



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUIMICA



---

**“ESTUDIO DE CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS  
NEGROS Ni-P CON PROPIEDADES ABSORBENTES  
PARA CONCENTRACIÓN SOLAR”**

TESIS PRESENTADA POR:

**M. en EQ. ADRIAN SOSA DOMÍNGUEZ**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA**

**AGOSTO, 2017**



**Este trabajo fue realizado en el Centro de  
Investigación y Desarrollo Tecnológico en  
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección  
Del Dr. José de Jesús Pérez Bueno**

El autor agradece el apoyo económico recibido por parte de CONACYT – SENER a través del proyecto del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol) coordinado por el Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), en el marco de la Convocatoria 2013-02, del FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, dentro del Proyecto Estratégico No. **CEMIE-Sol No. 207450 P-18** con título: **Materiales selectivos y reflejantes para sistemas de conversión de energía solar en energía térmica.**

Se agradece el patrocinio del CONACYT a través del proyecto de Fondo Mixto CONACYT – Gobierno del estado de Querétaro No. **QRO-2014-C03-250295** con título: **Diseño, construcción y puesta en marcha de un campo experimental de energías híbridas solar, eólica y bioenergéticos.**

Se agradece al Dr. José Martín Yáñez Limón y a Rivelino Flores Farías por las facilidades otorgadas para el uso del equipo de fluorescencia y espectrómetro de reflectancia en el CINVESTAV-Unidad Querétaro.

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M. en EQ. ADRIAN SOSA DOMÍNGUEZ

DIRIGIDA POR:

DR. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ BUENO

## SINODALES

DR. YUNNY MEAS VONG

---

Presidente

DR. RENÉ ANTAÑO LÓPEZ

---

Secretario

DRA. JULIETA TORRES GONZÁLEZ

---

Vocal

DR. GABRIEL SIADE BARQUET

---

Vocal

DR. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ

---

Vocal

DR. JUAN MANUEL ALVARADO OROZCO

---

Vocal

DR. FABRICIO ESPEJEL AYALA

---

Suplente

## RESUMEN

---

Este trabajo aborda la corrosión de sistemas de recubrimientos de Ni-P vía electroless preparados en un baño ácido de sulfato de níquel como fuente de los iones metálicos a depositar e hipofosfito de sodio como agente reductor. Los recubrimientos Ni-P fueron tratados químicamente para conferirle a la superficie la característica de absorción solar. Para ello variaciones utilizando varias capas, composiciones químicas y estructuras fueron estudiadas. Los sistemas de recubrimientos fueron Ni-P, Ni-P negro de una capa, Ni-P negro de doble capa, Ni-P negro con tratamiento térmico y Ni-P negro con capa de alúmina. 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 el proceso corrosivo. La resistencia a la corrosión de los recubrimientos Ni-P y Ni-P negros fue investigada por curvas de polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), modulación de frecuencia electroquímica (EFM) y ruido electroquímico (EN). Con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos negros se aplicó un tratamiento térmico de temple a 500°C con la finalidad de simular las condiciones de este tipo de superficies en campo. A los recubrimientos negros de una capa se les depositó aluminio de un espesor nanométrico que después de su pasivación protegió la superficie negra sin interferir en sus propiedades absorbentes y reflejantes. El sustrato con acabado desbastado presentó una velocidad de corrosión de 0.04 mm/año y el acero con acabado sandblast de 0.15 mm/año disminuyendo su resistencia a la corrosión. El acero con acabado sandblast se utilizó para depositar los recubrimientos negros con el propósito de que la superficie aumentara su valor rugosidad favoreciendo el proceso de absorción por la presencia de crestas y valles en mayor proporción. El recubrimiento de alúmina resultante del depósito de aluminio después de su pasivación sobre los recubrimientos Ni-P negros, resultó con excelentes propiedades contra la corrosión con un valor de resistencia a la polarización de 5000  $\Omega \text{ cm}^2$  y con buenas propiedades de absorción con un valor de 90% en el rango de mayor emisión solar a nivel de superficie terrestre y de reflexión en el infrarrojo medio. Las curvas de polarización experimentales fueron

obtenidas a temperatura ambiente y de las cuales fueron obtenidas las pendientes de Tafel,  $i_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$ , la velocidad a la corrosión y la resistencia a la polarización. Los parámetros anteriores permitieron conocer la resistencia que tiene cada sistema de recubrimientos expuestos a un fenómeno de corrosión generalizada. Se realizaron tres propuestas de circuitos eléctricos equivalentes, los cuales describieron de mejor manera los fenómenos electroquímicos que ocurren al llevarse a cabo el proceso corrosivo. Del ajuste de los diagramas de Nyquist se obtuvo la resistencia del electrolito,  $R_{\text{tc}}$ ,  $R_p$  y la velocidad de corrosión. Los parámetros anteriores indicaron una mayor resistencia a la corrosión del recubrimiento Ni-P negro con una capa pasiva de aluminio y de aquel con tratamiento térmico con valores de resistencia a la polarización de  $5000 \Omega \text{ cm}^2$  y de  $7000 \Omega \text{ cm}^2$  respectivamente. Los transitorios en señales de ruido electroquímico (EN) están asociados con la corrosión localizada y contienen información de frecuencia que está localizada en el tiempo. Por lo tanto, el estudio de estos transitorios se realizó preferiblemente utilizando procedimientos de análisis con alta capacidad de discriminación en tiempo y frecuencia simultáneamente por medio de los espectros de densidad de potencia (PSD). Los parámetros obtenidos a partir de la técnica de ruido electroquímico fueron  $R_n$ ,  $I_L$  y la velocidad de corrosión, indicando una alta resistencia a la corrosión del recubrimiento con capa de aluminio pasiva y corrosión principalmente localizada. A partir de la técnica de modulación de frecuencia electroquímica se obtuvo la velocidad de corrosión y la resistencia a la polarización mostrando valores de  $502 \Omega \text{ cm}^2$  y de  $165 \Omega \text{ cm}^2$  para el recubrimiento con tratamiento térmico y con capa de aluminio pasivo respectivamente. En base a los resultados obtenidos por cuatro técnicas electroquímicas se pone en evidencia que entre ellas son comparables y, en algunos casos complementarias. Lo anterior ayuda a poder explicar el fenómeno de corrosión que ocurre en los recubrimientos Ni-P negros objeto de estudio de la presente investigación.

## ABSTRACT

---

This work approaches the corrosion of electroless Ni-P coating systems prepared in an acid nickel sulfate bath as a source of the metal ions to be deposited and sodium hypophosphite as a reducing agent. Ni-P coatings were chemically treated to give the surface the solar absorption characteristic. For this purpose variations using several layers, chemical compositions and structures were studied. The coatings systems were Ni-P, Ni-P black of a layer, Ni-P black of double layer, Ni-P black with heat treatment and Ni-P black with layer of alumina. A substrate of carbon steel AISI 1018 with different surface finish was used to deposit Ni-P and black Ni-P in order to correlate this characteristic with the corrosive process. The corrosion resistance of black Ni-P and Ni-P coatings was investigated by polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), electrochemical frequency modulation (EFM) and electrochemical noise (EN). In order to increase the corrosion resistance of the black coatings a heat treatment of 500 °C was applied in order to simulate the conditions of this type of surfaces in the field. Black coatings of one layer deposited aluminum of a nanometric thickness that after their passivation protected the black surface without interfering in its absorbing and reflecting properties. The rough finished substrate had a corrosion rate of 0.04 mm/year and steel with a sandblast finish of 0.15 mm/year reducing its resistance to corrosion. The steel with sandblast finish was used to deposit the black coatings in order that the surface increases its roughness value, favoring the absorption process by the presence of crests and valleys in greater proportion. The alumina coating resulting from the aluminum deposit after its passivation on the black Ni-P coatings resulted in excellent corrosion properties with a polarization resistance value of 5000  $\Omega$  cm<sup>2</sup> and good absorption properties with a value of 90% in the range of higher solar emission at the terrestrial surface level and reflection in the middle infrared. Experimental polarization curves were obtained at room temperature and from which the slopes of Tafel,  $i_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$ , the rate of corrosion and resistance to polarization were obtained. The above parameters allowed to know the resistance that each coating system has exposed to a phenomenon of generalized corrosion. Three proposals for equivalent electrical circuits were made, which described better the electrochemical phenomena

that occur when the corrosive process is carried out. The resistance of the electrolyte,  $R_{ct}$ ,  $R_p$  and the corrosion rate were obtained from the adjustment of the Nyquist diagrams. The above parameters indicated a higher corrosion resistance of the black Ni-P coating with a passive layer of aluminum and that with heat treatment with values of resistance to the bias of  $5000 \Omega \text{ cm}^2$  and  $7000 \Omega \text{ cm}^2$  respectively. Transients in electrochemical noise (EN) signals are associated with localized corrosion and contain frequency information that is localized over time. Therefore, the study of these transients was preferably performed using analysis procedures with high discrimination capacity in time and frequency simultaneously by means of the potential spectrum density (PSDs). The parameters obtained from the electrochemical noise technique were  $R_n$ ,  $I_L$  and the corrosion rate, indicating a high resistance to corrosion of the coating with passive aluminum layer and mainly localized corrosion. From the electrochemical frequency modulation technique, the corrosion rate and the resistance were obtained, showing resistance values of  $502 \Omega \text{ cm}^2$  and  $165 \Omega \text{ cm}^2$  for the coating with heat treatment and with passive aluminum layer respectively. Based on the results obtained by four electrochemical techniques, it is evident that they are comparable and, in some cases, complementary. The above helps to explain the phenomenon of corrosion occurring in the Ni-P black coatings object of study of the present investigation.



## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
RESUMEN	
ABSTRACT	
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE TABLAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	4
2.1 Recubrimientos	4
2.2 Recubrimientos “sin corriente”	6
2.3 Recubrimientos Ni-P	11
2.3.1 Ni-P baño ácido	21
2.3.2 Ni-P baño alcalino	21
2.3.3 Uniformidad del depósito	22
2.3.4 Estructura	22
2.3.5 Densidad	23
2.3.6 Punto de fusión	23
2.3.7 Resistividad eléctrica	23
2.3.8 Propiedades mecánicas	24
2.3.9 Tensiones internas	24
2.3.10 Ductilidad	24
2.3.11 Resistencia a la Tracción	25
2.3.12 Dureza	25
2.3.13 Corrosión	26
2.4 Recubrimientos absorbentes solares	27
2.4.1 Recubrimientos solares selectivos y no selectivos	30
2.4.2 Recubrimientos solares selectivos	33
2.4.2.1 Recubrimientos absorbentes intrínsecos	34
2.4.2.2 Recubrimientos superficiales texturados	34
2.5 Recubrimientos Ni-P negros	35

2.6 Corrosión	38
2.6.1 Diferentes formas de corrosión clasificadas por su apariencia.	39
2.6.1.1 Grupo I: Corrosión identificable por inspección visual.	40
2.6.1.2 Grupo II: Corrosión que requiere medios suplementarios de inspección para su identificación.	40
2.6.1.3 Grupo III: Corrosión que requiere inspección por microscopio.	41
2.6.2 Clasificación de la corrosión en base a los mecanismos de ataque.	41
2.6.3 Importancia actual de la corrosión.	42
2.7 Técnicas electroquímicas para evaluación de la corrosión	44
2.7.1 Curvas de polarización	44
2.7.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica	49
2.7.3 Ruido electroquímico	50
2.7.4 Modulación de frecuencia electroquímica	52
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	54
3.1 General	54
3.2 Específicos	54
4. ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	56
4.1 Materiales	56
4.2 Técnicas de Preparación	56
4.2.1 Preparación de los sustratos	56
4.2.2 Preparación de recubrimientos Ni-P vía electroless	58
4.2.3 Preparación de recubrimientos Ni-P negros	60
4.2.4 Preparación de recubrimientos de Al por PVD	60
4.3 Técnicas de Caracterización	60
4.3.1 Difracción de Rayos X	60
4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	61
4.3.3 Perfilometría mecánica y óptica	62
4.3.4 Microscopía confocal de barrido láser (CLSM)	62
4.3.5 Espectroscopia de emisión de descargas luminosas	63

eléctricas (GDOES)	
4.3.6 Microscopio digital	63
4.3.7 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X	63
4.3.8 Espectroscopia de reflectancia	64
4.3.9 Técnicas electroquímicas	65
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
5.1 Sustratos de acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales.	67
5.1.1 Sustratos de acero con diferentes acabados	67
5.1.2 Perfilometría mecánica	67
5.1.3 Curvas de polarización	70
5.1.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica	72
5.1.5 Ruido electroquímico	79
5.1.6 Modulación de frecuencia electroquímica (EFM)	93
5.2 Recubrimientos Ni-P	95
5.2.1 Recubrimientos Ni-P vía electroless	95
5.2.2 Perfilometría mecánica y óptica	95
5.2.3 Difracción de rayos X	98
5.2.4 Microscopía electrónica de barrido	99
5.2.5 Microscopía confocal de barrido láser	108
5.2.6 Espectroscopia de emisión de descargas luminosas Eléctricas (GDOES)	111
5.2.7 Microscopio Digital	115
5.2.8 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X	118
5.2.9 Espectroscopia de reflectancia	124
5.2.10 Curvas de polarización	126
5.2.11 Espectroscopia de impedancia electroquímica	129
5.2.12 Ruido electroquímico	139
5.2.13 Modulación de frecuencia electroquímica	151
6. CONCLUSIONES	154
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1	Visión general de las propiedades superficiales que pueden desarrollarse o potenciarse a través de la funcionalización mediante revestimientos orgánicos, inorgánicos o híbridos.	5
2	Componentes y parámetros del baño y sus funciones.	10
3	Categorías generales de recubrimientos sin corriente de níquel.	12
4	Componentes típicos, condiciones de operación y aplicaciones de diferentes baños para recubrimientos sin corriente de níquel.	13
5	Características y tipos de recubrimientos sin corriente de aleaciones metálicas.	22
6	Propiedades físicas y mecánicas de recubrimientos Ni-P sin corriente.	25
7	Dureza ( $HV_{0.1}$ ) de recubrimientos sin corriente Ni-P.	26
8	Velocidad de corrosión ( $\mu\text{m/año}$ ) de recubrimientos Ni-P (11-12%P) sin corriente en diferentes ambientes a 20°C.	27
9	Tipos de corrosión.	41
10	Tabla de valores de índice de localización y tipo de corrosión.	52
11	Composición química de acero al carbono AISI 1018.	56
12	Composición química del baño ácido Ni-P electroless.	59
13	Condiciones de operación del baño ácido Ni-P electroless.	59
14	Parámetros electroquímicos, velocidad de corrosión y resistencia a la polarización del ajuste de curvas de polarización para acero con tres acabados superficiales.	71
15	Parámetros electroquímicos, resistencia del electrolito y resistencia a la transferencia de carga obtenidas del ajuste de diagramas de Nyquist para acero con diferentes acabados superficiales.	76

16	Valores de impedancia obtenidos del diagrama de Bode a 0.01 Hz e índices de desprendimiento para acero con diferente acabado superficial.	78
17	Parámetros electroquímicos y resistencia al ruido electroquímico para acero con diferentes acabados superficiales.	83
18	Resistencia al ruido electroquímico calculada ( $R_n$ ), Resistencia al ruido espectral ( $R_{sn}$ ) y $ Z _{0.01\text{Hz}}$ para acero con diferentes acabados superficiales.	86
19	Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de modulación de frecuencia electroquímica para acero con diferentes acabados superficiales.	94
20	Parámetros electroquímicos, velocidad de corrosión y resistencia a la polarización del ajuste de curvas de polarización.	128
21	Parámetros electroquímicos, resistencia del electrolito y resistencia a la transferencia de carga obtenidos del ajuste de diagramas de Nyquist para recubrimiento Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmico.	133
22	Parámetros electroquímicos, resistencia del electrolito y resistencia a la transferencia de carga obtenidos del ajuste de diagramas de Nyquist para recubrimiento Ni-P.	134
23	Parámetros electroquímicos, resistencia del electrolito y resistencia a la transferencia de carga obtenidos del ajuste de diagramas de Nyquist para Ni-P negro de doble capa y Ni-P negro con aluminio.	136
24	Valores de impedancia obtenidos del diagrama de Bode a 0.01 Hz e índices de desprendimiento para recubrimientos Ni-P.	138
25	Parámetros electroquímicos y resistencia al ruido electroquímico para recubrimientos Ni-P.	142

26	Resistencia al ruido electroquímico calculada ( $R_n$ ), Resistencia al ruido espectral ( $R_{sn}$ ) y $ Z _{0.01\text{Hz}}$ para diferentes recubrimientos Ni-P.	145
27	Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de modulación de frecuencia electroquímica para diferentes sistemas de recubrimientos.	152

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Número de artículos de algunas bases de datos y de patentes en depósitos sin corriente.	6
2	Número de artículos de nano-depósitos sin corriente de algunas bases de datos de 1947 a noviembre 2014.	7
3	Celda establecida para (lado izquierdo) proceso por deposición electrolítica más una fuente de poder externa; (lado derecho) deposición sin corriente con un agente reductor R como fuente de electrones.	8
4	Diagrama básico del aparato usado en experimentos de depósitos sin corriente.	9
5	Efecto del pH de la solución y la temperatura del baño sobre la velocidad de depósito de níquel sin corriente.	19
6	Efecto del tratamiento térmico sobre la dureza de recubrimientos Ni-P, donde esta muestra que calentando en 400°C se obtienen valores máximos de dureza.	20
7	Distribución horizontal de la radiación solar global.	28
8	Vista general abreviada de la utilización de la energía solar térmica.	29
9	La planta más grande de energía solar térmica en California.	29
10	Clasificación de recubrimientos solares.	31
11	La relación de cuatro espectros importantes.	33
12	Diagrama esquemático de cinco revestimientos típicos de recubrimientos absorbentes solares.	33
13	Imagen SEM de un recubrimiento níquel sin corriente con aproximadamente 7% P sobre una aleación de titanio para aplicaciones de control térmico en la industria aeroespacial.	36
14	Grupo 1: identificable por inspección visual.	40
15	Grupo 2: identificable con herramientas de inspección especiales	40

16	Grupo 3: Identificable por inspección microscópica.	41
17	Estadísticas de falla por corrosión	42
18	Disolución activa de un metal debido a la falta de la formación de una capa de óxido.	46
19	Disolución pasiva de un metal debido a la formación de una capa de óxido.	47
20	Disolución activa-pasiva con régimen transpasivo. La capa de un óxido protector se forma en potenciales arriba de $E_{pp}$ .	47
21	Corrosión por picadura causada por el rompimiento de la capa pasiva por arriba de $E_{pit}$ .	48
22	Intersección de la curva anódica de disolución del metal con la curva catódica de la evolución de hidrógeno mostrando el potencial $E_{corr}$ y la densidad de corriente de corrosión $i_{corr}$ .	48
23	Espectro de impedancia para un circuito	49
24	Series de tiempo en corriente y potencial.	51
25	Espectro de respuesta en corriente obtenido por la técnica de modulación de frecuencia electroquímica.	53
26	Acero al carbono AISI 1018.	56
27	Máquina cortadora marca Buehler.	57
28	Máquina pulidora marca Buehler.	58
29	Acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales a) desbastado, b) pulido y c) sandblast.	58
30	Preparación de recubrimientos Ni-P vía electroless.	59
31	Equipo PVD.	60
32	Difractómetro de rayos X Bruker AXS.	61
33	Microscopio electrónico de barrido JEOL, JSM 6510LV.	61
34	a) Perfilometro Veeco Dektak 6M, b) microscopio óptico 3D marca Bruker.	62
35	Microscopio confocal de barrido láser Carl Zeiss.	62
36	Espectrofotómetro GDOES-850A LECO.	63
37	Microscopio digital marca KEYENCE modelo VHX-5000.	63



38	Thermo Scientific K-Alpha.	64
39	Espectrofotómetros ocean optic USB2000 y Perkin Elmer FTIR.	65
40	Potenciostato galvanostato marca Gamry.	66
41	Celda electroquímica para pruebas de corrosión marca Gamry.	66
42	Acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales a) desbastado, b) pulido y c) sandblast.	67
43	Perfiles de rugosidad para el acero al carbono 1018 con diferentes acabados superficiales a) sandblast, b) pulido y c) desbastado.	68
44	Rugosidad media aritmética de los acabados superficiales del sustrato.	68
45	Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0.5 M para muestras de acero 1018 con diferente acabado superficial.	70
46	Velocidad de corrosión (mm/año) para diferente acabado superficial del sustrato.	71
47	Resistencia a la polarización ( $\Omega/\text{cm}^2$ ) para diferente acabado superficial del sustrato.	72
48	Diagramas de Nyquist para acero al carbono con diferente acabado superficial.	73
49	Diagramas de Bode representación log f vs. Ángulo de fase para diferentes acabados superficiales del acero.	74
50	Diagramas de Bode representación log f vs. Log  Z  para diferente acabado superficial del sustrato.	75
51	Circuito eléctrico equivalente con una capa de corrosión sobre la superficie de acero en contacto con una solución 0.5 M de NaCl.	75
52	a) Resistencia a la transferencia de carga y b) velocidad de corrosión para el acero AISI 1018 con diferentes acabados	76

	superficiales.	
53	Representación esquemática de la determinación del índice de daño de la superficie (LDI1 y LDI2) usando resultados de impedancia.	77
54	Variación del índice de daño de la superficie calculado como una función del acabado superficial del acero al carbono 1018.	79
55	Series de tiempo en corriente y potencial sin remoción de tendencia para acero 1018 con diferentes acabados superficiales.	80
56	a) Serie de tiempo en corriente y b) serie de tiempo en potencial con remoción de la tendencia para un acero 1018.	81
57	Influencia del proceso catódico sobre la medición del ruido electroquímico en corriente.	82
58	Densidad del espectro de potencia (PSD) de a) corriente y de b) potencial.	84
59	Resistencia espectral de ruido ( $R_{sn}$ ) en función de la frecuencia para acero con tres acabados superficiales.	85
60	Ruido de disparo: a) gráfica de carga ( $q$ ) vs. tiempo, (b) Frecuencia de eventos electroquímicos ( $f_n$ ) vs. tiempo.	87
61	Gráficas de probabilidad acumulada de a) $q$ y b) $f_n$	89
62	Gráfica de carga acumulada vs. tiempo.	90
63	Espectro en el dominio de la frecuencia obtenido mediante Wavelet (Morlet-Wavelet, número de onda =6) a) corriente, b) potencial.	90
64	a) Variación de $R_n$ , $R_{sn}$ y $ Z _{0.01Hz}$ y b) Variación de la velocidad de corrosión; como una función del acabado superficial del acero al carbono 1018.	91
65	a) Variación del índice de localización como una función del acabado superficial de acero.	92
66	a) gráfico de tiempo vs. corriente y b) espectro de la	93

	respuesta en corriente obtenido con EFM para acero al carbono con diferentes acabados superficiales.	
67	a) Variación de $R_{EFM}$ y b) Variación de la velocidad de corrosión; como una función del acabado superficial del acero al carbono 1018.	94
68	Recubrimientos a) Ni-P, b) Ni-P negro una capa y c) Ni-P negro de doble capa.	95
69	Perfiles de rugosidad para muestras de acero con acabado desbastado (línea roja), pulido (línea verde) y sandblast (línea azul) para a) Ni-P negro una capa y b) Ni-P negro de doble capa.	96
70	Perfilometría óptica para: a) recubrimiento Ni-P y b) recubrimiento Ni-P negro una capa.	97
71	Rugosidad media aritmética de cada uno de los materiales con diferentes acabados superficiales.	97
72	Difractogramas a) recubrimiento Ni-P, b) Ni-P negro una capa y c) Ni-P negro dos capas con acabado sandblast.	98
73	a) Morfología obtenida por SEM de un recubrimiento Ni-P, b) Mapeo elemental por EDX de recubrimiento Ni-P y c) espectro EDX del recubrimiento Ni-P.	100
74	a) Morfología obtenida por SEM de recubrimiento Ni-P negro, y mapeo elemental por EDX correspondiente a: b) imagen multi-elemental, c) mapa de Ni, d) mapeo de P, e) mapeo de C, y f) mapeo de O.	101
75	a) y b) Imágenes SEM de la sección transversal recubrimiento Ni-P negro y c) espectro EDX del recubrimiento Ni-P negro de una capa.	102
76	Imágenes SEM de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con 6% P: a) 200X, b) 500X. Vista transversal: c) 500X, d) 1000X, e) 2000X. f) perfil de composición química y g) espectro EDX de la zona en un rectángulo rojo.	104

77	Micrografías SEM de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con 6% de P con la aplicación de un tratamiento térmico de temple a 500°C: a) 200X, b) 1000X, c) 500X, d) 1000X, e) espectro EDX de la zona del rectángulo rojo de la Figura c y f) espectro EDX de la zona del rectángulo rojo de la Figura d.	107
78	Imágenes de fluorescencia 3D obtenidas por CLSM of a recubrimiento Ni-P a) sección roja y verde y b) sección verde.	108
79	Imágenes de fluorescencia 3D obtenidas por CLSM de un recubrimiento Ni-P negro sección roja y verde, a) una capa, c) doble capa y sección verde, b) una capa y d) doble capa.	109
80	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.	110
81	a) Perfiles de composición obtenidos por GDOES para un recubrimiento Ni-P y b) zona de amplificación de 0 a 6 $\mu\text{m}$ .	111
82	Perfiles de composición química obtenidos por GDOES de a) Recubrimiento Ni-P de una capa con b) zona de amplificación de 0 $\mu\text{m}$ a 6 $\mu\text{m}$ , c) recubrimiento Ni-P negro de doble capa con d) zona de amplificación de 0 $\mu\text{m}$ a 7 $\mu\text{m}$ .	112
83	Imágenes obtenidas en microscopio digital mostrando el área del análisis GDOES: a) imagen de la profundidad de la huella de la erosión, b) La imagen de la parte superior izquierda representa en color la altura. La imagen de la parte superior derecha muestra la huella de la erosión del análisis. La imagen de abajo muestra el perfil de la línea amarilla dibujada en diagonal en la huella de la parte superior derecha.	116
84	Imágenes obtenidas en microscopio digital mostrando el área del análisis GDOES: a) recubrimiento Ni-P negro de	117

una capa y b) recubrimiento Ni-P negro de doble capa. Las imágenes de la parte superior izquierda representan en color la altura. Las imágenes de la parte superior derecha muestran la huella de la erosión del análisis. Las imágenes de abajo muestran el perfil de las líneas amarillas dibujadas en diagonal en las huellas de la parte superior derecha.

85	a) y b) imágenes de las zonas analizadas, c) Espectro XPS de inspección y d) espectro XPS Ni2p para recubrimiento Ni-P.	118
86	a) y b) imágenes de las zonas analizadas, c) Espectro XPS de inspección y d) espectro XPS del estado basal Ni 2p mostrando una superficie predominantemente cubierta por NiO.	119
87	a) y b) imágenes de las zonas analizadas para recubrimiento Ni-P negro con corrosión, c) Espectro XPS de inspección y d) espectro XPS del estado basal Fe 2p.	121
88	a) y b) imágenes de las zonas analizadas recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico de temple a 500°C, c) Espectro XPS de inspección y d) espectro XPS del estado basal Ni 2p.	122
89	a) y b) imágenes de las zonas analizadas recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico de temple a 500°C y corrosión, c) Espectro XPS de inspección y d) espectro XPS del estado basal Fe 2p.	123
90	a) imagen de la zona analizada del recubrimiento Ni-P negro con recubrimiento de Al, b) Espectro XPS de inspección, c) espectro XPS del estado basal de Ni 2p y d) espectro XPS del estado basal de Al 2p.	124
91	Espectros de reflectancia de los recubrimientos fabricados en la región del espectro: a) Vis-NIR, b) NIR-MIR y c) MIR-FIR.	126

92	Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0.5 M para los recubrimientos Ni-P, Ni-P negros y con tratamiento térmico y aluminio.	127
93	Velocidad de corrosión (mm/año) para diferente recubrimiento.	128
94	Resistencia a la polarización ( $\Omega/\text{cm}^2$ ) para diferente recubrimiento.	129
95	Diagramas de Nyquist para diferentes recubrimientos.	130
96	Diagramas de Bode representación log f vs. Ángulo de fase para diferentes recubrimientos.	131
97	Diagramas de Bode representación log f vs. Log  Z  para diferentes recubrimientos.	132
98	Circuito eléctrico equivalente con una capa de corrosión sobre la superficie de Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmico de temple a 500°C en contacto con una solución 0.5 M de NaCl.	132
99	Circuito eléctrico equivalente con una capa de corrosión sobre la superficie de Ni-P negro de una capa en contacto con una solución 0.5 M de NaCl.	133
100	Circuito eléctrico equivalente con una capa de corrosión sobre la superficie de Ni-P negro de doble capa y Ni-P negro con capa de aluminio en contacto con una solución 0.5 M de NaCl.	135
101	a) Resistencia a la transferencia de carga y b) velocidad de corrosión para recubrimientos Ni-P.	136
102	Representación esquemática de la determinación del índice de daño del recubrimiento ( $\text{LDI}_1$ y $\text{LDI}_2$ ) usando resultados de impedancia.	137
103	Variación del índice de daño de los recubrimientos Ni-P.	139
104	Series de tiempo en corriente y potencial sin remoción de tendencia para diferentes recubrimientos de Ni-P.	140

105	a) Serie de tiempo en corriente y b) serie de tiempo en potencial con remoción de la tendencia para los diferentes recubrimientos Ni-P.	141
106	Influencia del proceso catódico sobre la medición del ruido electroquímico en corriente.	141
107	Densidad del espectro de potencia (PSD) de a) corriente y de b) potencial.	143
108	Resistencia espectral de ruido ( $R_{sn}$ ) en función de la frecuencia para los diferentes recubrimientos Ni-P.	144
109	Ruido de disparo: a) gráfica de carga (q) vs. tiempo, (b) Frecuencia de eventos electroquímicos ( $f_n$ ) vs. tiempo.	146
110	Gráficas de probabilidad acumulada de a) q y b) $f_n$	147
111	Gráfica de carga acumulada vs. tiempo.	148
112	Espectro en el dominio de la frecuencia obtenido mediante Wavelet (Morlet-Wavelet, número de onda =6) a) corriente, b) potencial.	149
113	a) Variación de $R_n$ , $R_{sn}$ y $ Z _{0.01Hz}$ y b) Variación de la velocidad de corrosión; como una función del tipo del tipo de sistema de recubrimiento.	149
114	a) Variación del índice de localización como una función del tipo de sistema de recubrimiento.	150
115	a) gráfico de tiempo vs. corriente y b) espectro de la respuesta en corriente obtenido con EFM para los sistemas de recubrimientos.	151
116	a) Variación de $R_{EFM}$ y b) Variación de la velocidad de corrosión; como una función del tipo de sistema de recubrimiento.	153

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, debido a la crisis energética, la energía solar, como una energía inagotable y limpia, está siendo ampliamente utilizada en el mundo. Uno de los usos más populares es convertir la energía solar en calor. Durante su proceso de utilización, no produce aguas residuales, gases residuales, ruido y no perturba el equilibrio ecológico.

Una tecnología ampliamente utilizada en la conversión térmica solar son las plantas de concentración de energía solar, estas pueden almacenar energía térmica para la generación posterior de electricidad. En estos sistemas de conversión solar térmica, la energía solar se transfiere a fluidos de trabajo los cuales son calentados para impulsar turbinas. Los fluidos de trabajo calentados también se pueden utilizar como agua caliente sanitaria para el baño y calentadores etc. La parte principal del colector utilizada para la producción de energía solar es la superficie absorbente negra la cual puede ser selectiva o no selectiva. Los recubrimientos solares selectivos permiten que la radiación solar pase a través de ellos y bloqueen la emisión de radiación térmica de longitud de onda más larga. Por lo tanto, ayudan a capturar la energía de la radiación para lograr altas temperaturas.

Una manera eficaz de maximizar el aprovechamiento de la radiación solar es aplicar recubrimientos de algunos materiales específicos sobre la superficie del absorbente. Los recubrimientos son clasificados como recubrimientos no selectivos y recubrimientos solares selectivos. Las propiedades ópticas como la reflectividad, la absorptividad, la emisividad, etc. de los recubrimientos no selectivos son espectralmente uniformes, lo que implica que las características ópticas de tales revestimientos son independientes de la longitud de onda en un intervalo particular. Estos recubrimientos tienen una selectividad solar pobre y también son térmicamente inestables a una temperatura elevada dando como resultado una pobre eficiencia de la superficie absorbente. Además de tener una estabilidad térmica a largo plazo, los recubrimientos absorbentes solares deben tener una alta



capacidad de absorción en el rango espectral de 0,3-2,5  $\mu\text{m}$  y baja emisividad en el rango del infrarrojo lejano (0,7  $\mu\text{m}$  en adelante) para un rango de temperatura de funcionamiento.

Uno de los recubrimientos no selectivos es la pintura negra la cual aumenta la capacidad de absorción pero también la emisividad. La ventaja de una fácil aplicación y bajo costo es ampliamente superada por las desventajas de baja eficiencia, uso de compuestos orgánicos volátiles, estabilidad o tiempo de vida con afectación rápida directamente en su desempeño, no pueden usarse a temperaturas superiores a 150°C, posibilidad de pérdida de masa total, etc. Las características anteriores limita la aplicabilidad de recubrimientos no selectivos para la tecnología de conversión solar térmica.

Los recubrimientos selectivos solares, por otra parte, tienen una absorptividad y emisividad particular en diferentes regiones espectrales lo que los hace ideales para conseguir una máxima eficiencia de absorción. En los últimos años, se han realizado muchos esfuerzos para conseguir recubrimientos absorbentes de energía solar con alto rendimiento y buena estabilidad térmica, por ello el desarrollo del presente trabajo proponiendo como un material selectivo solar el recubrimiento de Ni-P negro.

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

La lluvia ácida, la niebla salina, la humedad alta, la sequía, el suelo salino, el polvo, contaminantes del aire, el smog, etc. son condiciones que deben tenerse en cuenta como otros mecanismos de degradación.

La exposición de las superficies absorbentes solares a altas temperaturas y alta humedad en medios ácidos y salinos puede ocasionar severos daños por la corrosión, siendo ésta un proceso de naturaleza electroquímica que ocurre cuando dos o más reacciones electroquímicas toman lugar en la superficie de un metal. Como resultado, algunos de los elementos del metal o aleación cambian de un estado metálico a un estado no metálico. Los productos de corrosión pueden ser especies en disolución o sólidos. Lo anterior trae como consecuencia la destrucción de un material disminuyendo sus propiedades, siendo este un problema que se debe abordar por razones de seguridad, ambientales y económicas.

Advirtiendo los problemas que la corrosión puede ocasionar a los recubrimientos Ni-P negros, se desarrolló este proyecto por la necesidad de estudiar el comportamiento a la corrosión que degrada a la superficie absorbente y que por consecuencia trae consigo el deterioro de sus propiedades absorbentes, enfocándose al uso de técnicas electroquímicas como curvas de polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica, modulación de frecuencia electroquímica y ruido electroquímico que nos permitan monitorear dicho proceso corrosivo.

## **2. ANTECEDENTES**

### **2.1 Recubrimientos**

La interacción mecánica, térmica, química y electroquímica de un material en un entorno dado se inicia desde su superficie. Muchas aplicaciones tecnológicas convencionales y avanzadas demandan materiales con propiedades de superficie bien definidas, cumpliendo requisitos específicos. Lo anterior se logra mediante la funcionalización de materiales metálicos.

La aplicación de recubrimientos metálicos para la funcionalización de metales puede ser requerida para una o más de las siguientes razones:

- a) prevenir o reducir la corrosión del sustrato metálico;
- b) modificar las propiedades físicas o mecánicas del sustrato metálico;
- c) alcanzar y mantener algún efecto decorativo deseado.

Muchos recubrimientos juegan un papel importante en la resistencia al desgaste y de otras propiedades a ser consideradas. Dado que la superficie de los materiales está bajo desgaste y corrosión, la tribología y la corrosión son los campos más importantes en el área de tecnología de superficies.

La elección del recubrimiento aplicado por razones dadas en b) y c) se realiza para obtener propiedades particulares. Las propiedades a obtener pueden ser soldabilidad, lubricidad, conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión y el desgaste y la resistencia térmica del sustrato [1-5].

La Tabla 1 resume algunas de las propiedades más relevantes de revestimientos funcionales e inteligentes, en los que la funcionalización superficial juega un papel importante.

La elección del sustrato se realiza tomando en cuenta el costo y peso así como propiedades de fabricación, mecánicas y físicas, y estos factores reducen a un número muy limitado los posibles materiales, ninguno de los cuales puede ser ideal para resistir a ambientes corrosivos que pudieran ser encontrados en servicio. Idealmente, un recubrimiento metálico protector debe aislar completamente el ambiente corrosivo del sustrato. Metales expuestos a atmósferas naturales serán corroídos a diferentes velocidades dependiendo del grado de contaminación

presente y un número de factores meteorológicos interrelacionados. Un conocimiento detallado de las condiciones macro y micro ambientales son esenciales para la mejor elección del recubrimiento. Es esencial escoger un material y un método de aplicación que provea un recubrimiento de espesor adecuado con buena cobertura y homogeneidad sobre la superficie del sustrato [1]. Los revestimientos funcionales e inteligentes se han utilizado para diversas aplicaciones, incluyendo aquellas que requieren una mejor protección contra la corrosión [6-16].

**Tabla 1.** Visión general de las propiedades superficiales que pueden desarrollarse o potenciarse a través de la funcionalización mediante revestimientos orgánicos, inorgánicos o híbridos.

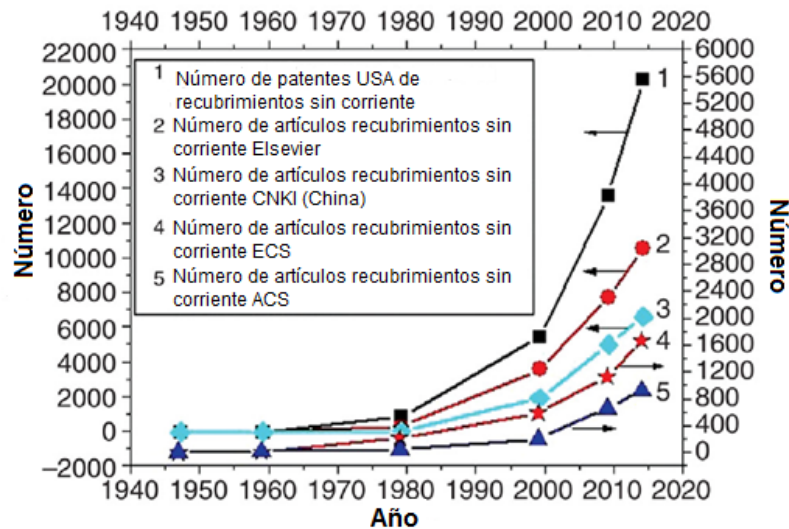
<b>Propiedades Físico-Químicas</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Protección a la corrosión</li><li>• Barrera térmica</li><li>• Hidrofóbicos e Hidrofílicos</li><li>• Auto limpieza</li><li>• Antimicrobiano</li><li>• Retardante al fuego</li></ul>
<b>Propiedades Mecánicas</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Desgaste</li><li>• Abrasión</li><li>• Dureza</li><li>• Lubricación</li></ul>
<b>Propiedades Ópticas</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Fotoluminiscencia</li><li>• Fotocatalíticos</li><li>• Fotocrómico</li><li>• Anti-reflexión</li></ul>

## 2.2 Recubrimientos “sin corriente”

A mitad del siglo XIX, un método revolucionario de recubrimiento fue desarrollado por Brenner y Riddell [17,18,21]. Popularizado como el “recubrimiento sin corriente” o “*Electroless*”, el método no requiere electricidad [23]. Desde entonces se ha convertido en un tema de investigación y desarrollo hoy en día debido a su amplia gama de aplicaciones [17,19]. Las últimas décadas han experimentado enormes logros en el campo de los recubrimientos de superficies duras depositados por el método sin corriente debido a su mayor resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción, excelentes propiedades físicas y mecánicas como uniformidad y dureza [22, 24].

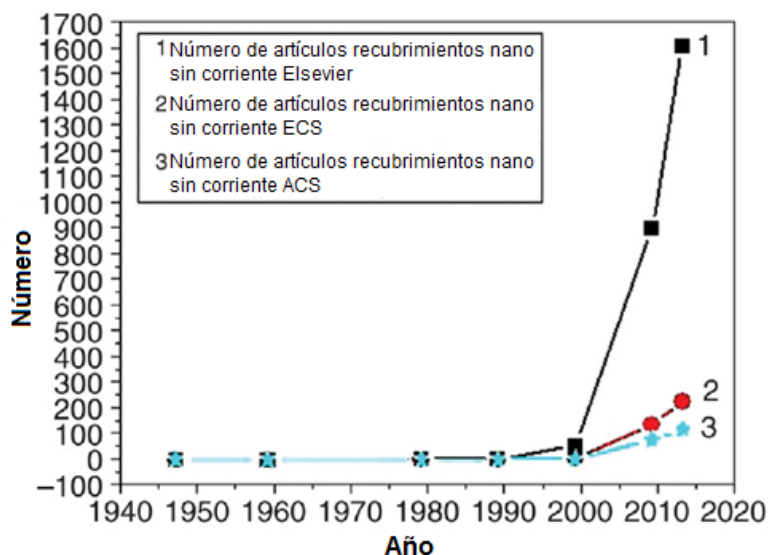
Deposición sin corriente (*Electroless Plating* ELP o *Electroless Deposition* ELD por sus siglas en inglés) ha sido conocida y utilizada bajo este nombre desde 1984 para preparar películas delgadas de metales tales como Cu, Co, Ni, Fe, Ag, Sn, Au, Pt, Pd y sus aleaciones [24-34].

La Figura 1 muestra el número de artículos publicados relacionados a depósitos sin corriente de algunas bases de datos, y también el número de patentes desde 1947 a noviembre del 2014 [35].



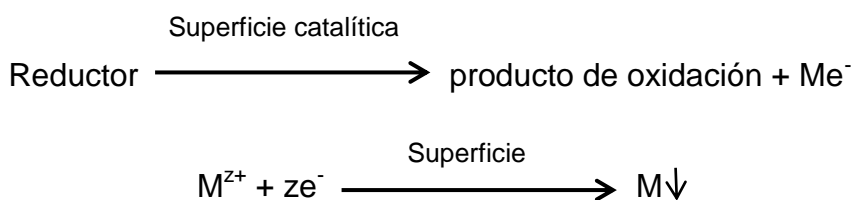
**Figura 1.** Número de artículos de algunas bases de datos y de patentes en depósitos sin corriente [35].

La Figura 2 muestra el número de artículos relacionados a nano depósitos sin corriente de algunas bases de datos de 1947 a noviembre del 2013 [35].

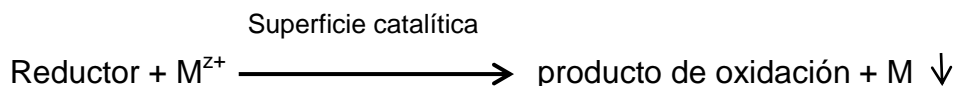


**Figura 2.** Número de artículos de nano depósitos sin corriente de algunas bases de datos de 1947 a noviembre 2014 [35].

El proceso de depósito sin corriente implica colocar un sustrato (electrodo de trabajo) en un baño para obtener el depósito deseado a través de reacciones complejas. El proceso básico de depósito sin corriente sin considerar reacciones secundarias puede ser representado como sigue:

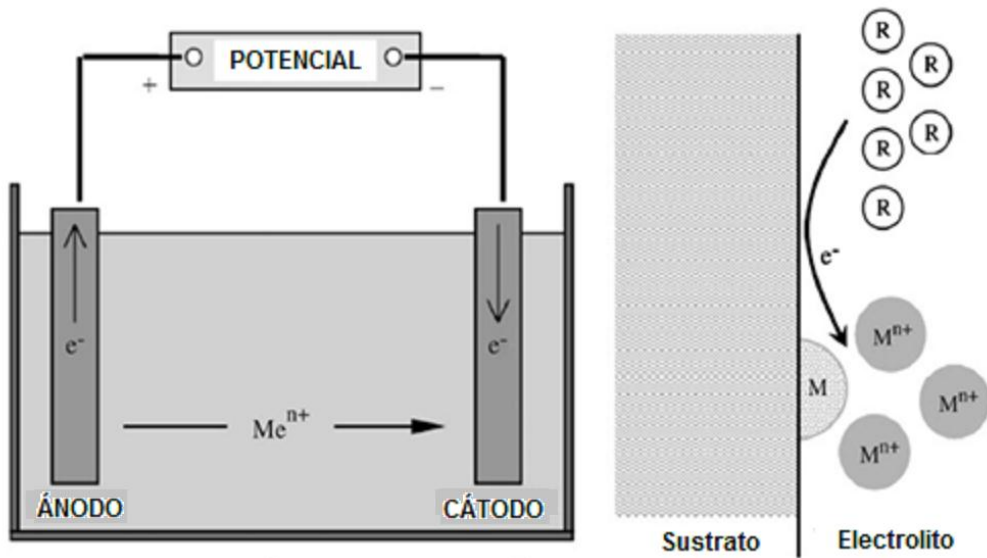


Y la reacción global de un depósito sin corriente se puede escribir como sigue [35]:

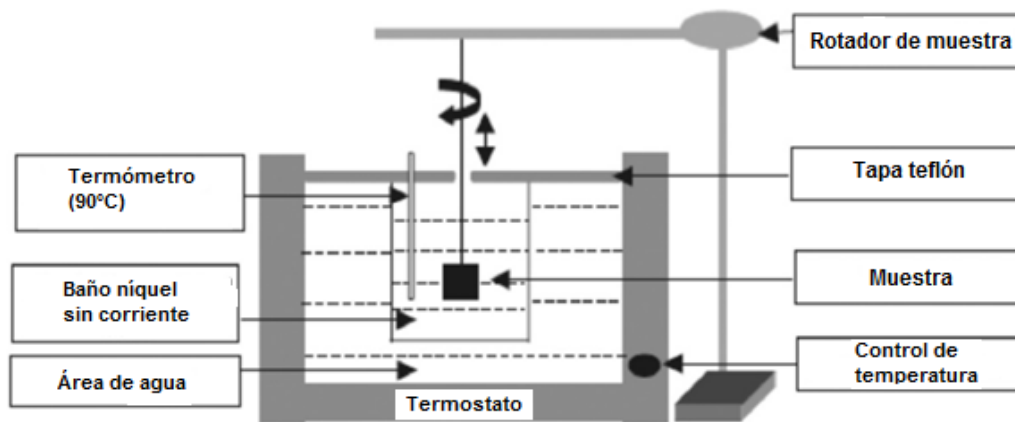


El recubrimiento sin corriente es un proceso autocatalítico o reducción química de iones metálicos y posterior deposición sobre un sustrato [34,42,44]. En este proceso, los iones metálicos se reducen a metales mediante agentes reductores

que son simplemente donadores de electrones y los iones metálicos son aceptores de electrones que reaccionan con los electrones donados. El catalizador es la muestra que acelera la reacción química no electrolítica permitiendo la oxidación del agente reductor. Con el fin de facilitar la transferencia de electrones, tanto los iones metálicos como el agente reductor deben adsorberse sobre la superficie catalítica. La Figura 4 muestra el diagrama básico del aparato usado en experimentos de depósitos sin corriente. Los iones metálicos toman parte en la reacción en forma de complejos iónicos cargados. A diferencia de la galvanoplastia, no se requiere corriente eléctrica para la deposición, pero el sustrato que se está recubriendo debe ser de naturaleza catalítica [41]. Un sustrato preparado apropiadamente proporciona una superficie catalizadora y, después de la introducción en la solución sin corriente, comienza una deposición uniforme [24,40]. Una solución de recubrimiento por inmersión actúa sobre el principio de desplazamiento de la superficie del sustrato por un metal más noble que está en solución. Incluso si están generalmente agrupados bajo los métodos electroquímicos o electrodepositos, se deben hacer distinciones entre los procesos de deposición electrolítica y no electrolítica, como se ilustra en la Figura 3 [24].



**Figura 3.** Celda establecida para (lado izquierdo) proceso por deposición electrolítica más una fuente de poder externa; (lado derecho) deposición sin corriente con un agente reductor R como fuente de electrones [43].



**Figura 4.** Diagrama básico del aparato usado en experimentos de depósitos sin corriente [47].

El depósito sin corriente tiene varias ventajas sobre la técnica de galvanoplastia, excepto la vida del baño. Las ventajas incluyen la calidad del depósito, es decir, las propiedades físicas y mecánicas. En este proceso, un borde afilado recibe el mismo grosor de depósito que un agujero ciego y ofrece depósitos extremadamente brillantes, que son comparables con el níquel brillante galvanizado. Las propiedades deseables se pueden variar eligiendo diferentes condiciones de pH, temperatura y composición del baño [24].

La composición de un baño de depósito sin corriente es usualmente muy complejo, y comprende una sal metálica, un agente reductor, un agente complejante, estabilizador, acelerador, amortiguador, agente abrillantador, agente para ajuste de pH y agente humectante [27,36-38]. El papel de cada uno de ellos se resume brevemente en la Tabla 2.

La sal metálica provee los iones metálicos, los cuales son la fuente del metal en el depósito de la aleación. El número de sales metálicas depende de que aleación se requiere depositar [35].



**Tabla 2.** Componentes y parámetros del baño y sus funciones.

<b>Componente/Parámetro</b>	<b>Función</b>
<b>Sal metálica</b>	Fuente de metal
<b>Agentes reductores</b>	Suministra electrones para reducir los iones metálicos
<b>Complejantes</b>	Previene el exceso de iones metálicos libres
<b>Aceleradores</b>	Acelera la deposición
<b>Estabilizadores</b>	Estabiliza la descomposición del baño protegiendo la deposición catalíticamente activa
<b>Amortiguadores</b>	Mantiene el valor de pH por largo tiempo
<b>Reguladores de pH</b>	Ajustan el pH
<b>Temperatura</b>	Energía para la deposición

El agente reductor es un donador de electrones, y este reduce los iones metálicos al metal. Además, el agente reductor usualmente provee el elemento no metálico en el depósito de la aleación, por ejemplo el hipofosfito de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) provee P [39]. Se tiene un grado significativo de liberación elemental de estos agentes que permite la co-deposición de metal reducido, con el fin de producir aleaciones binarias, ternarias o incluso cuaternarias [45,46]. Muchos agentes reductores han sido comercializados incluyendo hipofosfito de sodio, amino boranos, borohidruro de sodio e hidracina.

El agente complejante, compleja los iones Ni, evitando un exceso de concentración de iones libres de Ni libre, también previene la precipitación de las sales metálicas y estabiliza el baño. Los agentes complejantes son ácidos orgánicos o sus sales y retardan la precipitación de fosfito de níquel, tienen un efecto en la calidad del depósito, especialmente sobre el contenido de fósforo, esfuerzos internos y porosidad [24]. Algunos experimentos indican que la velocidad de depósito después de adicionar un complejante adecuado es más grande que sin él. Además, el

agente complejante puede también actuar como amortiguador de pH, previniendo que el pH del baño disminuya rápidamente [35].

El estabilizador puede proteger núcleos catalíticamente activos, y esto puede retardar la descomposición potencial del baño. El estabilizador es también denominado como inhibidor catalítico. Un excesivo uso de estabilizador puede resultar en una disminución de la velocidad de depósito, e incluso puede causar que la reacción de depósito sea inhibida completamente. Por lo tanto, trazas de estabilizador son usadas, y pocos son usados en exceso de 10 ppm [35].

El acelerador puede activar el agente reductor y acelerar la deposición, actúa en oposición al estabilizador [35]. La función principal del acelerador es perder el enlace entre el hidrógeno y los átomos de fósforo en la molécula de hipofosfito, permitiendo que el fósforo sea más fácilmente removido y absorbido en la superficie catalítica [24].

El agente humectante puede incrementar la mojabilidad del sustrato. El uso de un agente humectante en el baño puede disminuir el ángulo de contacto entre la solución y la superficie, ayudando al escape de  $H_2$  de la superficie del sustrato, lo cual disminuye la porosidad de los depósitos. El agente humectante es de hecho un agente activante superficial y usualmente es conocido como surfactante [35].

Los reguladores de pH mantienen el valor de pH del baño dentro de un rango durante el proceso de depósito. Usualmente, algunos iones hidrógeno ( $H^+$ ) será generado por la reacción química en el baño. Estos cambiarán el valor de pH del baño. Algunos reguladores típicos son  $H_2SO_4$ , HCl, NaOH, etc. [35].

### **2.3 Recubrimientos Ni-P**

Recubrimientos sin corriente de níquel han asumido una importancia comercial muy importante entre los recubrimientos sin corriente. Categorías generales de recubrimientos sin corriente de níquel son mostradas en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Categorías generales de recubrimientos sin corriente de níquel.

<b>Recubrimientos sin corriente de níquel</b>		
<b>Níquel puro</b>	<b>Aleaciones de níquel</b>	<b>Compositos de níquel</b>
	(i) Ni-P alcalino	(i) compositos Ni-P (Ni-P-X)
	(ii) Ni-P ácido a) 3-5%P (bajo P) b) 6-9%P (medio P) c) 10-14%P (alto P)	(ii) compositos Ni-B (Ni-B-X)
	(iii) Ni-B alcalino	(X= Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiC, C, PTFE, etc.)
	(iv) Ni-B ácido	
	(v) Aleaciones ternarias, cuaternarias (poli aleaciones)	

Con la técnica de deposición sin corriente se están depositando muchos metales como níquel, cobre, oro, plata, paladio y cobalto. Los usos industriales del níquel no electrolítico, especialmente la aleación de níquel/fósforo, han crecido constantemente durante la última década, debido a sus propiedades únicas. La deposición autocatalítica de níquel casi puro usando hidracina como agente reductor se conoce desde hace muchos años, pero este proceso ha encontrado poco uso industrial. Las aleaciones de níquel/fósforo o de boro son consideradas en su mayoría como sinónimo de la palabra "electroless" porque el 95% de las producciones industriales son de estas aleaciones [24]. En los últimos años, los recubrimientos sin corriente han atraído la atención debido a su aplicación en los campos de la ingeniería [48], ciencia de superficies [49], tecnología de separación y purificación [50] y otros [51].

Los recubrimientos de Ni-P puros y compuestos con partículas de una segunda fase homogéneamente dispersas poseen una excelente resistencia al desgaste y a la corrosión [54,112-115], poseen un fuerte potencial para su uso en las industrias

de petroquímica, petróleo y gas, procesamiento de alimentos, herramientas de corte, automotriz, aeroespacial, marina, textil, eléctrica, defensa, electrónica, química, herramientas de extrusión, etc. [108,116-125]. Agentes reductores para la preparación de recubrimientos de níquel se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Componentes típicos, condiciones de operación y aplicaciones de diferentes baños para recubrimientos sin corriente de níquel.

Baño sin corriente	Níquel puro	Ni-P ácido	Ni-P alcalino
pH	10.5-11	4.5-5.5 medio y alto P; 6-6.5 bajo P	8.5-14
Temperatura (°C)	85-90	75-95	25-95
Velocidad de depósito (µm/h)	6-12	10-25	10-15
Sal metálica o fuente	Acetato de níquel	Sulfato de níquel, cloruro de níquel	Sulfato de níquel, cloruro de níquel
Agentes reductores	Hidracina	Hipofosfito de sodio, dimetilamina	Hipofosfito de sodio, dimetilamina, hidracina.
Agentes complejantes	EDTA, ácido glicólico	Ácido cítrico, láctico, glicólico, propiónico, succínico.	Ácido cítrico, láctico, glicólico, propiónico, succínico. Citrato de sodio, acetato de sodio, pirofosfato de sodio.
Estabilizadores		Tiourea, acetato de plomo, sales de metales pesados, tio-orgánicos.	Tiourea, acetato de plomo, sales de metales pesados, tio-orgánicos. Talio y selenio.
Ajustadores de pH		Hidróxido de sodio, ácido sulfúrico	Hidróxido de sodio, ácido sulfúrico, hidróxido de amonio.

