



152
Reg.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
FACULTAD DE QUIMICA

RECUBRIMIENTO DE TUBOS DE ACERO
INOXIDABLE CON COBALTO NEGRO

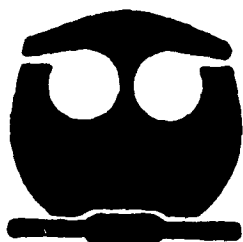
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

ALFONSO VILLASEÑOR KRAUSE



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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



152
Reg.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
FACULTAD DE QUIMICA

RECUBRIMIENTO DE TUBOS DE ACERO
INOXIDABLE CON COBALTO NEGRO

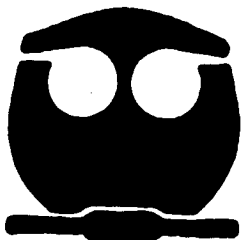
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

ALFONSO VILLASEÑOR KRAUSE



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

JURADO ASIGNADO

Presidente	Prof. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS
Vocal	Prof. FELIPE MUÑOZ GUTIÉRREZ
Secretario	Prof. ANTONIO HUERTA CERDÁN
1er. suplente	Prof. ANA ISABEL CARRANCO PÉREZ
2do. suplente	Prof. MARIANO PÉREZ CAMACHO

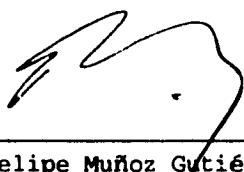
Sitios donde se desarrolló el tema:

Parte teórica

Instituto de Ingeniería, UNAM
Depto. de Mecánica, Fluidos y Térmica

Parte experimental

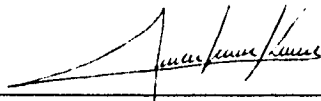
UAM - Iztapalapa
Depto. de Energía



M.I. Felipe Muñoz Gutiérrez
Asesor



M.en C. Enrique Barrera Calva
Supervisor Técnico



Alfonso Villaseñor Krause
Sustentante

A MI MADRE

**QUE SIEMPRE SUPO LUCHAR POR SUS OBJETIVOS SIN
IMPORTAR LAS CIRCUNSTANCIAS NI LOS OBSTÁCULOS**

A MI PADRE

HOMBRE TRABAJADOR Y DEDICADO

A mis hermanos Ernesto, Laura Elena y Luis Alfonso.

A Norma, por su ayuda y paciencia.

A mis abuelos difuntos, tíos, primos y sobrinos.

A mis amigos.

A mi asesor y a mi supervisor técnico por su orientación y apoyo durante la realización de esta tesis.

A todos los profesores que poco a poco formaron a este profesionista.

RESUMEN DE LA TESIS

RECUBRIMIENTO DE TUBOS DE ACERO INOXIDABLE CON COBALTO NEGRO

El procedimiento experimental a seguir para recubrir los tubos comprendió una serie de pasos, empezando por la optimización del baño electrolítico de cobalto negro, para lo cual se recubrieron alrededor de 400 placas en 12 baños desarrollados y se probaron 8 formas de pretratamiento del sustrato base. Finalmente, se obtuvieron superficies selectivas con $\alpha > 0.90$ y $\epsilon \geq 0.28$ simultáneamente. Se utilizaron dos tipos de sustratos: acero inoxidable y acero inoxidable níquelado. Para el segundo, las emitancias iniciales obtenidas no resultaron tan bajas ($\epsilon \geq 0.33$) como se mencionó arriba. Además se realizaron dos estudios de estabilidad térmica: uno a la temperatura aproximada de operación de la planta solar del Instituto de Ingeniería y otro para determinar la temperatura de degradación del recubrimiento de cobalto negro. Gracias al primero de ellos, se descubrió que las propiedades ópticas cambian hasta alcanzar un equilibrio, el cual depende del sustrato que se use. Así, se determinaron los rangos de equilibrio como sigue: $0.12 < \epsilon_{eq} < 0.36$ y $0.7 < \alpha_{eq} < 0.85$ para el acero inoxidable níquelado y $0.29 < \epsilon_{eq} < 0.50$ y $0.78 < \alpha_{eq} < 0.89$ para el acero inoxidable sin níquel. El punto de degradación de la película ocurrió en algunos casos a 873 K y en la mayoría de éstos a 973 K, demostrándose de esta manera la superioridad del recubrimiento de cobalto negro sobre otros óxidos comerciales como el cromo negro. Para concluir, se diseñó y construyó una tina electrolítica para depositar 10 tubos de acero inoxidable, de los cuales los 4 últimos poseen absortancias mayores a 0.90 y emitancias entre 0.33 y 0.49. Tales propiedades ópticas no son excelentes, pero sí buenas, sobretodo tomando en cuenta la estabilización de éstas al operar los tubos a altas temperaturas.

CAPÍTULO UNO

INTRODUCCIÓN	1
ENERGÍA SOLAR	2
TRANSFERENCIA DE CALOR	4
SUPERFICIES SELECTIVAS	5
CALENTADORES SOLARES	5
ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS	6
ANÁLISIS DE COMPONENTES	8
ESTABILIDAD TÉRMICA DEL COBALTO NEGRO	9
MICROESTRUCTURA DE SUPERFICIE	9
ESCALAMIENTO DE LA CELDA ELECTROLÍTICA	10

OBJETIVOS	11
-----------	----

CAPÍTULO DOS

TRANSFERENCIA DE CALOR POR RADIACIÓN	14
EL ESPECTRO DE RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA	16
LA RECEPCIÓN DE LA RADIACIÓN TÉRMICA	19
EL RECEPTOR IDEAL DE RADIACIÓN	20
DEDUCCIÓN DE LA LEY DE STEFAN-BOLTZMANN	24
INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN	31
PROPIEDADES DE LAS SUPERFICIES OPACAS	34
<i>Propiedades hemisféricas</i>	34
<i>Emitancia direccional</i>	36

CAPÍTULO TRES

LAS SUPERFICIES SELECTIVAS	39
MÉTODOS DE DEPOSICIÓN PARA SUPERFICIES SELECTIVAS	43
A. <i>Métodos electroquímicos</i>	44
Sulfuros metálicos	44
Óxidos metálicos	45
Oxidación de superficies y películas metálicas	46

B. Métodos en fase vapor	47
Evaporación en vacío	47
Chisporroteo en el vacío	48
Desintegración catódica	49
Deposición química de vapor (CVD)	49
CVD asistido por plasma	50
Rociado con llama	51
C. Métodos catalíticos	51

CAPÍTULO CUATRO

CONCENTRADORES SOLARES	54
TIPOS DE CONCENTRADORES DE ENFOQUE	57
<i>Lentes Fresnel</i>	57
<i>Concentradores cilíndrico-parabólicos</i>	58
<i>Espejos múltiples</i>	63
<i>Concentradores esférico-parabólicos</i>	63
TIPOS DE CONCENTRADORES FIJOS	64
<i>Concentradores parabólicos compuestos</i>	64
<i>Tubos al vacío</i>	65

CAPÍTULO CINCO

ELECTROQUÍMICA APLICADA A RECUBRIMIENTOS	67
VARIABLES QUE AFECTAN A LA ELECTRODEPOSICIÓN	68
<i>Temperatura</i>	69
<i>Densidad de corriente</i>	69
<i>Conductancia</i>	69
<i>Poder de penetración</i>	70
<i>Concentración de los iones del metal</i>	71
<i>Concentración de iones hidronio</i>	71
<i>Agentes de adición</i>	72
<i>Disolución anódica del metal</i>	72
<i>Formación y/o precipitación de la película anódica</i>	73
<i>Pasividad</i>	74
GALVANOSTEGIA	74
PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS	75
<i>Limpieza alcalina</i>	77
<i>Activación</i>	77

<i>Enjuague</i>	78
<i>Electrodepositado</i>	78
EL DIAGRAMA DE POURBAIX	79
ELECTROQUÍMICA DEL COBALTO NEGRO	82
CAPÍTULO SEIS	
OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL DEPÓSITO DE Co NEGRO	84
EL METAL BASE Y SU PRETRATAMIENTO	85
ALTERACIONES AL BAÑO DE McDONALD ¹²	88
PROCESO DE OPTIMIZACIÓN PARA EL BAÑO DE COBALTO NEGRO	90
<i>Variación de la concentración de nitrato de cobalto</i>	90
<i>Variación del pH</i>	92
<i>Niquelado de sustratos</i>	95
<i>Parámetros implícitos y/o no explorados</i>	97
<i>Concentración del ion Co²⁺ en el baño</i>	98
COMENTARIOS ADICIONALES	100
CAPÍTULO SIETE	
EVALUACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTABILIDAD TÉRMICA	101
MEDICIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS	102
<i>Emitancia hemisférica</i>	102
<i>Absortancia hemisférica</i>	103
ESTABILIDAD TÉRMICA	105
<i>Degradación del cobalto negro</i>	115
MICROESTRUCTURA DEL RECUBRIMIENTO DE COBALTO NEGRO	117
CAPÍTULO OCHO	
RECUBRIMIENTO DE LOS TUBOS	122
DISEÑO DE LA CELDA PARA LOS TUBOS	123
RECUBRIMIENTO DE LOS TUBOS	125
CAPÍTULO NUEVE	
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	132
BIBLIOGRAFÍA	137

INTRODUCCIÓN

El recubrimiento de tubos de acero inoxidable con cobalto negro es un proyecto que encierra una gran variedad de antecedentes, mismos que deben mencionarse antes de entrar en materia. En resumen, los temas relacionados con esta tesis son:

- La energía solar.
- La transferencia de calor con énfasis en la energía radiante del Sol.
- Las superficies selectivas.
- Los calentadores solares.
- La electroquímica de recubrimientos.
- El análisis de algunos parámetros de los baños de deposición.
- La estabilidad térmica de las superficies selectivas a altas temperaturas.
- Estudio de la microestructura de superficie de los recubrimientos de cobalto negro.
- El escalamiento de la celda electrolítica para la producción de tubos absorbedores.

ENERGÍA SOLAR

Con respecto a la energía solar, se puede decir que es la forma de energía más abundante con que contamos en la Tierra y dentro de las formas de energía, cuya conversión es menos eficiente, la que ha recibido probablemente más atención por parte de los investigadores. Existen muchas maneras de expresar de forma impresionante las enormes cantidades de energía solar que recibimos en la superficie terrestre. Por ejemplo, la energía que recibe nuestro planeta en dos semanas es equivalente a todas las reservas conocidas de combustibles fósiles; o bien, si se aprovecha 1/500 parte del área que cubre a los Estados Unidos para convertir energía solar en energía útil con una eficiencia del 10%, todas las demandas energéticas actuales de ese país quedarían satisfechas, tomando en cuenta que el consumo de potencia por habitante estadounidense es mucho mayor que el de un habitante del tercer mundo; suponiendo que sobre el techo de un edificio caen 0.6973 joules por segundo provenientes del Sol en un metro cuadrado y el área del techo es de 100 m^2 , entonces el calor recibido en un día soleado durante ocho horas será de poco más de 20000 kilojoules (equivalente a quemar el peso de un hombre en carbón o 53 litros de gasolina), que convertido a electricidad con una eficiencia del 10% nos proporcionaría una media de 7 kW por día o 56 kWh mientras haya Sol.

Hay varios métodos para aprovechar la energía solar. Por un lado están los que la convierten directamente en energía térmica o eléctrica. Por otro lado, en forma indirecta, se puede aprovechar a través de efectos meteorológicos o geofísicos, como son la energía del viento y el gradiente térmico en los océanos, o bien a través del efecto biológico de la fotosíntesis, el cual es capaz de producir combustibles químicos.

Para efectos de este trabajo, el aprovechamiento de energía

solar se realiza convirtiéndola directamente en calor, el cual se utiliza para un generador de electricidad a base de turbinas de vapor. La turbogeneración solar se muestra esquematizada en la fig. 1.1 y aunque representa una opción mucho más económica que el uso de fotoceldas, los costos de operación se estiman como cuatro veces mayores a las plantas de generación que queman combustibles fósiles. Lo anterior se debe a que los procesos solares funcionan sólo cuando reciben radiación solar directa con una intensidad suficiente y si se desea obtener una continuidad de operación de éstos a cualquier hora del día, se debe completar con equipo de almacenamiento de energía calorífica para manejar las grandes cantidades de calor.

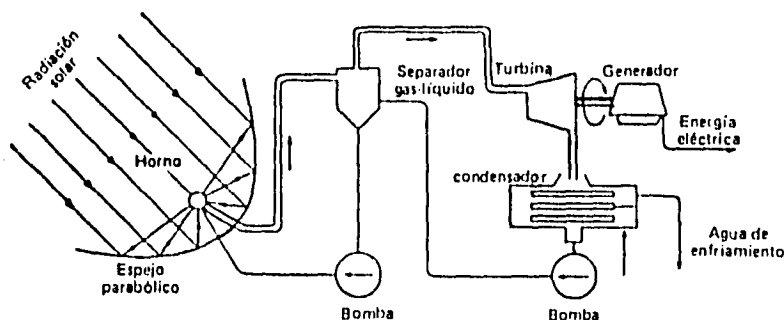


FIG.1.1 Descripción de un turbogenerador. El calor se obtiene de un colector cilíndrico-parabólico de energía solar.

Las estimaciones no son definitivas, ya que dependen de la cantidad de Sol aprovechable, del equilibrio térmico del colector y también de las características del área absorbente de energía radiante, por lo que los costos se pueden abatir según el lugar geográfico, el tipo de calentador solar y el tipo de superficie absorbente respectivamente. En realidad se puede designar sin problema el Distrito Federal como lugar geográfico, ya que la intensidad de radiación directa es de 20085 kJ/día, que es similar a la considerada al principio de este capítulo. La forma del colector ya está

definida con base en la temperatura de operación de éste y hablamos entonces de un concentrador cilíndrico-parabólico capaz de operar a temperaturas que oscilan entre 573 y 673 K. El tipo de superficie absorbente es la razón de este trabajo, por lo que su importancia se discutirá a lo largo de éste.

TRANSFERENCIA DE CALOR

En cualquier sistema de conversión de energía fototérmica se busca captar la energía solar para transformarla en calor útil. También se sabe que mientras la temperatura de operación sea lo suficientemente alta, su disponibilidad termodinámica será más satisfactoria.

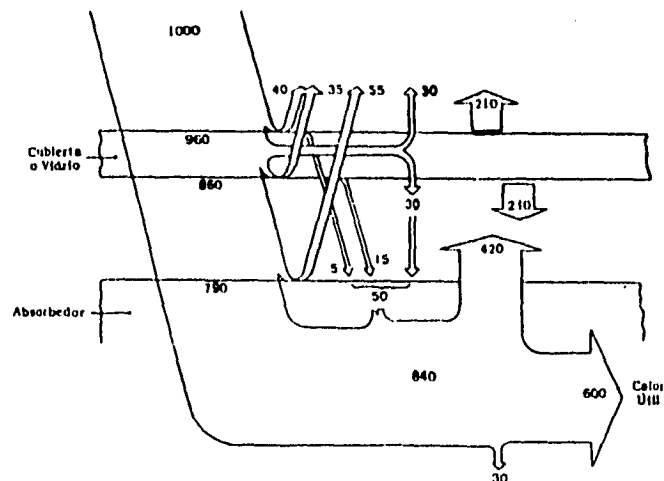


FIG.1.2 Balance de calor para un colector solar.

Un simple balance aplicado a un calentador solar como el que aparece en la fig. 1.2 indica que una parte de la energía solar incidente se pierde hacia los alrededores como calor, otra fracción se aprovecha calentando el medio de

trabajo y otra fracción se acumula. Obviamente en todo diseño de ingeniería se busca disminuir las pérdidas de calor al ambiente, intentando siempre lograr el máximo aprovechamiento de la energía con el mínimo costo posible. Las investigaciones actuales, incluyendo la presente tesis, permiten en gran manera lograr este objetivo.

Cuando se diseña un colector solar se debe tomar en cuenta el transporte de calor por todas las formas conocidas: conducción, convección y radiación. La última es la que más atención recibe, ya que tanto la fuente de energía como las pérdidas más importantes de energía son radiativas en estos sistemas. Por lo anterior, se designó en esta tesis un capítulo que habla exclusivamente de la energía radiante y su forma de transporte. Las pérdidas por conducción y convección se mencionarán de manera esporádica, pero no por ello dejan de ser factores a considerar durante el diseño de un sistema de calentamiento de esta clase.

SUPERFICIES SELECTIVAS

Se les llama así a superficies compuestas de varios materiales encimados que en conjunto poseen propiedades ópticas muy específicas. Tales superficies han revolucionado el estudio de equipos de energía solar debido a que aumentan fuertemente las eficiencias observadas al inicio de la era solar. El capítulo tres proporciona una introducción a este tema.

CALENTADORES SOLARES

Son una serie de equipos capaces de absorber la radiación solar para transformarla en calor útil. Existe un sinnúmero de diseños que abarcan desde aplicaciones domésticas hasta

aplicaciones muy específicas para la industria. Como se verá en el capítulo de concentradores solares, existen dos grandes clases de calentadores solares: los planos y los de enfoque. Los primeros no tienen relación directa con este trabajo, por lo que el desarrollo del capítulo se concentra en los últimos.

La investigación y desarrollo sobre la conversión de energía solar 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. Con base en ello se explicará cómo el concentrador cilíndrico-parabólico para el cual se fabricaron los tubos recubiertos de cobalto negro mejora su rendimiento térmico respecto a equipos semejantes con tubos convencionales (sin recubrimiento). Lo anterior se logra por medio de la reducción de las pérdidas de calor radiativo debido a una mayor absorción de radiación solar combinada con una menor emisión de calor de tipo infrarrojo hacia los alrededores.

ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS

Representa nada menos que el área que involucra el grueso de la experimentación de este estudio. A pesar de contar con antecedentes de formulaciones para baños electrolíticos de cobalto negro, fue necesario repetir y ampliar los estudios en este campo. El proceso de optimización de los parámetros del baño requirió de tomar en cuenta:

- a) factores económicos como el costo global, la facilidad de producción, la facilidad de manejo y el costo energético de producción. Por ejemplo, la eficiencia de deposición de cromo es de aproximadamente un 10% debido a que se requiere aplicar energía adicional para el desprendimiento de hidrógeno y la reducción

de iones Cr^{6+} y Cr^{3+} a metal; en contraste, la deposición de níquel y de cobalto se logra con eficiencias mayores al 90% porque involucra la reducción de cationes de baja valencia.

- b) que el Co negro es un fuerte absorbedor intrínseco, lo cual se confirma por su extensa estructura lisa en el espectro visible y el del infrarrojo cercano. Se basa en una absorción resonante por medio de un arreglo de partículas metálicas, las cuales actúan principalmente con características semiconductoras. El CoO parece tener una pequeña brecha de banda, que es una cualidad ideal para un semiconductor absorbedor solar.
- c) que muchos autores consideran que la capa depositada de cobalto negro es porosa (permite el paso del oxígeno del aire hasta el sustrato), lo que aunado a las altas temperaturas de operación produce una rápida oxidación del metal base. Lo anterior es verdad, pero hasta cierto límite, como se verá más adelante.
- d) que aunque el baño electrolítico obtenido anteriormente en el Instituto de Ingeniería por Arriola Porras y Duque Luciano⁴ no fue el óptimo, se obtuvieron muchas conclusiones que definieron el camino a seguir en este estudio para no comenzar de cero.

Luego de analizar los datos previos se propuso una metodología de trabajo basada en fijar la composición de los ingredientes clave de la disolución electrolítica para poder mover las variables de deposición como son la densidad de corriente y el tiempo de depósito. Los parámetros como la temperatura del baño y el pretratamiento del acero inoxidable ya estaban definidos anteriormente; el primero por Arriola P. y Duque L.⁴

y el segundo por Jiefeng Chen²⁶. No obstante, se intentaron nuevas formas de pretratamiento de sustratos tanto para acero inoxidable como para acero inoxidable niquelado en este estudio.

A grosso modo, el baño estudiado es uno de tipo Watts que independientemente del metal u óxido del metal que se vaya a depositar, posee grandes cantidades de sulfato del metal en cuestión acompañado de cantidades moderadas de cloruro del mismo metal y ácido bórico como amortiguador del pH. Como se pretenden depositar óxidos de cobalto se vuelve necesario agregar un oxidante, que como su nombre lo indica, es una sustancia capaz de reaccionar con el catión Co^{2+} en solución antes de que llegue al cátodo a modo de depositar un óxido de cobalto y no cobalto metálico. Para este caso el oxidante agregado es nitrato de cobalto (compuesto que no proporciona cationes ajenos al baño), el cual debe aparecer en cantidades muy pequeñas para que el proceso de deposición sea viable.

A manera de comprender bien la determinación y optimización del baño electrolítico de cobalto negro se dedicaron para ello tres capítulos enteros, refiriéndose uno a la teoría electroquímica de los recubrimientos, el segundo al seguimiento experimental detallado para la optimización del proceso de obtención de cobalto negro y el último al escalamiento de las variables de deposición para obtener la misma superficie selectiva en los tubos de acero inoxidable.

ANÁLISIS DE COMPONENTES

En un principio se pensó en analizar cuantitativamente algunos parámetros de los baños de cobalto negro para determinar las especies en solución. Sin embargo, hacer esto implicaba extender demasiado la tesis y el tiempo de experimentación,

por lo que se optó por analizar únicamente la cantidad de cationes Co^{2+} para averiguar la velocidad de consumo de éstos considerando que el proceso no utilizaba ánodo soluble.

ESTABILIDAD TÉRMICA DEL COBALTO NEGRO

Las superficies selectivas de cobalto negro poseen propiedades ópticas específicas, mismas que deben mantenerse a la temperatura de operación del calentador solar. Para asegurar que así sea, se requiere de aplicar un tratamiento térmico a las placas recubiertas a modo de observar si hay cambios en sus propiedades. El procedimiento consiste en introducir varias muestras dentro de una mufla a temperaturas que van desde 673 K hasta 973 K por largos períodos de tiempo.

A través de estas pruebas se ha comparado la resistencia de diferentes tipos de superficies: las de cobalto negro sobre acero inoxidable, las de cobalto negro sobre acero niquelado, las de acero oxidado térmicamente y las de acero niquelado oxidado térmicamente. Además se ha determinado el punto de fractura o degradación del recubrimiento, para asegurar que suceda a temperaturas mucho mayores que las de operación. Todo lo anterior complementa la parte experimental de este trabajo y se describe en el capítulo de *evaluación de propiedades ópticas y estabilidad térmica*.

MICROESTRUCTURA DE SUPERFICIE

La rugosidad del recubrimiento de cobalto negro es un factor importante desde el punto de vista de un absorbente de la radiación, por lo que se tomaron fotografías de microscopía electrónica a contadas placas seleccionadas. Este estudio no fue exhaustivo, pero en el mismo capítulo mencionado en el

punto anterior aparecen algunas imágenes que ilustran las características del cobalto negro a simple vista.

ESCALAMIENTO DE LA CELDA ELECTROLÍTICA

El escalamiento se refiere al diseño de una celda de mayores dimensiones para recubrir tubos de acero inoxidable con cobalto negro. Como ya se dijo antes, los tubos formarán parte del sistema absorbedor de calor radiativo del calentador solar. Los tubos son de acero inoxidable 304, de una y media pulgadas (0.0381 m) de diámetro nominal y de 1 m de longitud promedio, razón por la cual no pueden ser recubiertos en un matraz como las placas. La idea inicial para diseñar esta celda toma en cuenta la geometría del tubo y el uso de una cantidad mínima de disolución electrolítica. Los pormenores de tal procedimiento se describen en el capítulo que le da el título a esta tesis, y que por lo tanto, representa el tema central de ésta.

OBJETIVOS

Ya entrados en materia es posible definir concretamente los objetivos del estudio desde el punto de vista experimental. El objetivo principal, que es el título de la tesis, depende para su realización, de cumplir con los siguientes pasos o subobjetivos:

- 1.- Hacer la solución de cobalto recomendada por Arriola P. y Duque L.⁴, la cual se basa en la formulación de G. McDonald²⁵ y recubrir algunas placas de acero inoxidable.
- 2.- Probar diferentes técnicas de pretratamiento y limpieza de acero inoxidable.
- 3.- Optimizar el baño anterior variando los parámetros más influyentes a modo de obtener un recubrimiento aceptable.
- 4.- Medir las propiedades ópticas de las superficies selectivas producidas para ayudar a lograr el punto 3.

- 5.- Analizar la variación de la concentración del ion Co^{2+} con respecto al tiempo de utilización del baño utilizando para ello la espectrofotometría de absorción atómica.
- 6.- Aplicar tratamiento térmico a las superficies selectivas más representativas y medir de nueva cuenta sus propiedades ópticas para compararla con las iniciales.
- 7.- Visualizar algunas superficies con un microscopio electrónico para observar su microestructura, que es otra propiedad óptica.
- 8.- Determinar la temperatura en que el recubrimiento de cobalto negro se degrada para compararla con la de otros recubrimientos semejantes.
- 9.- Diseñar y construir la celda electrolítica capaz de recubrir los tubos de un concentrador solar.
- 10.- Electrodepositar los tubos de acero inoxidable con cobalto negro.

Después de ennumerar los objetivos del trabajo queda decir que éste se desarrolló en pro del aprovechamiento de la energía solar y que a pesar de ser elevados los costos de operación de una planta solar, como la que se discute aquí, el ahorro de combustible fósil es algo que debemos tomar en cuenta. De hecho, el ahorro de combustible posee una gran importancia en la actualidad, dando como resultado el desarrollo de una tecnología llamada cogeneración, la cual consiste en un proceso de producción de energía que incluye la generación simultánea de energía térmica (por ej. vapor de proceso) y eléctrica usando una sola fuente primaria de calor. Sin embargo, el usar un concentrador solar como fuente primaria

de calor elimina el uso de combustibles, al menos durante el día y además, por tener temperaturas de operación de 573 a 673 K, es capaz de producir sin problemas vapor de alta presión con lo que cubre los requisitos para un sistema de cogeneración.

Por último, es necesario mencionar que todas las unidades manejadas en este trabajo se encuentran expresadas en sistema internacional, aunque a veces lo más práctico sería usar las unidades originales, como en el caso de la longitud de onda. En casos como el anterior aparecerán ambos sistemas de unidades.

TRANSFERENCIA DE CALOR POR RADIACIÓN

La transferencia de calor radiante es extremadamente importante en muchas fases del diseño en ingeniería, tales como calentadores solares, calefactores y aeronaves. También tiene aplicaciones en equipos de procesos químicos. Ejemplos de estos últimos serían calentadores a fuego directo, calentadores eléctricos, calderas de vapor, hornos rotatorios, altos hornos y tubos de alambique para petróleo.

El mecanismo de transferencia de calor por radiación no tiene ninguna analogía con la transferencia ni de masa ni de momento. Inclusive posee dos características únicas en comparación con la conducción y la convección:

- 1°. No se necesita materia para transferir calor por radiación; más aún, la presencia de un medio impide o merma este proceso. Por ejemplo, se ha observado que las nubes reducen las temperaturas máximas durante el día y aumentan las mínimas durante la noche, ya que ambas dependen de la transferencia de energía radiante entre la Tierra y el espacio.

2°. Tanto la cantidad como la calidad de la radiación dependen de la temperatura, no sólo en términos de diferencia de temperatura entre dos cuerpos, sino también del nivel de ésta. La radiación que parte de un cuerpo caliente es diferente, en cuanto a calidad, de la radiación de un cuerpo que se encuentre a una temperatura menor. El color de los objetos incandescentes cambia al cambiar su temperatura y con ello la naturaleza de la radiación emitida. Las propiedades ópticas variables con la temperatura de la radiación son de gran interés en la determinación del intercambio de energía radiante entre dos cuerpos.

Como se ve, este mecanismo es mucho más sensible a una diferencia de temperaturas, y de hecho, la cantidad de radiación transportada entre dos cuerpos "negros" en el vacío es proporcional a la diferencia de sus temperaturas absolutas elevadas a la cuarta potencia. La dependencia de la temperatura hace ver que entre menor sea la temperatura del cuerpo radiante, mayor será la longitud de onda emitida. Además, la radiación viaja con la velocidad de la luz y tiene propiedades ondulatorias y corpusculares (cuánticas). Por lo anterior, para efectuar un estudio completo del transporte por radiación, es preciso apoyarse en diversas disciplinas: La teoría electromagnética se necesita para describir la naturaleza, esencialmente ondulatoria, de la radiación (especialmente por lo que respecta a la energía y presión relacionadas con las ondas electromagnéticas); la termodinámica es útil para obtener algunas relaciones a partir de las propiedades globales de un recinto de radiación; la mecánica cuántica se requiere para describir detalladamente los procesos atómicos y moleculares que tienen lugar cuando la radiación se produce en el interior de la materia, o bien, es absorbida por ésta; finalmente, se toma la mecánica estadística para definir la forma en que la energía radiante se distribuye en el espectro de

longitudes de onda. En este capítulo se hace un estudio elemental y su principal objetivo es comprender la naturaleza de este proceso de transferencia y desarrollar las ecuaciones básicas que la describen.

EL ESPECTRO DE RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

Aquí definiré el tipo de radiación que nos interesa, que es la radiación térmica y para ello observaremos el espectro completo de longitudes de onda λ . La unidad de λ que utilizaré aquí es la micra (μ) o micrómetro (μm), equivalente a 10^{-6} m. La radiación de onda corta como los rayos cósmicos, gamma (γ) y X se relacionan con energías muy elevadas. Para producir radiación de este tipo, se debe alterar el núcleo o los electrones de las órbitas interiores de los átomos. Estos rayos tienen una gran capacidad de penetración. Las superficies que son opacas a la radiación visible, pueden atravesarse fácilmente por medio de rayos X ó γ . La radiación de onda muy larga, tal como las ondas de radio, también puede atravesar los sólidos, sin embargo, la energía asociada con estas ondas es mucho menor que la de la radiación de onda corta.

Entre 0.38 y $0.76 \mu\text{m}$ (3.8×10^{-7} y 7.6×10^{-7} m), el nervio óptico detecta la radiación en forma de luz. Dentro del rango visible, se ha observado que la radiación posee poco poder de penetración, excepto en algunos líquidos, plásticos y vidrios.

