

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
CUAUTITLAN**

**OBTENCION ELECTROQUIMICA DE SUPERFICIES
SELECTIVAS PARA EL APROVECHAMIENTO DE
LA ENERGIA SOLAR**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
QUE PRESENTA**

RICARDO MOISES SALOMON FEINER

DIRECTOR DE LA TESIS: I. Q. M. JULIAN ATILANO DIAZ

1 9 8 0



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado:

PRESIDENTE	I.Q. JESUS VAZQUEZ ROJAS
VOCAL	I.Q. RAFAEL HERRERA NAJERA
SECRETARIO	I.Q.M. JULIAN ATILANO DIAZ
1er. SUPLENTE	I.Q. GLORIA BORJON APAN RUIZ
2o. SUPLENTE	I.Q. LUIS FELIPE RIVERA ZARZOSA

INDICE

OBJETIVO	1
Capitulo I	
INTRODUCCION	4
Capitulo II	
ANALISIS TEORICO	18
Capitulo III	
ANALISIS EXPERIMENTAL	34
Capitulo IV	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	49
Capitulo V	
CONCLUSIONES	74
BIBLIOGRAFIA	76

O B J E T I V O

El desarrollo social, económico y tecnológico de las sociedades modernas tiene como punto de apoyo y sostén a la energía.

Hasta hace relativamente poco tiempo el petróleo era considerado como una fuente de energía práctica, económica y segura, sin embargo, las reservas probadas de éste, hacen pensar que en un futuro próximo se agotará. Aunado a este hecho los constantes aumentos de su precio, han motivado la investigación y el desarrollo de fuentes alternas de energía tales como: nuclear, geotérmica, marítima, eólica y solar. Se han propuesto también sistemas que combinan algunas de estas fuentes.

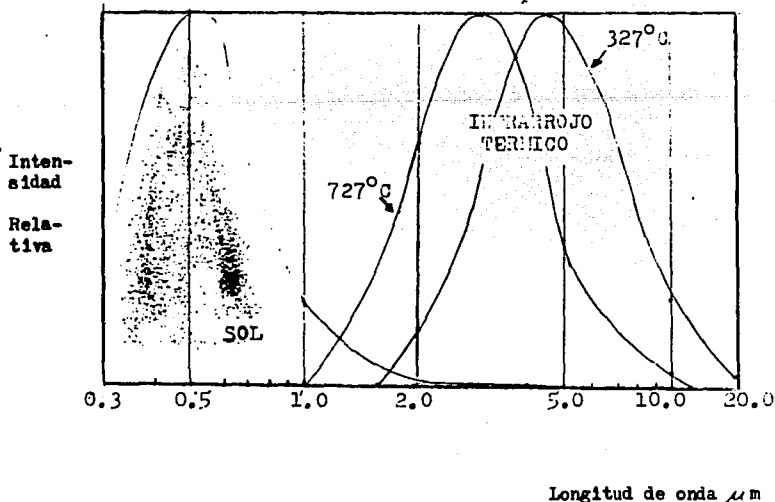
Siendo la energía solar abundante y ecológicamente segura, se presenta como la alternativa más atractiva que debe alcanzar un gran desarrollo en la sustitución del petróleo. La localización geográfica y las condiciones climatológicas de México lo sitúan como un país privilegiado en cuanto a la densidad de energía solar recibida a lo largo del año.

El problema del aprovechamiento de la energía solar es su baja concentración y sus interrupciones nocturnas o por factores climatológicos. Esto obliga a desarrollar sistemas que permitan lograr una buena eficiencia en la conversión de la energía radiante del sol a térmica o eléctrica.

Un sistema diseñado para convertir la energía solar en térmica requiere minimizar las pérdidas de calor por conducción, convección y radiación. La conducción se reduce por medio de un aislante, la convección con un vidrio que permita el paso de la radiación, pero evite en gran parte la convección. La radiación solo se puede reducir por medio de una superficie selectiva.

La eficiencia de una superficie selectiva esta basada en el hecho de que el espectro solar y el espectro de radiación térmica de cualquier cuerpo calentado a temperaturas de $100 - 400^{\circ}\text{C}$, esencialmente no se intersectan. Las características ópticas del cuerpo pueden ser optimizadas individualmente en cada región del espectro.

Figura 1. Distribución de la radiación solar y de superficies calientes.



Como se observa en la figura 1 la longitud de onda en la cual se distribuye la radiación solar es muy distinta a la longitud de onda de emisión de radiación de un cuerpo calentado a 327°C y 727°C . Esta propiedad es aprovechada en las superficies selectivas para minimizar las pérdidas por radiación sin perder eficiencia en la captación (absorción) de la energía solar. En el capítulo "Análisis Teórico" se explica como funcionan estas superficies.

En este trabajo se pretende desarrollar recubrimientos que aprovechan diversos efectos ópticos y que combinan absorción casi total en una región del espectro con interferencia absoluta en otra región del espectro. Se busca obtener una superficie que tenga una absorptancia grande para la radiación solar combinada con una emitancia baja para la radiación en el infrarrojo térmico (longitud de onda mayor a $3\mu\text{m}$). Con lo cual se asegura que la energía solar puede ser convertida en energía térmica con máxima eficiencia, optimizando el aprovechamiento de esta.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Habiendo escogido a la energía solar como la fuente de energía -- que requiere desarrollarse, a continuación se estudiará de donde proviene, sus características, sus usos y los requerimientos para su mejor aprovechamiento. Con este fin se estudian los siguientes puntos:

- a) El Sol.
- b) Radiación solar.
- c) Usos de la energía solar.
- d) Superficies selectivas.

- a) El Sol.

El Sol es un reactor de fusión nuclear continuo en el cual sus gases componentes son retenidos por fuerzas gravitacionales.

El proceso principal productor de la energía radiante del sol es la fusión de hidrógeno en el que cuatro protones se combinan para formar helio (un núcleo). La masa del núcleo del helio es menor que la de los cuatro protones, habiéndose convertido la masa en energía. Una sucesión de procesos convectivos y radiativos ocurren y la temperatura interior así como la densidad decaen radialmente.

Algunas características y dimensiones del sol son:

Diámetro = 1.39×10^6 Km.

Distancia de la tierra = $1,5 \times 10^8$ Km.

Temperatura interior = 1.8×10^6 a 40×10^6 °K

Temperatura de la superficie = 5762 °K

Densidad interior = 80 a 100 g/cc

Densidad exterior = 10^{-8} g/cc

Este esquema simplificado del sol, su estructura física y sus gradientes de temperatura y densidad, sirven como base para apreciar que el sol, de hecho, no se comporta como un cuerpo negro (absorbedor y emisor perfecto de radiaciones) radiador a temperatura fija. La radiación solar emitida, es el resultado de varias capas que absorben y emiten a diversas longitudes de onda. Para los procesos térmicos, que --son los que se tratan en este trabajo, sin embargo es adecuado considerar al sol como un cuerpo negro radiador a 5762°K . (1) *

b) Radiación solar.

En el estudio de la radiación solar existen algunos términos que son comunmente utilizados y que a continuación se definen:

Constante solar.- Energía solar recibida por unidad de tiempo -- por unidad de Área a la distancia media del sol a la tierra en una superficie perpendicular a la radiación colocada en el exterior de la atmósfera terrestre.

Constante solar (2) = $1.94 \text{ cal/cm}^2 \text{ min} = 1.353 \text{ Kw/m}^2 = 7.16 \text{ Btu/ft}^2 \text{ min}$.

A nivel tierra se recibe únicamente una fracción de esta que va -- de 0 a 0.75 variando con la situación geográfica, hora del día, estación, clima, etc...

* Los números entre paréntesis se refieren a las citas bibliográficas, a menos de que se especifique de otra forma.

Masa aire.- La longitud de paso de la radiación a través de la atmósfera entre la longitud de paso vertical a nivel del mar.

Radiación directa.- Radiación solar percibida del sol que no sufre cambio de dirección o dispersión al atravesar la atmósfera.

Radiación difusa.- Radiación solar recibida del sol después de que ha cambiado su dirección por reflexión o dispersión al atravesar la atmósfera. No puede ser enfocada por medios ópticos, pero contribuye al flujo de energía en colectores planos.

Piranómetro.- Instrumento para medir la radiación directa.

Pirohelio metro.- Instrumento para medir la radiación directa y difusa.

Cuerpo negro.- Absorbedor y emisor perfecto de radiaciones. Es un concepto ideal ya que todas las superficies reflejan algo de radiación y/o permiten que pasen a través de ellas.

Superficie gris.- Aquella cuyas propiedades de radiación son independientes de la longitud de onda.

Absortancia de una superficie (α).- Fracción de energía incidente de una longitud de onda que es absorbida al chocar con una superficie. Para las superficies selectivas, la absortancia es el promedio de la absortancia a cada longitud de onda, balanceando de acuerdo a la distribución de la intensidad con la longitud de onda para luz solar.

Emisancia (ϵ).- Es la energía emitida por una superficie calentada a una longitud de onda dada entre la energía que emitiría un cuerpo negro bajo las mismas condiciones. Para uso en superficies selecti

vas es el promedio de la emitancia a cada longitud de onda, balanceada de acuerdo a la distribución de intensidad de un cuerpo negro con la longitud de onda a la temperatura de la superficie.

Reflectancia (ρ).- Fracción de energía incidente de una longitud de onda que es reflejada al chocar con una superficie. Para superficies selectivas es el promedio de la reflectancia a cada longitud de onda de acuerdo a la distribución de intensidad con la longitud de onda para la luz solar.

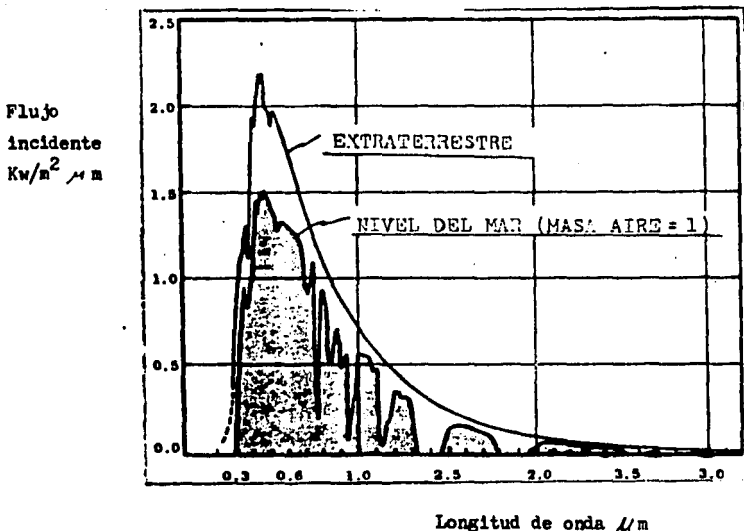


Figura 2. Distribución espectral de energía de la luz solar sobre la atmósfera y después de pasar por una masa aire de uno (cenit) para una atmósfera que contiene 20 mm. de vapor de agua precipitable.

La distribución de la energía del sol como función de la longitud de onda es muy importante en el funcionamiento en colectores de energía solar. La variación es básicamente la de un cuerpo negro a 5762°K - pero es modificada por la presencia de las bandas de absorción de agua y del dióxido de carbono; y en menor escala por la presencia de ozono en la atmósfera. La absorción de la longitud de onda corta se debe al ozono y la de onda larga al agua.

c) Usos de la energía solar.

La energía solar recibida en el mundo es 1.7×10^{17} watts. El límite es que tanta puede ser recolectada prácticamente. Si consideramos una colección con 10% de eficiencia en el 1% de la superficie terrestre, se podría producir energía suficiente para una población de 10 billones (a 10 Kw. por persona, incluyendo industrias, transportación, etc.). No es factible que se necesite mas energía de la que se puede obtener teóricamente del sol. (3).

Los métodos de aprovechamiento de la energía solar se pueden clasificar en: Directos e Indirectos.

Los métodos directos a su vez se subdividen en:

Fotovoltaicos
Fotoquímicos
Fototérmicos
Fotosintéticos

Los métodos indirectos se subdividen en:

Por gradientes térmicos en el océano
Por vientos

Este trabajo esta enfocado al método fototérmico de aprovechamiento de energía solar, ya que es este el que depende de las superficies selectivas (entre otros factores como superficies reflejantes, superficies transmitivas selectivas, etc.) para su posible éxito. Si se puede encontrar una superficie que absorba bien a longitudes de onda cortas, pero emita poco a longitudes de onda mayores, la superficie aumentaría notablemente su temperatura si es expuesta al sol. Puede de esta manera actuar como fuente de calor para un fluido que efectuará un trabajo.