El níquel no electrolítico no es un metal puro, sino que incluye otros elementos derivados del agente reductor, tales como fósforo o boro, o elementos tales como talio, plomo o cadmio derivados de otros aditivos para el baño. Otros avances en los depósitos ricos en fósforo en baño ácido a partir de los años 80 dieron una mayor resistencia al desgaste y a la corrosión que los producidos en condiciones alcalinas, sin estabilizadores de metales pesados. Estos recubrimientos parecen estructuras vítreas amorfas y consisten en cristalitos extremadamente pequeños (5 nm), mientras que otros se cree que son verdaderamente amorfos y no contienen ningún orden discernible de corto alcance [24]. Desde entonces, la química de revestimientos sin corriente ha surgido como una de las áreas de empuje de la ingeniería de superficies [17,51-54].

La deposición no electrolítica con baño de hipofosfito tiene ventaja sobre los baños con boro e hidracina. El baño de hipofosfito es menos costoso y se obtiene una mejor resistencia a la corrosión.

El mecanismo de reducción de iones metálicos por hipofosfito implica dos reacciones, es decir, los iones hipofosfito se oxidan catalíticamente y los iones de níquel se reducen en la superficie catalítica. Una parte del hidrógeno liberado se absorbe en la superficie catalítica y ésta es una reacción anódica. El ion níquel en la superficie del catalizador se reduce entonces por el hidrógeno activo absorbido y esta es una reacción catódica [24].

Gould *et al.* [55] y Marshall [56] han encontrado que la reacción de deposición no depende de la reducción química, pero es controlado por un mecanismo electroquímico. En esta teoría del potencial mixto, el mecanismo de deposición sin corriente se interpreta en términos de reacción electroquímica parcial anódica y catódica [57]. Un poco de hidrógeno absorbido reduce una pequeña cantidad de hipofosfito a agua, ión hidroxilo y fósforo. La mayor parte del hipofosfito presente se oxida catalíticamente a ortofosfato y a hidrógeno gaseoso independientemente de la deposición del níquel y del fósforo. En general, 1 kg de hipofosfito de sodio se necesita para reducir 200 g de níquel, para un rendimiento promedio del 37% [58, 59].

Los recubrimientos de Ni-P son los más importantes en la práctica. Esto se debe a varias ventajas tales como la posibilidad de utilizar sustratos no conductores y el espesor aproximadamente uniforme de una capa depositada sobre una pieza de cualquier forma. Dichos recubrimientos también presentan una elevada característica de protección contra la corrosión y resistencia a la abrasión. Se han realizado numerosos trabajos de investigación sobre las modificaciones del método de deposición de Ni-P sin corriente [53,60-65].

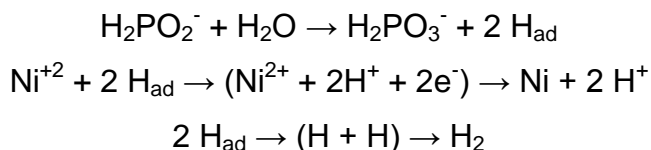
Aunque la base del proceso de deposición de Ni-P y la tecnología de fabricación se conocen desde hace mucho tiempo [98-107], se sigue trabajando para elucidar el mecanismo de las reacciones implicadas. La investigación a largo plazo no ha producido ningún esquema consistente del proceso de deposición autocatalítica de Ni-P. Ciertos mecanismos factibles se discuten en la literatura, que se pueden dividir en dos grupos basados en cualquiera de las teorías químicas o electroquímicas [27,66]. La inspección de la teoría indica que falta un modelo uniforme e integral de los procesos. En consecuencia, un tema permanente en la investigación básica para cubrir el tema sigue siendo determinar el mecanismo y la cinética de los procesos que se producen durante el curso de la deposición. Describir, utilizando un modelo físico, un fenómeno tan complejo como la deposición de recubrimiento de níquel sin electrólisis, es una tarea difícil. Por lo tanto, los intentos de emplear el enfoque de las técnicas de inteligencia artificial, principalmente la de las redes neuronales artificiales [67-69], han sido recientemente hechas y presentadas en la literatura.

El mecanismo del recubrimiento de níquel-fósforo sin corriente no ha sido completamente dilucidado. La investigación a largo plazo ha producido un par de modelos, en general, como: los modelos químicos y los modelos electroquímicos en los cuales los procesos están divididos en regiones anódicas y catódicas.

La teoría química se basa en la suposición de que la transferencia de electrones es hecha directamente por las moléculas que reaccionan. Por otra parte, en la teoría electroquímica se supone que el proceso de deposición de metales no electrolíticos consiste en el funcionamiento de una celda (eléctrica) en la que la oxidación del

hipofosfito procede sobre el ánodo, mientras que la reducción y liberación de níquel, fósforo e hidrógeno ocurre en el cátodo [69].

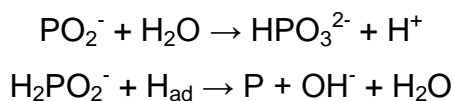
**Modelo I.** De acuerdo a Brenner y Riddel [21], el proceso de obtención del recubrimiento Ni-P procede vía las siguientes reacciones:



Gutzeit propuso otra reacción para la formación de  $\text{H}_{\text{ad}}$  [70]

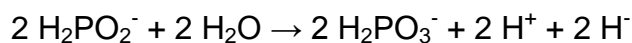


Entonces, los iones  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  y  $\text{PO}_2^-$  reaccionan con hidrógeno y agua, respectivamente:

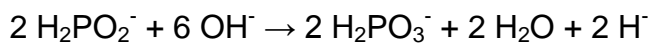


Trabajos realizados por Vaskalis y Gorbunova [71-73] no han confirmado la conversión del H-iónico del hidrógeno unido directamente al fósforo. Investigaciones de Gorbunova, en las cuales Hipofosfito deuterado fue usado, muestran que el  $\text{H}_2$  fue la forma final de P-H originando hidrógeno.

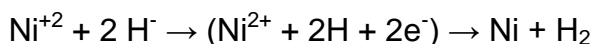
**Modelo II.** De acuerdo a Hersch [74],  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  es el donador de iones hidruro. Las reacciones proceden dependiendo del pH de la solución, en medio ácido:



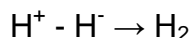
En medio alcalino:



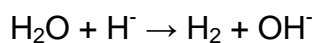
Los iones hidruros participantes en la reacción de reducción de iones níquel,



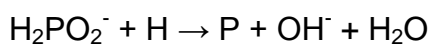
El ión hidruro puede también reaccionar con agua o ión hidrógeno, en medio ácido:



En medio alcalino:

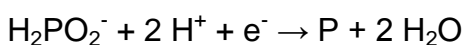
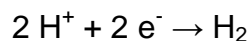
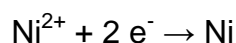
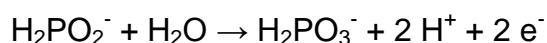


La reacción de formación de fósforo elemental tiene la forma



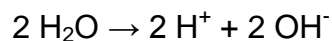
En la opinión de Popov, la existencia de aniones hidruro [75], especialmente en soluciones alcalinas, incluso en un estado intermediario, es altamente probable. Que es más, uno puede encontrar en la literatura información que el hipofosfito de sodio es un donador de hidrógenos.

**Modelo III.** El siguiente modelo propuesto es uno que incluye solo reacciones electroquímicas, la reacción anódica con producción de electrones y las reacciones catódicas (reducción de níquel, hidrógeno e iones hipofosfito) [17,27]:

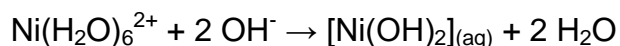


Tales reacciones sugieren que la concentración del ión níquel en solución sería esencialmente afectada por la velocidad de deposición del recubrimiento. Sin embargo, de acuerdo a trabajos experimentales la concentración del ión níquel no es el factor que podría determinar de manera significativa la velocidad de deposición de la capa de Ni-P.

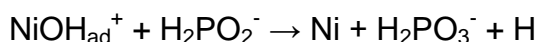
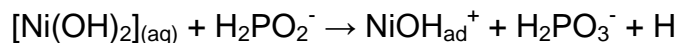
**Modelo IV.** Otro modelo (de Salvago y Cavalotti [76]) asume la existencia de enlaces de coordinación entre grupos hidroxilo y un ión de níquel hidratado. En la primera etapa, la disociación de moléculas de agua ocurre sobre la superficie catalítica:



Iones hidroxilo se combinan con iones  $\text{Ni}_{(\text{aq})}$  para formar enlaces de coordinación:

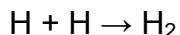


Las reacciones subsecuentes se realizan de la siguiente forma:





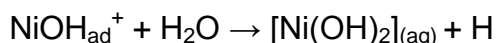
Hidrógeno atómico es formado debido al rompimiento del enlace P-H del hipofosfito. Los átomos de hidrógeno reaccionan para formar una molécula de hidrógeno:



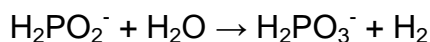
La reducción de hipofosfito con la formación de fósforo elemental ocurre vía una reacción directa con níquel metálico:



Este mecanismo también incluye una reacción del adsorbato iónico  $NiOH_{ad}^+$  con agua:



De acuerdo a Salvago y Cavalotti, el catión adsorbido  $NiOH^+$  es responsable de la morfología laminar de la superficie del recubrimiento. En lugar, Gutzeit sugirió el efecto de diferencias locales en la cantidad de fósforo en el recubrimiento. En vista de que uno de los productos de la deposición de níquel sin corriente es el hidrógeno molecular, el esquema del mecanismo tiene que ser completado con el proceso de su creación:



Según las sugerencias antes mencionadas un electrón, hidrógeno atómico, ión hidruro o  $H_2PO_2^-$  juegan un papel importante como agente reductor en reacción directa con los iones níquel. En contraste, fósforo elemental podría surgir debido a la reacción de  $H_2PO_2^-$  con un electrón, hidrógeno atómico, o níquel metálico. Además, la investigación sobre el proceso de incorporación de fósforo durante la electrodeposición de la aleación Ni-P confirma que el fósforo elemental se deriva del hipofosfito [77].

De acuerdo a algunos investigadores, un camino paralelo de procesos químicos y electroquímicos pueden llevarse a cabo [78].

Basándose en investigaciones sobre la influencia de diversos parámetros experimentales sobre la velocidad de deposición, se puede analizar la cinética de la electrodeposición de Ni-P. Hay algunos parámetros que tienen un impacto significativo en el proceso de deposición, que se caracterizan como las variables

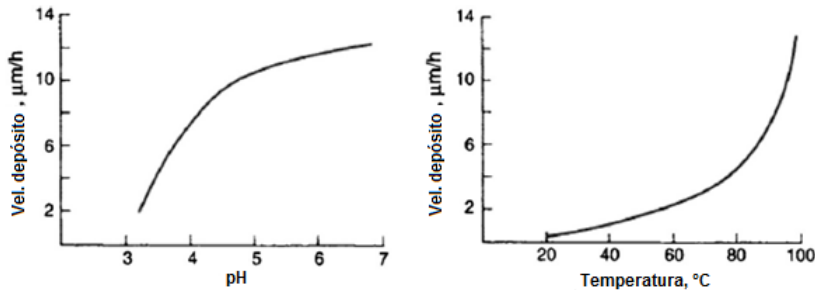
explicativas-hipofosfito, sal de níquel, concentraciones de agente complejante, pH y temperatura. Se han encontrado pocos artículos sobre la cinética del depósito Ni-P sin corriente. Sin embargo, han tendido a centrarse en sólo algunas áreas del proceso:

- El pH de la solución está limitado a alcalino [79] o ácido [80] o incluso un valor definitivo [81-84].
- La influencia de las concentraciones del hipofosfito, sal de níquel y agente complejante son omitidas [81,83].

De acuerdo a estudios previos [74] y datos de literatura [31,32], el impacto de los parámetros mencionados sobre la velocidad de depósito siguen tales caminos:

- La velocidad de depósito se incrementa con el pH del baño.
- La velocidad de depósito disminuye cuando la concentración de un agente complejante se incrementa.
- La velocidad de depósito se incrementa con la elevación de la proporción de  $\text{Ni}^{2+} : \text{H}_2\text{PO}_2^-$ .

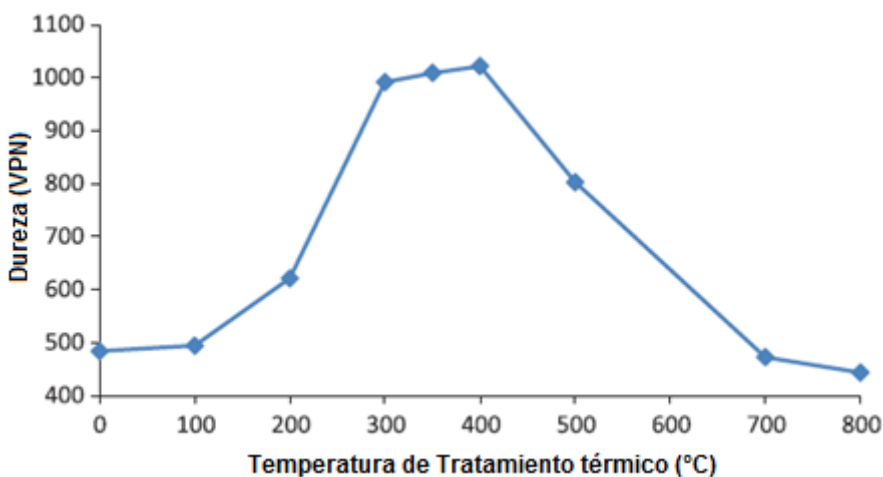
Los recubrimientos de níquel sin corriente son ampliamente aceptados en aplicaciones ingenieriles debido a sus características únicas, incluyendo excelente resistencia a la corrosión, desgaste, abrasión, ductilidad, lubricación, soldabilidad y propiedades eléctricas. Estos recubrimientos son más uniformes en espesor que los recubrimientos de níquel electrolíticos [24]. La Figura 5 muestra el efecto del pH de la solución y la temperatura del baño sobre la velocidad de depósito de níquel sin corriente [85].



**Figura 5.** Efecto del pH de la solución y la temperatura del baño sobre la velocidad de depósito de níquel sin corriente [85].

Burbujas de hidrógeno pueden unirse al sustrato durante el recubrimiento y por lo tanto, un tratamiento térmico de recocido posterior al recubrimiento puede ser necesario para eliminar el hidrógeno.

Los co-depósitos de fósforo deben ser controlados, debido a la estructura que pueden formar dependiendo de las condiciones de depósito, una estructura amorfa incrementa la resistencia a la corrosión. Altos contenidos de fósforo disminuyen las propiedades magnéticas asociadas con el níquel. Además, exhiben bajas durezas y altos desgastes, la dureza del depósito es inversamente proporcional al contenido de fósforo en el depósito. Sin embargo, se puede recuperar una alta dureza en tales depósitos mediante un tratamiento térmico a 300-400 °C, que convierte la aleación amorfa Ni-P en Ni cristalino y una fase de fosfuro de níquel duro. Esto aumenta la dureza del depósito (ver Figura 6), pero también disminuye la resistencia a la corrosión [86]. El grado de endurecimiento depende del contenido de fósforo, temperatura de tratamiento térmico y tiempo. Bajas temperaturas (cerca de 350°C) son necesarias para endurecer depósitos bajo fósforo (3%) y altas temperaturas (cerca de 400°C) para endurecer aleaciones con alto fósforo (10.5-12%) [17,24].



**Figura 6.** Efecto del tratamiento térmico sobre la dureza de recubrimientos Ni-P, donde éste muestra que calentando a 400°C se obtienen valores máximos de dureza [87].

### **2.3.1 Ni-P baño ácido**

Las soluciones ácidas calientes tienen varias ventajas sobre las soluciones alcalinas. Un baño ácido caliente de níquel sin corriente es utilizado exclusivamente para realizar un depósito relativamente grueso sobre metales. Los recubrimientos obtenidos de soluciones ácidas son de mejor calidad y la solución del baño es más estable durante el depósito. El contenido de fósforo puede ser controlado fácilmente. Ellos pueden ser subclasificados en:

- a) 3-5%P (bajo fósforo). Estos recubrimientos tienen excelente resistencia al desgaste, excelente resistencia a la corrosión en sosa caústica concentrada.
- b) 6-9%P (medio fósforo). Buena protección a la corrosión y resistencia a la abrasión suficiente para numerosas aplicaciones. El baño de depósito trabaja económicamente.
- c) 10-14%P (alto fósforo). Los recubrimientos son muy dúctiles y resistentes a la corrosión. Particularmente, tiene resistencia a la corrosión contra cloruros y simultáneamente a la tensión mecánica [88].

### **2.3.2 Ni-P baño alcalino**

La principal desventaja de la solución alcalina es su alta inestabilidad a una temperatura por arriba de los 90°C, donde el pH del baño de repente disminuye debido a la pérdida de amoníaco. Como principal ventaja, el baño alcalino a baja temperatura es conveniente para depositar níquel sobre plásticos. Los depósitos proveen buena soldabilidad para la industria electrónica. Sin embargo, baja resistencia a la corrosión, baja adhesión al acero y dificulta en el procesamiento de aluminio debido a sus altos valores de pH son las limitaciones. La velocidad de depósito es mucho más dependiente de la temperatura y también el baño alcalino encuentra poco uso industrial para recubrimientos gruesos.

La repentina descomposición del baño es el mayor problema en depósito de níquel electroless, el cual resulta en un incremento en los costos de operación del proceso y la generación de residuos peligrosos para el medio ambiente.

La Tabla 5 muestra las características y tipos de recubrimientos sin corriente de aleaciones metálicas.

**Tabla 5.** Características y tipos de recubrimientos sin corriente de aleaciones metálicas.

Uso	Tipos de aleaciones
Protección contra la corrosión	Ni-P, Ni-P-Mo, Ni-Sn-P, Co-P, Co-P-Mo
Resistencia al desgaste	Ni-B, Ni-B-Tl, Ni-B-Mo, Ni-B-Sn, Co-P
Magnético	Au-Ni, Au-Co, Ni-Co-P, Ni-Co-B
Soldabilidad	Sn-Pb, Ni-P
Alta temperatura	Co-W-B, Ni-Re-P
Barrera de difusión	Ni-P

### 2.3.3 Uniformidad de depósito

Esta es una propiedad física importante y una ventaja significativa del proceso de níquel sin corriente. Esta es la habilidad de producir espesores uniformes sobre partes con geometrías y formas complejas [54,89]. El efecto típico de densidad de corriente asociado con un recubrimiento electrolítico no es un factor en un recubrimiento sin corriente; los bordes afilados y otras formas caprichosas son rápidamente recubiertos para obtener espesores uniformes con el proceso de níquel sin corriente. La electrodeposición permite excesivas proyecciones y operaciones de acabado y pulido en bordes. Los depósitos sin corriente evitan estos inconvenientes.

### 2.3.4 Estructura

Los recubrimientos son una mezcla de níquel amorfo y microcristalino en un nivel de bajo y medio fósforo, pero este es totalmente amorfo cuando el contenido de fósforo es alto. Los productos finales de los depósitos después de un calentamiento a 800°C son todas mezclas de Ni<sub>3</sub>P y una fase estable de níquel f.c.c. [86,90]. Fases metaestables intermediarias tales como NiP<sub>2</sub> y Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> pueden formarse con contenidos de fósforo medio y alto después de la formación de la fase estable Ni<sub>3</sub>P. Ni-P comienza a cambiar su estructura por arriba de 220-260°C, y los depósitos comienzan a cristalizar y perder su estructura amorfa. Fosfito de níquel (Ni<sub>3</sub>P) se forma primero dentro de la aleación cuando la temperatura se eleva a 320°C. Este alcanza su estructura de máxima cristalización después del calentamiento a una

temperatura de 400°C por 1 hora, donde se espera la máxima resistencia a la corrosión, dureza y resistencia al desgaste. En recubrimientos con más de 9% de fósforo, una matriz de fosfito de níquel ( $\text{Ni}_3\text{P}$ ) se forma mientras que el níquel casi puro es la fase dominante en depósitos con menor contenido de fósforo. Para evitar el color azul en las muestras tratadas térmicamente, eso es debido a la capa de óxido combinada con el aire, se deben guardar en horno de vacío. La muestra tratada con calor dará mayor dureza y resistencia al desgaste, pero reducirá la resistencia a la corrosión [129].

### **2.3.5 Densidad**

La densidad de un recubrimiento Ni-P sin corriente es similar a la de un contenido igual de aleación. Esta es inversamente proporcional a su contenido de fósforo [19,91,92]. La densidad varía en el rango de 8.5 g/cm<sup>3</sup> (bajo P) a 7.75 g/cm<sup>3</sup> (alto P).

### **2.3.6 Punto de fusión**

Los depósitos de Ni-P sin corriente no tienen un punto de fusión preciso, sino que tienen un intervalo de fusión diferente al del níquel depositado electrolíticamente. El níquel puro tiene un punto de fusión de 1455°C pero a medida que aumenta el contenido de fósforo, el depósito comienza a ablandarse a temperaturas más bajas [89]. Depósitos sin corriente Ni-P conteniendo 11%P tienen un punto de fusión más bajo de 880°C. Depósitos de bajo fósforo (menor al 3%) tienen puntos de fusión más altos, alrededor de 1200°C.

### **2.3.7 Resistividad eléctrica**

La resistividad eléctrica de aleaciones de níquel sin corriente es más alta que para níquel puro [93]. Níquel puro tiene una resistividad específica de  $7.8 \times 10^{-6}$  ohm cm. Cuando el contenido de fósforo se incrementa, la resistividad eléctrica también se incrementa y, dependiendo de las condiciones del depósito, rangos de  $30-100 \times 10^{-6}$  ohm cm. Tratamientos térmicos sobre Ni-P sin corriente puede incrementar su conductividad y afectar su resistividad. La resistividad eléctrica de 9%P es  $89 \times 10^{-6}$

ohm cm en condiciones de depósito y  $43 \times 10^{-6}$  ohm cm después del tratamiento térmico a  $1100^{\circ}\text{C}$  [24].

### **2.3.8 Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas dependen principalmente del contenido de fósforo en el depósito [127]. Los revestimientos normalmente tienen alta resistencia, ductilidad limitada y alto módulo de elasticidad. La resistencia a la tracción final de los revestimientos comerciales supera los 700 MPa y permite que los recubrimientos soporten cargas sin daños [93].

### **2.3.9 Tensiones internas**

La tensión interna en los recubrimientos de níquel sin corriente está en función de la composición del recubrimiento. Depósitos con cantidades más bajas de fósforo, se desarrollan esfuerzos de tracción de 15-45 MPa, debido a la diferencia en la expansión térmica entre los depósitos y el sustrato. El alto nivel de tensión en estos recubrimientos promueve el agrietamiento y la porosidad. Los cambios estructurales durante el tratamiento térmico a temperaturas por arriba de  $220^{\circ}\text{C}$  causan una contracción volumétrica de los depósitos de níquel por arriba de 6%. Esto incrementa la tensión de tracción y reduce la tensión de compresión en el recubrimiento [24].

### **2.3.10 Ductilidad**

La ductilidad de los recubrimientos Ni-P sin corriente también varía con la composición. La co-deposición de composites afectará las propiedades de ductilidad. Para depósitos en condición de deposición con relativamente alto contenido de fósforo, los recubrimientos tienen una ductilidad de 1-1.5% (como elongación). A pesar de que la ductilidad es menor que para la mayoría de los materiales ingenieriles, es adecuada para la mayoría de las aplicaciones de los recubrimientos. Capas delgadas de depósito pueden doblarse completamente alrededor de sí mismas sin fracturas. Con fósforo bajo, sin embargo, la ductilidad se reduce mucho y puede aproximarse a cero [94].

### 2.3.11 Resistencia a la tracción

En estado depositado, el depósito de bajo contenido de fósforo tiene el valor de 450-550 MPa. El Ni-P tratado térmicamente posee una menor resistencia a la tracción que el que no fue tratado térmicamente, pero aumenta su dureza [94]. Su valor es de 200-300 MPa. Propiedades físicas y mecánicas de recubrimientos Ni-P sin corriente son resumidas en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Propiedades físicas y mecánicas de recubrimientos Ni-P sin corriente.

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

### 2.3.12 Dureza

La dureza de los recubrimientos Ni-P depositados sin corriente (Tabla 7) es equivalente a muchos aceros aleados endurecidos. La dureza máxima se puede alcanzar en 1 hora en alrededor de 400°C o 10 horas a 260°C. La capacidad de los depósitos de níquel sin corriente para mantener su dureza bajo condiciones de



servicio a temperatura elevada aumenta con el aumento del contenido de fósforo [128], pero disminuye rápidamente por encima de 385°C. La dureza de los recubrimientos de níquel sin corriente en condiciones de depósito y tratadas térmicamente con respecto al contenido de fósforo se compara en la Tabla 7 [54].

**Tabla 7.** Dureza ( $HV_{0.1}$ ) de recubrimientos sin corriente Ni-P.

Contenido de Fósforo	Sin tratamiento térmico	Tratado térmicamente (400°C/1 hora)
2-3%P	650	1200
6-9%P	620	1100
10-12%P	520	1050

Yan et al. Desarrollaron un alto valor de dureza de 910  $HV_{0.1}$  de un recubrimiento de Ni-P depositado con 8% en peso de contenido de fósforo, variando la relación de ácido láctico a ácido acético en el baño sin corriente, y consiguió una alta resistencia al desgaste [95].

### 2.3.13 Corrosión

La aplicación más generalizada más destacada de depósito de níquel sin corriente es proporcionar protección contra la corrosión en una gran variedad de ambientes corrosivos [126]. El recubrimiento de níquel sin corriente es noble como el acero y el aluminio. Este protege el sustrato proporcionando un recubrimiento de barrera libre de poros. Debido a su naturaleza amorfa y pasividad en alto fósforo, la resistencia a la corrosión del recubrimiento es excelente en muchos ambientes, superior a la del níquel puro o aleaciones de cromo. Aleaciones amorfas tienen una mejor resistencia a la corrosión que la correspondiente a la presentada por materiales policristalinos. Las aleaciones que contienen alto fósforo son más resistentes al ataque que aquellos con bajos contenidos de fósforo en ambientes ácidos o neutros [55]. Las aleaciones que contienen bajo fósforo (3-4%) son más resistentes a ambientes fuertemente alcalinos que los depósitos de alto fósforo [110] y altas temperaturas [109,111]. Tratamientos térmicos sobre depósitos de

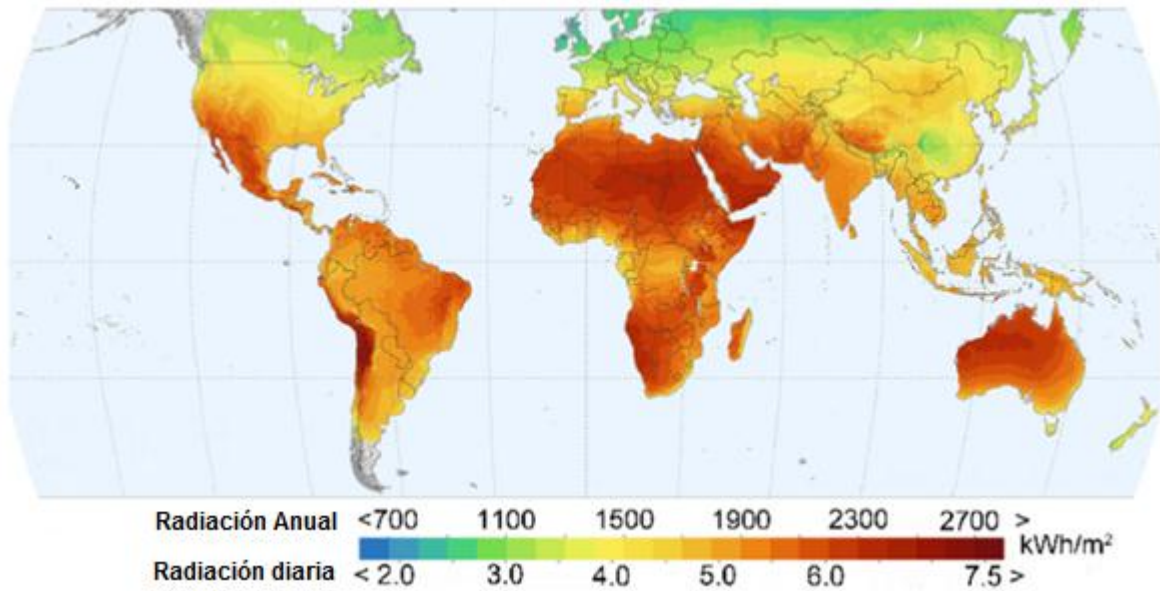
níquel sin corriente comienzan formando fosfuro de níquel alrededor de 250°C, reduciendo el contenido de fósforo del material restante. Esto reduce la resistencia a la corrosión de los recubrimientos. En la Tabla 8 [96,97] se muestran las velocidades de corrosión de recubrimientos Ni-P sin corriente.

**Tabla 8.** Velocidad de corrosión ( $\mu\text{m/año}$ ) de recubrimientos Ni-P (11-12%P) sin corriente en diferentes ambientes a 20°C.

<b>Ambiente</b>	<b>Ni-P (11-12% P)</b>
<b>Acetona</b>	0.08
<b>Cloruro de calcio (42%)</b>	0.20
<b>Sulfato de sodio, (10%)</b>	0.80
<b>Carbonato de sodio, saturado</b>	1.00
<b>Ácido fosfórico, (85%)</b>	3.00
<b>Salmuera, 3.5% sal, saturado CO<sub>2</sub> (95°C)</b>	5.00
<b>Ácido cítrico, saturado</b>	7.00
<b>Ácido sulfúrico, (65%)</b>	9.00
<b>Amoniaco, (25%)</b>	16.0
<b>Ácido hidroclicórico, (2%)</b>	27.00
<b>Cloruro férrico, (1%)</b>	200.00

## 2.4 Recubrimientos Absorbentes Solares

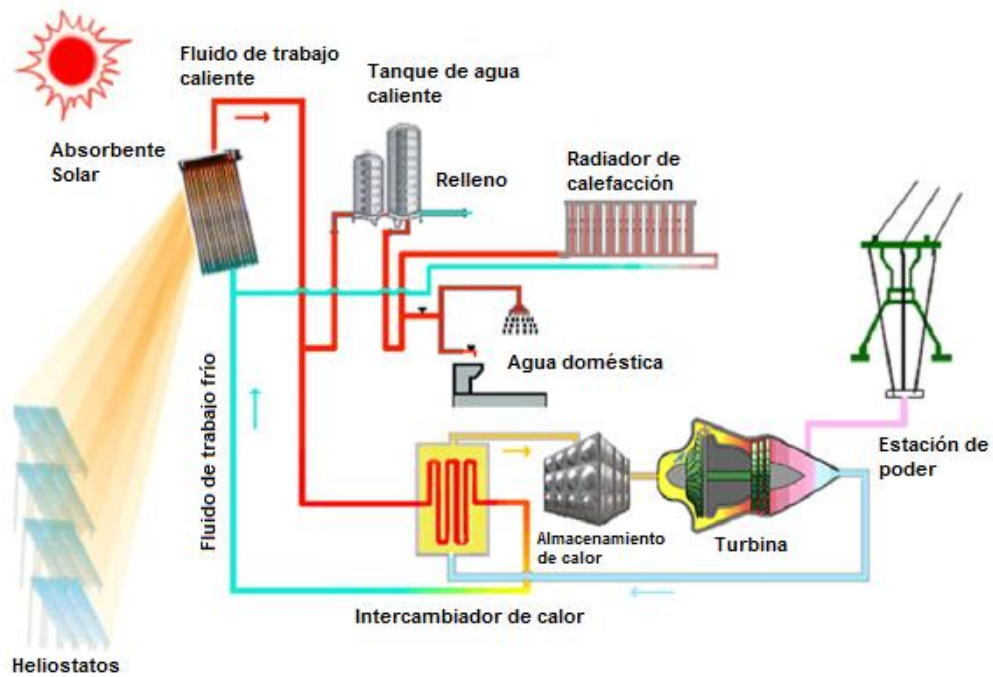
En los últimos años, debido a la crisis energética, la energía solar, como una energía inagotable y limpia, es ampliamente utilizada en el mundo. Uno de los usos más populares es convertir la energía solar en calor. Esto se debe a que la energía solar es un tipo de energía limpia, durante el proceso de utilización, no produce aguas residuales, gases residuales o incluso ruido y lo que es más importante, no perturba el equilibrio ecológico. Otra razón es que la tierra recibe abundante radiación solar. La distribución global de los recursos solares se muestra en la Figura 7 [130].



**Figura 7.** Distribución horizontal de la radiación solar global (Modificada basada en la referencia [131]).

En los años cincuenta, el físico israelí Tabor [132] comenzó a utilizar el concepto de recubrimientos absorbentes selectivos solares.

Plantas de concentración de energía solar (CSP por sus siglas en inglés) son ampliamente utilizadas en la conversión térmica solar de alta temperatura [133]. Una de las ventajas de las plantas CSP es que pueden almacenar energía térmica para la generación posterior de electricidad. Es decir, después de varias horas de funcionamiento a plena capacidad, las plantas CSP pueden seguir generando electricidad cuando las nubes bloquean la radiación solar incluso de noche [134]. Entre estos sistemas de conversión solar térmica, la energía solar se transfiere a fluidos de trabajo calentados para impulsar turbinas. Los fluidos de trabajo calentados también se pueden utilizar como agua caliente sanitaria para el baño y calentadores [135,136]. El diagrama esquemático de la utilización de la energía solar térmica se muestra en la Figura 8.



**Figura 8.** Vista general abreviada de la utilización de la energía solar térmica [130].

Ivanpah, presentada en la Figura 9, es la estación de energía solar más grande del mundo situada en los límites de California y Nevada en el desierto de Mojave. Esta planta solar cubre un área de aproximadamente 14.2 kilómetros cuadrados, incluyendo más de 173.000 paneles solares capaces de generar 392 MW de electricidad que representaron el 30% de toda la energía solar térmica en EEUU [137].



**Figura 9.** La planta más grande de energía solar térmica en California [130].

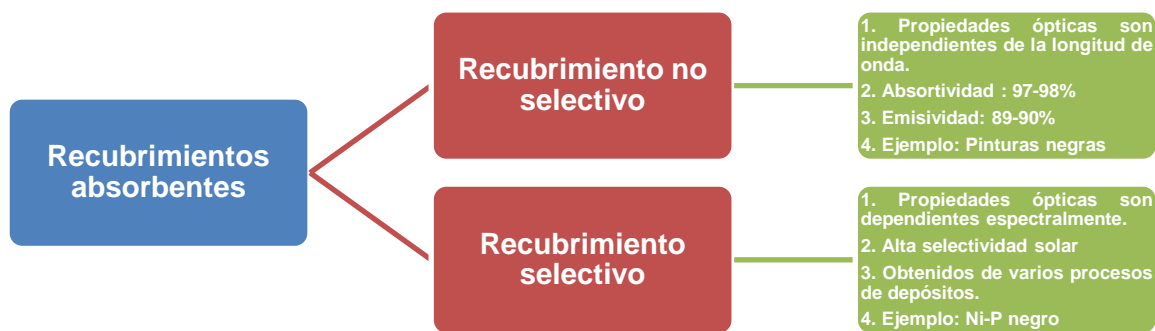
La vida útil y la estabilidad térmica son parámetros críticos de los absorbentes solares para aplicaciones de alta temperatura. Los recubrimientos están expuestos a un flujo solar altamente concentrado y sufren fuertes impactos térmicos durante el día y la noche, uno de los factores de envejecimiento más importantes, ya que la alternancia entre el día y la noche e incluso lo nublado pueden generar fuertes variaciones del flujo solar causando choques térmicos a los recubrimientos absorbentes [138,139].

La lluvia ácida, la niebla salina, la humedad alta, la sequía, el suelo salino, el polvo, contaminantes del aire, el smog, etc. Las condiciones anteriores deben tenerse en cuenta como otros mecanismos de degradación [130].

Después de años de esfuerzos, se ha acumulado abundante experiencia en la investigación y la preparación de recubrimientos absorbentes solares de alto rendimiento [140-147].

#### **2.4.1 Recubrimientos solares selectivos y no selectivos**

Una manera eficaz de maximizar el aprovechamiento de la radiación solar es aplicar recubrimientos de algunos materiales específicos sobre la superficie del absorbente. Los recubrimientos se clasifican ampliamente como recubrimientos no selectivos y recubrimientos solares selectivos, como se muestra en la Figura 10. Las propiedades ópticas como la reflectividad, la absorptividad, la emisividad, etc. de recubrimientos no selectivos son espectralmente uniformes, lo que implica que las características ópticas de tales revestimientos son independientes de la longitud de onda en un intervalo de longitud de onda particular. Estos recubrimientos tienen una selectividad solar pobre y también son térmicamente inestables a una temperatura elevada dando como resultado una pobre eficiencia del absorbedor. Uno de los ejemplos para recubrimientos no selectivos es la pintura negra ordinaria aplicada sobre la superficie de los absorbedores. Aumenta tanto la absorptividad como la emisividad. En aplicaciones térmicas solares, un recubrimiento debe tener una alta capacidad de absorción pero una baja emisividad, de modo que retiene la energía térmica atrapada. Esto limita la aplicabilidad de recubrimientos no selectivos para la tecnología de conversión solar térmica [167].



**Figura 10.** Clasificación de recubrimientos solares [167].

Los recubrimientos selectivos solares, por otra parte, tienen absorptividad y emisividad diferentes en diferentes regiones espectrales. Significa que las propiedades ópticas son espectralmente dependientes. De la ley de Stefan-Boltzmann la energía emitida por un cuerpo es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura absoluta. También, de la ley de Planck, la energía fotónica de la radiación es inversamente proporcional a la longitud de onda. Esto significa que un cuerpo a alta temperatura emitirá radiación térmica a una longitud de onda más corta y viceversa [167]. Por lo tanto, la radiación solar entrante tiene una longitud de onda más corta y la radiación térmica emitida por la superficie del absorbente tendrá una longitud de onda más larga. Los recubrimientos solares selectivos permiten que la radiación solar entrante pase a través de ella y bloqueen la emisión de radiación térmica de longitud de onda más larga. Por lo tanto, ayudan a capturar la energía radiativa para lograr altas temperaturas. Hay muchos tipos de recubrimientos basados en diferentes mecanismos de absorción tales como trampa de luz, recubrimientos particulados, capas semiconductor-metálicas, películas multicapa, efectos de tamaño cuántico y absorción intrínseca. Además de tener una estabilidad térmica a largo plazo, estos recubrimientos deben tener una alta capacidad de absorción en el rango espectral de 0,3-2,5  $\mu\text{m}$  y baja emisividad en el rango del infrarrojo lejano (0,7  $\mu\text{m}$  en adelante) para un rango de temperatura de funcionamiento dado [168]. La característica óptica de un recubrimiento se define en términos de "selectividad solar", que es la relación entre la absorptividad solar y la emisividad a una temperatura dada. Mejorando la característica óptica y haciéndola

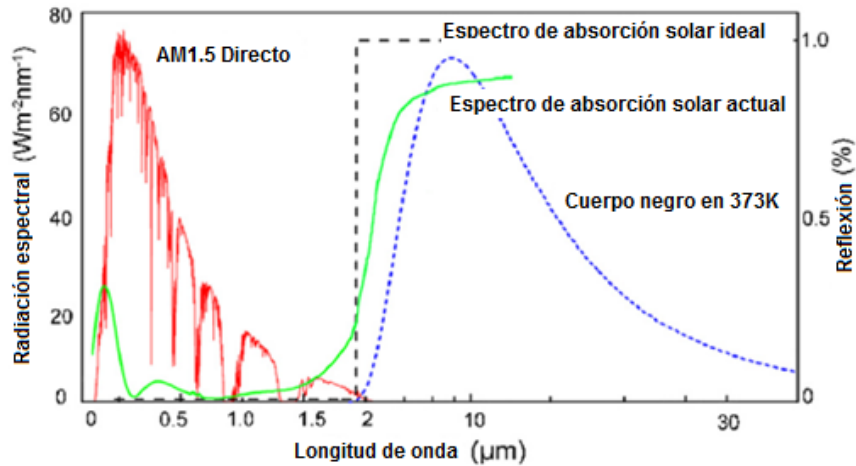
térmicamente estable a altas temperaturas, con el tiempo aumentará la temperatura del fluido de trabajo, mejorando así la eficiencia general de los colectores solares.

En la naturaleza, no hay materiales absorbentes intrínsecos perfectos que puedan ser utilizados directamente como recubrimientos absorbentes solares. En los últimos años, se han realizado muchos esfuerzos para conseguir recubrimientos absorbentes de energía solar con alto rendimiento y buena estabilidad térmica [130].

Los recubrimientos absorbentes solares a base de nitruros, óxidos y oxinitruros de metales de transición también juegan un papel importante en aplicaciones de temperatura media a alta debido a sus excelentes propiedades ópticas [130].

Según la teoría de bandas, el proceso de absorción de los recubrimientos absorbentes solares es que los electrones de la banda de valencia absorben energía de los fotones y luego saltan de la banda de valencia a la banda de conducción. La única condición es que la energía de los fotones no sea menor que la brecha de la banda prohibida. Los metales de transición (por ejemplo, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Zr, Mo, etc.) tienen anchuras de banda prohibidas ideales y después del oxígeno, dopaje con nitruro, se convierten en excelentes materiales absorbentes [130].

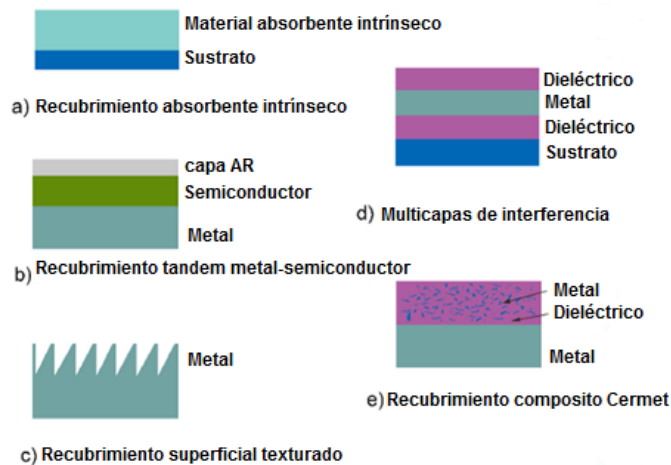
El rango espectral de la radiación solar es muy amplio, la energía se concentra principalmente en el rango de ultravioleta, visible e infrarrojo cercano ( $0.3\text{-}3\ \mu\text{m}$ ). La longitud de onda de la radiación térmica del absorbente es mayor que  $3\ \mu\text{m}$ . Entonces, si un recubrimiento absorbente selectivo absorbe toda la radiación solar dentro del rango de UV-Vis-NIR y refleja toda la radiación térmica del sustrato, este se llama recubrimiento absorbente selectivo ideal [148]. La Figura 11 muestra claramente la relación de cuatro espectros importantes, es decir, el espectro ideal de absorción selectiva solar, el espectro de radiación del cuerpo negro, el espectro de absorción selectivo solar real y el espectro de radiación solar (AM 1.5).



**Figura 11.** La relación de cuatro espectros importantes [130].

### 2.4.2 Recubrimiento solares selectivos

Los recubrimientos absorbentes solares se pueden clasificar en cinco tipos distintos: a) Recubrimientos absorbentes intrínsecos, b) Recubrimientos en tándem semiconductor-metal [149], c) Recubrimientos superficiales texturados [150,151], d) Pilas de interferencia de capas múltiples [152,153] y e) Recubrimientos compuestos Cermet [154]. Sus estructuras se muestran en la Figura 12. Los métodos de preparación se pueden dividir en métodos físicos y químicos, incluyendo: depósito físico de vapor (PVD) [155-158], depósitos químicos en fase vapor (CVD) [159,160], recubrimientos electroquímicos [161,162] y síntesis química acuosa [150,163], etc.



**Figura 12.** Diagrama esquemático de cinco revestimientos típicos de recubrimientos absorbentes solares [130].



#### **2.4.2.1 Recubrimientos absorbentes intrínsecos**

Los recubrimientos absorbentes intrínsecos, cuya absorción selectiva es una propiedad intrínseca de estos materiales, son estructuralmente más estables pero ópticamente menos eficaces. Estos materiales se encuentran principalmente en metales de transición y semiconductores [130]. Sus niveles de energía (gap) son apropiadas para absorber fotones de luz visible. No son candidatos ideales directamente utilizados como recubrimientos absorbentes solares, sino que son candidatos ideales como un componente de capas múltiples y recubrimientos compuestos en absorbentes solares de alta temperatura.

#### **2.4.2.2 Recubrimientos superficiales texturados**

Las superficies texturizadas adecuadas pueden mejorar la absorción solar reflejando y absorbiendo repetidamente la radiación solar [164]. Debido a que la selectividad solar está relacionada con las desviaciones medias de altura y la distancia de autocorrelación a la longitud de onda [165], por lo que la absorción solar deseable puede lograrse modificando la microestructura superficial [166]. Los materiales con alta absorción intrínseca pueden mejorar aún más la absorción solar tallando la superficie texturada. Esto se debe a que las estructuras texturizadas de ranuras, agujas, dendritas y porosas con la orientación adecuada son las principales formas de mejorar la absorción solar [130].

## 2.5 Recubrimientos Ni-P negros

La energía solar en forma de calor absorbido por una superficie negra puede ser utilizada en sistemas fototérmicos. La parte principal del colector utilizada para la producción de energía solar es el absorbedor y la superficie absorbente negra la cual se puede producir por deposición de una película apropiada sobre un sustrato metálico. La superficie absorbente puede ser selectiva o no selectiva. Se puede conseguir una superficie selectiva aplicando un recubrimiento delgado de alta capacidad de absorción sobre una superficie metálica de baja emisividad [179,185]. Los recubrimientos selectivos solares ideales deben tener una alta capacidad de absorción en la región visible y baja emisividad en las regiones del infrarrojo cercano y medio del espectro solar [186].

La superficie absorbente se puede obtener a partir de un depósito electrolítico y sin corriente atacando la superficie utilizando soluciones ácidas oxidantes [169].

En general, la apariencia metálica café/negra de piezas de níquel negro depositado sin corriente se obtiene mediante tratamiento de ennegrecido [181].

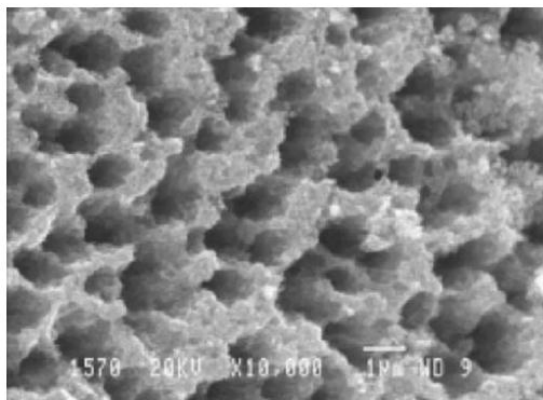
Debido a la presencia de contenido de fósforo, el depósito de níquel no electrolítico es fácil de atacar por un ácido oxidante para obtener la superficie negra. El ennegrecimiento del depósito de níquel sin corriente se obtiene, cuando el depósito se sumerge en una solución de ácido nítrico (9 M). El ennegrecimiento resulta en la formación de agujeros visibles en primer lugar en los límites entre los diferentes nódulos y luego en toda la superficie de depósito sobre la aleación de titanio, como puede observarse en la Figura 13 [170]. Esta estructura producida por el ataque selectivo atrapa la luz y es capaz de absorber más del 99% de luz en la región solar (0.3-2  $\mu\text{m}$ ) [171]. Además, estas superficies son sumamente adecuadas para mejorar la absorción de detectores térmicos y minimizar el efecto de luz dispersa en instrumentos ópticos y sensores. El espesor óptimo de  $35 \pm 5 \mu\text{m}$  de depósito de níquel sin corriente es necesario para lograr altas propiedades ópticas por el ennegrecimiento. Los recubrimientos de níquel sin corriente con aproximadamente 7% de fósforo son buenos para ennegrecerlos. Las aleaciones con contenido de fósforo más elevado no son adecuadas, ya que son demasiado resistentes a la corrosión para ennegrecer como resultado del ataque ácido [172].

En la actualidad, unos pocos artículos que tratan sobre recubrimientos de níquel-fósforo negro depositados sin corriente se basan en un contenido de fósforo superior al 3%. No se ha publicado ningún informe con un contenido de fósforo inferior al 3% [183].

Se reconoce que los componentes principales del recubrimiento negro incluyen NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y algunos fosfatos de níquel [173]. El níquel sin corriente ennegrecido proporciona propiedades ópticas superiores en el orden de  $0,85\alpha_s$  (absorbancia solar) [174]; este recubrimiento tiene buena adherencia, uniformidad y estabilidad en condiciones adversas. Por lo tanto, es ampliamente utilizado como un material absorbente solar [170].

En general, las propiedades ópticas se determinan mediante espectrofotometría de reflectancia y la reflectancia debe ser inferior al 10% en el intervalo UV-Visible y superior al 90% en el intervalo infrarrojo. Puesto que los metales tienen una emitancia térmica relativamente baja, los recubrimientos selectivos absorbentes solar se preparan generalmente sobre sustratos metálicos con buena resistencia a la corrosión y una alta conductividad térmica [182].

Investigadores han informado de recubrimientos de níquel negro preparado por conversión química de un sustrato recubierto con zinc o por electrodeposición en un baño conteniendo sales de níquel y zinc [174].



**Figura 13.** Imagen SEM de un recubrimiento níquel sin corriente con aproximadamente 7% P sobre una aleación de titanio para aplicaciones de control térmico en la industria aeroespacial.

Materiales negros han llamado la atención por sus aplicaciones en instrumentos ópticos, materiales absorbentes, recubrimientos decorativos negros, así como para la industria aeroespacial y de la defensa [170,184]. La clave para lograr un material negro además de una alta capacidad de absorción es introducir matrices de nano- y microestructuras de larga y baja densidad, que restrinjan la luz en la profundidad del poro [175]. La alta absorción de estos revestimientos se asocia con una morfología superficial única que consiste en una matriz densa de poros microscópicos y cónicos perpendiculares a la superficie [180].

Además de las aplicaciones de los recubrimientos Ni-P estos son especiales ya que se pueden atacar químicamente para producir recubrimientos negros con baja reflectancia. En general, el proceso de ennegrecimiento de la película de Ni-P implica un cambio en su composición [176-178] y la morfología de la cara lisa nano a una cavidad de tamaño micrométrico. Desafortunadamente, el ataque ácido oxidante a menudo sufre de control preciso debido a la rápida reacción. Por lo tanto, es esencial buscar un método adecuado para ennegrecer la película de Ni-P para lograr el recubrimiento con fabricación reproducible, fuerte adhesión y baja reflectancia [175].

## 2.6 Corrosión

La corrosión es el daño del metal causado por reacción con su medio ambiente [192]. En suelos y algunos otros ambientes, esta reacción es electroquímica, una reacción redox donde algunos reactantes en el suelo son reducidos (tomando electrones del metal) mientras que el metal es oxidado a iones positivos [187,193]. La fuerza motriz que causa que los metales se corroan es una consecuencia natural de su existencia temporal en forma metálica [191].

La corrosión puede ser definida de muchas maneras. Algunas definiciones son muy limitadas y de acuerdo a algún tipo de corrosión, mientras que otras son bastante amplias y cubren muchas formas de deterioro. La palabra corroer se deriva del latín *corrodere*, la cual significa “roer las piezas”. La definición general de corroer es carcomerse o desgastarse gradualmente. El ambiente consiste de todo lo que rodea en contacto con el material. Los factores primarios para describir el ambiente son los siguientes: a) estado físico: gas, líquido o sólido, b) composición química; constituyentes y concentraciones, y c) temperatura [194].

La corrosión de metales en ambientes acuosos es de naturaleza electroquímica. Esto ocurre cuando dos o más reacciones electroquímicas toman lugar sobre la superficie de un metal. Como resultado, algunos de los elementos del metal o aleación cambian de su estado metálico a un estado no metálico. Los productos de corrosión pueden ser especies disueltas o productos de corrosión sólidos [188]. Puesto que las reacciones electroquímicas son el origen de la corrosión, la superficie del metal corroído es considerada un electrodo [189].

Corrosión acuosa es un proceso electroquímico que involucra reacciones anódicas (oxidación) y reacciones catódicas (reducción). La disolución de un metal M, la cual es una reacción anódica, se representa por la siguiente media celda

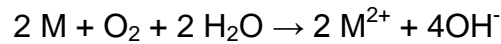
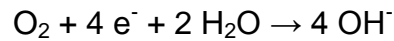


Los electrones de la reacción anódica deben ser consumidos por la reacción catódica para que la corrosión proceda. Dos reacciones catódicas predominan en la corrosión acuosa las cuales son la reducción de oxígeno y la evolución de hidrógeno. Las reacciones de media celda se representan como sigue:

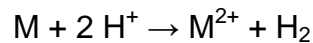
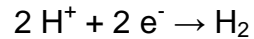
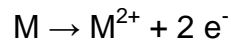




La reducción de oxígeno solo puede ocurrir en soluciones aereadas, la cual contiene moléculas de oxígeno disuelto. La evolución de hidrógeno puede ocurrir en soluciones aereadas y no aereadas. En una solución básica aereada con reducción de oxígeno como reacción catódica, la reacción de corrosión completa se muestra a continuación:



En una solución ácida no aereada, la reacción de corrosión completa de un metal se puede representar como:



Donde la evolución de hidrógeno es la reacción catódica [190].

### **2.6.1 Diferentes formas de corrosión clasificadas por su apariencia**

Los científicos e ingenieros de la corrosión, han reconocido que la corrosión se manifiesta de diferentes formas pero con ciertas similitudes y por lo tanto pueden ser categorizadas en grupos específicos [188].

La clasificación más familiar y comúnmente usada, es probablemente las ocho formas que se enuncian a continuación: ataque uniforme, corrosión por hendidura, picadura, corrosión intergranular, lixiviación selectiva, corrosión erosión, corrosión bajo tensión y daño por hidrógeno.

La clasificación es ampliamente utilizada debido a que puede ser deducida de la inspección de materiales, los cuales han fallado en servicio y esto es posible por inspección visual para decidir cuál mecanismo de corrosión ha sucedido en trabajo y que medidas correctivas son requeridas [191].

### 2.6.1.1 Grupo I: Corrosión identificable por inspección visual

1. Corrosión uniforme: se caracteriza por una pérdida regular de peso del metal.
2. Corrosión localizada: la pérdida del metal ocurre en áreas discretas.
3. Corrosión galvánica: ocasionada por el contacto eléctrico entre conductores disimilares en un electrolito [191].

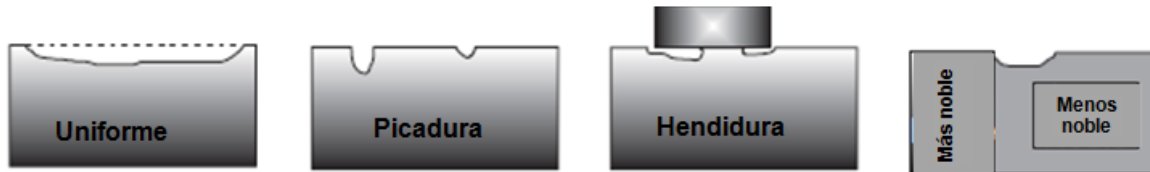


Figura 14. Grupo 1: identificable por inspección visual [191].

### 2.6.1.2 Grupo 2: Corrosión que requiere medios suplementarios de inspección para su identificación

4. Efectos de velocidad incluyendo corrosión-erosión, una forma de ataque causado por un flujo a alta velocidad; cavitación causada por un alto flujo por el colapso de burbujas formadas en áreas de baja presión en un flujo a corriente; y desgaste que es causado por movimiento vibratorio de dos superficies en contacto cerrado bajo carga.
5. Corrosión intergranular en los límites de grano en la estructura del metal.
6. Corrosión dealloying debida a la disolución selectiva de un componente de una aleación [191].

