

# SUPERFICIES SELECTIVAS DE CROMO NEGRO

A. Fasulo y D. Perelló

## 1. RESUMEN:

Presentamos el procedimiento seguido y los resultados experimentales obtenidos con dos tipos de películas de cromo negro, producidas por electrólisis, empleando aditivos diferentes que requieren: uno alta y el otro baja densidad de corriente.

Determinamos la absorbencia  $\alpha$ , a partir de los datos de reflectancia espectral global, y la emitancia empleando un detector de radiación infrarroja global, calibrado una fuente emisora de radiación tipo cuerpo negro.

Empleando el tipo de película con los parámetros que producen el mayor valor de  $\alpha$  cromamos tubos aleados de un metro de longitud por dos centímetros de ancho que empleamos como receptores de la radiación solar en el Concentrador Parabólico Compuesto de medio metro cuadrado de superficie. Una tercera película de cromo producida por la industria nacional es comparada en esta etapa (9).

## 2. INTRODUCCION:

En el Laboratorio de Energía Solar de la Universidad Nacional de San Luis estamos desarrollando aparatos que permiten aprovechar la energía solar, convirtiéndola en térmica en el rango de temperaturas intermedias 100 a 300°C, con una eficiencia razonable (no menor del 30%, para pasar de 80 a 150°C). Una parte importante de todo dispositivo de esta naturaleza es el receptor encargado de absorber la radiación solar (longitud de onda comprendida entre 0.2  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$ ). Por esta causa hemos trabajado para desarrollar una superficie selectiva apta para las temperaturas intermedias; que posea: una alta absorbencia de la radiación solar y una baja emitancia para la radiación infrarroja (longitudes de onda mayor de 2  $\mu\text{m}$ ).

Nuestras primeras experiencias se efectúan con las superficies selectivas denominadas de níquel negro (1) (2). Luego continuamos con las de cromo negro (3).

De la abundante bibliografía existente sobre estas superficies selectivas, elegimos un grupo para iniciar nuestras experiencias, tratando de reproducir los resultados enunciados (4) (5) (6).

En todas ellas el procedimiento seguido para

producir la superficie consiste en un depósito electro-lítico a partir de baños ricos en ácido crómico, con aditivos, en la mayoría de los casos no revelados por los autores, que facilitan y le dan a esta las características especiales deseadas.

Con posterioridad, y a medida que fuimos adquiriendo experiencia, centramos nuestra tarea en torno de dos fórmulas químicas para la constitución del baño electro-lítico (5) (6).

## 3. PROCEDIMIENTO:

Este consiste en hacer depósitos electro-líticos sobre superficies de pequeñas dimensiones, que denominaremos muestras. Empleamos en todos los casos, chapas de bronce de 3x6 cm y de 6x6 cm a las cuales le soldamos sobre una de sus caras una serpiente, construida con un tubo del mismo material, a los fines de facilitar la refrigeración de la muestra durante el depósito, si es necesario, y para calefaccionarla en su estudio posterior.

La superficie sobre la cual se va a construir la selectiva es sometida a limpieza física, química y a un depósito de níquel brillante, según se detalla en (2).

Fijados los parámetros (porcentaje de los componentes del baño, densidad de corriente, temperatura y tiempo de depósito) con los que se va a construir y obtenido esta, la sometemos a una inspección visual y de adherencia del depósito, si estas son satisfactorias, procedemos a reproducir varias superficies con idénticos parámetros. Estas muestras las comparamos entre sí, expuestas a la radiación solar, determinando las temperaturas máximas que alcanza cada una (2). Seleccionamos la mejor y descartamos el resto. Entonces esta es comparada con las seleccionadas en las experiencias efectuadas con otros valores de los parámetros.

Las que presentan los mejores valores en la experiencia de evaluación mencionada previamente son enviadas al INTI o al INTEQ para la determinación de la reflectancia total entre 0.2 y 2  $\mu\text{m}$ , con estos datos deducimos la absorbencia, luego medimos sus emitancias. Finalmente las aplicamos en un CPC.

\* Laboratorio de Energía Solar, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis.

#### 4. BAJA DENSIDAD DE CORRIENTE

La formula química usada es la propuesta por Petri y Sowel (6) y contiene los siguientes componentes:

ácido crómico: 332 gr/l; ácido acético: 226 gr/l; cromo trivalente: 8 a 16 gr/l; hierro trivalente 8 gr/l y batio 8 gr/l.

