

47/77/73

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



13

**Estudio y Desarrollo de Superficies Selectivas
para el Aprovechamiento de la
Energía Solar**

368

TESIS

Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO

presenta

Julia Quintana Llanas

MEXICO, D. F.

1976



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.

CLAS. Tesis
ADQ. 1976
FECHA 11/7
PROC. 11/7

353



QUINICA

A MIS PADRES

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE:

PRESIDENTE; Enrique Villarreal Domínguez

VOCAL; Julio García Stahl

SECRETARIO; Vicente Rivera Moras

1er. SUPLENTE; Silvia Bello de Villarreal

2do. SUPLENTE; Cira Piña Pérez

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Centro de Investigación de Materiales, U.N.A.M.

ASESOR DEL TEMA:

I.Q.Vicente Rivera Moras

SUPERVISOR TECNICO

M.C. Olivier D'Erceville

RECONOCIMIENTOS

El alto sentido humano que identifica a los grandes maes tros, es característica común de todas aquellas personas que hicieron posible la elaboración de este trabajo; especialmente al Dr. Eric Mayer B. y al Dr. Gustavo Best B. a quienes expreso el más profundo agradecimiento por todo el apoyo y ayuda brindados.

Así mismo, agradezco al M.C. Olivier D'Erceville su dirección y colaboración en el desarrollo práctico y sus sugerencias en la elaboración del texto.

Agradezco también a los miembros del jurado su participación en la revisión del texto, en especial al I.Q. Vicente Rivera Moras.

INDICE

RESUMEN	5
INTRODUCCION	6
OBJETIVOS	8
1. ANALISIS DE SUPERFICIES SELECTIVAS	9
1.1 Antecedentes	9
1.2 Principios Teóricos	11
1.3 Tipos de Superficies	19
1.4 Superficies Selectivas	24
2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	
2.1 Materiales y Tratamientos Seleccionados	50
2.2 Métodos de Obtención	56
2.3 Determinación de α y ϵ	70
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	87
APLICACIONES	99
CONCLUSIONES	101
REFERENCIAS	103

RESUMEN

En primer lugar, se presenta un estudio de la literatura acerca de superficies selectivas, con el cual se determinó: tipos de superficies, métodos existentes para producir selectividad en superficies, los trabajos que se han hecho al respecto y los resultados que se han obtenido. De acuerdo con este estudio, se seleccionaron como materiales base al cobre y al aluminio; y como recubrimientos para depositar: óxido de manganeso sobre aluminio, cromo negro sobre cobre, sulfuro de cobre sobre cobre y sulfuros de algunos otros metales sobre aluminio.

En el desarrollo experimental se obtuvieron buenos resultados con el óxido de manganeso sobre aluminio y con cromo negro sobre cobre.

Las mejores propiedades obtenidas fueron para una muestra de cromo negro sobre cobre, estas propiedades son:

$$\alpha = 0.915 \quad \text{y} \quad \xi = 0.079$$

$$\frac{\alpha}{\xi} = 11.5$$

INTRODUCCION

Como consecuencia de la crisis energética, las investigaciones en el campo de la Energía Solar se han incrementado notablemente, y muchos de los estudios realizados, están dirigidos a encontrar estructuras y materiales que absorban la Energía Solar con alta eficiencia y que tengan un bajo costo. En particular, para las aplicaciones térmicas, la investigación se enfoca a la obtención de materiales selectivamente emisivos para mejorar el rendimiento de absorbedores de calor solar. Diferentes análisis teóricos han demostrado que los absorbedores selectivos tienen ventajosa eficiencia sobre las superficies de cuerpos negros.(1)(2).

Se han logrado importantes adelantos en el estudio y preparación de superficies selectivas, desarrollando depósitos de películas delgadas, generalmente de óxidos, sobre metales pulidos; estos recubrimientos pueden ser obtenidos con simples baños de las placas de metal en soluciones a determinadas condiciones o bien pueden ser depósitos electrolíticos; de esta forma se obtienen superficies negras cuyas propiedades ópticas aumentan el rendimiento de captación y permiten alcanzar así temperaturas más elevadas (mayores a 100°C).

La eficiencia de las superficies selectivas calientes depende fundamentalmente de tres factores:

- 1) La naturaleza específica del recubrimiento (capa depositada sobre el metal base o metal finamente dividido)

2) El espesor del recubrimiento debe ser del mismo orden que la longitud de onda de la radiación que absorbe.

3) Débil emisividad térmica que resulta de la alta reflectividad del metal base.

También es muy importante la estabilidad química y térmica del recubrimiento y del metal base, ya que es necesario que la superficie conserve su selectividad a altas temperaturas y en condiciones prácticas.

OBJETIVOS

Los objetivos fundamentales de este breve estudio son los siguientes:

Obtener superficies selectivas con las cuales se alcance una alta eficiencia de absorción, es decir, superficies que tengan elevados valores de absorptividad en el rango del espectro solar (0.3 - 3 micras) y una baja emitancia en el infrarrojo.

Las superficies logradas mediante tratamientos de baños químicos o electrodeposición, deberán ser térmica y químicamente estables.

Todo lo anterior se reflejará en el buen funcionamiento y los elevados rendimientos que se alcancen en la utilización práctica.

La economía de los procesos de preparación de las superficies selectivas es otro objetivo básico que se persigue.

Es de suma importancia que tales superficies se obtengan de materiales que se encuentren fácilmente disponibles y los cuales, además de presentar las características deseadas, tengan un bajo costo, con esto la economía de los procesos de elaboración se verá notablemente atenuada y hará que este tipo de superficies sean fácilmente reproducibles a gran escala.

1. ANALISIS Y DESARROLLO DE SUPERFICIES SELECTIVAS

1.1. ANTECEDENTES.

Las primeras investigaciones orientadas hacia la captación y aprovechamiento de la Energía Solar se remontan a la antigüedad, donde la idea del calentamiento de superficies negras por los rayos del sol ya existía. Posteriormente, se mejoraron las condiciones de calentamiento utilizando una o más cubiertas de vidrio, el cual admite las radiaciones solares e intercepta la radiación térmica emitida por la superficie, evitándose así las pérdidas de calor. El vidrio es un material clásicamente selectivo, transparente en el espectro solar y opaco en el infrarrojo (1).

También se usaron pinturas negras como superficies absorbedoras, debido a que presentan propiedades muy similares a las de un cuerpo negro ideal.

En el primer Simposium Mundial de Energía Solar, efectuado en Arizona en 1955, Tabor (1) formuló y demostró los principios básicos de la radiación selectiva, mediante un colector práctico. En el mismo Simposium, Gier y Dunkle (3) señalaron la importancia de las características selectivas espectrales de materiales para colectores solares.

Más tarde el Instituto de Tecnología de Massachusetts y

la Universidad de Wisconsin (3) reportaron sus trabajos sobre el mismo tema.

En Israel, el Laboratorio Nacional de Física ha establecido una planta industrial para el ennegrecimiento de superficies para colectores solares comerciales.

En la actualidad, las investigaciones están principalmente encaminadas a estudiar el comportamiento de las superficies selectivas ya existentes y a encontrar la relación entre sus propiedades y los métodos de producción.

1.2. PRINCIPIOS TEORICOS.

Radiación Solar y Terrestre.

La radiación solar y la radiación terrestre son fenómenos que intervienen como factores principales para condicionar la temperatura de la superficie terrestre, siendo fenómenos muy diferentes uno del otro.

La incidencia de la radiación solar varía con las estaciones del año, la latitud del lugar y la hora del día.

La radiación terrestre representa la diferencia entre la radiación que llega de la atmósfera a la tierra y la radiación de la superficie terrestre. La radiación terrestre depende de la transparencia de la atmósfera. Para tiempos nublados puede ser prácticamente nula, ya que la atmósfera puede reflejar y enviar a la tierra tanta energía como ésta emite.

El rango de longitudes de onda para la radiación solar se encuentra entre 0.3 y 3 micras, encontrándose su máximo valor alrededor de 0.5 micras. La radiación terrestre es emitida en el rango de 4 a 50 micras que corresponde al infrarrojo; el máximo de emisión varía con la temperatura de las superficies terrestres y está situado entre 9 y 12 micras.

Radiación Solar Directa y Difusa.

Radiación Solar Directa. Este tipo de radiación es el que se recibe arriba del nivel más alto de la atmósfera, se caracte

riza por una curva de emisión energética similar a la de un cuerpo negro a $6\ 000^{\circ}\text{K}$ (Fig.1)

Radiación Solar Difusa. A nivel terrestre, la radiación solar es notablemente atenuada debido a las pérdidas energéticas que sufre al atravesar la atmósfera. Las causas de estas pérdidas son las siguientes;

a) Difusión molecular (Cielo despejado).

La difusión molecular de los rayos del sol por las moléculas que constituyen el aire es proporcional a; su presión, a la longitud de su trayectoria y al inverso del seno de la altura angular del sol.

b) Difusión por los aerosoles (Cielo turbio).

La influencia de los aerosoles en el espectro solar varía con la cantidad de éstos y con la longitud del trayecto óptico en la atmósfera. La emisión hacia la tierra representa aproximadamente el 50 % de la energía total difusa.

c) Absorciones por vapor de agua, ozono y gas carbónico.

La absorción principal corresponde al vapor de agua y depende de la altura de agua precipitable contenida en la columna atmosférica entre el sol y las superficies terrestres receptoras; depende también de la latitud, de los vientos y de las condiciones de humedad del suelo.

d) Absorción y difusión por las nubes.

Este fenómeno es muy complejo, y es de suma importancia

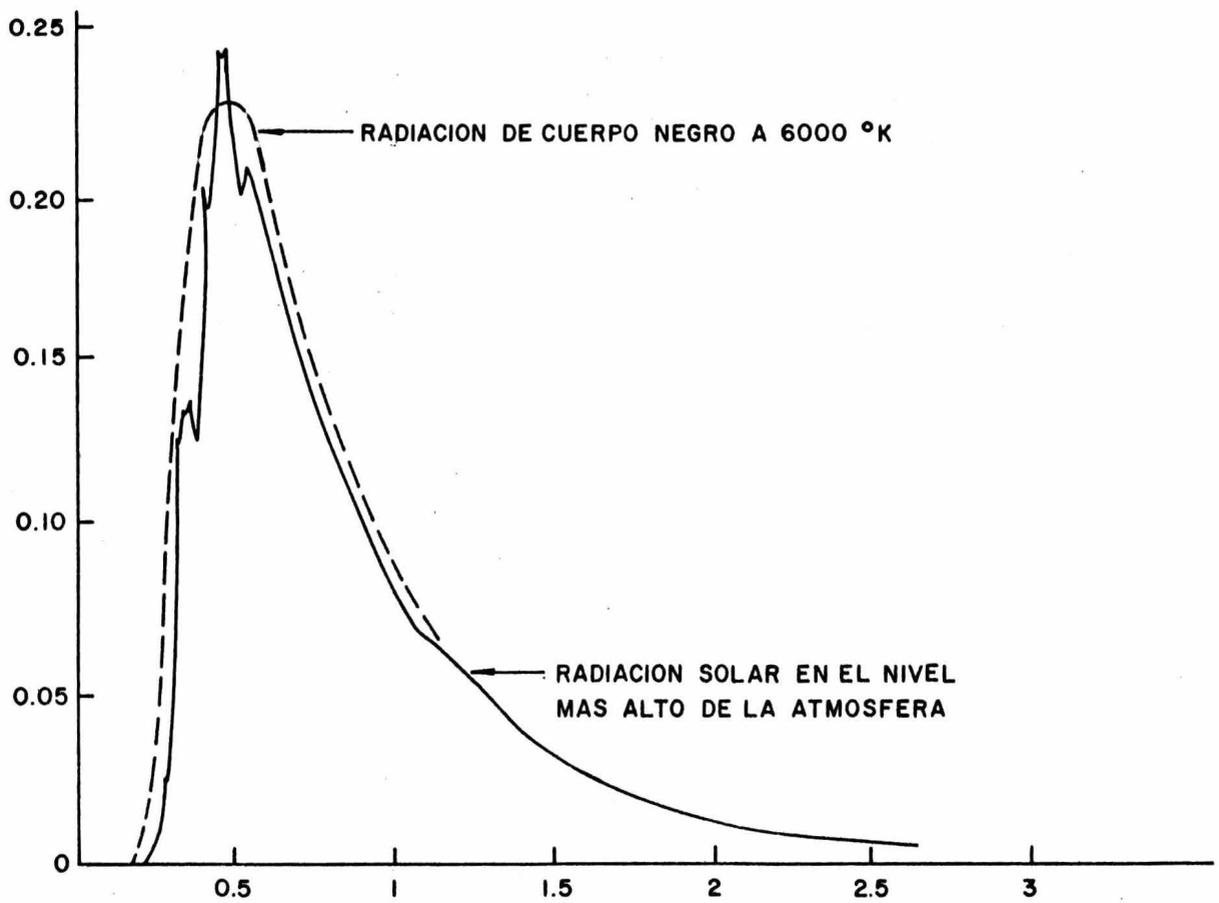


FIG. 1 DISTRIBUCION ENERGETICA DE LA RADIACION SOLAR

debido a las elevaciones de temperatura que se presentan en el período diurno a pesar de tener un cielo cubierto de nubes. Estos aumentos en la temperatura son por el hecho de que la radiación infrarroja terrestre es compensada por la radiación infrarroja de las nubes.

Con respecto a la potencia en la superficie del sol, ésta es del orden de 70 000 Kwatts/m². En la superficie terrestre la potencia recibida puede ser hasta de 900 - 1 200 watts/m², según las condiciones atmosféricas, la latitud y la altitud del lugar.

La aportación de calor de la radiación solar es suficiente teóricamente para dar a las superficies una temperatura de 80 a 90°C. La convección del aire, la conducción de las sustancias y la evaporación del agua, hacen que la temperatura alcanzada esté alrededor de 50 a 70°C a pleno sol.

Leyes Básicas.

Ley de Stefan-Boltzmann. Una superficie negra ideal es aquella que cuando se calienta a una temperatura T emite radiación térmica, la cual está dada por la expresión:

$$q_r = \sigma T^4$$

Donde:

q_r = Radiación térmica emitida por unidad de área o potencia emisiva.

σ = Constante de Stefan-Boltzmann.

Ninguna superficie puede emitir más energía que la correspondiente a q_r a esta temperatura. La mayoría de las superficies emiten una cantidad de radiación menor, pues no son superficies negras ideales, teniéndose la ecuación:

$$q_r = E \sigma T^4$$

Donde:

E = Término de emisividad térmica o emitancia; es menor que la unidad.

Ley de Kirchhoff . La emisión monocromática y la absorban-
cia monocromática de un cuerpo son iguales para una longitud
de onda dada.

$$E_\lambda = \alpha_\lambda$$

Donde:

α_λ - Absorbancia monocromática a la longitud de onda λ .

E_λ - Emitancia monocromática a la longitud de onda λ .

Cuando una radiación monocromática de longitud de onda λ llega sobre un cuerpo, una fracción se refleja, otra es absorbida y otra más es transmitida; la suma de las tres fracciones nos da la unidad según se expresa en la siguiente ecuación:

$$r_\lambda + \alpha_\lambda + t_\lambda = 1$$

Donde r_λ es la reflectancia para la longitud de onda λ y

t_λ es la transmitancia para λ . Los tres coeficientes de esta ecuación, son función de la naturaleza del cuerpo, de la longitud de onda, de la temperatura y del ángulo de incidencia.

Para una superficie no transparente, donde la transmitancia es nula, tenemos:

$$\alpha_\lambda + r_\lambda = 1$$

De donde el valor para la emitancia será:

$$E_\lambda = \alpha_\lambda = 1 - r_\lambda$$

Con esta ecuación es posible evaluar E_λ y α_λ mediante una medida de la reflexión en metales no transparentes.

Cuando una superficie emite, también absorbe, es por ello que la pérdida de radiación neta está en función de la emitancia efectiva E_e y no de E , ya que se tiene la contribución de los alrededores que pueden reflejar regresando algo de radiación.

$$q_r = E_e \sigma (T^4 - T_s^4)$$

T - Temperatura de la superficie.

T_s - Temperatura de los alrededores.

q_r - Pérdida de radiación por unidad de área.

Ley de Planck . El cuerpo negro emite cubriendo un amplio rango de longitudes de onda. La distribución espectral de la energía está regida por la ley de Planck;

$$q_{\lambda} = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/\lambda T} - 1}$$

Con:

q_{λ} = Potencia emisiva monocromática a una longitud de onda.

c_1 y c_2 = Constantes.

Cuando el cuerpo no es negro, la ecuación anterior se convierte en:

$$q_{\lambda} = E \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/\lambda T} - 1}$$

Ley de Wien . La ecuación de Planck para un cuerpo negro, representa una curva con un valor máximo a una longitud de onda máxima dada por la ecuación de Wien:

$$\lambda_{\max} = \frac{2898}{T}$$

Con λ en micras y la temperatura en $^{\circ}\text{K}$.

Cerca del 25 % de la energía emitida es a longitudes de onda abajo de λ_{\max} y 75 % arriba. Sólo el 1 % de la energía se emite a longitudes de onda abajo de 0.5 de λ_{\max} y una cantidad despreciable abajo de 0.4 λ_{\max} .

La radiación solar en la superficie externa de la atmósfera corresponde a la radiación de cuerpo negro a temperaturas cercanas a $6\ 000^{\circ}\text{K}$, el pico de intensidad máxima es a una longitud de onda cercana a 0.5 micras.

Considerando la absorción en la atmósfera, la radiación solar está limitada al rango de 0.3 a 2 micras.

1.3. TIPOS DE SUPERFICIES.

A continuación se examinan los diversos tipos de superficies que intervienen en la captación de las radiaciones solar y terrestre, según sus propiedades; cuerpos negros, reflectores y transparentes.

Tipo I . Cuerpos negros íntegros para Radiación Solar (0.3 - 3 micras) y para Radiación Terrestre (totalmente en el IR arriba de 3 micras).

En física, un cuerpo negro es cualquier objeto capaz de absorber completamente la radiación electromagnética incidente. Muchas de las superficies se comportan de manera parecida a los cuerpos negros.

Para la radiación solar las superficies cubiertas con pinturas fuertemente cargadas con negro de humo o negro de acetileno, o las superficies constituidas por ciertos óxidos de Fe, Ni, Cu, son buenos cuerpos negros entre 0.3 y 3 micras. Estas superficies se comportan aproximadamente como cuerpos negros en el infrarrojo.

Las superficies del tipo I, se calientan con la radiación solar entre 40 y 80°C según la temperatura ambiente y no se enfrían completamente en el día, abajo de la temperatura ambiente, pero sí en la noche.

Tipo II . Cuerpos reflectores para Radiación Solar y

negros para la Radiación Terrestre. Cuerpos Selectivos Fríos por reflexión.