Para la colección de energía solar se utilizan dos tipos principales de colectores: Planos y Enfocados.

Los colectores planos aprovechan tanto la radiación directa como la difusa. Su área absorbente es igual al área que intercepta la energía solar. No requieren orientación hacia el sol a lo largo del día. Requieren poco mantenimiento. Son en general mas económicos. Su temperatura de operación es relativamente baja ($\sim 100^{\circ}\text{C}$).

Los colectores enfocados utilizan sistemas ópticos que permiten tener un flujo de energía mayor en una superficie. Aprovechan solo la radiación directa. El área que intercepta la radiación es mucho mayor que el área absorbente. Requieren orientación a lo largo del día. Su costo de mantenimiento es relativamente alto. Su temperatura de operación es alta (mayor de 100°C). Hay pérdidas por el sistema óptico -- utilizado.

Entre los usos fototérmicos de la energía solar tenemos:

Colectores planos	{	Calentamiento de agua
		Calefacción
		Aire acondicionado
		Secado
		Destilación de agua
		Refrigeración

Colectores enfocados

Cocinas solares.
 Hornos solares para investigaciones científicas.
 Máquinas de calor.
 Generación de electricidad utilizando diversos ciclos.

d) Superficies Selectivas

El problema de minimizar las pérdidas de calor por radiación, así como de maximizar la absorción de la radiación solar en un colector, - nos lleva a analizar las propiedades ópticas de la superficie absorbente; así como las ventanas transparentes utilizadas sobre la superficie para minimizar pérdidas por convección.

En este trabajo se estudian las propiedades ópticas de la superficie absorbente.

Una superficie absorbente selectiva, es aquella que absorbe gran parte de la radiación de longitud de onda corta (menor a $3\mu\text{m}$) y emite una pequeña fracción de lo que emitiría un cuerpo negro en el infrarrojo térmico (longitud de onda mayor de $3\mu\text{m}$).

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

La medición de la selectividad es la razón de la absorptancia para la luz solar entre la emitancia en el infrarrojo a la temperatura de uso proyectado para la superficie selectiva. Esta razón α/ϵ puede variar con la temperatura en función de los cambios de la absorptancia y de la

emitancia con esta.

Empíricamente se ha determinado que la emitancia varía con la temperatura de acuerdo a (4):

$$\epsilon_2 = \epsilon_1 (T_2/T_1)^{2/3} \text{ aproximadamente.} \quad \dots 1$$

donde: T_2 - temperatura a la que se busca la emitancia $^{\circ}\text{K}$.

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

ϵ_2 - emitancia a T_2

ϵ_1 - emitancia a T_1

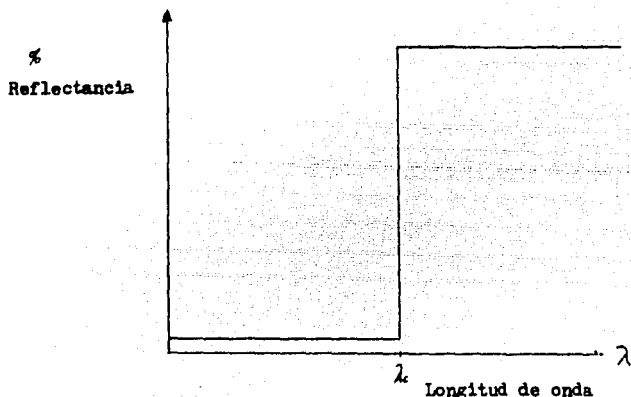
La absorptancia se mantiene aproximadamente constante con los cambios de temperatura. Hay que hacer notar que la emitancia es una propiedad de la superficie, mientras que la absorptancia es función de la energía incidente.

Con el fin de poder analizar el comportamiento de una superficie selectiva se utilizan las gráficas de reflectancia contra longitud de onda. Con estas se puede visualizar en que longitud de onda se lleva a cabo la transición de absorber a reflejar. Se utilizan tablas semilogarítmicas en las cuales la longitud de onda es la abscisa (semilogaritmo) y el porcentaje de la reflectancia es la ordenada.

En la realidad no hay superficies con una longitud de onda crítica bien definida, el cambio se lleva a cabo en un rango de longitud de onda, para una superficie selectiva éste es de 2 a $3\mu\text{m}$.

La utilidad de las superficies selectivas en colectores solares es función de dos factores principales.

Figura 3. Superficie selectiva hipotética.



Estos dos factores son:

Primero una emitancia baja a la longitud de onda grande es obtenida sacrificando en parte una absorptancia solar grande, el efecto neto de la selectividad en el funcionamiento del colector (y finalmente en el costo de la energía obtenida en el colector) debe ser evaluado para el colector en el proceso en cuestión. Esto se hace combinando consideraciones económicas con el balance de energía.

Segundo, los colectores solares en la práctica deben ser diseñados para operar muchos años. Las superficies son expuestas a medios oxidantes y corrosivos además de operar a temperaturas más o menos elevadas. Para probar la resistencia de las superficies, estas se someten a ciclos térmicos (por ejemplo de 8 a 48 horas a 600°C, si el recubrimiento va a trabajar a 500°C. (2)). Como las pruebas se efectúan a tempe

raturas superiores a las de operación, es difícil pronosticar la vida de la superficie. Las pruebas también tienen una duración corta comparada con la vida de la superficie. Sin embargo la experiencia ha demostrado que si va a ocurrir degradación, ésta tiende a ocurrir inmediatamente después al ciclo térmico. Este tipo de fallas pueden ser identificadas y evitadas. El problema principal es el de identificar las degradaciones que ocurren a través de los años de operación.

Complementando las propiedades ópticas necesarias de una superficie selectiva están las propiedades físicas y químicas. Es necesario distinguir entre fallas por razones físicas y fallas por razones químicas. Un cambio físico involucra la interacción entre las capas de la superficie. Un cambio químico puede provocarse por la interacción de las capas con agentes externos, como los presentes en la atmósfera.

Si una superficie selectiva va a ser operada al aire, uno debe tomar en cuenta que el aire incluye vapor de agua, bióxido de carbono y una amplia variedad de aerosoles químicos y contaminantes. Es por tanto necesario probar una superficie selectiva en los medios severos que puede experimentar.

Algunas de las características importantes de las superficies selectivas son:

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

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

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

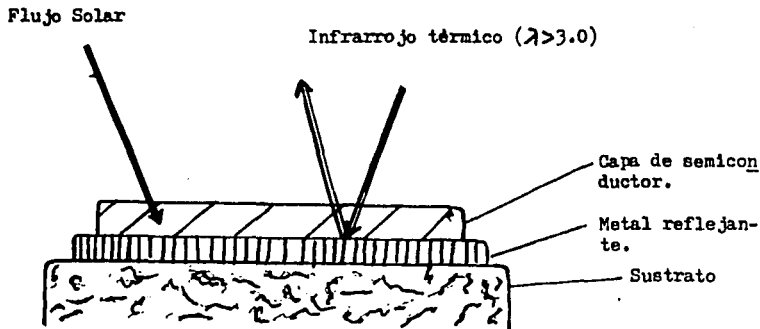
Los distintos métodos para obtener selectividad hacen uso de algunos de los mecanismos siguientes o bien una combinación de estos (2):

- 1.- Selectividad por materiales intrínsecos.
- 2.- Tandem. Semiconductor - reflector.
- 3.- Interferencia selectiva. Dieléctrico - metal.
- 4.- Rugosidad superficial. Discrimina frente de onda.
- 5.- Dispersión. Metal - metal o metal - dieléctrico.

1.- Materiales intrínsecos.- Sustancias que tienen la selectividad deseada naturalmente. Ejemplo: El carburo de Hafnio (HfC) que posee una absorptancia $\alpha = 0.7$ y una emitancia $\epsilon = 0.1$. Esto nos da una relación $\alpha/\epsilon = 7$ la cual es mayor que 1, lo que indica selectividad.

2.- Tandem. Son dos materiales combinados en capas discretas para obtener el efecto óptico neto deseado.

Figura 4. Modelo básico de selectividad lograda por medio de un tandem, semiconductor - metal - reflejante.



El modelo básico de dos capas es mantenido pero generalmente son necesarias más capas por razones físicas, como resistencia. El componente básico ópticamente activo del tandem es el semiconductor absorbedor. La región de longitud de onda de transición de transparente a reflectivo depende del semiconductor. El espesor del semiconductor requerido para obtener la opacidad propia en el visible depende de la fuerza de absorción, pero puede ser desde $1.5\mu\text{m}$ hasta $5\mu\text{m}$.

Lo ideal sería una pintura selectiva, sin embargo la pintura se compone de dos materiales básicos: un pigmento y un adhesivo. Hay otros muchos tipos de pigmentos que podrían tener propiedades selectivas, pero hay pocos adhesivos (en general de naturaleza orgánica y en su mayoría los materiales orgánicos tienen fuertes bandas de absorción en el infrarrojo), así que aunque el pigmento tenga baja emitancia en el infrarrojo, el adhesivo no la tendrá. Además se presenta el problema de la resistencia a altas temperaturas.

Formas de tandem:

Metales oxidados.- Se modifica el material del sustrato para inducir efectos selectivos. Ejemplos: (2),(4) : acero 410 inoxidable - calentado en aire a 750°C $\alpha/\epsilon = 3$, $\alpha = 0.75$. Oxidación de cobre en baños alcalinos (3 a 6 minutos) $\alpha/\epsilon = 14$, $\alpha = 0.83$.

Silicio - Germanio.- Puede ser obtenido por deposición química - de vapor (un compuesto volátil es descompuesto térmicamente o por reacción con otros gases para dar productos volátiles y no volátiles. Los no volátiles son el recubrimiento). Requiere de otras capas para obtener propiedades ópticas por existir difusión de iones del metal al silicio, lo que degrada las propiedades ópticas.

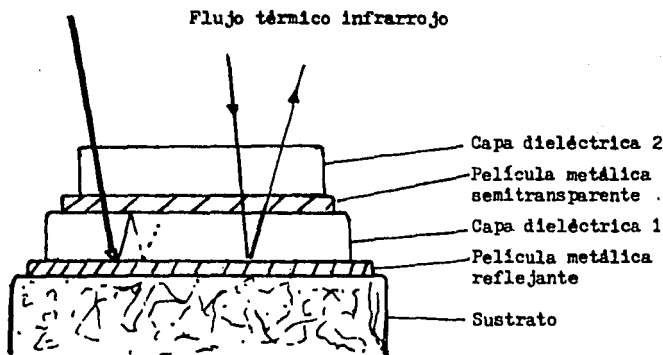
Algunas superficies selectivas obtenidas por medios electroquímicos también pueden ser consideradas como tandem.

Tandem inverso.- Se elimina la emisión en el infrarrojo no por una superficie interior reflejante sino por medio de una sobrecubierta de silicio que funciona como un transmisor selectivo, (transparente al visible y reflejante al infrarrojo térmico).

3.- Interferencia selectiva o pila de interferencia.- Producen el efecto óptico deseado por interferencia entre capas alternantes de metal y dieléctrico. La afinación cuidadosa del grosor de las capas y la variación de las constantes ópticas con la longitud de onda es necesaria para obtener una buena superficie selectiva.

Figura 5. Concepto básico para una pila de interferencia de cuatro capas.

Flujo Solar



La capa dieléctrica 1 no requiere absorción solar intrínseca pero la puede tener para completar las propiedades naturales del metal.

Se pueden seleccionar dieléctricos como el óxido de cromo, que provee buena reflexión interfásica además de absorción interna, lo que permite tener una interferencia selectiva de dos capas.

La capa metálica es generalmente delgada ($0.005 \mu m$), así que sus propiedades ópticas son bastante diferentes a las del metal en grueso. El objeto de la capa dieléctrica 2 es el de eliminar el rango de longitud de onda absorbido.

Dentro de la clasificación de interferencia selectiva se pueden incluir la mayoría de las superficies selectivas obtenidas por medios electroquímicos.

