

NUEVO RECUBRIMIENTO SELECTIVO CALIENTE: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

J. E. Quiñonez y A. L. Hernández

Instituto de Investigaciones en Energía No Convencional (INENCO, UNSa – CONICET)
Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta (CIUNSa)
Av. Bolivia 5150, A4400FVY, Salta, Argentina.

Recibido: 11-03-19; Aceptado: 03-06-19.

RESUMEN.- En este trabajo se presenta una nueva e innovativo método de recubrimiento selectivo caliente para placas absorbedoras de radiación solar. La técnica utilizada para el recubrimiento de sustratos metálicos se denomina pavonado alcalino y consiste en la generación de una capa superficial de óxido sobre la superficie del metal. El recubrimiento superficial fue implementado en sustratos de hierro con diferentes tiempos de inmersión en la solución alcalina. Las superficies selectivas obtenidas se caracterizan ópticamente mediante la medición de absorbancia solar y emitancia infrarroja. Se obtienen valores de absorbancias solar entre 0.86 – 0.89 y de emitancias infrarroja entre 0.20 – 0.47 a temperaturas de 100 °C. También se realiza un estudio comparativo de la eficiencia de conversión para el caso particular de un colector solar de aire mediante el análisis de la eficiencia selectiva y la selectividad. La superficie sumergida en la solución alcalina para 20 minutos presenta mejores propiedades ópticas para una placa absorbidora para colectores solares de aire, $\alpha = 0.88$ y $\varepsilon = 0.21$ at 100 °C, obteniendo una selectividad de 4.19.

Palabras claves: superficie selectiva, medición de absorbancia y emitancia, colector solar.

NEW HOT SELECTIVE COATING: PREPARATION AND CHARACTERIZATION

ABSTRACT. This paper presents a new and innovative technique for selective coating absorber plates of solar radiation. It consists in generating a black top layer of oxide a metal surface. The surface coating was implemented on six iron substrates with different immersion times in an alkaline solution. The results show measured values of absorbances between 0.86 - 0.88 and of emittances between 0.20 - 0.47 at temperatures of 100 °C. A comparative study of conversion efficiency is also carried out for the particular case of a solar air collector by analyzing selective efficiency and selectivity. The submerged surface in the alkaline solution for 20 min presents better optical properties as an absorber plate of an air solar collector, $\alpha = 0.88$ and $\varepsilon = 0.21$ at 100 °C, giving a selectivity of 4.19.

Keyewords: selective surface, absorbance and emittance measurement, solar collector.

1. INTRODUCCION

La radiación solar que llega a la tierra puede ser transformada en otra forma de energía para ser aprovechada. Un ejemplo de ello son los colectores solares calentadores de aire que convierten la energía de la radiación solar en energía térmica para luego ser aprovechada en aplicaciones de secado solar o calentamiento de edificios. La energía útil generada por un colector solar calentador de aire resulta de la diferencia entre la energía absorbida por la placa absorbidora y las pérdidas térmicas desde ésta hacia el ambiente a través de la caja que la contiene (Duffie & Beckman, 2006). Por lo tanto, la placa absorbidora de un colector solar debe tener alta absorbancia en el espectro electromagnético solar para maximizar la colección de radiación y baja emitancia en el espectro electromagnético infrarrojo para minimizar las pérdidas de energía por radiación térmica. La mejor combinación de estas propiedades se presenta en las llamadas superficies selectivas calientes (SSC), las cuales poseen altos valores de absorbancia y bajos valores de emitancia infrarroja. En la naturaleza no existen materiales que cumplan con esta propiedad de selectividad (Lampert, 1979). Sin embargo, es posible

obtener SSC mediante técnicas específicas de recubrimiento superficial.

Las SSC se obtienen depositando coberturas superficiales de alta absorbancia solar (α_s) sobre sustratos de baja emitancia infrarroja (ε_i). La potencial utilidad de las SSC en colectores solares fue introducida por Hottel and Woertz (1942) y luego comenzó a ser aplicada por Gier and Dunke (1958), Tabor (1956, 1967) y Tabor et al. (1964), según (Duffie & Beckman, 2006). Desde entonces se han reportado numerosos métodos para la producción de SSC: deposición electroquímica (Mc Donald, 1975; Hutchins et al., 1987; Zemanová et al., 2008; Wazwaz et al., 2010; Xiao et al., 2011); deposición no electrolítica [9, 10]; deposición por sílica-gel (Pettit y Brinker, 1986; Kaluza et al., 2001; Barrera et al., 2003; Vince et al., 2003; Japelj et al., 2008; Katumba et al., 2008); deposición al vacío y por pulverización catódica (Barshilia et al., 2008; Selvakumar et al., 2012) y pinturas espectralmente selectivas (Orel y Gunde, 2000; Orel y Gunde, 2001; Orel et al., 2007a; Orel et al., 2007b). Otro método muy empleado en la formación de recubrimientos selectivos para colectores solares es el cromo negro depositado

electrolíticamente sobre sustratos de acero o cobre niquelados. El método de electrodeposición de cromo negro sobre tubos de acero niquelados para absorbedores solares en una planta solar térmica experimental fue empleado por Muehlratzer *et al.* (1981). Estos autores obtuvieron mejores resultados empleando como catalizador un electrolito de fluorosilicato ácido y otros aditivos, formando SSC de óptimas propiedades termo - ópticas ($\alpha_s = 0.96-0.97$ y $\epsilon_t = 0.08-0.1$ a 100°C).

Muchos de los métodos existentes en la literatura actual conducen a excelentes SSC. Los valores de α_s y ϵ_t varían dependiendo del método, espesor del recubrimiento y del tipo de sustrato. En los trabajos publicados se registran SSC con valores de α_s entre 0.80-0.97 y de ϵ_t entre 0.08-0.40. Varios de los métodos mencionados requieren de sofisticados equipos para realizar el proceso de recubrimiento selectivo o consumen grandes cantidades de energía, y en algunos casos se trabajan con sustancias altamente tóxicas perjudiciales para la salud y el medio ambiente.

En este trabajo se presenta un nuevo método para el recubrimiento superficial selectivo de placas absorbedoras de energía solar. La técnica de recubrimiento se llama pavonado y consiste en la generación de una capa superficial de magnetita (Fe_3O_4) químicamente estable de color azulado o negro. El pavonado es actualmente utilizado en la industria metalúrgica para proteger piezas de acero al carbono contra la corrosión (por ejemplo: clavos, engranajes, tubos de metal, herramientas, ejes de motores, anillos de pistón, válvulas, componentes ópticos, piezas decorativas del hogar, etc.) y dar un buen aspecto exterior a la pieza metálica. Probablemente la aplicación más conocida sea el recubrimiento sobre la superficie metálica en las armas de fuego. De acuerdo a la investigación bibliográfica realizada, no existen antecedentes de su aplicación para la fabricación de placas absorbedoras de radiación solar. En consecuencia, tampoco existen valores medidos de las propiedades termo-ópticas (α_s y ϵ_t) para esta aplicación concreta. Por lo tanto, se presenta un nuevo método para la elaboración de SSC llamado "pavonado selectivo", mediante la aplicación de la técnica del pavonado sobre sustratos de acero al carbono de baja emitancia infrarroja. En este trabajo se caracteriza el recubrimiento selectivo a través de la medición de sus propiedades termo-ópticas (absortancia solar y emitancia IR).