Es una clase muy difundida, pueden considerarse dentro de ella la mayor parte de los cuerpos blancos, particularmente los óxidos blancos, reflejan y dispersan la radiación solar y se comportan como cuerpos negros para la radiación IR. La reflexión de la radiación solar depende del índice de refracción, del estado de división del óxido y de su proporción en la pintura base. Ejem. reflexión del 80 % de la radiación solar con óxido de titanio, tipo brillante muy refringente, disperso en gran proporción en un diluyente gliceroftálico. Las pinturas con óxido de titanio son química y fotoquímicamente estables. Se obtienen también buenos resultados empleando pinturas a la cal, pero éstas se carbonizan y desmoronan. En las noches, una superficie del tipo II se enfría como un cuerpo negro del tipo I. En el día su temperatura permanece cercana a la temperatura ambiente.

Tipo III. Cuerpos transparentes para Radiación Solar y cuerpos negros para IR. Cuerpos Selectivos Fríos por transparencia.

El caso más típico es el del agua o el hielo que presentan una transparencia excelente a la radiación solar, pero a longitudes de onda superiores se comportan como un cuerpo negro. Otros cuerpos transparentes son también los vidrios y muchos plásticos ya que éstos dejan pasar los rayos solares hasta 3 ó 4 micras y son cuerpos negros más o menos perfectos pa-

ra el IR. (Vidrios ordinarios, pyrex, plexiglass).

Los cuerpos selectivos fríos por transparencia son superiores a los cuerpos selectivos fríos por reflexión.

Tipo IV. Cuerpos negros para la radiación Solar y reflectivos para el IR. Cuerpos Selectivos Calientes.

En estas superficies, la emisión de su radiación térmica es muy débil y no se enfrían pero captan la radiación solar fuertemente. Estos cuerpos se calientan más al sol que los cuerpos negros íntegros, y en la noche como no pierden calor, quedan a temperatura ambiente. Este género de superficies no existe en la naturaleza pero hay numerosos procedimientos para su obtención tales como; corrugado de las superficies, oxidación o combinación de los dos métodos, para alcanzar mejores resultados. También se obtienen superficies selectivas por tratamiento electrolítico o químico, depósitos de películas delgadas de CuO , MoO_3 , CuS , MnO_2 , NiS , Fe_xO_y de metales pulidos como plata, cobre, latón, níquel, acero inoxidable y aluminio.

Tipo V. Cuerpos reflectores para Radiación Solar y reflectores para el IR.

Los metales pulidos o los depósitos por procedimientos térmicos sobre las superficies lisas o pulidas presentan elevada reflectividad en el IR al mismo tiempo que una reflectividad importante en el rango solar.

El aluminio es el metal común que permite realizar grandes superficies reflectoras en el IR. El mejor reflector, ade-

más de la plata que sufre deterioros superficialmente, es el oro depositado por vaporización térmica sobre láminas de vidrio; es suficiente una capa de oro de algunas décimas de micra.

Las superficies de este tipo se comportan en ausencia de radiación solar, período nocturno, como las superficies del tipo IV (Cuerpos negros para radiación solar y reflectivos para la radiación IR), no se enfrían abajo de la temperatura ambiente. En el día su comportamiento es diferente, reflejan la mayor parte de la radiación solar y como no emiten radiación en el IR, la proporción de energía solar retenida provoca su calentamiento de 10 a 20°C arriba de la temperatura ambiente.

Tipo VI. Cuerpos transparentes para Radiación Solar e IR.

Esta clase de cuerpos tiene gran importancia en la captación de la radiación terrestre. Existe un número bastante grande de sustancias, cuya transparencia se extiende en el IR lo suficiente para cubrir el rango de las ventanas de la atmósfera. A este tipo de superficies pertenecen las películas plásticas de: polietileno (alta presión), polipropileno, poliestireno, nylon, teflón.

Tipo VII. Cuerpos Selectivos en el IR.

La existencia de un espectro discontinuo en la emisión energética de la atmósfera, conduce a la perspectiva del uso de cuerpos de emisión selectiva, ya sea para realizar la eliminación de la radiación de la atmósfera hacia afuera del dominio de las ventanas o para realizar un efecto de invernadero nega-

tivo sobre las principales bandas de emisión del espectro atmosférico.

Los plásticos no son de gran utilidad para la emisión verdaderamente selectiva de energía en el dominio de las ventanas. Algunos plásticos, como el PVC, se parecen a los cuerpos negros por su emisión en las ventanas de 7 - 13 micras, pero sólo son semitransparentes en otros dominios.

En los cuerpos sólidos, se puede citar a la magnesia, la cual es transparente hasta cerca de 7 micras, es cuerpo negro en el dominio de la ventana principal de la atmósfera y presenta luego un dominio importante de reflexión.

1.4. SUPERFICIES SELECTIVAS.

Un método útil de reducción de pérdidas de calor de una superficie empleada para la colección de energía solar, es tratar el abosorbedor de tal manera que absorba fuertemente la radiación solar y al mismo tiempo sea un pobre emisor de radiación térmica. Tal superficie es conocida como un negro espectralmente selectivo.

En general, para hacer más eficiente el uso de la energía solar, ésta debe absorberse hasta obtener la más alta temperatura posible. La temperatura de equilibrio de una superficie irradiada por radiación solar, depende fundamentalmente de dos factores:

a) De la cantidad de radiación solar incidente absorbida, siendo ésta proporcional a la absorbancia solar, α_s .

b) De la cantidad de energía radiante emitida por la superficie, ésta depende de su emitancia, ϵ_r .

La energía emitida por los colectores solares, a temperaturas ordinarias de operación, está en el rango de longitudes de onda más grandes que el de la luz solar; esto aumenta la posibilidad de tener una superficie selectiva con mayor absorción de la radiación solar y una débil emisión de radiaciones térmicas.

Selectividad Espectral.

El requerimiento básico para que una superficie sea espectralmente selectiva, es que sea una delgada película negra de un semiconductor, sobre un sustrato de metal pulido, éste último deberá ser altamente reflectivo a la radiación de longitudes de onda mayores de 3 micras.

La figura 1.1 ,representa el comportamiento de los semiconductores, mediante una curva de transmisión espectral generalizada. Una alta absorción se lleva a cabo en la sección señalada, donde el nivel de energía de los fotones de la radiación incidente es suficiente para excitar los electrones de las bandas de valencia para que éstos asciendan a la banda de conducción.

Una banda de energía permitida es aquel nivel en el cual los electrones pueden existir en un sólido; generalmente en cada sólido se localizan diversas bandas de energía permitidas, las cuales están separadas por niveles de energía llamados zonas prohibidas, donde los electrones no pueden existir.

Un electrón en cierto nivel energético, posee una determinada energía fija y para poder ascender a un nivel de energía mayor, el electrón tiene que adquirir una cantidad de energía E_g , la cual le permita cruzar la zona prohibida; por consiguiente, los fotones que contengan una energía menor que E_g , no serán absorbidos.

Con lo anterior, se explica el cambio brusco en la constante de absorción de un semiconductor en la región del IR cer

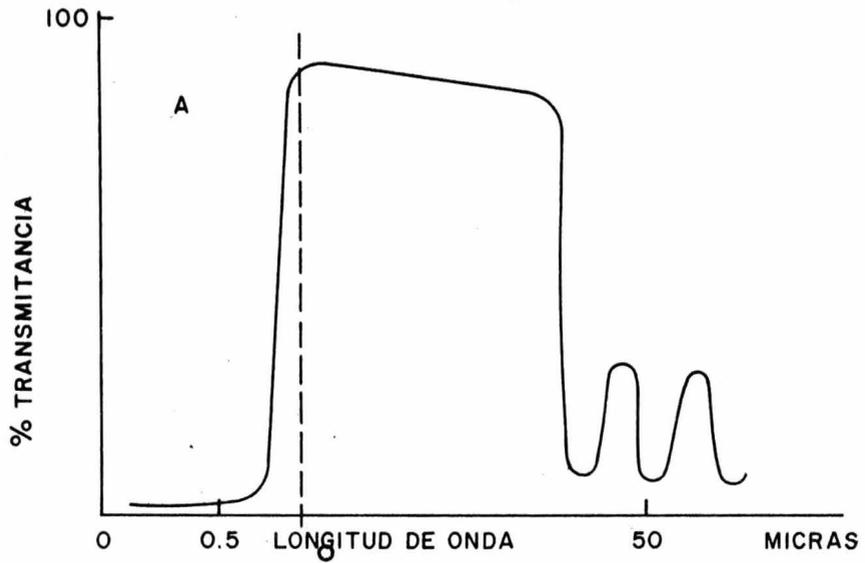


FIG. 1.1 TRANSMITANCIA ESPECTRAL GENERALIZADA
PARA SEMICONDUCTORES

hc

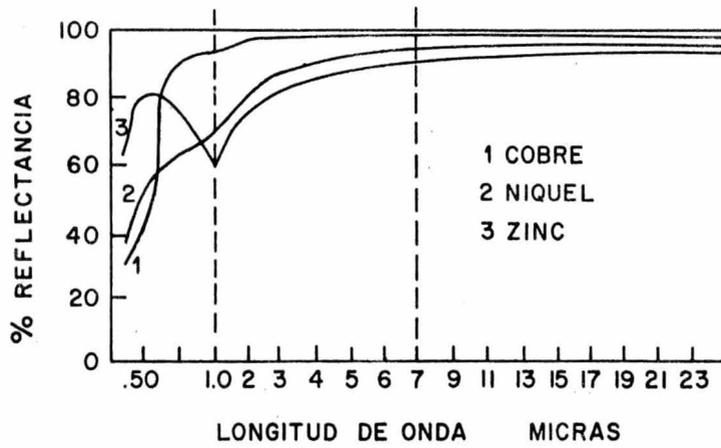


FIG. 1.2 REFLECTANCIA ESPECTRAL DE METALES PULIDOS

hc

cano; la película del semiconductor viene siendo transparente a la radiación con energía menor que E_g .

Para un semiconductor puro, el cambio en la magnitud de la constante de absorción es muy marcado, pero el grado de selectividad de radiación decrece al aumentar la concentración de impurezas.

Es de gran importancia la estructura física del semiconductor, ya que de ésta depende la mayor variación en la absorción.

Los espesores de película también tienen un fuerte efecto sobre las características espectrales de la superficie. Con una película pura, homogénea, continua y delgada se alcanza el más alto grado de selectividad, mientras que el más bajo lo ocasiona un recubrimiento grueso, impuro y amorfo.

Para obtener una máxima ventaja de la transparencia del semiconductor en la región del IR, el sustrato metálico sobre el cual se forma o deposita la película delgada, debe ser un débil emisor de radiación térmica. Para esto se utilizan metales con grandes valores de conductividad eléctrica ya que son altamente reflectivos a la radiación solar de onda larga, esto se debe a la mayor concentración de electrones de conducción dentro del metal.

La figura 1.2 , muestra las curvas de reflectancia espectral para algunas superficies metálicas pulidas (5). La reflectividad de metales pulidos, altamente puros, disminuye a medida que la longitud de onda de la radiación incidente decrece.

Métodos de Producción de Superficies Selectivas.

Tabor (5)(6) describió (1961), los dos métodos fundamentales para lograr efectos de radiación selectiva:

- I) Delgadas superficies ópticamente negras formadas sobre un sustrato de metal pulido.
- II) Una delgada capa de metal finamente dividido formada sobre un sustrato oscuro

Las superficies del primer grupo son muy usadas debido a su relativa facilidad de preparación y larga vida en servicio. La capa negra tendrá un espesor tal (del orden de $1/4$ de la longitud de onda de la luz visible), que sea transparente a las radiaciones con longitudes de onda mayores de 5 micras. Sin embargo, la capa absorberá la mayor parte de la radiación de longitud de onda corta que incida en ella.

Como la capa es transparente a las radiaciones de longitudes de onda relativamente largas, las propiedades de emitancia de la superficie dependen del sustrato metálico. De esta manera, la placa tendrá alta absorbancia a la radiación solar, pero emitirá muy poco a temperaturas normales de operación.

En las superficies del segundo grupo, el tamaño de la partícula es de suma importancia y debe ser tal, que la radiación solar sea absorbida por interferencia.

De acuerdo a lo anterior, se presentan los dos métodos básicos por los cuales pueden producirse superficies negras espectralmente selectivas.

A) Deposición de algún material negro sobre un sustrato de metal pulido (electrodeposición, deposición al vacío).

B) Conversión de la superficie de una placa metálica pulida a una capa negra (baños químicos, cámaras de gas).

Con el método (A), se tiene la ventaja de contar con un rango muy amplio de materiales a elegir, mientras que el segundo método está limitado a aquellos metales que pueden convertirse fácilmente en compuestos negros estables. Sin embargo, el equipo y grado de control necesarios en estas operaciones es mucho más sencillo.

Debe considerarse que toda la superficie que vaya a ser usada para coleccionar la radiación solar, debe ser estable contra la corrosión y las reacciones fotoquímicas.

En la literatura vienen reportadas diversas superficies preparadas mediante éstos métodos. A continuación, brevemente, se mencionan aquellas con las cuales se han obtenido mejores resultados.

Con respecto a superficies negras radiantes, se tienen las formadas por depósitos de películas delgadas de CuO , CuS , MoO_3 , NiS y óxidos de fierro sobre metales pulidos, tales como: cobre, latón, níquel, acero inoxidable y aluminio. Una propiedad importante de los recubrimientos es la estabilidad de las películas para su utilización práctica.

La tabla 1.1 (7) muestra los resultados obtenidos con estos recubrimientos.

TABLA 1.1 . Coeficientes de absorción y de emisión de recubrimientos selectivos de 0.2 mg/cm².

Recubrimiento	α	ϵ
CuO sobre latón pulido.	0.93	0.20
CuS sobre cobre pulido.	0.72	0.18
Oxidos de Fe sobre acero pulido.	0.93	0.21
NiS sobre níquel pulido.	0.92	0.42
MnO ₂ sobre acero inoxidable.	0.85	0.20
Depósito de Cu sobre depósito de Ni.	0.87	0.21

De los recubrimientos señalados, puede decirse que en general tienen una buena absorptividad en la región visible y una emisividad de casi 0.2 en la región del IR.

Los problemas principales consisten en controlar el espesor de la capa de óxido, la estabilidad de las superficies contra reacciones químicas, especialmente a altas temperaturas, reducir el costo del sustrato metálico y alcanzar un buen funcionamiento a temperaturas elevadas.

Se han preparado superficies selectivas de Ni negro (8), éstas se producen por electrodeposición sobre níquel o fierro galvanizado, la superficie resultante es lisa y esto lleva a la posibilidad de utilizar efectos de interferencia óptica, para incrementar la absorptividad.

Las constantes ópticas de este recubrimiento pueden va-

riar cambiando las condiciones de electrodeposición. Los valores de absorptividad son de aproximadamente 0.9 y los de emisividad alrededor de 0.10 .

Las superficies de Ni negro tienen un espesor del orden de 0.1 micra o menos, por lo tanto, resultan insuficientes para dar una protección efectiva al material base contra la corrosión atmosférica o la oxidación térmica.

Resultados aceptables se han logrado tratando sustratos metálicos de acero y cobre (5)(6). Una película delgada formada sobre acero, mediante un baño de ennegrecimiento comercial conocido como Ebonol S-30, produce una muy buena superficie espectralmente selectiva. Esta película es una capa adherente de óxido ferroso - férrico.

El tiempo de inmersión depende de las propiedades requeridas para la superficie. La figura 1.3 , representa el efecto del tiempo de tratamiento sobre las características de reflectancia espectral; con tres minutos de tratamiento, se produce una superficie con muy buena selectividad ($\alpha = 0.9$ y $\epsilon = 0.07$).

Con respecto al cobre, tiene muchas propiedades deseables para la fabricación de absorbedores solares operando a bajas temperaturas; es resistente a la corrosión, tiene alta conductividad térmica y puede ser tratado por un simple proceso químico de inmersión para convertir la superficie del metal a un negro selectivo.

Uno de los métodos más utilizados, es el desarrollado por

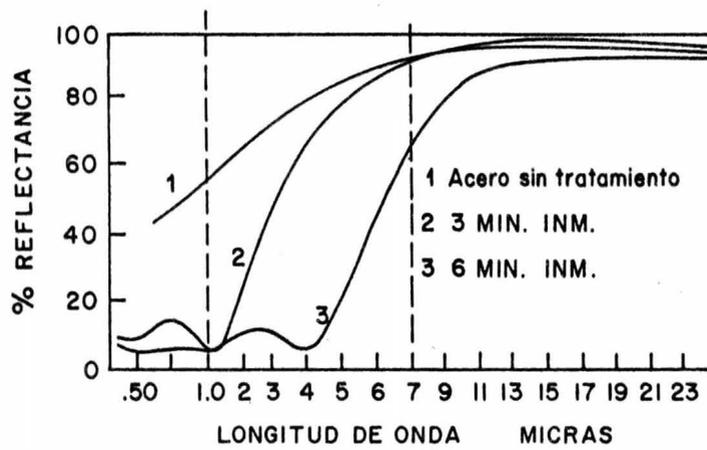


FIG. 1.3 REFLECTANCIA ESPECTRAL DE UN NEGRO

SELECTIVO SOBRE ACERO

hc

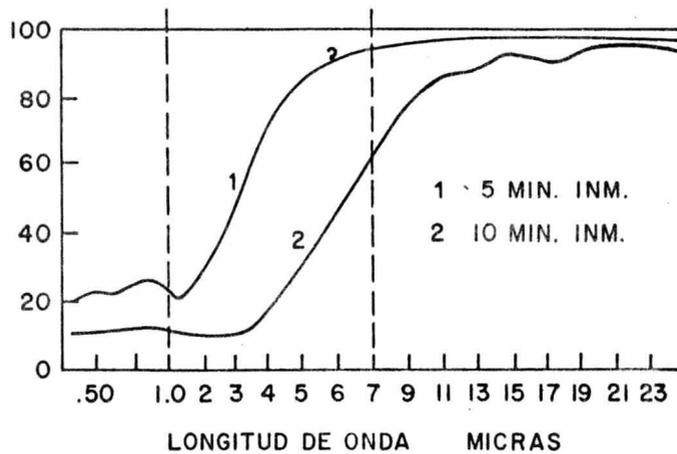


FIG. 1.4 REFLECTANCIA ESPECTRAL DE UN NEGRO

SELECTIVO SOBRE COBRE

hc

Close (6); éste consiste en un tratamiento por baño químico que contiene 16 onzas de hidróxido de sodio y 8 onzas de clorito de sodio por galón de agua. La composición del baño es similar a la descrita por Salam y Daniels (1958)(9).

En la tabla 1.2 , se indican los resultados obtenidos. Estos son un tanto irregulares, debido supuestamente a variaciones en las propiedades del sustrato metálico, variaciones en la temperatura de la solución y errores en la medición. Actualmente, las diferencias en las propiedades son ya bastante pequeñas.

TABLA 1.2 . Propiedades de absorción y de emisión de un negro selectivo sobre cobre a diferentes tiempos de tratamiento.

Tiempo de tratamiento (min)	α_s	ϵ_T
3	0.79	0.05
4	0.79	0.08
6	0.87	0.07
8	0.89	0.17
12	0.89	0.19
13	0.90	0.26

Se considera que el cobre, como metal base de un recubrimiento a elevadas temperaturas, es poco satisfactorio, porque el oxígeno de la atmósfera se difunde a través de la película de óxido y ataca la superficie de cobre pulido, haciendo el recubrimiento más grueso, con esto pierde mucho de su propiedad de selectividad.