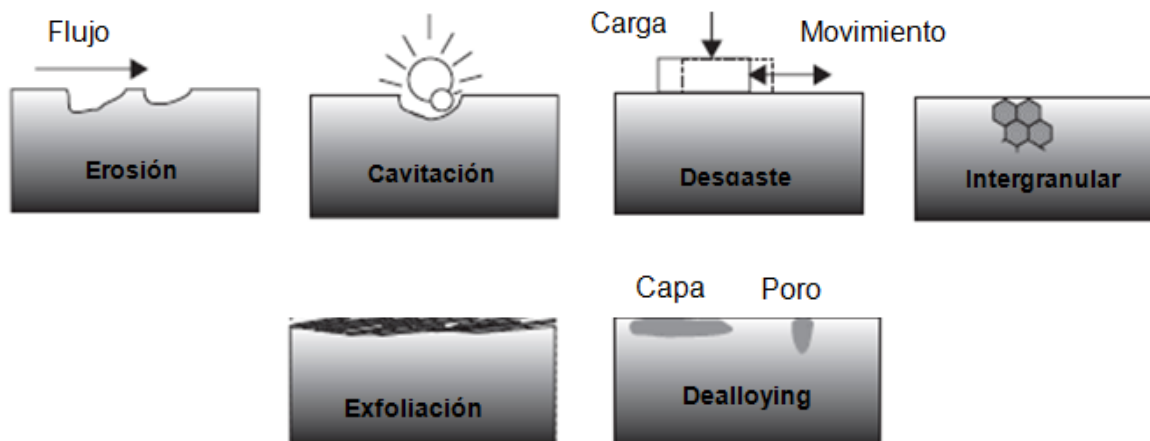


Figura 15. Grupo 2: identificable con herramientas de inspección especiales [191].

**2.6.1.3 Grupo 3: Corrosión que requiere inspección por microscopio.**

7. El fenómeno de fractura incluye corrosión por fatiga, un fenómeno mecánico propiciado por ambientes corrosivos, y agrietamientos ambientales, en la cual una fractura brillante es inducida en un material dúctil bajo tensión en un ambiente específico para el sistema de aleación.

8. Corrosión a alta temperatura.

9. Efectos microbianos causados por ciertos tipos de bacterias o microbios cuando su metabolismo produce especies corrosivas en un ambiente inocuo, o cuando ellos producen depósitos los cuales pueden permitir el ataque corrosivo [191].



**Figura 16.** Grupo 3: Identificable por inspección microscópica [191].

**2.6.2 Clasificación de la corrosión en base a los mecanismos de ataque**

Las formas de corrosión presentadas en las norma ASM [188], fueron clasificadas para representar los mecanismos de ataque implicados. En la Tabla 9 se muestra la clasificación.

**Tabla 9.** Tipos de corrosión [188].

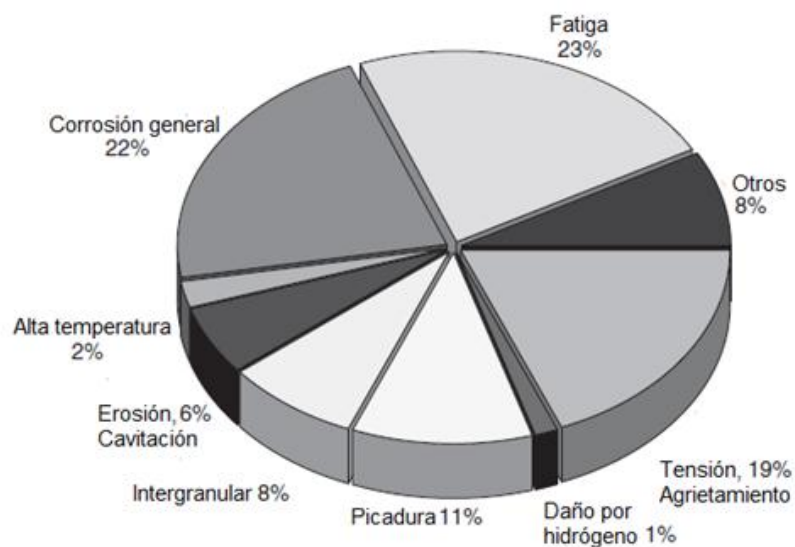
Corrosión generalizada	Corrosión localizada	Corrosión influenciada metalúrgicamente	Degradación asistida mecánicamente	Grietas inducidas por factores ambientales
Atmosférica	Filiforme	Intergranular	Erosión	Tensión-corrosión
Galvánica	Crevice	Dealloying	Desgaste	Hidrógeno
Corrientes parásitas	Pitting		Cavitación y choque de agua	Fragilidad del metal líquido
Biológica	Biológica		Fatiga	Fragilidad inducida del metal sólido



### 2.6.3 Importancia actual de la corrosión

La tecnología de materiales es una parte vital muy importante de la tecnología moderna. El desarrollo tecnológico es a menudo limitado por las propiedades de los materiales y su conocimiento acerca de ellos. Algunas propiedades, tales como aquellas que determinan su comportamiento a la corrosión, son más difíciles de asignar y de controlar [193]. La importancia actual de cada tipo de corrosión diferirá entre sistemas, ambientes, y otras variables operacionales. Sin embargo, hay asombrosas similitudes en la distribución de fallas de corrosión dentro de las mismas industrias. En la Figura 17 se muestran las fallas debidas a cada tipo de corrosión presentes en una planta química de los Estados Unidos de América [191].

El costo de la corrosión en países industrializados se estima alrededor del 3 a 4% del producto interno bruto. También se ha estimado que cerca del 20% de esta pérdida podría ser salvada por el mejor uso del conocimiento en protección contra la corrosión, diseño, etc. [193].



**Figura 17.** Estadísticas de falla por corrosión [191].

La necesidad de controlar la corrosión reduce las consideraciones de salud y económicas. Máquinas, equipos, productos funcionales que pueden fallar debido a

la corrosión que puede resultar en lesiones personales. Debido a que la elección de los materiales, la ejecución de procedimientos de fabricación, y el control de los productos para minimizar lesiones personales todos implican consideraciones económicas, la implementación de medidas de seguridad no sólo involucra a las cuestiones humanitarias, sino también la economía. Con todas las decisiones económicas, la base para la acción es un compromiso entre los beneficios generados por un cierto nivel de control de la corrosión en comparación con los costes que se derivarían si ese nivel de control no se mantuviera [191].

## 2.7 Técnicas Electroquímicas para evaluación de la corrosión

El estudio de las técnicas electroquímicas permite, recopilar la información necesaria para determinar la velocidad con la que ocurre el proceso corrosivo. Estos métodos involucran variables como: tiempo, flujo de corriente y flujo de masa por unidad de área, tienen su fundamento en las Leyes de Faraday. Sin embargo, es importante conocer el alcance así como las limitaciones de cada una de ellas, con el objetivo de tener una correcta interpretación de los resultados en base a la información que cada una de ellas nos proporcionan. El interés en la selección apropiada de la técnica electroquímica para cada caso de estudio, depende del fundamento y validez de la técnica para las condiciones experimentales, de la precisión y rapidez en la obtención de los resultados para ser interpretados.

### 2.7 Curvas de polarización

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

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

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

$$E = a \pm b \log |i|$$

Donde a es una constante, b es igual a  $b_c$  o  $b_a$ . La ecuación anterior indica que el logaritmo de la densidad de corriente externa varía linealmente con el potencial en alto sobrepotencial. La densidad de corriente de corrosión se puede determinar extrapolando la línea recta de E vs log |i| hacia el potencial de corrosión [195].

Las fórmulas anteriores son válidas solamente para una corriente  $i$  suficientemente grande, es decir para un sistema bastante alejado del equilibrio. Lo que es evidente, puesto que se debe obtener a  $i=0$  un sobrepotencial  $\eta=0$  y no  $\eta=\pm\infty$  como lo indicaría la ley de Tafel.

Si las reacciones anódicas y catódicas consideradas son las dos reacciones inversas de un mismo sistema casi reversible, las dos rectas de Tafel se cruzan sobre el eje de las abscisas para una densidad de corriente  $i_0$  [196]

En el estudio de la corrosión, los diagramas de polarización son usados para determinar la velocidad de disolución del metal, reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno. La fuerza motriz termodinámica para una reacción electroquímica esta medida en potencial (E), sobre el eje vertical del diagrama de polarización. La cinética de la reacción electroquímica esta medida en corriente, (I), sobre el eje horizontal del diagrama de polarización. Las reacciones anódicas y catódicas involucran transferencia de electrones, y por lo tanto sus velocidades son proporcionales a la corriente. Basándose en la ley de Faraday, los moles N de las especies que reaccionan están relacionados a la corriente (I) [190]:

$$N = \frac{It}{nF}$$

Donde t es la duración de la corriente I, F es la constante de Faraday (o carga de un mol de electrones), y n es el número de moles de electrones participantes en la reacción:



Reacciones anódicas generan corrientes anódicas  $I_A$ , y reacciones catódicas generan corrientes catódicas  $I_C$ . Las corrientes son normalizadas con respecto al área (A) de la superficie del electrodo

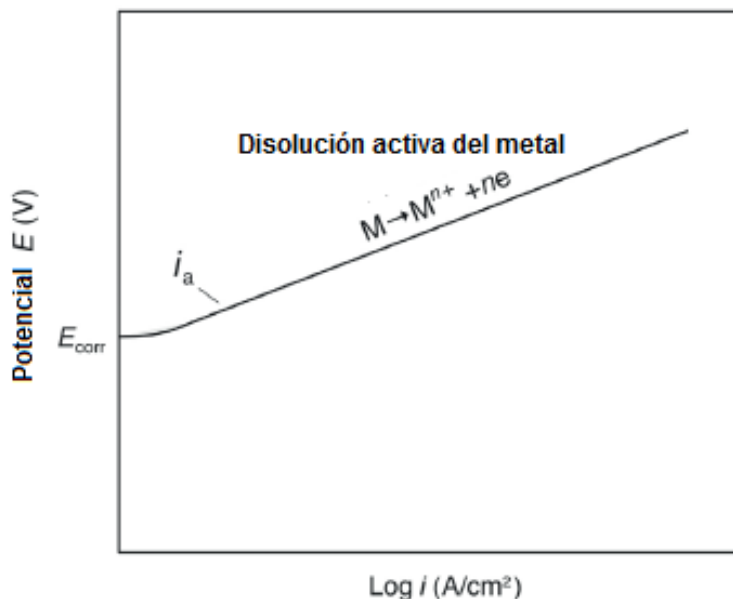
$$i_A = \frac{I_A}{A}, \quad i_C = \frac{I_C}{A}$$

Dependiendo del metal y el ambiente, los metales pueden tener un comportamiento electroquímico activo, pasivo o activo-pasivo. Los metales y aleaciones activos no pueden formar capas pasivas y muestran un incremento en la corriente anódica y el potencial se incrementa por arriba del potencial a circuito abierto ( $E_{\text{corr}}$ ). Lo anterior es posible observarlo en la Figura 18.

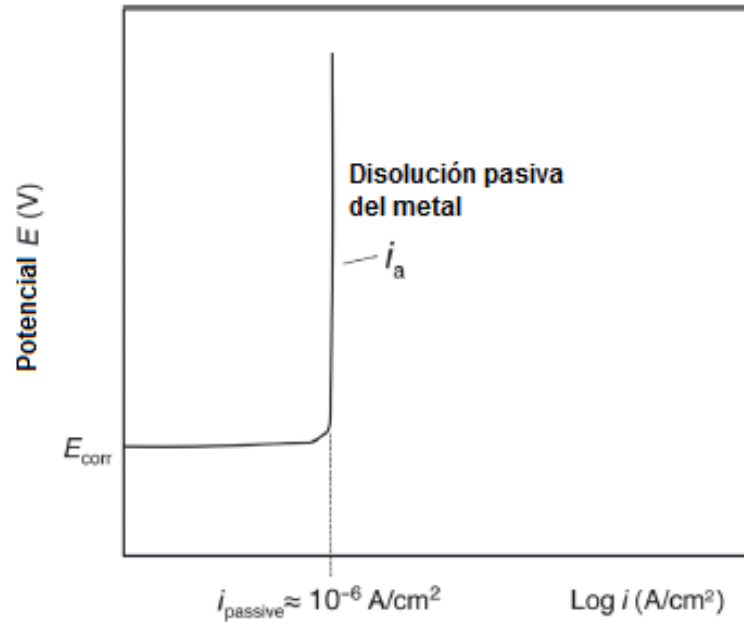
Metales pasivos forman una capa pasiva y tienen muy baja corriente de disolución en potenciales más positivos que el  $E_{\text{corr}}$ , lo anterior se puede observar en la Figura 19. Metales activos-pasivos generalmente muestran regímenes activos, pasivos y transpasivos en los diagramas de polarización anódicos [190].

En el régimen activo de  $E_{\text{corr}}$  al potencial primario pasivo ( $E_{\text{pp}}$ ), la velocidad de disolución del metal se incrementa mientras que el potencial se incrementa. En el régimen pasivo, una capa protectora de óxido se forma sobre el metal en potenciales más grandes que  $E_{\text{pp}}$  causando que la corriente disminuya.

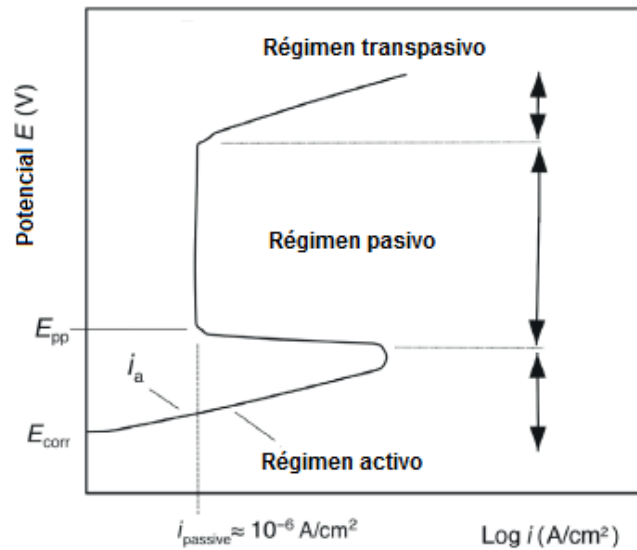
En el régimen transpasivo en potenciales más nobles, la corriente anódica de nuevo se incrementa ya sea por el rompimiento de la capa pasiva o por la evolución de hidrógeno, lo anterior es posible observarlo en la Figura 20 [190].



**Figura 18.** Disolución activa de un metal debido a la falta de la formación de una capa de óxido [190].



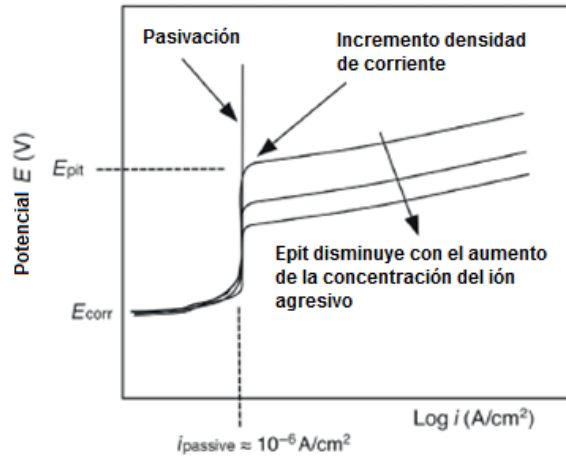
**Figura 19.** Disolución pasiva de un metal debido a la formación de una capa de óxido [190].



**Figura 20.** Disolución activa-pasiva con régimen transpasivo. La capa de un óxido protector se forma en potenciales arriba de  $E_{\text{pp}}$  [190].

Aniones agresivos, comúnmente ( $\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}^-$ ) pueden prevenir la pasivación, resultando en corrosión localizada o picaduras de la superficie del metal. Las

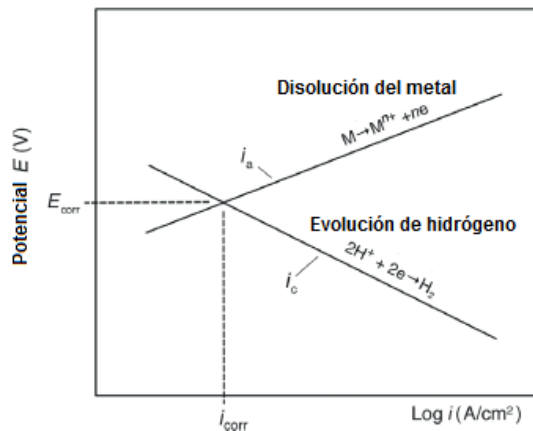
picaduras comienzan cuando el potencial del electrodo excede el valor crítico conocido como el potencial de picado ( $E_{pit}$ ), el cual también disminuye cuando se incrementa la concentración del anión agresivo (Figura 21) [190].



**Figura 21.** Corrosión por picadura causada por el rompimiento de la capa pasiva por arriba de  $E_{pit}$  [190].

Cuando la corrosión ocurre, la cantidad de electrones generados por la disolución del metal es igual a los consumidos por las reacciones catódicas para conservar cargas. Por lo tanto, el material corroído asume el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , donde la densidad de corriente anódica y catódica tienen la misma magnitud, llamada densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}$  (Ver Figura 22) [190].

$$E = E_{corr} \quad i_A = i_C = i_{corr}$$



**Figura 22.** Intersección de la curva anódica de disolución del metal con la curva catódica de la evolución de hidrógeno mostrando el potencial  $E_{corr}$  y la densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}$  [190].

### 2.7.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

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

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancia” [197].

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”. Dos tipos de análisis pueden considerarse: a) gráfico y b) ajuste de los datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos (Figura 23).

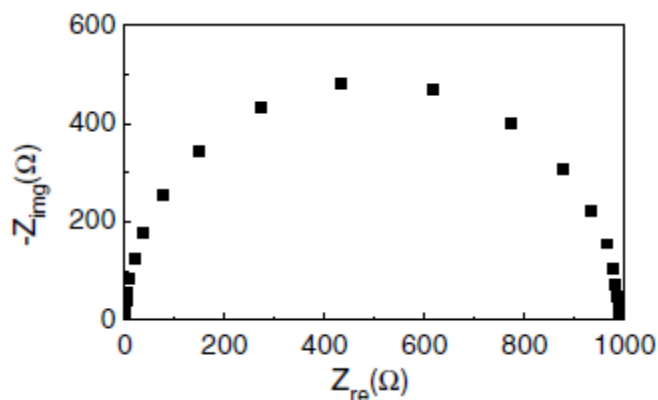


Figura 23. Espectro de impedancia para un circuito.



La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase [198].

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica de análisis de gran alcance para obtener amplia información, sobre las reacciones de corrosión, transferencia de masa, características de transferencia de carga eléctrica, y la configuración de la doble capa en películas de recubrimiento. Mediante los diagramas de Nyquist, es posible obtener la resistencia del electrolito y el valor de resistencia de polarización que permite evaluar la resistencia a la corrosión del recubrimiento.

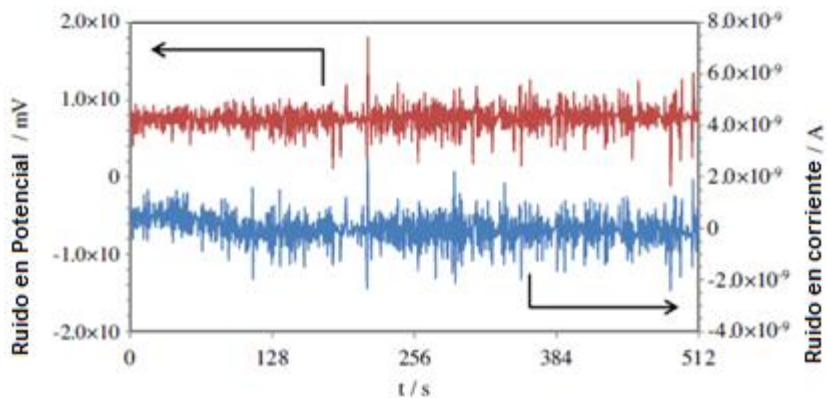
Otro parámetro importante es la capacitancia de la doble capa que incluye la naturaleza de la capa, así como la composición y el número de carga transferida. Por lo tanto, el parámetro  $C_{dl}$  junto con la  $R_p$ , que es la resistencia del proceso de corrosión con respecto a la reacción de transferencia de carga entre la interface del material y el electrolito, son parámetros que ayudan a comprender el fenómeno de corrosión presente en los recubrimientos [199].

### **2.7.3 Ruido Electroquímico**

La técnica de ruido electroquímico (por sus siglas en inglés, EN, electrochemical noise) ha sido muy empleada en años recientes y se ha constituido como una técnica prometedora para el análisis de la intensidad e identificación del proceso de corrosión. Durante un proceso de corrosión el cual es predominantemente de naturaleza electroquímica, las reacciones catódicas y anódicas pueden causar transitorios en las cargas eléctricas en un electrodo. Estos transitorios se manifiestan en la forma de ruido en potencial y corriente (Figura 24). Los procesos de corrosión pueden ser investigados mediante la observación del ruido electroquímico. En el caso de la corrosión por picaduras, el cual es un caso especial de corrosión localizada, existen varios métodos para el análisis de los datos de ruido, entre los más populares están el índice de picado y densidad de poder espectral. El ruido electroquímico parece reflejar la suma individual de los eventos aleatorios, y el valor de la raíz media cuadrática (por sus siglas en inglés,

RMS, Root Mean Square) de amplitud de estos eventos o desviación estándar se ha visto que provee la huella dactilar de la cantidad de metal disuelto, dependiendo de la combinación metal-medio ambiente [197].

La técnica de ruido electroquímico registra desequilibrios en las reacciones electroquímicas en intervalos de tiempo muy cortos. La velocidad e intensidad de las señales en forma de pequeñas variaciones en potencial y corriente, según el tipo de material, las características de su superficie en contacto con el medio, las condiciones de este último, así como diferentes factores de diseño, permiten la obtención de información electroquímica del proceso corrosivo en tiempo real con mucha sensibilidad, pudiéndose registrarse procesos de nucleación submicroscópicos de la corrosión.



**Figura 24.** Series de tiempo en corriente y en potencial [202].

La interface metal/capa de productos de corrosión/electrolito es el punto donde se producen en forma continua las señales de ruido electroquímico en forma de pequeñas variaciones (transitorios) en potencial y corriente, las cuales están relacionadas con los procesos de transferencia de carga que allí ocurren. Los parámetros electroquímicos que se obtendrán mediante la aplicación de esta técnica son los siguientes: (índice de localización ( $I_L$ ), densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) y resistencia de ruido ( $R_n$ ) [200].

Las series de tiempo de la resistencia tiempo-potencial entre tiempo-corriente se obtienen de acuerdo a:

$$R_p = V(t)/I(t)$$

Los procesos de corrosión localizada tienen en particular respuestas para la técnica de ruido electroquímico. Muchos procesos corrosivos se desarrollan a través de eventos transitorios independientes, los cuales pueden ser estudiados. A partir de las series de tiempo se obtiene en índice de localización:

$$I_L = \frac{\sigma_I}{\sqrt{\bar{I}^2}}$$

Donde  $I_L$  es el índice de localización,  $\sigma_I$  es la desviación estándar de la corriente,  $\bar{I}^2$  es el promedio de la corriente al cuadrado. La Tabla 10 muestra los rangos del índice de localización para el tipo de corrosión que ocurre.

**Tabla 10.** Tabla de valores de índice de localización y tipo de corrosión [201].

Tipo de Corrosión	$I_L$
Localizada	1 – 0.1
Mixta	0.1 – 0.01
Generalizada o Pasiva	0.01 – 0.001

#### 2.7.4 Modulación de Frecuencia Electroquímica

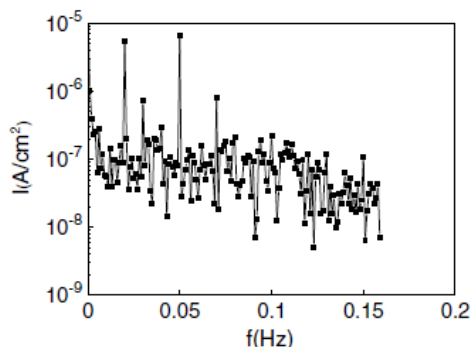
Varias técnicas electroquímicas están disponibles para determinar la velocidad de corrosión, tales como la resistencia a la polarización lineal (LPR), extrapolación de Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Las técnicas de LPR y EIS requieren el valor de B para calcular la velocidad de corrosión de la resistencia a la polarización  $R_p$  de acuerdo a la ecuación  $i_{\text{corr}} = B/R_p$ . La extrapolación de Tafel mide el tiempo de consumo y daño de la superficie del electrodo debido a la polarización sobre un amplio rango de potencial. Comparado con las tres técnicas de arriba, la técnica EFM por sus siglas en inglés puede determinar rápidamente el valor de corriente de corrosión sin conocer anteriormente los valores de las pendientes de Tafel, y con solo una pequeña señal de polarización [205]. Estas ventajas de la técnica de EFM la hace un candidato ideal para monitorear la corrosión [203]. La literatura muestra que la técnica de EFM ha sido utilizada en

algunos sistemas de corrosión, tales como acero con bajo contenido de carbono o hierro en un ambiente ácido con o sin inhibidores [204].

En esta técnica no destructiva [208] las respuestas en corriente debido a la perturbación de potencial por una o más ondas sinusoidales son medidas a más frecuencias que la frecuencia de la señal aplicada, por ejemplo a cero, las frecuencias armónicas y de intermodulación [206]. Normalmente, 2 Hz y 5 Hz son las frecuencias deseables para EFM. La técnica EFM produce una impresionante cantidad de información sobre el proceso de corrosión incluyendo la velocidad de corrosión, constantes de Tafel y factores de causalidad [207].

EFM provee una medición independiente de las constantes de Tafel anódica y catódica. Los factores de causalidad son usados para validar los datos. Los factores de causalidad son similares a una revisión interna de la consistencia de los procesos de medición. Se tienen dos factores de causalidad; si el factor de causalidad calculado es más alto que 2 y 3, la calidad de la medición no es válida. EFM puede ser menos susceptible a errores en el potencial aplicado de efectos IR que en las mediciones de polarización. EFM puede ser usada exitosamente para la medición de velocidades de corrosión bajo varias condiciones, tales como ambientes ácidos, neutros [207] y alcalinos [211]. Un ejemplo de espectro obtenido por EFM se muestra en la Figura 25.

También existen estudios en la literatura que hablan del empleo de la técnica EFM para evaluar corrosión por picaduras [209] y crevice [210].



**Figura 25.** Espectro de respuesta en corriente obtenido por la técnica de modulación de frecuencia electroquímica.

# **“Estudio de corrosión de recubrimientos negros Ni-P con propiedades absorbentes para concentración solar”**

## **3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

En recubrimientos Ni-P negros para concentración solar, una capa pasiva de aluminio, una o dos capas negras Ni-P o una capa con tratamiento térmico los protege contra la corrosión sin afectar su eficiencia de absorción en el espectro solar y selectividad en eficiencia de reflexión en el infrarrojo medio.

### **3.1 Objetivo General**

Proteger los recubrimientos Ni-P negros de una o dos capas contra la corrosión sin afectar sus propiedades de absorción en el espectro solar y selectividad en eficiencia de reflexión en el infrarrojo medio.

### **3.2 Objetivos Específicos**

- Obtener recubrimientos vía electroless de Ni-P.
- Obtener recubrimientos negros absorbentes de Ni-P.
- Obtener recubrimientos Ni-P y Ni-P negros con acabado sandblast del sustrato.
- Obtener recubrimientos dúplex de Ni-P negros.

- Evaluar las características de las estructuras tanto en composición como en morfología de Ni-P, negros absorbentes de Ni-P, Ni-P negro de doble capa, Ni-P negro con tratamiento térmico, Ni-P negro con capa de aluminio pasivado.
- Correlacionar el proceso corrosivo con diferentes acabados superficiales del sustrato.
- Estudiar el fenómeno de corrosión de recubrimientos Ni-P, negros absorbentes de Ni-P, Ni-P negro de doble capa, Ni-P negro con tratamiento térmico, Ni-P negro con capa de aluminio, mediante las técnicas de: a) curvas de polarización, b) espectroscopia de impedancia electroquímica, c) modulación de frecuencia electroquímica y d) ruido electroquímico.
- Evaluar la eficiencia de absorción de los recubrimientos negros Ni-P.

## 4. ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

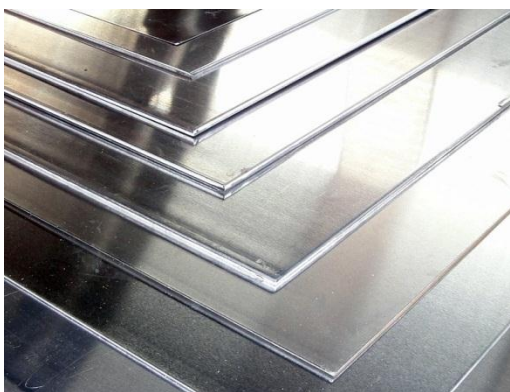
### 4.1 Materiales

El material utilizado en el presente trabajo de investigación fue el acero al carbono AISI 1018 el cual fue el sustrato donde se realizaron los recubrimientos de Ni-P y Ni-P negro. Las características químicas del acero se muestran en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Composición química de acero al carbono AISI 1018.

	<b>%C</b>	<b>%Mn</b>	<b>%P</b>	<b>%S</b>
<b>Acero 1018</b>	0.15-0.20	0.60-0.90	0.04 máximo	0.05 máximo

En la Figura 26 se muestra una fotografía del material que se utilizó como sustrato para realizar los recubrimientos de Ni-P y Ni-P negro que fue un acero al carbono AISI 1018. Las dimensiones de las placas a recubrir fueron aproximadamente de 3x2 cm.



**Figura 26.** Acero al carbono AISI 1018.

### 4.2 Técnicas de Preparación de la superficie

#### 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 27 con el fin de obtener las muestras de sustrato de dimensiones 3 X 2 X 0.1 cm.



**Figura 27.** 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 quedaran situadas sobre la superficie en ángulo con las formadas durante el paso precedente. Entonces se continuó el lijado hasta que desaparecieron las rayas del paso anterior.

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 28. Al finalizar el pulido de la superficie se lavó con agua y se secó con aire caliente.

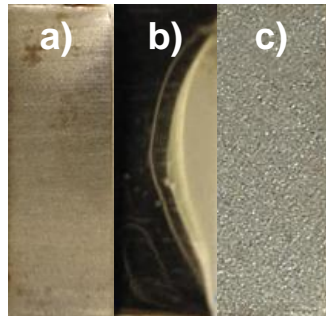




**Figura 28.** Máquina pulidora marca Buehler.

Para realizar el acabado superficial por sandblast del acero 1018 se utilizó esferas de alúmina con un tamaño aproximado de 4 mm expulsadas por aire comprimido a través de una boquilla.

En la Figura 29 se pueden observar fotografías de las placas de acero al carbono AISI 1018 con diferentes acabados superficiales las cuales fueron utilizadas en el desarrollo del presente trabajo.



**Figura 29.** Acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales a) desbastado, b) pulido y c) sandblast.

#### 4.2.2 Preparación de recubrimientos Ni-P vía electroless

En la Tabla 12 se muestran la formulación química del baño ácido de níquel-fósforo electroless que se utilizó para la preparación de los recubrimientos Ni-P.

**Tabla 12.** Composición química del baño ácido Ni-P electroless.

Constituyentes del baño	Cantidad (g L <sup>-1</sup> )
Sulfato de níquel (NiSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O)	30
Hipofosfito de sodio (NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> )	10
Citrato de sodio (Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 2H <sub>2</sub> O)	12.5
Acetato de sodio (CH <sub>3</sub> COONa)	5
Tiourea (NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub> )	0.001

En la Tabla 13 se muestran las condiciones de operación del baño ácido de níquel-fósforo electroless que se utilizó para la preparación de los recubrimientos Ni-P.

**Tabla 13.** Condiciones de operación del baño ácido Ni-P electroless.

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

La preparación del recubrimiento Ni-P electroless se realizó en un baño ácido utilizando acero al carbono AISI 1018 como sustrato controlando condiciones de pH y temperatura. Los recubrimientos de Ni-P se realizaron por inmersión del sustrato por espacio de tres horas, una vez finalizado este tiempo la placa se retiró del baño y se enjuagó con abundante agua destilada. En la Figura 30 se puede observar una fotografía del experimento para recubrir el sustrato con Ni-P.



**Figura 30.** Preparación de recubrimientos Ni-P vía electroless.

#### 4.2.3 Preparación de recubrimientos Ni-P negros

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

#### 4.2.4 Preparación de recubrimientos de aluminio por PVD

La preparación de los recubrimientos de aluminio por medios físicos como lo es la técnica de PVD se realizó bajo los siguientes parámetros de operación: presión inicial  $3.2 \times 10^{-5}$  mbar, presión de trabajo  $2 \times 10^{-3}$  mbar, flujo de argón  $18 \text{ cm}^3$ , potencia 100 W y un tiempo de trabajo de 5 segundos. En la Figura 39 se muestra una fotografía del equipo.



**Figura 31.** Equipo PVD.

### 4.3 Técnicas de Caracterización

#### 4.3.1 Difracción de rayos X

Con el fin de distinguir las fases cristalinas presentes en los recubrimientos, se realizó el análisis de difracción de rayos X. Se utilizó un difractómetro Bruker AXS, modelo D8Advance con una radiación  $K_{\text{Cu}\alpha 1}$  ( $1.5406 \text{ \AA}$ ) 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  $0.04 \text{ pasos}/^\circ 2\theta$ , y

un rango de medición de 1.5 a 70° (2 $\theta$ ). En la Figura 31 se muestra una fotografía del equipo de difracción de rayos X.



**Figura 32.** Difractómetro de rayos X Bruker AXS.

#### 4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Con el fin de observar la topografía y composición elemental de los recubrimientos obtenidos. Las muestras 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-6510LV) con presión variable. En la Figura 32 se muestra una fotografía del instrumento utilizado.



**Figura 33.** Microscopio electrónico de barrido JEOL, JSM 6510LV.

#### 4.3.3 Perfilometría mecánica y óptica

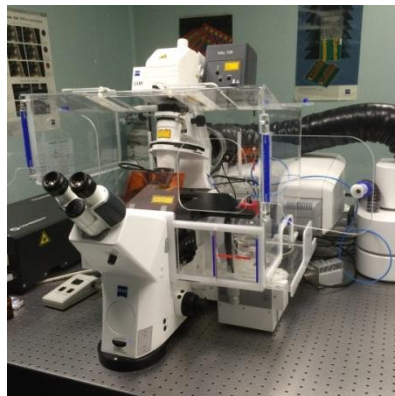
Para determinar rugosidades de los diferentes recubrimientos obtenidos en cada uno de los acabados del sustrato se utilizó un perfilómetro mecánico Veeco Dektak 6M del cual se muestra una fotografía en la Figura 33a. El perfilómetro óptico utilizado fue un microscopio óptico 3D marca Bruker modelo Contour GT el cual se muestra en la Figura 33b. El análisis de las imágenes fue realizado usando el software Gwyddion 2.44.



**Figura 34.** a) Perfilómetro Veeco Dektak 6M, b) microscopio óptico 3D marca Bruker.

#### 4.3.4 Microscopia confocal de barrido láser (CLSM)

Con el fin de conocer la distribución del fósforo en el material, se realizó un análisis por microscopía confocal de barrido láser, 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 34 se muestra una fotografía del microscopio.



**Figura 35.** Microscopio confocal de barrido láser Carl Zeiss.

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

Se utilizó un espectrofotómetro GDOES-850A marca LECO para la obtención de los perfiles de composición química que nos indican la cantidad de cada uno de los elementos presentes en nuestros recubrimientos en porcentaje en peso. En la Figura 35 se muestra una fotografía del instrumento.



**Figura 36.** Espectrofotómetro GDOES-850A LECO.

#### 4.3.6 Microscopio digital

Un microscopio digital marca KEYENCE modelo VHX-5000 fue usado para examinar la huella dejada por los análisis GDOES. En la Figura 36 se muestra una fotografía del microscopio.



**Figura 37.** Microscopio digital marca KEYENCE modelo VHX-5000.

#### 4.3.7 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

Los espectros de fotoelectrones de rayos X fueron obtenidos con un equipo Thermo Scientific K-Alpha, energía de fotones Al  $K_{\alpha}$   $h\nu = 1,486.6$  eV. Posición del pico O1s

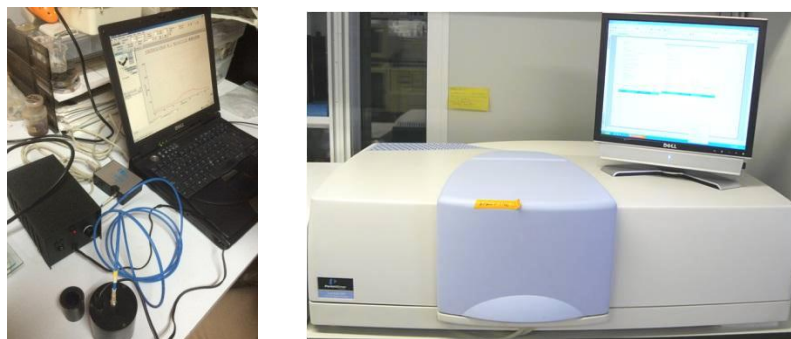
en 531.0 eV fue usado como un estándar interno, en lugar de C1s, para detectar y compensar el cambio de carga de los picos de nivel de núcleo. Lo anterior se llevó a cabo de esa manera porque C no era el componente principal de las superficies. El espectro del nivel del núcleo Ni2p se ajustó usando una función Gaussiana-Lorentziana y una corrección de fondo tipo Shirley. A lo largo de todas las mediciones, la presión básica en la cámara de análisis fue de  $10^{-9}$  mbar. Espectros del nivel del núcleo de inspección y de alta resolución fueron colectados en intervalos de energía de 1 eV y 0.1 eV, respectivamente. Se utilizó un haz de rayos X, con 400  $\mu\text{m}$  de tamaño de punto para analizar tres regiones diferentes situadas sobre las superficies de la muestra. En la Figura 37 se muestra una fotografía del equipo.



**Figura 38.** Thermo Scientific K-Alpha.

#### 4.3.8 Espectroscopia de reflectancia

Un espectrofotómetro Ocean Optics USB2000 con una esfera de integración fue usado para obtener los espectros en la región del espectro electromagnético UV-Vis. La región del espectro MIR/NIR fue medida usando un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR con una esfera de integración de 2 a 15 mm.

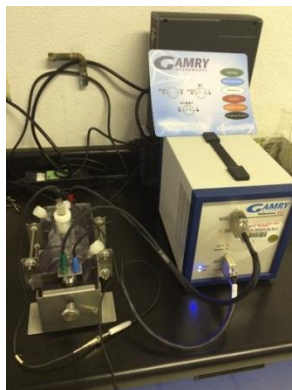


**Figura 39.** a) Espectrofotómetro ocean optic USB2000, b) espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR.

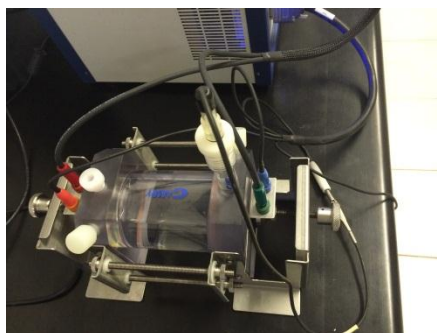
#### 4.3.9 Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión

La corrosión de los recubrimientos fue evaluada usando las técnicas electroquímicas de curvas de polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica, ruido electroquímico y modulación de frecuencia electroquímica usando un potencióstato marca GAMRY modelo Reference 3000 (Figura 40). Un electrolito de NaCl 0.5 M fue usado para la aplicación de las técnicas electroquímicas. Las pruebas electroquímicas fueron llevadas a cabo en una celda electroquímica (Figura 41) con un electrodo de grafito y calomel saturado como contraelectrodo y electrodo de referencia respectivamente. Curvas de polarización fueron obtenidas con una velocidad de barrido de  $2 \text{ mV s}^{-1}$  comenzando de  $-0.5 \text{ V}$  a  $+0.5 \text{ V}$  con respecto al potencial a circuito abierto. Un voltaje de corriente alterna (onda sinusoidal) con una amplitud de  $10 \text{ mV}$  fue usado como la señal impuesta, y rango de medición de frecuencias fue de  $1 \text{ MHz}$  a  $10 \text{ mHz}$ , las condiciones anteriores para obtener los espectros de impedancia. Las siguientes condiciones fueron utilizadas en la técnica de ruido electroquímico: tiempo de bloque de  $1 \text{ s}$ , un periodo de muestra de  $0.01 \text{ s}$ , tiempo de repetición de  $0.05 \text{ min}$ , y un tiempo total de  $0.25 \text{ h}$ . Las mediciones por la técnica de modulación de frecuencia electroquímica fueron llevadas a cabo aplicando una señal de perturbación de potencial con una amplitud de  $10 \text{ mV}$  con dos ondas sinusoidales de  $2$  y  $5 \text{ Hz}$  con una frecuencia base de  $0.1 \text{ Hz}$ , un voltaje de corriente directa de  $0 \text{ V}$  contra el potencial a circuito abierto en cuatro ciclos.





**Figura 40.** Potenciostato galvanostato marca Gamry.



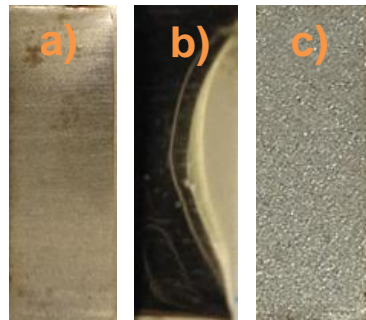
**Figura 41.** Celda electroquímica para pruebas de corrosión marca Gamry.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Sustratos de acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales

#### 5.1.1 Sustratos de acero con diferentes acabados

En la Figura 42 se muestran las fotografías del acero al carbono AISI 1018 con tres diferentes acabados los cuales fueron desbastado es decir un acabado con lija número 600, pulido que es llevar la muestra hasta acabado espejo y sandblast que se obtuvo después de rociar la pieza con esferas de alúmina de un tamaño aproximado de 4 mm.

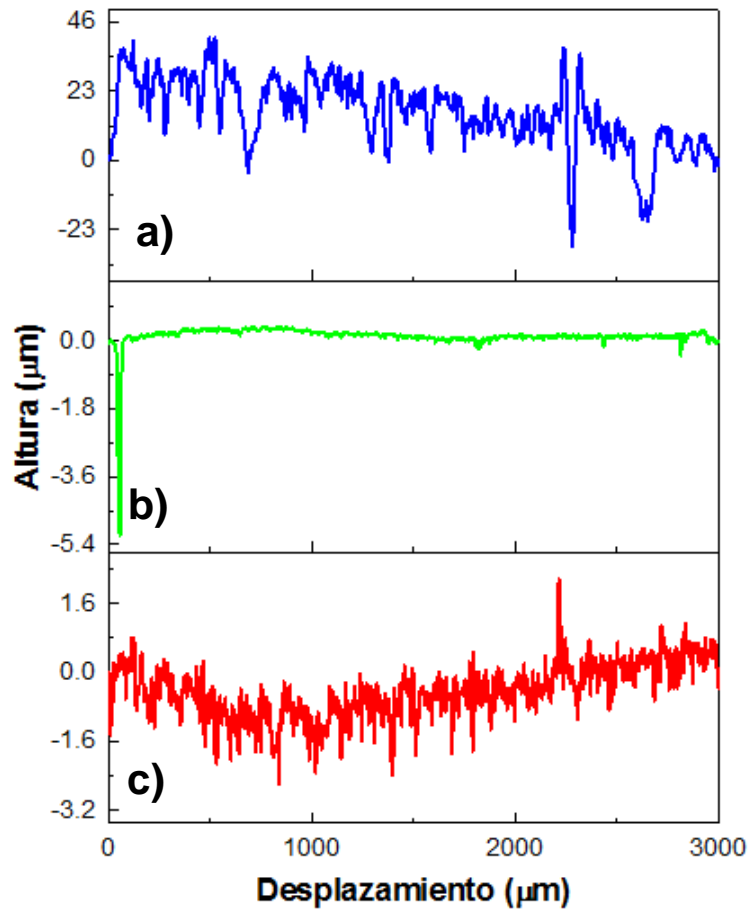


**Figura 42.** Acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales a) desbastado, b) pulido y c) sandblast.

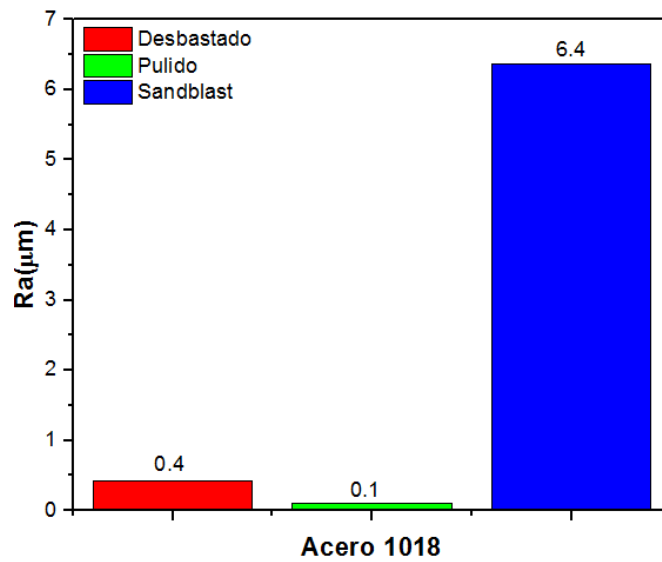
Los tres acabados anteriores fueron realizados con dos objetivos primordiales; primero con el fin de remover las capas de óxidos que pudieran estar presentes en la superficie de las muestras a recubrir y en segundo lugar observar el efecto del acabado superficial en la capacidad de absorción de la radiación electromagnética proveniente del sol de los recubrimientos obtenidos depositados sobre estos sustratos.

#### 5.1.2 Perfilometría mecánica

En la Figura 43 se presentan los perfiles de rugosidad del sustrato con diferentes acabados superficiales y en la Figura 44 un gráfico que representa los valores de rugosidad promedio.



**Figura 43.** Perfiles de rugosidad para el acero al carbono 1018 con diferentes acabados superficiales a) sandblast, b) pulido y c) desbastado.



**Figura 44.** Rugosidad media aritmética de los acabados superficiales del sustrato.

La rugosidad de la superficie ( $R_a$ ) es un parámetro importante ya que proporciona el contacto metálico entre los materiales, lo que a su vez aumenta la resistencia a la fricción, coeficiente de fricción etc. [24]. Los tres acabados superficiales del sustrato de acero al carbono AISI 1018 fueron propuestos con la finalidad de aumentar el anclaje del recubrimiento de Ni-P y además estudiar el efecto del acabado superficial en su respuesta a la corrosión. Es de interés en este trabajo de investigación obtener una superficie con alta capacidad de absorción solar y que a su vez sea resistente al avance del proceso corrosivo.

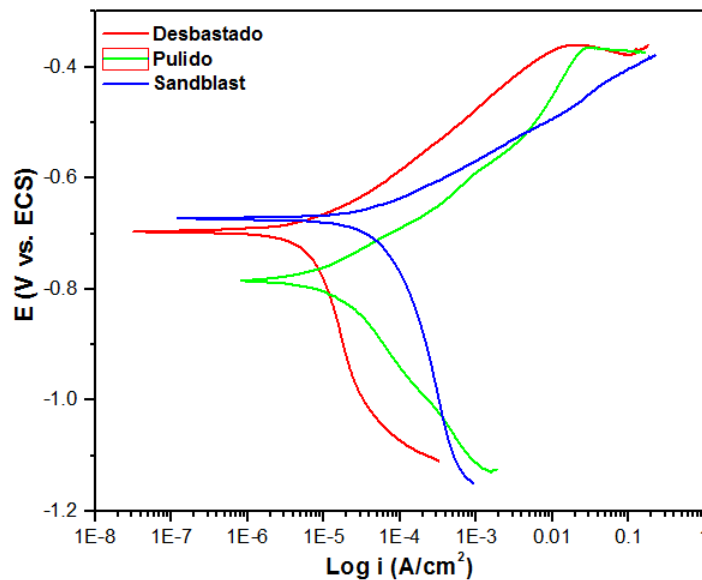
El cálculo del grado de rugosidad de la superficie de un material es muy importante por el hecho de que contribuye en ciertas ocasiones a aumentar algunas propiedades en servicio. En el caso del acero se buscó que la superficie del sustrato tuviera una alta rugosidad con el fin de que desde inicio contara 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, retención y absorción de la radiación proveniente del sol.

En este estudio se utilizó la técnica de perfilometría mecánica para medir la rugosidad del acero con los diferentes acabados. A partir del tratamiento estadístico de los datos obtenidos del perfilómetro se determinó el parámetro de rugosidad promedio ( $R_a$ ). Los perfiles de rugosidad para el acero al carbono AISI 1018 con los diferentes acabados se muestran en la Figura 43 de donde es posible observar el perfil del inciso a correspondiente al acabado sandblast el cual presenta una mayor cantidad de valles y picos y de mayor dimensión que para una superficie pulida y desbastada. La profundidad aproximada de los valles de la muestra con acabado sandblast fue de 23  $\mu\text{m}$  a diferencia de los 0.5  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$  que presentan el acabado pulido de la Figura 43b y el acabado desbastado de la Figura 43c respectivamente.

En la Figura 44 se puede observar un gráfico comparativo de los valores de rugosidad para las tres muestras con diferente acabado superficial siendo de 6.4  $\mu\text{m}$  el valor más grande de rugosidad para el acabado de sandblast seguido del acabado desbastado y pulido con valores muy cercanos de 0.4  $\mu\text{m}$  y 0.1  $\mu\text{m}$  respectivamente.

### 5.1.3 Curvas de polarización

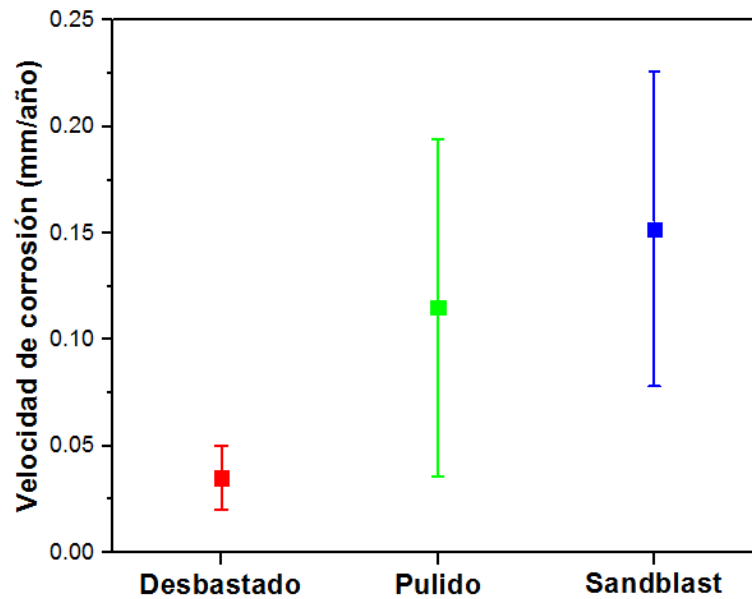
Las curvas de polarización del acero con acabado superficial de sandblast en una solución de NaCl 0.5 M se muestra en la Figura 45. Por comparación, las curvas de polarización para el acabado pulido y desbastado también son mostradas. Las tres curvas no muestran una transición activa-difusiva en el rango de polarización anódica, pero el acero con acabado pulido muestra una corriente de difusión baja y un potencial de corrosión más negativo que los otros dos acabados lo cual puede ser atribuido a la baja rugosidad de su superficie. El potencial y la corriente de corrosión fueron obtenidos a través de los ajustes de las curvas de polarización los cuales se muestran en la Tabla 14. Para el acero con acabado pulido la densidad de corriente de corrosión fue de  $28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , la cual es más grande que para el acero con acabado desbastado y más pequeña para el sandblast con valores en promedio de  $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y  $37 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  respectivamente. Los valores de potencial de corrosión fueron de  $-659 \text{ mV vs. ECS}$  para el acabado pulido y de  $-689 \text{ mV vs. ECS}$  y  $-647 \text{ mV vs. ECS}$  para el desbastado y sandblast respectivamente, el acabado sandblast presenta un valor de potencial de corrosión más positivo. Lo anterior indica que el acero con acabado pulido y desbastado son más resistentes a la corrosión comparado con el acabado sandblast.



**Figura 45.** Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0.5 M para muestras de acero AISI 1018 con diferente acabado superficial.

**Tabla 14.** Parámetros electroquímicos, velocidad de corrosión y resistencia a la polarización del ajuste de curvas de polarización para acero AISI 1018 con tres acabados superficiales.

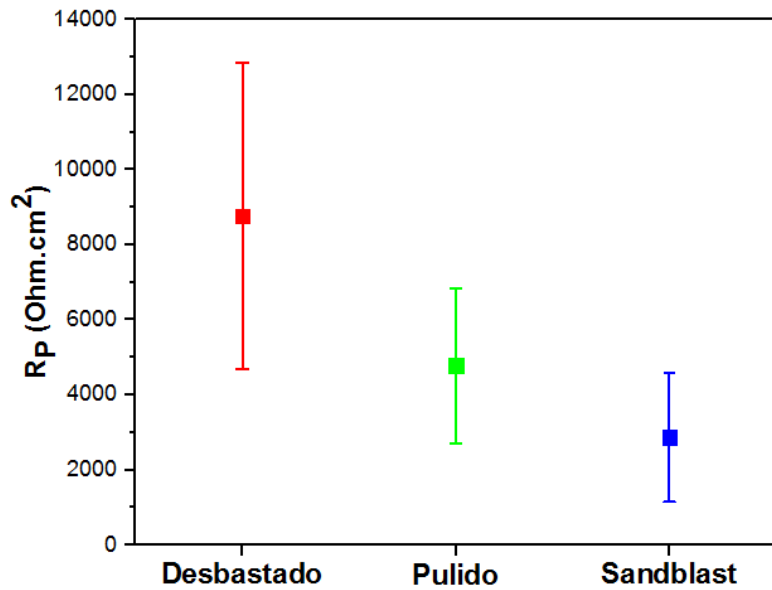
Parámetro	Desbastado	Pulido	Sandblast
$\beta_a$ (mV/década)	100±14	111±11	84±9
$\beta_c$ (mV/década)	341±58	325±204	385±34
$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	9±4	28±20	37±18
$E_{corr}$ (mV vs. ECS)	-689±10	-659±175	-647±35
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.04±0.02	0.12±0.08	0.15±0.07
$R_p$ * área ( $\Omega.cm^2$ )	8771±4084	4782±2064	2870±1721



**Figura 46.** Velocidad de corrosión (mm/año) para diferente acabado superficial del acero AISI 1018.

En la Figura 46 se muestran los valores de velocidad de corrosión para el acero con los diferentes acabados superficiales siendo de 0.15 mm/año, 0.12 mm/año y de 0.04 mm/año para sandblast, pulido y desbastado respectivamente. Estos valores nos indican que el acero con acabado sandblast presenta una velocidad de corrosión más alta que los otros dos como resultado del proceso de degradación al

estar expuesto a una solución de NaCl 0.5 M. Por el contrario la resistencia a la polarización del material con acabado de sandblast disminuye a un valor de 2870  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  comparado con el valor del acabado desbastado de 8771  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  lo cual nos indica la poca resistencia a la corrosión del material con acabado sandblast. En la Figura 47 se muestra un gráfico comparativo de los valores de  $R_p$  obtenidos para los diferentes acabados, como es posible observar en promedio tiende a haber una disminución de la resistencia a la polarización del material con acabado desbastado al sandblast.

