

NOTA TECNICA

DEPOSITOS ELECTROLITICOS DE NIQUEL Y CROMO NEGRO*.

Amílcar FASULO, Daniel PERELLO y Ruben BECERRA.

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas y Naturales.
Universidad Nacional de San Luis
Chacabuco y Pedernera - 5700 San Luis

RESUMEN

Con el objeto de lograr una mayor eficiencia en la transformación de la radiación solar en calor, para colectores que operan a temperaturas inferiores a 200°C, se efectúan experiencias para obtener superficies selectivas por medio de depósitos electrolíticos. Se construyeron depósitos de níquel negro y cromo negro sobre muestras de pequeñas dimensiones. Variando los parámetros que intervienen en la electrolisis se determinan aquellos valores que nos permiten obtener los depósitos de mayor calidad. Se calcula la absorbancia de muestras de níquel negro mediante el conocimiento de su reflectancia a temperatura ambiente. Se comparan las eficiencias entre superficies tratadas con níquel negro y pintura, de colectores planos y de concentrados tipo Winston.

1. INTRODUCCION

El objetivo principal del grupo de energía solar de San Luis es el de obtener un colector que caliente un fluido, con una eficiencia razonable, a unos 120°C. La atención se centró en el concentrador fijo, tipo Winston (1)(2). A los efectos de disminuir las pérdidas en el receptor del concentrador, hacia 1978 se comenzó a trabajar con tratamientos selectivos producidos por medio de depósitos electrolíticos del tipo denominado níquel negro. Posteriormente se extendió el estudio a los depósitos de cromo negro. Los resultados de estas experiencias son resumidos en el presente trabajo.

*Trabajo efectuado dentro del Proyecto N°7402 de Ciencia y Técnica de la U.N. de S.L. Parcialmente financiado por subsidios de la Secretaría de Estado de Ciencia y Tecnología.

2. SUPERFICIE SELECTIVAS

Se denomina superficie selectiva ideal aquella que posee una absorbancia $\alpha_s=1$ en la región espectral donde yace la mayor parte de la radiación solar y una emitancia $\epsilon_i=0$ en la región espectral en la cual el cuerpo caliente emite la mayor parte de la radiación infrarroja. La radiación solar que llega a la superficie de la tierra posee una distribución espectral tal que el 95% de su energía se encuentra para valores de longitud de onda λ_s menores que 2 μm . Por otra parte, el 95% de la energía que radia un cuerpo negro a 650°C se distribuye para valores de λ_i mayores que 2 μm . Por esto la mayoría de los autores ubican el punto de transición entre las regiones de alta y baja absorbancia en $\lambda_c=2\mu\text{m}$. En nuestro caso, 200°C como límite superior para la temperatura, se lleva este punto a las proximidades de los 3 μm .

Los depósitos selectivos que encaramos en este trabajo se los ubica entre los denominados (3) "Espejos Oscuros"; su característica es la siguiente: un sustrato muy pulido o con un recubrimiento metálico previo de alta reflectancia para los λ_i . Sobre esta base se deposita por electrolisis una capa de una sustancia que es altamente absorbente para los λ_s y es transparente para los λ_i . El espesor de ella es de $1/4 \lambda_0$, donde λ_0 es la longitud de onda del centro de la distribución de energía de la radiación solar que llega a la tierra. Se suma así a la absorción por el material depositado el efecto de interferencia entre la radiación incidente con la fracción que atraviesa la capa y se refleja en el espejo de la base.

La fig. 1 nos muestra el efecto de interferencia para depósitos de níquel negro sobre níquel brillante (a) y sobre hierro galvanizado (b) obtenidos por Tabor (4), quien encuentra para estas películas una absorbancia $\alpha_s=0,95$ y una emitancia $\epsilon_i=0,05$ para el primero y $\alpha_s=0,088$

y $\epsilon_i=0,12$ para el segundo y para temperaturas de 35°C .