En la figura 1.4 , pueden verse las propiedades espectrales del negro selectivo mencionado.

Hottel y Unger (7) obtuvieron excelentes resultados con la superficie selectiva de óxido de cobre sobre aluminio. Esta se forma rociando una solución acuosa de nitrato cúprico sobre aluminio pulido bajo condiciones controladas y después calentando el nitrato hasta tener una película de óxido cúprico.

Una buena superficie selectiva realizada por tratamiento químico, es la producida con placas de aluminio tratadas con solución de permanganato de potasio (KMnO_4), de concentración entre 5 y 20 g/l, con suficiente ácido sulfúrico adicionado para ajustar el pH de la solución entre 0.5 y 6. El color de la placa varía notablemente con el pH; se obtienen tintes negruzcos con soluciones más ácidas.

Las figuras 1.5 y 1.6 , son gráficas de los resultados de series experimentales.

Los aceros inoxidable pueden utilizarse también para placas selectivas, se oxidan a temperaturas entre 250 y 550°C y dan superficies extremadamente delgadas de óxidos coloreados.

La emisión en el IR está limitada a casi un 10 % . En la tabla 1.3 , se dan los resultados obtenidos.

Recubrimientos selectivos de radiación, propios para operar a altas temperaturas, son CuO y Co_3O_4 sobre níquel pulido, plata y platino (1). Estos recubrimientos tienen alta absorpti-

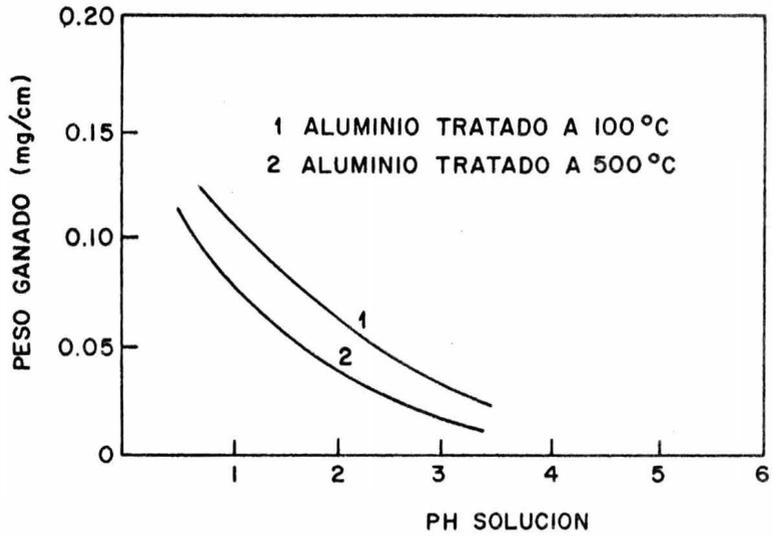


FIG. 1.5 PESO GANADO POR LAMINAS DE ALUMINIO TRATADAS CON SOL. $KMnO_4$

hc

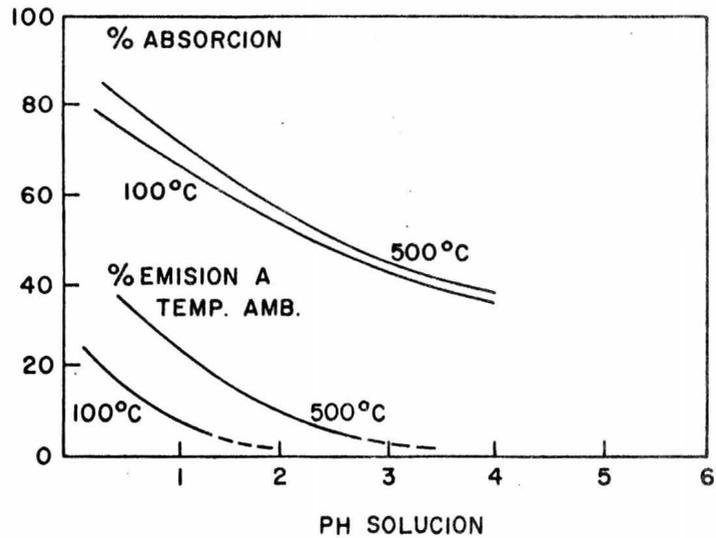


FIG. 1.6 ABSORCION Y EMISION DE RADIACION SOLAR POR LAMINAS DE ALUMINIO TRATADAS CON SOL. $KMnO_4$

hc

TABLA 1.3 . Propiedades de aceros inoxidables tratados a diferentes temperaturas durante 3 horas.

Temperatura (°C)	Acero con 16 % Cr		Acero con 1 % Cr, % Ni	
	% α	Color	% α	Color
Sin tratamiento.	45	Sin cambio	40	Sin cambio
300	52	Amarillo	48	Amarillo
400	60	Rojo	55	Naranja
500	70	Violeta	66	Violeta
600	75	Azul	70	Azul

vidad para la radiación solar y baja emisividad en el IR. Son estables a temperaturas elevadas.

Estas superficies se obtienen por electroplateado, dando capas de 10^{-5} a 10^{-4} cm de espesor. Estos espesores se determinan por la medición de la corriente eléctrica y el tiempo de electrodeposición, o bien, por pesada directa en una balanza analítica, antes y después del proceso.

Los resultados proporcionados por estas superficies se indica en la tabla 1.4 y en la figura 1.7 . La tabla 1.5 , presenta los resultados sobre la estabilidad de los recubrimientos.

Para altas temperaturas, los recubrimientos son limitados debido a los cambios químicos y físicos que se producen. El óxido de cobre sobre níquel es posiblemente satisfactorio a temperaturas cercanas a 500°C . El óxido de cobalto sobre platino

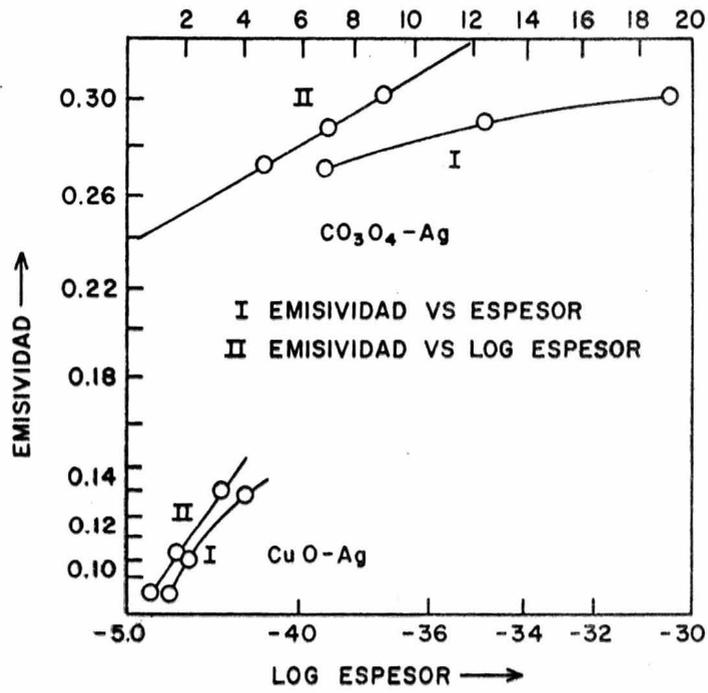


FIG. 1.7 DATOS DE EMISIVIDAD

hc

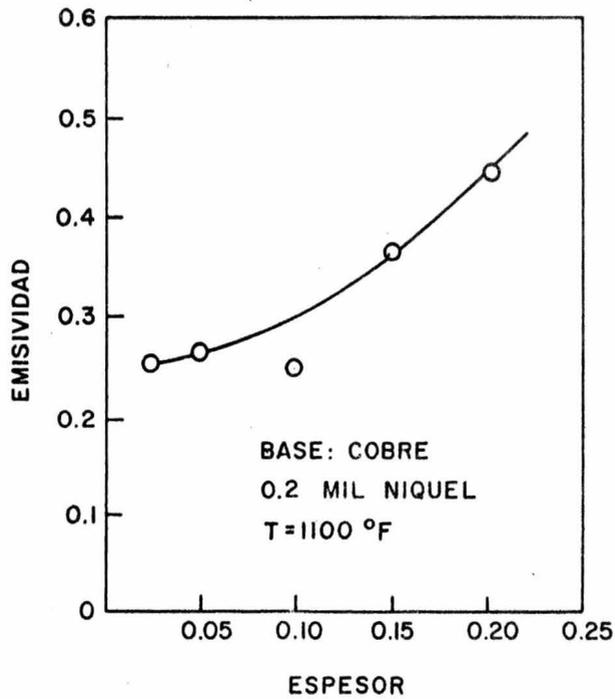


FIG. 1.8 EFECTO DEL ESPESOR SOBRE LA EMISIVIDAD DE UNA SUPERFICIE DE OXIDO DE COBALTO

hc

ofrece una superficie química y físicamente estable a 1 000°C.

TABLA 1.4 . Emisividades de recubrimientos selectivos a la radiación.

Espesor CuO	Espesor Co ₃ O ₄	Metal Base	Emisividad a 140°C
2.4x 10 ⁻⁵ cm		Ag	0.10
2.8		Ag	0.11
4.9		Ag	0.14
2.4		Ni	0.17
2.8		Ni	0.19
4.9		Ni	0.25
3.0		Pt	0.13
	6.8 x 10 ⁻⁵ cm	Ag	0.27
	12	Ag	0.29
	19	Ag	0.30

Las emisividades de las películas de óxido de cobalto fueron considerablemente mayores que las del óxido de cobre, pero parte de la diferencia es debida al hecho de que los recubrimientos de óxido de cobalto son más gruesos. La naturaleza de la superficie del metal base es extremadamente importante en la preservación de bajas emisividades.

Se han desarrollado dos buenos recubrimientos selectivos, investigados y preparados con miras a obtener recubrimientos que no sublimen a altas temperaturas (mayores que 1 000°) en

el alto vacío del espacio (2).

Las superficies experimentadas son: un depósito de óxido de cobalto y uno de Cr-Ni-Va , aplicados a cobre y níquel pulidos.

TABLA 1.5 . Estabilidad de recubrimientos selectivos en aire.

Recubrimiento	Espesor	Metal Base	T °C	Propiedades
CuO	3×10^{-5} cm	Ag	cerca 600	Ag cristaliza
"	"	"	" 800	Cu aliado con Ag.
CuO	3	Pt	600	Excelente
"	"	"	800	Cu aliado con Pt.
Co ₃ O ₄	6	Ag	600	Excelente re-
"	19	Ag	800	cubrimiento
"	"	"	900	pero la Ag cristaliza.
"	7	Pt	1000	Excelente.

Las emisividades de los recubrimientos de óxido de cobalto varían de 0.24 a 0.45 para espesores de óxido de 0.025 a 0.2 mil (Fig. 1.8). El espesor óptimo parece ser de 0.05 mil, al cual la emisividad es de 0.2³ a 1100°F.

Se observaron efectos importantes al variar la temperatura de las muestras de óxido de cobalto (Fig. 1.9). La emisividad aumenta con la temperatura hasta cerca de 800°F y decrece a una temperatura de 1100°F.



Estas variaciones pueden deberse a la sublimación de la muestra, también a que ciertos óxidos exhiben una disminución de la emisividad con el aumento de temperatura; otra explicación sería que la estructura molecular del óxido de cobalto puede ser alterada a temperaturas mayores de 800°F.

Para el recubrimiento de Cr-Ni-Va, la figura 1.10 , presenta el efecto de la temperatura sobre la emisividad de la superficie.

La estabilidad térmica del Cr-Ni-Va es mejor que la del óxido de cobalto; de acuerdo a esto, la superficie de Cr-Ni-Va se considera con buenas propiedades, como un recubrimiento selectivo a condiciones de temperatura de 1150°F en vacío.

Superficies selectivas hechas de polvos semiconductores, también han sido objeto de estudio (12). Se trata de sistemas simples y baratos, de un sólo componente con una muy baja emisividad en el IR.

El sistema propuesto está basado en las propiedades fundamentales de polvos aislantes. Está compuesto solamente de una capa de polvo semiconductor o aislante. A cortas longitudes de onda, el polvo absorbe energía. A grandes longitudes de onda, las partículas individuales absorben muy débilmente, pues el polvo no absorbe por disipar grandemente la luz incidente, por reflexiones múltiples. Si la capa es muy gruesa, nada de la luz pasa, toda es reflejada.

La baja emitancia de los semiconductores depende de la reflexión de las muchas superficies aisladas. Materiales monoató

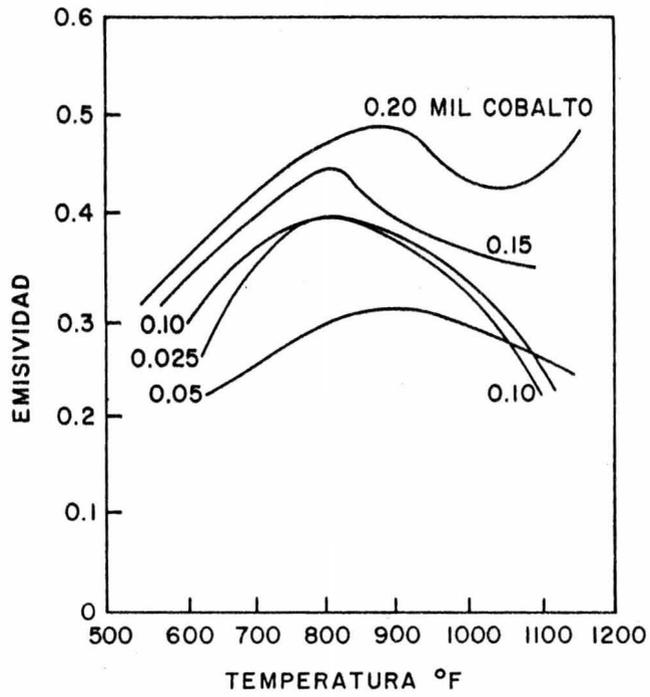


FIG. 1.9 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA EMISIVIDAD DE UNA SUPERFICIE DE OXIDO DE COBALTO

hc

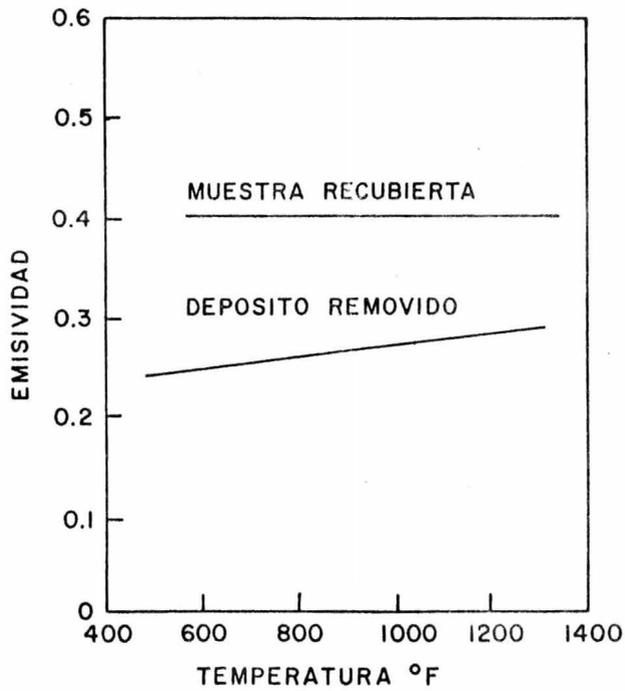


FIG. 1.10 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA EMISIVIDAD DE UNA SUPERFICIE DE CROMO-NIQUEL-VANADIO

hc

micos como el Si y Ge, tienen baja absorción de rejilla en comparación con otros materiales, ya que ellos carecen de iones positivos y negativos localizados para unirse a los campos de fotones. Esta ventaja es la base para esperar valores de emi-tancia en el IR del 1 % o menos. Estos valores pueden alcan-zarse solamente usando materiales muy puros, conteniendo pocos electrones libres.

La eficiencia de estas superficies puede verse afectada por los diferentes tamaños de partículas, la cantidad de impu-rezas, el recocido térmico y el uso de capas interiores.

De los estudios realizados, puede determinarse que el si-licón pulverizado tiene propiedades ópticas que son compara-bles o mejores que aquellas de los mejores materiales disponi-bles.

Haciendo breve referencia a las llamadas pinturas selecti-vas (12), puede decirse que son capas delgadas usadas para cu-brir una base metálica. Estas pinturas deben ser transparentes para longitudes de onda por encima de aproximadamente 2 micras.

Se sugiere que los materiales sean semiconductores.

Dunkle (1) experimentó con barnices conteniendo tintes or-gánicos en vez de pigmentos; los tintes se escogen por tener u-na baja absorción en el lejano IR y se han logrado con un gra-do moderado de selectividad.

Según investigaciones realizadas (8), es posible la elabo-ración de recubrimientos de interferencia con características ópticas elevadas. Su acción está basada en el efecto de inter-

ferencia en las películas delgadas. La aplicación de una o varias capas de recubrimiento en una superficie metálica pulida, provoca una fuerte reducción de la reflexión en la zona solar del espectro, mientras que en su parte IR, esta reflexión es menos importante como resultado de la transparencia de esos recubrimientos.

Como materiales para recubrimientos antirreflectantes, se eligen semiconductores o dieléctricos que posean las características ópticas deseadas.

El espesor óptimo de cada capa debe ser múltiplo de $\lambda/4$, donde λ , es la longitud de onda con máxima energía del espectro solar (6).

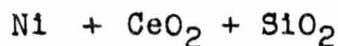
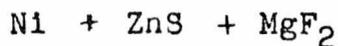
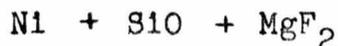
El método de evaporación al vacío que es utilizado para depositar estos recubrimientos, permite reproducirlos con precisión y aplicarlos prácticamente en todos los materiales base posibles.

Determinando el espesor de cada capa se puede ejercer una influencia determinante en las propiedades ópticas del recubrimiento completo, disminuyendo la reflexión hasta cero en las zonas de longitud de onda más cortas o más largas del espectro.

Los recubrimientos obtenidos están constituidos por dos o tres capas. Todas las capas están depositadas por evaporación al alto vacío. En el curso de la evaporación, se efectúa el control de la variación de las propiedades ópticas del recubrimiento y del espesor de cada capa.

Las experiencias demostraron que las mejores combinacio-

nes de tres capas de recubrimiento selectivo son las siguientes:



Con propiedades de:

$$\alpha = 0.9 - 0.91$$

$$\epsilon = 0.05$$

Se han encontrado serios problemas con la estabilidad de estas películas delgadas a causa de la degradación a altas temperaturas y con el elevado costo de su preparación.

Otro tipo de recubrimientos considerado, es el de los depósitos en el aislante transparente (vidrio), que es un elemento característico de los colectores planos.

El empleo de la selectividad del receptor da como ventaja una potencia útil más elevada que el uso de vidrios selectivos. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que la tecnología de obtención de superficies receptoras selectivas es mucho más complicada que la producción de vidrios selectivos.

