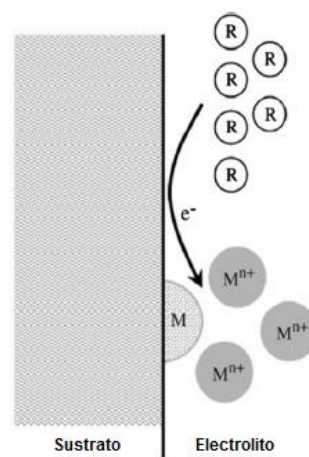
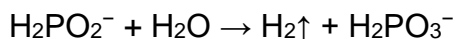
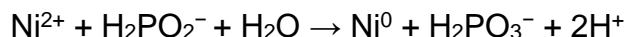


Figura 1. Proceso de deposición electroless con un agente reductor R como fuente de electrones (Sudagar y col., 2013).

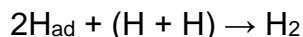
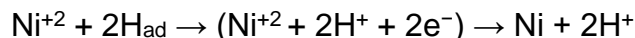
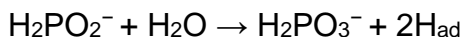
La técnica de electroless posee varias características que no comparten otras técnicas, la cual explica su creciente desarrollo y popularidad. El poder de penetración es perfecto, al menos sobre cualquier superficie a la que la solución tiene acceso, no tiene acumulación excesiva en los bordes y proyecciones. Los depósitos pueden ser menos porosos que por vía electrodeposición y por lo tanto presentan una mejor resistencia a la corrosión. No se requiere de una fuente externa de alimentación (Schlesinger, 2010).

Una sal metálica y un agente reductor son los principales reactivos de los recubrimientos vía electroless, además de contener un ajustador de pH, agente acomplejante, catalizador y un estabilizador estos son añadidos como reactivos secundarios para extender la vida útil de la solución y mejorar la función del agente reductor. El mecanismo de electroless de Ni-P se basa en la deshidrogenación del agente reductor (en la mayoría de los casos hipofosfito de sodio) (Li y An, 2008). El mecanismo vía electroless para el recubrimiento Ni-P es el siguiente:



Cuando el  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  y  $\text{H}^+$  son absorbidos sobre la superficie de un material a recubrir, una diferencia de potencial de los iones absorbidos se produce, y la reacción se detiene. Un recubrimiento Ni-P es superior en lo que respecta a la resistencia a la corrosión y resistencia a la abrasión porque se produce una estructura amorfa, el tamaño de grano no aumenta inclusive si el espesor del recubrimiento se aumenta (Hong y col., 2014).

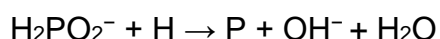
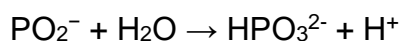
Existe un modelo el cual fue propuesto por Brenner y Riddell, para la obtención de los recubrimientos de Ni-P que procede a través de las siguientes reacciones;



Gutzeit ha propuesto otra reacción para la formación de hidrógeno;



A continuación, los iones  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  y  $\text{PO}_2^-$  reaccionan con el hidrógeno y el agua respectivamente:



El trabajo realizado por Vaskalis y Gorbunova (Stankiewicz y col., 2013) entre otros no ha confirmado la conversión iónica del hidrógeno directamente unido a un fósforo.

### 1.1.2. Agente reductor

Principalmente se utilizan dos tipos de baños para la deposición de Ni-P, los cuales generalmente son ácidos y alcalinos, dependiendo del agente reductor utilizado. Para nuestro estudio se utilizará el agente reductor hipofosfito de sodio ( $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (Sahoo y Kalyan Das, 2011).

La presencia de hipofosfito como agente reductor en baños de níquel electroless es el más utilizado debido a la mayor tasa de deposición, ofrece una mayor estabilidad y una mayor sencillez de control en el baño, además de asegurar la co-deposición de fósforo, generalmente produciendo una masa de fósforo de 4-12% total de la composición elemental, dependiendo de la formulación del baño, condiciones de la solución y de operación dando así la formación de una aleación Ni-P (Brown y col., 2002; Saxena y col., 2005; Sahoo y col., 2011).

Al mismo tiempo, parte del hidrógeno absorbido reduce una pequeña cantidad de hipofosfito en la superficie catalítica al agua, iones hidroxilo y de fósforo. El desprendimiento de hidrógeno débil es una indicación de una baja concentración de hipofosfito mientras tanto un desprendimiento de hidrógeno vigoroso indica un exceso de hipofosfito. La mayor parte del hipofosfito presente es catalítico, que se oxida a ortofosfito e hidrógeno gaseoso, provocando una baja eficiencia de las soluciones de níquel (Sahoo y Kalyan Das, 2011; Agarwala, 2003).

### 1.1.3. Agente complejante

Se añaden agentes complejantes para evitar la descomposición de la solución y para controlar la reacción de modo que se produzca solo en la superficie catalítica. Pueden ser ácidos, orgánicos o sales añadidos para controlar la cantidad de iones níquel disponible para la reacción, también puede tener un efecto sobre la calidad del depósito, especialmente en la cantidad de fósforo así como en la porosidad del mismo (Sudagar y col., 2013).

Existen tres funciones principales que los agentes acomplejantes deben de realizar en el baño de níquel electroless.

- Ejercer una acción tipo tampón que impide que el pH de la solución caiga demasiado rápido.
- Impedir la precipitación de sales de níquel.
- Reducir la concentración de iones de níquel formando complejos metaestables.

Por otra parte, el agente acomplejante influye también en el mecanismo de reacción y en la velocidad de deposición que a su vez se ve afectada en el depósito (Sahoo y Kalyan Das, 2011).

Varios factores influyen en la incorporación de partículas duras y blandas en el recubrimiento de Ni-P por la vía electroless, incluyendo el tamaño de partícula, la forma, la densidad relativa de la partícula, carga de la partícula, la inercia de la partícula, y la concentración de partículas en el baño de solución. El método y grado de agitación tienen un impacto definitivo en la incorporación de las partículas en el sustrato. En general, se recomienda que las partículas deben ser grandes y lo suficientemente pesadas como para instalarse en la solución pero no tan grandes como para generar depósitos irregulares en el sustrato (Balaraju y col., 2003).

Otro factor muy importante es la temperatura de la solución, ya que afectan considerablemente a la velocidad de deposición. La velocidad de deposición es baja

a temperaturas inferiores a los 65°C, y aumenta con el aumento de temperatura. Esto es aceptable para casi todos los recubrimientos de diferentes metales. Generalmente, la temperatura de funcionamiento es de aproximadamente 90°C, más allá de esta temperatura, se hace difícil mantener el pH de la solución y, por lo tanto, la calidad del recubrimiento se deteriora (Agarwala, 2003).

Cuadro 1. Propiedades de recubrimientos de níquel por vía electroless (Kundu, 2014).

<b>Características</b>	<b>Beneficio</b>
Excelente resistencia a la corrosión	Buena durabilidad en el recubrimiento
Baja fricción en co-depósitos	Recubrimiento auto lubricante
Uniformidad en depósito	Elimina acabado en placa posterior
Buen brillo	Acabado atractivo
Velocidad de metalización rápida	Alto rendimiento de producción
Buena resistencia química	Actúa como capa protectora
No magnético/ magnético	Propiedades selectivas magnéticas

La composición típica de níquel puro electrodepositado es mayor al 99%, pero cuando el hipofosfito de sodio se utiliza como agente reductor en la técnica de electroless, una composición típica para el depósito es de 92% de níquel y 8% de fósforo (Brown y col., 2002; Parkinson, 1997).

El contenido de fósforo tiene un gran efecto sobre las propiedades del recubrimiento y puede variar en intervalos de 1-12%. El proceso de depósito de Ni-P puede presentar los siguientes porcentajes de fósforo (Cui y col., 2005; Brown y col., 2002; Parkinson, 1997):

**Bajo fósforo (1-3%).** Estos recubrimientos tienen una excelente resistencia al desgaste y una excelente resistencia a la corrosión.



**Medio fósforo (3.5-9%).** Buena protección contra la corrosión y resistencia a la abrasión para la mayoría de las aplicaciones.

**Alto fósforo (más de 9%).** Los revestimientos son muy dúctiles y resistentes a la corrosión. En particular, tienen resistencia a la corrosión contra cloruros y al estrés mecánico (Cui y col., 2005; Brown y col., 2002; Parkinson, 1997; Sudagar, 2013; Stankiewicz, 2013).

Existen claras diferencias en la resistencia a la corrosión y propiedades de dureza de los depósitos con bajo y alto contenido de fósforo. A más alto porcentaje de fósforo su propiedad de resistencia a la corrosión aumenta (Brown y col., 2002; Parkinson, 1997).

#### 1.1.4. Dureza del recubrimiento Ni-P

La dureza se define como la renuencia de un material para deformarse permanentemente, la dureza no tiene conexión directa con la resistencia del material, pero es un indicador fiable del grado de resistencia a la abrasión y desgaste. El valor de la dureza de los recubrimientos de Ni-P está en función del contenido de fósforo, un valor de dureza más alto en los recubrimientos se debe al contenido inferior de fósforo probablemente debido a las tensiones residuales altas. Un valor promedio de un recubrimiento está cerca de  $550 \text{ kg/mm}^2$  como se determina por medio de la técnica del penetrador de Vickers utilizando una carga de 100g. En general la dureza se ve afectada por el tratamiento térmico los recubrimientos de Ni-P aumentan su dureza de 550 a casi  $1,000 \text{ kg/mm}^2$ , realizándoles un tratamiento térmico durante 10 min a un temperatura de  $300^\circ\text{C}$  (Schlesinger., 2010; Keong y col., 2003).

Las propiedades físico mecánicas de los recubrimientos por electroless de Ni-P se resumen en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Propiedades físico – mecánicas de aleaciones Ni-P (Sudagar y col., 2013).

<b>Propiedades</b>	<b>3-4% P</b>	<b>6-9% P</b>	<b>11-12% P</b>
Estructura	Microcristalina	Microcristalina y amorfa	Amorfa
Tensión interna	-10	+40	-20
Líquido (°C)	1275	1000	880
Densidad (mg/cm <sup>-3</sup> )	8.6	8.1	7.8
Coeficiente de expansión térmica (mm/m°C)	12.4	13	12
Resistividad eléctrica (ohm cm)	30	75	100
Conductividad térmica (W/cmK)	0.6	0.05	0.08
Calor específico (J/Kg K)	1000	-	460
Resistencia a la tracción (MPa)	300	900	800
Ductilidad (elongación %)	0.7	0.7	1.5
Módulo de elasticidad (GPa)	130	100-120	170

## 1.2. Recubrimientos de níquel negro

Los recubrimientos negros en sustratos metálicos se utilizan ampliamente para numerosas aplicaciones; por ejemplo, como recubrimientos decorativos, de absorción solar en paneles solares, anti reflectantes en instrumentos ópticos. La mayor parte de la investigación de recubrimientos negros de níquel se concentran en el desarrollo de colectores solares selectivos o absorbentes solares exhibiendo alta absorbancia solar en el intervalo del espectro electromagnético y baja emitancia en el rango infrarrojo de la radiación (Somasundaram y col., 2015).

Para la obtención de un recubrimiento níquel negro se lleva a cabo la inmersión de la superficie en soluciones ácidas. Debido a la presencia de fósforo, el depósito de

níquel electroless es fácil de atacar por los ácidos. Se han propuesto diferentes tipos de ácido para producir el recubrimiento negro de níquel como ácido nítrico, y una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico, etc. (Saxena y col., 2005; Sudagar y col., 2013).

La estructura producida por el ataque, es capaz de absorber más del 99% de luz en la región solar (0.3-2  $\mu\text{m}$ ). Son de suma importancia en el diseño de vehículos espaciales y terrestres, además estas superficies son extremadamente adecuadas en la mejora de la absorción de detectores térmicos y para reducir al mínimo el efecto de la luz difusa y dispersa en instrumentos ópticos y sensores (Saxena y col., 2005; Sudagar y col., 2013).

Los principales componentes del recubrimiento negro son NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y algunos fosfatos de níquel. El primero en darse cuenta de los beneficios de este proceso, fue Kumar, quien propuso el uso de los recubrimientos en conversiones fototérmicas. Las investigaciones recientes son dirigidas a la aplicación de energía solar (Brown, 2002).

### 1.3. Absorción Solar

En las próximas décadas una crisis energética será inevitable bajo el ritmo actual de crecimiento poblacional y económico, asociado con limitadas fuentes de combustible convencionales ha provocado que se halla puesto mucha atención y esfuerzos en la utilización de la energía limpia, entre las que se considera la energía solar para ser una de las tecnologías más prometedoras de este siglo. Además de la aplicación comercial a gran escala la tecnología solar térmica es la rama principal de conversión energía/transporte/almacenamiento. La concentración de energía solar juega un rol demasiado importante en la tecnología solar térmica, la superficie es considerada como el componente crítico en la conversión de luz solar en energía térmica eléctrica. Uno de los enfoques es aumentar la temperatura de funcionamiento del campo solar de aproximadamente 800K a 900K. Los recubrimientos con capacidad de absorción solar ideales deben ser químicamente y térmicamente estables a altas temperaturas

el mayor tiempo posible. Para aplicaciones de energía solar térmica, el material de la película y el sustrato no deben cambiar sus propiedades físicas y químicas ya que esto puede ser adverso sobre la absorción solar y la emitancia térmica. Todo recubrimiento que desea ser capaz de absorber energía solar debe considerar factores que son afectados por fenómenos tales como;

- Propiedades físicas y químicas de los materiales (índice de refracción, estructura, emisividad, conductividad y pureza)
- La longitud de onda de la luz, su intensidad y su ángulo de incidencia
- Característica de la superficie o textura
- Presencia o ausencia de recubrimientos superficiales

Además de estos factores, la temperatura, la presión, la facilidad de procesamiento, durabilidad y el precio son de suma importancia en la selección de materiales. (Wang y col., 2013; Zhang y col., 2013; Farooq y col., 2008; Atkinson y col., 2015).

En la conversión de energía solar a energía fototérmica, la parte fundamental y crítica de la absorción solar es la superficie absorbente, ya que esta debe absorber la máxima radiación solar y convertirla en calor, que a su vez pueda ser transferida al medio con la mínima pérdida, debido a la re-radiación en el rango infrarrojo térmico (Farooq y col., 2008).

El espesor óptimo de  $35\pm 5$   $\mu\text{m}$  de níquel electroless es el adecuado para lograr altas propiedades ópticas después del ennegrecimiento. Un porcentaje aproximado de 7% de fósforo es adecuado para obtener una buena capacidad de absorción solar, además de ofrecer propiedades ópticas superiores en el orden de 0.85 de absorbancia solar. Como estos recubrimientos consisten de óxido de metal/metal/compuestos de fosfato son extremadamente estables en un entorno espacial (Saxena y col., 2005; Sudagar, 2013).

Una superficie absorbente solar ideal debe tener un alto coeficiente de absorción solar en el rango del espectro solar y baja emisividad fuera del rango solar para

minimizar las pérdidas de calor. Esto puede realizarse mediante el uso de un recubrimiento que contiene partículas metálicas incrustadas en una matriz de óxido, sobre un sustrato metálico altamente reflectante. Además deben ser tales que se puedan fabricar a gran escala, una producción de alto volumen, ser económicos en la producción y tener un balance energético de la fabricación. Los recubrimientos solares selectivos de cromo negro son ampliamente utilizados como decorativos, así como aplicaciones de durabilidad y excelentes propiedades ópticas (Shashikala, 2007; Kumar y col., 1980; Roro y col., 2012; Zhang, 2013).

Las propiedades físicas y ópticas de los materiales que absorben la radiación solar, dependen de varios factores tales como la temperatura del medio ambiente, la intensidad de la radiación solar, la dirección y velocidad del viento, la lluvia y la contaminación atmosférica entre otras. Afectan significativamente la eficiencia de los sistemas que absorben la radiación solar (Wieloch y col., 2004).

La conversión eficiente de la radiación solar en energía térmica requiere de un panel colector que absorba fuertemente en todo el espectro solar, pero con mala emisión en la región infrarroja, una superficie con buenas propiedades absorbentes, se caracteriza por una alta absorción de radiación solar y baja pérdida de energía por emitancia. Esta característica aumenta la temperatura efectiva de la placa absorbente y, en consecuencia aumenta la transferencia de calor entre la lámina absorbente y el medio de transferencia de recubrimientos selectivos, normalmente se depositan sobre la superficie de absorción por la técnica de electroless entre los que se consideran el cromo negro o níquel negro. Otros recubrimientos negros conocidos son el cobre negro, aluminio negro, níquel electrolítico ennegrecido. Aunque las mejores propiedades ópticas son ofrecidas por el níquel negro, su utilidad es cuestionable en condiciones de humedad, debido a la presencia de zinc en el recubrimiento (John, 1997).

