

**Universidad Nacional Autónoma de México**

**FACULTAD DE QUIMICA**



**OBTENCION DE CROMO NEGRO PARA TUBOS  
ABSORBEDORES DE UN GENERADOR SOLAR**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A:**

**ENRIQUE BARRERA CALVA**

**1 9 8 2**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

	Página
Capítulo I INTRODUCCION Y OBJETIVO	1
Capítulo II GENERALIDADES DEL TRABAJO	6
Capítulo III ANALISIS EXPERIMENTAL	32
Capítulo IV PARTE EXPERIMENTAL	39
Capítulo V DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES DEL CROMO NEGRO	75
Capítulo VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	84
BIBLIOGRAFIA	86

# CAPITULO 1

## INTRODUCCION Y OBJETIVO

La lucha continua por el alojamiento y la comida que previó Malthus a principios del siglo XIX, puede verse incrementada por una nueva amenaza; la escasez de energía. Este hecho confirmado por la crisis energética de 1973, está creando cada vez mayor preocupación por los problemas que pudieran surgir a causa de la desaparición de los combustibles tradicionales.

Puesto que es tarea de los ingenieros, prever las necesidades materiales de la humanidad, cada vez un mayor número está interesándose en los métodos para hacerlo, así, en el aspecto energético observamos un gran incremento en los estudios y aplicaciones de fuentes no convencionales de energía, donde la energía solar juega un papel muy importante.

Entre los usos propuestos de la energía solar, destaca el de la generación de energía eléctrica, que ha sido el objetivo de muchos inventores e investigadores durante muchos años; una de las formas de lograrlo es mediante centrales fototérmicas que funcionan al igual que centrales térmicas o nucleares. La única diferencia entre ellas reside en la forma como se obtiene el vapor de agua (ó fluido de trabajo) que va a mover el turbogenerador. En centrales térmicas este vapor se obtiene por combustión de petróleo o carbón; en las nucleares se aprovecha el calor que se desprende de una reacción nuclear y, en una central solar o fototérmica, se usa la energía solar.

Por otra parte, sabemos que los problemas del desarrollo de comunidades rurales remotas son muchos y relacionados entre sí.

Una de las claves de la solución es la provisión de energía localizada. La generación de electricidad en grandes centrales representa problemas económicos, ya que es muy grande el costo del transporte para grandes distancias. La distancia del punto de producción para la que se duplica el costo que ha de pagar el usuario, sólo es de 500 km en el caso de la electricidad (ref I). La producción de electricidad local a partir de combustibles fósiles y carbón se ve obstaculizada porque la distancia de duplicación de costos para estos materiales es únicamente de unos cientos de kilómetros.

Es por ésto que la energía solar es tan interesante para estos grados de desarrollo, pues en casi todas partes del país se puede encontrar en cantidades utilizables.

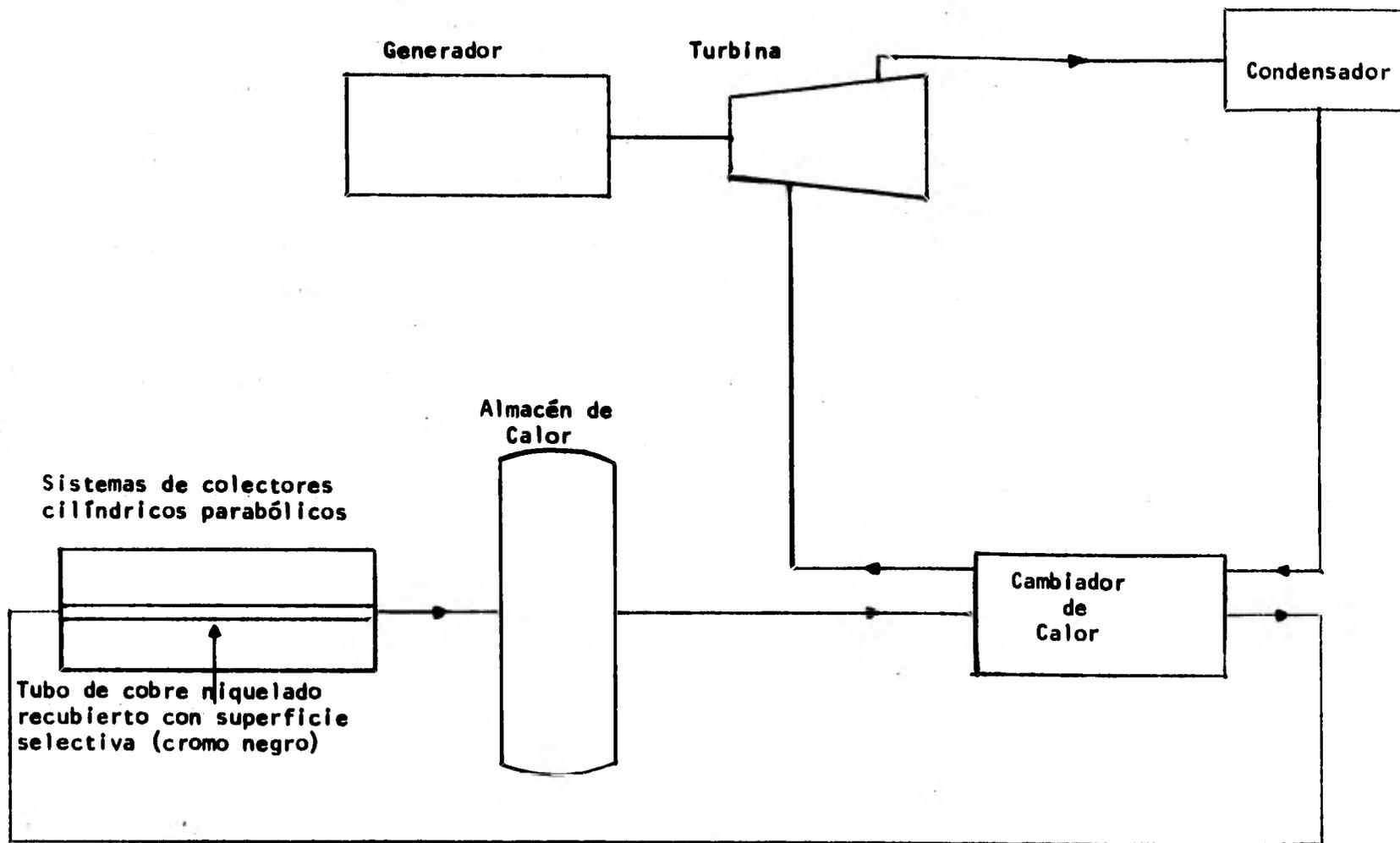
El tamaño más económico para la generación de electricidad por energía solar no es a gran escala, sino a pequeña, con lo que se puede proveer de forma localizada, el tipo de energía necesaria para actividades locales como telares, aserraderos, conservas de alimentos, regadíos, suministro de agua potable, etc. actualmente, y más aún, en lo futuro, este hecho se considerará una mejor solución, que intentar crear grandes centros urbanos e industriales.

El Instituto de Ingeniería de la UNAM, consciente de este hecho ha inicia-

do a últimas fechas la construcción de una central solar, para la generación de energía eléctrica, en la que la energía solar es captada mediante colectores cilíndricos parabólicos y un tubo absorbedor por el que corre el fluido de trabajo, colocado dentro de un tubo transparente, de vidrio pyrex para reducir pérdidas de calor por convección; El tubo absorbedor está centrado a lo largo de la línea focal de la superficie parabólica. La energía solar captada es enfocada sobre el absorbedor, éste se calienta y transfiere energía al fluido (aceite mineral) que cruza por él, dicho fluido caliente se pasa a un intercambiador de calor donde cede su calor a otro fluido (agua), que pasa al estado vapor, éste alimenta al expansor mecánico para la generación de energía mecánica que moverá un generador de electricidad, figura 1.

El tubo absorbedor es una parte interesante integrante del sistema muy importante ya que capta o absorbe la radiación solar concentrada por los espejos o concentradores; consiste en un tubo metálico de cobre o acero cuya elección depende de las propiedades termomecánicas y resistencia a la corrosión, recubierto con una superficie metálica denominada selectiva que absorbe una mayor cantidad de radiación solar en el intervalo visible y emite poca radiación en el infrarrojo.

El objetivo central de esta tesis es el de dar a conocer todos los trabajos realizados para la obtención de la superficie selectiva, sobre tubos absorbedores de tres metros de longitud. Se parte de un estudio teórico del funcionamiento de la superficie selectiva y de éste se obtienen las justificaciones para usarlas; después se describen las diferentes superfi



**Figura 1 Esquema General de la Planta Solar**

cies selectivas existentes en operación, en varias partes del mundo y, algunas de ellas, se comparan de acuerdo a su funcionamiento térmico y costo; Con base en esta comparación y tomando en consideración otras razones de tipo técnico, se seleccionó una superficie que cumple los requerimientos necesarios para este proyecto.

Posteriormente se describe el proceso de obtención de esta superficie selectiva a niveles laboratorio , planta piloto e industrial, así como los diversos problemas y mejores soluciones encontradas en la obtención de la superficie selectiva; se presentan distintas pruebas ópticas y físicas aplicadas a la superficie selectiva, por ejemplo: estabilidad térmica, resistencia a la corrosión acelerada, temperatura de falla, medida de las propiedades ópticas, medida de la emitancia a alta temperatura así como la justificación económica de su uso.

Para finalizar, se dan las conclusiones de este trabajo y las recomendaciones para el mejor aprovechamiento de la superficie selectiva.

## CAPITULO II

### GENERALIDADES DE TRABAJO

Antes de dar las generalidades, aclararemos lo siguiente:

- 1) Este fue un trabajo teórico-experimental; se consultó una extensa bibliografía especializada, donde se obtuvieron datos reales de operación de las superficies selectivas de plantas solares en los Estados Unidos; Se contó con el apoyo económico del Instituto de Ingeniería de la UNAM para la realización del trabajo experimental.
- 2) En algunas partes del trabajo solo se incluyen los resultados, sin transcribir los procedimientos detallados, y así evitar extenderse demasiado.
- 3) La duración del trabajo fue de dos años y fue presentado en dos Congresos Nacionales (ref 2 y 3)
- 4) La obtención de la superficie selectiva a niveles laboratorio y planta piloto, y todas las medidas y pruebas de las superficies selectivas, se realizaron en el Instituto de Ingeniería; el proceso a nivel industrial, se desarrolló en una compañía particular (Electrorecubrimientos S.A.)
- 5) En el trabajo se uso el sistema de unidades S. I.

## II.1- FUNDAMENTOS TEORICOS

El sol, como todo cuerpo caliente emite sin cesar lo que se llama energía radiante ó radiación. La radiación se propaga por medio de ondas electromagnéticas de distinta frecuencia y energía; De este espectro son especialmente interesantes las siguientes regiones:

- a) Infrarrojo
- b) Visible. Región formada por las frecuencias a las cuales es sensible nuestra retina
- c) Ultravioleta

Estas regiones del espectro electromagnético son muy interesantes para nuestro estudio, pues entre ellas se distribuye la energía emitida por el sol; esta distribución de energía es muy similar a la del clásico "cuerpo negro", para una temperatura de 5500°C, figura 2.

La cantidad de energía recibida por unidad de tiempo y superficie en cada intervalo de longitud de onda, viene dada por el área de la superficie limitada por la curva, el eje de las abscisas y las coordenadas correspondientes al intervalo de longitud de onda elegido. Se observa, así, que la mayor parte de la energía solar (aproximadamente un 90%) se emite en forma de luz visible e infrarroja, correspondiendo sólo una fracción muy pequeña al ultravioleta.

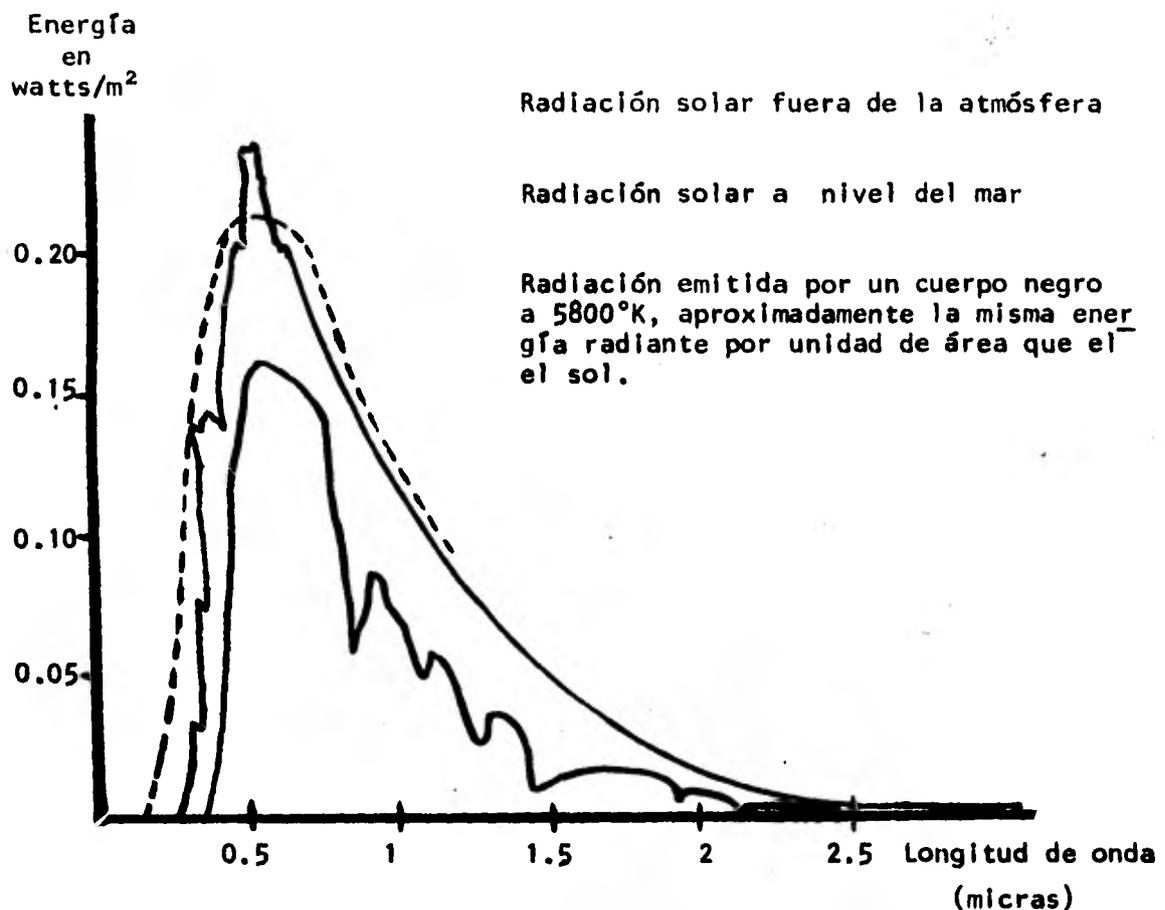


FIG. 2 Distribución energética de la radiación solar

Quando un cuerpo absorbe radiación, se incrementa su estado de excitación, sobre todo los electrones situados en un alto nivel energético, produciéndose fuertes vibraciones de las mallas cristalográficas, por el aumento de su temperatura. El cuerpo tiende a establecer su estado original mediante la reirradiación de esta energía adicional. Como resultado de la redistribución de la energía, la radiación emitida puede tener una distri

bución de longitudes de onda diferente de la de absorción. En particular, la distribución depende ahora fundamentalmente de lo que llamamos temperatura del conjunto del cuerpo.

La acción recíproca entre la radiación y un cuerpo cualquiera, es tan compleja que sería imposible predecirla partiendo de los principios básicos. Por tanto es conveniente considerar en su lugar el comportamiento de un cuerpo que se toma como patrón o modelo, con una propiedades determinadas y bastante sencillas. Si este cuerpo tiene un número infinito de niveles de energía permitidos, se le llama cuerpo negro, porque puede absorber toda la radiación que incide sobre él, cualquiera que sea su longitud de onda.

Entre las principales características de un cuerpo negro, podemos citar las siguientes:

- a) Es un absorbedor perfecto
- b) Es un emisor perfecto

La radiación emitida por un cuerpo negro, debido a su temperatura, tiene una distribución concentrada, de densidad energética  $D$ , esto que se conoce como la ley de Planck se puede determinar por medio de la ecuación (1)

$$D = C_1 T^5 / (\lambda T)^5 e^{(C_2/T) - 1} \quad (1)$$

donde:  $D$  densidad energética watts/m<sup>2</sup> hr

$$C_1 = 3.74 \times 10^8, \text{ constante}$$

$$C_2 = 1.44 \times 10^4, \text{ constante}$$

$\lambda$  = longitud de onda en micras

$T$  = temperatura en °K

La ecuación (1) la podemos expresar a su vez en la forma

$$D = T^5 \times \text{cierta función del producto } (\lambda T) \quad (2)$$

La función de  $(\lambda T)$  de la ecuación (2) se ilustra en la figura (3), ahí se muestra la forma en que varía la radiación según la longitud de onda, para una temperatura dada.

La ley de Wien es la que nos postula que el máximo que se observa en la figura 3, marca la longitud de onda a la que se emite mayor energía y puede determinarse con la siguiente ecuación.

$$\lambda (\text{máx}) = 2900 / T \quad (3)$$

donde  $T$  es la temperatura en °K.