Volviendo a la radiación térmica, la definiremos como aquella, cuya longitud de onda se encuentra entre 0.1 y $100 \mu\text{m}$ (10^{-7} y 10^{-4} m). Comparado con el espectro completo, este es un rango pequeño, pero la radiación de esa naturaleza puede deberse a tres cosas: variaciones en las posiciones electrónicas de las órbitas superiores de una de mayor energía a una de menor energía; disminución de la energía vibratoria de un núcleo con respecto a los otros núcleos de la molécula,

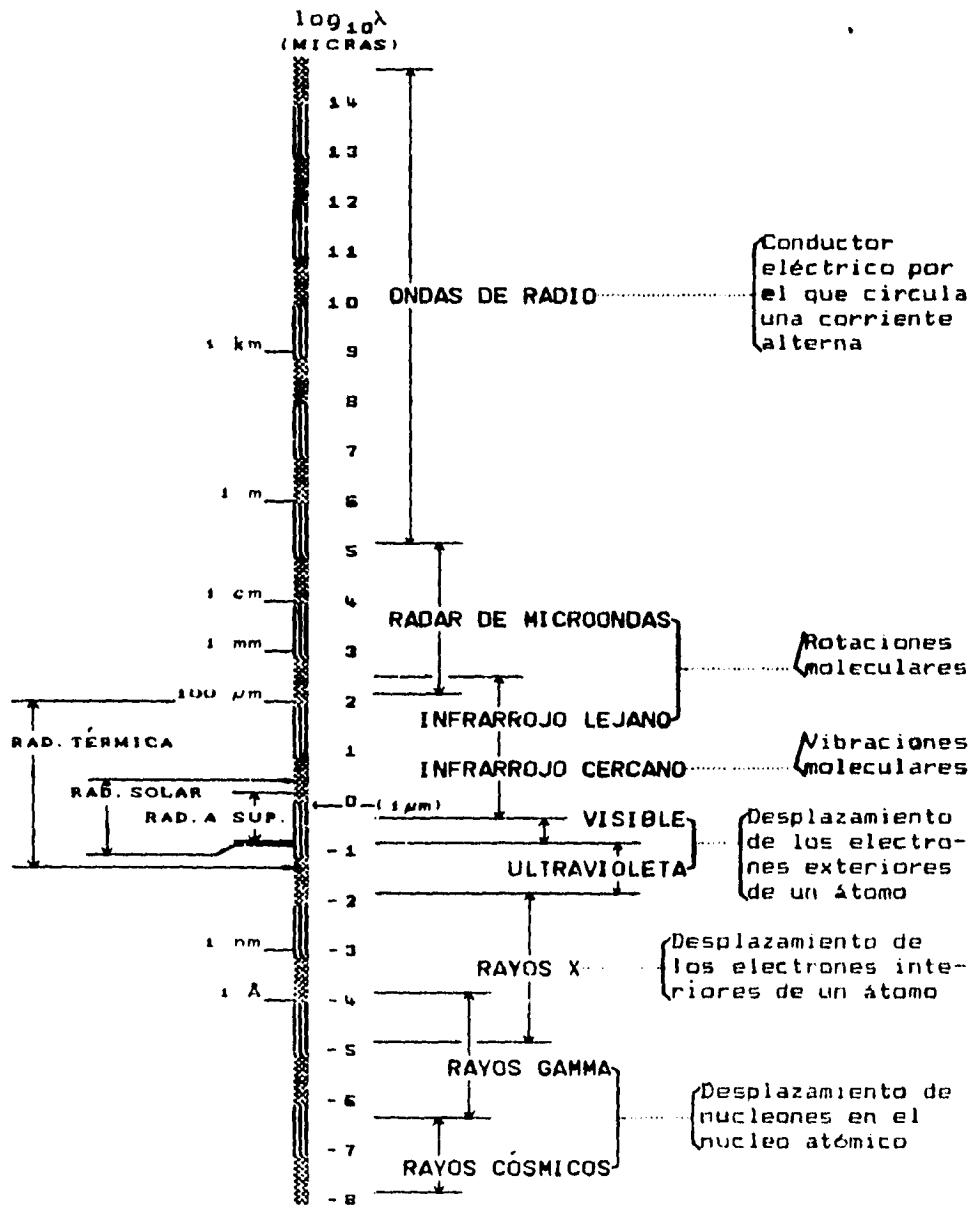


FIG.2.1 Espectro electromagnético de radiación, con indicación del mecanismo, en virtud del cual se producen los distintos tipos de radiación; se enfatizan también los rangos de la radiación térmica, la solar y la que llega a la superficie terrestre.

y a una disminución del movimiento rotatorio o de traslación de la molécula. En otras palabras, las radiaciones que nos interesan son las del ultravioleta, del visible y del infrarrojo. Más adelante veremos que en algunos artículos sobre el cobalto negro se mencionaron estudios de refractometría y espectrofotometría llevados a cabo para estas regiones del espectro electromagnético.

Ya definida la radiación térmica, cabe recalcar que la radiación que emite el Sol, en su mayoría, cae dentro del rango de 0.2 a 4 μm (2×10^{-7} a 4×10^{-6} m), y la que atraviesa la atmósfera terrestre y llega a la superficie queda comprendida entre 0.3 y 2.5 μm (3×10^{-7} y 2.5×10^{-6} m) aproximadamente. En la fig. 2.1 se representan estos rangos. La radiación térmica y luminosa son fundamentalmente idénticas y las leyes de la óptica son aplicables a ambas formas de radiación.

La longitud de onda λ que caracteriza una onda magnética, está relacionada con la frecuencia ν de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad 2.1$$

siendo c la velocidad de la luz con un valor de $(2.99776 \pm 0.00008) \times 10^8$ m seg $^{-1}$. En la parte visible del espectro, las distintas longitudes de onda dependen del "color" de la luz. Para algunas cuestiones es conveniente considerar la radiación electromagnética desde un punto de vista corpuscular. En este caso, a una onda de frecuencia ν se la asocia un fotón, que es una partícula de carga cero y masa cero y cuya energía e viene dada por:

$$e = h \cdot \nu \quad 2.2$$

siendo h la constante universal de Planck representada numéricamente como: $(6.6242 \pm 0.0044) \times 10^{-34}$ J seg.

y a una disminución del movimiento rotatorio o de traslación de la molécula. En otras palabras, las radiaciones que nos interesan son las del ultravioleta, del visible y del infrarrojo. Más adelante veremos que en algunos artículos sobre el cobalto negro se mencionaron estudios de refractometría y espectrofotometría llevados a cabo para estas regiones del espectro electromagnético.

Ya definida la radiación térmica, cabe recalcar que la radiación que emite el Sol, en su mayoría, cae dentro del rango de 0.2 a 4 μm (2×10^{-7} a 4×10^{-6} m), y la que atraviesa la atmósfera terrestre y llega a la superficie queda comprendida entre 0.3 y 2.5 μm (3×10^{-7} y 2.5×10^{-6} m) aproximadamente. En la fig. 2.1 se representan estos rangos. La radiación térmica y luminosa son fundamentalmente idénticas y las leyes de la óptica son aplicables a ambas formas de radiación.

La longitud de onda λ que caracteriza una onda magnética, está relacionada con la frecuencia ν de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad 2.1$$

siendo c la velocidad de la luz con un valor de $(2.99776 \pm 0.00008) \times 10^8$ m seg $^{-1}$. En la parte visible del espectro, las distintas longitudes de onda dependen del "color" de la luz. Para algunas cuestiones es conveniente considerar la radiación electromagnética desde un punto de vista corpuscular. En este caso, a una onda de frecuencia ν se la asocia un fotón, que es una partícula de carga cero y masa cero y cuya energía e viene dada por:

$$e = h \cdot \nu \quad 2.2$$

siendo h la constante universal de Planck representada numéricamente como: $(6.6242 \pm 0.0044) \times 10^{-34}$ J seg.

LA RECEPCIÓN DE LA RADIACIÓN TÉRMICA

Al igual que las ondas ópticas, la radiación térmica que incide sobre un objeto será en parte absorbida, en parte reflejada y en parte transmitida. La proporción de la energía incidente que se absorbe, refleja y transmite depende en primer lugar de las características del receptor y, en menor grado, de la temperatura de éste y de la longitud de onda de la radiación. Por ejemplo, la mayor parte de los sólidos absorben o reflejan toda la energía radiante que les llega, pero el vidrio es transparente a la radiación de longitud de onda corta, mientras que resulta casi opaco a la radiación de longitud de onda larga. En la fig. 2.2 se muestra la descripción de las propiedades ópticas del vidrio.

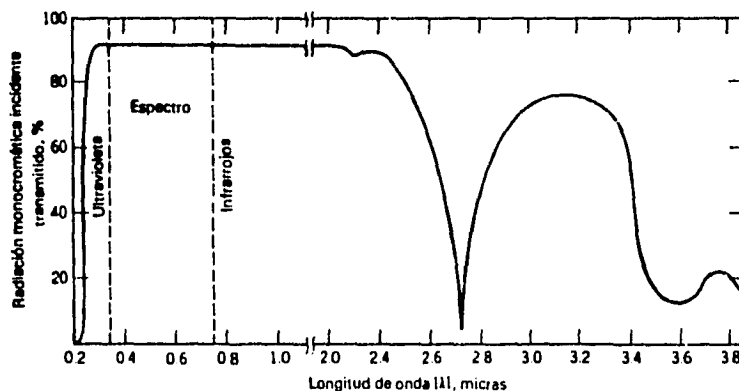


FIG.2.2 Transmisión de energía radiante en vidrio de ventanas.

Estas consideraciones pueden expresarse como

$$\rho + \alpha + \tau = 1 \quad 2.3$$

donde ρ = reflejancia, la fracción de la radiación incidente total que se refleja.

α = absortancia, la fracción de la radiación incidente total que se absorbe.

τ = transmitancia, la fracción de la radiación incidente total que se transmite a través del cuerpo.

Es obvio que esta ecuación es sólo una forma del balance de energía, que incluye todas las formas de dispersión posibles de la energía radiante que llegan a un punto. Para la mayor parte de los sólidos o cuerpos opacos, la ecuación se simplifica a

$$\rho + \alpha = 1 \quad 2.4$$

La absorción de la radiación térmica en los sólidos tiene lugar en una distancia muy corta, del orden de una micra (1×10^{-6} m) en los conductores eléctricos y de hasta 1000 micras (1×10^{-3} m) en los no conductores eléctricos.

Para el vidrio, la situación es bastante diferente, ya que, en el rango de λ donde éste es transparente (no opaco), τ tiende a 1 y por tanto, ρ y α deben ser muy pequeños.

EL RECEPTOR IDEAL DE RADIACIÓN

Regresando al concepto de la absorptancia α , se ve que ésta tendrá un valor entre 0 y 1 (por ser una fracción). Existe además un valor de α para cada longitud de onda, llamándose este parámetro α_λ (absortancia monocromática). Para cualquier *cuerpo real*, α_λ será menor que la unidad y variará considerablemente con la longitud de onda λ . Un cuerpo hipotético para el que α_λ fuese constante, aunque permaneciese debajo de 1 (en todo el intervalo de λ y para todas las temperaturas), se denomina *cuerpo gris*; es decir, que un cuerpo gris absorbe siempre la misma fracción de radiación incidente, cualquiera que sea λ . Para algunos materiales, la variación de la absorptancia monocromática α_λ con respecto a λ es pequeña, por lo que se les puede considerar cuerpos grises. Algunas buenas aproximaciones de superficies grises son: una pizarra, una tabla untada con brea y el linoleum oscuro. Para cálculos de ingeniería muchos materiales son considerados como cuerpos grises, aún cuando no siempre se justifica esta suposición.

Es posible imaginar un cuerpo que tenga $\tau = 0$ y $\rho = 0$. Éste absorberá, por tanto, toda la energía radiante incidente. Pero si además $\alpha_\lambda = 1$ para todas las longitudes de onda y temperaturas, este comportamiento límite de cuerpo gris corresponde a lo que se llama un *cuerpo negro*. El cuerpo negro es un estándar con el que pueden compararse las características de radiación de otros cuerpos. En la naturaleza no existen los cuerpos negros, aunque muchos materiales se aproximan al comportamiento negro. Puede demostrarse, como se verá a continuación, que un cuerpo negro emite radiación a la máxima velocidad posible de cualquier cuerpo de igual tamaño y forma y a la misma temperatura.

Se considerarán ahora dos cuerpos con todas sus características idénticas, excepto que uno de ellos es negro, mientras que el otro posee un grado de absorción α menor que 1. Si ambos cuerpos se ponen dentro de un horno que se mantiene a una temperatura constante T_0 , los dos cuerpos alcanzarán eventualmente esta misma temperatura, debido a que la energía térmica será transferida a ambos por radiación desde la superficie interna del horno, hasta que no exista una diferencia de temperaturas. Una vez que los cuerpos alcanzan la temperatura T_0 , deben mantenerla, sin estar más calientes o más fríos en el horno, como lo establece la segunda ley de la Termodinámica. En esta condición de equilibrio térmico, ambos cuerpos deben estar absorbiendo y emitiendo radiación a velocidades idénticas, ya que de otro modo, las temperaturas no se conservarían iguales. La velocidad de absorción y emisión para un cuerpo negro será diferente a la de un cuerpo no negro. Para explicar esto se hacen los balances de energía térmica con respecto a ambos cuerpos.

Para el cuerpo negro queda que

$$\frac{q_{\text{horno a cuerpo negro}}}{A} = \frac{q_{\text{cuerpo negro a horno}}}{A} = e_b \quad 2.5$$

en donde e_b es la velocidad de transferencia de la energía térmica hacia y desde el cuerpo negro.

Para el cuerpo no negro

$$\frac{q_{\text{horno a cuerpo}}}{A} = e_b$$

$$\frac{q_{\text{absorbido por cuerpo}}}{A} = \alpha \cdot e_b$$

$$\frac{q_{\text{reflejado por cuerpo}}}{A} = (1 - \alpha) \cdot e_b$$

y

$$e_b = \alpha \cdot e_b + (1 - \alpha) \cdot e_b \quad 2.6$$

Ahora defino e como la velocidad real de absorción de energía radiante y como consecuencia, emitida por un cuerpo no negro por unidad de área

$$e = \alpha \cdot e_b = \epsilon \cdot e_b \quad 2.7$$

que define la emitancia ϵ como la relación entre la velocidad a la que la energía es radiada desde una superficie unitaria a aquella a la que sería radiada desde una superficie negra de igual área. De lo anterior, se deduce que

$$\alpha = \epsilon \quad 2.8$$

que se conoce como la *ley de Kirchoff*. Puesto que α es dependiente de la temperatura, también debe serlo ϵ . Por lo tanto, la ley de Kirchoff sólo es válida a temperatura constante, o sea, en condiciones de equilibrio térmico entre el emisor y el receptor.

La emitancia varía de material en material. Las superficies metálicas no oxidadas y limpias poseen emitancias muy bajas, mientras que la mayoría de los no metales y óxidos

metálicos tienen emisividades del orden de 0.8 (a temperatura ambiente o superior). También se debe notar que para todos los materiales la potencia emisiva aumenta con la temperatura.

Se ha comprobado experimentalmente que la energía total emitida por una superficie negra viene dada por

$$q_{eh} = \sigma \cdot T^4 \quad 2.9$$

en la que T es la temperatura absoluta. Esta ecuación se conoce como la *ley de Stefan-Boltzmann* de la radiación y σ es la constante de Stefan-Boltzmann con un valor numérico de $(5.66932 \pm 0.001) \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$, o bien, $\text{J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-4}$. La energía radiante emitida por cuerpos no negros a la temperatura T , está dada por

$$q_e = \epsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad 2.10$$

en la que ϵ debe evaluarse a la temperatura T .

Aunque no es posible encontrar las características de un cuerpo negro en superficies reales, se puede obtener una excelente aproximación haciendo un orificio muy pequeño en una cavidad isotérmica. Dicho orificio se comporta prácticamente como una superficie negra. La siguiente relación expresa la emitancia efectiva del orificio ϵ_{orlf} en un recinto de paredes rugosas, en función de la emitancia real ϵ de las paredes de la cavidad y de la fracción f del área del orificio, con respecto al área total interna de la cavidad:

$$\epsilon_{orlf} = \frac{\epsilon}{\epsilon + f(1 - \epsilon)} \quad 2.11$$

Si $\epsilon = 0.8$ y $f = 0.001$, el valor de ϵ_{orlf} resulta de 0.99975. Así, se absorberá el 99.975% de la radiación que incide sobre el orificio. La radiación que sale por el orificio corresponderá prácticamente a la radiación de un cuerpo negro.

DEDUCCIÓN DE LA LEY DE STEFAN-BOLTZMANN

Existen dos maneras de obtener matemáticamente la ecuación de Stefan-Boltzmann. La primera es considerando la analogía entre la radiación de un cuerpo negro y el comportamiento de los gases ideales, como lo hizo Boltzmann, y la segunda consiste en integrar la ley de distribución de Planck.

Con respecto al primer método, es posible tratar a los fotones de energía de la misma forma que a las moléculas de un gas modelo. La diferencia está en que todos los fotones se mueven a una velocidad uniforme y obedecen el criterio de no interacción y de colisiones elásticas. Puesto que los haces radiantes viajan de seguro a velocidades finitas, un volumen de espacio a través del cual fluye la energía radiante tendrá una cierta concentración de esta energía.

Para ver lo anterior más a fondo se considerará un sistema consistente en un volumen de espacio isotérmico definido, en el que la concentración de energía radiante es U_r . Esta concentración sólo debe ser una función de la temperatura, o sea

$$\frac{E_r}{V} = U_r = \phi(T) \quad 2.12$$

donde V = volumen del sistema,
 ϕ = una función no especificada, y
 E_r = energía interna debida a la radiación.

El cambio de momento que se produce durante la colisión entre los fotones y las paredes que delimitan al sistema debe resultar de un efecto de presión de la radiación. La derivación es casi idéntica a la de la presión ejercida por un gas modelo. Por definición, la presión es un cambio de momento que resulta de todas las colisiones contra el área unitaria de pared en un tiempo unitario. Para un solo fotón, el cambio de momento por impacto es $2mv_x$, en donde v_x es la componente de velocidad normal a la pared y m es

la masa del fotón. El factor 2 se debe a la naturaleza elástica del impacto. El número de fotones que inciden sobre el área unitaria de la superficie por unidad de tiempo será la mitad de todos los fotones dentro de la distancia x medida desde la superficie. En un tiempo unitario, los fotones se moverán hacia la superficie, donde chocarán y rebotarán. El factor $\frac{1}{2}$ se debe a que la mitad de los fotones se moverá alejándose de la superficie. Por lo tanto, el número de impactos por unidad de tiempo y por unidad de área es $\frac{1}{2}v_x N/V$, donde N es el número de fotones en el sistema. Multiplicando esta velocidad de impacto por el cambio de momento por impacto, se obtiene el efecto de presión de la radiación P_r , que es el cambio de momento por unidad de tiempo y por unidad de superficie

$$P_r = \frac{N}{V} \cdot m \cdot v_x^2 \quad 2.13$$

Puesto que la velocidad de la luz c se considera en las tres direcciones x , y y z

$$c^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

y ya que

$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$$

entonces

$$c^2 = 3 \cdot v_x^2 \quad 2.14$$

y P_r se convierte en

$$P_r = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot m \cdot c^2 \quad 2.15$$

De la relación de Einstein tenemos que

$$N \cdot m \cdot c^2 = E_r \quad 2.16$$

de modo que con las ecs. 2.16 y 2.12 sustituidas en la ec. 2.15

$$P_r = \frac{U_r}{3} \quad 2.17$$

Ahora se pueden sustituir las expresiones de U_r y P_r en las dos primeras leyes de la termodinámica para obtener la relación entre la temperatura absoluta y la velocidad de emisión de energía radiante. La expresión de la primera y segunda leyes de la termodinámica es:

$$dE = T \cdot dS - P \cdot dV \quad 2.18$$

donde S = entropía y
 E = energía interna.

Debido a que solamente la energía radiante afecta al sistema, todas las propiedades termodinámicas pueden escribirse con el subíndice r , por lo tanto

$$dE_r = T \cdot dS_r - P_r \cdot dV \quad 2.19$$

Derivando con respecto al volumen a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial S_r}{\partial V} \right)_T - P_r$$

pero por una relación de Maxwell basada en la energía libre de Helmholtz, que dice que $(\partial S_r / \partial V)_T = (\partial P_r / \partial T)_V$, la ecuación cambia a

$$\left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_V - P_r \quad 2.20$$

Sabemos que

$$\begin{array}{ll} \text{de} & \frac{E_r}{V} = U_r \quad \text{pasamos a} \quad \left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_T = U_r \\ \text{y de} & P_r = \frac{U_r}{3} = \frac{E_r}{3 \cdot V} \quad \text{pasamos a} \quad \left(\frac{\partial P_r}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{3} \cdot \frac{dU_r}{dT} \end{array}$$

por lo que sustituyendo ambas en la ecuación 2.20 tenemos que

$$U_r = \frac{1}{3} \cdot T \cdot \frac{dU_r}{dT} - \frac{U_r}{3} \quad 2.21$$

$$\Leftrightarrow 4 \cdot U_r = T \cdot \frac{dU_r}{dT}$$

separando variables e integrando, la ecuación resulta en

$$\ln U_r = 4 \cdot \ln T + \ln b$$

donde b es una constante arbitraria de integración

$$\Leftrightarrow U_r = b \cdot T^4 \quad 2.22$$

Desde luego, las propiedades de superficie no pueden afectar a b , siempre y cuando se mantengan las restricciones originales de los cuerpos negros.

Se está considerando la transferencia de energía radiante, por lo que es necesario escribir la última ecuación en términos de q_{br} en lugar de U_r , siendo que q_{br} es la cantidad de energía radiante emitida por unidad de área negra y por unidad de tiempo

$$\frac{q_{br}}{A} = \frac{c}{4} \cdot U_r \quad 2.23$$

Sustituyendo 2.22 en 2.23, queda

$$\frac{q_{br}}{A} = \frac{cb}{4} \cdot T^4 = \sigma \cdot T^4 \quad 2.24$$

que es la ley de Stefan-Boltzmann para los cálculos de energía radiante.

Ahora me enfocaré a discutir el método para obtener la ecuación de arriba a partir de la ley de distribución de Planck. Esta famosa ecuación expresa la densidad de flujo de

energía $q_{br\lambda} \cdot d\lambda$, que emite una superficie negra en el intervalo de longitud de onda comprendido entre λ y $\lambda + d\lambda$:

$$q_{br\lambda} = \frac{2\pi \cdot c^2 \cdot h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{ch/\lambda kT} - 1} \quad 2.25$$

en la que h es la constante de Planck. Este resultado puede deducirse aplicando la estadística cuántica a un gas de fotones en una cavidad, considerando que los fotones siguen la estadística de Bose-Einstein.

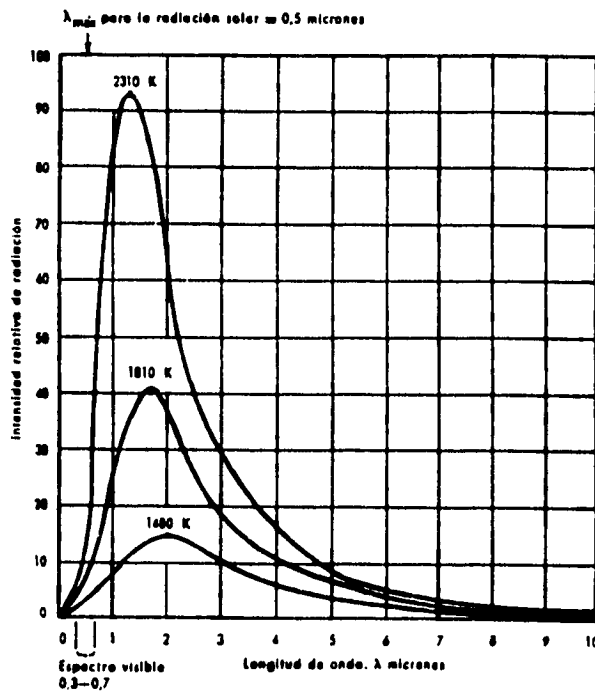


FIG.2.3 Espectro de radiación de equilibrio (ley de Planck).

Este intento de explicar la distribución de frecuencia de la radiación del cuerpo negro fue lo que condujo a Planck al desarrollo de la teoría y la estadística cuánticas en los primeros años de este siglo. En la fig. 2.3 se

representa la distribución de Planck, que predice correctamente la curva de energía frente a la longitud de onda, y el desplazamiento del valor máximo hacia longitudes de onda menores a medida que aumenta la temperatura. Integrando la ecuación de Planck para todas las longitudes de onda, se obtiene:

$$q_{br} = \int_0^{\infty} q_{br\lambda} \cdot d\lambda \quad 2.26$$

$$= 2\pi \cdot c^2 \cdot h \int_0^{\infty} \frac{\lambda^{-5}}{e^{ch/\lambda kT} - 1} \cdot d\lambda \quad 2.27$$

Para resolver la integral, primero es necesario hacer un cambio de variable, definiendo $x = ch/\lambda kT$, de donde se deduce que $\lambda = ch/xkT$ y $d\lambda = ch/x^2 kT \cdot dx$. La integral toma entonces la forma:

$$= \frac{2\pi \cdot k^4 \cdot T^4}{c^2 \cdot h^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} \cdot dx \quad 2.28$$

la cual se calcula numéricamente, graficándola y obteniendo el área bajo la curva. La gráfica se muestra en la fig. 2.4 y el resultado de la integral es de 6.495355, equivalente al quebrado $\pi^4/15$, por lo tanto la ec. 2.28 pasa a

$$= \frac{2\pi \cdot k^4 \cdot T^4}{c^2 \cdot h^3} \cdot \left(\frac{\pi^4}{15} \right) \quad 2.29$$

$$= \left(\frac{2 \cdot \pi^5 \cdot k^4}{15 \cdot c^2 \cdot h^3} \right) \cdot T^4$$

$$q_{br} = \sigma \cdot T^4 \quad 2.30$$

Siendo aquí σ (obtenido en función de las constantes universales c , h y k) un 1.5% inferior al obtenido por medidas directas de radiación, aunque más confiable, con un valor de $5.673023031 \times 10^{-8} \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-4}$.

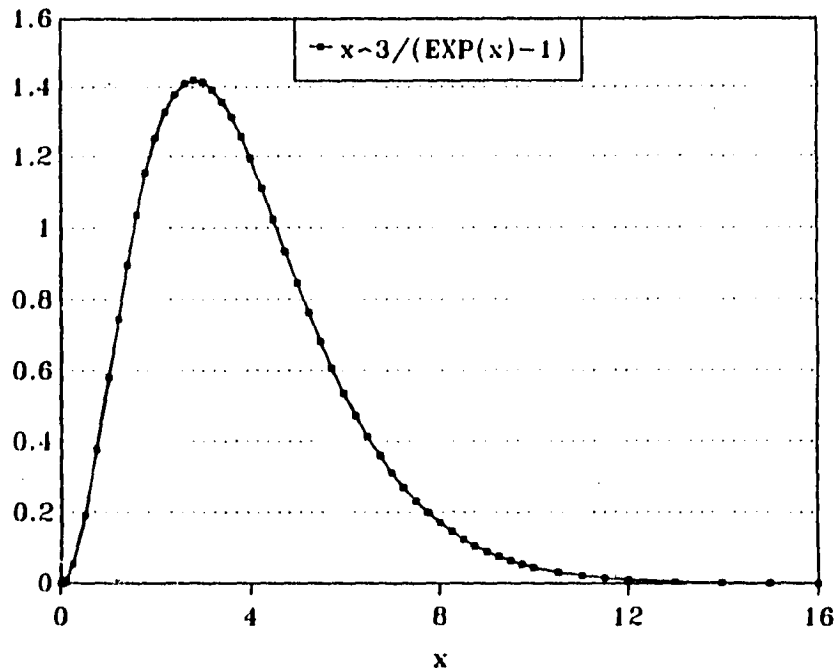


FIG. 2.4 Gráfica del quebrado de funciones $x^3/(EXP(x)-1)$ en función de x , para realizar una integración numérica.

Además de la ley de Stefan-Boltzmann, se puede obtener también, a partir de la distribución de Planck, una importante relación con respecto al valor máximo en ésta. Esta relación se obtiene derivando la ec. 2.25 con respecto a λ y luego expresarla en función de x , como se hizo al pasar de la ec. 2.27 a la 2.28. El siguiente paso es hacer $dq_{br\lambda}/dx = 0$, con lo que se obtiene la ecuación que a continuación se muestra para $x_{m\acute{a}x}$, que es el valor de x para el cual la distribución de Planck presenta un máximo:

$$x_{m\acute{a}x} = 5 \cdot \left(1 - e^{-x_{m\acute{a}x}} \right) \quad 2.31$$

La solución numérica de esta ecuación conduce a un valor de $x_{m\acute{a}x} = 4.9651$. Por consiguiente, regresando el cambio de

variable en función de la longitud de onda, se obtiene un valor de $\lambda_{\text{máx}} = ch/\kappa T x_{\text{máx}}$. Para una determinada temperatura T , tenemos

$$\lambda_{\text{máx}} \cdot T = \frac{c \cdot h}{\kappa \cdot x_{\text{máx}}} \quad 2.32$$

Introduciendo los valores de c , h , κ y $x_{\text{máx}}$, se obtiene

$$\lambda_{\text{máx}} \cdot T = 0.0028976 \text{ m K} = 2897.6 \text{ } \mu\text{m K} \quad 2.33$$

Este resultado constituye la *ley de desplazamiento de Wien*, la cual es especialmente útil para estimar la temperatura de objetos lejanos. La ley predice, de acuerdo con la experiencia, que el color aparente de la radiación pasa del rojo (longitudes de onda grandes) al azul (longitudes de onda cortas) a medida que aumenta la temperatura.

INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN

Con la ley de Stefan-Boltzmann se determina la potencia emisiva total de un cuerpo negro en todas direcciones. Sin embargo, a veces es necesario calcular la cantidad de energía radiante por una superficie en una cierta dirección, la cual será posteriormente interceptada por algún otro cuerpo en su trayectoria definida.

El uso de un solo rayo no es adecuado para mostrar la cantidad de radiación que sale de una superficie y viaja a lo largo de una trayectoria específica. La intensidad de radiación I_r es la que nos indica esta cantidad. Para ilustrar el uso de la intensidad, se supone una energía radiante por unidad de tiempo y por unidad de área llamada de_r , que sale de una superficie dada en la dirección θ y que se encuentra contenida dentro de un ángulo sólido $d\Omega$. En la fig. 2.5 se representa la suposición mencionada arriba.

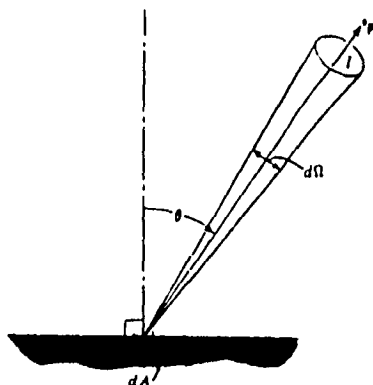


FIG.2.5 Intensidad de la radiación.

Nótese que, si se coloca un ojo en el punto P de la fig. 2.5, el tamaño aparente de la superficie emisora es $dA \cdot \cos \theta$. De acuerdo con la definición,

$$I_r = \frac{dq_r}{d\Omega \cdot \cos \theta} \quad 2.34$$

Es importante recordar que la intensidad de la radiación es independiente de la dirección en una superficie que radia en forma difusa; de este modo, I_r quedará fuera de la integral. Si se reordena la ec. 2.34, se observa que la relación entre el poder emisivo total $e_r = dq_r/dA$, y la intensidad I_r es:

$$\frac{dq_r}{dA} = e_r = \int I_r \cdot \cos \theta \cdot d\Omega = I_r \int \cos \theta \cdot d\Omega \quad 2.35$$

Se supone ahora un hemisferio imaginario de radio r_0 , que cubra la superficie plana sobre la que se encuentra dA . El ángulo sólido $d\Omega$ intersecta el área sombreada en el hemisferio, como aparece en la fig. 2.6. Este último puede expresarse por medio de los ángulos θ y ϕ de un sistema

de coordenadas esféricas, centrado en la superficie emisora.