Existen otros tipos de superficies que pueden utilizarse con buenos resultados en la absorción de la energía solar, se trata de superficies en las que haya múltiples reflexiones(1) (10) de la radiación incidente, para en esta forma obtener mayor absorción.

Estas superficies pueden realizarse por varios métodos:

- a) Corrugado de placas metálicas.
- b) Placas metálicas paralelas.
- c) Rayado o acanalado de placas de metal ásperas.
- d) Placas de aleación con estructura de partículas finas.

Superficies Corrugadas. Este método fué propuesto por Tabor (1957) (1). Con él se logran unas series de "V", tal, que un haz de luz incidente sufrirá más de una reflexión antes de salir de la "V" (Fig. 1.11).

Si un rayo entra a una "V" sufre n reflexiones (el número de reflexiones irá de acuerdo al ángulo de la "V" y al ángulo de incidencia del haz luminoso) y después sale, la intensidad de salida es r^n y la fracción absorbida será $(1 - r^n)$. La absorbancia efectiva es entonces:

$$\alpha = 1 - r^n = 1 - (1 - \alpha)^n$$

Para $\alpha \approx 0.8$ es innecesario tener más de dos reflexiones para obtener una alta absorbancia efectiva. Entonces puede hacerse la "V" en forma de arco gótico (Fig. 1.12), de tal forma que se aseguren dos y sólo dos reflexiones para un rayo a cualquier ángulo de incidencia.

Sistemas análogos de superficies corrugadas se proponen para aplicaciones a altas temperaturas, usando mallas de alambre refractario o materiales porosos. Las emitancias son un tanto altas para valores razonables de α .

Láminas de Metal Paralelas. (Fig. 1.13). Da un gran número de reflexiones sucesivas si el ángulo de la radiación es apro-

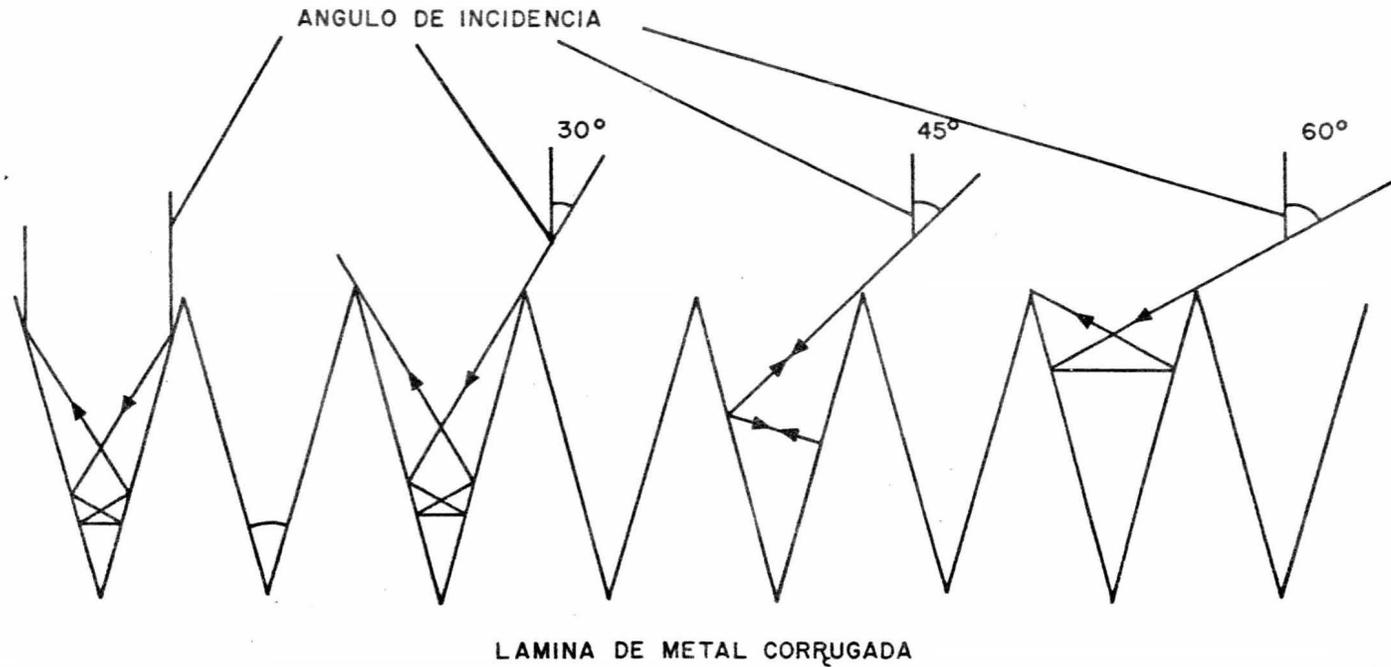
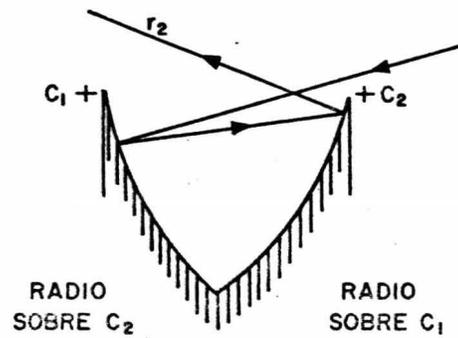


FIG. 1.11 ABSORCION DE RADIACION SOLAR POR SUCESIVAS REFLEXIONES SOBRE LAMINAS DE METAL CORRUGADAS



1.12 EN FORMA DE ARCO GOTICO
DOS REFLECCIONES PARA RAYOS A
TODOS LOS ANGULOS DE INCIDENCIA

piado.

Las láminas corrugadas o paralelas deben presentar una superficie pulida para causar así la mínima difusión posible.

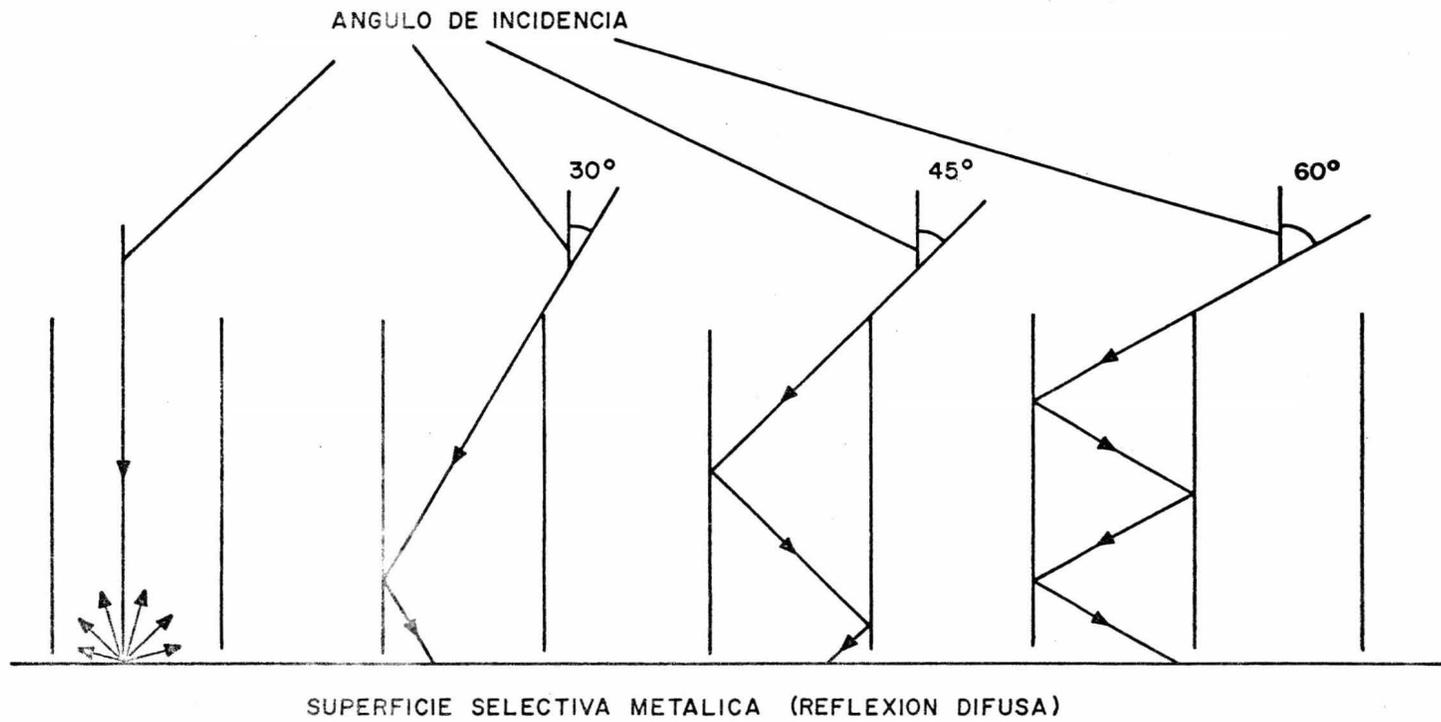
Las reflexiones múltiples pueden hacerse también sobre una superficie metálica rayada o acanalada. Los canales deben estar estrechamente espaciados y tan profundos como sea posible, esto aumenta apreciablemente la absorción, más o menos al triple.

Otra forma de aumentar la absorción es tratar láminas de metal con reactivos químicos, cuya acción corrosiva va dirigida hacia las partículas.

Este ataque químico tendrá efecto favorable cuando el producto bajo tratamiento esté constituido por finas partículas, más aún, si es una aleación ya que uno de los componentes está preferentemente disuelto comparado con otro. Así, ciertas aleaciones absorben radiación solar fuertemente después de la corrosión.

En el curso de la elaboración de los recubrimientos selectivos se examina la posibilidad de aumentar previamente las propiedades ópticas; esto puede hacerse combinando los tratamientos químicos con efectos de reflexión múltiple (1)(8)(10). En todos los casos debe tenerse un equilibrio, tal que la absorción final de radiación solar sea alta, mientras que la emisividad total permanezca lo suficientemente baja.

En el caso de láminas de metal corrugadas o paralelas, será suficiente en general, usar láminas con un factor de absor-



1.13 ABSORCION DE RADIACION SOLAR POR SUCESIVAS REFLECCIONES SOBRE

LAMINAS DE METAL PARALELAS

ción de sólo 50 % para la radiación solar, para tener láminas metálicas cubiertas con capas coloreadas, extremadamente delgadas, manteniendo buena reflexión especular así como una baja emisividad.

Con láminas acanaladas el problema es algo diferente, ya que el número de reflexiones realizadas es apreciablemente más pequeño. Cuando se usan por sí mismas, sin adicionar láminas reflectoras auxiliares, será recomendable usar recubrimientos más absorbentes.

2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2.1. MATERIALES Y TRATAMIENTOS SELECCIONADOS.

Para seleccionar los materiales que se iban a utilizar, así como los tratamientos a seguir con el fin de obtener las superficies deseadas, se tomaron en cuenta los siguientes puntos:

a) Las superficies obtenidas deberían tener las propiedades de:

$$\alpha \approx 0.9 \quad \text{y} \quad \xi \approx 0.1$$

b) La resistencia al medio ambiente de dichas superficies debería ser buena.

c) El costo de obtención de las superficies tendría que ser bajo.

d) Debería haber disponibilidad de los materiales y sustancias necesarios para obtener las superficies.

Selección de los Materiales Base.

En lo que se refiere a la selección de los materiales base, elegiremos materiales con emisividad baja, la absorptividad deseada se obtendrá con el recubrimiento que se deposite.

De acuerdo con el estudio hecho, se ha observado que los metales son materiales que tienen una emisividad bastante baja;

en la tabla 2.1 , se reportan valores de emisividad para aquellos metales en los que esta propiedad es muy baja.

TABLA 2.1 . Valores de emisividad para metales.

Metal	Emisividad	Temperatura ($^{\circ}$ K)
Acero Inoxidable	0.15 - 0.4	300
Acero Ordinario	0.1 - 0.15	300
Aluminio	0.05 - 0.07	300
Bismuto	0.048	300
Cromo pulido	0.08	300
Cobalto	0.013	800
Cobre	0.072	300
"	0.57	500
Estaño	0.043 - 0.06	300
Fierro	0.14	700
"	0.17	400
Mercurio	0.09	300
Níquel	0.045 - 0.11	300
"	0.07	500
Oro	0.018	300
Plata	0.02	500
Platino	0.036	300
"	0.054 - 0.073	500
Tungsteno	0.032	300
"	0.58	500

Tomando en cuenta los valores más bajos de emisividad, podría seleccionarse de la tabla los siguientes metales:

Plata, aluminio, bismuto, cobalto, cobre, níquel, platino, oro.

Como uno de los objetivos más importantes en este trabajo, es el de que el precio de obtención de las superficies sea bajo, se toma en cuenta para la selección, el precio y disponibilidad de los metales; como resultado de ello se eligió al aluminio y al cobre como materiales base de las superficies desarrolladas.

Se decidió trabajar con estos dos metales, debido también a que cada uno presenta ventajas en determinados aspectos sobre el otro. Así, aunque el cobre es más caro no presenta los problemas de corrosión que se presentan en el aluminio; por otra parte, con el aluminio se obtienen muy buenas propiedades en las superficies y puede trabajarse a temperaturas más elevadas de las que puede hacerse con el cobre, ya que éste es poco satisfactorio a temperaturas elevadas.

Selección de los Tratamientos.

Los métodos para obtener recubrimientos delgados se resumen en la tabla 2.2, en la misma se hace notar las ventajas y desventajas que presenta cada uno.

Los métodos que se estudiaron en este trabajo, son métodos que permiten controlar el espesor de la capa depositada; estos métodos son los de deposición química y electroquímica.

TABLA 2.2 . Métodos de Deposición Selectiva.

Método	Principio	Ventajas	Desventajas
Pintura negra.	Aplicación manual de una capa de pintura negra mate.	Sencillez de aplicación. Costo bajo.	Difícil control del espesor y la homogeneidad de la capa.
Pulverización.	Pulverización con pistola de finas gotas de líquido negro sobre una superficie caliente.	Facilidad de aplicación. Costo bajo.	Difícil de utilizar en superficies grandes, pues en este caso hay falta de homogeneidad en la capa.
Oxidación al horno.	Oxidación de un metal o de una capa de metal dando óxidos negros.	Facilidad de aplicación.	Problema en el tamaño del horno para superficies grandes. Necesidad de un control estricto de diferentes parámetros; tiempo, temperatura, atmósfera. Gasto grande de energía.
Deposición química.	Deposición de óxidos a partir de soluciones ácidas donde el metal base funciona como cátodo.	Facilidad de aplicación.	Control difícil espesor de la capa. Costo alto. Peligro y no muy amplia disponibilidad de productos utilizados.
Deposición electroquímica.	Deposición de óxidos a partir de soluciones electrolíticas en las cuales circule corriente, utilizando el metal base como cátodo.	Buen control del espesor de la capa. Procesos ya utilizados en la industria para protección y adorno de metales. Tiempos muy cortos de aplicación.	Necesidad de fuertes densidades de corriente. Precio, disponibilidad y peligro de algunos productos utilizados.

TRANSPORTES PUBLICOS
 SERIE kb 059434

CONSERVE SU BOLETO CON EL
 TIENE SEGURO DE VIAJERO

CUARENTA CENTAVOS

No se estudió la deposición de multicapas para provocar fenómenos de interferencia, ya que el costo de obtención es demasiado alto.

Dentro de las depósitos química y electroquímica, se buscó que las técnicas seleccionadas fueran aquellas en las que las sustancias necesarias fueran fáciles de conseguir y de precio bajo; así como también que el tratamiento a seguir no fuese muy complicado o requiriese de aparatos de los que no se disponía, para tener una probabilidad mayor de obtener resultados reproducibles.

Uno de los tratamientos que más se estudió en la realización de esta tesis, fué el depósito de óxido de manganeso sobre aluminio. Se hicieron varias experiencias para determinar las condiciones óptimas de concentración, pH y tiempo de reacción, para poder obtener una superficie selectiva con las características requeridas. Como no se disponía de un medio para determinar α y ϵ , las muestras obtenidas se enviaron al Centro de Investigaciones Agronómicas de las Antillas y de la Guayana; los resultados obtenidos se reportan en el capítulo 3.

Después de determinar, con ayuda de los resultados, las condiciones óptimas de operación, se siguió experimentando con este recubrimiento pero pretratando al aluminio en diversas formas.

Se trató también de obtener sulfuros de algunos metales sobre aluminio, depositando previamente una capa de acetato

del metal que se pretendía convertir en sulfuro; los resultados no fueron buenos, pues el recubrimiento no presentaba un aspecto uniforme y la adherencia al metal base no era buena.

Se experimentó también con sulfuro de cobre sobre cobre; en este recubrimiento no se siguió trabajando debido a que las superficies obtenidas presentaban un color gris en diferentes intensidades, pero no negro como era deseado.

Se trabajó también con Cromo negro, el cual se trató de depositar sobre aluminio y no se obtuvo resultado positivo, pero sí se obtuvo un buen recubrimiento sobre cobre.

Con respecto a superficies selectivas frías, se obtuvo óxido de calcio sobre aluminio y se trabajó también con anodización fuerte en el aluminio.

2.2. METODOS DE OBTENCION.

Oxido de Manganeso sobre Aluminio.

Para depositar óxido de manganeso (MnO_2) sobre aluminio, la técnica reportada (4)(10), consiste en un baño químico compuesto por una solución de permanganato de potasio $KMnO_4$, con una concentración de 5 - 20 g/l y un pH en el rango de 0.5 - 6; el aluminio se sumerge en el baño a la temperatura de ebullición durante 10 minutos; se saca la placa, se lava y seca, recociéndola después a 100 o a 500°C.

Al llevar a la práctica esta técnica, se encontró que, con sólo 10 minutos de reacción no se obtenía la capa de recubrimiento negro deseada. Por ello, con el fin de estudiar el efecto de los parámetros de obtención del recubrimiento en las propiedades del mismo, se comenzó a variar las condiciones de: tiempo de reacción, pH y concentración de la solución, manteniendo constantes la temperatura y el tiempo de recocido, como 100°C y media hora respectivamente.

Las muestras obtenidas en esta primera fase experimental, se enviaron al Centro de Investigaciones Agronómicas de las Antillas y de la Guyana en Guadalupe, para que fuesen medidas sus propiedades de amesividad y absorptividad. Las condiciones de obtención de estas muestras se resumen en la tabla 2.3.

De los resultados obtenidos en esta secuencia de pruebas (Fig. 3.1), se establecieron las condiciones de obtención del

TABLA 2.3 . Condiciones del tratamiento para depositar óxido de manganeso sobre aluminio.

