

Nº 9
RES.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

" OBTENCION DE COBALTO NEGRO "

T E S I S
M A N C O M U N A D A

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A N :

JUAN ARTURO ARRIOLA PORRAS

NESTOR DUQUE LUCIANO

México D.F.

1992

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

INDICE

Capítulo	Página
Introducción y objetivos	1
1.- Fundamentos Teóricos	5
1.1.- Características de la energía radiante	5
1.2.- Origen de la energía solar	7
1.3.- Distribución de la energía radiante	8
1.4.- La potencia emisiva	8
1.5.- Incidencia de la energía radiante	10
1.6.- Ley de Kirchhoff	11
1.7.- Ley de Stefan-Boltzmann	13
1.8.- Radiación solar sobre la superficie de la Tierra	14
1.9.- Aplicación de la energía radiante	16
2.- Emitancia y absortancia	18
2.1.- Absortancia	18
2.2.- Emitancia	20
3.- Superficies selectivas	23
3.1.- Generalidades	23
3.2.- Técnicas para la fabricación de superficies selectivas	27
3.3.- Propiedades de una superficie selectiva	31
3.4.- Empleo de las superficies selectivas en captadores solares	31
3.5.- Utilidad	40
4.- Cobalto Negro	44
4.1.- Antecedentes	44
4.2.- Requerimientos de la superficie selectiva	46
4.3.- Métodos de obtención	47
4.4.- Pasos intermedios	52

5.- Teoría del recubrimiento de superficies	54
5.1.- Obtención del recubrimiento	54
5.2.- Potenciales de electrodo	55
5.3.- Características del ánodo	58
5.4.- Sistemas de electrodeposición	58
6.- Trabajo experimental	63
6.1.- Metodología del trabajo experimental	64
6.2.- Desarrollo experimental de baños preliminares	66
6.2.1.- Baño A	66
6.2.2.- Baño B	66
6.2.3.- Baño C	67
6.2.4.- Baño D	67
6.3.- Desarrollo experimental de baños óptimos	68
6.3.1.- Baño 1	68
6.3.2.- Baño 2	73
6.3.3.- Baño 3	74
6.3.4.- Baño 4	75
6.3.5.- Baño 5	76
7.- Resultados experimentales	77
7.1.- Baño 1	77
7.2.- Baño 2	91
7.3.- Baño 3	95
7.4.- Baño 4	98
7.5.- Baño 5	98
8.- Estudio de la superficie de Cobalto Negro	105
8.1.- Estudio de la superficie	105
8.2.- Determinación del espesor	112
8.3.- Estabilidad térmica	118
9.- Conclusiones y recomendaciones	121
9.1.- Conclusiones	122
9.2.- Recomendaciones	123
Referencias	124

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

La energía solar tiene diversas aplicaciones, como es la generación de trabajo mecánico, calentamiento de agua para consumo doméstico, procesos de secado, destilación de agua, calefacción y enfriamiento de ambientes, generación de electricidad para áreas rurales, etcétera.

La energía solar puede ser utilizada de varias formas. Una de ellas es captandola directamente con una placa, usualmente de metal, la cual se calienta por la acción de los rayos solares. La placa metálica puede transferir la energía en forma de calor hacia otro fluido siendo éste el que finalmente proporcionaría el calor para una aplicación útil. Al proceso de captación de la energía calorífica se le denomina fototérmico. La captación de la radiación solar depende de la geometría y posición del captador, ubicación del sol, longitud de onda de la radiación y material y acabado de la superficie captadora. Dentro del acabado superficial es de sobra conocido que una superficie blanca

refleja la radiación y una negra la absorbe muy bien. En caso de querer captar y absorber la mayor cantidad de radiación solar la superficie captadora debe estar recubierta con una película de color negro; a esa superficie negra se le llama selectiva. Dicha superficie tiene la función de tener gran absorción de la radiación en el intervalo visible y una emittancia baja en el infrarrojo [1].

La investigación y desarrollo sobre la conversión de energía solar a energía eléctrica ha dado como resultado el uso de dispositivos o procesos que operan a temperaturas cada vez mayores con el fin de elevar las eficiencias térmicas. Por ejemplo el concentrador cilíndrico-parabólico llega a trabajar a temperaturas de 400°C , el concentrador paraboloide de revolución a 600°C , los heliostatos del sistema de torre central a 700°C y otros como los hornos solares a temperaturas mayores de 1000°C . En la fig. 1 se muestra un diagrama general para una planta solar. Tomando en cuenta esas temperaturas se ha visto la necesidad de obtener una superficie selectiva que resista temperaturas del orden de 600°C . Una superficie que resiste estas temperaturas es el cobalto negro y su obtención es el objetivo principal de este trabajo.

La primera parte del trabajo se dedicará a establecer los fundamentos sobre la cual se basa la transferencia de calor por radiación, así como definiciones de las propiedades ópticas de una superficie selectiva llamadas emittancia y absorción, y que desde el punto de vista de investigación nos proporcionan la factibilidad de construcción de la superficie en mayor escala, finalmente en esta parte del trabajo mencionaremos que es una superficie selectiva y en este caso compararemos la de cobalto negro con superficies ya obtenidas en el Instituto de Ingeniería que son: cromo negro y ebonol.

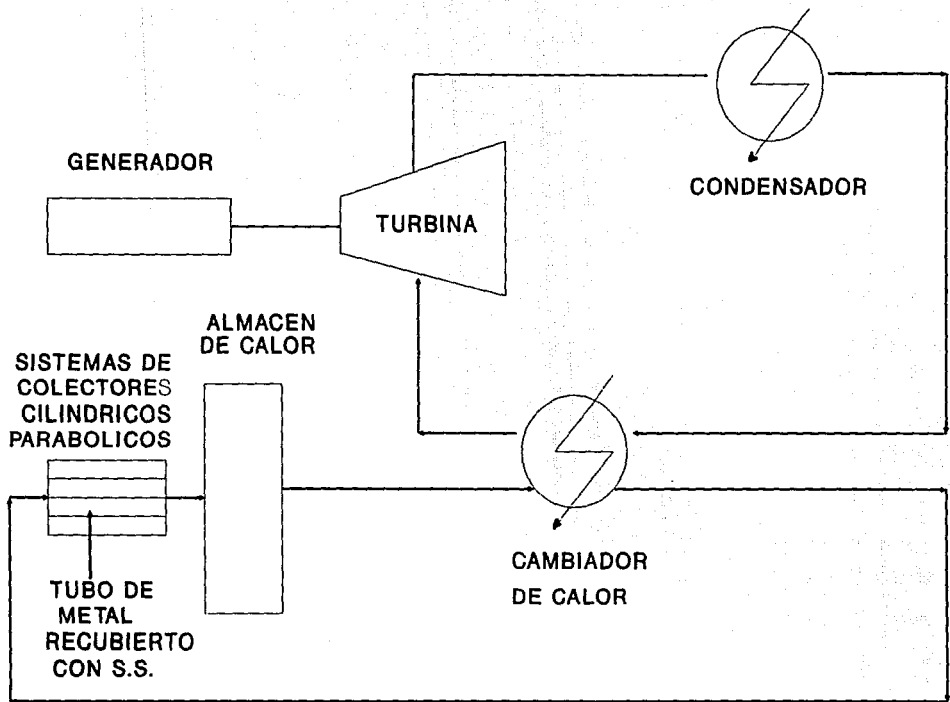


Fig. 1 Esquema general de una planta solar.

La segunda parte del trabajo corresponde a la parte experimental, en ella se describirán los procesos de obtención para esta superficie a nivel laboratorio, presentando sus propiedades ópticas su estabilidad térmica y características microscópicas de la superficie.

La última parte del trabajo se dedicará al análisis de los resultados obtenidos.

Finalmente se hará mención de los problemas que se tuvieron en la obtención de la superficie así como de las mejores y posibles soluciones junto con las conclusiones desarrolladas.

CAPITULO 1. FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1 CARACTERISTICAS DE LA ENERGIA RADIANTE

Con el objeto de poder aprovechar la energía solar incidente sobre la superficie de la Tierra, es necesario examinar la naturaleza de la radiación que emana del sol, así como las características de dicha energía.

El sol es una estrella que tiene aproximadamente una masa 334,000 veces mayor que la de la Tierra; su temperatura en el núcleo central se estima que varía entre 8 y 40×10^6 K y se genera ahí cerca del 90% de la energía total.

A una distancia radial, a partir del centro, igual a 0.7 R (siendo R el radio solar) la temperatura disminuye a 130,000 K. Por encima de la región comprendida entre 0.7 y 1.0 R, conocida como zona convectiva, la temperatura desciende hasta 5000 K [2].

El sol como todo cuerpo caliente emite sin cesar lo que se llama

energía radiante o radiación. La energía radiante es de la misma naturaleza que la luz visible ordinaria. La radiación se propaga por medio de ondas electromagnéticas de distinta frecuencia y energía y se le considera que consiste en un campo eléctrico oscilante acompañado por un campo magnético también en fase con él.

La variación de la intensidad pasando por un punto dado puede ser representada por una onda sinusoidal que tiene longitud finita de cresta a cresta que es la longitud de onda, λ . El número de ondas que pasan por un punto dado en la unidad de tiempo, es la frecuencia de la radiación y el producto de la frecuencia por la longitud de onda es la velocidad de la onda.

El calor puede propagarse por radiación incluso en el vacío viajando a la velocidad de la luz.

Dentro del espectro de radiación electromagnética de la fig. 2 la radiación térmica se encuentra comprendida entre 0.3 y 100 μm aproximadamente. La superficie de la Tierra recibe la energía solar que se encuentra en el intervalo de 0.2 a 2.5 μm aproximadamente.

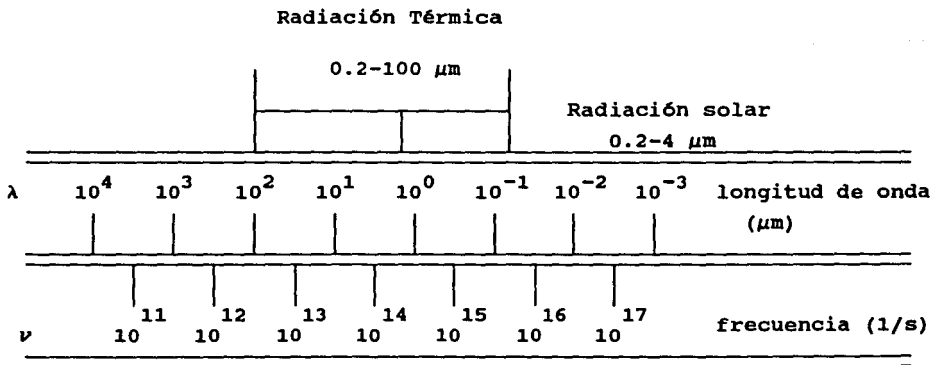


Fig. 2 Espectro Electromagnético

1.2 ORIGEN DE LA ENERGIA SOLAR

Existen diversas teorías acerca del origen de la energía radiante, en este trabajo mencionaremos las siguientes :

a) Se origina dentro de las moléculas del cuerpo radiante. La emisión de la energía radiante representa una disminución en las amplitudes de vibraciones dentro de las moléculas, mientras que un aumento representará la absorción de energía. En esencia la teoría de los cuantos postula que para cada frecuencia de radiación hay una pulsación mínima de energía que debe emitirse. La radiación total de energía de una frecuencia dada emitida por un cuerpo es un número entero de cuantos a esa frecuencia.

b) Se atribuye a los cambios en las energías de los átomos y las moléculas sin referencia a sus electrones individuales. Si dos o más núcleos de la molécula están vibrando uno con respecto al otro, un cambio en la amplitud de la vibración causará un cambio en el contenido de energía. La energía de la molécula puede cambiar por una alteración de su energía cinética de traslación o rotación y esto también dará como resultado la emisión de energía radiante. Una disminución de la velocidad corresponde a la emisión de energía radiante, mientras que un aumento corresponde a la absorción de energía.

Debido a que la temperatura es una medida del promedio de la energía cinética de las moléculas, a mayor temperatura mayor energía cinética promedio, tanto de traslación como de rotación. Esto implica que a mayor temperatura, mayor la cantidad de energía radiante emitida por una sustancia. Todas las sustancias emiten o absorben energía radiante siempre que su temperatura sea mayor que el cero absoluto [3].

1.3 DISTRIBUCION DE LA ENERGIA RADIANTE

Un cuerpo a una temperatura dada emitirá radiación en el rango completo de las longitudes de onda y no a una longitud de onda simple. La energía emitida a cada longitud de onda puede ser determinada mediante el uso de un prisma dispersor y una termopila. Las medidas en un cuerpo dado, darán como resultado curvas como la mostrada en la fig. 3 para cada temperatura establecida.

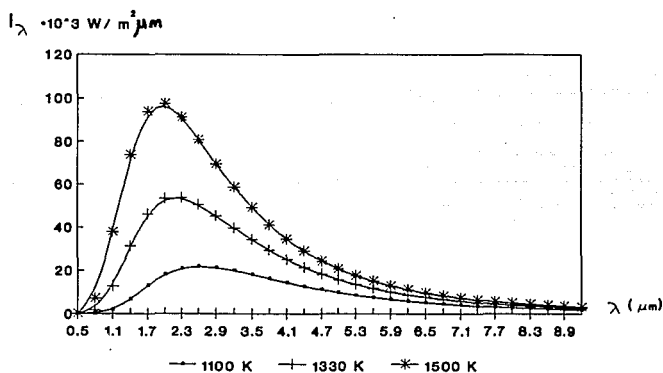


Fig. 3 Intensidad de energía radiante a diferentes temperaturas.

Las curvas son gráficas de la intensidad de la energía radiante I_λ ($\text{W} / \text{m}^2 \mu\text{m}$) contra las longitudes de onda en micras. Para cada temperatura en particular cada curva posee una longitud de onda a la cual la cantidad de energía espectral emitida es un máximo, para un mismo cuerpo a menor temperatura la intensidad de máxima radiación es menor, pero la longitud de onda a la cual ocurre el máximo es mayor.

1.4 LA POTENCIA EMISIVA

La cantidad total de energía radiante de todas las longitudes de onda emitida por un cuerpo por unidad de área y de tiempo, es la

potencia emisiva total E (W / m^2). Si la intensidad de la energía radiante a cualquier longitud de onda en la fig. 3 es I_λ la potencia emisiva total es el área bajo la curva y puede ser evaluada por

$$E = \int_0^{\infty} I_\lambda d\lambda \quad (1)$$

La correlación entre I_λ y λ fue objeto de muchas investigaciones. Planck fue el primero que reconoció la naturaleza cuántica de la energía radiante y desarrolló una ecuación que se adapta a la curva de energía espectral de la fig. 3 a cualquier temperatura y que está dada por

$$I_\lambda = \frac{[C_1 \lambda^{-5}]}{[e^{C_2/\lambda T}] - 1} \quad (2)$$

donde

I_λ = intensidad de emisión, W / m^2

λ = longitud de onda, μm

T = temperatura del cuerpo, K

$C_1 = 3.7403 * 10^{-16} W m^2$

$C_2 = 0.0143879 K m$

Wien postuló otra ley conocida como ley del desplazamiento que establece que el producto de la longitud de onda del máximo valor de la intensidad monocromática de emisión y la temperatura absoluta, es una constante

$$\lambda T = 2897 \mu m K \quad (3)$$

La ecuación (3) se deriva de la (2) de la siguiente manera

$$dI_{\lambda} = d \left[\frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{C_2/\lambda T} - 1} \right] = 0 \quad (4)$$

$$\left[[-5 C_1 \lambda^{-6}] * \left[e^{C_2/\lambda T} - 1 \right] + [C_1 \lambda^{-5}] * \left[e^{C_2/\lambda T} \right] \right] * \frac{C_2}{\lambda^2 T} = 0$$

$$\left[-5 + \frac{C_2}{\lambda T} \right] * \left[e^{C_2/\lambda T} \right] + 5 = 0 \quad (5)$$

Mediante prueba y error el primer término es igual a -5 cuando $\lambda T = 2897$. Por medio de determinaciones espectrales se ha determinado la temperatura del sol en 5762 K.

1.5 INCIDENCIA DE LA ENERGIA RADIANTE

Cuando la energía radiante cae sobre un cuerpo sucede lo siguiente: En el caso simple de la luz puede ser parcial o totalmente absorbida o reflejada. Si el medio que la recibe es transparente a la radiación transmitirá algo de la energía a través del mismo cuerpo. Un balance de energía con respecto a un receptor en el cual la energía incidente total es la unidad, esta dado por los siguientes términos

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

en donde

α = absorptancia, fracción absorbida

ρ = reflejancia, fracción reflejada

τ = transmitancia, fracción transmitida

Los materiales utilizados en ingeniería no absorben o reflejan completamente la energía incidente. Las sustancias que tienen absorptancias casi completas son el negro de humo, negro de platino y el negro de bismuto que absorben de 0.98 a 0.99 de toda la radiación

incidente.

Si un cuerpo ordinario emite radiación a otro cuerpo, parte de la energía emitida es retornada al cuerpo por reflexión. Durante el desarrollo de su ecuación, Planck considero que nada de la energía emitida era devuelta. Esto implica que los cuerpos que tienen cero de reflejancia tienen también cero de transmitancia, es decir $\alpha = 1$.

1.6 LEY DE KIRCHHOFF

Si consideramos un cuerpo con tamaño y forma conocida, colocado dentro de una esfera hueca a temperatura constante y al vacío, cuando se alcanza el equilibrio térmico la temperatura del cuerpo y la esfera será la misma, suponiendo que las velocidades de absorción y radiación del cuerpo son iguales.

La intensidad de la radiación incidente en el cuerpo es I (W / m^2) la fracción absorbida α y la potencia emisiva total E (W / m^2). Entonces la energía emitida por el cuerpo de superficie total A es igual a la recibida, esto es

$$[E_1 A_1] = [I \alpha_1 A_1] \quad (7)$$

$$[E_1] = [\alpha_1 I] \quad (8)$$

Si el cuerpo se reemplaza por otro de forma idéntica y si nuevamente se alcanza el equilibrio

$$[E_2] = [I \alpha_2] \quad (9)$$

$$[E_b] = [I \alpha_b] \quad (10)$$

Por definición la absortancia de un cuerpo negro es 1.0

$$\left[\frac{E_1}{\alpha_1} \right] = \left[\frac{E_2}{\alpha_2} \right] = E_b \quad (11)$$

o en el equilibrio térmico la razón de la potencia emisiva total a la absortancia para todos los cuerpos es la misma. Esta ley se conoce por el nombre de Ley de Kirchhoff. Debido a que la máxima absortancia del cuerpo negro se toma como 1.0 , su reflejancia debe ser cero. No es posible obtener valores absolutos de la fuerza emisiva total, pero

$$E_1 = [\alpha_1 E_b] \quad (12)$$

$$E_2 = [\alpha_2 E_b] \quad (13)$$

$$\left[\frac{E_1}{E_b} \right] = \alpha_1 = \epsilon_1 \quad (14)$$

$$\left[\frac{E_2}{E_b} \right] = \alpha_2 = \epsilon_2 \quad (15)$$

El uso de la razón de la potencia emisiva real a la potencia emisiva del cuerpo negro, bajo condiciones idénticas, se llama emitancia.

Puesto que es una referencia, la emitancia del cuerpo negro es la unidad; las emitancias se ven influidas por el acabado o pulido de las superficies y aumentan con la temperatura.

Con base en todo lo anterior podemos concluir lo siguiente : la acción recíproca entre la radiación y un cuerpo cualquiera es tan compleja que sería imposible predecirla partiendo de los principios básicos. Por lo tanto se toma un cuerpo como patrón o modelo, con unas

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. Las principales características de un cuerpo negro son comportarse como un absorbedor y emisor perfecto.

2.7 LEY DE STEFAN-BOLTZMANN (INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA POTENCIA EMISIVA)

Si un cuerpo radia energía, la radiación total puede ser determinada por la ley de Planck. Partiendo de la ecuación del cuerpo negro monocromático

$$I_{\lambda} = \frac{[C_1 \lambda^{-5}]}{[e^{C_2/\lambda T} - 1]} \quad (16)$$

Esta puede ser aplicada para sumar toda la energía por integración del área bajo la curva ó a temperatura fija

$$E = \int_0^{\infty} \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{C_2/\lambda T} - 1} d\lambda \quad (17)$$

sea

$$x = [C_2 / \lambda T]$$

$$\lambda = [C_2 / T x]$$

$$d\lambda = [- C_2 / T x^2] dx$$

de lo cual

$$E_b = - \frac{[C_1 T^4]}{[C_2^4]} \int_0^{\infty} x^3 (e^x - 1)^{-1} dx \quad (18)$$

Desarrollando el término que aparece en el paréntesis

$$E_b = - \frac{C_1 T^4}{C_2^4} \int_0^{\infty} x^3 (e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots) dx \quad (19)$$

Integrando cada término y sumando solamente los primeros cuatro como significativos

$$E_b = \frac{1}{C_2^4} C_1 T^4 \times 6.44 \quad (20)$$

Introduciendo el valor de las constantes se tiene

$$E_b = 5.6697 \times 10^{-8} T^4 \quad (21)$$

La ecuación (21) es el área bajo la curva en la fig. 3 desde $\lambda = 0$ hasta $\lambda = \infty$ y establece que la radiación total de un cuerpo negro perfecto es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta del cuerpo.

Si un cuerpo no es negro la razón de la emitancia E/E_b es ϵ y E puede escribirse como $E = E_b \epsilon$, con lo cual la ecuación (21) se transforma en

$$E = [\epsilon \sigma T^4] \quad (22)$$

en donde $\sigma =$ Constante de Stefan-Boltzmann con un valor de 5.669×10^{-8} W / m² K⁴ [4].

1.8 RADIACION SOLAR SOBRE LA SUPERFICIE DE LA TIERRA

Después de conocer las bases sobre las cuales se ha desarrollado el

estudio de la energía solar describiremos que tipo de radiación incide sobre la tierra y cuál es la de mayor utilidad.

De la radiación solar que intercepta la tierra solo una parte llega a su superficie, aún en condiciones de cielo despejado.