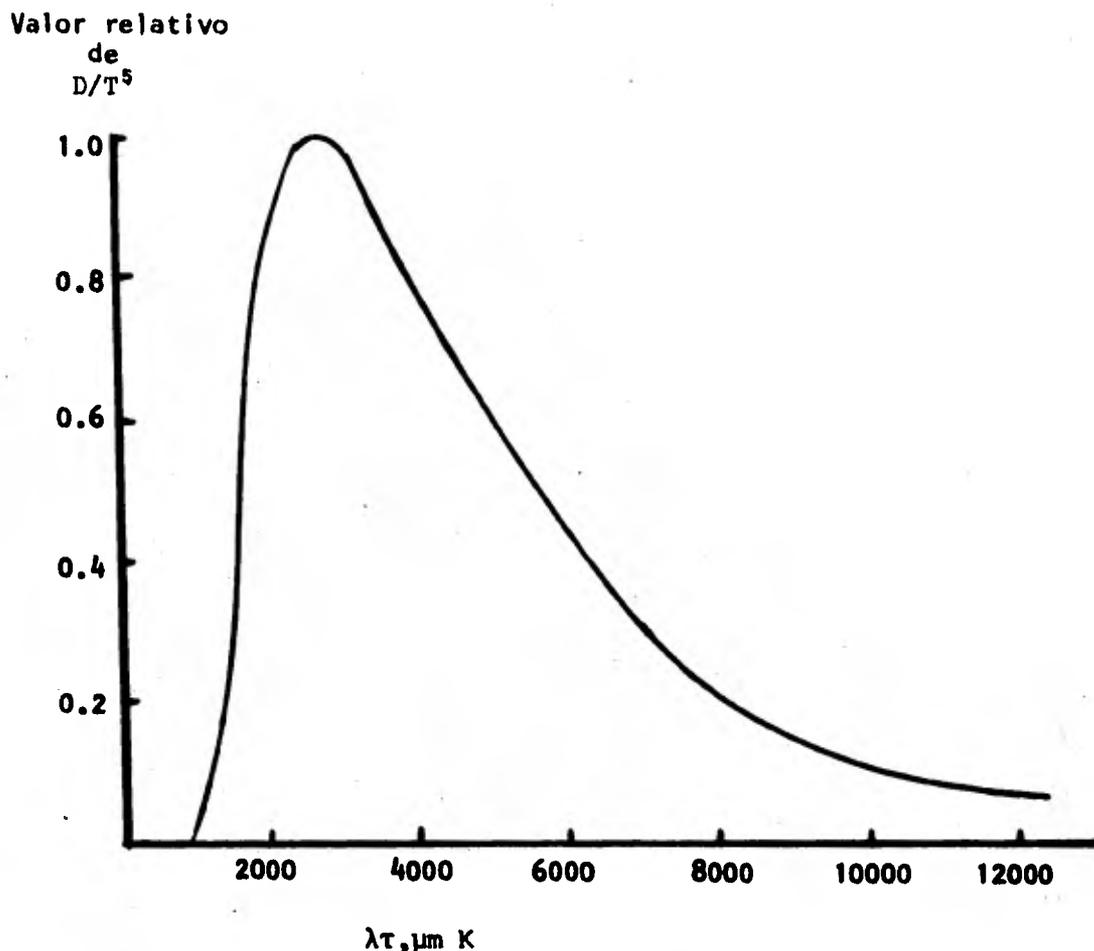


FIG. 3 Función de la densidad de energía para cuerpos negros en la forma generalizada

Es evidente que la longitud de onda en la que se produce el máximo disminuye al aumentar la temperatura. De hecho, toda la curva se desplaza con respecto a la longitud de onda, al variar la temperatura. Por ejemplo, si el sol fuese realmente un cuerpo negro en radiación con una temperatura en la superficie de  $5800^{\circ}\text{K}$ , hallaríamos que la máxima densidad de energía estaría en  $1/2 \mu\text{m}$ , pero para un cuerpo negro a temperaturas normales de la tierra de  $290^{\circ}\text{K}$  ( $17^{\circ}\text{C}$ ), el máximo se produce a  $10 \mu\text{m}$ , muy dentro ya del

espectro infrarrojo.

La emisión total de energía de un cuerpo negro se puede obtener sumando las correspondientes a todas las longitudes de onda cuyos valores se dan en la curva de la figura 2. La emisión real para cualquier longitud de onda, también depende de  $T^5$ , como se muestra en la ecuación (2), pero al hallar el total, se ve que la emisión por unidad de superficie o la intensidad es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta, esto que se conoce como la ley de Stefan-Boltzmann se representa simbólicamente con la ecuación (4)

$$P_e = \sigma T^4 \quad (4)$$

donde  $\sigma = 5.7 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}$ , es la constante de Stefan-Boltzmann y  $T$  es la temperatura en grados Kelvin.

Para los cuerpos reales, con unos niveles de distribución de energía complejos, hallamos habitualmente que la radiación no está distribuida como la del cuerpo negro. Sin embargo, por razón de sencillez, empleamos a veces el cuerpo negro como un patrón para representar en relación con él las propiedades generales de un cuerpo. De esta forma podemos asignar al cuerpo una emisividad global  $\epsilon$  de forma que a la temperatura  $T$  emita una fracción de la energía emitida por el cuerpo negro a esa temperatura; por lo que la ecuación (4) toma la forma de:

$$P_e = \sigma \epsilon T^4 \quad (5)$$

Si una radiación de intensidad  $P$  incide sobre un cuerpo, las fracciones en que se refleja, absorbe y transmite son:  $\rho$ ,  $\alpha$  y  $\tau$  respectivamente, que se relacionan según la ecuación (6).

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (6)$$

Hemos de darnos cuenta de que todas las propiedades  $\epsilon$ ,  $\rho$ ,  $\alpha$  y  $\tau$  varían entre cero y uno para los cuerpos reales, aunque para un cuerpo negro real, adquirirían respectivamente los valores 1, 0, 1 y 0.

Cuando el cuerpo es opaco la transmisividad vale cero, y la ecuación (6) se convierte en:

$$\alpha + \rho = 1 \quad (7)$$

Estas propiedades de radiación, varían mucho según los cuerpos y, lo que es más importante, varían con la longitud de onda de la radiación para un cuerpo dado.

Basándonos en la ley de Kirchoff (ref 4), que dice que cuando un cuerpo está en equilibrio termodinámico, su coeficiente de absorción es igual al de emisión para una misma longitud de onda, esto es, la absorptividad y emisividad se relacionan por la ecuación 8.

$$\alpha(\lambda) = \epsilon(\lambda) \quad (8)$$

por lo tanto tenemos:

$$\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda) = 1 - \rho(\lambda) \quad (9)$$

De la ecuación (9) observamos que la emisividad se puede evaluar de medidas de reflectividad.

Cuando se requiere comparar las propiedades absortivas y emisivas de algunos cuerpos, se usa frecuentemente su relación  $\alpha/\varepsilon$ , que se conoce como la selectividad del cuerpo; la regla es a mayor selectividad mejores propiedades del cuerpo para captar la radiación solar.

En cualquier colector fototérmico, la energía solar debe ser absorbida por un receptor. El receptor es entonces un radiador para radiación infrarroja a la temperatura de operación.

Para colectores de concentración, la temperatura va desde 110°C (acondicionamiento de aire), 300-400°C (conversión fototérmica a electricidad) hasta 1000°C (conversión fototérmica de alta temperatura a electricidad).

Un receptor ideal, sería aquel que absorbiera completamente la energía solar incidente ( $\lambda < 3 \mu\text{m}$ ) y tener, por tanto, una absortancia solar  $\alpha_s = 1$ , no debiendo emitir radiación en el infrarrojo ( $\lambda > 3 \mu\text{m}$ ) y así que la emittancia total  $\varepsilon_{\tau, H}$  a la temperatura de operación deberá ser igual a cero.

## II.2- RAZONES DE USO DE UNA SUPERFICIE SELECTIVA

Primero definiremos lo que es una superficie selectiva y posteriormente daremos las razones de su uso.

Una superficie selectiva, es aquella que absorbe gran parte de la radiación de longitud de onda corta (menor de  $3 \mu\text{m}$ ) y emite una pequeña fracción de lo que emitiría un cuerpo negro en el infrarrojo térmico (longitud de onda mayor de  $3 \mu\text{m}$ ). Complementando ésta definición y desde otro punto de vista, sabemos que si un cuerpo absorbe energía solar y emite energía radiante, característica de su temperatura, la temperatura en equilibrio final del cuerpo es directamente proporcional a la relación  $\alpha/\epsilon$ , que se conoce como selectividad, donde  $\alpha$  es la absorptancia y  $\epsilon$  es la emitancia. Por eso se necesita una superficie con alta absorción en la banda de emisión solar y baja emitancia en el intervalo de emisión de un cuerpo negro, a esta superficie se le llama selectiva (ref 5).

Estas superficies se obtienen en general utilizando metales altamente reflectivos, cubiertos por una delgada capa de material que absorbe la luz visible y permite el paso de la radiación infrarroja, el metal reflectivo absorbe en el infrarrojo teniendo una emitancia muy baja ( $\epsilon = 1 - \rho$ ) y la emisión del material absorbente en el infrarrojo térmico es despreciable.

Para observar el comportamiento de una superficie selectiva, se utilizan las gráficas de reflectancia contra longitud de onda. En la figura 4 se

muestra el concepto idealizado de una superficie selectiva para la reflec  
tancia monocromática.

La reflectancia monocromática  $\rho_\lambda$  en esta superficie ideal es muy baja para un valor crítico  $\lambda_c$  y muy alta a partir de este valor.

Así pues, la absorptancia para energía solar será aproximadamente:  $1 - \rho_\lambda$ , para  $\lambda < 3\mu\text{m}$ . El valor de la emitancia dependerá de la temperatura de la su  
perficie, esto es, qué cantidad de la radiación se emite a longitudes de onda mayores que  $\lambda_c$  y cuánta a longitudes menores que  $\lambda_c$ .

En general con este tipo de gráficas (fig 4) se puede visualizar en que longitud de onda se lleva a cabo la transición de absorber o reflejar; en la figura 5 se muestra el comportamiento real de la reflectancia con respecto a la longitud de onda de (0.4 - 20  $\mu\text{m}$ ) para algunas superficies selectivas. En realidad no hay superficies con una longitud de onda crítica bien defi  
nida, como se puede observar en la figura 5.

El cambio que se lleva a cabo en un intervalo de longitud de onda, general  
mente para una superficie selectiva es de 2 a 3  $\mu\text{m}$ .

Complementario al hecho de buenas propiedades ópticas para una superficie selectiva, están las propiedades físicas y químicas. Un cambio físico, in  
volucra la interacción entre las capas de la superficie; un cambio químico, puede provocarse por la interacción de las capas con agentes externos como los presentes en la atmósfera.

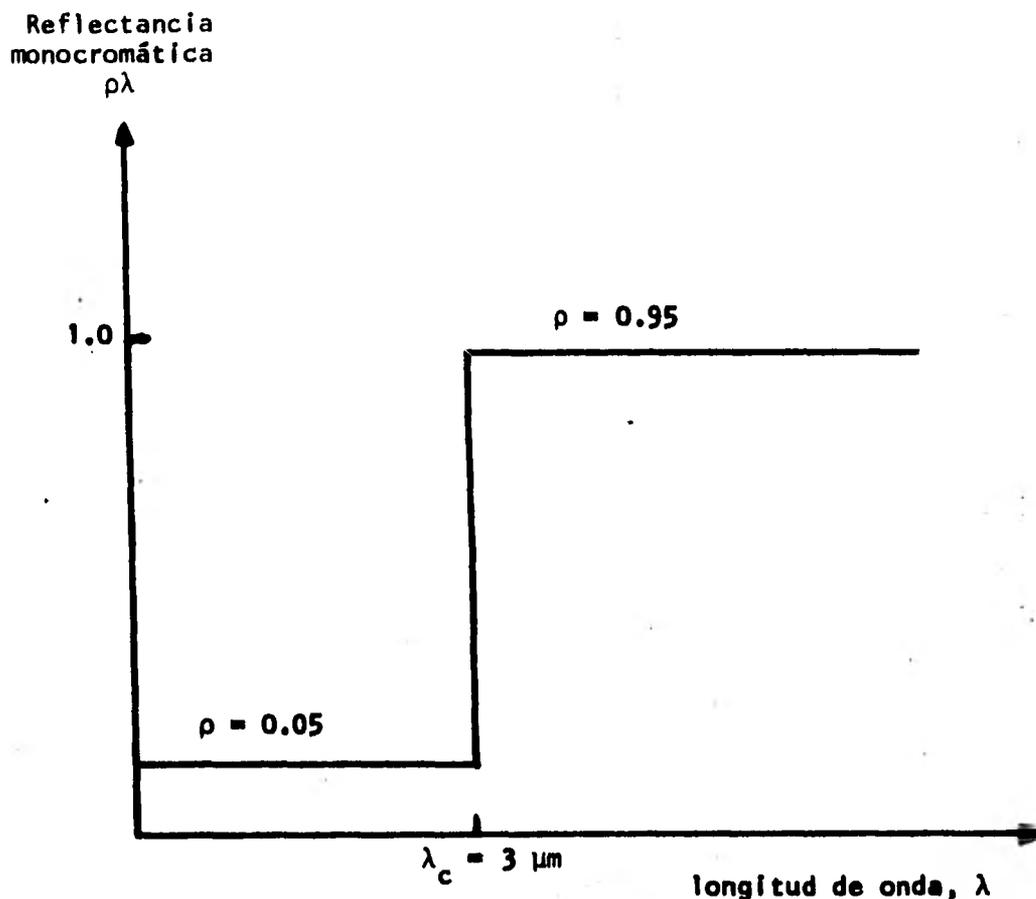


FIG 4. Gráfica de una superficie selectiva hipotética

Algunas de las características importantes de las superficies selectivas son:

**Expansión Térmica.**- La adherencia de las capas delgadas debe ser suficiente para resistir las fuerzas establecidas por la expansión térmica de las diferentes capas.

**Difusión.**- Es importante que la superficie selectiva no cambie sus propiedades ópticas con el tiempo. La difusión puede ocurrir debido a que la solubilidad de una especie en otra aumenta con la temperatura.

**Evaporación.**- Las superficies selectivas deben tener muy baja presión de vapor para evitar su evaporación en condiciones de temperatura alta y vacío.

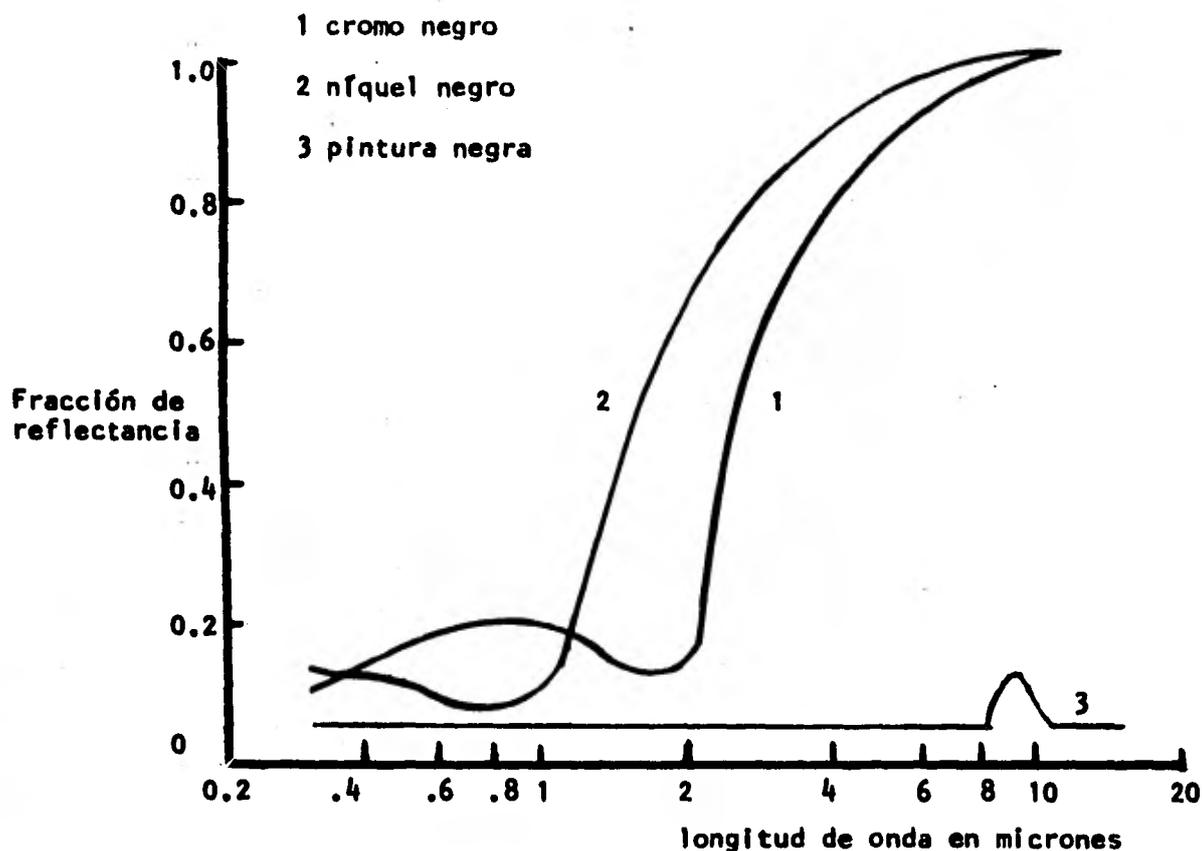


FIG 5. Reflectancia de cromo negro, níquel negro y pintura negra

Después de haber mencionado las principales características de una superficie selectiva, mencionaremos las razones de su uso; para describir una de ellas nos apoyaremos en el balance de energía de un colector de enfoque formado por espejos cilíndrico-parabólicos con apertura de 2.5 metros y un tubo absorbedor cilíndrico recubierto con ó sin superficie selectiva de cromo negro ( $\beta = 3.17 \text{ cm}$ ).

Suponiendo el modelo simplificado de la figura 6, con los siguientes datos, ( $\alpha$  y  $\epsilon$  se refieren a la película de cromo negro)

Radiación solar directa en la ciudad de México (ref 6)  $I_d = 600 \text{ Kcal/m}^2\text{h} = 0.7 \text{ Kw/m}^2$  (promedio anual)

Reflectancia de los espejos: fracción de energía incidente en los espejos que se refleja hacia el tubo absorbedor ( $\rho = 0.85$ )

Absortancia: fracción de radiación que se absorbe por el tubo absorbedor ( $\alpha = 0.96$ )

Factor de forma: fracción de radiación incidente en el plano de captación dirigida al absorbedor ( $\gamma = 0.9$ )

Transmitancia ( $\tau = 0.85$ ) fracción de radiación reflejada que se transmite a través de la envolvente (vidrio pyrex) del tubo absorbedor. ( $\tau = 0.85$ )

Área del absorbedor por metro lineal  $A_a = \pi dL = 0.0996 \text{ m}^2$ .

Relación del área efectiva de la apertura al área del absorbedor  $A_o/A_a = 2.5/0.0996 \approx 25$ .

Para colectores cilíndrico-parabólicos con absorbedor cilíndrico, el balance de energía está dado por (ref 5).