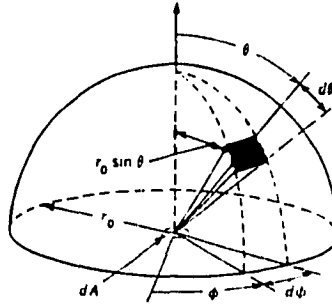


FIG.2.6 Integración de la intensidad sobre ángulos sólidos.

Dado que la diferencial del ángulo sólido es el elemento de superficie en el hemisferio dividido entre el cuadrado del radio de la superficie hemisférica;

$$d\Omega = \frac{dA}{r_0^2} = \frac{(r_0 \cdot \sin \theta \cdot d\phi) \cdot (r_0 \cdot d\theta)}{r_0^2} = \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi \quad 2.36$$

En consecuencia, integrando el poder emisivo total de la ec. 2.35 sobre todo el hemisferio, tenemos

$$e_r = I_r(\theta, \phi) \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi \quad 2.37$$

Como en este caso la intensidad es constante, es decir, que manejamos una superficie difusa o de Lambert, e_r se reduce sencillamente a

$$e_r = \pi \cdot I_r \quad 2.38$$

Para un cuerpo negro, $q_b = q_{br}$ ó $dq_b = dq_{br}$, por lo que la ecuación 2.38 se expresa como

$$e_{br} = \pi \cdot I_{br} \quad 2.39$$

También se puede adoptar el mismo desarrollo para valores monocromáticos en lugar de la energía total (a lo largo de todas las longitudes de onda λ). Así, podemos llegar a las ecuaciones $e_{r\lambda} = \pi I_{r\lambda}$ y $e_{br\lambda} = \pi I_{br\lambda}$.

PROPIEDADES DE LAS SUPERFICIES OPACAS

Dentro de la emisividad ϵ definida anteriormente, se debe establecer si el cálculo se realiza a lo largo de todas las longitudes de onda (emitancia total) o en una sola longitud de onda dada (emitancia monocromática). Por otro lado, se debe saber si se desea calcular la energía radiante emitida por un elemento de superficie a través de todo el espacio hemisférico que lo envuelve (emitancia hemisférica) o aquélla emitida por un elemento en una dirección dada (emitancia direccional o angular).

La magnitud, la distribución angular y la dependencia de las propiedades con respecto a λ son variables sumamente sensibles a las condiciones de la superficie como son: la rugosidad, las capas de óxido y, la contaminación física y química; todas propiedades que no se pueden medir a simple vista.

PROPIEDADES HEMISFÉRICAS

Por definición, la emitancia monocromática de una superficie real es la relación entre su poder emisor monocromático y el de una superficie negra que se encuentre a la misma temperatura. La fig. 2.7 representa una distribución típica de la intensidad de dos de estas superficies a la misma temperatura a lo largo de varias longitudes de onda, es decir, para un rango determinado de λ . Hay que decir que la curva del cuerpo negro es ideal y la del otro cuerpo es experimental.

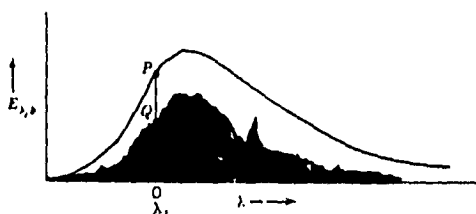


FIG.2.7 Distribución de emittancias a diversas longitudes de onda entre un cuerpo negro (arriba) y un cuerpo real (abajo).

La emittancia hemisférica monocromática a una cierta longitud de onda λ_1 , es la razón de dos ordenadas, tales como $\overline{OQ}$ y $\overline{OP}$. Esto es:

$$e_{\lambda_1} = \frac{\overline{OQ}}{\overline{OP}} = \frac{e_{r\lambda_1}}{e_{br\lambda_1}} \quad 2.40$$

que es igual a la absorptancia hemisférica monocromática α_{λ_1} de la radiación de un cuerpo a la misma temperatura (consecuencia directa de la ley de Kirchoff). Aún así, es necesario definir α_λ como la energía absorbida por unidad de área-tiempo- λ , entre la densidad espectral de energía de la radiación hemisférica incidente por unidad de tiempo g_λ . Una fracción de g_λ puede también reflejarse de regreso hacia el espacio hemisférico, siendo ésta la reflejancia hemisférica monocromática ρ_λ .

La emittancia hemisférica total de la superficie está dada por la razón del área sombreada de la fig. 2.7, al área bajo la curva, correspondiente a la radiación del cuerpo negro. Como aquí hablamos de integrar e_λ para todo el espectro de longitudes de onda,

$$e_r = \int_0^\infty e_{r\lambda} \cdot d\lambda = \int_0^\infty e_\lambda \cdot e_{br\lambda} \cdot d\lambda \quad 2.41$$

Se define la emitancia hemisférica total ϵ como el cociente de la potencia emisiva e_r de una superficie dada a la potencia emisiva e_{br} de un cuerpo negro a la misma temperatura, es decir,

$$\epsilon = \frac{e_r}{e_{br}} = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon_{\lambda} \cdot e_{br\lambda} \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} e_{br\lambda} \cdot d\lambda} = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon_{\lambda} \cdot e_{br\lambda} \cdot d\lambda}{\sigma \cdot T^4} \quad 2.42$$

donde ϵ depende solamente de la temperatura T . Mencionaré también la absortancia hemisférica total α y la reflejancia hemisférica total ρ como las fracciones de radiación hemisférica incidente sobre una superficie que es absorbida en todas las longitudes de onda o que es reflejada de regreso hacia el espacio hemisférico que la rodea, respectivamente. α y ρ dependen de dos factores: de las características de absorción de la superficie contenidas dentro de α_{λ} y ρ_{λ} , y de la naturaleza de la radiación g_{λ} . En consecuencia, α y ρ no son sólo propiedades de superficie, como lo es la emitancia ϵ .

EMITANCIA DIRECCIONAL

La variación cosenoidal estudiada anteriormente (ec. 2.35), es válida estrictamente en el caso de la radiación de una superficie negra, y los materiales que existen en la naturaleza sólo la satisfacen aproximadamente. Esto se debe al hecho de que la emitancia (promediada en todas las longitudes de onda) de las superficies reales no es constante en todas las direcciones. La variación de la emitancia de los materiales con la dirección de la emisión, dada por ϵ_{θ} , se puede representar adecuadamente por medio de diagramas polares.

Si se satisface la ley del coseno, las curvas de distribución deben adoptar la forma de semicírculos. La mayoría de

los no conductores poseen emitancias mucho más pequeñas para ángulos de emisión que se encuentren en la vecindad de los 90° (fig. 2.8).

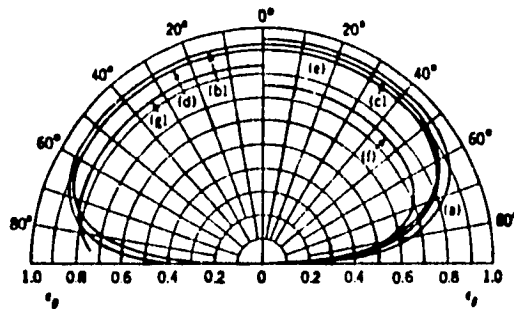


FIG.2.8 Variación de la emitancia con la dirección, para los siguientes no conductores: (a)hielo mojado, (b)madera, (c)vidrio, (d)papel, (e)barro, (f)óxido de cobre, (g)óxido de aluminio.

La desviación de la ley del coseno, es aún mayor para muchos conductores (fig. 2.9). La emitancia ϵ_θ permanece constante en la vecindad de la dirección normal a la emisión; al aumentar el ángulo de emisión, primero aumenta y luego disminuye, cuando el primero tiende a 90° .

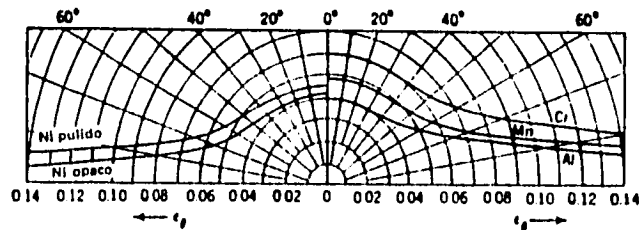


FIG.2.9 Variación de ϵ_θ con la dirección en los conductores.

La emitancia total promedio se puede calcular usando la ecuación integrada

$$\epsilon = \int_0^{\pi/2} \epsilon_{\theta} \cdot \sin 2\theta \cdot d\theta \quad 2.43$$

La emitancia ϵ es en general, diferente a la emitancia normal ϵ_n . Se ha encontrado que en la mayoría de las superficies brillantes metálicas, la emitancia ϵ es aproximadamente un 20% más alta que la emitancia normal ϵ_n .

Se pueden hacer algunas generalizaciones concernientes a la emitancia de las superficies:

- a) En general, la emitancia depende de las condiciones de la superficie.
- b) La emitancia de las superficies metálicas altamente pulimentadas es muy baja.
- c) La emitancia de toda superficie metálica aumenta con la temperatura.
- d) La formación de una capa de óxido gruesa o la rugosidad de la superficie aumenta la emitancia considerablemente.
- e) La razón ϵ/ϵ_n siempre es mayor que la unidad en las superficies metálicas brillantes. El valor de 1.2 se puede aceptar como buen promedio.
- f) Las emitancias de las superficies no metálicas son mucho más altas que las de las superficies metálicas y muestran una disminución al aumentar la temperatura.
- g) Las emitancias de los óxidos de colores de metales pesados como Zn, Fe, Cr y Co son mucho mayores que las emitancias de los óxidos blancos de los metales ligeros como Ca, Mg y Al.

LAS SUPERFICIES SELECTIVAS

Para propósitos ingenieriles, se desea muchas veces alterar las propiedades radiativas de las superficies para aumentar o disminuir su habilidad natural de absorción, emisión o reflexión de energía radiante. Los colectores solares en un sistema de conversión fototérmica constituyen a menudo la parte más costosa de todo el equipo. Ya sea por radiación solar directa o enfocada, la temperatura del receptor crece hasta que las pérdidas y las ganancias de calor están en equilibrio. Por lo anterior, en aplicaciones de superficies colectoras de radiación térmica, usadas en unidades de destilación, hornos solares y colectores solares para conversión de energía, se desea maximizar la energía absorbida por la superficie simultáneamente con una minimización de la pérdida por emisión. En los sistemas termoiónicos o termoeléctricos, siempre se busca mantener la mayor temperatura de equilibrio posible en la superficie expuesta al Sol.

Las más significativas pérdidas de calor de un cuerpo caliente se dan en el infrarrojo, con un máximo de

alrededor de los $10\ \mu\text{m}$ ($10^{-5}\ \text{m}$) si la temperatura del mismo está ligeramente arriba de la ambiente, y de aproximadamente $5\ \mu\text{m}$ ($5 \times 10^{-6}\ \text{m}$) si su temperatura está en el rango de los 580 K. En consecuencia, para que un colector solar sea eficiente desde el punto de vista térmico, se requiere que absorba la gran mayoría de la radiación en el espectro solar (0.3 a $2.5\ \mu\text{m}$ ó 3×10^{-7} a $2.5 \times 10^{-6}\ \text{m}$ sobre la superficie terrestre) y emita lo mínimo posible en el infrarrojo. Para tal propósito, un cuerpo negro cumplirá obviamente con la primera característica, pero por desgracia, un cuerpo negro también maximiza las pérdidas por emisión. De hecho, el 99% de la radiación emitida por éste (hasta los 580 K) está distribuída en longitudes de onda mayores a $2.5\ \mu\text{m}$ ($2.5 \times 10^{-6}\ \text{m}$).

Las pérdidas radiativas son muy grandes y crecen, como mencioné en el capítulo anterior, en relación directamente proporcional al área y a la cuarta potencia de las temperaturas absolutas. A primera vista parece imposible conseguir una superficie espectralmente selectiva, sin embargo, como la radiación emitida a las temperaturas usuales de los colectores solares es de una longitud de onda mayor que la de la radiación absorbida, es posible obtener superficies selectivas de radiación que funcionen.

La explicación de las superficies selectivas incluye al menos dos mecanismos diferentes. El primero se refiere a que como sólo las superficies con alta conductividad térmica poseen una emitancia térmica baja, la base para cualquier superficie selectiva de baja emitancia en el infrarrojo debe ser metálica. El segundo mecanismo está representado por algún material real, cuyas características le permitan comportarse aproximadamente como un cuerpo negro. Cuando esta superficie brillante que emite poca radiación, se cubre con una capa muy delgada de un semiconductor negro, de un espesor entre 10^{-6} y $10^{-7}\ \text{m}$, se produce una superficie selectiva. El espesor de la capa negra es aproximadamente

igual a la longitud de onda entre 0.3 y $2.5 \mu\text{m}$ (3×10^{-7} y 2.5×10^{-6} m), sin embargo no emite ni absorbe mucha radiación infrarroja. La cantidad de ésta última depende ampliamente de la naturaleza de la superficie debajo del recubrimiento; si es un metal brillante tal como la plata, el aluminio o el níquel, la emisión de infrarrojo es poca. Con metales poco brillantes, esta emisión será considerable.

Como se mencionó en el capítulo anterior, las propiedades selectivas dependen también de las características superficiales del recubrimiento negro. Si éste es irregular presentando muchas microcavidades y las cavidades tienen un tamaño superior al de la longitud de onda solar, se tenderá a absorber la radiación como lo haría un cuerpo negro ideal; pero si las cavidades son mucho más pequeñas que esta longitud de onda, la superficie no absorberá ni emitirá la radiación. Este y muchos otros factores (que mencionaré más adelante) determinan la calidad de una superficie selectiva. Aproximarse al comportamiento de un cuerpo negro no es lo único que importa, sino también conseguir un recubrimiento permanente, considerando para ello la resistencia a la corrosión, a la humedad y a la intemperie que presentan los recubrimientos.

Otras formas de obtener una superficie selectiva son:

- Cuando la superficie metálica se convierte químicamente en un compuesto que tenga las propiedades combinadas, por ejemplo, que ésta se oxide a alta temperatura, para convertirla en una capa negra ya incluida y no depositada sobre el metal brillante.
- Cuando la topología de la superficie se ajusta para lograr las propiedades ópticas deseadas. Por ejemplo, una simple superficie lisa con corrugaciones en forma de V, puede diseñarse para que la radiación solar incidente experimente sólo dos reflexiones antes de

salir de la V. Se puede demostrar que este solo fenómeno incrementa la absorptancia efectiva α_e a un valor de

$$1 - \rho^2 = 1 - (1 - \alpha)^2, \quad 3.1$$

en donde α es una absorptancia "media" de la superficie. Si α tiene un valor bajo, digamos 0.8, la V aumenta la absorptancia efectiva α_e hasta un valor de 0.96. Debe tomarse en cuenta que la emitancia efectiva también se incrementa aproximadamente por un factor de 2. No obstante, a una superficie parcialmente selectiva se le pueden mejorar sus propiedades en forma sustancial con esta técnica. La fig. 3.1 ilustra en forma esquemática las múltiples absorciones que se obtienen con varios ángulos de incidencia de la radiación solar cuando las V's forman ángulos de 30°.

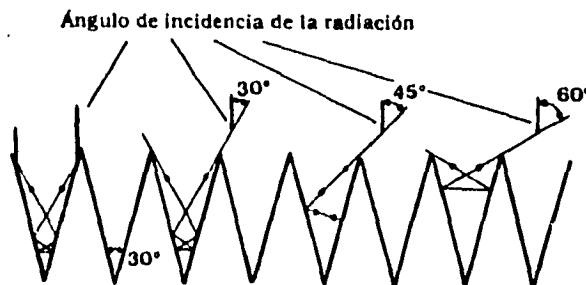


Fig.3.1 Comportamiento de la radiación incidente en una superficie con corrugaciones en V.

Una medida común de la eficiencia de una superficie selectiva dada es la relación de la absorptancia direccional total solar α_θ de una superficie a la emitancia hemisférica total ϵ . El cociente α_θ/ϵ para condiciones de energía solar incidente da información de la máxima temperatura teórica que una superficie irradiada puede alcanzar. El significado de α_θ/ϵ se expresa entonces como:

$$\frac{\alpha_{\theta}}{\epsilon} = \frac{\sigma \cdot T_{eq}^4}{q_r \cdot \cos \theta} \quad 3.2$$

donde T_{eq} representa la temperatura de equilibrio que alcanza la superficie. Nótese que tanto α_{θ} como ϵ deben medirse a T_{eq} . En la práctica, la dependencia de estas propiedades con la temperatura no se considera grande, de tal forma que la restricción anterior puede ser un poco flexible.

El caso más comunmente tomado en cuenta es cuando la radiación solar incide en la dirección normal a la superficie. Así, la ec. 3.2 se simplifica a:

$$\frac{\alpha_{\theta}}{\epsilon} = \frac{\sigma \cdot T_{eq}^4}{q_r} \quad 3.3$$

Aquí vemos que entre menor sea el valor de α_{θ}/ϵ , menor será la temperatura de equilibrio. Para un tanque criogénico de almacenamiento en el espacio, por ejemplo, α_{θ}/ϵ deberá ser tan pequeño como sea posible, y en la realidad, se han alcanzado valores en el rango de 0.20-0.25.

Por otro lado, para obtener altas temperaturas de equilibrio, α_{θ}/ϵ debe ser lo más grande posible. Los metales pulidos poseen valores de α_{θ}/ϵ entre 5 y 7, mientras que las superficies especialmente manufacturadas llegan a valores de hasta 20.

MÉTODOS DE DEPOSICIÓN PARA SUPERFICIES SELECTIVAS

Existen tres métodos generales para elaborar recubrimientos negros (óxidos o sulfuros metálicos) sobre sustratos brillantes. Tanto el primero como el tercero se refieren a métodos electrolíticos o electroquímicos y el segundo a procesos físicos de deposición.

A. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.

Éstos poseen entre sí características en común como que el espesor de las películas es controlado, debido a que se pueden variar tiempo de deposición y densidad de corriente. Por otro lado, son métodos complicados de establecer, ya que dependen de muchos parámetros (temperatura, pH, preparación del sustrato) aparte de los ya mencionados. Sin embargo, a pesar de la dificultad, son preferidos por ser económicos comparados con los métodos en fase vapor (Durney¹³). A su vez, Prentice²⁸ afirma que la belleza de los procesos electroquímicos radica en que la energía de enlaces químicos se convierte directamente en energía eléctrica. Como la conversión de energía electroquímica no se basa en la transferencia de calor entre una fuente caliente y un cuerpo frío, se evitan las limitaciones de Carnot y, en principio, los procesos inherentemente más eficientes se vuelven posibles. Para obtener películas negras se pueden depositar sulfuros y óxidos metálicos, o bien, se puede oxidar térmica o químicamente la superficie metálica de una pieza o la capa de otro metal depositado sobre el sustrato original.

Sulfuros metálicos: precursores en la fabricación de superficies selectivas. El baño electrolítico de sulfuro contiene no sólo sulfuros, sino óxidos también. Comercialmente se producen superficies selectivas de una mezcla de sulfuros de cinc y níquel. Las absortancias solares alcanzadas con estos recubrimientos son de 0.92 y las emitancias de 0.10 .

Especificando con respecto al cobalto negro, Smith, Ignatiev y Zajac³³ reportan que, en general, se producen recubrimientos de CoS no satisfactorios en términos de color y adherencia a partir de un baño de sulfato de cobalto más tiocianato de potasio con una concentración de más o menos una quinta parte de la

del sulfato. Según concluyen en su artículo, sólo dos tipos de recubrimientos resultaron aceptables a las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura ambiente,
- densidad de corriente de 100 A/m^2 y
- tiempos de 90 y 70 segundos.

Óxidos metálicos: originalmente depositados a partir de baños de Watts análogos, pero agregándoles algún agente oxidante, que oxide al metal justo antes de adherirse al metal base. Mucha polémica ha existido en cuanto a definir el mejor agente oxidante, ya que en la mayoría de los casos, éste es inestable o se pierde con el uso, a pesar de que actúa como catalizador. Por otro lado, es muy difícil obtener recubrimientos uniformes. McDonald²⁵ investigó este método, siendo refutado posteriormente por otros autores por ser irreproducible, aunque la razón puede radicar en la complejidad del baño.

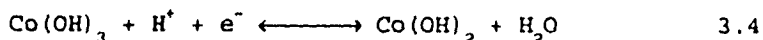
Otro acercamiento más sencillo según Smith, Ignatiev y Zajac³³ se realizó codepositando metal y óxido a partir de baños simples bajo ciertas condiciones, tales que provoquen el crecimiento de los depósitos en forma de dentritas o que se depositen como finas partículas dispersas. Desgraciadamente este método funciona con algunos óxidos metálicos como el platino negro, el cromo negro y ciertos cobres negros, pero no da muy buenos resultados para el cobalto negro.

Hutchins, Wright y Grebenik¹⁹ intentaron por su parte un baño análogo a otro reportado para el níquel negro, conteniendo éste los siguientes compuestos: sulfato de cobalto, sulfato de amonio-cobalto y tiocianato

de sodio. Sus recubrimientos resultaron con una fuerza mecánica pobre y unas propiedades de emitancia térmica altamente dependientes del proceso de deposición.

Oxidación de las superficies y películas metálicas: método que facilita mucho la fabricación de superficies selectivas en cuanto a que aparecen menos variables, pero no así en cuanto al control del espesor de las capas. La forma más sencilla consiste en dejar la pieza en un horno a alta temperatura hasta que su superficie se ennegrezca, pero cuando se trata de oxidar metales caros y/o escasos resulta mejor recubrir el metal base con un metal de baja emitancia (muy brillante) para después oxidarlo.

Hay dos formas de oxidar una película metálica. La primera (química) consiste en sumergir la pieza recubierta en una solución que reaccione con la capa y la oxide. Hutchins, Wright y Grebenik¹⁹ probaron lo anterior sumergiendo las superficies en una solución de persulfato de amonio, hidróxido de amonio e hidróxido de sodio; sólo que la velocidad de oxidación era muy lenta, aún a condiciones de ebullición, para el caso del cobalto negro. Es conocido que los iones cobaltosos se oxidan a iones cobálticos en condiciones básicas. Como se observa en el diagrama de Pourbaix de la página 81, a pH básico ocurre la oxidación de Co^{2+} a Co^{3+} de acuerdo con la siguiente reacción:

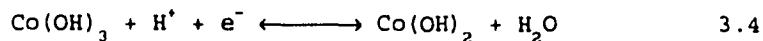


misma que presenta potenciales bajos entre 0.2 y 0.4 V para el intervalo de pH comprendido aproximadamente entre 9 y 12. Ellos activaron entonces las películas de cobalto metálico sumergiéndolas brevemente en una solución de ácido nítrico diluído y dejándolas secar después de eso.

de sodio. Sus recubrimientos resultaron con una fuerza mecánica pobre y unas propiedades de emitancia térmica altamente dependientes del proceso de deposición.

Oxidación de las superficies y películas metálicas: método que facilita mucho la fabricación de superficies selectivas en cuanto a que aparecen menos variables, pero no así en cuanto al control del espesor de las capas. La forma más sencilla consiste en dejar la pieza en un horno a alta temperatura hasta que su superficie se ennegrezca, pero cuando se trata de oxidar metales caros y/o escasos resulta mejor recubrir el metal base con un metal de baja emitancia (muy brillante) para después oxidarlo.

Hay dos formas de oxidar una película metálica. La primera (química) consiste en sumergir la pieza recubierta en una solución que reaccione con la capa y la oxide. Hutchins, Wright y Grebenik¹⁹ probaron lo anterior sumergiendo las superficies en una solución de persulfato de amonio, hidróxido de amonio e hidróxido de sodio; sólo que la velocidad de oxidación era muy lenta, aún a condiciones de ebullición, para el caso del cobalto negro. Es conocido que los iones cobaltosos se oxidan a iones cobálticos en condiciones básicas. Como se observa en el diagrama de Pourbaix de la página 81, a pH básico ocurre la oxidación de Co^{2+} a Co^{3+} de acuerdo con la siguiente reacción:



misma que presenta potenciales bajos entre 0.2 y 0.4 V para el intervalo de pH comprendido aproximadamente entre 9 y 12. Ellos activaron entonces las películas de cobalto metálico sumergiéndolas brevemente en una solución de ácido nítrico diluido y dejándolas secar después de eso.

Prosiguieron luego a la inmersión en la solución básica formándose rápidamente capas negras muy adherentes.

La otra manera de oxidar una película metálica ya se mencionó arriba y se trata de exponerla a altas temperaturas en aire. Este método ha sido probado con mayor frecuencia, quizás por su sencillez. Hutchins, Wright y Grebenik¹⁹ afirman que el espesor del cobalto metálico resulta ser el parámetro más crítico y que los valores óptimos de α y ϵ se obtuvieron para películas completamente oxidadas con espesores iniciales del metal de 1 a 2 μm (10^{-6} a 2×10^{-6} m). Por otro lado Kruidhof y van der Leij²¹ aseguran que el pH fue la variable que más influencia tuvo sobre las propiedades ópticas del óxido de cobalto.

B. MÉTODOS EN FASE VAPOR.

Cualquiera de los métodos aquí mencionados pasa por tres pasos: 1°. Hacer que el material que servirá de recubrimiento pase de la fase sólida a una fase adecuada de transporte; 2°. Llevar este material de la fuente hacia las cercanías del sustrato; 3°. Condensar la capa sobre la superficie del sustrato. Son seis los métodos más prominentes donde se realiza un transporte en fase vapor. Agrupados permiten depositar virtualmente cualquier sustancia inorgánica y por ello se vuelven cada vez más importantes para una gran variedad de aplicaciones. Por otro lado, estos métodos resultan demasiado costosos en comparación con los métodos electroquímicos.

Evaporación en vacío: El material de recubrimiento se calienta al vacío hasta vaporizarlo. El calentamiento se puede hacer con resistencias eléctricas, corriente Eddi, radiación térmica, bombardeo de electrones, rayo

láser o descargas eléctricas. El vapor viaja en direcciones definidas por una distribución cosenoidal con energías térmicas de entre 0.02 y 0.05 eV. El sustrato se coloca en el camino del vapor, para que éste último, al colisionar, se condense ahí. El sustrato debe permanecer lo suficientemente frío para que el flujo del recubrimiento se comporte como vapor sobresaturado. Aunque el método se aplica a un gran número de materiales, se recomienda más para elementos con bajos puntos de fusión y altas presiones de vapor.

Para los óxidos este método no es adecuado, ya que éstos, en general, no se funden ni se vaporizan fácilmente. Los óxidos de cobalto, por ejemplo, serían un problema aquí. El óxido cobaltoso (CoO) se descompone sin fundir a los 2073 K y el Co_3O_4 no tiene reportados ni el punto de fusión ni el de ebullición, sugiriendo que al igual que el CoO , se degrada antes de fundir.

Chisporroteo en el vacío: proceso al vacío donde el material para recubrir se pasa a fase vapor por el cambio de momento asociado con un bombardeo de partículas desde una fuente (blanco) compuesta del material en cuestión. Las especies bombardeadas son a menudo iones de un gas inerte pesado como el argón. Normalmente el blanco es el cátodo de una descarga a baja presión. La corriente que pasa por éste se compone mayormente de iones de plasma que se aceleran a energías de varios cientos de eV debido al campo eléctrico desrrollado. La característica más notable del método es su universalidad, ya que el recubrimiento pasa a la fase vapor por un cambio mecánico de momento y no por algún proceso químico o térmico. Aquí, prácticamente cualquier material es candidato para recubrimiento. Para metales se aplica corriente directa y para

sustancias no conductoras un potencial de flujo radial (rf). Los blancos de compuestos tales como óxidos, carburos y nitritos, etc. se pueden formar con polvo compactado. Sin embargo, es difícil trabajar con ellos por transferir pobremente el calor, así como que el blanco es vulnerable a quebrarse y a perder constituyentes volátiles.

Desintegración catódica: que en principio es parecido al método anterior, pero donde la evaporación es la fuente del flujo del recubrimiento. El proceso se ejecuta a una presión de argón de entre 1 y 7 Pa, lanzando una descarga de plasma entre el sustrato (cátodo) y la fuente de evaporación (conectada a la tierra). La diferencia real con respecto al chisporroteo en el vacío es que aquí se opera a voltajes de 2000 a 5000 V, en lugar de 5 a 500 V. Las ventajas son que da una mejor adhesión de película y que se pueden recubrir sustratos con formas complejas. Como el método se apoya en la evaporación del recubrimiento, regresamos a las limitantes de la evaporación al vacío.

Deposición química de vapor (CVD): basado en el hecho de que un gran número de componentes deseables para recubrir pueden existir en una forma o estado químico, que sea una fase adecuada para transportar. Ejemplos de éstos son los fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, hidruros, organometálicos e hidrocarburos. La reacción sólido a gas se puede realizar como parte del aparato recubridor, llamándose proceso de tubo cerrado. No obstante, el procedimiento más común es procurar que las sustancias iniciales no sean sólidos, sino líquidos o gases. Los gases o vapores de líquidos en ebullición se acarrean (muchas veces con la ayuda de N_2 o un gas inerte como Ar o He) hacia la vecindad del

sustrato, donde se inicia una reacción química que transforma los gases reactivos en el recubrimiento deseado como un producto de reacción sobre el sustrato, proceso denominado de tubo abierto. La mayoría de las veces, la activación de la reacción se hace calentando los sustratos.

Básicamente, cualquier reacción química cuyos reactivos sean gases o vapores y sus productos sean sólidos, puede realizarse por CVD. Aunque se habla más que nada de depositar metales y sobre todo metales de transición, se depositan también óxidos de silicio, de titanio y de aluminio. La industria electrónica usa el CVD para producir recubrimientos semiconductores, aislantes y resistivos. Maruyama y Nakai²⁴ prepararon películas delgadas de cobalto negro por CVD a partir de acetato de cobalto (II) a bajas temperaturas y a presión atmosférica. El acetato de cobalto (II) no es tóxico y es fácil de manejar. Fue acarreado con N_2 y reaccionó con aire al contacto con los sustratos calentados con resistencias entre 573 y 773 K. Sus superficies selectivas tenían capas tan delgadas de óxido, que sus emitancias resultaron bajas hasta 0.089 , pero asimismo sus absortancias fueron bajas, del orden de 0.73 .

CVD asistido por plasma: es uno de los métodos alternativos que se requieren en CVD para ayudar a la reacción. Aparte de las descargas de plasma, el CVD se apoya con campos de flujo radial (rf), luz o radiación de rayos X, bombardeo electrónico o algún catalizador en la superficie del sustrato.

Volviendo al plasma, éste se usa para dar la energía de activación necesaria que requieren ciertos reactivos para comenzar a reaccionar. Sin embargo, por este

sustrato, donde se inicia una reacción química que transforma los gases reactivos en el recubrimiento deseado como un producto de reacción sobre el sustrato, proceso denominado de tubo abierto. La mayoría de las veces, la activación de la reacción se hace calentando los sustratos.