Podemos decir que solamente la radiación solar fuera de la atmósfera comprendida entre 0.3 y $2.5 \mu\text{m}$ es transmitida a la superficie de la Tierra. Esto es debido a los fenómenos de absorción por O_3 , H_2O y CO_2 , así como por la dispersión de otros componentes en la atmósfera: moléculas de aire, polvo, vapor de agua, etcétera.

Por otro lado definiremos como radiación directa aquella que no experimenta cambios en su dirección. Similarmente, la radiación difusa es la que sufre dispersión en la atmósfera y no tiene dirección única o preferente. La radiación total es la suma de las componentes directa y difusa.

La fig. 4 muestra las diferentes radiaciones solares para:

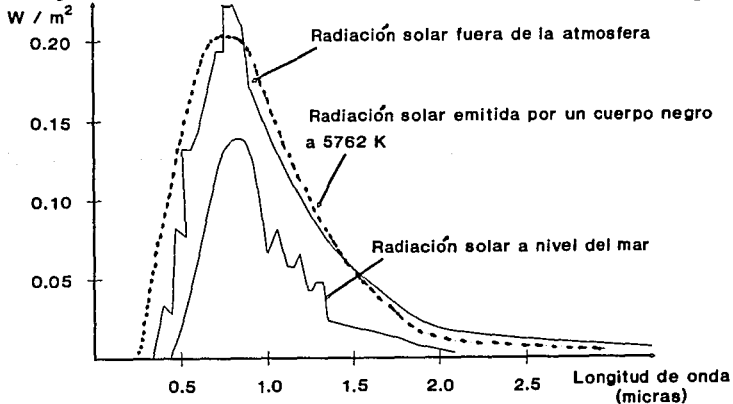


Fig. 4 Distribución energética de la radiación solar.

- 1) El espectro de la radiación solar para un cuerpo negro a 5762 K
- 2) La radiación solar fuera de la atmósfera

3) La radiación solar a nivel del mar

En el espectro de radiación electromagnética la radiación térmica se encuentra comprendida entre 0.2 y 100 μm aproximadamente; la energía solar fuera de la atmósfera corresponde a un intervalo más pequeño de 0.2 a 4 μm , pero finalmente la energía solar que recibe la superficie de la Tierra y que es prácticamente la aprovechable, se encuentra en el intervalo de 0.2 a 2.5 μm aproximadamente.

1.9 APLICACION DE LA ENERGIA RADIANTE

Cuando un cuerpo es opaco la transmitancia vale cero y la ecuación (6) se convierte en

$$\alpha + \rho = 1 \quad (23)$$

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

De la ley de Kirchhoff podemos considerar

$$\alpha(\lambda) = \epsilon(\lambda) = 1 - \rho \quad (24)$$

La emitancia y la absortancia se pueden evaluar a partir de datos de reflejancia.

Cuando requerimos comparar las propiedades absortivas y emisivas de algunos cuerpos, se usa la relación α/ϵ conocida como la selectividad de un cuerpo; la regla es a mayor selectividad mejores propiedades del cuerpo para captar la radiación solar.

En cualquier colector fototérmico, la energía solar debe de 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 puede variar entre:

- 1) 383 K para acondicionamiento de aire

2) 573-673 K para conversión fototérmica a electricidad

3) Hasta 1373 K para conversión fototérmica a electricidad a alta temperatura.

Un receptor ideal sería aquel que absorbiera la energía solar incidente ($\lambda < 3 \mu\text{m}$) y tener una $\alpha_s = 1$ (absortancia solar) no debiendo emitir radiación en el infrarrojo ($\lambda > 3 \mu\text{m}$) así que la emitancia total ϵ_t a la temperatura de operación debe ser igual a 0 [1].

En el siguiente capítulo definiremos más detalladamente estas dos propiedades ópticas así como los medios utilizados para su medición.

CAPITULO 2. EMITANCIA Y ABSORTANCIA

En el capítulo anterior hicimos mención de las dos propiedades ópticas muy importantes en los captadores solares y en especial de superficies selectivas que son la absortancia y emitancia. En esta parte del trabajo mencionaremos su significado y utilidad así como el instrumental usado para su medición.

2.1 ABSORTANCIA

Podemos definir la absortancia como la cantidad de energía radiante que un cuerpo es capaz de absorber, para fines prácticos es una fracción de la energía que se capta y es útil para procesos térmicos. La absortancia depende de las propiedades de los cuerpos así como de la temperatura. La variable para definir absortancia es α .

En nuestro caso deseamos que la superficie selectiva sea capaz de absorber energía radiante con longitudes de onda en el espectro visible. Para buenos diseños y fabricación de colectores solares se

recomienda que el intervalo de α sea de 0.90 a 0.99.

MEDICION

El instrumento utilizado para la medición de la absortancia fue un alfatómetro modelo 1A de la DAS (Devices and Services) [5].

El alfatómetro 1A es un detector de calor en miniatura (es decir, es una termopila), diseñado especialmente para facilitar las mediciones de la reflectancia, absortancia y transmitancia.

Este detector es ideal para mediciones de insolación y reflexión de radiación solar.

El detector consta de una tablilla que nos permite realizar mediciones de las propiedades solares a muestras con longitudes de 0.20 a 0.30 m. Para facilitar las mediciones se recomienda colocar la tablilla en un tripie para lograr inclinarla y obtener el ángulo de incidencia deseado. Los valores se obtienen a través de un voltímetro.

Las mediciones que hacemos con este aparato son de reflectancia ρ que es la relación de la energía reflejada a la incidente

$$\rho = \frac{\text{Voltaje reflejado leído}}{\text{Voltaje incidente leído}} \quad (25)$$

La absortancia α , se determina por la resta de ρ a 1, por lo tanto

$$\alpha = 1 - \rho \quad (26)$$

nos indica la fracción de energía no reflejada de una superficie opaca (es decir la fracción absorbida).

El procedimiento para hacer las mediciones es el siguiente:

- 1.- Se coloca la tablilla de frente al sol y sobre el tripie logrando un ángulo de incidencia de la energía de 25°.
- 2.- Sobre la tablilla colocamos una placa negra que sirvió como patrón y con la cual calibramos el aparato, que es una termopila. Se sujeta la

placa por medio de tornillos.

3.- El detector de calor es conectado al dispositivo de lectura y se ajusta a una distancia entre él y la placa negra de 0.025 a 0.030 m. Primero colocamos la termopila de frente al sol y ajustamos a 1 el voltímetro, posteriormente rotamos 180° el detector de frente a la muestra, la lectura leída menos uno da el valor de la absortancia, para el caso de la placa negra α tiene un valor de 0.96-0.97. Debemos esperar de 60 a 90 s para que el voltaje leído se estabilice (Fig. 5A).

4.- Para hacer las mediciones de nuestra muestra bajamos el detector a una distancia de 0.010 a 0.020 m entre este y la muestra; posteriormente se ajusta a 1 el voltímetro, rotamos el detector y leemos el valor de ρ de la muestra y el valor de α se obtiene de $1 - \rho$ (Fig. 5B).

El voltaje leído es proporcional a la radiación solar incidente en la muestra. Las lecturas leídas pueden variar entre ± 0.01 unidades, debido a vientos ocasionales.

2.2 EMITANCIA

La emitancia es un promedio de la relación de la emisión de radiación infrarroja de un cuerpo real a la emisión de radiación de un cuerpo negro a la misma temperatura. Podemos considerar a la emitancia, hablando de colectores solares, como pérdidas de energía radiante lo que nos permite afirmar que de la fracción de energía absorbida por un colector parte de ella es emitida y otra tanta es reflejada. La variable que definirá a la emitancia es ϵ .

MEDICION

El dispositivo utilizado es un emisómetro modelo AE el cual tiene

forma de lámpara [5].

La parte detectora del dispositivo es calentada a 360 K, así que las muestras a estudiar no deben ser calentadas, el detector sólo responde a la transferencia de calor radiante y se diseñó para tener una salida de voltaje (al igual que el alfatómetro) lineal con la emitancia.

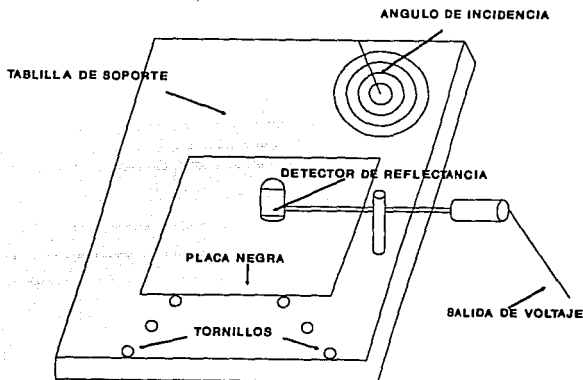


Fig. 5-A Detector de radiación de frente al sol.

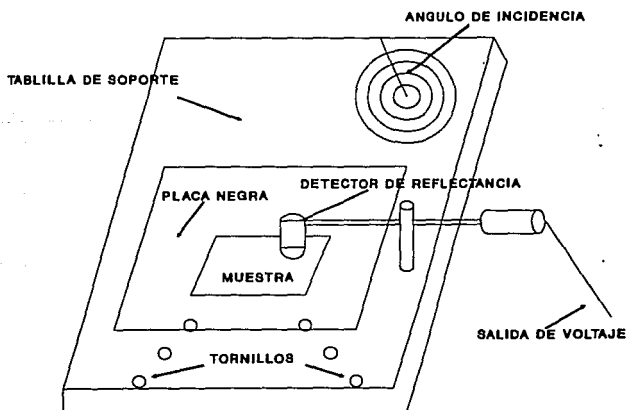


Fig. 5-B Detector de radiación de frente a la muestra.

El detector de radiación que es una termopila diferencial, se calibra con dos superficies patrón circulares de aluminio y pintura negra, cuyas emitancias son 0.06 y 0.88 respectivamente.

Esta combinación además asegura una respuesta constante a longitudes de onda térmicas de 0.03 a 0.30 μm .

El detector tiene una desviación de ± 0.01 unidades de emitancia.

El procedimiento para utilizar el dispositivo es el siguiente :

- 1.- Se calienta el detector por espacio de 1800 s.
- 2.- Posterior a esto, colocamos las dos placas patrón en una parrilla negra y con el detector colocado sobre ellas medimos el voltaje generado a la placa de aluminio con $\epsilon = 0.06$ y con la de pintura negra $\epsilon = 0.88$ como se indica en la fig. 6.

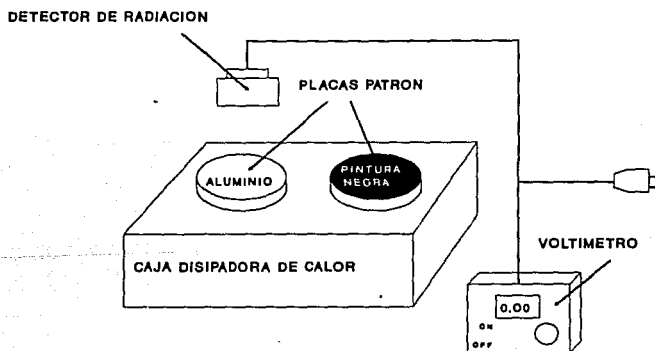


Fig. 6 Emisómetro.

3.- Después de calibrar el dispositivo colocamos agua destilada en el lugar destinado a la muestra y medimos hasta estabilizar durante 90 s y asegurar así una mejor medición.

4.- Quitamos la muestra problema y colocamos otra.

CAPITULO 3. SUPERFICIES SELECTIVAS

3.1 GENERALIDADES

La parte que a menudo resulta ser la más costosa en un sistema de conversión de energía fototérmica lo constituyen los colectores solares. Por lo tanto, para que un colector sea lo más eficiente desde el punto de vista térmico, se requiere que absorba la mayor cantidad de radiación en el espectro solar y emita la mínima posible a mayores longitudes de onda. Esto se puede lograr debido a que el 96% de la radiación solar incidente se encuentra distribuida en longitudes de onda menores de $2.5 \mu\text{m}$ y que el 99% de la radiación emitida por un cuerpo negro o gris que opera hasta una temperatura de 573 K se encuentra distribuida en longitudes de onda mayores que $2.5 \mu\text{m}$. La superficie selectiva se comporta como un filtro de reflexión esto implica que debe tener una alta absortancia, y como consecuencia no debe de ser reflejante, en el intervalo de 0.3 a $2.5 \mu\text{m}$ y una emitancia

monocromática muy baja en el infrarrojo, es decir que a longitudes mayores de $2.5 \mu\text{m}$ debe comportarse como un reflector perfecto. Así la fig. 7 muestra las características espectrales de una superficie selectiva ideal, con una reflectancia uniforme de 0.05 por debajo de $2.5 \mu\text{m}$ y 0.95 por encima de esta misma longitud de onda, podemos denominar a este punto de transición igual a $2.5 \mu\text{m}$ como la longitud de onda crítica (λ_c). Para aplicaciones en que la temperatura sea hasta de 573 K el punto de transición entre la absorción y la reflexión ocurre alrededor de $2.5 \mu\text{m}$. Sin embargo, este punto se mueve hacia menores longitudes de onda a medida que la temperatura de operación del colector aumenta.

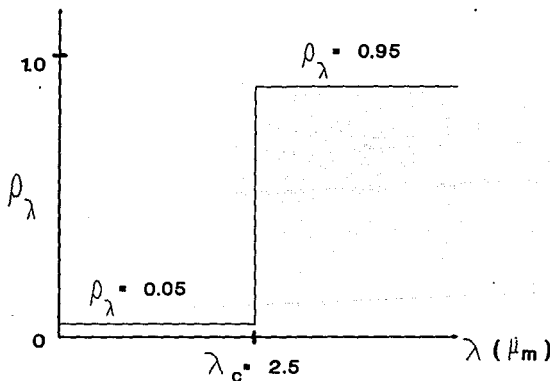


Fig. 7 Reflectancia para una superficie selectiva ideal.

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

que λ_c .

En general con este tipo de gráficas se puede visualizar en que longitud de onda se lleva a cabo la transición de absorber o reflejar. En realidad no hay superficies con una longitud de onda crítica bien definida. En la fig. 8 se muestra el comportamiento real de la reflectancia con respecto a la longitud de onda de 0.4 a 20 μm para algunas superficies selectivas. Como se mencionó no hay una λ_c característica y generalmente el cambio para una superficie selectiva es de 2 a 3 μm .

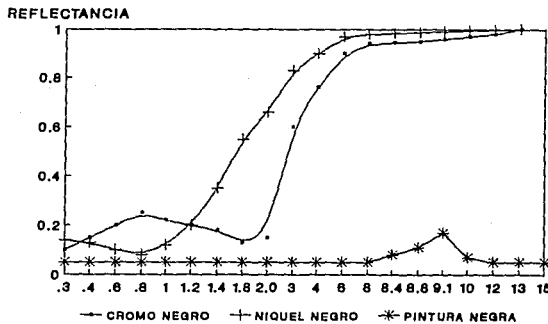


Fig. 8 Comportamiento real de la reflectancia para superficies selectivas.

Dado que sólo las superficies con alta conductividad térmica tienen una emitancia térmica baja, la base para cualquier superficie selectiva de baja emitancia en el infrarrojo debe ser usualmente metálica. Así un plástico o un vidrio debe ser primero metalizado.

Lo anterior conduce a tres tipos fundamentales de superficies selectivas :

a) Cuando se aplica adicionalmente a la base una película delgada que

absorba la radiación solar y transmite la infrarroja.

b) Cuando la superficie metálica se convierte químicamente en un compuesto que contenga las propiedades del tipo (a).

c) Cuando la topología de la superficie se ajusta para lograr las propiedades ópticas deseadas. Por ejemplo, una simple superficie lisa con corrugación en forma de V, puede diseñarse para que la radiación solar incidente experimente sólo dos reflexiones antes de salir de la V. Puede demostrarse que este sólo fenómeno incrementa la absorptancia efectiva α_e a un valor de $1-\rho^2 = 1-(1-\alpha)^2$, en donde α es una absorptancia media de la superficie. Si α tiene un valor bajo, por ejemplo 0.8, la V incrementa la absorptancia hasta un valor efectivo igual a 0.96; también debe indicarse que la emitancia efectiva se incrementa por un factor de 2. La fig. 9 ilustra las múltiples absorpciones que se obtienen con varios ángulos de incidencia de la radiación solar cuando las V's tienen un ángulo de 30° [2].

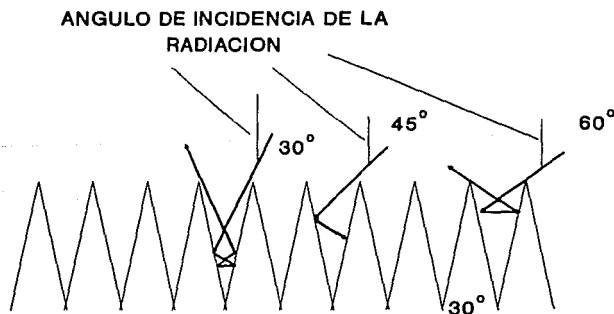


Fig. 9 Comportamiento de la radiación incidente en una superficie con corrugaciones en V.

Se trabajó en esta tesis con superficies del tipo (a) solamente.

3.2 TECNICAS PARA LA FABRICACION DE SUPERFICIES SELECTIVAS

Existen gran variedad de superficies selectivas teniendo cada una de ellas sus propiedades ópticas y mecánicas y estabilidad térmica. Cada una tiene también su costo de obtención.

La variedad de técnicas para formar superficies absorbentes selectivas son:

A. Materiales intrínsecos. Son sustancias que tienen la selectividad deseada de modo natural sin la necesidad de ningún otro material que modifique su comportamiento respecto a la longitud de onda. El carburo de hafnio es una muestra de este tipo ya que en forma natural tiene $\epsilon = 0.1$ y $\alpha_{\lambda} = 0.7$. Sin embargo el empleo de este material como superficie selectiva requeriría aumentar α_{λ} para que fuera más eficiente su selectividad. Otros materiales selectivos naturales son : el SnO_2 , In_2O_3 y LaB_6 .

B. Apilamientos en tándem. Se forman con dos materiales ópticamente activos combinados en dos capas discretas para obtener el efecto óptico neto deseado, como se ve en la fig. 10. Las pilas tándem cubren un amplio margen de recubrimientos selectivos comprendiendo desde los muy sencillos hasta los muy complejos que tienen muchas capas, pero funcionalmente actúan como una sólo capa tándem. Los recubrimientos selectivos de esta categoría se pueden obtener por calentamiento al aire (oxidación térmica), deposición química de vapor, deposición electroquímica, ahumado, pintado y evaporación al vacío.

Una forma muy sencilla de superficie selectiva en tándem puede construirse mediante un ahumado ligero de la superficie especular. El problema básico de esas superficies selectivas es que son muy frágiles, adhiriéndose las partículas de carbono sólo débilmente a la superficie metálica. La presencia de un adhesivo como el polietileno, puede

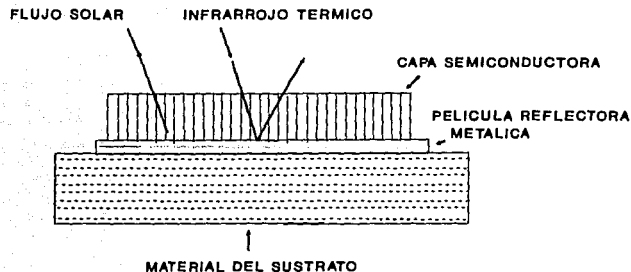


Fig. 10 Concepto básico de un apilamiento en tandem compuesta de un semiconductor para la capa absorbente solar y una película metálica base para obtener una alta reflectancia en el IR, en donde el semiconductor resulta transparente.

proporcionar adherencia, pero contribuye negativamente por su opacidad.

Los metales oxidados son recubrimientos selectivos sencillos de obtener.

Otros recubrimientos de tándem son silicio depositado por deposición química sobre aluminio y silicio/germanio sobre plata [6], sulfuro de plomo sobre aluminio [7] y óxido de estaño/óxido de indio sobre silicio [8].

C. Apilamiento de interferencia. Estas superficies producen los efectos ópticos deseados mediante interferencias ópticas entre capas alternadas de metal y dieléctricos. El efecto es el resultado neto de una multiplicidad de pasos a través de la parte dieléctrica de la pila comprendida entre las dos superficies reflectoras, siendo la superior parcialmente transparente. Se necesita un ajuste cuidadoso de los espesores de las capas y de la variación de las constantes ópticas con la longitud de onda para obtener una superficie selectiva de banda

amplia suficientemente buena. En la fig. 11 se muestra el concepto básico correspondiente a esta clase de pila. Entre la diversidad de pilas de este tipo se podrían citar las siguientes : cobre negro obtenido por el depósito de gotas de óxido de cobre sobre aluminio anodizado y por la oxidación de cobre con acabado espejo usando una disolución de 2:1 de NaOH y NaClO_2 ; níquel negro brillante sobre sustratos de cobre y con capas de sulfuro de zinc [9]; molibdeno alternado con Al_2O_3 ó CeO; cromo negro y cobalto negro.

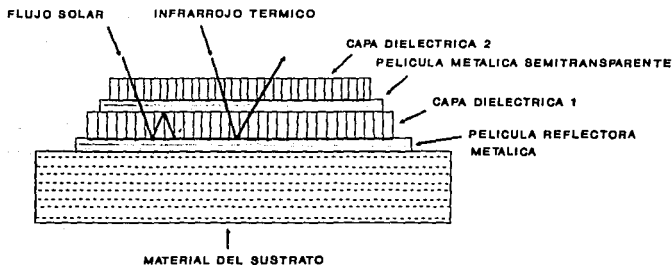


Fig. 11 Concepto básico de una pila de interferencia de cuatro capas compuesta por dos capas de cuarto de onda de un material dieléctrico separadas por una película metálica fina y semitransparente. Las capas dieléctricas no necesitan tener ninguna absorción intrínseca en la región espectral solar.

D. 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 la radiación de longitud de onda mayor la superficie radía 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. Ejemplo de estas superficies son:

- 1) Superficies en forma de red de alambre.
- 2) Acabados en forma de V.
- 3) Superficies ásperas formadas por varios depósitos.

Por otro lado tenemos ejemplos de superficies atrapantes:

- 1) Superficies de óxidos de cobre formadas por conversión química de una superficie de cobre.
- 2) Depósitos al vacío de sulfuro de plomo.
- 3) Evaporación gaseosa de germanio.
- 4) Acabado químico de silicio para formar silicio negro.