4.- Superficies rugosas.- Por medio de la rugosidad física de una superficie se puede lograr que sea rugosa para el visible y un buen espejo para el infrarrojo térmico habiendo de esta manera discriminación en el frente de onda y por consiguiente existiendo selectividad. Esto es factible ya que la longitud de onda del infrarrojo es mayor que la del visible.

5.- Dispersión.- Cuando se precipitan metales con impurezas o partículas de un metal en otro se puede obtener una amplia banda de absorción. Esto se obtiene por rocío seguido de fuego en hornos de alta temperatura ($300 - 600^{\circ}C$) para obtener la superficie.

CAPITULO II

ANALISIS TEORICO

Entre los factores que aportan gran parte del costo de los colectores estan las superficies selectivas y las cubiertas transparentes - (para colectores planos) y ademas las superficies reflejantes (para colectores enfocados).

La producción masiva de las superficies selectivas requiere ser -- considerada, de este modo se pueden reducir los costos de estas, provocando que su utilización sea rentable. Dentro de los métodos para obtener selectividad se ha comprobado que los que dan mejores resultados -- son el de tandem y el de interferencia selectiva. Siendo la electro--- química un medio para obtener estas superficies y tomando en cuenta que para un volumen de producción moderada las superficies selectivas, obtenidas por medios no electroquímicos tienen un costo en M.N. de \$69 - \$115 / m² y por medios electroquímicos de \$46 - \$69 / m² (E.U.A. 1976) (2). Se ha seleccionado en este trabajo a la electroquímica como el - medio mas adecuado para obtener las superficies selectivas.

Las superficies selectivas que presentan propiedades deseables -- y que han sido obtenidas por métodos electroquímicos son el cromo ne--gro y el níquel negro, hacia la obtención de estas se dirige este tra--bajo, pretendiendo encontrar las composiciones y las condiciones de o--peración que les den las características deseadas.

A continuación se presentan algunas características y propiedades que presentan el cromo negro y el níquel negro (5) (6) (7) (8):

Cromo Negro.

Composición.- Esta compuesto por cromo y oxígeno, de lo cual el 45% aproximadamente es cromo. Se deposita sobre sustratos de acero o de cobre previamente niquelados. El espesor de la capa es de 1.5 --- 3.0 μm . y tiene una densidad aproximada de 5.2 g/cm^3 . Partiendo de la interfase con el aire los primeros 0.2 μm . se encuentran constituidos por una mezcla de Cr_2O_3 y CrO_3 en proporciones similares. En la capa (no esta bien definida) siguiente hasta 1.0 μm . el constituyente principal es el Cr_2O_3 con pequeñas trazas de cromo metálico. Después de 1.0 μm . y hasta las 3.0 μm . el material depositado consiste de una mezcla de Cr_2O_3 y cromo metálico cuya proporción crece al acercarse a la interfase con el níquel.

Resistencia a la abrasión .- La apariencia del cromo negro es aterciopelada. Al frotarlo en húmedo o seco cambia su aspecto visual - pero no degrada significativamente sus características ópticas.

Estabilidad térmica.- Se ha observado que no hay degradación en la capa después de 1450 ciclos entre 60 y 200°C al aire o en vacío. El cromo negro es estable a temperaturas menores a 450°C (5). A temperaturas mayores de 450°C en aire o en vacío pobre se encuentra que todo el cromo es convertido a Cr_2O_3 y la base de níquel se oxida, ocasionando fallas.

Estabilidad química.- Es resistente a la corrosión causada por el aire a temperaturas elevadas (250°C aprox.). Además no sufrió deterioro por pruebas de rocío de sales después de 1200 horas de prueba.

Propiedades ópticas.- Las características de absorción y de emitancia reportadas son variables, los valores mas consistentes son:

$$\alpha = 0.94$$

$$\epsilon(100^\circ\text{C}) = 0.11$$

$$\epsilon(350^\circ\text{C}) = 0.2$$

Otra propiedad importante de una superficie selectiva es la absorción como función del ángulo de incidencia. Si la superficie absorbe radiación a ángulos de incidencia grandes la necesidad de rastrear el sol es minimizada y la radiación difusa es absorbida efectivamente. En el cromo negro ϵ y f no presentan dependencia del ángulo de incidencia hasta de 45° .

Níquel Negro.

Composición.- Es aplicado sobre un sustrato que es un metal que refleja el infrarrojo. Comúnmente se utiliza un sustrato metálico --- cualquiera plateado con níquel de un espesor aproximado de $30 \mu\text{m}$. El espesor de níquel negro es de 0.25 a $1.0 \mu\text{m}$. Tiene una apariencia --- tersa. Una observación sumamente interesante es que la composición y propiedades del níquel negro varía según las condiciones de operación.⁽⁶⁾

Por medio de técnicas microanalíticas (por lo delgado de la capa) es clara la presencia de: sulfuros de zinc y níquel, pequeñas cantidades de óxido y posiblemente hidróxido en la capa.

Las composiciones obtenidas a distintas densidades de corriente son: (6):

%/ Densidad de corriente	0.5 ma/cm ²	1.5 ma/cm ²
Níquel	33.5	15
Zinc	26.0	56.5
Sulfuro	13.0	12.5
Oxidos e Hidróxidos	27.5	16.0

Hay una zona inestable entre estas densidades de corriente en las cuales se obtienen una gran gama de composiciones y de constantes ópti

cas distintas. Por abajo y por arriba de esta zona inestable la composición y las propiedades ópticas muestran solo pequeños cambios.

Estabilidad térmica.- Se ha observado que el níquel negro presenta problemas a temperaturas superiores a 220°C (7), habiendo descomposición a 280°C (5).

Estabilidad química.- El recubrimiento se ha mostrado a veces vulnerable a efectos combinados de humedad y temperaturas elevadas. Sin embargo han resistido a pruebas de humedad que consiste en variar la temperatura de 20°C a 90°C a una humedad relativa de 90% una vez al día durante cinco días, a veces fallaban a esta prueba. Lo variable de los resultados parece ser debido a las distintas técnicas de preparar el sustrato de níquel.

No se han observado cambios al someter al recubrimiento a 14000 ciclos de 28 a 10^4 °C (equivalente a 40 años).

Propiedades ópticas.- Debido a lo sensible que es la obtención del níquel negro a las condiciones de operación (principalmente a la densidad de corriente) se presenta que: las constantes ópticas pueden ser cambiadas significativamente variando las condiciones de operación y además que usando una doble capa en lugar de una, el fenómeno de la interferencia óptica da más posibilidades, en particular es capaz de extender el efecto de interferencia destructiva sobre un mayor rango de λ .

Por los motivos arriba expuestos los reportes de las constantes ópticas son diversos, los valores más uniformes son:

$$\alpha = 0.95$$

$$\epsilon(100^{\circ}\text{C}) = 0.12$$

A continuación se presentan las generalidades de que son necesarias para ubicar este trabajo en el contexto de la electroquímica (9) (10) (11):

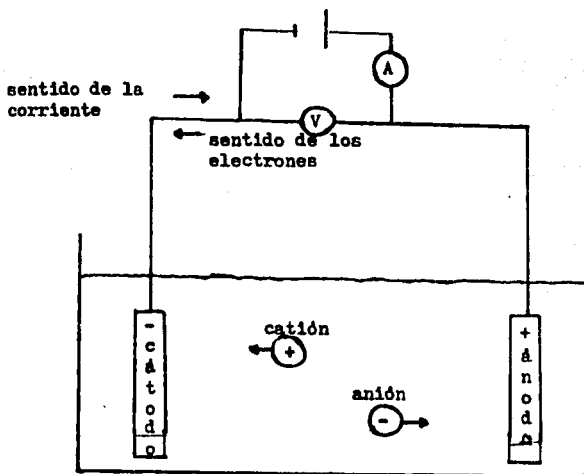
Generalidades de electroquímica.

En 1834 Faradáy explicó la conductividad de las soluciones y estableció que los electrolitos se disocian en iones, mediante la aplicación de una fuerza electromotriz, a través de electrodos sumergidos en una solución electrolítica. No fue sino hasta 1887 cuando Arrhenius corrigió y desarrolló esta idea, proponiendo su teoría de disociación electrolítica, que dice que cuando se disuelve un electrolito en un disolvente, una porción o la totalidad de las moléculas del electrolito se disocian en iones. La cantidad de moléculas que se disocian varía con la naturaleza del electrolito, su concentración y la temperatura. Llamó electrolitos fuertes a los que se disocian por completo en un disolvente y débiles a los que lo hacen de forma parcial. Así se establecieron las bases fundamentales de la electroquímica.

Los conductores de corriente eléctrica se clasifican en dos tipos de acuerdo a la forma en que conducen: los electrónicos o metales -- (primer tipo) en los que se conduce la corriente debido al movimiento de los electrones, y los electrolíticos o soluciones (segundo tipo) en los que la conducción se debe al movimiento de los iones, ya que no existen los electrones libres.

Una celda electroquímica sencilla consiste de dos electrodos metalicos introducidos en una solución del electrolito AB. Cuando se impone una diferencia de potencial (V) entre los electrodos, por la acción del campo eléctrico creado en la solución los iones A y B van a desplazarse. Los aniones migran hacia el ánodo cargado positivamente y los cationes hacia el cátodo cargado negativamente.

Figura 6. Celda electroquímica.



Según lo dicho sobre el desplazamiento de los iones se debería ob tener rápidamente una acumulación de cargas (negativas alrededor del ánodo y positivas alrededor del cátodo). Se crearía entonces un campo eléctrico que se opondría al movimiento de los iones.

Si la diferencia de potencial (V) es suficientemente grande, se tiene en cada electrodo una reacción electroquímica; oxidación en el ánodo y reducción en el cátodo. De este modo no hay acumulación de --cargas alrededor de los electrodos. La corriente puede seguir circulando.

Es importante enlistar algunas definiciones, unidades y simbología que se manejan en electroquímica y que se utilizarán en este trabajo:

Voltaje.- Diferencia de potencial entre dos electrodos (o entre dos puntos del conductor).

$$V [=] \text{ volt.}$$

Intensidad de corriente.- Cantidad de electricidad (carga) que fluye por una sección transversal de un conductor en la unidad de ---- tiempo.

$$I [=] \text{ ampere.}$$

Resistencia.- Razón de la diferencia de potencial y la intensidad de corriente que circula entre dos puntos.

$$R = V/I [=] \text{ volt/ampere } [=] \text{ ohm.} \quad \dots 2$$

La resistencia en un electrolito es función de la movilidad de los iones, concentración, valencia y temperatura; así como de las dimensiones de la celda electrolítica. En los electrolitos la resistencia disminuye al aumentar la temperatura.

Cantidad de carga o de electricidad.-

$$Q = It [=] \text{ ampere - segundo } [=] \text{ Coulomb} \quad \dots 3$$

Densidad de corriente.- Es la intensidad de corriente por unidad de área del electrodo.

$$D = I/A [=] \text{ ampere/dm}^2. \quad \dots 4$$

Potencia.-

$$P = VI [=] \text{ volt-ampere } [=] \text{ Watt.} \quad \dots 5$$

1 Watt es la potencia obtenida cuando una corriente de un ampere pasa a través de un circuito mediante la aplicación de un volt.

Energía.-

$$E = Pt \text{ [=] Watt-seg. [=] Joule.} \quad \dots 6$$

1 Joule es la energía desprendida aplicando un watt durante un -- segundo.

Faraday.- Es la carga de una mol de electrones.

$$1 \text{ Faraday (F)} = 96500 \text{ Coulombs} = 26,8 \text{ ampere-hora (ah)}$$

$$1 \text{ ah.} = 3600 \text{ Coulombs.}$$

Peso del material depositado.-

$$G \text{ [=} \text{] gramos (g).}$$

Area recubierta.-

$$A \text{ [=} \text{] dm}^2.$$

Tiempo de exposición.-

$$t \text{ [=} \text{] minutos (min.).}$$

Eficiencia de corriente.- Relación de la cantidad de corriente - para realizar el depósito entre la corriente total utilizada.

$$\eta = \% .$$

Espesor del recubrimiento.-

$$d = \mu\text{m.}$$

Densidad del recubrimiento.-

$$\gamma = \text{g/cm}^3 .$$

Volumen del material depositado.-

$$V_M = \text{cm}^3 .$$

Equivalente electroquímico.- Cantidad de sustancia convertida -- (reducida u oxidada) por cierta cantidad de electricidad.

$$E_{el} [=] \text{ g/amp-seg.}$$

Con mayor frecuencia en electroquímica se utiliza:

$$E_{el} [=] \text{ g/ah.}$$

Leyes de Faraday

Primera:

La cantidad (G) de sustancia convertida cuando una corriente (I) pasa en un tiempo (t) a través de un electrolito es proporcional a la cantidad de electricidad (Q).

$$G = E_{el} Q \quad \dots 7$$

Ejemplo: Se desea depositar 1g. de Au^{1+} . Que cantidad de electricidad se necesita?