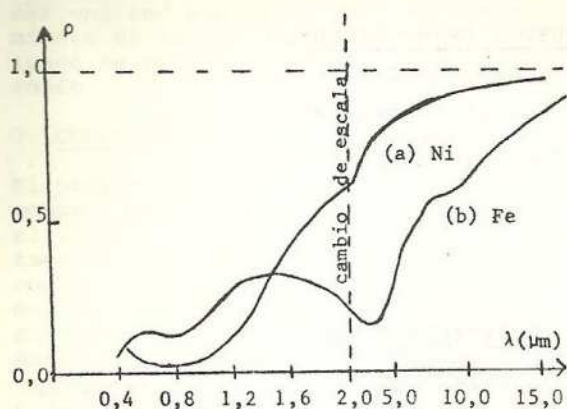


Fig. 1 según Ref. (4)

La composición de la capa varía levemente con el espesor de la misma, con la densidad de corriente, el potencial y el pH.

En lo que respecta a los depósitos electrolíticos de cromo negro encontramos en la literatura una gran variedad de procedimientos para su obtención; estos van del empleo de electrolitos simples a altas densidades de corriente a baños más complejos con densidades de corriente hasta 10 veces menores que en el caso anterior. En principio, la diferencia entre un depósito de cromo negro y un cromado común radica en que el primero se opera a alta densidad de corriente y en ausencia de sulfatos. La temperatura de operación del baño juega un rol importante en la calidad de los depósitos; normalmente se trabaja a temperatura ambiente lo cual implica refrigeración del electrolito, salvo en los casos en que se puede operar a densidades de corriente menores.

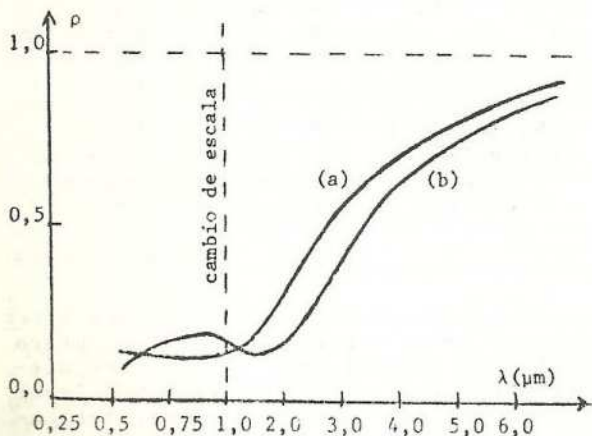


Fig. 2 según Ref. (6)

Con un electrolito de ácido crómico diluido operando a densidades de corriente entre $1,3$ y $2,4 \text{ A/cm}^2$, a temperatura ambiente y con tiempos de depósito entre 7 y 120 segundos, Riddiford (6) obtiene valores para α_s de: $0,79$ y $0,88$ y para ϵ_i de: $0,04$ y $0,07$, medidos a temperatura ambiente. Estos depósitos son resistentes a temperaturas de hasta 280°C . En la distribución espectral de α_s no se advierte las depresiones características de los efectos de interferencia, curva (a) de la fig. 2.

Mc. Donald (7) con un electrolito denominado CHROM-ONYX (8) puede trabajar a densidades de corrientes menores 200 mA/cm^2 . Con tiempos de depósito entre 30 segundos y 1 minuto obtiene valores para α_s de $0,87$ y para ϵ_i de $0,09$ medidos a temperatura ambiente. En este caso la distribución espectral de α_s muestra una depresión próxima a los $2 \mu\text{m}$, curva (b) de la fig. 2.

Spitz (9) empleando un reactivo, obtiene depósitos con densidades de corriente de 120 mA/cm^2 y con valores de $\alpha_s=0,96$ y $\epsilon_i=0,2$, medidos a 250°C .

3. DEPOSITOS DE NIQUEL BRILLANTE.

Se efectuaron nueve series de experiencias, de las cuales siete se destinaron a níquel negro y dos a cromo negro. En cada serie se emplearon de cinco a quince superficies de unos 24 cm^2 cada una. En las primeras siete series las superficies se construyen con chapas de bronce o aluminio, en las dos restantes cada elemento es un trozo de caño de bronce, de una pulgada de diámetro, aplastado y con conexiones en los extremos de manera de posibilitar el paso de fluido para su refrigeración durante el depósito y para el paso de fluido calefactor en la experiencia para determinar la emittancia. Las cuatro primeras series fueron espejadas mediante un electrolito tipo WATTS común. A partir de la quinta serie, así como los colectores planos los receptores para el concentrador tipo Winston, fueron plateados con un baño tipo WATTS con aditivos abrillantadores producidos por la firma INGALCO y según sus especificaciones.