E. Dispersión de metales en metales. Cuando se preparan precipitados de metales con impurezas se pueden obtener absorciones de banda amplia. Una dispersión de gotitas de vanadio, calcio ó niobio en cobre produce una amplia resonancia en la región visible del espectro. Se ha desarrollado [10] un negro comercial en el que pequeños porcentajes de óxido originan el aumento de la absorción en la zona visible sin afectar las del infrarrojo. El recubrimiento tiene la fórmula siguiente :

MATERIAL	PORCENTAJE EN PESO, EN SOLUCION	PORCENTAJE EN PESO, EN LA PELICULA
Au	8.630	89.5
Rh	0.039	0.4
Bi_2O_3	0.430	4.5
Cr_2O_3	0.020	0.2
SiO_2	0.167	1.7
BaO	0.360	3.7

Este recubrimiento se aplica como una disolución organometálica y

se calienta a 573-873 K para obtener el recubrimiento final. La parte orgánica de las disoluciones está basada en carboxilatos, alcoholatos o mercaptanos. La relación entre la composición de la disolución y el comportamiento óptico es totalmente empírica.

Hay un gran número de formas de preparar recubrimientos absorbentes solares. Las técnicas de preparación y propiedades de algunos de estos recubrimientos son resumidos en la tabla 1 [11].

3.3 PROPIEDADES DE UNA SUPERFICIE SELECTIVA

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

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 aumente con la temperatura.

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

3.4 EMPLEO DE LAS SUPERFICIES SELECTIVAS EN CAPTADORES SOLARES

Para la evaluación cuantitativa de captadores solares de placas

Tabla 1.- Preparación y propiedades de algunas superficies selectivas.

MATERIAL	TÉCNICA DE FABRICACIÓN	α	c (BAJA T)	c (ALTA T)	ESTABILIDAD
Germanio	Evaporación de gas	0.91	0.2(433)	0.5(623)	-----
	Evaporación al vacío	0.61	0.54(513)	-----	-----
Silicio	Evaporación al vacío	0.75	-----	0.08(573)	> 573
Be + 1%Cu	Anodizado	0.91	-----	0.3(823)	-----
Aluminio	Anodizado	0.96	-----	0.98(623)	< 623
PbS	Depósito al vacío	0.98	0.2(513)	0.3(573)	> 573
Cu ₂ S	Conversión	0.79	0.2(473)	-----	-----
NiS-ZnS	Electrodepósito	0.88	0.1(373)	0.16(573)	< 493
Cr _x O _y	Pintura	0.98	0.92(473)	0.9(1173)	> 1173
	Electrodepósito	0.95	0.1(373)	0.2(623)	-----
Cr ₂ O ₃ +Co	Rocío de plasma	0.90	-----	0.5(1073)	> 1073
CuO-Cu ₂ O	Conversión química	0.91	0.16(363)	0.4(473)	< 473
Co ₃ O ₄	Óxidos Térmicos	0.90	0.3(413)	-----	> 1273
Al ₂ O ₃ -Mo -Al ₂ O ₃	Evaporación al vacío	0.85	0.34(373)	0.4(623)	< 1173
SiO-Cr -SiO	Evaporación al vacío	0.88	0.10	-----	< 723
MgF -Sn	Evaporación al vacío	0.95	0.15(373)	-----	-----

planas o de enfoque, se puede considerar el modelo simplificado de la fig. 12. La superficie del captador consiste en una placa plana, colocada normal a la dirección de los rayos solares [12]. Para el análisis se supone que la temperatura del captador es uniforme y

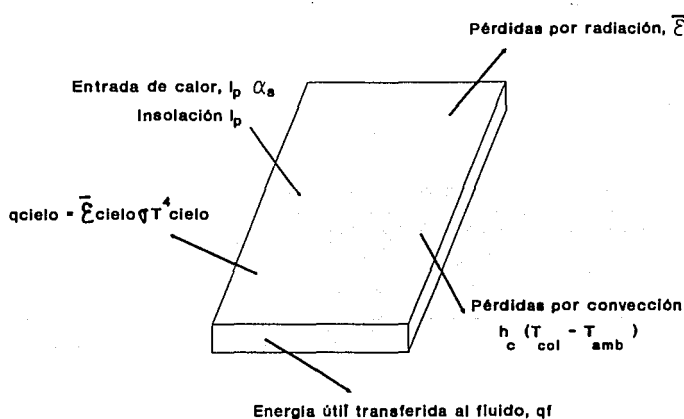


Fig. 12 Balance de energía en un colector plano.

constante, y que la energía útil se extrae de la parte trasera de la superficie mediante un fluido en circulación. Un balance de energía por unidad de área tiene la siguiente forma [13]

$$\bar{\alpha}_s \bar{I}_p = \bar{\epsilon}_1 T_{col}^4 \sigma + h_c (T_{col} - T_{amb}) + q_f - \bar{\epsilon}_{cielo} \sigma T_{col}^4 \quad (27)$$

donde

$\bar{\alpha}_s$ = absortancia solar, la fracción de la radiación solar incidente absorbida por una sustancia

\bar{I}_p = insolación o radiación solar global recibida por el colector,
 W / m^2

$\bar{\epsilon}_1$ = emitancia de la superficie, es el promedio de la relación de la

emisión de radiación infrarroja de un cuerpo real a la emisión de radiación de un cuerpo negro a la misma temperatura

$$\sigma = \text{constante de Stefan-Boltzmann} = 5.6697 * 10^{-8} \text{ W / m}^2 \text{ K}^4$$

$$T_{\text{col}} = \text{temperatura de la superficie del colector, K}$$

$$h_c = \text{coeficiente de transferencia de calor por convección, W / m}^2 \text{ K}$$

$$T_{\text{amb}} = \text{temperatura del medio ambiente, K}$$

$$q_f = \text{energía captada por el fluido, W / m}^2$$

$$\epsilon_{\text{cielo}} = \text{emitancia superficial de radiación infrarroja proveniente del cielo}$$

Debido a que el valor de un captador depende de su capacidad para captar y retener la mayor parte de insolación posible, la eficiencia del colector se puede definir como la relación de energía captada q_f a la radiación solar global o directa recibida, I_p , esto es la relación de rendimiento solar a insolación

$$\eta = \frac{q_f}{I_p} \quad (28)$$

combinando las ecuaciones (28) y (29) obtenemos

$$\eta = \bar{\alpha}_s - \frac{\bar{\epsilon}_1 T_{\text{col}}^4 \sigma}{I_p} - \frac{h_c (T_{\text{col}} - T_{\text{amb}})}{I_p} + \frac{\bar{\epsilon}_{\text{cielo}} \sigma T_{\text{col}}^4}{I_p} \quad (29)$$

La ecuación (29) indica que la eficiencia del captador aumenta si la absorptancia $\bar{\alpha}_s$ aumenta o si el coeficiente de transferencia de calor por convección h_c disminuye o la emitancia $\bar{\epsilon}_1$ disminuye.

La eficiencia máxima se alcanza cuando la $\bar{\epsilon}_1$ o la h_c tienden a cero. Una superficie selectiva será aquella para la cual $\bar{\alpha}_s$ es diferente a $\bar{\epsilon}_1$ ($\bar{\alpha}_s > \bar{\epsilon}_1$ para la mayoría de aplicaciones de energía solar), mientras que una superficie no selectiva es aquella en que $\bar{\alpha}_s = \bar{\epsilon}_1$.

La ecuación (29) puede emplearse para comparar propiedades de superficies selectivas con no selectivas. Si I_p y T_{amb} se especifican, las eficiencias del captador pueden representarse graficamente para diferentes temperaturas. A presión atmosférica y teniendo aire como fluido alrededor del colector, se ha encontrado que para convección natural [14]

$$h_c = 1.5 (T_{col} - T_{amb})^{1/3} \quad (30)$$

Si el captador no tiene cubierta de vidrio, el coeficiente de transferencia de calor por convección forzada es importante. Por medio de estas relaciones podemos comparar películas de diversas superficies selectivas. Considerando las siguientes características de radiación podemos construir una gráfica de η contra T de operación con películas de óxido de cobalto, cromo negro y ebonol, además de pintura negra.

Considerando que a la ciudad de México llega un promedio anual de $200 \text{ W} / \text{m}^2$ entonces durante cuatro horas alrededor del mediodía se tiene un promedio de $50 \text{ cal} / \text{cm}^2 \text{ h}$ ó $581 \text{ W} / \text{m}^2$ con una temperatura ambiente de $20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$ y una temperatura de cielo de $-7^\circ\text{C} = 266 \text{ K}$. Con estos datos se estimaron los valores de eficiencia que aparecen en las figs. 13, 14 y 15 con las siguientes propiedades ópticas ϵ y α para las superficies selectivas y para los siguientes casos:

superficie selectiva	emitancia	absortancia
cobalto negro (1)	0.18	0.93
cromo negro (2)	0.20	0.92
ebonol (3)	0.21	0.90
pintura negra (4)	0.90	0.90

a) $581 \text{ W} / \text{m}^2$ fig. 13.

b) Con una radiación incidente de $700 \text{ W} / \text{m}^2$ para regiones en donde la

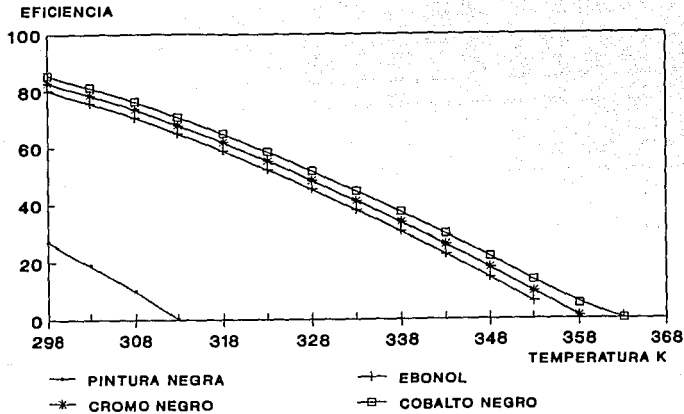


Fig. 13 Eficiencias de un colector plano con radiación incidente de 581 W/m^2 .

insolación es alta 6 para la Ciudad de México en época de primavera y alrededor del mediodía fig. 14.

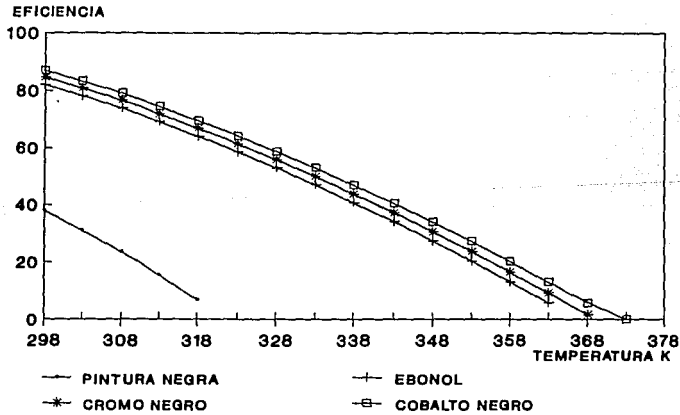


Fig. 14 Eficiencias de un colector plano con radiación incidente de 700 W/m^2 .

c) En la fig. 15 se muestran eficiencias para un colector plano con flujo de radiación de 900 W / m^2 para regiones de alta insolación durante el año ó para la Ciudad de México con días despejados en verano y alrededor del mediodía.

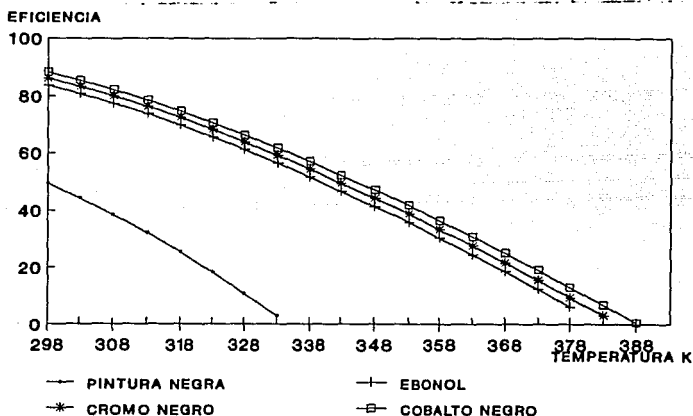


Fig. 15 Eficiencias de un colector plano con incidencia de radiación de 900 W/m^2 .

En todas estas gráficas se observa que la película que tiene una mayor eficiencia es la de cobalto negro, éstas eficiencias pueden mejorar si se evitan las pérdidas por convección al envolver el absorbedor en tubo de vidrio a presiones muy bajas.

Después de mencionar una de las razones del uso de una superficie selectiva en un colector plano mencionaremos la razón de su uso en un colector formado por espejos cilíndrico-parabólicos para esto nos apoyaremos en un balance de energía para dichos espejos, con una apertura de 0.025 m y un tubo absorbedor cilíndrico recubierto con ó sin superficie selectiva de cobalto negro, cromo negro, ebonol y/o pintura negra. El diámetro del tubo es de 0.032 m , suponiendo el modelo

simplificado de la fig. 16 con los siguientes datos (α y c se refieren a valores de la superficie selectiva utilizada) .

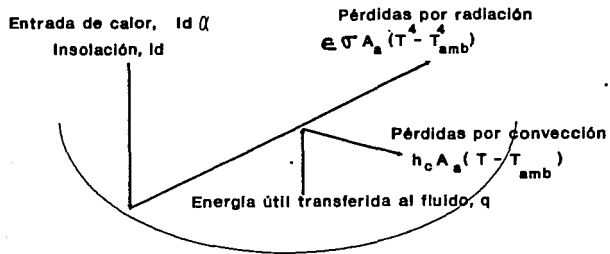


Fig. 16 Colector de enfoque
(Factores que intervienen en el balance de energía para captadores solares).

- Radiación solar directa en la ciudad de México: $700 \text{ W} / \text{m}^2$ (promedio)
 - reflejancia de los espejos, fracción de energía incidente en los espejos que se refleja hacia el tubo absorbedor = $\rho = 0.85$
 - factor de forma , fracción de radiación incidente en el plano de captación dirigida al absorbedor = $\gamma = 0.9$
 - transmitancia, 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, $A_s = \pi dL = 0.0996 \text{ m}^2$
 - relación de la apertura al área del absorbedor $A_0 / A_s = 25 (2.5/0.0996)$
 - absortancia, fracción de energía incidente que absorbe el tubo depende de la superficie selectiva a utilizar
 - emitancia, fracción de energía incidente que emite el tubo absorbedor
- Para colectores cilindrico-parabólicos con absorbedor cilindrico el balance de energía esta dado por [15]

$$q = (I_d A_o \rho \tau \gamma \alpha) - (h_c A_a (T - T_{amb})) - (\epsilon A_a \sigma (T - T_{amb})) \quad (31)$$

donde

I_d = radiación directa

ρ = reflectancia

α = absorptancia de la superficie selectiva

γ = factor de forma

τ = transmitancia del vidrio pyrex

A_a = área del absorbedor por metro lineal, m^2

A_o / A_a = relación de área efectiva de la abertura al área del absorbedor

c = emitancia de la superficie selectiva

T = temperatura del absorbedor, K

T_{amb} = temperatura ambiente, 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 siguiente ecuación

$$\eta = \frac{100 q}{I_d A_o} = \rho \tau \gamma \alpha - h_c \frac{A_a}{A_o I_d} (T - T_{amb}) - \sigma \epsilon A_a (T^4 - T_{amb}^4) \quad (32)$$

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

Por medio de las ecuaciones (30) y (31) se pueden calcular las eficiencias para una superficie selectiva en función de la temperatura.

La fig. 17 muestra las eficiencias en función de la temperatura para las superficies selectivas mencionadas en el colector plano.

Como se puede observar la eficiencia teórica del cobalto negro sobre las otras superficies selectivas es mayor. Esto permite utilizar el cobalto negro en procesos a alta temperatura.

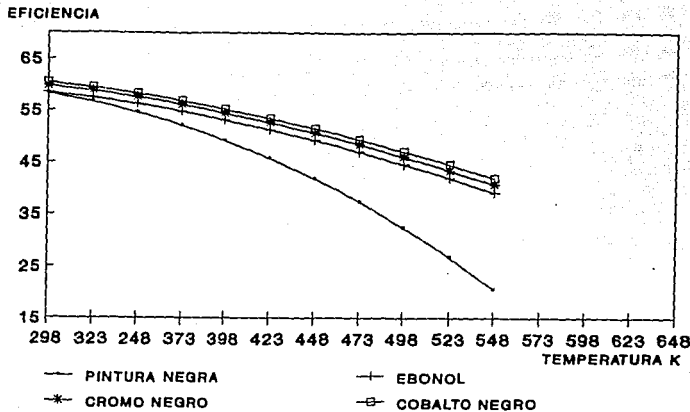


Fig. 17 Eficiencias de un colector de enfoque.

3.5 UTILIDAD

En la práctica las superficies selectivas se caracterizan por un coeficiente de selectividad definido como

$$S = \frac{\alpha}{\epsilon} \quad (33)$$

Una buena superficie selectiva es aquella con valores de S superiores a 4.5 [16]. En la tabla 2 se indican valores de la emitancia hemisférica total, ϵ , para varios materiales a diferentes temperaturas y en la tabla 3 se muestran valores de ϵ en la región del infrarrojo y α para el espectro solar, también para diversos materiales a diferentes temperaturas [17].

Por lo tanto la importancia de las propiedades ópticas α y ϵ radica en que su relación nos proporciona la selectividad de una superficie selectiva; la regla indica que a mayor selectividad mejores son las propiedades del cuerpo para captar la radiación solar.

La relación es importante debido a que su valor nos permitira

afirmar la factibilidad de fabricación de una superficie selectiva a mayor escala con los beneficios económicos y sociales correspondientes.

En este caso nuestro trabajo se enfoca a placas pequeñas pero el siguiente paso sería la fabricación de tubos con recubrimiento de superficie selectiva de cobalto negro.

Tabla 2.- Emitancia hemiesférica total a distintas temperaturas.

SUPERFICIE	TEMPERATURA (K)	ϵ
Aluminio pulido	366	0.050
Cromo pulido	423	0.058
Cobre pulido	293	0.030
ligeramente pulido	293	0.037
oxidado	404	0.760
Oro pulido	403	0.018
Hierro	673	0.022
pulido	367	0.060
oxidado	366	0.610
Niquel pulido mate	373	0.041
pulido	373	0.045
Latón pulido	311	0.050
oxidado	311	0.460
Pintura blanca	373	0.925
Pintura roja	373	0.930
Marmol blanco	311	0.950
Papel	368	0.920
Arena	311	0.830
Agua (0.1 mm de espesor ó más)	311	0.960

Tabla 3.- Emitancia infrarroja y absorptancia en el espectro solar de algunas superficies.

SUPERFICIE	ϵ_{ir}/T ($^{\circ}K$)	ϵ
Aluminio puro	0.102/573, 0.130/773, 0.113/873	0.09-0.10
anodizado	0.842/296, 0.720/484, 0.669/574	0.12-0.16
Cromo	0.290/722, 0.355/905, 0.435/1072	0.415
Cobre pulido	0.041/338, 0.036/463, 0.039/803	0.350
Oro	0.025/275, 0.040/468, 0.048/668	0.20-0.23
Hierro	0.071/199, 0.110/468, 0.175/668	0.440
Niquel	0.100/310, 0.100/468, 0.120/668	0.36-0.43
Pintura negra mate	0.981/240, 0.981/462	0.980
blanca (ZnO)	0.929/295, 0.926/478, 0.889/646	0.12-0.18

CAPITULO 4. COBALTO NEGRO

4.1 ANTECEDENTES

En el Instituto de Ingeniería se han fabricado varias superficies selectivas como el níquel negro, ebonol y cromo negro [18].

De las primeras superficies estudiadas y fabricadas fue el ebonol (cobre negro), esta se utilizó originalmente en los calentadores solares de agua para su uso doméstico y en la actualidad es usada por la mayoría de los fabricantes de esos equipos. Las características del ebonol son : $\epsilon = 0.15$ (a una temperatura de 293 K), $\alpha = 0.91$, temperatura máxima de operación 423 y su obtención es por baño químico.

Posteriormente se iniciaron los primeros trabajos para la conversión de energía solar a energía eléctrica y como las temperaturas de operación nominales sobrepasaban los 473 K, y no era posible usar el ebonol, se buscó como obtener otra superficie selectiva siendo, elegido el cromo negro.

Las características del cromo negro son : $\epsilon = 0.1-0.20$, $\alpha = 0.92$, temperatura máxima de operación 523 K y su obtención también es por baño químico [19].

El cromo negro fabricado tenía una gran estabilidad térmica y a la corrosión por lo que fue una de las superficies selectivas más usadas en la década pasada.

El sustrato base utilizado para depositar ambas superficies fue el cobre y en el caso del cromo negro se realizó previamente un niquelado sobre cobre para disminuir la emitancia. Como en el caso de ebonol, el cromo negro tiene una cierta temperatura máxima de operación por lo que si deseamos trabajar a temperaturas mayores de 600 K debemos utilizar otra superficie selectiva.

La investigación y desarrollo sobre la conversión de energía solar a energía eléctrica ha dado como resultado el uso de dispositivos o procesos que operan a temperaturas cada vez mayores con el fin de elevar las eficiencias térmicas. Por ejemplo el concentrador cilíndrico-parabólico llega a trabajar a temperaturas de 673 K, el concentrador paraboloide de revolución a 873 K, los heliostatos del sistema de torre central a 973 K y otros como los hornos solares a temperaturas mayores de 1273 K. Tomando en cuenta esas temperaturas se ha visto la necesidad de obtener otra superficie selectiva ya que el cromo negro no serviría en esos casos. Una superficie selectiva que resiste temperaturas del orden de los 873 K es el cobalto negro.

El cobalto negro se incluye dentro de la categoría de 'superficies selectivas preparadas mediante apilamiento de interferencia. Se conoce que puede ser estable hasta temperaturas de 923 K y tener valores de absorptancia/emisividad de 0.9/0.22, dependiendo de la forma en que se le obtenga. Se puede adelantar que la alta temperatura a la que se le

puede someter va a ocasionar algunos requerimientos distintos a los del ebonol y cromo negro.