#### 1.4. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica que permite la caracterización de materiales con estructuras cristalinas (Li y Hitch, 2015). Al hacer incidir una radiación de rayos-X, una especie cristalina genera un patrón característico por la separación atómica y su disposición de los planos de la red. Estas propiedades fundamentales siguen la fórmula general llamada ley de Bragg (Tomaino, 1993).

Consideremos la reflexión de un haz de rayos X sobre un sólido cristalino como se muestra en la Figura 2, los planos cristalinos de centros atómicos actúan como espejos reflejando el haz de rayos X incidente y las líneas horizontales representan un conjunto de planos cristalinos paralelos con los índices de Miller (hkl) (Cullity, 1956).

Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos y se dispersa parcialmente, la que queda pasa a la tercera capa, etc. El efecto acumulativo de esta dispersión por los átomos ordenados en la red cristalina es la difracción del haz (Cullity, 1956).

#### 1.5. Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido es una herramienta indispensable para la caracterización (Vázquez y Damborenea, 2000), permite la observación de materiales orgánicos e inorgánicos a una escala de nanómetros (nm) y micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) para inspeccionar la morfología (Goldstein y col., 2003), incluyendo recubrimientos metálicos así como la composición elemental, las imágenes se toman con el fin de relacionar la morfología del producto final con las propiedades del recubrimiento (Vidal y col., 2015).

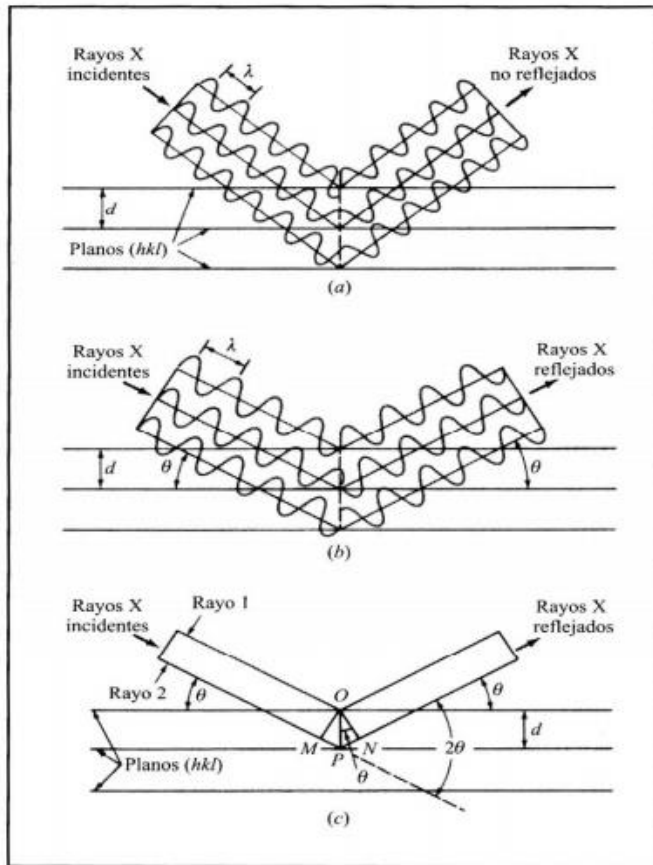


Figura 2. Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) de un cristal (Cullity,1956).

El funcionamiento de un equipo de microscopia electrónica de barrido, está generado por un haz de electrones de alta energía (400 V a 50 kV), se usa un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir sobre una muestra, la cual genera a su vez, electrones (llamados secundarios y retrodispersados), como respuesta al impacto electrónico, dichos electrones que salen de la muestra son detectados mediante dispositivos Everhart Thornley y SED (Solid State Detector) que registran cada uno la cantidad de electrones detectados y lo convierten en una señal digital que se interpreta como intensidad de color, para construir una imagen aunque no se usen fotones (Clavijo, 2013).

Los dos componentes principales de un instrumento de microscopía electrónica de barrido son: la columna de electrones y la computadora de control.

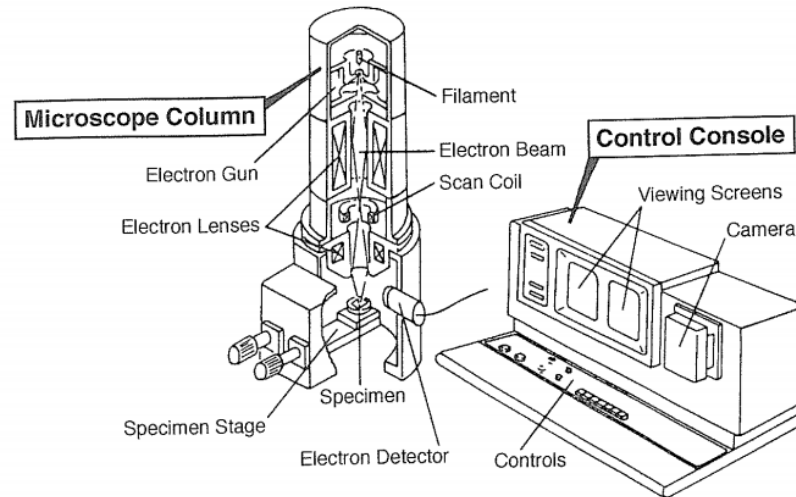


Figura 3. Esquema de componentes principales de microscopía electrónica de barrido (Goldstein y col., 2003).

La columna de electrones consiste de un lanzador de electrones y de dos o más lentes de electrones que influyen en la trayectoria de los electrones que viajan por el tubo al vacío, por lo general se toma la base de la columna, como una bomba de vacío la cual produce un vacío de aproximadamente  $10^{-4}$  Pa. La computadora de control consta de un tubo de rayos catódicos (CRT), de una pantalla de visualización, de botones y un teclado, los cuales controlan el haz de electrones (Goldstein y col., 2003).

### 1.6. Perfilometría mecánica

La Perfilometría mecánica es una de las herramientas más comunes para medir las características de una superficie o recubrimiento. Básicamente el estudio de la perfilometría se basa en la medición por contacto de la muestra. Una pequeña aguja se mueve a través de la muestra, la cual mide el desplazamiento vertical de la aguja y se convierte en un valor de altura con respecto al eje Z, equivalente a la altura del



escalón en función de su estudio, este proceso implica algunos dispositivos mecánicos y electrónicos con el fin de realizar la conversión. La muestra se encuentra en coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $\theta$ , la resolución de un escalón es muy importante en la determinación de la muestra real (Franceschinis, 2005).

La topografía es la medida principal de la técnica esta se lleva a cabo al arrastrar la aguja óptica sobre una determinada línea a través de la muestra o superficie. La topografía de la superficie puede determinarse a partir de la salida del sensor de desplazamiento correlacionada con el desplazamiento de la muestra en  $x$ ,  $y$ , dando una lectura de la topografía a través de la línea de exploración. Varias exploraciones de un lado a otro de la superficie puede dar información en 3D y proporcionar un mapa tridimensional de la superficie (Franceschinis, 2005).

#### 1.7. Microscopia confocal de barrido laser

Es una técnica de formación de imágenes (Cui y col., 2015) permite realizar secciones ópticas horizontales y verticales de muestras intactas, la caracterización y reconstrucción de su estructura tridimensional (Cadwell y col., 1992) al igual que permite la observación de las superficies a las cuales se adhieren a un determinado objeto de estudio (Lawrence y Neu, 1999).

La técnica de microscopia confocal de barrido laser, es una combinación de microscopio de fluorescencia tradicional y una fuente de laser de luz, cuenta con equipo de escáner especializado e imágenes digitales computarizadas (Lawrence y Neu, 1999).

Este sistema tiene la capacidad de obtener una resolución (0.2 a 0.5  $\mu\text{m}$ ) y una claridad excepcional, además se exploran muchos puntos individuales en el mismo plano focal y un programa informático reconstruye la imagen a partir de los datos registrados durante la exploración. Por otra parte, al usar solo la profundidad escasa de la imagen en foco es posible crear imágenes múltiples de distintas profundidades de la muestra (Ross y Pawlina, 2007).

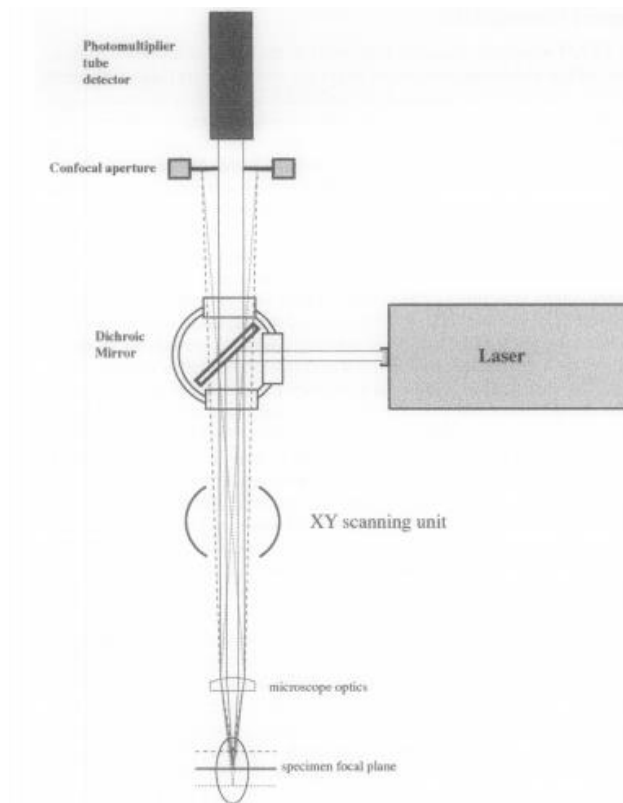


Figura 4. Diagrama esquemático de un microscopio confocal de barrido láser (Lawrence, 1991).

### 1.8. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva permite la determinación de la composición química de las partículas (Brodowski y col., 2005) también se ha utilizado para mapear las regiones que contienen una especie en particular de átomos (D'Alfonso y col., 2010).

En los sistemas de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, se convierte la energía de cada fotón en una señal de voltaje de amplitud proporcional a la energía de dicho fotón. La detección de un fotón de rayos X se realiza en tres etapas: primero, el rayo X incidente produce un pulso de carga debido a la excitación de electrones

de valencia hacia la capa de conducción en un cristal semiconductor, luego esta señal de carga se transforma en una señal de voltaje a través de un preamplificador FET (Field Effect Transistor) y finalmente la señal de voltaje es amplificada y procesada mediante un procesador de pulsos (Limandri, 2011), el espectro de emisión resultante de rayos X, se utiliza para construir un mapa elemental de composición química (D'Alfonso y col., 2010).

### 1.9. Curvas de polarización

Las curvas de polarización o generalmente conocidas como gráficos de corriente – potencial, tienen una importancia crucial en el estudio de corrosión ya que son una herramienta muy importante en las investigaciones de una gran variedad de fenómenos electroquímicos (Fabbri y col., 2014). Estas mediciones permiten el estudio de mecanismos de reacción, la cinética del fenómeno de corrosión y la deposición del metal (Stern y Geary, 1957).

Una curva de polarización es una técnica electroquímica estándar para la caracterización del rendimiento de una celda electroquímica (Yuan y col., 2010). El cambio de potencial a partir del estado de equilibrio como resultado del flujo de corriente, se conoce como polarización y la expresión gráfica de la función potencial/densidad de corriente se conoce como curva de polarización (Alter y col., 2003). Por otra parte las curvas de polarización aumentan de forma natural conforme aumenta la localización de la corrosión (Fabbri y col., 2014). La determinación de la velocidad de corrosión es generalmente llevada a cabo utilizando un método de extrapolación de Tafel (Alfaro, 2014).

Además existe una variación considerable de las curvas de polarización de aleaciones con respecto a metales puros, pero al mismo tiempo exhiben características en común, como la pasividad (Pickering, 1983). Para una reacción electroquímica bajo control de activación, las curvas de polarización exhiben un comportamiento lineal en potencial (E) vs log (i), las cuales son registros típicos del comportamiento de una extrapolación de Tafel. Una típica curva de polarización

catódica se muestra en la Figura 5. La extrapolación de tafel anódica y catódica se inclina de nuevo al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), el punto de intersección corresponde a la densidad de corriente o tasa de corrosión ( $i_{corr}$ ).

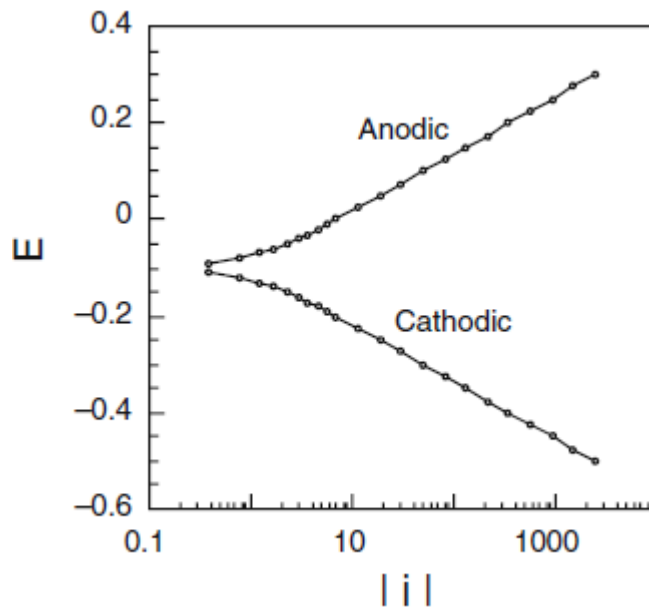


Figura 5. Curva de polarización típica de un sistema electroquímico.  
(McCafferty,2010).

Existen algunas desventajas de las curvas de polarización, una de ellas es que no son reversibles, son influenciadas por las condiciones experimentales y ambientales, puede variar de sistema a sistema.

El potencial del metal en contacto con una determinada disolución, además de poderse modificar en función del tiempo, cambia de la misma forma, en función de la densidad de corriente que se aplique (Alter y col., 2003).

## 1.10. Espectroscopia de reflectancia

La técnica de reflectancia puede usarse para las muestras que son difíciles de analizar por un método de transmisión convencional, puede dividirse en dos categorías; reflexión interna y reflexión externa. La reflexión interna es la interacción de la radiación electromagnética en la interfaz entre la muestra y un medio, con un mayor índice de refracción. Mientras que la reflexión externa a su vez se divide en reflexión especular y reflexión difusa. La primera suele asociarse con la reflexión de superficies lisas, pulido espejo, y este último está asociada a la reflexión de superficies rugosas (Khoshhesab, 2012).

Tras la interacción de la radiación electromagnética con una superficie de la muestra, dependiendo de la característica de la superficie y de su entorno, la luz puede someterse a tres tipos de reflexión; la reflexión interna, la reflexión especular y la reflexión difusa (Khoshhesab, 2012).

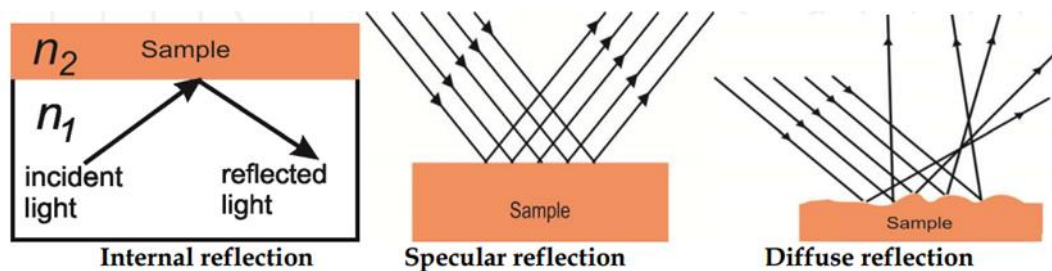


Figura 6. Ilustración de los diferentes fenómenos de reflexión (Khoshhesab, 2012).

El espectro de reflectancia de una partícula superficial es muy complejo, siendo afectado por el número y tipo de materiales presentes, la fracción de peso, el tamaño de grano de cada material y la geometría de visualización. Debido a la complejidad la teoría más adecuada para predecir la luz reflejada (dispersa) de la superficie no

ha sido del todo suficiente y precisa para todas las aplicaciones y condiciones (Roger y Roush, 1984).

La reflectancia difusa tiene aplicación ampliamente en campos muy diversos, la agricultura, la geología, la medicina y la ciencia de superficies (Waruru y col., 2014) una aplicación muy importante es sobre las propiedades ópticas de los sólidos, para estudiar la formación y propiedades de recubrimientos sobre sustratos (McIntyre y Aspens, 1970).