Básicamente, cualquier reacción química cuyos reactivos sean gases o vapores y sus productos sean sólidos, puede realizarse por CVD. Aunque se habla más que nada de depositar metales y sobre todo metales de transición, se depositan también óxidos de silicio, de titanio y de aluminio. La industria electrónica usa el CVD para producir recubrimientos semiconductores, aislantes y resistivos. Maruyama y Nakai²⁴ prepararon películas delgadas de cobalto negro por CVD a partir de acetato de cobalto (II) a bajas temperaturas y a presión atmosférica. El acetato de cobalto (II) no es tóxico y es fácil de manejar. Fue acarreado con N_2 y reaccionó con aire al contacto con los sustratos calentados con resistencias entre 573 y 773 K. Sus superficies selectivas tenían capas tan delgadas de óxido, que sus emitancias resultaron bajas hasta 0.089 , pero asimismo sus absortancias fueron bajas, del orden de 0.73 .

CVD asistido por plasma: es uno de los métodos alternativos que se requieren en CVD para ayudar a la reacción. Aparte de las descargas de plasma, el CVD se apoya con campos de flujo radial (rf), luz o radiación de rayos X, bombardeo electrónico o algún catalizador en la superficie del sustrato.

Volviendo al plasma, éste se usa para dar la energía de activación necesaria que requieren ciertos reactivos para comenzar a reaccionar. Sin embargo, por este

método, los recubrimientos no quedan tan uniformes como los fabricados con CVD convencional. Por lo anterior, se debe tratar aquí de uniformizar lo más posible la descarga de plasma para que el recubrimiento quede lo más parejo posible.

Rociado con llama: en el que se incluyen dos tipos de recubrimientos: el de la antorcha de plasma y el de la pistola de detonación (d-gun). En ambos procesos, el material para recubrir en forma de polvo se calienta cerca o arriba de su temperatura de fusión. Luego se acelera ya sea por una corriente de plasma o por una onda detonante. El polvo, espreado o fundido, es dirigido hacia el sustrato formando con el impacto muchas capas de partículas lenticulares delgadas sobrelapadas. Cuando se utiliza la antorcha de plasma, generalmente se requiere integrar un gas inerte para evitar la oxidación, aunque para el caso de la deposición de óxidos esto no sería necesario. Sin embargo, el cobalto negro encontraría casi las mismas limitaciones que con los procesos que involucran la vaporización.

También se hace este proceso al vacío, lo cual ha permitido depositar metales muy reactivos como el Ti y el Ta.

C. MÉTODOS CATALÍTICOS.

Estos métodos suponen una forma de recubrir sustratos en fase líquida, como se haría electrolíticamente, pero sin aplicar un potencial eléctrico externo. De hecho poseen también el nombre de *deposición sin electrodos* o "electroless". El proceso a grandes rasgos se basa en que un agente químico reductor en la solución suple a los electrones en cuanto al paso

de reducir las sales metálicas a su forma elemental:



La reacción de reducción sólo puede ocurrir en la superficie catalítica, la cual demanda que el metal a depositar sea en sí catalítico para que el depósito se pueda mantener adherido.

Las deposiciones sin electrodos proveen normalmente una o más de las siguientes ventajas con respecto a la deposición electrolítica:

- a) Se producen depósitos uniformes sobre los sustratos sin excesos en las proyecciones o esquinas aún habiendo formas complejas de éstos.
- b) Depósitos menos porosos que sus equivalentes electrolíticos.
- c) El armado del sistema es sumamente sencillo, ya que no se requiere de suspender electrodos ni colocar un cableado a una fuente de poder.
- d) Se pueden hacer depósitos directamente sobre no conductores (con el pretratamiento adecuado).
- e) Los recubrimientos producidos por este método poseen a menudo propiedades químicas y físicas únicas y especiales.

Para cada metal existen uno o varios métodos. En el caso del cobalto negro, habría que oxidar la película metálica obtenida por chapado sin electrodos. Sin embargo, el método se ha enfocado más a la producción de superficies de memoria magnética que de simples superficies de cobalto metálico.

Después de exponer los métodos más comunes para producir superficies selectivas, solo queda decir que no se requieren únicamente superficies que absorban mucha luz solar y emitan muy poca radiación infrarroja, sino además algunas que absorban poca luz solar y emitan mucha energía radiante en la banda del infrarrojo, para ser utilizadas en los vehículos espaciales y en edificios con mucho calentamiento solar. En el caso de naves espaciales deben tomarse en cuenta otros factores que pueden afectar las propiedades radiativas de las superficies selectivas, ya sea para calefacción o para enfriamiento. Estos factores son la exposición a radiación ultravioleta, rayos cósmicos, viento solar y bombardeo de neutrones, protones o rayos gamma.

Como se explicó anteriormente, las propiedades selectivas dependen no sólo de las propiedades ópticas del metal subyacente, sino también de la estructura de la superficie. Los métodos mencionados no son sencillos de llevar a cabo, ya sea que sean caros o no. Sería conveniente conseguir una superficie selectiva que se pudiese aplicar fácilmente, como una pintura cualquiera.

CONCENTRADORES SOLARES

Los concentradores solares son una gama de colectores de radiación solar que constituyen uno de los dos grandes grupos de calentadores solares. El otro grupo de éstos es el de los colectores planos, el cual no mencionaré a fondo por no ser de interés para esta tesis. Sin embargo hay que decir que éstos últimos suelen ser más baratos, estáticos y con temperaturas de operación bajas (<373 K).

Para cualquier equipo de ambos grupos es válido el concepto de que cuando un objeto se expone a la radiación solar, su temperatura se eleva hasta que las pérdidas de calor igualan las ganancias de éste. Las pérdidas dependen de la emisión de radiación del material caliente, del movimiento del aire frío que lo rodea y de la conductividad térmica de los objetos en contacto con él. Las ganancias dependen de la intensidad de la radiación y del poder absorbente de su superficie.

La emisión que deseamos es, como se discutió en el capítulo anterior, la menor posible en el rango de la radiación

infrarroja, y ya sabemos como lograr esto. El contacto del calentador con corrientes de aire provoca pérdidas por convección, las cuales se aminoran en gran parte con la ayuda de un vidrio o plástico colocado frente a la superficie absorbente (con un espacio de aire o ,mejor aún, de vacío entre ellos). Además, esta mampara hace el efecto de invernadero, queriendo esto decir que el vidrio refleja la luz infrarroja emitida por la superficie receptora, regresándola a ésta y haciendo aún menor la pérdida de calor por radiación. Respecto a la conductividad térmica, se observa que los metales poseen altos valores para este parámetro, aparte de haber sido elegidos por emitir poca radiación térmica infrarroja.

Por el lado de las ganancias, la intensidad de radiación que penetra la atmósfera terrestre se ve más afectada por la latitud en que se recibe ,o bien, por el clima que predomina en cierta parte del orbe. En ambos sentidos, México aparece ventajoso, lo cual nos da otra razón más para no desperdiciar la energía solar. Finalmente, ya sabemos también como lograr una mayor absorción de radiación sobre una superficie.

Enfocándonos al tema central de este capítulo, se puede decir que los concentradores solares casi siempre son movidos a lo largo del día y del año para seguir al Sol y que únicamente aprovechan la radiación directa, en contraste con los colectores planos, capaces de utilizar tanto radiación directa como difusa (días nublados). A pesar de todo lo anterior, los colectores focales pueden producir temperaturas de equilibrio mucho más altas. Aún cuando las pérdidas de calor en un concentrador se reducen debido a la disminución del área del absorbedor con respecto a la del sistema óptico, existen importantes pérdidas ópticas inherentes a las partes reflectora y receptora. Dependiendo de la perfección óptica del colector, se pueden obtener temperaturas de hasta 3773 K con radiación solar focalizada

por medio de espejos cíclicos de sección parabólica. Un colector rudimentario fabricado con una cáscara de plástico recubierta con una lámina de plástico aluminizado puede alcanzar temperaturas de 773 K o superiores.

Existe una variedad muy grande de concentradores. Sin embargo, prácticamente todos ellos pueden clasificarse como de *enfoco* y *fijos*. Los primeros, aunque permiten concentrar la radiación e incrementar la temperatura de operación del sistema de manera muy significativa, presentan varias dificultades técnicas desde el punto de vista de ingeniería. Requieren orientarse continuamente con gran exactitud para seguir al Sol y dirigir de manera precisa la radiación directa hacia el receptor. Por otra parte, el acabado de las superficies que constituyen el sistema óptico no sólo debe ser de alta calidad, sino que debe mantener sus cualidades por largos periodos sin deteriorarse por el polvo, la lluvia, la oxidación, etc. Similarmente, las demandas de calidad sobre las propiedades de los materiales son mayores: altas temperaturas en el absorbedor, en el fluido de trabajo y en los aislantes.

El equilibrio térmico, para un colector sin tapa que está siguiendo continuamente al Sol, viene dado por:

$$C_n \cdot A_c \cdot r \cdot s \cdot \alpha = q_0 \cdot A_t = (q_\mu + q_r + q_a + q_c) \cdot A_t \quad 4.1$$

en donde

- C_n = radiación directa recibida por el espejo expuesto normalmente a los rayos del Sol por unidad de tiempo.
- A = área en proyección del espejo.
- r^c = reflectividad efectiva del espejo para la radiación directa.
- s = factor de forma del colector, que nos da la fracción de radiación reflejada que alcanza su objetivo dependiendo de las imperfecciones del espejo a partir de formas ideales parabólicas, esféricas o cilíndricas.
- α = absorptancia de la superficie receptora, esto es, la fracción de radiación reflejada que alcanza el foco y se convierte en calor.
- q_0 = cantidad de calor absorbida por unidad de área y unidad de tiempo por el receptor.

A_t = área del receptor en el foco que está siendo calentado. Usualmente se hace bastante grande para interceptar una gran parte de la radiación focalizada.
 q_u = componente de q_0 convertido en energía útil a través del fluido circulante.
 q_r = componente de q_0 perdido por el receptor debido a radiación.
 q_a = componente de q_0 perdido por el receptor debido a convección y conducción.
 q_c = componente de q_0 perdido por conducción a otras partes estructurales del colector.

A partir de este balance primario se calculan y diseñan los concentradores, según el tipo que más convenga y la cantidad de ellos para una cierta aplicación. Los colectores fijos no poseen las desventajas de los de enfoque, pero únicamente permiten incrementar moderadamente la intensidad de la radiación solar.

Es evidente, que los colectores focales y aun los fijos encuentran mayor demanda en la industria que en lugares domésticos, ya que en éstos últimos no se requiere de temperaturas elevadas (mayores a la de ebullición del agua).

TIPOS DE CONCENTRADORES DE ENFOQUE

Antes de mencionarlos, es necesario definir la razón de concentración C , la cual resulta del cociente del área efectiva de apertura A_a (el área proyectada no sombreada del sistema óptico) al área del absorbedor de energía solar A_r . Para el caso de un colector plano, es obvio que la relación $C = A_a/A_r$ es igual a la unidad.

LENES FRESNEL

Una alta concentración de la energía radiante puede lograrse por medio de los lentes Fresnel, los cuales combinan las ventajas

de un conjunto de lentes en una sola unidad. En una lámina de plástico transparente se excavan una serie de surcos concéntricos, cuyo ángulo es tal que la luz que atraviesa cada surco se refracta a un ángulo diferente y converge en un punto.

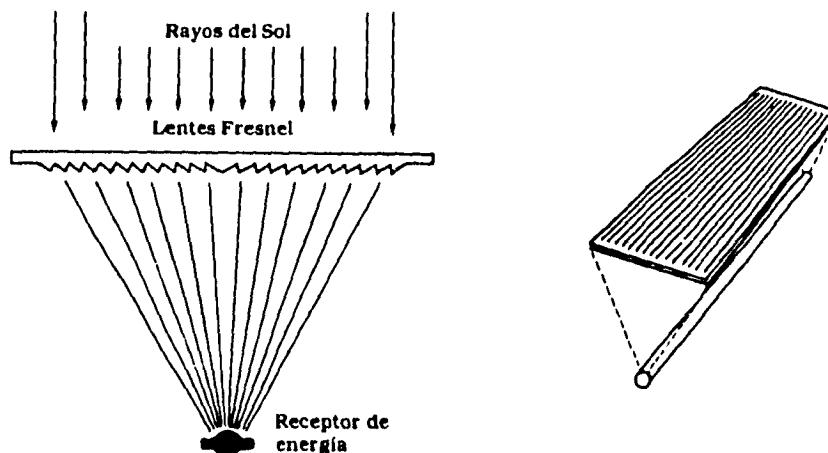


FIG.4.1 Efecto de los lentes Fresnel y arreglo de un concentrador lineal.

Como se observa en la fig. 4.1, los concentradores con lentes Fresnel lineales pueden colocarse en hileras, requiriéndose sólo un seguimiento unidimensional del Sol. Actualmente se fabrican lentes de este tipo de acrílico vaciado con una alta calidad óptica.

CONCENTRADORES CILÍNDRICO-PARABÓLICOS

Los espejos cilíndrico-parabólicos enfocan los rayos paralelos del Sol en un área alargada muy pequeña, produciendo gran intensidad y elevadas temperaturas en ésta. La superficie reflectante puede ser vidrio plateado o metal pulido o plástico cubierto con una capa de aluminio en una cámara de vacío o por plateado al vapor. En la fig. 4.2 se muestran distintos arreglos de colectores focales cilíndrico-parabólicos.

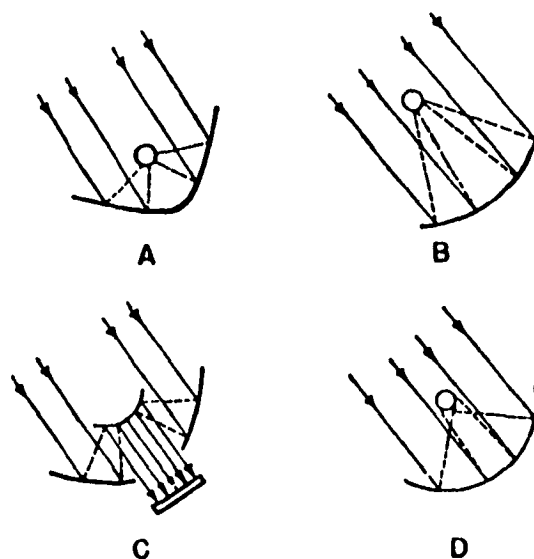


FIG. 4.2 Secciones de concentradores solares parabólicos.

El colector de distancia focal corta (A) tiene la ventaja de que no necesita ajustarse muy a menudo para seguir el Sol, aunque su pronunciada curvatura hace más difícil la construcción de una buena superficie reflectante. El receptor debe tener una forma redondeada para interceptar la radiación proveniente tanto del centro como de la parte exterior del espejo. Como el receptor se encuentra dentro del espejo, queda parcialmente protegido del enfriamiento por viento. No obstante, ahora es más sencillo proteger el receptor con un tubo concéntrico de vidrio, como ya se dijo anteriormente.

El colector de gran longitud focal con menor curvatura (B), es más fácil de fabricar normalmente. En lugar de un receptor redondeado se puede usar uno con el fondo plano y los lados y la parte superior se pueden aislar. El receptor debe estar a una distancia suficiente para que

la luz proveniente de la zona más exterior del espejo no llegue en un ángulo tan oblicuo que no acierte al receptor o no sea completamente absorbida. Una longitud focal igual a la mitad del diámetro del espejo proporciona una buena eficacia, aunque también pueden obtenerse buenos resultados con distancias focales menores, quizá hasta un tercio del diámetro del colector. La larga distancia focal posee la desventaja de que requiere de frecuentes correcciones para seguir al Sol, y que si el receptor es pesado, el largo soporte necesario puede crear problemas.

Para mejorar la posición del centro de gravedad y hacer posible una construcción más ligera, el receptor pesado puede colocarse detrás del concentrador insertando otro espejo pequeño (C). El precio que hay que pagar por esta mejora mecánica es una pérdida de eficacia óptica por la reflexión en el segundo espejo. Si el espejo pequeño se construye de plástico no podrá soportar una radiación muy elevada (a causa del calentamiento) y deberá hacerse razonablemente grande, causando un sombreamiento apreciable en el primer espejo.

La cuarta disposición (D) muestra que se puede utilizar un colector cilíndrico en lugar de parabólico si no se necesita una focalización precisa.

Aun cuando la razón de concentración es independiente del tamaño del concentrador, el valor calculado teóricamente dista mucho del que se obtiene en la práctica, debido a las pérdidas inherentes por reflexión en el sistema óptico, sombreado, suciedad y polvo en los espejos, etc.

A pesar de que en esta tesis no se pretende calcular un concentrador solar, puedo decir que los tubos a recubrir con cobalto negro corresponden a una serie de colectores cilíndrico-parabólicos ya existentes en la planta solar de la UNAM, que por cierto son del tipo (A). A continuación

se muestran fotografías del sistema de calentamiento de esta planta generadora de electricidad. El proceso, a grandes rasgos, consiste en calentar aceite haciéndolo fluir por los tubos expuestos al Sol para después transferir el calor ganado por el aceite a una caldera de vapor. A fin de cuentas, el vapor (a presión) producido mueve unas turbinas, las cuales generan la energía eléctrica.



FIG.4.3 Acercamiento del sistema reflector concentrador y tubo absorbedor (PLANTA SOLAR, UNAM).

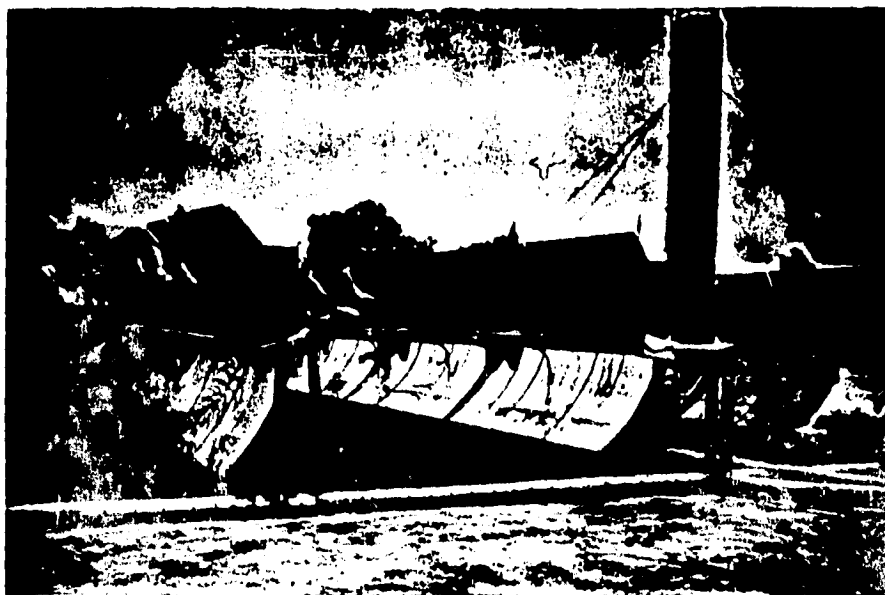


FIG.4.4 Vista lateral y vista de frente de la planta solar en Vivero Alto, Ciudad Universitaria.

ESPEJOS MÚLTIPLES

Los concentradores de los grandes hornos solares se constituyen normalmente con muchos espejos pequeños, de 1000 cm^2 (0.1 m^2) o menores montados con estructuras parabólicas sustentantes y dispuestos de tal manera que la luz de cada espejo se refleja en la misma zona.

CONCENTRADORES ESFÉRICO-PARABÓLICOS

Son un caso particular de los colectores focales, que proporcionan muy elevadas temperaturas de equilibrio, pero que no resultan adecuados para calentar fluidos circulantes. Hay dos formas de construir estos equipos: con el absorbedor fijo y el reflector móvil, como se aplica para los casos anteriores de concentradores; y con el reflector estacionario y el receptor móvil.

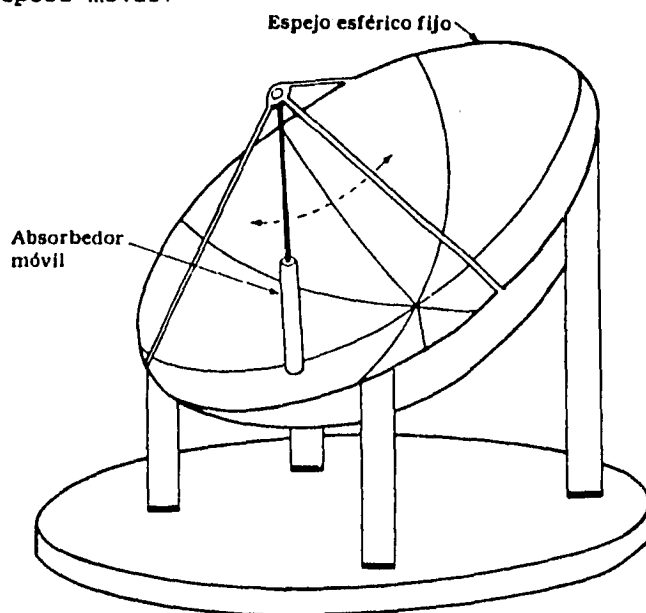


FIG.4.5 Concentrador con reflector fijo y absorbedor móvil.

Para dar una idea del último tipo de concentrador, aparece un diagrama en la fig. 4.5, donde se observa que el absorbedor lineal sigue la imagen solar con un mecanismo de giro alrededor del centro de curvatura del receptor.

TIPOS DE CONCENTRADORES FIJOS

CONCENTRADORES PARABÓLICOS COMPUESTOS

La investigación y desarrollo del concentrador parabólico compuesto, para aprovechar la energía solar, son de gran relevancia al considerar que un gran porcentaje del calor necesario en procesos industriales, comerciales y domésticos requiere de temperaturas relativamente bajas. La fig. 4.6 muestra un esquema del arreglo de un concentrador parabólico compuesto (CPC), también conocido como colector de Winston, que optimiza la relación entre el ángulo de aceptación en términos de la razón de concentración al máximo valor teórico permitido por la termodinámica.

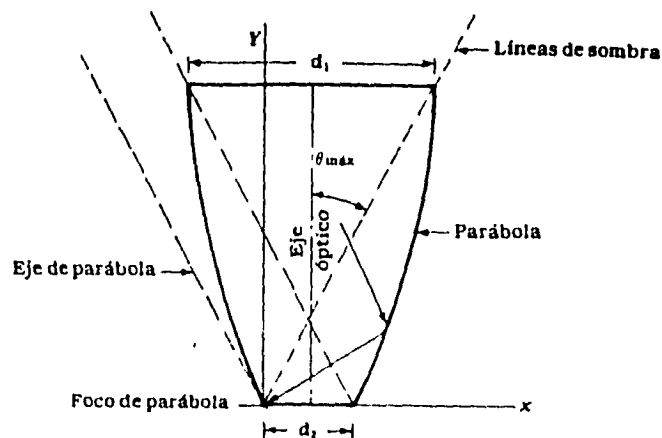


FIG.4.6 Diagrama esquemático de un concentrador parabólico compuesto.

Aquí se define el concepto de $\theta_{\text{máx}}$, que representa el ángulo máximo de aceptación respecto al eje óptico del colector. Entonces el ángulo total de aceptación es $2\theta_{\text{máx}}$. Por ejemplo, para obtener una razón de concentración de 5, $\theta_{\text{máx}}$ debe medir 7.3° . La curva del perfil de este espejo está constituida por dos parábolas distintas que concentran la radiación térmica en la apertura de salida de ancho d_2 . Cuando el ángulo de aceptación se amplía mucho, se disminuye el factor concentrante, pero se obtienen tres ventajas muy importantes:

- Permite la operación del concentrador por extensos períodos de tiempo sin necesidad de ajuste en su orientación.
- Permite el empleo de superficies reflejantes no muy precisas.
- Permite la captación y concentración de una porción de la radiación difusa.

Las primeras dos ventajas ayudan a reducir los costos de manufactura del colector. La tercera es importante sobretodo en áreas metropolitanas o industriales, en donde la contaminación y/o la turbiedad de la atmósfera causa dispersión de la radiación solar, reduciendo por ello la fracción directa de ésta.

TUBOS AL VACÍO

La fig 4.7 muestra un concentrador tubular en donde el fluido de trabajo circula por un conducto en forma de U o varios ductos cilíndricos formados verticalmente. En este colector pueden lograrse idealmente razones de concentración desde $2/\pi$ hasta 2. Sin embargo, este diseño presenta algunas dificultades en su manufactura, dado que el receptor normalmente es metálico y el sello vidrio-metal para conservar el vacío en el sistema no es fácil de lograr.

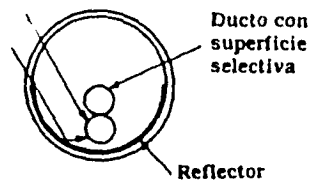


FIG.4.7 Concentrador tubular al vacío.

Como se ha visto, el estudio de un gran número de colectores solares se ha desarrollado, comprobándose de esta forma que el aprovechamiento de la energía solar representa una opción que día con día vale más la pena tomar en cuenta.

ELECTROQUÍMICA APLICADA A RECUBRIMIENTOS

De todos los procesos electroquímicos usados hasta el presente, uno de los que posee mayor interés, tanto desde el punto de vista teórico como desde el punto de vista tecnológico, es, sin duda, la electrodeposición de metales. Esta tecnología se ha utilizado cada vez más para distintos fines, de los cuales los más conocidos son:

- a) En la lucha contra la corrosión, especialmente en la protección del hierro o aceros.
- b) En el mejoramiento del aspecto externo de diferentes objetos metálicos utilizados con fines muy diversos.
- c) En recubrimientos metálicos y/o de compuestos no metálicos que se destinan a obras de ingeniería que deben cumplir cometidos específicos de carácter tecnológico.
- d) En joyería, decoración y artículos de bisutería.
- e) En la galvanotipia o réplica de moldes a utilizar en la electroerosión.
- f) En la metalización de plásticos.
- g) En electrónica (componentes), circuitos impresos, etc.

Los procesos industriales de depósito electrolítico de metales se clasifican en tres grupos principales, cada uno de los cuales exige requisitos diferentes según sean las condiciones físicas del producto catódico. En la *galvanostegia* (arte de recubrir, por electrólisis, un metal con una delgadísima capa de otro de mejor calidad y aspecto) se requiere de un depósito de cristales finos, de gran tenacidad y adherencia, brillantes o de fácil pulimiento. En el refinado y en la obtención electrolítica bastan depósitos de grano relativamente gruesos y ásperos, pero adherentes. En la producción de polvos metálicos en pilas electrolíticas, se necesita poder asegurar el tamaño de los granos; aunque se exige también una nula o escasa adherencia al cátodo.

La regulación de las condiciones de trabajo más eficaces con respecto a la parte económica, se realiza por los mismos mecanismos empleados en otros procesos de ingeniería química. Las soluciones para galvanostegia se agitan, calientan, enfrían, se hacen circular o se filtran con las mismas bombas, dispositivos térmicos y mecanismos de transporte utilizados en otras industrias y que están contruidos con materiales que resisten la corrosión.

VARIABLES QUE AFECTAN LA ELECTRODEPOSICIÓN

La naturaleza del electrolito, el pH de la disolución, la concentración de iones metálicos, la densidad de corriente anódica y catódica, la temperatura del baño, la sencillez o complejidad del ion metálico, incluyendo su ionización primaria y secundaria, así como la presencia de agentes modificadores o de adición en la disolución electrolítica, ejercen conjuntamente su influencia en la naturaleza del depósito obtenido. Sin embargo, algunos parámetros pesan más que otros, por lo que a continuación se describirá el efecto que tiene cada uno de ellos y el grado de importancia que ostentan:

TEMPERATURA

Los aumentos de temperatura hacen crecer ordinariamente la conductancia del electrolito, así como las velocidades de difusión, la disolución química del ánodo y la redisolución del cátodo. El efecto total es un descenso de la polarización y una caída de la tensión de la celda electrolítica. El aumento de temperatura estimula el crecimiento de los cristales más que la formación de nuevos núcleos y también evita el predominio de reacciones de reducción en los puntos salientes del cátodo. El desprendimiento de hidrógeno y la precipitación de óxidos disminuyen al reducirse la polarización, y disminuye asimismo su influencia nociva en el carácter del depósito.

DENSIDAD DE CORRIENTE

El aumento de este parámetro eleva la capacidad de producción de la pila y disminuye el capital invertido en las instalaciones, el espacio ocupado por unidad de producción y los intereses devengados por el capital circulante. Si sigue aumentando la densidad de corriente j , aumentan la tensión de la celda electrolítica y las pérdidas por contacto, al paso que disminuye el rendimiento energético. En casi todas las operaciones galvanostégicas, j tiene un límite determinado, por lo que el factor decisivo es la naturaleza física del depósito obtenido. Para cada proceso dado, la densidad de corriente óptima resulta en la discriminación de muchos factores, tales como: costo del fluido, gastos de fabricación, valor del material obtenido y consumo de energía por unidad de producto obtenido.

CONDUCTANCIA

A muchos baños se les agregan sales, ácidos o bases para disminuir la resistencia del electrolito y bajar de este

modo la caída de tensión a una densidad de corriente dada. Mas es imposible cambiar la conductancia de una disolución sin alterar algunas de sus otras propiedades, como la concentración de iones del metal de interés. Por ejemplo, la adición de H_2SO_4 a una disolución de sulfato de cobre aumenta la conductancia, pero el efecto de ion común disminuye la concentración de iones Cu^{2+} . No obstante hay casos en que el primer factor pesa más que el segundo, volviéndose recomendable el procedimiento. No obstante, como herramientas para determinar el aumento de conductancia están los diagramas de conductividad K en función de la concentración C de electrolito agregado y los de conductividad equivalente Λ en función de la raíz cuadrada de la concentración C de electrolito agregado. Para el último caso se busca el valor de la conductividad equivalente a dilución infinita Λ° , ya sea extrapolando de datos experimentales o por medio de la ecuación de *Kohlrausch* que suma valores tabulados de conductividades equivalentes iónicas a dilución infinita. Con Λ° podemos saber si un electrolito en baja cantidad puede incrementar la conductancia de la solución de cobalto. Así, puede buscarse un compuesto que no genere el efecto de ion común y que no contamine la disolución. El nitrato de cobalto, que se adiciona en concentraciones muy bajas, cumple con los requisitos mencionados y posee una conductancia equivalente a dilución infinita $\Lambda^\circ = 0.0198 \text{ m}^2 \text{ mho mol}^{-1}$.

PODER DE PENETRACIÓN

Puede definirse como la propiedad de una disolución, en virtud de la cual se obtiene una distribución relativamente uniforme del metal en un cátodo de forma irregular. Aquí se mide la distribución del metal en dos placas del mismo potencial, pero situadas a distancias diferentes del ánodo. La distribución primitiva se deduce de las dimensiones del electrodo y del electrolito. La distribución efectiva o secundaria de la corriente dependerá de la composición del baño.

CONCENTRACIÓN DE LOS IONES DEL METAL

Ésta queda afectada por la concentración molar de las sales, por su grado de ionización, por la temperatura, por la presencia o ausencia de iones comunes o de elementos constitutivos del baño que puedan originar iones complejos. La adición de iones comunes produce sólo un cambio relativamente ligero en las concentraciones del metal, sobretodo en las disoluciones concentradas, como consecuencia de la limitada solubilidad de las sales que puedan añadirse. La formación de iones estables complejos reduce notablemente la concentración de cationes metálicos, pero mantiene una cantidad constante para depositar. Las concentraciones molares muy bajas suministran depósitos pulverulentos, incluso a bajas densidades de corriente.