4.2 REQUERIMIENTOS DE LA SUPERFICIE SELECTIVA

Si la superficie va a considerarse estable a los niveles de temperatura mencionados eso significa que debe mantener su estructura física, retener alta absorción y baja emisión y resistir la oxidación ya que esta aumenta la emisión. La película de cobalto que se deposita sobre el sustrato se considera transparente para el paso de oxígeno (del aire) lo que aunado a la alta temperatura produce una rápida oxidación del sustrato base. Es necesario entonces recubrir al sustrato con una capa metálica de un metal noble no oxidante que impida el paso del oxígeno. Ahora bien, previendo la eventualidad de que el metal noble se difunda hacia el sustrato es necesario colocar una barrera contra esa difusión.

Sustrato. Existen varios sustratos que pueden usarse a las temperaturas mencionadas, la elección final dependerá más que nada del fluido que se usará para la transferencia de calor. El metal más recomendado es acero inoxidable 304 que tiene excelentes propiedades mecánicas y soporta una amplia gama de fluidos orgánicos e inorgánicos. Otro metal es el incoloy 800. El acero dulce también podría usarse aunque su especificación es cuando se maneja aceite mineral como fluido de transferencia de calor.

Barrera contra la difusión. Algún óxido refractario químicamente inerte puede usarse como barrera contra la difusión del material emisor hacia el sustrato base. Sin embargo es más práctico formar una capa de óxido in situ por la oxidación del metal base en hornos a temperatura elevada. Por ejemplo, el acero inoxidable se expone en un horno con

aire a 923-1223 K durante 900-1800 s [20] formándose la barrera deseada. La oxidación por 1800 s a la temperatura más alta produce una capa de óxido más gruesa que tiene la ventaja de tener una superficie más rugosa. Ya que la capa emisora y la absorbedora siguen el contorno de la capa de óxido, la morfología de la superficie del óxido más grueso es mejor para atrapar la radiación solar incidente. Sin embargo la capa de óxido gruesa tiene la desventaja de contener huecos más grandes que podrían astillarse. Se recomienda entonces oxidar durante 900 s.

Capa emisora. Debe ser estable contra la oxidación y químicamente estable contra la reacción con el óxido de la barrera y la capa selectiva. Además la capa emisora debe ser estable térmicamente contra la fusión, evaporación o coagulación. Se han usado oro, plata, platino y níquel. El oro y la plata tiene puntos de fusión de 1336 K y 1233 K, respectivamente, mientras que el níquel y el platino lo tienen más elevado : 1725 K y 2028 K, respectivamente. El oro y la plata sufrirán los efectos de la tensión superficial que ocasionará rompimiento y aglomeración, por la cercanía de la temperatura de operación (923 K) con las de su punto de fusión. Para evitar esos efectos se requieren depósitos muy gruesos (1 a 3 μm). La ventaja de los dos reflectores mencionados es de que pueden depositarse por la descomposición en caliente de un organometálico mientras que el níquel se deposita por electrólisis y el platino por evaporación al vacío, procesos que son caros, aunque las propiedades son mejores.

4.3 METODOS DE OBTENCION

El sustrato elegido es tratado para depositarle la capa de óxido y después la capa del metal emisor. Con esto se encuentra listo para que se le deposite la capa absorbedora.

Un método para formar el absorbedor es la descomposición térmica de un compuesto metálico [21] produciendo el óxido de cobalto Co_3O_4 . Este se obtiene rociando una solución acuosa u orgánica (alcohol etílico) de nitrato de cobalto sobre el sustrato a elevada temperatura (473-573 K) con una fuerte producción de vapor que da como resultado una estructura abierta con una razón máxima absorción/espesor. Otro procedimiento [22] es sumergir el sustrato en la solución de nitrato de cobalto y colocarla en un horno a 773 K durante 900 s.

Las piezas de hierro galvanizado y aluminio se pueden recubrir con óxido de cobalto mediante el rocío de soluciones de tiourea y nitrato cobaltoso de diferentes concentraciones [23] sobre los sustratos calientes (403, 423 y 453 K). Se requiere ajustar el rocío a 3.3×10^{-5} l / s con el uso de aire comprimido. Se puede obtener un espesor de película de 0.25 μm por cada 0.010 l de solución rociada. Un análisis de difracción de electrones indica que la película consiste en varios óxidos y sulfuros de cobalto: CoS_4 , Co_4S_3 , Co_6S_5 , Co_2O_3 y Co_3O_4 . Las propiedades ópticas promedio son de 0.87 para α y 0.18 para ϵ , la estabilidad persiste sólo hasta 493 K y el método se considera muy barato [23].

Un segundo método es el depósito de cobalto por oxidación o por electrólisis y después oxidar térmicamente. En esta parte también se incluye la oxidación térmica de sustratos de cobalto. Los sustratos recubiertos con la barrera contra la difusión y de la capa emisora pueden electrorecubrirse con cobalto usando los siguientes procedimientos.

A. Una solución de $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 50 por ciento, NaCl 1.5 por ciento y H_3BO_3 4.5 por ciento, a 313 K y con una densidad de corriente de 500 A / m^2 [24]. La oxidación se efectúa en un horno con aire a 673 K

durante 4 horas. Para sustratos con plata como capa emisora se obtuvieron las siguientes emitancias a 383 K variando con el espesor de Co_3O_4 :

<u>espesor (μm)</u>	<u>emitancia</u>
0.68	0.27
1.20	0.29
1.90	0.3

La absortancia es de alrededor de 0.9 [24].

B. Una solución de $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 0.45 kg/l, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0.045 kg/l y H_3BO_3 0.04 kg/l, en agua desmineralizada [25]. El ácido bórico previene un aumento muy alto del pH y previene la formación de sales básicas o hidróxidos. El sulfato y cloruro de cobalto suministran los iones Co^{2+} y Cl^- , estos últimos necesarios para mejorar la solubilidad de los anodos de cobalto. La oxidación se efectúa a 673 K durante 2 horas. Un aspecto importante es la corrección periódica del pH para mantenerlo en 2.3; las sustancias correctoras usadas son H_2SO_4 ó $\text{Co}(\text{OH})_2$. Dependiendo de las condiciones de trabajo se obtienen mezclas de óxidos: CoO , Co_2O_3 y Co_3O_4 , en proporciones variables que afectan principalmente a la emitancia [25].

C. Una solución de 0.45 kg/l de $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0.033 kg/l de H_3BO_3 y 0.016 kg/l de KCl , trabajando a pH 4, 309 K, 350 A / m^2 y tiempo de 60 a 480 s [26,27]. La oxidación es a 673 K durante 600 a 7200 s. La selectividad requiere control del espesor de óxido. Los tiempos de electrorecubrimiento menores producen espesores más delgados con emitancia más baja, pero con absortancia menor y mejor estabilidad. Además los espesores más delgados serán más fácilmente atacados por la oxidación del sustrato. Con tiempos de 60 s la absortancia es de 0.87 y para 480 s es de 0.98, para sustratos recubiertos con una capa emisora de níquel [27]. Se reporta [27] que muestras con níquel como emisor

tuvieron una variación de 0.12 en la absortancia cuando se sometieron a calentamiento a 773 K durante 66 horas, mientras que a temperaturas menores no hubo variación.

La oxidación de sustratos de cobalto y aleaciones del mismo [28] se puede llevar a cabo en un horno a 1223 K. Se recomienda recocer las muestras en un vacío de 10^{-6} Torr a 1263 K y durante 2 horas para liberar esfuerzo y producir una condición superficial consistente. Las aleaciones pueden ser Co-5%Mn, Co-5%Ni y Co-5%Ti. El espesor de la película de óxido se controla con el tiempo de oxidación y puede variar entre 5-20 s para espesores de 0.0002 a 0.0025 μm . El principal óxido formado es el CoO. En general la absortancia y la emitancia aumentan con el espesor aunque la razón α/c disminuye. La absortancia alcanza un valor límite de 0.81-0.85 y la emitancia de 0.18 dependiendo de la aleación. Los valores de las propiedades para cada aleación y variando con el espesor de la película se pueden mirar en las figs. 18, 19 y 20. Se puede decir que las propiedades de este tipo de superficie son marcadamente distintas a las obtenidas por los otros dos métodos.

El tercero y último método de los encontrados en la literatura consiste en la electrodeposición del cobalto negro sobre sustratos que contienen barrera contra la difusión y capa emisora. Un procedimiento [20] es electrorecubrir con las siguientes condiciones:

Sulfato de cobalto	0.270 kg / l
Cloruro de cobalto	0.037 "
Acido bórico	0.030 "
pH	1.5-4.5
Temperatura	318-333 K
Corriente	400 A / m^2
Agua oxigenada (30%)	100 ml/l

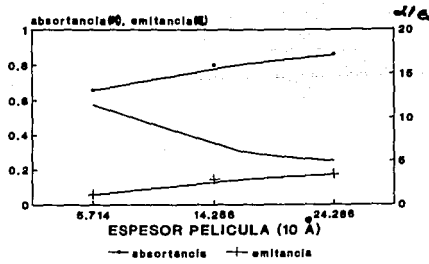


Fig. 18 Efecto del espesor de película sobre las propiedades ópticas de óxidos desarrollados sobre aleaciones de Co-5% Mn.

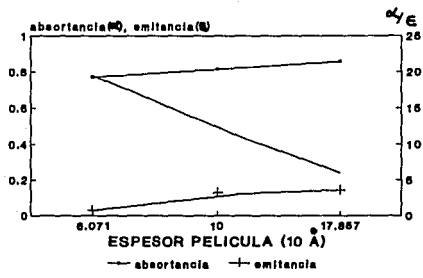


Fig. 19 Efecto del espesor de película sobre las propiedades ópticas de óxidos desarrollados sobre aleaciones de Co-5% Ni.

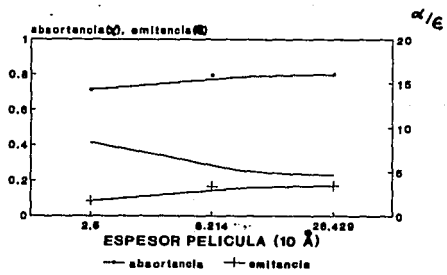


Fig. 20 Efecto del espesor de película sobre las Propiedades ópticas de óxidos desarrollados sobre aleaciones de Co-5% Ti.

Las muestras son secadas en aire a 473 K. Este paso puede sustituirse por el calentamiento en una solución de 0.10 kg / l de persulfato de amonio $\{(NH_4)_2S_2O_8\}$ y 0.050 kg / l de hidróxido de sodio durante 60 s y posterior secado al aire. Con esto se asegura que el óxido final es Co_3O_4 . Una variante [26] es usar el baño con $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ muy diluido, 0.0065 kg / l, 100-1000 A / m^2 , 298 K y tiempos de electrorecubrimiento entre 8-25 s dependiendo de la densidad de corriente. Se usa en este caso $(NH_4)SO_4$ para mejorar las características del depósito.

4.4 PASOS INTERMEDIOS

En los procesos de obtención de la superficie selectiva hay varios pasos intermedios que no se han mencionado. El sustrato requiere limpieza y pulido. La limpieza puede hacerse con agua destilada, detergentes, vapores orgánicos (acetona o tricloroetileno), ultrasonido y electrolíticamente con baños que contienen agentes quelantes [29]. El pulido puede darse manual o mecánicamente usando diferentes trapos y pastas. Una vez limpio el sustrato es sometido a oxidación térmica para la creación de la barrera contra la difusión. Después se vuelve a limpiar y se somete al depósito de la capa emisora que puede ser Ag, Pt o Ni, tal como se dijo. En el caso de Ni se ha usado un baño tipo Watts [29] y para la Ag se ha usado evaporación al vacío [30] aunque también se puede usar descomposición de un organometálico. El siguiente paso intermedio es de nuevo la limpieza antes de cubrir con cobalto utilizando cualquiera de los 3 métodos descritos. Usualmente la pieza ya no es tratada después de haber depositado el cobalto, sin embargo se puede lustrar con un trapo y aceite con fines meramente decorativos. En algunas situaciones se necesita activar la superficie antes de algún

proceso, p. ej. para niquelar o para depositar cobalto por oxidación térmica. Esto se logra sumergiendo la pieza en algún ácido .

CAPITULO 5. TEORIA DEL RECUBRIMIENTO DE SUPERFICIES

Este capítulo ha sido incluido porque el proceso utilizado para la obtención de cobalto negro fue una electrólisis y es conveniente estar familiarizado con ella.

5.1 OBTENCION DEL RECUBRIMIENTO

Los recubrimientos metálicos se obtienen por una variedad de técnicas, muchas de las cuales se aplican también a los no metales y a los plásticos. Por el tonelaje de productos acabados, la electrodeposición está muy por encima de las demás, aunque se han desarrollado técnicas más sofisticadas para unas finalidades específicas, en donde el costo o la calidad tienen más importancia que la propia cantidad [31].

Los métodos de obtención de los recubrimientos metálicos pueden resumirse así: electrodeposición, depósito químico o sin corriente, inmersión en caliente, electroforesis, depósito en vacío y reducción de

óxidos.

5.2 POTENCIALES DE ELECTRODO

El cambio de energía libre que resulta en una reacción química mide la fuerza impulsora de la misma así como la cuantía en la cual puede proseguir hasta agotarse, sin dar una indicación de la velocidad de la reacción. La ecuación de Van't Hoff relaciona el cambio de energía libre ΔG° de una reacción con la constante de equilibrio K_p a presión constante :

$$\Delta G^\circ = -n R T \ln K_p \quad (34)$$

en donde

n = número de moles que intervienen

R = constante de los gases

T = temperatura absoluta

La constante de equilibrio se define como el cociente entre las actividad, a de los productos y la de los reactivos. Por ejemplo:



donde M^{n+} es el ión , e el electrón y M° el metal. Para que la reacción proceda como esta escrita, K ($= a_M / a_{M^{n+}}$) debe ser grande y positiva, lo cual hace que la ΔG sea negativa , es decir sea espontánea.

La diferencia de potencial o potencial eléctrico que hace que se produzca la reacción está relacionado con la energía libre por:

$$\Delta G = - n E F \quad (36)$$

donde n es el número de cargas que intervienen por átomo-gramo, F el Faraday ($= 96,493$ C/equiv.) y E el potencial en voltios. Esta ecuación es una expresión para el trabajo producido en la reacción.

Cuando un metal se sumerge en una solución que contiene sus

propios iones, se establece una diferencia de potencial entre el metal y la solución que está representada por la ecuación de Nernst :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln (a_M / a_{M^{n+}}) \quad (37)$$

En donde E° es el potencial de electrodo estándar referido al del hidrógeno, el cual se toma como cero. Evidentemente, el potencial depende de la actividad de sus iones y a una actividad unitaria $E = E^{\circ}$. Así pues, el potencial de electrodo estándar de un metal es la f.e.m. que aparece cuando la semicelda del elemento en una solución 1 M de sus propios iones está conectada a un electrodo de hidrógeno también estándar.

Los cambios de concentración son un factor primordial en la alteración del potencial de electrodo de un metal.

Además el potencial de electrodo estándar de un metal es una indicación de su reactividad. Un metal que tenga un valor muy negativo de E° tendrá un valor positivo grande de ΔG para la reacción de reducción correspondiente, indicando así la no espontaneidad. Por el contrario los metales que tienen un valor E° positivo, y por tanto, un valor negativo de ΔG para la reducción del ión se depositan fácilmente. Por convención, el valor del hidrógeno se toma como cero y la tabla 4 enumera algunos de los valores más importantes.

Durante el proceso de electrólisis, todos los iones en solución transportan corriente, y la contribución de un ion individual depende de su concentración y de su movilidad. En el cátodo se forma un exceso de cationes y los de potencial de descarga más alto se reducen antes; análogamente, se oxidan en el ánodo aquellos iones cuyo potencial de descarga sea más negativo. En cada electrodo puede ocurrir más de un proceso de descarga, y haber una sola reacción redox. Algunas

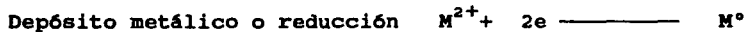
Tabla 4.- Potenciales de electrodo estándar (298 K).

Electrodo	E° (voltios)
Li^+ / Li	-3.01
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	-2.87
Na^+ / Na	-2.713
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	-2.37
$\text{Be}^{2+} / \text{Be}$	-1.85
U^{3+} / U	-1.80
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	-1.66
$\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}$	-1.63
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	-1.18
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0.763
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	-0.74
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0.44
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	-0.41
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	-0.403

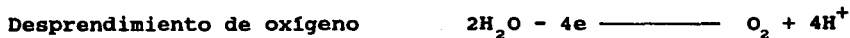
Electrodo	E° (voltios)
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	-0.277
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	-0.25
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	-0.136
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	-0.126
$2\text{H}^+ / \text{H}_2$	00.00
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	+0.157
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$	+0.153
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	+0.337
O_2 / OH^-	+0.401
Cu^+ / Cu	+0.52
$\text{NO}_3^- / \text{NO}$	+0.94
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	+1.33
$\text{H}_2\text{O}_2 / 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77

reacciones típicas son :

Cátodo



Anodo



Siempre es más económico depositar un metal (el cual puede existir en dos o más estados de oxidación) a partir del estado más bajo.

5.3 CARACTERISTICAS DEL ANODO.

Los ánodos solubles se prefieren casi siempre en electrodeposición y el comportamiento del ánodo puede desempeñar un papel importante, ya sea en el rendimiento de corriente, poder de penetración o en el mantenimiento de la composición de la solución. Los anodos solubles ideales deberían reunir las siguientes características: no tener asperezas y disolverse por igual bajo la influencia sólo de la corriente, formar un mínimo de lodos, tener alta corriente límite y una máxima pureza para un costo razonable.

5.4 SISTEMAS DE ELECTRODEPOSICION

Un resumen de las soluciones de electrodeposición más importantes, para el depósito de metales se ofrece en la tabla 5. Estas se pueden clasificar en varias clases :

a) Baños ácidos, en los cuales el metal está presente como un catión solvatado, pero no en forma de complejo. Aquí se incluyen los baños de fosfatos, fluoroboratos, sulfamatos, etc. .

b) Baños ácidos complejados, en los cuales el metal está presente como un anión y la deposición catódica tiene lugar por medio de una etapa intermedia o película catódica.

c) Baños alcalinos para metales que forman óxidos anfóteros y de aquí complejos hidróxilos aniónicos en solución.

d) Baños alcalinos complejados, siendo los más comunes los cianurados. Los electrólitos cianurados deben ser alcalinos para evitar la

Tabla 5.- Soluciones y condiciones para electrodeposición.

Metal	Composición del electrolito (kg / l)	Temperatura (K)	Densidad de corriente (A / m ²)
Ag	Cianuro para dep. ligero 0.001-0.006 AgCN; 0.07 KCN	293	300 (< 6 V)
	Cianuro para dep. grueso 0.03-0.900 AgCN 0.05-0.100 KCN 0.02-0.100 K ₂ CO ₃ 0.005-0.025 KOH	293-323	100-150
Co	Baño de sulfato 0.500 CoSO ₄ 0.017 NaCl 0.045 H ₃ BO ₃	298-318	300-1000
Ni	Baño Watts 0.27 NiSO ₄ 0.040 NiCl ₂ ; 0.0270-0.033 H ₃ BO ₃ ; pH 4-5	328	100-600
	Alto en cloruros 0.22 NiCl ₂ ; 0.027 H ₃ BO ₃ ; pH 1	328	500-1000
	Fluoroborato 0.200 Ni(BF ₄); 0.027 H ₃ BO ₃ ; pH 3-4.5	328	500-1000

Tabla 5.- Continuación.

Metal	Composición del electrolito	Temperatura (K)	Densidad de corriente (A / m ²)
Cr	Diluido 0.225 CrO ₃ ; 0.0023 H ₂ SO ₄	318-328	6-12 V
	Concentrado 0.45 CrO ₃ ; 0.0045 H ₂ SO ₄	323-333	500-2000
	Tipo SHRS: 0.25 CrO ₃ ; 0.006 K ₂ SiF ₆ ; <0.0015 H ₂ SO ₄ 0.004 SrSO ₄	313-323	
Zn	Sulfato : 0.20-0.30 ZnSO ₄ 0.01-0.03 NH ₄ Cl; 0.025-0.03 Al ₂ (SO ₄) ₃ ; pH 3-4 0.10 glucosa	298-308	100-300
Cu	Cianuro 0.02-0.025 Cu(CN) ₂ ; 0.03 NaCN; 0.01-0.025 Na ₂ CO ₃ NaOH pH=12	313-333	140
	Sulfato 0.20 CuSO ₄ ; 0.027 H ₂ SO ₄	293-323	210
	Pirofosfato, 0.017 KOH; 0.31 Cu pirofos. , 0.001-0.003 NH ₄ OH (pH=8.5)	318-333	100-750

Tabla 5.- Fin.

Material	Anodo
Ag	Acero
Co	Cobalto
Ni	Níquel
	Níquel
	Níquel
Cr	Aleación de Pb
	Aleación de Pb
	Aleación de Pb
Zn	Zinc
Cu	Cobre
	Cobre
	Cobre

formación del ácido cianhídrico y en general tienen dos efectos: absorben rápidamente dióxido de carbono formando carbonatos y en segundo lugar tienden a pasivar los ánodos solubles con bastante facilidad.

Finalmente mencionaremos que los recubrimientos tienen generalmente un espesor comprendido entre 2×10^{-5} - 9×10^{-5} m. Este margen se ha puesto en parte, por el mínimo espesor necesario para conseguir un nivel aceptable de porosidad y en parte, por la habilidad para producir un recubrimiento uniforme más delgado durante el proceso.

CAPITULO 6. TRABAJO EXPERIMENTAL

Para la fabricación de la superficie selectiva de cobalto negro a nivel laboratorio nos basamos en diversas referencias bibliográficas de los métodos de obtención. Una de ellas es la de Meinel [17], que en su libro menciona que para lograr la mejor selectividad en una superficie, lo mejor es el uso de películas de interferencia y absorbedores en tándem, que a su vez se apoyan principalmente en el electrodepósito de superficies, de ésta forma se obtienen superficies selectivas (a un volumen de producción moderado) a costos más bajos que por medios no electroquímicos.