2. ESTUDIO EXPERIMENTAL

En la literatura pueden encontrarse varios recubrimientos obtenidos mediante la técnica de pavonado con diferentes disoluciones y formas de aplicación que proporcionan superficies con colores que van desde un marrón oscuro a un azul oscuro o negro. Sin embargo, es posible clasificar el pavonado en dos métodos: *el ácido* y *el alcalino*. En ambos métodos existe una gran variedad de técnicas y en todas ellas es fundamental el tratamiento previo del sustrato para lograr un recubrimiento de mayor adherencia y durabilidad. El *pavonado ácido* requiere trabajar con sustancias ácidas y tóxicas y el proceso de aplicación es de manera secuencial hasta obtener el recubrimiento deseado luego de muchas horas de trabajo. El *pavonado alcalino* es una técnica mucho más sencilla que consiste en un proceso de oxidación química del sustrato metálico en un periodo de tiempo relativamente corto. El método utilizado en este trabajo es el pavonado alcalino con el cual se genera una capa superficial de magnetita (Fe_3O_4) químicamente estable sobre un sustrato de hierro al carbono altamente pulido. A continuación se detalla

el proceso de preparación del sustrato y la formación del recubrimiento superficial para obtener una superficie selectiva caliente.

2.1. Preparación 1: Tratamiento del sustrato.

2.1.1. Decapado.

El decapado es un tratamiento superficial utilizado para eliminar las impurezas superficiales en las piezas metálicas, tales como manchas de oxidación, contaminantes inorgánicos y zonas corroídas. Cualquier residuo adherido a la superficie tendrá una influencia negativa en el recubrimiento selectivo generando defectos de adherencia, recubrimiento no uniforme y posibles focos de corrosión. El tratamiento requiere que el metal a limpiar reaccione químicamente con algún tipo de ácido. Los ácidos que se utilizan comúnmente en la industria son: sulfúrico (H_2SO_4), clorhídrico (HCl) y el fosfórico (H_3PO_4). Los tres ácidos decapantes tienen una buena efectividad y el grado de limpieza obtenido es óptimo para lograr una buena adherencia del recubrimiento selectivo. El ácido clorhídrico es el que proporciona mayores ventajas para esta aplicación, proporciona superficies brillantes y además su implementación no genera costo energético porque se aplica a temperatura ambiente (aplicación en frío). No es recomendable su uso en caliente ya que a más de 40°C se desprende cloruro de hidrógeno gaseoso que además de ser tóxico, es corrosivo. La manipulación del producto debe realizarse en ambientes bien aireados. El ácido clorhídrico puede conseguirse libremente en cualquier ferretería local en menor concentración y es conocido como ácido muriático. La figura 1 muestra el antes y el después del decapado de una placa de hierro al carbono. En (a) se observa una superficie deteriorada por la corrosión y en (b) una porción de la superficie después del decapado. Ahora la superficie está libre de impurezas y tiene un aspecto brillante.



Fig. 1: (a) Superficie afectada por la corrosión y (b) Superficie decapada durante 5 minutos.

El tiempo de inmersión de una pieza de metal en el ácido dependerá del grado de deterioro superficial. Una vez que la pieza se encuentra sumergida en el ácido es recomendable agitar el líquido para eliminar con mayor velocidad y facilidad las impurezas y por lo tanto disminuir el tiempo de inmersión. Al finalizar el tratamiento del decapado debe asegurarse que no existan restos de ácido activo sobre la superficie del metal. Para ello, la pieza debe ser lavada con abundante agua y luego secada.

2.1.2. Pulido.

El proceso de pulido de la muestra decapada es una parte clave de esta técnica porque las superficies metálicas altamente reflejantes son las que tienen valores más bajos de emitancia infrarroja [Yunus A. Cengel, 2007]. La brillantez obtenida luego de la etapa del decapado no es suficiente para lograr bajos valores de emitancia. Antes de iniciar el proceso de pulido, es recomendable realizar un proceso de lijado sobre la superficie metálica, iniciando con una lija fina y luego utilizar una muy fina. El lijado uniformiza el relieve de la superficie y resalta aún más la brillantez de la superficie. Al finalizar el proceso de lijado es posible observar sobre la superficie de la placa la formación de imágenes de los objetos circundantes. La figura 2 muestra una placa de acero al carbono en diferentes etapas de este proceso. En (a) se muestra la placa al final del proceso de lijado, la visualización de los objetos no es totalmente nítida, pero es un indicativo visual de que este proceso fue realizado de buena forma.

En la figura 2b se muestra a la placa metálica al inicio del proceso de pulido, sobre ella se encuentra depositada la crema de pulir. La crema posee un abrasivo muy fino que permite obtener un buen pulido y lograr una superficie prácticamente espejada. La cantidad de veces de su aplicación depende del tipo de abrasivo del producto (fino o grueso) y la forma de uso. Lo importante es que la superficie quede lo más espejada posible. En la Figura (c) se muestran los sustratos totalmente pulidos, se observa que la textura superficial es similar a la del acero inoxidable.

2.1.3. Limpieza y Desengrasado.

La superficie del metal debe quedar libre de impurezas antes de ser sumergida en la solución alcalina. Entonces al finalizar el proceso de pulido es fundamental evitar que la superficie del sustrato sea contaminada (polvo o grasa debido a la manipulación) a fin de lograr una mejor adherencia y prolongar la vida útil del recubrimiento. Para limpiar y proteger las superficies pulidas, éstas deben ser sumergidas en un baño de alcohol etílico y además debe asegurarse de que no queden restos de crema sobre las superficies.

2.1.4. Preparación 2: Solución alcalina.

La técnica de recubrimiento del pavonado alcalino se investigó a partir de numerosos artículos de origen no científico donde se detallan distintas fórmulas de pavonado en caliente. Las fórmulas químicas para el pavonado alcalino están compuestas básicamente por hidróxido de sodio, nitratos y nitritos de sodio o potasio, hidróxido de potasio o calcio. Estas sustancias se diluyen en agua para formar una solución alcalina que luego debe calentarse hasta una determinada temperatura dependiendo de la fórmula utilizada. La solución alcalina utilizada en este trabajo está formada por: agua destilada, nitrato de potasio (KNO_3) e hidróxido de sodio (NaOH). Todos los compuestos utilizados tienen grado técnico.



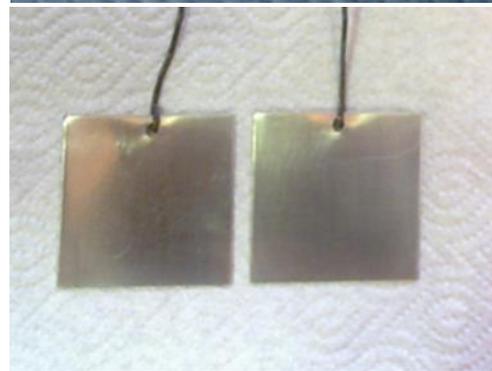
a)



b)



c)



d)

Fig. 2: (a) después del proceso de lijado, (b) con aplicación de pasta de pulir y (c) sustratos de acero al carbono pulidos.