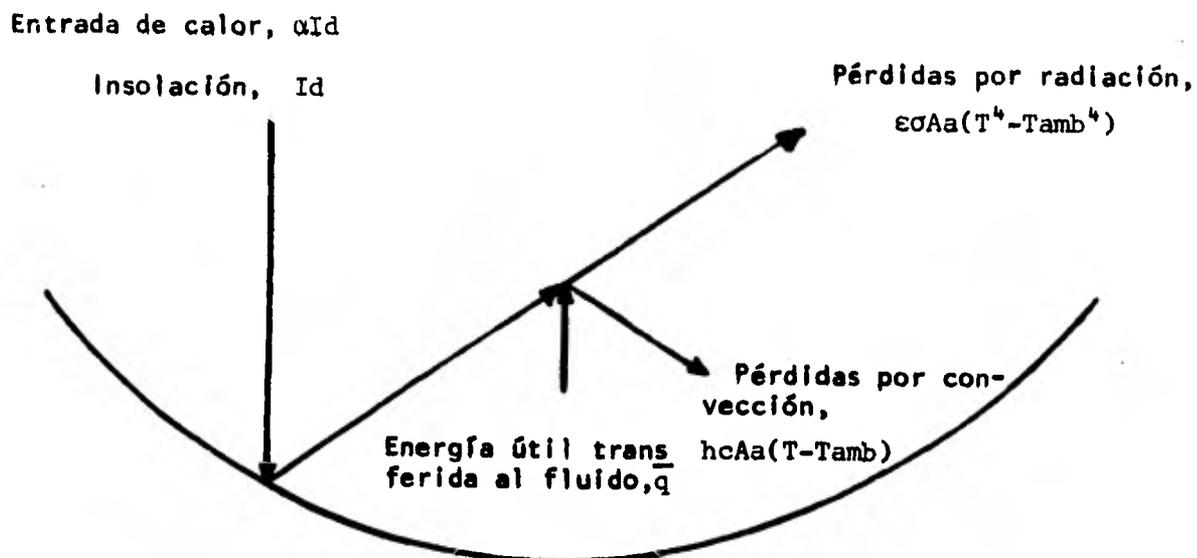


FIG 6. Factores que intervienen en el balance de energía para colectores de enfoque

$$q = I d A_o \rho \tau \alpha - hc Aa (T_{abs} - T_{amb}) - \sigma \epsilon Aa (T_{abs}^h - T_{amb}^h) \quad (10)$$

donde:  $T_{abs}$  = Temperatura del absorbedor en °K

$T_{amb}$  = Temperatura ambiente en °K

Suponiendo que la temperatura del absorbedor es uniforme y que la energía útil se extrae mediante un fluido que circula dentro del tubo, entonces la eficiencia de colección está definida por la ecuación(11).

$$\eta = 100 q / I_d A_o \quad (11)$$

donde  $q$  = es la energía útil suministrada al fluido de trabajo  $I_d A_o$  = radiación directa captada por el área de apertura.

Combinando la ecuación (10) y (11) llegamos a la siguiente ecuación

$$\eta/100 = \rho \tau \alpha - hc A_a / A_o I_d (T_{abs} - T_{amb}) + \epsilon A_a / A_o I_d (T_{abs}^4 - T_{amb}^4) \quad (12)$$

A presión atmosférica y teniendo aire como fluido alrededor del colector, se ha encontrado (ref 6) que el coeficiente de convección se puede aproximar mediante la siguiente ecuación.

$$hc = 1.5 (T_{abs} - T_{amb})^{1/3} \quad (13)$$

Así mediante la ecuación (12) y (13), se pueden calcular las eficiencias para una superficie selectiva en función de la temperatura.

El uso de las anteriores ecuaciones se ejemplifica para una temperatura de 300°C y cromo negro como superficie selectiva, cuyos valores de absorptancia y emitancia son 0.96 y 0.12 respectivamente.

$$hc = 1.5 (T_{abs} - T_{amb})^{1/3} = 1.5 (573 - 298)^{1/3} = 9.736 \text{ watts/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Sustituyendo valores en la ecuación 12 obtenemos:

$$\eta/100 = 0.86(0.85) (0.9) (0.96) - 9.736(573-298) / 25(700) -$$

$$5.67 \times 10^{-8}(0.12)(573^4 - 298^4)/25 (700) = 0.4397$$

$$\eta = 43.97 \%$$

Haciendo lo mismo a otras temperaturas se puede construir una gráfica de eficiencia contra temperatura; en la figura 7 se ilustra esta gráfica - así como la de otras dos superficies selectivas tradicionales. Comparando las gráficas se observa que la mejor eficiencia de captación de la energía solar es cuando se usa cromo negro, siguiendo en eficiencia el níquel negro y, el ebonol respecto al cromo negro presenta una diferencia de hasta 11% en eficiencia. Esta es una razón de suma importancia del porqué se prefiere cromo negro como superficie selectiva a alta temperatura.

Otra razón importante se da por medio de una comparación térmica de superficies selectivas y su impacto económico que a continuación se detalla.

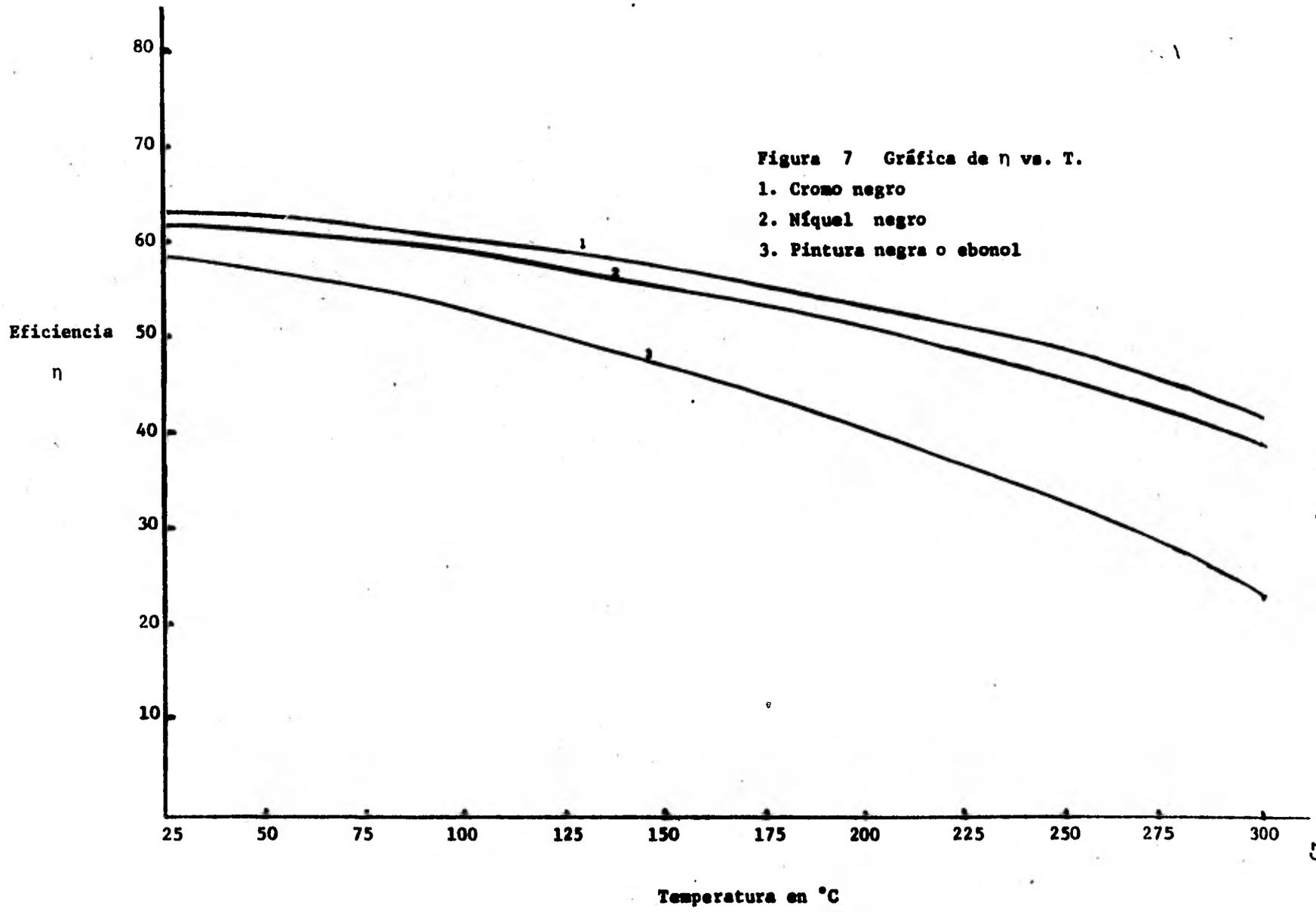


Figura 7 Gráfica de  $\eta$  vs. T.

- 1. Cromo negro
- 2. Níquel negro
- 3. Pintura negra o ebonol

### II.3- COMPARACION TERMICA DE SUPERFICIES SELECTIVAS Y SU IMPACTO ECONOMICO

Tradicionalmente las superficies selectivas usadas en energía solar han sido los óxidos de cobre (ebonol c), níquel negro y recientemente el cromo negro; vamos a estimar el costo de cada una de ellas y calcularemos lo que cuesta la superficie selectiva por Kilowatt de energía solar aprovechada.

Sabiendo que se van a obtener tubos absorbedores de tres metros de longitud, se hace necesario, realizar la siguiente inversión:

Concepto	Costo
1. Rectificador de corriente	\$ 95 000
2. Resistencias eléctricas	\$ 5 000
3. Sistema refrigerante	\$ 15 000
4. Pulidor	\$ 15 000
5. Extractor de aire	\$ 12 000
6. Instalaciones generales	\$ 25 000
7. Tinas electrolíticas	
a) Enjuague (3)	\$ 20 000
b) Decapado (1)	\$ 6 000
c) Desengrasado (1)	\$ 10 000
d) Niquelado brillante (1)	\$ 12 000
e) Ebonol (1)	\$ 10 000
f) Níquel negro (1)	\$ 12 000

Concepto	Costo
g) Cromo negro (1)	\$ 12 000

8. Costo de las sustancias químicas (de acuerdo al volumen de las tinas)

a) Decapado	\$ 3 000
b) Desengrase	\$ 1 000
c) Níquel brillante	\$ 15 000
d) Ebonol	\$ 75 600
e) Níquel negro	\$ 15 000
f) Cromo negro	\$ 30 000

Observaciones:

- i) El costo de sustancias y equipos comunes se divide entre el número de procesos que lo usan
- ii) Los precios fueron obtenidos directamente de los proveedores especializados en diciembre de 1981
- iii) La mano de obra para la preparación de los baños se introduce como un 5% más del valor de la solución para ebonol y un 10% para el níquel y cromo negros (ref 9)
- iiii) Suponiendo que cada proceso de estas dimensiones es capaz de producir 3000 m<sup>2</sup> en los cinco años estimados para su depreciación, se obtendrá los siguientes cargos para amortizar la inversión

Proceso	Cargo
Ebonol	\$ 39.50
Níquel negro	\$ 39.80
Cromo negro	\$ 48.60

Finalmente los costos por metro cuadrado de superficie selectiva se resumen en la tabla A (ref 10).

TABLA A

	Ebonol	Níquel negro	Cromo negro
Amortización	39.50	39.80	48.60
Mano de obra	400.00	600.00	600.00
Materias primas	90.00	80.00	100.00
Servicios	20.00	25.00	30.00
Impuestos	160.00	160.00	160.00
SUMA	709.50	904.80	938.60
Utilidad 20%	141.90	180.96	187.72
Costo por M <sup>2</sup>	851.40	1085.76	1126.32

Ahora se calcula la energía útil al fluido de trabajo.

De la ecuación (11) obtenemos que la energía útil es:

$$q = \eta I_d A_o / 100$$

La radiación directa en la ciudad de México (ref 6) es  $I_d = 0.7 \text{ Kw/m}^2$ ; por lo que la energía útil aprovechada para cada superficie selectiva a  $300^\circ\text{C}$  es: (ver balance de energía de este trabajo Capítulo II.2).

	Ebonol	Níquel negro	Cromo negro
Kw por metro lineal de absorbedor	0.48	0.71	0.77
Kw por m <sup>2</sup> de superficie selectiva	4.8	7.1	7.7

Suponiendo una vida de operación de tres años para cada superficie selectiva, trabajando seis horas diarias; tendríamos que el costo por Kilowatt aprovechado sería de:

	Ebonol	Níquel negro	Cromo negro
Costo por Kw en \$	0.0269	0.0232	0.0222

Observando los anteriores resultados notamos que el cromo negro, a pesar de ser la superficie más cara por metro cuadrado, presenta la mejor opción para la captación de la energía solar, superando al níquel negro y aún más al ebonol.

Además de estas razones, el tubo absorbedor con la superficie selectiva debe poseer otras características como son: buenas propiedades mecánicas, estabilidad térmica a la temperatura de operación del sistema que es de 250 a 300°C y buena resistencia a la corrosión. Con base en estas características se escogió al cromo negro como la superficie selectiva a depositar en el tubo, por que es una superficie que ofrece características apropiadas a nuestras necesidades.

## II.4- DESCRIPCION DE LAS DIFERENTES SUPERFICIES SELECTIVAS

La variedad de técnicas para formar superficies absorbentes selectivas son:  
(ref 11)

- 1) Capas de interferencia (ref 12): En ellas el efecto que se produce es el resultado neto de la multiplicidad de pasos de la radiación electromagnética a través del dielectrico que se encuentra entre dos superficies reflectoras, usando efectos de interferencia destructivos para absorber cerca del máximo de la radiación incidente. Con las películas en multicapas, este máximo de absorción puede ser ampliado para cubrir lo máximo del espectro solar.

Las capas de interferencia pueden ser formadas por técnicas de deposición o por reacción química con la superficie para el espesor deseado. Las películas de interferencia pueden ser formadas alterando las propiedades de las películas, cambiando las variables de deposición múltiple, como se hace con recubrimientos de  $Ni-Al_2O_3 - MoO_x - Al_2O_3$ .

- 2) Absorbedores selectivos en Tandem: Son semiconductores, como los óxidos y sulfuros cuyo intervalo de energía es tal que absorben la radiación de onda corta pero son transparentes al infrarrojo, debido a su alto índice de refracción, la superficie de los conductores lisos muestran alta pérdida de reflectancia y, se deben usar técnicas especiales para incrementar su absorptividad. El sulfuro de plomo, el silicio y el germanio, son algunos de los semiconductores que han sido estudiados

(ref 13).

- 3) Películas en dispersión: utilizan partículas finamente divididas para dar una fuerte dispersión y múltiples reflexiones para absorber la radiación. Los humos de oro son buenos ejemplos de este efecto; Un problema con los humos es su poca capacidad de transporte térmico, si las partículas están en una matriz, las propiedades térmicas se mejoran. Como ejemplos de este sistema están las partículas de estaño en una matriz de  $MgF_2$ , las pinturas de semiconductores y algunos de los sistemas electrodepositados, donde las partículas de metales son codepositadas con una matriz de óxidos.
  
- 4) Superficies absorbentes reflectivas: Si las discontinuidades de una superficie tienen dimensiones del orden de la máxima longitud de onda por absorber, la superficie puede actuar como una reunión de cavidades absorbentes para longitudes de onda más corta, pero para radiación de longitud de onda mayor, la superficie radia como una superficie plana. Si las discontinuidades de la superficie sobre otra superficie tienen una baja emitancia en el infrarrojo, se da una reflexión adelantada y la superficie se comporta como un absorbente selectivo para atrapar la radiación por múltiple reflexión, ejemplos de estas superficies absorbentes reflectivas son: superficies en forma de red de alambre, superficies acanaladas en V y la superficie áspera formada por varios depósitos. Ejemplos de superficies atrapantes son: superficies de óxidos de cobre formadas por conversión química de una superficie de cobre; depósitos al vacío de sulfuro de plomo; evaporación

gaseosa de germanio y acabado químico de silicio, para formar silicio negro. Este tipo de superficie también puede ser formado por recubrimientos electrodepositados sobre superficies ásperas microscópicamente. La absorptividad de una superficie morfológicamente, es dependiente del ángulo de incidencia de la radiación entrante; Una importante propiedad de la superficie absorbente es la absorptividad como una función del ángulo de incidencia.

Si el recubrimiento absorbe la radiación a grandes ángulos de incidencia, la necesidad del seguimiento es minimizada y, la radiación difusa es absorbida efectivamente.

Hay un gran número de formas de fabricar recubrimientos absorbentes solares selectivos, las técnicas de preparación y propiedades de algunos de estos recubrimientos son resumidos en la tabla B. (ref 14).

TABLA B

## RECUBRIMIENTOS SOLARES SELECTIVOS

MATERIAL	TECNICA DE FABRICACION	$\alpha$	$\epsilon$ (BAJA T)	$\epsilon$ (ALTA T)	ESTABILIDAD
Germanio	evaporación de gas	0.91	0.2(160)	0.5(350)	- - - -
	evaporación al vacío	0.61	0.54(240)	- - -	- - - -
Silicio	evaporación al vacío	0.75		0.08(300)	> 500
Be + 1% Cu	anodizado	0.91		0.3 (550)	
Aluminio	anodizado	0.96		0.98(350)	< 350
PbS	depósito al vacío	0.98	0.2(240)	0.3(300)	> 300
Cu <sub>2</sub> S	conversión	0.79	0.2(200)		
NiS-ZnS	electrodepósito	0.88	0.1(100)	0.16(300)	< 220
Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	pintura electrodepósito	0.98	0.92(200)	0.9(900)	> 900
		0.95	0.1(100)	0.2(350)	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Co	rocío de plasma	0.90	—	0.5(800)	> 800
CuO-Cu <sub>2</sub> O	conversión química	0.91	0.16(90)	0.4(200)	< 200
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	óxidos térmicos	0.90	0.3(140)	—	> 100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	evaporación al vacío	0.85	0.34(100)	0.4(350)	< 900
SiO-Cr-SiO	evaporación al vacío	0.88	0.1	—	< 450
MgF <sub>2</sub> -Sn	evap.al vacío	0.95	0.15(100)	—	—

## CAPITULO III

### ANALISIS EXPERIMENTAL

#### III.1- SELECCION DE MATERIALES Y SUPERFICIE SELECTIVA POR PREPARAR.

Los tubos absorbedores del generador solar al estar operando a temperaturas de 250-300°C y expuestos a los rayos del sol, requerirán de materiales adecuados; fue entonces necesario seleccionar los materiales que se iban a utilizar, para las diversas pruebas de preparación de la superficie selectiva, de acuerdo con su resistencia al medio ambiente, sus propiedades mecánicas y térmicas y su disponibilidad a un costo moderado.

Con base en estas características, los materiales elegidos para las pruebas fueron acero inoxidable, acero suave y cobre.

Para la selección de la superficie selectiva a preparar, el apoyo principalmente, fueron las razones expuestas en la parte II.2 de esta tesis y además en el estudio realizado por los laboratorios Sandia E.U.A. (ref 14) que en su programa de investigación de sistemas para la conversión fototérmica concluyeron que el cromo negro electrodepositado fue el más estable, conveniente y económico, para temperaturas de operación de hasta 350°C. Por otra parte, lo escrito por Meinel en su libro (ref 15) acerca de que para lograr la mejor selectividad en una superficie, lo mejor es el uso de películas de interferencia y absorbedores en Tandem, que a su vez se apoyan principalmente en el electrodepósito de superficies, de esta forma se obtienen superficies selectivas (a un volumen de producción moderado) a costos más bajos que por medios no electroquímicos. El cromo negro es uno de los mejores para tempe

raturas de operación de 250-350°C, así que esta fue la superficie selectiva escogida por el Instituto de Ingeniería para su sistema de tubos absorbedores de su proyecto "El generador solar".