Como se indicó en capítulos anteriores el objetivo del presente trabajo es obtener el recubrimiento selectivo sobre placas de acero de 36 cm^2 de área y el paso siguiente sería aplicar esta superficie sobre tubos absorbedores del mismo material.

El acero se eligió porque su temperatura de oxidación es mayor a la del cobre y aunque se realizaron pruebas preliminares sobre estas

placas, su uso en tubos absorbedores necesarios en procesos que operan a temperaturas elevadas, se descarta.

6.1 METODOLOGIA DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

El método de trabajo consistió en preparar un litro de cada baño a experimentar, el cual servía para desarrollar una serie de corridas experimentales en las que se variaba la temperatura, el tiempo de depósito o bien la densidad de corriente, permaneciendo fijas dos de las anteriores variables. Así se encontraron las mejores condiciones del electrodepósito de cobalto negro en pequeñas muestras de cobre de 5 cm^2 de área.

Una vez que se aplicaba el proceso anterior, se pasaba a experimentar el electrodepósito de cobalto negro en piezas de acero inoxidable 36 cm^2 , utilizando las mejores condiciones experimentales obtenidas en las pruebas con las placas de cobre. Al pasar a las pruebas sobre acero, se interesó en afinar la técnica con este sustrato, dado que es uno de los mejores para ser utilizado en los sistemas de concentración solar. Por otro lado se seleccionó el tamaño de las piezas de $6 \times 6 \text{ cm}$ para poder evaluar las propiedades ópticas de la superficie con el instrumental disponible.

De acuerdo con las referencias bibliográficas se prepararon diversos baños, de los cuales sólo algunos proporcionaron resultados positivos y con el fin de describir todos ellos los hemos dividido en :

- a) baños preliminares, los cuales permitieron encontrar condiciones de operación para los baños posteriores.
- b) baños con los cuales se obtuvieron resultados aceptables.

El proceso común a todas las pruebas fue la preparación de la superficie que consistió en :

1. Un electropulimento a 353 K y $3000 \text{ A} / \text{m}^2$ en una solución 4.5 M de NaOH. Para el caso del cobre la limpieza fue aplicada durante 10 s en tanto que las superficies de acero se trataron durante 20 s.
2. Se lavan las placas con agua destilada para eliminar los residuos de NaOH.
3. Se sumerge la placa en el baño y se aplican las condiciones necesarias para el electrodepósito.
4. Al finalizar el depósito se limpian nuevamente las placas, pero en este caso se hace con agua corriente con el fin de eliminar restos del baño y acondicionar la placa a su uso industrial. Se dejan secar las placas al ambiente y finalmente se miden sus propiedades ópticas.

Durante todas las pruebas se utilizó un recipiente de vidrio con el propósito de tener las mismas condiciones de operación que las cubas electrolíticas industriales, que suelen estar recubiertas de fibra de vidrio. Finalmente, el contraelectrodo usado fue un ánodo de cobalto con una relación de área ánodo/cátodo de 1:1. En la fig. 21 se presenta un esquema del sistema utilizado en el desarrollo experimental [32].

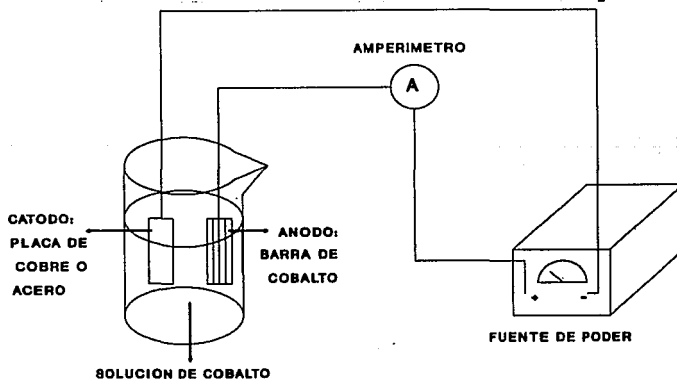


Fig. 21 Esquema del sistema utilizado en la obtención de placas de cobalto negro.

6.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LOS BAÑOS PRELIMINARES.

6.2.1 BAÑO A

Con base en la referencia [24] se preparó el baño A con la siguiente formulación:

CoSO_4	50% peso	ánodo: cobalto
NaCl	1.5% peso	cátodo: placa de cobre o acero
H_3BO_3	4.5% peso	
Temperatura variable		

Este baño sirvió exclusivamente para apreciar los depósitos de cobalto metálico, que de aquí en adelante lo denominaremos cobalto brillante.

6.2.2 BAÑO B

Al baño A agregamos agua oxigenada como oxidante para formar el cobalto negro en el cátodo, en este caso observamos que se obtenían películas negras sobre cobre. Al hacer el depósito sobre placas de acero inoxidable éstas presentan puntos brillantes los cuales se consideran producto de la descomposición del agua oxigenada o bien la formación de cobalto brillante a temperaturas mayores de 303 K. Debido a la operación del baño con temperaturas mayores a la ambiental notamos que el poder oxidante disminuía, es, decir algunas placas ya no presentaban el color negro por lo que era necesario agregar cantidades de agua oxigenada, lo que dificultaba el control del depósito. Se propuso finalmente utilizar otros oxidantes análogos al H_2O_2 y que fueran sólidos.

A este baño se le agregó un oxidante sólido para disminuir las pérdidas por descomposición y se utilizó nitrato de amonio sin obtener

resultados aceptables.

6.2.3 BAÑO C

Con base a la referencia [20] preparamos el baño C tipo McDonald con la siguiente formulación:

CoSO_4	0.270	kg / l
CoCl_2	0.037	"
H_3BO_3	0.030	"
H_2O_2 (30%)	100	ml/l
pH	1.5-4.5	
Temperatura	318-333	K
Densidad de corriente	400	A / m ²

Este baño tuvo las mismas dificultades que el baño B, ya que se obtuvieron placas punteadas y se observó la disminución del poder oxidante después de un determinado tiempo de uso. Algunas placas de acero obtenidas por este baño presentaron buenas propiedades ópticas para la emitancia no así para la absortancia. En este baño por primera vez consideramos el agregar nitrato de cobalto como oxidante, se hicieron algunas pruebas y se obtuvieron resultados alentadores por lo que fue considerado como una opción necesaria de mayor experimentación.

6.2.4 BAÑO D

De igual manera que en el baño B al baño C se le agregaron cantidades de un oxidante sólido pero con un mayor poder oxidante. El oxidante elegido fue el persulfato de amonio y se eliminó el uso de agua oxigenada. Se obtuvieron placas de color gris, pero para obtenerlas fue necesario agregar hasta 0.015 kg de persulfato de amonio por lo cual se desechó este oxidante debido a que algunas de las

características que el oxidante debe poseer son ser barato y usarse en cantidades mínimas.

6.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL DE BAÑOS OPTIMOS

6.3.1 BAÑO 1

Con la idea de encontrar un catalizador parecido al H_2O_2 , pero que no se degradara, se pensó que la sal de $Co(NO_3)_2$ podría ser un buen sustituto (es conveniente mencionar que su poder oxidante es menor al del agua oxigenada). Al hacer las pruebas correspondientes de añadir pequeñas cantidades de la sal mencionada, en el baño desactivado tipo McDonald [20] se encontró que este adquiriría de nueva cuenta su capacidad de producir películas de cobalto negro.

De los resultados anteriores se planteó el diseño de un baño parecido al McDonald sólo que utilizando el nitrato de cobalto como oxidante. La formulación experimentada fue :

$CoSO_4$	0.270	kg / l
$CoCl_2$	0.037	"
H_3BO_3	0.030	"
$Co(NO_3)_2$	variable	
pH	1.5-4.5	

En el capítulo 4 mencionamos porque se usan las sales y el ácido bórico en el baño.

Inicialmente se añadieron 5×10^{-5} kg / l de nitrato de cobalto y se realizó la experimentación correspondiente variando la temperatura, el tiempo de depósito y la densidad de corriente, cada vez se fijaban dos de las tres variables experimentadas. Debido a los resultados negativos obtenidos se fue incrementando la cantidad de nitrato en

0.0001 kg / l cada vez. A temperaturas mayores de 303 K el producto obtenido es el cobalto brillante. Los primeros resultados positivos se presentaron cuando se agregó 0.00152 kg / l de la sal. Al buscar los mejores parámetros de operación, con esta cantidad de oxidante, se encontró que las superficies de cobalto negro sobre acero inoxidable, se obtenían cuando el baño estaba a temperatura ambiente (297 K), tiempo de 60 s y la densidad de corriente aplicada de 400 A / m².

A partir de ésta cantidad de sal se comenzaron a hacer más depósitos en placas de acero con las mejores condiciones de las placas de cobre.

Las películas obtenidas en acero presentan un color negro mate pero desafortunadamente presentaron altas emisividades, 0.52 aunque muy buena absortancia, 0.95. A densidades de corriente mayores a 800 A / m² obtenemos orillas brillantes en las placas producto del cobalto brillante.

Con 0.0018 kg / l de la sal se obtuvieron resultados aceptables y decidimos utilizar la celda Hull para observar la influencia que tiene la distancia sobre las características y propiedades de la película.

El control de un proceso de electrodeposición está dirigido a la composición del baño más que al propio producto. El análisis químico del baño se limita generalmente a los principales constituyentes y la frecuencia de los análisis deben relacionarse con la corriente total consumida. Así mismo la acidez total puede medirse en términos de pH.

El margen de electrodeposición indica la posible flexibilidad en las variables que actúan, como la temperatura y la densidad de corriente. No es fácil variar rápidamente la temperatura por lo que esta debe mantenerse constante, dando un margen de densidad de corriente en el cual existen unas condiciones óptimas de depósito. En

la práctica la calidad del depósito obtenido es más importante. Por la resistencia del electrólito, una superficie catódica irregular tendrá diferentes densidades de corriente sobre la superficie (una mayor distancia entre ánodo y cátodo conduce a una densidad de corriente más baja) .

La celda de Hull proporciona el medio de calcular el margen de electrodeposición en el cual se produce un aceptable depósito. La fig. 22 muestra que la distancia entre el ánodo y el cátodo varía entre 0.0476 y 0.13 m .

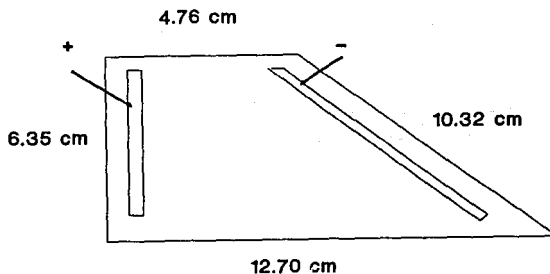


Fig. 22 Celda Hull (estándar) de 267 ml de profundidad.

Las condiciones y resultados se muestran en la tabla 6, además se graficaron estos resultados que aparecen en las figs. 23, 24 y 25. En este caso se probaron distancias de ánodo-cátodo de 0.03, 0.06 y 0.09 m, respectivamente y las condiciones de operación fueron de 30 s con densidades de corriente variable y a temperatura ambiente. Con base en los mismos resultados las mejores propiedades ópticas y físicas se obtienen a 0.09 m de distancia entre los electrodos.

Pensamos que se debería incrementar la cantidad de nitrato de cobalto para conseguir mejores resultados. Finalmente se logran condiciones aceptables con 0.00213 kg / l y 297 K.

Tabla 6.- Resultados experimentales del baño 1 variando la distancia entre electrodos, la película se deposita sobre placas de acero de 36 cm².

PLACA #	TIEMPO (s)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	DISTANCIA (cm)	c	α
1	30	56	3.0	0.28	0.91
2	30	160	3.0	0.30	0.93
3	30	270	3.0	0.36	0.96
4	30	388	3.0	0.34	0.95
5	30	500	3.0	0.37	0.95
6	30	56	6.0	0.24	0.91
7	30	160	6.0	0.25	0.92
8	30	270	6.0	0.36	0.92
9	30	388	6.0	0.37	0.93
10	30	500	6.0	0.34	0.92
11	30	56	9.0	0.22	0.87
12	30	160	9.0	0.29	0.88
13	30	270	9.0	0.34	0.94
14	30	388	9.0	0.35	0.95
15	30	500	9.0	0.36	0.94

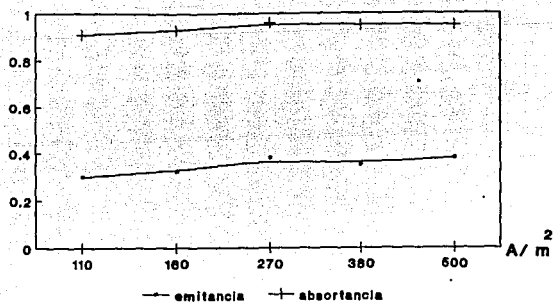


Fig. 23 Gráfica de absorptancia y emitancia vs densidad de corriente para una distancia cátodo-ánodo de 3 cm y con un tiempo de depósito de 30 s.

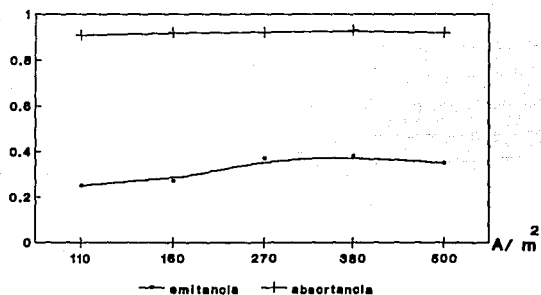


Fig. 24 Gráfica de absorptancia y emitancia vs densidad de corriente para una distancia cátodo-ánodo de 6 cm y con un tiempo de depósito de 30 s.

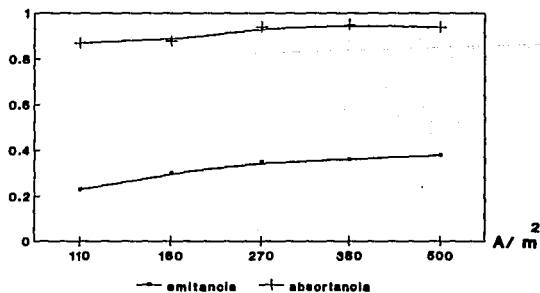


Fig. 25 Gráfica de absorptancia y emitancia vs densidad de corriente para una distancia cátodo-ánodo de 9 cm y con un tiempo de depósito de 30 s.

A partir de 0.0026 kg / l de nitrato de cobalto las placas son muy negras y sus propiedades ópticas son malas.

NOTA: Durante el desarrollo de este baño se utilizó fluosilicato de sodio como oxidante basandonos en los resultados obtenidos con cromo negro, en nuestro caso desafortunadamente el oxidante no funcionó ya que las placas presentaban un color plateado brillante y mala adherencia.

6.3.2 BAÑO 2

Debido a que el primer baño donde se utilizó exclusivamente agua oxigenada como agente oxidante perdía sus propiedades después de un determinado tiempo de uso y observando los resultados aceptables con el uso del nitrato de cobalto, decidimos utilizar un baño híbrido con nitrato de cobalto y agua oxigenada, el proceso experimental se dividió en dos partes que se trabajaron al mismo tiempo. Una de ellas consistió en variar tanto la cantidad agregada de nitrato de cobalto así como el volumen de agua oxigenada y la segunda consistió en variar unicamente el volumen de agua oxigenada .

La formulación de estos baños es la misma que se usa para el baño de nitrato de cobalto.

La primera parte como indicamos se basó en variar ambos oxidantes, las cantidades iniciales de nitrato de cobalto y agua oxigenada fueron respectivamente 0.001 kg y 0.01 l, las pruebas preliminares se realizarón en placas de cobre. Posteriormente variamos el volumen de agua oxigenada y las condiciones de las mejores películas negras obtenidas en cobre eran usadas en placas de acero. A éstas últimas se les determinaron propiedades ópticas para tener una base que nos permitiera variar condiciones de operación o cantidades de oxidantes.

Primero variamos la cantidad de nitrato, se hacen algunas pruebas y posteriormente se experimenta variando el volumen de agua oxigenada. Se encontraron cantidades ideales de ambos oxidantes con 0.0022 kg y 0.070 l.

Durante el desarrollo del baño anterior también se experimento con un baño en el cual la cantidad ideal de nitrato de cobalto se mantenía constante y por la experiencia con el Baño 1 fue de 0.002 kg, los volúmenes agregados de agua oxigenada fueron variándose. Se comenzó con 0.010 l de agua oxigenada y llegamos a un total de 0.095 l.

Donde se obtenían buenos resultados en placas de cobre se aplicaban las condiciones en placas de acero.

Con los resultados de este baño y el anterior se consideró un baño híbrido ideal con las siguientes condiciones:

0.002 kg de nitrato de cobalto

0.055, 0.060 y 0.065 l de agua oxigenada.

Las condiciones de operación utilizadas son aquellas en las que se obtienen resultados aceptables en los baños anteriores.

Finalmente decidimos hacer una última experimentación considerando un punto óptimo de 0.070 l de agua oxigenada, esto se concluyó de la revisión de los resultados de los baños y de las propiedades ópticas, la cantidad de nitrato de cobalto agregada es de 0.002 kg. En este baño se utilizaron exclusivamente placas de acero inoxidable.

En todos los baños las películas obtenidas presentaban un color negro y con aceptables propiedades ópticas, además de buena adherencia y uniformidad.

6.3.3 BAÑO 3

De acuerdo con la referencia [33] decidimos obtener el cobalto

negro por medio de una oxidación térmica en aire.

Antes de la oxidación térmica realizamos un depósito electroquímico de cobalto brillante y es éste el que se oxida térmicamente. La formulación del baño fue la siguiente :

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50.0‡ peso
NaCl	1.8‡ peso
H_3BO_3	4.5‡ peso
H_2O	43.7‡ peso
Temperatura	313 K

Se prepararon 0.50 kg de esta solución.

Las pruebas preliminares fueron en cobre y de estas se eligieron las mejores muestras obtenidas para aplicar sus condiciones de operación a placas de acero. De estas placas también se escogieron los mejores recubrimientos y se oxidaron térmicamente con el fin de tener una base para experimentar con un mayor número de muestras en la mufla. Se utilizaron tiempos de oxidación de 30, 45 y 60 minutos y temperaturas de oxidación de 673 a 873 K. Los depósitos obtenidos presentan buena adherencia y uniformidad y su color es gris oscuro, a temperaturas mayores de 873 K la película de cobalto negro se degrada.

6.3.4 BAÑO 4

Este baño también es usado para formar la película de cobalto brillante y llevar las muestras a una oxidación térmica. La formulación del baño es la siguiente :

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.270 kg / l
CoCl_2	0.037 kg / l
H_3BO_3	0.030 kg / l
Temperatura	313 K

Las temperaturas de oxidación fueron de 673 y 723 K, con tiempos de oxidación de 2 y 92 horas. El trabajar con tiempos sumamente largos es con el fin de observar los cambios en la película y la variación de las propiedades ópticas. Al finalizar los ciclos de tratamiento las placas presentan una película gris oscura uniforme y con buena adherencia.

7.3.5 BAÑO 5

Los resultados obtenidos de la medición de las propiedades ópticas de las muestras resultaron en algunos casos demasiado elevadas para la emitancia, por lo cual se trabajaron placas de acero previamente niqueladas. Se consideró el trabajo realizado con placas de cobre niqueladas en la obtención de cromo negro, se piensa que el recubrimiento de níquel disminuye un poco la emitancia del sustrato base. Las placas que se obtuvieron con cromo negro presentan buenas propiedades ópticas.

Se utilizaron las mejores condiciones de los baños 1 y 3 para aplicarlas a estas placas. En total se niquelaron ocho placas de acero inoxidable.

Las primeras placas de acero niquelado fueron tratadas con 0.0021 kg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ como oxidante. Estas placas presentan depósitos negros uniformes en la mayor parte de la placa pero en las orillas se presenta desprendimiento de la película. Sus propiedades son aceptables a tiempos menores de 30 s, pero las intensidades de corriente son mayores a las utilizadas en el baño 1. Las últimas placas se recubrieron con cobalto brillante y posteriormente se oxidaron térmicamente a 773 K y por 72 horas, los resultados obtenidos por este método y para las placas niqueladas no son satisfactorios.

CAPITULO 7. RESULTADOS EXPERIMENTALES

7.1 Baño 1

Las placas obtenidas por medio de este baño presentan en su mayoría coloración negro mate, con buena adherencia y uniformidad.

Hay algunas muestras que presentan levemente la película de color negro o se obtienen quemadas, esto último sucedía con intensidad de corriente altas (> 2.0 A) y lo primero con tiempos de depósito pequeños (< 10 s).

Como se mencionó los recubrimientos presentan buenas propiedades a la vista, las condiciones de operación para placas de cobre y acero se presentan en las tablas 7 y 8, las propiedades ópticas medidas para las placas de acero se presentan en la tabla 9. En esta última podemos observar que los mejores resultados se obtienen para la absortancia (0.92), ya que los valores de emitancia se encuentran altos. Sin embargo se obtienen muestras con aceptables propiedades ($\alpha > 0.9$ y $\epsilon < 0.33$), estos valores corresponden a la tercera parte de las muestras obtenidas.

Tabla 7.- Resultados experimentales del baño 1 sobre sustratos de cobre con un área de 5 cm². Las condiciones son : CoSO₄ (270 g/l), CoCl₂ (37 g/l), H₃BO₃(30 g/l) .

PLACA #	MATERIAL	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	TEMP. (°C)	TIEMPO DE DEPOSITO (s)	CANTIDAD DE Co(NO ₃) ₂ (g)
1	cobre	400	19	60	0.050
2	cobre	400	19	120	0.050
3	cobre	400	19	180	0.050
4	cobre	400	19	300	0.050
5	cobre	400	55	60	0.050
6	cobre	400	55	120	0.050
7	cobre	400	55	180	0.050
8	cobre	400	55	300	0.050
9	*cobre	400	50	180	0.050
10	cobre	400	55	60	0.075
11	cobre	400	55	120	0.075
12	cobre	400	56	180	0.075
13	cobre	400	56	300	0.075
14	cobre	400	22	60	0.075
15	cobre	400	22	120	0.075
16	cobre	400	22	180	0.075
17	cobre	400	22	300	0.075
18	cobre	400	22	60	0.10
19	cobre	400	22	120	0.10

* El área de esta placa es de 36 cm² .