Muestra	Conc.	pH	t _{reac}	Muestra	Conc.	pH	t _{reac}
1	5	0.9	24	23	11	0.9	6
2	20	0.92	24	24	11	0.8	6
3	20	0.7	24	25	20	1.0	6
4	15	1.0	24	26	20	0.9	6
5	15	0.7	24	27	20	0.75	6
6	11	0.82	8	28	20	0.7	6
7	10	0.71	24	29	15	0.7	6
8	11	0.99	8	30	15	0.72	6
9	11	0.8	8	31	15	0.8	6
10	11	0.7	8	32	15	0.4	6
11	20	0.85	8	33	11	0.88	20
12	20	1.0	8	34	11	0.7	20
13	20	0.7	8	35	10	0.82	20
14	20	0.75	8	36	11	0.85	20
15	15	1.0	8	37	11	0.8	20
16	15	0.88	8	38	10	0.85	20
17	15	0.8	8	39	11	0.7	20
18	15	0.7	8	40	10	0.78	20
19	11	0.55	6	41	10	0.8	20
20	15	0.9	6	42	20	0.7	20
21	15	1.0	6	43	10	0.85	3
22	11	1.0	6	44	10	0.9	3

TABLA 2.3 . (Continuación).

Muestra	Conc.	pH	t _{reac}	Muestra	Conc.	pH	t _{reac}
45	10	0.8	3	52	10	0.9	24
46	10	0.72	3	53	5	0.7	24
47	10	0.8	8	54	10	0.9	6
48	10	0.85	8	55	10	0.85	6
49	10	0.9	8	56	10	0.8	6
50	10	0.7	8	57	10	0.75	6
51	10	0.75	8				

Conc. - Concentración en g/l de KMnO_4

t_{reac} - Tiempo de reacción en horas.

recubrimiento; dichas condiciones son; un rango de concentración para el baño de 10 a 15 g/l de KMnO_4 , $\text{pH} \leq 1$ y tiempo de reacción de 3 a 6 horas.

Al tratar de obtener nuevamente superficies con estas condiciones, se encontró que el método no era fácilmente reproducible; debido a esto, se decidió proporcionar a la superficie de aluminio una capa porosa, por medio de anodización, en la cual el recubrimiento se adhiere más fácilmente.

Para anodizar el aluminio, se limpia previamente utilizando el siguiente método:

Las muestras de aluminio se pulen, se sumergen en tricloroetileno caliente durante 10 minutos, con el objeto de desengrasar la superficie; se llevan a una solución sulfocrómica a una temperatura de $60 - 70^\circ$ y se mantienen en ella por espacio de 20 minutos, posteriormente se sacan de la solución, se enjuagan y seca.

Una vez limpias las muestras, se procede a hacer la anodización. Se experimentó con diversas condiciones de anodización con el fin de encontrar cuales serían las más adecuadas para proveer a la superficie de una capa porosa de un espesor tal que pudiera obtenerse un buen recubrimiento al depositar el óxido de manganeso.

En la tabla 2.4 , se observan las condiciones de anodización utilizadas para una serie de pruebas.

El depósito de óxido de manganeso en estas muestras, se

TABLA 2.4 . Condiciones de Anodización de Aluminio.

Muestra	T (°C)	t (min)	V (volts)
1		2	
2		2.5	
3	20.5	3	12.9
4		3.5	
5		4	
6	21	5	13

hizo a partir de una solución con 10 g/l de KMnO_4 , $\text{pH} = 1$ y un tiempo de reacción de 6 horas, haciéndose el recocido a las condiciones de 100°C y media hora que se siguen manteniendo constantes.

El recubrimiento obtenido en las superficies con un tiempo de anodización mayor, era de un espesor más grande que en las de tiempo de anodización pequeño; sin embargo, estas últimas presentan muy buena adherencia del recubrimiento y el color sí es de un negro bastante deseable. Un espesor delgado de la capa de recubrimiento hace suponer una emisividad más baja, aunque no fué posible determinar las propiedades de estas superficies y nos basamos solamente en un estudio visual.

Ya que se obtuvo un buen recubrimiento con tiempos de anodización cortos, se decidió hacer otra secuencia de pruebas para determinar el tiempo de anodización mínimo necesario para obtener un buen recubrimiento. Esta secuencia se hizo con las

TABLA 2.5 . Condiciones de Anodización.

Muestra	T (°C)	t (min)
A0		0
A1	19	0.25
A2	19	0.5
A3	19	0.75
A4	19	1
A5	19	1.5
A6	19	2

condiciones que se reportan en la tabla 2.5 .

Se depositó el óxido de manganeso utilizando una concentración del baño de KMnO_4 de 15 g/l , pH = 1 y 3 horas como tiempo de reacción; las condiciones de recocido son ya conocidas.

De las superficies obtenidas en esta secuencia, las que presentan mejor aspecto son las A5 y A6; las otras muestras presentan un color rojizo. Con las condiciones de A5 y A6, posteriormente se hará un estudio de variación de los parámetros de deposición del recubrimiento, con el fin de optimizar todas las condiciones de obtención de la superficie selectiva.

Sulfuros de Níquel y Níquel-Plomo sobre Aluminio.

Sulfuro de Níquel sobre Aluminio . Se intentó obtenerlo depositando sobre aluminio anodizado una capa de acetato de

níquel, a partir de una solución acuosa que contiene 10 g/l de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente y después convertir el acetato a sulfuro con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 10 %. Se hizo la misma experiencia pero con la solución de acetato a una temperatura de 93° . También se trató de obtenerlo sustituyendo el $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ por Na_2S ; en este caso se forma una capa negra que no se adhiere a la superficie. Con ninguna de estas formas de tratamiento se obtuvo el recubrimiento deseado.

Sulfuro de Níquel-Plomo sobre Aluminio. En un primer experimento se trató aluminio anodizado con una solución de acetato de níquel y en seguida con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 10 %; posteriormente se llevó a una solución de acetato de plomo conteniendo 10 g/l y por último nuevamente a la solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 10 % sin obtenerse resultados positivos.

En un segundo intento, trató de obtenerse el recubrimiento sumergiendo el aluminio anodizado en una solución con la siguiente composición:

Acetato de Plomo	10 g/l
Acetato de Níquel	10 g/l

y después en una solución con 10 g/l de Na_2S . Después, se hizo este mismo tratamiento pero en forma inverse.

Debido a que con los anteriores tratamientos no se obtenían resultados positivos, se optó por hacer una serie de pruebas en las que se variaron todas las condiciones posibles. Se intentó, utilizando la solución de acetatos a temperatura am-

biente y después a 65 - 110°C. Para convertir a sulfuros, se emplearon tanto soluciones de Na₂S como de (NH₄)₂ a temperatura ambiente y a la de ebullición.

El resultado en todos los casos fué negativo.

Sulfuro de Cobre sobre Cobre.

La forma de obtener sulfuro de cobre sobre cobre reportada por Salam y Daniels (7), fué la que se utilizó en un principio. La técnica consiste en sumergir la placa de cobre en un baño que contiene 10 g/l de Na₂S a temperatura ambiente. Los resultados que se obtuvieron con este procedimiento no fueron buenos; sólo con tiempos muy largos en la reacción se obtuvo una superficie medianamente aceptable.

Como en todos los casos ya descritos, se empezó por hacer variaciones en la concentración de la solución utilizada, así como en el método de limpieza del cobre, que inicialmente sólo se hacía con tricloroetileno. El método con el que se pudo obtener superficies de cobre muy limpias, es el siguiente:

Se pule la superficie del cobre sumergiéndose después en tricloroetileno caliente por algunos minutos, se enjuaga y seca llevándose por un minuto aproximadamente a una solución que contiene:

HNO ₃	80 ml
H ₂ SO ₄	440 ml
HCl	2 ml
H ₂ O	480 ml

Las superficies obtenidas de esta forma, quedan pulidas y muy brillantes.

El sulfuro de cobre también trató de obtenerse sustituyendo el Na_2S por $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, pero tampoco se obtuvieron resultados favorables, pues el recubrimiento que se obtiene no presenta muy buena adherencia y es de color gris.

Cromo Negro sobre Cobre.

El recubrimiento de cromo negro es una mezcla de óxidos del cromo que se deposita sobre el metal base electrolíticamente a partir de una solución que contiene: trióxido de cromo, ácido acético, acetato de bario y agua.

En la deposición electroquímica, el cobre funciona en este caso como cátodo; se utilizó como ánodo al plomo. El voltaje de la corriente aplicada fué de 6V y se mantuvo constante a lo largo de todas las series de experimentos; la intensidad por el contrario, se sometió a variaciones así como el tiempo de deposición.

En la primera serie de experimentos, la composición en la solución utilizada fué de:

CrO_3	300 g
Acetato de Bario	1 g
Ac. Acético	162 ml
Agua	828 ml

TABLA 2.6 . Condiciones para deposición electrolítica de Cromo negro sobre Cobre.

Muestra	t (min)	T (°C)	i	I	V
1	5	40 - 45	7.5	330	3
2	15	40 - 45	7.5	330	2.8
3	10	40 - 45	4	220	3.2
4	11.5	40 - 45	5	225	3
5	15	40 - 45	7.5	330	3

t - Tiempo de deposición electrolítica (minutos).

T - Temperatura (°C).

i - Densidad de Corriente (Amp/dm²).

I - Corriente Total (mA).

V - Tensión entre los electrodos (Volts).

Las condiciones para una primera serie de muestras obtenidas se reportan en la tabla 2.6 .

Con estas muestras se procedió a hacer la determinación de las propiedades α y ϵ ; observándose en los valores obtenidos que la emisividad resultaba alta con respecto al valor deseado.

Se pensó que la emisividad alta se producía por un espesor grande de la capa de recubrimiento, por ello se preparó una serie de muestras para ver la variación que tiene la emisividad con respecto al tiempo de deposición. Las condiciones de obtención de estas muestras se observan en la tabla 2.7 .

TABLA 2.7 . Variación en el tiempo de deposición.

Muestra	t	T	i	I	V
6	5	40	7.5	330	3.1
7	4	43	7.5	330	3.1
8	3	43	7.5	330	3.2
9	2	43	7.5	330	3.55
10	1	43	4	220	3.2

Más tarde, se estudió la reproductibilidad del método, para lo cual se preparó una nueva solución electrolítica con la composición ya especificada. Al hacer la deposición sobre el cobre, la capa de recubrimiento obtenida no tenía el aspecto de cromo oxidado; por ello fué necesario cambiar la composición de la solución. La diferencia en el comportamiento con las dos soluciones parece ser debida a que el CrO_3 utilizado en la primera estaba fuera de especificaciones.

Después de algunas experiencias, la composición de la solución quedó como:

Trióxido de Cromo	250 g
Acetato de Bario	1 g
Agua	838 ml
Ac. Acético	162 ml

Con esta solución se elaboró una serie de muestras bajo diferentes condiciones de obtención (tiempo de deposición, densidad de corriente y temperatura). El análisis de las pro-

TABLA 2.8 . Condiciones de obtención de Cromo Negro sobre Co-
bre, sometiendo a variación cada una de ellas.

Muestra	i	I	t	T	V
C1	9	400	5	40	3.2
C2	9	400	10	40	3.1
C3	9	400	15	40	3.2
C4	9	400	20	40	3.1
C5	7	315	5	40	3.1
C6	7	315	10	40	3
C7	7	315	15	40	3
C8	7	315	20	40	3.2
C9	5	225	5	40	3
C10	5	225	10	40	3
C11	5	225	15	40	3
C12	5	225	20	40	2.95
C13	4	180	5	40	2.95
C14	4	180	10	40	2.95
C15	4	180	15	40	3
C16	4	180	20	40	2.9
C17	5	225	10	32	3
C18	5	225	10	35	3
C19	5	225	10	45	3

propiedades resultantes, permitirá definir qué método es el óptimo.

La determinación de las propiedades en la serie de muestras obtenidas en esta última fase (Tabla 2.8), no fué posible efectuarla por haberse presentado problemas en el equipo de medición que no pudieron resolverse hasta el presente, por ello esta determinación se deja para un estudio posterior.

Oxido de Calcio sobre Aluminio (Superficie Fría).

El aluminio se limpia, con el método descrito en la obtención de óxido de manganeso sobre aluminio, y se sumerge en una solución que contiene:

CaSO_4	10 g/l de agua
CaO	10 g/l de agua

a una temperatura de 90 - 100°C durante una hora.

Aluminio fuertemente anodizado (Superficie Fría).

Después de limpiar el aluminio, se anodizó con las siguientes condiciones:

T	- 20°C
t	- 30 min
V	- 12.9 volts

usando como electrolito una solución con 10 g de H_2SO_4 por litro de agua.

Después de anodizar el aluminio, se mantuvo durante dos horas en agua a punto de ebullición.

Una vez obtenidos los recubrimientos selectivos, es necesario determinar sus propiedades ópticas, para saber de acuerdo a ellas si es posible su utilización práctica.

Conjuntamente con la obtención de las superficies selectivas, se desarrolló un método de medición por medio del cual pueden determinarse la absorptividad y la emisividad de dichas superficies. Este método se describe en la siguiente sección.

2.3. DETERMINACION DE α Y ϵ .

Modelo Matemático.

La eficiencia de la superficie de un receptor depende de la absorbancia solar, de la emitancia hemisférica y de la relación de concentración; es por ello que es necesario determinar las propiedades de absorbancia y emitancia de las superficies que se desarrollaron.

La emitancia total de una superficie real, se define como la relación de la radiación térmica emitida totalmente por la superficie con respecto a la de un cuerpo negro de la misma área y a la misma temperatura; esta emitancia puede ser normal si la comparación con el cuerpo negro se hace en un ángulo sólido pequeño o hemisférica si la radiación es comparada en el ángulo sólido de 2π .

La emitancia hemisférica es más difícil de medir que la emitancia normal, debido a que los detectores están diseñados para radiación colimada; por eso, generalmente, los datos que se encuentran reportados son valores que se refieren a la emitancia normal. Para el caso de los metales pulidos, la emitancia hemisférica total fácilmente puede llegar a ser mayor en un 20 % a la emitancia normal.

Para determinar las propiedades de absorptividad α y emisividad ϵ en las superficies obtenidas en este estudio, se utilizan los modelos de α y ϵ que se obtienen al determinar el

gradiente de calentamiento y de enfriamiento cuando la superficie recibe o emite radiación.

Durante el enfriamiento, la pérdida de energía con el tiempo, dQ/dt , está dado por:

$$\frac{dQ}{dt} = - M C_p \frac{dT_1}{dt} \quad (1)$$

En donde el significado de cada uno de los términos es:

M - Masa de la muestra

C_p - Capacidad calorífica del metal base.

$dT_1/dt = \dot{T}_1$ - Variación de la temperatura con respecto al tiempo durante el enfriamiento.

Al mismo tiempo, la pérdida de energía con el tiempo, en el enfriamiento es igual a:

$$\frac{dQ}{dt} = A_0 \sigma \epsilon_{AP} (T_1^4 - T_2^4) + P_{cond} + P_{conv} \quad (2)$$

Donde:

T_1 y T_2 Temperaturas de la superficie y los alrededores.

A_0 = Area total de la muestra.

σ = Constante de Stefan-Boltzmann.

ϵ_{AP} = Coeficiente de emisividad aparente de la superficie tomando en cuenta las contribuciones de conducción y convección.

P_{cond} = Pérdidas de calor por conducción

P_{conv} = Pérdidas de calor por convección.

De las dos ecuaciones anteriores, podemos obtener una expresión para la emisividad aparente:

$$\epsilon_{AP} = - \frac{M C_p \dot{T}_1}{A_0 \sigma (T_1^4 - T_2^4)} - \frac{P_{cond} + P_{conv}}{A_0 \sigma (T_1^4 - T_2^4)} \quad (3)$$

Si suponemos que la emisividad por radiación de la superficie es:

$$\epsilon_1 = - \frac{M C_p \dot{T}_1}{A_0 \sigma (T_1^4 - T_2^4)} \quad (4)$$

Entonces la contribución al fenómeno de enfriamiento de la convección y de la conducción gaseosa en términos de la emisividad será:

$$\epsilon_2 = \frac{-(P_{cond} + P_{conv})}{A_0 \sigma (T_1 - T_2)} \quad (5)$$

y

$$\epsilon_{AP} = \epsilon_1 + \epsilon_2$$

Las pérdidas por conducción gaseosa y por convección disminuyen a presiones bajas, por lo tanto ϵ_2 es función de la presión.

$$\epsilon_2 = f(P)$$

a $P < 10^{-3}$

$$f(P) = 0$$

$$\epsilon_2 = 0$$

y

$$\epsilon_{AP} = \epsilon_1 = - \frac{M C_p \dot{T}_1}{A_0 \sigma (T_1^4 - T_2^4)} \quad (7)$$

En la figura 2.1 , se muestra el comportamiento de con la presión.

Durante el calentamiento, la energía captada será igual a la cantidad de energía que recibe la superficie menos la que emite al mismo tiempo, es decir:

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha H A - \epsilon_{AP} A_0 \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (8)$$

Con:

α = Coeficiente de absorptividad de la superficie.

H = Cantidad de radiación que se tiene.

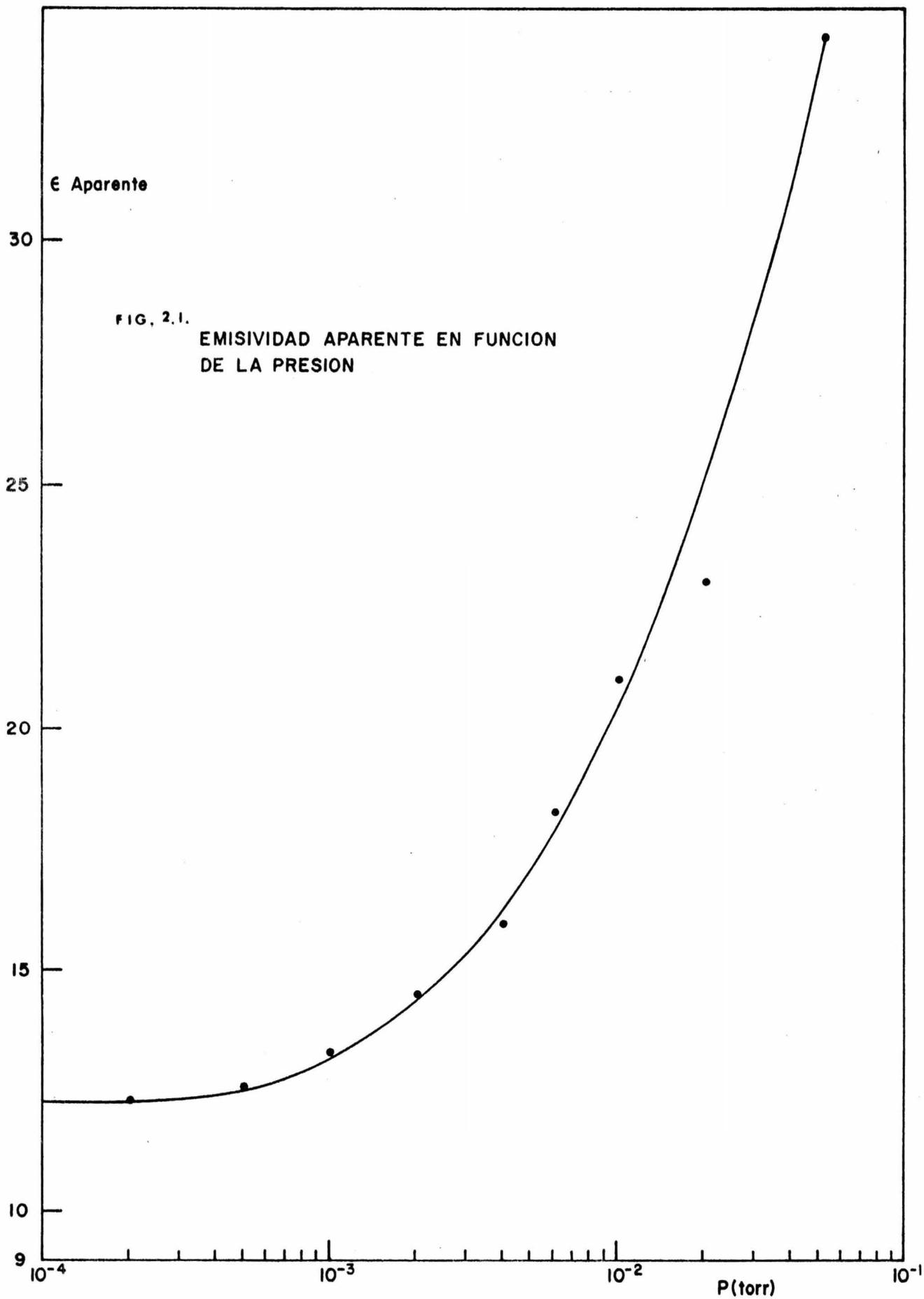
A = Area de la superficie que recibe energía.