El hidróxido de sodio (NaOH), comúnmente conocido como soda cáustica es una sustancia muy utilizada en el ámbito industrial para la fabricación de jabones, papel, explosivos, productos derivados del petróleo, limpieza de desagües y hornos, etc. Es un sólido blanco, cristalino, sin olor, es altamente soluble en agua y al disolverse genera una reacción exotérmica. El compuesto químico nitrato de potasio (KNO_3) es utilizado industrialmente en la producción de pólvora, producción de ácidos, metalurgia y como fertilizantes en el sector de agroindustria. El KNO_3 es un polvo de color blanco, no tiene olor y es altamente soluble en agua.

La proporción de la solución alcalina es: 43.33 % de agua destilada, 43.33 % kg de NaOH y 13.33% de KNO_3 . No existe ningún peligro ni orden para mezclar los componentes, pero es recomendable mezclar primero el NaOH con el agua destilada para aprovechar el calor de la reacción exotérmica. Una vez totalmente disuelto el primer soluto se debe agregar el KNO_3 y mezclar hasta lograr una solución homogénea. La solución debe ser calentada hasta alcanzar el estado de ebullición, aproximadamente a los 140 °C. De acuerdo a varios ensayos realizados la ebullición constante favorece a un mejor recubrimiento superficial. Al sumergir los sustratos pulidos en la solución alcalina, algunas burbujas gaseosas pueden adherirse a la superficie del metal durante este proceso y generan un recubrimiento defectuoso en esa zona. Esta imperfección en el recubrimiento no suele notarse instantáneamente, pero es visible luego de un determinado tiempo ya que afloran pequeñas manchas de óxidos no deseadas sobre la superficie. Por este motivo la ebullición no debe atenuarse durante todo el periodo de tiempo que se encuentre la muestra sumergida en la solución alcalina.

La solución en un principio fue probada con agua corriente y los resultados obtenidos en las propiedades térmicas fueron similares a los obtenidos con agua destilada, pero se diferencian en la durabilidad del recubrimiento. Los minerales que contiene el agua corriente no son disueltos en la solución y persisten como partículas no disueltas causando que el recubrimiento no se logre de manera uniforme sobre toda la superficie del metal.

Cuanto mayor sea el tiempo de inmersión de la pieza metálica en el baño alcalino, mejor será el recubrimiento formado sobre la superficie y más oscura será su tonalidad que va de un gris claro hasta un negro/gris oscuro. El oscurecimiento del metal se logra en pocos minutos y a partir del minuto cinco es notable a la vista.

2.2 Caracterización de las propiedades termo-ópticas.

Las propiedades termo-ópticas que caracterizan un recubrimiento selectivo son la absorptancia solar, α , y la emitancia infrarroja, ε . La absorptancia es una propiedad que cuantifica la fracción de la irradiación incidente que es absorbida por una superficie, mientras que la emitancia es una propiedad radiativa superficial, y es la razón entre la radiación térmica emitida por la superficie y la radiación emitida por un cuerpo negro a la misma temperatura, (Incropera y DeWitt, 1990).

A partir de un balance de energía radiante sobre una superficie se tiene que:

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

donde α es la absorptancia, ρ la reflectancia y τ la transmitancia.

Si el medio es opaco, no hay transmisión de la radiación ($\tau = 0$) y la absorptancia y reflectancia son fenómenos superficiales. Despejando α de la ec. (1) se tiene,

$$\alpha = 1 - \rho \quad (2)$$

Por lo tanto, para un cuerpo opaco la absorptancia es una función de la reflectancia y viceversa.

De acuerdo a la ecuación (2) se puede evaluar la absorptancia solar a partir de datos medidos de reflectancias espectrales. En este trabajo se realizaron las mediciones de reflectancias espectrales con el espectroradiómetro LI-1800 conectado a una esfera integradora LI - 12 de Lincoln Corp. El rango de medición corresponde a las longitudes de onda comprendidas entre 0.4 a 1.1 μm , con una resolución espectral de 0.02 μm y ancho de banda efectivo de 0.06 μm . Los datos medidos fueron procesados siguiendo los lineamientos indicados en el manual del LI-1800. Los valores de absorptancias solares se obtuvieron a partir de las mediciones de reflectancias espectrales aplicando el método descrito por Duffie & Beckman, (2006).

La radiación emitida por la superficie de un cuerpo, de acuerdo a la Ley de Planck, depende de la temperatura a la cual se encuentra y a la emisividad del mismo. Es decir que, si se conoce una de estas variables, será posible conocer la otra. La emitancia infrarroja se midió mediante la técnica de termografía infrarroja a través del método directo. Es una técnica no invasiva y permite conocer con un buen grado de exactitud la situación térmica de la superficie en un momento dado.

En la figura 3a se muestra el esquema representativo de la medición de emitancia infrarroja. El sustrato es depositado sobre la base caliente de un dispositivo eléctrico que permite regular su temperatura superficial. La cámara termográfica está ubicada en la dirección normal al sustrato a una distancia de 50 cm, la temperatura superficial del sustrato es medida por contacto directo y también se mide la temperatura ambiente. Cuando el sustrato alcanza el equilibrio térmico a la temperatura deseada se registra instantáneamente el valor de la temperatura superficial, la temperatura ambiente y se captura la fotografía térmica. Los valores de temperatura superficial del sustrato y temperatura ambiente se midieron con termocuplas tipo K (cromel-alumel). Las fotografías térmicas fueron capturadas con la cámara termográfica portátil marca Fluke modelo TI55FT que tiene una precisión de $\pm 2\%$ y rango de emitancias 0.1-1.0 (0.01 incremento) en una banda espectral de 8-14 μm . Durante el ensayo se mantuvo controlada la temperatura ambiente del laboratorio y se tuvieron en cuenta los posibles intercambios radiativos con lámparas o artefactos circundantes para minimizar la influencia de fuentes infrarrojas externas.

El análisis radiativo del recubrimiento del sustrato se realizó mediante el software Smart View® de Fluke el cual proporciona un conjunto de herramientas que permiten analizar la situación térmica en un tiempo posterior al ensayo de medición. A modo de ejemplo, en la Figura 3b se muestra una fotografía termográfica de un sustrato recubierto mediante la técnica del pavonado (color azul) descasando sobre otra superficie metálica (color rojo) a la misma temperatura. La emitancia infrarroja se midió a una temperatura superficial de 100 °C. La zona remarcada con un círculo representa el área de trabajo para obtener el valor de emitancia infrarroja. En el software se ingresa el dato medido

de la temperatura ambiente y luego se modifica manualmente el valor de la emitancia hasta que la temperatura superficial leída mediante el software sea igual a la temperatura superficial medida por la termocupla. Cuando ocurre esta igualdad de temperaturas se tiene el valor medido de la emitancia infrarroja de la muestra.