Tabla 7.- Continuación.

PLACA #	MATERIAL	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	TEMP. (°C)	TIEMPO DE DEPOSITO (s)	CANTIDAD DE Co(NO ₃) ₂ (g)
20	cobre	400	22	180	0.10
21	cobre	400	22	300	0.10
22	cobre	400	52	60	0.10
23	cobre	400	52	120	0.10
24	cobre	400	52	180	0.10
25	cobre	400	52	300	0.10
26	cobre	400	52	60	0.15
27	cobre	400	52	120	0.15
28	cobre	400	52	180	0.15
29	cobre	400	52	300	0.15
30	cobre	400	27	60	0.15
31	cobre	400	27	120	0.15
32	cobre	400	27	180	0.15
33	cobre	400	27	300	0.15
34	cobre	400	21	60	0.20
35	cobre	400	21	120	0.20
36	cobre	400	21	180	0.20
37	cobre	400	21	300	0.20
38	cobre	400	50	60	0.20
39	cobre	400	50	120	0.20
40	cobre	400	50	180	0.20

Tabla 7.- Continuación.

PLACA #	MATERIAL	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	TEMP. (°C)	TIEMPO DE DEPOSITO (s)	CANTIDAD DE Co(NO ₃) ₂ (g)
41	cobre	400	50	300	0.20
42	cobre	400	50	60	0.25
43	cobre	400	50	120	0.25
44	cobre	400	50	180	0.25
45	cobre	400	50	300	0.25
46	cobre	400	25	60	0.25
47	cobre	400	25	120	0.25
48	cobre	400	25	180	0.25
49	cobre	400	25	300	0.25
50	cobre	400	21	60	0.30
51	cobre	400	21	120	0.30
52	cobre	400	50	60	0.30
53	cobre	400	50	120	0.30
54	cobre	400	25	60	0.52
55	cobre	400	25	120	0.52
56	cobre	400	50	60	0.52
57	cobre	400	50	120	0.52
58	cobre	800	25	60	0.70
59	cobre	1600	25	120	0.70
60	cobre	400	24	60	1.00

Tabla 7.- Fin.

PLACA #	MATERIAL	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	TEMP. (°C)	TIEMPO DE DEPOSITO (s)	CANTIDAD DE Co(NO ₃) ₂ (g)
61	cobre	800	24	120	1.00
62	cobre	1200	24	60	1.00
63	cobre	400	24	60	1.24
64	cobre	400	24	120	1.24
65	cobre	800	24	120	1.24
66	cobre	400	24	60	1.52
67	cobre	800	24	60	1.52
68	cobre	400	24	60	1.77
69	cobre	800	24	60	1.77
70	cobre	1200	50	60	1.77
71	cobre	1200	50	120	1.77
72	cobre	1200	20	60	2.03
73	cobre	400	20	120	2.03
74	cobre	2000	20	60	2.03
75	cobre	1200	48	120	2.03
76	cobre	1200	50	60	2.03
77	cobre	400	21	60	2.03
78	cobre	400	22	240	2.03
79	cobre	400	35	60	2.03
80	cobre	400	35	120	2.03

Tabla 8.- Condiciones de operación para muestras del baño 1 sobre placas de acero con un área de 36 cm².

PLACA #	MATERIAL	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	TEMP. (°C)	TIEMPO DE DEPOSITO (s)	CANTIDAD DE Co(NO ₃) ₂ (g)
81	acero	56	27	60	0.150
82	acero	56	50	180	0.250
83	acero	388	21	120	0.300
84	acero	388	50	120	0.300
85	acero	444	50	60	0.500
86	acero	388	25	60	0.500
87	acero	160	20	30	1.520
88	acero	388	20	30	1.520
89	acero	444	24	300	1.520
90	acero	833	24	60	1.520
91	acero	1667	24	60	1.520
92	acero	388	27	60	1.770
93	acero	388	27	90	1.770
94	acero	833	27	60	1.770
95	acero	160	20	30	1.800
96	acero	220	20	30	1.800
97	acero	270	20	10	1.800
98	acero	270	20	30	1.800
99	acero	330	20	30	1.800
100	acero	388	20	20	1.800
101	acero	388	20	30	1.800

Tabla 8.- Continuación.

PLACA #	MATERIAL	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	TEMP. (°C)	TIEMPO DE DEPOSITO (s)	CANTIDAD DE Co(NO ₃) ₂ (g)
102	acero	388	20	10	1.900
103	acero	388	20	20	1.900
104	acero	388	20	30	1.900
105	acero	388	20	40	1.900
106	acero	388	20	50	1.900
107	acero	160	20	10	2.030
108	acero	160	20	20	2.030
109	acero	160	20	30	2.030
110	acero	160	20	60	2.030
111	acero	220	20	10	2.030
112	acero	220	20	20	2.030
113	acero	220	20	30	2.030
114	acero	220	20	60	2.030
115	acero	270	20	10	2.030
116	acero	270	20	20	2.030
117	acero	270	20	30	2.030
118	acero	270	20	60	2.030
119	acero	330	20	30	2.030
120	acero	388	20	10	2.030
121	acero	388	20	20	2.030
122	acero	388	20	30	2.030
123	acero	388	20	60	2.030
124	acero	388	20	120	2.030

Tabla 8.- Continuación.

PLACA #	MATERIAL	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	TEMP. (°C)	TIEMPO DE DEPOSITO (s)	CANTIDAD DE Co(NO ₃) ₂ (g)
125	acero	833	20	60	2.030
126	acero	111	24	20	2.130
127	acero	111	24	30	2.130
128	acero	111	24	40	2.130
129	acero	220	24	20	2.130
130	acero	220	24	30	2.130
131	acero	220	24	40	2.130
132	acero	220	24	60	2.130
133	acero	270	20	10	2.130
134	acero	330	24	20	2.130
135	acero	330	24	30	2.130
136	acero	330	24	40	2.130
137	acero	388	24	10	2.130
138	acero	388	24	20	2.130
139	acero	388	24	30	2.130
140	acero	388	24	40	2.130
141	acero	388	24	50	2.130
142	acero	388	24	60	2.130
143	acero	611	24	10	2.130
144	acero	611	24	20	2.130
145	acero	611	24	30	2.130
146	acero	611	24	40	2.130
147	acero	611	24	60	2.130

Tabla 9.- Propiedades ópticas para muestras del baño 1.

PLACA #	ϵ	α
90	0.52	0.95
91	0.62	0.94
92	0.49	0.95
93	0.52	0.94
94	0.63	0.95
95	0.25	0.85
96	0.25	0.90
97	0.28	0.93
98	0.32	0.89
99	0.33	0.91
100	0.38	0.94
101	0.36	0.93
102	0.31	0.95
103	0.36	0.95
104	0.37	0.95
105	0.34	0.95
106	0.43	0.95
107	---	0.75
108	0.22	0.87
109	0.24	0.91
110	0.32	0.92
111	0.21	0.87

PLACA #	ϵ	α
112	0.29	0.92
113	0.36	0.92
114	0.45	0.91
115	---	0.92
116	0.31	0.90
117	0.32	0.91
118	0.40	0.92
119	0.32	0.89
120	0.29	0.92
121	0.31	0.93
122	0.33	0.89
123	0.61	0.96
124	0.60	0.95
125	0.63	0.94
129	0.20	0.94
130	0.34	0.94
131	0.46	0.92
132	0.45	0.91
133	0.27	0.94
135	0.60	0.97
137	0.18	0.87
138	0.43	0.95

PLACA #	ϵ	α
139	0.50	0.95
140	0.50	0.95
141	0.56	0.95
142	0.57	0.94
143	0.38	0.94
144	0.59	0.95
145	0.64	0.95
146	0.62	0.94
147	0.61	0.95

Desde el punto de vista de la selectividad las placas tienen en promedio un valor de 2.53 que es muy bajo comparado con el mínimo valor requerido para el uso de una superficie selectiva (> 4.5) [6]. Para las placas con propiedades ópticas aceptables tenemos un valor de selectividad promedio de 3.23 que sigue siendo bajo. Las mejores selectividades son de 4.14, 4.83 y 4.7 que corresponden a tiempos entre 10 y 20 s, con intensidades de corriente de 0.8 y 1.2 A. Como ya hemos mencionado a temperaturas mayores de 303 K se obtienen depósitos de cobalto brillante. En general las propiedades se encuentran del orden de 0.24 para la emitancia y 0.92 para la absortancia.

Analizando los resultados, que son valiosos para seguir estudiando el sistema, se encontró lo siguiente :

1) Al aumentar la cantidad de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y fijando intensidad de corriente y tiempos de depósito observamos (fig. 26) que el punto óptimo se encuentra entre 2.0 y 2.013 g.

2) Manteniendo constantes al $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y tiempo de depósito observamos que al aumentar la intensidad de corriente aumentan la absortancia y la emitancia (figs. 27, 28 y 29). Observamos que a intensidades de corriente superiores a 1.4 A las propiedades son malas.

3) Manteniendo constantes el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y la intensidad de corriente, al variar el tiempo de depósito la tendencia es de aumentar ambas propiedades (figs. 30, 31, 32, 33 y 34). Los mejores resultados se obtienen entre 10 y 30 s. Los parámetros que consideramos deben ser objeto de mayor estudio, por los resultados aceptables son :

- a) Cantidad de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ variable de 1.95 a 2.03 g.
- b) Intensidad de corriente : 0.8 a 1.2 A
- c) Tiempo de depósito : 20 a 40 s.
- d) Temperatura : ambiente.

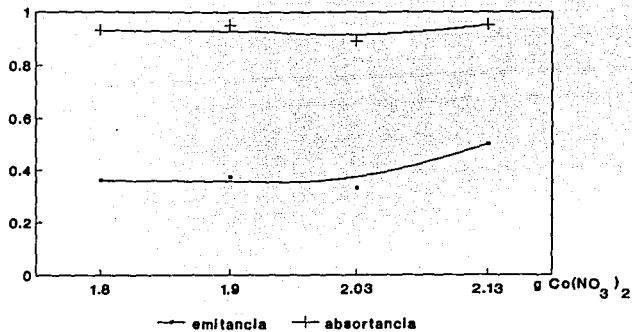


Fig. 26 Gráfica de absorptancia y emitancia vs cantidad de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ adicionados (manteniendo constante: tiempo 30 s y $388 \text{ A} / \text{m}^2$).

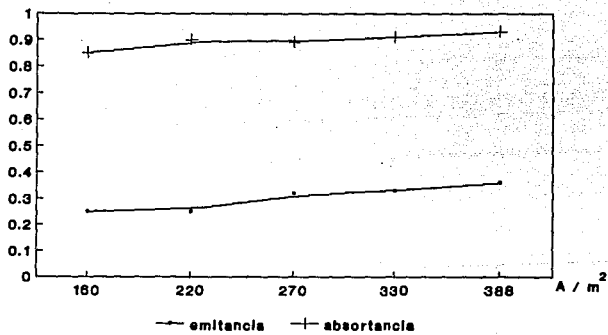


Fig. 27 Gráfica de absorptancia y emitancia vs densidad de corriente (manteniendo constante: tiempo 30 s y 1.8 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$).

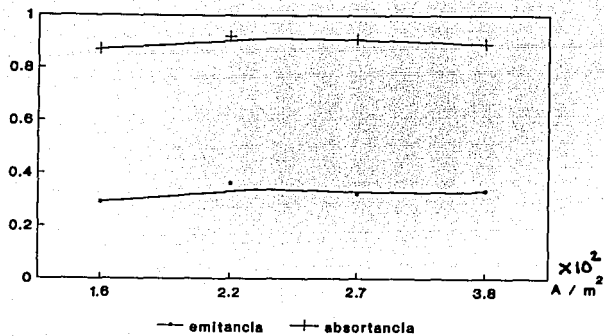


Fig. 28 Gráfica de absorptancia y emitancia vs densidad de corriente (manteniendo constante: Tiempo 30 s y 2.03 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$).

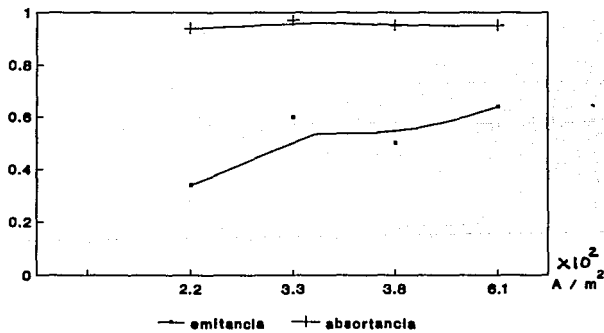


Fig. 29 Gráfica de absorptancia y emitancia vs densidad de corriente (manteniendo constante: tiempo 30 s y 2.13 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$).

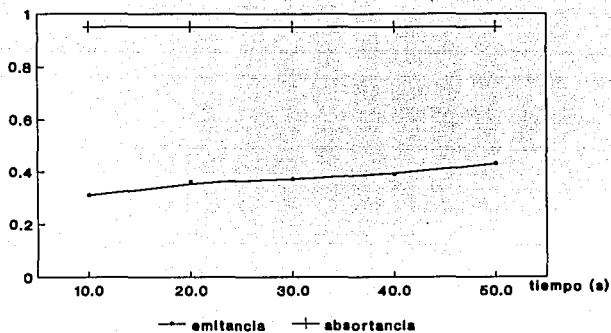


Fig. 30 Gráfica de absorción y emittancia vs tiempo de depósito (manteniendo constante: densidad de corriente 388 A / m^2 y $1.9 \text{ g de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2$).

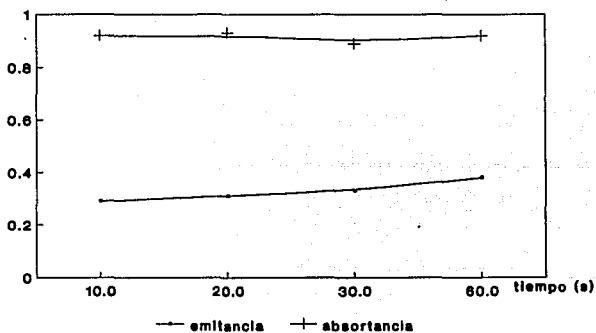


Fig. 31 Gráfica de absorción y emittancia vs tiempo de depósito (manteniendo constante: densidad de corriente 388 A / m^2 y $2.03 \text{ g de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2$).

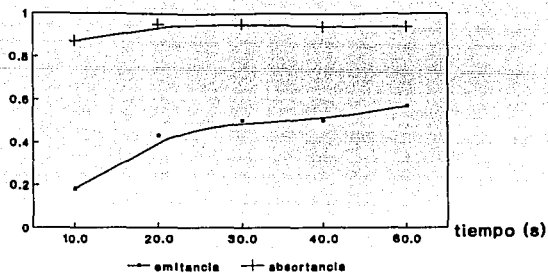


Fig. 32 Gráfica de absorptancia y emitancia vs tiempo de depósito (manteniendo constante: densidad de corriente 388 A / m^2 y $2.13 \text{ g de Co(NO}_3)_2$).

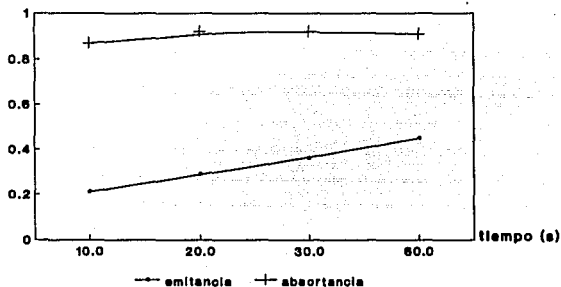


Fig. 33 Gráfica de absorptancia y emitancia vs tiempo de depósito (manteniendo constante: densidad de corriente 220 A / m^2 y $2.03 \text{ g de Co(NO}_3)_2$).

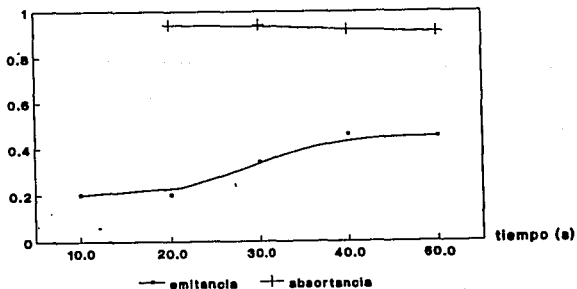


Fig. 34 Gráfica de absorptancia y emitancia vs tiempo de depósito (manteniendo constante: densidad de corriente 220 A / m^2 y $2.13 \text{ g de Co(NO}_3)_2$).

Si bien es cierto que algunos valores de α son del orden de 0.94 y 0.95, sus emitancias también se encuentran altas, en algunos casos la selectividad es del orden de 1.5 que es demasiado baja y que difícilmente nos permitirían llevar a un nivel superior la construcción de la superficie.

Este baño puede ser de mucha utilidad debido en gran parte al uso de un oxidante no mencionado en la literatura. Se debe experimentar un poco más con las condiciones mencionadas.

Aún observando estos valores, algunos métodos de electrodepósito utilizados para la obtención de cobalto negro revisados en la literatura muestran valores de $\alpha = 0.86$ y $\epsilon = 0.24$ (sobre sustratos de acero). Se obtienen valores altos de α y bajos de ϵ para sustratos de cobre, 0.95 y 0.11 respectivamente [32].

7.2 Baño 2

En este baño, debido en parte al uso de dos oxidantes, logramos obtener rápidamente el color negro, producto del cobalto negro. En este caso algunas películas presentaban todavía en algunas partes puntos brillantes, pero la mayoría son películas negras uniformes y con buena adherencia. Nuestras propiedades mejoran sólo un poco, los más altos valores tanto para ϵ como para α son de 0.45-0.49 y 0.93-0.95, en la tabla 10 se muestran los resultados para todas las placas de acero utilizadas con los diferentes procedimientos mencionados en el capítulo anterior. Decidimos trabajar a temperatura ambiente, además de las causas mencionadas en el baño 1, para evitar la rápida descomposición del H_2O_2 y pérdida por lo tanto del poder oxidante.

Las selectividades son del orden de 2.74 más altas que en el baño anterior y selectividades de 3.11 para las placas con mejores

propiedades ópticas, que resulta ser más baja .

Tabla 10.- Resultados experimentales del baño 2 con la formulación siguiente: CoSO_4 (270 g/l), CoCl_2 (37 g/l), H_3BO_3 (30 g/l) y temperatura ambiente, sobre placas de acero de 36 cm^2 .

PLACA #	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m^2)	TIEMPO DE DEPOSITO (s)	CANTIDAD $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (g)	VOLUMEN H_2O_2 (ml)	ϵ	α
1	388	20	1.00	20	0.17	0.71
2	330	60	2.00	20	0.41	0.95
3	330	120	2.00	20	0.41	0.93
4	330	180	2.00	20	0.45	0.95
5	330	120	2.00	25	0.39	0.93
6	388	20	1.00	30	0.24	0.83
7	388	60	1.00	30	0.27	0.88
8	633	60	1.00	30	0.31	0.83
9	330	60	2.00	35	0.43	0.95
10	638	30	1.00	40	0.20	0.83
11	330	120	2.00	45	0.39	0.94
12	220	120	2.00	55	0.31	0.92
13	270	60	2.00	55	0.29	0.94
14	330	120	2.00	55	0.37	0.95
15	330	180	2.00	55	0.48	0.93
16	555	60	2.00	55	0.31	0.91
17	220	60	2.00	60	0.24	0.90
18	220	120	2.00	60	0.25	0.91

Tabla 10.- Continuación.

PLACA #	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	TIEMPO DE DEPOSITO (s)	CANTIDAD Co(NO ₃) ₂ (g)	VOLUMEN H ₂ O ₂ (ml)	c	α
19	270	60	2.00	60	0.26	0.93
20	555	120	2.00	60	0.39	0.86
21	220	60	2.00	65	0.22	0.92
22	220	120	2.00	65	0.29	0.92
23	330	120	2.00	65	0.36	0.93
24	330	180	2.00	65	0.37	0.93
25	388	20	1.50	70	0.25	0.85
26	388	60	1.50	70	0.29	0.89
27	220	20	2.00	70	0.26	0.87
28	220	40	2.00	70	0.37	0.96
29	220	60	2.00	70	0.33	0.95
30	220	80	2.00	70	----	----
31	220	100	2.00	70	0.33	0.95
32	270	20	2.00	70	0.27	0.87
33	270	40	2.00	70	0.33	0.94
34	270	60	2.00	70	0.30	0.93
35	270	80	2.00	70	0.33	0.92
36	270	100	2.00	70	0.35	0.94
37	330	20	2.00	70	0.37	0.95
38	330	40	2.00	70	0.40	0.93
39	330	60	2.00	70	0.40	0.92

Tabla 10.- Fin.

PLACA #	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	TIEMPO DE DEPOSITO (s)	CANTIDAD Co(NO ₃) ₂ (g)	VOLUMEN H ₂ O ₂ (ml)	c	α
40	330	80	2.00	70	0.36	0.92
41	330	100	2.00	70	0.35	0.91
42	388	20	2.00	70	0.40	0.93
43	388	40	2.00	70	0.31	0.93
44	388	60	2.00	70	0.31	0.92
45	388	80	2.00	70	0.35	0.91
46	388	100	2.00	70	0.34	0.93
47	330	60	2.00	70	0.33	0.92
48	330	120	2.00	70	0.42	0.87
49	388	180	2.00	70	0.48	0.91
50	388	240	2.00	70	0.45	0.92
51	444	60	2.00	70	0.34	0.94
52	555	120	2.00	70	0.38	0.90
53	388	60	2.20	70	0.45	0.88
54	388	60	2.20	70	0.41	0.91
55	388	120	2.20	70	0.40	0.92
56	778	60	2.20	70	0.49	0.90
57	778	120	2.20	70	0.44	0.89
58	330	120	2.00	75	0.33	0.94
59	330	120	2.00	85	0.33	0.93
60	330	120	2.00	95	0.34	0.93

Si usáramos el criterio anterior de placas con $\alpha > 0.9$ y $\epsilon < 0.33$ tendríamos un número menor de placas con buenas propiedades, cuya selectividad sería del orden de 3.13.