La variación de energía involucrada durante el calentamiento es también igual a:

$$\frac{dQ}{dt} = M C_p \frac{dT_2}{dt} \quad (9)$$

En donde $dT_2/dt = \dot{T}_2$ es la variación de la temperatura con respecto al tiempo durante el calentamiento.

De las ecuaciones para la emisividad aparente tenemos a $P < 10^{-3}$:



$$\epsilon_{AP} A_0 \sigma (T_1^4 - T_2^4) = - M C_p \dot{T}_1$$

Sustituyendo este valor en la ecuación (8) y combinando con la (9), obtenemos:

$$M C_p \dot{T}_2 = \alpha HA + M C_p \dot{T}_1 \quad (10)$$

De aquí el valor de la absorptividad queda:

$$\alpha = \frac{M C_p (\dot{T}_2 - \dot{T}_1)}{HA} \quad (11)$$

Método Experimental.

Para determinar experimentalmente α y ϵ en las superficies que se elaboraron, se utilizó un aparato desarrollado en el Centro de Investigación de Materiales. (Fotos 1 y 2).

El principio en que se basa el aparato, consiste en la medida de los gradientes dT/dt durante el calentamiento y el enfriamiento de muestras iluminadas por una fuente de radiación cuyo espectro sea tan parecido al del sol como sea posible.

La muestra se coloca dentro de un recipiente negro que se mantiene a temperatura constante. Este recipiente lo constituye una caja de cobre con las paredes interiores pintadas de negro, tiene un orificio que permite el paso de la radiación hacia la muestra (Fig.2.2).

Para que la temperatura del recipiente permanezca cons-

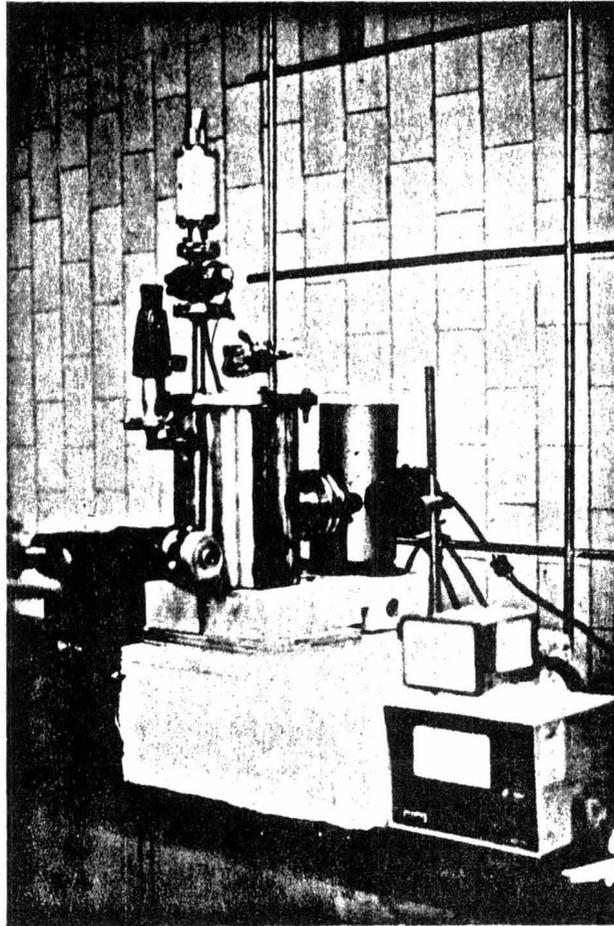


FOTO 1

APARATO DE MEDICION Y LAMPARA DE XENON.

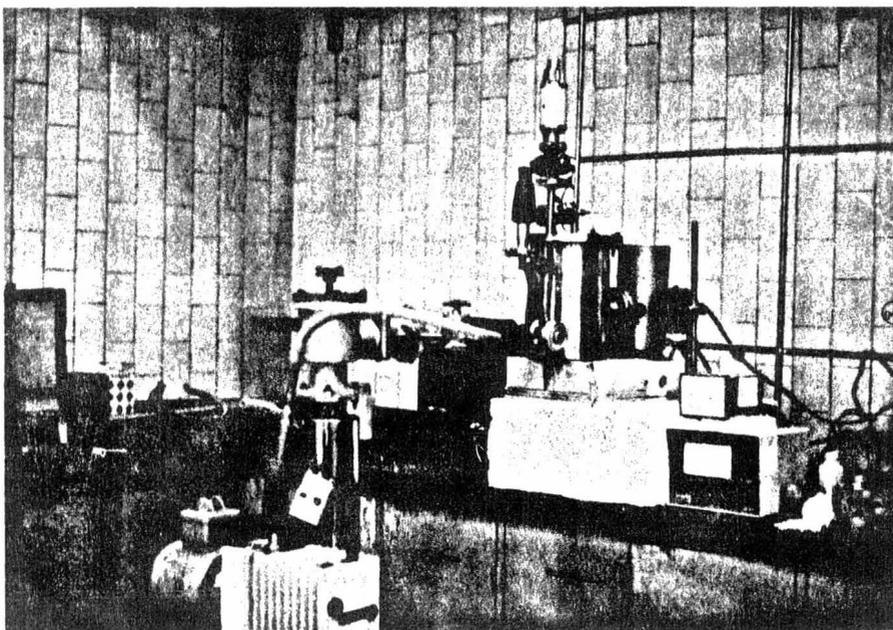


FOTO 2

EQUIPO UTILIZADO PARA MEDIR dT/dt

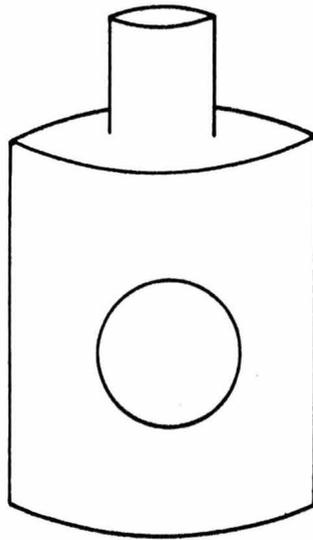


FIG. 2.2 RECIPIENTE DE COBRE, EN EL INTERIOR SE COLOCA LA MUESTRA.
POR EL ORIFICIO PENETRA LA RADIACION

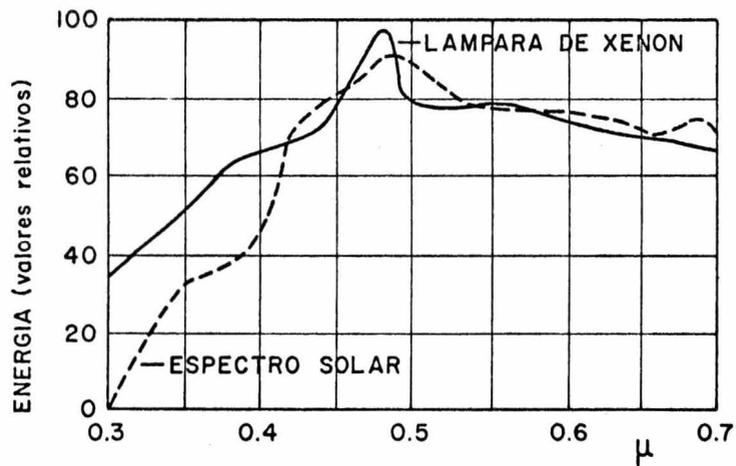


FIG. 2.3 COMPARACION DE LOS ESPECTROS DE LA LAMPARA DE
XENON Y SOLAR

tante, se pone éste en contacto con un tanque lleno de un líquido que se mantiene a temperatura constante.

Con el fin de eliminar las contribuciones de la convección y la conducción gaseosa, las medidas se hacen en un vacío del orden de 10^{-3} mm Hg .

La caja de cobre unida al tanque se coloca dentro de un tubo que tiene en el extremo inferior, frente al orificio de la caja de cobre, una ventana de cuarzo que admite la radiación; esta radiación es proporcionada por una lámpara de Xenón OSRAM X BO de 150 W con arco corto.

Según se puede observar en la comparación de los espectros de radiación solar y de la radiación de la lámpara de Xenón (Fig. 2.3), puede utilizarse esta lámpara como una buena aproximación de la radiación del sol.

Para determinar las propiedades de una superficie, se requiere de una muestra de ésta, en forma circular, con un diámetro aproximado de 1.6 cm y que tenga tres orificios muy pequeños en la periferia a 120° uno de otro; de los cuales, uno sirve para suspender la muestra, lo que se hace por medio de un hilo de nylon, y los otros dos para colocar en contacto eléctrico los termopares que se llevan al detector para medir la temperatura de la muestra.

La determinación se hace en la siguiente forma:

Una vez que se ha colocado la muestra en el interior del recipiente (Fig. 2.4), se monta el dispositivo como se muestra en la figura 2.5 y se hace vacío dentro del aparato;



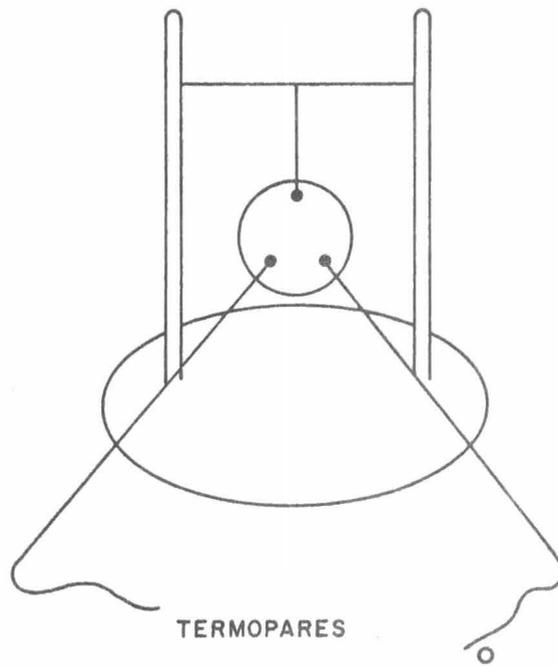


FIG. 2.4 DISPOSICION DE LA MUESTRA EN EL INTERIOR DE LA CAJA DE
COBRE

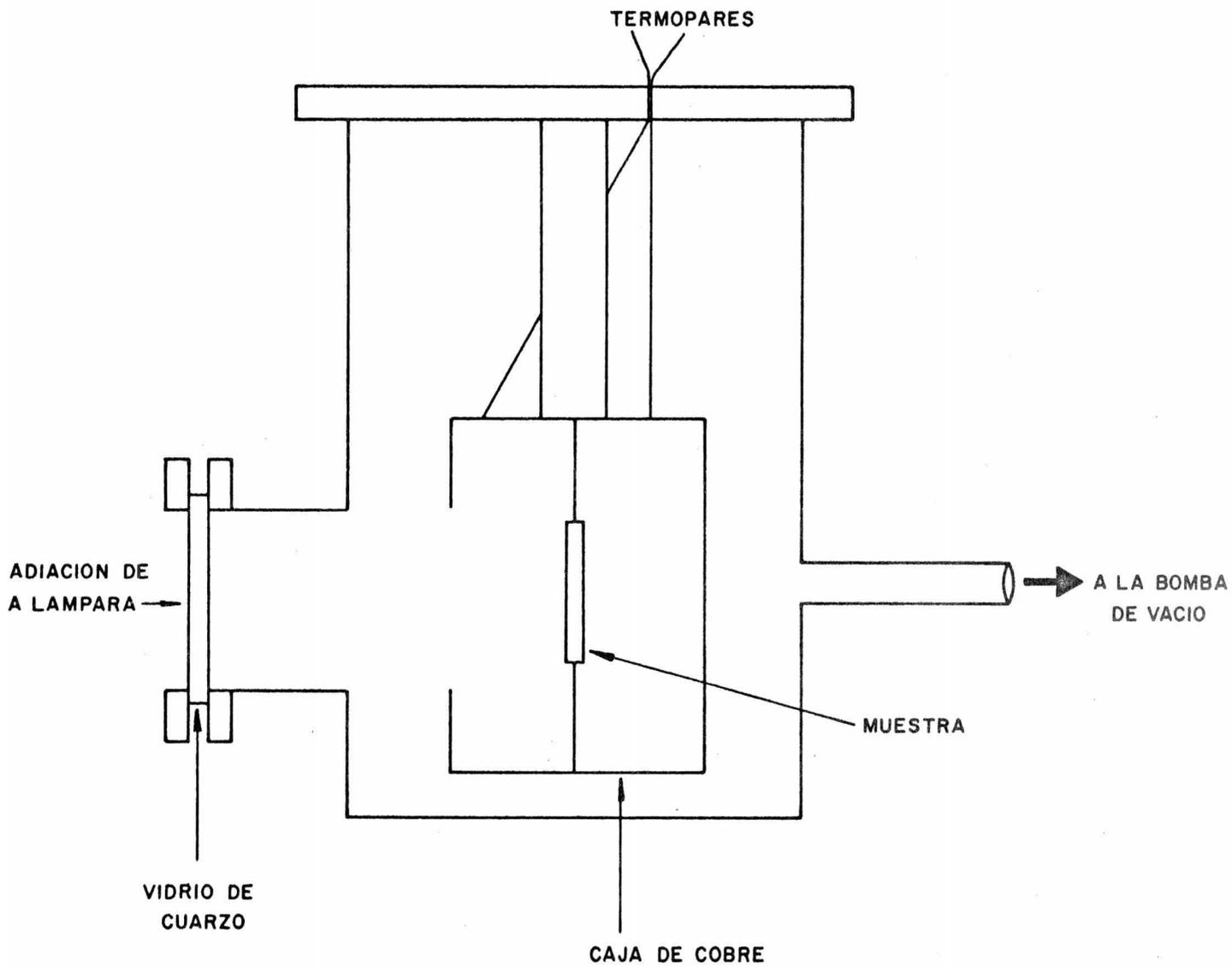


FIG. 2,5 ESQUEMA DEL APARATO.

cuando se tiene el vacío deseado, se envía la radiación de la lámpara de Xenón a la superficie de la muestra y se mide la variación de la temperatura de la misma. La temperatura de de termina a partir de la fem registrada por el potenciómetro que es el detector al que llegan los termopares que están en contacto con la muestra. Después de un tiempo, se elimina la radiación y se determina la variación de la temperatura con respecto al tiempo cuando la muestra se está enfriando.

Estas variaciones se presentan gráficamente en las figuras 2.6 y 2.7 . De la pendiente de las curvas, obtenemos el valor del gradiente dT/dt durante el calentamiento y durante el enfriamiento respectivamente.

Con los valores de los gradientes de calentamiento y enfriamiento con respecto al tiempo, \dot{T}_2 y \dot{T}_1 , se puede calcular fácilmente los valores de ϵ y α con los modelos dados por las ecuaciones (7) y (11) respectivamente, ya que los otros parámetros pueden determinarse fácilmente, siendo el valor de la temperatura de los alrededores (T_2) dada por la temperatura del recipiente de cobre.

La medida de la potencia H de la lámpara, se hizo sustituyendo la muestra selectiva por un cuerpo negro; suponiendo un valor de $\alpha = 1$, se obtiene el valor de H de la ecuación (12).