Lo restante por hacer era seleccionar, probar y desarrollar a mayor escala un baño electrolítico de cromo negro; esta fue la meta propuesta en este trabajo y había que lograrlo, con las materias primas nacionales, con nuestras instalaciones y con la información con que se contaba.

### III.2- OBTENCION POR ELECTRODEPOSITACION DE LA SUPERFICIE SELECTIVA:

Aunque el objetivo final era obtener la superficie selectiva sobre tubos; en los experimentos a nivel laboratorio y planta piloto; se estuvo trabajando con placas de los materiales seleccionados, con el objeto de observar la homogeneidad del depósito y medir las propiedades ópticas logradas. Las primeras pruebas en tubo se hicieron a nivel planta piloto y después a nivel industrial.

Para las pruebas a nivel laboratorio lo primero que se hizo fue una revisión bibliográfica que permitió obtener una serie de formulaciones para el electrodepósito de cromo negro; de acuerdo con sus características similares a las requeridas por nosotros, seleccionamos dos formulaciones con diferente base y en torno a ellas se empezó a trabajar (ref 11,16)

baño (1).

ácido crómico	250 g/l
ácido acético	210 g/l

acetato de bario	7.5 g/l
temperatura	32.46°C
densidad de corriente	5-10. amp/dm <sup>2</sup>

## baño (2)

ácido crómico	250 g/l
ácido fluosilícico	0.3 g/l
temperatura	26-35 °C
densidad de corriente	16.48 amp/dm <sup>2</sup>

De estas formulaciones notamos que las condiciones no estan claramente definidas, esto es lógico, si tomamos en cuenta que la mayoría de procesos de cromo negro han sido patentados y por lo tanto la información existente no es muy confiable, por lo que se decidió experimentar y consultar mas bi bliografía para lograr lo propuesto. Las experimentaciones se enfocaron a variaciones de composición del baño y su efecto en propiedades ópticas asi como en el aspecto de la superficie; también hubo que determinar la densidad de corriente, temperatura de operación, tiempo de depósito, tipo de ánodos, agitación y relación ánodo-cátodo, óptimos para ambos baños. Una vez obtenidos, los resultados satisfactorios en el laboratorio, se procedió al trabajo en planta piloto. Esta etapa permite acercar los resultados de laboratorio a los procesos industriales, con lo que se obtiene una mejor información antes de pasar a un nivel industrial. Para nuestro proceso la información complementaria a obtener del nivel planta piloto fue:

- a) Los efectos de distribución de corriente en superficies más grandes y

de forma circular, así como de la distancia entre ánodos y cátodo,

- b) Que efecto ocasiona el uso de reactivos comerciales en el proceso de cromo negro, si en el laboratorio se usan reactivos analíticos, ¿es necesario purificar?
- c) Información en los materiales a usar, ya que en el laboratorio normalmente se usa vidrio, y se calienta o enfría sin problemas, dado el tamaño del equipo; no así en una escala mayor donde es necesario disponer de materiales adecuados para lograr el mismo objetivo.
- d) ¿Las propiedades ópticas de las superficies, se afectan al pasar de un escalamiento a otro? ¿cuanto?

Toda esta información y la respuesta a las preguntas se obtuvieron del nivel planta piloto, así que con la experiencia lograda de este escalamiento, no hubo problemas cuando se desarrolló el nivel industrial.

A nivel laboratorio, a nivel planta piloto, como a nivel industrial los pasos generales a seguir, se pueden resumir en el diagrama de bloques de la figura 8.

Dependiendo del nivel en que se trabaja y del sustrato a tratar, hay ligeras variaciones en el proceso general del diagrama de bloques, las más importantes son:

El sustrato de acero se decapa químicamente antes del pulido, el sustrato de cobre no se decapa.

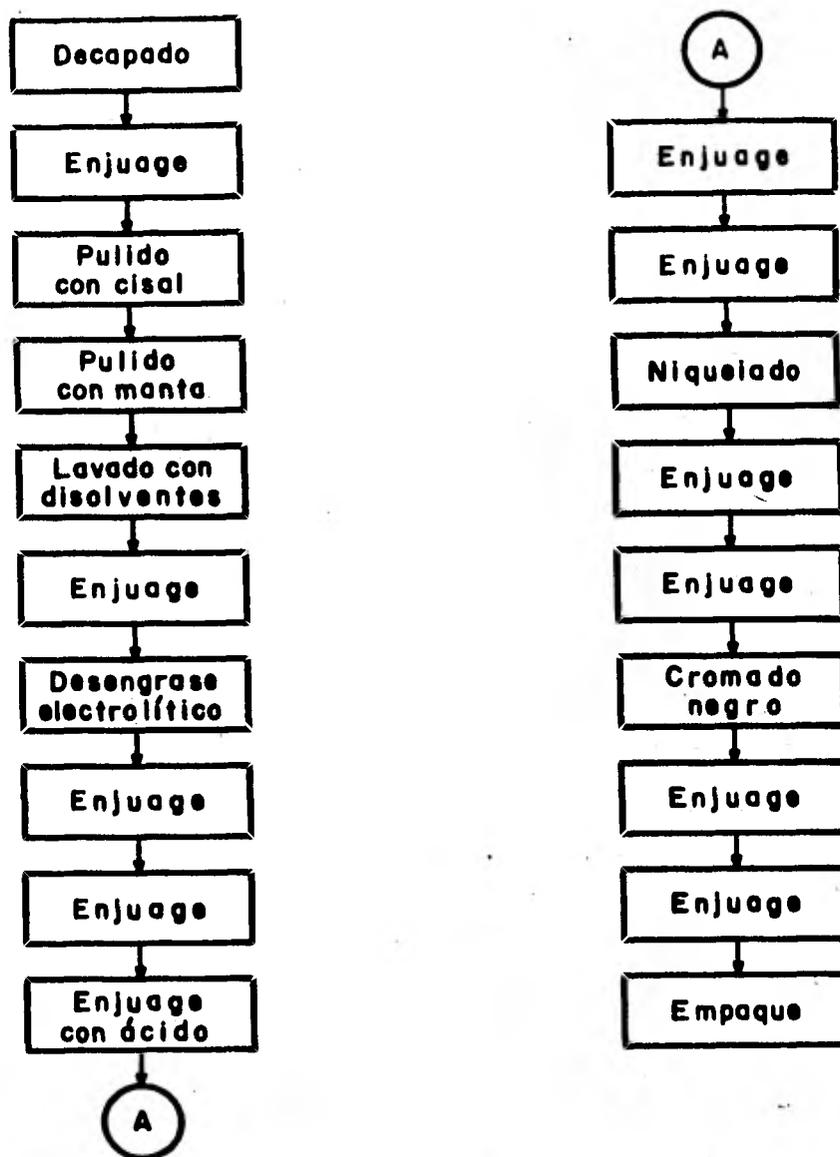


Fig 8. Diagrama de bloques del proceso de cromo negro

Los materiales de cobre, generalmente se les da una capa de cobre antes del níquelado, mientras que el acero se níqueló directamente.

El activado con ácido para el sustrato de acero es más fuerte, (ácido más concentrado y mayor tiempo) con objeto de lograr mayor adherencia de la capa de níquel que se deposita posteriormente.

Con la descripción de este análisis experimental general, quedan establecidos los procedimientos y condiciones de operación, que se toman como base para el desarrollo del trabajo experimental, donde se describe detalladamente el procedimiento para encontrar el mejor baño y condiciones para el electrodeposito de cromo negro.

### III.3- DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES DE LA SUPERFICIE SELECTIVA.

Las propiedades que se habrán de medir se dividen en ópticas y físicas.

Las propiedades ópticas son la absorptancia y emitancia, ya que en función a sus valores, se sabe que tan eficiente es una superficie selectiva en la captación de la energía solar.

En la parte experimental se detalla el cálculo de la absorptancia y emitancia, así como el valor de la emitancia a lata temperatura.

Las pruebas físicas más importantes para la superficie selectiva fueron: efecto de la temperatura en las propiedades ópticas, temperatura de falla

y prueba de corrosión acelerada en cámara salina.

La prueba del efecto de la temperatura en las propiedades ópticas se llevó a cabo así: piezas de sustrato de cobre y acero suave, se expusieron a 210 horas a la temperatura de 250°C y se midió a diferentes etapas, la variación de la absorción y emitancia de la superficie selectiva, con objeto de cuantificar el cambio de estos parámetros, con condiciones simuladas de operación.

La prueba de temperatura de falla se cuantificó como la temperatura máxima que soportaba la pieza sin experimentar ningún cambio visual en su estructura.

Finalmente la prueba de corrosión acelerada en una cámara salina se llevó a cabo tanto para el sustrato de cobre como el de acero con superficie selectiva. La prueba se realizó durante siete ciclos de veinticuatro horas cada uno, registrándose la absorción y emitancia antes y después de esta prueba.

## CAPITULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL

#### IV.1- PROCESOS COMUNES

En la parte experimental del laboratorio se trabajó sólo con placas en calibre 18 para cobre, calibre 22 para acero inoxidable y calibre 15 para acero suave. Solo hasta la etapa a nivel planta piloto se iniciaron pruebas con tubos.

En la etapa de laboratorio y planta piloto hubo una serie de tratamientos comunes para los sustratos escogidos, que son: pulido mecánico, desengrase al vapor, desengrase electrolítico, cobrizado y niquelado.

##### Pulido mecánico

Los sustratos o piezas a tratar fueron pulidos mecánicamente con una pasta de origen vegetal de nombre comercial B-A, hasta obtener un acabado brillante.

##### Desengrase al vapor

Se efectúa para eliminar residuos de la pasta usada en el pulido mecánico. Las piezas se lavan con vapores de tricloroetileno durante 10 minutos. Las piezas, junto con el tricloroetileno se colocaron en un recipiente de vidrio y se calentó hasta ebullición mediante una parrilla eléctrica.

### Desengrase electrolítico

Se realiza para eliminar cualquier residuo a escala microscópica, que pudieran contener las piezas. En la tina electrolítica destinada para este fin se disuelve el desengrasante con agua y después de colocar las piezas y los ánodos, se pasa la corriente deseada. El primer desengrasante usado fue una disolución acuosa al 6% de RAM 1004 el cual fue cambiado, para mejorar la limpieza, por un desengrasante alcalino con agente quelante al 9%.

Cuando la pieza a tratar fue de acero inoxidable, el desengrase electrolítico se alternó con un baño en una solución de ácido clorhídrico al 15% en dos ciclos.

Las condiciones de operación para el desengrase electrolítico fueron las siguientes:

Voltaje	6 V
Corriente	1-1.5 Amp/dm <sup>2</sup>
Temperatura	70-90°C
Tiempo	1-2 minutos
Agitación	ligera

cátodo, pieza a tratar; ánodo, hierro.

### Cobrizado

Este tratamiento se aplicó antes del niquelado solo para los sustratos de

cobre, con objeto de que la película de níquel que se deposita posteriormente posea mayor adherencia. Las condiciones de operación fueron:

Temperatura	60-70°C
Corriente	4 volts, 350 amperes
Productos y proporciones para 65 litros.	
Cianuro de potasio	4,3 Kg
Cianuro de cobre	3.25 Kg
Sal de Rochelle	80 gr

### Niquelado

Antes de pasar las piezas al baño de niquelado, su superficie es activada bañándola en una solución de ácido clorhídrico al 25%, durante dos minutos.

En el proceso de niquelado se usa una tina de acero, placa de 4.7 mm. de espesor, con dimensiones de 50 cm de largo, 45 cm de ancho y 50 cm de altura, recubierta con Koroseal. El cátodo es la pieza a tratar y el ánodo es níquel rolado al carbón; el calentamiento del baño se realiza con dos resistencias eléctricas de titanio de 2 Kw cada una. El baño de niquelado y sus condiciones de trabajo son las siguientes:

Sulfato de níquel	300-350 gr/lt
Cloruro de níquel	60        "
Acido bórico	42         "
pH	3.5-4.5

ZD-A	5 ml/lt
ZD-100	400 "
ZD-200	0,5-1 "
Nova 40	2-4 "
voltaje	5 V,
Corriente	2 Amp/dm <sup>2</sup>
Temperatura	53°C
Agitación	fuerte

Cátodo, pieza a tratar; ánodo, níquel rolado al carbón.

La preparación del baño es de suma importancia, y por ello se describe a continuación.

El sulfato de níquel se disuelve en agua caliente; después se añade el cloruro de níquel y se eleva el pH a 5.2 agregando hidróxido de sodio al 4% con agitación vigorosa. Para precipitar las impurezas de las sales disueltas se agrega carbón activado y se agita durante seis horas; se deja reposar una noche y se filtra al otro día usando una tela de polipropileno.

Una vez filtrada la disolución se agrega el ácido bórico, previamente disuelto en agua; el pH se ajusta a 4.0 con ácido clorhídrico diluido y se procede a electrolizar con una corriente baja (0.5 volts) usando electrodos de acero o hierro corrugado, por espacio de 8 horas. El baño cambia de un color verde oscuro a un verde claro, después de que es electrolizado. Posteriormente se agregan los lubricantes, y por último el agente preventivo contra las picaduras, el nova 40, de esta forma el baño queda listo pa

ra usarse,

## IV.2- TRABAJO EXPERIMENTAL DE LABORATORIO

Se preparó el baño (1) a las composiciones establecidas en el capítulo III . Las placas níqueladas de 20 por 20 cm se cortaron en piezas de 5 por 5 cm. En las primeras pruebas el baño (1) se operó a las condiciones estipuladas, sin embargo, las piezas cromadas presentaron manchas y poca uniformidad de color, por lo que hubo que experimentar la adición de cromo trivalente con objeto de tener superficies con mejores propiedades óptimas (ref 17). En nuestros experimentos las cantidades de cromo III, - fluctuaron entre 8 y 23 g/l, que se formó y adicionó de la siguiente manera: en un primer caso, se añadió de una solución concentrada de cromo III, que se preparó in situ por reducción con metanol y, en un segundo caso, acondicionando el baño usando cátodos corrugados y distintas relaciones anodo-cátodo.

La reducción in situ se efectuó en una solución que contenía 1130 gr de  $\text{CrO}_3$  agregando ácido acuoso (200 gr/lt), se añadió después muy lentamente 380  $\text{cm}^3$  de metanol acuoso (1 : 1), usando metanol de 38%; esta solución contiene al final 120 g/l de Cr (III), de donde se obtiene el Cr (III) que se añade al baño preparado normalmente.

En el segundo caso se logró el Cr (III) cuando el baño recién preparado se acondiciona trabajándolo con una relación ánodo-cátodo de 1:4 en área, así la reducción de Cr (VI) a Cr (III) se logra rápidamente; los cátodos fueron

de lámina negra corrugada, el tiempo de acondicionamiento fue de dos horas a siete volts, al término de los cuales se realizó un análisis químico para determinar dichos iones, y cuando fue necesario, se efectuaron correcciones. Las marchas de los análisis que se hicieron no se mencionan pero son fáciles de localizar en las referencias bibliográficas. (ref 16, 18).

Con estos ajustes se hicieron nuevamente otros experimentos que se resumen en la tabla C.

TABLA C

Placa	Amp/dm <sup>2</sup>	Volts	Tiempo	Temp. °C	Agitación	Observaciones
1	10	5	2	30	no	manchada
2	10	6	3	35	suave	"
3	10	7	4	40	fuerte	"
4	15	6	2	30	no	negra
5	15	7	3	35	suave	"
6	15	8	4	40	fuerte	"
7	20	7	2	30	no	negra-azulada
8	20	8	3	35	suave	" -uniforme
9	20	10	4	40	fuerte	" -azulada
10	25	8	2	30	no	" -manchada
11	25	10	3	35	suave	negra
12	25	10	4	40	fuerte	negra con anillos brillantes en la orilla.

Finalmente la formulación (1) así como las condiciones óptimas de operación fueron:

ácido crómico	300 g/l
ácido acético	210 "
acetato de bario	8 "
Cromo (III)	8-23"
Amperaje	20 Amp/dm <sup>2</sup>
Voltaje	8 V.
Relación ánodo:cátodo	1:1
Tiempo	3 minutos
Temperatura	35°C.

Por lo que respecta al baño electrolítico número dos en los primeros ensayos de electrodepósito, bajo las condiciones establecidas, las piezas presentaron poco depósito de cromo negro. Revisando la bibliografía y apoyándonos en el trabajo realizado por Griffin (ref 19) que había ensayado hasta 25 catalizadores para el depósito de cromo: se ensayó uno de ellos, el fluosilicato  $\text{SiF}_6$ , en forma de fluosilicato de sodio, además y con base en la tesis de Hoare (ref 20) que habla de la importancia del  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  que se deposita en forma metálica en presencia de catalizadores, cuando su concentración es muy baja, depositándose como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con un 10% aproximado de cromo metálico. Así, nuevamente con base en la bibliografía decidimos agregar  $\text{NaOH}$  para formar el  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  propuesto por Hoare.

En la tabla D se muestran una serie de experimentos que, con otros simi-

lares, pero a condiciones diferentes, permitieron obtener un baño electro<sub>l</sub>ítico final con las siguientes características.

Baño tipo dos mejorado

ácido crómico	375 g/l
hidróxido de sodio	55 "
carbonato de bario	8 "
sacarosa	2.5 "
fluosilicato de sodio	0.75 - 1 g/l
amperaje	20-37 Amp/dm <sup>2</sup>
temperatura	18 - 22°C
relación ánodo-cátodo	1:1

TABLA D

Placa	Amp/dm <sup>2</sup>	tiempo (seg)	temp. °C	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> gr/l	NaOH gr/l	observaciones
1	20	60	20	0.75	50	negra con manchas
2	20	75	25	1	55	" " "
3	20	90	30	1.25	60	negra
4	25	60	20	0.75	50	negra
5	25	75	25	1	55	negra
6	25	90	30	1.25	60	" con manchas
7	30	60	20	0.75	50	" uniforme
8	30	75	25	1	55	"
9	30	90	30	1.25	60	" manchada
10	35	60	20	0.75	50	" uniforme

Placa	Amp/dm <sup>2</sup>	tiempo (seg)	temp. °C	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> gr/l	NaOH gr/l	observaciones
11	35	75	25	1	55	"
12	35	90	30	1.25	60	" manchada

En esta etapa el criterio para catalogar una pieza es básicamente su aspecto; en la etapa planta piloto, buscaremos las condiciones que ofrezcan las mejores propiedades ópticas.

#### IV.3- TRABAJO EXPERIMENTAL A NIVEL PLANTA PILOTO.

La diferencia respecto del nivel laboratorio, obviamente es el mayor tamaño, siendo las tinas electrolíticas de 50 x 45 x 50 cm de profundidad. El material de las tinas es de placa de acero de 4.7 mm de espesor con recubrimientos interior de Koroseal, los ánodos de trabajo son de plomo antimonio (98 y 2% respectivamente).