4. NIQUEL NEGRO.

Un grupo de experiencias previas nos ayudó en la elección del electrolito y el potencial. Las primeras muestras se obtuvieron desde los baños electrolíticos propuestos por Tabor (5) y O'Neill (10) sobre superficie de bronce pulida y tratada por medio de las soluciones que se emplean normalmente para las piezas física y química de metales no ferrosos. La electrólisis se efectuó con

una densidad de corriente de 0.6 mA/cm^2 . Se fue aumentando el tiempo de depósito hasta obtener una muestra de color oscuro; por otra parte se varió la distancia entre los electrodos. En función de la adherencia al metal, homogeneidad y color de las películas depositadas, se encontró conveniente trabajar con el electrolito propuesto por O'Neill (10), el cual se especifica en la tabla I, y dejar una distancia entre los electrodos de unos 3 cm.

Tabla I Electrolito para Níquel Negro

Sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	74,9 gr/litro
Sulfato de níquel amonio ($\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	44,9 gr/litro
Sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	37,4 gr/litro
Cianuro de sodio (KCN).....	15 gr/litro

Este electrolito tiene tendencia a tener un pH inferior a 5,5; entonces los depósitos resultan azulados o amarillentos para valores más alejados del mencionado; por encima de 5,6 el depósito es negro. A partir de la quinta serie la elevación del pH se efectúa mediante el agregado de pequeñas dosis de carbonato de níquel.

Primera serie: se trabajó en 16 muestras, variando el tiempo de depósito entre 5 y 15 minutos.

Segunda serie: se efectúan depósitos sobre unas 10 chapitas, variando el tiempo de la electrólisis en intervalos de 15 segundos, entre 4 y 6 minutos.

Tercera serie: se experimentó sobre superficies de aluminio.

Cuarta serie: se construyeron depósitos sobre superficies cuadradas, $5 \times 5 \text{ cm}^2$, destinados a ser enviadas al INTI para la determinación de la reflectancia espectral.

Quinta serie: está destinada a verificar la reproducción de los resultados obtenidos en las dos primeras con el nuevo electrolito para el espejado y con el control del pH, en el baño de níquel negro, con carbonato de níquel.

El aspecto de éstas como el de las obtenidas en las series anteriores es el de un espejo oscuro; hay una reflexión atenuada pero nítida de imágenes.

Sexta serie: está destinada a explorar las posibilidades de reducir la reflexión en el espectro visible variando la composición del depósito por variación de la densidad de corriente durante el proceso, procurando que en

total se deposite la misma cantidad de iones que en los casos anteriores en que se operó a densidad constante.

Se efectuaron las siguientes experiencias, llamando $\delta = 0,5 \text{ mA/cm}^2$:

- durante intervalos de tiempo de uno a dos minutos se mantienen sucesiva y alternativamente las siguientes densidades de corriente: $1/2 \delta$, 2δ , $1/2 \delta$.
- La densidad de corriente crece de cero a un valor máximo 2δ a los 5 minutos.
- La densidad de corriente decrece de 2δ a cero en 5 minutos.
- la densidad de corriente crece de cero a 2δ en 2,5 minutos y luego cae continuamente hasta cero a los cinco minutos.

Séptima serie: tiene el mismo objetivo de la anterior; se practicó un sistema de capas triples, dos de níquel negro con una intermedia de níquel brillante muy delgada.

Construcción de colectores: en función de los resultados obtenidos en las experiencias descriptas, se adoptó el siguiente procedimiento para la construcción de las superficies de níquel negro: se emplea 5 minutos 30 segundos en efectuar el depósito, de los cuales en los primeros 15 segundos se eleva la densidad de corriente desde cero a δ y en los últimos 15 segundos se efectúa la operación inversa.