Datos: $E_{el} = 7.357 \text{ g/ah.}$ $G = 1\text{g.}$

Solución: $Q = G/E_{el} = 1\text{g}/7.357\text{g/ah} = 489.6 \text{ Coulombs}$

Segunda:

Los equivalentes electroquímicos son proporcionales a los pesos - equivalentes químicos ($E_{quim.}$).

$$E_{el} F = E_{quim} = \text{peso molecular/ valencia} \quad \dots 8$$

La cantidad de electricidad requerida para la conversión de 1g. - equivalente de cualquier sustancia es siempre igual a un Farad = 96500 Cb = 26.8ah.

Ejemplo: Calcular el equivalente electroquímico del Au^{1+} .

Datos: Peso molecular = 197.2 Valencia = 1 F = 96500Cb

Solución: $E_{el} = E_{quim}/F = 197.2 / 96500 \text{ g/Cb} = 7.357 \text{ g/ah.}$

Ecuación de Nernst

Establece la relación entre el potencial del electrodo y la concentración de las especies iónicas involucradas en la reacción del e-

electrodo.

Una solución que contiene cuerpos electroactivos (por ejemplo --- el oxidante Ox. y el reductor Red. del mismo par redox) se caracteriza por un potencial de oxidoreducción ($E_{\text{equilibrio}}$). Un electrodo sumergido en esta solución tiende a ponerse en equilibrio con la solución --- es decir, a tomar el potencial $E_{\text{equilibrio}}$.

Este potencial es igual a:

$$E_{\text{equilibrio}} = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{\text{Ox.}}{\text{Red.}} \quad \dots 9$$

Al imponer al electrodo un potencial ($E_{\text{el.}}$) diferente de $E_{\text{eq.}}$, --- existe un desequilibrio entre el electrodo y la solución. Ocurre entonces una transformación electroquímica a fin de reestablecer el equilibrio hasta que el potencial redox de la solución se vuelva igual al potencial impuesto.

Si $E_{\text{el}} < E_{\text{eq.}}$, el electrodo es cátodo y se produce la reducción --- de Ox.



Si $E_{\text{el}} > E_{\text{eq.}}$, el electrodo es ánodo y se produce la oxidación --- del Red.



La electrodeposición consiste en la producción de películas metálicas sobre objetos de naturaleza diversa. Estas películas son delgadísimos recubrimientos de metales o compuestos sobre la superficie primitiva del objeto.

En general, el metal que ha de constituir la película se disuelve de un ánodo del material sumergido en un electrolito que contenga iones del metal, los cuales se depositan sobre el objeto que se trata de

recubrir y que actúa como cátodo. También se puede utilizar un ánodo insoluble y el metal procederá de una sal disuelta en el baño galvánico.

El ánodo soluble se utiliza para reponer el material consumido -- de la solución en el cátodo, manteniendo así una concentración en la solución casi constante. El uso de ánodo insoluble se caracteriza por ser inerte, no se ve atacado por los componentes de la solución, su -- desventaja es que hay que estar continuamente reponiendo el material -- de la solución consumido en el cátodo.

El potencial aplicado a una celda electroquímica es utilizado en la deposición y en pérdidas diversas. A la razón de la corriente utilizada en obtener la deposición entre la corriente total se le denomina eficiencia de la corriente.

Polarización

Un electrodo cuyo potencial tiene un valor diferente al de equilibrio se dice que está polarizado. Hay diferentes motivos para la -- polarización que le dan varios nombres: polarización de activación o -- penetración y de concentración.

Polarización de activación o penetración - Si la reacción eléctrica es relativamente lenta (por no ser reversible en sentido termodinámico) requiere más o menos sobretensión para iniciarse y mantenerse, es decir, para que pase una corriente neta. Existe la formación de la doble capa electrolítica que inhibe el pasaje de los iones que determinan el potencial a través de la capa frontera. Su presencia siempre debe ser asumida en la deposición de metales.

Polarización de concentración - Resulta del cambio de concentración de la especie electroactiva en la superficie de los electrodos.

Se deben considerar tres modos de transporte: la migración, la difusión y la convección. La migración es el fenómeno de desplazamiento de los iones en el campo eléctrico creado entre los dos electrodos. La difusión se debe a que al ser consumido un cuerpo electroactivo en un electrodo se crea un gradiente de concentración que origina el transporte. La convección o transporte hidrodinámico es generada por agitación o por gradiente de densidad o temperatura.

Factores que influyen en la naturaleza del depósito

De manera cualitativa se explicaran como afectan los diferentes parámetros que varían en una obtención electroquímica.

Temperatura

Un aumento de temperatura produce que:

- a) Aumentan la conductibilidad, velocidad de difusión, disolución del ánodo y redisolución del cátodo produciendo un descenso de polarización.
- b) Estimula el crecimiento de cristales (más que la formación de nuevos núcleos).
- c) Disminuye el desprendimiento de hidrógeno.
- d) Disminuye la precipitación de óxidos (asi como su influencia en el caracter del depósito).
- e) Precipitan sales contaminates.
- f) Aumenta la vaporización.

Concentración de iones metálicos

Si la disolución tiene una elevada concentración de iones metálicos la deposición del metal es poco cristalina y se adhiere con dificultades al electrodo, con una solución diluida se obtienen en general recubrimientos satisfactorios.

Sin embargo una concentración molar muy baja da como resultado -- depósitos pulverulento. A mayor concentración de iones se tiene mayor conductibilidad.

pH

Los metales situados por debajo del hidrógeno en la serie elec--- tromotriz pueden depositarse electrolíticamente a partir de sus disolu--- ciones ácidas, debido a que los iones de los elementos inactivos son -- mas fáciles de reducir que los iones hidrógeno. Los metales más acti--- vos que el hidrógeno no pueden depositarse en disolución ácida, excep--- to en condiciones en que la sobretensión de hidrógeno es tan alta que la posición efectiva del potencial del hidrógeno se traslada a un va--- lor más negativo que el del metal a depositar. Para la deposición de los metales mas activos se necesitan disoluciones alcalinas.

Si el pH baja produce que:

- a) Aumenta la conductibilidad.
- b) Aumente la polarización.
- c) Disminuya la precipitación de sales básicas.
- d) Se favorezca el desprendimiento de hidrógeno.

Densidad de corriente

Si se aumenta la densidad de corriente se produce que:

a) Se eleve la velocidad de depósito, se puede consumir el ion -- reducible en la superficie del electrodo (polarización por concentra--- ción). El potencial del cátodo se hace mas negativo. Como resultado de esto pueden descargarse otros cationes con valores de E^0 mas nega--- tivas, contaminandose asi el depósito catódico. Este efecto se puede contrarrestar por medio de agitación o por un aumento de temperatura -- (agitación por convección).

b) Una densidad de corriente elevada al consumir los iones redu--- cibles en el cátodo, da lugar a un desprendimiento de hidrógeno en el

cátodo y a un depósito posiblemente quebradizo y poco adherente. En muchos casos pueden utilizarse sin peligro elevadas densidades de corriente junto con una agitación intensa.

- c) Aumente la tensión en la pila.
- d) Aumenten las pérdidas por contacto.
- e) Disminuya el rendimiento energético.

Naturaleza del metal del electrodo y del depósito

Hay metales que no se depositan en otros en forma uniforme o con una buena adherencia. Es necesario entonces efectuar primero un recubrimiento con un metal de buenas características, y encima de este efectuar el recubrimiento deseado.

Agentes de adición

Son utilizados con el fin de mejorar la calidad del depósito. -- Entre los más usados se encuentran los abrillantadores y los despolarizantes (proporcionan una reacción competitiva). Los abrillantadores intervienen en el mecanismo de la cristalización.

Formación de la película anódica

Si los iones del metal pasan a un electrolito que contenga aniones que se precipiten por formar sustancias insolubles o ligeramente solubles, se pueden formar en el ánodo películas o recubrimientos.

La disolución anódica del metal es modificada por la formación de películas, como consecuencia de la resistencia eléctrica, de la porosidad y de las condiciones físicas de la película.

Aniones

Los aniones ayudan a incrementar la conductividad eléctrica de la solución, no deben corroer al depósito y pueden ayudar a la disolución del ánodo.

Cálculo del espesor del recubrimiento, tiempo de exposición y densidad de corriente:

Las propiedades principales que determinan el valor de una superficie selectiva son: ópticas, espesor o grosor, adherencia y protección que proporciona contra la corrosión y abrasión.

Debido a que existe una íntima relación entre las propiedades ópticas (absortancia y emitancia principalmente) y el espesor de las distintas películas que constituyen a la superficie selectiva, es de vital importancia calcular los espesores de los recubrimientos electroquímicos utilizados.

Las superficies selectivas que se pretenden obtener están formadas por dos capas bien definidas: primero se hace un recubrimiento de níquel brillante sobre el sustrato que se ha de utilizar y posteriormente se obtiene sobre el níquel la superficie característica ya sea el cromo negro o el níquel negro.

Para la superficie de níquel brillante hay amplia información en la literatura sobre su obtención y la manera de calcular el tiempo e intensidad de corriente necesaria para lograr un espesor dado.

A continuación se exponen las propiedades y relaciones para el cálculo:

	valencia	peso atómico	densidad a 20°C	equivalente electroquímico
Níquel	2	58.71	8.9 g/cm ³	1.095 g/ah

Peso depositado:

$$G = E_{\text{cat}} D A t \eta / 60 \text{ [g.]} \quad \dots 10$$

Espeor:

$$d = 100V_M / A \quad [=] \mu m \quad \dots 11$$

$$V_M = G / \rho \quad [=] \text{cm}^3 \quad \dots 12$$

$$d = 100G / \rho A \quad [=] \mu m \quad \dots 13$$

$$d = 100E_{e1} D t \eta / 60 \rho \quad [=] \mu m \quad \dots 14$$

Densidad de corriente requerida para obtener el grosor deseado -- en un cierto tiempo:

$$D = 0.6d \rho / E_{e1} t \eta \quad [=] \text{amp/dm}^2 \quad \dots 15$$

Tiempo necesario para obtener el grosor deseado con una cierta -- intensidad de corriente:

$$t = 0.6d \rho / E_{e1} D \eta \quad [=] \text{min.} \quad \dots 16$$

Estas son relaciones en la cuales el principal problema consiste en determinar la eficiencia de corriente en el sistema.

Para la segunda capa de la superficie selectiva, o sea la de cromo negro y níquel negro, el mecanismo que se sigue a lo largo de la electrodeposición no esta bien definido. Por la naturaleza del recubrimiento, no es clara la especie que se esta reduciendo en el cátodo. - Esto ocasiona que no se puedan calcular los pesos de materiales depositados, el espesor del material obtenido, densidades de corriente y --- tiempo necesario; es necesario realizar la experimentación y a partir de los resultados obtenidos, encontrar las variables que intervienen - en el depósito y sus interrelaciones.

Es muy importante encontrar las relaciones entre las condiciones de operación y el depósito obtenido, ya que a partir de estas se puede encontrar el costo de obtención de la superficie selectiva, que en última instancia puede ser determinante en la aplicación de ésta.

CAPITULO III

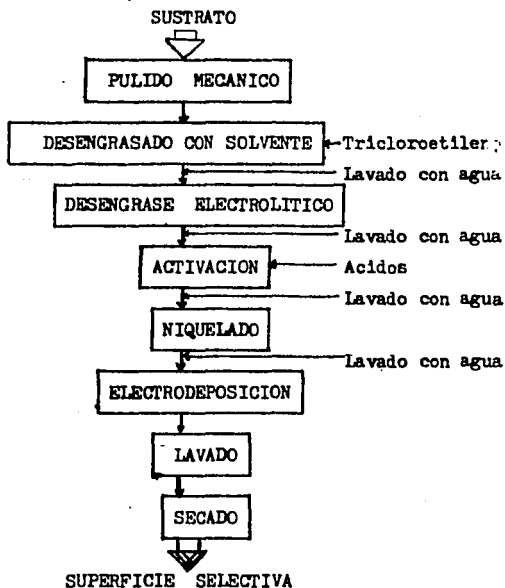
ANALISIS EXPERIMENTAL

La experimentación estará dividida en dos etapas que son: la obtención de la superficie selectiva propiamente dicha y la determinación de sus propiedades. Estas están íntimamente ligadas entre sí, ya que de los procedimientos de obtención dependerán las propiedades.