Las pruebas con los baños electrolíticos uno y dos mejorados se hicieron de la siguiente manera

Pruebas con el baño uno mejorado

Se llenó el tanque con agua hasta el 67% del volumen total. Se agregó el ácido crómico y se disolvió con agitación; añadiéndose poco a poco el acetato de bario, con agitación también hasta que se integró a la solución, posteriormente se decanto a la tina de electrodepositado y se disolvió el ácido acético en el 33% del contenido de agua restante. Se incorporó la solución de ácido acético a la tina de electrodeposición del cromo

negro.

Para finalizar la preparación del baño, se adicionó la cantidad respectiva de cromo III hasta lograr una concentración entre 8 y 16 gr/l.

Las placas utilizadas en los experimentos fueron de acero inoxidable niquelado y de cobre niquelado de un tamaño de 20 x 20 cm.

El inicio de las pruebas fue con las mejores condiciones obtenidas del laboratorio, algunos resultados se resumen en la tabla E.

TABLA E

Placa	Amp/dm <sup>2</sup>	Volts	Tiempo	Temperatura	°C Agitación	Observaciones
1	20	8	1	35	suave	negra casi uniforme
2	20	8	2	35	suave	negra uniforme
3	20	8	3	35	"	"
4	20	8	4	35	"	"
5	20	8	5	35	"	" manchada

Con los buenos resultados obtenidos a este nivel se iniciaron las medidas de absorción y emisión de las piezas. Se obtuvo una gráfica de la variación de absorción y emisión contra el tiempo de depósito que se muestra en la figura 9.

Con estos resultados, se comprueba que el baño 1 mejorado ofrece buenas propiedades ópticas bajo las siguientes condiciones de operación.

densidad de corriente	20 amp/dm <sup>2</sup>
separación anodo-cátodo	15 cm.
Temperatura	35°C
tiempo de depósito	2.5 minutos

Pruebas con el baño de cromo negro dos mejorado.

Para estas pruebas igualmente se usó un rectificador de 150 amperes y 24 volts, una tina electrolítica de 75 litros y ánodos de plomo antimonio.

El baño se preparó con la siguiente formulación.

ácido crómico	375 g/l
hidróxido de sodio	55 "
carbonato de bario	8 "
sacarosa	2.5 "
fluosilicato de sodio	0.75 - 1 g/l

En las pruebas iniciales se obtuvo un depósito gris de baja absorción por lo que se llevó a cabo una preelectrólisis a una densidad de corriente de 8 amp/dm<sup>2</sup> durante 8 horas al término de las cuales el baño estaba ya en posibilidades de funcionar.

Las condiciones de operación que se investigaron en esta etapa fueron: densidad de corriente, tiempo de depósito y separación entre ánodos y cátodos. Los intervalos de estos parámetros eran  $\rho = 30-40 \text{ Amp/dm}^2$ , tiempo de 30 a 90 segundos y la separación de 10 a 20 cms.

A continuación se da la tabla F con los experimentos realizados cuando varió la densidad de corriente y el tiempo de depósito. La separación ánodo-cátodo en estas pruebas, se escogió de 15 cm.

TABLA F

Corriente $\text{Amp/dm}^2$	tiempo de depósito en segundos	$\alpha$	$\epsilon$	Observaciones
30	30	0.89	0.06	negro con partes sin depositar.
30	40	0.90	0.065	negro manchado
30	50	0.91	0.09	negro poco profundo
30	60	0.92	0.10	" " "
30	70	0.92	0.12	" " "
30	80	0.94	0.15	" amarillento
33	30	0.90	0.07	" poco profundo
33	40	0.92	0.075	" " "
33	50	0.93	0.095	" " "
33	60	0.93	0.13	"
33	70	0.94	0.16	"
33	80	0.945	0.20	" manchado
36	30	0.93	0.06	" "
36	40	0.945	0.08	" - azuloso
36	50	0.96	0.20	" homogéneo
36	60	0.96	0.22	" "
36	70	0.97	0.25	" profundo
36	80	0.97	0.26	" manchado
39	30	0.93	0.08	" "
39	40	0.95	0.115	"
39	50	0.96	0.20	" homogéneo
39	60	0.97	0.25	" "
39	70	0.97	0.28	" manchada
39	80	0.975	0.30	" "

De los resultados de la tabla F, se observa que las mejores condiciones se logran a densidades de corriente cercanas a 36 amperes/dm<sup>2</sup> y a tiempos cercanos a 40 segundos de depósito.

Con el objeto de establecer la densidad de corriente óptima se hicieron pruebas en Celda Hull (ref 16 y 18) con lo que se concluyó, que la mejor densidad de corriente era 37 Amp/dm<sup>2</sup>. Con esta densidad de corriente se construyó una gráfica de absorción y emitancia del tiempo de depósito, figura 10. En ésta, se observan las excelentes propiedades ópticas logradas a bajos tiempos de depósito. (40 segundos).

A manera de resumen de estos experimentos, a continuación se dan las mejores condiciones de operación para lograr superficies con la mejor apariencia y propiedades ópticas.

relación en área ánodo-cátodo	1:1
densidad de corriente	37 Amp/dm <sup>2</sup>
tiempo de depósito	35 - 40 segundos
temperatura del baño	18 - 22°C

nota aclaratoria: en el trabajo se observa que no hay resultados sobre sustratos de acero inoxidable, esto se debe a que dicho material se abandonó desde las pruebas a nivel laboratorio por la dificultad de electrodepositar el níquel sobre el acero inoxidable.

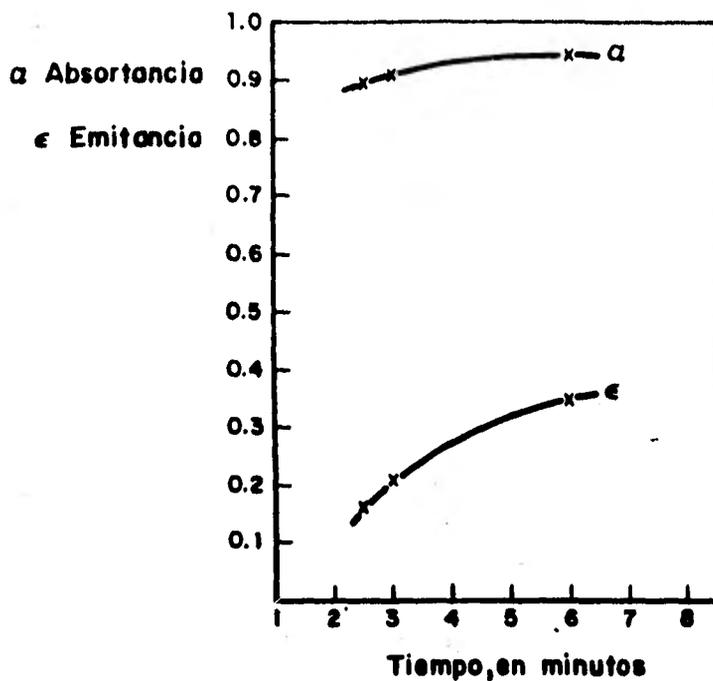


Fig 9 Variación de absorbancia ( $\alpha$ ) y emitancia ( $\epsilon$ ) con respecto al tiempo de deposito a  $\frac{20 \text{ Amp}}{\text{dm}^2}$  en el baño 1

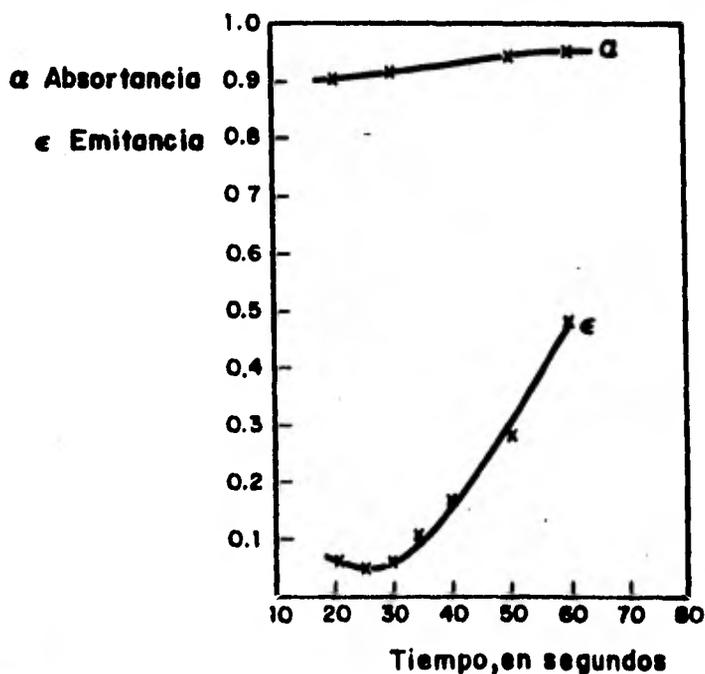


Fig 10 Variación de absorbancia ( $\alpha$ ) y emitancia ( $\epsilon$ ) con respecto al tiempo de deposito a  $\frac{37 \text{ Amp}}{\text{dm}^2}$  en el baño 2

### IV.3- PRUEBAS EN TUBOS A NIVEL PLANTA PILOTO

Con la experiencia obtenida a nivel laboratorio y planta piloto en el depositado de cromo negro sobre placas de cobre niqueladas, fue posible depositar cromo negro en tubos de 0.2, 0.3 y hasta 0.45 metros de longitud en las instalaciones del Instituto de Ingeniería, donde se ensayaron variantes del proceso para lograr un depósito uniforme y de propiedades ópticas adecuadas; antes de llevar a mayor escala el depósito de cromo negro se experimentaron las siguientes técnicas.

- a) Anodos auxiliares. Se usó esta técnica con buenos resultados para lograr una uniformidad del depósito sobre el tubo: esta técnica se usa cuando la superficie a recubrir no es plana o están presentes, ciertas irregularidades que hacen difícil el electrodepósito (ref 18). Consiste en aislar un ánodo móvil con una bolsa de plástico de fluorocarbono en forma de malla; este material tiene excelentes propiedades de aislante eléctrico y gran resistencia química. El ánodo auxiliar móvil, se recorrió a lo largo del tubo, con lo que se obtuvo un depósito más uniforme.
  
- b) Anodos circulares. Se sabe que el electrodepositado en superficies curvas no es del todo uniforme cuando se usan ánodos planos en cambio, si los ánodos son curvos siguiendo la forma del cátodo (tubo), es factible un depósito uniforme (ref 18, 21); este argumento es la base de esta técnica.

Aprovechando la maleabilidad del plomo, se construyeron ánodos semicirculares con objeto de seguir la geometría del tubo, de tal forma que, en conjunto las dos series de ánodos a ambos lados del cátodo semejaran un ánodo circular, y en el centro se colocó el cátodo. Al operar este sistema, se obtuvieron resultados análogos al depósito usando ánodos.

- c). Movimientos giratorios al cátodo (tubo). En esta técnica se mantienen los parámetros del depositado de cromo negro constantes, dando sólo un giro de  $90^\circ$  al tubo con objeto de lograr que en las caras superior e inferior del tubo, respecto a los ánodos, se uniformice el depósito de cromo negro al igual que en las caras laterales. El giro se realizó a la mitad del tiempo total del depósito con objeto de que la película de cromo negro fuese uniforme.

Estas tres pruebas se efectuaron a nivel planta piloto para seleccionar la más conveniente para el proceso industrial. Analizando la primera técnica se observó que a nivel industrial no era práctico estar recorriendo el ánodo auxiliar a lo largo del tubo de tres metros, por requerir esto más personal o un dispositivo complicado.

La segunda técnica se eliminó también, debido a que los fabricantes de ánodos consultados (Harshaw-Juárez y productos electroquímicos S.A.) se negaron a fabricar los ánodos circulares de plomo antimonio, porque ello implicaba salirse de su producción normal.

La tercera técnica para el depositado de cromo negro fue la más convenien

te, tanto desde el punto de vista industrial, como para la obtención de buena selectividad del depositado, ya que la operación de este procedimiento es sencilla y requiere de solamente dos operarios en el proceso, a lo que resulta un menor costo de operación.

Las mejores propiedades ópticas obtenidas con esta última técnica, bajo las condiciones óptimas de operación del baño dos fueron:

$$\alpha = 0.95 \pm \text{desviación estándar de } 0.012$$

$$\epsilon = 0.11 \pm \text{ " " " de } 0.020$$

numero de muestras igual a cinco.

Las medidas se efectuaron sobre placas testigo, procesadas a la par que el tubo, por la imposibilidad de registrar las lecturas del mismo tubo.

Las pruebas con el baño 1 mejorado produjeron tubos de buena apariencia visual, pero las propiedades ópticas fueron pobres. Este baño presentaba además el inconveniente de que había que mantener dentro de ciertos márgenes estrechos, las concentraciones de cromo (111) para lograr aceptables propiedades ópticas.

Otro problema era su operación, ya que la volatilidad del ácido acético provoca daños a los operarios así como a los equipos cercanos por su alta corrosividad.

Estos inconvenientes del baño uno y sobre todo las mejores propiedades ópticas logradas con el baño dos, condujeron a abandonar su uso para la si-

guiente etapa y, trabajar solo con el baño dos mejorado. La economía de ambos es muy similar.

#### Pruebas de depósito en tubos de Acero suave

La experimentación se llevó a cabo de igual forma que para sustratos de cobre, encontrándose que las mejores propiedades ópticas se obtenían casi a iguales condiciones que para sustratos de cobre, exceptuando la separación ánodo-cátodo que se cambió. Se hicieron pruebas distintas ánodo-cátodo hasta encontrar la óptima.

Las curvas de absorción y emitanza en las figuras 11, 12, 13 y 14 son valores medios; las desviaciones estándar de los valores de absorción y emitanza a valores discretos de tiempo se dan en la tabla G.

TABLA G

	Tiempo (segundos)	número de muestras	desviación estándar para la absorción ( $\alpha$ )	desviación estándar para la emitanza ( $\epsilon$ )
Gráfica 1	30	5	0.011	0.022
2	30	5	0.009	0.017
3	30	5	0.0095	0.021
4	30	5	0.0085	0.016
1	40	10	0.005	0.018
2	40	10	0.083	0.014
3	40	10	0.00908	0.016
4	40	10	0.00652	0.0148

1	50	5	0.007	0.021
2	50	5	0.006	0.019
3	50	5	0.0075	0.014
4	50	5	0.008	0.015

Analizando estas figuras se observa que las mejores propiedades ópticas se obtienen cuando la separación ánodo-cátodo es igual a 10 cm (figura 12). Se espera que los valores fluctúen entre 0.11 y 0.14 para la emisividad y 0.94 a 0.96 para la absorptancia.

El procedimiento antes de aplicar el cromo negro es similar, excepto que en su sustratos de acero suave, no se aplica la capa de cobre ya que la presencia de dicha capa (ref 18), ya sea próxima al acero suave o entre dos capas de níquel, reduce el valor protector a la corrosión, especialmente de los depósitos delgados de níquel, bajo condiciones de intemperismo severo. Por ello, el baño de cobre y se enjuague no se aplican a sustratos de acero suave.

#### IV.5- TRABAJO A NIVEL INDUSTRIAL

Fabricación de tubos absorbedores de 3 metros de longitud; con los buenos resultados y experiencias obtenidas en el electrodeposición sobre tubos a nivel planta piloto, se procedió a investigar fabricantes para el cromado de tubos y estudiar sus condiciones. Se decidió hacer dicho proceso en la compañía Electrorecubrimientos, S.A., en donde se instaló el equipo necesario (tina electrolítica, sustancias químicas, ánodos, barras conductoras,