Según este procedimiento se construyen:

- Nueve colectores planos, de $20 \times 23 \text{ cm}^2$, con un caño adosado en el centro y a lo largo de cada uno. Con estos se componen tres colectores planos, de 1380 cm^2 cada uno, los cuales son conectados en serie y comparados con otros similares cuya superficie está tratada con pintura negro mate.
- Varios receptores para el concentrador tipo Winston en caños de 50 cm de largo y de secciones: circular, triangular y circular aplastado. Son comparados con similares tratados con pintura negro mate (2).

5. CROMO NEGRO.

La elección del electrolito, para los depósitos de cromo negro, se efectuó en función de las posibilidades operativas del laboratorio; debido a la carencia de una fuente para producir altas densidades de corriente se prestó atención a los electrolitos complejos. El baño propuesto por Spitz (9) produce depósitos de altas calidad; sin embargo no nos fue posible acceder al aditivo empleado. Por ello se optó por uno de alternaiva, propuesto por el mismo autor, el cual se da en la Tabla II. El proceso requiere una continua refrigeración del

baño; por otra parte, se debió proceder a determinar la corriente y el tiempo de depósito óptimo.

TABLA II Electrolito para Cromo Negro

Trióxido de cromo (CrO ₃)	400 gr/litro
Hidróxido de sodio (HONa)	60 gr/litro
Carbonato de bario (BaCO ₃)	10 gr/litro
Glucosa (C ₆ H ₁₂ O ₆)	3 gr/litro
Acido fluorsilícico (H ₂ SiF ₆)	0,5 gr/litro

En primer término se efectuó un grupo de experiencias preliminares, que permitió determinar la densidad de corriente necesaria para producir un depósito tipo espejo oscuro.

Se probó con: 200, 300, 400, 530 mA/cm² y 1 A/cm²; las muestras obtenidas con las tres primeras densidades presentan el aspecto visual deseado sólo en forma de manchones. Para 530 mA/cm² y 1 A/cm², se obtienen depósitos oscuros, homogéneos y reproducibles. En todos los casos se refrigeró el baño con agua a 17°C que circula a través de la camisa de la cuba y por el interior del cátodo.

Primera Serie: Se construyen diez / muestras con una densidad de corriente de 530 mA/cm² variando el tiempo de depósito entre 1 y 5 minutos.

Segunda Serie: Se construyen doce / muestras con una densidad de corriente de 530 mA/cm² variando el tiempo de depósito entre 1 min 30 seg y 2 min 30 seg.

6. EVALUACION DE LOS DEPOSITOS

La calidad selectiva de los depósitos se evalúa por medio de las siguientes experiencias:

I) Temperatura límite, con este nombre designaremos la siguiente experiencia: en un conjunto de siete cavidades similares, construídas con material aislante, se ubican seis / muestras selectivas y una patrón, cuya superficie está cubierta con pintura negro mate. Las cajas son selladas en su cara frontal con una plancha de vidrio por donde ha de incidir la radiación solar. La temperatura límite a la que tiende cada muestra luego de un cierto tiempo de estar expuesta a la radiación, la que es medida por una termocupla adherida a su cara posterior, es proporcio-

nal al cociente α_g/ϵ_i de cada una.

II) Cálculo de la absorbancia α_g por medio de la determinación de la reflectancia.

III) Determinación de la eficiencia de colectores planos y concentradores tipo Winston con superficies absorbentes selectivas.

IV) Determinación de la emitancia para los $\lambda \geq 2 \mu\text{m}$

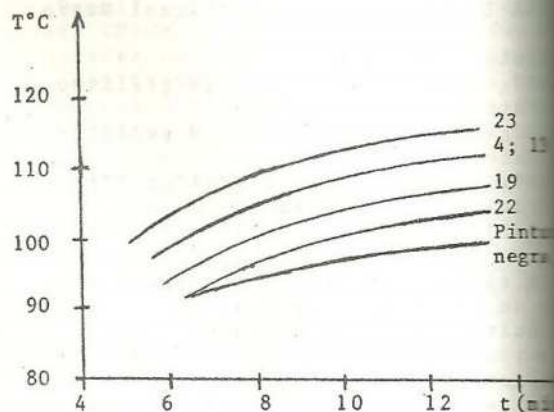


Fig. 3

La fig. 3 y la Tabla III permiten apreciar los resultados más importantes obtenidos en las experiencias de temperatura límite para los depósitos de níquel negro. En ellas vemos que las mayores diferencias de temperatura (ΔT) respecto de la muestra con pintura negro mate corresponden a depósitos efectuados a tiempos de 5 minutos, siendo la densidad de corriente $\delta = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ para las series 1 y 2.