Para mantener la temperatura del recipiente constante, se utilizó en los experimentos iniciales nitrógeno líquido dentro del tanque. El resultado no fué positivo; debido a que

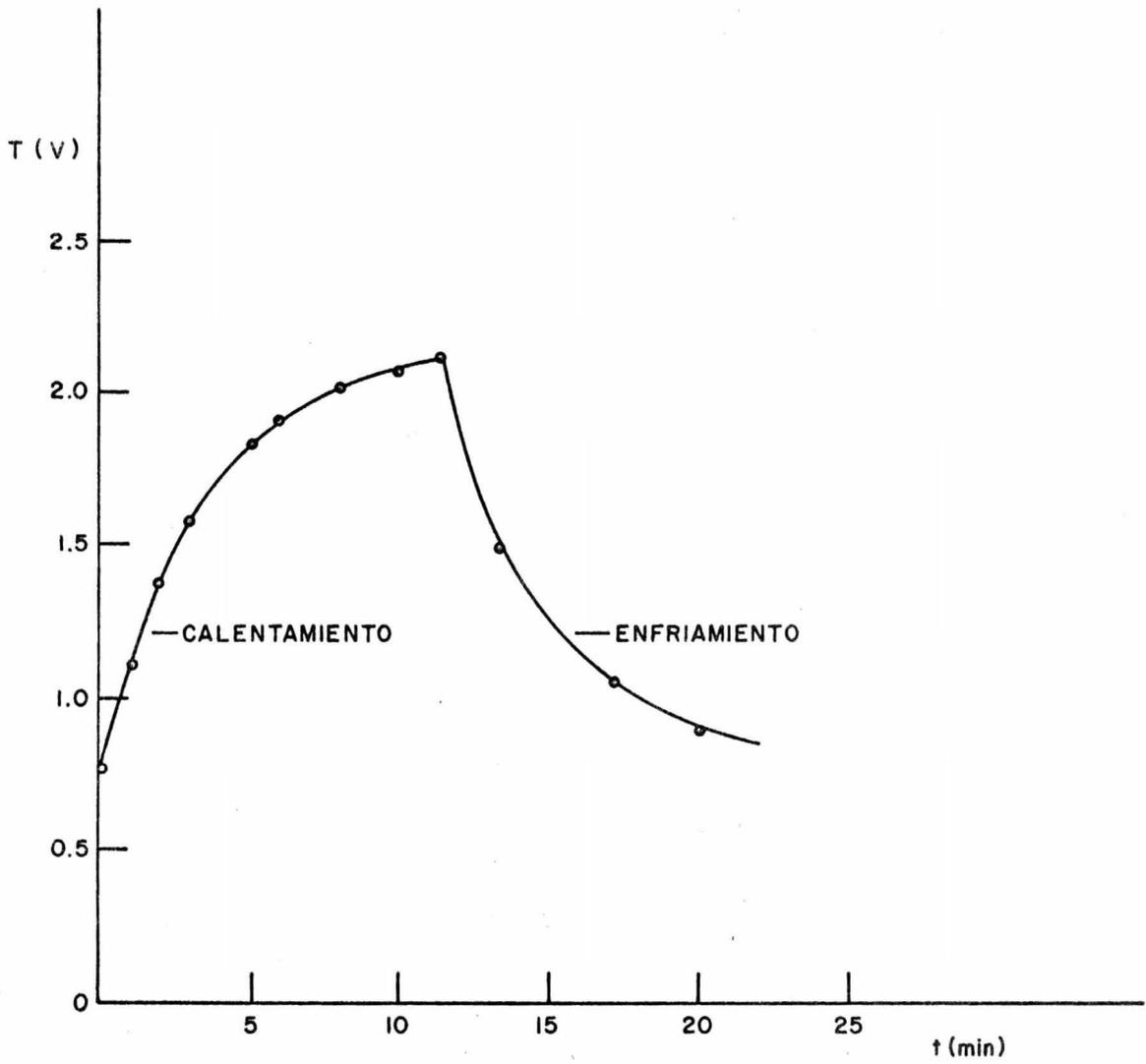


FIG. 2.6 VARIACION DE LA TEMPERATURA CON EL TIEMPO DURANTE EL CALENTAMIENTO Y EL ENFRIAMIENTO DEL CUERPO NEGRO

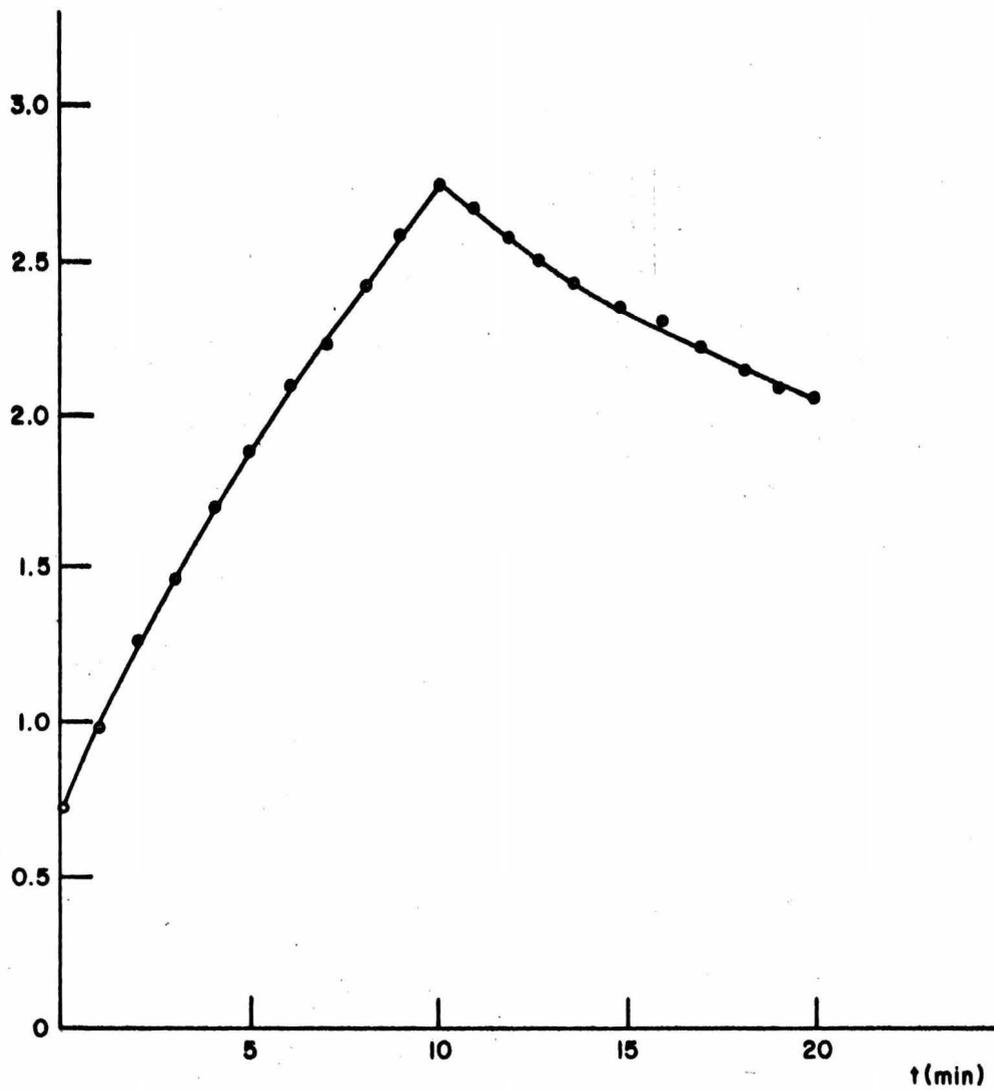


FIG. 2.7 VARIACION DE LA TEMPERATURA CON EL TIEMPO DURANTE EL CALENTAMIENTO Y EL ENFRIAMIENTO DE UNA MUESTRA

las pérdidas por radiación de la muestra eran demasiado altas para ser compensadas por el calentamiento debido a la radiación emitida por la lámpara de Xenón.

Se llegó a esta conclusión después de analizar las razones por las cuales la temperatura de la muestra no se elevaba; se encontró que, teniendo muestras con las siguientes características:

Muestra	Masa	Cp
Aluminio	0.445 g	0.217
Cobre	2.2 g	0.0912

la radiación de la fuente podía producir variación de temperatura con valor aproximado de:

En el Aluminio 9 °/min

En el Cobre 5 °/min

Partiendo de la ecuación (7), en forma diferencial tenemos:

$$M \text{ Cp } dT/dt = \epsilon_{AP} \sigma A_0 (T_1^4 - T_2^4)$$

De ahí que la variación de la temperatura con el tiempo durante el enfriamiento sea:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\epsilon_{AP} \sigma A_0 (T_1^4 - T_2^4)}{M \text{ Cp}}$$

Considerando que la muestra se encuentra a una temperatura igual a 20°C y que la temperatura de la caja de cobre debido al nitrógeno es inferior o igual a -100°C , tendremos:

$$\text{Para Aluminio} \quad dT/dt = 26 \epsilon_{AP} \text{ }^{\circ}/\text{min}$$

$$\text{Para Cobre} \quad dT/dt = 16.5 \epsilon_{AP} \text{ }^{\circ}/\text{min}$$

Puede verse entonces, que para que la muestra pudiera calentarse con la radiación de que se dispone, debería tener una emisividad del orden de 0.1. No podemos entonces, en esas condiciones determinar muestras que tengan emisividades mayores a ese valor.

Utilizando hielo en lugar de nitrógeno líquido, tenemos las condiciones:

$$T_1 = 20^{\circ}\text{C}$$

$$T_2 = 0^{\circ}\text{C}$$

La variación es en este caso:

$$\text{Para Aluminio} \quad dT/dt = 7.4 \epsilon_{AP} \text{ }^{\circ}/\text{min}$$

$$\text{Para Cobre} \quad dT/dt = 4.7 \epsilon_{AP} \text{ }^{\circ}/\text{min}$$

Con estos valores podemos determinar muestras que tengan emisividad hasta de 0.5.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo, se reportan los resultados que pudieron obtenerse, ya que en el desarrollo experimental se presentaron algunos problemas, por lo que no se pudo hacer el estudio comparativo basado en los valores de las propiedades obtenidas experimentalmente, que estaba programado.

En primer lugar, se presenta un resumen de las técnicas para depositar revestimientos selectivos que se desarrollaron experimentalmente, así como los problemas encontrados y resultados obtenidos. Dicho resumen se encuentra en la tabla 3.1.

Como se explica en la sección 2.2 del primer estudio que se hizo acerca de la obtención de óxido de manganeso sobre aluminio, se obtuvo una serie de muestras que se enviaron a Guadalupe. Las propiedades de cada una de estas muestras se reportan en la tabla 3.2 .

Según puede observarse en la tabla 3.1, de las superficies obtenidas, son el aluminio recubierto con óxido de manganeso y el cromo negro depositado sobre cobre las que presentan propiedades selectiva; por ello se decidió hacer un estudio de optimización en estas dos superficies.

Sólo fué posible hacer dicho estudio para el cromo negro

TABLA 3.1 . Técnicas estudiadas, problemas y resultados encontrados.

Técnica	Metal base	Tipo de superficie	Utilizada o no y las causas.	Problemas encontrados	Resultados
Anodización y posterior deposición química de mezcla de acetatos de Co-Ni-Pb. Sulfuración con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ o Na_2S .	Aluminio	Caliente	Sí. Sin utilizar acetato de cobalto que no se encontró y es éste el que da mejores resultados.	Deposición muy irregular, ataca en el metal base, espesor muy grande de la capa.	Capa negra muy irregular.
Depósito de cobre o cobalto a partir de una mezcla de: $\text{CuCN} + \text{NaCN} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 3 - 15 mA/cm ² ó $\text{CoSO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$ 50 mA/cm ² y oxidación posterior con KOH 3 Amp/dm ²	Aluminio	Caliente	No. Por el peligro y precio de los productos necesarios, además la densidad de corriente utilizada es muy grande.		
Depósito de hierro con percloruro de hierro y Ac. clorhídrico y oxidación.	Aluminio	Caliente	No. Debido a que no fué posible encontrar percloruro de hierro.		

TABLA 3.1 . (Continuación)

Depósito de níquel a partir de $\text{NiCl} + \text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ y deposición de cromo negro.	Aluminio o cobre.	Caliente	No.El precio del cloruro de níquel es muy alto.		
Depósito de zinc a partir de $\text{NaOH} + \text{ZnO}_2 + \text{NaCN} + \text{CuCN}$ Deposición posterior de cromo negro.	Aluminio	Caliente	No.Debido al peligro y precio de los productos.		
Fotohalogenuro de amonio a partir de AgNO_3 luz y revelador	Aluminio	Caliente	No.El precio de los productos es muy alto.		
Deposición electrolítica de níquel a partir de una solución de cianuros y utilizando ánodos de níquel	Aluminio o cobre.	Caliente	Sí. Pero utilizan do ánodos de acero inoxidable.	No es posible encontrar todos los productos necesarios.	Capa gris.
Deposición química de sulfuro de cobre con solución de Na_2S .	Cobre	Caliente	Sí.	Tiempo de deposición muy largo (90 hs).	Capa gris.

TABLA 3.1 . (Continuación)

Anodización y posterior depósito de óxido de manganeso a partir de una solución de $KMnO_4$.	Aluminio	Caliente	Sí.	Se necesita anodizar para lograr una buena adherencia de la capa y tener resultados reproducibles.	Capa negra con propiedades selectivas.
Deposición electroquímica a partir de una solución de Ac. crómico y Ac. acético con una densidad de corriente de 4 a 9 Amp/dm ² .	Cobre	Caliente	Sí.	Problemas al cambiar la solución.	Capa negra con: $\alpha \approx 90$ $\epsilon \approx 10$
Deposición química con solución de $CaSO_4 + CaO$.	Aluminio	Fría	Sí.	Pobre adherencia.	Capa blanca sobre aluminio de alto poder reflectante.
Anodización fuerte.	Aluminio	Fría	Sí.	Necesidad de una capa del orden de 10 micras.	Superficie con gran poder reflectante.

TABLA 3.2 . Datos de Absortividad y Emisividad para la serie de muestra elaborada con las condiciones de la tabla 2.3.

Muestra	α	ϵ	Muestra	α	ϵ
2	0.8609	0.334	24	0.8928	0.3648
3	0.8803	0.565	25	0.8508	0.0414
4	0.887	0.3032	26	0.8668	0.0953
5	0.8803	0.4649	27	0.8769	0.1338
6	0.8080	0.5342	28	0.8878	0.6343
7	0.8937	0.8268	29	0.8828	0.18
8	0.8609	0.18	30	0.8752	0.3802
9	0.9012	0.3725	31	0.8676	0.3109
10	0.9138	0.642	32	0.9021	0.5573
11	0.8819	0.3725	33	0.8676	0.3417
12	0.8752	0.3571	34	0.8954	0.4495
13	0.8819	0.411	35	0.8819	0.4187
14	0.8878	0.3571	36	0.8954	0.5188
15	0.8752	0.2955	37	0.8970	0.411
16	0.8727	0.3417	38	0.8970	0.5881
17	0.8786	0.2878	39	0.8844	0.4418
18	0.8844	0.3879	40	0.8970	0.5573
19	0.9021	0.411	41	0.8912	0.5265
20	0.8786	0.3417	42	0.8844	0.4418
21	0.8668	0.0953	43	0.8912	0.411
22	0.8727	0.1415	44	0.8618	0.3263
23	0.8828	0.18	45	0.8954	0.2647

TABLA 3.2 . (Continuación).

Muestra	α	ϵ	Muestra	α	ϵ
46	0.8752	0.2262	52	0.8945	0.5342
47	0.8886	0.3032	53	0.9113	0.4418
48	0.8752	0.4341	54	0.9091	0.4418
49	0.8819	0.3802	55	0.8945	0.7036
50	0.8819	0.3802	56	0.8483	0.4418
51	0.9029	0.5881	57	0.9222	0.5958

sobre cobre, debido a que surgieron problemas con el aparato de medida, no pudo hacerse el mismo estudio en el aluminio.

Del estudio de los primeros datos de las propiedades del recubrimiento de óxido de manganeso sobre aluminio, se encontró que la absorptividad no tiene una gran variación con respecto a los parámetros de pH, concentración y tiempo de reacción; en cambio, estos parámetros sí tienen un efecto significativo en la emisividad, el cual se muestra en la figura 3.1.

De las superficies obtenidas de este mismo recubrimiento sobre aluminio anodizado, sólo se hizo un análisis visual y parece ser que los tiempos de anodización más adecuados son de 1.5 - 2 minutos; a tiempos menores de anodización se producen superficies con una capa de recubrimiento que no parece tener buenas propiedades y con tiempos más largos de anodización, el valor de la emisividad puede aumentar debido al espesor mayor del recubrimiento.

En la optimización hecha para el cobre revestido con cromo negro, los parámetros estudiados son: tiempo de deposición, densidad de corriente y adherencia de la capa.

Tiempo de Deposición. Para una misma densidad de corriente, la emisividad aumenta con el tiempo de deposición como puede observarse en la figura 3.2.

La absorptividad permanece casi constante a partir de valores en el tiempo de deposición de 5 minutos; a tiempos menores a 5 minutos, disminuye rápidamente. Así, según se puede ob

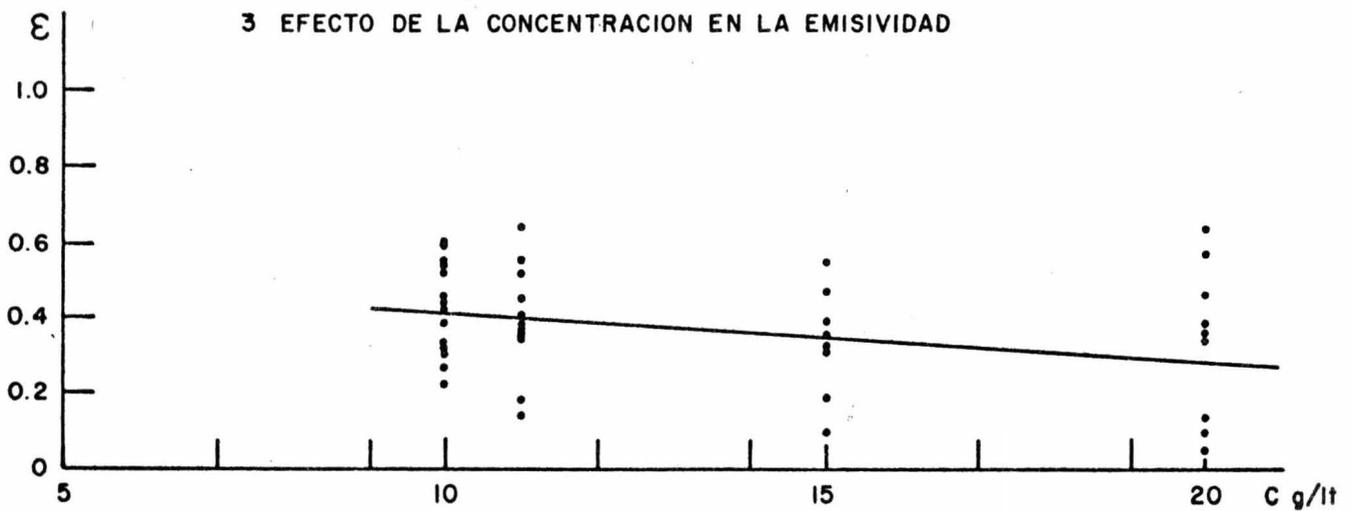
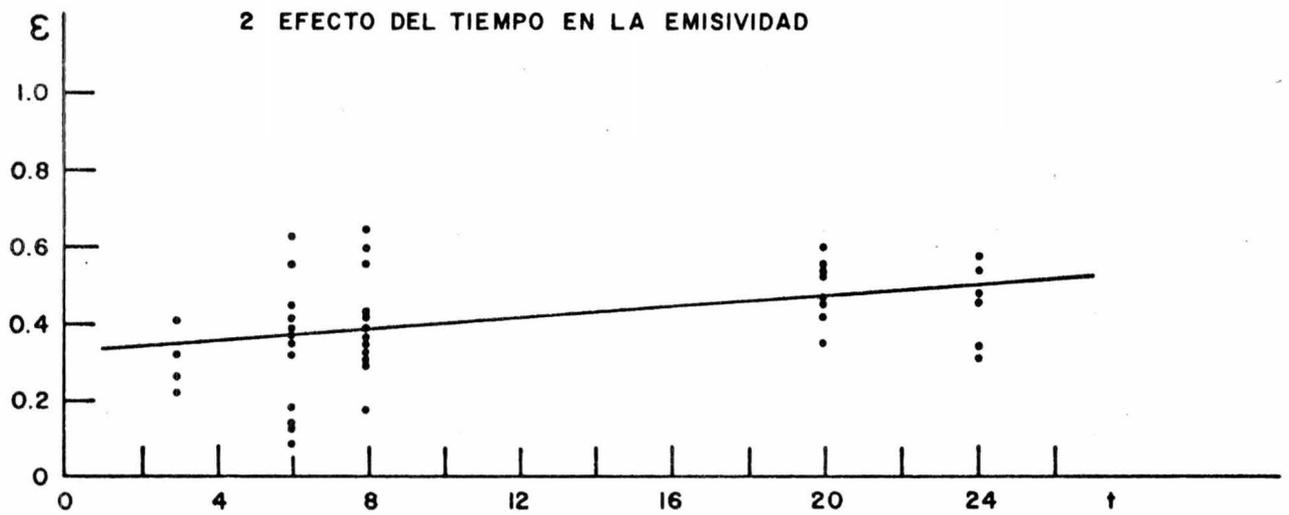
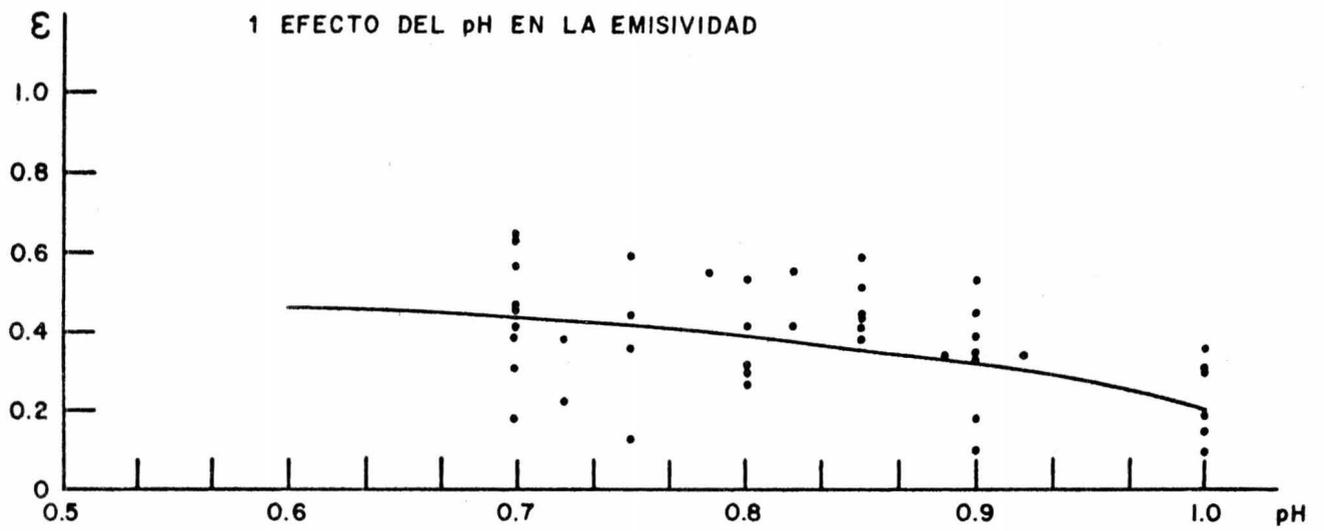