## **2. HIPÓTESIS**

Un recubrimiento Ni-P negro de doble capa mostrará una excelente capacidad de absorción de radiación solar cubriendo longitudes de onda desde 300 nm hasta 2,000 nm.

### **3. OBJETIVOS**

#### 3.1 General

Obtener recubrimientos Ni-P negro de doble capa con propiedades de alta absorción solar.

#### 3.2 Específicos

- Obtener recubrimientos Ni-P sobre un sustrato de acero al carbono AISI 1018 .
- Obtener capas dobles de Ni-P, resistentes a la corrosión y con propiedades de alta absorción solar.
- Asociar los espesores de las capas y sus rugosidades a las capacidades de absorción de estas.



## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Materiales

En la Figura 7 se muestra una fotografía del material que se utilizó para realizar los recubrimientos de Ni-P y Ni-P negro que fue un acero al carbono AISI 1018 con diferentes acabados tales como desbastado, pulido y sandblasting. Las dimensiones de las placas a recubrir fueron aproximadamente de 3x2 cm.

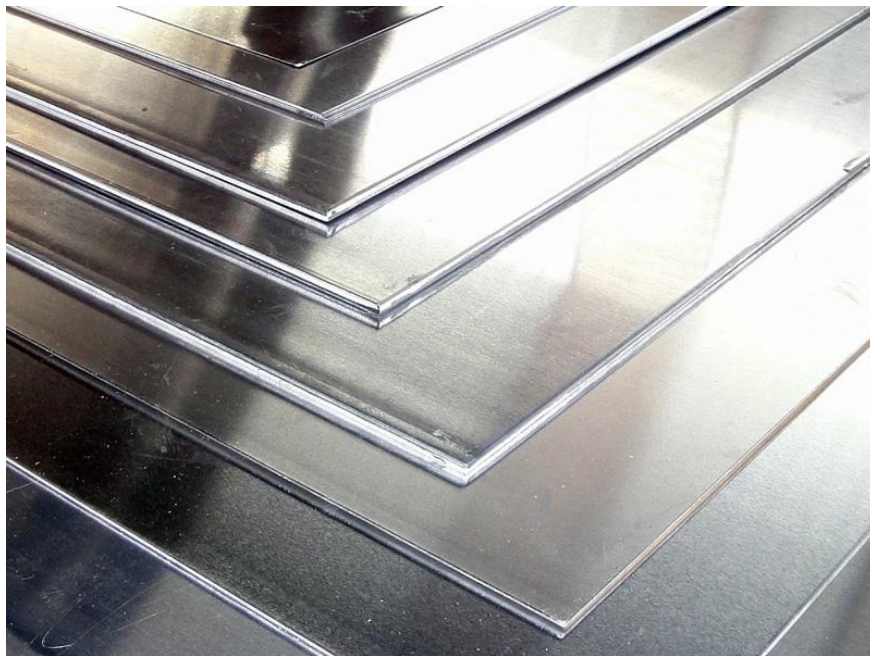


Figura 7. Acero al carbono AISI 1018.

### 4.2. Métodos

#### 4.2.1. Preparación de los sustratos

Para llevar a cabo el corte de la placa de acero al carbono AISI 1018 se utilizó una máquina cortadora mostrada en la Figura 8 con el fin de obtener las muestras de sustrato de dimensiones 3 X 2 X 0.1 cm.



Figura 8. Máquina cortadora marca Buehler.

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 frotada a mano contra el 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 sólo una dirección. Al proseguir de un papel al siguiente, se hizo girar la muestra unos 90°, de manera que las nuevas rayas queden 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.

La superficie de la muestra, desbastada hasta el grado más fino, y limpia, se pasó por un paño impregnado con alúmina de 0.5 y 0.03  $\mu\text{m}$  utilizando una pulidora marca Buehler cuya fotografía se puede observar en la Figura 9. Al finalizar el pulido de la superficie se lavó con agua y se secó con aire caliente.



Figura 9. Máquina pulidora marca Buehler.

Para realizar el acabado superficial por sandblast del sustrato se utilizó un abrasivo granulado como la arena sílica expulsada por aire comprimido a través de una boquilla.

En la Figura 10 se pueden observar fotografías de las placas de acero al carbono AISI 1018 con diferentes acabados las cuales fueron utilizadas en el desarrollo del presente trabajo.

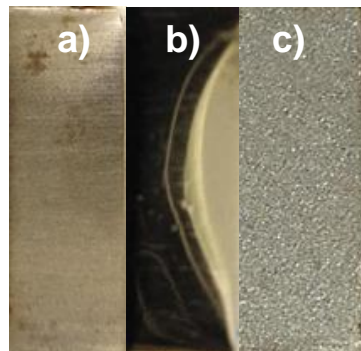


Figura 10. Acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales a) desbastado, b) pulido y c) sandblast.

#### 4.2.2. Recubrimientos Ni-P

Se realizó la preparación del recubrimiento a partir de un baño ácido Ni-P vía electroless utilizando acero al carbono AISI 1018 como sustrato controlando condiciones de pH y temperatura. Los recubrimientos de Ni-P fueron aplicados por inmersión a cada uno de los sustratos con diferente acabado y utilizando diferentes tiempos con el fin de variar el espesor de los recubrimientos.

En la Figura 11 se muestra una fotografía del baño de Ni-P utilizado y una placa de acero al carbono inmersa en el mismo.

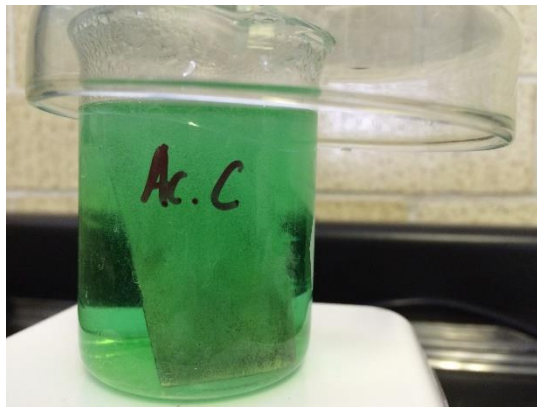


Figura 11. Baño ácido de Ni-P y placa de acero 1018 sumergida en la misma.

#### 4.2.3. Recubrimientos Ni-P negro

Para llevar a cabo la preparación del recubrimiento negro de Ni-P se realizó un ataque de la superficie mediante con ácido nítrico de concentración 9 M por un tiempo aproximado de 40 s. El ataque se realizó por inmersión, colocando el ácido nítrico en un vaso de precipitado en el cual se introdujo la superficie ya recubierta con Ni-P, con esta de frente para poder observar el proceso. El tiempo de ataque que se utilizó fue variable dependiendo de las condiciones del proceso de depósito de Ni-P sobre

cada sustrato con diferente acabado. Después del ataque se lavó la superficie con abundante agua destilada, y posteriormente se dejó secar con la corriente de aire.

#### 4.2.4. Difracción de rayos X (XRD)

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  $K_{Cu\alpha 1}$  (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/ $^{\circ}2\theta$ , y un rango de medición de 1.5 a 70° ( $2\theta$ ). En la Figura 12 se muestra una fotografía del equipo de difracción de rayos X utilizado en esta investigación.



Figura 12. Difractómetro de rayos X Bruker AXS.

#### 4.2.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con el fin de observar la topografía y composición elemental de los recubrimientos obtenidos. Las muestra fueron analizadas bajo las siguientes condiciones: 10 kV de voltaje de aceleración con un detector de electrones secundario, usando un campo

de emisión de alta resolución SEM (JEOL, JSM 7800F). En la Figura 13 se muestra una fotografía del instrumento utilizado.



Figura 13. Microscopio electrónico de barrido JEOL, JSM 7800F.

#### 4.2.6. Perfilometría Mecánica

Para determinar rugosidades de los diferentes recubrimientos obtenidos en cada uno de los acabados del sustrato se utilizó un perfilometro mecánico Veeco Dektak 6M del cual se muestra una fotografía en la Figura 14.

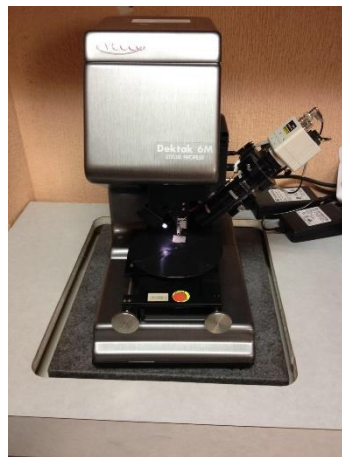


Figura 14. Perfilometro Veeco Dektak 6M.

#### 4.2.7. Microscopia confocal de barrido láser (CLSM)

El análisis por microscopía confocal de barrido láser se realizó utilizando un Microscopio Confocal de Barrido Láser LSM 710 NLO (Carl Zeiss) con cuatro líneas láser para iluminar la muestra (405nm, 488nm, 561nm y 633nm). En la Figura 15 se muestra una fotografía del microscopio utilizado en el desarrollo de la presente investigación.

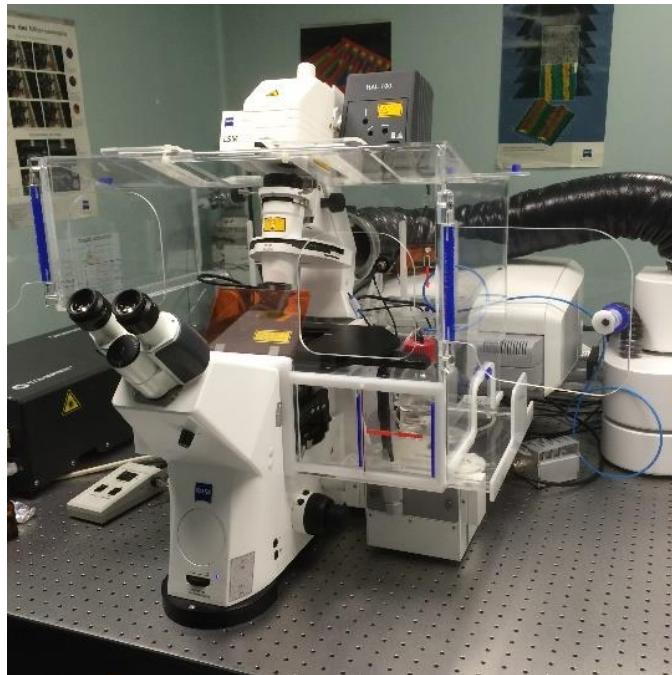


Figura 15. Microscopio confocal de barrido láser Carl Zeiss.

#### 4.2.8 Espectroscopia de emisión de descargas luminosas eléctricas (GDOES)

Se utilizó un espectrofotómetro GDOES-850A marca Leco para la obtención de los espectros GDOES que nos indican la cantidad de cada uno de los elementos presentes en nuestros recubrimientos en porcentaje en peso. En la Figura 16 se muestra una fotografía del instrumento utilizado para la actividad mencionada anteriormente.



Figura 16. Espectrofotómetro GDOES-850A LECO.

#### 4.2.9. Curvas de Polarización

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos Ni-P y Ni-P negros fue evaluada haciendo uso de la técnica electroquímica de curvas de polarización. Para la aplicación de la técnica anterior se utilizó un electrolito de NaCl 0.5 M. Las pruebas electroquímicas fueron realizadas en una celda para corrosión de la cual se muestra una fotografía en la Figura 17, con un electrodo de grafito y de calomel saturado como contraelectrodo y como electrodo de referencia respectivamente. El equipo utilizado para aplicar la técnica electroquímica fue un potencióstato galvanostato ZRA Modelo 971-00010 marca Gamry; en la Figura 18 se puede observar una fotografía de la celda de corrosión acoplada al potencióstato para llevar a cabo las pruebas.

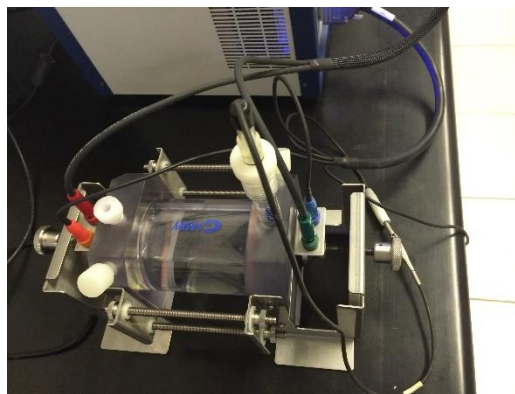


Figura 17. Celda galvánica para pruebas de corrosión marca Gamry.



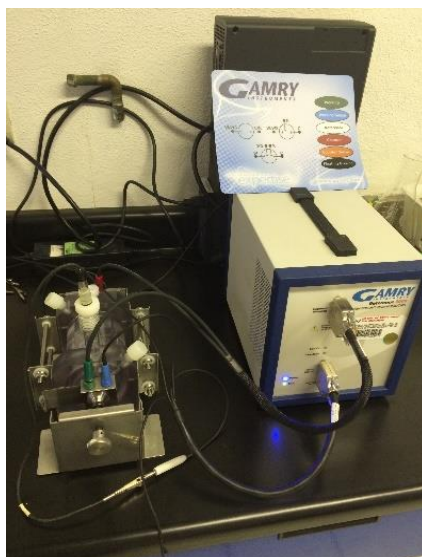


Figura 18. Potenciostato galvanostato marca Gamry.

#### 4.2.10. Espectroscopia de reflectancia

Se obtuvo el porcentaje de reflectancia de los recubrimientos obtenidos en un rango de 400 nm a 15 000 nm. Se utilizó una lámpara USB2000 marca Ocean Optics que se muestra en la Figura 19.



Figura 19. Lámpara marca Ocean Optics.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Caracterización del material por difracción de Rayos X

A continuación en la Figura 20 se muestran los difractogramas de rayos x realizados en un equipo DRX Bruker AXS, modelo D8 Advance para los recubrimientos realizados con diferentes acabados.

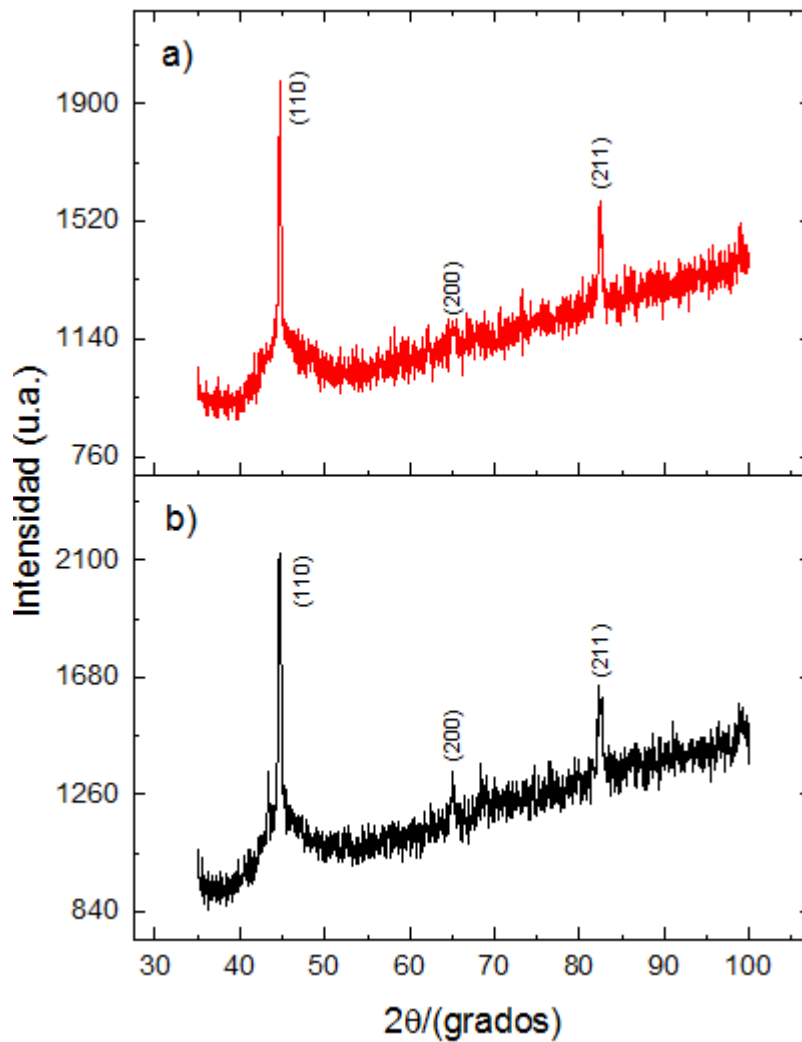


Figura 20. Difractograma del recubrimiento acabado sandblast a) Ni-P negro doble capa y b) Ni-P sin ataque.