TABLA III: Diferencias de las temperaturas límite de los depósitos de níquel negro

SERIE	PLACA	t (min)	$\Delta T^\circ\text{C}$
1	3	5	17
1	4	7,5	13
1	13	12,5	12
2	19	4	11
2	22	5,58	7
2	23	5	16
6	85	a)	2
6	88	d)	10
7	2	5-8-5	11
7	4	5-2-5	4

Para tiempos de depósito que difieren de $t=5 \text{ min}$ en todos los casos corresponde temperaturas límite inferiores. Lo mismo ocurre para capas con densidades de corriente variable (Serie 6) y capas múltiples.

En la fig. 4 podemos apreciar las curvas de distribución de la reflectancia total correspondiente a las placas 4 y 5 de la cuarta serie y la número 21 de la segunda serie. Las dos primeras corresponden a tiempos de depósito de 5 min; sin embargo sus espesores medios difieren, lo que atribuimos a diferencias en la densidad de corriente a que fueron sometidas, esta es controlada manualmente y durante el proceso de depósito oscila en torno del valor que se desea mantener constante. La muestra 21 corresponde a un depósito de 5,25 minutos de duración. Calculamos ahora la absorbancia α_s mediante la relación:

$$\alpha_s = \frac{\int_a^b H(\lambda) \alpha_\lambda d\lambda}{\int_a^b H(\lambda) d\lambda}$$

En la cual $H(\lambda)$ es el flujo espectral de la radiación solar medido a nivel del mar y AMI; α_s es la absorbancia espectral hemisférica de la superficie selectiva determinada por intermedio del INTI. Los límites se tomaron en $a=0,3 \mu\text{m}$ y $b=2 \mu\text{m}$. Haciendo los cálculos se obtienen los siguientes valores:

muestra N° 4	$\alpha_s = 0,74$
muestra N° 5	$\alpha_s = 0,78$
muestra N° 21	$\alpha_s = 0,83$

En la tercera experiencia, efectuada para comparar los depósitos de níquel negro con la pintura, se determinó la eficiencia $\eta = \Delta Q / \Delta S$ donde ΔQ es la cantidad de calor que adquiere el fluido al pasar por el colector y ΔS es la cantidad de radiación incidente sobre el colector durante el tiempo que dura el paso del fluido.

En primer término se trabajó con seis colectores planos, de 1380 cm^2 cada uno; tres de éstos tienen sus superficies tratadas con níquel negro, según se explicó al final de 4; los otros tienen sus superficies cubiertas con pintura.

La eficiencia media para elevar la temperatura del agua desde 25°C a 55°C resultó un 11% superior en los colectores con níquel negro con respecto a los con pintura (11).

Luego de un año de encontrarse expuestos a la radiación solar sin circulación de agua tres de los nueve módulos planos muestran un sensible deterioro de su cubierta de níquel negro; un año después, la cubierta en estos tres ha desaparecido mientras que de los seis restantes cuatro permanecen con el aspecto original y dos con pequeñas picaduras.

Las muestras de níquel negro sometidas a temperaturas crecientes nos mostraron que a partir de los 230°C comienza a evaporarse la capa de /