Otra manera de caracterizar el recubrimiento es mediante la selectividad, calculada a partir de la razón entre la absorptancia solar, α_s , y la emitancia térmica, ε_t .

$$S = \frac{\alpha_s}{\varepsilon_t}$$

(3)

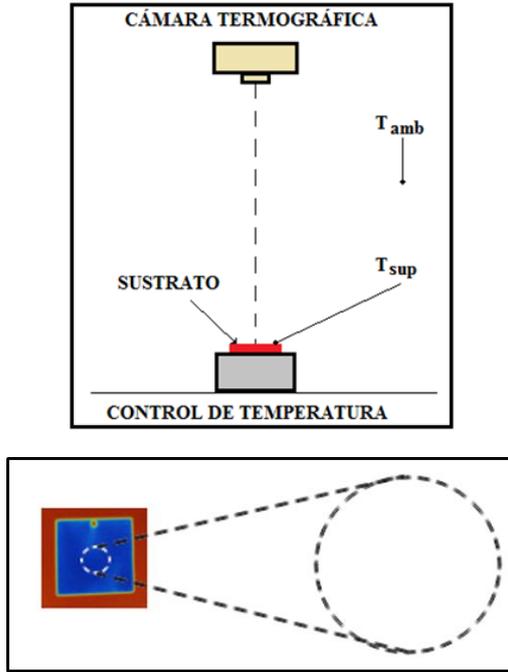


Fig. 3: (a) Esquema para la medición de la emitancia, (b) fotografía termográfica, zona de medición.

La selectividad es un parámetro indicativo que permite realizar una comparación de cuán térmicamente eficiente es la superficie en cuestión con respecto a otro tipo de recubrimiento selectivo. Mientras más grande sea el valor de selectividad más eficiente será la superficie.

Dos superficies selectivas con diferentes valores de α_s y ε_t pueden tener igual S , pero seguramente el rendimiento fototérmico de conversión será diferente. Por eso es recomendable también valorizar la eficiencia fototérmica teórica de conversión de una superficie selectiva, η_{sel} , obtenida a partir de un balance de radiación térmica sobre la superficie selectiva real con respecto a una superficie selectiva ideal (sin considerar la convección).

$$\eta_{sel} = \frac{R}{R_{id}} = \frac{\alpha_s C I - \varepsilon_t \sigma T^4}{\alpha_{s,id} C I - \varepsilon_{t,id} \sigma T^4}$$

(4)

Donde:

R y R_{id} , son balances térmicos de irradiancia absorbida-emitada por la superficie real e ideal, respectivamente.

α_s y $\alpha_{s,id}$ son coeficientes de absorción integral de la radiación solar de la superficie real e ideal, respectivamente.

ε_t y $\varepsilon_{t,id}$ son las emitancias térmicas integral a una determinada temperatura, respectivamente.

C es la relación de concentración.

I es la irradiancia solar incidente.

T es la temperatura superficial en Kelvin.

σ es la constante de Stefan Boltzman.

Para el caso de una superficie selectiva ideal se tiene que $\varepsilon_{t,id} = 0$ y $\alpha_{s,id} = 1$, reemplazando en la ecuación 4 y reacomodando los términos se tiene que:

$$\eta_{sel} = \alpha_s \left(1 - \frac{\sigma T^4}{S C I} \right)$$

(5)

Si bien α_s y ε_t son propiedades importantes en los absorbedores solares, el valor de α_s tiene mayor ponderación que ε_t . La ecuación 5 muestra la importancia de α_s en una superficie selectiva, mientras más grande sea el valor de α_s más grande será la eficiencia de conversión fototérmica de la superficie selectiva.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El recubrimiento del pavonado selectivo se creó sobre varios sustratos de acero al carbono de 5 cm x 5 cm y 0.4 mm de espesor (calibre 27). Los resultados presentados están divididos por ensayos (*Test 1*, *Test 2* y *Test 3*). Los ensayos se diferencian en el proceso de pulido, el orden creciente corresponde a un mejor pulido. Para *Test 1* y *Test 2* se recubrieron seis sustratos en cada caso. El tiempo de inmersión del sustrato en el baño alcalino se varió a intervalos de cinco minutos entre 5 y 30 minutos. Para el caso de *Test 3* se recubrieron solamente tres sustratos con tiempos de inmersión de 15, 20 y 25 minutos. El objetivo de este estudio fue encontrar el tiempo óptimo de formación del recubrimiento a partir de los valores medidos de las propiedades termo - ópticas α_s y ε_t .

La figura 4 a-c representa en rasgos generales el proceso de recubrimiento mediante el pavonado. En (a) se observa una placa de acero al carbono deteriorada por el óxido sobre toda su superficie, luego del proceso de decapado y pulido se obtiene lo que se muestra en (b) y finalmente en (c) se muestra el resultado final con los sustratos ennegrecidos por el recubrimiento.

La figura 5 a-c muestra los sustratos pavonados con diferentes tiempos de inmersión en el baño alcalino. Se observa la buena reflectancia a través de la formación de imágenes sobre la superficie del sustrato pavonado.

La figura 6 a-c muestra los valores de reflectancias espectrales en un rango comprendido entre 0.4 y 1.1 μm para los tres ensayos. En todos los casos se observa que los valores de reflectancias se encuentran por debajo de 0.2. En la Figura 6a no están representados los datos medidos correspondientes al recubrimiento de 5 minutos debido a que el tiempo de pavonado en *Test 1* no es el adecuado y en un periodo de tiempo relativamente corto comenzó a deteriorarse la superficie.

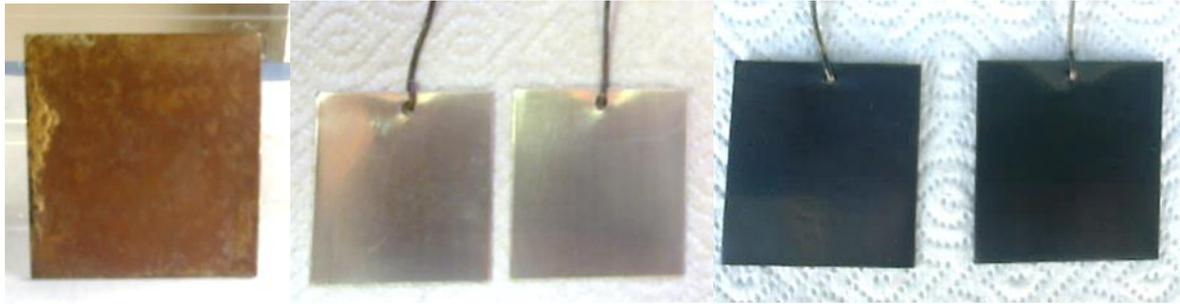


Fig. 4: (a) sustrato original, (b) sustrato decapado y pulido, y (c) sustrato oscurecido.



Fig. 5: Sustratos pavonados con tiempo de inmersión en el baño de, (a) 5 minutos, (b) 15 minutos y (c) 20 minutos.