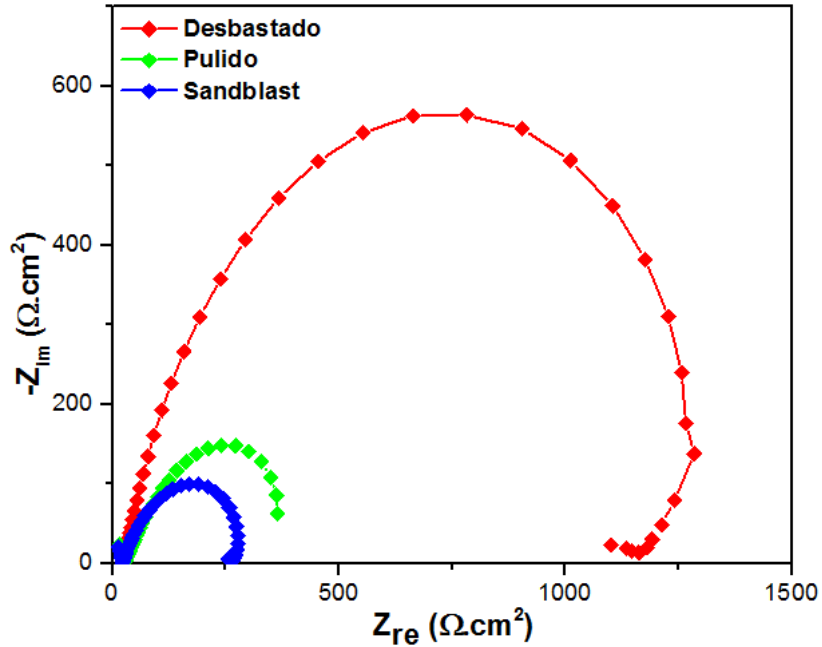


**Figura 47.** Resistencia a la polarización ( $\Omega/\text{cm}^2$ ) para diferente acabado superficial del acero AISI 1018.

### 5.1.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La Figura 48 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos para el acero 1018 con diferente acabado superficial en solución de NaCl 0.5 M. Los diagramas muestran formas similares y diferentes tamaños en todos los casos, revelando que el mismo proceso fundamental ocurre sobre las superficies. Para el acero con acabado pulido y sandblast los valores de resistencia a la transferencia de carga fueron de 424  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  y 238  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  respectivamente. La resistencia a la polarización del acero con acabado desbastado fue alrededor de 919  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Así, el acero con acabado desbastado ofrece una mayor resistencia a la corrosión comparado con los otros

dos acabados. Los tres diagramas de Nyquist mostrados en la Figura 48 son similares, consistiendo de un simple semicírculo en la región de alta frecuencia significando que la reacción es controlada por la carga.



**Figura 48.** Diagramas de Nyquist para acero AISI 1018 con diferente acabado superficial.

Un circuito eléctrico equivalente mostrado en la Figura 51 ha sido utilizado para simular la interface metal/solución y para analizar los diagramas de Nyquist de la Figura 48.

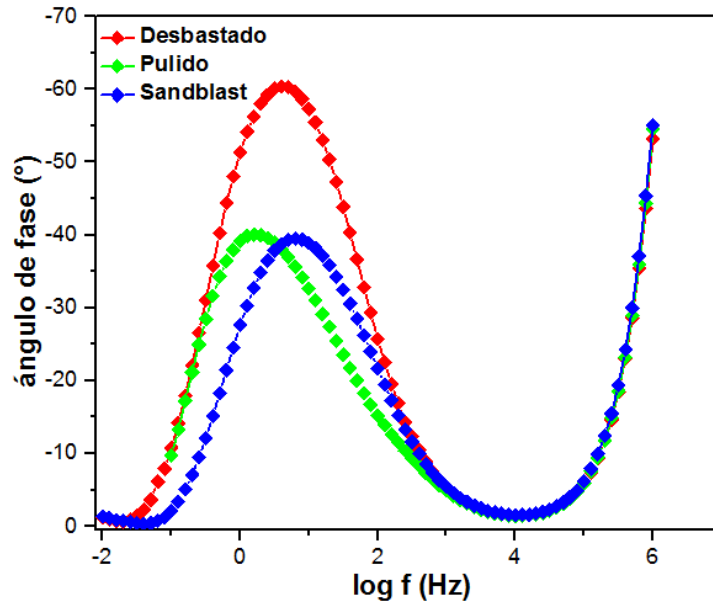
La resistencia a la transferencia de carga  $R_{tc}$  y la capacitancia de la doble capa electroquímica  $C_{dl}$  fueron compiladas en la Tabla 15 con el fin de realizar las comparaciones. La presencia de un simple semicírculo en los diagramas de Nyquist indica que el proceso corrosivo de estas superficies involucra una constante de tiempo la cual puede observarse en la Figura 49.

Los altos valores de la resistencia a la transferencia de carga  $R_{tc}$  para el acero con acabado desbastado, en el rango de  $613 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $1225 \Omega \cdot \text{cm}^2$  implican una mayor resistencia a la corrosión que para el acabado pulido y sandblast.

Se tiene un elemento de fase constante (CPE) en el circuito equivalente de la Figura 51. Este es ampliamente usado para explicar heterogeneidades y alguna

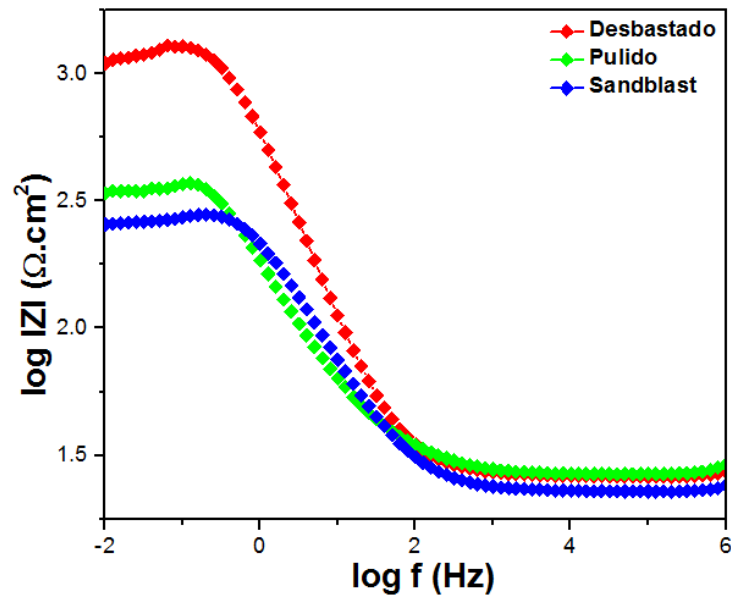


distribución (dispersión) del sistema real. El CPE se parece a un capacitor, puesto que el valor de  $a$  se aproxima a 1 en nuestros experimentos. Tal circuito sugiere un proceso de corrosión uniforme que se está desarrollando en el acero con los tres diferentes acabados.



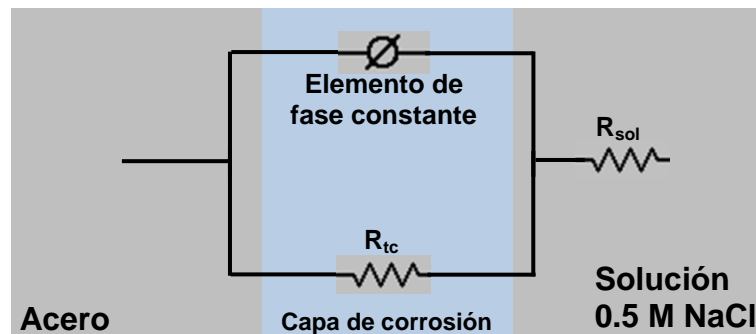
**Figura 49.** Diagramas de Bode representación log f vs. Ángulo de fase para diferentes acabados superficiales del acero AISI 1018.

La constante de tiempo que se muestra en la Figura 49 y que aparece a bajas frecuencias refleja las características de la resistencia a la transferencia de carga. Con el fin de lograr un ajuste más flexible de los resultados obtenidos por la técnica, el elemento de fase constante (CPE, designado como Q) fue usado en lugar de una capacitancia pura. La admitancia del CPE ( $Y-Q(\omega)$ ) puede ser expresada como:  $Y-Q(\omega) = Y_0(j\omega)^n$  donde  $j$  es el número imaginario y  $\omega$  es la frecuencia angular.  $Y_0$  y  $n$  son definidos como la constante de la admitancia y el exponente empírico del CPE respectivamente. El parámetro  $n$  es generalmente aceptado como la medida de la rugosidad superficial el cual tiene un valor en el rango de 0 y 1. Este muestra la no-idealidad del bucle capacitivo observado en los diagramas de Nyquist [212].



**Figura 50.** Diagramas de Bode representación log f vs. Log |Z| para diferente acabado superficial de acero AISI 1018.

En las Figuras 49 y 50 se muestran los diagramas en representación de Bode para el acero con los tres acabados superficiales de donde se pueden observar dos tipos de comportamientos: a bajas frecuencias un comportamiento resistivo y a altas frecuencias un comportamiento netamente capacitivo con un ángulo de fase aproximado a  $40^\circ$  y a  $60^\circ$  respectivamente, debido a que se tiene solamente la contribución de la resistencia del electrolito y la capacitancia de la doble capa electroquímica, aunque esta última no es ideal.



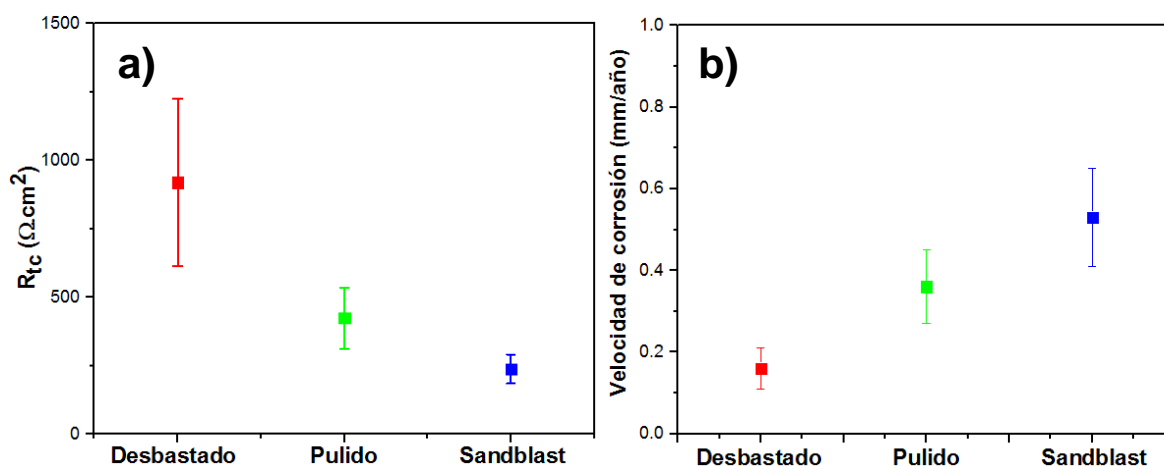
**Figura 51.** Circuito eléctrico equivalente con una capa de corrosión sobre la superficie de acero AISI 1018 en contacto con una solución 0.5 M de NaCl.

Un ángulo de 40° y 60° nos indica la heterogeneidad de las superficies debido a la exposición directa con el medio agresivo [64].

**Tabla 15.** Parámetros electroquímicos, resistencia del electrolito y resistencia a la transferencia de carga obtenidos del ajuste de diagramas de Nyquist para acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales.

Parámetro	Desbastado	Pulido	Sandblast
$R_{sol}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	25±1	25±1	22±0.1
$R_{tc}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	919±306	424±112	238±53
$Y_0$ (S*s <sup>a</sup> )	4e-4±2e-4	1e-3±7e-4	6e-4±2e-4
a	0.9±0.04	0.8±0.09	0.8±4e-3
$\beta_a$ (mV/década)	100±14	111±11	84±9
$\beta_c$ (mV/década)	341±58	325±204	385±34
$i_{corr}$ (μA/cm <sup>2</sup> )	39±12	88±23	129±29
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.2±0.1	0.4±0.1	0.5±0.1

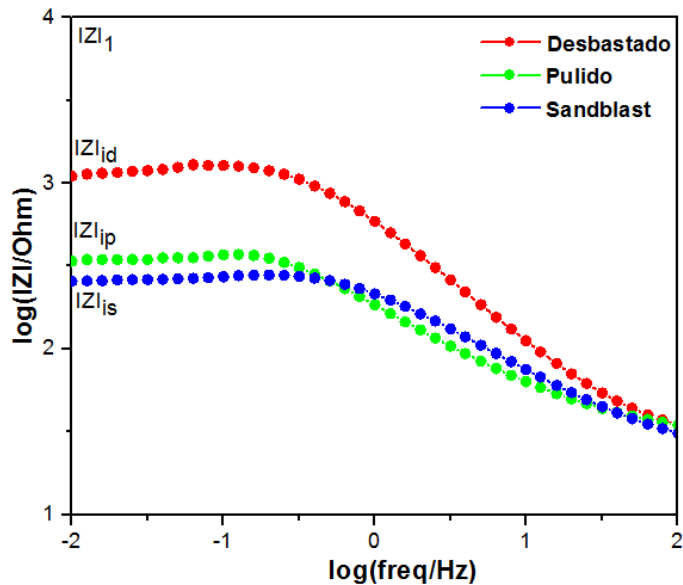
Los valores de  $Y_0$  de las muestras estudiadas son pequeños, mientras que aquellos relacionados a la  $R_{tc}$  son grandes indicando que el acero con acabado desbastado tiene una buena resistencia a la corrosión.



**Figura 52.** a) Resistencia a la transferencia de carga y b) velocidad de corrosión para el acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales.

En la Figura 52a se puede observar una clara tendencia de la disminución de la resistencia a la transferencia de carga de un valor de  $919 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para acero con acabado desbastado a un valor de  $238 \Omega \cdot \text{cm}^2$  lo cual nos indica que la superficie con acabado desbastado tiene muy poca resistencia para presentar un proceso avanzado de corrosión uniforme. Por el contrario en la Figura 52b se muestra que los valores de velocidad de corrosión aumenta hasta un valor de  $0.5 \text{ mm/año}$  aproximadamente para el acero con acabado sandblast a diferencia del acabado desbastado con un valor de  $0.2 \text{ mm/año}$ , lo anterior concuerda con la conclusión obtenida de la Figura 52a situando al material con acabado desbastado con características más resistentes a la corrosión que el material pulido y con sandblast.

De acuerdo a la magnitud de los diagramas de Bode, es posible estimar la extensión del daño del sustrato. Cualquier variación de las regiones capacitivas y resistivas en el dominio de altas y bajas frecuencias o en el parámetro  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  puede ser explicada en términos de daño. Se ha propuesto una metodología para el cálculo del daño de una superficie de acuerdo a la relación de la región resistiva y la región capacitiva especificada por la frecuencia del punto de rompimiento. La Figura 53 ilustra esquemáticamente de una superficie intacta y con daño.



**Figura 53.** Representación esquemática de la determinación del índice de daño de la superficie ( $LDI_1$  y  $LDI_2$ ) de acero AISI 1018 usando resultados de impedancia.

La relación del área bajo la curva de los diagramas de Bode para una muestra dañada (incluye dos partes  $AC_i$  y  $AR_i$ , correspondientes a las regiones capacitivas y resistivas) al área de una muestra intacta ( $AC_1$ ) se ha cuantificado como un nuevo parámetro por la definición de índice de desprendimiento (LDI) [213]:

$$LDI_1 = \left( 1 - \left( \frac{AC_i + AR_i}{AC_1} \right) \right) \times 100$$

Basado en la magnitud de la impedancia a baja frecuencia  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ ,  $LDI_2$  se define como:

$$LDI_2 = \left( 1 - \left( \frac{|Z_i|}{|Z_1|} \right)_{0.01\text{Hz}} \right) \times 100$$

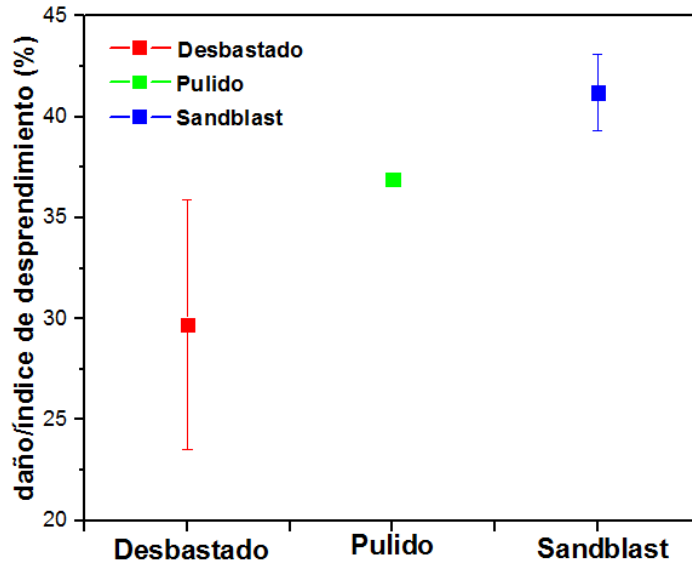
Donde  $|Z_i|$  y  $|Z_1|$  son las magnitudes de la impedancia de las muestras dañadas e intacta en 10 mHz, respectivamente. Los valores de impedancia y de LDI para cada acabado superficial se muestran en la Tabla 16. Los subíndices d, p y s de LDI representan al acero desbastado, pulido y sandblast respectivamente.

**Tabla 16.** Valores de impedancia obtenidos del diagrama de Bode a 0.01 Hz e índices de desprendimiento para acero AISI 1018 con diferente acabado superficial.

Parámetro	Resultado
$ Z_1 $	4
$ Z_{id} $	$2.82 \pm 0.24$
$ Z_{ip} $	$2.53 \pm 7.07e-3$
$ Z_{is} $	$2.34 \pm 0.08$
$LDI_d$	$29.7 \pm 6.2 \%$
$LDI_p$	$36.9 \pm 0.1 \%$
$LDI_s$	$41.2 \pm 1.9 \%$

Valores de LDI para el acero con diferentes acabados superficiales fueron calculados y la correspondiente tendencia está mostrada en la Figura 54. Esta Figura muestra valores de LDI de 30%, 37% y 41% para el acabado desbastado, pulido y sandblast respectivamente. Estos valores indican una clara tendencia del

daño de la superficie mayor con acabado sandblast a comparación de los otros dos. La corrosión del sustrato es más pronunciada en el caso de la superficie con acabado sandblast con un porcentaje de 41%. Estos resultados están de acuerdo con el análisis obtenido de los espectros de impedancia y los correspondientes datos obtenidos de los ajustes.



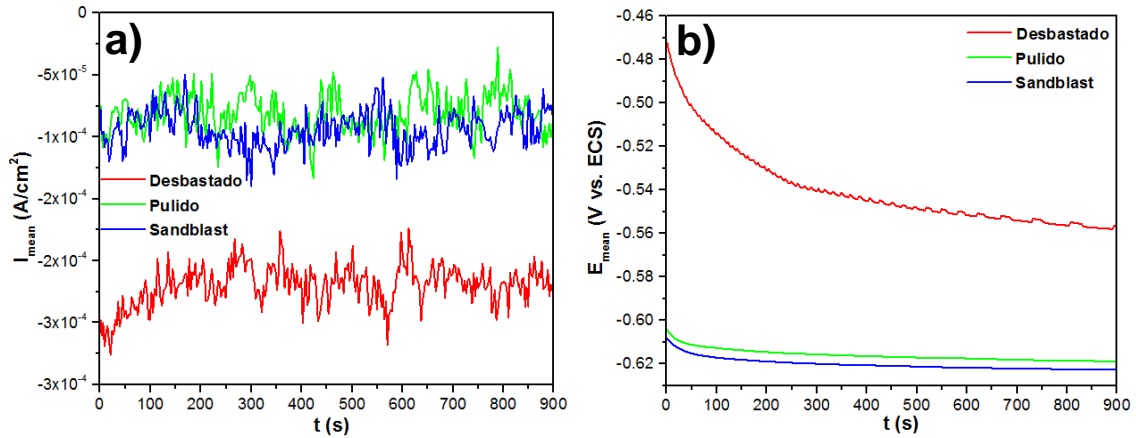
**Figura 54.** Variación del índice de daño de la superficie calculado como una función del acabado superficial del acero AISI 1018.

### 5.1.5 Ruido Electroquímico

Con el fin de demostrar mejor la naturaleza y el significado de la remoción de la tendencia, un ejemplo de datos de potencial y corriente antes y después de eliminar la tendencia se muestra en la Figura 55 y 56 respectivamente.

En la Figura 55 como se mencionó anteriormente se muestran las series de tiempo en corriente y potencial para acero con diferentes acabados superficiales de donde es posible observar una diferencia importante, en la Figura 55a correspondiente a los valores de la corriente para el acabado sandblast las corrientes son más grandes a comparación con los otros dos acabados. En el caso de la serie de tiempo en potencial se observa una tendencia similar a la descrita anteriormente sin embargo en este caso el potencial se vuelve menos negativo para el caso del acabado desbastado. Lo anterior da un indicio de la resistencia de esta superficie a

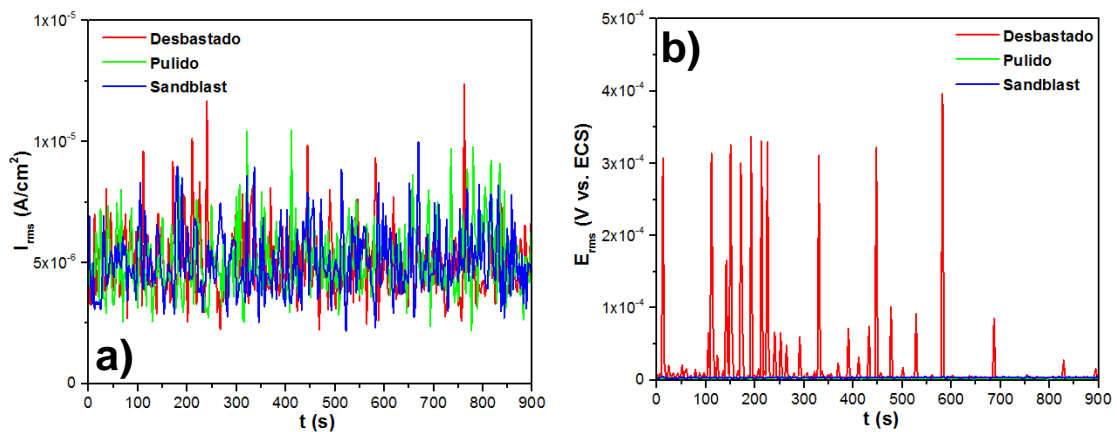
la corrosión al estar expuesta a una solución de NaCl 0.5 M. En la Figura 55a un gran número de transitorios en corriente son observados, lo cual indica que la corrosión por picaduras está iniciando en una etapa muy temprana de inmersión. Debido a la naturaleza estocástica de la corrosión por picaduras, la señal en potencial no puede ser uniforme, y la densidad de corriente de los transitorios debe cambiar con el tiempo. La variación de la velocidad de iniciación de la picadura con el tiempo puede depender del material y del ambiente [215].



**Figura 55.** Series de tiempo en corriente y potencial sin remoción de tendencia para acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales.

La Figura 56 muestra las series de tiempo en corriente y potencial de acero al carbono con tres acabados superficiales expuesto a una solución de NaCl 0.5 M para una duración de 900 s. En la Figura 56a se muestra la presencia de una gran cantidad de transitorios en corriente siendo los de un valor más grande de corriente los ocurridos en un tiempo de 762 s, 411 s y 669 s para acero desbastado, pulido y sandblast. En el caso de los transitorios en potencial se muestra en la Figura 56b una gran cantidad de ellos, aquellos que representan un valor máximo de potencial ocurren en tiempos de 582 s para acero desbastado y sandblast y en 255 s para pulido. La forma de un transitorio está relacionada con la cinética local del proceso de corrosión asociado. En el caso de corrosión por picaduras, las características de los transitorios reflejan directamente los procesos que ocurren en las picaduras asociadas. La identificación de un transitorio individual se facilita en los casos en

que sólo un transitorio está presente en la señal de ruido electroquímico, o de lo contrario cuando las picaduras no surgen simultáneamente y consecuentemente sus transitorios asociados no se superponen como es el caso que presentan los materiales evaluados en el presente estudio ya que al tratarse del mismo se espera que presenten un comportamiento similar asociado a la cantidad y forma de los transitorios obtenidos en potencial y corriente. Para los transitorios tanto en potencial como en corriente se observa que la amplitud aumenta gradualmente lo cual refleja la fase de crecimiento metaestable de una picadura. Posteriormente, una caída rápida en el transitorio de corriente indica una rápida repasivación y una disminución lenta de la magnitud del transitorio de potencial (es decir, una recuperación lenta del valor de potencial en la dirección positiva) lo cual está asociado con la lenta descarga de la capacitancia interfacial [214]. En la Figura 56a y 56b se muestran diferentes tipos de transitorios presentes en las series de tiempo en corriente y potencial siendo este posible hecho asociado a las diferencias en los acabados del acero ya que todas las condiciones de las pruebas fueron idénticas.

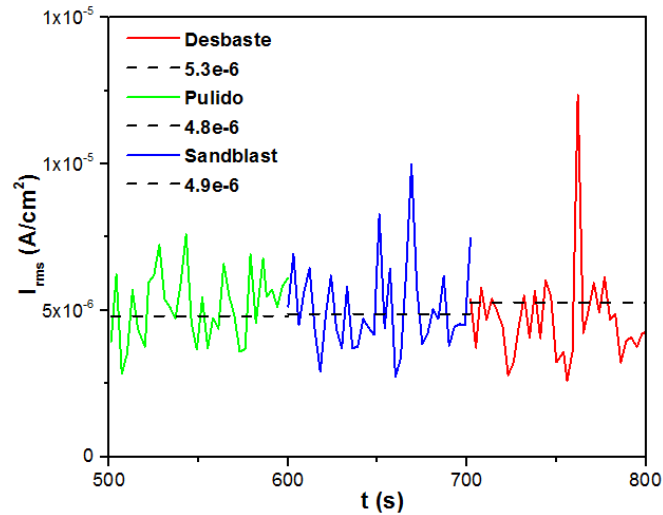


**Figura 56.** a) Serie de tiempo en corriente y b) serie de tiempo en potencial con remoción de la tendencia para un acero AISI 1018.

La Figura 56a muestra transitorios de corriente traslapados, en el que la amplitud y la duración pueden verse afectadas por la superposición de los transitorios de corriente originales. Típicamente y como en este estudio, se observa un gran



número de transitorios de corriente superpuestos para corrosión localizada, lo que hace difícil analizar las señales de ruido electroquímico en el dominio del tiempo.



**Figura 57.** Influencia del proceso catódico sobre la medición del ruido electroquímico en corriente para un acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales.

La Figura 57 muestra algunos transitorios de corriente donde es posible observar con mayor detalle aquel transitorio con una mayor amplitud. La línea punteada azul representa el intercepto de la corriente después de haber realizado regresión lineal de la serie de tiempo en corriente. Aparentemente, el transitorio consta de dos partes: un pico positivo y un pico negativo, correspondientes a la corriente anódica y catódica liberada desde la superficie del acero, respectivamente. Los transitorios observados indican la nucleación de las picaduras [215]. Los picos negativos son causados por reacción catódicas asociadas a la reducción del oxígeno que se encuentra en la solución preparada en contacto con las superficies.

En la mayoría de los casos, la reacción de reducción no es lo suficientemente rápida para consumir todas las especies procedentes de la oxidación del metal, haciendo que la mayor parte de la carga generada se utilice para recargar la película capacitiva. Por lo tanto, la recuperación lenta de los transitorios de potencial es causada por el proceso de descarga capacitiva, mientras que los transitorios en corriente reflejan los procesos de iniciación, crecimiento y repasivación de las picaduras.

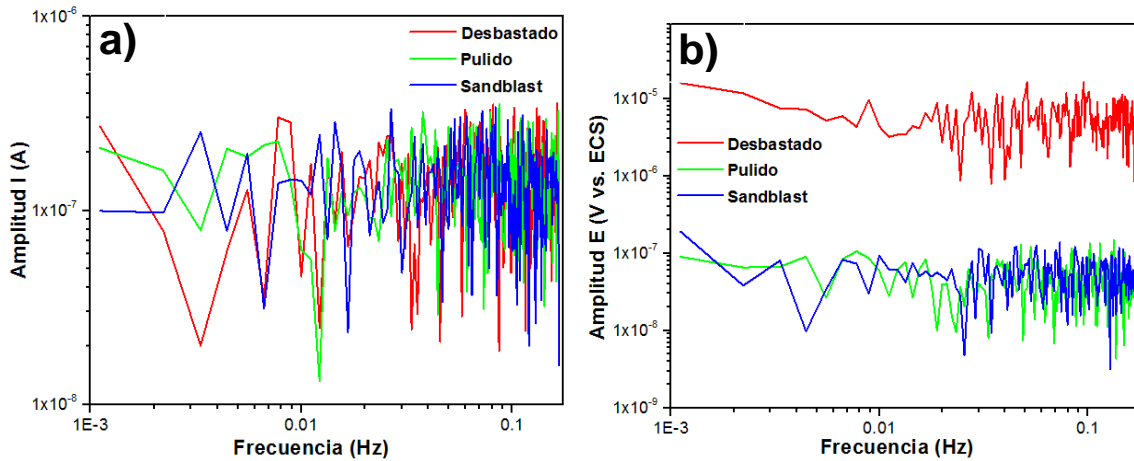
**Tabla 17.** Parámetros electroquímicos y resistencia al ruido electroquímico para acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales.

Parámetro	Desbastado	Pulido	Sandblast
$I_{\text{mean}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	-233±19	-112±43	-86±12
$E_{\text{mean}}$ (mV vs. ECS)	-562±34	-569±67	-625±6
$I_{\text{rms}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	5±0.04	5±0.07	5.1±0.02
$E_{\text{rms}}$ ( $\mu\text{V}$ vs. ECS)	9±9	3±0.4	4±0.2
$R_n$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	2157±1013	2250±2525	422±105
$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	20±10	40±50	70±20
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.08±0.04	0.3±0.03	0.3±0.07
Índice de localización ( $I_L$ )	0.08±9e-3	0.2±0.03	0.2±0.06

Una oscilación periódica con valores alrededor de -233  $\mu\text{A}$ , -112  $\mu\text{A}$  y -86  $\mu\text{A}$  para el parámetro  $I_{\text{mean}}$  y de -562 mV, -569 mV y -625 mV para  $E_{\text{mean}}$  para acero con acabado desbastado, pulido y sandblast respectivamente en NaCl 0.5 M se pueden observar en la Tabla 17. Los valores anteriores de  $I_{\text{mean}}$  y  $E_{\text{mean}}$  nos indican la corriente y potencial promedio de las oscilaciones que se presentan en las series de tiempo en corriente y en potencial los cuales nos dan un indicio acerca de la amplitud de los transitorios presentes en el acero con diferente acabado superficial. La desviación estándar en corriente y en potencial definida por los parámetros  $I_{\text{rms}}$  y  $E_{\text{rms}}$  los cuales se muestran en la Tabla 17 es un parámetro directo para medir la magnitud de las fluctuaciones en la señales de ruido electroquímico, la desviación de la corriente fue de 5  $\mu\text{A}$  y para el potencial se encontró en un rango de 3  $\mu\text{V}$  a 9  $\mu\text{V}$ . Lo anterior nos revela que la magnitud de las fluctuaciones de ruido tanto en corriente como en potencial no tuvo una variación significativa al modificar el acabado superficial del acero.

El método óptimo para la estimación de los espectros de potencia sigue siendo algo controversial, pero muchos investigadores consideran que los métodos de transformada de Fourier son definitivos, se ha utilizado una variante del método de

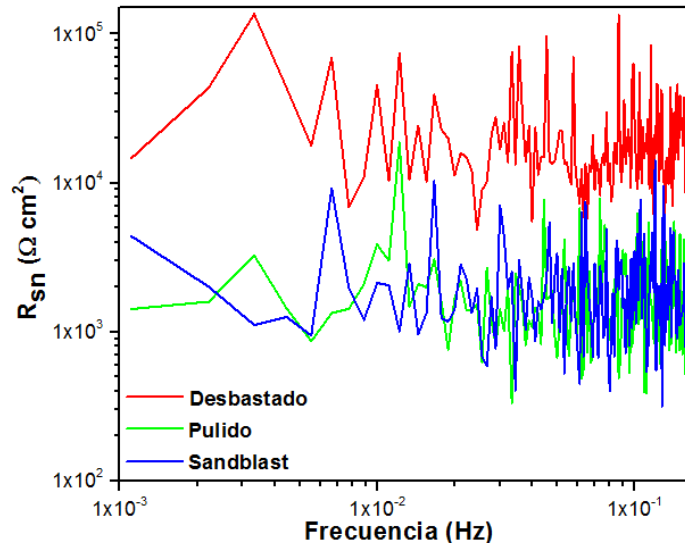
Welch, en la que los segmentos del registro de tiempo se transforman en espectros de potencia y los resultados se promedian con el fin de reducir la dispersión inherente en una transformada de Fourier de la señal de ruido. Para  $M$  puntos de datos en cada segmento individual del registro de tiempo, la transformada de Fourier da  $M/2$  compartimentos de frecuencia, que van desde la frecuencia de Nyquist,  $f_s/2$ , hasta  $f_s/M$ , con un espaciado uniforme en el espacio de frecuencia lineal [216].



**Figura 58.** Densidad del espectro de potencia (PSD) de a) corriente y de b) potencial para acero AISI 1018 con diferente acabado superficial.

La Figura 58 presenta los PSD de potencial y corriente que se obtuvieron para tres muestras de acero con diferente acabado superficial. Se puede observar en la Figura 58b que el espectro de potencial presenta un incremento en el nivel de ruido en el rango de alta frecuencia para el acabado desbastado. El espectro en corriente de la Figura 58a también presenta un comportamiento similar pero con un comportamiento independiente del acabado a partir de 0.01 Hz. En las densidades espectrales de potencial se observa que las resistencias de las muestras son diferentes para el caso del acabado desbastado en comparación con el acabado pulido y sandblast. De la Figura 58 puede observarse también que las frecuencias de corte son iguales en todos los casos tanto en los espectros de potencial y de corriente a una frecuencia aproximada de 0.01 Hz, este efecto anterior puede deberse a que la diferencia relativa entre los tamaños de los transitorios no es muy

importante y por lo tanto no hay una contribución energética global de los transitorios que pudiera permitir una diferencia importante en los espectros o en la amplitud de las señales. PSD en potencial y corriente muestran un área plana en un valor de frecuencia que va de  $1e-3$  a  $0.01$  Hz. La pendiente del potencial en altos rangos de frecuencia es decir mayor a  $0.01$  Hz es de cero al igual que en el PSD de la corriente. Lo anterior muestra fluctuaciones de una apariencia y tendencias similares. Se observan amplias fluctuaciones en el PSD de corriente y potencial en el rango de frecuencia entre  $0.01$  y  $1$  Hz, lo que podría estar asociado con procesos de corrosión. Un gran número de sistemas necesitan hacer un énfasis en el análisis de los datos de ruido, no solo en el dominio del tiempo sino que también en el dominio de la frecuencia con el fin de extraer información mecánica. Los datos en el dominio del tiempo pueden ser transferidos al dominio de la frecuencia usando algoritmos de transformadas rápidas de Fourier como se realizó en la Figura 58. Las gráficas de densidad espectral de potencia fueron usadas para calcular la resistencia espectral de ruido  $R_{sn}$ .



**Figura 59.** Resistencia espectral de ruido ( $R_{sn}$ ) en función de la frecuencia para acero AISI 1018 con tres acabados superficiales.

La resistencia espectral de ruido ( $R_{sn}$ ) o impedancia de ruido espectral se define como la raíz cuadrada del PSD de potencial entre el PSD de corriente a una

frecuencia particular. Lo anterior tiene la dimensión de resistencia como una función de la frecuencia (Figura 59). La resistencia al ruido espectral se ha relacionado con la impedancia electroquímica equivalente de los electrodos, que proporciona información sobre la velocidad de corrosión.

Los espectros de impedancia de ruido correspondientes a la Figura 59 presentan pendientes similares ruidosas ( $1/f$ ) y valores de  $R_{sn}$  entre  $1e4$  y  $1e5 \Omega.cm^2$  para acero desbastado y de  $1e3$  a  $1e4 \Omega.cm^2$  para los otros dos acabados en todo el rango de frecuencia. Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión toma lugar y permanece durante todo el tiempo en el que las muestras están en contacto con la solución de NaCl 0.5 M.

**Tabla 18.** Resistencia al ruido electroquímico calculada ( $R_n$ ), Resistencia al ruido espectral ( $R_{sn}$ ) y  $|Z|_{0.01Hz}$  para acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales.

<b>Parámetro</b>	<b>Desbastado</b>	<b>Pulido</b>	<b>Sandblast</b>
<b><math>R_n (\Omega.cm^2)</math></b>	2157±1013	<b>2250±2525</b>	<b>422±105</b>
<b><math>R_{sn} (\Omega.cm^2)</math></b>	<b>4659±4882</b>	<b>4020±1443</b>	<b>2070±28</b>
<b><math> Z _{0.01 Hz} (\Omega.cm^2)</math></b>	<b>726±371</b>	<b>303±94</b>	<b>228±40</b>

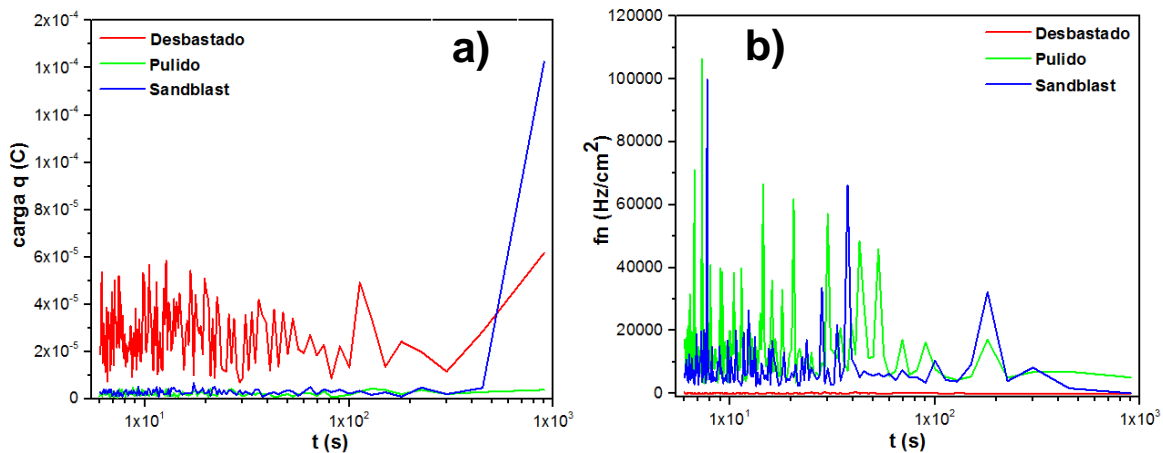
La Tabla 18 muestra valores de  $R_{sn}$  obtenidos de los espectros de potencia,  $R_n$  del análisis estadístico de los tiempos registrados y el módulo de impedancia obtenido a una frecuencia de 0.01 Hz de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Los valores de  $R_n$  para el acabado desbastado y pulido son muy similares y se encuentran dentro del mismo orden de magnitud, sin embargo para el acero sandblast se observa una disminución importante de  $R_n$  hasta  $422 \Omega.cm^2$ . Lo anterior también ocurre al obtener los valores de  $R_{sn}$ , para el acero con sandblast disminuye hasta  $2070 \Omega.cm^2$  a comparación del acero desbastado con un valor superior a los  $4500 \Omega.cm^2$ . En el caso de los valores del módulo de impedancia tomados a una frecuencia de 0.01 Hz se puede observar que todas las mediciones tienen la misma orden de magnitud y no hay una diferencia significativa entre los tres diferentes acabados. Entre los tres diferentes parámetros obtenidos para

realizar la comparación se puede observar que los valores entre  $R_n$  y  $R_{sn}$  son muy parecidos para cada acabado y se tiene la misma tendencia a disminuir sus valores para el acabado sandblast, sin embargo lo anterior no ocurre con el módulo de impedancia, lo anterior puede asociarse a que los métodos para la obtención de cada parámetro son diferentes y particularmente en el último se toma a un solo valor de frecuencia correspondiente a 0.01 Hz [213].

Otra aproximación para obtener datos útiles del análisis del ruido electroquímico es la teoría del ruido de tiro, que se basa en la suposición de que las señales de ruido en corriente pueden considerarse como paquetes de carga. Aplicando algunas suposiciones restrictivas, la carga de cada evento electroquímico  $q$  y la frecuencia de evento  $f_n$  se pueden obtener a partir de las señales de ruido de potencial y corriente, usando las siguientes ecuaciones [217]:

$$q = \frac{\sqrt{\Psi_E} \sqrt{\Psi_I}}{B}, \quad f_n = \frac{B^2}{\Psi_{EA}}$$

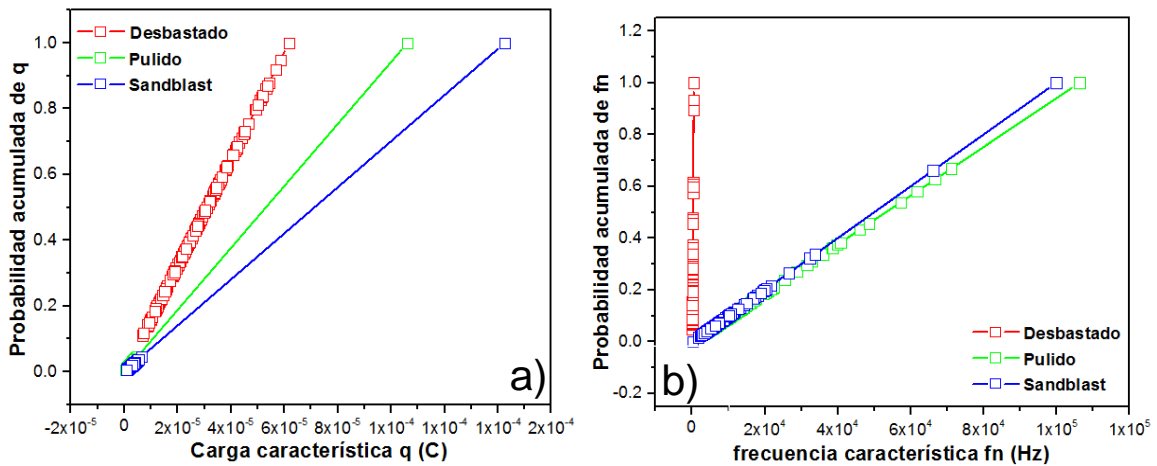
Donde  $\Psi_E$  y  $\Psi_I$  son los valores PSD del ruido de potencial y corriente,  $B$  es el coeficiente de Stern-Geary y al área expuesta del electrodo. La carga  $q$  da una indicación de la masa de metal perdida en el evento, mientras que  $f_n$  provee información acerca de la frecuencia de estos eventos.



**Figura 60.** Ruido de disparo: a) gráfica de carga ( $q$ ) vs. tiempo, (b) Frecuencia de eventos electroquímicos ( $f_n$ ) vs. tiempo para acero AISI 1018.

En la Figura 60a se muestra un gráfico de tiempo contra carga de donde es posible observar las diferencias en cuanto a los valores alcanzados de carga de los diferentes acabados superficiales. La carga del acabado desbastado se aproxima a  $4e-5$  C, mientras que para el acabado pulido y sandblast esta carga está alrededor de  $1e-5$  C. El valor de carga indica la magnitud del evento individual, en el estudio de las muestras con diferente acabado superficial los valores de carga son pequeños por lo cual son determinables para identificar el proceso de corrosión localizada. También es posible identificar de la Figura 60 tres etapas. Una primera etapa de alta actividad electroquímica caracterizada por carga instantánea alta hasta aproximadamente 50 s. Una segunda etapa que se caracteriza por una muy pequeña disminución de carga y con una alta actividad electroquímica hasta  $1e2$  s y una tercera etapa donde la actividad electroquímica disminuye. Las etapas descritas anteriormente pudieran estar asociadas a la formación de una pequeña capa de óxido al finalizar los 900 s que duró la prueba en donde funciona de cierta manera como una capa protectora que hace que disminuya de manera significativa el avance del proceso corrosivo.

Se puede lograr la identificación del tipo de corrosión evaluando el valor de  $f_n$  de la Figura 60b. Se pueden confirmar dos diferentes mecanismos ocurriendo en una sola etapa, eventos de baja y alta frecuencia durante todo el tiempo que duró la prueba. Es interesante notar que la corrosión localizada está asociada a valores de  $f_n$  relativamente bajos. En el caso de las tres muestras de acero con diferente acabado superficial se pueden observar eventos electroquímicos de alta y baja frecuencia lo que nos indica que se trata de dos mecanismos de corrosión que tienen lugar en la superficie, un valor grande de  $f_n$  es indicativo de que muchos eventos están ocurriendo y que por lo tanto que la corrosión es probablemente uniforme. Por el contrario, un bajo valor de  $f_n$  indica un proceso localizado. Los tres acabados superficies muestran valores diferentes de  $f_n$ , sin embargo la forma de las gráficas es similar por lo que podemos asociar a que están ocurriendo estos dos fenómenos de naturaleza electroquímica.

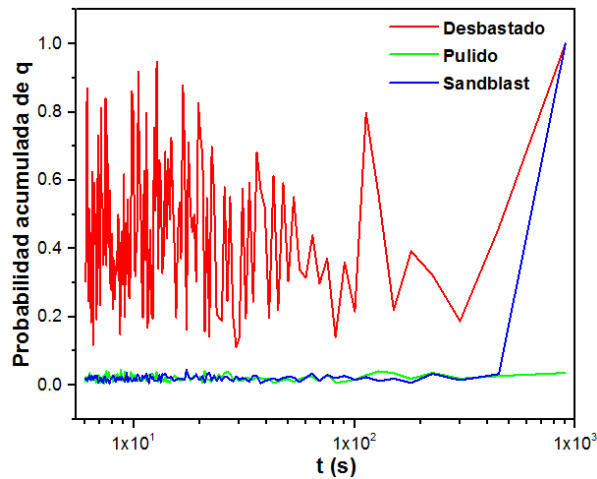


**Figura 61.** Gráficas de probabilidad acumulada de a)  $q$  y b)  $f_n$  para acero AISI 1018.

La probabilidad acumulada,  $F(f_n)$  y  $F(q)$  de la Figura 61 se estimó mediante una aproximación de rango promedio para cada experimento. En la Figura 61a es posible observar los valores de carga para una serie de eventos electroquímicos, en el caso del acabado sandblast los valores de carga van del orden de  $1e-5$  C hasta  $1e-4$  C, sin embargo la mayor cantidad de evento se presentan en valores de carga muy pequeños lo cual se asocia a procesos localizados, lo anterior también ocurre para el caso del acabado pulido. Para el acero desbastado los valores de carga oscilan entre  $1e-5$  C a  $6e-5$  C valores menores a los presentados por los otros acabados asociados a procesos localizados, sin embargo existe una diferencia importante ya que la cantidad de eventos electroquímicos asociados a los valores de carga en esos rangos se distribuyen de manera uniforme, dando un indicativo de que los eventos electroquímicos ocurridos se manifiestan en diferentes valores de carga durante la duración del experimento.

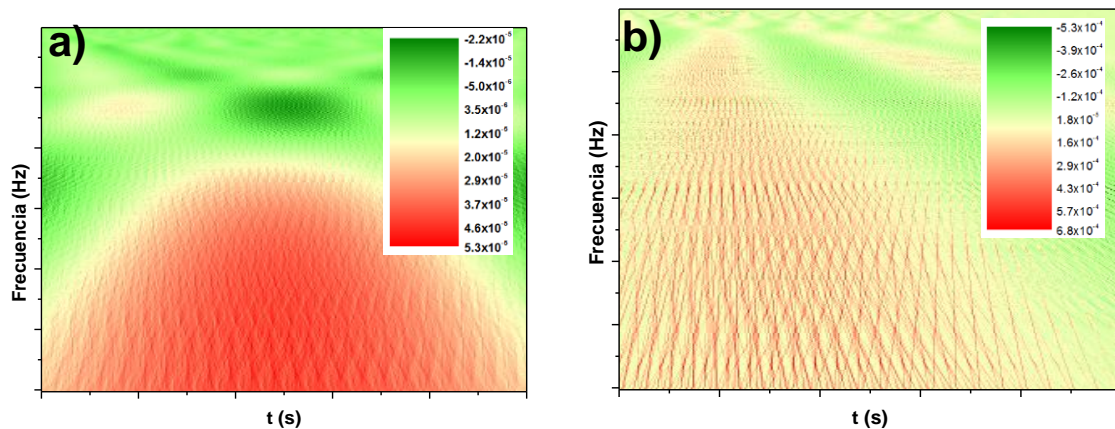
En la Figura 61b se muestran las frecuencias características en donde ocurren los eventos electroquímicos siendo para el acabado desbastado a frecuencias muy bajas donde se manifiestan los procesos localizados. Para el acabado sandblast la mayoría de eventos ocurren en un rango de frecuencias de  $1e4$  Hz a  $4e4$  Hz, mientras que para el acabado pulido hasta de  $1e4$  Hz hasta  $8e4$  Hz. Lo anterior está asociado a un proceso de corrosión uniforme pero en ciertos valores de frecuencia.





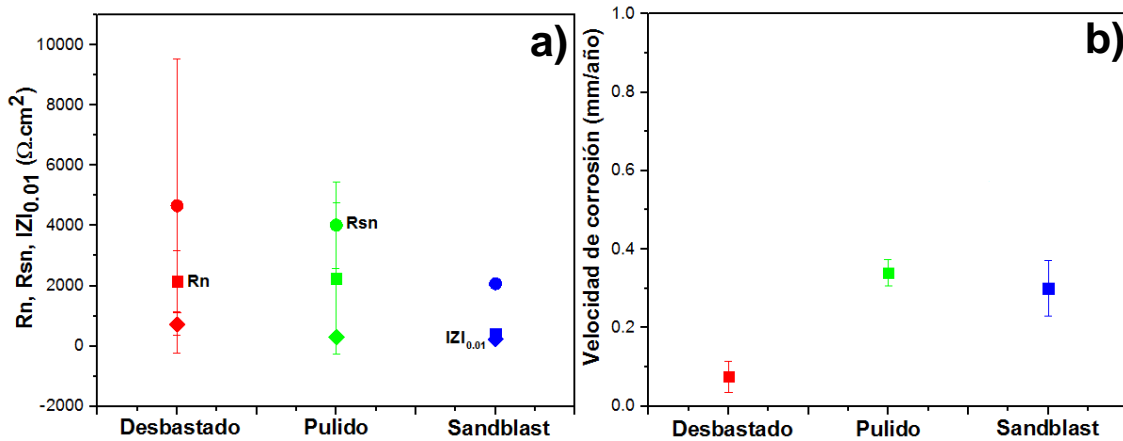
**Figura 62.** Gráfica de carga acumulada vs. tiempo para acero AISI 1018.

La Figura 62 muestra un gráfico de tiempo contra la probabilidad acumulada de la carga, este tipo de gráficos nos puede permitir conocer las etapas en la que se da el proceso corrosivo por la acumulación de eventos electroquímicos que se están llevando a cabo en un tiempo determinado y con un determinado valor de carga. Para las muestras de acero con diferente acabado superficial se puede observar una etapa continua de inicio y mantenimiento del proceso corrosivo, lo anterior debido a que prácticamente en el rango de tiempo de la prueba la cantidad de eventos fue importante con valores de carga considerables.



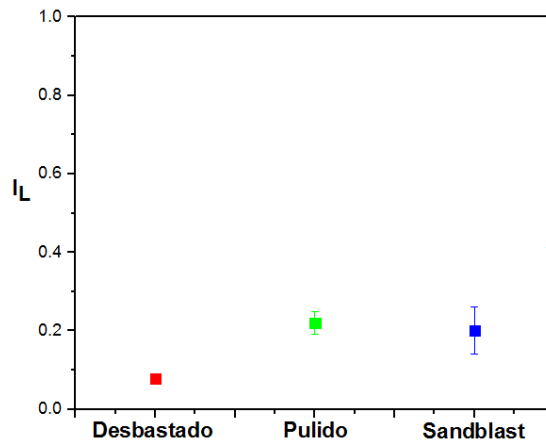
**Figura 63.** Espectro en el dominio de la frecuencia obtenido mediante Wavelet (Morlet-Wavelet, número de onda =6) a) corriente, b) potencial.

En los últimos años, el uso de la técnica de Wavelet ha ganado un considerable interés por sus importantes ventajas para el análisis de las señales de ruido electroquímico, ya que permite la localización simultánea con una buena resolución de las frecuencias contenidas en la señal. La Figura 63 muestra precisamente la buena localización de frecuencias alcanzada mediante el análisis de un espectro de ruido electroquímico con Wavelet.



**Figura 64.** a) Variación de  $R_n$ ,  $R_{sn}$  y  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  y b) Variación de la velocidad de corrosión; como una función del acabado superficial del acero AISI 1018.

La Figura 64a muestra la variación de los parámetros obtenidos de resistencia al ruido, la resistencia espectral de ruido y el módulo de impedancia, bajo diferentes métodos y dos técnicas electroquímicas. Como puede observarse, hay una diferencia significativa entre los valores obtenidos por impedancia con respecto a la técnica de ruido electroquímico y se observa una tendencia de presentar un valor menor de  $R_n$  y  $R_{sn}$  para un acabado sandblast. Sin embargo en el caso del módulo de impedancia no se observa una diferencia que se asocie a los acabados superficiales. En la Figura 64b se muestra un gráfico de variación de la velocidad de corrosión en función del acabado superficial, la velocidad a la corrosión fue obtenida a partir de la técnica de ruido electroquímico. La velocidad de corrosión para el acero pulido y sandblast no muestran una diferencia significativa sin embargo si lo es en el caso del acabado desbastado el cual exhibe una velocidad de corrosión de 0.08 mm/año.



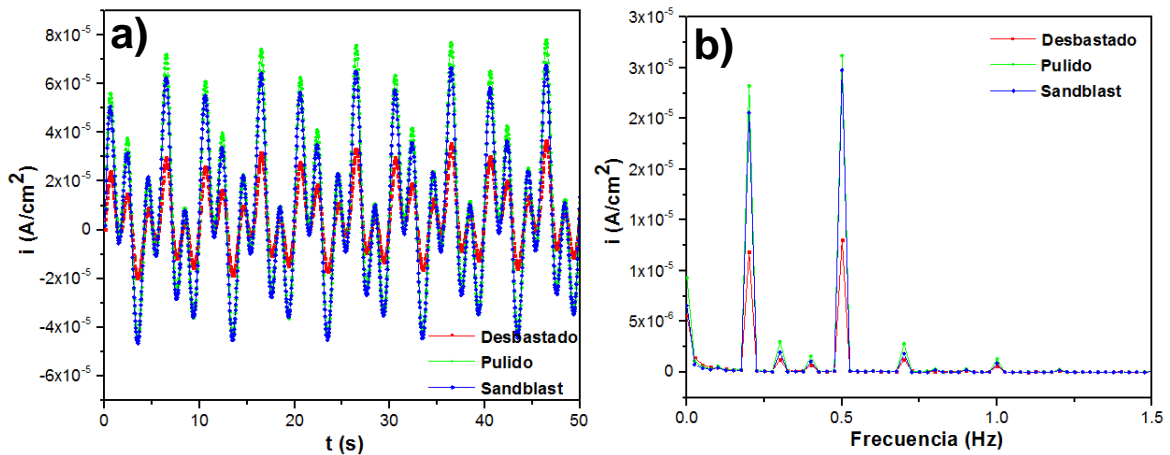
**Figura 65.** a) Variación del índice de localización como una función del acabado superficial de acero AISI 1018.