En este baño el problema es contrario al del baño 1, pues aunque se tuvieron un buen número de placas con $\epsilon < 0.3$ algunas de ellas presentaban valores de α también muy bajos y menores de 0.9.

Se obtienen buenas propiedades con volumen de H_2O_2 de 0.060 l y con 0.002 kg de $Co(NO_3)_2$, con 60 s de tiempo de depósito y 0.8-1.0 A.

Como al aumentar el volumen de H_2O_2 observamos que mejoraban las propiedades ópticas decidimos trabajar con 0.0070 l como volumen óptimo (figs. 35 y 36). Sin embargo aunque obtenemos valores altos de α , la emitancia también es alta y tiende a valores superiores a 0.4 cuando se utilizan tiempos de depósito mayores a 120 s.

Consideramos que debe experimentarse un poco más sobre todo con volúmenes de 0.060-0.065 l de H_2O_2 con tiempos entre 40 y 120 s y con intensidades de 0.8 a 1.0 A.

En general observamos que al aumentar el tiempo y manteniendo constante la intensidad de corriente varía ϵ aumentando directamente y α se mantiene casi constante. Los valores para ϵ son mayores a 0.24 con α igual a 0.9. Se comprueba una vez más que a tiempos pequeños e intensidades de corriente bajas se obtienen los mejores depósitos.

7.3 Baño 3

Los resultados obtenidos en este baño fueron desalentadores, como mencionamos se trabajó primero en placas de cobre los mejores resultados se aplicaron a placas de acero y de estas se escogieron las mejores condiciones para llevarlas a un mayor número de placas de acero. La tabla 11 muestra los resultados para placas de cobre, de

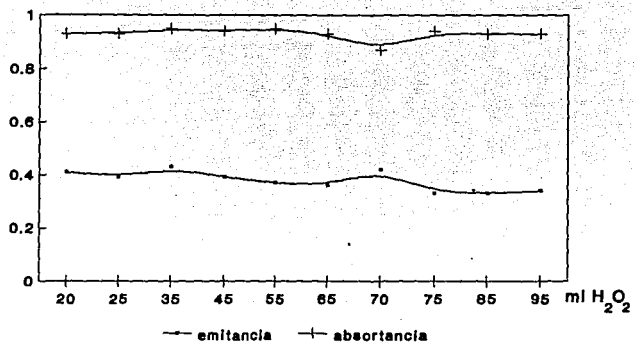


Fig. 35 Gráfica de absorptancia y emitancia vs volumen de H_2O_2 (manteniendo constante densidad de corriente $330 A / m^2$, $2g$ de $Co(NO_3)_2$ y tiempo de depósito de $120 s$).

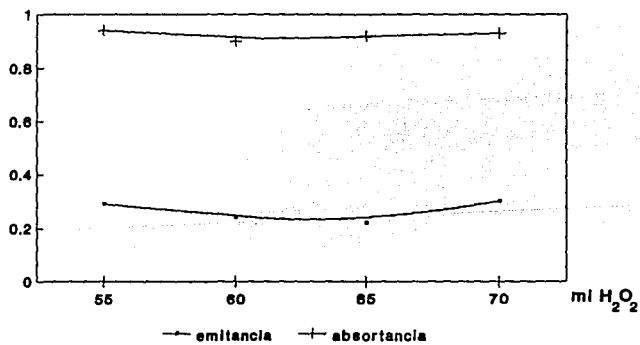


Fig. 36 Gráfica de absorptancia y emitancia vs volumen de H_2O_2 (manteniendo constante densidad de corriente $270 A / m^2$, $2g$ de $Co(NO_3)_2$ y tiempo de depósito de $120 s$).

Tabla 11.- Condiciones de operación del baño 3 con : $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (50% peso), NaCl (1.8% peso) y H_3BO_3 (4.5% peso), sobre placas de cobre de 5 cm^2 .

PLACA #	TIEMPO (s)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m^2)
1	20	200
2	40	200
3	60	200
4	120	200
5	20	400
6	40	400
7	60	400
8	120	400
9	20	600
10	40	600
11	60	600
12	120	600
13	20	800
14	40	800
15	60	800
16	120	800

estas las que presentan una mejor apariencia del cobalto brillante son las placas 9 a la 16. Se experimenta con las condiciones de estas placas sobre placas de acero inoxidable y mostramos los resultados en la tabla 12; de estas últimas placas se decidió trabajar con las condiciones de las placas 2 y 6. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 13 y 14. Se obtienen propiedades con buena emitancia para la formulación dos (40 s y 2 A), con tiempos de oxidación de 30 min y 673 K, pero la absortancia es inferior a 0.9 . En general la emitancia es mayor a 0.4 llegando a ser mayor a tiempos de oxidación prolongados y temperaturas altas. A temperaturas mayores de 873 K la película se degrada, empieza a separarse en las orillas. En las figs. 37, 38 y 39 observamos el comportamiento de las propiedades ópticas para la formulación dos.

Después del tratamiento térmico la coloración de las placas es gris azulado, el depósito es uniforme y con buena adherencia.

8.4 Baño 4

Propiedades ópticas malas. No se debe trabajar con esta formulación. Se debe buscar otra formulación y tiempos de depósito, así como el tiempo de oxidación. La coloración de las placas es de un gris azulado, al igual que las del baño 3. En la tabla 15 se muestran las condiciones de operación y las propiedades ópticas de este baño.

8.5 Baño 5

Este baño ya ha sido comentado anteriormente, desgraciadamente el niquelado no ayudó a obtener mejores propiedades.

Lo más notable es que al medir la emitancia de estas placas es de 0.08 y cuando se deposita el cobalto aumenta considerablemente. Esto

Tabla 12.-Resultados experimentales del baño 3 con : $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (50% peso), NaCl (1.8% peso) y H_3BO_3 (4.5% peso), sobre placas de acero de 36 cm^2 .

PLACA #	TIEMPO (s)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	ϵ	α
1	20	444	0.54	0.88
2	40	444	0.51	0.90
3	60	444	0.53	0.90
4	120	444	0.49	0.90
5	20	555	0.65	0.85
6	40	555	0.57	0.84
7	60	555	-	-
8	120	555	-	-

Tabla 13.- Propiedades ópticas de una placa de acero inoxidable obtenida usando el baño 3 y oxidada térmicamente. Las condiciones de operación fueron : t (40 s), T (40 °C), densidad de corriente (444 A/m²) y área (36 cm²).

PLACA #	TIEMPO OXIDACION (min)	TEMPERATURA OXIDACION (°C)	c antes	ε después	α
9	30	500	0.08	0.44	0.86
10	45	500	0.08	0.44	0.86
11	60	500	0.08	0.47	0.87
12	30	550	0.08	0.50	0.87
13	45	550	0.08	0.58	0.87
14	60	550	0.08	0.53	0.88
15	45	600	0.08	0.67	0.91
16	60	600	0.08	0.73	0.89
17	30	600	0.08	0.58	0.89
18	30	450	0.07	0.47	0.89
19	45	450	0.07	0.46	0.90
20	60	450	0.08	0.47	0.88
21	120	400	0.07	0.44	0.88
22	120	400	0.08	0.41	0.89
23	120	400	0.08	0.47	0.87

Tabla 14.- Propiedades ópticas de una placa de acero inoxidable obtenida usando el baño 3 y oxidada térmicamente. Las condiciones de operación fueron : t (40 s), T (40 °C), densidad de corriente (555 A/m²) y área (36 cm²).

PLACA #	TIEMPO OXIDACION (min)	TEMPERATURA OXIDACION (°C)	c antes	c después	α
24	30	400	0.07	0.21	0.86
25	45	400	0.07	0.26	0.88
26	60	400	0.07	0.28	0.87
27	30	450	0.07	0.38	0.89
28	45	450	0.07	0.42	0.89
29	60	450	0.07	0.44	0.87
30	30	500	0.07	0.28	0.87
31	45	500	0.07	0.37	0.88
32	60	500	0.07	0.39	0.88
33	30	550	0.07	0.53	0.91
34	45	550	0.07	0.55	0.89
35	60	550	0.07	0.58	0.92
36	30	600	0.07	0.69	0.90
37	45	600	0.07	0.69	0.90
38	60	600	0.07	0.75	0.92

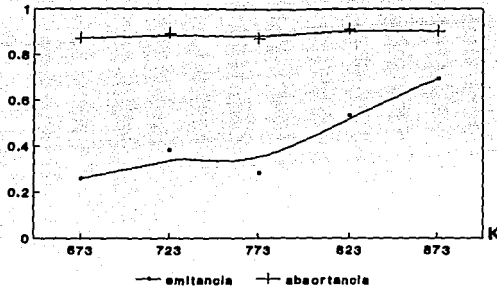


Fig. 37 Gráfica de absorptancia y emitancia vs temperatura de oxidación. Para tiempo de oxidación de 30 min.

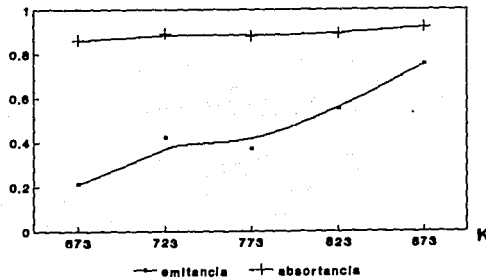


Fig. 38 Gráfica de absorptancia y emitancia vs temperatura de oxidación. Para tiempo de oxidación de 45 min.

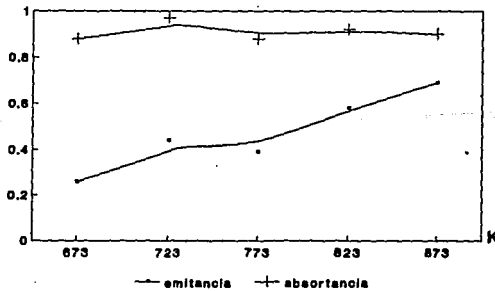


Fig. 39 Gráfica de absorptancia y emitancia vs temperatura de oxidación. Para tiempo de oxidación de 60 min.

Tabla 15.- Datos de α y ϵ para muestras preparadas con el baño 4 y un parametro de oxidación distinto de las Tablas 13 y 14 . El baño de electrodeposito se operó a 20 °C. El área de las placas es de 36 cm².

PLACA #	TIEMPO DE DEPOSITO (s)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	TEMPERATURA OXIDACIÓN (°C)	TIEMPO DE OXIDACIÓN (hr)	α	ϵ
1	20	220	450	2	>0.9	0.43
2	40	220	450	2	>0.9	0.50
3	60	220	450	2	>0.9	0.48
4	100	220	450	2	>0.9	0.44
5	20	388	450	2	>0.9	0.50
6	40	388	450	2	>0.9	0.43
7	60	388	450	2	>0.9	0.50
8	100	388	450	2	>0.9	0.51
9	20	500	400	92	>0.9	0.52
10	40	500	400	92	>0.9	0.51
11	60	500	400	92	>0.9	0.49
12	100	500	400	92	>0.9	0.53

cobalto brillante. De antemano se ha comentado que la emitancia del acero es alta y afecta las propiedades del depósito.

Aunque se pudiese experimentar con menores intensidades de corriente para observar los resultados se debe de pensar en los altos costos que implican recubrir la placa de acero.

Los resultados se observan en las tablas 16 y 17.

Tabla 16.- Resultados experimentales del baño 5 en placas de acero niqueladas y utilizando 2.1 g de nitrato de cobalto.

PLACA #	TIEMPO (s)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m^2)	ϵ	α
1	30	388	0.27	0.91
2	50	388	0.34	0.92
3	80	388	0.35	0.92
4	120	388	0.41	0.92

Tabla 17.- Resultados experimentales del baño 5 en placas de acero niqueladas antes y despues de la oxidación termica.

PLACA #	TIEMPO (s)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m^2)	ϵ antes	ϵ desp.	α antes	α desp.
5	30	388	0.08	0.58	0.83	0.9
6	50	388	0.09	0.64	0.84	0.93
7	15	388	0.08	0.60	0.81	0.88
8	40	388	0.09	0.58	0.80	0.90

CAPITULO 8. ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DE COBALTO NEGRO

Para que una superficie selectiva tenga un favorable desarrollo industrial debe presentar excelentes propiedades ópticas, necesita ser fácilmente reproducible, térmicamente estable y ser barata [33]. Por esto, después de seleccionar las mejores condiciones de operación para la obtención de cobalto negro se procedió a tratar térmicamente las placas para observar su comportamiento tanto de sus propiedades ópticas como su apariencia visual.

Con la finalidad de observar las características de la superficie de acuerdo a los condiciones de operación de los diferentes baños, se seleccionaron varias muestras que se estudiaron en el microscopio de barrido electrónico. Finalmente se usó el microscopio para determinar el espesor de las películas.

8.1 ESTUDIO DE LA SUPERFICIE

Existen diversas herramientas para estudiar la superficie y

estructura de una película obtenida por electrodeposición, entre estas se pueden mencionar la microscopía óptica, microscopía electrónica, prueba electrónica de microanálisis y técnicas de rayos-X [34].

En nuestro caso utilizamos el microscopio electrónico el cual generalmente es ideal para examinar la superficie ya que permite ampliaciones hasta de 100000 veces el punto observado.

Debido a que las formas de obtener el cobalto negro son bastantes, es de esperarse que las características de la superficie varíen de un método a otro; el sustrato también juega un papel importante en la morfología de la película, un sustrato liso presentará una superficie diferente a un sustrato rugoso [35].

Se han reportado películas con formas variadas, algunas tienen forma granular, formas de picos o placas largas y lisas [36].

En las figs. 40 y 41 se observan los depósitos para muestras del baño 1, el depósito es uniforme para tiempos menores a 50 s e intensidades de corriente < 1.0 A. En las muestras se observan un cierto número de grumos los cuales representan zonas en las que no hubo depósito o bien formaciones debidas al polvo y al aire.

Las figs. 42 y 43 son para depósitos del baño 2. En ellas observamos que la superficie es parecida a la del baño 1, una superficie lisa; ésta superficie es uniforme y presenta ciertas burbujas que las asociamos con el uso del agua oxigenada, no se observa gran presencia de granulos ni de formaciones por polvo o aire.

De estos dos baños se tienen propiedades ópticas aceptables y su apariencia visual es excelente, todas son de un color negro mate.

La fig. 44 corresponden al baño 3, la superficie tiene una forma granular, no se tienen grandes poros y se observan burbujas de aire. Es posible que la forma de la superficie este relacionada

La fotografía corresponde a la muestra con la siguiente formulación para el baño electrolítico:

CoSO₄ 270 g/l
CoCl₂ 37 g/l
H₃BO₃ 30 g/l
Temperatura de operación: 20°C
Co(NO₃)₂ 2 g (como oxidante)

MATERIAL	AREA (cm ²)	TIEMPO (s)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	ε	α
ACERO	36	30	220	0.34	0.94

El depósito es uniforme en la placa, hay algunas partes en donde se observan granulos lo cual nos puede indicar que en esa región no hubo depósito.

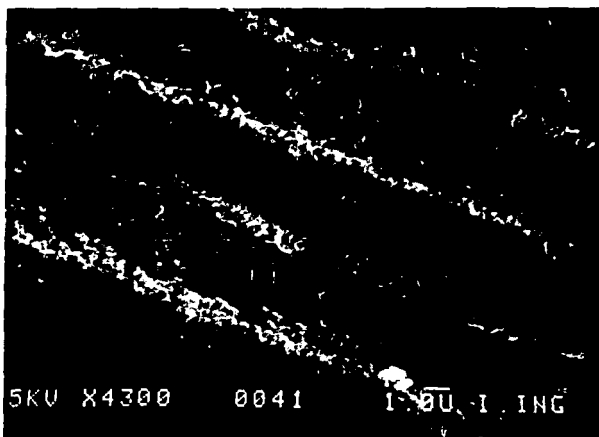


Fig. 40 Fotografía de la muestra descrita en el texto arriba.

La fotografía corresponde a la muestra con la siguiente formulación para el baño electrolítico:

CoSO_4 270 g/l
 CoCl_2 37 g/l
 H_3BO_3 30 g/l
 Temperatura de operación: 20°C
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 2 g (como oxidante)

MATERIAL	AREA (cm^2)	TIEMPO (s)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m^2)	ϵ	α
ACERO	36	60	388	0.38	0.92

El depósito no es uniforme en la placa, presenta una gran cantidad de grumos.

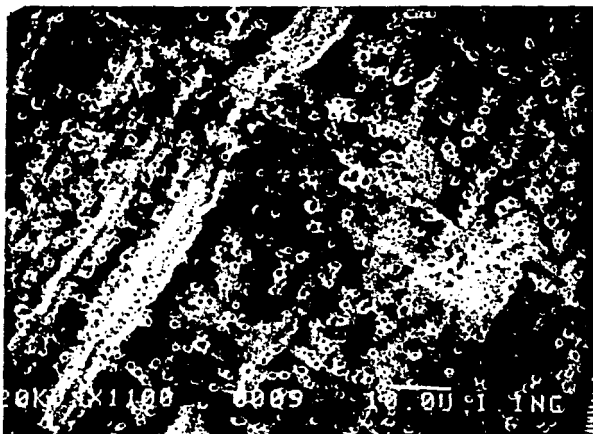


Fig. 41 Fotografía de la muestra descrita en el texto arriba.

La fotografía corresponde a la muestra con la siguiente formulación para el baño electrolítico:

CoSO_4 270 g/l
 CoCl_2 37 g/l
 H_3BO_3 30 g/l
 Temperatura de operación: 23°C
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 2 g (como oxidante)
 H_2O_2 65 ml

MATERIAL	AREA (cm^2)	TIEMPO (s)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m^2)	ϵ	α
ACERO	36	60	220	0.22	0.92

El oxidante es una mezcla de agua oxigenada y nitrato de cobalto. El aumento del punto muestreado es de 1500. Las partes blancas que se observan corresponden a partículas de polvo que se adhieren a la película y algunas partes semioscuras corresponden a granulos. La superficie es uniforme.

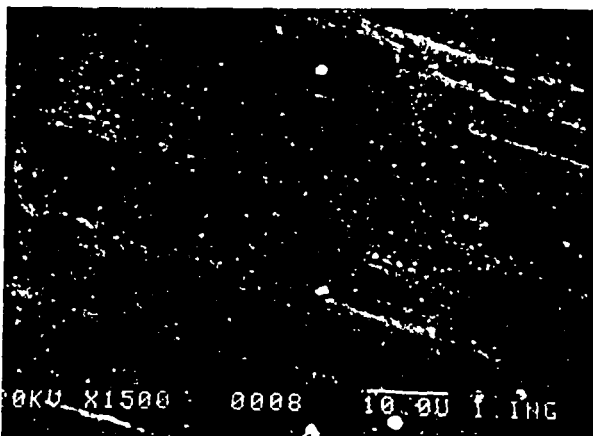


Fig. 42 Fotografía de la muestra descrita en el texto arriba.

La fotografía corresponde a la muestra con la siguiente formulación para el baño electrolítico:

CoSO_4 270 g/l
 CoCl_2 37 g/l
 H_3BO_3 30 g/l
 Temperatura de operación: 23°C
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 2 g (como oxidante)
 H_2O_2 55 ml / l

MATERIAL	AREA (cm^2)	TIEMPO (s)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m^2)	ϵ	α
ACERO	36	120	220	0.31	0.92

La superficie en esta placa es uniforme con burbujas que se asocian al uso del agua oxigenada, no hay gran presencia de granulos ni de burbujas de aire.

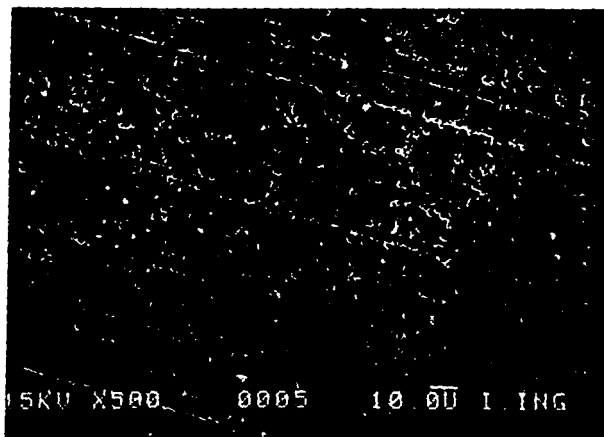


Fig. 43 Fotografía de la muestra descrita en el texto arriba.

La fotografía corresponde a la muestra con la siguiente formulación para el baño electrolítico:

CoSO_4 50.0% peso
 NaCl 1.8% peso
 H_3BO_3 4.5% peso
 H_2O 43.6% peso
 Temperatura de operación: 20°C

MATERIAL	AREA (cm^2)	TIEMPO (s)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m^2)	ϵ	α
ACERO	36	40	444	0.47	0.88

La película de cobalto metálico depositada fue oxidada térmicamente a 450°C por una hora.

Se observa que la película es uniforme no se tienen grandes poros, encontramos granulos los cuales pueden deberse a la falta de adherencia de la película así como a burbujas de aire.

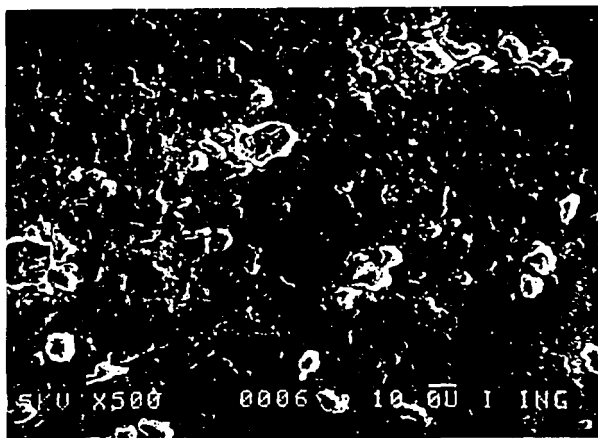


Fig. 44 Fotografía de la muestra descrita en el texto arriba.

con los altos valores de la emitancia.

Las figs. 45 y 46 corresponden al baño 4, se tienen placas heterogéneas y lisas; la ampliación de la fig. 46 nos permite visualizar que se trata de una superficie porosa la cual debe afectar las propiedades ópticas de la película. En relación a esto mencionaremos que es el baño con las más altas emitancias.