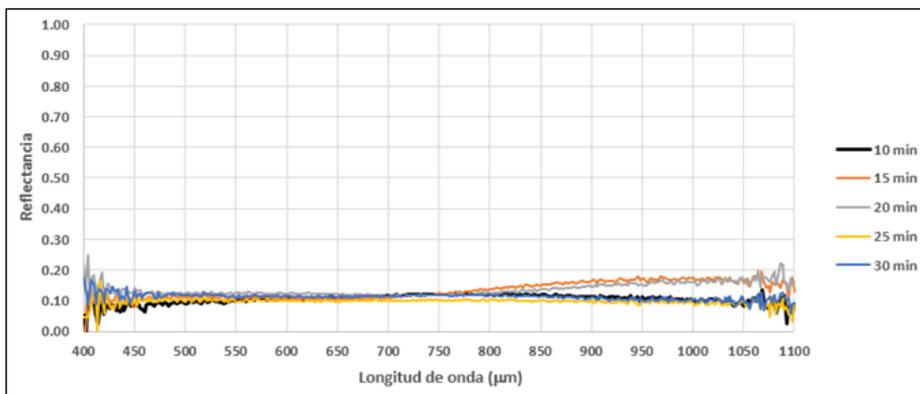


Fig. 6a: Reflectancias espectrales - Test 1.

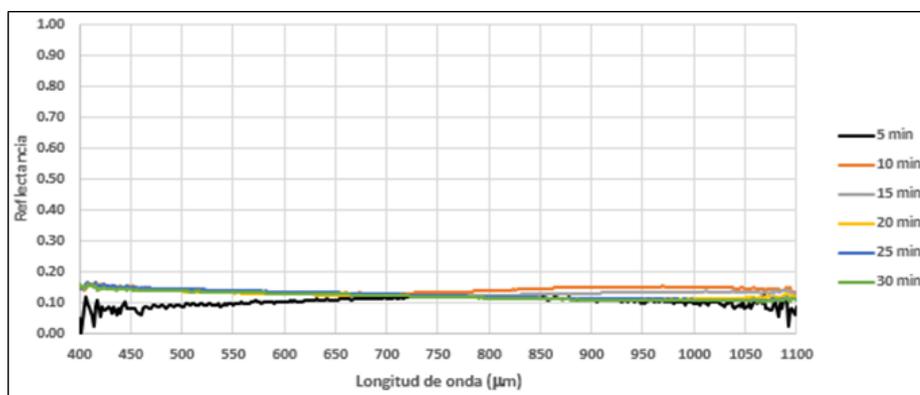


Fig. 6b: Reflectancias espectrales - Test 2.

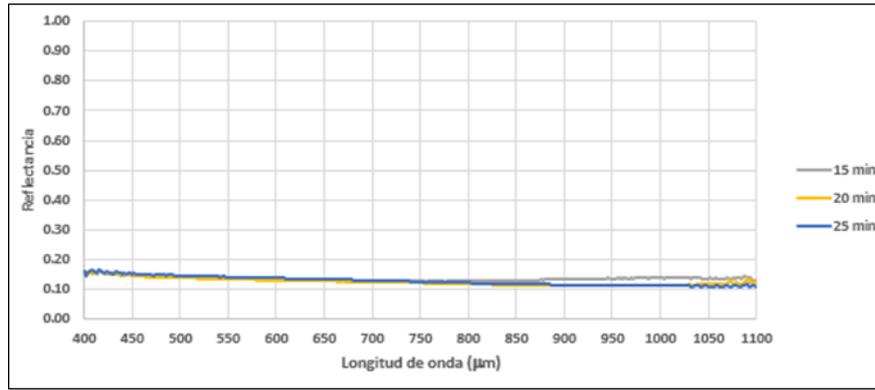


Fig. 6c: Reflectancias espectrales - Test 3.

Los valores de absorptancias espectrales se obtuvieron a partir de las mediciones de reflectancias espectrales mediante la ecuación (2). Luego, aplicando el método de Duffie & Beckmann, (2006) se obtuvieron los valores medios de las absorptancias solares. En la figura 7a se representan los valores medios de las absorptancias solares en función del tiempo de inmersión en el baño alcalino. Los valores de absorptancias obtenidos son muy altos y están comprendidos en el rango de 0.8 - 0.9.

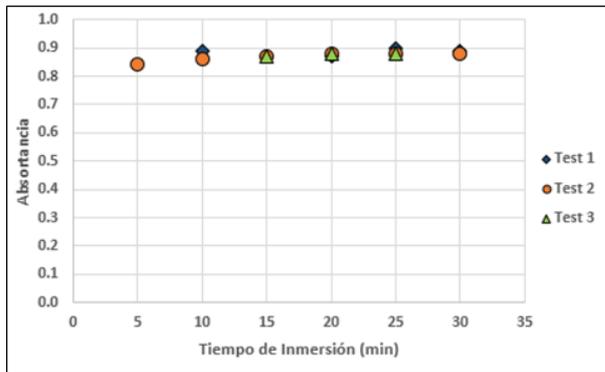


Fig. 7a: Absortancia solar en función del tiempo de inmersión para el Test 1, Test 2 y Test 3.

Para un mayor análisis de los datos obtenidos de α_s se cambia la escala de absorptancia solar y se presenta la Figura 7b. Todos los sustratos pulidos a simple vista tienen una apariencia similar, pero de acuerdo a los datos medidos se observa que no es así. En el Test 1 se realizó un pulido de forma manual, esto se refleja en los valores de absorptancia ya que no muestran una dependencia con el tiempo de inmersión en el baño alcalino y los valores son; 0.89, 0.87, 0.87, 0.90 y 0.89 para los tiempos de inmersión de 10, 15, 20, 25 y 30 minutos, respectivamente. Aun así, los datos de absorptancia solar obtenidos con la técnica del pavonado son considerablemente buenos.

Para el Test 2, el pulido de los sustratos se realizó con una máquina. En este caso si existe una dependencia con el tiempo de inmersión: a medida que se incrementa el tiempo los valores de absorptancias también se incrementan. El tiempo de inmersión favorece el incremento de los valores de absorción solar. El recubrimiento superficial del pavonado es más uniforme con el tiempo y además su tonalidad es más oscura, pero a partir de los 20 minutos los valores de absorptancias prácticamente no varían.

El minuto 20 es un tiempo crítico para el recubrimiento de este tipo de pavonado por ello se realizó un tercer ensayo, Test 3, mejorando el pulido con la máquina y considerando un punto antes y uno después de 20 minutos. Al comparar Test 2 y Test 3, no se observan cambios en los valores de absorptancia solar con respecto al tiempo de inmersión y además se mantiene la dependencia y tendencia con el tiempo. Los valores de absorptancia obtenidos en Test 2 son 0.84, 0.86, 0.87, 0.88, 0.88, 0.88 en los tiempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30 minutos, respectivamente, y para Test 3 son 0.87, 0.88, 0.88 en los tiempos de 15, 20 y 25 minutos. Por lo tanto, se considera que el pulido tiene influencia sobre los valores de absorptancia y a partir de los 20 minutos el sustrato pavonado adquiere el mejor valor de absorptancia solar y prácticamente no cambia con el tiempo de inmersión.

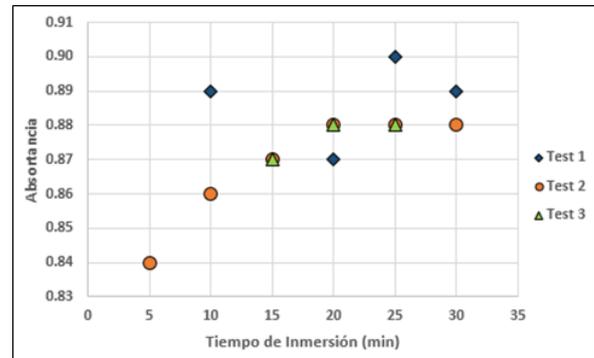


Fig. 7b: Absortancias solares en función del tiempo de inmersión.