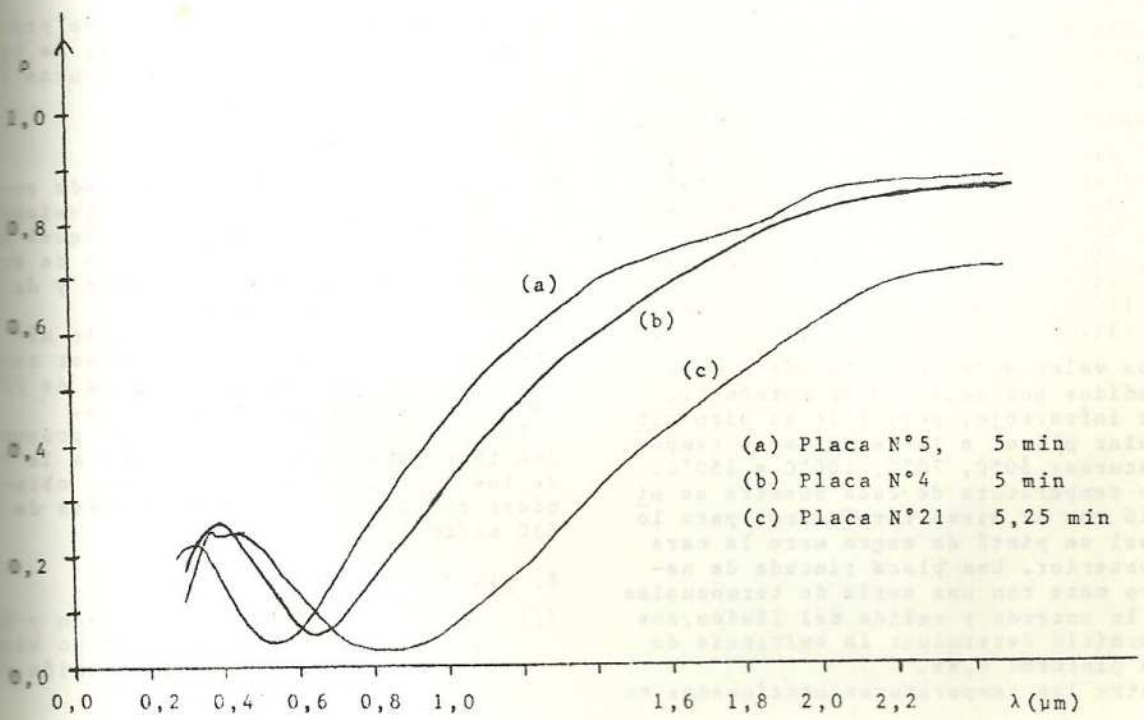


fig. 4

níquel negro.

En segundo término se efectuó la comparación entre receptores del concentrador tipo Winston. La eficiencia η del colector concentrador con níquel negro resultó levemente superior a la del similar con pintura (2).

La emitancia dá para el níquel negro a temperaturas de hasta 150°C, valores menores que 0,2.

Cromo negro: La evaluación de los depósitos de cromo negro se efectuó por medio de las experiencias de la temperatura límite y de la emitancia. En la tabla IV se presentan algunos de los resultados obtenidos; se hace notar que: el número entre paréntesis que figura en la primera columna corresponde a la serie en que se obtuvo la muestra, en la tercera columna el tiempo es el empleado para hacer el depósito y en la cuarta $\Delta T^\circ C$ es la diferencia entre las temperaturas límite de la muestra selectiva y de la patrón.

Entre el grupo de muestras obtenidas con densidades de corriente menores de 500 mA/cm² la 6(0) es la que presentó el mayor valor de ΔT ; para las otras ΔT dió valores negativos debido a que las películas de cromo negro se depositaron solo en algunas porciones de las superficies.

La muestra VII (0) se logró sumergiendo en el electrolito primero una mitad de la superficie y luego la / otra.

TABLA IV: Diferencias de las temperaturas límite y emitancia de los depósitos de cromo negro.

MUESTRA	I mA/cm ²	t min	$\Delta T^\circ C$	ϵ_i
6(0)	200	5	1	0,6
VII(0)	1000	1	8	<0,2
3(1)	530	2	6	<0,2
4(1)	530	2	6	<0,2
5(1)	530	3	4	0,3
14(2)	530	1,75	4	<0,2
11(2)	530	2	8	<0,2
13(2)	530	2,25	5	0,2

Los valores de la emitancia fueron medidos por medio de un termómetro de infrarrojo, para ello se hizo circular glicol a las siguientes temperaturas: 50°C, 70°C, 100°C y 150°C. La temperatura de cada muestra se midió con el mismo termómetro, para lo cual se pintó de negro mate la cara posterior. Una placa pintada de negro mate con una serie de termocuplas a la entrada y salida del fluido, nos permitió determinar la emitancia de la pintura: 0,99.