CONCENTRACIÓN DE IONES HIDRONIO

El pH de un electrolito que precipita un metal, influye notablemente en la naturaleza y aspecto del depósito, así como en el rendimiento de corriente. En algunos procesos industriales como el de níquel, se añaden amortiguadores, como el ácido bórico, para mantener el pH al nivel deseado. Tratándose del hierro, la acidez del baño puede ser tan desfavorable, que la disolución química del depósito se produce a una velocidad mayor que la de deposición electrolítica. De un modo similar, el pH puede ser tan elevado que existan condiciones de disolución semejantes en condiciones operatorias muy deficientes. En los procesos de obtención electrolítica, a medida que el metal del electrolito se va agotando, aumenta el pH; de modo que el depósito se produce para un amplio margen de condiciones. La disminución del pH influye favorablemente en la conductancia y aumenta la polarización de depósito, con lo que se evita la precipitación de sales básicas, pero crece la cantidad de hidrógeno desprendido.

AGENTES DE ADICIÓN

Para mejorar la calidad del depósito, se añaden a los baños gran variedad de sustancias coloidales o reductibles. Estos compuestos (orgánicos o inorgánicos), se agregan generalmente en cantidades muy pequeñas y su función es la de modificar la estructura cristalina del electrodepósito en cualquiera de las etapas del proceso. Por ejemplo, el tamaño de cristal disminuye cuando en la superficie del cátodo existen abrillantadores que son adsorbidos por el metal depositado, orientando las caras cristalinas en una determinada dirección. También se encuentra una variada serie de productos orgánicos, de elevado peso molecular, que dan depósitos más lisos (niveladores) y de grano más fino (agentes disminuidores de tensiones internas).

DISOLUCIÓN ANÓDICA DEL METAL

La disolución anódica de un metal en un electrolito de sus propios iones se ve mermada drásticamente al aparecer cierta polarización de concentración en las películas adyacentes al ánodo. La formación de películas anódicas y el comienzo de la pasividad son factores que aumentan esta polarización, la cual es necesaria para que prosiga la disolución anódica. En las operaciones industriales se agregan *agentes de corrosión anódica* como los cloruros, que son eficaces en promover la disolución del ánodo.

En el caso de los llamados ánodos insolubles, el material anódico puede actuar de catalizador en la reacción del desprendimiento de oxígeno, con la disminución consiguiente de la disolución anódica del material. Se puede desear que ocurra este proceso cuando se utiliza un ánodo de un metal diferente al de los cationes presentes en la solución electrolítica.

FORMACIÓN Y/O PRECIPITACIÓN DE LA PELÍCULA ANÓDICA

Si los aniones del metal pasan a un electrolito que contenga aniones que se precipiten para formar sustancias insolubles o ligeramente solubles, éstas pueden adherirse al ánodo como películas o recubrimientos. Uno puede desear que esto suceda si nuestro ánodo debe comportarse como insoluble. Sin embargo, si el electrolito contiene elementos que disuelven los materiales que normalmente son insolubles, continuará la disolución del ánodo. En un electrolito de cloruro, un ánodo de plomo tiende a recubrirse con cloruro de plomo insoluble, pero si el electrolito contiene una cantidad suficiente de cloruro de sodio, en el cual es soluble el cloruro de plomo, la disolución del ánodo proseguirá. Si se produce la electrólisis del plomo en ácido sulfúrico diluido, el ánodo pronto será recubierto por películas de sulfato de plomo insolubles y poco conductoras que aumentarán el potencial y la densidad de corriente. A raíz de este aumento puede iniciarse un nuevo proceso que es el de la formación del ion de plomo tetravalente. El sulfato de plomo puede hidrolizarse dando origen a la formación de PbO_2 , óxido que posee bastante adherencia además de ser un buen conductor. En realidad este compuesto convierte al electrodo en una masa de PbO_2 insoluble en la cual no se produce disolución anódica del metal, sino únicamente desprendimiento de oxígeno.

La disolución anódica del metal se ve modificada por la formación de películas como consecuencia de la resistencia eléctrica, de la porosidad y de las condiciones físicas de la película. Ésta última disminuye el área de la superficie eficaz del electrodo y aumenta el valor de la densidad de corriente en la superficie restante, lo cual, a su vez, determina efectos de polarización e inicia nuevos procesos electrolíticos. Si la película resulta ser de gran resistencia y poca porosidad, cesará la disolución del ion metálico. No obstante, si el recubrimiento tiene poca

resistencia y mucha porosidad, los aniones escapan a través de la película, descargándose de la superficie de ésta, con lo que continuará la disolución anódica.

PASIVIDAD

La disolución del metal anódico puede ser inhibida o reemplazada por una descarga de aniones sin formación perceptible de película. Los metales del grupo del hierro y del cromo requieren de una fuerte polarización para la disolución anódica y fácilmente se vuelven pasivos. El metal se comporta entonces como si se volviera insoluble o se ennobleciera, actuando como el platino y el oro. Los potenciales reversibles de estos metales resultan bastante próximos a los necesarios para el desprendimiento de oxígeno. Esta propiedad puede desaparecer mediante la aplicación, al ánodo, de un proceso de abrasión mecánica. La densidad de corriente, para cuyo valor adquieren pasividad los electrodos, está influida por los aniones del electrolito. Como ya se mencionó, los haluros son agentes de corrosión anódica en los procesos industriales y tienden a impedir la pasividad, mientras que los agentes oxidantes pueden producirla.

GALVANOSTEGIA

La galvanostegia consiste intrínsecamente en la producción de películas metálicas sobre objetos de metal y, también, sobre un número reducido de artículos no metálicos. La galvanostegia permite el uso de metales relativamente baratos de los cuales puede fabricarse el objeto en cuestión, recubriéndose luego con una o varias capas de otros metales para mejorar su aspecto externo y/o para aumentar su resistencia a la influencia destructiva de los agentes atmosféricos o del medio en que trabajan. Por otro lado,

como lo ejemplifica esta tesis, existen razones tecnológicas (más específicas), para recurrir a la galvanostegia. El depósito de óxidos de cobalto se preocupa más por el requerimiento tecnológico de producir una buena superficie selectiva que por el aspecto y resistencia del recubrimiento.

PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS

La preparación de las piezas a recubrir es tan importante como la operación del baño electrolítico para obtener recubrimientos de buena calidad, adherentes e impermeables. Como condición previa indispensable, se requiere que tales artículos estén absolutamente limpios. Las materias extrañas que pueden adherirse a las superficies metálicas son de dos clases: óxidos o productos afines de origen corrosivo y sustancias orgánicas (grasa, aceite y varias formas de suciedad). En general, al eliminar la grasa y los productos de corrosión, quedarán también eliminadas las demás sustancias extrañas. Normalmente, los productos de corrosión son óxidos que pueden desprenderse por abrasión mecánica o por decapado. No puede darse una regla general en cuanto a los métodos aplicables para la preparación del sustrato antes del baño galvánico, pues el método o la secuencia de métodos depende de muchos parámetros, entre los cuales están: la calidad del material de que está hecho el objeto y su condición, forma, tamaño, composición y aspecto de la superficie. En casi todos los casos, el recubrimiento seguirá fielmente los contornos del objeto a recubrir, de modo que si se desea un terminado liso y brillante, el sustrato deberá tener una superficie bien pulida. Las superficies ásperas se pueden suavizar mecánicamente con el chorro de arena, con cepillos de cerdas metálicas o con abrasivos. Parte de la rugosidad se puede reducir por decapado, usando ácido sulfúrico o menos frecuentemente ácido clorhídrico u otras disoluciones ácidas, que muchas veces contienen inhibidores orgánicos.

La grasa, el aceite, la suciedad y las lacas se retiran con cualquier materia alcalina adecuada, que contiene a menudo disolventes de los óxidos, detergentes, metasilicatos y otras sustancias. Las disoluciones limpiadoras pueden aplicarse solas o con ayuda de la corriente eléctrica, haciendo funcionar al sustrato como cátodo o alternativamente, de ánodo y cátodo. En otras ocasiones, la grasa y la suciedad se eliminan con disolventes orgánicos, generalmente derivados del petróleo. Para evitar la contaminación de las disoluciones, al pasar de unos baños a otros, todas las operaciones, cualquiera que sea su índole, van separadas de un escurpulo lavado con agua.

Para efectos de esta tesis, se requieren los métodos de pretratamiento del acero inoxidable y del níquel. Nathaniel Hall¹⁸ describe, con base al ASTM (American Society for Testing Materials), metodologías específicas para limpiar sustratos hechos de estos metales. Para el níquel no se requiere una limpieza exhaustiva, sobre todo cuando se trata de níquel electrodepositado. Por ello, se recomienda una inmersión en disolución alcalina, una limpieza anódica con un limpiador alcalino quelante o un tratamiento de inmersión en una tina de ultrasonido que contiene una disolución con un detergente poderoso.

Con respecto al acero inoxidable, Hall¹⁸ menciona que la limpieza de esta aleación antes de electrodepositar es complicada por la presencia de una película delgada de Cr_2O_3 , transparente y tenaz que la caracteriza. Tal película posee una propiedad única de reformarse rápidamente al estar expuesta al aire u otras condiciones oxidantes aún después de haber sido removida. También evita los depósitos adherentes, por lo que se vuelve necesario removerla y depositar la primera capa del depósito antes de que pueda formarse de nuevo. Por esta razón, se requiere llevar a cabo un llamado "paso de activación" inmediatamente antes de hacer el depósito.

LIMPIEZA ALCALINA

Para los aceros inoxidable se prefiere una limpieza anódica. Donde se desee un depósito brillante se debe tener cuidado de mantener lo más bajo posible la alcalinidad, la densidad de corriente y la temperatura del baño de lavado, especialmente cuando se tratan aleaciones de alto contenido de cromo. Como en la mayoría de las operaciones de electrolavado, el grado de tratamiento deberá ser el justo para lograr un trabajo satisfactorio, evitando la sobrelimpieza prolongada.

ACTIVACIÓN

Esta operación sirve para remover la película de óxido pasiva que está presente invariablemente en los aceros inoxidable. Se conocen gran variedad de tratamientos de activación, siendo los siguientes los más representativos:

Tratamientos catódicos

- 1.- Ácido sulfúrico 5-50%; temperatura ambiente; 60-300 s;
 $j = 54 \text{ A/m}^2$.
- 2.- Ácido clorhídrico, mismas condiciones que en (1).
- 3.- Inmersión en HCl 10-30% a temp. ambiente, seguida por un tratamiento catódico como en (1); $j = 54-269 \text{ A/m}^2$.

Tratamientos de inmersión

- 1.- Sumergir en H_2SO_4 20-50% a 423-453 K (bajar temp. con mayor conc. de ácido), por lo menos 60 s después de iniciar el desprendimiento de gases. Si no se desprenden gases las partes deben ser tocadas con una vara de acero al carbón. En el trabajo queda una "mugre" oscura, pero ésta se remueve al electrodepositar.
- 2.- Inmersión en H_2SO_4 1% + HCl 0.1%; 30 s; temperatura ambiente.

Tratamientos de activación y depósito de níquel simultáneos

- 1.-Tratamiento anódico en: NiCl_2232.6 kg/m³
 HCl80.0 kg/m³
temp. ambiente; 120 s; 215 A/m²; electrodos de níquel;
seguido por un tratamiento catódico en el mismo baño
por 360 s y la misma j.
- 2.-Tratamiento catódico en: NiCl_2232.6 kg/m³
 HCl116.3 kg/m³
temp. ambiente; 120-240 s; 538-2153 A/m²; electrodos
de níquel; seguido por 900-1800 s y 161-538 A/m².
- 3.-Tratamiento catódico en: NiCl_229.1-290.8 kg/m³
 HCl14.5-145.5 kg/m³
temp. amb.; 30-300 s; 54-1076 A/m²; electrodos de Ni.
- 4.-Tratamiento catódico en: HClconcentrado
 CuSO_40.36 kg/m³
temp. amb.; 60-300 s; 431-646 A/m²; electrodos de Ni.

ENJUAGUE

El agua de enjuague debe mantenerse en el lado ácido. Las partes deberán pasarse rápidamente por el tanque de enjuagado para evitar que se pasive nuevamente la superficie.

ELECTRODEPOSITADO

Nathaniel Hall¹⁸ recomienda tener prendida la corriente mientras se introducen los sustratos en el baño electrolítico. El acero inoxidable posee una conductividad eléctrica mucho más baja que la mayoría de los metales, por lo que debe ponerse más atención a la estructura que sostiene las partes para asegurar un número adecuado de contactos y así obtener un recubrimiento completo en un tiempo mínimo. Los aceros inoxidables con alto contenido de carbón pueden marcarse por el hidrógeno desprendido durante el depositado, pero lo anterior se puede evitar calentando las partes recubiertas a temperaturas de 423 a 533 K por 1 a 3 h.

EL DIAGRAMA DE POURBAIX

Un método común para representar la ecuación de *Nernst* es graficar el potencial reversible en función del pH. Esta gráfica nos indica las condiciones en las que un producto sólido es termodinámicamente estable. La idea fue propuesta por Marcel Pourbaix, quien catalogó el comportamiento de muchos sistemas electroquímicos. Los diagramas se utilizan comúnmente en corrosión y aplicaciones de metalurgia extractiva. En muchos casos se puede saber la naturaleza de las especies en disolución o la estructura cristalina de una fase sólida, pero a veces las reacciones postuladas resultan ser nuestro mejor estimado de las especies involucradas.

Independientemente del metal en equilibrio que vamos a graficar, se agregan, para referencia, las líneas evolutivas del hidrógeno y del oxígeno. Para el primero, la reacción de equilibrio en disolución ácida es:



y la ecuación de Nernst correspondiente

$$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^\circ - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{c_{\text{H}^+}^2} \right) \quad 5.2$$

donde

$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}$ = potencial de óxido-reducción para el sistema H^+/H_2 .

$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^\circ$ = potencial estándar del hidrógeno, que tiene un valor de cero.

$R \cdot T / F = 0.026 \text{ V}$.

n = número de electrones intercambiados.

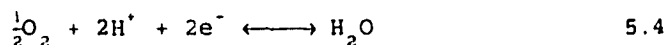
P_{H_2} = presión parcial del hidrógeno molecular.

c_{H^+} = concentración de iones hidrógeno.

Como a una atmósfera el estado del hidrógeno es gaseoso, $P_{\text{H}_2} = 1$ y por lo tanto $\log P_{\text{H}_2} = 0$. Por otro lado, se sabe que $\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+}$; así la ecuación 5.2 se convierte en

$$E = 0.00 - 0.06 \text{ pH} \quad 5.3$$

que en el diagrama de Pourbaix se observa como una recta diagonal con una pendiente negativa de 0.06 V por unidad de pH. Similarmente, para el oxígeno, la reacción de equilibrio es



y su ecuación de Nernst

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\frac{1}{2}\text{O}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\frac{1}{2}\text{O}_2}^\circ - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \left(\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^{0.5} \cdot C_{\text{H}^+}^2} \right) \quad 5.5$$

De acuerdo a la actividad unitaria del agua, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1$; $P_{\text{O}_2} = 1$ y $E_{\text{H}_2\text{O}/\frac{1}{2}\text{O}_2}^\circ = 1.23$, entonces

$$E = 1.23 - 0.06 \text{ pH} \quad 5.6$$

quedando una recta con la misma pendiente que la del hidrógeno, pero que a $\text{pH} = 0$ tiene un valor de potencial E igual a 1.23. Sobre el patrón del diagrama con las líneas descritas arriba se desarrollan las rectas de equilibrio entre las distintas especies que pueden existir para un metal dado, calculándolas de la misma manera que como se hizo para el H_2 y para el O_2 .

Para el cobalto, por ejemplo, se obtiene una gráfica como la de la fig. 5.1. Con base a las zonas delimitadas en el diagrama, se puede decir que los óxidos de cobalto en solución pertenecen al área de pasivación, los hidróxidos y los iones de Co aparecen en el área de corrosión, y el Co en estado basal representa el área de inmunidad. De esta forma, uno puede saber a qué condiciones de pH y de potencial se tendrá o se tendrán ciertas especies presentes en solución, sabiendo de antemano las fronteras dentro de las cuales nuestro baño electroquímico dará resultados positivos. Un ejemplo, aplicado al cobalto negro, que se observa en el diagrama de Pourbaix es que a pH ácido y bajo potencial no se pueden tener óxidos de Co en solución al aplicar la corriente de depósito.

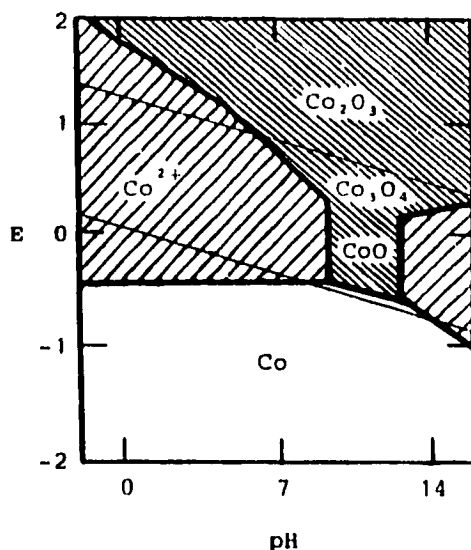


FIG.5.1 Diagrama de Pourbaix para el cobalto, donde se definen las zonas de dominio electroquímico:  corrosión,  pasivación e  inmunidad.

A pesar de todo, interesa subrayar un punto que es importante para la formación de óxidos. Con frecuencia resulta que, mientras el diagrama potencial-pH indica que solamente existen hidróxidos por encima de cierto pH, experimentalmente aparecen éstos cuando el electrodo se sumerge en una disolución con un pH mucho más bajo. Esta contradicción aparente surge por dos razones:

- 1.- Porque los valores del pH en un diagrama de este estilo siempre se refieren a la disolución en la inmediata vecindad de un electrodo.
- 2.- Porque el pH junto al electrodo siempre es más alto que en el seno de la disolución si la reacción de deposición consume iones hidrógeno o genera iones hidroxilo.

En conclusión, los diagramas de Pourbaix sirven para obtener un "sí" o un "no" acerca de si un determinado proceso de corrosión es termodinámicamente posible o no. Sin embargo, hay que utilizarlos con precaución, ya que cuando se indique que un cierto proceso de corrosión puede producirse espontáneamente, ello no significa que éste se de realmente en la práctica. Para que ocurra así, es necesario que sea apreciable la velocidad del proceso. Por ejemplo, del plomo se espera una tendencia a la corrosión en un ambiente acuoso aireado, pero la verdad es que la velocidad de corrosión es tan pequeña que el plomo se usa frecuentemente para tuberías de conducción y distribución de agua.

ELECTROQUÍMICA DEL COBALTO NEGRO

Anteriormente se explicaron las bases de la electroquímica a modo de que se entiendan ahora el baño y las condiciones de operación para depositar óxido de cobalto. Se escogió como método de obtención el de depósito directo de óxidos de cobalto por ser éste mucho más económico que cualquiera de los procesos en fase vapor y, a nivel industrial, más sencillo de llevar a cabo que el de oxidación química o térmica. Cabe mencionar que a pesar de que varios autores han trabajado en la obtención del recubrimiento por este método, muchos de ellos no dan resultados alentadores y aquéllos que sí los dan usaron procesos y/o materiales muy costosos.

En el Instituto de Ingeniería, Arriola P. y Duque L.⁴ experimentaron con varios baños electrolíticos, tanto para depositar cobalto brillante como cobalto negro. En la tesis que ellos formularon se prefirió el depósito directo de óxido de Co, ya que la oxidación térmica de Co metálico no resultó ser muy recomendable. Los baños que les dieron resultados aceptables fueron los que prepararon modificando el baño electroquímico propuesto por G. McDonald²⁵, que es

una de las fuentes de información más completas respecto a la obtención del recubrimiento de cobalto negro. No obstante, aparte de Arriola Porras y Duque Luciano⁴, otros autores afirman que este baño no sirve. Smith, Ignatiev y Zajac³³ reportaron haber intentado el procedimiento de McDonald²⁵ sin resultados satisfactorios, lo cual atribuyen a que quizás el baño es muy complejo.

El baño de McDonald²⁵ se describe como un baño tipo Watts con la presencia de un agente oxidante (H_2O_2):

Sulfato de cobalto	270 kg/m ³
Cloruro de cobalto	37 kg/m ³
Ácido bórico	30 kg/m ³
pH	1.5-4.5
Temperatura	318-333 K
Densidad de corriente	400 A/m ²
H_2O_2 al 30%	100 L/m ³

Las modificaciones que Arriola P. y Duque L.⁴ hicieron al baño descrito arriba se enfocaron a sustituir agua oxigenada con nitrato de cobalto, después que la formulación de McDonald²⁵ no resultó como se esperaba. Ellos desarrollaron a fin de cuentas dos baños que proporcionaron recubrimientos aceptables de cobalto negro. El primero de éstos sólo contenía nitrato de cobalto como oxidante y el segundo una combinación de nitrato de cobalto con agua oxigenada.

El Instituto de Ingeniería de la UNAM y la Universidad Autónoma Metropolitana (plantel Iztapalapa) vieron la necesidad de desarrollar un proyecto conjunto para perfeccionar aún más el baño electroquímico compuesto por un solo oxidante, a modo de recubrir posteriormente una serie de tubos de acero inoxidable que formarían parte de un colector solar cilíndrico parabólico. Tal proyecto representa gran parte del contenido de esta tesis. En los capítulos siguientes se detallan las etapas experimentales involucradas.

OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL DEPÓSITO DE COBALTO NEGRO

En este capítulo se describirá la secuencia llevada a cabo para perfeccionar el baño electrolítico de cobalto desarrollado por Arriola P. y Duque L.⁴ en el Instituto de Ingeniería a partir del baño de McDonald²⁵, que se tomó como uno de los puntos de partida para aquella tesis. Mis colegas comprobaron entonces lo dicho por otros autores acerca de esta formulación y, a raíz de ello, tuvieron que redeterminar muchos parámetros del baño a modo de obtener un cobalto negro con características aceptables. Otros artículos, mencionados en el capítulo de *superficies selectivas*, también ayudaron para descifrar algunos puntos claves para este estudio.

Debo decir que el trabajo se enfocó más a mejorar la emitancia c de las superficies selectivas de cobalto negro, dejando a la absorptancia α en segundo plano, sobre todo sabiendo que esta última resiste más los tratamientos térmicos que la primera. Las propiedades ópticas α y c , así como el aspecto visual del recubrimiento sobre las placas constituyeron los parámetros para la evaluación de las superficies selectivas.

En todas las tablas de resultados aparecen uno o más de los parámetros ópticos mencionados.

A grandes rasgos, el mejoramiento del recubrimiento se planeó para experimentar con variables como el pretratamiento del sustrato, la concentración de oxidante, el pH y el cambio de sustrato por separado, pero definiendo para cada una de ellas densidad de corriente j y tiempo de depósito t .

EL METAL BASE Y SU PRETRATAMIENTO

A manera de lograr una película adherente de cobalto negro, el primer requisito consistió en limpiar perfectamente el sustrato a recubrir. Para las pruebas a nivel laboratorio, se decidió que las placas serían de acero inoxidable 304 con un espesor de 0.001 m y que sus medidas serían de 0.06 x 0.075 m. El plan a seguir fue el de experimentar diversas formas de pretratamiento antes de optimizar el baño. La limpieza de las placas comenzó inicialmente con un proceso sencillo, consistente en: (a) lavado minucioso con detergente; (b) enjuague con agua de la llave y con agua deionizada; (c) lavado anódico (lavado con aplicación de corriente en el que el sustrato es ánodo) en una disolución al 75% de H_3PO_4 en agua a 338 K con la aplicación de 3000 A/m² durante 60 segundos a lo máximo, y (d) enjuague con agua deionizada. Dicho proceso no resultó ser adecuado, ya que el recubrimiento de cobalto negro tenía una muy pobre adherencia sobre la superficie de acero inoxidable. La explicación más probable de que el cobalto negro no se adhiriera al sustrato fue que el acero inoxidable se anodizó con tan elevada densidad de corriente aplicada, quedando aún más pasivado de lo normal. La siguiente opción fue sustituir el paso (c) por un lavado de ultrasonido, en donde las placas se sumergen en una solución detergente especial (dentro de una tina que forma parte del aparato) aplicando ondas ultrasónicas por espacio de 300 s.

Con el objeto de observar la influencia del pretratamiento de las placas sobre el aspecto y propiedades de la superficie selectiva, también se probaron otros métodos para sensibilizar el acero inoxidable, consistentes en:

- 1) Lavar algunas placas en forma muy simple, es decir, sólo llevando a cabo los pasos de lavado con detergente (a) y enjuague con agua simple seguido de un enjuague con agua deionizada (b).
- 2) Sumergir las placas, después del ultrasonido, en una disolución con 25 kg/m³ de cloruro estánnico y 125 L/m³ de ácido clorhídrico concentrado por espacio de 90 s.
- 3) Igual que (2), pero usando cloruro estannoso en lugar de cloruro estánnico en la misma concentración.
- 4) Agregar a uno de los baños de cobalto negro 25 L/m³ de ácido clorhídrico conc. para convertirlo en una disolución de activación y depósito simultáneos.
- 5) Inmersión en una disolución al 5% de HCl durante 120 segundos luego del ultrasonido y justo antes de recubrir.

Los resultados obtenidos probando distintos tipos de lavado para las placas de acero inoxidable se resumen en la tabla 6.1, donde se observa que el lavado ácido provoca una pobre adherencia del cobalto negro y el lavado simple no es suficiente para un recubrimiento uniforme. Con base en la emitancia ϵ (que debe ser lo más baja posible) y las observaciones de la tabla 6.1, se deduce que el lavado con ultrasonido fue el método más adecuado para el pretratamiento de las placas. Después de elegir el método de lavado con ultrasonido se probaron diferentes tratamientos de inmersión para activar el sustrato.

TABLA 6.1 Comparación de propiedades de placas pretratadas con tres diferentes métodos: lavado ácido, lavado simple y lavado con ultrasonido.

Tipo de lavado	j (A/m ²)	t (s)	c	Observaciones
Lavado ácido	300	60	0.43	poco recubierta
	800	60	0.53	nada adherente
	1300	20	0.43	nada adherente
Lavado simple	300	20	0.28	poco recubierta
		30	0.30	rayada
		35	0.37	manchada
		40	0.31	rayada
		50	0.27	poco manchada
	1300	15	0.50	no uniforme
		20	0.55	café no uniforme
Lavado con ultrasonido	300	30	0.28	mancha superior
		35	0.27	casi uniforme
		40	0.28	poco manchada
		50	0.27	poco manchada
	1300	20	0.56	uniforme
		30	0.61	casi uniforme

TABLA 6.2 Comparación de placas lavadas con ultrasonido y sumergidas en diversas disoluciones para aumentar el grado de activación antes de ser recubiertas.

Tratamiento	j (A/m ²)	t (s)	c	Observaciones
Ultrasonido únicamente	280	30	0.36	poco manchada
		40	0.35	negra uniforme
		90	0.67	negra uniforme
	350	30	0.34	casi uniforme
		40	0.35	negra uniforme
		60	0.63	negra uniforme
Sumergidas en una disolución 25 kg/m ³ SnCl ₂ + 125 L/m ³ HCl ² c.	280	30	0.32	no uniforme
		40	0.35	no uniforme
	350	30	0.31	no uniforme
		40	0.35	no uniforme
Sumergidas en una disolución 25 kg/m ³ SnCl ₂ + 125 L/m ³ HCl ⁴ c.	280	30	0.29	casi uniforme
		40	0.34	no uniforme
	350	30	0.32	café no uniforme
		40	0.36	poco manchada
Sumergidas en HCl al 5%	280	90	0.73	no uniforme
	400	60	0.67	no uniforme

La influencia de cada uno de estos tratamientos sobre el terminado de las superficies se detalla en la tabla 6.2. Para las placas niqueladas, de las que hablaremos más a fondo en este capítulo, el pretratamiento de la superficie más adecuado consistió en un lavado con ultrasonido seguido de una inmersión de las placas en HCl al 5% sólo por 10 s.

Los resultados obtenidos con el baño de activación y recubrimiento simultáneo fueron totalmente desalentadores, razón por la cual se dejó a un lado sin intentar profundizar en el mecanismo de su funcionamiento.

ALTERACIONES AL BAÑO DE McDONALD²⁵

Como se mencionó antes, el agua oxigenada como agente oxidante había sido probado por J. A. Arriola Porras y N. Duque Luciano⁴ en un proyecto previo del Instituto de Ingeniería de la UNAM, llegando ellos a la conclusión de que este compuesto es sumamente inestable en la solución de cobalto. Tenían que agregar periódicamente cantidades indeterminadas de H_2O_2 para continuar obteniendo depósitos oscuros. Así, en su lugar ellos escogieron utilizar nitrato de cobalto, compuesto al que le encontraron una capacidad oxidante, asumiendo que libera oxígeno en procesos electroquímicos además de ser descompuesto térmicamente para fines semejantes en otros procesos. Aún no se comprende realmente el mecanismo que convierte a los nitratos en un oxidante y el averiguarlo requeriría quizás de una tesis adicional. Al cambiar el agente oxidante es obvio, que fue necesario determinar la cantidad óptima de este compuesto en la nueva formulación, por lo que el parámetro variable fue el nitrato de cobalto. Los nuevos baños desarrollados dieron recubrimientos aceptables que necesitaban ser optimizados. Continuando con el trabajo de mis colegas⁴, busqué seguir variando la concentración de nitrato de cobalto por encima de la reportada por ellos.

Otra diferencia con respecto al baño de McDonald²⁵ fue operar el baño de cobalto negro a temperatura ambiente, aunque a régimen permanente se alcanzaron temperaturas de hasta 303 K. A pesar de que el aumento de temperatura, en teoría, favorece la conductividad de la disolución, también disminuye la cantidad de oxígeno disuelto (ver tabla 6.3), y con ello, la capacidad oxidante de una solución electrolítica creada específicamente para depositar óxidos metálicos y no metales brillantes.

TABLA 6.3 Solubilidad del oxígeno en agua en función de la temperatura.²⁷

T (K)	Solubilidad en 100 partes	
	cc	m ³
273	4.89	4.89×10^{-6}
303	2.60	2.60×10^{-6}
373	1.70	1.70×10^{-6}

Cabe mencionar que al principio se utilizó un ánodo de cobalto, que en realidad no era puro. El ánodo constaba de varios buriles alineados con sólo un 8% de cobalto, ya que en México no existen a la venta buriles puros o al menos con una mayoría de cobalto en su composición. Se descubrió entonces que el usar ánodos de plomo comercial prácticamente no alteraba la apariencia del recubrimiento y resultaba mucho más barato, de modo que los depósitos se realizaron con este tipo de ánodo. El consumo de sales de cobalto no fue considerable, dado que las películas de cobalto negro debían de ser muy delgadas para lograr superficies selectivas eficientes. También se pensó que al hacer el escalamiento del baño electrolítico sería bastante más sencillo y a la vez económico construir la celda de plomo y no de cobalto o recubierta de cobalto.