## 5.2. Microscopia electrónica de barrido

En las Figuras 21, 22 y 23 se pueden observar las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido para los recubrimientos de Ni-P. En la Figura 24 se observa la gráfica de composición elemental del recubrimiento Ni-P de doble capa.

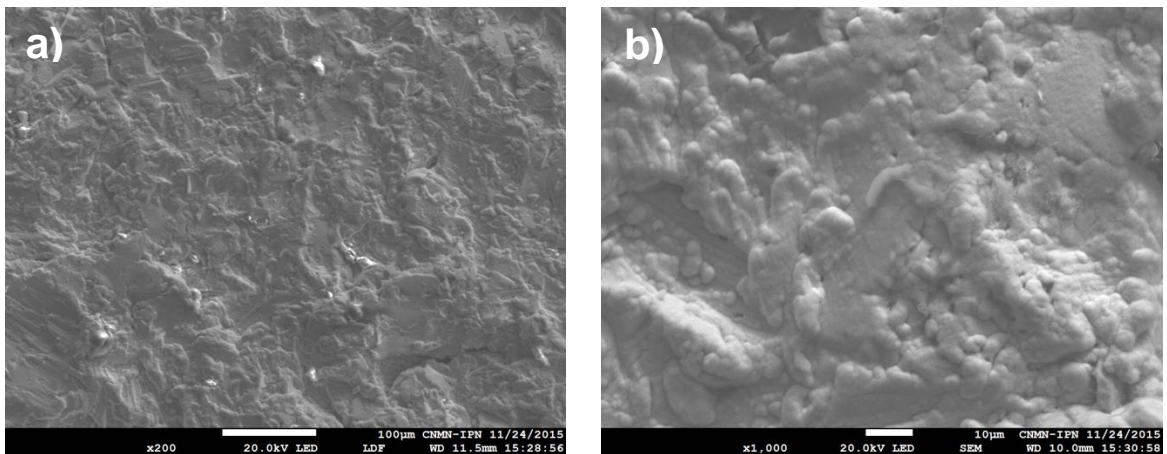


Figura 21. SEM topografía superficial de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con 6% P a) baja magnificación y b) alta magnificación.

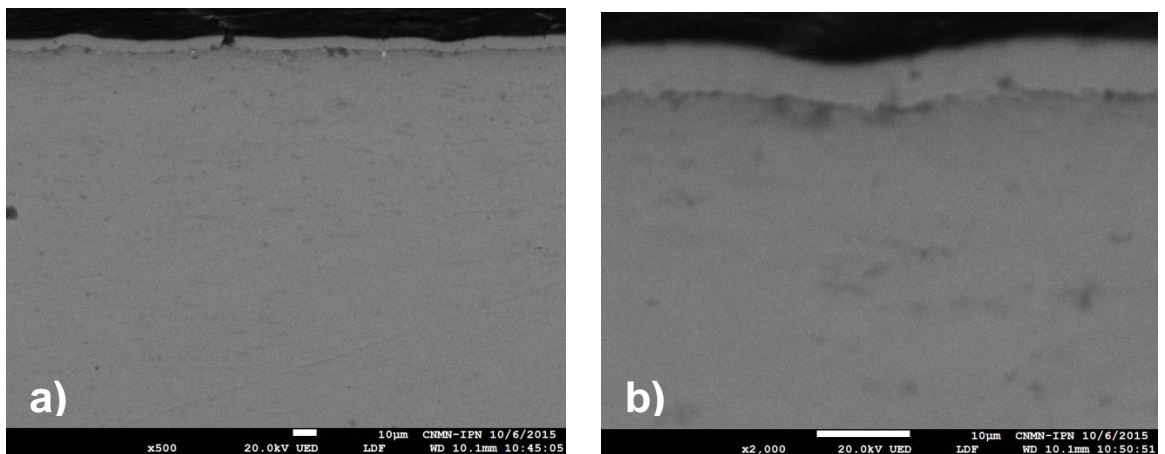


Figura 22. SEM vista transversal de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con 6% P a) 500x y b) 2000x.

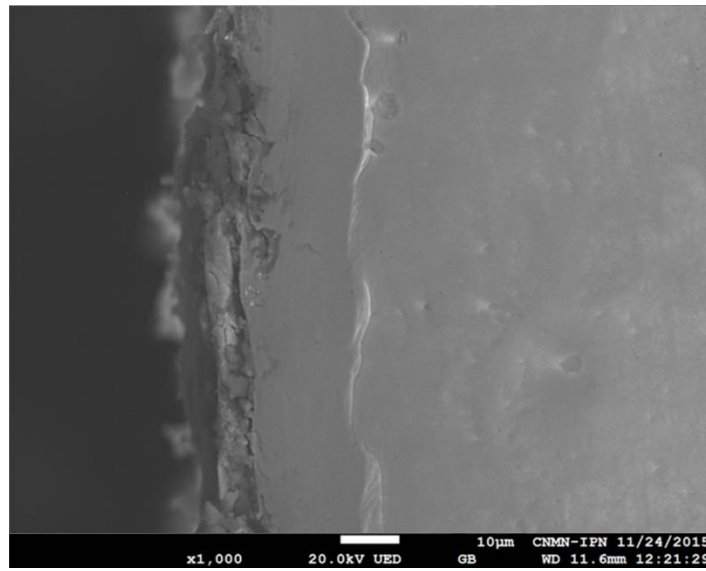


Figura 23. SEM vista transversal de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con 6% P con una magnificación de 1000x.

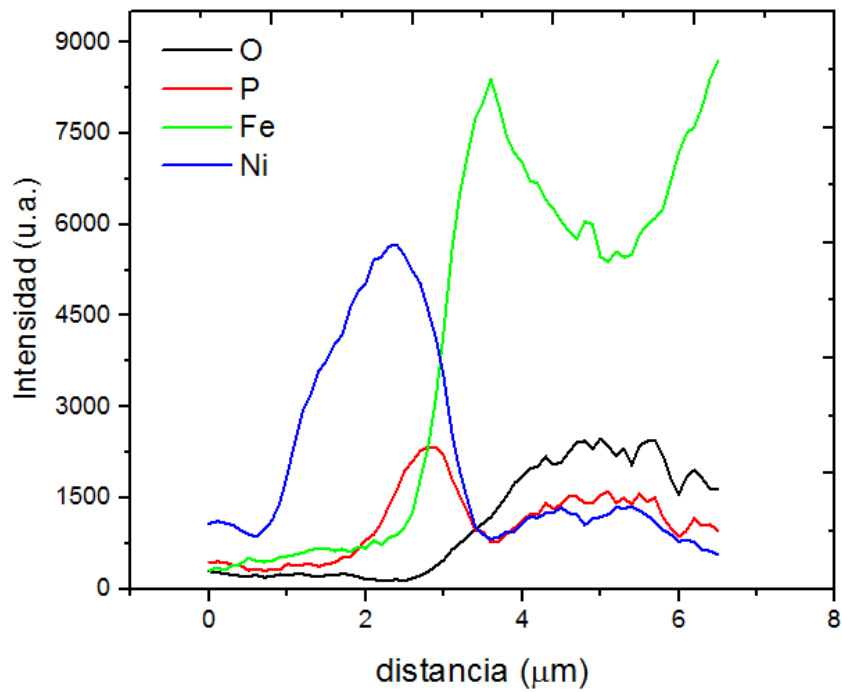


Figura 24. Composición elemental de un recubrimiento Ni-P doble capa obtenida mediante mapeo lineal.

### 5.3. Perfilometría Mecánica

De la Figura 25 y 26 se pueden observar los perfiles de rugosidad de los sustratos con diferentes acabados, con Ni-P y Ni-P negro doble capa. En la Figura 27 se muestran un gráfico que representa los valores de rugosidad promedio para los diferentes acabados superficiales.

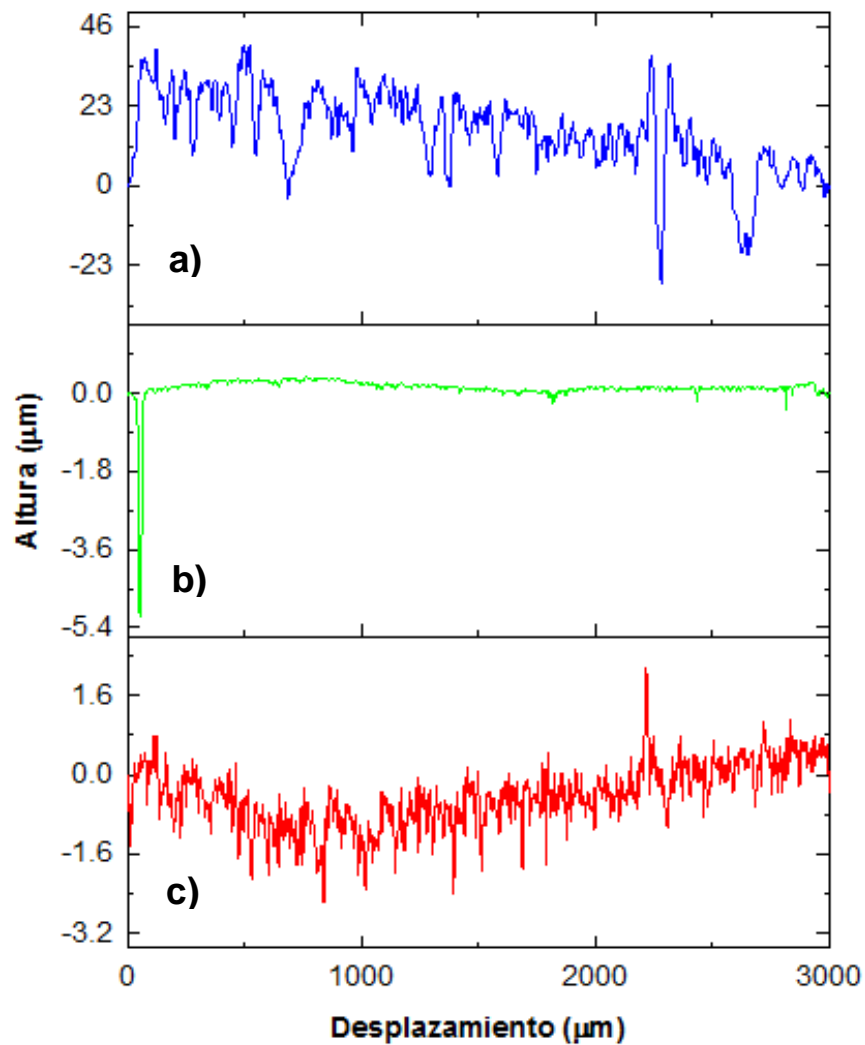


Figura 25. Perfiles de rugosidad para el acero al carbono 1018 con diferentes acabados superficiales a) sandblast, b) pulido, c) desbastado.

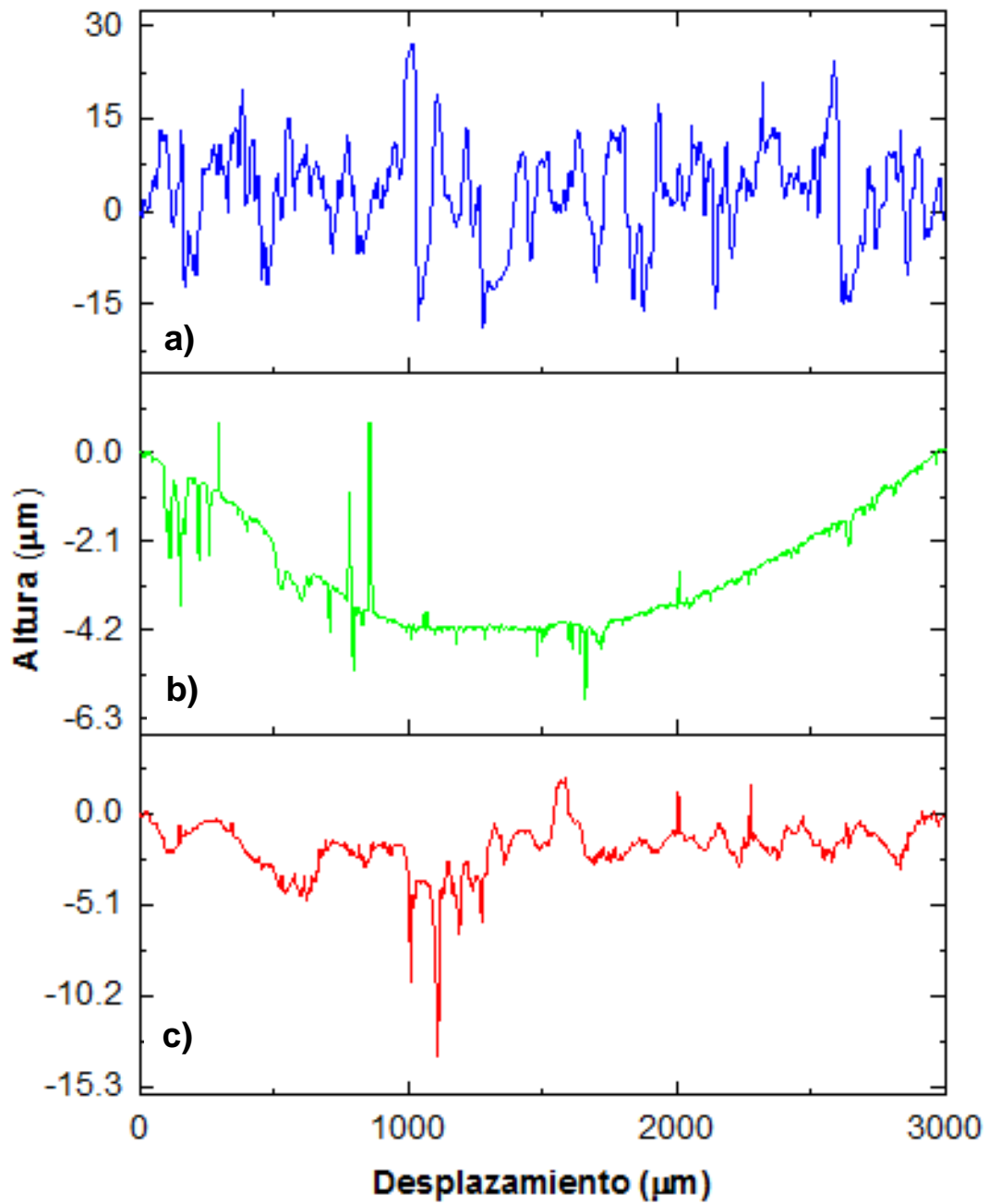


Figura 26. Perfiles de rugosidad para el recubrimiento Ni-P doble capa con diferentes acabados superficiales a) sandblast, b) pulido, c) desbastado.