Entre las temperaturas mencionadas no

se detectaron variaciones de la emitancia por sobre los errores de apreciación en el instrumento; en consecuencia los valores de ϵ_i de la Tabla IV valen tanto para 50° como para 150°C.

Las experiencias con el electrolito dado en Tabla II nos ha mostrado que:

- a) La densidad de corriente mínima, para obtener depósitos de cromo negro reproducibles es del orden de los 500 mA/cm².
- b) El tiempo de depósito que da la / mayor temperatura límite, para una densidad de corriente de 530mA/cm², es del orden de los 2 minutos.
- c) La temperatura de refrigeración, / del electrolito para la densidad de corriente a), es de aproximadamente 17°C. Se efectuaron varios depósitos con temperaturas de refrigeración menores (14°C, 12°C, 9°C) sin encontrar diferencia alguna en la calidad de estos; en cambio para temperaturas mayores, 20°C por ejemplo, el depósito resultó de color claro.
- d) Luego de aproximadamente 300 a 400 Ampere minuto de electrólisis los depósitos en las condiciones a), b) y c) comienzan a mostrar defectos, primero pequeñas picaduras para luego aparecer el color de espejo oscuro sólo en manchas. Se intentó reconstituir las propiedades originales del electrolito agregando, sucesivamente, pequeñas cantidades de / los aditivos sin obtener resultados positivos.
- e) Las muestras de cromo negro no presentaron alteraciones después de haber sido sometidas a temperaturas / de hasta 350°C.-

7. CONCLUSIONES

En base a la experiencia efectuada podemos sacar las siguientes conclusiones - En general los depósitos de níquel negro resultan, con relación a los de cromo negro, más fáciles de obtener y de controlar en su ejecución.

- La reproducción de depósitos de níquel negro con determinado espesor requiere un control de la densidad de // corriente por medios no manuales.

- Los depósitos de níquel negro poseen una temperatura límite superior a la / de los depósitos de cromo negro, obtenidos con densidades de corrientes de 530 mA/cm².

8. BIBLIOGRAFIA

- (1) M. Díaz, A. Fasulo, P. Velazco y L. Odicino, "Un concentrador tipo Winston". Actas de la Cuarta Reunión de ASADES - 1978.-

- (2) A. Fasulo, M. Díaz, L. Odicino y D. Perelli, "Receptores para el Concentrador Tipo Winston" Sexta Reunión de Trabajo de ASADES, Caturamarca - Julio de 1980.-
- (3) B. Seraphin, "Spectrally Selective Surfaces and their Impact on Photothermal Solar Energy Conversion", 1978.-
- (4) H. Tabor, "Selectives surfaces for Solar Collector". Comunicación Personal.-
- (5) H. Tabor, "Research on Optics of Selective Surfaces", Second Report (1962) and Final Report / (1963), Cambridge Research Laboratory USA.-
- (6) C. Riddiford, P. Driver y R. // Simpson, "A New Black Chrome Selective Absorbing Surfaces". The N.S.W. Institute of Technology, Sydney, Australia (1976). Comunicación Personal.-
- (7) G. Mc Donald "Spectral Reflectance Properties of Black Chrome / for Use as a Solar Selective Coating". Solar Energy V. 17 - 1975
- (8) R. Pettit y R. Sowel, "Thermal Aging Characteristics of Electro deposited Black Chrome Solar Coating" Sandia Laboratories U.S.A. 1979.-
- (9) J. Spitz, T. Danh y A. Aubert, // "Chromium Black Coating for Photothermal Conversion of Solar Energy". Solar Energy Materials 1 - / 1979.-
- (10) M. O'Neil, A. Mc Donal y W. Sins, "Solar Selective coating on Aluminium", Informe de la NASA, USA, / 1974.-
- (11) Trabajo de Investigación, Informe del alumno R. Becerra, U.N.S.L. - 1980.-

9. AGRADECIMIENTO

- 1) Los autores dejan por la presente constancia de su agradecimiento al personal del Instituto Nacional de Tecnología Industrial que efectuó la determinación de las reflectancias de las muestras de níquel negro.-
- 2) Los autores agradecen a la firma / Industrias Químicas Ingalco que facilitó asesoramiento técnico y los aditivos para la producción de depósitos de níquel brillante.-