Los procesos de corrosión localizada tienen en particular respuestas para la técnica de ruido electroquímico. Muchos procesos corrosivos se desarrollan a través de eventos transitorios independientes, los cuales pueden ser estudiados. A partir de las series de tiempo se obtuvieron los índices de localización. Mediante el valor obtenido del índice de localización se puede saber el tipo de corrosión que tuvo lugar en una muestra sometida a la técnica de ruido electroquímico, siendo de 0.1 a 1 localizada, de 0.01 a 0.1 corrosión mixta y de 0.001 a 0.01 corrosión generalizada o pasiva. En la Figura 65 se muestra una diferencia significativa entre el valor del índice de localización para el acero desbastado y el acero con los otros dos acabados. En base a los índices de localización, para el acero con acabado desbastado la corrosión es mixta, mientras que para el pulido y sandblast el proceso de corrosión asociado es el localizado, aunque debe tomarse en cuenta que los porcentajes de error en las mediciones nos ponen en la frontera entre corrosión mixta y localizada.

Debido a la discusión realizada previamente a partir de los valores de  $q$  y de  $f_n$  con ayuda de los espectros PSD concuerda la información por el hecho de que se asocian tanto procesos de corrosión uniforme y localizada a las tres superficies probadas.

### 5.1.6 Modulación de frecuencia electroquímica (EFM)

Varias técnicas electroquímicas están disponibles para determinar la velocidad de corrosión, tales como resistencia a la polarización lineal (LPR), extrapolación de Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Las técnicas de LPR y EIS requieren el valor de B para calcular la velocidad la velocidad de corrosión de la resistencia a la polarización  $R_p$  de acuerdo a la ecuación  $i=B/R_p$ . La medición por extrapolación de Tafel consume tiempo y daña la superficie del electrodo debido a la polarización sobre un amplio rango de potencial. Comparada con las tres técnicas arriba mencionadas, la técnica EFM puede determinar rápidamente el valor de corriente de corrosión sin el conocimiento previo de las pendientes de Tafel, y con solo una pequeña señal de polarización [205].



**Figura 66.** a) gráfico de tiempo vs. corriente y b) espectro de la respuesta en corriente obtenido con EFM para acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales.

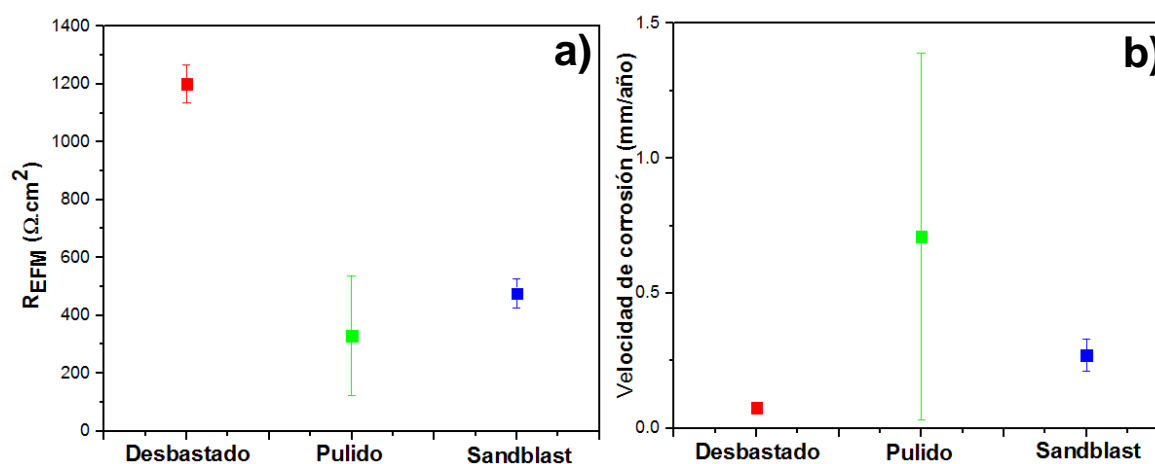
La respuesta en corriente contra el tiempo que se muestra en la Figura 66a se convirtió al espectro de amplitud por el programa con transformada rápida de Fourier (FFT) (Figura 66b). Los parámetros electroquímicos  $i_{corr}$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  y  $R_{EFM}$  que se muestran en la Tabla 19 se calcularon de acuerdo con los picos de corriente en las frecuencias de intermodulación.

Los datos de la Figura 66b asumen que la reacción catódica está bajo control de activación.

**Tabla 19.** Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de modulación de frecuencia electroquímica para acero AISI 1018 con diferentes acabados superficiales.

Parámetro	Desbastado	Pulido	Sandblast
$\beta_a$ (V/década)	0.08±3e-3	0.2±0.1	0.1±0.01
$\beta_c$ (V/década)	0.2±0.03	0.23±0.05	0.2±0.03
$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	19±0.3	175±166	65±15
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.08±1e-3	0.7±0.7	0.3±0.1
$R_{EFM}$ * área ( $\Omega.cm^2$ )	1201±65	329±208	476±51
Factor de causalidad (2)	1.9±0.1	1.7±0.5	2±0.03
Factor de causalidad (3)	3.2±0.7	3.2±0.1	3.2±0.1

En la Tabla 19 se puede observar que los valores de  $i_{corr}$  y las pendientes de Tafel difieren significativamente por la diferencia en acabado superficial del acero. Los factores de causalidad CF(2) y CF(3) son cercanos a sus valores teóricos de 2 y 3, respectivamente. La resistencia a la polarización o  $R_{EFM}$  llamada así en el presente trabajo puede observarse que disminuye su valor de 1201  $\Omega.cm^2$  para un acero con acabado desbastado hasta 476  $\Omega.cm^2$  para el sandblast.



**Figura 67.** a) Variación de  $R_{EFM}$  y b) Variación de la velocidad de corrosión; como una función del acabado superficial del acero AISI 1018.

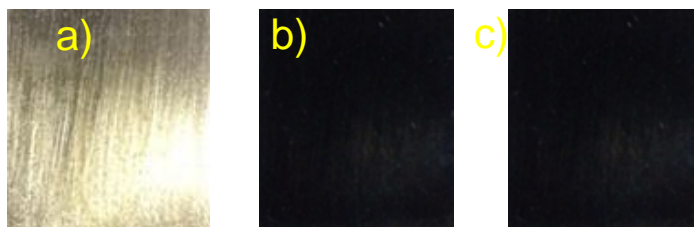
En la Figura 67a se muestra un gráfico de la variación de la Resistencia a la polarización para cada una de las muestras de acero al carbono analizadas con

diferente acabado superficial. La superficie con acabado desbastado exhibe un valor importante de  $R_{EFM}$  con respecto a las otras dos. En la Figura 67b la velocidad de corrosión para el acero desbastado es pequeña en comparación con la de acero pulido aunque este último presenta una variación importante entre las mediciones.

## 5.2 Recubrimientos Ni-P

### 5.2.1 Recubrimientos Ni-P vía electroless

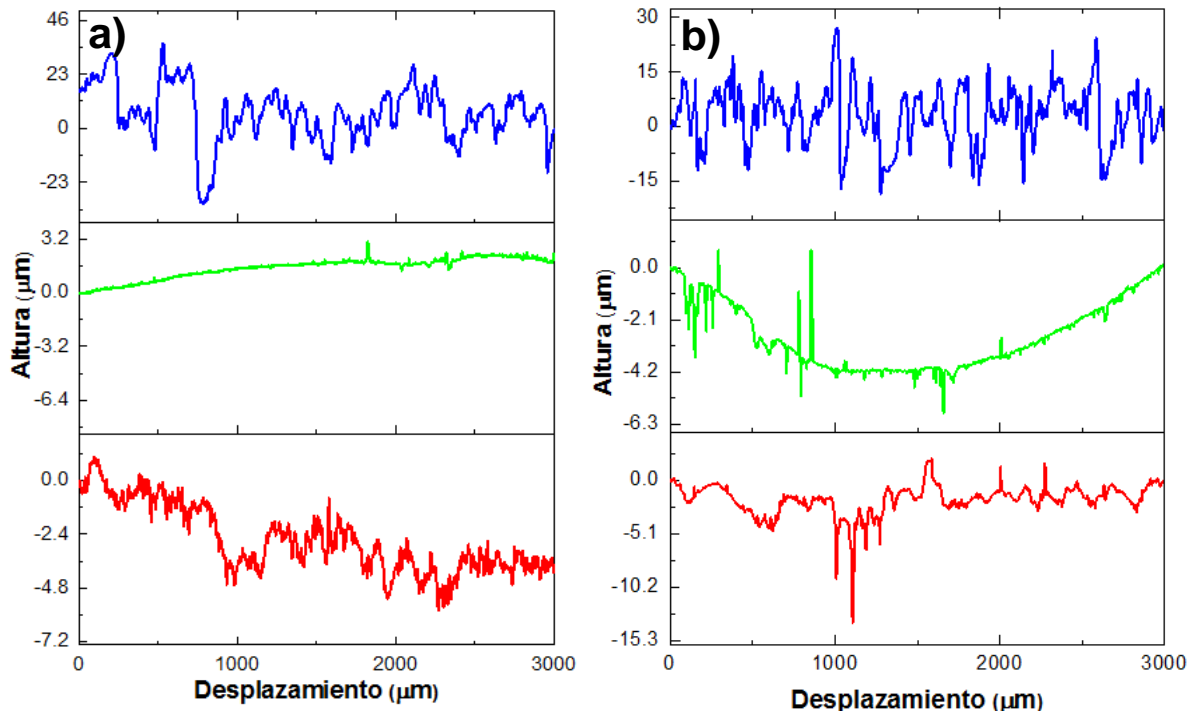
En la Figura 68 se muestran fotografías de los diferentes recubrimientos obtenidos. El recubrimiento Ni-P se muestra en la Figura 68a, el recubrimiento Ni-P después de ser atacado con ácido nítrico por 40 s se muestra en la Figura 68b y el recubrimiento Ni-P negro de doble capa se muestra en la Figura 68c.



**Figura 68.** Recubrimientos a) Ni-P, b) Ni-P negro una capa y c) Ni-P negro de doble capa.

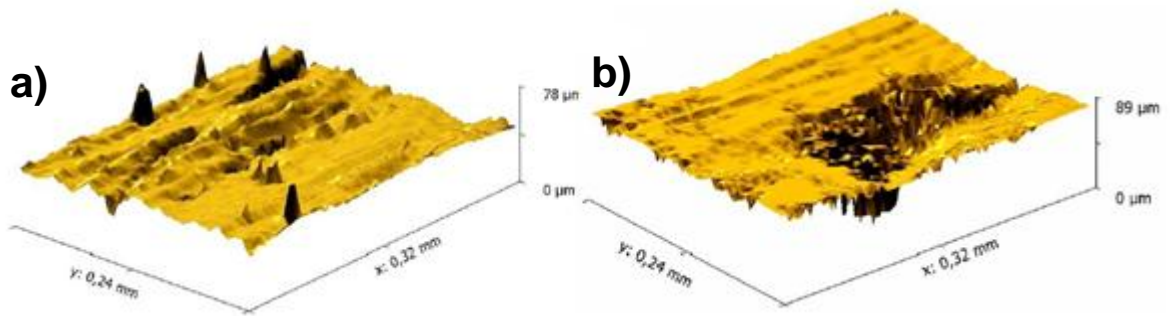
### 5.2.2 Perfilometría Mecánica y Óptica

En la Figura 69 se muestran los perfiles de rugosidad para los recubrimientos Ni-P negros con una y doble capa depositados sobre sustrato de acero al carbono con diferente acabado superficial. En la Figura 69a (línea azul) se pueden observar crestas con una altura máxima de  $23 \mu\text{m}$  y valles con una profundidad de  $16 \mu\text{m}$  en promedio lo cual nos hace identificar a este acabado como el que presenta la mayor rugosidad de los tres el cual corresponde al acabado sandblast. En la misma figura pero el perfil de rugosidad representado por la línea verde correspondiente al acabado pulido se puede observar que presenta una rugosidad muy baja. Para el caso de la superficie con acabado desbastado representado por la línea roja se tiene una profundidad máxima de valles de  $5 \mu\text{m}$  y una altura de  $2 \mu\text{m}$  lo que lo hace ser el acabado con rugosidad intermedia entre los tres.



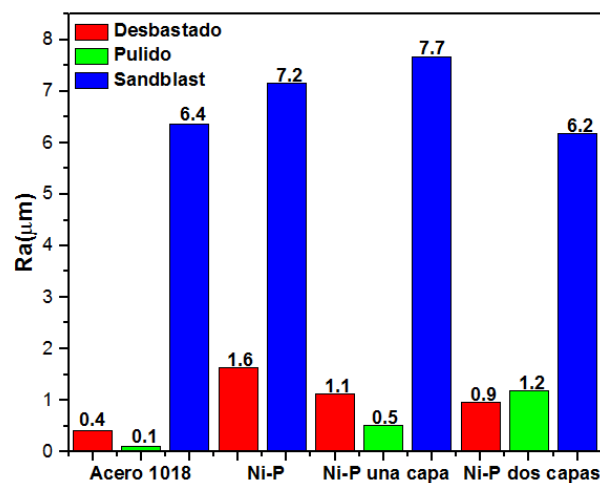
**Figura 69.** Perfiles de rugosidad para muestras de acero AISI 1018 con acabado desbastado (línea roja), pulido (línea verde) y sandblast (línea azul) para a) Ni-P negro una capa y b) Ni-P negro de doble capa.

En la Figura 69b se observan los tres perfiles de rugosidad para los acabados desbastado, pulido y sandblast. El acabado sandblast representado por la línea azul muestra valores de altura y profundidad de crestas y valles de 30 μm y 15 μm aproximadamente lo que lo hace el acabado con mayor rugosidad. Por el contrario el acabado pulido representado por la línea verde muestra valores de 4 μm y 2 μm de altura y profundidad y el acabado desbastado (línea roja) con valores de 5 μm y 10 μm. Lo anterior nos permite identificar al acabado sandblast como el que presenta la mayor rugosidad y al acabado pulido como el de menor rugosidad. Esta condición nos permite seleccionar el acabado sandblast como la mejor opción para poder aumentar la capacidad de absorción de la radiación proveniente del sol para su aprovechamiento como energía térmica.



**Figura 70.** Perfilometría óptica para: a) recubrimiento Ni-P y b) recubrimiento Ni-P negro una capa.

En la Figura 70, perfilometría óptica para un recubrimiento Ni-P y Ni-P negro de una capa son mostrados, con valores de rugosidad de  $0.7 \mu\text{m}$  y  $4.7 \mu\text{m}$  respectivamente. Esto indica que la superficie con ataque ácido tiene un alto relieve de su topografía, lo cual está directamente asociado con su característica óptica de absorción y, por lo tanto, con su color negro. En el caso de la Figura 70a, el área proyectada (área geométrica o área de la superficie plana) fue de  $75.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2$  y  $84.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2$  de área superficial. En el caso de la Figura 70b, el área proyectada fue de  $75.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2$  y  $320.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2$  de área superficial. Lo anterior indica una relación de 1:4.3 veces el área proyectada, y un incremento de 2.8 veces el área superficial causado por el proceso de ennegrecimiento de la superficie.



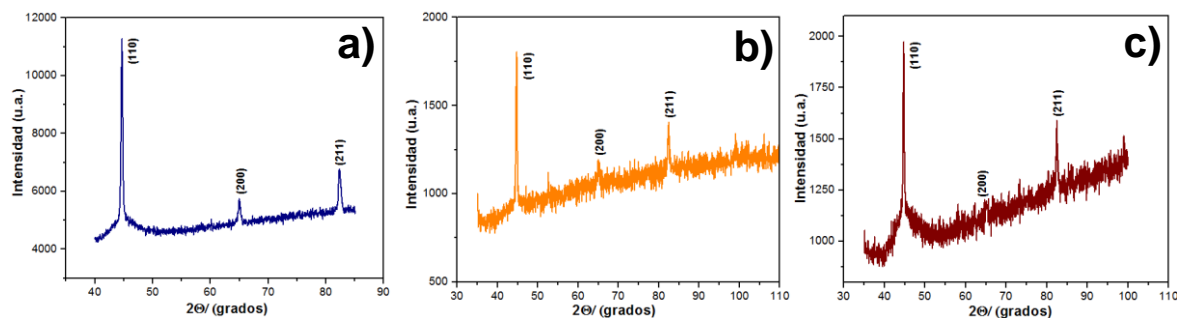
**Figura 71.** Rugosidad media aritmética de cada uno de los materiales con diferentes acabados superficiales.



En la Figura 71 se muestra 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 Ra fue el de acabado sandblast con 6.4  $\mu\text{m}$ , para el recubrimiento de Ni-P el valor más alto de rugosidad lo presentó un acabado superficial de sandblast con 7.2  $\mu\text{m}$ , para el recubrimiento 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 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 con sandblast, buscando con ello una mejor capacidad de absorción solar.

### 5.2.3 Difracción de rayos X

La Figura 72 muestra los espectros de difracción de rayos X para cada uno de los recubrimientos obtenidos en la presente investigación. Al hacer incidir una radiación se genera un patrón característico dependiendo de la naturaleza del material a analizar, el patrón de difracción nos muestra una separación atómica y la disposición de los planos en la red.



**Figura 72.** Difractogramas a) recubrimiento Ni-P, b) Ni-P negro una capa y c) Ni-P negro dos capas con acabado sandblast.

En los difractogramas mostrados en la Figura 72 no se puede observar una diferencia en la aparición de los picos o en su forma debido al acabado superficial

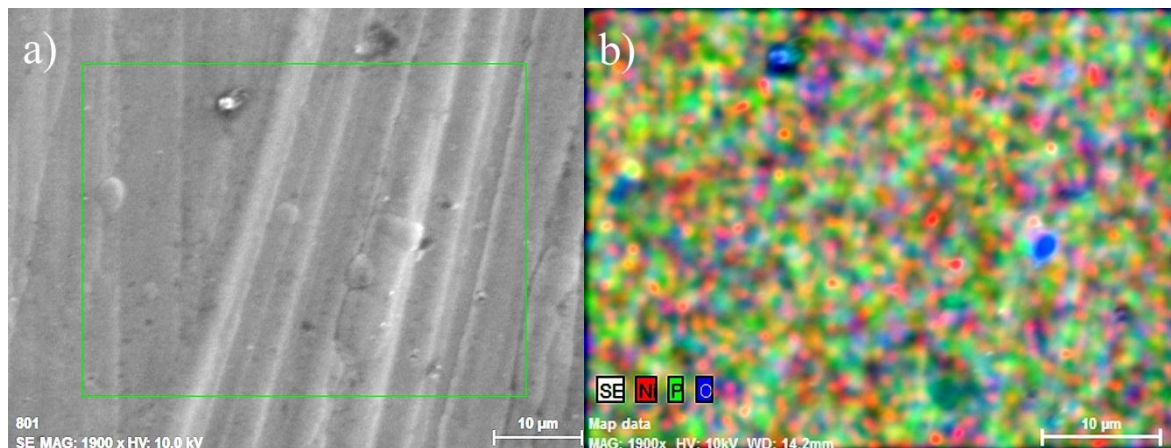
por el hecho de que se trata del mismo material y éste cuenta con una separación atómica y una disposición única de planos en la red.

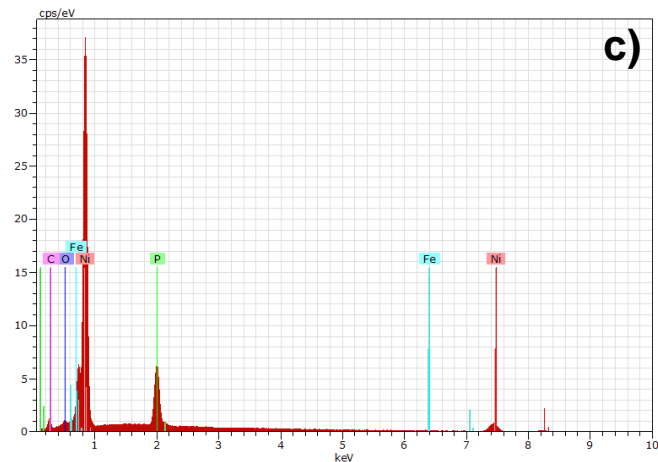
En la Figura 72 se muestran los difractogramas para el recubrimiento Ni-P y Ni-P negros de una y doble capa. Se pueden observar picos de difracción situados en un ángulo determinado los cuales al hacer la comparación con la carta de difracción del hierro correspondían a este, el cual presenta una estructura 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. En el caso de los difractogramas de la Figura 72b y 72c se observa una disminución de la intensidad de los picos y un mayor nivel de ruido lo cual se asocia a la pérdida de la cristalinidad con respecto al recubrimiento de Ni-P.

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

## 5.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido





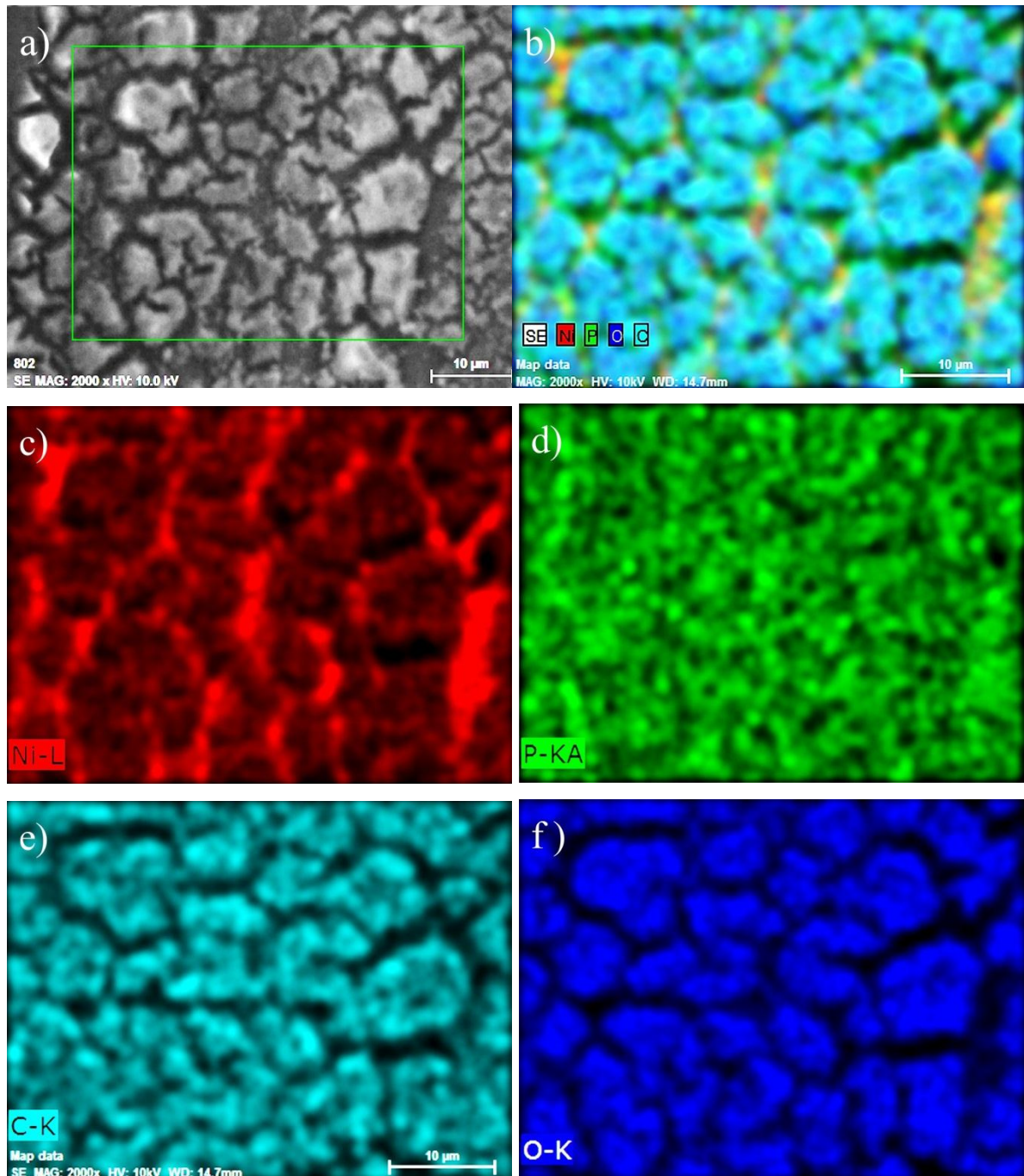
**Figura 73.** a) Morfología obtenida por SEM de un recubrimiento Ni-P, b) Mapeo elemental por EDX de recubrimiento Ni-P y c) espectro EDX del recubrimiento Ni-P.

La Figura 73a muestra una imagen obtenida por SEM del recubrimiento Ni-P obtenido por la técnica electroless. En esta imagen es posible observar una superficie con baja rugosidad y una alta homogeneidad, la cual muestra una morfología similar que otras investigaciones [218]. Las líneas observadas en la imagen son atribuidas al acabado superficial del sustrato.

La Figura 73b muestra un mapeo elemental obtenido por EDX de la distribución de los elementos Ni, P y O, con tonos grises intercalados asociados con la topografía y el área analizada corresponda a la localizada por medio de un rectángulo verde en la Figura 73a. Se observa una distribución aleatoria de los elementos en el recubrimiento de Ni-P, pero en lugares diferentes, algunos de los elementos dominan. Esto significa que en la capa de níquel se puede encontrar una distribución regular de fósforo. Esta condición es requerida para la etapa de ennegrecimiento favorecida por un ataque ácido de la superficie. En la Figura 73c se muestra el análisis por EDX el cual indica la presencia de fósforo y en una cantidad alrededor de 11.3% wt., lo cual como se mencionó en los antecedentes clasifica a este recubrimiento preparado como de alto fósforo [176].

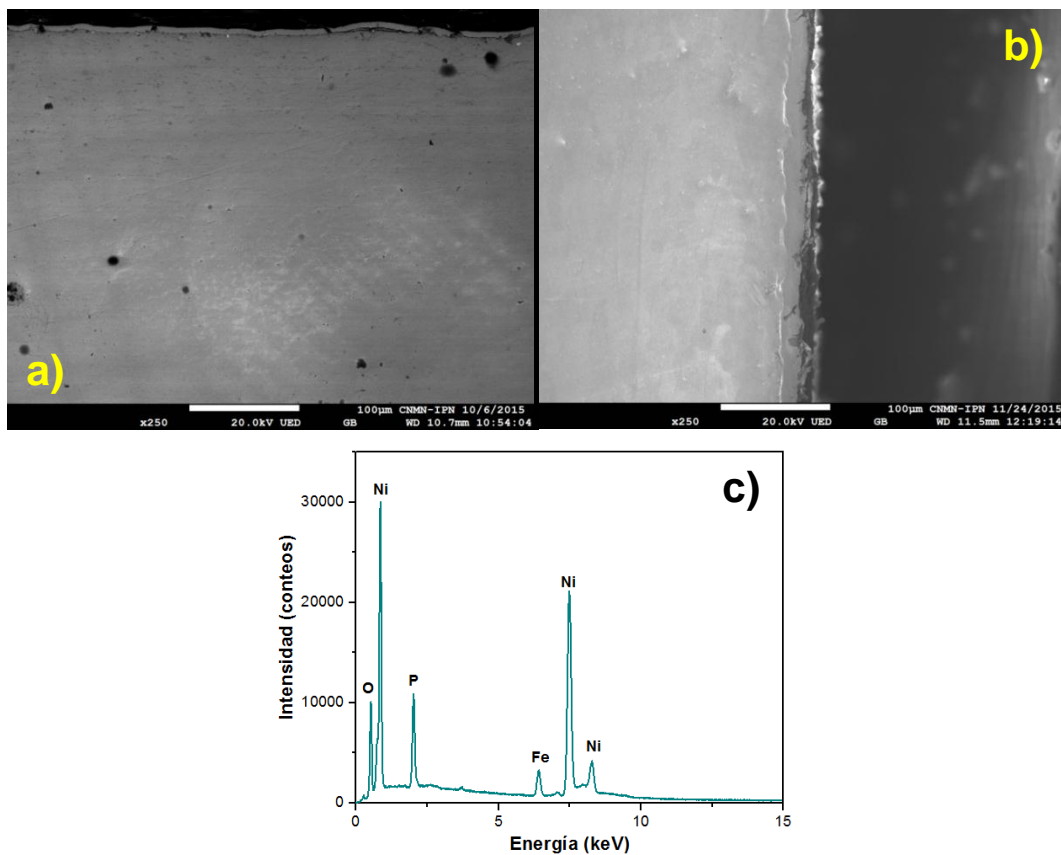
La Figura 74a muestra una imagen SEM de un recubrimiento Ni-P negro, fueron identificadas áreas topográficamente elevadas de 5-10  $\mu\text{m}$ , separadas por grietas de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ . La formación y dimensión de las áreas elevadas y

grietas pueden ser atribuidas al proceso de disolución debido al tratamiento ácido, el cual fue realizado para generar una superficie con acabado negro.



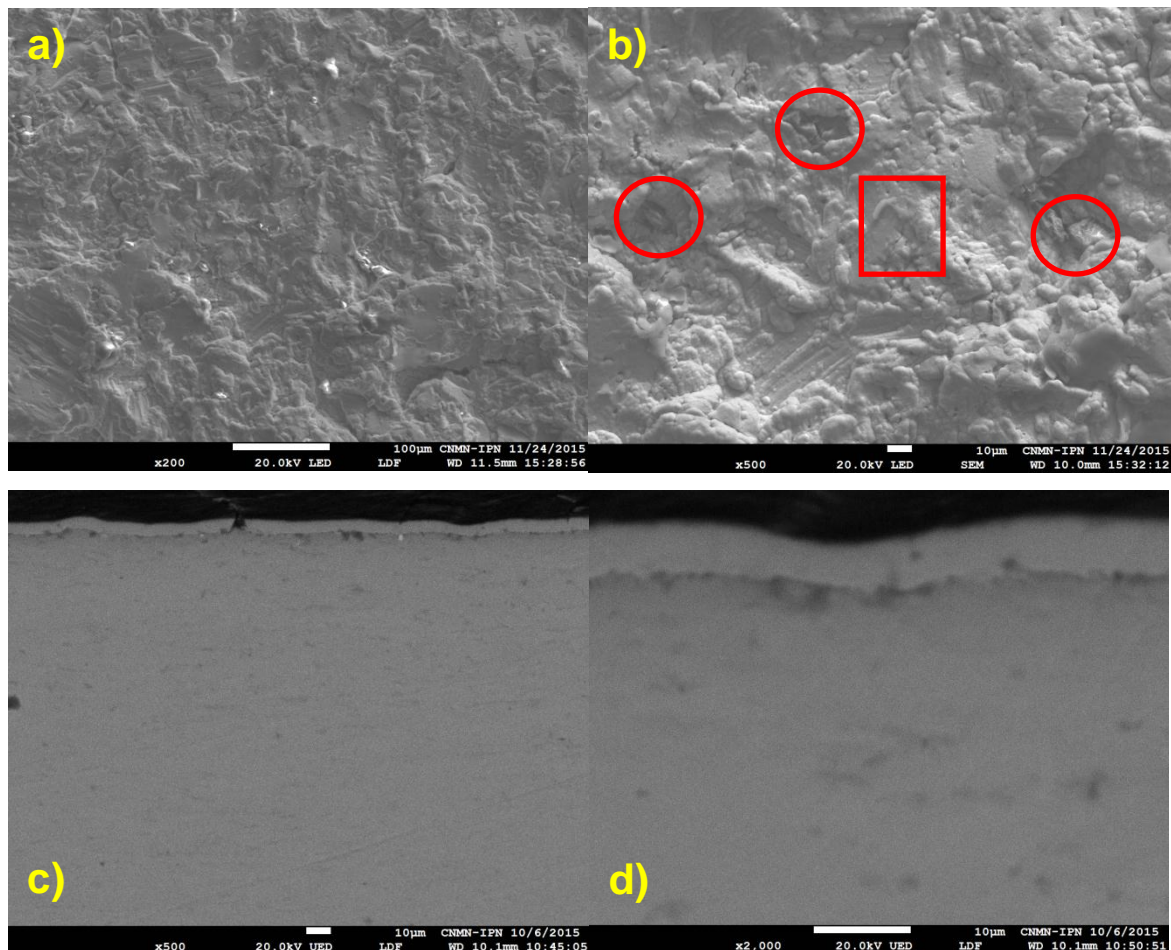
**Figura 74.** a) Morfología obtenida por SEM de recubrimiento Ni-P negro, y mapeo elemental por EDX correspondiente a: b) imagen multi-elemental, c) mapa de Ni, d) mapeo de P, e) mapeo de C, y f) mapeo de O.

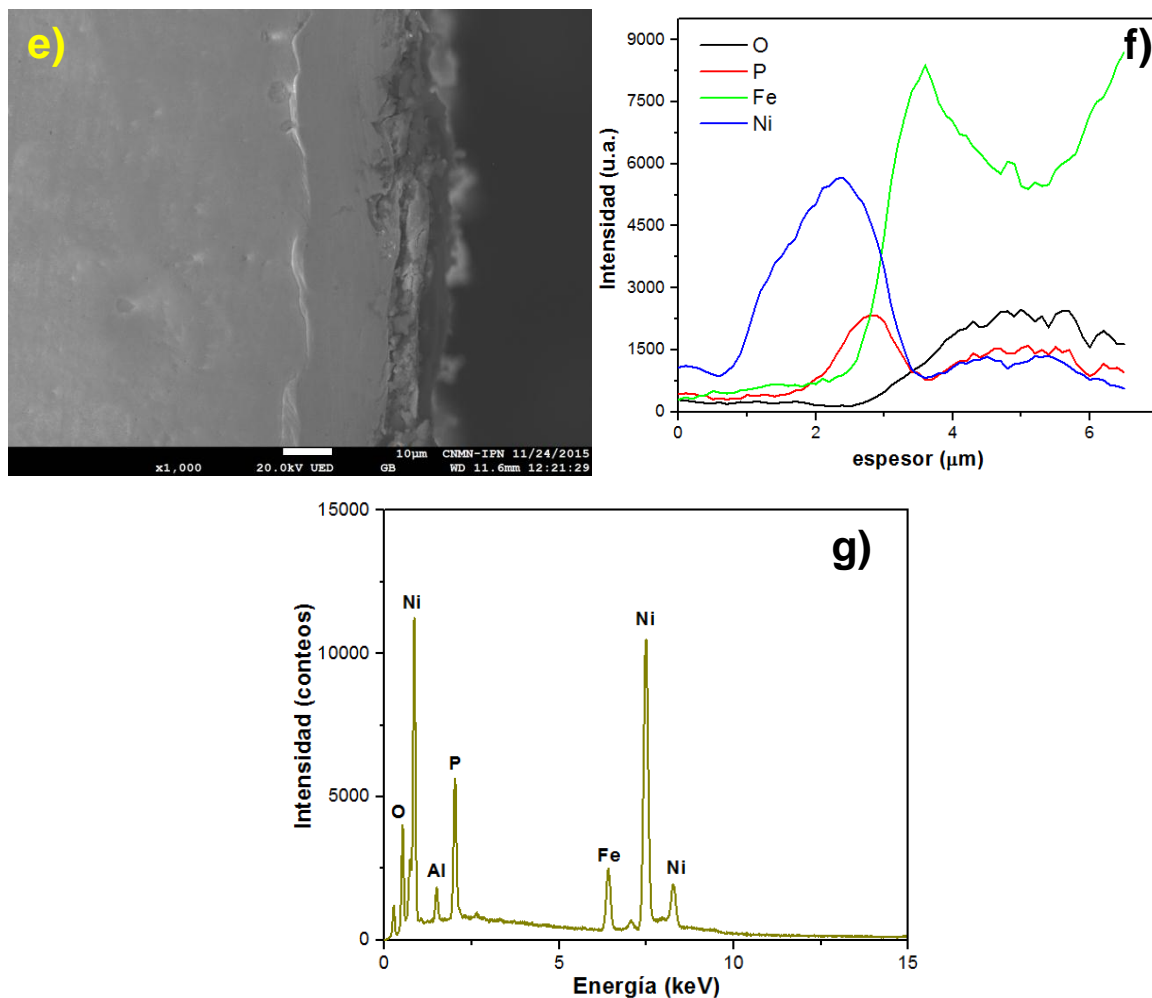
En la Figura 74b un mapeo EDX de la distribución de elementos de Ni, P, O y C se muestra. Tonos grises se encuentran intercalados asociados con la topografía superficial, y el área correspondiente al rectángulo verde de la Figura 74a. Topográficamente, dos áreas son observadas: las zonas elevadas y las grietas que las separan. La distribución de elementos que componen el recubrimiento no es uniforme si no que es preferencial. Las Figuras 74c-74f muestran de manera individual cada uno de los elementos de la Figura 74b; Ni, P, C y O respectivamente. La distribución de Ni se observa en la Figura 74c, este es más abundante principalmente en las grietas, lo cual separa las áreas elevadas del recubrimiento. La Figura 74c muestra una distribución uniforme de fósforo sobre la superficie total, sin distinción entre las grietas y áreas elevadas. En la Figura 74e y 74f, la presencia de C y O fue observada principalmente en las áreas elevadas del recubrimiento lo inverso a lo mostrado en la Figura 74c.



**Figura 75.** a) y b) Imágenes SEM de la sección transversal recubrimiento Ni-P negro y c) espectro EDX del recubrimiento Ni-P negro de una capa.

En la Figura 75a se muestra la imagen SEM de un recubrimiento Ni-P negro de una capa en vista transversal con la finalidad de observar la formación de la capa de óxido níquel cuando se realiza el ennegrecimiento. El espesor del recubrimiento negro formado es de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  y se observan algunas zonas en donde el recubrimiento no es homogéneo, posiblemente por el efecto de cizallamiento que se presenta al momento de la preparación de la muestra. En la Figura 75b se observan primero el sustrato, posteriormente una capa de Ni-P y una pequeña capa no uniforme de óxido de níquel negro. Es más evidente observar la falta de homogeneidad del recubrimiento negro por efecto de la preparación de la muestra o asociado a ello. En la Figura 75c se muestra el espectro EDX que nos indica que la superficie contiene Ni, P, O y Fe principalmente, el fósforo con un porcentaje aproximado de 8% wt. y la presencia de oxígeno correspondiente al óxido formado sobre la superficie y una cantidad de hierro asociada al sustrato.





**Figura 76.** Imágenes SEM de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con 6% P: a) 200X, b) 500X. Vista transversal: c) 500X, d) 1000X, e) 2000X. f) perfil de composición química y g) espectro EDX de la zona en un rectángulo rojo.

La Figura 76 muestra imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con 6% P. Las Figuras 76a y 76b muestran las microfotografías de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa depositado sobre acero al carbono AISI 1018 con una superficie generada por sandblast a 200X y 500X, respectivamente. La barra de escala representa 100 μm en la Figura 76a y 10 μm en las Figura 76b, 76c, 76d y 76e. La gráfica de la Figura 76g muestra el espectro EDX correspondiente al análisis del rectángulo rojo en el centro de la microfotografía de la Figura 76b. El análisis química muestra la presencia

de Ni, P, O, Fe y Al. La presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la composición y como partículas incrustadas en la superficie, se muestran como círculos rojos en la Figura 76b, esta relaciona a la generación del acabado sandblast, el cual fue hecho usando esferas de alúmina de un tamaño de partícula aproximado de 3-4  $\mu\text{m}$ .

La topografía superficial del recubrimiento Ni-P de doble capa consistió de una superficie rugosa con una cantidad significativa de crestas y valles, los cuales están destinados a capturar la radiación proveniente del sol para su posterior transferencia como energía térmica y transformación a energía eléctrica. Un alto valor de absorbancia solar de los recubrimientos Ni-P negros está asociada con la morfología superficial única la cual consiste de un denso arreglo de poros cónicos perpendiculares a la superficie [186]. Las estructuras mencionadas son producidas por un ataque selectivo del recubrimiento de Ni-P previamente depositado sobre la superficie del sustrato [219]. El objetivo de generar una superficie rugosa del sustrato, por medio de la técnica de sandblast, fue para formar una superficie con poros que en primer lugar sirvieran como un anclaje del depósito de Ni-P y en segundo lugar que sirvieran para incrementar las cavidades donde pueda ser retenida la mayor cantidad posible de radiación solar, para posteriormente formar el recubrimiento Ni-P negro.

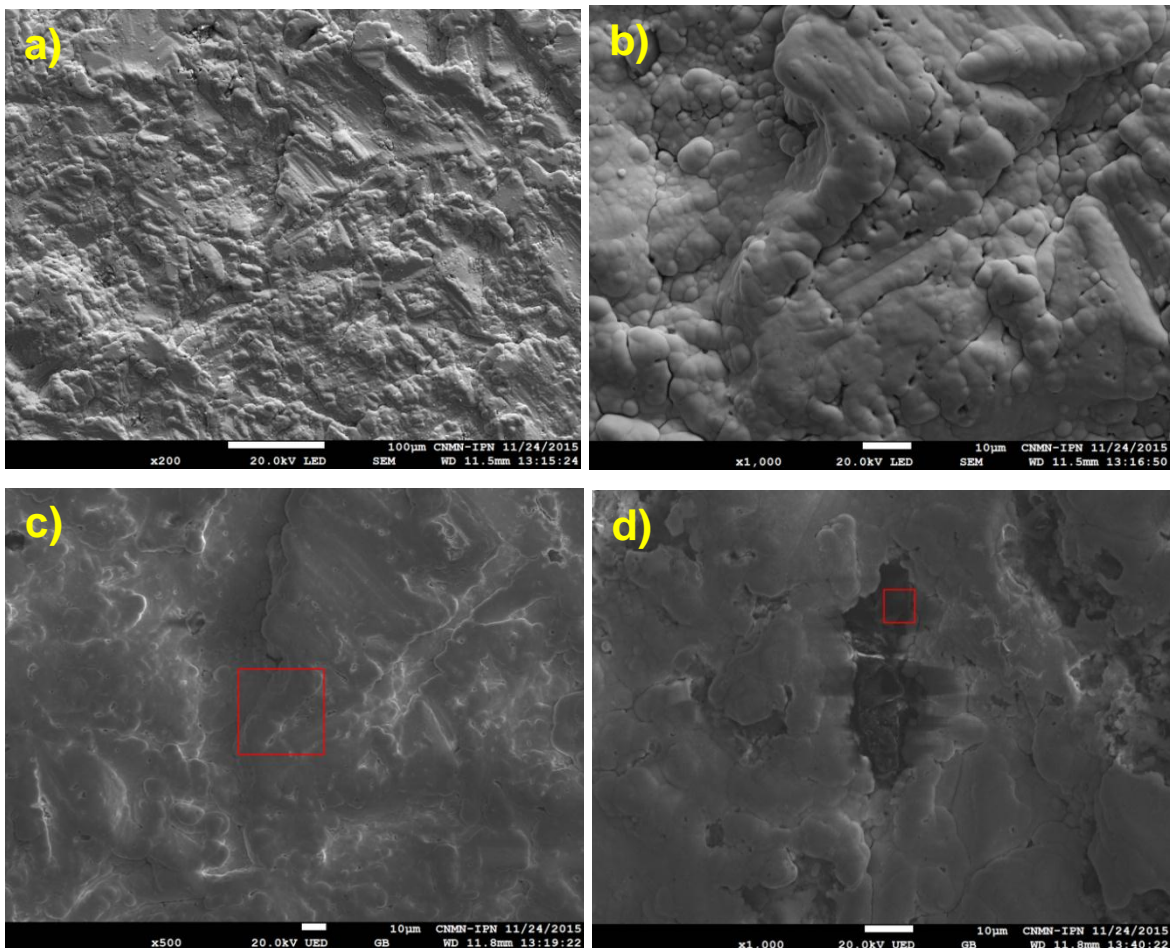
Las Figuras 76c y 76d muestran micrografías en vista transversal a 500X y 2000X, respectivamente. En ellas, se tiene una capa con un espesor aproximado de 7  $\mu\text{m}$ . La producción de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa fue llevado a cabo primero por la preparación del sustrato con un acabado de sandblast, Ni-P fue depositado posteriormente y se realizó un ataque ácido. Los últimos dos pasos fueron realizados una vez más, esperando la formación de dos capas que se pudieran observar por medio de SEM. Sin embargo, las micrografías de la Figura 76c y 76d dan la evidencia de la formación de una sola capa.

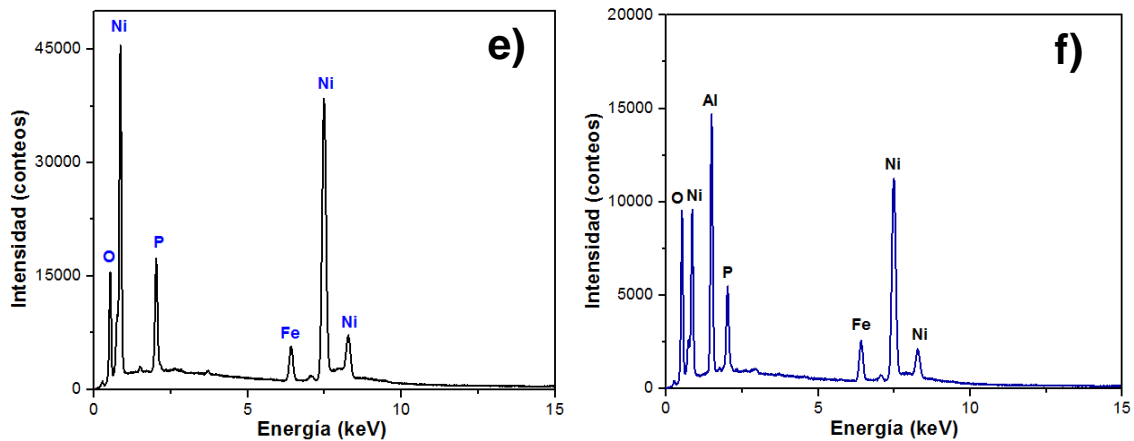
La Figura 76e muestra una micrografía SEM de una vista transversal de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con 6% de P con una magnificación de 100X, en la cual es posible observar que el recubrimiento Ni-P negro es fácilmente desprendido por la acción de cizallamiento de la preparación de la muestra para su



observación. Sin embargo, fue posible identificar la formación de una capa de Ni-P negro, un recubrimiento Ni-P y el sustrato en el fondo.

La Figura 76f muestra un gráfico de la composición elemental obtenido por análisis lineal de una muestra de recubrimiento Ni-P negro de doble capa. 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 sobre el sustrato de acero al carbono ya que en esta misma área se tiene un disminución del porcentaje de Fe, el cual es el elemento principal. La morfología superficial de los recubrimientos Ni-P es dependiente de las condiciones del baño de depósito, el tiempo de depósito y el ataque ácido [181,220,221]. En la Figura 76f, se tiene un incremento de la cantidad de oxígeno de 3  $\mu\text{m}$  hasta 6.5  $\mu\text{m}$ . Lo anterior puede atribuirse a la oxidación del hierro debido al proceso de corte de las placas lo que trae consigo un arrastre de los elementos níquel y fósforo que permanecen incrustados en el área analizada.

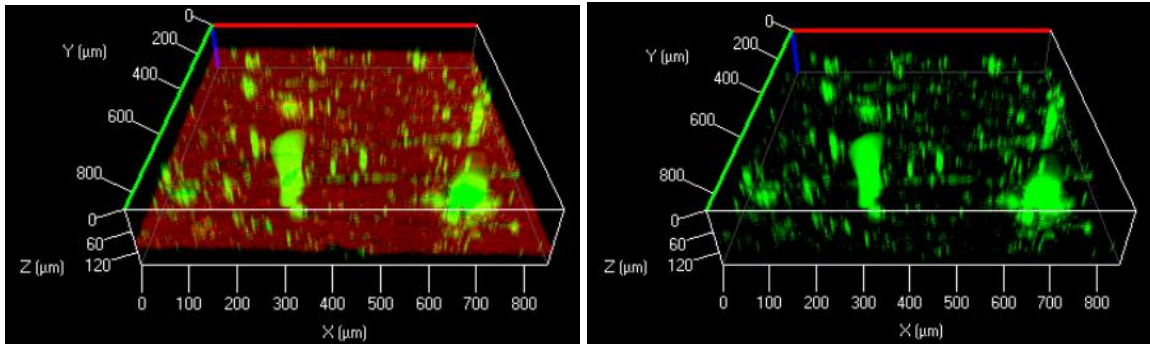




**Figura 77.** Micrografías SEM de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con 6% de P con la aplicación de un tratamiento térmico de temple a 500°C: a) 200X, b) 1000X, c) 500X, d) 1000X, e) espectro EDX de la zona del rectángulo rojo de la Figura c y f) espectro EDX de la zona del rectángulo rojo de la Figura d.

La Figura 77a muestra la micrografía de la topografía superficial de un recubrimiento Ni-P negro de doble capa con un tratamiento térmico de temple realizado a 500°C, como es posible observar la superficie es más homogénea en cuanto a las crestas y valles como se puede comparar con la Figura 76a. La Figura 77b es la misma superficie pero con un aumento de 1000X en donde es posible observar una topografía superficial tipo nodular. En comparación con la Figura 76b, las estructuras nodulares llegan a ser más grandes y las grietas llegan a verse más al fondo después del tratamiento térmico. El tratamiento térmico es por lo tanto un proceso esencial para la dureza de la capa negra y estabiliza el color del depósito [176]. Las Figuras 77c y 77d muestran micrografías a 500X y 1000X para el recubrimiento Ni-P negro en donde es posible observar con mayor nitidez las zonas nodulares y algunas grietas. En el caso de la Figura 77d también es posible observar algunas incrustaciones de  $Al_2O_3$  debido a que fueron utilizadas esferas de este material para generar la superficie rugosa donde fue aplicado el recubrimiento Ni-P. En las Figuras 77e y 77f, se muestran los espectros EDX para una zona sin y con incrustación de alúmina respectivamente en donde es evidente encontrar un pico de aluminio en la Figura 77f a diferencia de la Figura 77e. Los elementos presentes en ambos espectros son los correspondientes a Ni, P, O y Fe.

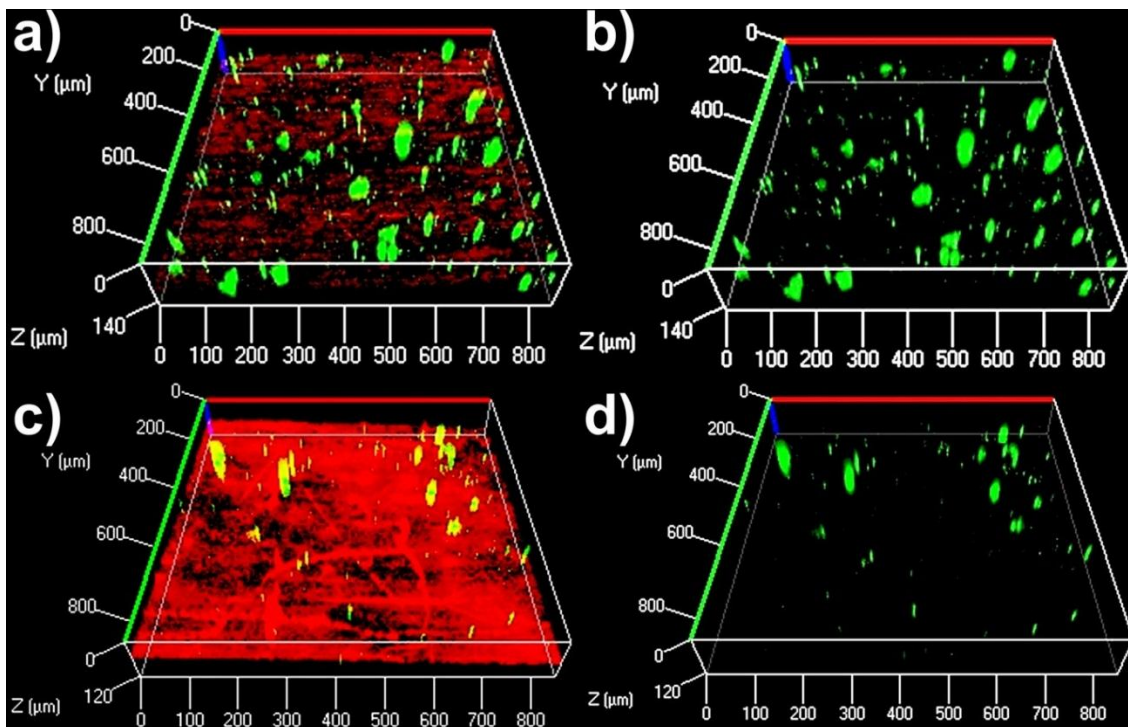
## 5.2.5 Microscopía confocal de barrido láser



**Figura 78.** Imágenes de fluorescencia 3D obtenidas por CLSM del recubrimiento Ni-P a) sección roja y verde y b) sección verde.

La microscopía confocal de barrido láser es una técnica de formación de imágenes que permite la caracterización y reconstrucción de la estructura tridimensional de muestras como las estudiadas en esta investigación. La técnica nos proporcionó información de la estructura interna y superficial de los recubrimientos Ni-P y Ni-P negros de una capa y de doble capa con base en su fluorescencia, la cual a su vez depende de la composición y estructura en superficie.

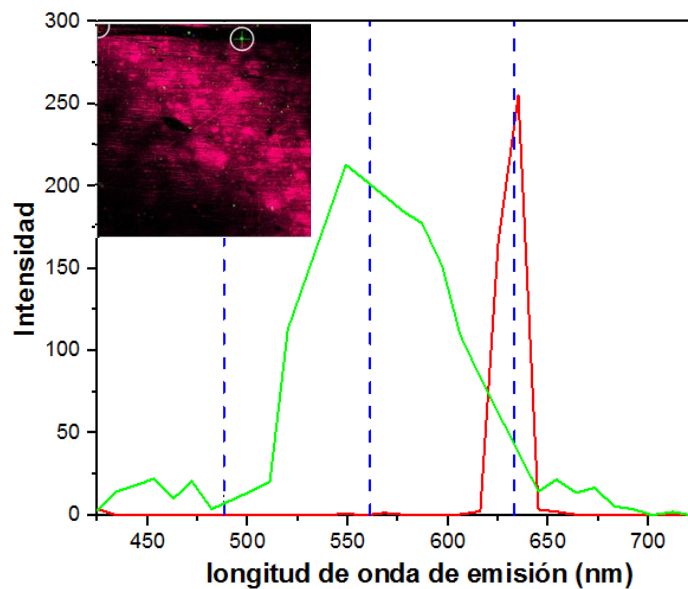
En la Figura 78 se muestran imágenes 3D del recubrimiento Ni-P preparado en este trabajo, donde es posible observar dos secciones una roja asociada al níquel y otra verde al fósforo. La Figura 78a muestra las dos secciones en donde se pueden observar algunas líneas en la sección roja de donde proviene la fluorescencia verde, las líneas pueden asociarse al acabado superficial donde se realizó el depósito de Ni-P. En la Figura 78b se muestra solamente la sección verde asociada al elemento fósforo donde se puede observar una distribución bastante uniforme sobre toda la superficie analizada y en algunas zonas se ve una distribución que sigue el patrón de las líneas del acabado del sustrato.



**Figura 79.** Imágenes de fluorescencia 3D obtenidas por CLSM de un recubrimiento Ni-P negro sección roja y verde, a) una capa, c) doble capa y sección verde, b) una capa y d) doble capa.

Las imágenes 3D de microscopía confocal de barrido láser se obtuvieron para una capa y doble capa de recubrimiento de Ni-P y se pueden observar en la Figura 79. La técnica de microscopía confocal de barrido láser nos proporcionó información sobre la estructura interna y superficial de una capa y dos capas de Ni-P a base de su fluorescencia, que a su vez depende de la composición y estructura de la superficie. La Figura 79 muestra las imágenes CLSM para recubrimientos Ni-P negros de una capa y doble capa. Según su composición química, las emisiones se dieron en dos colores (el rojo corresponde a la cruz roja y el color verde a la cruz verde), que se muestra en la Figura 80. La fluorescencia emitida en color verde se atribuyó a un compuesto de fósforo como  $P_2O_3$ . La fluorescencia emitida en color rojo se atribuyó al níquel que tenía una emisión monocromática similar a un metal. Lo anterior permite distinguir entre los elementos de níquel y fósforo del material, así como la distribución y el tamaño de las partículas que contienen fósforo. En las

figuras 79a y 79b, se pueden observar las imágenes 3D del recubrimiento de Ni-P negro de una sola capa. En la Figura 79c y 79d, podemos ver imágenes en 3D del revestimiento Ni-P negro de doble capa, que da una visualización muy clara de la distribución de compuestos de fósforo una vez que se ha depositado un recubrimiento de Ni-P sobre la superficie de acero. En las Figuras 79a y 79b se puede identificar la presencia de fósforo en una proporción más alta que para un revestimiento de Ni-P negro de doble capa. Las capas de Ni-P negras fueron agrietadas o hendidas [222], una condición que permite una fluorescencia de las partículas que contienen fósforo a salir de debajo de la capa representada por la fluorescencia de níquel rojo.