La emitancia infrarroja se midió a una temperatura superficial de 100 °C y en la Figura 8 se representan los datos medidos en función del tiempo de inmersión en el baño alcalino para los tres ensayos. Para Test 1 los datos medidos son; 0.25, 0.29, 0.26, 0.36, 0.26 en los tiempos de 10, 15, 20, 25, 30 minutos respectivamente. Para Test 2 los datos medidos son; 0.11, 0.20, 0.20, 0.21, 0.32, 0.47 en los tiempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30 minutos, respectivamente. Para Test 3 los datos medidos son; 0.15, 0.15, 0.20 en los tiempos 15, 20 y 25 minutos, respectivamente.

Nuevamente se observa en Test 1 que no existe una tendencia con el tiempo de inmersión en el baño mientras que en el caso de Test 2 y Test 3 si existe. El incremento del tiempo de inmersión, incrementa el valor de emitancia infrarroja al aumentar el espesor del recubrimiento. Obviamente que este crecimiento no es favorable pensando en una superficie selectiva solar. La importancia de una superficie pulida fue descrita por (Hotel y Unger, 1959; Close 1962; Tabor, 1956).

El pulido tiene una fuerte influencia sobre los valores de emitancia, cuanto mejor sea el pulido del sustrato menor será el valor de la misma. Mejorando el pulido se obtuvo una reducción de 25%, 28% y 37% del valor de emitancia en los tiempos de 15, 20 y 25 minutos, comparando *Test 2* y *Test 3*.

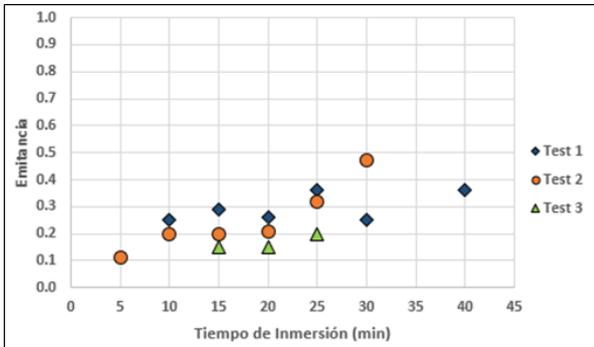


Fig. 8: Emitancias infrarrojas a 100°C

Las selectividades obtenidas a partir de los datos medidos de α_s y ϵ_t se presentan en la Figura 9. El *Test 3* (mejor pulido) presenta mejores valores de selectividad: 5.80, 5.87 y 4.40 en tiempos de inmersión de 15, 20 y 25 minutos respectivamente. Para el *Test 2* las selectividades son 4.35, 4.19 y 2.75 en los mismos tiempos de inmersión. Si bien en los *Test 2* y *3* las absorbancias solares son iguales en esos tiempos de inmersión, las selectividades mejoraron en 33%, 40% y 60 % en el *Test 3*. Esto se debe a que el mejoramiento del pulido disminuye las emitancias infrarrojas.

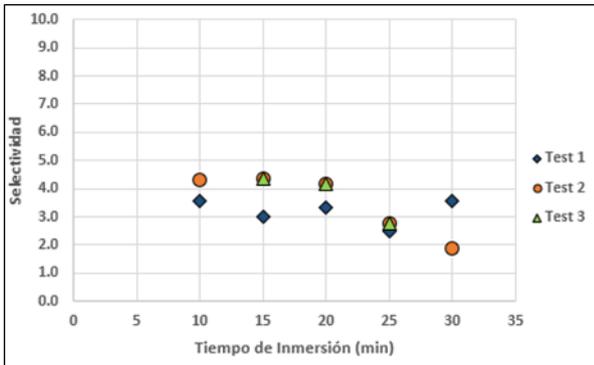


Fig. 9: Selectividades en función del tiempo de inmersión.

Test 3 fue realizado en un tiempo posterior a los anteriores, lo cual permitió descartar tres tiempos de inmersión en el baño alcalino. Si bien con el tiempo de 5 y 10 minutos se obtienen buenos valores de selectividad, su durabilidad se ve afectada por el mal recubrimiento superficial (en la figura se grafica el correspondiente a 10 min para *Test 1* y *Test 2*). El tiempo de 30 minutos fue descartado por que a partir de aquí el valor de α_s no varía demasiado y el valor de ϵ_t crece con respecto a la de 25 minutos. Esto queda a la vista en el valor de selectividad de 1.87 para 30 minutos.

3.1. Selectividad y Eficiencia Selectiva.

Las curvas de eficiencia selectiva en función de la selectividad representadas en la Figura 10 fueron realizadas con la ecuación (5). A pesar de que las curvas están basadas en consideraciones teóricas con parámetros predefinidos de acuerdo a un caso particular de aplicación, son muy útiles para conocer y comparar la eficiencia de conversión entre dos o más recubrimientos. Además, permite evaluar el tipo de

mejora que requiere el recubrimiento selectivo de acuerdo al tipo de aplicación solar. Las curvas presentadas fueron parametrizadas para tres valores α_s , variando la selectividad y considerando parámetros característicos de la placa absorbidora de un colector solar de aire, Tabla 1. Los resultados muestran que para valores pequeños de selectividades, $S \leq 2$, (recubrimientos con alta emitancia infrarroja, $0.4 < \epsilon_t < 0.8$) la eficiencia selectiva difiere muy poco para los diferentes valores de α_s . Pero a partir de $S=2$, a medida que aumenta la selectividad, el crecimiento de la eficiencia selectiva es notorio y se observa la importancia del valor α_s en un absorbedor solar.

Para selectividades altas, donde ϵ_t tiene valores muy bajos y prácticamente no varía, el valor de α_s es más importante porque permite obtener una mejor eficiencia selectiva. Por otra parte, si se considera mejorar la selectividad disminuyendo los valores de ϵ_t , el incremento de la eficiencia selectiva es insignificante, ya que está cerca del máximo de la eficiencia. Por lo tanto, para altos valores de selectividades debe evaluarse desde el punto de vista técnico-económico la posibilidad de mejorar el valor de ϵ_t .

Los resultados muestran que en un recubrimiento selectivo con valor alto de selectividad, el valor de α_s tiene mayor importancia que el de ϵ_t . Mientras mayor sea el valor de α_s mayor será la eficiencia selectiva del recubrimiento. Además, la eficiencia selectiva permite comparar a dos recubrimientos selectivos diferentes. Supongamos dos superficies selectivas con el mismo valor de S , la superficie que tenga mayor α_s será la de mejor eficiencia selectiva.

Tabla 1: Parámetros relacionados a un colector solar.