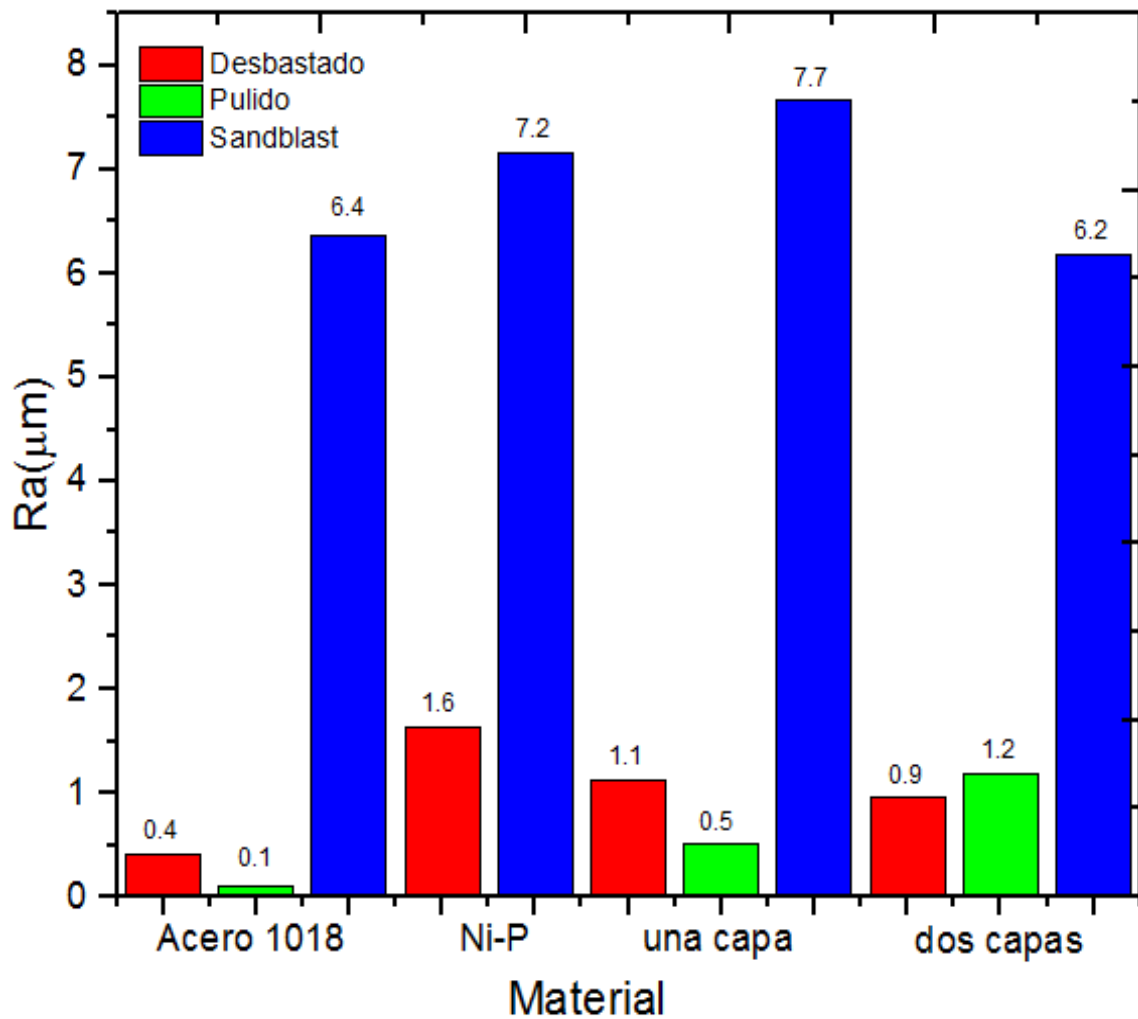


Figura 27. Rugosidad media aritmética de cada uno de los materiales con diferentes acabados superficiales.

#### 5.4. Microscopia confocal de barrido láser

Las imágenes 3D de microscopia confocal de barrido láser fueron obtenidas para un recubrimiento Ni-P de doble capa con un equipo marca LSM 710 NLO (Carl Zeiss), estas pueden ser observadas en la Figura 28.

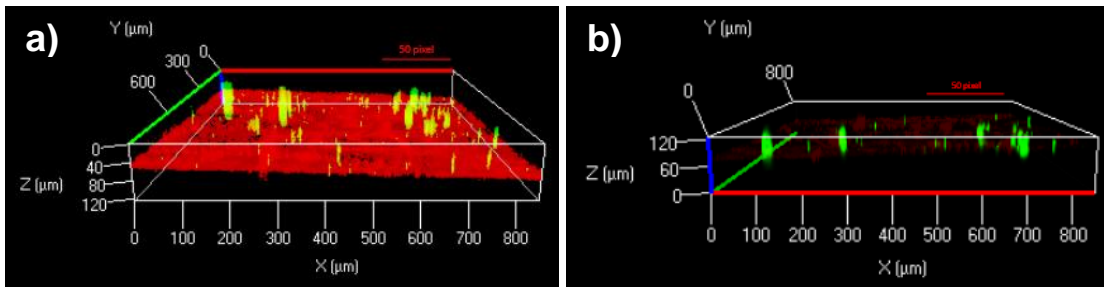


Figura 28. Imágenes CLSM de acero al carbono 1018 con un recubrimiento de Ni-P doble capa a) sección roja y verde, b) sección verde.

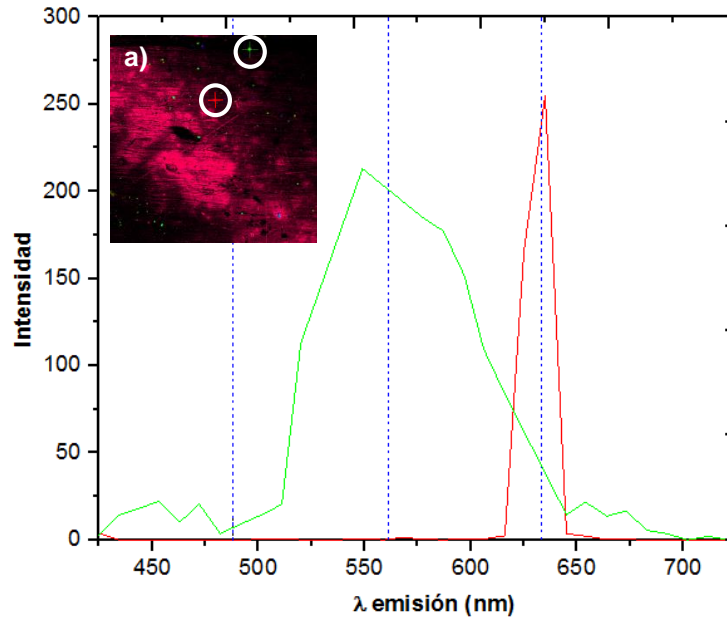


Figura 29. Espectro de fluorescencia de dos puntos marcados en la imagen a), punto verde correspondiente a espectro línea verde y punto rojo correspondiente a espectro línea roja.

### 5.5. Espectroscopia de emisión de descargas luminosas eléctricas (GDOES)

En las Figuras 30 y 31 se pueden observar los espectros GDOES para un recubrimiento de Ni-P.



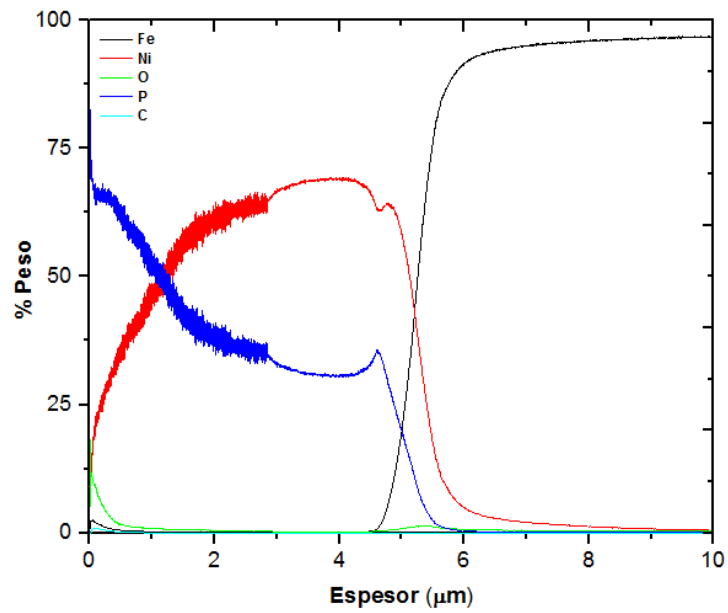


Figura 30. Espectro GDOES para un recubrimiento Ni-P con acabado pulido.

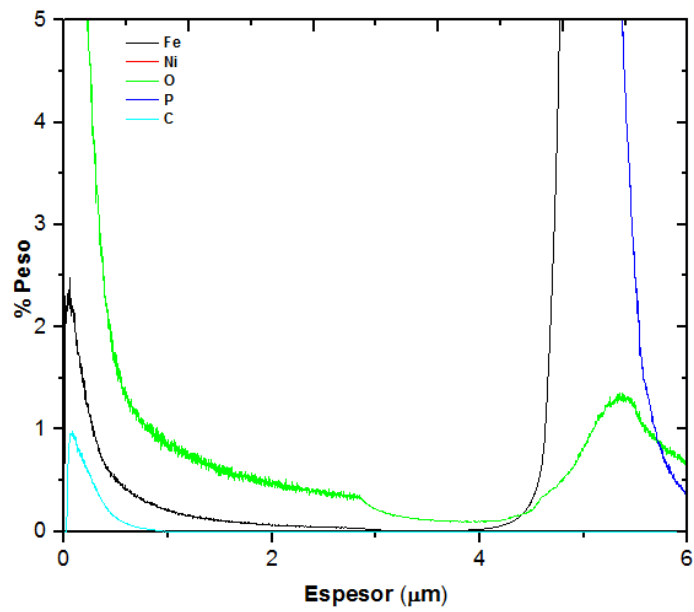


Figura 31. Espectro GDOES para un recubrimiento Ni-P con acabado pulido (zona de amplificación de 0 a 6 µm).

En la Figura 32 y 33 se pueden observar los espectros GDOES para un recubrimiento de Ni-P.

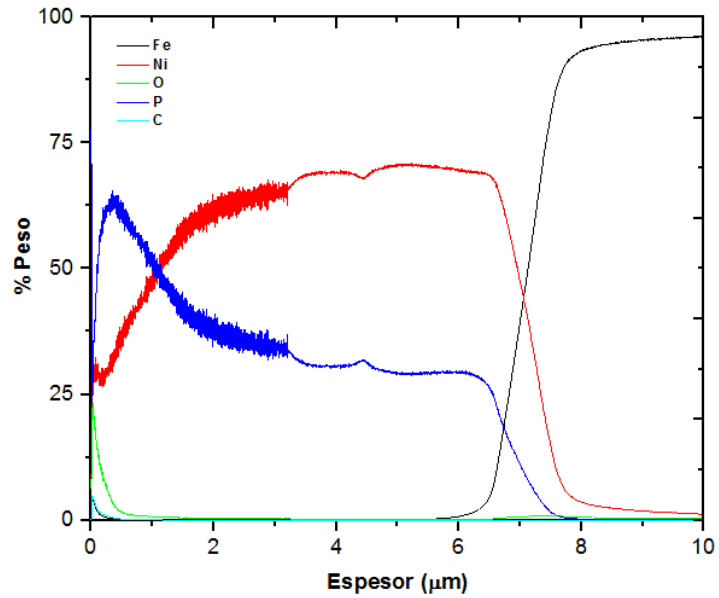


Figura 32. Espectro GDOES para un recubrimiento Ni-P doble capa con acabado pulido.

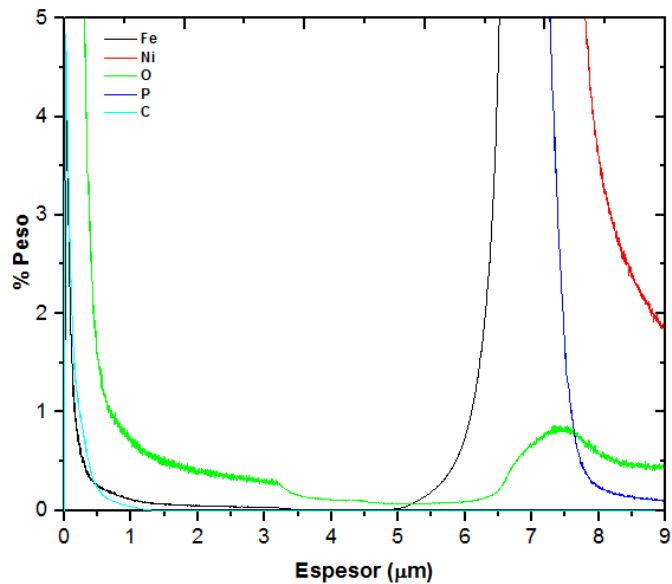


Figura 33. Espectro GDOES para un recubrimiento Ni-P doble capa con acabado pulido (zona de amplificación de 0 a 50  $\mu\text{m}$ ).

### 5.6. Curvas de polarización

Se pueden observar en las Figuras 34, 35 y 36 las curvas de polarización para las diferentes superficies estudiadas en el presente trabajo.

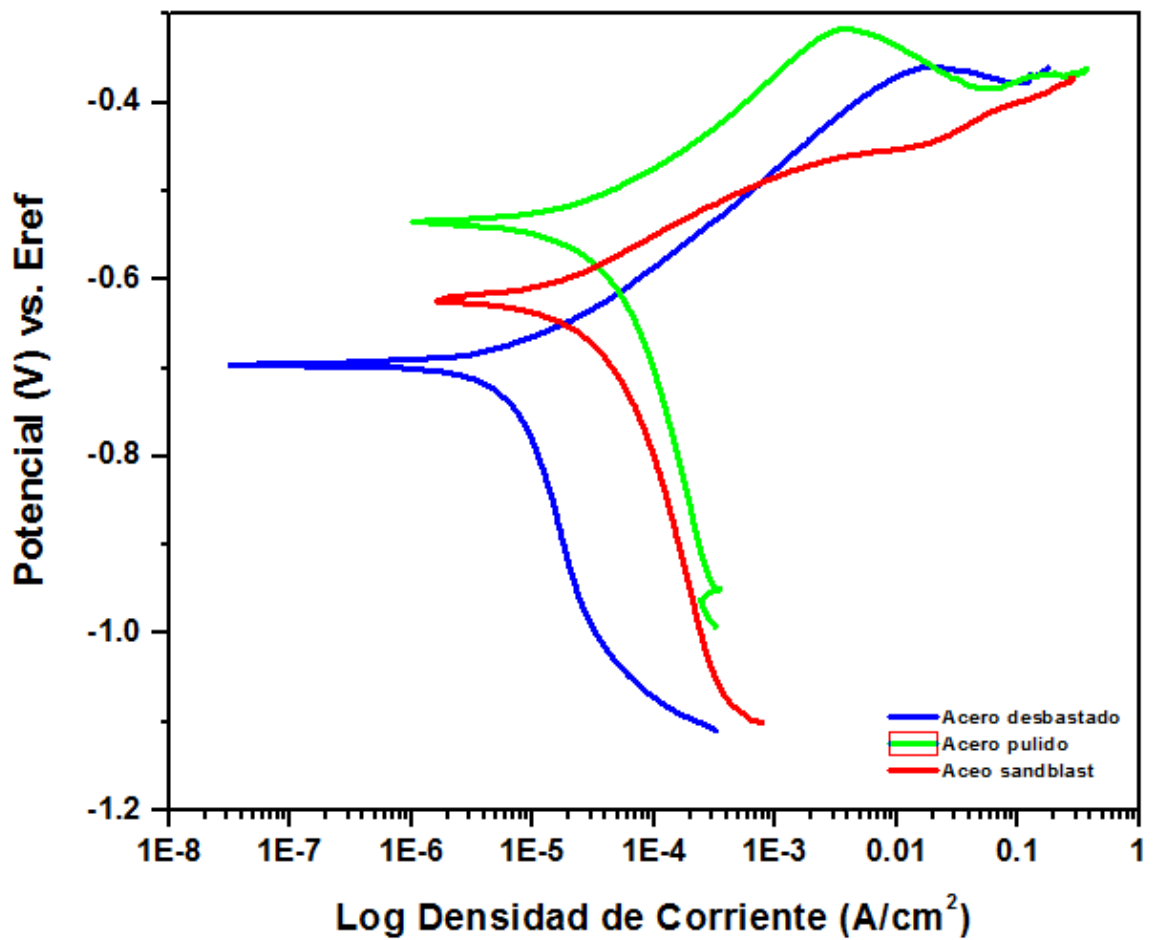


Figura 34. Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0.5 M para muestras de acero al carbono 1018 con diferente acabado superficial.

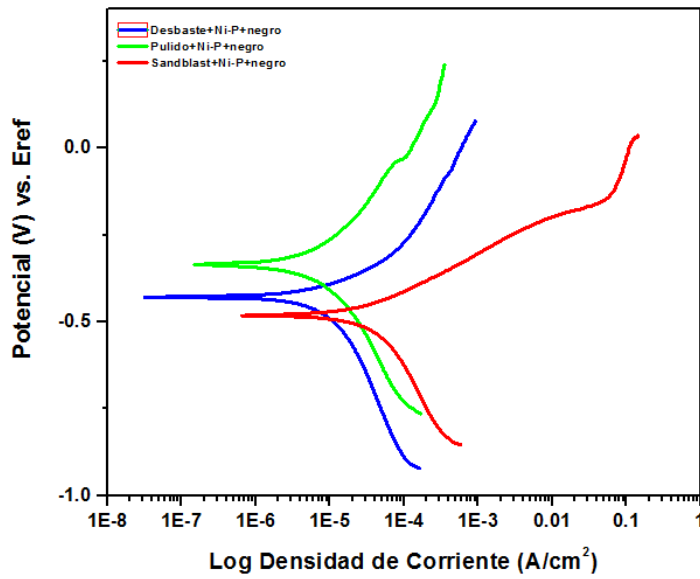


Figura 35. Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0.5 M para muestras de recubrimiento de Ni-P negro con diferente acabado superficial.