FIG. 3.1

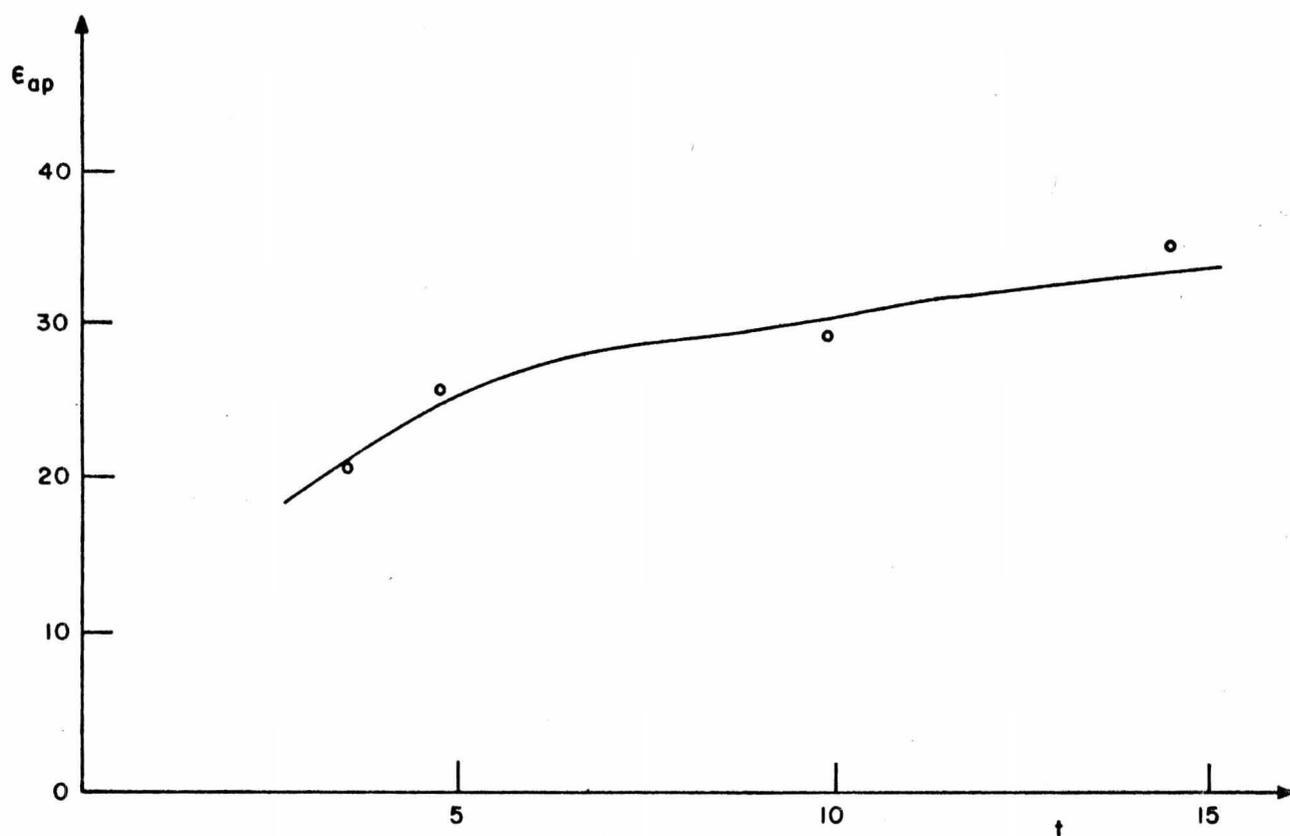


FIG. 3.2 VARIACION DE LA EMISIVIDAD CON RESPECTO AL TIEMPO DE DEPOSICION.

EMISIVIDAD APARENTE MEDIDA A $P = 4 \times 10^{-2}$ mm Hg
 TIEMPO DE DEPOSICION EN MINUTOS - UNA TEMPERATURA
 Y DENSIDAD DE CORRIENTE CONSTANTES DE $T = 41^{\circ}\text{C}$ Y
 UNA DENSIDAD DE CORRIENTE DE 7 Amp./dm^2

servar en la gráfica de emisividad (Fig. 3.2), el tiempo de deposición óptimo es el de cinco minutos para una densidad de corriente de 7 Amp/dm².

Densidad de Corriente . En la figura 3.3 podemos ver como la emisividad aumenta con la densidad de corriente mientras que la absorptividad permanece casi constante. Con una densidad de corriente más pequeña la deposición es más homogénea, por ello la densidad de corriente óptima será la del valor más pequeño que corresponda a un tiempo de deposición razonable.

Adherencia de la Capa . En ausencia de un método para medir la adherencia, la prueba que se hizo consiste en pegar sobre la muestra un papel adhesivo y arrancarlo rápidamente. El recubrimiento tiene una buena adherencia cuando al quitar el papel adhesivo queda sobre el metal y la adherencia no es buena cuando el recubrimiento queda en el papel adhesivo.

Tanto las superficies de aluminio con óxido de manganeso como las de cobre cubiertas con cromo negro satisfacen esta prueba.

De los resultados obtenidos, los mejores fueron:

$$\alpha = 0.915 \quad \text{y} \quad \epsilon = 0.079$$

con una relación de:

$$\frac{\alpha}{\epsilon} = 11.5$$

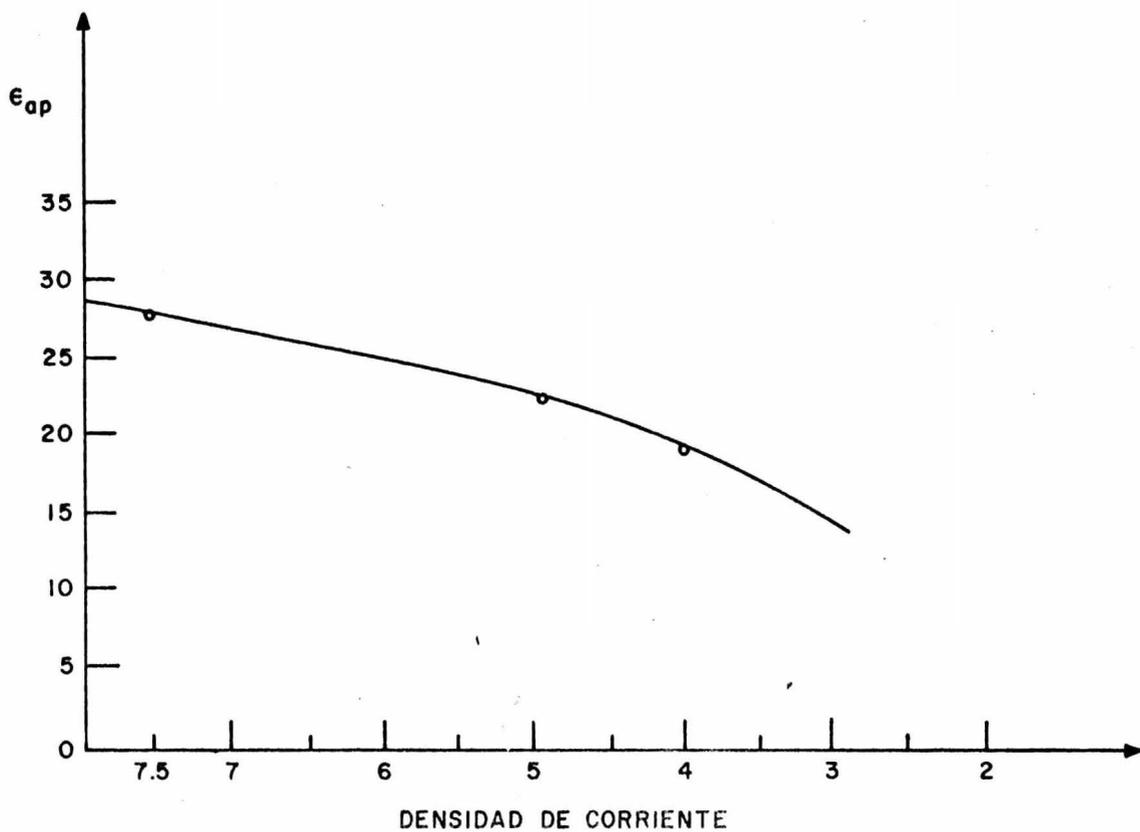


FIG. 3.3 VARIACION DE LA EMISIVIDAD CON LA DENSIDAD DE CORRIENTE

EMISIVIDAD APARENTE A $P = 4 \times 10^{-2}$ mm Hg

LA DENSIDAD DE CORRIENTE SE TIENE A CONDICIONES CONSTANTES

DE TIEMPO Y TEMPERATURA, MEDIDA EN AMP/dm².

$t = 10$ MINUTOS

$T = 41^{\circ}\text{C}$

Estas propiedades corresponden a una muestra de cobre con cromo negro depositado en las siguientes condiciones:

Densidad de Corriente:	7	Amp/dm ²
Tiempo de Deposición:	10	minutos

Las medidas se hicieron a una presión de 10^{-3} mm Hg .

Las medidas de α y ε hechas para obtener las figuras 3.2 y 3.3 se hicieron a una presión de 4×10^{-2} mm Hg .

Como se muestra en la figura 2.1, la emisividad aparente medida a esa presión, tiene un valor mucho más alto que la medida a una presión menor, debido a que a mayor presión se tienen las contribuciones de los fenómenos de intercambio de calor por conducción y convección gaseosas; a presiones menores estas contribuciones casi desaparecen quedando solamente el intercambio de calor por radiación, es por ello que el valor de la emisividad efectiva en este caso es menor.

Es necesario entonces hacer un nuevo estudio de los resultados que se han obtenido a una presión menor a la de 10^{-3} mm Hg, con el objeto de obtener datos más reales.

Este estudio no fué posible hacerlo por los problemas que se presentaron en el equipo de medición, los cuales no fué posible resolver en un tiempo relativamente corto que permitiera incluir ese estudio en esta tesis.

APLICACIONES

Las superficies selectivas, tienen uso en la captación de radiación solar por colectores funcionando a temperaturas comprendidas entre 100 y 400 °C .

El colector sirve para convertir la energía solar en energía térmica por absorción de los fotones incidentes. La energía térmica obtenida, se puede utilizar en calderas, generadores termoeléctricos, utilizando como fluido de transporte agua, aire etc; también tiene aplicación en vehículos espaciales en los que la energía térmica puede usarse en un sistema de proceso químico, un sistema de control o una máquina de poder calorífico.

Las superficies selectivas frías, que tienen un alto coeficiente de emisión y bajo coeficiente de absorción, son de interés en ingeniería para acondicionamiento de aire.

En un colector, la pérdida de calor está dada por la suma de las pérdidas por convección y las pérdidas por radiación. La sustitución del cuerpo negro por superficies selectivas, cuyas características de absorción, reflexión y transparencia en el infrarrojo y en el visible hace posible la colección de energía por absorción, minimiza las pérdidas de radiación térmica mejorando la eficiencia de conversión solar.

El mejoramiento en la construcción de un colector de calor solar, al utilizarse recubrimientos selectivos, depende

de las condiciones de operación; por eso, en el espacio exterior donde las pérdidas por convección no existen, el mejoramiento es muy grande.

Para aplicaciones en la tierra, la convección limita la ventaja de las superficies selectivas y algunos diseños estudian el uso en condiciones de vacío parcial para reducir la pérdida por convección.

Para el colector de placa plana se ha encontrado (3) que el uso de una superficie selectiva con una cubierta de vidrio da una pérdida de calor ligeramente menor que la de una superficie negra normal con dos cubiertas de vidrio; la ventaja que se obtiene es el ahorro de una cubierta de vidrio y la reducción en las pérdidas por transmisión.

Para sistemas de espejos de baja concentración la diferencia puede observarse en el cálculo para la eficiencia de una máquina de Carnot apareada con un espejo parabólico; cuando en las mismas condiciones se utiliza un negro normal ($\alpha = 0.95$, $\epsilon = 0.95$) y un negro selectivo ($\alpha = 0.90$, $\epsilon = 0.1$). El pico que se alcanza con el negro normal es 5.9 % de conversión a 100°C y con el negro selectivo es de 10.7 % a 160°C . Se puede observar que la potencia se incrementa en un factor de 1.81 debido a la superficie selectiva, pero sobre todo es importante notar el aumento que se obtiene en la temperatura.

CONCLUSIONES

Nuestro país, dadas las favorables características de insolación que presenta, según el estudio de Distribución de Radiación Global hecho por Hernández (14), constituye un campo muy adecuado para el desarrollo de aplicaciones de la Energía Solar.

Un estudio acerca de superficies selectivas es muy importante, pues encuentra aplicación directa en colectores, útiles sobre todo en zonas áridas y semiáridas en las que la Energía Solar puede servir como fuente energética, ya que los centros distribuidores de combustible se encuentran alejados de estas zonas.

Comparando las superficies obtenidas por medio de deposición química y electroquímica, se encuentra que estas últimas presentan ventajas con respecto a las primeras, pues se observa en las capas de recubrimiento obtenidas electroquímicamente mayor uniformidad y mejor adherencia que en las obtenidas por deposición química.

Las propiedades del Cromo negro sobre cobre, en el cual se deposita electrolíticamente, se ven afectadas tanto por el tiempo de deposición como por la densidad de corriente, debido a que un incremento en cualquiera de los dos hace que el espesor de la capa de recubrimiento sea mayor, lo cual se traduce en un aumento en la emisividad de la superficie.

La relación α/ϵ caracteriza un recubrimiento selectivo, considerándose que el recubrimiento es bueno cuando la relación tiene un valor aproximado de 10.(15). Por lo tanto, puede considerarse que en este estudio se ha obtenido un buen recubrimiento, ya que se ha logrado una relación de:

$$\alpha/\epsilon = 11.5$$

El estudio hecho en esta tesis, es sólo el principio de una investigación más profunda que debe hacerse.

Es necesario complementar el presente trabajo con el estudio de la influencia que tienen todos los de deposición sobre las propiedades ópticas a una presión menor que 10^{-7} mm Hg, tanto para el cobre como para el aluminio.

Dichos estudios permitirán pasar a una etapa de elaboración de placas más grandes, con las que será necesario experimentar en condiciones reales de utilización para saber si se conservan las propiedades selectivas, así como determinar la eficiencia que se puede obtener.

REFERENCIAS.

1. TABOR H.
"Selective Radiation"
Bull Research Concll Israel 5 A (2); 129, 134, 1956.
2. GILLETE R.B.
"Selectively Emissive Materials for Solar Heat Absorbers"
Aero-space División. Boeing Airplane Company Seattle,
Wash.
3. TABOR H., HARRIS J. , WEINBERGER H., AND DORON B.
"Further Studies on Selective Black Coatings"
4. TROMBE FELIX.
"Perpectives sur L'utilisation des Rayonnements solaires
et terrestres dans certaines Regions du monde"
Revue Generale de Thermique, oct. 1967 .
Vol. VI No. 70 .
5. CRISTIE E.A.
"Spectrally selective blacks for solar energy collection"
International Solar Energy Society Conference.
Melbourne, Australia 1970.
6. CLOSE D.J.
"Flat Plate Solar Absorbers"
The production and testing of a selective surface for
Copper absorber plates"
Commonwealth Scientific and Industrial Research
Organization. Melbourne, Australia 1962 .
Report E.D. 7
7. SALAM EHAB & DANIELS FARRINGTON.
"Revetement Rayonnant de Facon Sélective pour le
Chauffage Solaire". Université de Wisconsin (U.S.A)
8. BAUM V.A., GARF B.A., KUDRIACHOVA M.D., MALEVSKY I.N.
"Effet de la Sélectivité dans les Installations Solaires
Energetiques"
9. SALAM EHAB & DANIELS FARRINGTON.
"Selective Radiation Coatings of Copper Oxide"
Proc. Symp. on the Thermal Uses of Solar Energy.
Mont louis, 1968 .
10. TROMBE F., FOEX M., AND Le PHAT VINH.
"Studies on Selective Surfaces for air-conditioning
Dwellings"

11. KOKOROPOULOS PANOS, SALAM EHAB, DANIELS FARRINGTON.
"Selective Radiation Coatings
Preparation and High Temperature Stability"
Solar Energy Laboratory and Department of Chemistry.
Univ. of Wisconsin.
12. WARREN R.N.
"Solar Selective Surfaces made of Semiconducting Powders"
The American Society of Mechanical Engineers.
United Engineering Center.
13. BUTLER C.P., JENKINS R.J. AND PARKER W.J.
"Surfaces for Solar Spacecraft Power"
U.S. Naval Radiological Defense Laboratory.
San Francisco California.
14. HERNANDEZ E.
"La Distribución de la Radiación Global en México evalua-
da mediante la Fotointerpretación de la Nubosidad
observada por satélites Meteorológicos"
Centro de Investigación de Materiales. UNAM.
Marzo 1976 .