Logramos obtener superficies de buena calidad, absorbencia hasta del 91 % y una emitancia próxima al 30 %. Efectuamos para ello unas 80 pruebas sobre muestras, agrupadas en 5 series:

**PRIMERA SERIE:** tiene por objetivo determinar las condiciones generales de trabajo. Partimos aplicando una densidad de corriente del orden de los 200 mA/cm<sup>2</sup>, durante periodos de 4 a 10 minutos. Las muestras han recibido un tratamiento electrolítico previo de níquel brillante.

En las primeras cinco, el depósito de cromo negro es sumamente tenue (aspecto visual) y se observa que es levemente oscuro en el borde que permanece durante la electrólisis próximo al fondo de la cuba. Se introduce agitación del electrolito, obtenemos así los primeros depósitos de coloración apreciable (gris). Sin embargo a pesar de disponer ahora de agitación permanente durante el depósito este sólo se obtiene sobre pequeños trozos de la superficie. Este problema es superado introduciendo una limpieza física y una química de la superficie niquelada.

Controlamos la temperatura del electrolito en las últimas 10 muestras de la serie, las cuales estuvieron comprendidas entre los 18 y 22°C con un aumento de 1 a 1.5°C en cada operación. Notamos que los mejores resultados se obtienen agitando la mezcla y a temperaturas inferiores a 19°C. Para temperaturas por encima de los 20°C no hay depósito.

En la Tabla 1 mostramos las dos superficies (del conjunto de 26 que componen la serie) que presentan los mejores resultados.

**SEGUNDA SERIE:** esta destinada a obtener un ajuste en el tiempo de la electrólisis, trabajamos ahora con refrigeración mediante circulación de agua por el interior del cátodo y camisa de la cuba. Fuerte agitación mediante buzo imantado.

Tratamos de mantener la corriente en valores próximos a los 220 mA/cm<sup>2</sup> y variamos el tiempo del depósito entre 4 y 7 minutos con saltos de 15 seg. para cada experiencia.

Los mejores resultados se obtienen con las muestras 2.4 y 2.6 que se efectuaron respectivamente con densidades de corriente de 230 mA/cm<sup>2</sup> y 225 mA/cm<sup>2</sup> durante 4 min 45 seg y 5 min 15 seg.

**TERCERA SERIE:** se procura lograr un ajuste más fino de los parámetros: corriente-tiempo. A causa de la fuerte agitación de la mezcla la corriente fluctúa, en esta serie se mantiene el tiempo de depósito fijo en 5 min y se controla la corriente tratando de mantener la próxima a 230 mA/cm<sup>2</sup>, los mejores resultados corresponden a las muestras 3.3 y 3.4 con densidades medias respectivas

de: 229 y 234 mA/cm<sup>2</sup>.

| Exp. | mA/cm <sup>2</sup> | T (min) | Tb (°C) | Δ T % | α    | ε    | Observaciones                                    |
|------|--------------------|---------|---------|-------|------|------|--|
| 1.20 | 230                | 4       | 19      | 5.3   |      | 0.06 | (c) gris muy tenue                               |
| 1.23 | 230                | 5       | 19.5    | 3.1   |      |      | (c) Idem 1.                                      |
| 1.24 | 193                | 7       | 18.7    | 4     |      |      | (c) Idem 1.20                                    |
| 2.4  | 230                | 4.75    | 18      | 6.8   |      |      | (c) gris oscuro<br>(R) nitida                    |
| 2.6  | 225                | 5.25    | 17      | 6.2   |      |      | (c) y (R) Idem 2.4                               |
| 3.2  | 233                | 5       | 14.5    | 7.5   |      | 0.12 | (c) gris oscuro<br>(R) débil (DC) no             |
| 3.3  | 229                | 5       | 14.5    | 10.5  | 0.88 | 0.14 | (c) negro (R) muy débil (DC) azul violeta        |
| 3.5  | 234                | 5       | 16      | 9.1   | 0.89 | 0.18 | (c) negro opaco.<br>(R) muy débil (DC) violeta   |
| 4.4  | 235                | 5       | 15.8    | 11.8  | 0.85 | 0.09 | (c) gris oscuro.<br>(R) nitida. (DC) azul oscuro |
| 4.5  | 223                | 5       | 14      | 7.9   | 0.79 | 0.15 | (c) negro. (R) débil (DC) no                     |
| 4.6  | 223                | 6       | 15      | 11    | 0.78 |      | (c) negro (R) débil (DC) amarilla                |
| 4.8  | 219                | 8       | 17      | 10.2  | 0.78 | 0.20 | similar a 4.6                                    |
| 5.3  | 204                | 5       | 14      | 12    | 0.91 | 0.28 | (c) gris oscuro<br>(R) no hay                    |
| 5.12 | 215                | 5       | 16      | 12.5  | 0.91 | 0.28 | (c) gris oscuro<br>(R) no hay                    |