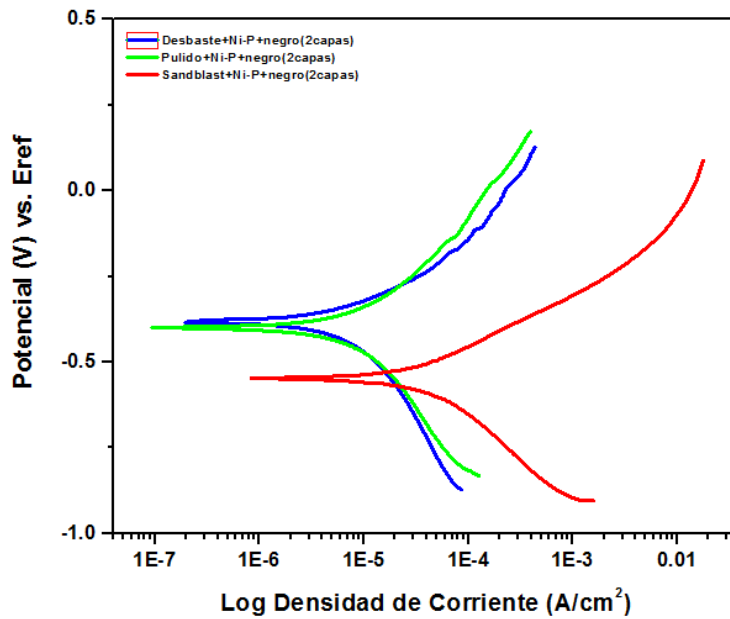


Figura 36. Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0.5 M para muestras de recubrimiento de Ni-P negro doble capa con diferente acabado superficial.

### 5.7. Espectroscopia de reflectancia

A continuación se muestran los espectros de reflectancia para un recubrimiento de Ni-P y Ni-P negro de una y dos capas sobre un sustrato desbastado.

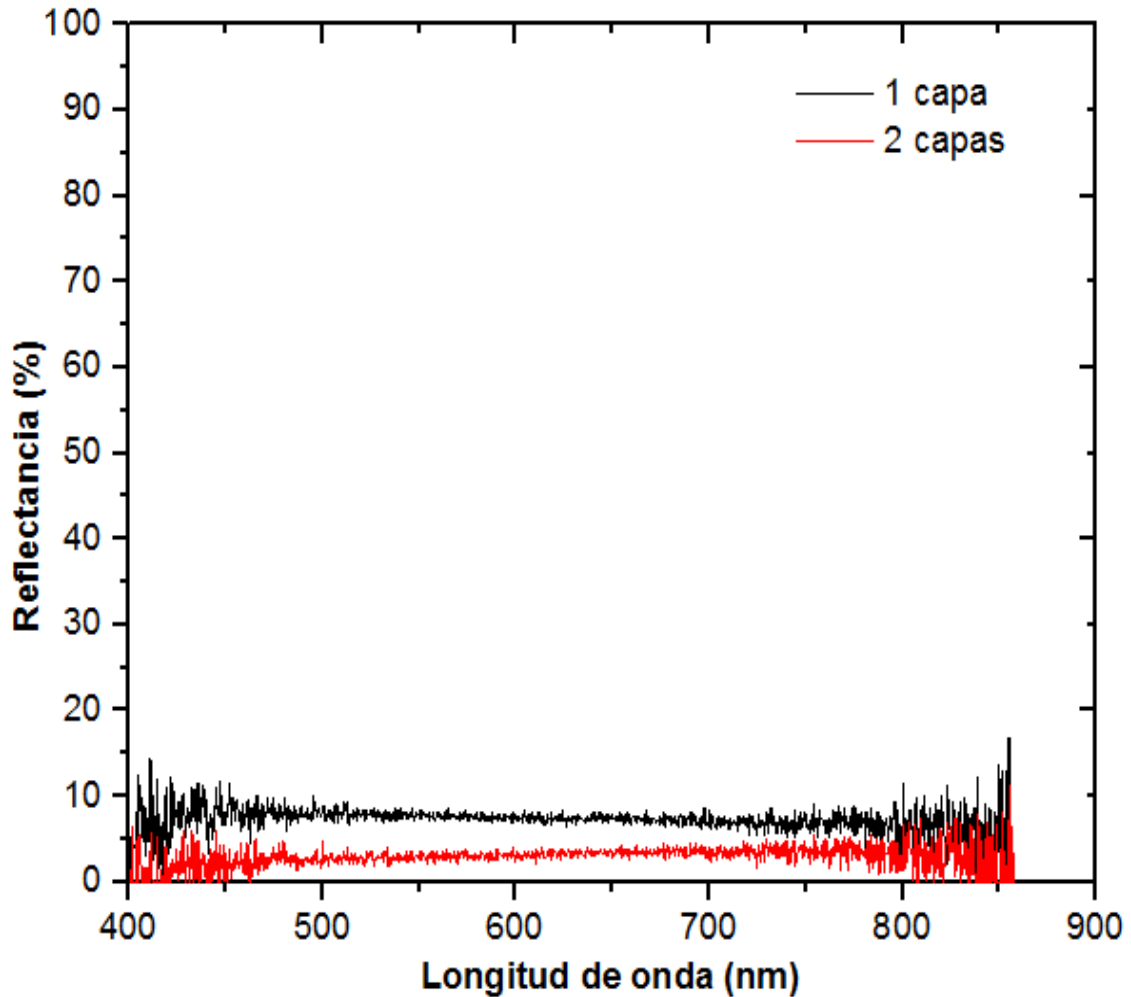


Figura 37. Espectro de reflectancia de una muestra de acero al carbono 1018 + recubrimiento Ni-P + ataque con ácido nítrico 9 en la región del espectro electromagnético Vis-NIR.

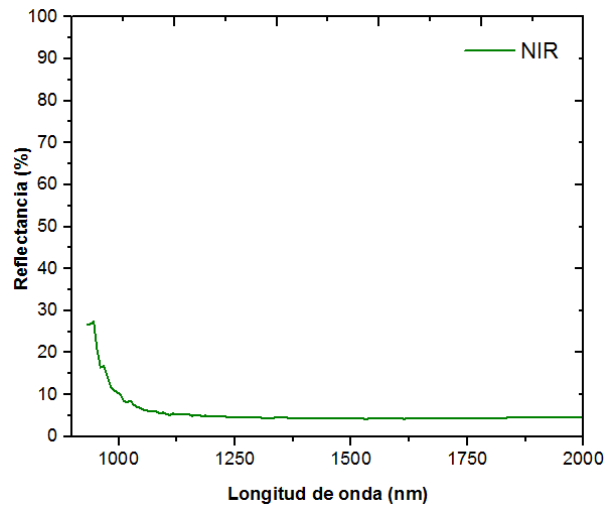


Figura 38. Espectro de reflectancia de una muestra de acero al carbono 1018 + recubrimiento Ni-P + ataque con ácido nítrico 9 M en la región NIR-MIR del espectro electromagnético.

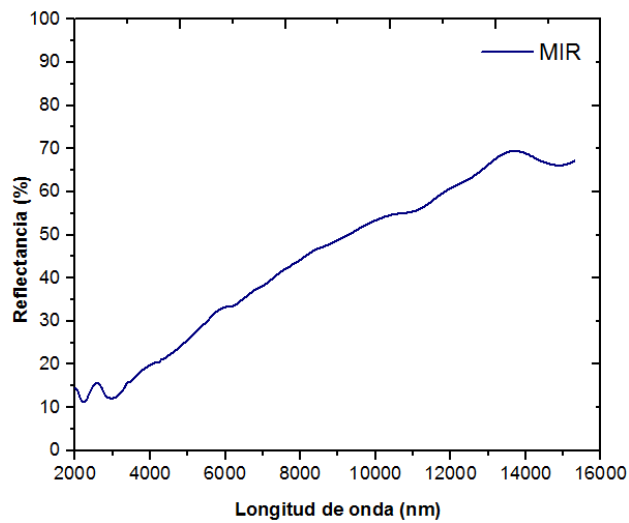


Figura 39. Espectro de reflectancia de una muestra de acero al carbono 1018 + recubrimiento Ni-P + ataque con ácido nítrico 9 M en la región del espectro electromagnético MIR-FIR.



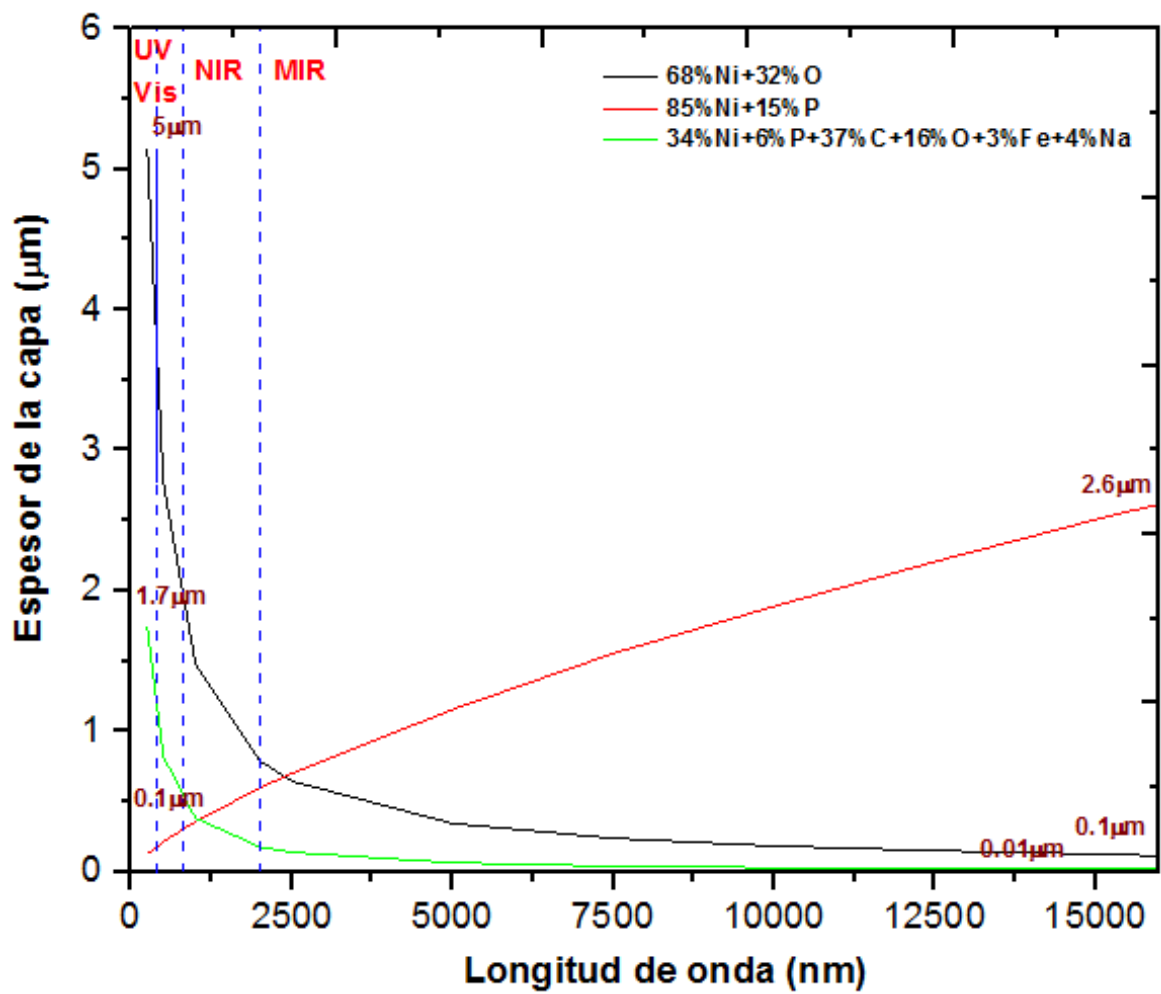


Figura 41. Espesor de la capa para atenuación total a diferentes longitudes de onda para materiales Ni-O, Ni-P y Ni-P-C-O-Fe-Na.



## 6. DISCUSIÓN

### 6.1. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), es propuesta en este estudio como una técnica para caracterizar la estructura cristalina de los recubrimientos obtenidos de Ni-P sin ataque y con ataque con ácido nítrico 9 M, las dos superficies probadas presentaban un acabado superficial provocado por sandblast, lo anterior dando como resultado valores de rugosidad bastantes elevados para estas superficies. Al hacer incidir una radiación  $K_{Cu\alpha 1}$  (1.5406 Å) se puede generar un patrón característico dependiendo la naturaleza del material a analizar, el patrón de difracción nos muestra una separación atómica y la disposición de los planos en la red.

En la Figura 20a y 20b se presentan los difractogramas de un recubrimiento de doble capa Ni-P, y sin ataque respectivamente. Como anteriormente se mencionó los dos recubrimientos analizados de Ni-P sin y con ataque ácido fueron depositados sobre un sustrato de acero al carbono AISI 1018 el cual tenía un acabado superficial generado por sandblast. En los difractogramas no se puede observar una diferencia en la aparición de los picos o en su forma debido al acabado superficial por el hecho de que se trata del mismo material y éste cuenta con una separación atómica y una disposición única de planos en la red.

En la Figura 20b se puede observar el difractograma para un recubrimiento de Ni-P aplicado sobre un sustrato de acero AISI 1018 y en la Figura 20a el difractograma de un recubrimientos Ni-P negro de doble capa. Para ambos recubrimientos se pueden observar picos de difracción situados en un ángulo determinado los cuales al hacer la comparación con la carta de difracción del hierro s correspondían a este, el cual presenta una estructura con una red cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Los planos que se pueden observar son el (110), (200) y el (211) los cuales difractan en  $2\theta = 44.67^\circ$ ,  $2\theta = 65.02^\circ$  y  $2\theta = 82.36^\circ$  respectivamente.

La forma y la intensidad de cada uno de los picos observados en un patrón de difracción proporcionan una información muy útil, lo anterior debido a que frecuentemente se asocia una disminución de la intensidad a una pérdida de cristalinidad. El objetivo primordial de la aplicación de esta técnica de caracterización a los recubrimientos de Ni-P obtenidos en la presente investigación era la de revelar picos de difracción que pudieran dar evidencia de la formación del recubrimiento por la presencia de algún compuesto formado en la superficie en el caso de que este fuera cristalino. Como se mencionó más arriba los únicos picos que fueron obtenidos corresponden al elemento hierro que fue el material utilizado como sustrato para preparar los recubrimientos, lo anterior nos da información de que tanto el recubrimiento Ni-P como el óxido de níquel formado en la superficie por medio del ataque ácido no son cristalinos por lo cual no se puede observar ningún plano de difracción correspondiente a alguno de los compuestos.

Con la información obtenida de los difractogramas no fue posible localizar alguna fase cristalina de un óxido de níquel que nos diera evidencia de la formación del recubrimiento, sin embargo el color negro del recubrimiento nos asegura la formación del óxido de níquel pero con características no cristalinas y que además es el responsable de la capacidad de absorción solar.

En los casos en donde se obtienen materiales dopados y nanoparticulados se ve una disminución y anchura del pico lo que estaría ocurriendo probablemente al formar Ni-P sobre el sustrato de acero.

## 6.2. Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido es una herramienta indispensable para la caracterización de un material ya que nos permitió inspeccionar la morfología de los recubrimientos fabricados en esta tesis.

La morfología de la superficie es de suma importancia para la obtención de la máxima absorción solar en recubrimientos de Ni-P.

En la Figura 21a y 21b se pueden observar las micrográficas de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa depositado sobre acero al carbono AISI 1018 con un acabado superficial generado por sandblast con aproximadamente 6% P a 200x y a 1000x respectivamente. La topografía superficial del recubrimiento Ni-P negro de doble capa consiste de una superficie rugosa con una cantidad importante de crestas y valles lo cual serviría para que el material pueda retener en este tipo de estructuras la radiación proveniente del sol para su posterior aprovechamiento como energía térmica.

Un valor alto de absorbancia solar de los recubrimientos Ni-P está asociado con la morfología superficial única la cual consiste de un arreglo denso de poros cónicos perpendiculares a la superficie. Las estructuras anteriores son producidas por un ataque selectivo ácido del recubrimiento de Ni-P previamente depositado sobre la superficie.

El objetivo de generar una superficie rugosa del sustrato por medio de la técnica de sandblasteo fue precisamente formar de inicio una superficie con poros que en primer lugar funcionaran como anclaje para el depósito de Ni-P y además de que también sea la cavidad en donde se pueda retener la mayor cantidad de radiación solar posible una vez formado el recubrimiento negro de Ni-P.