**Figura 80.** 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.

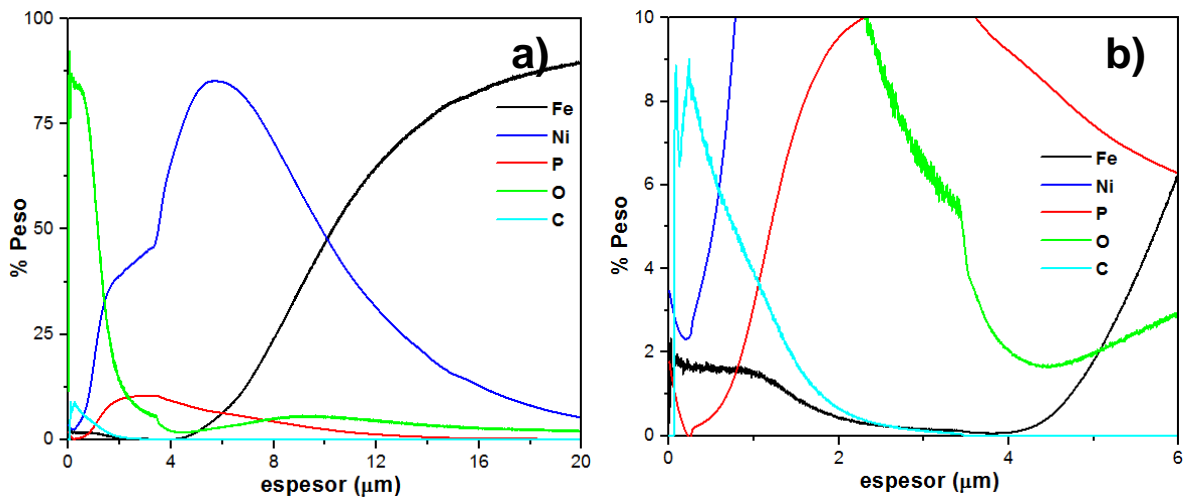
La Figura 80 muestra los espectros de fluorescencia de los dos puntos marcados en la imagen insertada. La cruz verde corresponde al espectro de la línea verde, y la cruz roja corresponde al espectro de la línea roja. El espectro de la línea roja se asoció con la fluorescencia del metal de níquel, que se da a una longitud de onda de emisión de aproximadamente 633 nm. El espectro de línea verde se asoció con la fluorescencia del fósforo cuyo valor de longitud de onda de emisión se localiza a

aproximadamente 550 nm. Las líneas punteadas dentro del gráfico corresponden a las líneas láser utilizadas para la excitación de las muestras, en el intervalo en que el fósforo y el níquel emiten fluorescencia. Las líneas láser utilizadas fueron a longitudes de onda de 405 nm, 488 nm, 561 nm y 633 nm.

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

La espectroscopia GDOES nos permitió la determinación de la composición química de los diferentes recubrimientos preparados en esta investigación depositados sobre acero al carbono AISI 1018.

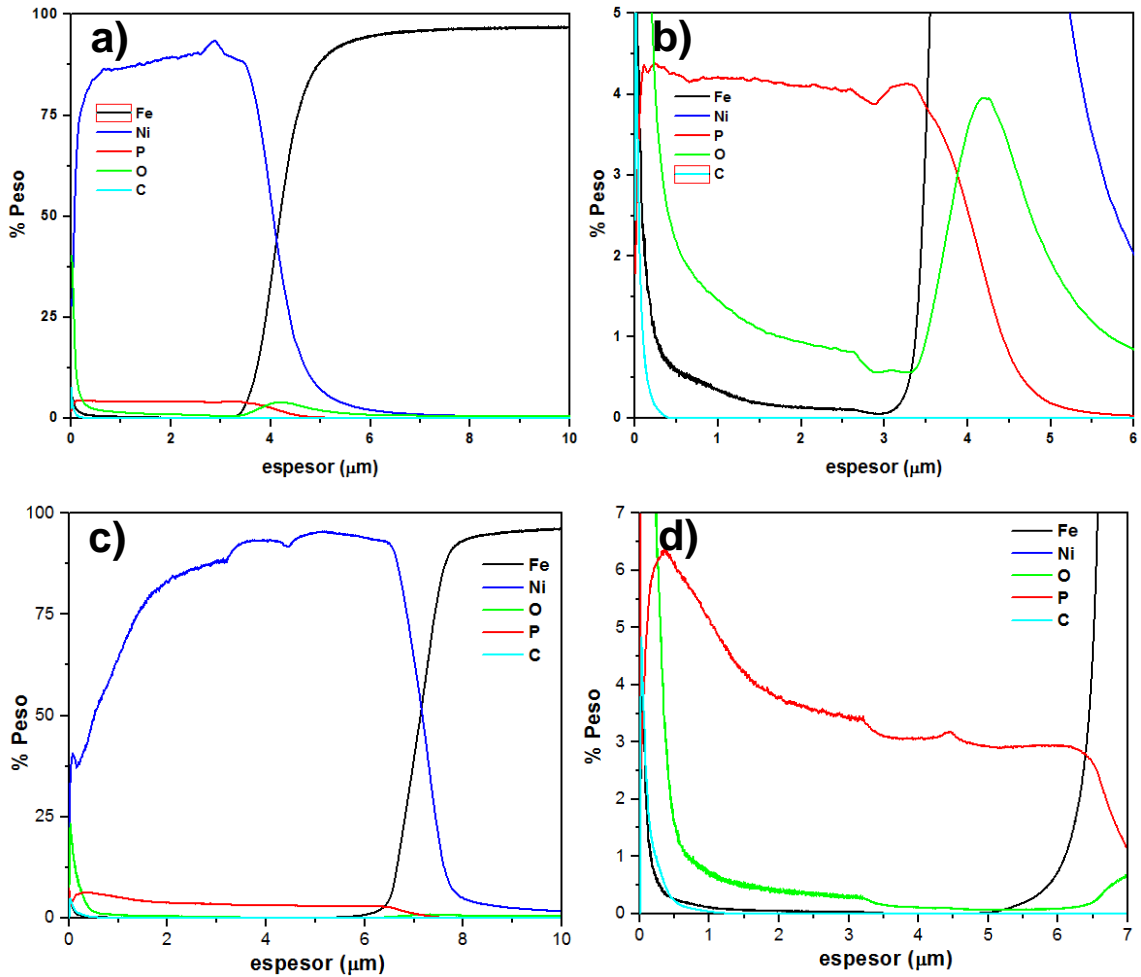
El análisis consistió en realizar una erosión de la superficie de la muestra llevándose a cabo a una cierta velocidad, durante el transcurso de la erosión se va cuantificando cada uno de los elementos que pudieran estar presentes en la muestra.



**Figura 81.** a) Perfiles de composición obtenidos por GDOES para un recubrimiento Ni-P y b) zona de amplificación de 0 a 6  $\mu\text{m}$ .

La Figura 81 muestra los espectros GDOES de un recubrimiento Ni-P preparado vía electroless en un baño ácido. En la Figura 81a se puede observar que en la parte más externa de la superficie se tiene un porcentaje en peso de oxígeno de alrededor del 87%, mientras que el carbono se encuentra en un 12% aproximadamente, estos dos elementos se encuentran en la zona más externa del

recubrimiento y pudieran estar asociados a elementos contaminantes provenientes del medio ambiente, debido a que después de los 2  $\mu\text{m}$  de espesor comienza su disminución hasta prácticamente un porcentaje inferior al 6%. Con respecto al níquel y el fósforo se observa un incremento en su cantidad a partir de 1  $\mu\text{m}$  presentando su porcentaje más alto en 6  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$  respectivamente con 87% de Ni y 12% de P.



**Figura 82.** Perfiles de composición química obtenidos por GDOES de a) Recubrimiento Ni-P de una capa con b) zona de amplificación de 0  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$ , c) recubrimiento Ni-P negro de doble capa con d) zona de amplificación de 0  $\mu\text{m}$  a 7  $\mu\text{m}$ .

El incremento importante en la cantidad de níquel y fósforo en una zona comprendida entre 2  $\mu\text{m}$  y 8  $\mu\text{m}$  nos da evidencia de la formación de un

recubrimiento de Ni-P sobre la superficie del acero. A partir de 4  $\mu\text{m}$  el porcentaje de hierro se incrementa hasta un 90% aproximadamente en donde se asegura que se ha llegado a la zona del sustrato. En la Figura 81b se muestra una ampliación de la Figura 81a de 0  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$ , en donde es posible hacer una observación más detallada de las variaciones en la cantidad de los elementos primordiales en la composición del recubrimiento Ni-P.

Los espectros GDOES para un recubrimiento Ni-P negro de una capa y doble capa se pueden observar en la Figura 82a y la Figura 82c, respectivamente. La Figura 82a muestra los perfiles de composición química obtenidos por GDOES de un recubrimiento Ni-P negro de una capa a partir del cual se puede obtener aproximadamente el espesor del recubrimiento de Ni-P y Ni-P negro, que juntos tuvieron un espesor aproximado de 4.5  $\mu\text{m}$ . El GDOES analiza un área de 4mm de diámetro y una profundidad erosionada directamente asociada con el tiempo, la dureza y la densidad del material. Se utilizó un perfilómetro mecánico para verificar cuantitativamente la profundidad de la huella originada por el efecto erosivo. El espesor erosionado de la muestra fue de aproximadamente 18  $\mu\text{m}$ .

La Figura 82a muestra que los elementos predominantes son Ni 89% en peso y P 5% en peso en un espesor de 3.5  $\mu\text{m}$ , lo que proporciona la evidencia de la presencia del revestimiento de Ni-P. Más allá de un espesor de 3.5  $\mu\text{m}$ , hay un aumento significativo de Fe, representado por una línea negra, asociada con el sustrato de acero al carbono AISI 1018 sobre el que se depositó el Ni-P.

En la Figura 82b se muestra una ampliación realizada en un intervalo de 0  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$  de grosor para observar el comportamiento de los perfiles de elementos en el intervalo relacionado con el recubrimiento. Se puede observar que de 0  $\mu\text{m}$  a 0,5  $\mu\text{m}$  de espesor, hay un porcentaje promedio de oxígeno de aproximadamente 5% en peso y un porcentaje promedio de níquel de aproximadamente 25% en peso. Estos datos revelan la presencia de un revestimiento formado de níquel y oxígeno en la capa más externa de la placa, que tiene un color negro que corresponde a una capa de óxido de níquel. En una medición de reflectancia usando una esfera de integración, se obtuvo un valor de 12 típicamente en estas superficies negras



para la luminancia  $L^*a^*b^*$ . En la Figura 82a se pueden observar dos cambios de pendiente importantes, el primero de 0 a 2,5  $\mu\text{m}$  correspondiente a la capa de óxido de níquel y de 2,5 a 4,5  $\mu\text{m}$  el segundo asociado con el recubrimiento de Ni-P depositado sobre el acero al carbono 1018.

La Figura 82c muestra los perfiles de profundidad química de GDOES para un recubrimiento de doble capa de Ni-P negro. La línea azul corresponde al níquel y la línea roja al fósforo, que son los elementos predominantes de 0  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 7  $\mu\text{m}$  con porcentajes promedio de 93% en peso para Ni y 3% en peso para P, respectivamente. Desde 6  $\mu\text{m}$  es posible observar un aumento del porcentaje de Fe de aproximadamente cero a 100% en peso debido a que la erosión del material en ese espesor alcanzó completamente el sustrato donde se depositó el Ni-P.

En la Figura 82d se muestra una amplificación realizada en un intervalo de 0 a 7  $\mu\text{m}$ , se pueden observar cuatro cambios de pendiente que pueden asociarse con cuatro zonas del material que presentan una variación en la cantidad de Ni y P. De 0 a 0.5  $\mu\text{m}$ , es posible observar la primera pendiente, esta área es posible asociarla con la formación de la segunda capa de óxido de níquel que es una capa negra. De 0.5 a 3  $\mu\text{m}$ , el segundo cambio de pendiente correspondiente al segundo recubrimiento de níquel-fósforo. A partir de 3 y hasta 4.5  $\mu\text{m}$ , hay un tercer cambio de pendiente correspondiente a la variación del porcentaje de una zona donde está presente la primera capa de óxido de níquel y de 4.5 a 7  $\mu\text{m}$ , se tendría el cuarto cambio de pendiente correspondiente a la zona del primer recubrimiento de Ni-P sobre el sustrato de acero al carbono. A partir de la Figura 82d es posible afirmar que existe un material con una doble capa de Ni-P debido a que se puede observar una pequeña variación del porcentaje de níquel y fósforo aproximadamente a 3  $\mu\text{m}$  siendo éste indicativo de la formación de una interface entre capas. Además, el espesor combinado de los dos revestimientos y dos capas intercaladas es de aproximadamente 6  $\mu\text{m}$ , que eran mayores que los presentados por un material con sólo un recubrimiento de Ni-P y una capa negra.

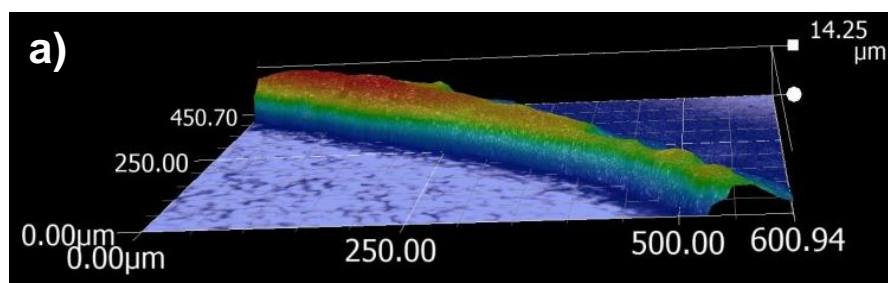
Las Figuras 82b y 82d muestran la variación de la cantidad de oxígeno en cada etapa de formación de los recubrimientos y las capas de óxido de níquel. La

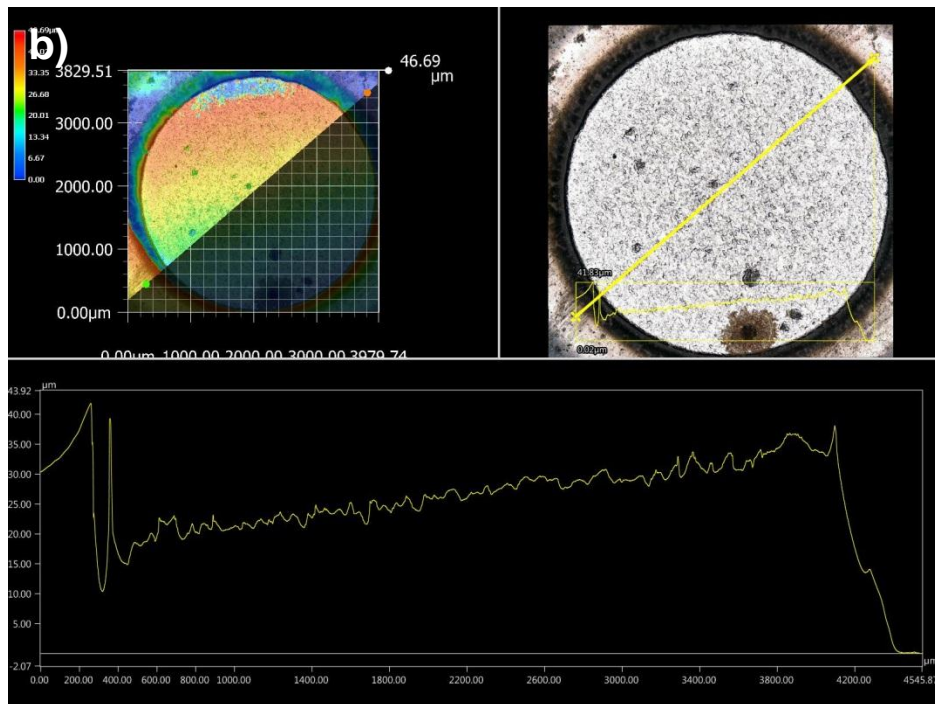
variación comprende dos zonas, la primera correspondiente a la zona más cercana al sustrato y la segunda a la región más externa del material. En la Figura 82b muestra el perfil de profundidad de oxígeno. La variación de la cantidad más importante de oxígeno ocurre en  $3\ \mu\text{m}$ , que es la interface entre el comienzo de la formación de la capa de óxido de níquel y el final del depósito de Ni-P. En la Figura 82d muestra que la variación de oxígeno se produce en  $3\ \mu\text{m}$ , que es la zona de interface entre la primera capa de óxido de níquel y el segundo revestimiento de Ni-P. Esto demuestra que la disponibilidad de oxígeno entre esta interface en los dos casos comienza a ser mayor cuando se inicia la formación de una capa de óxido de níquel. Al comienzo del proceso de erosión del material, la presencia de oxígeno y níquel está en un intervalo porcentual de aproximadamente 25% en peso a 37,5% en peso. Esto nos permite afirmar que había una capa muy pequeña de óxido de níquel en la superficie de aproximadamente  $0.5\ \mu\text{m}$  que se puede ver a simple vista por el color negro del material atribuido a la formación de un óxido de níquel.

### 5.2.7 Microscopio Digital

El microscopio digital nos permitió obtener imágenes de la zona en donde se llevó a cabo la erosión para conocer la composición química de los recubrimientos por medio de la técnica de GDOES.

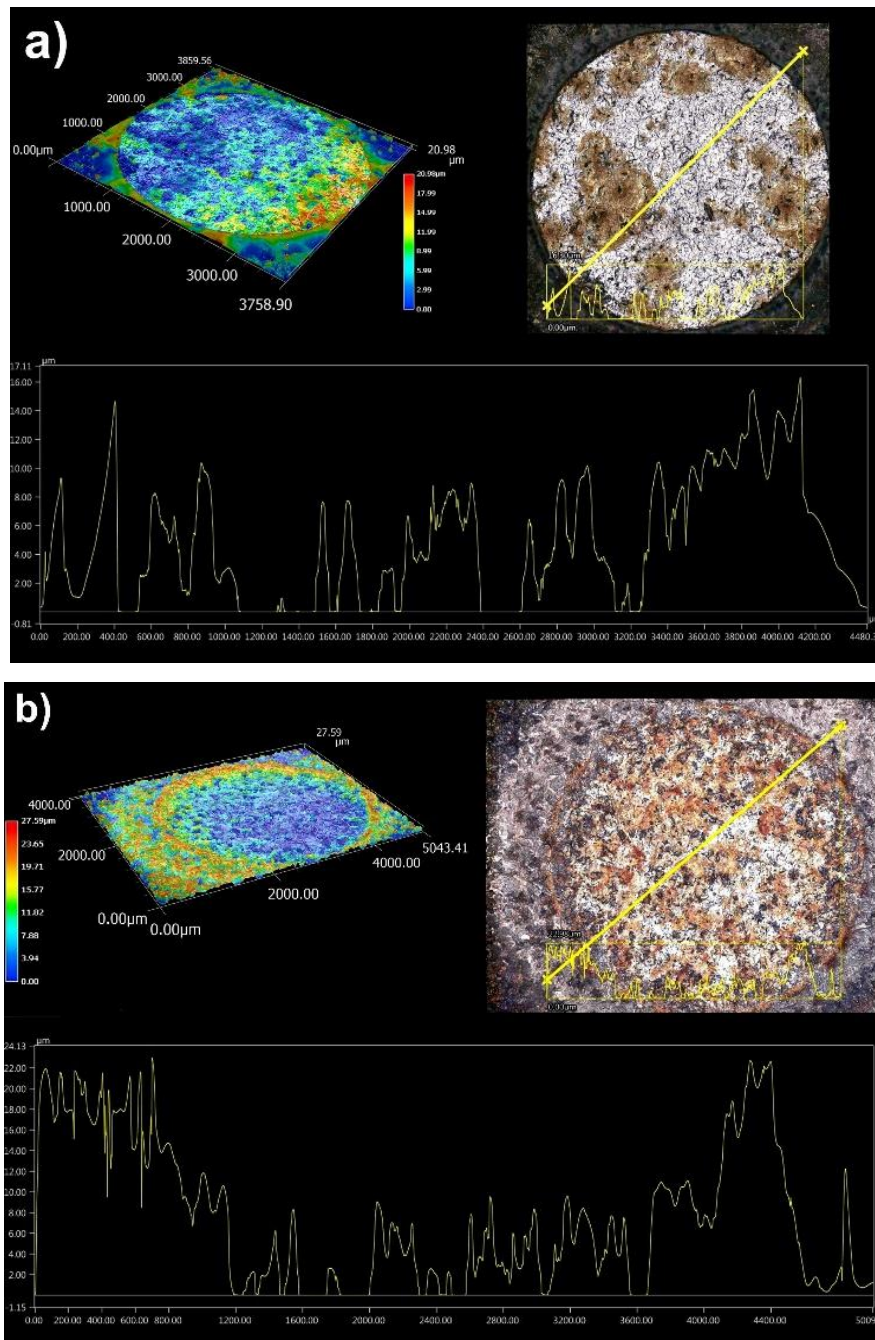
En la Figura 83a se muestra la imagen de una zona de la huella de erosión del recubrimiento Ni-P con una profundidad de  $14.25\ \mu\text{m}$ , es posible observar la zona del centro de la huella con un determinado acabado superficial correspondiente al sustrato de acero al carbono.





**Figura 83.** Imágenes obtenidas en microscopio digital mostrando el área del análisis GDOES: a) imagen de la profundidad de la huella de la erosión, b) La imagen de la parte superior izquierda representa en color la altura. La imagen de la parte superior derecha muestra la huella de la erosión del análisis. La imagen de abajo muestra el perfil de la línea amarilla dibujada en diagonal en la huella de la parte superior derecha.

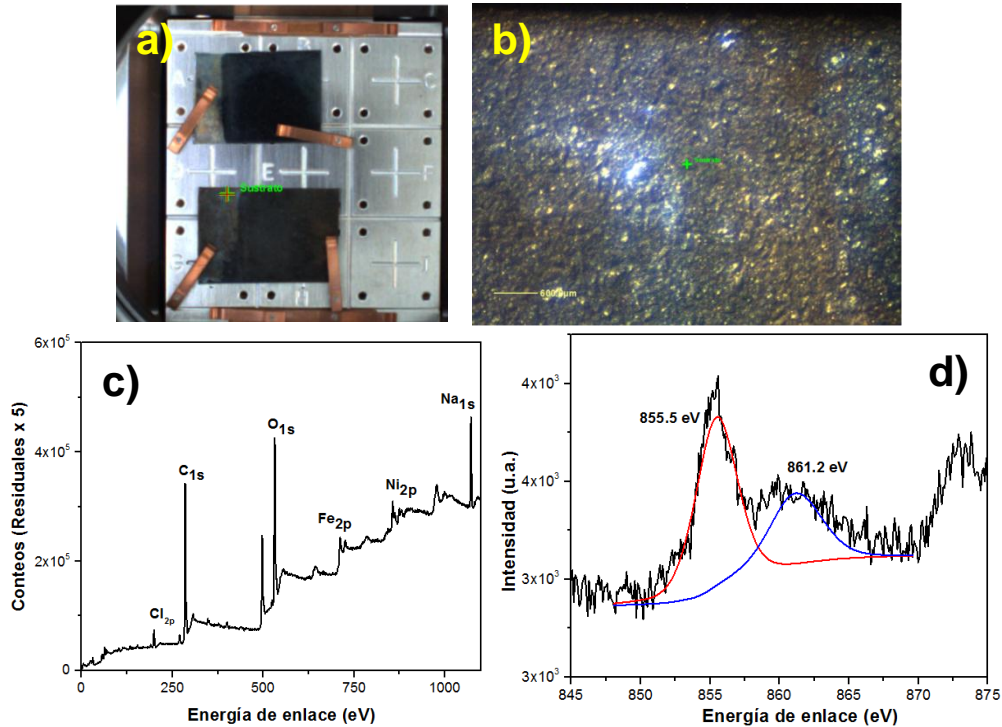
En la Figura 83b se muestra en primer lugar una imagen de la huella de erosión en colores con el fin de identificar la profundidad de la misma que fue alrededor de 18  $\mu\text{m}$ , en la segunda imagen se trazó una línea diagonal para conocer el perfil de rugosidad que se encuentra en la parte de debajo de la Figura 83b. Es posible observar una superficie con poca rugosidad asociada a la superficie del acero erosionado por el análisis por GDOES.



**Figure 84.** Imágenes obtenidas en microscopio digital mostrando el área del análisis GDOES: a) recubrimiento Ni-P negro de una capa y b) recubrimiento Ni-P negro de doble capa. Las imágenes de la parte superior izquierda representan en color la altura. Las imágenes de la parte superior derecha muestran la huella de la erosión del análisis. Las imágenes de abajo muestran el perfil de las líneas amarillas dibujadas en diagonal en las huellas de la parte superior derecha.

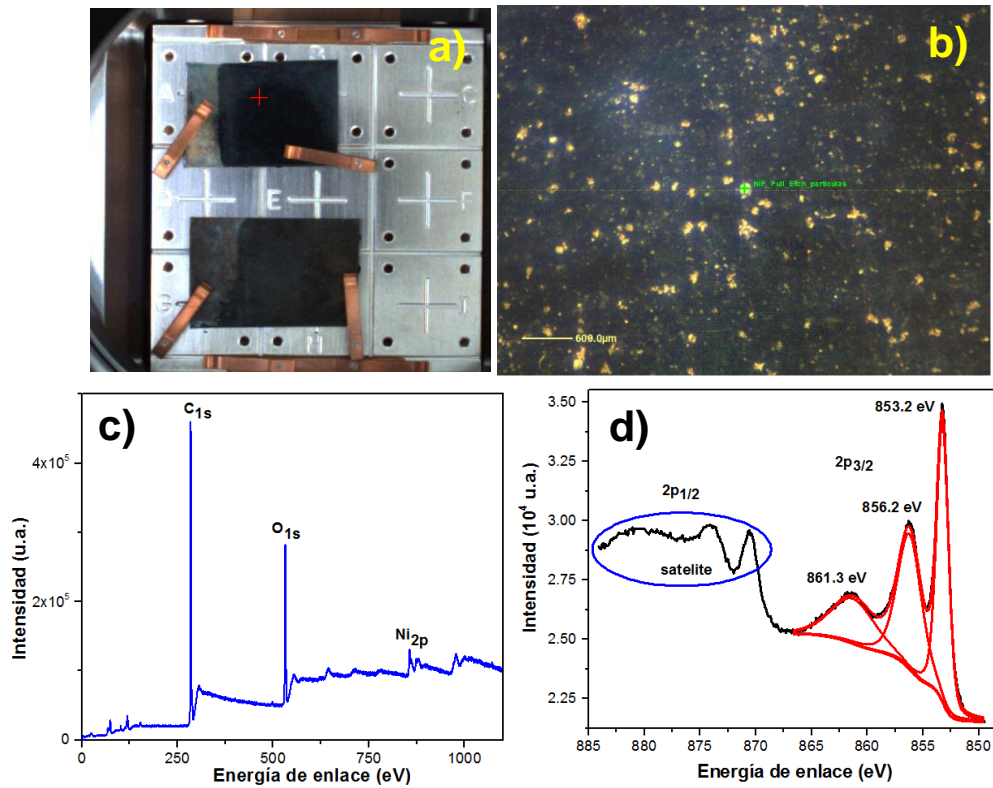
La Figura 84 muestra imágenes de microscopio digital del área de análisis de GDOES que corresponden a) un recubrimiento Ni-P negro de una capa y b) un recubrimiento Ni-P negro de doble capa. Las imágenes de la parte superior izquierda representan en color las alturas en el rango a) 0 a 20.98  $\mu\text{m}$  y b) 0 a 27.59  $\mu\text{m}$ . Las imágenes de la parte superior derecha muestran las huellas de análisis. Las imágenes de abajo muestran el perfil de las líneas amarillas dibujadas en diagonal en las huellas de erosión de la parte superior derecha. Cabe destacar en las imágenes la tortuosidad superficial por el tratamiento de sandblast. Típicamente, el análisis causa una huella con algunos micrómetros de profundidad, pero en estos casos, el área interna podría ser más alta que las áreas externas en la superficie de la muestra. Las zonas de color café del sustrato de acero AISI 1018 en las zonas de análisis circular fueron productos de corrosión debido a la exposición de las muestras al medio ambiente.

### 5.2.8 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X



**Figura 85.** a) y b) imágenes de las zonas analizadas, c) Espectro XPS de inspección y d) espectro XPS Ni<sub>2p</sub> para recubrimiento Ni-P.

Las Figuras 85a y 85b muestran las imágenes de los puntos analizados para la obtención del espectro XPS del recubrimiento Ni-P depositado sobre un sustrato de acero al carbono AISI 1018. De estas imágenes es posible observar el acabado superficial realizado por sandblast de las muestras analizadas. La Figura 85c muestra el espectro de inspección XPS del recubrimiento Ni-P. El pico C1s (284.6 eV) fue usado para ajustar la posición del espectro XPS. El escaneo de inspección de la Figura 85c exhibe los picos en estado basal principales para Cl 2p, C 1s, O 1s, Fe 2p, Ni 2p y Na 1s. Con el fin de obtener información sobre el estado químico para diferentes especies del recubrimiento, se obtuvo un espectro de alta resolución para níquel el cual se muestra en la Figura 85d. Puede notarse que las energías de enlace de Ni 2p localizadas en 855.5 eV y 861.2 eV corresponden a dos picos de NiO.



**Figura 86.** a) y b) imágenes de las zonas analizadas, c) Espectro XPS de inspección y d) espectro XPS del estado basal Ni 2p mostrando una superficie predominantemente cubierta por NiO.

Las Figuras 86a y 86b muestran fotografías de las zonas analizadas para la obtención del espectro XPS del recubrimiento Ni-P negro. De estas imágenes es posible observar el acabado superficial de sandblast. La Figura 86c muestra el espectro de inspección XPS del recubrimiento Ni-P negro. El pico C1s (284.6 eV) fue usado para ajustar la posición del espectro XPS. El escaneo de inspección de la Figura 86c exhibe los picos principales en estado basal para C 1s, O 1s y Ni 2p.

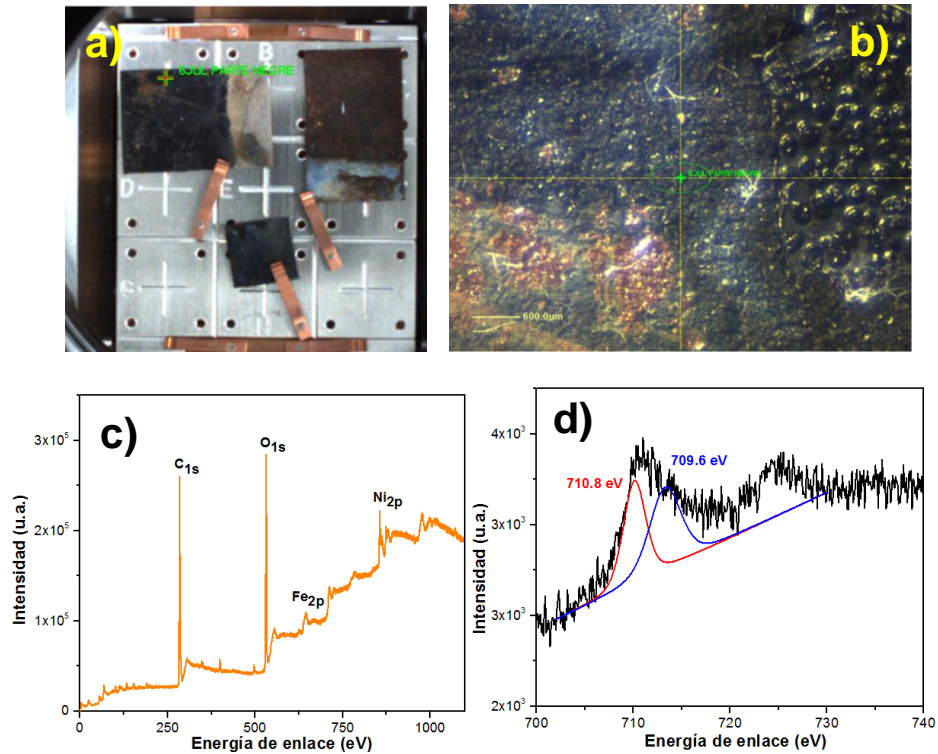
El estado químico del enlace de los recubrimientos fue analizado por XPS. El Ni 2p contiene  $\text{Ni}^{2+}$  como estado de oxidación principal, el cual está asociado con NiO como constituyente de la capa más externa. La Figura 86d muestra el espectro XPS para el estado basal Ni 2p, el cual consiste de dos subniveles  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$ . Puede notarse que la energía de enlace de Ni  $2p_{3/2}$  se localiza en 853.2 eV, 856.2 eV y 861.3 eV, correspondientes al primer, segundo y tercer pico de NiO, respectivamente [223]. En la región del espectro de la energía de enlace más alta, los picos corresponden a  $\text{Ni}^{2+} 2p_{1/2}$  y  $\text{Ni}^{3+} 2p_{1/2}$ , respectivamente.

La zona de Ni  $2p_{3/2}$  del espectro es debida a la presencia de varios estados de oxidación de Ni, incluyendo  $\text{Ni}^{2+}$  (NiO) y en muy pequeña cantidad  $\text{Ni}^{3+}$  ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ). Además, cada estado de oxidación está acompañado por picos más grandes o más pequeños, conocidos como señales satélite. Una energía de enlace de 853.2 eV corresponde al pico  $\text{Ni}^{2+} 2p_{3/2}$ , el cual representa la característica de NiO puro.

Las Figuras 87a y 87b muestran fotografías de las zonas analizadas para la obtención del espectro XPS del recubrimiento Ni-P negro al presentar un proceso de corrosión sobre su superficie. De estas imágenes es posible observar el acabado superficial de sandblast y algunos productos de corrosión que modifican el color negro característico de la superficie. La Figura 87c muestra el espectro de inspección XPS del recubrimiento Ni-P negro. El pico C1s (284.6 eV) fue usado para ajustar la posición del espectro XPS. El escaneo de inspección de la Figura 87c exhibe los picos principales en estado basal para C 1s, O 1s, Fe 2p y Ni 2p.

Con el fin de obtener información sobre el estado químico para diferentes especies de la superficie más externa donde se presentó la corrosión, se obtuvo un espectro de alta resolución para hierro el cual se muestra en la Figura 87d. Puede notarse

que las energías de enlace de Fe 2p localizadas en 709.6 eV y 710.8 eV corresponden FeO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente que son especies que se originan al ocurrir un proceso electroquímico de corrosión sobre la superficie del recubrimiento Ni-P negro.

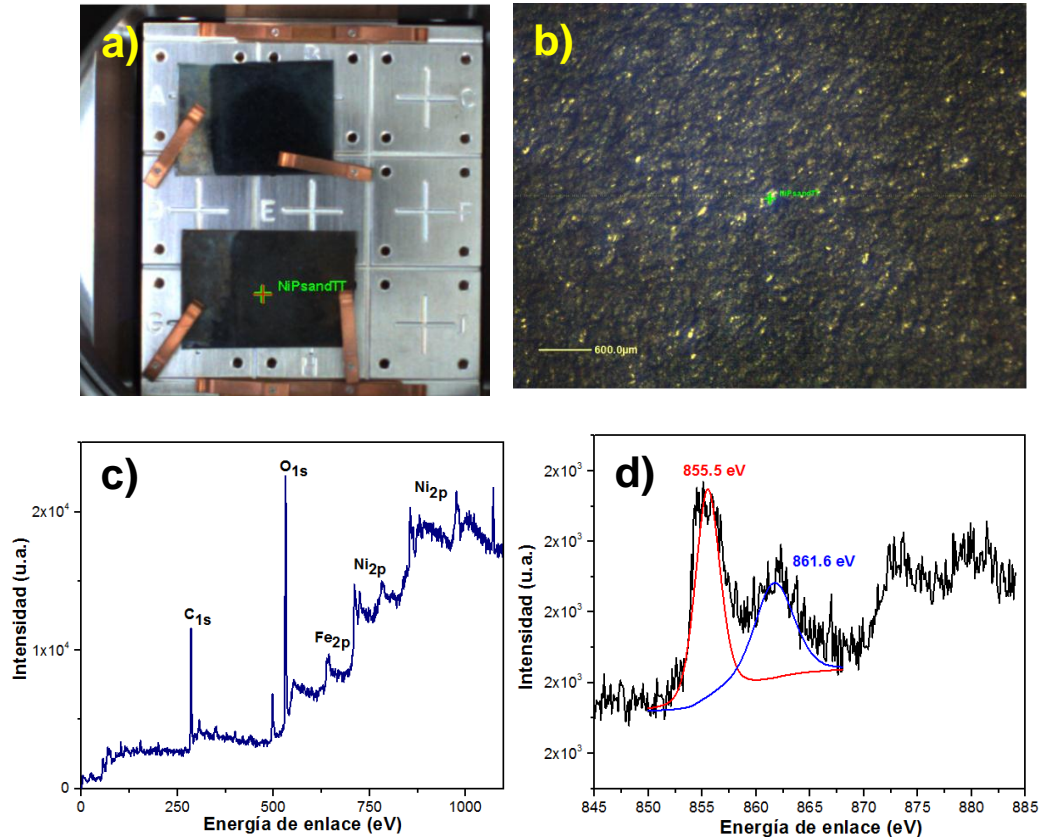


**Figura 87.** a) y b) imágenes de las zonas analizadas para recubrimiento Ni-P negro con corrosión, c) Espectro XPS de inspección y d) espectro XPS del estado basal Fe 2p.

Las Figuras 88a y 88b muestran las imágenes de los puntos analizados para la obtención del espectro XPS del recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico de temple a 500°C depositado sobre un sustrato de acero al carbono AISI 1018. De estas imágenes es posible observar el acabado superficial realizado por sandblast de las muestras analizadas. La Figura 88c muestra el espectro de inspección XPS del recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico. El pico C<sub>1s</sub> (284.6 eV) fue usado para ajustar la posición del espectro XPS. El escaneo de inspección de la Figura 88c exhibe los picos en estado basal principales para C 1s, O 1s, Fe 2p y Ni 2p. Con el fin de obtener información sobre el estado químico para diferentes



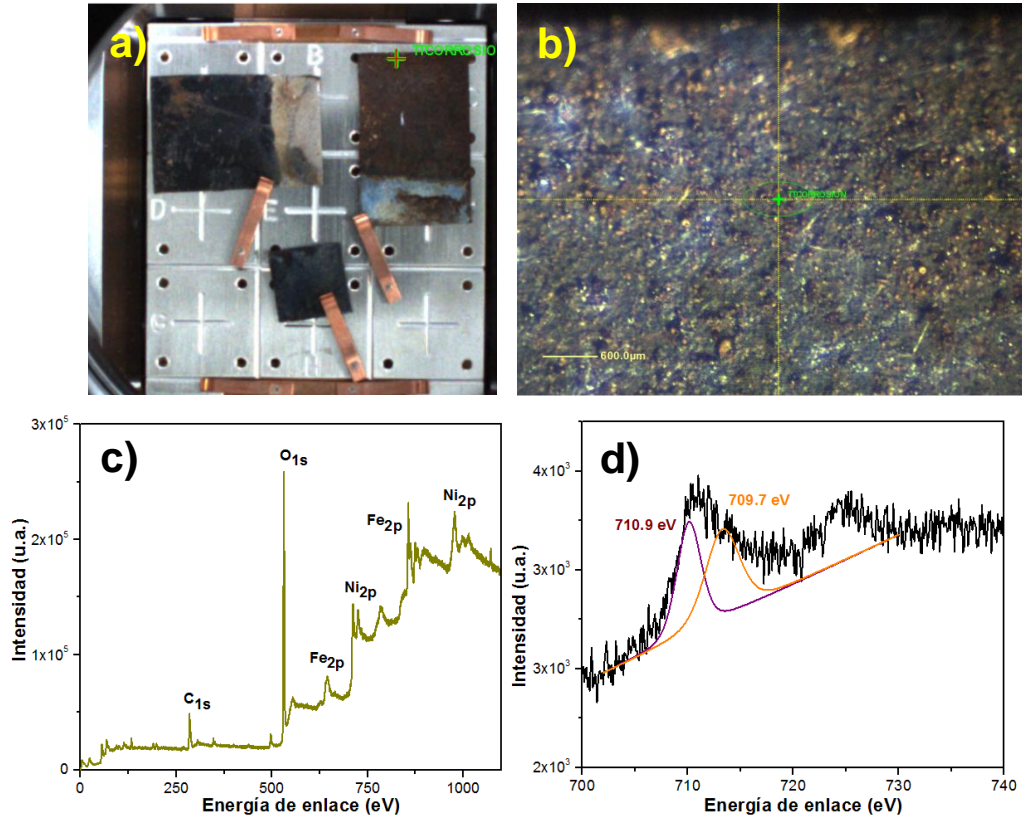
especies del recubrimiento, se obtuvo un espectro de alta resolución para níquel el cual se muestra en la Figura 85d. Puede notarse que las energías de enlace de Ni 2p localizadas en 855.5 eV y 861.6 eV corresponden a picos de NiO.



**Figura 88.** a) y b) imágenes de las zonas analizadas recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico de temple a 500°C, c) Espectro XPS de inspección y d) espectro XPS del estado basal Ni 2p.

Para obtener información sobre el estado químico para diferentes especies de la superficie más externa donde se presentó la corrosión en un recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico, se obtuvo un espectro de alta resolución para hierro el cual se muestra en la Figura 89d. Puede notarse que las energías de enlace de Fe 2p localizadas en 709.7 eV y 710.9 eV corresponden FeO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente que son especies que se originan al ocurrir un proceso electroquímico de corrosión sobre la superficie del recubrimiento Ni-P negro con

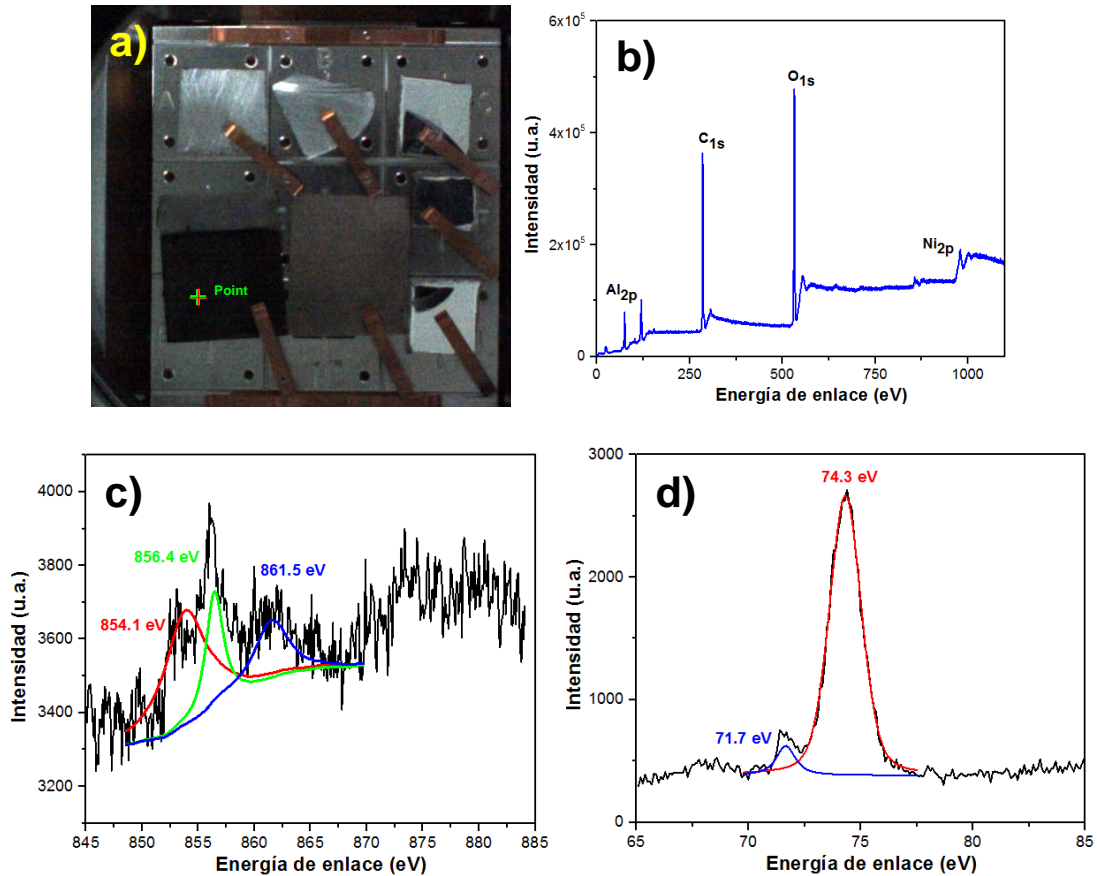
tratamiento térmico de temple a 500°C. La Figura 89a y 89b muestran imágenes de las zonas analizadas.



**Figura 89.** a) y b) imágenes de las zonas analizadas recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico de temple a 500°C y corrosión, c) Espectro XPS de inspección y d) espectro XPS del estado basal Fe 2p.

La Figura 90a muestra la imagen de la zona analizada para la obtención del espectro XPS del recubrimiento Ni-P negro con un recubrimiento de Al depositado por la técnica de PVD sobre un sustrato de acero al carbono AISI 1018. De esta imagen es posible observar el acabado superficial de las muestras analizadas. La Figura 90b muestra el espectro de inspección XPS del recubrimiento Ni-P negro con recubrimiento de Al. El pico C<sub>1s</sub> (284.6 eV) fue usado para ajustar la posición del espectro XPS. El escaneo de inspección de la Figura 90b exhibe los picos en estado basal principales para C 1s, O 1s, Al 2p y Ni 2p. Con el fin de obtener información sobre el estado químico para diferentes especies del recubrimiento, se

obtuvo un espectro de alta resolución para aluminio y níquel los cuales se muestran en las Figuras 90c y 90d. Las energías de enlace de Al 2p localizadas en 71.7 eV y 74.3 eV corresponden a picos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y las energías de enlace de Ni 2p localizadas en 854.1 eV, 856.4 eV y 861.5 eV corresponden de manera principal al NiO.



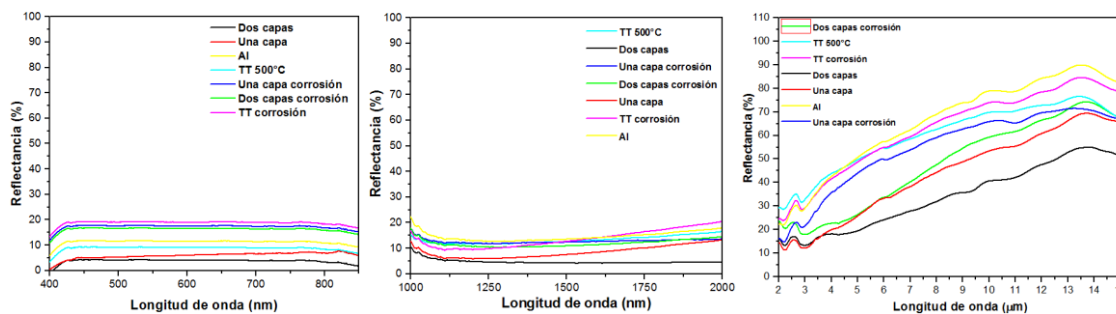
**Figura 90.** a) imagen de la zona analizada del recubrimiento Ni-P negro con recubrimiento de Al, b) Espectro XPS de inspección, c) espectro XPS del estado basal de Ni 2p y d) espectro XPS del estado basal de Al 2p.

### 5.2.9 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 91a se muestra el espectro de reflectancia para todas las superficies preparadas en la región visible del espectro electromagnético en donde se pueden observar valores de porcentaje de reflectancia bajos lo cual trae como consecuencia valores de absorbancia en esa región aproximadamente del 80% al 96%, lo cual indica que estas superficies son capaces de absorber en gran medida la radiación proveniente del sol en esa región del espectro. La superficie con un porcentaje de reflectancia más alto fue para el recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico de temple y un proceso de corrosión avanzado, disminuyendo su capacidad de absorción de la mejor superficie en un porcentaje de 96% a 80% aproximadamente. En el caso de la superficie con recubrimiento de Al exhibe un excelente valor de absorción de 90% y sin rastros de corrosión por lo que lo anterior podría indicar que sería la superficie idónea para absorber en esa región del espectro. En la Figura 91b se puede observar un comportamiento similar a la región visible siendo los de un porcentaje más alto de absorción el recubrimiento de Al y el recubrimiento Ni-P negro de doble capa con porcentajes de 90% y 96% aproximadamente. En la Figura 91c se muestra el espectro de reflectancia para las mismas superficies pero ahora utilizando una longitud de onda de 2000 nm a 15 000 nm correspondiente a la región del infrarrojo medio del espectro electromagnético, en este espectro es posible observar que el porcentaje de reflectancia para todas las muestras se va incrementando conforme se incrementa la longitud de onda, es decir conforme se va acercando a la región del infrarrojo lejano. Lo anterior es indeseable debido a que comienza la zona de emisión de las superficies y por lo tanto la pérdida de energía en forma de calor. Sin embargo es rescatable que el recubrimiento Ni-P negro de doble capa permanece con los valores más bajos de porcentaje de reflectancia mientras que para el recubrimiento de Al ahora se da un incremento importante. Por lo anterior aunque disminuye la capacidad de absorción del Al en esta zona es necesaria su utilización para proteger de la corrosión al recubrimiento negro responsable del proceso de absorción.



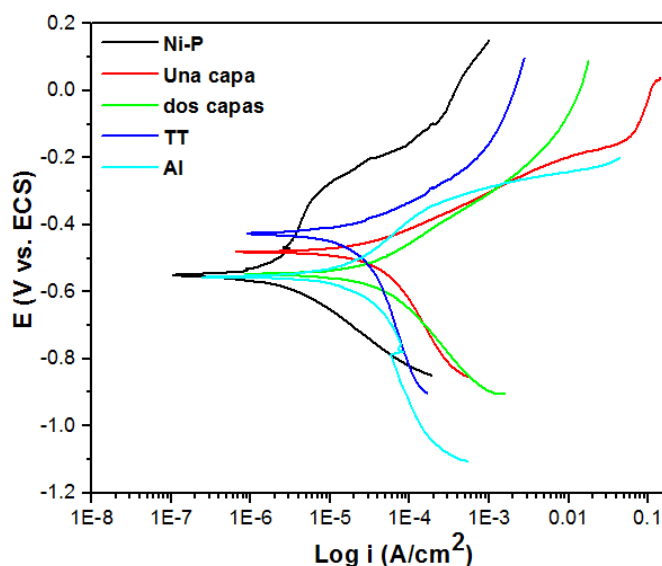
**Figura 91.** Espectros de reflectancia de los recubrimientos fabricados en la región del espectro: a) Vis-NIR, b) NIR-MIR y c) MIR-FIR.

### 5.2.10 Curvas de polarización

Las curvas de polarización de recubrimientos Ni-P, Ni-P negro de una capa, Ni-P negro de doble capa, Ni-P negro con tratamiento térmico y Ni-P negro con una capa de aluminio en una solución de NaCl 0.5 M se muestran en la Figura 92.

Las curvas no muestran una transición activa-difusiva en el rango de polarización anódica, pero los recubrimientos Ni-P, Ni-P negro de una capa y de doble capa muestran una corriente de difusión baja y un potencial de corrosión más negativo que las otras dos superficies con tratamiento térmico y capa de aluminio. Lo anterior puede ser atribuido en el caso de la superficie con tratamiento térmico a la formación de una fase de fosforo de níquel [24] y en el caso del aluminio a la protección que le confiere a la superficie de Ni-P negro. El potencial y la corriente de corrosión fueron obtenidos a través de los ajustes de las curvas de polarización los cuales se muestran en la Tabla 20. Para el recubrimiento Ni-P negro de doble capa la densidad de corriente de corrosión fue de  $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , la cual es más grande que para las otras superficies, los valores más pequeños fueron para el recubrimiento Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmico con valores en promedio de  $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y  $23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  respectivamente. Los valores de potencial de corrosión fueron de  $-571 \text{ mV vs. ECS}$  para el recubrimiento Ni-P negro de doble capa, de  $-516 \text{ mV vs. ECS}$  para el recubrimiento Ni-P negro de una capa y  $-493 \text{ mV vs. ECS}$  para el recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico respectivamente, el recubrimiento con tratamiento térmico presenta un valor de potencial de corrosión más positivo. Lo anterior indica que el tratamiento térmico aplicado a un

recubrimiento Ni-P negro hace que se incremente su resistencia a la corrosión comparado con las demás superficies y recubrimientos. También el recubrimiento de aluminio presentó un buen comportamiento contra la corrosión con un potencial de corrosión de -504 mV vs. ECS.



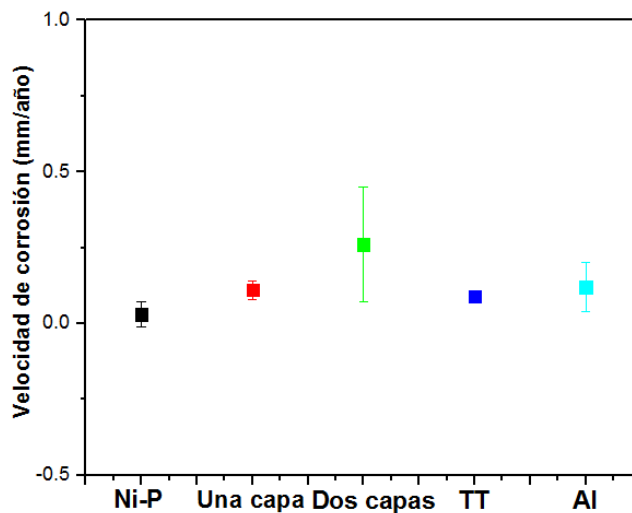
**Figura 92.** Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0.5 M para los recubrimientos Ni-P, Ni-P negros y con tratamiento térmico y aluminio.

En la Tabla 20 se muestran los valores de velocidad de corrosión para los diferentes recubrimientos siendo de 0.03 mm/año, 0.09 mm/año y de 0.12 mm/año para recubrimiento Ni-P, Ni-P negro con tratamiento térmico y Ni-P negro con aluminio respectivamente. Estos valores nos indican que los recubrimientos Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmico presentan una velocidad de corrosión más baja que los otras tres como resultado del proceso de protección al estar expuesto a una solución de NaCl 0.5 M. Por el contrario la resistencia a la polarización del recubrimiento Ni-P negro de doble capa presenta un valor de  $2.3e3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  que comparado con los valores del recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico y Ni-P negro con aluminio con valores de  $6.8e3$  y  $5e3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  lo cual nos indica la poca resistencia a la corrosión del recubrimiento de doble capa. En la Figura 93 se muestra un gráfico de la variación de la velocidad de corrosión para los diferentes

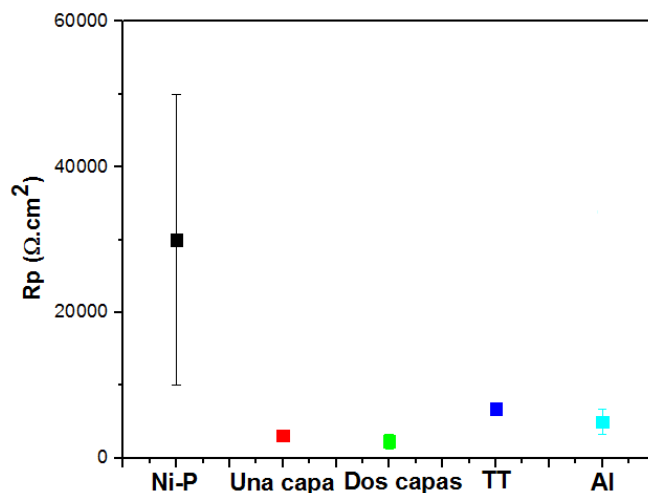
recubrimientos observándose la velocidad de corrosión más baja para el recubrimiento con tratamiento térmico y Ni-P.