Separación ánodo cátodo: 9 cm

58 -

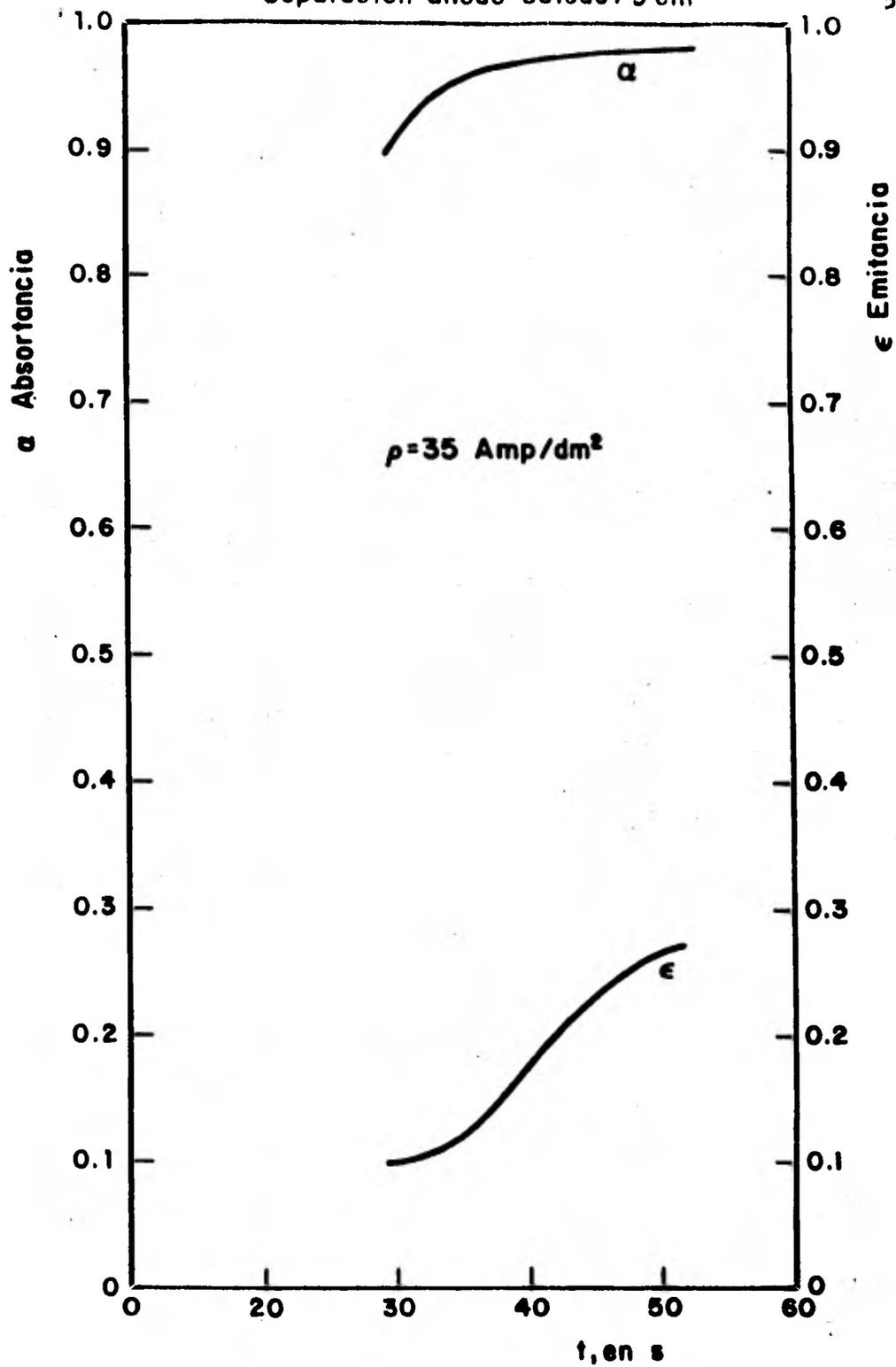


Fig 11 Variación de emisividad y absorptividad con el tiempo

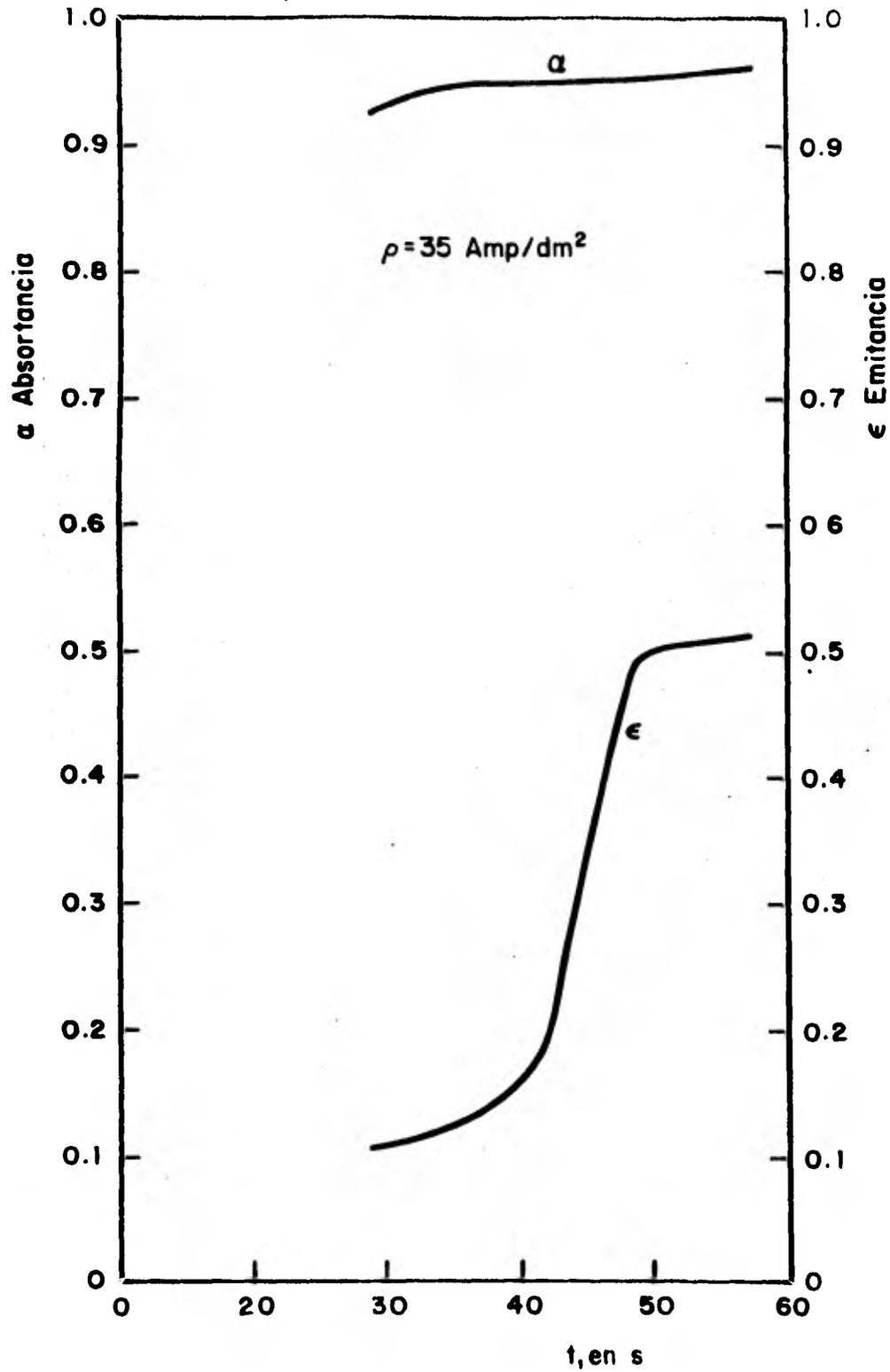
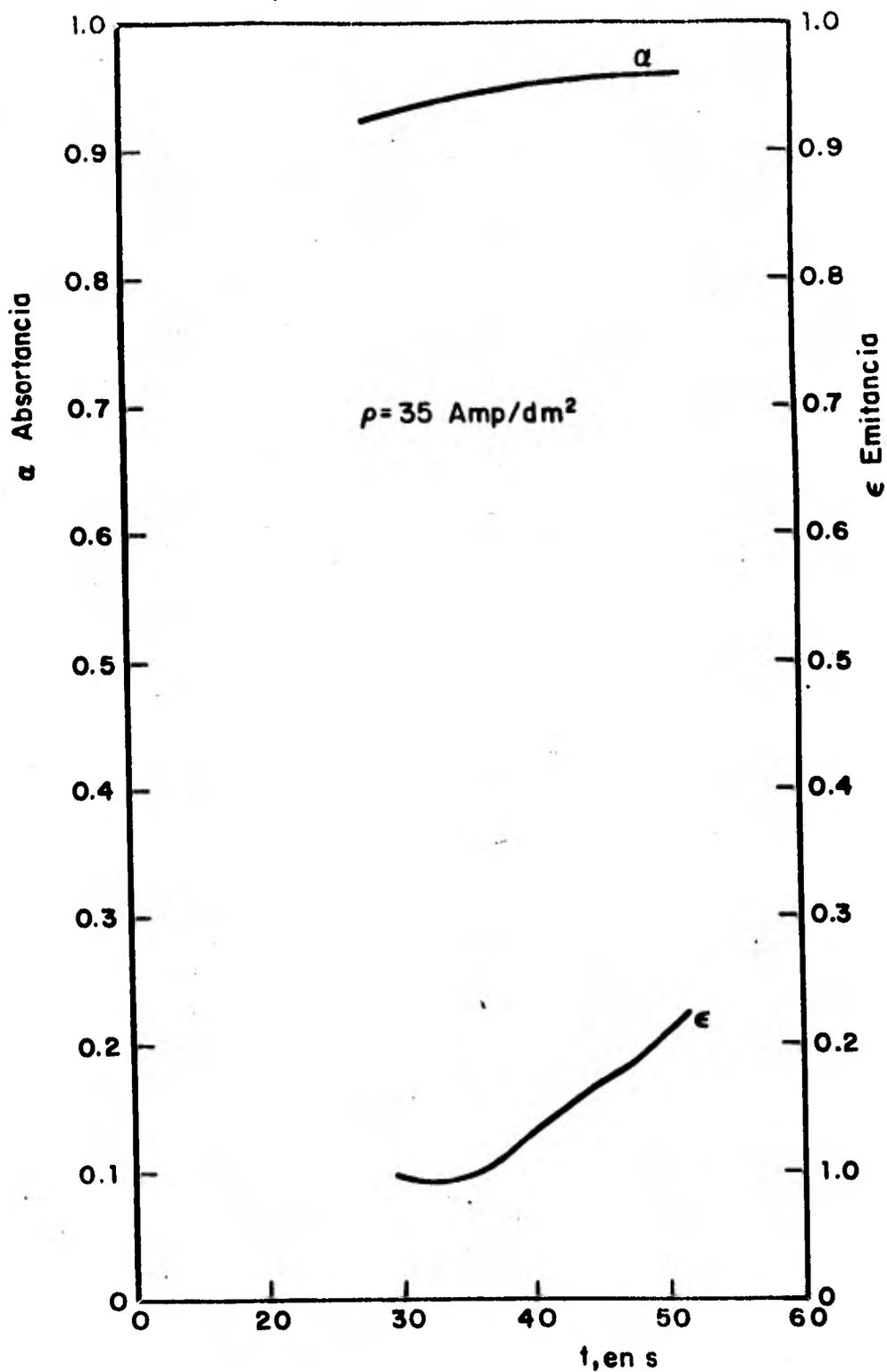


Fig 12 Variación de emisividad y absorptividad con el tiempo

Separación ánodo cátodo: 12.5 cm

60



**Fig 13** Variación de emisividad y absortividad con el tiempo

Separación ánodo cátodo: 15 cm

61

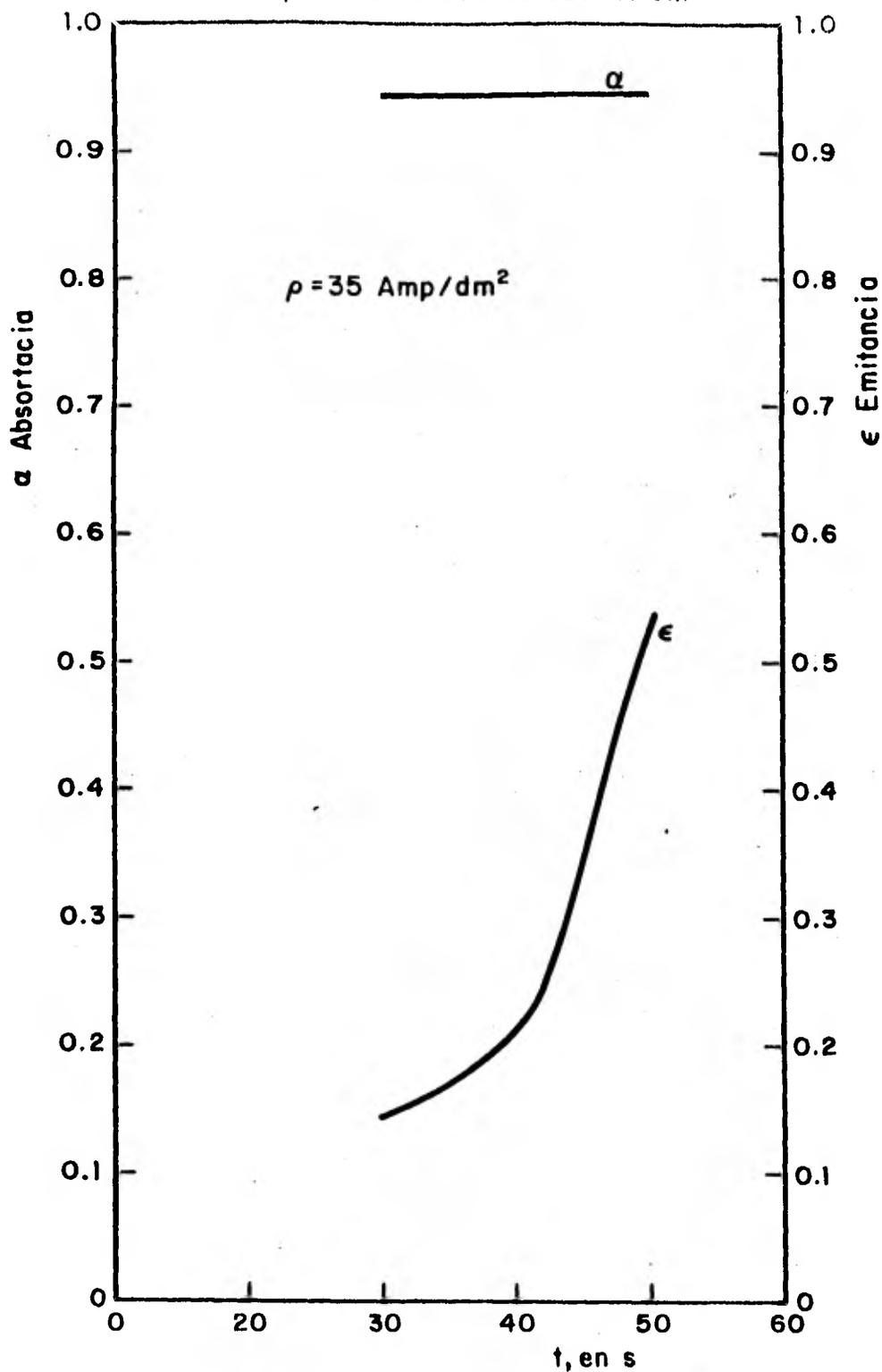


Fig 14 Variación de emisividad y absortividad con el tiempo

etc.), la supervisión del proceso estuvo a cargo del Instituto de Ingeniería, con la ayuda del fabricante en cuanto a instalación y servicios.

El tubo a usar fue de cobre tipo K de 3.17 cm de diámetro nominal con un espesor de pared de 1.65 mm y de 3.10 m de longitud, también tubo de acero suave de 3.17 cm de diámetro de calibre 15.

#### Diseño e instalación de los componentes del proceso

Para el diseño de la tina electrolítica del proceso, se tomó en cuenta lo siguiente: considerando que la separación entre ánodo y cátodo debe ser de 15 cm y como se tiene una hilera de ánodos a cada lado del tubo, que es el cátodo, se escogió un ancho de 0.45 m para tener un espacio de trabajo adecuado. En lo que se respecta a la profundidad, esta se decidió en 0.45 m para dar margen a introducir el tubo a 0.20 m de la superficie de la solución y de éste, una distancia de 0.2 m al fondo de la tina donde deberá instalarse un serpentín de plomo con circulación de agua fría, como sistema de enfriamiento. Con estas consideraciones se mandó construir la tina electrolítica con las siguientes características:

longitud = 3.3. m  
ancho= 0.45 m  
altura= 0.45 m  
material= fibra de vidrio

Una vez instalada la tina, se le colocaron las barras anódicas y catódicas.

cas y demás accesorios; las primeras se encuentran a ambos extremos de la catódica y apoyados sobre unos soportes de metal localizados a la mitad de la tina, con objeto de evitar el pandeo de las barras por el peso de los ánodos.

La decisión sobre el número de ánodos a usar, se basó en el hecho de que el área catódica (tubo a cromar) debe ser igual a la anódica, así que debido a que se manejarán tubos de cobre y acero suave de 3.17 cm ( $1\frac{1}{4}$ " ) de diámetro y de una longitud de 3.10 metros, se usaron 30 ánodos de 20 cm de longitud por 5 cm de ancho, que dan un área similar a la catódica.

Las figuras 15 y 16 muestran la disposición final de la tina electrolítica y la distribución de ánodos y cátodo.

Otro punto del diseño, fue el de calcular la carga térmica a extraer de la solución que se calienta en el momento de pasar la corriente necesaria del proceso.

Se llevaron a cabo experiencias en el baño a nivel planta piloto que tiene el Instituto, de calentamiento y enfriamiento con el objeto de conocer los parámetros básicos de transferencia de calor de nuestro proceso, puesto que el control de la temperatura del mismo es de extrema importancia (el baño no debe estar a más de 22°C)

Considerando que el proceso tipo industrial iba a ser intermitente y con una producción promedio de 10 tubos diarios, se decidió usar un serpentín

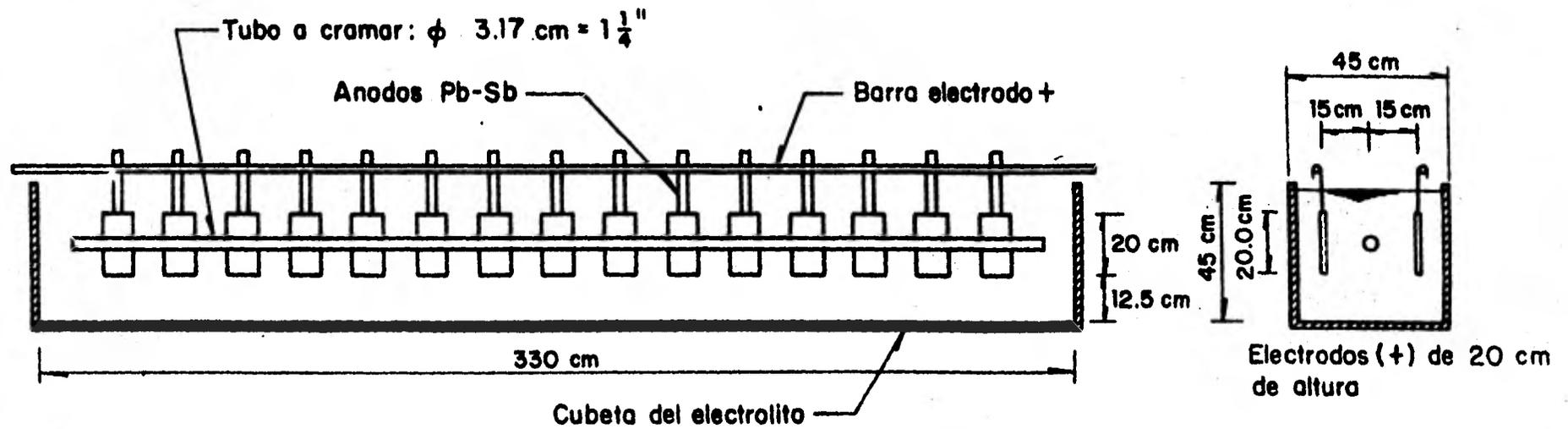


Fig 15 Vista lateral de la tina electrolítica para el deposito de cromo negro

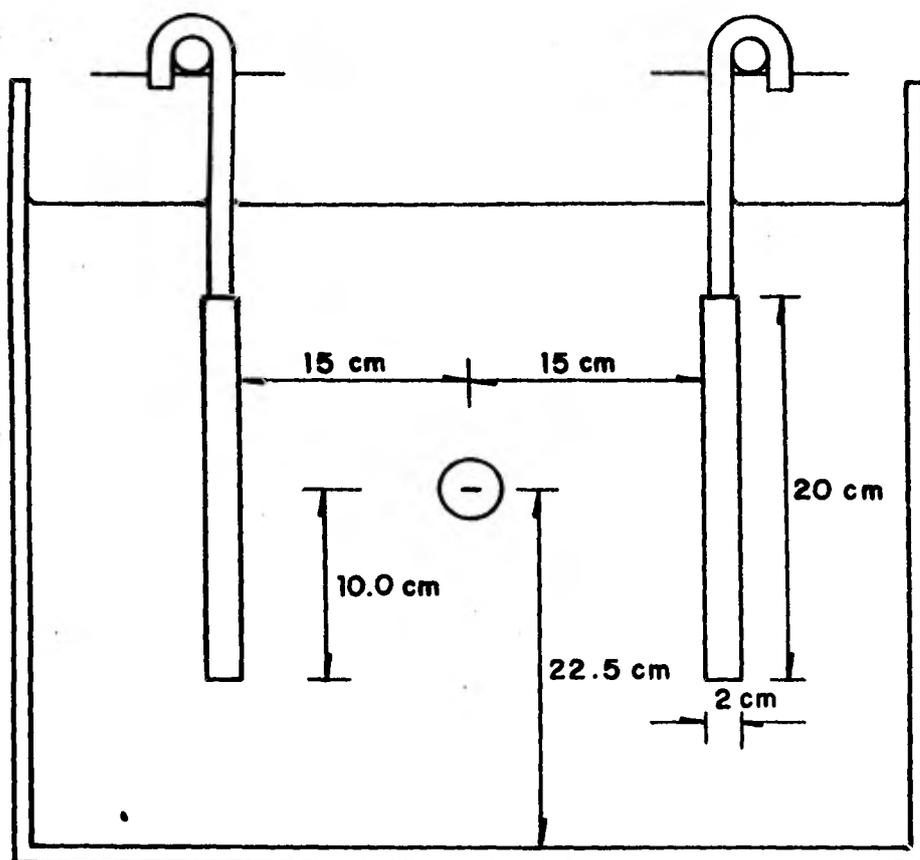


Fig 16 Vista frontal de la tina electrolítica

de plomo con agua, de enfriamiento como sistema de refrigeración en lugar de freón por resultar más económico y cubrir las condiciones de enfriamiento del proceso.