En la Figura 22 se pueden observar las micrográficas obtenidas para un recubrimiento de Ni-P negro de doble capa aproximadamente con 6% de P en vista transversal a 500x y a 2000x respectivamente, en ellas es evidente la presencia de una capa con un espesor aproximado de 7  $\mu\text{m}$ . La fabricación de un recubrimiento de Ni-P negro de doble capa se realizó de la siguiente manera: primero se preparó el sustrato con acabado superficial con sandblast, posteriormente se depositó Ni-P y seguido de ello se realizó un ataque ácido, los dos últimos pasos se realizaron una vez más, esperando con ello la formación de dos capas que pudieran ser fácilmente observables por medio de SEM, sin embargo las micrográficas de la Figura 22 dan indició de la formación de una sola capa.

En la Figura 23 se tiene una fotografía SEM vista transversal de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con 6% P con una magnificación de 1000x, en la cual es posible observar que el recubrimiento de Ni-P negro es fácilmente desprendido por la acción cizallante de la preparación de la muestra para su observación, sin embargo también es posible observar la formación de una capa de recubrimiento. Aunque se realizó la preparación y ataque de la sección transversal para revelar las posibles dos capas en todas las micrografías siempre se observó solamente una.

En la Figura 24 se puede observar un gráfico de composición elemental obtenido mediante mapeo lineal de la muestra de recubrimiento de Ni-P negro de doble capa, en ella se puede observar que hay una zona entre 1  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$  donde las cantidades de níquel y fósforo se incrementan dando evidencia de la presencia de un recubrimiento de Ni-P depositado sobre el sustrato de acero al carbono ya que en esta misma zona hay una disminución de Fe que es uno de los elementos primordiales presentes en su composición.

Queda claro que la morfología de la superficie de los recubrimientos de Ni-P es dependiente de las condiciones del baño de depósito, del tiempo que se lleva a cabo el depósito y el ataque ácido.

En la Figura 24 se puede observar que existe un incremento en la cantidad de oxígeno a partir de 3  $\mu\text{m}$  y hasta 6.5  $\mu\text{m}$ , lo anterior puede atribuirse a la oxidación del hierro debido al proceso de corte de la placa lo que trae consigo un arrastre de los elementos níquel y fósforo quedando incrustados en la zona muestreada.

### 6.3. Perfilometría Mecánica

El cálculo del grado de rugosidad en la superficie de un material es muy importante, en ocasiones es deseable tener alta rugosidad y, en otras ocasiones esto pudiera ser indeseable. En el caso de nuestro material se buscó que la superficie del sustrato tuviera una alta rugosidad producida por sandblasteo con el fin de que desde inicio contará con una superficie con un arreglo denso de poros que una vez que fueran

recubiertos por Ni-P y Ni-P negro pudieran contribuir a la captación y retención de la radiación solar con características de cuerpo negro.

La perfilometría mecánica realiza un barrido en línea dentro de un área sobre la superficie de la muestra, los barridos se dan de manera sucesiva y suelen ser paralelos.

En este estudio se aplicó el análisis de perfilometría mecánica para medir la rugosidad de las muestras. A partir del tratamiento estadístico de los datos obtenidos en el perfilómetro se determinó el parámetro de rugosidad promedio ( $R_a$ ). Los perfiles de rugosidad para un acero al carbono AISI 1018 con acabado superficial sandblast, pulido y desbastado se muestran en la Figura 25 dando como resultado que la superficie sandblast muestra no solo una mayor cantidad de valles y picos sino que también estos son de mayor dimensión que para una superficie desbastada y mucho más que para una superficie pulida.

En la Figura 26 se pueden observar los perfiles de rugosidad para los recubrimientos Ni-P negros de doble capa con diferentes acabados, en la Figura 26a se pueden observar crestas con una altura máxima de  $30\ \mu\text{m}$  y valles con una profundidad de  $15\ \mu\text{m}$  en promedio lo cual nos hace identificar a este acabado como el que presenta la mayor rugosidad de los tres. En la Figura 26b se observa el perfil de rugosidad del recubrimiento con acabado pulido que prácticamente tiene una rugosidad muy baja y en el caso del recubrimiento con acabado desbastado con una profundidad máxima de valles de  $15\ \mu\text{m}$  y altura de  $5\ \mu\text{m}$  aproximadamente observados de la Figura 26c.

En la Figura 27 se puede observar un gráfico de la rugosidad media aritmética de cada uno de los materiales probados con diferentes acabados superficiales. Como se había explicado anteriormente en cuanto a la rugosidad del sustrato con diferente acabado superficial el de mayor valor de  $R_a$  fue el de acabado sandblast con  $6.4\ \mu\text{m}$ , para el sustrato de acero al carbono con un recubrimiento de Ni-P el valor más alto de rugosidad lo presentó un acabado superficial de sandblast con  $7.2\ \mu\text{m}$ , para un material con un recubrimiento de Ni-P negro de una capa también el valor más alto

de rugosidad fue de una superficie preparada con sandblast con  $7.7 \mu\text{m}$  y para un recubrimiento de Ni-P negro de doble capa el acabado superficial sandblast obtuvo un valor de rugosidad de  $6.2 \mu\text{m}$ . Lo anterior nos indica que la rugosidad del material aumenta de manera significativa cuando esta se prepara mediante sandblast, buscando con ello una mejor capacidad de absorción solar por el simple hecho de la característica morfológica superficial.

#### 6.4. Microscopia confocal de barrido láser

Es una técnica de formación de imágenes que nos permitió la caracterización y reconstrucción de la estructura tridimensional de nuestros recubrimientos. La técnica de microscopía confocal de barrido láser nos proporcionó información de la estructura interna y superficial de los recubrimientos de Ni-P negros con base en su fluorescencia, la cual a su vez depende de la composición y estructura en superficie.

La Microscopía Confocal nos permitió el estudio de los recubrimientos con marcaje fluorescente, haciendo secciones ópticas de las mismas, mediante la excitación de la muestra punto a punto por medio de un barrido láser.

En la Figura 28 se pueden observar las imágenes CLSM para el acero al carbono AISI 1018 con un recubrimiento de Ni-P negro de doble capa, de acuerdo a su composición química la emisión se dio en dos colores (color rojo corresponde a cruz roja y color verde a la cruz verde), la fluorescencia emitida en color verde es proveniente del fósforo, en tanto que la fluorescencia emitida en color rojo se atribuye a que la presenta un metal como el níquel. Lo anterior permite distinguir entre los elementos níquel y fósforo del material, así como la distribución, tamaño y forma de las partículas de fósforo en el recubrimiento. En la Figura 28 podemos observar una imagen 3D del recubrimiento Ni-P negro de doble capa que da una evidencia muy clara de la distribución de fósforo una vez que se ha depositado un recubrimiento de Ni-P sobre la superficie de acero. Otra situación la cual se puede atribuir a que se esté llevando a cabo es que la capa de Ni-P sea porosa y que se tenga una

fluorescencia de las partículas de fósforo saliendo de debajo de la capa roja representada por la fluorescencia del níquel.

En la Figura 29 se puede observar el espectro de fluorescencia de dos puntos marcados en la imagen (a), la cruz verde corresponde al espectro en línea verde y la cruz roja corresponde al espectro en línea roja.

El espectro de línea roja se asocia a la fluorescencia del metal níquel que se da a una longitud de onda de emisión de 633 nm aproximadamente, el espectro de línea verde se asocia a la fluorescencia del fósforo cuyo valor de longitud de onda de emisión se ubica en 550 nm aproximadamente.

Las líneas punteadas que se encuentran dentro del gráfico corresponden a las líneas láser que se emplearon para la excitación de las muestras, en el rango donde emite fluorescencia el fósforo y el níquel. Las tres líneas láser utilizadas fueron de: 405 nm, 488 nm, 561 nm y 633 nm.

En el presente estudio se seleccionó esta técnica de caracterización ya que nos permitió conocer la distribución de los elementos dentro del recubrimiento de Ni-P negro de doble capa, aunado a lo anterior para identificar si alguno de los elementos presentes en las capas depositadas sobre el acero 1018 presentaban fluorescencia, lo cual nos dio como resultado que tanto el Níquel como el Fósforo la presentan.

#### 6.5. Espectroscopia de emisión de descargas luminosas eléctricas (GDOES)

La espectroscopia GDOES nos permitió la determinación de la composición química de los diferentes recubrimientos de Ni-P negros de doble capa sobre un sustrato de acero al carbono AISI 1018 con un acabado superficial pulido.

El análisis consiste en realizar una erosión de la superficie de la muestra que se lleva a cabo a una cierta velocidad, durante el transcurso de la erosión se va cuantificando cada uno de los elementos que pudieran estar presentes en la muestra. En la Figura 30 se puede observar el espectro GDOES para un recubrimiento Ni-P negro de una

capa con acabado pulido de donde se puede obtener aproximadamente el espesor del recubrimiento de Ni-P y Ni-P negro teniendo en conjunto un espesor aproximado de 4.5  $\mu\text{m}$ , con ayuda de un perfilómetro mecánico se realizó un barrido de la zona en donde se originó la huella por el efecto de erosión para realizar la cuantificación de los elementos por GDOES. El espesor erosionado de la muestra fue de 18  $\mu\text{m}$ .

De la Figura 30 se observa que los elementos que predominan son el Ni y el P con 62.5 %wt y 37.5 %wt respectivamente en un espesor de 3.5  $\mu\text{m}$  lo cual nos proporciona una evidencia contundente de la presencia de un recubrimiento de Ni-P que ha sido depositado, posterior a un espesor de 3.5  $\mu\text{m}$  se puede observar un aumento significativo de Fe representado por la línea negra lo que nos indica que se trata del sustrato sobre el cual se depositó el Ni-P que fue acero al carbono AISI 1018.

En la Figura 31 se realizó una ampliación a la zona de 0  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$  de espesor de la Figura 30 para observar el comportamiento del espectro en los primeros micrómetros de espesor del material, es decir la zona más superficial de la muestra. Se puede observar que de 0  $\mu\text{m}$  a 0.5  $\mu\text{m}$  de espesor se tiene un porcentaje promedio de oxígeno de 5 %wt y de níquel en esta misma región un porcentaje de 25 %wt aproximadamente, estos datos nos revelan la presencia de un recubrimiento formado de níquel y oxígeno en la capa más externa de la placa ya que a simple vista es posible observar un color negro que corresponde a una capa de óxido de níquel.

En la Figura 32 se observa el espectro GDOES para un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con acabado pulido, la línea roja corresponde al níquel, la línea azul al P que son los elementos preponderantes de 0  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$  aproximadamente con porcentajes promedio de 30 %wt para fósforo y de 60 %wt para níquel respectivamente, lo anterior nuevamente nos da información de que en esta zona se tiene un recubrimiento de Ni-P en una proporción de 2 a 1. A partir de 6  $\mu\text{m}$  se puede observar claramente un aumento del porcentaje de Fe de aproximadamente cero hasta un 100 %wt debido a que la erosión del material en ese espesor alcanzó por completo al sustrato en donde fue depositado el Ni-P.



En la Figura 33 se puede observar una amplificación del espectro GDOES presentado en la Figura 32 en una zona de espesor comprendida de 0  $\mu\text{m}$  a 9  $\mu\text{m}$  con el fin de verificar la formación del recubrimiento de óxido de níquel, lo anterior se pudo observar por la presencia de oxígeno en un porcentaje aproximado de 12 %wt al inicio del proceso de erosión del material y una cantidad de 25%wt de níquel, lo anterior nos permite afirmar que se tenía la presencia de una capa muy pequeña de óxido de níquel en la superficie, lo cual es evidente a simple vista por el color negro del material correspondiente a la formación de un óxido de níquel.

Por medio de los espectros de GDOES nos fue posible verificar la formación de la capa negra correspondiente a un óxido de níquel y la formación de la capa de Ni-P sobre el sustrato de acero al carbono y se pudieron cuantificar los elementos que las conforman.

De la Figura 33 es posible afirmar que se tiene un material con doble capa de Ni-P debido a que se puede observar una pequeña variación del porcentaje de níquel y de fósforo aproximadamente en 4.5  $\mu\text{m}$  siendo esto indicativo de la formación de una interface entre capa y capa. También se puede observar que el espesor de las dos capas es de 6  $\mu\text{m}$  el cual es mayor que el presentado para un material con solo una capa de Ni-P.

#### 6.6. Curvas de Polarización

La corrosión de los recubrimientos Ni-P negros fue evaluada haciendo uso de la técnica electroquímica de curvas de polarización, utilizando un electrolito de NaCl 0.5 M como medio de prueba.

En la Figura 34 se pueden observar las curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0.5 M para muestras de acero al carbono 1018 con diferente acabado superficial que era el sustrato donde se depositó el Ni-P; los valores de potencial de corrosión para cada una de las muestras fueron de -692 mV para el acero desbastado representado por la línea azul, de -647 mV para el acero con acabado sandblast

representado por la línea roja y de -559 para el acero pulido representado por la línea verde. Los valores de velocidad de corrosión para los tres materiales anteriores fueron de 5 mpy, 17 mpy y 12 mpy respectivamente. Los valores de potencial de corrosión nos permiten saber cuál de los materiales presenta una mayor o menor susceptibilidad a presentar corrosión por lo cual con los valores obtenidos de potencial el material menos susceptible a presentar corrosión es el acero desbastado y el más susceptible el acero con acabado superficial de sandblast, lo anterior puede ser atribuido a que los cloruros presentes en el electrolito de prueba tienen una región con un valor de rugosidad más alto lo que sirve como sitio de nucleación para favorecer picaduras. En el caso del acero desbastado es posible que sea menos susceptible al proceso corrosivo por el hecho de que pudieran haber quedado regiones con cierta cantidad de óxido que no fue removido en su totalidad con el desbaste lo que funcionaría como una capa pasiva que finalmente retardaría el proceso de ataque por cloruros.

La velocidad de corrosión nos indica la rapidez con la que el material se deterioraría al estar en contacto con una solución de cloruros siendo la pérdida de material de 17 milímetros por año para el acero pulido.

En la Figura 35 se pueden observar las curvas de polarización para un recubrimiento Ni-P negro de una capa con diferente acabado superficial, los potenciales de corrosión obtenidos fueron de -489 mV, -389 mV y -524 mV para la superficie desbastada, pulida y sandblast respectivamente representada por la línea azul, la línea verde y la roja. Los valores de velocidad de corrosión fueron de 9 mpy, 10 mpy y 18 mpy. Lo anterior nos arroja como resultado que la superficie con menos susceptibilidad a presentar un proceso corrosivo es la de sandblast con un recubrimiento Ni-P negro contrario a lo que presentaba cuando no tenía ningún recubrimiento, por lo que podemos asociar esa baja susceptibilidad a un factor de área ya que esta disminuye por la formación del recubrimiento Ni-P negro, además que pudiera estar asociado a la distribución de los elementos en el material.

De la Figura 36 se pueden observar las curvas de polarización para muestras de recubrimiento de Ni-P negro de doble capa con diferente acabado superficial. Los potenciales de corrosión obtenidos fueron de -418 mV, -435 mV y de -573 mV para las superficies desbastada, pulida y sandblast respectivamente representadas por la línea azul, la línea verde y la roja. Los valores de velocidad de corrosión asociados fueron de 21, 18 y 7 milímetros por año. Lo anterior nos da un indicio nuevamente de que la superficie sandblast con un recubrimiento de Ni-P negro de doble capa es menos susceptible a presentar corrosión bajo las condiciones probadas en el presente estudio.

#### 6.7. Espectroscopia de reflectancia

La reflectancia es la capacidad que tiene un cuerpo de reflejar la luz. Un recubrimiento selectivo solar ideal (absorbente solar) debe tener un alto coeficiente de absorción y baja emitancia.

Las superficies ultra negras como las fabricadas en este trabajo, son usadas como recubrimientos por su baja reflectancia en instrumentos ópticos y sensores que realizan mediciones en la región espectral ultravioleta, infrarrojo y visible.

En la Figura 37 se puede observar el espectro de reflectancia de un recubrimiento Ni-P negro de una capa y de doble capa en la región del visible del espectro electromagnético en donde se pueden apreciar valores de porcentaje de reflectancia muy bajos lo cual trae consigo valores de absorbancia en esa región aproximadamente del 92% y 96% respectivamente, lo cual indica que esta superficie es capaz de absorber en gran medida la radiación proveniente del sol en esa región del espectro.

En la Figura 38 se puede observar el espectro de reflectancia para un recubrimiento Ni-P negro de una capa en la región del infrarrojo cercano que llega hasta un valor de 2000 nm de longitud de onda, también en este espectro se puede identificar una superficie con una gran capacidad de absorción solar del orden del 95%.

Finalmente en la Figura 39 se obtuvo el espectro de reflectancia para el mismo recubrimiento pero ahora utilizando una longitud de 2000 nm a 15000 nm correspondiente a la región de infrarrojo medio del espectro electromagnético, en este espectro es posible observar que el porcentaje de reflectancia se va incrementando conforme se incrementa la longitud de onda, es decir conforme se va acercando a la región del infrarrojo lejano.