TABLA 1

Valores experimentales obtenidos para depósitos electrolíticos de cromo negro con baja densidad de corriente. En la primera columna, identificamos la serie y la superficie. En la segunda el valor de la densidad media de corriente de la electrólisis. En la tercera, el tiempo. En la cuarta, la temperatura del electrolito medida al concluir el depósito. En la quinta, Δ T es la diferencia de temperatura porcentual que adquiere la muestra con respecto a otra recubierta con pintura negro mate "temperatura mimita" en (2). En la sexta, la absorbencia de la radiación entre 0.2 μm y 1.8 μm, calculada en función de los datos medidos, unos en el INTI (7) y otros en el INTEQ (8). En la novena, es la emitancia medida en nuestro laboratorio. En la décima, columna indicamos las siguientes observaciones sobre la inspección visual de la muestra: (c) color de la muestra, intensidad; (R) reflexión de la imagen de un tubo de luz fluorescente común; (DC) deformación cromática de la radiación (R).

#### RESUMEN:

**LAS CONDICIONES ADECUADAS ENCONTRADAS PARA LA OBTENCION DE SUPERFICIES SELECTIVAS CON BAJA DENSIDAD DE CORRIENTE SON LAS SIGUIENTES:**

- 1) LIMPIEZA FISICA Y QUIMICA DE LA SUPERFICIE.
- 2) FUERTE AGITACION DEL ELECTROLITO.

3) TEMPERATURA DEL ELECTROLITO DE 14 A 18°C.

4) DENSIDAD DE CORRIENTE ENTRE 220-230 mA/cm<sup>2</sup>, DURANTE 5 MIN.

**CUARTA SERIE:** trabajamos con los parámetros anteriores, sobre muestras sin capa de níquel brillante. Se obtienen buenos depósitos sobre superficies de bronce pulido, aún cuando los valores de la absorbencia son menores que los correspondientes a la serie anterior.

**QUINTA SERIE:** trabajamos ahora con superficies de 36 cm<sup>2</sup> con bronce, níquel brillante y níquel mate, y con los parámetros seleccionados, se obtiene leve mejoras con níquel mate y se reproducen los valores obtenidos con níquel brillante y bronce pulido.

Los mejores resultados de esta serie se muestran en la Tabla 1: experiencias 5.3 y 5.12 efectuadas sobre una superficie con níquel mate.

#### 5 ALTA DENSIDAD DE CORRIENTE

La formula química empleada es una de las propuestas por Spitz (5) y con la cual estamos trabajando desde hace varios años (2).

En esta nueva serie de experiencias tratamos de incrementar la calidad del producto, aumentando la densidad de corriente. Experimentamos sobre unas 45 muestras, agrupadas en 4 series y finalmente construimos, con los parámetros que producen el mayor valor de la absorbencia (0.96), receptores para el concentrador parabólico compuesto (CPC). La densidad de corriente empleada es de 1.2 a 1.3 Amper/cm<sup>2</sup>, es la máxima compatible con las posibilidades de refrigeración del electrolito (la cual se hizo por circulación de agua entre 10 y 12°C por la camisa de la cuba y por el serpentín soldado al cátodo).

**PRIMERA SERIE:** operamos con 1.22 Amper/cm<sup>2</sup> y variamos el tiempo de depósito entre 30 seg y 2 min, con saltos de 5 seg entre cada experiencia. Substrato empleado: bronce con níquel brillante.

**SEGUNDA SERIE:** hacemos un ajuste más fino alrededor del tiempo para el cual obtuvimos los mayores valores de Δ T % en la serie anterior. Substrato empleado: bronce con níquel brillante.

**TERCERA SERIE:** esta destinada a tratar de producir la película de cromo negro sobre el substrato de níquel mate.

**CUARTA SERIE:** esta destinada a producir depósitos sobre substratos de bronce.

En la Tabla 2 mostramos los mejores resultados obtenidos en cada una de las series. En ella observamos que hemos obtenido resultados muy buenos cuando la temperatura del electrolito no superó los 17°C. Compararemos la absorbencia de 4.3 con 4.2 y 2.3 con 2.5, 2.2 y 2.9.