**Tabla 20.** Parámetros electroquímicos, velocidad de corrosión y resistencia a la polarización del ajuste de curvas de polarización.

Parámetro	Ni-P	Una capa	Dos capas	TT 500°C	Al
$\beta_a$ (mV/década)	314±38	150±64	231±100	170±42	183±3
$\beta_c$ (mV/década)	265±160	292±9	285±68	543±151	449±8
$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	8.5±9.4	27±7	64±46	23±3	30±19
$E_{corr}$ (mV vs. ECS)	-529±30	-516±60	-571±36	-493±95	-504±63
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.03±0.04	0.11±0.03	0.26±0.19	0.09±0.01	0.12±0.08
$R_p$ * área (Ohm.cm <sup>2</sup> )	3e4±2e4	3.1e3±141	2.3e3±1e3	6.8e3±38	5e3±1.7e3



**Figura 93.** Velocidad de corrosión (mm/año) para diferentes recubrimiento.



**Figura 94.** Resistencia a la polarización ( $\Omega/\text{cm}^2$ ) para diferentes recubrimiento.

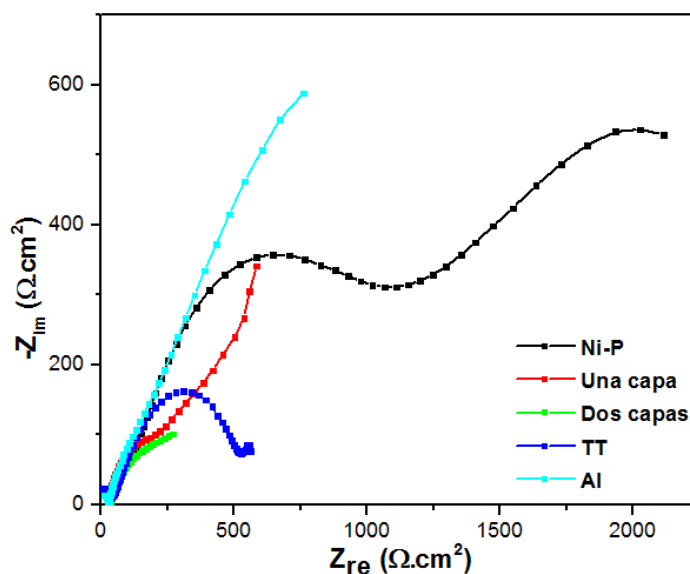
En la Figura 94 se muestra un gráfico comparativo de los valores de  $R_p$  obtenidos para los diferentes recubrimientos, como es posible observar en promedio tiende a haber una importante resistencia a la polarización del recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico y con una capa de Al, lo anterior sin considerar el recubrimiento Ni-P ya que este no es de mucho interés por el hecho de que este no es responsable del proceso de absorción de radiación solar.

### 5.2.11 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Figura 95 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos para los diferentes recubrimientos preparados en este trabajo en solución de NaCl 0.5 M. Los diagramas muestran formas similares en el caso del recubrimiento Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmico y en el caso de Ni-P negro de doble capa y Ni-P negro con capa de aluminio, sin embargo diferentes tamaños en todos los casos, revelando que no ocurre el mismo proceso fundamental sobre todas las superficies. Los diagramas de Nyquist mostrados en la Figura 95 no son similares, consistiendo de un simple semicírculo en la región de alta frecuencia significando que la reacción es controlada por la carga para el caso del recubrimiento Ni-P negro de doble capa y con una capa de aluminio. Los diagramas de Nyquist de la Figura 95 para Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmico son similares ya que ambos contienen un



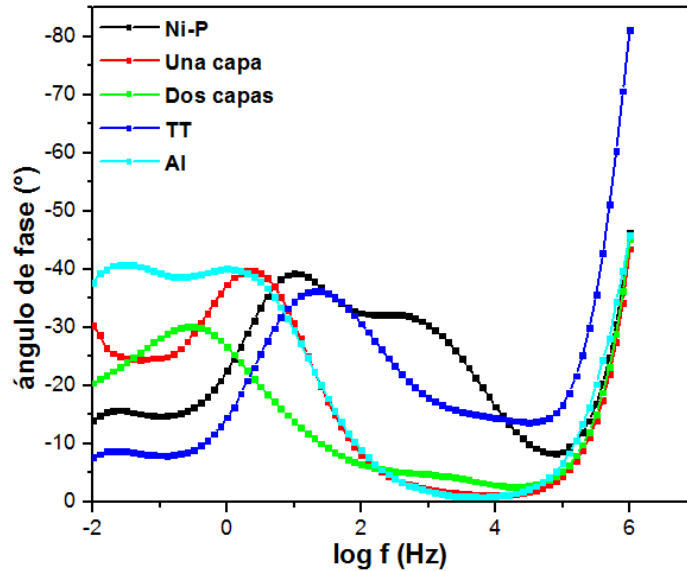
semicírculo capacitivo en el rango de alta frecuencia y uno en baja frecuencia. El bucle capacitivo en alta frecuencia puede ser causado por el recubrimiento, mientras que el semicírculo capacitivo a baja frecuencia se correlaciona con la resistencia a la corrosión de transferencia de carga. De acuerdo al análisis de arriba, en la Figura 96 se muestran los diagramas de Bode donde es posible observar para el caso del recubrimiento Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmico dos constantes de tiempo.



**Figura 95.** Diagramas de Nyquist para diferentes recubrimientos.

El circuito eléctrico equivalente mostrado en la Figura 98 ha sido utilizado para simular las interfaces recubrimiento Ni-P/solución y recubrimiento Ni-P/sustrato para el recubrimiento Ni-P y Ni-P negro/solución y Ni-P negro/Ni-P para el recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico, lo anterior con el fin de analizar los diagramas de Nyquist de la Figura 95.  $R_{sol}$  es la resistencia del electrolito y  $R_p$  y  $R_{tc}$  representan la resistencia de la capa y la resistencia a la transferencia de carga respectivamente.  $Q_p$  y  $Q_{tc}$  están asociadas con la capacitancia de la capa y la capacitancia de la doble capa. Tomando en cuenta la desviación de la capacitancia del comportamiento ideal capacitivo, las capacitancias fueron reemplazadas por elementos de fase constante (CPE) representados por  $Q_p$  y  $Q_{tc}$ . El ajuste de los

parámetros a través del circuito eléctrico equivalente de la Figura 98 son resumidos en la Tabla 21.

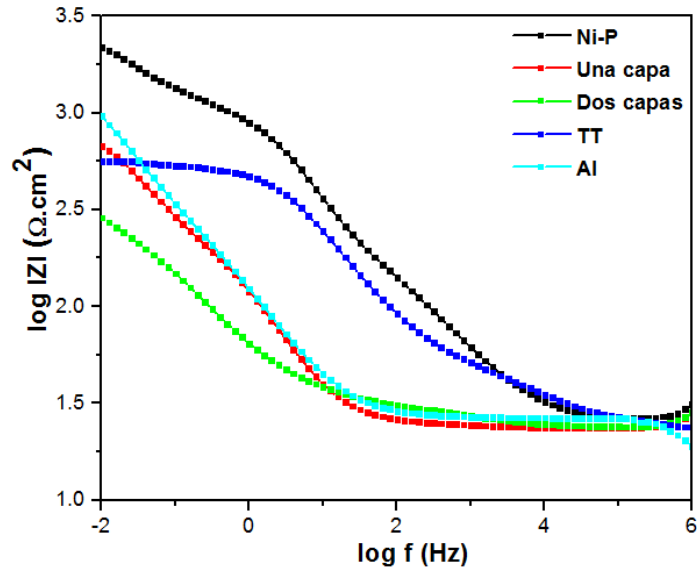


**Figura 96.** Diagramas de Bode representación log f vs. Ángulo de fase para diferentes recubrimientos.

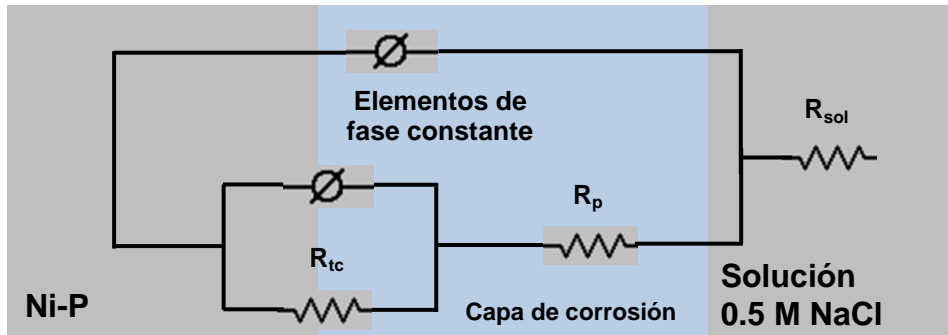
En las Figuras 96 y 97 se muestran los diagramas en representación de Bode para los diferentes recubrimientos de donde se pueden observar dos tipos de comportamientos: a bajas frecuencias un comportamiento resistivo y a altas frecuencias un comportamiento netamente capacitivo con un ángulo de fase aproximado a 30° y a 40° respectivamente, debido a que se tiene solamente la contribución de la resistencia del electrolito y la capacitancia de la doble capa electroquímica, presentándose para el recubrimiento Ni-P negro de doble capa y para Ni-P con aluminio. Para el caso del recubrimiento Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmicos dos comportamientos resistivos con un valor de 35° y 40° y 37° respectivamente. Para el caso del recubrimiento Ni-P negro de una capa de igual manera solamente se tiene la contribución de la resistencia y la capacitancia de la doble capa electroquímica con un valor de ángulo de fase de 40°.

En la Tabla 21 se muestran los valores obtenidos a partir del circuito eléctrico equivalente de la Figura 98 para los recubrimientos Ni-P y Ni-P negro con

tratamiento térmico, como se pueden observar los valores de resistencia del electrolito son muy similares del orden de  $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .



**Figura 97.** Diagramas de Bode representación  $\log f$  vs.  $\log |Z_I|$  para diferentes recubrimientos.



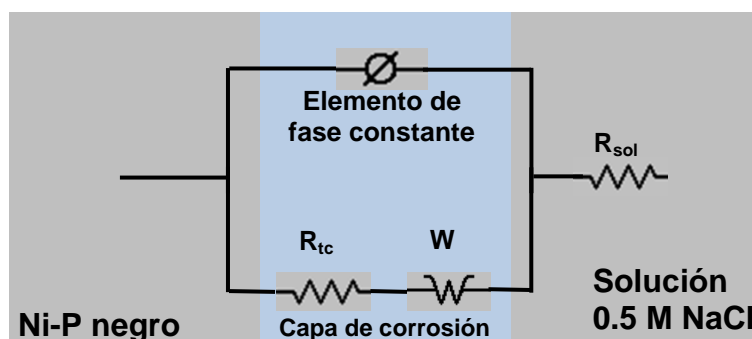
**Figura 98.** Circuito eléctrico equivalente con una capa de corrosión sobre la superficie de Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmico de temple a  $500^\circ\text{C}$  en contacto con una solución 0.5 M de NaCl.

Los valores de resistencia la transferencia de carga y de resistencia de poro se muestran en la Tabla 21 observándose valores más altos para el caso del recubrimiento Ni-P que para el caso del recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico, lo anterior nos indica que el Ni-P tienen una mayor resistencia a sufrir un proceso corrosivo que disminuya sus propiedades, en este trabajo es importante

tener un recubrimiento Ni-P con excelentes propiedades contra la corrosión sin embargo esta superficie no es la principal a estudiar por el hecho de que la superficie negra es la que es responsable del proceso de absorción de la radiación solar y como tal es la que tiene que resistir al avance del proceso corrosivo para evitar la disminución de su propiedad absorbente.

**Tabla 21.** Parámetros electroquímicos, resistencia del electrolito y resistencia a la transferencia de carga obtenidos del ajuste de diagramas de Nyquist para recubrimiento Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmico.

Parámetro	Ni-P	TT
$R_{sol}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	22±1	25±1
$R_{tc}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	1426±511	488±18
$Y_0$ (S*s <sup>a</sup> )	3e-4±7e-6	7e-8±4e-8
a	0.5±1e-2	0.9±0.06
$R_p$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	2110±1503	663±18
$Y_0$ (S*s <sup>a</sup> )	5e-3±2e-3	4e-4±7e-5
a	0.6±7e-5	0.5±0.02
$\beta_a$ (mV/década)	314±38	170±42
$\beta_c$ (mV/década)	265±160	543±151
$i_{corr}$ (μA/cm <sup>2</sup> )	50±20	100±4
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.2±0.07	0.5±0.02



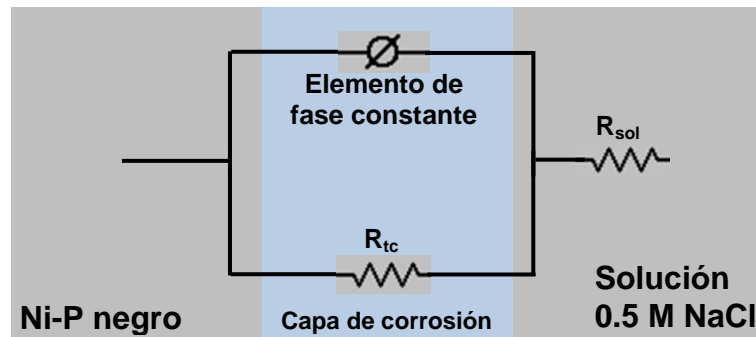
**Figura 99.** Circuito eléctrico equivalente con una capa de corrosión sobre la superficie de Ni-P negro de una capa en contacto con una solución 0.5 M de NaCl.

Del diagrama de Nyquist de la Figura 95 es evidente que la forma general del espectro incluye respuestas de impedancia de un proceso corrosivo en altas frecuencias y un proceso de transferencia de masa en bajas frecuencias. Dicha forma de dispersión de impedancia se puede caracterizar por el circuito eléctrico equivalente de la Figura 99. Donde  $R_{sol}$  es la resistencia del electrolito, la combinación en serie  $R_{ct}W$  corresponde al proceso electroquímico faradaico e incluye la resistencia a la transferencia de carga y la impedancia de Warburg asociada con difusión semi-infinita.  $Q_{dl}$  es conectada en paralelo a  $R_{ct}W$  y representa una parte del fenómeno electroquímico no faradaico, es decir el responsable de una capacitancia de la doble capa no ideal. CPE es una abreviación común para el elemento de fase constante.

**Tabla 22.** Parámetros electroquímicos, resistencia del electrolito y resistencia a la transferencia de carga obtenidos del ajuste de diagramas de Nyquist para recubrimiento Ni-P negro de una capa.

Parámetro	Resultado	Error
$R_{sol}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	25.7	1.8e-3
$R_{tc}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	289	11.8
$Y_0$ (S*s <sup>a</sup> )	1.7e-3	61e-6
a	0.73	8.1e-3
Warburg (S*s <sup>1/2</sup> )	8.9e-3	286e-6
$\beta_a$ (mV/década)	150	64
$\beta_c$ (mV/década)	292	9
$i_{corr}$ (μA/cm <sup>2</sup> )	150	-
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.61	-

El valor de resistencia la transferencia de carga para el recubrimiento Ni-P negro de una capa se muestra en la Tabla 21 observándose un valor de 289 Ω.cm<sup>2</sup> el cual representa una resistencia baja a la corrosión comparado con los valores para el recubrimiento Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmico que son más altos.



**Figura 100.** Circuito eléctrico equivalente con una capa de corrosión sobre la superficie de Ni-P negro de doble capa y Ni-P negro con capa de aluminio en contacto con una solución 0.5 M de NaCl.

Se tiene un elemento de fase constante (CPE) en el circuito equivalente de la Figura 100. Este es ampliamente usado para explicar heterogeneidades y alguna distribución (dispersión) del sistema real. Tal circuito sugiere un proceso de corrosión uniforme que se está desarrollando en la superficie del recubrimiento Ni-P negro de doble capa y Ni-P negro con aluminio.

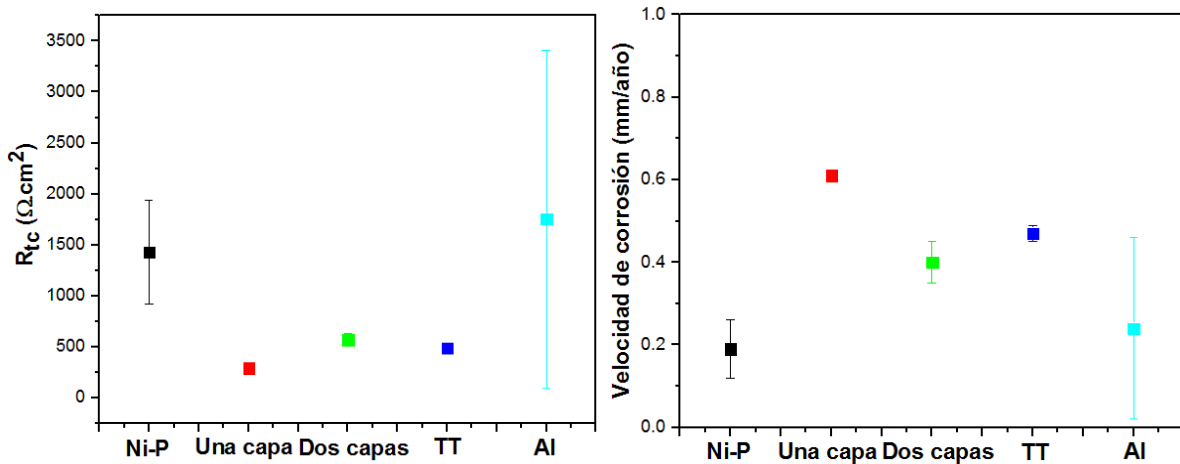
La constante de tiempo que se muestra en la Figura 96 y que aparece a bajas frecuencias refleja las características de la resistencia a la transferencia de carga. Con el fin de lograr un ajuste más flexible de los resultados obtenidos por la técnica, el elemento de fase constante (CPE, designado como Q) fue usado en lugar de una capacitancia pura. La admitancia del CPE ( $Y-Q(\omega)$ ) puede ser expresada como:  $Y-Q(\omega) = Y_0(j\omega)^n$  donde  $j$  es el número imaginario y  $\omega$  es la frecuencia angular.  $Y_0$  y  $n$  son definidos como la constante de la admitancia y el exponente empírico del CPE respectivamente. El parámetro  $n$  es generalmente aceptado como la medida de la rugosidad superficial el cual tiene un valor en el rango de 0 y 1. Este muestra la no-idealidad del bucle capacitivo observado en los diagramas de Nyquist [212].

En la Tabla 23 se muestran los valores de resistencia a la transferencia de carga para los recubrimientos Ni-P negro de doble capa y Ni-P negro con aluminio con valores de  $568 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y  $1752 \Omega \cdot \text{cm}^2$  respectivamente. Los valores anteriores ponen en evidencia la característica como recubrimiento de protección que confiere el

aluminio elevando así su resistencia al proceso de corrosión. En cambio el recubrimiento Ni-P negro de doble capa sin recubrimiento exhibe un valor bajo lo que indicaría que este material en servicio sufriría un proceso avanzado de corrosión lo que traería consigo una disminución de sus propiedades.

**Tabla 23.** Parámetros electroquímicos, resistencia del electrolito y resistencia a la transferencia de carga obtenidos del ajuste de diagramas de Nyquist para Ni-P negro de doble capa y Ni-P negro con aluminio.

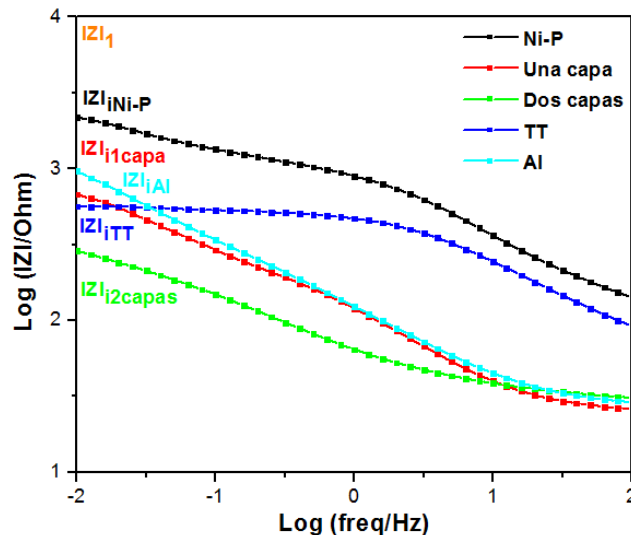
Parámetro	Doble capa	Al
$R_{sol}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	25±0.5	24±0.9
$R_{tc}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	568±65	1752±1656
$Y_0$ (S*s <sup>a</sup> )	0.01±3e-3	3e-3±5e-4
a	0.5±0.05	0.6±0.03
$\beta_a$ (mV/década)	231±100	183±3
$\beta_c$ (mV/década)	285±68	449±8
$i_{corr}$ (μA/cm <sup>2</sup> )	100±10	60±60
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.4±0.05	0.2±0.2



**Figura 101.** a) Resistencia a la transferencia de carga y b) velocidad de corrosión para recubrimientos Ni-P.

En la Figura 101a se muestra la variación de la resistencia a la transferencia de carga para todos los recubrimientos Ni-P probados en la presente investigación, aquellos que presentan una resistencia a la transferencia de carga son el recubrimiento Ni-P y el recubrimiento Ni-P con una capa de aluminio, por el contrario en la Figura 101b la velocidad de corrosión para estos dos recubrimientos son las más bajas comparadas con las de los demás recubrimientos. Lo anterior nos indica la capacidad que tienen estos dos recubrimientos para resistir al avance de la corrosión y por lo tanto a mantener buenas condiciones de servicio.

De acuerdo a la magnitud de los diagramas de Bode, es posible estimar la extensión del daño del recubrimiento. Cualquier variación de las regiones capacitivas y resistivas en el dominio de altas y bajas frecuencias o en el parámetro  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  puede ser explicada en términos de daño. Se ha propuesto una metodología para el cálculo del daño de una superficie de acuerdo a la relación de la región resistiva y la región capacitiva especificada por la frecuencia del punto de rompimiento. La Figura 102 ilustra esquemáticamente de una superficie intacta y con daño.



**Figura 102.** Representación esquemática de la determinación del índice de daño del recubrimiento ( $LDI_1$  y  $LDI_2$ ) usando resultados de impedancia de recubrimientos Ni-P.

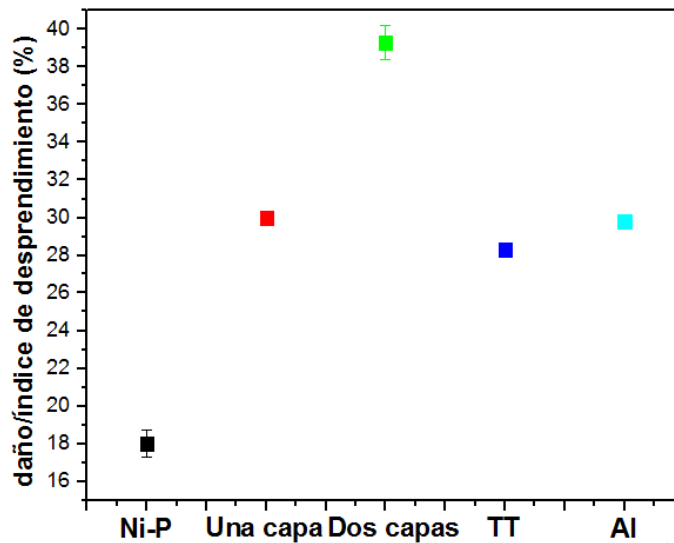


Los valores de impedancia y de LDI para cada recubrimiento se muestran en la Tabla 24. Los subíndices Ni-P, 1capa, 2capas, TT y Al de LDI representan a los recubrimientos Ni-P, Ni-P negro de una capa, Ni-P negro de doble capa, Ni-P negro con tratamiento térmico y Ni-P negro con capa de aluminio respectivamente.

**Tabla 24.** Valores de impedancia obtenidos del diagrama de Bode a 0.01 Hz e índices de desprendimiento para recubrimientos Ni-P.

Parámetro	Resultado
$ Z_1 $	4
$ Z_{iNi-P} $	$3.28 \pm 0.09$
$ Z_{i1capa} $	$2.80 \pm 0.04$
$ Z_{i2capas} $	$2.43 \pm 0.04$
$ Z_{iTT} $	$2.87 \pm 0.16$
$ Z_{iAl} $	$2.81 \pm 0.25$
$LDI_{Ni-P}$	$18.0 \pm 0.7$
$LDI_{1capa}$	$30.0 \pm 0.3$
$LDI_{2capas}$	$39.3 \pm 0.9$
$LDI_{TT}$	$28.3 \pm 0.1$
$LDI_{Al}$	$29.8 \pm 0.1$

Valores de LDI para los recubrimientos Ni-P fueron calculados y la correspondiente tendencia esta mostrada en la Figura 103. Esta Figura muestra valores de LDI de 18%, 30%, 39%, 28% y 30% para Ni-P, Ni-P negro una capa, Ni-P negro doble capa, Ni-P negro con tratamiento térmico y Ni-P negro con aluminio respectivamente. Estos valores indican una clara tendencia del daño del recubrimiento mayor del Ni-P negro de doble capa en comparación con los otros recubrimientos. La corrosión del recubrimientos es más pronunciada en el caso del recubrimiento Ni-P negro de doble capa con un porcentaje de 39%. Estos resultados están de acuerdo con el análisis obtenido de los espectros de impedancia y los correspondientes datos obtenidos de los ajustes.



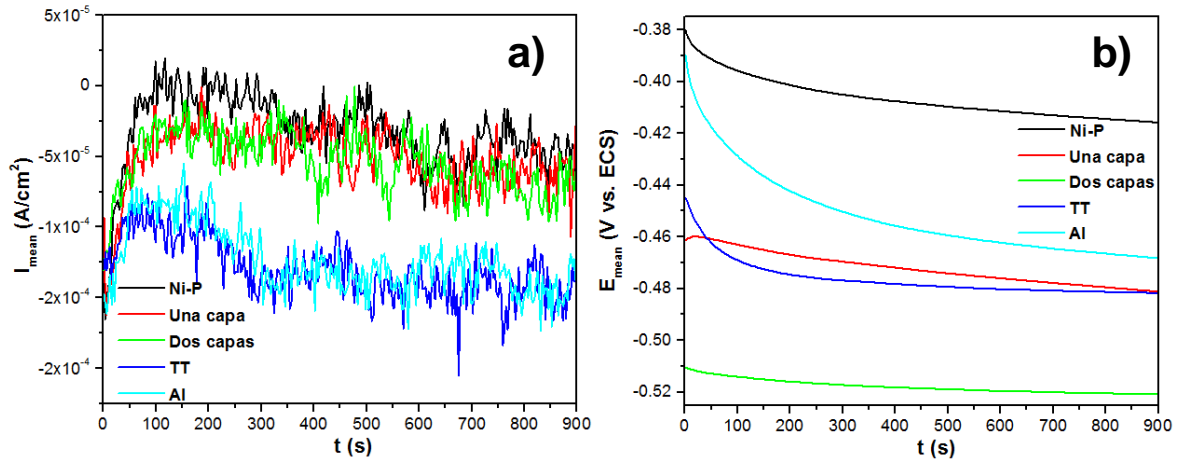
**Figura 103.** Variación del índice de daño de los recubrimientos Ni-P.

### 5.2.12 Ruido Electroquímico

Para demostrar mejor la naturaleza y el significado de la remoción de la tendencia, los datos obtenidos de potencial y corriente antes y después de eliminar la tendencia se muestran en la Figura 104 y 105 respectivamente.

En la Figura 104 se muestran las series de tiempo en corriente y potencial para los diferentes recubrimientos de Ni-P, de donde es posible observar una diferencia importante. En la Figura 104a correspondiente a los valores de la corriente para el recubrimiento Ni-P, Ni-P negro de una capa y doble son más grandes a comparación con los otros dos recubrimientos que presentan una diferente condición ya que a uno se le aplicó un tratamiento térmico y al otro una capa de aluminio. En el caso de las series de tiempo en potencial mostradas en la Figura 104b se observa una tendencia similar a la descrita anteriormente sin embargo en este caso el potencial se vuelve menos negativo para el recubrimiento Ni-P y Ni-P negro con aluminio. Lo anterior da un indicio de la resistencia de estos recubrimientos a la corrosión al estar expuestos a una solución de NaCl 0.5 M. En la Figura 104a un gran número de transitorios en corriente son observados, lo cual indica que la corrosión por picaduras está iniciando en una etapa muy temprana de inmersión. Debido a la naturaleza estocástica de la corrosión por picaduras, la

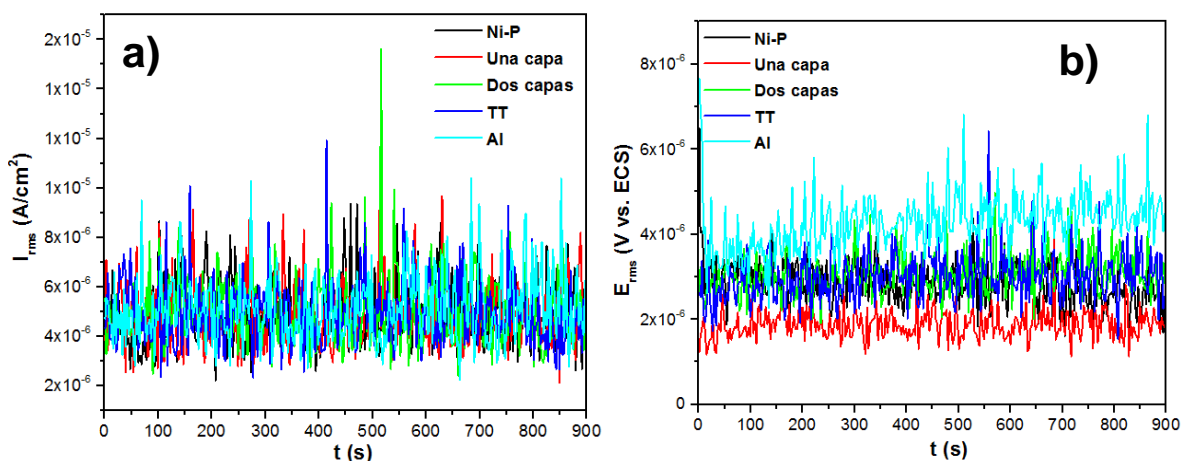
señal en potencial no puede ser uniforme, y la densidad de corriente de los transitorios debe cambiar con el tiempo. La variación de la velocidad de iniciación de la picadura con el tiempo puede depender del material y del ambiente [215].



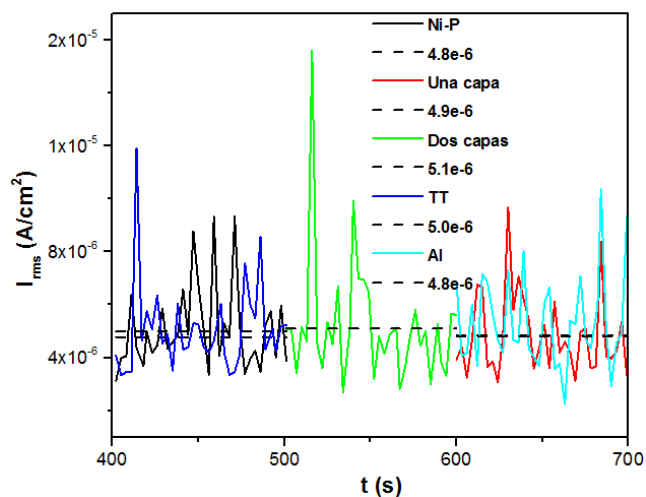
**Figura 104.** Series de tiempo en corriente y potencial sin remoción de tendencia para diferentes recubrimientos de Ni-P.

La Figura 105 muestra las series de tiempo en corriente y potencial de los recubrimientos Ni-P expuestos a una solución de NaCl 0.5 M para una duración de 900 s. En la Figura 105a se muestra la presencia de una gran cantidad de transitorios en corriente siendo los de un valor más grande de corriente los ocurridos en un tiempo de 459 s, 630 s, 516 s, 414 s y 684 s para Ni-P, Ni-P negro una capa, Ni-P negro doble capa, Ni-P negro con tratamiento térmico y Ni-P negro con aluminio respectivamente. En el caso de los transitorios en potencial se muestra en la Figura 105b una gran cantidad de ellos, aquellos que representan un valor máximo de potencial ocurren en tiempos de 1 s para Ni-P, 684 s para Ni-P negro una capa, 570 s para Ni-P doble capa, 558 s para Ni-P negro con tratamiento térmico y 1s para Ni-P con aluminio. La forma de un transitorio está relacionada con la cinética local del proceso de corrosión asociado. En el caso de corrosión por picaduras, las características de los transitorios reflejan directamente los procesos que ocurren en las picaduras asociadas. Para los transitorios tanto en potencial como en corriente se observa que la amplitud aumenta gradualmente lo cual refleja la fase de crecimiento metaestable de una picadura. Posteriormente, una caída

rápida en el transitorio de corriente indica una rápida repasivación y una disminución lenta de la magnitud del transitorio de potencial (es decir, una recuperación lenta del valor de potencial en la dirección positiva) lo cual está asociado con la lenta descarga de la capacitancia interfacial [214]. En la Figura 105a y 105b se muestran diferentes tipos de transitorios presentes en las series de tiempo en corriente y potencial siendo este posible hecho asociado a las diferencias en los recubrimientos aplicados.



**Figura 105.** a) Serie de tiempo en corriente y b) serie de tiempo en potencial con remoción de la tendencia para los diferentes recubrimientos Ni-P.



**Figura 106.** Influencia del proceso catódico sobre la medición del ruido electroquímico en corriente para recubrimientos de Ni-P.

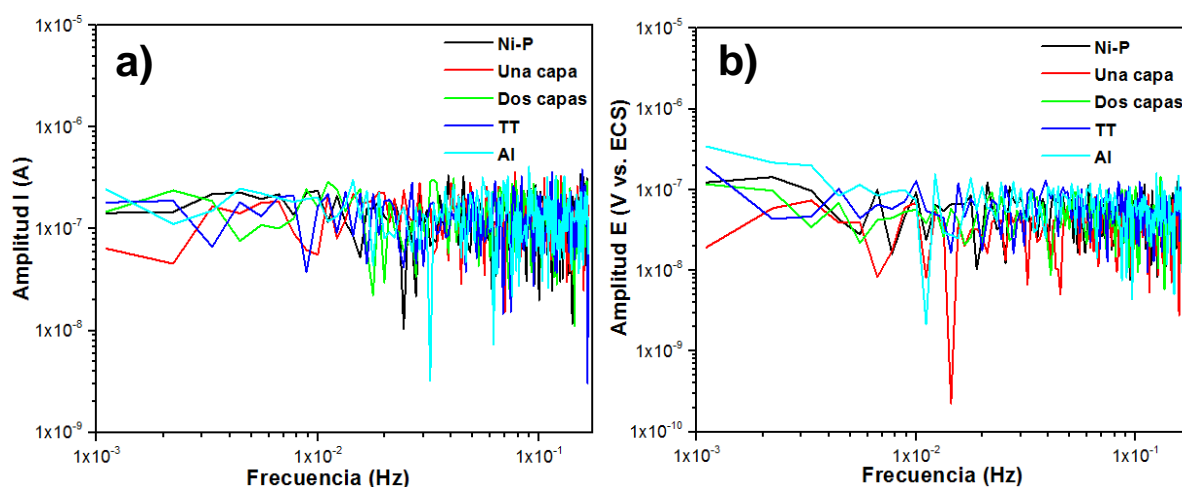
La Figura 106 muestra una serie de tiempo de 100 s para cada recubrimiento de los transitorios de corriente donde es posible observar con mayor detalle los transitorios con una mayor amplitud. Las líneas punteadas negras representan los interceptos de la corriente después de haber realizado regresión lineal de las series de tiempo en corriente. Los transitorios observados indican la nucleación de las picaduras [215]. También es posible observar que los transitorios con mayor amplitud corresponden al recubrimiento Ni-P negro de doble capa lo que está asociado al proceso corrosivo más agresivo en este recubrimiento.

**Tabla 25.** Parámetros electroquímicos y resistencia al ruido electroquímico para recubrimientos Ni-P.

Parámetro	Ni-P	Una capa	Dos capas	TT	Al
$I_{\text{mean}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	-72±57	-67±23	-59±8	-108±32	-143±27
$E_{\text{mean}}$ (mV vs. ECS)	-404±4	-467±7	-508±14	-484±11	-456±6
$I_{\text{rms}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	4.94±0.04	5±0.1	5±0.07	4.9±0.07	5.1±0
$E_{\text{rms}}$ ( $\mu\text{V}$ vs. ECS)	2.5±0.5	2.2±0.4	2.7±0.6	3.1±0.07	3.8±0.7
$R_n$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	760±64	857±160	184±300	1124±294	1558±638
$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	80±6	50±10	900±1000	50±10	40±20
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.34±0.03	0.21±0.04	3.6±4.1	0.21±0.06	0.16±0.07
$I_L$	0.6±0.4	0.4±0.1	0.3±0.1	0.23±0.1	0.16±0.04

Oscilaciones periódicas con valores alrededor de -32  $\mu\text{A}$ , -51  $\mu\text{A}$ , -54  $\mu\text{A}$ , -130  $\mu\text{A}$  y de -124  $\mu\text{A}$  para el parámetro  $I_{\text{mean}}$  y de -407 mV, -472 mV, -518 mV, -476 mV y -452 mV para  $E_{\text{mean}}$  para Ni-P, Ni-P negro una capa, Ni-P negro doble capa, Ni-P negro con tratamiento térmico y Ni-P negro con aluminio respectivamente en NaCl 0.5 M se pueden observar en la Tabla 25. Los valores anteriores de  $I_{\text{mean}}$  y  $E_{\text{mean}}$  nos indican la corriente y potencial promedio de las oscilaciones que se presentan

en las series de tiempo en corriente y en potencial los cuales nos dan un indicio acerca de la amplitud de los transitorios presentes en los diferentes recubrimientos. La desviación estándar en corriente y en potencial definida por los parámetros  $I_{rms}$  y  $E_{rms}$  los cuales se muestran en la Tabla 25 es un parámetro directo para medir la magnitud de las fluctuaciones en la señales de ruido electroquímico, la desviación de la corriente fue de  $5 \mu A$  y para el potencial se encontró en un rango de  $2 \mu V$  a  $4.5 \mu V$ . Lo anterior nos revela que la magnitud de las fluctuaciones de ruido tanto en corriente como en potencial no tuvo una variación significativa al modificar el tipo de recubrimiento.



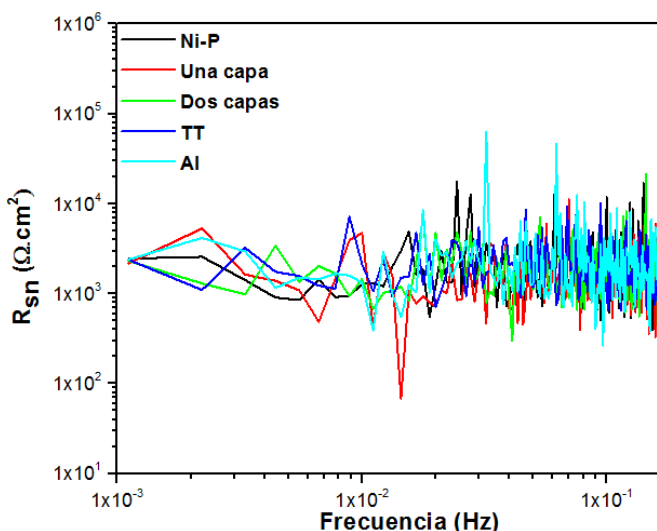
**Figura 107.** Densidad del espectro de potencia (PSD) de a) corriente y de b) potencial para recubrimientos Ni-P.

La Figura 107 presenta los PSD de potencial y corriente que se obtuvieron para los cinco recubrimientos Ni-P. Se puede observar en la Figura 107bb que el espectro de potencial presenta un incremento en el nivel de ruido en el rango de alta frecuencia para todos los recubrimientos. En las densidades espectrales de potencial se observa que las resistencias de los recubrimientos son diferentes para el recubrimiento Ni-P negro de una capa y Ni-P negro con aluminio. De la Figura 107 puede observarse también que las frecuencias de corte son iguales en todos los casos tanto en los espectros de potencial y de corriente a una frecuencia aproximada de 0.01 Hz, este efecto anterior puede deberse a que la diferencia relativa entre los tamaños de los transitorios no es muy importante y por lo tanto no

hay una contribución energética global de los transitorios que pudiera permitir una diferencia importante en los espectros o en la amplitud de las señales.

PSD en potencial y corriente muestran un área plana en un valor de frecuencia que va de  $1e-3$  a  $0.01$  Hz. La pendiente del potencial en altos rangos de frecuencia es decir mayor a  $0.01$  Hz es de cero al igual que en el PSD de la corriente. Lo anterior muestra fluctuaciones de una apariencia y tendencias similares. Se observan amplias fluctuaciones en el PSD de corriente y potencial en el rango de frecuencia entre  $0.01$  y  $1$  Hz, lo que podría estar asociado con procesos de corrosión.

Los datos en el dominio del tiempo pueden ser transferidos al dominio de la frecuencia usando algoritmos de transformadas rápidas de Fourier como se realizó en la Figura 107. Las gráficas de densidad espectral de potencia fueron usadas para calcular la resistencia espectral de ruido  $R_{sn}$ .



**Figura 108.** Resistencia espectral de ruido ( $R_{sn}$ ) en función de la frecuencia para los diferentes recubrimientos Ni-P.

La Figura 108 muestra un gráfico que tiene la dimensión de resistencia como una función de la frecuencia. La resistencia al ruido espectral se relaciona con la impedancia electroquímica equivalente de los electrodos, que proporciona información sobre la velocidad de corrosión.

Los espectros de impedancia de ruido correspondientes a la Figura 108 presentan pendientes similares ruidosas ( $1/f$ ) y valores de  $R_{sn}$  entre  $2577 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y  $528 \Omega \cdot \text{cm}^2$

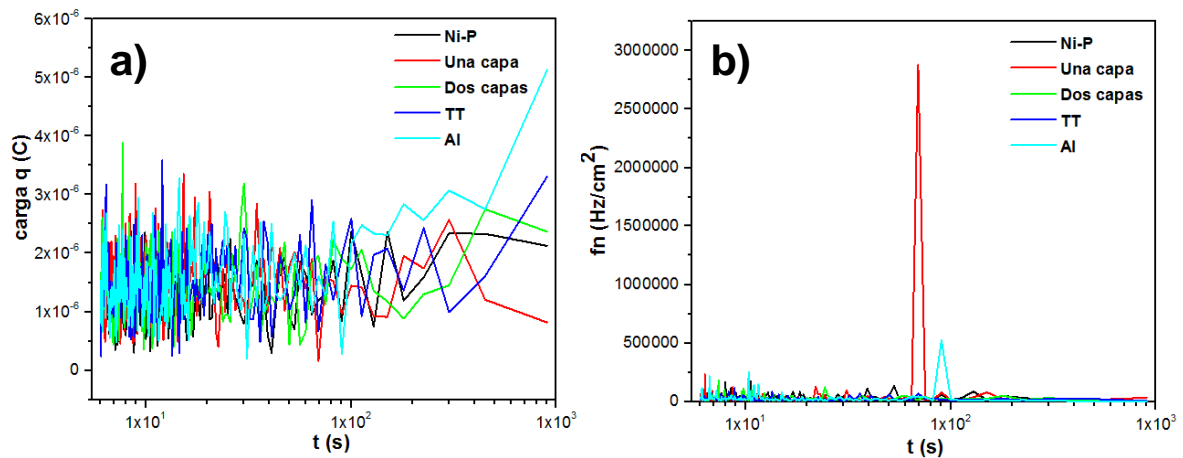
para Ni-P negro de doble capa y Ni-P negro con aluminio en todo el rango de frecuencia. Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión toma lugar y permanece durante todo el tiempo en el que las muestras están en contacto con la solución de NaCl 0.5 M.

**Tabla 26.** Resistencia al ruido electroquímico calculada ( $R_n$ ), Resistencia al ruido espectral ( $R_{sn}$ ) y  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  para diferentes recubrimientos Ni-P.

Parámetro	Ni-P	Una capa	Dos capas	TT	Al
$R_n$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	760±64	857±160	184±300	1124±294	1558±638
$R_{sn}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	<b>1422±149</b>	<b>1247±1163</b>	<b>2577±2688</b>	<b>864±288</b>	<b>528±195</b>
$ Z _{0.01 \text{ Hz}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	<b>1899±400</b>	<b>635±60</b>	<b>270±26</b>	<b>762±277</b>	<b>963±9</b>

El Tabla 26 muestra valores de  $R_{sn}$  obtenidos de los espectros de potencia,  $R_n$  del análisis estadístico de los tiempos registrados y el módulo de impedancia obtenido a una frecuencia de 0.01 Hz de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. El valor de  $R_n$  para el recubrimiento Ni-P negro con aluminio es de 1558  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , sin embargo para el recubrimiento Ni-P negro de doble capas se observa una disminución importante de  $R_n$  hasta 184  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Lo inverso ocurre al obtener los valores de  $R_{sn}$ , ya que para el recubrimiento Ni-P negro con aluminio disminuye hasta 528  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  a comparación del recubrimiento Ni-P negro de doble capa con un valor superior a los 2500  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . En el caso de los valores del módulo de impedancia tomados a una frecuencia de 0.01 Hz se puede observar que los recubrimientos con un valor más alto lo presentan el recubrimiento Ni-P y Ni-P negro con aluminio. Entre los tres diferentes parámetros obtenidos para realizar la comparación se puede observar que los valores entre  $R_n$  y el módulo de impedancia presentan la misma tendencia, sin embargo lo anterior no ocurre con los valores de  $R_{sn}$ , lo anterior puede asociarse a que los métodos para la obtención de cada parámetro son diferentes y particularmente en el último se toma a valores de frecuencia dentro de un rango [213].

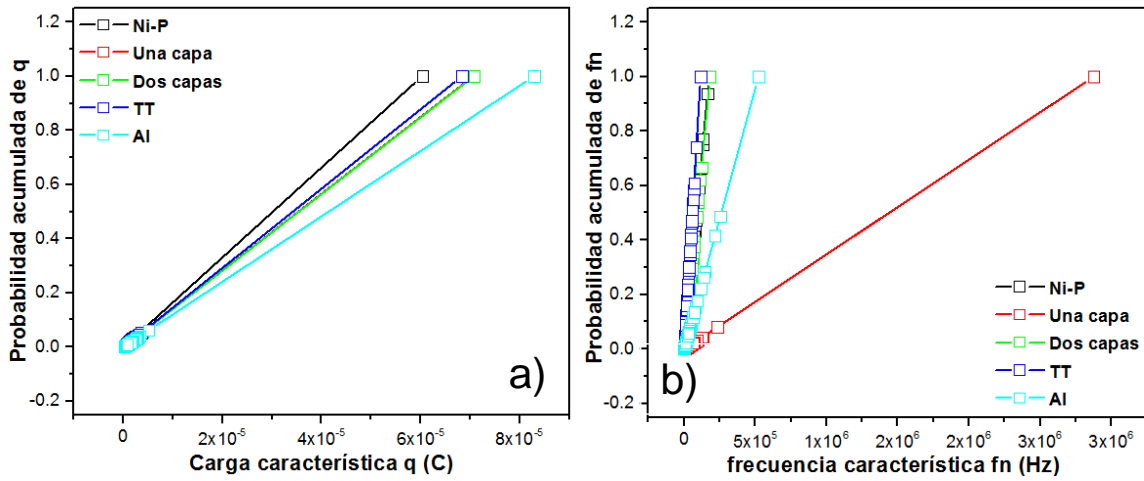




**Figura 109.** Ruido de disparo: a) gráfica de carga (q) vs. tiempo, (b) Frecuencia de eventos electroquímicos (fn) vs. tiempo para recubrimientos Ni-P.

En la Figura 109a se muestra un gráfico de tiempo contra carga de donde es posible observar las diferencias en cuanto a los valores alcanzados de carga de los diferentes sistemas de recubrimientos. Los valores de carga que presentan cada uno de los recubrimientos están en el rango de 1e-6 C a 3e-6. El valor de carga indica la magnitud del evento individual, en el estudio de los recubrimientos base Ni-P los valores de carga son pequeños por lo cual son determinables para identificar el proceso de corrosión localizada. También es posible identificar de la Figura 109 tres etapas. Una primera etapa de alta actividad electroquímica caracterizada por carga instantánea alta hasta aproximadamente 50 s. Una segunda etapa que se caracteriza por una muy pequeña disminución de carga y con una alta actividad electroquímica hasta 1e2 s y una tercera etapa donde la actividad electroquímica disminuye. Las etapas descritas anteriormente pudieran estar asociadas a la formación de una pequeña capa de óxido al finalizar los 900 s. Se puede lograr la identificación del tipo de corrosión evaluando el valor de fn de la Figura 109b. Se pueden confirmar dos diferentes mecanismos ocurriendo en una sola etapa, eventos de baja y alta frecuencia durante todo el tiempo que duró la prueba. Es interesante notar que la corrosión localizada está asociada a valores de fn relativamente bajos. En el caso de los cinco sistemas de recubrimientos se pueden observar eventos electroquímicos de alta y baja frecuencia lo que nos

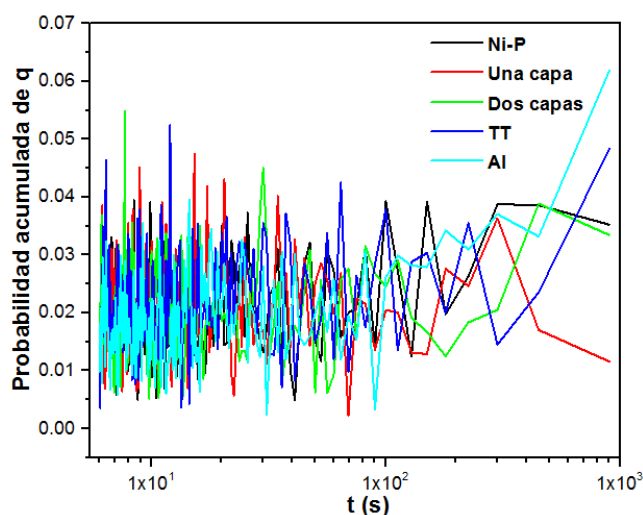
indica que se trata de dos mecanismos de corrosión que tienen lugar en la superficie, un valor grande de  $f_n$  es indicativo de que muchos eventos están ocurriendo y que por lo tanto que la corrosión es probablemente uniforme. Por el contrario, un bajo valor de  $f_n$  indica un proceso localizado. En el caso de los recubrimientos Ni-P negro de doble capa y Ni-P negro con aluminio es más evidente eventos con valores grandes de  $f_n$ , sin embargo en los cinco recubrimientos se estarían asociando el proceso de corrosión como corrosión mixta.



**Figura 110.** Gráficas de probabilidad acumulada de a) q y b)  $f_n$  para recubrimientos Ni-P.

La probabilidad acumulada,  $F(f_n)$  y  $F(q)$  de la Figura 110 se estimó mediante una aproximación de rango promedio para cada experimento. En la Figura 110a es posible observar los valores de carga para una serie de eventos electroquímicos, en el caso del recubrimiento Ni-P negro con aluminio los valores de carga van del orden de 1e-5 C hasta 8e-5 C, sin embargo la mayor cantidad de evento se presentan en valores de carga muy pequeños lo cual se asocia a procesos localizados, lo anterior también ocurre para los demás recubrimientos aunque los valores de carga máxima disminuyen. Para el recubrimiento Ni-P los valores de carga oscilan entre 1e-5 C a 6e-5 C valores menores a los presentados por los otros acabados asociados a procesos localizados.

En la Figura 110b se muestran las frecuencias características en donde ocurren los eventos electroquímicos siendo para los recubrimientos Ni-P, Ni-P negro una capa, Ni-P negro con tratamiento térmico y Ni-P negro con aluminio a frecuencias muy bajas donde se manifiestan los procesos localizados. Para el recubrimiento Ni-P negro de una capa la mayoría de eventos ocurren en un rango de frecuencias de  $1e5$  Hz a  $3e6$  Hz. Lo anterior está asociado a un proceso de corrosión uniforme pero en ciertos valores de frecuencia.

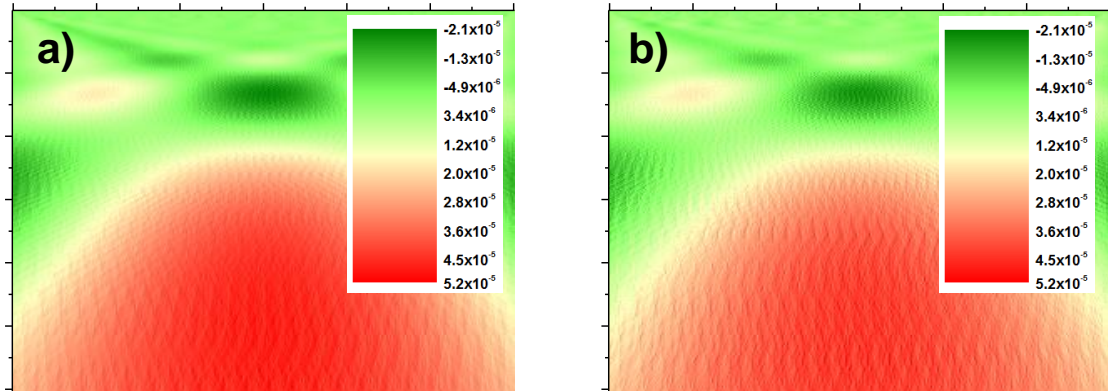


**Figura 111.** Gráfica de carga acumulada vs. tiempo para recubrimientos Ni-P.

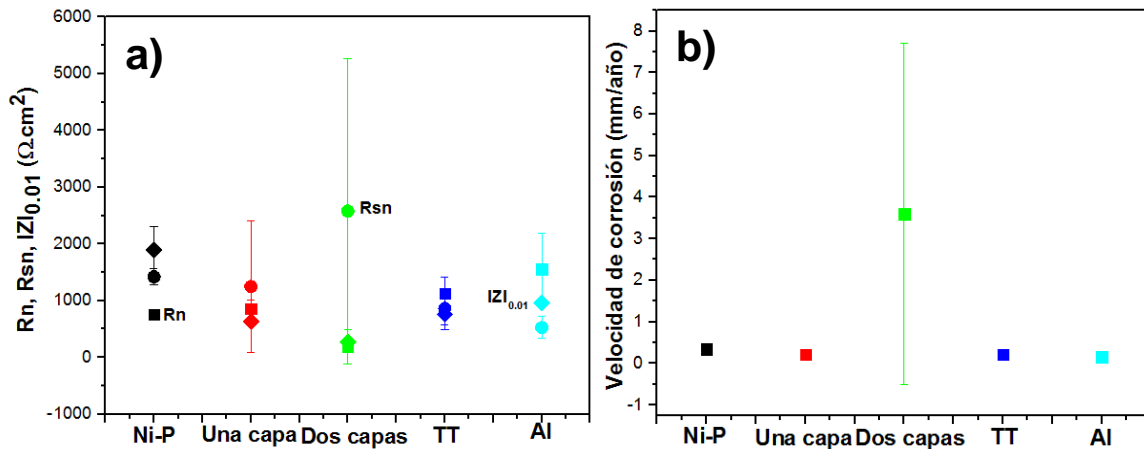
La Figura 111 muestra un gráfico de tiempo contra la probabilidad acumulada de la carga, este tipo de gráficos nos permite conocer las etapas en la que se da el proceso corrosivo por la acumulación de eventos electroquímicos que se están llevando a cabo en un tiempo determinado y con un determinado valor de carga. Para los cinco sistemas de recubrimientos se puede observar una etapa continua de inicio y mantenimiento del proceso corrosivo, lo anterior debido a que prácticamente en el rango de tiempo de la prueba la cantidad de eventos fue importante con valores de carga considerables.