α_s	I	T	C
0.80			
0.90	1000	373K	1
0.96	W/m ²	(temperatura de placa)	(colector de aire)

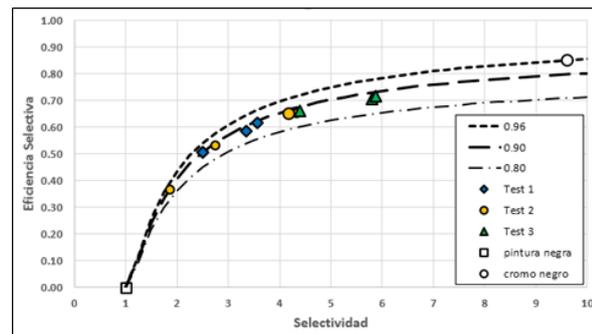


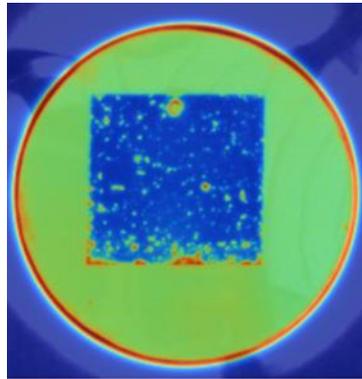
Fig. 10: Eficiencia Selectiva en función de la selectividad.

En la figura 10 están representados también, en forma puntual, los valores obtenidos para el recubrimiento del pavonado y, como referencia, los valores termo-ópticos correspondientes a un absorbedor con una pintura negra (no selectivo, $\alpha_s = 0.96$ y $\epsilon_t = 0.96$, [Incropera]) y otro con cromo negro (selectivo, $\alpha_s = 0.96$ y $\epsilon_t = 0.1$, Muehlratzer et al. (1981)).

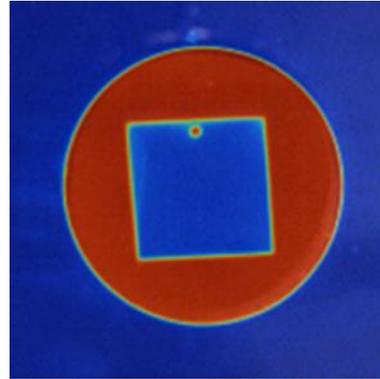
La figura 11 muestra dos imágenes termográficas correspondientes a sustratos pavonados, (a) 5 minutos y (b) 20 minutos. A simple vista se puede pensar que la superficie pavonada (superficie cuadrada) está más fría que la base donde está asentada (superficie circular). En ambas figuras,

tanto la base como el sustrato pavonado se encuentran a 100 °C. La representación del estado térmico de un objeto mediante una imagen termográfica está determinada por la temperatura superficial y su emisividad térmica, por este motivo el sustrato pavonado (azul) parecería estar “más frío” que la base (roja) cuya emitancia es mayor.

En la figura (a) se observa que el sustrato pavonado tiene muchos puntos o manchas sobre su superficie, esto se debe a que el recubrimiento no fue bien realizado y el óxido no deseado está aflorando sobre la superficie. En cambio, en la figura (b) se observa un recubrimiento más uniforme sin manchas de óxidos.



(a) Sustrato pavonado, 5 minutos.



(b) Sustrato pavonado, 20 minutos.

Fig. 11: Imágenes termográficas de sustratos pavonados.

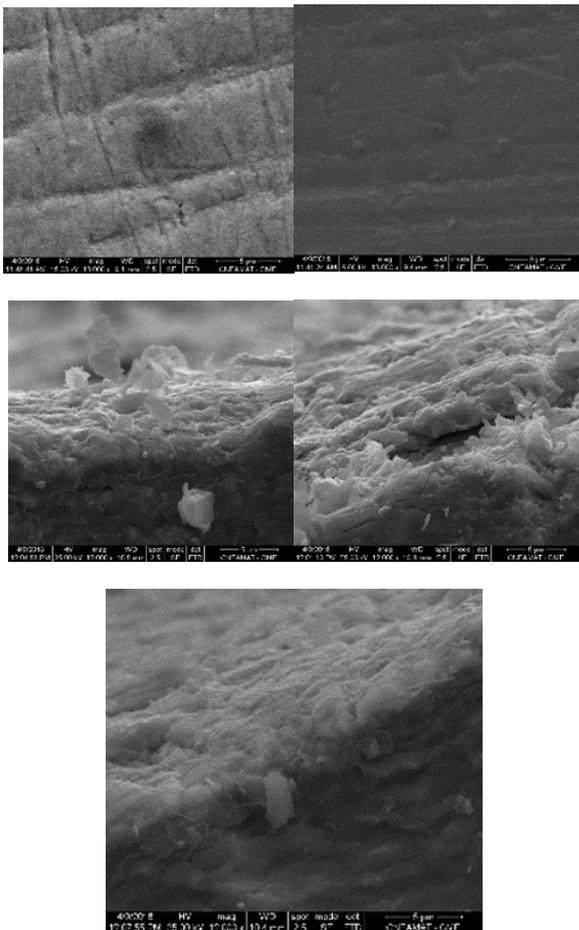


Fig. 12: Imágenes SEM, (a) sustrato 10 minutos, (b) sustrato 30 minutos, (c-e) aumento en el sustrato de 30 minutos.

La figura 12 muestra imágenes SEM, llamadas así por sus siglas en inglés “Scanning Electron Microscope”, para los sustratos pavonados de 10 y 30 minutos. En (a) y (b) se observa el efecto del tiempo sobre el sustrato a recubrir a través de las líneas superficiales. Ambos sustratos tuvieron el mismo tratamiento de lijado y pulido, pero en el sustrato con mayor tiempo de recubrimiento las líneas fueron recubiertas con el pavonado. En las figuras (c, d y e) se realizó una fractura sobre el sustrato de 30 minutos con la finalidad de obtener el espesor del recubrimiento, se alcanzó un aumento de 13000X. En la figura d se observa un desprendimiento del recubrimiento y el espesor del recubrimiento de 3 μm . Además, se observa una superficie con estructura amorfa, probablemente como consecuencia de haber sido depositado a bajas temperaturas (100 °C).

4. CONCLUSIONES

El proceso de recubrimiento superficial mediante la técnica del pavonado se destaca por su simplicidad en la preparación de la solución alcalina y su fácil aplicación sobre sustratos metálicos. Para incrementar el volumen de la solución deben incrementarse las cantidades en forma proporcional. El tratamiento previo al recubrimiento del sustrato metálico no requiere de largos procesos y es sencillo de realizar. La combinación de sustratos de hierro pulidos recubiertos con la técnica del pavonado da lugar a la formación de una superficie con características selectivas calientes.

El pavonado se realizó sobre sustratos de acero al carbono bien pulidos para tiempos de inmersión entre 5 y 30 minutos. Los valores medidos de las propiedades termo ópticas son aceptables. Se obtuvo superficies selectivas con absorptancias solares entre 0.88 - 0.90, y valores de emitancia infrarroja entre 0.15 - 0.47 a 100 °C. Los resultados demuestran que la técnica es potencialmente viable para su aplicación en absorbentes solares de baja temperatura.

El pulido de las superficies es una etapa importante dentro del proceso de recubrimiento de pavonado ya que permite obtener bajos valores de emitancia infrarroja.