El estudio de estas películas es básico y nos da una idea de como puede afectar la superficie a las propiedades ópticas, se puede esperar que una superficie no porosa tenga mejores propiedades; se debe complementar el estudio con otras técnicas para dar una conclusión más válida ya que aparte de conocer la superficie es importante saber cual es la composición de la película, es decir, poder afirmar cual es la fase que predomina, si el CoO o el Co_3O_4 , o si se trata de una mezcla .

Lo que si se puede afirmar de los resultados experimentales y del estudio anterior es que obtener el cobalto negro por oxidación térmica utilizando acero como sustrato no es viable. Se debe experimentar con otro sustrato y variando tanto el tiempo de oxidación como la temperatura.

8.2 DETERMINACION DEL ESPESOR DE PELICULA

Para evaluar la calidad de un recubrimiento por electrólisis la determinación del espesor es de primordial importancia.

Hay varios métodos para medir espesores, entre otros se encuentran [36]: métodos de medición de radiación, químicos, de longitud, espectroquímicos y de espesor promedio.

Los trabajos anteriores a éste midieron el espesor por la ganancia en peso y por métodos coulombimétricos; ambos tienen cierta desventaja.

En el trabajo utilizamos el microscopio electrónico para la

La fotografía corresponde a la muestra con la siguiente formulación para el baño electrolítico:

CoSO₄ 450 g/l
 CoCl₂ 45 g/l
 H₃BO₃ 40 g/l
 Temperatura de operación: 20°C

MATERIAL	AREA (cm ²)	TIEMPO (s)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²)	c	α
ACERO	36	20	220	0.43	>0.9

La película depositada fue oxidada térmicamente a 450°C por 2 hrs. En la fotografía podemos observar que el depósito en general fue uniforme en toda la placa, se observan algunas partes negras en las que no hubo depósito alguno (las podemos localizar porque son aquellos puntos negros con las orillas brillantes). El punto de muestreo se amplió 550 veces.

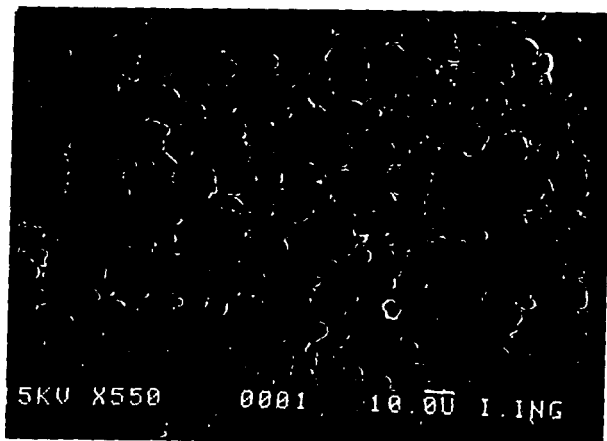
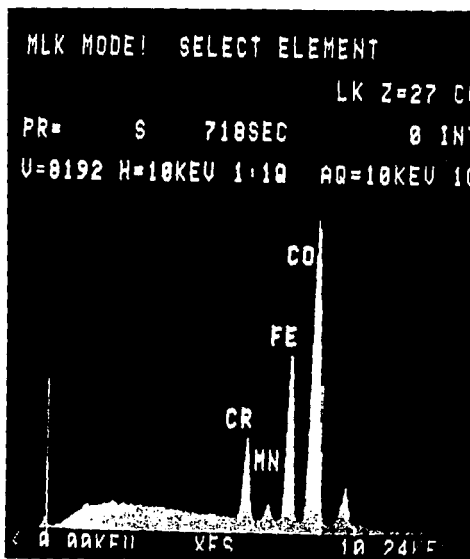
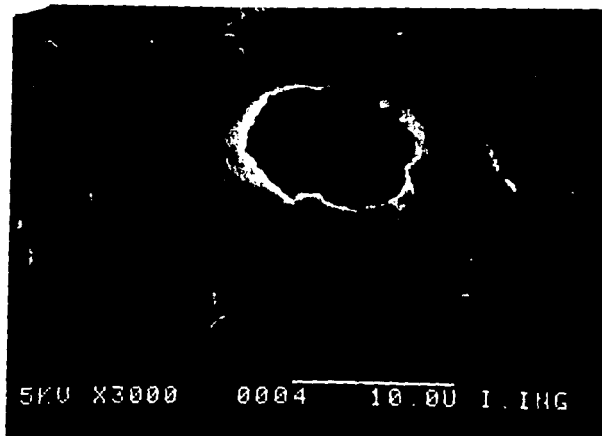


Fig. 45 Fotografía de la muestra descrita en el texto arriba.



Las siguientes fotografías corresponden a la muestra de la figura 45 . El punto de interés en esta fotografía es el oscuro con orillas brillantes y que corresponde a una parte de la superficie en la que no hubo depósito, el aumento de la parte estudiada es de 3000 veces. La fotografía del lado izquierdo corresponde a los elementos que constituyen la muestra en este caso Fe, Cr, Mn y Co. Aquí podemos observar que el elemento en mayor cantidad es el Cobalto.

Fig. 46 Fotografías de la muestra descrita en el texto arriba.

determinación del espesor, las mediciones se hacen directamente por medio de una imagen ampliada de una sección transversal del recubrimiento, el error que se puede tener es del 5% para espesores mayores de 20 μm . Aún considerando este margen de error decidimos utilizarlo como innovación.

El muestreo es demasiado laborioso y lo debe realizar un técnico capacitado, debido a esto y a que el corte de las muestras es muy pequeño se midieron espesores a algunas placas. Como los baños 1 y 2 presentaron las mejores propiedades se escogieron muestras en las que se variaba el tiempo de depósito y después aquellas en las que se variaba la intensidad de corriente.

Se puede esperar que el espesor variará de acuerdo al tiempo de depósito y la intensidad de corriente de una forma directa, es decir, podemos esperar que aquellas placas que presenten c y α bajos tendrán espesores bajos y placas con c y α altos espesores gruesos.

En las tablas 18 y 19 se muestran los resultados obtenidos.

En la fig. 47 se observa el corte transversal de dos muestras, todos los espesores se midieron de un recorrido por los bordes de la muestra; existe un error debido a que no toda la muestra presenta homogeneidad. La fotografía nos permite afirmar que la película presenta una excelente adherencia.

Los resultados dan espesores gruesos comparados a los de las referencias, pero esto se debe al método usado; con esto comprobamos que el tiempo de depósito y la intensidad de corriente afectan el espesor de la película así como a las propiedades ópticas.

Los espesores que pueden esperarse son del orden de 40-200 μm .

Tabla 18.- Resultados de la medición del espesor por medio del microscopio electrónico para muestras del baño 1. El área de placa es de 36 cm².

placa #	Co(NO ₃) ₂ (g)	t (s)	ρ (A/m ²)	ϵ	α	espesor (μ m)
	1.8	30	160	0.31	0.85	70
	1.8	30	270	0.36	0.94	80
	1.8	30	388	0.37	0.95	120
	1.8	30	555	0.38	0.94	130

Tabla 19.- Resultados de la medición del espesor por medio del microscopio electrónico para muestras del baño 1.

placa #	Co(NO ₃) ₂ (g)	t (s)	ρ (A/m ²)	ϵ	α	espesor (μ m)
	2.12	10	388	0.18	0.87	50
	2.12	30	388	0.50	0.95	100
	2.12	40	388	0.50	0.95	110
	2.12	60	388	0.38	0.92	160 *

Nota.- El valor marcado con * se refiere a un valor que sale del esperado

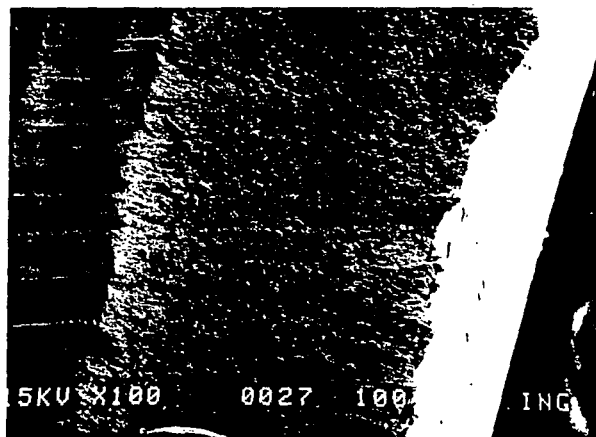
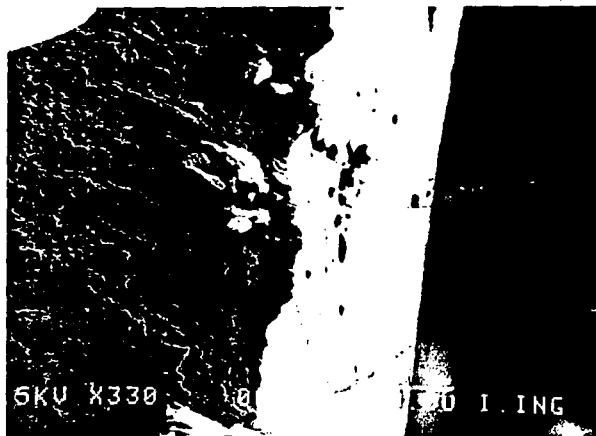


Fig. 47 Fotografías del espesor de la película de cobalto negro.

8.3 ESTABILIDAD TERMICA

Finalmente se realizó un estudio de el comportamiento de las placas cuando se les somete a un tratamiento térmico.

Las pruebas de estabilidad térmica consisten en introducir las placas a una mufla y someterlas a alta temperatura durante determinado tiempo. Se escogieron dos ciclos de tratamiento uno a 48 horas y otro a 72 para sumar 120 horas a una temperatura de 350 °C. Al final de cada ciclo se medían las propiedades ópticas y se observaban los cambios físicos de la película.

Utilizamos exclusivamente placas de los baños 1 y 2 y en las tablas 20 y 21 se muestran los resultados obtenidos.

El comportamiento en la mayoría de las placas fue un aumento en la emitancia y la disminución de la absortancia, esto concuerda con las referencias [37]; algunas placas mostraron una disminución en la emitancia al final del primer ciclo pero tendieron a aumentar al finalizar el segundo. Las placas cambiaron su color negro a un color azul oscuro al final del tratamiento, pero su adherencia sigue siendo aceptable.

Es recomendable hacer un estudio de los cambios estructurales así como del espesor después del tratamiento, lo ideal sería que al finaliza el primer ciclo se midiera el espesor y se observara la variación en la superficie. Además se debe hacer un estudio para pruebas de corrosión, temperatura de descomposición y falla.

Tabla 20.- Resultados del tratamiento térmico para placas del baño 1.

placa #	Co(NO ₃) ₂ (g)	t (s)	ρ (A/m ²)	Antes del tratamiento		48 horas 350 °C		120 horas 350 °C	
				ε	α	ε	α	ε	α
1	1.8	30	160	0.25	0.85	0.26	0.83	0.26	0.78
2	1.8	30	220	0.25	0.90	0.33	0.85	0.34	0.84
3	1.8	30	270	0.32	0.89	0.23	0.86	0.33	0.83
4	1.8	30	330	0.33	0.91	0.23	0.87	0.32	0.82
5	1.8	30	388	0.36	0.93	0.30	0.88	0.34	0.88
6	1.9	10	388	0.32	0.95	0.23	0.83	0.25	0.81
7	1.9	20	388	0.37	0.95	0.32	0.86	0.35	0.83
8	1.9	30	388	0.38	0.95	0.41	0.87	0.42	0.84
9	1.9	40	388	0.37	0.94	0.44	0.87	0.46	0.83
10	1.9	50	388	0.49	0.95	0.45	0.87	0.53	0.84

**Tabla 21.- Resultados del tratamiento térmico para placas del baño 2.
Con 2g de nitrato de cobalto y 70 ml de agua oxigenada.**

placa #	t (s)	ρ (A/m ²)	tratamiento		48 horas 350 °C		120 horas 350 °C	
			ϵ	α	ϵ	α	ϵ	α
1	20	220	0.26	0.87	0.23	0.85	0.20	0.80
2	40	220	0.37	0.96	0.28	0.92	0.27	0.87
3	60	220	0.33	0.95	0.39	0.92	0.35	0.87
4	80	220	-	-	-	-	-	-
5	100	220	0.33	0.95	0.34	0.92	0.35	0.86
6	20	270	0.27	0.87	0.34	0.83	0.20	0.80
7	40	270	0.33	0.94	0.22	0.90	0.25	0.85
8	60	270	0.30	0.93	0.33	0.89	0.34	0.85
9	80	270	0.33	0.92	0.37	0.89	0.32	0.87
10	100	270	0.35	0.94	0.37	0.87	0.35	0.86
11	20	330	0.37	0.95	0.30	0.91	0.21	0.86
12	40	330	0.40	0.93	0.28	0.92	0.34	0.89
13	60	330	0.40	0.92	0.32	0.90	0.33	0.86
14	80	330	0.36	0.92	0.31	0.91	0.35	0.88
15	100	330	0.35	0.91	0.33	0.90	0.35	0.85
16	20	388	0.40	0.93	0.27	0.88	0.22	0.84
17	40	388	0.31	0.93	0.33	0.89	0.32	0.87
18	60	388	0.31	0.92	0.38	0.90	0.32	0.85
19	80	388	0.35	0.91	0.38	0.88	0.33	0.87
20	100	388	0.34	0.93	0.35	0.89	0.33	0.84

CAPITULO 9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Frecuentemente se piensa que las conclusiones son la parte final de cualquier estudio, pero en los trabajos experimentales esto no es así, en estos casos las conclusiones nos permiten seguir mejorando el trabajo, en ellas encontramos un camino a seguir evitandonos cierta pérdida de tiempo. Este trabajo servirá (y ese es nuestro deseo) para que los que deseen seguir estudiando el sistema de cobalto negro encuentren en él los principios básicos de energía solar así como los resultados de una experimentación que ha sido prolongada, exhaustiva y algunas veces cansada, pero que nos ha dejado muchas satisfacciones. Entre las satisfacciones que el trabajo nos brindó fue el obtener resultados que comparados con los obtenidos en países desarrollados son alentadores y motivan a seguir trabajando, ya que comprobamos una vez más que en México existe el potencial humano y en nuestro caso económico para seguir con este tipo de investigaciones.

9.1 CONCLUSIONES

-Del trabajo experimental se han obtenido aceptables resultados con dos baños en los cuales se han utilizado en uno nitrato de cobalto como oxidante y en el otro un oxidante compuesto por nitrato de cobalto y agua oxigenada; las películas resultantes tienen en general un color negro mate así como una excelente apariencia física, las películas son uniformes y con gran adherencia. Sus propiedades ópticas son mayores de 0.2 para la emitancia y para la absortancia mayores de 0.91.

-Por otra parte, también se observo que los procesos de oxidación térmica no son recomendables debido a los resultados negativos, además se dificulta especificar las mejores condiciones de operación.

-Las altas emitancias obtenidas se asocian con la alta emitancia del sustrato base, en este caso acero. Pensamos que la estructura del depósito juega un papel importante en las propiedades de la película; aún así los resultados obtenidos en otros trabajos guardan cierta similitud con los nuestros [23]. En relación al niquelado del sustrato los resultados indican que no es conveniente, sabemos que el niquelado en acero es problemático.

-De las pruebas de estabilidad térmica se obtuvieron resultados aceptables ya que la película de cobalto negro presenta buena adherencia y uniformidad al finalizar el tratamiento, los cambios en las propiedades ópticas no son muy importantes.

-Comparando las propiedades ópticas del cobalto negro con las del ebonol y cromo negro, estas últimas tiene una mejor emitancia pero, la absortancia en el cobalto negro es mejor. Podemos mejorar los valores de emitancia para el cobalto negro estudiando bastante la estructura tanto de la película como del sustrato. Nuestra superficie puede soportar temperaturas mayores de 673 K.

-Finalmente mencionaremos que se han producido pocos resultados del estudio de la superficie y espesor de la película por lo que se necesita un estudio más detallado.

9.2 RECOMENDACIONES

-El siguiente paso sería obtener la película de cobalto en tubos absorbedores; es deseable partir de los parámetros de operación óptimos encontrados en el trabajo para los dos baños, así como vigilar con mayor detalle las variables del proceso de obtención. Es importante disminuir la rugosidad del sustrato, utilizando herramientas tales como el electropulido y la limpieza por ultrasonido. Debe seguirse trabajando con acero como sustrato base debido a sus buenas propiedades que lo hacen atractivo para su uso en energía solar.

-Trabajar bastante con la microscopía óptica por que de ella puede obtenerse mayor información referente a la influencia de la estructura del sustrato así como del método utilizado en la obtención de cobalto negro.

-Se debe realizar un mayor estudio de la estabilidad térmica y del espesor de película.

-Finalmente cuando se vaya a obtener la película en tubos, se recomienda estudiar el comportamiento a altas temperaturas y realizar un estudio económico para comprobar la factibilidad del proceso propuesto.

REFERENCIAS

1. E. Barrera, Obtención de cromo negro, Tesis, Facultad de Química UNAM, 1982.
2. J. A. Manrique, Fundamentos y Aplicaciones Fototermicas, 1a edición, editorial Harla, México, 1984.
3. D. Q. Kern, Process Heat Transfer, McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1960.
4. B. V. Karlekar, R. M. Desmond, Transferencia de Calor, 2a edición, editorial Nueva Editorial Interamericana, México, 1986.
5. Devices and Services Co., 3501-A Milton Dallas, Texas, Alphatometer and emissometer operating.
6. B. O. Seraphin, Chemical vapor deposition research for fabrication of solar energy converter, Tech. Rept. for NSF/RANN Grant SE/GI-36731.
7. D. A. Williams, T. A. Lappin, J. A. Duffie, *Trans ASME J. Eng. Power* 85, 213, 1963.
8. R. B. Goldner, H. M. Haskel, *Appl. Opt.* 14, 1956.
9. H. Tabor, *Bull. Res. Coun. Isr.* 5A, 119, 1956.
10. R. C. Langley, Proceedings of the symposium on the material science aspects of solar energy conversion, Tucson, Arizona, 1974.
11. D. M. Mattox, et al, Selective solar photothermal absorbers, Sandia Laboratories Albuquerque, New México, 1975.
12. R. Almanza, S. Lopez, Utilización de las superficies selectivas en la energía solar, Instituto de Ingeniería UNAM, 378, septiembre, 1976.

13. J. F. Kreider, F. Kreith , Solar Heating and Cooling ,Engineering Practical Design and Economics , McGraw-Hill Book , New York , 1975.
14. F. Kreith, Principles of Heat Transfer , International Text Book, New York, 1965.
15. G. V. G. Loff, D. A. Fester, J. A. Duffie, Balances on a parabolic cylinder solar collector, *Trans. , ASME* , enero , 1962.
16. R. Almanza, F. Muñoz, Ingeniería de la Energía Solar, CONACYT (en prensa).
17. A. B. Meinel, M. P. Meinel, Aplicaciones de la Energía Solar , editorial Reverté, Barcelona , 1982
18. R. Almanza, S. Lopez, Radiación solar global en la República Mexicana, mediante datos de insolación , Instituto de Ingeniería UNAM, 357, octubre, 1975.
19. E. Barrera, F. Muñoz, R. Almanza, Determinación de propiedades de absorptividad y emisividad de algunas superficies selectivas , Informe interno del Instituto de Ingeniería UNAM, 1980.
20. G. E. McDonald , Preliminary study of a solar selective coating system using black cobalt oxide for high temperature solar collectors, NASA TM-X-75596, 1978.
21. H. C. Hottel, T. A. Unger, *Solar Energy* 3, 10, 1959.
22. K. J. Cathro, Preparation of cobalt oxide based selective surfaces by a dip-coating process , *Solar Energy Materials* 9, 433, 1984.
23. C. Choudhury, H. K. Sehgal, Black cobalt selective coatings by spray pyrolysis for photothermal conversions of solar energy, *Solar Energy* 3, 25, 1982.
24. P. Kokoropoulos, E. Salam, F. Daniels, Selective radiation coatings. Preparation and high temperature stability, *Solar*

Energy 3, 19, 1959.

25. W. Kruidhof, M. Van der Leij, Cobalt oxide as a spectrally selective material for use in solar collectors , *Solar Energy Materials* 2, 69, 1979.
26. G. B. Smith , A. Ignatiev, The relative merits of black cobalt and black chrome as high temperature selective absorbers, *Solar Energy Materials* 2, 461, 1980.
27. G. B. Smith, A. Ignatiev, G. Zajac, Solar selective black cobalt : Preparation, structure and thermal stability, *J. Appl. Phys.* 51, 4186, 1980.
28. S. C. Kwon, D. L. Douglass, The selective solar properties of oxide films grown in-situ on cobalt and cobalt alloys , *Solar energy Materials* 11, 299, 1984.
29. E. Barrera, F. Muñoz, R. Almanza, Obtención de cromo negro y su uso en energía solar , *Revista de la Sociedad Química de México* 3, 133, 1982.
30. F. Muñoz, R. Almanza, Solar reflective materials at the solar pump, *Solar Reflective Materials Technology Workshop*, Denver Co. , 1978.
31. D. R. Gabe, Fundamentos del Tratamiento y Protección de Superficies, la edición, editorial Alhambra, España, 1975.
32. F. Muñoz , E. Barrera, U. Morales, A. Arriola, N. Duque , Obtención de cobalto negro , Informe interno del Instituto de Ingeniería, UNAM, diciembre 1991.
33. M. G. Hutchins, P. J. Wright, P. D. Grebenik, Comparison of different forms of black cobalt selective solar absorbers surfaces, *Solar Energy Materials* 16, 113, 1987.
34. J. K. Dennis, T. E. Such, Nickel and Chromium Plating. second edition, Butter Worths and Co. Publishers , England , 1986.

35. Phillips GmbH Forschungslaboratorium Aachen, Postfach 1980, Weissshausstrasse D-5110 Aachen, *Solar Energy Materials* 13, 323, Amsterdam, 1986.
36. F. Lowenheim, Modern Electroplating , third edition, John Wiley and sons Inc. , USA , 1974
37. C. Choudhury, H. K. Sehgal, High temperature degradation in cobalt oxide selective absorbers, *Solar Energy* 3 , 291, 1983.