**LAS CONDICIONES QUE RECOMENDAMOS PARA LA PRODUCCION DE CROMO NEGRO CON ALTA DENSIDAD DE CORRIENTE SON LAS SIGUIENTES:**

1) DENSIDAD DE CORRIENTE ENTRE 1.18 Y 1.25 Amper/cm<sup>2</sup> CON TIEMPOS DE DEPOSITO ENTRE 65 Y 70 SEG.

2) TEMPERATURA DEL ELECTROLITO NO MAYOR DE 17-18°C.

| Exp. | Amper/cm <sup>2</sup> | T (seg) | Tb (°C) | Δ T % | α    | ε    |
|------|-----------------------|---------|---------|-------|------|------|
| 1.5  | 1.22                  | 55      | 20      | 9.9   | 0.91 | 0.09 |
| 1.7  | 1.22                  | 75      | 20      | 11.9  | 0.9  |      |
| 1.9  | 1.22                  | 80      | 20      | 11.5  | 0.89 |      |
| 2.3  | 1.25                  | 67      | 17      | 21    | 0.93 | 0.17 |
| 2.5  | 1.25                  | 65      | 20      | 15    |      |      |
| 2.2  | 1.25                  | 72      | 19      | 17    | 0.85 |      |
| 2.9  | 1.25                  | 70      | 18      | 16.8  | 0.87 | 0.18 |
| 3.1  | 1.18                  | 67      | 17      | 17.7  | 0.95 | 0.26 |
| 3.6  | 1.18                  | 67      | 17      | 19.6  | 0.96 | 0.26 |
| 4.3  | 1.25                  | 67      | 16      | 19.9  | 0.9  | 0.18 |
| 4.2  | 1.25                  | 67      | 19.5    | 18.6  | 0.83 |      |

TABLA 2

Valores experimentales obtenidos para depósitos electrolíticos de cromo negro con alta densidad de corriente. En la primera columna identificamos la serie y la superficie. En la segunda, el valor de la densidad media de corriente de la electrólisis. En la cuarta, la temperatura del electrolito, medida al concluir el depósito. En la quinta, Δ T es la diferencia de temperatura porcentual que adquiere la muestra con respecto a otra recubierta con pintura negro mate "temperatura mimita" en (2). En la sexta, la absorbencia de la radiación entre 0.2 μm y 1.8 μm, calculada en función de los datos medidos (7) y (8). En la novena, es la emitancia medida en nuestro laboratorio.

#### 6. ATAQUE QUIMICO (9)

Esta superficie selectiva es producida por el Ing. Vitorio Tachi, nos ha facilitado varias muestras y 6 tubos aletados para experimentarla en el CPC. Según nos ha informado, la produce mediante ataque químico, en un baño de ácido crómico, sobre una superficie previamente zincada electrolíticamente.

Su aspecto es negro brillante, se aprecia una débil reflexión de la luz de un tubo fluorescente y sin deformación cromática. Posee una emitancia medida a 140°C de 0.5

#### 7. DETERMINACION DE LA EMITANCIA

Para la determinación de la emitancia de las muestras, empleamos una termopila tipo Moll a la cual acondicionamos para:

- 1) asegurarnos que incida sobre ella sólo la radiación emitida por la superficie que se le enfrenta. Para esto construimos un soporte con tres diafragmas fijos, este dispositivo permitió a la vez asegurarnos que la superficie a medir este perpen-

dicular al eje de la termopila.

2) Obtener medidas reproducibles. Para ello termostatazamos mediante un serpentín de cobre el cuerpo de la carcasa que protege la termopila y los diafragmas.

Con la ayuda de un cuerpo negro patrón encontramos la relación entre la tensión generada por la termopila y la intensidad de la radiación que le hacemos incidir. La ecuación (1) da esta relación en donde  $x$  se mide en mV e  $y$  en  $mW/cm^2$  esterorradiad.

$$y = 15,59 \cdot x + 14,48 \quad (1)$$

Los valores presentados en las Tablas 1 y 2, fueron obtenidos calentando las muestras, mediante circulación de glicol, a  $140^\circ C$ .

## 8. RESISTENCIA TERMICA

Una muestra, de cada uno de los tres tipos de cromo negro considerados en este trabajo, fueron sometidas, en una mufla, a temperaturas crecientes, manteniéndolas 30 min en cada una de las temperaturas: 230, 290, 320, 380 y  $400^\circ C$ . Luego las dejamos enfriar y efectuamos su inspección: esta consistió en apreciar visualmente su estado y luego frotarla con un paño para determinar si se producía desprendimiento de material.