PROCESO DE OPTIMIZACIÓN PARA EL BAÑO DE COBALTO NEGRO

Para realizar esta parte del experimento, el criterio a seguir constó de mover una variable de composición del baño (la concentración de agente oxidante o la de tampón) a la vez y así probar diferentes condiciones de depósito, como la densidad de corriente j o el tiempo t . Como se mencionó al principio del capítulo, se observaron distintas propiedades ópticas para obtener información sobre la efectividad de cada placa recubierta.

VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NITRATO DE COBALTO

Se inició preparando el llamado *baño 1* al que, en lugar de H_2O_2 , se le agregaron 2 kg/m^3 de $Co(NO_3)_2$ como concentración de partida. Para determinar la concentración óptima del oxidante se fue aumentando ésta a razón de 0.2 kg/m^3 . Para cada concentración se determinaron las densidades de corriente y los tiempos de depósito óptimos. Para lo anterior, se fue variando la densidad de corriente entre 250 y 500 A/m^2 y el tiempo entre 10 y 50 s , salvo algunas excepciones. Conforme se fue aumentando la concentración de nitrato de cobalto, se fueron obteniendo diferentes superficies selectivas con diferentes combinaciones de propiedades adherentes, ópticas y mecánicas. La tabla 6.4 muestra las placas recubiertas más representativas para cada concentración probada, observando que la variación de la concentración de oxidante es un parámetro importante para el baño de cobalto negro, pero definitivamente no el más importante, ya que muy pocas placas mostraron características aceptables y lo peor de todo era que éstas últimas no eran reproducibles.

De acuerdo a los resultados de la tabla 6.4, se observa que aún dentro de las exhaustivas variaciones de los parámetros de operación ensayados, no se pudieron encontrar las mejores condiciones para fabricar una superficie selectiva

TABLA 6.4 Resultados experimentales de capas de cobalto negro sobre acero inoxidable con base en la concentración de nitrato de cobalto.

Oxidante (kg/m ³)	j (A/m ²)	t (s)	α	ϵ
2.0	1000	15	>0.9	0.50
		20	>0.9	0.55
	300	40	>0.9	0.32
		50	>0.9	0.27
2.2	350	30	>0.9	0.36
		40	>0.9	0.38
		50	>0.9	0.39
	300	50	>0.9	0.31
	250	50	>0.9	0.30
2.4	350	30	>0.9	0.32
		40	>0.9	0.37
		50	>0.9	0.40
	300	40	>0.9	0.30
		50	>0.9	0.33
	250	50	>0.9	0.31
2.6	350	40	>0.9	0.35
		50	>0.9	0.36
	280	40	>0.9	0.35
2.8	280	40	>0.9	0.31
		50	>0.9	0.34
3.0	400	20	>0.9	0.33
		30	>0.9	0.25
		40	>0.9	0.34
	280	50	>0.9	0.31
		60	>0.9	0.39
3.8	400	20	>0.9	0.53
		30	>0.9	0.64
		30	>0.9	0.57
	350	20	>0.9	0.39
		40	>0.9	0.57
		50	>0.9	0.63
	300	20	>0.9	0.32
		40	>0.9	0.49
		40	>0.9	0.49

con buenas propiedades ópticas. A pesar de ello, las películas poseen alta absorción α y algunas emitancias (ϵ) alrededor de 0.30, el cual es un valor modesto. Se llegó a pensar que los iones nitrato se perdían en una serie de reacciones

laterales como sucedía con el agua oxigenada. Sin embargo, se optó por mover antes otros parámetros del baño electroquímico que son cruciales y que no se habían explorado con anterioridad en proyectos del Instituto de Ingeniería, como son el pH y el análisis cuantitativo del ion Co^{2+} en el baño.

Dentro de lo apreciable, la concentración de oxidante más adecuada para depositar cobalto negro es la de 3.0 kg/m^3 , ya que las superficies correspondientes, en general, presentan absorptancias altas y emitancias no demasiado elevadas.

VARIACIÓN DEL pH

A estas alturas, la siguiente preocupación fue decidir qué nuevo parámetro del baño se podría variar y éste fue el pH. Se sabía que el pH es una de las variables de mayor importancia en un baño electroquímico y con la ayuda del diagrama de Pourbaix se observó que los óxidos metálicos formados, en general, predominan al aplicar potenciales positivos y cuando la acidez no es elevada. Como se estaba trabajando a un pH muy bajo, la especie más abundante en la disolución era el ion Co^{2+} , por lo que no se estaba depositando una mayoría de óxidos de cobalto.

Para este caso ya se sabía aproximadamente la densidad de corriente adecuada ($400\text{-}500 \text{ A/m}^2$), pero no el tiempo de operación, el cual osciló igual que antes entre 10 y 50 s. No se llevó a cabo agitación y se trabajó a temperatura ambiente.

El control del pH se realizó variando la concentración de ácido bórico en el baño. En primer lugar, se preparó otro baño con la mitad de ácido bórico (15 kg/m^3). Tal como se esperaba, el aumento del pH provocó cambios positivos en el recubrimiento, haciéndolo más uniforme, reproducible, y con una mejor estabilidad térmica, de la cual se hablará

más adelante. Para continuar analizando el control del depósito con el pH, se creó un nuevo baño con una concentración inicial de 3 kg/m³ de H₃BO₃ a modo de ir aumentándola gradualmente. Los resultados obtenidos con este procedimiento se ilustran en la tabla 6.5, de donde se deduce que no se puede bajar mucho la concentración de ácido bórico para cambiar el pH, porque tal sustancia actúa como amortiguador en la solución. Por lo anterior, había que buscar otra forma de mover el pH, es decir, con una base. La base utilizada para corregir el pH fue carbonato de sodio, compuesto que dió problemas para disolverse, pero que subió el pH evitando la aparición de depósitos blancos como cuando se restringió la cantidad de ácido bórico.

TABLA 6.5 Efecto de la concentración de ácido bórico en la disolución de cobalto negro para la misma cantidad de catalizador (2.1 kg/m³) y las mismas condiciones de operación (540 A/m² y 20 s).

No. de placa	H ₃ BO ₃ (kg/m ³)	ϵ	Aspecto placa
163	3.00	0.30	blanca
169	3.30	0.33	blanca
170	3.75	0.32	blanca
200	4.30	0.31	blanca
201	5.00	0.31	blanca c/manchas
202	6.00	0.32	blanca c/manchas
203	7.50	0.34	café
205	8.60	0.35	café oscuro
207	10.00	0.37	negro
209	11.40	0.38	negro
221	12.90	0.42	negro
222	15.00	0.46	negro
223	17.10	0.56	negro

La adición de carbonato de sodio a la disolución creó un nuevo problema, el cual consistió en que el pH variaba cada vez que se recubría alguna placa. Ello llevó a la conclusión de que el baño no estaba estabilizado y la recomendación a seguir fue envejecer el baño con un cátodo corrugado (placa de acero doblada en "zig-zag") aplicando una baja densidad de corriente (40 A/m²) por varias horas.

El envejecimiento logra que el baño se comporte como si se hubieran recubierto una gran cantidad de piezas, por lo que se minimizan los cambios de pH durante el depósito. Este último procedimiento ayudó a mejorar la reproducibilidad de las películas de cobalto negro.

La tabla 6.6 muestra una comparación de recubrimientos obtenidos antes y después de corregir el pH del baño con 3.8 kg/m^3 de nitrato de cobalto, además de otros obtenidos luego de envejecer el baño corregido. De los resultados de esta tabla se puede ver que la corrección de pH da, en general, mejores propiedades ópticas al recubrimiento, lo cual no se observa con el baño envejecido; sin embargo, éste último proporciona una mayor reproducibilidad. Cabe mencionar que aún si el baño no se envejecía deliberadamente, el envejecimiento se daba gradualmente con cada placa que se recubría.

TABLA 6.6 Cobalto negro fabricado con condiciones análogas de densidad de corriente, tiempo de depósito e igual concentración de nitrato de cobalto, pero con cambio de pH por corrección y envejecimiento del baño.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (kg/m}^3\text{)}$	pH	$j \text{ (A/m}^2\text{)}$	$t \text{ (s)}$	ϵ
0.0	1.70	250	20	0.32
			40	0.49
		400	20	0.53
			30	0.64
			40	0.70
1.5	2.63	250	40	0.58
		400	30	0.40
			40	0.52
1.5 (envejecido)	2.11	400	20	0.43
			30	0.63
			40	0.67

Todo lo experimentado en la variación del pH llevó a pensar que la disolución más adecuada de cobalto negro debe ser aquella a la que se le corrija el pH y se le aplique

el proceso de envejecimiento a manera de llegar finalmente a un pH que oscile entre 2.6 y 2.8. A pH's mayores se presenta una gran sedimentación de diversas sales que estorban el proceso electroquímico afectando la uniformidad de la superficie selectiva.

NIQUELADO DE SUSTRATOS

Al ver las propiedades ópticas de las placas, vemos que la emitancia de éstas es muy elevada ($\epsilon = 0.3$ como mínimo). Como se mencionó en capítulos anteriores, la emitancia de una superficie selectiva depende de la emitancia del metal sobre el cual se deposita el cobalto negro. El acero inoxidable, posee una emitancia de 0.22, lo cual implica que por más perfeccionado que esté el baño de cobalto negro, las placas recubiertas sobre este sustrato no podrán tener una emitancia menor a ese valor. Los metales de menor emitancia son los metales nobles, pero como éstos resultan muy caros, existen otros prospectos como el níquel, con $\epsilon = 0.045$. Con base en lo anterior, se niquelaron algunas placas en el laboratorio antes de depositar el cobalto negro. El niquelado se hizo por medio de un baño tipo Watts con la siguiente composición:

Sulfato de níquel	280 kg/m ³
Cloruro de níquel	42 kg/m ³
Ácido bórico	28 kg/m ³

Las condiciones de operación para el baño fueron:

- Densidad de corriente	400-500 A/m ²
- Temperatura	333 K
- pH	4
- Ánodo	plomo
- Agitación	nula
- Tiempo de depósito	50-120 s

A pesar de que la formulación del baño de níquel estaba bien establecida, fue difícil depositar el níquel sobre acero inoxidable, no en cuanto a la adherencia, pero sí en cuanto a la brillantez del recubrimiento. No obstante, las placas obtenidas poseían emitancias entre 0.06 y 0.09, valores que estaban muy por debajo de la emitancia del acero inoxidable. Algunas de estas placas se recubrieron con cobalto negro. Las condiciones y emitancias de las superficies selectivas resultantes aparecen en la tabla 6.7. Las emitancias de los recubrimientos son elevadas, lo que en estudios anteriores llevó a descartar esta opción. No obstante, la exposición de las placas a altas temperaturas demostró la superioridad de éstas comparadas con las que no tienen níquel. Este tema se tratará con mayor profundidad en el siguiente capítulo, al analizar el parámetro correspondiente a la estabilidad térmica de las diferentes superficies.

TABLA 6.7 Condiciones de operación para níquelado y cobaltado negro sobre placas de acero inoxidable y emitancias que presentan después de cada procedimiento.

No. placa	NIQUELADO			COBALTO NEGRO		
	j (A/m ²)	t (s)	c	j (A/m ²)	t (s)	c
180	500	60	0.06	540	25	0.52
181	500	120	0.09	400	50	0.66
182	500	60	0.08	400	50	0.63
183	500	60	0.06	400	40	0.60
189	500	50	0.07	540	20	0.63
190	500	120	0.08	400	40	0.73
191	500	120	0.07	400	40	0.64
192	500	120	0.06	540	20	0.52
193	500	120	0.06	400	40	0.56

Dado el retraso que implicaba afinar las condiciones del depósito de níquel, se decidió mandar níquelar algunas placas a una fábrica dedicada a ello. Las emitancias de tales placas antes del cobalto negro variaban entre 0.07 y 0.08. Su apariencia era más plateada y brillante que las placas níqueladas en el laboratorio. La tabla 6.8 presenta

las emitancias de estas placas después de ser recubiertas con cobalto negro. Las pruebas que se hicieron con las placas niqueladas sirvieron para hacer una comparación con las demás.

TABLA 6.8 Resultados de placas de acero inoxidable previamente niqueladas y recubiertas con cobalto negro.

No. placa	j (A/m ²)	t (s)	ϵ
247	54	60	0.16
248	540	20	0.84
249	540	11	0.51
250	540	15	0.70
251	540	10	0.47
252	(6) 540	15	0.62
253	(7) 540	25	0.51
254	540	25	0.48

PARÁMETROS IMPLÍCITOS Y/O NO EXPLORADOS

Habiendo leído los procedimientos de este capítulo, vemos que la variación de la densidad de corriente y del tiempo de depósito se hacían presentes a cada concentración de nitrato de cobalto, a cada cambio de pH y al recubrir sobre placas niqueladas. A tales parámetros no se les dedicó un subtítulo, pero son tan importantes, que aparecen por todas partes.

Por otro lado tenemos la agitación, que no se realizó principalmente por la presencia de un precipitado que estorbaría la migración de iones al cátodo; otra razón sería la dificultad de instalar un sistema de agitación al hacer el escalamiento del proceso para recubrir tubos.

En cuanto a la temperatura, el trabajo de Arriola P. y Duque L.⁴ demostró que trabajar a temperaturas mayores a 300 K provocaba una baja eficiencia de las superficies selectivas.

CONCENTRACIÓN DEL ION Co^{2+} EN EL BAÑO

Como parte de la optimización de la solución de cobalto, se pensó en hacer análisis cuantitativo de varios cationes y aniones, pero esto representaba invertir mucho tiempo y, por lo mismo, salirse del tema principal de este estudio. Sin embargo, era importante conocer la cantidad de Co^{2+} con respecto a la operación del baño, puesto que no se utilizó un ánodo soluble y existía un consumo de las sales disueltas de cobalto. Para saber el agotamiento del ion clave del baño, se hizo un análisis de éste por espectrofotometría de absorción atómica. Se encontró que un baño con el que se recubrieron 40 placas, pierde aproximadamente el 11% de iones Co^{2+} y otro con el que se hicieron 62 placas pierde cerca de 15% del cobalto inicial. El análisis anterior refuerza la posibilidad de evitar los ánodos de cobalto que elevan mucho los costos del proceso.

Por medio de la ley de Faraday y con ayuda del análisis de los baños es posible calcular la eficiencia de corriente del proceso de deposición. La ley de Faraday descrita como

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad 6.1$$

donde

- M = Peso molecular del metal o compuesto depositado.
- I = Corriente aplicada al sistema expresada en Amperes.
- t = Tiempo de depósito en segundos.
- n = Número de electrones necesarios para reducir al metal.
- F = Constante de Faraday con un valor de 96500 C/eq.

nos da el peso teórico (en gramos) del metal o sustancia que se deposita. En nuestro caso, hizo falta definir qué compuesto estamos depositando, pero como se trata de una mezcla de Co metálico, CoO y Co_3O_4 , y no supimos en qué proporción se encuentran, sólo se hizo el cálculo para cada uno de ellos por separado. Por otro lado, para calcular el peso depositado de un baño, fue necesario hacer un cálculo por placa y sumar finalmente todas las placas recubiertas con el mismo baño.

La eficiencia de corriente ϵ se calcula dividiendo el peso real depositado por el peso teórico calculado con la ec. 6.1. En la tabla 6.9 aparecen los datos teóricos y del análisis. Nótese que los pesos teóricos son menores a los del análisis, por lo que la eficiencia resultaría mayor al 100%.

TABLA 6.9 Resultados de la integración de la ley de Faraday para el baño 2 (40 placas) y el baño 3 (62 placas), junto con sus consumos obtenidos por análisis.

No.	Peso real	Peso calculado		
		Co	CoO	Co ₃ O ₄
2	6.5603	5.2307	6.6507	5.3431
3	8.3858	6.4597	8.2135	6.5985

A raíz de que el análisis no concordó con los cálculos teóricos, se probó otra técnica, que consistió en pesar algunas placas antes y después de ser recubiertas, a modo de calcular el peso teórico para cada placa. Considerando 1.5 A y 70 s como condiciones de depósito, los pesos teóricos calculados con la ec. 6.1 para cada compuesto serían: Co 0.032062 g; CoO 0.040766 g y Co₃O₄ 0.032750 g. La tabla 6.10 toma los valores anteriores para calcular la eficiencia de corriente ϵ .

TABLA 6.10 Eficiencias de corriente para diversas placas pesadas antes y después de depositarse a las siguientes condiciones: 1.5 A y 70 s.

No. placa	Peso antes w_a (g)	Peso desp. w_d (g)	$w_d - w_a$ (g)	Eficiencias por compuesto		
				ϵ_{Co}	ϵ_{CoO}	$\epsilon_{Co_3O_4}$
1	37.1258	38.1543	0.0285	0.8889	0.6991	0.8702
2	37.5387	37.5670	0.0283	0.8826	0.6942	0.8641
3	37.1700	37.1967	0.0267	0.8326	0.6549	0.8152
4	37.0064	37.0356	0.0292	0.9107	0.7163	0.8916
5	37.1478	37.1783	0.0305	0.9513	0.7482	0.9313
6	37.2555	37.2847	0.0292	0.9107	0.7163	0.8916
7	36.8322	36.8610	0.0288	0.8983	0.7065	0.8794
8	37.0417	37.0719	0.0302	0.9419	0.7408	0.9221

A partir de estos resultados, podemos deducir que aunque depositáramos únicamente CoO , cosa que no sucede, la eficiencia de corriente no sería menor al 65%.

COMENTARIOS ADICIONALES

En total se recubrieron alrededor de 400 placas de acero inoxidable y se prepararon 12 disoluciones electrolíticas durante todo el proceso de optimización a nivel laboratorio. Naturalmente, la mayoría de los recubrimientos no quedaron uniformes, de color negro o lo suficientemente delgados para hacer la mancuerna con el sustrato; pero las que resultaron bien fueron definiendo la serie de pasos seguidos a lo largo del estudio.

En el siguiente capítulo se describe otro procedimiento importante del trabajo experimental que es el análisis de estabilidad térmica para la superficie selectiva de cobalto negro.

EVALUACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTABILIDAD TÉRMICA

En el capítulo anterior se mostró en varias tablas la emitancia de las superficies selectivas producidas. Como ya sabemos, la emitancia ϵ es una propiedad óptica que cuantifica las pérdidas de calor por radiación. Aquí se explicará el método utilizado para medir este parámetro.

También se describirá cómo se midió la absortancia aparte de la emitancia, ya que ambos parámetros cuentan para evaluar la eficiencia de las superficies de cobalto negro. No obstante, para este estudio se limitó la medición de la absortancia a pocos casos, ya que esta variable se intuye relativamente fácil observando el color del recubrimiento. Por ejemplo, si la capa de óxido de cobalto es negra, la absortancia α seguramente tendrá un valor superior a 0.90; si el color es café oscuro o azul oscuro, α estará entre 0.80 y 0.90; para los demás colores α será muy baja haciendo inaceptable el recubrimiento obtenido. En conclusión, el factor más importante por ser el menos estable y el más difícil de intuir a simple vista fue el de la emitancia.

MEDICIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS

EMITANCIA HEMISFÉRICA

La emitancia hemisférica ϵ se midió con un emisómetro AE de Devices & Services Co.¹⁰ que consta de un detector de radiación térmica (termopila diferencial) que se encuentra integrada a una resistencia eléctrica que se calienta a 360 K. El detector está diseñado para tener una salida de voltaje lineal con la emitancia hemisférica. El emisómetro se calibra con dos superficies patrón: una de aluminio ($\epsilon = 0.06$) y otra de otro metal pintado de negro ($\epsilon = 0.88$). Tal combinación hace posible registrar emitancias hemisféricas para longitudes de onda λ entre 0.03 y 0.3 μm (3×10^{-8} y 3×10^{-7} m) con una exactitud de ± 0.01 unidades de emitancia.

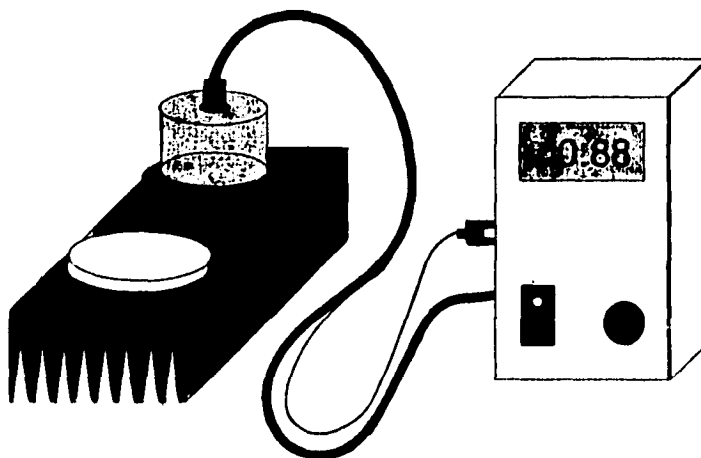


FIG.7.1 Diagrama del emisómetro AE.

Para calibrar el aparato es necesario encenderlo y dejarlo calentar hasta que éste alcance un régimen permanente de operación (aproximadamente 1800 s). Más tarde se colocan las superficies patrón mencionadas arriba sobre la placa disipadora

de calor (fig. 7.1) para poner sobre ellas el emisómetro y ajustar la lectura del voltímetro a los valores de emitancia hemisférica que corresponden a cada superficie. Es importante tomar en cuenta que tanto para las placas patrón como para las muestras se debe aguardar alrededor de 90 segundos a que se estabilice el valor de la emitancia hemisférica antes de ajustarlo o leerlo. También se requiere poner de 1 a 3 gotas de agua destilada entre la placa disipadora y la muestra para asegurar que ésta última transfiera completamente el calor que recibe del emisómetro.

ABSORTANCIA HEMISFÉRICA

Aunque la absorptancia hemisférica α se midió en pocas ocasiones, describiré el procedimiento para hacerlo. Aquí se dependió de un aparato mucho más sofisticado que el emisómetro. Tal aparato fue un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5E fabricado por Varian, el cual mide la reflejancia ρ de las muestras en función de la longitud de onda λ justo dentro del rango que convenía a las superficies selectivas. El aparato es capaz de medir con gran exactitud reflejancias direccionales, hemisféricas, difusas y especulares, de las cuales nos interesan las segundas para obtener absorptancias del mismo tipo. Recordando la ecuación 2.4 del capítulo 2, se sabe que la absorptancia hemisférica α se puede calcular a partir de la reflejancia hemisférica ρ mediante la siguiente relación:

$$\alpha = 1 - \rho \quad 7.1$$

misma que sólo es válida para cuerpos opacos donde la transmitancia τ de la radiación térmica vale cero. Un ejemplo del espectro de reflejancia hemisférica que proporciona el espectrofotómetro se muestra en la fig 7.2 para el caso de una muestra de cobalto negro. Como se observa en la gráfica, la reflejancia hemisférica de las superficies selectivas tiende a ser muy baja en las regiones del ultravioleta y del visible, que corresponden a la parte absorbente. En el

infrarrojo cercano la reflejancia hemisférica sigue siendo baja, pero tiende a subir porque es la región donde el cuerpo negro quiere emitir todo el calor absorbido, inhibido por el sustrato brillante.

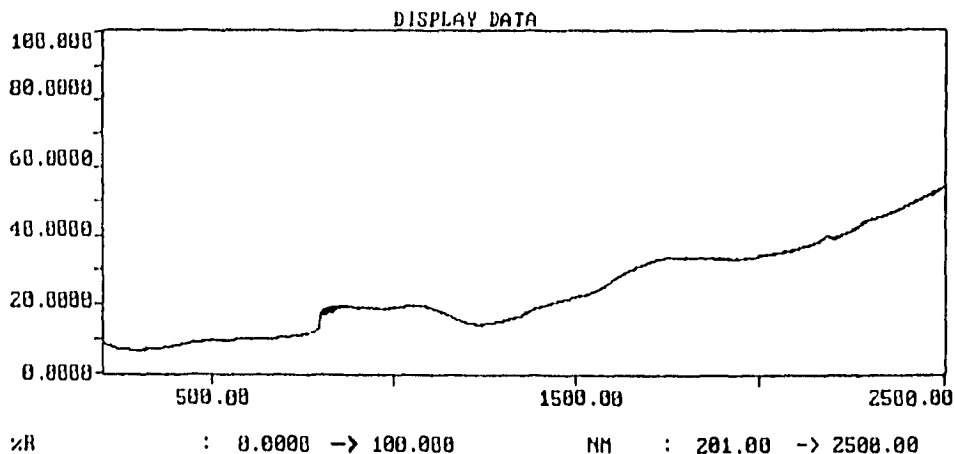


FIG.7.2 Espectro de reflejancia hemisférica monocromática ρ_{λ} para una superficie selectiva de cobalto negro.

Las unidades para la longitud de onda λ que utiliza el espectrofotómetro son nanómetros (nm) y sólo por esa razón, en los cálculos hechos para obtener α se respetaron estas unidades. Para el procedimiento de cálculo se debe tener presente, que no se está obteniendo una absortancia hemisférica total α , sino una absortancia hemisférica monocromática α_{λ} , ya que inicialmente las lecturas tomadas para hacer los cálculos forman parte de una división en intervalos muy reducidos del espectro completo de la radiación. Por lo anterior, la ecuación 7.1 se debe expresar con las propiedades ópticas monocromáticas:

$$\alpha_{\lambda} = 1 - \rho_{\lambda} \quad 7.2$$

El cálculo de α_{λ} se hizo leyendo ρ_{λ} para cada incremento de 100 nm ($1 \cdot 10^{-7}$ m) y sustituyendo los valores en la

ecuación 7.2. Con los valores de α_λ obtenidos se calcula una α promedio, misma que es válida para el rango de longitudes de onda λ concernientes a las superficies selectivas de interés. Así, el proceso completo para inferir la absorptancia hemisférica α se resume a:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n (1 - \rho_\lambda)}{n} \quad 7.3$$

donde n es el número de datos de reflejancia hemisférica monocromática tomados a partir de la gráfica generada por el espectrofotómetro UV-Vis-NIR. Es obvio que entre mayor sea n , mejor exactitud tendrá α , por lo que se recomienda que n tenga un valor mínimo de 20. Para el espectro de la fig. 7.2 con $n = 24$, el valor de la absorptancia promedio que se obtiene a partir de la ec. 7.3 es $\alpha = 0.815$.

En este segmento, al igual que en el capítulo dos, se utilizaron los nombres completos de las propiedades ópticas para definir las. Sin embargo, para efectos de evitar la repetición constante de nombres tan largos, durante la descripción del avance experimental, análisis de resultados, conclusiones y recomendaciones se habla únicamente de absorptancias y emitancias, sabiendo que se trata de propiedades hemisféricas totales (al menos dentro de los límites especificados en los equipos de medición).

ESTABILIDAD TÉRMICA

La estabilidad de las superficies selectivas a altas temperaturas representa una medida de su eficiencia de operación en calentadores solares. En la bibliografía se habla mucho más de este tema que de la parte electroquímica, ya que muchos recubrimientos selectivos aparentemente poseen propiedades ópticas sobresalientes a temperatura ambiente,

pero se degradan con gran facilidad a temperaturas relativamente bajas, hecho por el cual quedan descartados para usarse en colectores solares de alta concentración. El cromo negro es un ejemplo de lo anterior, siendo muy usado en colectores solares planos por su relativamente bajo costo de producción. Otras características que lo distinguen son su gran disponibilidad, facilidad de aplicación y durabilidad a la intemperie a largo plazo. Sin embargo, a pesar de que el cromo negro se deposita sobre decenas de miles de m^2 de superficies de colección solar cada año, su estabilidad térmica no es satisfactoria arriba de los 473 K.

En el caso del cobalto negro la situación cambia por completo. Los óxidos de cobalto se degradan a muy altas temperaturas, como se observa en las tablas 7.1 y 7.2 con datos de presión de disociación²¹ para las dos especies que forman parte del cobalto negro. Aquí el problema es el sustrato que se utilice, ya que a temperaturas elevadas éste se puede oxidar aumentando el espesor de la capa absorbente y, por lo tanto, afectando las propiedades ópticas de la superficie selectiva.

TABLA 7.1 Presión de disociación del CoO en función de la temperatura.

T (K)	P_{dis} (Pa)
298	3.40×10^{-71}
673	1.38×10^{-24}
1073	7.89×10^{-11}
1273	3.36×10^{-7}

TABLA 7.2 Presión de disociación del Co_3O_4 en función de la temperatura.

T (K)	P_{dis} (Pa)
1128	3.0×10^3
1233	5.8×10^4

En este trabajo el enfoque ha sido hacia los óxidos de cobalto, ya que aparte de éstos existe el sulfuro de cobalto, que en un principio se utilizó como material semiconductor para superficies selectivas, pero su resistencia térmica fue menos aceptable que la del cromo negro. Como muestra del comportamiento de las superficies selectivas de cobalto negro se metieron varias placas a una mufla a diferentes intervalos de tiempo.

Analizando la tabla 7.3 se deduce que, independientemente de la emitancia inicial y del tiempo de calentamiento de las placas, la emitancia final abarca un intervalo pequeño comprendido entre los valores 0.40 y 0.60.

TABLA 7.3 Tratamiento térmico a temperatura constante. (653 K) de diversas superficies de cobalto negro depositadas con la misma cantidad de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Parámetros de depósito			Emitancia inicial ϵ_0	Tiempo de tratamiento (hrs)	Emitancia final ϵ_{tt}
pH	j (A/m^2)	t (s)			
1.52	280	50	0.31	89	0.55
1.52	1500	10	0.84	89	0.60
1.52	800	15	0.82	89	0.61
1.52	140	120	0.59	89	0.56
1.52	140	400	0.85	89	0.55
1.52	(x) 540	20	0.75	144	0.41
1.52	140	90	0.69	144	0.57
1.98	540	40	0.63	140.5	0.55
1.98	400	60	0.59	140.5	0.54
1.98	540	40	0.63	140.5	0.55
1.98	400	60	0.63	140.5	0.54
1.98	(6) 540	30	0.66	213	0.42
1.98	280	90	0.73	213	0.54
1.98	300	80	0.75	145	0.59
1.98	540	30	0.58	93.5	0.50
1.98	400	50	0.65	93.5	0.52
1.98	(9) 540	20	0.55	93.5	0.44
1.98	400	40	0.59	93.5	0.50
2.56	540	30	0.86	16	0.52
2.56	400	50	0.88	16	0.57
2.56	540	20	0.85	16	0.43
2.56	(14) 400	40	0.88	16	0.55
2.80	(16) 400	40	0.39	1	0.47

Es decir, si ϵ_0 es mayor, menor o igual al intervalo mencionado, ϵ_{tt} caerá dentro de éste (en la mayoría de los casos); además, sin importar si el tiempo oscila entre 1 y 213 horas de tratamiento térmico, ϵ_{tt} converge al intervalo. La explicación de este comportamiento es la existencia de una emitancia de equilibrio, que llamaremos ϵ_{eq} . Tal parámetro depende un poco del pH de la solución de cobalto negro, pero más adelante comprobaremos que sobre todo, depende del sustrato que se utilice. En este caso, lo más notable no es ver las variables dependientes para el valor de ϵ_{eq} , sino las independientes o aparentemente independientes como serían la densidad de corriente, el tiempo de depósito y el tiempo de tratamiento térmico.