La técnica de Wavelet ha ganado un considerable interés por sus importantes ventajas para el análisis de las señales de ruido electroquímico, esta permite la localización simultánea con una buena resolución de las frecuencias contenidas en la señal. La Figura 112 muestra una buena localización de las frecuencias cuando

se ha realizado el análisis de un espectro de ruido electroquímico por medio de la técnica de Wavelet.



**Figura 112.** Espectro en el dominio de la frecuencia obtenido mediante Wavelet (Morlet-Wavelet, número de onda =6) a) corriente, b) potencial.

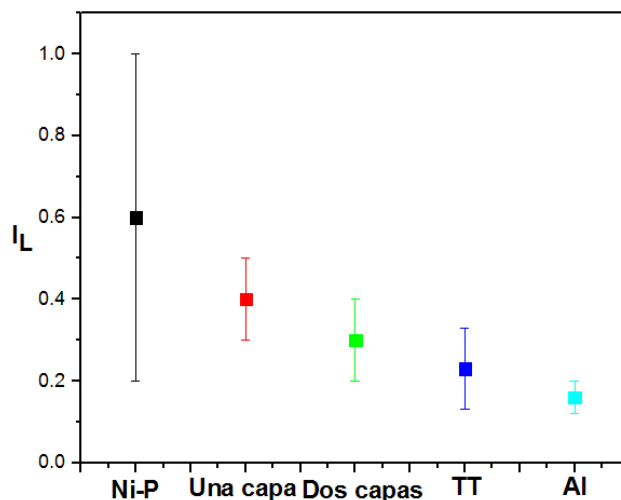


**Figura 113.** a) Variación de  $R_n$ ,  $R_{sn}$  y  $|Z|_{0.01\text{Hz}}$  y b) Variación de la velocidad de corrosión; como una función del tipo del tipo de sistema de recubrimiento para recubrimientos Ni-P.

La Figura 113a muestra la variación de los parámetros obtenidos de resistencia al ruido, la resistencia espectral de ruido y el módulo de impedancia. Como puede observarse, no hay una diferencia significativa entre los valores obtenidos por la técnica electroquímica de impedancia con respecto a la técnica de ruido electroquímico. Para el caso del módulo de impedancia es posible observar una

diferencia que se asocia a la resistencia que tiene cada tipo de sistema de recubrimientos a la corrosión. El material que presenta una buena resistencia a la corrosión es el recubrimiento Ni-P negro con una capa de aluminio, además de ser una superficie negra lo que es de interés por la aplicación del recubrimiento para absorción solar.

En la Figura 113b se muestra un gráfico de variación de la velocidad de corrosión en función del tipo de sistema de recubrimiento, la velocidad a la corrosión fue obtenida a partir de la técnica de ruido electroquímico. La velocidad de corrosión para cuatro de los cinco sistemas de recubrimientos no muestra una diferencia significativa, por el contrario, el recubrimiento Ni-P negro de doble capa exhibe un valor de velocidad de corrosión en promedio de 3.6 mm/año valor muy superior a los encontrados para los otros sistemas de recubrimientos, lo anterior nos indica que la vida en servicio para este material sería corta lo que implicarían gasto de cambio de superficies constantemente.



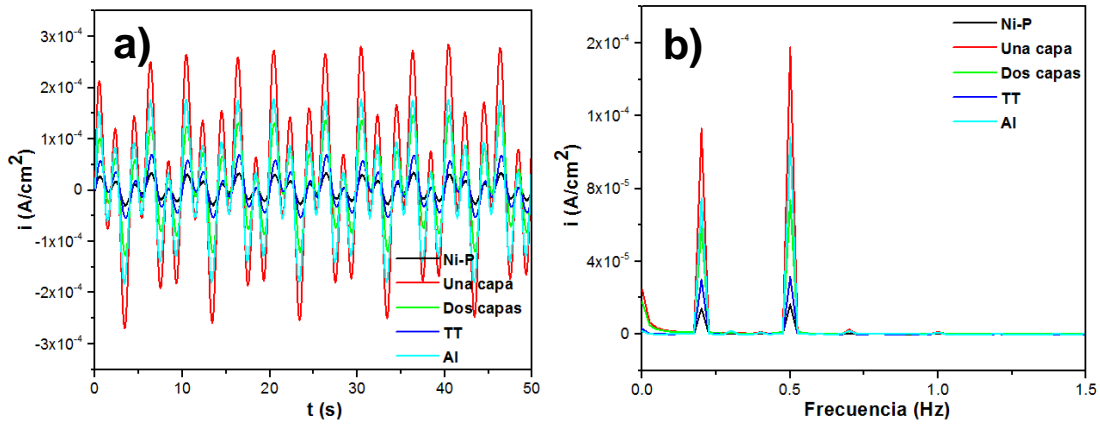
**Figura 114.** a) Variación del índice de localización como una función del tipo de sistema de recubrimiento de Ni-P.

Con la información proporcionada por las series de tiempo se obtuvieron los índices de localización. Mediante el valor obtenido del índice de localización se pudo saber el tipo de corrosión que tuvo lugar en cada sistema de recubrimiento sometido a la técnica de ruido electroquímico, siendo de 0.1 a 1 localizada, de 0.01 a 0.1

corrosión mixta y de 0.001 a 0.01 corrosión generalizada o pasiva. En la Figura 114 se muestra una tendencia a la disminución del índice de localización iniciando con un valor promedio de 0.6 para el recubrimiento Ni-P a un valor promedio de 0.1 para el recubrimiento Ni-P negro con capa de aluminio. Con base a los índices de localización, es posible determinar que todos los recubrimientos exhiben un proceso de corrosión localizada, sin embargo, para el recubrimiento Ni-P negro con aluminio este se encuentra en la frontera de los valores de índice de localización de corrosión localiza y mixta.

### 5.2.13 Modulación de Frecuencia Electroquímica

En la Figura 115 se muestran gráficos obtenidos a partir de la aplicación de la técnica de modulación de frecuencia electroquímica.



**Figura 115.** a) gráfico de tiempo vs. corriente y b) espectro de la respuesta en corriente obtenido con EFM para los sistemas de recubrimientos de Ni-P.

La respuesta en corriente contra el tiempo que se muestra en la Figura 115a se convirtió al espectro de amplitud por el programa con transformada rápida de Fourier (FFT) el cual se muestra en la Figura 115b. Es posible observar a partir de la Figura 115a una amplitud diferente de la corriente para cada uno de los sistemas de recubrimientos, aquellos que presentan una menor oscilación de la corriente fueron el recubrimiento Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmico. Lo anterior es un indicativo de la resistencia que presentan estos recubrimientos a la corrosión lo cual

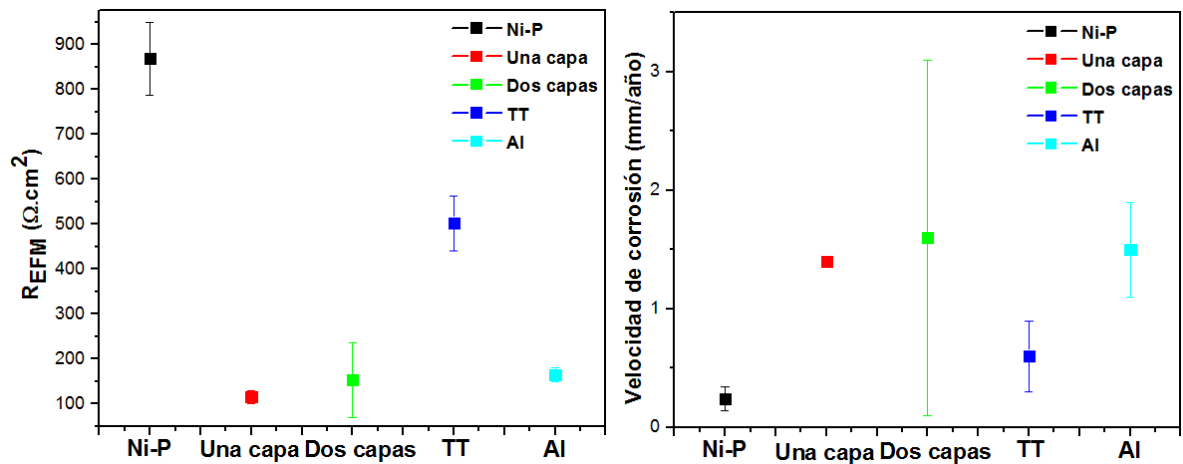
puede ser reafirmado por el valor de  $R_{EFM}$  mostrado en la Tabla 27. En la Figura 115b se muestra el espectro de intermodulación donde se observan picos de corriente en las frecuencias de intermodulación con diferente altura para cada uno de los recubrimientos identificándose valores de corriente pequeños para el recubrimiento Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmico.

Los parámetros electroquímicos  $i_{corr}$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  y  $R_{EFM}$  que se muestran en la Tabla 27 se calcularon de acuerdo con los picos de corriente en las frecuencias de intermodulación.

**Tabla 27.** Parámetros electroquímicos obtenidos mediante la técnica de modulación de frecuencia electroquímica para diferentes sistemas de recubrimientos de Ni-P.

Parámetro	Ni-P	Una capa	Dos capas	TT	Al
$\beta_a$ (V/década)	0.20±0.07	0.18±0.03	0.2±0.1	0.19±0.05	0.23±0.03
$\beta_c$ (V/década)	0.26±0.07	0.20±0.02	0.2±0.1	1.1±0.9	0.34±0.06
$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	58±24	355±2	398±363	138±71	368±89
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.24±0.1	1.4±7.1e-3	1.6±1.5	0.6±0.3	1.5±0.4
$R_{EFM}$ * área ( $\Omega \cdot cm^2$ )	868±81	115±15	153±84	502±61	165±15
Factor de causalidad (2)	1.7±0.5	1.5±0.2	1.7±0.1	2.0±0	2±0.03
Factor de causalidad (3)	1.1±0.6	2.9±0.9	2.6±1.2	3.0±0	3.1±0.2

En la Tabla 27 se puede observar que los valores de  $i_{corr}$  y las pendientes de Tafel difieren significativamente por la diferencia superficie analizada de los sistemas de recubrimientos. Los factores de causalidad CF(2) y CF(3) son cercanos a sus valores teóricos de 2 y 3, respectivamente. La resistencia a la polarización o  $R_{EFM}$  llamada así en el presente trabajo puede observarse que disminuye su valor de 868  $\Omega \cdot cm^2$  para el recubrimiento Ni-P hasta 115  $\Omega \cdot cm^2$  para el recubrimiento Ni-P negro de una capa.



**Figura 116.** a) Variación de  $R_{EFM}$  y b) Variación de la velocidad de corrosión; como una función del tipo de sistema de recubrimiento de Ni-P.

En la Figura 116a se muestra un gráfico de la variación de la resistencia a la polarización para cada uno de los recubrimientos analizados. Los recubrimientos que exhiben una resistencia más grande son el recubrimiento Ni-P y el recubrimiento Ni-P negro con tratamiento térmico. En la Figura 116b la velocidad de corrosión para el recubrimiento Ni-P y Ni-P negro con tratamiento térmicos son pequeñas en comparación con las de los otros recubrimientos lo cual indica una resistencia importante al avance del proceso corrosivo y por lo tanto una menor degradación del material en condiciones de servicio similares a las utilizadas en la presente investigación.



## 6. CONCLUSIONES

El propósito de este trabajo fue proteger de la corrosión diferentes sistemas de recubrimientos que tienen como base un recubrimiento de Ni-P que fue atacado para favorecer la formación de una capa de óxido de níquel destinado a ser usado como absorbente solar. Los recubrimientos preparados fueron Ni-P, Ni-P negro, Ni-P negro de doble capa, Ni-P negro de una capa con tratamiento térmico y Ni-P negro con una capa de aluminio.

El sustrato que se utilizó para realizar los depósitos de Ni-P negro fue el acero al carbono AISI 1018. Al sustrato se modificó su acabado superficial con el fin de conocer la resistencia a la corrosión de este. Se logró correlacionar el acabado superficial del sustrato con su resistencia a la corrosión.

Las técnicas electroquímicas de curvas de polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica, ruido electroquímico y modulación de frecuencia electroquímica indicaron que el acero con acabado sandblast fue el menos resistente a sufrir corrosión con una velocidad de corrosión de 0.3 mm/año, por el contrario, el acero con acabado desbastado fue el más resistente a la corrosión con una velocidad de corrosión de 0.1 mm/año. El hecho anterior pudiera estar relacionado a la formación de una pequeña capa de óxido de hierro sobre la superficie que la protege al acero contra la corrosión.

Debido a la necesidad de fabricar un recubrimiento negro con alta capacidad de absorción, se utilizó el sustrato con acabado sandblast con el fin de que su alto valor de rugosidad coadyuvara a la captación y retención de la radiación en el espectro solar, lo cual está relacionado a la formación de crestas y valles de cierta profundidad que favorece ciertos fenómenos. Recubrimientos negros fueron preparados usando como sustrato acero con acabado sandblast.

Imágenes SEM muestran que la morfología de los recubrimientos Ni-P negros comprenden significativamente áreas elevadas y grietas con cantidades de Ni y P clasificando estos recubrimientos en un rango medio-alto fósforo.

Los análisis por XPS mostraron que las superficies fueron predominantemente cubiertas con NiO, y en el caso de recubrimientos con corrosión se evidenció la presencia de FeO, principalmente. El recubrimiento Ni-P negro con una capa de aluminio mostró la formación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que es una capa pasiva que evitó un proceso de corrosión sobre su superficie, lo cual se pudo corroborar por los valores elevados de resistencia a la corrosión obtenidos mediante las técnicas electroquímicas.

Los espectros de GDOES en combinación con perfilometría nos proporcionó la información necesaria para conocer los espesores de las capas de depósito obtenidas que fueron de 4.5 μm para una capa y 6 μm para dos capas. Además, se obtuvo la composición del recubrimiento representada por la presencia en cantidades importantes de Ni, P y O. Por medio de los perfiles de composición química de GDOES fue posible corroborar la formación de la capa de Ni-P y la capa de óxido de níquel responsable del proceso de absorción.

Los recubrimientos negros fabricados en este trabajo mostraron una elevada capacidad para absorber la radiación correspondiente a la región del espectro solar de 300 nm a 2000 nm. Los valores promedio de absorción fueron de hasta 96%. También, se logró evidenciar que aquellos recubrimientos negros con corrosión disminuían sus propiedades de absorción por debajo del 85%.

El recubrimiento Ni-P negro con una capa de aluminio nanométrica, imperceptible a simple vista, mostró un 90% de absorción entre 300 nm y 2000 nm. Aunado a ello, un porcentaje más alto de reflectancia en la región del mediano infrarrojo en comparación a los otros sistemas de recubrimiento. Esto indica que la capa de aluminio pasiva es una capa selectiva que permite tener excelentes propiedades de

absorción y reflexión. Además de lo mencionado anteriormente, también el recubrimiento de aluminio mostró una excelente propiedad de protección contra la corrosión, lo cual fue evidenciado por los resultados obtenidos por las cuatro técnicas electroquímicas utilizadas en el presente trabajo.

La técnica de curva de polarización puso en evidencia la resistencia a la corrosión generalizada de los cinco sistemas de recubrimientos de la presente investigación, indicando con ella la capacidad de cada sistema de resistir al avance del proceso corrosivo al estar expuesto a un medio como el utilizado. El sistema Ni-P negro- Al exhibió una elevada resistencia a la corrosión por la protección de la capa de aluminio pasiva al recubrimiento Ni-P negro responsable del proceso de absorción solar.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica permite entender un sistema electroquímico desde el punto de vista de su ajuste mediante circuitos eléctricos equivalentes que lo describan de mejor manera. Los sistemas de recubrimientos estudiados fueron descritos mediante un circuito y se obtuvieron parámetros con el fin de cualificar y cuantificar el proceso corrosivo. También, se obtuvo el índice de daño del recubrimiento con 38% de daño para el recubrimiento Ni-P negro de doble capa, lo que indica su poca resistencia a la corrosión.

En el dominio del tiempo, el análisis de la forma transitoria se puede usar como una primera etapa global de identificación de la corrosión con respecto a su cinética de transferencia de carga, antes de un análisis de datos adicional. Es una técnica adecuada para permitir la diferenciación de procesos de corrosión en un sentido amplio, sin necesidad de herramientas de análisis de datos más sofisticadas. Si un proceso de corrosión está más o menos en estado estacionario, el PSD puede proporcionar una buena impresión global de las características de frecuencia de la señal de ruido investigada. El uso combinado de la técnica de ruido electroquímico, análisis de transformada rápida de Fourier y análisis de transformada de Wavelet,

permitieron evaluar cualitativa y cuantitativamente el proceso corrosivo de los recubrimientos Ni-P negros.

En la técnica de EFM la impedancia de un sistema de corrosión se mide en un rango de frecuencia estrecho. Sin embargo, los espectros de impedancia no se calculan ni se muestran. Contrariamente a la técnica EIS tradicional, la amplitud de la señal puede tener diferentes valores a diferentes frecuencias. Basándose en la presente evaluación de la técnica EFM, se puede aplicar con éxito para un número ilimitado de sistemas de corrosión. Los parámetros obtenidos por esta técnica se obtuvieron en control activo con valores de factor de causalidad en los límites indicados por la teoría.

Se obtuvo información acerca del proceso corrosivo que tiene lugar en los sistemas de recubrimientos de Ni-P negros mediante las técnicas electroquímica de curvas de polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica, ruido electroquímico y modulación de frecuencia electroquímica y con valores comparables de  $R_p$ ,  $R_{ct}$ ,  $R_n$  y  $R_{EFM}$ . Sin embargo, también se necesita analizar las ventajas y limitaciones de cada técnica con el fin de potencializar su uso en el estudio de la corrosión.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.R. Gabe, G.D. Wilcox, V.E. Carter, General principles of protection by coatings, volume 2, p.p. 13:3-13:18, 2010, Third edition, Elsevier B.V.
- [2] V. Torabinejad, M. Aliofkhazraei, S. Assareh, M.H. Allahyarzadeh, A. Sabour Rouhaghdam, Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano-coatings-A review, Journal of Alloys and Compounds, 691 (2017) 841-859.
- [3] S. Mahdavi, S.R. Allahkaram, Composition, characteristics and tribological behavior of Cr, Co-Cr and Co-Cr/TiO<sub>2</sub> nano-composite coatings electrodeposited from trivalent chromium based baths, J. Alloys Compd. 635 (2015) 150-157.
- [4] J.T. De Hosson, A. Cavaleiro, Galileo comes to the surface, in: Nanostructured Coatings, Springer, (2006) 1-26.
- [5] M.F. Montemor, Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances, Surface and Coatings Technology, 258 (2014) 17-37.
- [6] J. García, H.R. Fischer, S. van der Zwaag, A critical appraisal of the potential of self healing polymeric coatings Prog. Org. Coat. 72 (2011) 211–221.
- [7] T. Mishra, A.K. Mohanty, S.K. Tiwari, Key Eng. Mater. 571 (2013) 93–109.
- [8] S. Thomas, N. Birbilis, M.S. Venkatraman, I.S. Cole, Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects, Corros. Sci. 69 (2013) 11–22.
- [9] H. Hornberger, S. Virtanen, A.R. Boccaccini, Biomedical coatings on magnesium alloys – A review, Acta Biomater. 8 (2012) 2442–2455.
- [10] D.V. Andreeva, E.V. Skorb, D.G. Shchukin, ACS Appl. Mater. Interfaces 2 (2010) 1954–1962.
- [11] L. Zhang, S.Wu, A. Buthe, X. Zhao, H. Jia, S. Zhang, P.Wang, ACS Appl. Mater. Interfaces 4 (2012) 5981–5987.
- [12] I.J. Zvonkina, M. Hilt, Strategies for developing multi-functional, self-healing coatings for corrosion prevention and other functions in Handbook of Smart Coatings for Materials Protection, Ed. A. S. H. Makhlof (2014) 105–120 Pub. Woodhead.

- [13] X. Zhang, P. Lan, Y. Lu, J. Li, H. Xu, J. Zhang, Y.P. Lee, J.Y. Rhee, K.-L. Choy, W. Song, ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (2014) 1415–1423.
- [14] L. Tang, J. Whalen, G. Schutte, C. Weder, ACS Appl. Mater. Interfaces 1 (2009) 688–696.
- [15] S. Scharf, M. Noeske, W.L. Cavalcanti, P. Schiffels, Multi-functional, self-healing coatings for corrosion protection: materials, design and processing in Handbook of Smart Coatings for Materials Protection, Ed. A. S. H. Makhoulouf (2014) 75–104 Pub. Woodhead.
- [16] S.R. Taylor, G.J. Shiflet, J.R. Scully, R.G. Buchheit, W.J. van Ooij, K. Sieradzki, R.E. Diaz, C.J. Brinker, A.L. Moran, Nanotechnol. Appl. Coat. (2009) 126–155 (Chapter 8).
- [17] P. Sahoo, S. K. Das, Tribology of electroless nickel coatings – A review, Materials and Design, 32 (2011) 1760-1775.
- [18] A. Brenner, G.E. Riddell, Inventors: nickel plating by chemical reduction. US2532282; 1950.
- [19] M. Islam, M. R. Azhar, N. Fredj, T. D. Burleigh, Electrochemical impedance spectroscopy and indentation studies of pure and composite electroless Ni–P coatings, Surface and Coatings Technology, 236 (2013) 262-268.
- [21] A. Brenner, G.E. Riddell, Nickel plating on steel by chemical reduction, J. Res. NBS. 37(1) (1946) 31–34.
- [22] A. Mukhopadhyay, T. K. Barman, P. Sahoo, Tribological behavior of sodium borohydride reduced electroless nickel alloy coatings at room and elevated temperatures, Surface and Coatings Technology, 321 (2017) 464-476.
- [23] W. Riedel, Electroless Plating, ASM International, Ohio, 1991.
- [24] J. Sudagar, J. Lian, W. Sha, Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings –A critical review, Journal of Alloys and Compounds. 571 (2013) 183-204.
- [25] Y. Shacham-Diamand, T. Osaka, Y. Okinaka, A. Sugiyama, V. Dubin, 30 years of electroless plating for semiconductor and polymer micro-systems, Microelectronic Engineering 132 (2015) 35–45.
- [26] N.V. Mandich, G.A. Krulik, Met. Finish. 90 (1992) 25–27.

- [27] G.O. Mallory, J.B. Hadju, *Electroless Plating Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface finishers Society, International Headquarters, Orlando, Florida, 1990.
- [28] S.S. Djokic, Electroless deposition of metals and alloys, in: B.E. Conway, R. White, J.O'M Bockris (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, No.35, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002, pp. 51–120.
- [29] V.M. Dubin, et al., Chap. 2 Electroplating process for Cu chip metallization & Chap. 3 Electroless barrier and seed layers for on-chip metallization, in: M. Datta, T. Osaka, J.W. Schultze (Eds.), *New Trends in Electrochemical Technology, Microelectronic Packaging*, CRC Press, New York, 2004, pp. 3,31.
- [30] J.R. Henry, *Met. Finish.* 97 (1999) 424–435.
- [31] J.R. Henry, *Met. Finish.* 100 (2002) 409–420.
- [32] B.J. Sherwood, *Met. Finish.* 106 (2008) 92–94.
- [33] B.D. Barker, *Surf. Technol.* 12 (1981) 77–88.
- [34] A. Brenner, G. Riddell, *J. Res. Nat. Bur. Stand* 39 (1947) 385–395 (RP1835).
- [35] *Amorphous and Nano Alloys Electroless Depositions*. Chemical Industry Press. Published by Elsevier Inc. 2016. pp. 4-5, 51-53.
- [36] R. Wolfgang, *Electroless nickel plating*. Metals Park, OH: Finishing Publications Ltd & ASM International; March 1991.
- [37] X. Jiang, W. Shen, *The fundamentals and practice of electroless plating*. Beijing: National Defence Industry Press; June 2000.
- [38] S.S. Djokić, P.L. Cavallotti, *Electroless deposition, theory and application*. Modern aspects of electrochemistry, No. 48: electrodeposition theory, practice. New York: Springer; 2010 [chapter 6].
- [39] L. Li, M. An, Electroless nickel-phosphorus plating on SiCp/Al composite from acid bath with nickel activation, *Journal of Alloys and Compounds* 461 (2008) 85-91.
- [40] T. Qiu, P.K. Chu, Self-selective electroless plating: An approach for fabrication of functional 1D nanomaterials, *Materials Science and Engineering R* 61 (2008) 59–77.

- [41] A. Brenner, G.E. Riddell, Proc. Am. Electropl. Soc. 33 (1946) 16-19.
- [42] A. Brenner, G.E. Riddell, Proc. Am. Electropl. Soc. 34 (1947) 156-159.
- [43] C. Carraro, R. Maboudian, L. Magagnin, Surf. Sci. Rep. 62 (2007) 499–525.
- [44] R. Scholder, H. Heckel, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 198 (1931) 329–351.
- [45] D.R. Gabe, Trans. Inst. Met. Finish. 87 (2009) 229.
- [46] G. Gutzeit, Chemical Nickel Plating Processes and Baths Therefor, US Patent 2,822,294 1958.
- [47] L. Li, M. An, G. Wu, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 5102–5112.
- [48] W.C. Wang, R.H. Vora, E.T. Kang, K.G. Neoh, Polym. Eng. Sci. 44 (2004) 362–375.
- [49] S.C. Domenech, E. Lima Jr., V. Drago, J.C. De Lima, N.G. Borges Jr., A.O.V. Avila, V. Soldi, Appl. Surf. Sci. 220 (2003) 238–250.
- [50] T.C. Huang, M.C. Wei, H.I. Chen, Sep. Purif. Technol. 32 (2003) 239–245.
- [51] K.H. Krishnan, S. John, K.N. Srinivasan, J. Praveen, M. Ganesan, P.M. Kavimani, Metall. Mater. Trans. A 37 (2006) 1917–1926.
- [52] R.C. Agarwala, V. Agarwala, R. Sharma, Met.-Org. Nano-Met. Chem. 36 (2006) 493–515.
- [53] J.N. Balaraju, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 807–816.
- [54] R.C. Agarwala, V. Agarwala, Electroless alloy/composite coatings: a review Sadhana 28 (2003) 475–493.
- [55] A.J. Gould, P.J. Boden, S.J. Harris, Surf. Technol. 12 (1981) 93–102.
- [56] J.H. Marshall, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 369–372.
- [57] P. Bindra, J. Roldan, J. Appl. Electrochem. 17 (1987) 1254–1266.
- [58] A. Brenner, Met. Finish. 52 (11) (1954) 68–76.
- [59] G. Mallory, Plating 61 (1974) 1005–1014.
- [60] B. Bonzzini, C. Martini, P. Cavallotti, E. Lanzoni, Wear (1999) 225–229, 806–813.
- [61] E. Valova, J. Georgieva, S. Armyanov, I. Avramova, J. Dille, O. Kubova, M.J. Delplancke-Ogletree, Appl. Electrochem. 31 (2001) 1367–1373.



- [62] B. Szczygieł, A. Stankiewicz (Turkiewicz), J. Serafińczuk, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 1904–1910.
- [63] D.T. Gawne, U. Ma, Mater. Sci. Technol. 3 (1987) 228–238.
- [64] J.N. Balaraju, V. Ezhil Selvi, V.K. William Grips, K.S. Rajam, Electrochim. Acta 52 (2006) 1064–1074.
- [65] Y.H. Cheng, Y. Zou, L. Cheng, W. Liu, Mater. Sci. Technol. 24 (2008) 457–460.
- [66] W. Riedel, Electroless Nickel Plating; Finishing Publications: Stevenage, Hertfordshire, UK, 1991.
- [67] W. Yating, S. Bin, L. Lei, H.J. Wenbin, Mater. Process. Technol. 205 (2008) 207–214.
- [68] K.G. Keong, W. Sha, S. Malinov, Mater. Sci. Eng. A 365 (2004) 212–218.
- [69] A. Stankiewicz, I. Szczygieł, B. Szczygieł, Models of the Ni-P Coating Electroless Deposition Process, International Journal of Chemical Kinetics, Wiley (2013).
- [70] G. Gutzeit, Plating 46 (1959) 1158-1164.
- [71] A.J. Vaskalis, A.V. Jagminiene, A.J. Prokopie, Elektrokimiya, 15 (1977) 1855–1860.
- [72] K.M. Gorbunova, A.A. Nikiforova, Fizikochemiceskije osnovy processa chemiceskogo nikielirovanija; Moscow, Izdat: Moscow, USSR, 1960.
- [73] K.M. Gorbunova, A.A. Nikiforova, G.A. Sadakov, I. Nauki; Elektrokimiya, VINITI: Moscow, USSR, 1968.
- [74] P. Hersch, Trans. Inst. Metal Finishing, 33 (1955–56) 417–420.
- [75] K.I. Popov, S. Djokić, B.N. Grgur, Fundamental Aspects of Electrometallurgy; Kluwer: New York, 2002.
- [76] G. Salvago, P. Cavallotti, Plating, 59 (1972) 665–671.
- [77] M.C. Oliveira, A.M. Botelho do Rego, J. Alloy Compd. 425 (2006) 64–68.
- [78] J. Bielin'ski, Wybrane zagadnienia procesów bezprądowego osadzania warstw niklowo-fosforowych; Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej: Warszawa, Poland, 1985.

- [79] R.H. Guo, S.X. Jiang, C. Yuen, C. W. M., Ng, M. C. F., J.W. Lan, G.H. Zheng, *Fibers Polym.* 8 (2012) 1037–1043.
- [80] H. Zhang, D. Jin, *Adv. Mater. Res.* 322 (2011) 428–431.
- [81] H. Liu, S. Bi, N. Li, *Russ. J. Electrochem.* 46 (2010) 383–388.
- [82] B. Jiang, L. Xiao, S. Hu, J. Peng, H. Zhang, M. Wang, *Opt. Mater.* 31 (2009) 1532–1539.
- [83] W.L. Liu, S.H. Hsieh, W.J. Chen, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 4749–4753.
- [84] K.P. Han, J.L. Fang, *Int. J. Chem. Kinet.* 28 (1996) 259–264.
- [85] F.A. Lowenheim, *Electroplating-Fundamentals of Surface Finishing*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1978.
- [86] Z. Guo, K.G. Keong, W. Sha, *J. Alloy. Compd.* 358 (2003) 112–119.
- [87] C.E. Higgs, *Electrodep. Surf. Treatment* 2 (1974) 315–326.
- [88] J.R. Henry, *Met. Finish.* 105 (10) (2007) 350–360.
- [89] K. Parker, *Plat. Surf. Finish.* 68 (12) (1981) 71–76.
- [90] K.G. Keong, W. Sha, S. Malinov, *J. Non-Cryst. Solids* 324 (2003) 230–241.
- [91] K. Krishnaveni, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, *Surf. Coat. Technol.* 190 (2005) 115–121.
- [92] K. Stallman, H. Speckhardt, *Metalloberfl. Agnew. Elektrochem.* 35 (1981) 979.
- [93] K.G. Keong, W. Sha, *Surf. Eng.* 18 (2002) 329–343.
- [94] G.G. Gawrilov, *Chemical (Electroless) Nickel Plating*, Portcullis Press, Redhill, England, 1979.
- [95] M. Yan, H.G. Ying, T.Y. Ma, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5909–5913.
- [96] D. Baudrand, *Electroless Nickel Plating*, ASM Handbook, vol. 5, Surface Engineering, ASM International, Materials Park, OH, 1994, pp. 290–310.
- [97] J.R. Davis, *ASM Handbook Desk Edition*, ASM International, Materials Park, OH, 1998, p. 1521.
- [98] M. Palaniappa, S.K. Seshadri, Friction and wear behavior of electroless Ni–P and Ni–W–P alloy coatings. *Wear.* 265(5–6) (2008) 735–740.
- [99] C.K Lee. Corrosion and wear-corrosion resistance properties of electroless Ni–P coatings on GFRP composite in wind turbine blades. *Surf. Coat. Technol.* 202 (19) (2008) 4868–4874.

- [100] P. Sahoo. Wear behaviour of electroless Ni–P coatings and optimization of process parameters using Taguchi method. *Mater. Des.* 30(4) (2009) 1341–1349.
- [101] Q.J. Zhou, J.Q. Zhao, F. Nie, W.Y. Chu, J.X. Li, L.J. Qiao. The effect of hydrogen on friction and wear of Ni–P electroless coating. *Wear.* 266(7–8) (2009) 810–813.
- [102] R. Elansezhian, B. Ramamoorthy, P.K. Nair. The influence of SDS and CTAB surfactants on the surface morphology and surface topography of electroless Ni–P deposits. *J. Mater. Process. Technol.* 209(1) (2009) 233–240.
- [103] Z. Li, Z. Chen, S. Liu, F. Zheng, A. Dai. Corrosion and wear properties of electroless Ni–P plating layer on AZ91D magnesium alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 18(4) (2008) 819–824.
- [104] A. Ramalho, J.C. Miranda. Friction and wear of electroless NiP and NiP + PTFE coatings. *Wear.* 259(7–12) (2005) 828–834.
- [105] T.S.N. Sankara Narayanan, I. Baskaran, K. Krishnaveni, S. Parthiban. Deposition of electroless Ni–P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance. *Surf. Coat. Technol.* 200(11) (2006) 3438–3445.
- [106] R. Gao, M. Du, X. Sun, Y. Pu. Study of the corrosion resistance of electroless Ni–P deposits in a sodium chloride medium. *J. Ocean Univ. China.* 6(4) (2007) 349–354.
- [107] P. Deshmukh, M. Lovell, A.J. Mobley. Friction and wear performance of surface coatings in brake applications. In: 2005 World tribology congress III, 2005 September 12; Washington, DC; 2005 p. 455–456.
- [108] R. Parkinson, *NiDI Tech. Ser.* (1993) 22.
- [109] Y.Z. Zhang, M. Yao, *Trans. Inst. Met. Finish* 77 (1999) 78.
- [110] R.L. Zeller, L. Salvatii, *Corr. Sci.* 50 (1994) 457.
- [111] R. Parkinson, “Properties and Applications of Electroless Nickel Deposits”, Nickel Development Institute, Technical Series No. 10081, 1997.
- [112] P. Gadhari, P. Sahoo, Electroless nickel-phosphorus composite coatings: a review, *Int. J. Manuf. Mater. Mech. Eng.* 6 (1) (2016) 14–50.

- [113] P. Sahoo, S.K. Pal, Tribological performance optimization of electroless Ni-P coatings using the Taguchi method and grey relational analysis, *Tribol. Lett.* 28 (2007) 191–201.
- [114] P. Sahoo, S.K. Das, Wear performance optimization for electroless Ni-P coating, *Int. J. Surf. Eng. Interdiscip. Mater. Sci.* 3 (2) (2015) 1–17.
- [115] A. Mukhopadhyay, S. Duari, T.K. Barman, P. Sahoo, Wear analysis of electroless Ni-P coating under lubricated condition using fuzzy logic, *Port. Electrochim. Acta* 34 (1) (2016) 63–83.
- [116] B. Panja, S.K. Das, P. Sahoo, Tribological behavior of electroless Ni-P coating in brine environment, *J. Inst. Eng. India. Ser. D* 95 (2) (2014) 153–159.
- [117] B. Panja, S.K. Das, P. Sahoo, Tribological behavior of electroless Ni-P coatings in various corrosive environments, *Surf. Rev. Lett.* 23 (5) (2016) 1650040 (18 pp.).
- [118] F. Masoumi, H.R. Ghasemi, A.A. Ziaei, D. Shahriari, Tribological characterization of electroless Ni-10% P coatings at elevated test temperature under dry conditions, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 62 (2012) 1063–1070.
- [119] M. Ghaderi, M. Rezagholizadeh, S.M. Vaghefi, A. Heidary, Investigation of high temperature wear resistance of electroless nickel coating with different contents of phosphorous, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 52 (3) (2016) 538–542.
- [120] S. Alirezaei, S.M. Monirvaghefi, A. Saatchi, M. Ürgen, A. Motallebzadeh, High temperature tribology of nanocrystalline Ni-P-Ag coating, *Surf. Eng.* 29 (4) (2013) 306–311.
- [121] S. Alirezaei, S.M. Monirvaghefi, A. Saatchi, M. Ürgen, A. Motallebzadeh, High temperature friction and wear behaviour of Ni-P-Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid nanocomposite coating, *Trans. IMF* 91 (4) (2013) 207–213.
- [122] Z. Li, J. Wang, J. Lu, J. Meng, Tribological characteristics of electroless Ni-P-MoS<sub>2</sub> composite coatings at elevated temperatures, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 516–521.
- [123] M. Franco, W. Sha, G. Aldic, S. Malinov, H. Çimenoğlu, Effect of reinforcement and heat treatment on elevated temperature sliding of electroless Ni-P/SiC composite coatings, *Tribol. Int.* 97 (2016) 265–271.

- [124] M.H. Staia, A. Conzono, M.R. Cruz, A. Roman, J. Lesage, D. Chicot, G. Mesmacque, Wear behaviour of silicon carbide/electroless nickel composite coatings at high temperature, *Surf. Eng.* 18 (4) (2002) 265–269.
- [125] O.A. León, M.H. Staia, H.E. Hintermann, High temperature wear of an electroless Ni-P-BN (h) composite coating, *Surf. Coat. Technol.* 163 (2003) 578–584.
- [126] S. Kundu, S. K. Das, P. Sahoo, Tribological performance of electroless Ni-(high) P coatings under elevated testing temperature, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) 379–387.
- [127] B. Panja, P. Sahoo, Friction performance of electroless Ni-P coatings in alkaline medium and optimization of coating parameters, *Procedia Engineering* 97 (2014) 47 – 55.
- [128] N. El Mahallawy, A. Bakkar, M. Shoeib, H. Palkowski, V. Neubert, Electroless Ni-P coating of different magnesium alloys, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5151–5157.
- [129] J.N. Balaraju, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni-P composite coatings, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 847–860.
- [130] K. Zhang, L. Hao, M. Du, J. Mi, J. Wang, J. Meng. A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67 (2017) 1282–1299.
- [131] Solar GIS – Solar – map – World -map. ([http://solargis.cn/doc/\\_pics/freemaps/1000px/ghi/SolarGIS-Solar-map-World-map-en.png](http://solargis.cn/doc/_pics/freemaps/1000px/ghi/SolarGIS-Solar-map-World-map-en.png)) [último acceso 16.05.17].
- [132] Tabor HZ. Surfaces for collectors of solar radiation. Google Patents; 1964.
- [133] A. Fernández-García, M.E. Cantos-Soto, M. Röger, C. Wieckert, C. Hutter, L. Martínez-Arcos. Durability of solar reflector materials for secondary concentrators used in CSP systems. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 130 (2014) 51–63.

- [134] Technology Roadmap: Solar Thermal Electricity - 2014 ed. (<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/technology-roadmap-solarthermal-electricity—2014-edition.html>). [Last accessed on 02.04.16].
- [135] J. Li. Scaling up concentrating solar thermal technology in China. *Renew Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2051–2060.
- [136] C. Atkinson, C.L. Sansom, H.J. Almond, C.P. Shaw. Coatings for concentrating solar systems – a review. *Renew Sustain. Energy Rev.* 45 (2015) 113–122.
- [137] Biggest-ever solar thermal power plant goes online in California. (<http://www.engadget.com/2014/02/13/biggest-ever-solar-thermal-power-plant-goes-online-in-california/>) [último acceso 16.05.17].
- [138] A. Boubault, B. Claudet, O. Faugeroux, G. Olalde. Aging of solar absorber materials under highly concentrated solar fluxes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 123 (2014) 211–219.
- [139] A. Boubault, B. Claudet, O. Faugeroux, A. Olalde. Accelerated aging of a solar absorber material subjected to highly concentrated solar flux. *Energy Procedia.* 49 (2014) 1673–1681.
- [140] M. Du, X. Liu, L. Hao, X. Wang, J. Mi, L. Jiang, Microstructure and thermal stability of Al/Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N/Ti<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>N/AlN solar selective coating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 111 (2013) 49–56.
- [141] M. Du, L. Hao, J. Mi, F. Lv, X. Liu, L. Jiang, Optimization design of Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N/Ti<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>N/AlN coating used for solar selective applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1193–1196.
- [142] X.J. Wang, L.J. Jiang, M. Du, L. Hao, X.P. Liu, Q.H. Yu. The degradation of solar thermal absorption coatings. *Energy Procedia.* 49 (2014) 1747–1755.
- [143] J.F. Meng, M. Du, X. Liu, L. Hao. Influence of ion–atom arrival ratio on structure and optical properties of ZrN<sub>x</sub> films. *Mater. Lett.* 164 (2016) 291–293.
- [144] J. Meng, X. Liu, Z. Fu, X. Wang, L. Hao. Thermal stability of AlN films prepared by ion beam assisted deposition. *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 109–115.

- [145] Q. Yu, L. Hao, S. Li, D. He, X. Liu, L. Jiang. Microstructure and deuterium permeation resistance of the oxide scale prepared by initial oxidation method on vacuum solar receiver. *Solid State Ion.* 231 (2013) 5–10.
- [146] M. Du, L. Hao, X. Liu, J. Mi, L. Jiang, S. Wang. Optimization design of Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N/ Ti<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>N/AlN solar selective coating. *Procedia Eng.* 27 (2012) 6-11.
- [147] M. Du, L. Hao, X. Liu, L. Jiang, S. Wang, F. Lv. Microstructure and thermal stability of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering. *Phys. Procedia.* 18 (2011) 222–226.
- [148] E. Iryna, L.W. Khodasevych, M. Arnan, R. Gary. Micro- and nanostructured surfaces for selective solar absorption. *Adv. Opt. Mater.* 3 (2015) 852–881.
- [149] J.Feng, S. Zhang, Y. Lu, H. Yu, L. Kang, X. Wang. The spectral selective absorbing characteristics and thermal stability of SS/TiAlN/TiAlSiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tandem absorber prepared by magnetron sputtering. *Sol. Energy.* 111 (2015) 350–356.
- [150] D. Tulchinsky, V. Uvarov, I. Popov, D. Mandler, S. Magdassi. A novel non-selective coating material for solar thermal potential application formed by reaction between sol–gel titania and copper manganese spinel. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 120 (Part A) (2014) 23–29.
- [151] G. Walze, P. Nitz, J. Ell, A. Georg, A. Gombert, W. Hossfeld. Combination of microstructures and optically functional coatings for solar control glazing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 89 (2005) 233–248.
- [152] L. Rebouta, P. Capela, M. Andritschky, A. Matilainen, P. Santilli, K. Pischow. Characterization of TiAlSiN/TiAlSiON/SiO<sub>2</sub> optical stack designed by modelling calculations for solar selective applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 105 (2012) 202–207.
- [153] Y.Wu, W. Zheng, L. Lin, Y. Qu, F. Lai. Colored solar selective absorbing coatings with metal Ti and dielectric AlN multilayer structure. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 115 (2013) 145–150.

- [154] A. Srinivasa Rao, S. Sakthivel. A highly thermally stable Mn–Cu–Fe composite oxide based solar selective absorber layer with low thermal loss at high temperature. *J. Alloy Compd.* 644 (2015) 906–915.
- [155] C. Nunes, V. Teixeira, M. Collares-Pereira, A. Monteiro, E. Roman, J. Martin-Gago. Deposition of PVD solar absorber coatings for high-efficiency thermal collectors. *Vacuum.* 67 (2002) 623–627.
- [156] L. Gaouyat, F. Mirabella, O. Deparis. Critical tuning of magnetron sputtering process parameters for optimized solar selective absorption of NiCrOx cermet coatings on aluminium substrate. *Appl. Surf. Sci.* 271 (2013) 113–117.
- [157] K.P. Sibin, S. John, H.C Barshilia. Control of thermal emittance of stainless steel using sputtered tungsten thin films for solar thermal power applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 133 (2015) 1–7.
- [158] L. Rebouta, A. Sousa, P. Capela, M. Andritschky, P. Santilli, A. Matilainen. Solar selective absorbers based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:W cermets and AlSiN/AlSiON layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 137 (2015) 93–100.
- [159] X. Xu, Z. Rao, J. Wu, Y. Li, Y. Zhang, X. Lao. In-situ synthesis and thermal shock resistance of cordierite/silicon carbide composites used for solar absorber coating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 130 (2014) 257–263.
- [160] Z.Y. Nuru, C.J. Arendse, T.F. Muller, S. Khamlich, M. Maaza. Thermal stability of electron beam evaporated Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Pt/Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> multilayer solar absorber coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 120 (Part B) (2014) 473–480.
- [161] D. Gong, H. Liu, G. Luo, P. Zhang, X. Cheng, B. Yang. Thermal aging test of AlCrNO-based solar selective absorbing coatings prepared by cathodic arc plating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 136 (2015) 167–171.
- [162] E. Sánchez-Cruces, E. Barrera-Calva, K. Lavanderos, F. González. Life Cycle Analysis (LCA) of solar selective thin films by electrodeposition and by solgel techniques. *Energy Procedia.* 57 (2014) 2812–2818.
- [163] A. Amri, Z.T. Jiang, T. Pryor, C. Yin, S. Djordjevic. Developments in the synthesis of flat plate solar selective absorber materials via sol–gel methods: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36 (2014) 316–328.



- [164] I.E. Khodasevych, L. Wang, A. Mitchell, G. Rosengarten. Micro- and nanostructured surfaces for selective solar absorption. *Adv. Opt. Mater.* 3 (2015) 852-881.
- [165] J.J. Cuomo, J. Ziegler, J. Woodall. A new concept for solar energy thermal conversion. *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 557–559.
- [166] M. Kussmaul, M.J. Mirtich, A. Curren. Ion beam treatment of potential space materials at the NASA lewis research center. *Surf. Coat. Technol.* 51 (1992) 299-306.
- [167] S. Suman, M. K. Khan, M. Pathak. Performance enhancement of solar collectors—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 49 (2015) 192–210.
- [168] D.K. Kaushal. An overview of solar thermal devices based solar water heating systems & the necessity of using solar selective coating. *Renew. Energy.* 10 (1997) 355–361.
- [169] R.J.C. Brown, P.J. Brewer, M.J.T. Milton, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2749-2754.
- [170] R.U. Rani, A.K. Sharma, C. Minu, G. Poornima, S. Tejaswi, Studies on black electroless nickel coatings on titanium alloys for spacecraft thermal control applications *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 333-339.
- [171] M. Papini, *Solar Energy Mater.* 13 (1986) 233-265.
- [172] C.E. Johnson, *Met. Finish.* 78 (7) (1980) 21-24.
- [173] S.K. Kumar, L.K. Malhotra, K.L. Chopra, *Solar Energy Mater.* 3 (1980) 519-532.
- [174] V. Maria Shalini, P. Arockiasamy, R. Uma Rani, A.K. Sharma, Flat Absorber Phosphorous Black Nickel Coatings for Space Applications, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2012, 28(2), 118–124.
- [175] F. Xinga, B. Zhaoa, W. Shib, Study on tunable fabrication of the ultra-black Ni-P film and its blacking mechanism, *Electrochimica Acta* 100 (2013) 157– 163.
- [176] Y. Liu, D. Beckett, D. Hawthorne, Effect of heat treatment, top coatings and conversion coatings on the corrosion properties of black electroless Ni–P films, *Applied Surface Science* 257 (2011) 4486.

- [177] Y.F. Wang, W.G. Fu, M. Feng, X.W. Cao, Investigation of the structure and the physical properties of nickel–phosphorus ultra-black surfaces, *Applied Physics A* 90 (2008) 549.
- [178] M. Wierzbicka, A. Malecki, The detailed mechanism of oxidation of Ni–P alloys, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 55 (1999) 981.
- [179] F. Ebrahimi, S. S. Yazdi, M. H. Najafabadi, F. Ashrafizadeh, Influence of nanoporous aluminum oxide interlayer on the optical absorptance of black electroless nickel–phosphorus coating, *Thin Solid Films* 592 (2015) 88–93.
- [180] V. Saxena, R. Uma Rani, A.K. Sharma, Studies on ultra high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 855–862.
- [181] G. Cui, N. Li, D. Li, J. Zheng, Q. Wu, The physical and electrochemical properties of electroless deposited nickel–phosphorus black coatings, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6808–6814.
- [182] M.A. Estrella-Gutiérrez, F.I. Lizama-Tzec, O. Arés-Muzio, G. Oskam, Influence of a metallic nickel interlayer on the performance of solar absorber coatings based on black nickel electrodeposited onto copper, *Electrochimica Acta* 213 (2016) 460–468.
- [183] Y. Liu, D. Beckett, D. Hawthorne, Effect of heat treatment, top coatings and conversion coatings on the corrosion properties of black electroless Ni–P films, *Applied Surface Science* 257 (2011) 4486–4494.
- [184] R. Uma Rani, A. K. Sharma, C. Minu, G. Poornima, S. Tejaswi, Studies on black electroless nickel coatings on titanium alloys for spacecraft thermal control applications, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 333–339.
- [185] A.R. Shashikala, A.K. Sharma, D.R. Bhandari, Solar selective black nickel–cobalt coatings on aluminum alloys, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 629–635.
- [186] F. I. Lizama-Tzec , J. D. Macias, M. A. Estrella-Gutierrez, A. C. Cahue-Lopez, O. Ares, R. de Coss, J. J. Alvarado-Gil, G. Oskam, Electrodeposition and characterization of nanostructured black nickel selective absorber coatings for solar–thermal energy conversion, *J Mater Sci: Mater Electron.* (2014) Springer.

- [187] S.A. Bradford. 2000. Practical Handbook of corrosion control in soils. CASTI Publishing Inc. ASTM, Canada: 1-59.
- [188] ASM, 1987. Corrosion. Volume 13. ASM International.
- [189] ASM, 2003. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. Volume 13A. ASM International.
- [190] L. H. Hihara. Electrochemical Aspects of Corrosion-Control Coatings, Chapter 1, Intelligent Coatings for Corrosion Control, Elsevier, 2015.
- [191] P.R. Roberge. 2008. Corrosion Engineering Principles and practice. Mc Graw Hill, U.S.A.: 385-398.
- [192] R. Baboian. 2005. Corrosion Tests and Standards Application and Interpretation. Second edition, ASTM International, U.S.A.: 181-187.
- [193] E. Bardal. 2004. Corrosion and Protection. Springer-Verlag, U.S.A.: 1-4, 193-217.
- [194] J.R. Davis. 2000. Corrosion understanding the basics. ASM International, U.S.A.: 2-10, 95-189.
- [195] X.L. Zhang, Z.H. Jiang, Z.P. Yao, Y. Song, Z.D. Wub, Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density, Corrosion Science 51 (2009) 581–587.
- [196] Y. Meas, Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión, CIDETEQ.
- [197] R. Cottis. 1999. Electrochemical Impedance and Noise. NACE International, U.S.A.: 1-18, 51-69.
- [198] E. Barsoukov. 2005. Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications. Second edition, Wiley-Interscience, U.S.A.: 1-27.
- [199] J. Mendoza, R. Durán. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión. IMP y Facultad de Química, UNAM.
- [200] Estupiñan, L. Francisco y Tristancho, José L. 2010. Análisis de los transitorios en ruido electroquímico para aceros inoxidable que presentan corrosión por picaduras. Scientia et Technica Año XVII, No. 47. Universidad Tecnológica de Pereira.

- [201] W. Sánchez, H. Puebla, M. Palomar. Análisis de las series de tiempo obtenidas por la técnica de ruido electroquímico en un sistema de corrosión en acero sensitizados. XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.
- [202] S. S. Jamali, D. J. Millsa. A critical review of electrochemical noise measurement as a tool for evaluation of organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 95 (2016) 26–37.
- [203] R. W. Bosch, J. Hubrecht, W. F. Bogaerts, et al. *Corrosion* 57 (1) (2001) 60-70.
- [204] S.S. Abdel-Rehim, K.F. Khaled, N.S. Abd-Elshafi. *Electrochimica Acta* 51 (16) (2006) 3269–3277.
- [205] L. Han, S. Song. *Corrosion Science* 50 (2008) 1551-1557.
- [206] E. Kus, F. Mansfeld. *Corrosion Science* 48 (2006) 965-979.
- [207] S. Sayed, A. Rehim. *Corrosion Science* 50 (2008) 2258-2271.
- [208] M.A. Amin. *Corrosion Science* 51 (2009) 658-667.
- [209] A. Rauf, W. F. Bogaerts. *Corrosion Science* 52 (2010) 2773-2785.
- [210] A. Rauf, W. F. Bogaerts. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7357-7363.
- [211] N.A. Al-Mobarak. *Arabian Journal of Chemistry* 4 (2011) 185-193.
- [212] Habib Ashassi-Sorkhabi, Moosa Eshaghi. Corrosion resistance enhancement of electroless Ni–P coating by incorporation of ultrasonically dispersed diamond nanoparticles. *Corrosion Science* 77 (2013) 185–193.
- [213] S.M. Hoseinieh, A.M. Homborg, T. Shahrabi, J.M.C. Mol, B. Ramezanzadeh. A Novel Approach for the Evaluation of Under Deposit Corrosion in Marine Environments Using Combined Analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise. *Electrochimica Acta* 217 (2016) 226–241.
- [214] A.M. Homborg, R.A. Cottis, J.M.C. Mol. An integrated approach in the time, frequency and time-frequency domain for the identification of corrosion using electrochemical noise. *Electrochimica Acta* 222 (2016) 627–640.

- [215] Y. Wang, G. Cheng. Quantitative evaluation of pit sizes for high strength steel: Electrochemical noise, 3-D measurement, and image-recognition-based statistical analysis. *Materials and Design* 94 (2016) 176–185.
- [216] Rik-Wouter Bosch, Robert A. Cottis, Kinga Csecs, Thomas Dorsch, Lucia Dunbar, Andreas Heyn, Francois Huet, Outi Hyökyvirta, Zsolt Kerner, Alena Kobzova, Jan Macak, Radek Novotny, Johan Öijerholm, Juha Piippo, Roy Richner, Stefan Ritter, José M. Sánchez-Amaya, András Somogyi, Saija Väisänen, Wenzhong Zhang. Reliability of electrochemical noise measurements: Results of round-robin testing on electrochemical noise. *Electrochimica Acta* 120 (2014) 379–389.
- [217] L. Calabrese, L. Bonaccorsi, M. Galeano, E. Proverbio, D. Di Pietro, F. Cappuccini. Identification of damage evolution during SCC on 17-4 PH stainless steel by combining electrochemical noise and acoustic emission techniques. *Corrosion Science* 98 (2015) 573–584.
- [218] T. Rabizadeh, S. Reza Allahkaram, A. Zarebidaki. An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni-P electroless nano-coatings. *Materials and Design* 31 (2010) 3174-3179.
- [219] F. He, H. Su, H. Ju, L. Tan, and Q. Zhou, A new blackening process for NiWP alloy deposits, *Surface & Coatings Technology* 213 (2012) 133-138.
- [220] J. T. Winowlin Jappes, B. Ramamoorthy, and P. Kesavan Nair, A study on the influence of process parameters on efficiency and crystallinity of electroless Ni–P deposits, *Journal of Materials Processing Technology* 169 (2005) 308–31.
- [221] J. M. Li, C. Cai, L. X. Song, J. F. Li, Z. Zhang, M. Z. Xue, and Y. G. Liu, Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 (2013) 2300-2306.
- [222] A. Sosa Domínguez, J. J. Pérez Bueno, I. Zamudio Torres, and M. L. Mendoza López, Corrosion Study of Electroless Deposited Nickel-Phosphorus Solar Absorber Coatings on Carbon Steel, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 2987-3000.

[223]K. Kaviyarasu, E. Manikandan, J. Kennedy, M. Jayachandran, R. Ladchumananandasivam, U. Umbelino De Gomes, M. Maaza, *Ceramics International*, 42 (2016) 8385–8394.