Llamaremos: a) muestra de cromo negro obtenida con alta densidad de corriente.

b) muestra de cromo negro obtenida con baja densidad de corriente.

c) muestra de cromo negro obtenida por ataque químico.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

- 1)  $230^\circ C$ : no se detecta cambio en las muestras.
- 2)  $290^\circ C$ : a) no se detecta cambio.  
b) no se aprecia cambio visual, el paño muestra un muy leve desprendimiento de material.  
c) se observa cambio de coloración en los bordes, el paño muestra desprendimiento de material.
- 3)  $320^\circ C$ : a), b) y c) idem al anterior.
- 4)  $380^\circ C$ : a) sin alteración.  
b) se nota brillante y leve pérdida de material.  
c) cambio de color en los bordes, pérdida abundante de material en estos y menos en el centro.
- 5)  $400^\circ C$ : similar anterior.

## 9. APLICACION

Para verificar su comportamiento en un dispositivo concreto, construimos receptores para el CPC. En esta oportunidad empleamos el procedimiento aconsejado en el punto 5.

Los receptores fueron instalados en un CPC perfeccionado y con aislaciones reforzadas, obteniendo los valores de la Tabla 3 y Gráfica 1.

igual procedimiento seguimos con los receptores

construidos por el Ing. Vitorio Tachi, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4 y Gráfica 1.

|           |      |      |       |       |       |      |
|-----------|------|------|-------|-------|-------|------|
| $\eta$    | 0.49 | 0.47 | 0.43  | 0.35  | 0.29  | 0.25 |
| $\varphi$ | 0.06 | 0.07 | 0.089 | 0.106 | 0.121 | 0.13 |

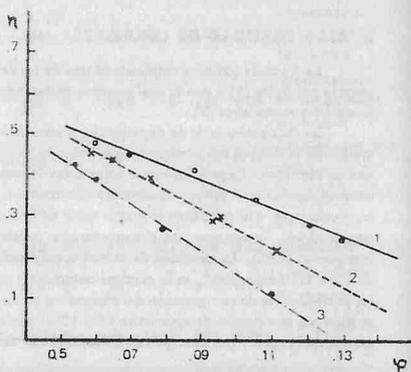
TABLA 3

Eficiencia de la superficie selectiva de cromo negro obtenida con alta densidad de corriente, en el CPC.

|           |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\eta$    | 0.46  | 0.45  | 0.40  | 0.30  | 0.30  | 0.22  |
| $\varphi$ | 0.069 | 0.075 | 0.086 | 0.104 | 0.106 | 0.122 |

TABLA 4

Eficiencia de la superficie selectiva de cromo negro producida por ataque químico.



GRAFICA 1

Eficiencia en la transformación de energía solar en térmica de un CPC con receptores. 1. Superficie selectiva de cromo negro alta densidad de corriente sobre níquel mate. 2. Superficie selectiva obtenida por ataque químico. 3. Superficie con pintura negro mate.

## 10. CONCLUSION

Disponemos de la experiencia suficiente para producir superficies selectivas de cromo negro de alta calidad a baja y alta densidad de corriente sobre substratos de bronce ó níquel.

## 11. AGRADECIMIENTOS

Por la presente dejamos constancia de nuestro agradecimiento a las siguientes instituciones, que efectuaron las determinaciones de las reflectancias espectrales de las superficies de cromo negro:

- 1) INTI - Instituto Nacional de Tecnología Industrial - Migueletta, Buenos Aires.
- 2) INTEQ - Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química - Santa Fe.
- 3) R. Becerra, Informe Trabajo Final, Universidad Nacional de San Luis, 1980.
- 4) A. Fasulo, D. Perelló y R. Becerra, Depósitos Electrolíticos de Níquel y Cromo Negro. Acta de la 7 Reunión de Trabajo de ASADES.
- 5) D. Perelló, Informe Trabajo Final, Universidad Nacional de San Luis, 1984.
- 6) G. McDonald, Spectral Reflectance Properties of Black Chrome, Solar Energy V. 17, 1975.
- 7) J. Spitz, T. V. Danh and A. Aubert, Chromium Black Coating for Photothermal Conversion of Solar Energy. Part I: Preparation and Structural Characterization. Solar Energy Materials I (1979).
- 8) R. Pettit and Sowel, Thermal Aging Characteristics of Electrodeposited Black Chrome Solar Coating, Sandia Laboratories USA, 1979.
- 9) D. Jungman, Informe 12014 del 9 de agosto de 1983.
- 10) Informe del INTEQ (1985) atención R. Buitrage.
- 11) V. Tachi, Córdoba 1987, Comunicación Personal.