En la tabla 7.3 se observan en la columna de densidad de corriente unos números (6,9,14,16) entre paréntesis, mismos que indican las placas seleccionadas para leer su reflejancia con el espectrofotómetro CARY-5E después de someterlas a tratamiento térmico. La fig. 7.3 muestra los espectros de estas placas y las absortancias calculadas de las gráficas son: $\alpha_{Co6} = 0.847$, $\alpha_{Co9} = 0.817$, $\alpha_{Co14} = 0.863$ y $\alpha_{Co16} = 0.815$.

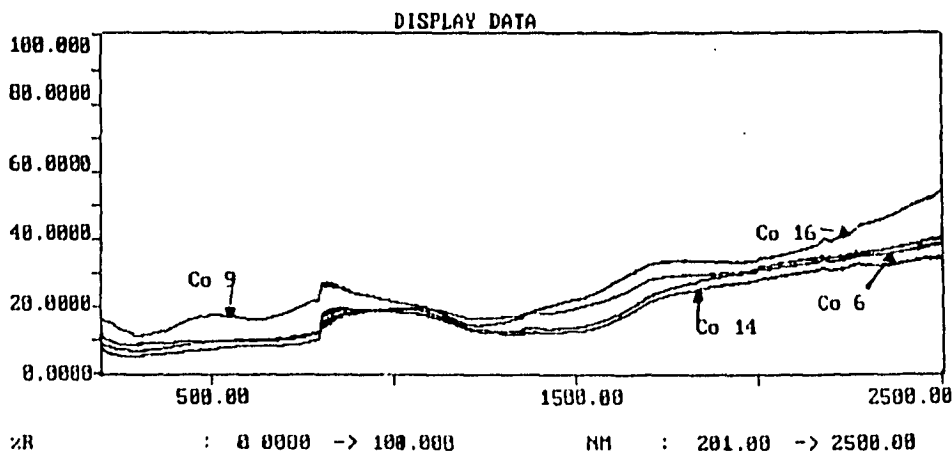


FIG. 7.3 Espectros de reflejancia para placas seleccionadas.

Para observar la influencia del tipo de sustrato sobre ϵ_{eq} , se realizó tratamiento térmico a las placas de cobalto negro sobre acero niquelado. Las pruebas hechas en este ámbito se resumen en la tabla 7.4, donde se comprueba que el rango de ϵ_{eq} se encuentra mucho más abajo que en el caso de las superficies de óxido de cobalto con sustrato de acero inoxidable.

Cabe mencionar que las dos primeras placas se niquelaron en laboratorio (níquel no brillante) y las demás se mandaron niquelar con una empresa especializada, lo que explica la diferencia de emitancias finales. No obstante, todas las superficies alcanzaron una emitancia de equilibrio menor que la de las placas sin niquelar.

TABLA 7.4 Tratamiento térmico a temperatura constante (653 K) de diversas superficies de cobalto negro depositadas sobre acero inoxidable niquelado con la misma cantidad de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Parámetros de depósito			Emitancia inicial ϵ_o	Tiempo de tratamiento (hrs)	Emitancia final ϵ_{tt}
pH	j (A/m^2)	t (s)			
1.98	540	20	0.63	335	0.46
1.98	400	40	0.73	335	0.35
1.98	(1) 54	60	0.16	150	0.15
1.98	540	20	0.84	150	0.36
1.98	(3) 540	11	0.51	150	0.17
1.98	540	10	0.47	150	0.17
1.98	540	25	0.48	150	0.33

Otra cosa que se nota es que aquí sí influye el tiempo de depósito sobre ϵ_{eq} , indicativo de que los sustratos sin níquel se oxidan durante el tratamiento térmico de modo que aumenta el espesor de la capa absorbente y con ello la emitancia final. Lo anterior reafirma la importancia de un sustrato en este tipo de sistemas; por ejemplo, McDonald²⁵ sin preocuparse por los costos, usó oro y plata como sustratos, evitando así la oxidación de éstos por calentamiento.

TABLA 7.5 Monitoreo de la variación de la emitancia de varias superficies de cobalto negro sobre sustratos con y sin níquel con respecto al tiempo y a 673 K.

No.	Parámetros depósito			Emitan. inicial ϵ_0	A los 300 s ϵ_5	A los 600 s ϵ_{10}	A los 1200 s ϵ_{20}	A los 3600 s ϵ_{60}
	c/Ni ó s/Ni	j (A/m ²)	t (s)					
1	s/Ni	140	50	0.51	-	-	-	-
2	s/Ni	350	40	0.38	-	-	-	-
3	s/Ni	280	40	0.34	-	-	-	-
4	s/Ni	280	60	0.39	-	-	-	-
5	s/Ni	540	30	0.86	-	-	-	-
6	s/Ni	400	50	0.88	-	-	-	-
7	s/Ni	540	20	0.85	-	-	-	-
8	s/Ni	540	20	0.30	-	0.60	-	-
9	s/Ni	540	30	0.32	0.37	0.43	0.44	0.47
10	c/Ni	400	50	0.66	-	-	-	0.46
11	c/Ni	540	20	0.63	-	-	-	0.34
12	c/Ni	400	40	0.73	-	-	-	0.40
13	c/Ni	54	60	0.16	-	-	0.08	-
14	c/Ni	540	20	0.84	-	-	0.36	-
15	c/Ni	540	11	0.51	-	-	0.13	-
16	c/Ni	540	10	0.47	-	-	0.11	-
17	c/Ni	540	25	0.48	-	-	0.28	-

TABLA 7.5 (Continuación)

No.	A las 4 h ϵ_{240}	A las 16 h ϵ_{960}	A las 24 h ϵ_{1440}	A las 48 h ϵ_{2880}	A las 90 h ϵ_{5724}	A las 150 h ϵ_{9000}	A las 190 h ϵ_{11400}	A las 335 h ϵ_{20100}
1	0.32	-	0.30	0.29	-	-	-	-
2	0.43	-	0.41	0.42	-	-	-	-
3	0.41	-	0.44	-	-	-	-	-
4	-	-	0.53	0.48	-	-	-	-
5	-	0.52	-	0.53	0.50	-	-	-
6	-	0.59	-	0.57	0.54	-	-	-
7	-	0.46	-	0.43	0.41	-	-	-
8	-	-	0.56	0.52	-	-	-	-
9	-	-	-	0.48	-	-	-	-
10	-	-	-	0.41	-	-	-	-
11	0.27	-	-	-	-	0.47	0.47	0.46
12	0.39	-	-	-	-	0.41	0.36	0.35
13	-	-	0.13	0.12	-	0.15	-	-
14	-	-	0.34	0.33	-	-	0.36	-
15	-	-	0.15	0.17	-	-	0.17	-
16	-	-	0.15	0.16	-	-	0.17	-
17	-	-	0.34	0.33	-	-	0.33	-

Como después de una hora de calentamiento se ha alcanzado un valor cercano a ϵ_{eq} , es obvio que el cambio brusco o importante de emitancia desde el valor inicial se da en los primeros minutos del tratamiento térmico. Lo anterior sucede en placas con y sin níquel. Para mayor detalle ver la tabla 7.5.

También se realizaron medidas de reflejancia para placas niqueladas (fig. 7.4). Las placas CONE Ni1 ($\alpha_{eq} = 0.77$) y CONE Ni3 ($\alpha_{eq} = 0.845$) tratadas térmicamente corresponden a las marcadas como (1) y (3) en la tabla 7.4. Los dos espectros restantes son de placas sin tratamiento térmico, CONE Ni6 ($\alpha = 0.917$) y CONE Ni7 ($\alpha = 0.901$), que aparecen en la tabla 6.7 de placas niqueladas del capítulo anterior.

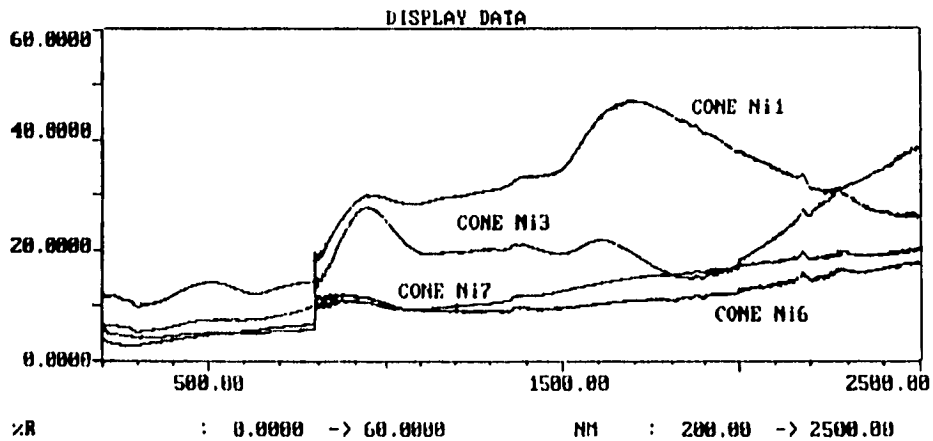


FIG.7.4 Espectros de reflectancia para placas de acero inox. niquelado.

Otro ejemplo para observar los cambios de absortancia antes y después del tratamiento a alta temperatura, lo proporciona la fig 7.5, donde se observa la misma placa sin níquel antes ($\alpha_0 = 0.913$) y después ($\alpha_{eq} = 0.832$). Las características de tal superficie están donde aparece una (X) en la tabla 7.3.

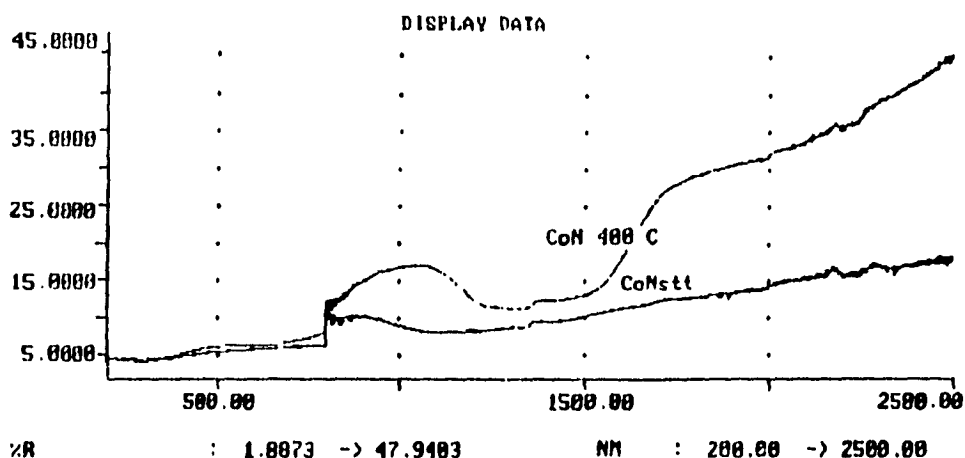


FIG.7.5 Espectros de reflectancia para una misma placa antes y después del tratamiento térmico.

Para apreciar mejor el proceso de estabilización de las propiedades ópticas, se presentan a continuación dos gráficas (figs. 7.6 y 7.7) obtenidas de un trabajo de Barrera y Villaseñor⁶. Este trabajo se desarrolló a partir de los resultados arrojados por los estudios de estabilidad térmica de la presente tesis y su propósito fue el de comparar las emitancias de equilibrio ϵ_{eq} de placas de cobalto negro con y sin níquel. Las muestras con bajas emitancias iniciales ϵ_0 , conforme pasa el tiempo de exposición térmica, tienden a incrementar dicho parámetro; por otro lado, la absorbancia α siempre tiende a disminuir, aunque no en forma tan drástica como en el caso de la emitancia. La variación de ambas propiedades ópticas suele ser mucho menor para las placas de acero inoxidable (fig. 7.6) comparadas con las de acero inoxidable níquelado (fig. 7.7). O sea que para las últimas, aunque ϵ_0 tenga un valor alto, al final ϵ_{tt} bajará hasta estar dentro del intervalo $0.15 < \epsilon_{tt} < 0.20$. El intervalo de ϵ_{tt} para las placas sin níquel oscila entre 0.35 y 0.47.

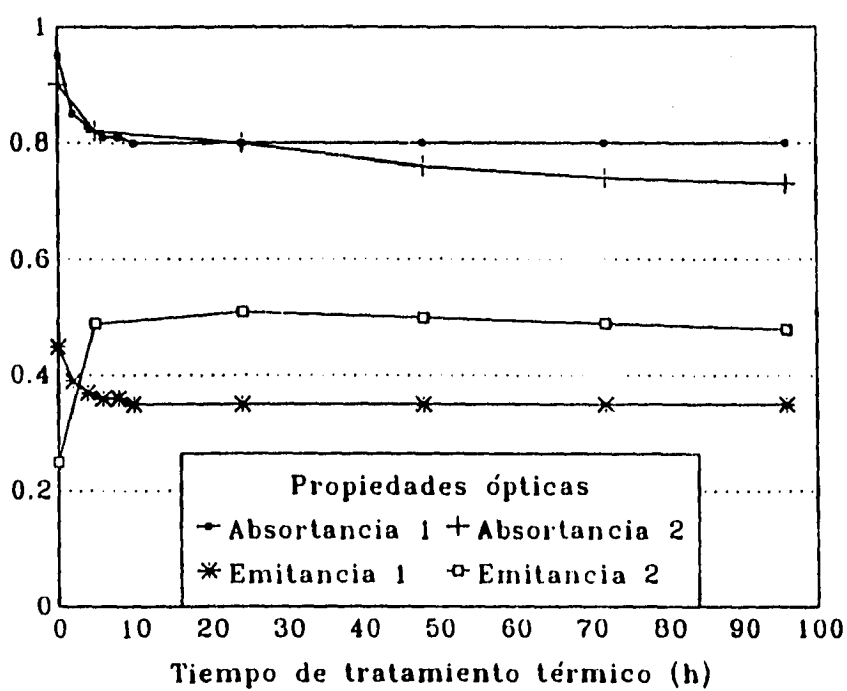


FIG.7.6 Gráfica de absorptancia y emisividad en función del tiempo de tratamiento térmico para superficies con sustrato de acero inoxidable sin níquel.

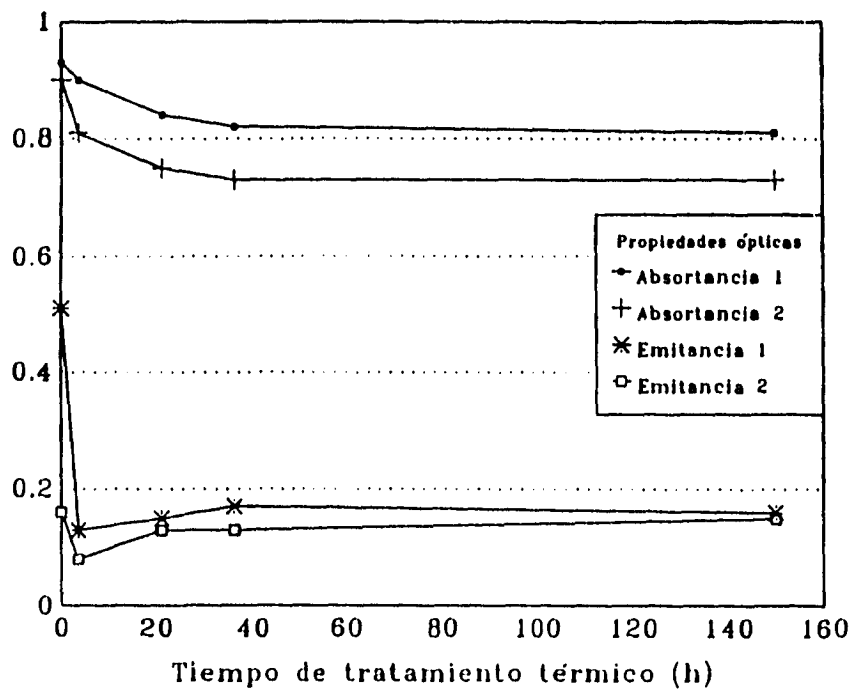


FIG.7.7 Gráfica de absorptancia y emitancia en función del tiempo de tratamiento térmico para superficies con sustrato de acero inoxidable niquelado.

DEGRADACIÓN DEL COBALTO NEGRO

Hasta este punto, las pruebas de estabilidad térmica de las superficies selectivas se habían realizado a una temperatura constante de 673 K, que representa aproximadamente el valor de operación del calentador de la planta solar del Instituto de Ingeniería. A pesar de que las propiedades ópticas de los recubrimientos cambiaban notablemente conforme subía la temperatura del tratamiento, la capa permaneció en la mayoría de los casos sin desprenderse del sustrato, a menos que la película fuera poco adherente antes de exponerlo a las altas temperaturas. Asimismo, con el fin de encontrar la temperatura a la cual la película de cobalto negro se degrada apreciablemente, se metieron varias placas a la mufla a temperaturas de 773, 873 y 973 K, que rebasan ampliamente las temperaturas de operación requeridas por la planta solar.

TABLA 7.6 Monitoreo de ϵ y del aspecto de placas sometidas a una temperatura de 773 K (4200 s) a modo de determinar la integridad del recubrimiento de Co negro.

No	Parámetros depósito			Emit. inic. ϵ_0	Emit. final ϵ_{70}	Análisis del cambio de aspecto del recubrimiento
	c/Ni ó s/Ni	j (A/m ²)	t (s)			
1	s/Ni	300	30	0.28	0.47	El color gris obtenido a 673 K se oscurece después de la exposición a 773 K. La adherencia se mantiene y en algunos casos aumenta.
2	s/Ni	400	30	0.64	0.41	
3	s/Ni	350	20	0.41	0.34	
4	s/Ni	350	50	0.64	0.46	
5	s/Ni	250	40	0.49	0.37	
6	s/Ni	350	20	0.31	0.37	
7	s/Ni	300	50	0.33	0.46	
8	s/Ni	280	50	0.35	0.46	
9	s/Ni	350	30	0.34	0.47	
10	s/Ni	280	40	0.34	0.48	
11	s/Ni	400	60	0.59	0.50	el gris obtenido a 673 K permanece gris + osc. que a 673K el gris obtenido a 673 K permanece gris + osc. que a 673K gris ± osc. / manchada gris ± osc. café-azul no uniforme
12	s/Ni	280	90	0.73	0.49	
13	s/Ni	300	80	0.75	0.52	
14	s/Ni	540	20	0.55	0.40	
15	s/Ni	400	40	0.88	0.47	
16	s/Ni	540	20	0.30	0.49	
17	s/Ni	140	120	0.26	0.53	
18	s/Co	-	-	0.06	0.51	
19	c/Ni	540	20	0.52	0.53	
20	sólo ac. in.	-	-	0.19	0.17	

TABLA 7.7 Monitoreo de ϵ y del aspecto de las mismas placas de la tabla 7.6 sometidas a temperaturas de 873 y 973 K con el fin de determinar la integridad del recubrimiento de Co negro a condiciones extremas.

No	Tratamiento a 873 K (1800 s)		Tratamiento a 973 K (1800 s)	
	Emit. final ϵ_{30}	Análisis del cambio de aspecto del recubrimiento	Emit. final ϵ_{30}	Análisis del cambio de aspecto del recubrimiento
1	0.51	se despegó completam.	-	-
2	0.45	permaneció igual	0.71	gris-café/se despegó
3	0.39	se despegó la capa	-	-
4	0.48	se despegó poquito	0.56	se despegó poco
5	0.42	permaneció igual	0.73	} el gris se aclaró y se despegó poco
6	0.47	permaneció igual	0.62	
7	0.46	se despegó la capa	-	-
8	0.47	se despegó la capa	-	-
9	0.49	permaneció igual	0.70	se desp./manch. cafés
10	0.51	se despegó la capa	-	-
11	0.46	gris + osc./no unif.	0.51	casi no se despegó
12	0.47	se despegó poquito	0.52	casi no se despegó
13	0.48	se despegó poquito	0.64	casi no se despegó
14	0.45	permaneció igual	0.69	se desp./manch. cafés
15	0.44	se despegó mucho	0.65	se desp./manch. cafés
16	0.54	gris claro permanece	0.75	se desp./manch. cafés
17	0.59	se despegó completam.	-	-
18	0.48	permaneció igual	0.50	se despegó poquito
19	0.60	gris + osc./manchada	0.63	gris brillante/manch.
20	0.23	aumenta color café	0.32	+ café/azul desvanece

La tabla 7.6 presenta los resultados de este experimento hasta 773 K, sin aparecer casos de desprendimiento o cristalización del recubrimiento. Sólo a partir de 873 K (tabla 7.7) se evidencian casos de desprendimiento de la capa, pero es hasta los 973 K que en la mayoría de las placas se despegó la película o se altera drásticamente su apariencia a modo de quedar inservibles. Otra manera de monitorear la degradación del cobalto negro consiste en observar el aumento de la emitancia después de cada ciclo de calentamiento. Se observó además el comportamiento de dos sustratos sin cobalto negro: el acero inoxidable solo (placa 20), que mantuvo una ϵ baja, mas no logró una apariencia negra ni uniforme, y el acero niquelado (placa 18), que se tornó gris, pero con manchas.

MICROESTRUCTURA DEL RECUBRIMIENTO DE COBALTO NEGRO

A modo de apreciar la forma en que se deposita físicamente el cobalto negro en un sustrato, se le tomaron fotografías por medio de un microscopio electrónico. El bombardeo de las muestras se hizo por medio de la técnica de electrón secundario. A continuación se describen diversas tomas de superficies:

- a) Imagen de una placa recubierta aumentada 900 veces correspondiente a la fig. 7.8, donde se observa una superficie porosa, la cual es responsable de la alta absorción solar que la caracteriza. Las condiciones de ésta son: tiempo de depósito 40 s, densidad de corriente 400 A/m^2 , concentración de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 3 kg/m^3 , $\text{pH}=1.70$, $\epsilon=0.52$.

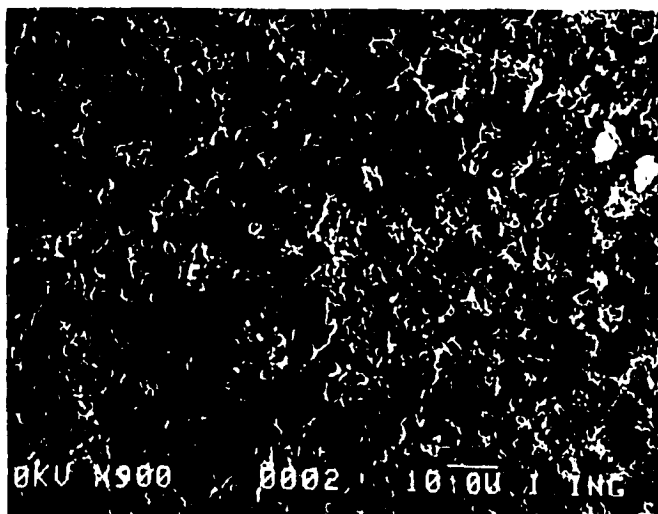


FIG.7.8 Micrografía de electrón secundario a 900 aumentos para la placa (a) de acero inoxidable sin tratam. térmico.

- b) Fotografía computarizada de otra placa con un aumento de 10000 veces (fig. 7.9), donde se distinguen los poros más de cerca que en la fig. 7.8. Nótese que los poros no varían demasiado en cuanto a tamaño, indicativo de que la absorción de radiación solar se da dentro de un intervalo restringido de longitudes de onda. Lo anterior refuerza el hecho de que el recubrimiento es ópticamente selectivo. Aquí las condiciones son: tiempo de depósito 60 s, densidad de corriente 280 A/m², conc. de Co(NO₃)₂ 2.6 kg/m³, pH=1.70, $\epsilon=0.35$.
- c) Impresión computarizada de la misma placa del inciso b), sólo que con 20000 aumentos (fig. 7.10). Aunque la nitidez de los poros no es buena, se aprecian diferentes tonos que no sólo tienen que ver con la profundidad de éstos, sino con las diversas fases presentes. Ello quiere decir que el cobalto negro no se forma únicamente de un óxido, sino de una mezcla de óxidos, junto con cobalto metálico. Autores como Kruidhof y van der Leij²¹ comprueban la existencia de esta mezcla de óxidos de cobalto por análisis MeV y microanálisis de rayos X.
- d) Imagen de una superficie de cobalto negro tratada térmicamente (fig. 7.11), cuyas condiciones de depósito fueron: tiempo 40 s, densidad de corriente 400 A/m², conc. de Co(NO₃)₂ 3 kg/m³, pH=1.7 y $\epsilon=0.47$ después del calentamiento a 673 K.

Para terminar sólo falta resaltar la importancia que tiene el tratamiento térmico de superficies selectivas para poder conocer su comportamiento al encontrarse en operación y para poder comparar diferentes tipos de sustratos, a modo de escoger el que más se adecúa a nuestras necesidades y posibilidades.

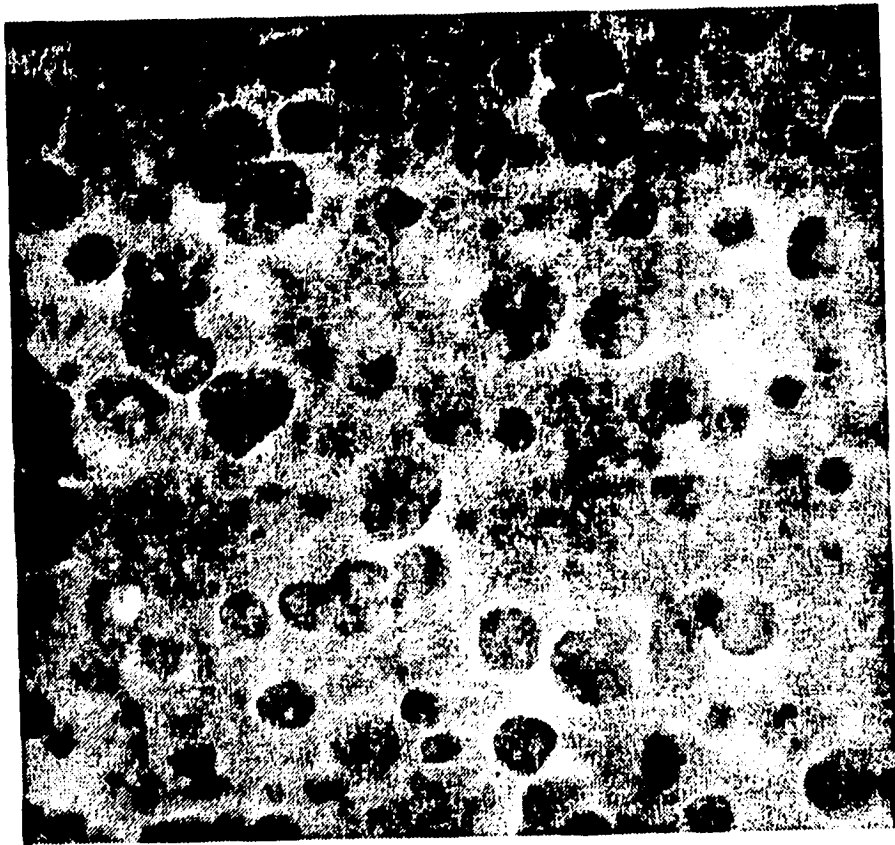


FIG.7.9 Micrografía de electron secundario con 10000 aumentos correspondiente a la superficie del inciso (b).

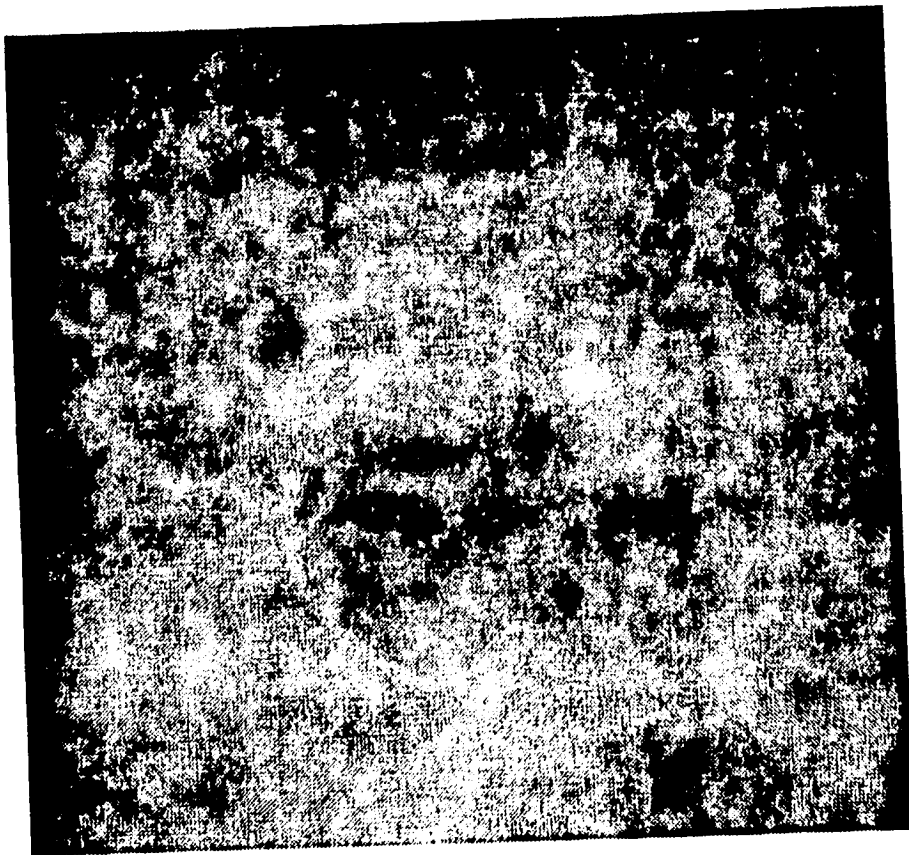


FIG.7.10 Micrografía de electron secundario aumentada 20000 veces correspondiente a la placa del inciso (c).

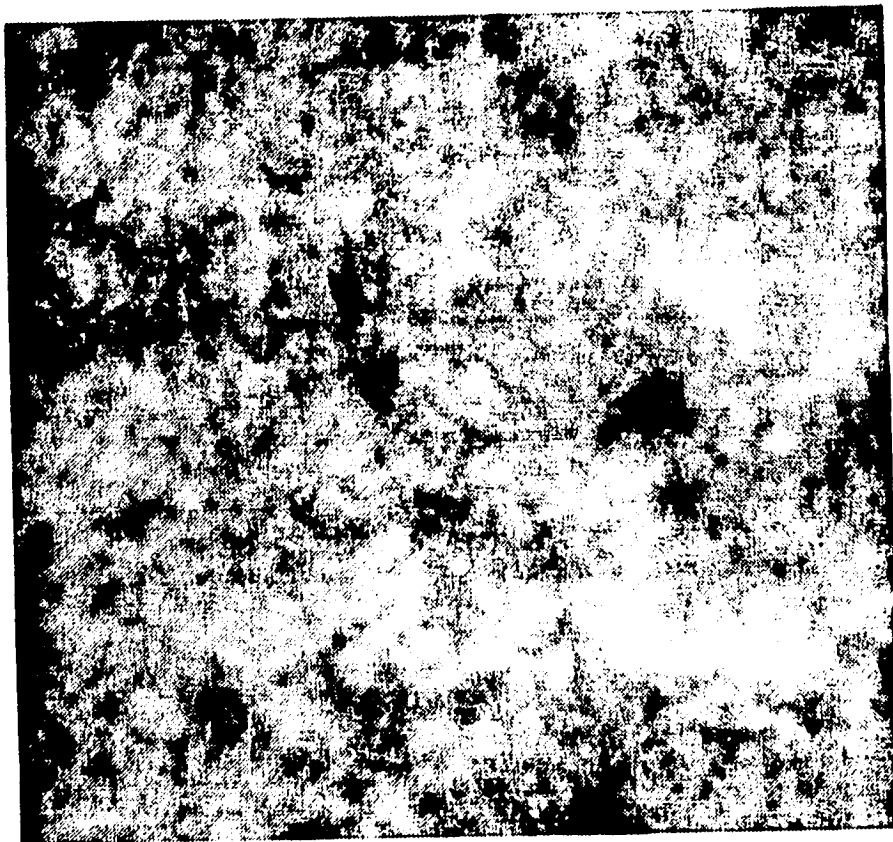


FIG. 7.11 Micrografía de electrón secundario aumentada 10000 veces para la placa tratada térmicamente (d).