El incremento del tiempo de inmersión en el medio alcalino favorece a la uniformidad del recubrimiento y tiene influencia sobre los valores de las propiedades termo-ópticas. Los valores de α_s en los *Test 2* y *Test 3* se incrementan con el tiempo de inmersión y a partir de los 20 minutos se mantienen constantes en 0.88. Con respecto a los valores de ε_t , desde los 5 hasta los 20 minutos de inmersión en el baño no difieren demasiado, variando entre 0.1 y 0.2. A partir de los 20 minutos se incrementa en un 34 % (25 min), 55 % (30 min) para *Test 2* y en 25% (25 min) para *Test 3*.

Los tiempos de inmersión de 5 y 10 minutos son insuficientes para el desarrollo del recubrimiento. En el recubrimiento de 5 minutos en un periodo de tiempo relativamente corto aparecen manchas de óxidos superficiales las cuales conducen a un deterioro temprano y la deposición del recubrimiento no es uniforme. Con respecto a los 10 minutos se observa que el recubrimiento obtenido tampoco es totalmente uniforme, presentando zonas ennegrecidas con distintas tonalidades. A partir de los 15 minutos de inmersión se observa que el recubrimiento es uniforme.

Las mejores selectividades se obtienen para los sustratos con mejor pulido, *Test 3*, 5.80 (15 min), 5.87 (20 min) y 4.40 (25 min). Se calcularon las eficiencias selectivas con datos parametrizados para un colector solar calentador de aire y los resultados obtenidos para *Test 3* son: 0.71 (15 min), 0.72 (20min), 0.66 (25min). Los resultados muestran que, para este tipo de recubrimiento y con este proceso de aplicación, el tiempo óptimo de inmersión en el baño alcalino es de 20 minutos.

Los valores de α_s y ε_t pueden ser mejorados. Para incrementar los valores de α_s podrían usarse otras técnicas de pavonado donde utilizan otros componentes oxidantes (por ejemplo el nitrato de sodio). Con respecto a la ε_t , el pulido de la superficie puede ser mejorado utilizando máquinas automáticas u otros abrasivos que permitan aumentar su brillantez.

REFERENCIAS

- Abis, S., Baudino, M.C., 1986. An electroless selective black nickel for aluminum substrates, *Materials Science and Engineering*, **77**, L1-L3.
- Barrera, E., Avila, A., Mena, J, Lara, V. H., Ruiz, m., Méndez-Vivar, J., 2003, Synthesis of cobalt-silicon oxide thin films. *Solar Energy Mater & Solar Cells*, **76**, 387-98.
- Barshilia, H., Selvakumar, N., Rajam, K., Sridhara Rao, D., Muraleedharan, K., 2008. Deposition and characterization of TiAlN/TiAlON/Si3N4 tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 516, 6071-8.
- Carl M. Lampert, 1979. Coatings for enhanced photothermal energy collection. *Solar Energy Materials*, **1**, 319-341.
- Duffie J. A. y Beckman W. A. (2006) *Solar Engineering of Thermal Processes*, 3a. edición. John Wiley & Sons, New York.
- Hutchins, M.G., Wright, P.J. y Grebenik, P.D., 1987, Comparison of different forms of black cobalt selective solar absorber surfaces. *Solar Energy Mater*, **16**, 113-31.
- Incropera & DeWitt, D. (1990). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 3rd ed. New York: John Wiley & Sons.
- Japelj, B., Šurca Vuk, A., Orel, B., Slemenik Perše, L., Jerman, I., Kovač, J., 2008; Preparation of a TiMEMO nano composite by the sol-gel method and its application nin coloured thickness insensitive spectrally selective (TISS) coatings. *Solar Energy Mater & Solar Cells*, **92**, 1149-61.
- Kaluža, L., Orel, B., Dražič, G., Khol, M., 2001, Sol-gel derived CuCoMnOx spinel coatings for solar absorbers: structural and optical properties. *Solar Energy Mater & Solar Cells*, **70**, 187-201.
- Katumba, G., Olemukor, L., Forbes, A., Makiwa, G., Mwakikunga, B., Lu, J., Wäckelgard, E., 2008, Optical, thermal and structural characteristics of carbon nanoparticles embedded in ZnO and NiO as selective solar absorbers. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **92**, 1285-1292.
- Kumar, S.N., Malhotra, L.K., Chopra, K.L., 1980. Low cost electroless nickel black coatings for photothermal conversion, *Solar Energy Materials*, **3**, 519-532.
- Mc Donald, 1975. Spectral reflectance properties of black chrome for use as a solar selective coating. *Solar Energy*, **17**. pp. 119-122. Pergamon Press, Printed in Great Britain.
- Muehlratzer, A., Goerle, G. P., Erben, E., Zeilinger, H., 1981. Selection of a black chrome bath for continuous tube-plating and the properties of the coatings deposited from it. *Solar Energy*, **27**, 115-120.
- Orel y Gunde, 2000. Spectral selectivity of black and green painted surfaces. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **61**, 445-450.
- Orel, Z. C. y Gunde, M., 2001. Spectrally selective paint coatings: Preparation and characterization. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **68**, 337-353.
- Orel, B., Spreizer, H., Slemenik Perše, L., Fir, M., Šurca Vuk, A., Merlini, D., Vodlan, M., Kohl, M., 2007a. Silicone-based thickness insensitive spectrally selective (TISS) paints as selective paint coatings for coloured solar absorbers (Part I). *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91**, 93-107.
- Orel, B., Spreizer, H., Šurca Vuk, A., Fir, M., Merlini, D., Vodlan, M., Kohl, M., 2007b. Selective paint coatings for coloured solar absorbers: Polyurethane thickness insensitive spectrally selective (TISS) paints (Part II). *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91**, 108-119.
- Pettit y Brinker, 1986, Use of sol-gel thin films in solar energy applications. *Solar Energy Materials*, **14**, 269-287. North-Holland, Amsterdam.
- Selvakumar, N. y Barshilia, H., 2012, Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **98**, 1-23.
- Vince, J., Šurca Vuk, A., Opara Krašovec, U., Orel, B., Khöl, M., Heck, M., 2003. Solar absorber coatings based on CoCuMnOx spinels prepared via the sol-gel process: structural and optical properties. *Solar Energy Mater & Solar Cells*, **79**, 313-330.
- Wazwaz, A., Salmi, J., Bes, R., 2010. The effects of nickel-pigmented aluminum oxide selective coating over aluminum alloy on the optical properties and thermal efficiency of the selective absorber prepared by alternate and reverse periodic plating technique. *Energy Conversion and Management*, **51**, 1679-83.
- Xiao, X., Miao, L., Xu, G., Lu, L., Su, Z., Wang, N., Tanemura, S., 2011. A facile process to prepare copper

- oxide thin films as solar selective absorbers. *Applied Surface Science*, **257**, 10729–36.
- Yunus A. Cengel. (2007). *Transferencia de Calor y Masa*. 3era Edición, McGraw-Hill, Impreso en México.
- Zemanová, M., Chovancová, M., Gáliková, Z., Krivošik, P., 2008, Nickel electrolytic colouring of anodic alumina for selective solar absorbing films. *Renewable Energy*, **33**, 2303–10.