Obtención electroquímica de la superficie selectiva

Descripción del proceso.

Figura 7. Diagrama de bloques de la obtención electroquímica de una superficie selectiva.



El proceso tanto para el cromo negro como para el níquel negro es análogo diferenciándose básicamente en las condiciones de operación y composición del baño de electrodeposición. Por lo tanto se tratarán de igual forma en esta descripción.

Se parte de un sustrato que puede ser de cobre o de acero inoxidable según el uso que se le vaya a dar. A este se le prepara cortándolo y haciéndole orificios para sostenerlo en la percha (rack) de electrodeposición, se le pule por medio de una pasta de origen vegetal y una manta adaptada a un esmeril. Se desengrasa con un disolvente orgánico (tricloroetileno) sumergiendo la pieza durante 5 a 10 minutos en el disolvente a temperatura elevada (cerca del punto de ebullición) -- con cierta agitación, por medio de éste se elimina la mayor parte de la grasa. Se lleva a un desengrase electrolítico el cual consiste de una solución alcalina, a una temperatura elevada, la pieza es tratada como cátodo; por medio de este paso se eliminan los restos de grasa y las partículas sólidas adheridas a la superficie.

Posteriormente se lleva la pieza a un tratamiento de activación -- que consiste en sumergir la pieza en una solución ácida durante algunos minutos con el fin de que la pieza presente mejores condiciones para que se adhiera la capa de níquel. Se sigue con el níquelado el cual se realiza con el baño electrolítico y las condiciones recomendables para obtener una capa de níquel brillante. Se procede a la electrodeposición del cromo negro o del níquel negro según el caso y con el baño electrolítico y condiciones de operación adecuadas para cada una de estas superficies. Finalmente se pasa por un lavado que puede ser con agua o alcohol y por un secado con aire o con paños.

La obtención de la superficie selectiva se llevará a cabo siguiendo un procedimiento de escalación, de modo que los resultados obtenidos sean representativos de lo que puede ser la elaboración de estas --

superficies a escala industrial.

Se partirá de la información bibliográfica del proceso, en base a esta se realizará el trabajo de laboratorio. Una vez que se hayan obtenido resultados satisfactorios en el laboratorio que proporcionen suficiente información acerca del proceso, se procederá al trabajo en planta piloto.

El trabajo en planta piloto es necesario para cerrar la brecha entre los resultados del laboratorio y los procesos industriales. La falta de información sobre los procesos que se quieren efectuar, determina la necesidad de realizar experimentaciones en una planta piloto. La planta debe ser planeada cuidadosamente para que opere bajo un sistema analítico, que permita establecer las estadísticas necesarias de los procedimientos requeridos y obtener la información complementaria para una operación industrial eficiente.

El origen de la necesidad de información es de diversa índole y se requiere:

a) Información sobre el comportamiento de las reacciones en condiciones que no se puedan reproducir en el laboratorio.

En este punto se evaluarán los efectos de:

Superficies grandes que presentan distribuciones de corriente distintas a las de tamaños menores.

La distancia entre electrodos, ya que en el laboratorio se tienen distancias pequeñas que pueden no ser efectivas o utilizables a mayor escala.

Forma de los electrodos.

Relación de área ánodo/cátodo.

b) Información sobre la resistencia a la corrosión de distintos materiales sometidos a diferentes condiciones de operación.

Aquí lo importante es estudiar que materiales se pueden utilizar, ya que en el laboratorio se utiliza material de vidrio que no nos puede proporcionar este tipo de información. Además la forma de calentamiento en el laboratorio es por medio de estufa, mientras que en la planta piloto se utilizarán resistencias eléctricas que deben ser de un cierto material resistente.

c) Información sobre el grado de pureza de los diferentes elementos que participarán en el proceso.

En el laboratorio se utilizarán reactivos analíticos de alto grado de pureza para así determinar las variables básicas del proceso, en la planta piloto se utilizarán reactivos comerciales, por lo que se tiene que determinar qué efecto tiene este cambio y si es necesario -- realizar alguna purificación previa.

d) Información sobre el manejo de las sustancias que participan en el proceso y sobre las medidas de seguridad necesarias.

e) Información sobre las propiedades de las superficies selectivas. Debido a que en el laboratorio se obtendrán solo placas pequeñas, a estas no se les puede medir con facilidad, sus propiedades ópticas, por lo que se requieren placas más grandes para efectuar con mayor exactitud las mediciones. Las placas obtenidas en el laboratorio serán juzgadas principalmente por su apariencia y adherencia.

Se puede concluir de la descripción del proceso y del tipo de información que se requiere, que la etapa clave del proceso es la de electrodeposición ya sea del cromo negro o del níquel negro. Es en torno a esta etapa clave sobre la que se trabajará principalmente a nivel planta piloto. Las demás etapas que son más conocidas y sobre las que

no se requiere información adicional se realizarán a nivel laboratorio aun para las piezas grandes.

Las etapas que se llevarán a cabo a nivel planta piloto son aquellas indispensables para realizar la electrodeposición del cromo negro o del níquel negro en las piezas mayores y son:

Desengrase electrolítico

Niquelado

Electrodeposición

Procedimiento y condiciones de trabajo básicos

Estos se determinaron de acuerdo a tres fuentes de información - que son:

libros y reportes de investigadores que han trabajado en torno a este tema.

contacto con personas que tienen alguna experiencia en este tipo de -- trabajo y;

contacto con vendedores de productos del ramo.

A nivel laboratorio se trabajarán piezas de $5 \times 5 \text{ cm}^2$, a nivel planta piloto se manejarán superficies de $20 \times 20 \text{ cm}^2$. Como sustrato se utilizarán para el cromo negro, acero inoxidable y para el níquel negro, cobre.

A continuación se detalla la manera en que se realizarán a nivel laboratorio y planta piloto los principales pasos del proceso.

Desengrase electrolítico

Esta etapa al igual que el niquelado por ser conocidas solo se - realizarán a nivel planta piloto y posteriormente se cortarán las piezas para su uso en la electrodeposición del cromo negro o del níquel - negro a nivel laboratorio.

Composición del Baño: Solución acuosa al 6% en peso de desengrase alcali no con silicatos.

Cátodo: Pieza a tratar.

Anodo: Hierro.

Voltaje: 6V

Densidad de corriente: 1 a 1,5 A/dm².

Temperatura: 70 - 90°C.

Tiempo: 1 a 2 mins.

Agitación: Moderada.

Medio de agitación: Aire.

Medio de calentamiento: 3 Resistencias de acero inoxidable de 2 Kw cada una.

Medidas de la tina: Largo 45 cm.
Ancho 45 cm.
Alto 50 cm.

Material: Placa de acero de 4.7 mm. de espesor con recubrimiento interior de Hylaco.

Distancia ánodo/cátodo cm. ≤ 20

Activación

Se sumerge la pieza durante 1 - 2 mins. en una solución ácida de la siguiente composición:

Acido sulfúrico:	435 ml/l solución.
Acido nítrico:	72 ml/l solución.
Acido clorhídrico:	2 ml/l solución.
Agua:	491 ml/l solución.

Esta podrá tener variaciones de acuerdo al sustrato a tratar.

Niquelado.

La capa deseada es de níquel brillante con un espesor de 10 a 15 μm . Se utilizará un baño de níquel brillante comercial compuesto por:

NiSO_4	300 - 350 g/l
NiCl_2	60 g/l
H_3BO_3	42 g/l
Zodiac ZDA	5-7 ml/l solución.
Zodiac ZD- 100	20-50 ml/l solución.
Zodiac ZD- 220	0.5-1 ml/l solución.
Nova 40	2 - 4 ml/l solución.
pH	3.5 - 4.5

El sulfato de níquel tiene como función en el baño la de suministrar iones de níquel principalmente, el cloruro es necesario para asegurar la corrosión con una alta eficiencia del ánodo de níquel puro -- que se utilizara; el ácido bórico sirve como tampón, los zodiac son -- -- abrillantadores y el nova es agente antipitting.

Cátodo: pieza a tratar.

Anodo: níquel.

Temperatura: 56 - 63°C

Voltaje: 5 - 8 Volts.

Densidad de corrientes: 4 - 5 amp/dm².

Tiempo: A determinar en base al espesor deseado y a la eficiencia de corriente que se tenga.

Agitación: moderada.

Medidas de la tina: largo 45 cm.
ancho 40 cm.
altura 50 cm.

Material: placa de acero de 4.7 mm. de espesor con recubrimiento interior de Koroseal..

Distancia ánodo/cátodo: 20 cm.

Método de calentamiento: 2 resistencias eléctricas de titanio de 2 Kw cada una.

Electrodeposición del Cromo Negro

	Laboratorio	Planta piloto
Composición del baño:	CrO_3 CH_3COOH $\text{Ba}(\text{COOH})_2$	247 - 300 g/lit. 211 g/lit. 7.5 g/lit.
Cátodo:	Pieza a tratar.	
Anodo:	Plomo	Plomo 0.98 Antimonio 0.02
Voltaje:	5 V	A determinar.
Densidad de corriente:	19 - 21 amp/dm ²	A determinar.
Temperatura:	50°C	A determinar.
Tiempo:	2 - 4 mins.	A determinar.
Agitación:	ligera	ligera.
Medio de agitación:	agitador magnético	aire.
Medio de control de temperatura:	baño con hielo	controlando intensidad de corriente y agitación.

Medidas de la tina:	vaso de precipitado de $\frac{1}{2}$ lt.	largo 45 cm. ancho 40 cm. alto 50 cm.
Material:	Vidrio	placa de acero de 4.7 mm. de espesor con recubrimiento interior de Koroseal.
Distancia ánodo/cátodo:	≤ 5	≤ 40 si se trata una sola cara de la superficie. ≤ 20 si se tratan las dos caras de la superficie.

Para este baño el mecanismo de deposición no está determinado, -- sobre la función de cada uno de los componentes del baño se sabe que -- el Ba (COOH)₂ sirve para precipitar los sulfatos que acompañan al CrO₃ como impurezas, también se puede utilizar BaCO₃.

Electrodeposición del níquel negro

	Laboratorio	Planta piloto
Composición del baño:	NiSO ₄ · 6H ₂ O ZnSO ₄ · 7H ₂ O (NH ₄) ₂ SO ₄ NaCNS pH	75 g/lt. 28g/lt. 35 g/lt. 14 g/lt. 5.5 - 5.9
Cátodo:	Pieza a tratar	Pieza a tratar
Anodo:	Carbon y níquel	A determinar
Voltaje:	A determinar	A determinar

Densidad**de corrientes:**

Se va a variar durante el proceso, ya que esto ayuda a obtener la selectividad.

Los límites que se desean son intensidades menores a $0.05a/dm^2$ y mayores a $0.15 a/dm^2$ ya que como se mencionó anteriormente es en estos rangos en los que se obtienen composiciones constantes y reproducibles, que dan características selectivas.

	Laboratorio	Planta piloto
Temperatura:	Ambiente	Ambiente
Tiempo:	A determinar en base al espesor deseado (0.25 a 1.0 m) y a la eficiencia de la corriente.	
Agitación:	Suave	Suave
Medio de Agitación:	Agitador magnético	Aire
Medio de control de temperatura:	Ninguno	Ninguno
Medida de la tina:	Vaso de precipitados de $\frac{1}{2}$ lt.	Largo 45 ca. Ancho 40 ca. Altura 50 ca.
Material:	Vidrio	Placa de acero de 4.7 mm. de espesor con recubrimiento interior de Koroseal.

Distancia

ánodo/cátodo:

≤ 5 cm.

≤ 40 cm. si se trata una sola cara de la superficie.

≤ 20 cm. si se tratan las dos caras de la superficie.

En esta etapa se requiere un amperímetro que mida intensidades bajas con precisión alta para poder obtener resultados reproducibles.