RECUBRIMIENTO DE LOS TUBOS

Este capítulo representa el objetivo central de este trabajo: *el recubrimiento de tubos de acero inoxidable con cobalto negro*. Ello parece sencillo cuando se ve para atrás y vemos que el baño electrolítico ya ha sido caracterizado y las propiedades ópticas y térmicas de la superficie selectiva ya han sido probadas. Sin embargo, aparece un nuevo problema que es el escalamiento del proceso de electrodeposición y con éste una serie de preocupaciones a tomar en cuenta para lograrlo. Los tubos, en principio, son de 1.5" (0.0381 m) de diámetro nominal y de acero inoxidable 304 sin costura. Las longitudes de los tramos a recubrir variaron entre 0.7 y 1.1 m por lo que la tina con la disolución de cobalto negro debería tener al menos un poco más que 1.1 m de longitud. Otros detalles de importancia serían la cantidad de solución a preparar según el tamaño de la tina, la cantidad proporcional de densidad de corriente que se requiere, el cambio de geometría (ya que en lugar de placas se recubren tubos), el material con que se construye la tina y la forma en que se piensan sostener o fijar los tubos dentro de la tina, entre otros.

DISEÑO DE LA CELDA PARA LOS TUBOS

En realidad el punto de partida fue el tipo de tina a utilizar. Entonces en base a la idea de simplificar el proceso de inmersión y rotación de los tubos en una tina convencional, se pensó en construir una celda en la que el ánodo, al igual que el cátodo, fuera cilíndrico. Es decir, ambos electrodos se colocarían concéntricos. Para tal caso, el ánodo debería forzosamente de tener un radio mayor que los tubos a recubrir, ya que se habla de aplicar la película externamente. El material del ánodo usado para la caracterización del baño fue plomo, por lo que el tubo que serviría como ánodo a nivel planta piloto sería ése mismo. Ello no representó ningún problema, puesto que tomando en cuenta la distancia entre electrodos a nivel laboratorio, se consiguió fácilmente un tubo de plomo de 4" (0.1016 m).

Una simplificación adicional consistió en aprovechar el electrodo de plomo como el contenedor de la disolución electrolítica, o sea, como la tina de trabajo. Para lograr esto, se requería de adaptar una tapa en el fondo del tubo de plomo que lo convirtiera en un recipiente para la disolución de cobalto negro. No obstante, a modo de fijar el tubo de acero inoxidable de forma centrada dentro de esta tina, se pensó en incluir en la tapa inferior un alma de aluminio con un niple troquelado. Por otro lado, a los tubos de acero inoxidable se les soldó un cople compatible al del alma de aluminio por un lado con el fin de enroscar cada tubo al fondo de la tina. La tapa, al igual que la disolución, debería separar a los electrodos entre sí, por lo que el material de ésta debería ser aislante e inerte a la corrosión. Así, se optó por una tapa gruesa de nylon con un agujero central para el alma y un tamaño cilíndrico adecuado que enbonaría con las paredes internas del tubo de plomo. La tapa fija con su aditamento se selló con silicón y de esta manera la celda destinada a recubrir los tubos de acero inoxidable estaba lista para operar.

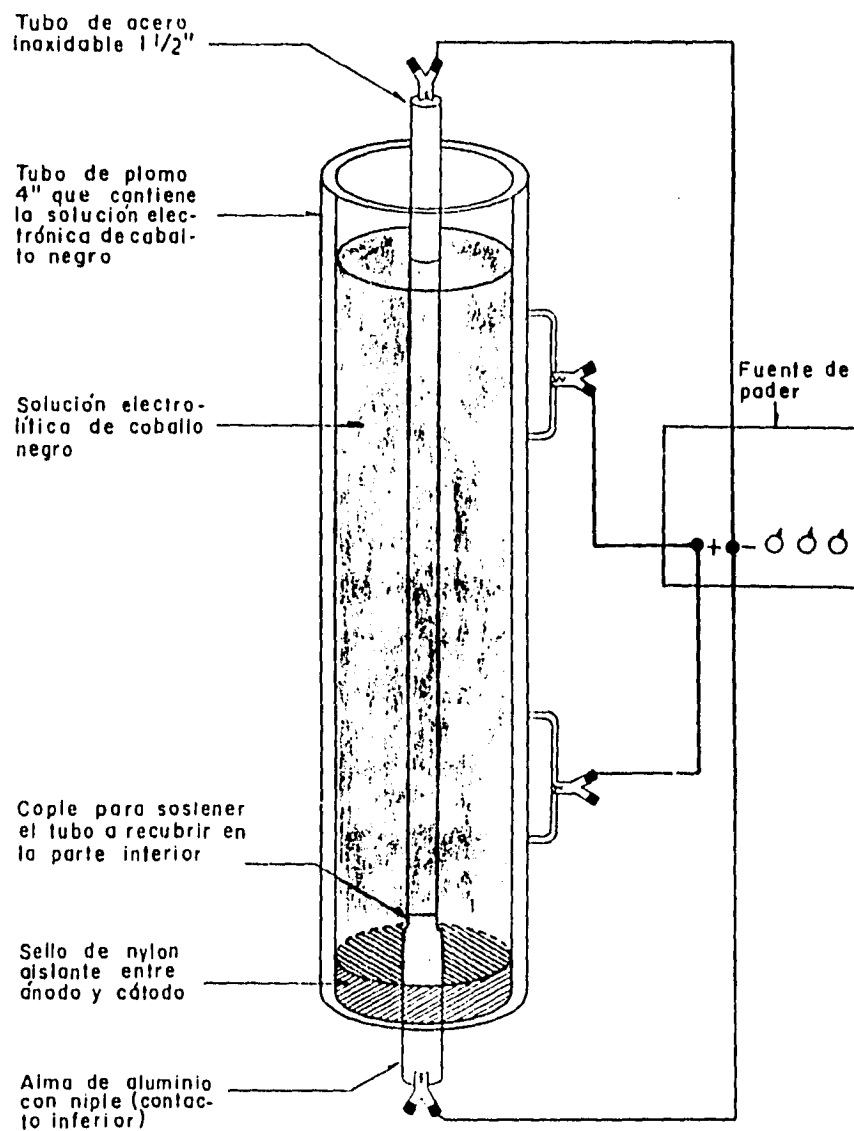


FIG.8.1 Diagrama de la celda electrolítica de plomo para el recubrimiento de tubos con cobalto negro.

La figura 8.1 representa un diagrama físico del sistema para la producción a nivel planta piloto de la película de cobalto negro. Aquí se describen las partes fundamentales del proceso mencionadas anteriormente.

Hasta este punto, lo que restaba era preparar aproximadamente 9 litros de disolución electrolítica que alcanzarían para llenar la celda y utilizar una fuente de poder de gran capacidad de corriente. La fuente que se utilizó podía generar 150 Amperes, más que suficiente corriente para recubrir los tubos en cuestión.

RECUBRIMIENTO DE LOS TUBOS

El recubrimiento de los tubos de acero inoxidable se llevó a cabo en dos etapas, debido a que en la primera de ellas los resultados no fueron muy alentadores. Tanto el color como la uniformidad del recubrimiento dejaron mucho que desear, tal como se puede ver en la tabla 8.1. Cabe mencionar que este primer paso se hizo antes de realizar los estudios de corrección de pH, en una etapa muy temprana de la definición del total de variables del proceso. Sin embargo, proporcionó parte de la información necesaria para finalizar la caracterización del baño y poder mejorar en el siguiente intento.

Las condiciones de operación a nivel planta piloto, en principio, serían las obtenidas a raíz de la caracterización del baño (recordar el capítulo 6) en un punto, en el que erróneamente se creyó que ésta estaba terminada. Esta confusión surgió gracias a que los recubrimientos sobre las placas eran los mejores producidos hasta ese momento y su apariencia era tan buena que la acción lógica a seguir era recubrir los tubos.

En resumen, las condiciones del proceso a aplicarse y las concentraciones de la disolución para la primera etapa eran:

- Densidad de corriente	$400 < j < 500 \text{ A/m}^2$
- Tiempo de depósito	$30 < t < 50 \text{ s}$
- Concentraciones: CoSO_4	270 kg/m^3
CoCl_2	37 kg/m^3
$\text{Co(NO}_3)_2$	3 kg/m^3
H_3BO_3	15 kg/m^3

El equipo disponible para medir las propiedades ópticas no era el adecuado para leer las de los tubos terminados, así que se optó por hacer *placas testigo* para las condiciones de depósito de cada tubo con una muestra del baño electrolítico utilizado en este caso. Por lo tanto, las emitancias y absortancias reportadas en las tablas de resultados de los tubos recubiertos corresponden a las propiedades de sus placas testigo.

Desde el inicio se presentó dificultad para producir la película, cosa que obligó a cambiar las condiciones de trabajo fijadas a nivel laboratorio. La tabla 8.1 muestra claramente lo anteriormente dicho.

TABLA 8.1 Condiciones de operación para el recubrimiento de tubos con cobalto negro en la primera etapa.

No. tubo	$j (\text{A/m}^2)$	$t (\text{s})$	$E_{\text{placa testigo}}$	Observaciones sobre la capa
1	400	90	0.28	Color café-azul no uniforme
2	540	90	0.40	Negro azulado con manchas
3	540	120	0.49	Negro azulado c/más manchas
4	450	100	0.32	Azul-café manchado
5	600	80	0.53	Café oscuro c/puntos blancos
6	400	150	0.38	Azul-café claro $\pm$ uniforme

Al analizar la información de esta etapa se reveló que:

- a) al hacer el escalamiento del proceso se requería aplicar una densidad de corriente mayor a la establecida cuando se caracterizó el baño a nivel laboratorio.
- b) posiblemente la poca cantidad de ácido bórico calculada para tener un pH de operación mayor al que se obtenía con la cantidad original no tamponó la disolución.
- c) la distribución de corriente a lo largo del ánodo y del cátodo no era tan uniforme como cuando se recubrían placas, sobretodo en el ánodo, puesto que el plomo no es un metal modelo para la conducción de la electricidad. Ello explica la falta de uniformidad en la película de cobalto negro.
- d) la generación de hidrógeno gaseoso se volvió enorme a nivel planta piloto, a pesar de que este problema se había reducido mucho al subir el pH. del baño. Lo anterior provocó el manchado blanco en forma de puntos diminutos en ciertas partes de la superficie recubierta a elevadas densidades de corriente.
- e) quizás la limpieza de los tubos no fue la adecuada, puesto que los tubos no podían ser sometidos a un tratamiento con ultrasonido por su tamaño. El pretratamiento alternativo llevado a cabo fue el de esmerilar la superficie para hacerla brillante y luego pasarle un desengrasante antes de recubrir cada tubo.
- f) quizás el diseño de la celda electrolítica no había sido acertado, teniendo en cuenta que este tipo de diseño no se utilizaba para nada comercialmente en la industria. A pesar de ello, se confiaba en que este diseño experimental no fuera el responsable de los resultados obtenidos.

Como se puede observar, habían en realidad muchas razones, por las cuales el escalamiento del proceso no resultó como se esperaba. También se puede notar que existen muchos quizás y otras razones más lógicas dentro del conjunto. Al igual que durante la caracterización del baño, se avecinaba un intensivo trabajo para averiguar cuál o cuáles de las numerosas variables de proceso tendrían mayor peso para después poderlas corregir y obtener finalmente un recubrimiento negro y uniforme sobre los tubos de acero inoxidable.

Para averiguar lo que había ocurrido, se tomó primeramente una muestra del baño para recubrir tubos y se recubrieron algunas placas con éste a nivel laboratorio. La sorpresa fue que las películas quedaron muy mal, tanto o peor que con los tubos, lo cual quería decir que la formulación desarrollada estaba alterada de alguna manera por las elevadas densidades de corriente aplicadas al sistema. La razón más probable para que sucediera esto es que el pH no se hubiera mantenido estable durante el proceso de deposición, debido a que para este baño sólo se agregó la mitad del ácido bórico correspondiente al baño original. Como se dijo en el capítulo 6, se descubrió posteriormente otra forma de subir el pH sin reducir la cantidad de tampón.

Habiendo resuelto lo anterior, lo siguiente era ver si la limpieza de los tubos se había hecho adecuadamente. Depositando en algunas placas pretratadas igual que los tubos se descubrió que ello no jugaba ningún papel importante para los resultados negativos obtenidos.

Por medio del análisis de absorción atómica mencionado también en el capítulo 6, se supo que la disolución de los tubos había perdido aproximadamente un 20% de Co^{2+} , bastante más que lo perdido en matraz aún después de recubrir una gran cantidad de placas. Como se habían recubierto únicamente 6 tubos de 1.1 m de longitud, es de suponer que aunque sus películas de cobalto negro no fueran uniformes, éstos

poseían óxidos de cobalto o cobalto metálico o preferentemente una combinación de ambos en gran cantidad, mismos que se pueden descubrir al tratar los tubos térmicamente. Este proceso uniformiza la película en cuanto a color y composición llegando a un gris oscuro como se observó en el capítulo anterior con las micrografías de electrón secundario.

Con el objetivo de formar no sólo un baño que sirviera para recubrir placas, sino también para recubrir tubos, la prioridad consistía en desarrollar un baño estable y para ello se requería dejar la cantidad original de ácido bórico moviendo el pH con carbonato de sodio. Tal estudio está descrito en el capítulo 6, lo que significó realizar una recaracterización del baño en cuanto a las condiciones de operación.

Una vez concluido lo anterior se podía proceder nuevamente con el recubrimiento de tubos. A fin de cuentas, las nuevas condiciones de operación no variaron, a excepción del tiempo de depósito, que aumentó hasta 90 s. Por otro lado era necesario averiguar si el baño de los tubos podía ser restaurado o había que prepararlo de nuevo. El intento por restaurarlo fue tardado, pero resultó satisfactorio.

Para la segunda etapa de depósito de tubos, decidí hacer otro cambio, consistente en niquelarlos antes de aplicar el cobalto negro. Como se descubrió también en el capítulo seis, la presencia de una capa de níquel a manera de interfase entre el acero inoxidable y el cobalto negro abate los valores de emitancia a altas temperaturas. En la tabla 8.2 se puede observar la forma en que se llevó a cabo esta segunda y última etapa para obtener finalmente las superficies selectivas deseadas en los tubos. Aquí, al igual que en la primera etapa, se recubrieron placas testigo con las mismas condiciones de depósito que los tubos a modo de medir las propiedades ópticas que los representan.

TABLA 8.2 Condiciones de operación para el recubrimiento de tubos de acero inoxidable níquelado con cobalto negro para la segunda etapa de depósito.

No.tubo	j (A/m ²)	t (s)	C placa testigo	Observaciones sobre la capa
1	500	80	0.33	Negro-azulado uniforme
2	450	90	0.35	Negro uniforme (capa delgada)
3	500	90	0.36	Negro uniforme
4	450	100	0.49	Negro uniforme (c/burbujas)

Aunque el color del cobalto negro en la segunda etapa indica contundentemente una absorción mayor a 0.90, se hizo un espectro de reflejancia para asegurarnos de esta aseveración. La figura 8.2 muestra el espectro mencionado, calculando a partir de éste una $\alpha = 0.906$.

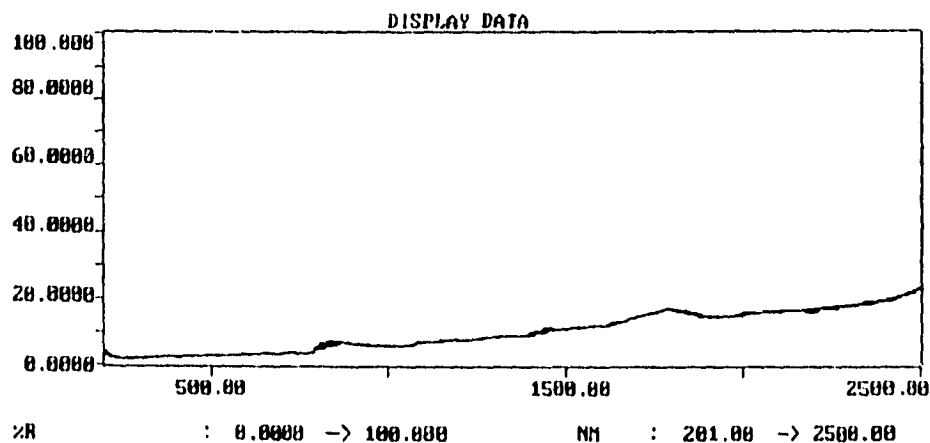


FIG. 8.2 Espectro de reflejancia de la placa testigo para el tubo número 3 de la segunda etapa de deposición.

La obtención de los tubos en la segunda etapa no sólo fue satisfactoria, sino muy buena, por lo que la exhaustiva labor experimental desarrollada para esta tesis quedó terminada.

Es un hecho que al hacer el escalamiento del proceso es necesario aumentar el tiempo de depósito y en menor proporción la densidad de corriente para lograr la misma apariencia obtenida de las placas a nivel laboratorio.

La distribución de corriente en la celda de los tubos constituye quizás una de las incógnitas más importantes que dejó abierto este estudio. De hecho existen ya modelos que analizan el comportamiento de celdas con electrodos concéntricos.

Cabe mencionar que se cumplió finalmente con la deposición de los tubos de forma satisfactoria y que aunque parezca un objetivo claro y sencillo para realizar, todos los temas vistos, así como todos los pasos llevados a cabo fueron indispensables a fin de llegar a concluir esta tesis.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Después de desarrollar y analizar paso a paso el trabajo experimental de esta tesis se pueden formular las siguientes conclusiones:

- 1) El objetivo central de este estudio se cumplió no sólo recubriendo los tubos de acero inoxidable, sino produciendo superficies selectivas de buena calidad, negras y bastante uniformes, con absortancias mayores a 0.90 y emitancias entre 0.33 y 0.49.
- 2) La optimización del baño electrolítico de cobalto negro involucró además de definir las variables más influyentes como la densidad de corriente, el tiempo de depósito, el pH, la concentración del agente oxidante y la limpieza del sustrato, otros parámetros aparentemente menos importantes como la cantidad de tampón, la corrección del pH, la cantidad de hidrógeno desprendido durante el proceso de depósito, la formación de la película anódica, las propiedades ópticas de la superficie selectiva y el envejecimiento

del baño, entre otros. Esta parte del estudio permitió desarrollar superficies selectivas con absortancias mayores a 0.90 y emitancias de hasta 0.28 simultáneamente, aunque para los tubos no se logró repetir esta última condición, debido quizás a los cambios inherentes al escalamiento del proceso de deposición.

- 3) Al igual que en el ámbito electroquímico en general, la limpieza y pretratamiento de sustratos en este trabajo fue prioritario, lo cual llevó a probar varios procedimientos propuestos: lavado ácido, lavado simple, lavado con ultrasonido, lavado con desengrasante, inmersiones en soluciones con SnCl_2 , SnCl_4 y HCl para escoger los más adecuados para este caso particular, que fueron el lavado con ultrasonido y el lavado con desengrasante.
- 4) El niquelado del sustrato resultó ser, a fin de cuentas, un paso para el mejoramiento de la superficie selectiva de cobalto negro, ya que a pesar de la dificultad que representa y de las elevadas emitancias iniciales, ésta última se mantiene a niveles menores después del tratamiento térmico a altas temperaturas.
- 5) No obstante el haber trabajado con un ánodo insoluble, el análisis de iones Co^{2+} en solución por espectrofotometría de absorción atómica reveló que el consumo de este ion es realmente bajo (10-15%) considerando la enorme cantidad de placas recubiertas con cada baño. La excepción la constituyó el baño para los tubos que sí presentó un elevado consumo (alrededor de 20%). Al intentarse el cálculo de la eficiencia, se descubrió que el consumo de Co^{2+} después de depositar muchas piezas no debió ser tan elevado como lo demostró el análisis, siendo que sí concordó al hacer el cálculo por cada placa.

- 6) Cabe mencionar que la adherencia del recubrimiento es buena, aunque no excelente. La solución a este problema podría encontrarse en usar otro método de los mencionados en el capítulo tres, lo cual obviamente aumentaría el costo de producción.
- 7) Las pruebas de estabilidad térmica a la temperatura de operación (alrededor de los 673 K) fueron soportadas sin problema alguno por la superficie selectiva desarrollada. Adicionalmente, se extendió el estudio para determinar la temperatura de degradación de ésta, fijándose en algunos casos a 873 K y en la mayoría de los casos a 973 K. Lo anterior demuestra la superioridad del recubrimiento de cobalto negro sobre otros óxidos metálicos comerciales como el cromo negro y el ebonol.
- 8) A pesar de que los cambios en las propiedades ópticas se dan casi al comenzar el calentamiento de las superficies selectivas, existe también el factor de la estabilidad de éstas por largos períodos de tiempo como se demostró luego de someterlas hasta casi dos semanas de tratamiento térmico.
- 9) Se observó que cada tipo de superficie selectiva posee una emitancia de equilibrio diferente. En este caso la superficie con el sustrato de acero inoxidable níquelado mostró una emitancia de equilibrio menor ($0.12 < \epsilon_{eq} < 0.36$) que la que tenía solamente acero inoxidable como sustrato ($0.29 < \epsilon_{eq} < 0.50$).
- 10) Se comprobó que el decaimiento de la absorbancia es pequeña comparada con los cambios de la emitancia. Las absorbancias de equilibrio también dependen del sustrato, siendo $0.78 < \alpha_{eq} < 0.89$ para las superficies con sustrato de acero inoxidable y $0.70 < \alpha_{eq} < 0.85$ para las que tienen acero inoxidable níquelado.

- 11) El análisis de la microestructura del recubrimiento de cobalto negro exhibe la porosidad (que es la responsable de la alta absorción solar), así como la distinción de una mezcla de óxidos que componen el cobalto negro: el CoO y el Co_3O_4 . Por otro lado se observa cómo se uniformiza la capa después del tratamiento térmico a alta temperatura. Por medio de las micrografías podemos comprender a simple vista las propiedades de este material semiconductor.
- 12) El diseño de un nuevo tipo de tina electrolítica propone otra alternativa a la industria electroquímica, la cual hasta el momento trabaja con las tradicionales tinajas, que obviamente poseen un mayor campo de acción en cuanto al tamaño y la forma de las piezas que se pueden recubrir, pero que paralelo a ello involucran asimismo un mucho mayor consumo de disoluciones.
- 13) Aún no se comprende a ciencia cierta la distribución de las líneas de corriente dentro de la celda electrolítica desarrollada para recubrir los tubos, puesto que los patrones de uniformidad presentan ciertas variaciones con cada tubo que se deposita.
- 14) Se reafirma que el método de electrodeposición directa de óxidos de cobalto utilizado en este estudio es relativamente más barato que los métodos mencionados en el capítulo tres de superficies selectivas (sobre todo de los métodos en fase vapor).
- 15) El desarrollo de proyectos relacionados con la captación de energía solar como éste, así como los que tienen que ver con el almacenamiento (muy poco estudiado) y la conversión de esta fuente de energía confirman el gran futuro que posee tal tecnología, a pesar del escepticismo mostrado en el pasado.

Por otro lado, se enlistan a continuación una serie de recomendaciones relacionadas con el tema, a modo de que sirva su propósito el trabajo realizado:

- 1) Un estudio técnico económico demostraría numéricamente la viabilidad del proceso de depositación de cobalto negro a nivel industrial.
- 2) Un análisis matemático de la distribución de líneas de corriente para la celda de los tubos proporcionaría una explicación más concreta de los patrones de uniformidad que se obtienen al recubrir los tubos.
- 3) La creciente atención que ha tomado la tecnología solar hace necesario implementar en nuestro plan de estudios algunos aspectos de ésta. Un ejemplo sería ampliar el tema de transferencia de calor por radiación que se ve de manera muy superficial en la materia de transferencia de calor. Los demás temas desarrollados aquí se podrían considerar demasiado específicos, pero una visión general sobre los calentadores solares resultaría muy positivo para todos los estudiantes de esta Facultad.
- 4) Es preciso convencer a la industria en general de que la instalación de plantas solares es una realidad, de la cual tarde o temprano tendremos que disponer y qué mejor que hoy día en que ya vivimos una época de transición hacia el mejoramiento del ambiente y el aprovechamiento a largo plazo de los recursos no renovables.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) ACADEMIA MEXICANA DE INGENIERÍA, "Alternativas tecnológicas 39", Edit. CONACYT, México, 1992.
- 2) ALMANZA, R. y LÓPEZ, S., "Utilización de las superficies selectivas en la energía solar", Series del Instituto de Ingeniería, UNAM, septiembre, 1976.
- 3) AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, "Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes", Edit. APHA, 10ª ed., NY, USA, 1955.
- 4) ARRIOLA PORRAS y DUQUE LUCIANO, "Obtención de cobalto negro", Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1992.
- 5) BARRERA CALVA, ENRIQUE, "Obtención de cromo negro para tubos absorbedores de un generador solar", Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1982.

- 6) BARRERA CALVA, E. y VILLASEÑOR KRAUSE, A., "Estudio de la estabilidad a la temperatura del cobalto negro", Memorias de la XVII Reunión Nacional de la ANES, Colima, Col., octubre, 1993.
- 7) BIRD, R.B., STEWART, W.E. y LIGHTFOOT, E.N., "Fenómenos de transporte", 1ª ed., Edit. Reverté, S.A., México, D.F., 1987.
- 8) BLUM, W. y HOGABOOM, G.B., "Galvanotecnia y galvanoplastia", Cía. Editorial Continental, México, 1964.
- 9) BOCKRIS, J. O'M., CONWAY, B.E., YEAGER, E. y WHITE, R.E., "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Volume 4: Electrochemical Materials Science, USA, 1980.
- 10) DEVICES AND SERVICES CO., "Emissometer operating", 3501-A Milton, Dallas, Texas.
- 11) DICKINSON, W.C. y CHEREMINSHOFF, P.N., "Solar Energy Technology Handbook", Part A: Engineering Fundamentals, Edit. Marcel Dekker Inc., NY, USA, 1980.
- 12) DUFFIE, J.A. y BECKMAN, W.A., "Solar Engineering of Thermal Processes", 2ª ed., Edit. John Wiley & Sons, USA, 1991.
- 13) DURNEY, LAWRENCE J., "Electroplating Engineering Handbook", 4ª ed., Van Nostrand Engineering Co., NY, USA, 1984.
- 14) FARRINGTON, M. y DANIELS, S., "Uso directo de la energía solar", H. Blume Ediciones, Madrid, 1982.
- 15) FIELD, S. y DUDLEY WEILL, A., "Recubrimientos electrolíticos", trad. de la 6ª ed. en inglés, Edit. Gustavo Gili, Barcelona, 1955.

- 16) FOUST, A.S., WENZEL, L.A., et. al., "Principios de operaciones unitarias", 1ª ed., Cía. Edit. Continental, S.A. de C.V., México, D.F., 1990.
- 17) GARCIA REYES ISAAC, "Tablas numéricas de información electroquímica", Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1988.
- 18) HALL, NATHANIEL, "Preparation of basis metals for plating", Metal Finishing - Guidebook and Directory, 4ª ed., Edit. Metals and Plastics Publications Inc., 1974.
- 19) HUTCHINS, M.G., WRIGHT, P.J. y GREBENIK, P.D., "Preparation and properties of black cobalt solar absorber surfaces", SPIE Vol.653, Optical Mats. Tech. for En. Efficiency and Solar En. Conversion V, 1986.
- 20) JULVE, E., "Deposición electroquímica de metales: etapas del proceso y parámetros influyentes", Revista CP, Barcelona, España, 33-39.
- 21) KRUIDHOF, W. y van der LEIJ, M., "Cobalt oxide as a spectrally selective material for use in solar collectors", *Solar Energy Materials* 2, 1979, 69-79.
- 22) MANRIQUE, J.A., "Energía solar: Fundamentos y aplicaciones fototérmicas", Edit. Harla, México, 1984.
- 23) MANTELL, C.L., "Ingeniería electroquímica", trad. de la 4ª ed. en inglés, Edit. Reverté, S.A., España, 1980.
- 24) MARUYAMA, T. Y NAKAI, T., "Cobalt oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from cobalt (II) acetate", *Solar Energy Materials* 23, 1991, 25-29.

- 25) McDONALD, G., "Preliminary study of a solar selective coating system using black cobalt oxide for high temperature solar collectors", NASA, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, TM-X-75596, USA, 1978.
- 26) MUÑOZ, F., BARRERA, E. y JIEFENG, Ch., "Preliminary research on preparation of black cobalt coatings on stainless steel substrate", Informe interno del Instituto de Ingeniería, UNAM, noviembre, 1992.
- 27) PERRY, R.H. y GREEN, D., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6ª ed., Edit. McGraw Hill, Japón, 1988.
- 28) PRENTICE, GEOFFREY, "Electrochemical Engineering Principles", Edit. Prentice Hall, USA, 1991.
- 29) QUINTANA LLAMAS, JULIA, "Estudio y desarrollo de superficies selectivas para el aprovechamiento de la energía solar", Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1976.
- 30) REAY, D.A., "Uso eficiente de energía en la industria", 1ª ed., Edit. Pergamon Press (1977), trad. Talleres Gráficos de la Nación, México, 1982.
- 31) RINGBOM, A., "Formación de complejos en química analítica", 1ª ed., Edit Alhambra, Madrid, 1979.
- 32) SMITH, G.B. e IGNATIEV, A., "The relative merits of black cobalt and black chrome as high temperature selective absorbers", *Solar Energy Materials* 2, 1980, 461-467.
- 33) SMITH, G.B., IGNATIEV, A. y ZAJAC, G., "Solar selective black cobalt: preparation, structure and thermal stability", *J. Appl. Phys.* 51(8), August, 1980, 4186-4196.

- 34) VALIENTE B., ANTONIO, "Problemas de transferencia de calor", 1ª ed., Edit. Limusa, México, D.F., 1988.

- 35) VICENTE P., SANTIAGO, "Química de las disoluciones: diagramas y cálculos gráficos", 1ª ed., Edit. Alhambra, España, 1979.

- 36) WELTY, J.R., WICKS, Ch.E. y WILSON, R.E., "Fundamentos de transferencia de momentum, calor y masa", 1ª ed., Edit. Limusa, México, D.F., 1988.