En el momento de la operación se encontró que no fue necesario usar el sistema de enfriamiento porque pasaba mucho tiempo entre el proceso de un tubo y otro, lo que daba lugar a que la solución se enfriara.

Preparación, ajustes y pruebas del baño electrólítico.

Preparación y ajustes del baño: con objeto de saber las cantidades necesarias de sustancias y agua para no rebasar un cierto volumen de la tina electrolítica, se calculó el porcentaje en volumen de las sustancias que componen el baño cromo negro como sigue: a un litro de agua se le agregaron las cantidades de sustancias del baño anotándose el aumento de volumen, el cual correspondió a un incremento de 150 mililitros, resultando el porcentaje en volumen de agua igual a 87% y de sus sustancias 13%; según esto, y siendo el volumen útil =  $3.30 \times 0.45 \times 0.4 = 0.594 \text{ m}^3$  ó 594 litros, las cantidades de agua y sustancias que se pusieron inicialmente en el baño electrolítico con base en la formulación del baño tipo dos mejorado fueron:

agua necesaria	$594 \times 0.87 = 516$ litros
ácido crómico	$0.375 \text{ Kg/l.} \times 516 \text{ l.} = 193.50 \text{ Kg}$
hidróxido de sodio	$0.055 \text{ Kg/l.} \times 516 \text{ l.} = 28.35 \text{ Kg}$
carbonato de bario	$0.008 \text{ Kg/l.} \times 516 \text{ l.} = 4.128 \text{ Kg}$
sacarosa	$0.0025 \text{ Kg/l.} \times 516 \text{ l.} = 1.29 \text{ Kg}$
ácido fluosilícico	$0.75 \text{ g/l.} \times 516 \text{ l.} = 387 \text{ gr}$
nitrate de sodio	$0.88 \text{ g/l.} \times 516 \text{ l.} = 454 \text{ gr}$

Estas sustancias se adicionaron de la siguiente forma: se colocó en la tina un volumen aproximado de 350 litros de agua y se fue agregando el ácido crómico hasta la máxima disolución posible, agitando la solución; posteriormente y en otro recipiente por separado, el hidróxido de sodio se adicionó a otros 100 litros de agua. Finalmente la solución de hidróxido de sodio se mezcló con la del ácido crómico.

La cantidad correspondiente de carbonato de bario se añadió a 50 litros de agua; esta suspensión de carbonato de bario se fue agregando lentamente, agitando continuamente el baño que contenía el ácido crómico y el hidróxido de sodio. La sacarosa se disolvió en cinco litros de agua y se adicionó al baño.

Después de esta etapa se procedió a preelectrolizar el baño electrolítico, para lo cual se usó como cátodo una lámina corrugada de hierro negro; el tiempo de preelectrólisis fue de aproximadamente 10 horas con una densidad de corriente de 10 amps/dm<sup>2</sup>. Al final de esta operación se preparó y añadió el catalizador (fluosilicato de sodio) que se forma al mezclar el ácido fluosilícico con nitrato de sodio en agua y que se basa en la siguiente ecuación química. (ref 18, 20)



De la estequiometría de la reacción se calcularon las cantidades de ácido fluosilícico y nitrato de sodio necesarios para tener en el baño electrolítico 1 gramo/litro de fluosilicato de sodio como catalizador.

Con el baño preparado se procedió al cromado de los tubos de cobre y acero suave de 3 metros de longitud.

#### IV.6- DESCRIPCION Y DESARROLLO DE LA OBTENCION DE CROMO NEGRO SOBRE TUBOS DE TRES METROS DE LONGITUD.

Cada una de las operaciones siguientes es similar para tubos de cobre y acero suave, excepto el cobrizado que no se aplica al acero suave.

##### 1) Decapado.

Con objeto de eliminar óxidos externos y preparar la pieza para el pulido, se recurre al decapado; consiste en sumergir los tubos en una solución de  $H_2SO_4$  al 10% en agua; esta operación se lleva a cabo en una tina de 2 000 litros durante dos horas y a temperatura ambiente.

##### 2) Enjuague.

Solo se lavan los tubos en tinas con agua. Todos los enjuagues son con agua, salvo que se especifique lo contrario.

##### 3) Pulido.

Se llevan a cabo en dos etapas: a) pulido con cizal y b) pulido con manta (fig. 17) . En la primera, la pieza se procesa para terminar de eliminar los compuestos metálicos como óxidos que fueron formados o dejados sobre la superficie metálica, como resultado del vaciado, del roñado, del mequi

nado o de tratamientos térmicos.

El pulido con manta es básicamente para impartir brillo a las piezas, esto es importante para lograr buenas propiedades ópticas del depósito.

#### 4) Lavado con disolventes.

Este tratamiento y los dos siguientes son con objeto de quitar abrasivos, ceras y grasas presentes durante el pulido, puesto que es fundamental que la superficie del metal esté limpia antes de aplicar los depósitos electrogalvánicos.

Este tratamiento consiste en sumergir el tubo en una solución a base de una emulsión comercial al 25% en agua, a una temperatura de 95°C, compuesta de ácidos arisulfónicos, cenizas de sosa, sulfito y bisulfito de sodio.

#### 5) Enjuague.

Se agita manualmente el tubo dentro de una tina con agua a temperatura ambiente.

#### 6) Desengrase electrofítico. (igual que el punto IV.1)

#### 7) Enjuagues.

Se realizan en dos tinas por separado y antes de meter el tubo a un activado con ácido diluido.

8) Activado con ácido (Fig. 18)

El ácido que se emplea es  $H_2SO_4$ , a una concentración de 5% en volumen, el tratamiento es a temperatura ambiente y se usa con objeto de neutralizar materiales básicos adheridos a la pieza.

9) Enjuagues. (igual que el paso No. 7)

10) Cobrizado (igual al descrito en el punto (V.1))

11) Enjuagues

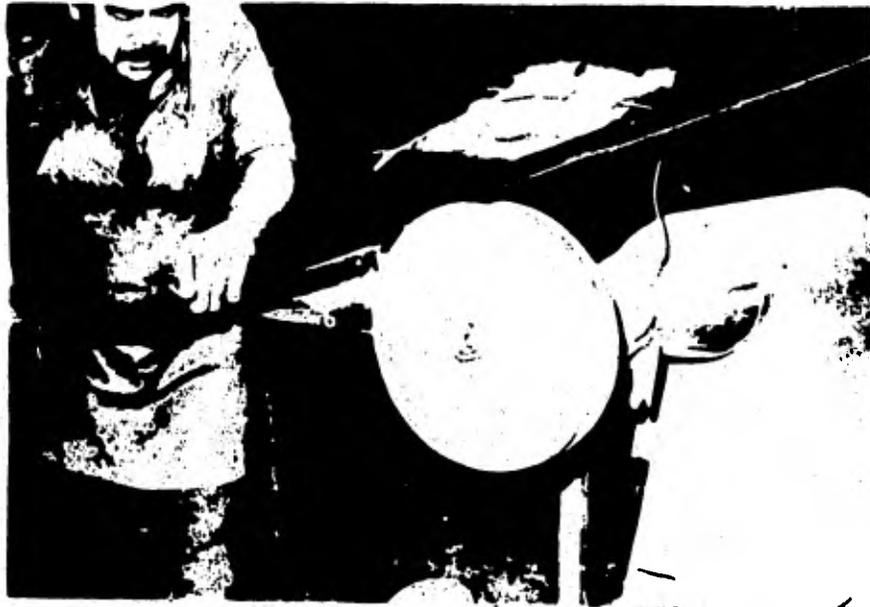
12) Niquelado (Fig. 19)

En esta tina las piezas son colgadas en barras durante un tiempo de 25 minutos para depositar una capa de níquel de 25 micras, la cual es importante porque proporciona al tubo y al depósito posterior de cromo negro, una mayor resistencia a la corrosión y una mayor estabilidad térmica a altas temperaturas (ref. 23) La composición y condiciones de operación del baño de niquelado son iguales a las descritas en el análisis experimental.

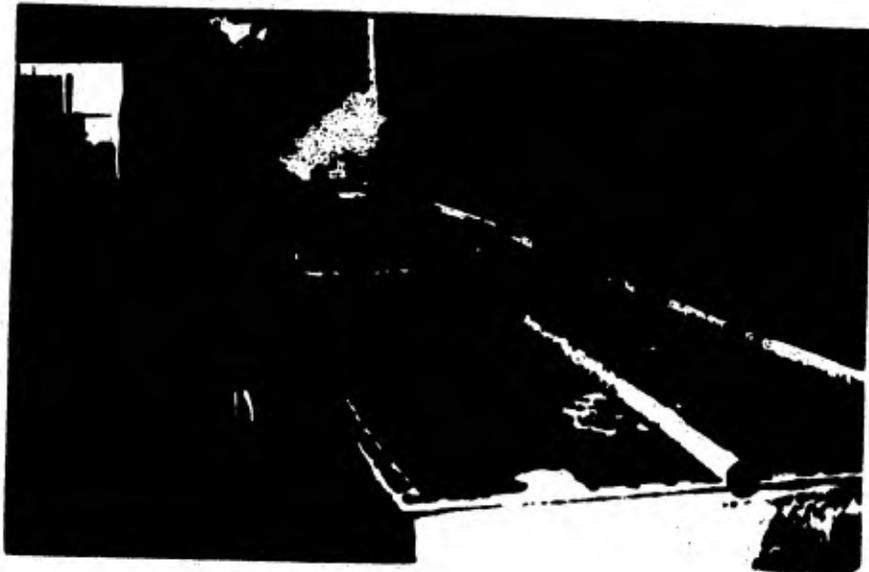
13) Enjuagues.

14) Cromado negro (Fig. 20)

En esta etapa se colocan los ganchos (racks, unión de las piezas a las ba



**Fig. 17** Proceso de pulido



**Fig. 18** Activado con ácido.

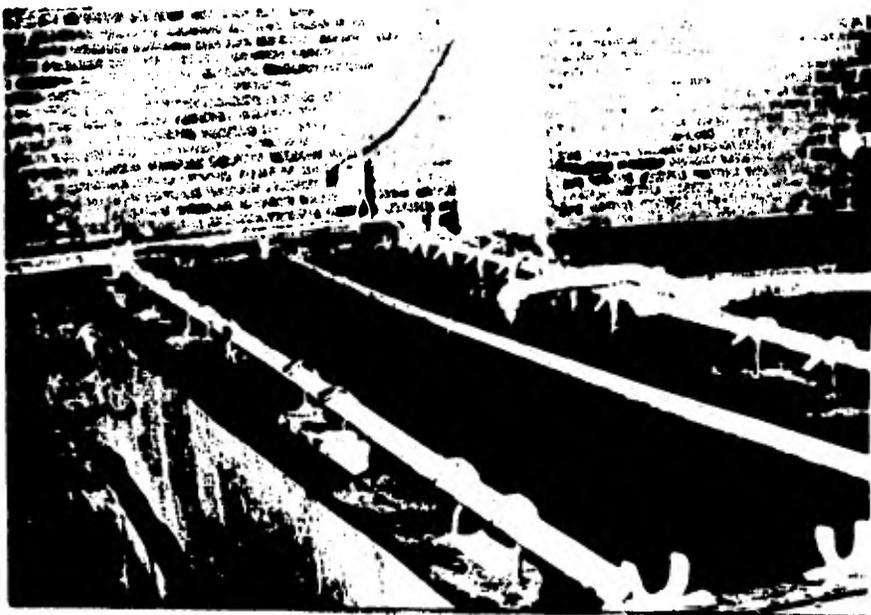


Fig. 19 Proceso de niquelado

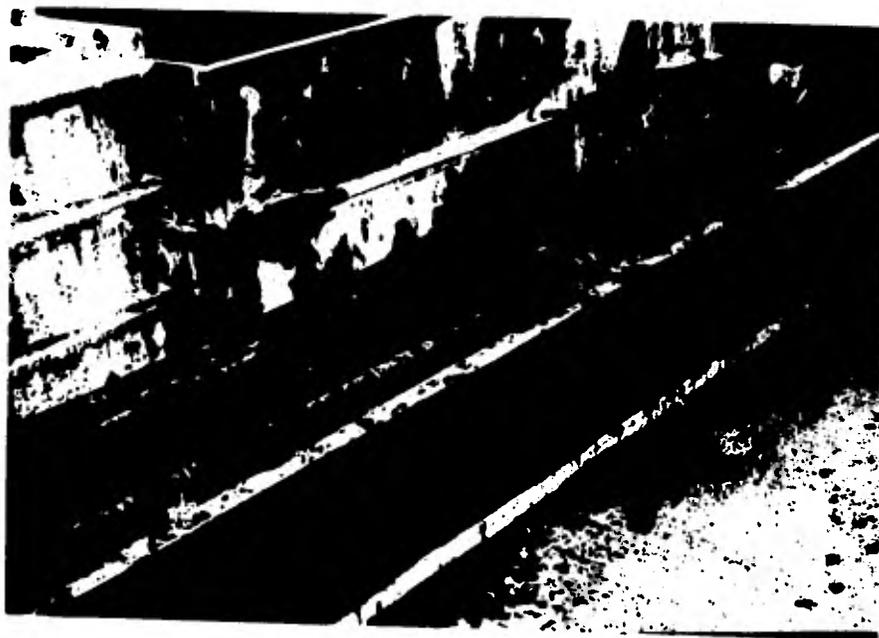


Fig. 20 Proceso electrolítico de cromo negro.

rras de corriente) al tubo, enroscando las uniones hembras con macho o viceversa, de los coples del gancho y del tubo; esta etapa es necesaria debido a altas densidades de corriente que se necesitan en el cromado negro; en cambio en las etapas anteriores no es necesario tal sistema, siendo suficiente el uso de sencillos ganchos de contacto.

Durante este proceso los ganchos se cuelgan en las barras aproximadamente 20 segundos, se saca el sistema para girar el tubo 90 grados de su posición inicial y suministrarle otros 20 segundos de depósito dentro de este baño.

Regularmente a la par que el tubo en proceso, se hicieron placas testigo con objeto de medir las propiedades ópticas sobre esta superficie plana, que es representativa de las propiedades ópticas del tubo.

#### 15) Enjuagues.

Se llevan a cabo en dos tinas de agua para eliminar residuos del baño de cromo.

#### 16) Empaque.

Es deseable que una vez terminados los tubos se envuelvan en una capa de papel y se empaquen en cajas, en lotes de 10 ó 20 tubos, con objeto de proteger la película selectiva de posibles abrasiones y golpes en el transcurso de su envío al lugar de uso. Finalmente hay que aclarar que los análisis

y correcciones del baño de cromo negro, se hicieron cada semana, las técnicas usadas no se describen pero se encuentran fácilmente en la literatura. (Ref 16 y 22).

## CAPITULO V

### DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES DEL CROMO NEGRO

#### V.1- PROPIEDADES OPTICAS

La absorptancia se midió con un reflectómetro S-R-R de la Devices and Services Co. Este aparato está diseñado para medir la reflectancia solar - (o absorptancia) de muestras opacas planas. La medición se lleva a cabo iluminando hemisféricamente una muestra colocada sobre la cabeza de medición del aparato, determinando éste la cantidad de radiación reflejada a un ángulo de 20° de la normal por medio de varias combinaciones de detectores y filtros integrados al dispositivo.

Tomando en cuenta que para un cuerpo opaco se cumple la relación  $\rho + \alpha = 1$ , se pueden hacer las mediciones de absorptancia con el mismo reflectómetro.

La emitancia se evaluó por medio de un emisómetro modelo A-E. Este sistema consta de un elemento de calentamiento, que eleva ligeramente la temperatura de la placa patrón o de la muestra, con lo que se genera una emisión energética, que incide en los sensores del aparato, produciendo una señal que se registra en un voltímetro.

Con la ecuación 14 se obtiene el valor de la emitancia

$$\epsilon = \frac{0.93 \cdot V_m}{V_p} \quad 14$$

dónde:  $V_m$  = voltaje producido por la muestra.