Otra diferencia importante entre el trabajo en el laboratorio y a nivel planta piloto es que se utilizan distintas fuentes de poder e instrumentación para poder llevar a cabo los procesos electroquímicos. Las características de cada una de estas son:

Fuente de poder

	Laboratorio	Planta piloto
Control:	Manual uniforme	Manual de golpe
Corriente:	Monofásica	Trifásica
Voltaje:	117 V	220 V
Frecuencia:	60 Hz	60 Hz
Salida de corriente directa:	Hasta 5 amp. y 6 Volts	Hasta 150 amp. y - 24 Volts

Instrumentación

Voltímetro

	Laboratorio	Planta piloto
Rango	Variable segun la conexión: 0 - 3 V. 0 - 15 V. 0 - 300 V.	0 - 30 V.
Resolución	0.1 V. 0.5 V. 10 V.	1 V.

Amperímetro

	Laboratorio	Planta piloto
Rango	Variable segun la conexión: 0 - 500 ma. 0 - 50 ma. 0 - 5 a.	0 - 150 a.
Resolución	10 ma. 1 ma. 0.1 a.	5 a.

Hasta el momento quedan establecidos los procedimientos y condiciones de operación que se tomaran como base o referencia para el desarrollo del trabajo experimental. Estas serán utilizadas como punto de partida buscándose hasta encontrar las condiciones óptimas.

Determinación de las propiedades
de la superficie selectiva

Las propiedades que se habrán de estudiar se pueden dividir en --
dos: ópticas y mecánicas.

Las propiedades ópticas de mayor importancia para este trabajo son
la absorción y la emisión.

La absorción se medirá utilizando una celda fotovoltaica, el--
procedimiento con que se realizará será el siguiente:

La celda fotovoltaica está elaborada con el fin de convertir la --
energía solar en energía eléctrica directamente; la energía eléctrica
producida varía linealmente con la energía radiante incidente. Lo que
se determinará será la reflectancia (ρ) y se hará uso de la relación:

$$\text{Absorción } (\alpha) = 1 - \text{Reflectancia } (\rho)$$

Se colocará la superficie selectiva orientada hacia el sur con --
una inclinación $\sim 20^\circ$. Se conectará la celda fotovoltaica a un mili-
voltímetro digital. Se colocará la celda sobre la superficie selectiva
con el lado activo de la celda dando hacia el sol, de esta forma se en-
contrará la energía eléctrica producida por la energía radiante inciden-
te (E_i). Se tomará la celda y se colocará con su cara activa orien-
tada ahora hacia la superficie selectiva, la distancia será de 15cm. -
aproximadamente; de esta manera se conoce la energía eléctrica produci-
da por la energía radiante reflejada (E_r).

Por definición de reflectancia:

$$\rho = \frac{E_r}{E_i}$$

E_r - energía reflejada
 E_i - energía incidente

La absorción será:

$$\alpha = 1 - \rho = 1 - \frac{E_r}{E_i}$$

La emitancia, debido a lo delgado de las capas de cromo negro --- (máx. $3\mu\text{m.}$) y níquel negro ($1\mu\text{m.}$) con respecto a la longitud de onda de emisión de una superficie caliente (que a 327°C tiene su máxima intensidad de emisión en $4.5\mu\text{m.}$, figura 1) se tomará como la emitancia del níquel brillante electrodepositado sobre una superficie. Esto se comparará a los valores de emitancia reportados en las fuentes de información para corroborar la validez de lo dicho en este párrafo.

Las propiedades físicas de mayor trascendencia para la superficie selectiva son: resistencia a las condiciones del medio ambiente y temperaturas de descomposición o falla.

La resistencia a las condiciones al medio ambiente serán determinadas colocando a las superficies selectivas en el techo de una casa - con una inclinación de 20° orientadas hacia el sur. No se les colocará ninguna protección, estando sujetas al aire con sus contaminantes, oxidantes y corrosivos, a los ciclos térmicos ocasionados por el día y la noche y a las lluvias (en el caso de que se presenten).

Bajo estas condiciones se mantendrá la superficie durante dos meses por lo menos efectuándose observaciones periódicas sobre la apariencia de la superficie selectiva.

Las temperaturas de descomposición o falla se encontrarán sometiendo a la superficie selectiva a temperaturas elevadas por medio de una mufia. Así se dejará durante un cierto tiempo y se revisará su apariencia hasta encontrar las temperaturas buscadas.

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se reportan: la obtención de las superficies selectivas (cromo negro y níquel negro), la determinación de sus propiedades e información de interés para su elaboración a nivel industrial.

Obtención electroquímica de la superficie selectiva

Basándose en las condiciones establecidas en el capítulo anterior se llevó a cabo la experimentación. A continuación se presentan los resultados, problemas que se suscitaron y la forma en que se solucionaron; así como información de interés obtenida acerca del proceso.

Las etapas de pulido mecánico, desengrasado con disolvente y desengrase electrolítico se desarrollaron sin ningún problema; conforme a lo establecido.

En la activación se efectuaron algunos cambios, ya que la solución propuesta atacaba severamente al sustrato de cobre; se utilizó ácido clorhídrico al 30% en agua. Esto terminó con el problema presentado y dió buenos resultados de adherencia del níquel sobre el cobre. Para el sustrato de acero inoxidable se requirió también efectuar algunas modificaciones en la etapa de activación (debido a que en la electrodeposición del cromo negro se despegaba la capa de níquel). Lo que se hizo fue utilizar una solución de activación similar a la propuesta, solo que sin la presencia del agua y durante un tiempo más prolongado (5 - 7 mins.).

La etapa de niquelado es muy importante para la obtención de la superficie selectiva. En ésta, es de suma importancia la preparación del baño electrolítico en orden de lograr la electrodeposición del níquel en forma brillante. Los pasos seguidos fueron (procedimiento de M & T Co.):

Llenar el tanque con agua al 67% de su capacidad.

Calentar hasta 66°C.

Añadir el sulfato y cloruro de níquel necesarios.

Una vez disueltos, aumentar el pH hasta 5.2 (electrométrico) mediante adición de hidróxido de sodio al 4%.

Añadir peróxido de hidrógeno diluido al 30% (50ml./l).

Agregar el agente antipicado (NOVA 40) con agitación.

Adicionar carbón activado a razón de 1.2 Kg/500 l. de solución.

Agitar intermitentemente por algunas horas, dejar sedimentar durante la noche.

Filtrar.

Añadir la cantidad correspondiente de ácido bórico.

Ajustar el pH a 4 (electrométrico) con ácido sulfúrico diluido.

Electrolizar a baja densidad (0.5 A/dm^2) usando cátodos de hierro corrugado.

Continuar la electrólisis por 12 horas aproximadamente, hasta que los cátodos esten claros.

Añadir los aditivos a la solución.

Es importante mencionar que los ánodos de níquel son utilizados dentro de una bolsa de tela de algodón de buena clase, que no es atacada por las soluciones de niquelado. Esto se hace con el fin de evitar que al disolverse el ánodo deje residuos insolubles consistentes principalmente de níquel finamente dividido y óxido níqueloso. (N10), (12)

El niquelado se llevó a cabo en planta piloto controlando las condiciones de manera que se obtuviera con la apariencia deseada y hasta el espesor recomendado para las superficies selectivas (10 a 12 μm).

El espesor se controló por medio del peso antes y después del niquelado. El cálculo fue efectuado de la siguiente manera:

Se tienen placas de 20cm X 20 cm., lo que representa un área por las dos caras de 800cm² (A). Se sabe que la densidad del níquel es de 8.9 g/cm³ (γ) a temperatura ambiente. Se hizo una prueba para encontrar la eficiencia de corriente (η).

Datos: $V = 6.5$ volts.
 $T = 60^{\circ}\text{C}$.
 $D = 4.375$ amp/dm²
 $t = 12$ mins.
 Peso depositado $Q = 7$ g.
 $E_{\text{el}} = 1.095$ g/ah

De la ecuación :
 $\eta = 60Q / E_{\text{el}}DA t = 60(7) / 1.095(4.375)(8)(12) = 0.91$

$\eta_{\text{catódica}} = 91\%$

Se busca un grosor de 10 a 20 μm , de la ecuación :

$t = 0.6d^3 / E_{\text{el}}D\eta = 0.6(15)(8.9) / 1.095(4.375)(0.91) = 18.4\text{min}$.

$t_{\text{min}} = 0.6(10)(8.9) / 1.095(4.375)(0.91) = 12.25\text{min}$.

$t_{\text{max}} = 0.6(20)(8.9) / 1.095(4.375)(0.91) = 24.5\text{min}$.

Se tomó el tiempo medio entre dos para obtenerse una capa de 15 μm de espesor de níquel.

Resumiendo las condiciones de niquelado fueron:

Voltaje = 6.5 V

Densidad de corriente = 4.375 amp/dm²

Temperatura = 60°C

Tiempo = 18 mins.

Agitación moderada

Eficiencia de corriente obtenida = 91%

Espesor obtenido = 15 μm

Las placas presentaban después de esta etapa una apariencia tersa y brillante.

Conforme al plan de trabajo se procedió a cortar a algunas de estas placas para su utilización en el trabajo experimental de laboratorio. Las demás se reservaron para el trabajo experimental de planta piloto.

A partir de este punto se desglosa el desarrollo de la experimentación en la electrodeposición del cromo negro y del níquel negro; que es el paso esencial del proceso de obtención de las superficies selectivas.*

Electrodeposición de Cromo Negro

Trabajo experimental de laboratorio:

El baño fue preparado de acuerdo a las composiciones establecidas. Las placas se cortaron de 4cm X 2cm., esta medida se tomó debido a las altas densidades de corriente recomendadas para la electrodeposición del cromo negro y a la fuente de poder disponible.

*Con el fin de distinguir claramente las placas, a las obtenidas en el laboratorio se les asignará un número arábigo y a las de planta piloto un número romano. Seguido al número se indica una letra a ó b que corresponden a cromo negro y níquel negro respectivamente.

Tabla IV. 1. Condiciones de operación en el trabajo experimental de laboratorio. (Cromo negro).

Placa	Volts	amp/dm ²	tiempo	temp. C.	agitación	$\frac{\text{área ánodo}}{\text{área cátodo}}$	Observaciones
1a	3,6	14.2	14'20"	26	no	4.4	manchada
2a	6.8	41	5'	28	si fuerte	4.4	negra con partes sin depositar
3a	5	26.3	10'	31	si suave	4.3	negra manchada
4a	5.1	27.6	15'	35	si moderada	2.7	negra uniforme.
5a	4	15	25'	35	si suave	3.5	negra manchada
6a	3.9	18	15'	34	si moderada	3.6	manchada
7a	4.5	23.5	15'	36	si moderada	5.2	manchada
8a	5.5	27.7	15'	36	si fuerte	4.6	manchada
9a	6	35	15'	36	si moderada	5.9	negra con zonas manchadas
10a	6	22.5	15'	38	si fuerte	2.8	negra uniforme
11a	5.6	34	15'	41	si moderada	5.7	manchada
12a	6	40	2'30"	40	si moderada	6.7	negra uniforme
13a	5.4	32.8	5'	41	no	5.5	negra manchada
14a	5.5	33	5'	42	no	5.5	negra manchada
15a	5.5	18.75	10'	42	no	2.8	negra manchada

De la tabla IV. 1. se puede observar que las condiciones de trabajo que han resultado mas satisfactorias son:

V 5.1 - 6 Volts
 D 22.5 - 40 amp/dm²
 Temp 35 - 40°C
 Agitación si
 Tiempo 2 - 15 mins.
 Area ánodo/cátodo 2.7 - 6.7

Estas permitieron tener una base mas confiable para empezar con el trabajo experimental en planta piloto del cual se buscaban los resultados mas significativos.

Trabajo experimental en planta piloto

En esta sección se describe la evolución que tuvieron las condiciones de trabajo para la obtención del cromo negro. Se deja para el último capítulo lo concerniente a la información adicional que se deseaba obtener de la planta piloto.

La preparación del baño se hizo de la siguiente manera:

Llenar el tanque con agua hasta el 67% del volumen total.

Agregar el ácido Crómico y disolver con agitación.

Añadir poco a poco el acetato de bario, con agitación hasta que se integre a la solución.

Decantar a la tina de electrodeposición (previamente limpiada).

Disolver el ácido acético en el 33% del contenido de agua restante

Incorporar la solución de ácido acético a la tina de electrodeposición del cromo negro.