Al haber un aumento en el porcentaje de reflectancia la absorbancia del material tiende a su disminución.

## 6.8. ABSORBDX

El software ABSORBDX del equipo de difracción de rayos X nos permitió calcular los coeficientes de atenuación el cual es un coeficiente de absorción másico que depende de la longitud de onda de la radiación y de la densidad del material que se está probando. El objetivo de utilizar este software fue calcular el espesor de la capa ideal de cada material que pueda absorber una cierta cantidad de radiación con una longitud de onda específica.

Las longitudes de onda probadas en el software fueron de 250 nm a 16000 nm lo cual cubre desde el ultravioleta hasta el infrarrojo lejano del espectro electromagnético correspondiente a la región de prueba de los materiales por la técnica de espectroscopia de reflectancia.

También se seleccionaron tres composiciones de material que son cada una de las capas con las que cuenta el recubrimiento de Ni-P estas tres composiciones fueron: 68%Ni-32%O, 85%Ni-15%P y 34%Ni-6%P-37%C-16%O-3%Fe-4%Na. Estas composiciones fueron obtenidas de los mapeos de composición obtenidos por GDOES en porcentaje en peso. Con valores de densidad de  $0.0031 \text{ g/cm}^3$ ,  $5.6 \text{ g/cm}^3$  y  $0.0062 \text{ g/cm}^3$  respectivamente.

Una vez calculada la densidad de cada material de prueba y seleccionadas las longitudes de onda de la radiación se procedió a realizar el cálculo de los coeficientes

de atenuación. En la Figura 40 se puede observar un gráfico que relaciona el coeficiente de atenuación ( $\mu$ ) con la longitud de onda que incide en el material, para la capa de Ni-P se obtuvieron valores de  $\mu$  de  $13700 \text{ cm}^2/\text{g}$  en la región del visible a  $664 \text{ cm}^2/\text{g}$  en la región del infrarrojo lejano, esto quiere decir que el material presenta una mayor capacidad absorbente en la región del UV-Vis hasta el infrarrojo medio y posteriormente cae su valor de coeficiente de absorción en la región del infrarrojo lejano. En el caso de la capa de Ni-O el coeficiente de atenuación fue de 6 hasta presentar un valor de  $2.6 \times 10^7$  en la región del infrarrojo medio-lejano y para el material Ni-P-C-O-Fe-Na los coeficientes fueron de  $9 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$  hasta  $9.4 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{g}$  respectivamente. Para el caso del material Ni-P-C-O-Fe-Na los valores de los coeficientes nos dan indicio de que sus propiedades absorbentes son muy buenas en la región del espectro electromagnético probada, sin embargo para el Ni-O solamente tuvo valores altos de coeficiente para la región del infrarrojo medio al lejano.

En la Figura 41 se puede observar el gráfico de espesor de capa expresado en  $\mu\text{m}$  contra la longitud de onda que incide sobre el material, para la capa de Ni-O se estarían requiriendo espesores de capa de  $5 \mu\text{m}$  a  $0.1 \mu\text{m}$  dependiendo de la longitud de onda que incidiera sobre el material, sin embargo la región de absorción solar esta de  $300 \text{ nm}$  a  $2000 \text{ nm}$  por lo cual podríamos considerar que el espesor ideal se encontraría entre  $5 \mu\text{m}$  y  $1.5 \mu\text{m}$  aproximadamente. Para el caso del material Ni-P-C-O-Fe-Na el espesor de capa ideal se encontraría entre  $1.7 \mu\text{m}$  y  $0.5 \mu\text{m}$  para asegurar una excelente captación de la radiación solar.

En el caso de la capa de Ni-P al contrario de los otros materiales sus espesores de capa van de  $0.1 \mu\text{m}$  a  $2.6 \mu\text{m}$  con espesores ideales de  $0.1 \mu\text{m}$  a  $0.5 \mu\text{m}$  para cubrir la región del espectro de interés.

Cabe mencionar que se tratan de cálculos teóricos que representan un acercamiento de los fenómenos que pudieran tener lugar en el proceso de absorción de cada uno de los materiales dependiendo de su composición.

## 7. CONCLUSIONES

Debido a los problemas ecológicos derivados del uso de fuentes de energía como el petróleo han surgido nuevas investigaciones con el propósito de encontrar fuentes de energía limpias como lo es la utilización de la energía que proviene del sol, es por ello que como una forma de aprovechar esa energía se propone un material con un recubrimiento Ni-P negro de doble capa que pueda absorber la energía del sol para su posterior aprovechamiento como energía térmica.

Como conclusión general de la presente investigación se puede mencionar que un recubrimiento Ni-P negro de doble capa mostró una excelente capacidad de absorción de radiación solar con un 96% de eficiencia cubriendo longitudes de onda desde 300 nm hasta 2,000 nm.

El porcentaje de absorción para un material con una capa de Ni-P y Ni-P negro fue de 92% mientras que para el mismo material con doble capa fue de 96%, lo anterior muestra un aumento del aprovechamiento de la radiación en un rango de 300 a 2,000 nm por lo cual se podría atribuir una mayor eficiencia a un material con doble capa que con una sola capa de material absorbente.

Se pudieron obtener los recubrimientos Ni-P negros con un porcentaje de fósforo del 6% a partir de un proceso electroless bajo las condiciones de operación mostradas en la presente tesis. Los factores que influyen en la formación del recubrimiento fueron pH y T y la concentración de hipofosfito de sodio.

Pasando a la caracterización del material absorbente y más específicamente de la capa responsable de tal absorción que es un óxido de níquel de color negro se encontró que es un material no cristalino ya que no se revelaron picos de difracción correspondientes al compuesto.

La morfología de la superficie es muy importante ya que de ella depende la capacidad de absorción solar que presenta un recubrimiento negro de Ni-P. Un material con excelentes propiedades absorbentes solares se logró obtener debido a la generación

de una rugosidad en el sustrato por medio de sandblasteo y posteriormente con una disolución selectiva con ácido nítrico.

Por medio de la técnica de perfilometría se pudo conocer la rugosidad de las tres superficies empleadas para llevar a cabo el recubrimiento de Ni-P negro siendo la de mayor valor de rugosidad la de acabado sandblast y cuya morfología da como resultado una superficie con porcentajes de absorción alrededor del 95%.

La técnica de microscopia confocal de barrido nos permitió conocer que tanto el níquel como el fósforo son materiales que presentan fluorescencia, además de que se pudo observar la distribución del fósforo en el material representado por las zonas de color verde.

Los espectros GDOES nos proporcionó la información necesaria para conocer los espesores de las capas de depósito obtenidas que fueron de 4.5  $\mu\text{m}$  para una capa y 6  $\mu\text{m}$  para dos capas, además de que pudimos obtener la composición del recubrimiento representada por la presencia en cantidades importantes de Ni, P y O. Por medio de los espectros GDOES nos fue posible corroborar la formación de la capa de Ni-P y la capa de óxido de níquel responsable del proceso de absorción.

En cuanto a las pruebas electroquímicas fue evaluado cada uno de los recubrimientos con el fin de obtener el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión. El material que presentó la mejor resistencia al avance de la corrosión fue un recubrimiento de Ni-P negro de una capa o doble capa depositado sobre un sustrato de acero al carbono AISI 1018 con acabado superficial sandblast. Cabe resaltar que las curvas de polarización obtenidas reflejan un valor de potencial y velocidad de corrosión de la capa superficial del material, por lo cual es una limitante de la técnica para poder observar algún efecto de la doble capa.

Por medio de los cálculos del coeficiente de atenuación y de los espesores de capa ideales se puede concluir que dependiendo de la radiación del espectro que quiera

absorberse este espesor deberá variar, sin embargo se puede trabajar en un rango para una capa de óxido de níquel de 1.5  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ .

Como perspectivas del presente trabajo quedaría fabricar un material con capas negras sucesivas que pudieran cumplir con los espesores ideales obtenidos por medio del coeficiente de atenuación para aumentar su capacidad absorbente en la región de interés del espectro electromagnético.

También tener un mejor control de la distribución y el tamaño de las partículas de fósforo debido a que este sufre una disolución selectiva por lo cual se podría controlar el tamaño del poro dejado por su disolución lo cual tendría un efecto importante en la absorción y retención de la radiación solar.

Otra perspectiva sería el aplicar un tratamiento térmico a los recubrimientos para disminuir el grado de porosidad del recubrimiento y trayendo consigo una mayor resistencia a la corrosión.



## 8. BIBLIOGRAFÍA

**Agarwala** RC, Agarwala V. Electroless alloy / composite coatings. **2003**; 475-493.

**Alfaro** M. Modeling of polarization curves not exhibiting a Tafel region using Excel spreadsheets. Alexandria Eng J. **2014**; 53(4):977-983.

**Atkinson** C, Sansom CL, Almond HJ, Shaw CP. Coatings for concentrating solar system. **2015**

**Balaraju** JN, Seshadri SK, Division MS, Laboratories NA, Centre M. Electroless Ni – P composite coatings. **2003**:807-816.

**Brodowski** S, Amelung W, Haumaier L, Abetz C, Zech W. Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Geoderma. **2005**; 128(1-2):116-129.

**Brown** RJC, Brewer PJ, Milton MJT. The physical and chemical properties of electroless nickel-phosphorus alloys and low reflectance nickel-phosphorus black surfaces. *J Mater Chem.* **2002**; 2749-2754.

**Caldwell** DE, Korber DR, Lawrence JR. Imaging of Bacterial-Cells By Fluorescence Exclusion Using Scanning Confocal Laser Microscopy. *J Microbiol Methods.* **1992**; 15(4):249-261.

**Clark** RN, Roush TL. Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *J Geophys Res Solid Earth.* **1984**; 89(B7):6329-6340.

**Cui** H, Quan P, Zhao H, et al. Mechanism of Ion-Pair Strategy in Modulating Skin Permeability of Zaltoprofen: Insight from Molecular-Level Resolution Based on Molecular Modeling and Confocal Laser Scanning Microscopy. *J Pharm Sci.* **2015**; 104(10):3395-3403.

**Cui** G, Li N, Li D, Zheng J, Wu Q. The physical and electrochemical properties of electroless deposited nickel-phosphorus black coatings. *Surf Coatings Technol.* **2006**; 6808-6814.

**D'Alfonso** a. J, Freitag B, Klenov D, Allen LJ. Atomic-resolution chemical mapping using energy-dispersive x-ray spectroscopy. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys.* **2010**; 81(10):2-5.

**Fabbri R**, Bastos IN, Neto FDM, Lopes FJP, Gonçalves WN, Bruno OM. Multi-q pattern classification of polarization curves. *Phys A Stat Mech its Appl.* **2014**; 395:332-339.

**Farooq M**, Raja I a. Optimisation of metal sputtered and electroplated substrates for solar selective coatings. *Renew Energy.* **2008**; 33(6):1275-1285.

**Franceschinis G**. Surface Profilometry as a tool to Measure Thin Film Stress, A Practical Approach. **2005**:1-5.

**Goldstein JI**, Newbury D, Echlin P, Joy DC, Lyman EC, Lifshin E et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Third edition. New York: Editorial Kluwer academic, **2003**

**Hong IK**, Kim H, Lee SB. Optimization of barrel plating process for electroless Ni-P plating. *J Ind Eng Chem.* **2014**; 20(5):3767-3774.

**John S**. Electrodeposition of nickel black solar absorber coatings. *Met Finish.* **1997**; 95(6):84-86.

**Khoshhesab ZM**. Reflectance IR Spectroscopy. *Infrared Spectrosc - Mater Sci Eng Technol Ed.* **2012**:233-244.

**Keong KG**, Sha W, Malinov S. Hardness evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with thermal processing. *Surf Coatings Technol.* **2003**; 168(2-3):263-274.

**Kumar N**, Malhotra KL, Chopra KL. Electroless nickel black coatings for photothermal conversion. *Materials SE, Company NP, Film T, Science.* **1980**; 3: 519-532

**Kundu S**, Das SK, Sahoo P. Properties of Electroless Nickel at Elevated Temperature-a Review. *Procedia Eng.* **2014**; 97:1698-1706.

**Lawrence JR**, Neu TR. Confocal laser scanning microscopy for analysis of microbial biofilms. *Methods Enzymol.* **1999**; 310(1995):131-144.

**Li L**, An M. Electroless nickel-phosphorus plating on SiCp/Al composite from acid bath with nickel activation. *J Alloys Compd.* **2008**; 461(1-2):85-91.

**McIntyre JDE**, Aspnes DE. Differential reflection spectroscopy of very thin Surface films. *Surface science.* **1970**; 471-434

**Palaniappa M**, Babu GV, Balasubramanian K. Electroless nickel-phosphorus plating on graphite powder. *Mater Sci Eng A.* **2007**; 471(1-2):165-168.

**Panja B, Sahoo P.** Wear Behavior of Electroless Ni-P Coatings in Brine Solution and Optimization of Coating Parameters. *Procedia Technol.* **2014**; 14:173-180.

**Pickering HW.** Characteristic features of alloy polarization curves. *Corros Sci.* **1983**; 23(10).

**Roro KT, Tile N, Forbes A.** Preparation and characterization of carbon/nickel oxide nanocomposite coatings for solar absorber applications. *Appl Surf Sci.* **2012**; 258(18):7174-7180.

**Ross MH, Pawlina W.** Histología texto y atlas color con biología celular y molecular. 5ª edición. Buenos Aires. Medica Panamericana. **2008**: 20-21

**Sahoo P, Das SK.** Tribology of electroless nickel coatings - A review. *Mater Des.* **2011**; 32(4):1760-1775.

**Saxena V, Rani RU, Sharma a. K.** Studies on ultra high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application. *Surf Coatings Technol.* **2006**; 201(3-4):855-862.

**Schlesinger M.** Electroless Deposition of Nickel. *Mod Electroplat Fifth Ed.* **2011**; 4(3):447-458.

**Shao Z, Cai Z, Hu R, Wei S.** The study of electroless nickel plating directly on magnesium alloy. *Surf Coatings Technol.* **2014**; 249:42-47.

**Shashikala a. R, Sharma a. K, Bhandari DR.** Solar selective black nickel-cobalt coatings on aluminum alloys. *Sol Energy Mater Sol Cells.* **2007**; 91(7):629-635.

**Shu X, Wang Y, Lu X, Liu C, Gao W.** Parameter optimization for electroless Ni–W–P coating. *Surf Coatings Technol.* **2015**; 276:195-201.

**Somasundaram S, Pillai AM, Rajendra a., Sharma a. K.** High emittance black nickel coating on copper substrate for space applications. *J Alloys Compd.* **2015**; 643:263-269.

**Stankiewicz a., Szczygieł I, Szczygieł B.** Summary of existing models of the Ni-P coating electroless deposition process. *Int J Chem Kinet.* **2013**; 45(11):755-762.

**Stern M, Geary a. L.** Electrochemical Polarization. *J Electrochem Soc.* **1957**; 104(9):559.

**Sudagar J, Lian J, Sha W.** Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A critical review. *J Alloys Compd.* **2013**; 571:183-204.

**Vázquez** A, Damborenea J. Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos. Madrid: Editorial CSIC, **2000**

**Vidal** M, Ostra M, Imaz N, García-Lecina E, Ubide C. Analysis of SEM digital images to quantify crack network pattern area in chromium electrodeposits. *Surf Coatings Technol.* **2016**; 285:289-297

**Wang** SL. Studies of electroless plating of Ni-Fe-P alloys and the influences of some deposition parameters on the properties of the deposits. *Surf Coatings Technol.* **2004**; 186(3):372-376.

**Wang** XJ, Jiang LJ, Du M, Hao L, Liu XP, Yu QH. The degradation of solar thermal absorption coatings. *Energy Procedia.* **2013**; 49:1747-1755.

**Waruru** BK, Shepherd KD, Ndegwa GM, Kamoni PT, Sila AM. Rapid estimation of soil engineering properties using diffuse reflectance near infrared spectroscopy. *Biosyst Eng.* **2014**; 121:177-185.

**Wieloch** M, Klemm AJ, Klemm P. Solar energy absorption by acrylic coatings-I: Absorption characteristics. *Build Environ.* **2004**; 39(11):1313-1319.

**Yuan** XZ, Song C, Wang H, Zhang J. Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells. New York. Springer, **2010**; 95-136

**Zhang** YF, Dai JM, Wang ZW, Pan WD, Zhang L. A spectral emissivity measurement facility for solar absorbing coatings. *Int J Thermophys.* **2013**; 34(5):916-925.