$V_p$  = voltaje de la placa patrón

## V.2- DETERMINACION DE LA EMITANCIA A ALTA TEMPERATURA

Los valores de emitancia obtenidos por el método anterior son a temperatura ambiente (25°C). La emitancia del cromo negro a temperatura de 300°C se midió con el siguiente experimento:

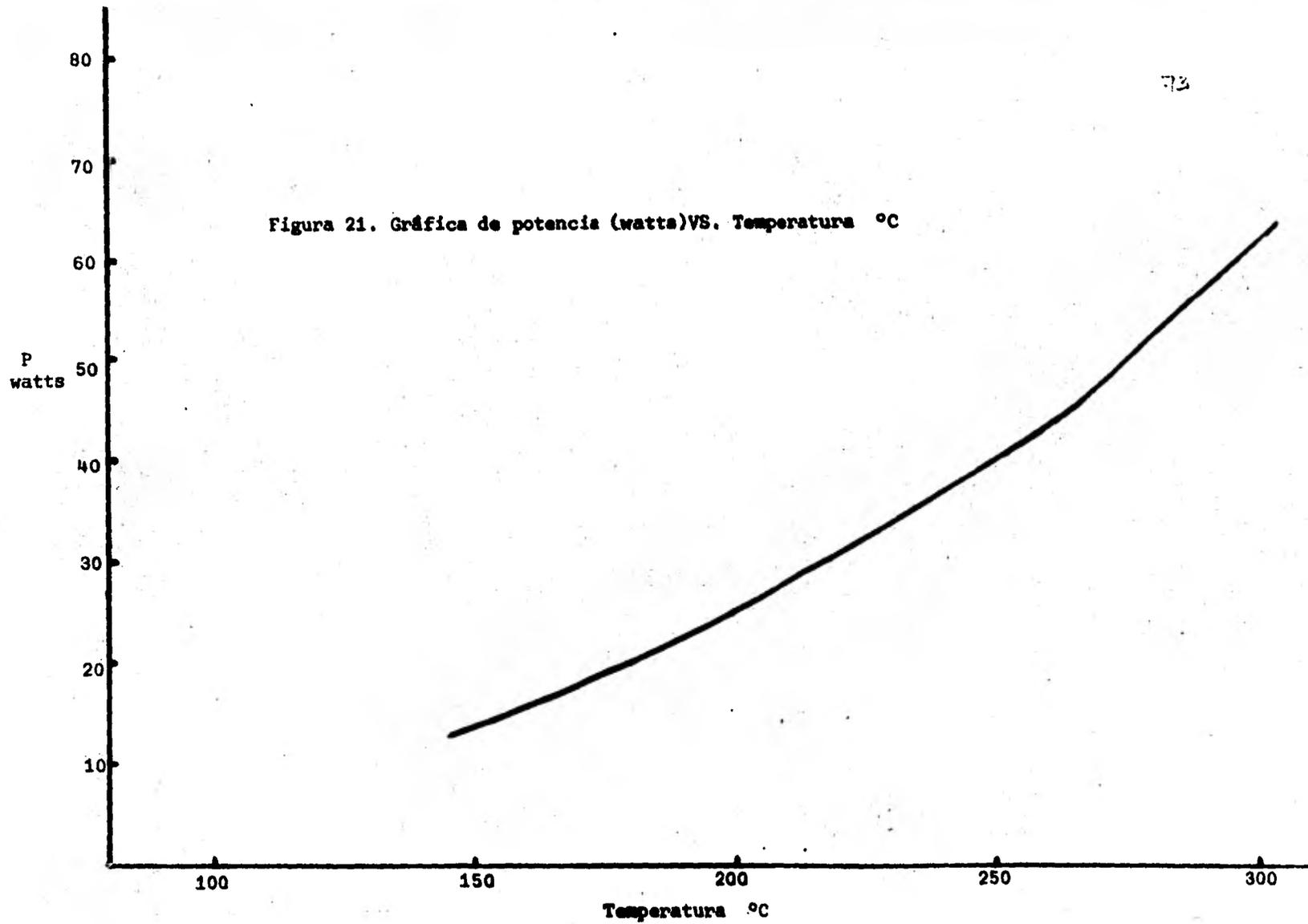
A dos superficies paralelas, cada una de 15 x 10 cm. se les insertó un calefactor de nicromal y se colocaron termopares cobre-constantán en una de las caras de la placa. Esta placa se introdujo en una campana al alto vacío de la marca Joel-Technics LTD en la cual se hicieron las conexiones eléctricas necesarias para registrar la temperatura y la potencia suministrada a la muestra.

Al inicio se aplicó una potencia de 10 watts y se registró la temperatura de equilibrio en la placa. Se registró además la temperatura del ambiente y el vacío al cual se operaba ( $10^{-7}$  a  $10^{-6}$  Torr.) Se repitió la operación incrementando la potencia de 5 en 5 watts, hasta obtener 300°C en la placa; con los datos experimentales se construyó una gráfica de potencia disipada contra temperatura (Fig. 21).

Cálculo de la emisividad.

Con los datos de la figura 21 y conociendo la geometría de la placa es posible determinar la emisividad a partir de la ley de Stefan-Boltzman.

$$\epsilon = \frac{Q_r}{A\sigma(T_1^4 - T_2^4)}$$



73

donde:  $Q_r = 59.64 \text{ w}$   
 $A = 305 \text{ cm}^2$   
 $T = 5.67 \times 10^{-12} \text{ watts cm}^{-2} \text{ K}^4$   
 $T_1 = 573^\circ\text{K}$   
 $T_2 = 307^\circ\text{K}$

introduciendo estos valores numéricos, obtenemos el valor de la emisividad del cromo a  $300^\circ\text{C}$ . siendo de  $\epsilon = 0.35$

Es necesario notar que esta emisividad corresponde a superficies que tienen una emisividad a temperatura ambiente de 0.225. De la literatura se encontró que la emitancia varía con la temperatura de acuerdo a la siguiente ecuación (Ref. 23).

$$\epsilon_2 = \epsilon_1 (T_2/T_1)^{2/3} \text{ donde:}$$

$T_2$  = temperatura a la que se busca la emitancia  $^\circ\text{K}$

$T_1$  = temperatura en la que la emitancia es conocida  $^\circ\text{K}$

$\epsilon_2$  = emitancia a la  $T_2$

$\epsilon_1$  = emitancia a la  $T_1$

Con base en esta ecuación se hizo el cálculo de emisividades en función de la temperatura, tomando el valor de la emisividad a temperatura ambiente de la placa; los resultados obtenidos son muy similares a los experimentales como se puede ver en la tabla H.

TABLA H

Temperatura °C	Emisividad del cromo negro	
	Experimental	Ecuación
25	0.225	-
180	0.317	0.298
200	0.314	0.306
220	0.32	0.314
255	0.326	0.321
265	0.328	0.333
275	0.336	0.337
285	0.341	0.3418
295	0.345	0.3458
300	0.3488	0.348

Con estos resultados comprobamos realmente que el experimento es correcto, pues a 300°C la diferencia de emisividad experimental de la teórica es de solo 0.3%. Con esta base podemos esperar que la emisividad de los tubos que a temperatura ambiente presentan emisividades de (0.12 - 0.15); tendrán a 300°C, emisividades de (0.18 - 23) que son muy aceptables.

De este mismo experimento se pudo comprobar la estabilidad del cromo negro aún al alto vacío y temperatura, ( $10^{-6}$  Torr y 300°C respectivamente) sin presentar ninguna alteración en su aspecto, por lo que cabe la posibilidad de usar el cromo negro en sistemas evacuados, con lo que la eficiencia se aumenta grandemente.

### V.3- EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA VARIACION DE ABSORTANCIA Y EMITANCIA DE CROMO NEGRO.

Estas pruebas consistieron en someter a las superficies selectivas a 30 ciclos térmicos, de una duración de 7 horas cada uno, lo que hace un total de 210 horas de exposición a una temperatura de 250°C.

A la superficie selectiva de cromo negro sobre acero suave recién preparada se le midió la absorptancia y emitancia; al final de los ciclos térmicos 9, 21 y 30 se registró nuevamente. Los resultados se resumen en la siguiente tabla I.

TABLA I

Ciclo	Cromo negro sobre cobre níquelado		Cromo negro sobre acero suave níquelado	
	$\alpha$	$\epsilon$	$\alpha$	$\epsilon$
Inicio	0.94	0.08	0.96	0.13
9	0.93	0.075	0.95	0.12
21	0.93	0.07	0.95	0.118
30	0.93	0.07	0.95	0.118

En esta tabla se observa que inicialmente la superficie selectiva presenta una ligera variación tanto en absorptancia como en la emitancia de aproximadamente 1% logrando estabilizarse los valores conforme las piezas se someten más tiempo a la temperatura; este comportamiento está de acuerdo con lo propuesto por Pettit. (Ref. 24).

## V.4- EVALUACION DE PROPIEDADES FISICAS

Las propiedades físicas que se probaron fueron:

- a) Temperatura de descomposición y falla
- b) Corrosión acelerada en una cámara salina
- c) Estabilidad en las condiciones del medio ambiente

A) Esta prueba se aplicó a piezas obtenidas a nivel planta piloto, los resultados se presentan en la siguiente tabla (J).

TABLA J

Temperatura °C	Tiempo (Min)	Observaciones:
280°C	60	No hubo cambio
300°C	30	" " "
350°C	20	" " "
400°C	20	La capa de cromo negro no se nota alterada, solo se formaron algunas burbujas producto que se despega el níquel del sustrato.
450°C	30	Igual que en el punto anterior
500°C	30	Empieza a observarse un cambio de color negro a azul
580°C	5	Descomposición total. (toma una coloración azul)

B) Por lo que respecta a la prueba de corrosión acelerada dentro de una cámara salina, ésta se llevó a cabo por 7 ciclos de 24 horas cada uno.

Las condiciones de la cámara salina fueron:

cloruro de sodio al	5%
ambiente húmedo	100%
temperatura interna	37.7%

Y con una formación de neblina a una temperatura de 57°C en la torre de burbujeo.

Las medidas de absorción y emisión se hicieron al final de los siete ciclos; los resultados se resumen en la siguiente tabla:

	Cromo negro sobre cobre níquelado		Cromo negro sobre acero suave níquelado	
	$\alpha$	$\epsilon$	$\alpha$	$\epsilon$
antes del tratamiento	0.94	0.09	0.95	0.12
después del tratamiento	0.93	0.08	0.945	0.11

Con estos resultados se observa que hay una variación mínima de las propiedades ópticas; el aspecto físico de las piezas al final de la prueba, fue similar al inicial, por lo que no se notó que las piezas se hallan corroído; con estos resultados, cabe esperar que las piezas puedan soportar la corrosión del medio ambiente, al menos, durante cinco años. (Ref. 25)

C) La resistencia a las condiciones del medio ambiente, se comprobó colocando placas y tubos a la intemperie durante un año. Las piezas no han presentado ningún cambio en su aspecto; así mismo, se tiene un colector plano que usa cromo negro como superficie selectiva y que trabaja un sistema de refrigeración desde hace año y medio.

Actualmente la mayor parte de los tubos absorbedores han sido colocados en la planta solar, y aunque ésta todavía no entra en operación, algunos módulos ya han sido probados y los tubos absorbedores se han comportado bien (Fig. 22)

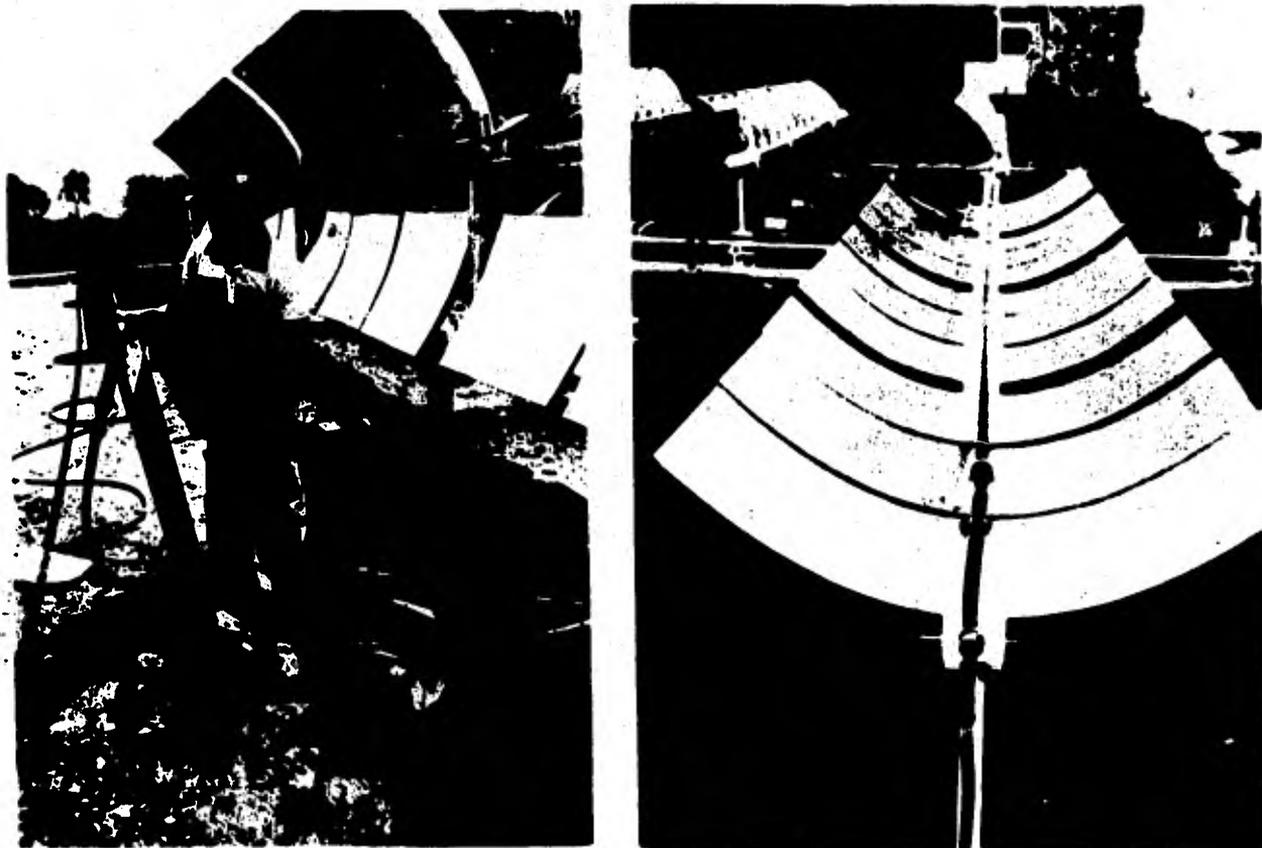


Fig. 22 Pruebas de presión al tubo absorbedor y aspecto general de la planta solar

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Analizando los resultados de este trabajo, se pueden mencionar las siguientes conclusiones:

- A) Las razones técnicas y económicas mostradas en este trabajo comprobaron que es conveniente usar una superficie selectiva a base de cromo negro, ya que aunque es más caro por metro cuadrado que otras superficies selectivas, es finalmente más económico para nuestro sistema y otros similares en la captación de la energía solar por sus mejores características ópticas (alta  $\alpha$  y baja  $\epsilon$ ) y físicas (estabilidad a alta temperatura y resistencia a la corrosión).
  
- B) Se obtuvo por primera vez en el país una superficie selectiva de cromo negro, sobre tubos absorbedores de tre metros de longitud, con propiedades ópticas y mecánicas adecuadas para su uso en la captación de energía solar, con concentradores cilíndrico-parabólicos.
  
- C) Se establecieron las condiciones de operación y los parámetros, con base en los cuales se puede reproducir la electrodeposición de cromo negro, sobre diferentes superficies planas y circulares, con reactivos industriales; por lo que este trabajo puede ser de utilidad para los interesados en la obtención de esta superficie selectiva.
  
- D) En este trabajo, se pudo determinar la emisividad de la superficie se-

lectiva de cromo negro, a alta temperatura (hasta 300°C), demostrándose una buena correlación entre los datos teóricos y experimentales.

### RECOMENDACIONES:

- 1) Cuando la planta solar del Instituto de Ingeniería entre en operación, será importante realizar determinaciones de la absorptancia y emittancia, con objeto de observar el comportamiento real de la superficie selectiva de cromo negro.
- 2) Aún cuando las pruebas bajo condiciones simuladas de operación, indicaron una vida útil del tubo absorbedor de 5 años, se deberán observar las posibles fallas de los tubos y de ser necesario se deben sustituir por tubos de repuesto.
- 3) Los tubos de repuesto, se deben mantener almacenados y alejados de los lugares de mayor trabajo para evitar dañarlos.
- 4) Con objeto de aumentar la selectividad, duración y alcanzar temperaturas de trabajo mayores, es necesario continuar con el estudio sobre superficies selectivas.

## BIBLIOGRAFIA

1. Brinkworth B.J., Solar Energy For Man, Edit, Blume Madrid Spain, 1972.
2. Barrera C.E., Muñoz G.F., Almanza S.R., "Determinación de absorptancia y emitancia de algunas superficies obtenidas en el Instituto de Ingeniería", IV Reunión Nacional de Energía Solar, S.L.P., México, 1980
3. Barrera C.E., Muñoz G.F., Almanza S.R., "Obtención de cromo negro sobre tubos absorbedores de tres metros de longitud", III Reunión Latinoamericana y V Reunión Nacional de Energía Solar, Guadalajara Jal., México, 1981
4. Kern D.Q., Process Heat Transfer., McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1960
5. Tabor H.Z., Transactions of the Conference on the use of solar Energy, (Univ. of Arizona Press, Arizona 1958), Vol II, Part I.
6. Almanza S.R. y Lopez R.S., "Radiación Solar Global en la República Mexicana Mediante Datos de Insolación", Instituto de Ingeniería, UNAM, México, 1975
7. Iof, G.V.G, Fester D.A. and Duffie J.A., "Energy Balances on a Parabolic Cylinder Solar Collector", Trans, ASME, 1962

8. Kreider, J.F. and Kreith F., Solar Heating and Cooling, Engineering Practical Design and Economics, Mc Graw-Hill, New York 1975
9. Taylor G.A., Ingeniería Económica, Edit. Limusa, México, 1978
10. Quintana, J., et al, "Factibilidad Industrial del depósito de cromo negro en colectores solares", IV Reunión Nacional de Energía Solar, S.L.P México, 1980
11. Mattox D.M., "Solar Energy Material Preparation Techniques", J.Vac. Sci , Technology, 1975
12. Keyes R.W., "Comm. on Solid State Physics", 4, 183 (1972).
13. Mattox D.M. and Kominiak G.J., J. Vac. Sci Technol. 12, 182, 1975
14. Mattox D.M., et al, "Selective Solar Photothermal Absorbers", Sandia Laboratories Alburquerque, New México, 1975.
15. Meinel A.B. and Meinel M.P., Applied Solar Energy. Massachusetts Addison-Wrsley Publishing Co., 1976
16. Metal Finishing-Guidebook and Directory, 4th Edition, Metals and Plastics Publications, Inc. 1974

17. Kewance, O.C., "Electrodeposition of black Chromium Plate", Chem. Abstracts, 71, 1979, 510, 45130 z.
18. Blum W.G. and Hogabum G.B., Principles of Electroplating and Electroforming, Mc Graw-Hill Book Co. Inc. New York, 1964
19. Griffing J.L., Plating Vol. 53, 1966
20. Hoore P.J., J. Electrochemical Society, Electrochemical Science and Technology, Vol 126, No. 2, 1979
21. Mantell C.L., Ingeniería Electroquímica. Barcelona Ed. Reverté, 1962
22. Harshaw-Juárez, S.A. de C.V., Boletín Técnico, México, 1979
23. Messes H. and Butler s.t., Solar Energy. Oxford, Pergamon Press, 1975
24. Pettit R.B. and Sowell R.R., "Thermal aging Characteristics of Electrodeposited Black Chrome Solar Coating". Sandia Laboratoires, Albuquerque New., México. 1979
25. Annual Books of ASTM, Standars, Parts 9 and 10, "Corrosion Testing of Decorative Chromium Electro plating by the Cokorodote Procedure", 1978.