Las placas utilizadas fueron de acero inoxidable niquelado y se cortaron de 13.5 cm X 15 cm.

En la electrodeposición del cromo negro se utilizaron las primeras dos placas para calentar la solución y a su vez observar que condiciones propiciaban algún cambio satisfactorio. Esta fue la forma de trabajo:

Tabla IV. 2. Condiciones de trabajo para la primera placa.

Placa	tiempo	amp/dm ²	Volts	temp. °C	Agitación	dist. ánodo cátodo cm.	Observaciones
Ia	5'	7.7	5	17	si suave	20	ningun cambio
	4'	18	9	18	si suave	20	ningun cambio
	15'	23.8	11	20	si suave	20	se notan las orillas oscuras
	5'	23	7.3	21	si moderada	7	sin cambio
	5'	23	7.3	22	no	7	sin cambio
	5'	36.4	11	24	no	7	penetro lo oscuro hacia el centro
	5'	34.3	13.5	26	no	20	sin cambio

Tabla IV. 3. Condiciones de trabajo para la segunda placa.

Tabla IV. 3. Condiciones de trabajo para la segunda placa.

Placa	tiempo	amp/dm ²	Volts	temp. °C	Agitación	dist. ánodo cátodo cm.	Observaciones
IIa	3.5'	31.3	12.7	26	no	20	ningun cambio
	3.5'	36.3	14.5	26	no	20	ningun cambio
	7.0'	23.3	10.0	28	no	20	ningun cambio
	7.0'	33.3	13.0	29	no	20	se notan las orillas y el centro oscuros
	4.0'	37.6	14.0	31	no	20	acentuación de las partes oscuras
	7.0'	37.6	18.0	35	no	20	la placa quedó con un anillo brillante entre el centro y -- las orillas

A estas alturas se tenía el baño a una temperatura propia para -- realizar la reproducción de las condiciones obtenidas en laboratorio. Además se había probado la capacidad de la fuente de poder para proporcionar intensidades de corriente elevadas, se encontró el patrón de es lentamiento que sigue el baño (para el caso en que fuese necesario adi cionar refrigeración) y se visualizaron algunas condiciones en las cu les se lograba la electrodeposición del cromo negro.

En las placas siguientes, fue en las que se trabajó en condicio-- nes en las cuales se esperaban obtener los electrodepositos de manera satisfactoria. El tiempo se controló de acuerdo al espesor deseado -- (1.5 - 3 μ m), por medio del peso de la placa. Se sabe que la densidad del cromo negro es 5.2 g/cm³ aprox. (8). De la ecuación 13:

$$G = d^2 A / 100 \quad G_{\min} = 1.5 (5.2)(2.025) / 100 = 0.16g.$$

$$G_{\max} = 3 (5.2)(2.026) / 100 = 0.32 g.$$

De los rangos encontrados en el laboratorio para las condiciones de trabajo se decidió operar en planta piloto a las condiciones de intensidad de corriente y temperatura cercanas a las mas bajas, por re-- sultar las más económicas y para no trabajar en la región límite de ca pacidad del equipo (fuente de poder e instrumentación). Además se can bió la agitación que se tenía (por medio de aire) por una agitación me cánica ya que al parecer el aire afectaba el depósito.

A continuación se resumen las condiciones y los resultados obtenidos.

Tabla IV. 4. Condiciones de trabajo para la tercera, cuarta y quinta placas.

Placa	Tiempo	amp/dm ²	Volts	Temp. °C	Agitación	Dist. An/cát.	observaciones.
IIIa	15'	23.4	10	36- 37	si moderada	20	negra con manchas
IV a	15'	23.4	7.7	35	si moderada	10	negra casi uniforme
V a	15'	22.2	6.9	35 - 36	si moderada	7	negra uniforme

El pH de la solución fue de 0.5 y su densidad de 23^oBaume.

Electrodeposición del Níquel Negro

Trabajo experimental de laboratorio.

Se preparó: 0.5lt. en concordancia con lo establecido. Se observó que el pH fuera de 4.2 ajustándose a 5.6 con amoníaco diluido 1:1. Las placas se cortaron de 4cm. X 4cm., 4cm. X 5cm. y 5cm. X 5cm. para así poder obtener mas información acerca de la influencia del área en la electrodeposición.

Es importante en la obtención del níquel negro el variar la densidad de corriente durante la electrodeposición, es por ello que se reportará el tiempo que se mantuvo a cada una de las intensidades.

Tabla IV. 5. Condiciones de operación en el trabajo de laboratorio (Níquel Negro)

Placa	Area dm ²	Tiempo	amp/dm ²	Volts	Agitación	Anodo	$\frac{\text{Area ánodo}}{\text{Area cátodo}}$	Dist. cm. ánodo cátodo	Observaciones.
1b	0.27	1'	0.023	0.6	no	níquel	1	5	manchada
	0.27	30"	0.103	0.8					
		1'	0.023	0.6					
2b	0.33	1'	0.023	0.5	no	níquel	1	5	manchada
		1'	0.085	0.7					
		1'	0.023	0.5					
3b	0.4	1'	0.023	0.5	no	níquel	1	5	manchada
		40"	0.200	0.9					
		1'	0.023	0.5					
4b	0.44	1'	0.045	0.9	no	níquel	1	2.5	manchada
		30"	0.202	1.4					
		1'	0.045	0.9					

Placa	Area dm ²	tiempo	amp/dm ²	Volta	Agitación	Anodo	$\frac{\text{Area ánodo}}{\text{Area cátodo}}$	Dist. ánodo cátodo cm.	Observaciones
5b	0.43	1'	0.045	0.7	no	níquel	1	2.5	manchada
		1'	0.0393	1.0					
		1'	0.045	0.7					
6b	0.32	1'	0.045	1.2	no	carbón	0.5	2.5	manchada
		2'	0.300	1.8					
		1'	0.045	1.2					
7b	0.32	2'	0.300	1.8	no	carbón	0.5	2.5	negra con manchas
		1'	0.045	1.2					
		2'	0.300	1.8					
8b	0.32	2'	0.0425	1.19	si leve	carbón	0.5	2.5	negra con manchas
		2'	0.045	1.2					
		2'	0.0425	1.9					
9b	0.32	2'	0.0425	1	si fuerte	níquel	0.5	2.5	negra con manchas

Placa	Area dm ²	tiempo	amp/dm ²	Volts	Agitación	Anodo	$\frac{\text{Area ánodo}}{\text{Area cátodo}}$	Dist. ánodo cátodo cm.	Observaciones
		2'	0.045	0.5					
		2'	0.425	1					
10b	0.32	2'	0.547	1	no	níquel	0.5	2.5	negra uniforme
		2'	0.045	0.5					
		2'	0.547	1					
11b	0.32	2'	0.5	1.3	si moderada	carbón	0.5	2.5	manchada
		2'	0.045	0.6					
		2'	0.5	1.3					
12b	0.24	3'	0.509	1.2	no	carbón	0.7	2.5	negra manchada
		2'	0.046	0.5					
		3'	0.509	1.2					
13b	0.25	2'	0.504	1.9	si leve	carbón	0.68	2.5	manchada
		2'	0.045	1.3					

Placa	Area dm ²	Tiempo	amp/dm ²	Volts	Agitación	Anodo	<u>Area ánodo</u> <u>Area cátodo</u>	Dist. ánodo cátodo cm.	Observaciones
		2'	0.504	1.9					
14b	0.24	2'	0.545	1.0	no	carbón	0.5	2.5	negra uniforme
		2'	0.045	0.5					
		2'	0.545	1.0					

De la tabla IV. 5 se puede concluir que las condiciones de trabajo mas prometedoras son:

2 mins. a $V=1$ volt
 $D=0.547$ amp/dm²

2 mins. a $V=0.5$ volts
 $D=0.045$ amp/dm²

2 mins. a $V=1$ volt
 $D=0.547$ amp/dm²

Anodo de carbon o niquel

Sin agitaci3n

Relaci3n 3rea 3nodo/3rea c3todo = 0.5

Trabajo experimental en planta piloto

En esta secci3n se describe la evoluci3n que tuvieron las condiciones de trabajo para la obtenci3n del niquel negro. Se deja para el 3ltimo capitulo lo concerniente a la informaci3n adicional que se deseaba obtener de la planta piloto.

La preparaci3n del ba1o fue efectuada siguiendo los pasos que a continuaci3n de enlistan.

Llenar el tanque con agua al 67% del volumen efectivo de trabajo.
 A1adir los sulfatos de niquel, zinc y amonio en este orden y con agitaci3n.

Adicionar el sulfocianuro de sodio. Este se tiene que efectuar a temperatura ambiente y con campana extractora para evitar los vapores que pueden producirse.

Ajustar el pH hasta 5.8 (electrom3trico) con amoniaco diluido.

Electrolizar a baja densidad (0.2 amp/dm²) durante una hora y quince minutos. Para este paso se utiliz3 un 3todo de fierro corrugado - previamente niquelado. A los 10 mins. ya se observaba 3ste ennegrecido.

La densidad final del baño fue de 11° Baume.

Para el proceso de níquel negro se carece de la información de la densidad de la capa a depositar. El conocimiento de esta se dificulta aún más ya que para distintas densidades de corriente la composición del depósito varía notablemente. Por este motivo, este proceso no se podía controlar por medio del peso de la placa el espesor depositado. El control del proceso se hizo básicamente por la apariencia física de la placa.

Para la realización de la electrodeposición del níquel negro se tenían las placas previamente niqueladas. Como estas habían sufrido cierto manipuleo se consideró necesario desengrasarlas y activarlas.

A continuación se resume el tratamiento que se le dió a cada una.

Se decidió utilizar ánodos de carbón ya que en las pruebas de laboratorio los ánodos de níquel se ennegrecieron.

Con el fin de poder medir las intensidades de corriente tan bajas con las que se trabajó, se tuvo que instalar un amperímetro con precisión de 0.001 amperes.

Tabla IV. 6. Preparación de las placas en el trabajo de planta piloto (Níquel Negro).

Placa	Area dm^2	Desengrase electrolítico	Activación
Ib	4	V= 6volts D= 8amp/ dm^2 durante 1'	HNO_3 36ml. HCl 5ml. H_2O 250ml. durante 2'
IIb	8	V= 6.2 volts D= 3.4 amp/ dm^2 durante 1'30"	Misma que en Ib
IIIb	8	Misma que en IIb	Misma que en Ib
IV b	8	Misma que en IIb	Misma que en Ib
V b	8	Misma que en IIb	Misma que en Ib
VIb	8	No	HCl 100ml. H_2O 100ml.
VIIb	8	No	Misma que en VIb
VIIIb	8	No	Misma que en VI b

Tabla IV. 7. Condiciones de operación en el trabajo de planta piloto (Niquel Negro).

Placa	Tiempo	amp/dm ²	Volts	Agitación	Dist. ánodo cátodo cm.	Peso total depositado g.	Observaciones
Ib	12'	0.044	2	leve	7	.	La placa se ve negra cuando esta mojada, al secar se <u>no</u> ta con manchas blancas.
	5'	1.0	4	leve	7	1.9	
IIb	10'	0.025	2	no	7		La placa tiene una marcada coloración verde, manchada.
	5'	0.5	4.1	no	7	1.1	
IIIb	10'	0.022	2	leve	7		La placa tiene las mismas - características de la Ib.
	5'	0.5	4	leve	7	0.5	
IVb	3'30"	0.5	4	leve	7		La placa se ve negra manchada.
	15'	0.022	2	leve	7	0.8	
Vb	15'	0.022	2	leve	7		La placa es negra uniforme.
	4'	0.5	3.3	leve	7	0.5	
VIb	11'	0.022	2	leve	7		La placa es negra uniforme.
	2'	0.5	3.3	leve	7	0.4	
VIIb	3'	0.5	3.2	leve	7		La placa tiene una coloración verde y rosa, manchada.
	12'	0.022	2	leve	7	9	
VIIIb	13'	0.022	2	no	7		La placa es negra casi uniforme.
	3'	0.625	4	no	7	1.0	

Determinación de las propiedades de la superficie selectiva

Las propiedades se dividieron en dos: ópticas y mecánicas.

Las propiedades ópticas fueron obtenidas según lo establecido para su determinación en el capítulo de Análisis Experimental. Estas solo se determinaron para las superficies obtenidas en planta piloto ya que estas se puede realizar la medición con mayor exactitud y además son estas las de mayor interés práctico.

A continuación se resumen las medidas obtenidas.

Tabla IV. 8. Propiedades ópticas de las superficies selectivas obtenidas.

Cromo Negro	α	$\alpha/\epsilon (100^\circ\text{C})$
Ia	0.37	3.7
IIa	0.4	4.0
IIIa	0.95	9.5
IVa	0.97	9.7
Va	0.96	9.6
Níquel Negro		
Ib	0.96	9.6
IIb	0.93	9.3
IIIb	0.95	9.5
IVb	0.88	8.8
Vb	0.97	9.7
VIb	0.98	9.8
VIIb	0.89	8.9
VIIIb	0.94	9.4

Los resultados de selectividad reportados en la tabla IV.8 son en base al valor de la emitancia del níquel. Comparando este valor de --

0.1 ((16) para el níquel brillante electrodepositado sobre una superficie) contra los valores de emitancia que son reportados para el cromo negro (ϵ (100°C) = 0.11) y para el níquel negro (ϵ (100°C) = 0.12); se puede concluir que no se incurre en un error significativo (-9% para el cromo negro y -16.6% para el níquel negro). El incremento en la emitancia es explicable por el efecto de la capa depositada sobre el níquel. Se puede asegurar que las superficies obtenidas tienen una emitancia similar a las reportadas.

Las propiedades mecánicas que se comprobaron fueron: estabilidad en las condiciones del medio ambiente y temperaturas de descomposición y de falla.

La resistencia a las condiciones del medio ambiente se comprobó colocando algunas placas a la intemperie durante 75 días (1800 hrs) Las placas fueron seleccionadas de las obtenidas tanto en laboratorio como en planta piloto, se tomaron aquellas que se consideraron representativas. Las placas después de esta prueba mantuvieron su apariencia y características.

Las pruebas de temperatura de descomposición y falla se les realizaron a algunas placas obtenidas en laboratorio así como en planta piloto. A continuación se resumen los resultados obtenidos.

Tabla IV.9. Temperaturas de descomposición y falla de las superficies selectivas obtenidas.

Cromo negro	temperatura °C	tiempo min.	Observaciones
	280	55	No se notó cambio alguno.
	300	20	No se notó cambio alguno.
	380	20	Se oxida el níquel de las orillas, en el cromo negro se formaron algunas burbujas producto de que se despega el níquel del acero. En si la capa de cromo negro no se nota alterada.
	450	60	No se nota alterada la <u>ca</u> pa de cromo negro.
	580	5	Descomposición total (toma una coloración azul).
Níquel negro			
	220	60	Se nota blanquiza la <u>pla</u> ca. Falla.
	280	20	Se nota blanquiza la <u>pla</u> ca. Falla.
	300	20	Se nota blanquiza la <u>pla</u> ca. Falla.
	350	10	Descomposición.

Es importante para el diseño de sistemas solares que utilizan este tipo de superficies selectivas el efecto que tiene el tiempo sobre la superficie en operación. Generalmente los sistemas son diseñados para operar muchos años, sin embargo las superficies selectivas presentan un envejecimiento que se manifiesta como una baja en la absorptancia. Hay algunos reportes sobre pruebas aceleradas de envejecimiento, por ejemplo (15):

Tabla IV.10. Pruebas aceleradas de envejecimiento para cromo negro.

Condiciones a que se somete a las placas	Absortancia (α)
Recien plateada (electrodepositada)	0.95
64 horas a 250°C	0.93
64 horas a 350°C	0.89

No hay reportes sobre envejecimiento en un periodo de tiempo mas o menos largo, por lo reciente del desarrollo de estas superficies selectivas, pero como base se puede decir que en un periodo de 10 años - la absorptancia puede disminuir hasta un 20%; la emitancia no se ve afectada por el paso del tiempo en forma tan significativa (esto se puede afirmar ya que el níquel es el que fija básicamente esta propiedad y éste se conoce ampliamente).

Información para la obtención del cromo negro y níquel negro a nivel industrial.

a) Información sobre el comportamiento de las reacciones.

Al electrodepositar cromo negro sobre níquel en una superficie -- grande, se presenta cierto problema por las densidades de corriente elevadas que se manejan. Se requiere una densidad de corriente dentro de un cierto rango (15 - 40 amp/dm²) para que la electrodeposición -- se realice uniformemente en la superficie, de lo contrario se forman anillos de depósito en las orillas de la placa. Para el níquel negro no se presenta este problema.

La distancia entre electrodos para la electrodeposición del cromo negro debe ser lo suficientemente grande para que con la agitación no haya riesgo de que se toquen los electrodos produciéndose un corto circuito. Para el níquel negro la distancia entre los electrodos debe -- ser pequeña relativamente, ya que por las bajas densidades de corriente, una distancia grande produciría una baja eficiencia de corriente -- por la resistencia de la solución.

La forma de los ánodos . no mostró influencia en la electrodeposición del cromo negro o del níquel negro, para el primero se utilizaron ánodos corrugados y para el segundo cilíndricos.

La relación de áreas ánodo/cátodo con los cuales se obtuvieron -- buenos resultados son de 2 para el cromo negro y de 0.5 para el níquel negro.

b) Información sobre la resistencia a la corrosión de distintos materiales.

Los materiales seleccionados resistieron las pruebas sin daño aparente. El único que presentó un cierto problema fue el ánodo de plomo-antimonio que después de un tiempo en la solución de cromo negro, -- se le formaba una capa de cromato de plomo que lo inactivaba. Por ser

este una necesidad del proceso, solo se recomienda un mantenimiento -- (cepillado) periódico.

c) Información sobre el grado de pureza de los diferentes compuestos.

Los reactivos comerciales utilizados para la electrodeposición - del cromo negro no presentaron impedimentos para llevar a cabo el proceso.

Al sulfato de níquel comercial de la solución del níquel negro, - se le efectuó una purificación con carbón activado análoga a la efectuada para el níquel brillante.

d) Información sobre el manejo de las sustancias que participan y sobre las medidas de seguridad necesarias.

Las sustancias que intervienen en los procesos se caracterizan - por su alta toxicidad y su manejo es delicado. La solución de desengrase electrolítico es un álcali fuerte que presenta riesgos de quemadura por contacto.

La solución de electrodeposición de cromo negro es sumamente ácida y de olor picante.

La solución de níquel negro es riesgosa en su preparación en la - etapa de adición del sulfocianuro de sodio, por la posible producción de ácido cianhídrico.

Durante el desarrollo experimental se utilizó equipo de seguridad tal como: petos, botas y guantes de hule y careta transparente. Se - recomienda además, en especial al preparar el baño de níquel negro, el uso de mascarilla antigas.

Tambien es importante que sobre los baños se coloque una campana extractora que opere constantemente.

e) Información sobre el equipo y la instrumentación requerida.

La fuente de poder seleccionada cumplió satisfactoriamente, Para obtener placas de cromo negro mayores a las que se usaron, es necesario una fuente de poder de mas capacidad. Para el níquel negro la fuente de poder estuvo sobrada y esta se puede utilizar para placas mayores.

Con respecto a la instrumentación, esta fue adecuada para el cromo negro; para el níquel negro se requirió un amperímetro con mayor precisión al que se había estipulado. Se recomienda por tanto usar un amperímetro con precisión adecuada a las densidades de corriente y tamaño de las placas a trabajar.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

De un minucioso análisis de los resultados y de la información obtenida acerca del proceso de la obtención electroquímica de superficies selectivas, se puede concluir que:

1.- Se obtuvieron superficies de cromo negro y de níquel negro con propiedades de selectividad muy adecuadas para su uso en el aprovechamiento de la energía solar.

Tabla V 1. Propiedades de las mejores superficies selectivas obtenidas.

CrN $\alpha = 0.97$ $\alpha/\epsilon (100^\circ\text{C}) = 9.7$ temp. falla: $> 450^\circ\text{C}$
temp. descomposición: $= 580^\circ\text{C}$
durante 10 minutos.

NiN $\alpha = 0.98$ $\alpha/\epsilon (100^\circ\text{C}) = 9.8$ temp. falla: $\sim 220^\circ\text{C}$, durante 1h.
temp. descomposición: $= 350^\circ\text{C}$
en 10 minutos.

2.- Se definieron condiciones de operación y parámetros en base a las cuales se pueden obtener las superficies selectivas. Cabe mencionar que en ningún caso, al aplicar las condiciones recomendadas en artículos o reportes, se pudieron obtener las superficies selectivas que se reportan en estos.

Si siguiendo los lineamientos establecidos por este trabajo se pueden obtener tanto el cromo negro como el níquel negro con propiedades favorables para su uso como superficies selectivas.

3.- Se obtuvo información de interés para la elaboración de superficies selectivas (cromo negro y níquel negro) a nivel industrial.

De esta información la más importante es:

- a) Información sobre el comportamiento de las reacciones.
- b) Información sobre la resistencia a la corrosión de distintos materiales.
- c) Información sobre el grado de pureza de los diferentes compuestos.
- d) Información sobre el manejo de las sustancias que participan y sobre las medidas de seguridad necesarias.
- e) Información sobre el equipo y la instrumentación requerida.

La energía solar presenta amplias posibilidades de aprovechamiento en diversas áreas, los problemas que se suscitan pueden ser superados, como se demuestra en este trabajo para un problema específico (las superficies selectivas).

México es un país privilegiado en cuanto a sus recursos de energía solar, y además aire limpio y un ambiente sin contaminación valen cualquier esfuerzo realizable. El tiempo hablará

B I B L I O G R A F I A

- 1.- John A. Duffie y William A. Beckman, Solar Energy Thermal Processes. Nueva York, John Wiley & Sons Inc., 1974, 386pp.
- 2.- Aden B. Meinel y Marjorie P. Meinel, Applied Solar Energy. Massachusetts, Addison - Wesley Publishing Co., 1976, 651pp.
- 3.- J. O'M. Bockris, Energy. The Solar-Hydrogen Alternative. London, The Architectural Press, 1975, 365pp.
- 4.- H. Messel y S. T. Butler, Solar Energy. Oxford, Pergamon Press, 1975, 340pp.
- 5.- R. E. Peterson y J. W. Ramsey. "Thin film coating in solar-thermal power systems". J. Vac. Sci. Technol., vol 12, num 1, (enero /febrero 1975), pp. 174 - 181.
- 6.- H. Tabor, J. Harris, H. Weiberger y B. Doron. "Further studies on selective black coatings". Proceedings UN Conference on New Sources of Energy., 4, 618, (1964).
- 7.- D. M. Mattox, Et Al. "Selective solar photothermal absorbers". - Sandia Laboratories, Albuquerque, Nuevo Mexico, Julio 1975.
- 8.- D. M. Mattox. "Solar energy materials preparation techniques". - J. Vac. Sci. Technol., vol 12, num 5, (sept/oct 1975), pp. 1023 - 1031.
- 9.- E. Raub y K. Muller, Fundamentals of Metal Deposition. Amsterdam, Elsevier Pub. Co., 1967, 261pp.

- 10.- C. L. Mantell, Ingeniería Electroquímica. Barcelona, Ed. Reverté, 1962, 660pp. Tr. Julian Fernandez Ferrer.
- 11.- N. P. Fedotiev, Electropulido y Anodización de Metales. Barcelona, Ed. Gustavo Gil, 1972, 270pp.
- 12.- William Blum y George B. Hogaboom, Galvanotecnia y Galvanoplastia. México, C.E.C.S.A., 1958, 527pp.
- 13.- Robert H. Perry y Cecil H. Chilton, Chemical Engineers' Handbook. Tokyo, McGraw - Hill Kogakusha, 1973.
- 14.- Glen E. McDonald. "Spectral reflectance properties of black --- chrome for use as a solar selective coating". Reporte propuesto por el Centro de Investigación Lewis (Cleveland, Ohio 44135), para su presentación en la reunión anual de la sección de E.U.A de la Sociedad Internacional de Energía Solar. Fort Collins, Colorado, Agosto 19 - 23, 1974.
- 15.- R. B. Pettit y R. R. Sowell. "Thermal aging characteristics of , electrodeposited black chrome solar coating". Sandia Laboratories, Albuquerque, Nuevo Mexico, 1979.
- 16.- D. Q. Kern, Process Heat Transfer. Tokyo, McGraw - Hill Kogakusha, 1950.