

ENSAYOS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DE SUPERFICIES DE CROMO NEGRO

N. Di Lalla *, E. Frigerio**

*Dep. de Materiales CNEA – CONICET

**INENCO-UNSA

Av. Gral. Paz 1499 cp 1650-San Martín (BsAs) - dilalla@cnea.gov.ar

RESUMEN. Se realizaron ensayos de degradación térmica de superficies selectivas de cromo negro. Los recubrimientos de cromo negro fueron realizados sobre cobre a través de una técnica, no electrolítica, desarrollada por nuestro laboratorio. La misma se basa en convertir $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ a través de un recocido a altas temperaturas. Esta técnica genera superficies de muy alta absorbancia ($\alpha = 0,96$ en promedio en el espectro visible) y de muy buena resistencia termomecánica. Los ensayos de envejecimiento térmico se realizaron por intermedio de recocidos a altas temperaturas en presencia de aire. Los resultados indicaron que los recubrimientos presentaron muy buena estabilidad a temperaturas del orden de 200°C . Después de una semana de exposición a 400°C las superficies mostraron un cierto deterioro óptico, observándose disminuciones de α del orden del 6%.

Palabras clave: Superficies selectivas, cromo negro, envejecimiento térmico.

INTRODUCCIÓN

Las superficies absorbedoras de alta eficiencia, como lo son las superficies selectivas, deben ser capaces de mantener sus características ópticas y térmicas luego de un uso intensivo en el transcurso del tiempo. En la práctica, la acción conjunta de la temperatura y el aire produce un deterioro constante de sus propiedades originales. En aplicaciones a altas temperaturas donde se recurre a la utilización de sistemas concentradores, este tipo de superficies están expuestas a mayores exigencias.

Uno de los compuestos más utilizados para la elaboración de superficies selectivas es el $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ comúnmente denominado “cromo negro”, mezcla de cromo metálico y óxido de cromo. Las técnicas de deposición de este compuesto comenzaron a desarrollarse en la década del 30 (E. Ollad, 1937) a través de la galvanoplastia. Hoy día después de décadas de desarrollo de estas técnicas se logran recubrimientos de buena calidad, y con aceptables costos de elaboración asociados. Si bien los recubrimientos de cromo negro presentan mayor estabilidad que otros materiales, distintos trabajos indicaron que los depósitos efectuados electrolíticamente sufren una progresiva degradación óptica después de meses de exposición a altas temperaturas en aire (Pettit et al. 1982). La degradación se produce por dos caminos: a menor temperatura por la oxidación del recubrimiento; a más alta temperatura, por la difusión del sustrato hacia el recubrimiento.

En la actualidad, se siguen realizando trabajos de investigación destinados a mejorar la durabilidad de los depósitos de cromo negro por vía electrolítica (Bayati et al., 2005). Por otro lado, también se realizan esfuerzos para poder desarrollar procesos alternativos y comercialmente viables para la obtención de depósitos estables a altas temperaturas (Collares Pereira et al., 2001).

En el presente trabajo se muestran los resultados de ensayos de estabilidad térmica realizados a superficies con cromo negro obtenidas mediante una técnica alternativa. La misma fue desarrollada por nuestro laboratorio y se basa en generar el compuesto $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$, sobre una superficie de cobre rugosa y oxidada, a través de la conversión química a altas temperaturas de dicromato de sodio.

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras ensayadas (láminas de cobre $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) constan de recubrimientos conformados por multicapas de $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3 / \text{Cu}_2\text{O}$. Las películas de óxido de cobre fueron crecidas por oxidación térmica en aire, a 300°C durante 10 minutos, sobre superficies que fueron previamente granalladas para dar adherencia necesaria al óxido. Mientras que la capa superficial de $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ fue obtenida a partir de la conversión química de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, el cual fue previamente diluido en metanol en una concentración de aproximadamente 4 M. Se aplicó la dilución sobre la superficie de cobre ya oxidada y se realizó un recocido a 400°C en aire durante 2 minutos. Como resultado se obtuvieron superficies de tonalidad negro mate de buena adherencia a los sustratos.

La figura 1 muestra un corte transversal de una multicapa de $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3 / \text{Cu}_2\text{O}$ formada mediante el método. La imagen fue obtenida a través de un microscopio electrónico de barrido marca Philips modelo PSEM 500.

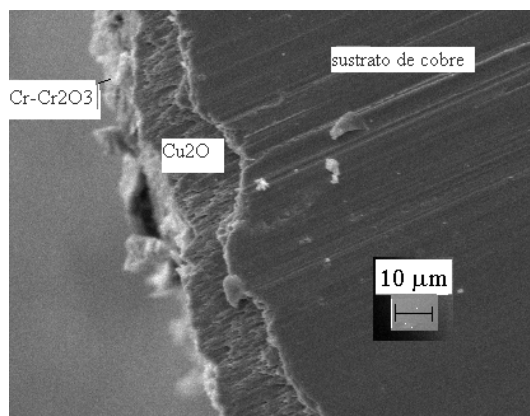


Fig.1 Micrografía del corte transversal de una multicapa Cr-Cr₂O₃ / Cu₂O sobre cobre. Magnificación 400X.

Las cualidades ópticas de las superficies se valoraron a través de la obtención de los espectros de reflectancia en el rango visible, promediando en una superficie de 2 cm x 2 cm de muestra; y se realizó empleando un espectrofotómetro marca LI-COR modelo 1800 con esfera integradora. Por otra parte la caracterización térmica de las superficies se realizó promediando sobre un área de 1 cm x 1 cm de muestra, a través de un equipo FTIR (Reflectancia Infrarroja por Transformada de Fourier).

Las superficies obtenidas se caracterizan por sus altos valores de absorbanza en el rango visible, lográndose valores de $\alpha = 0.96$ en promedio en ese rango, y presentan selectividad espectral, tal como lo indica la figura 2.

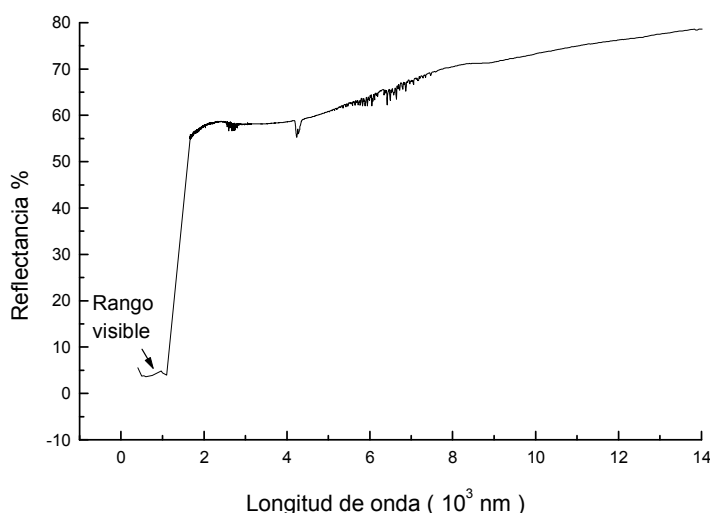


Fig 2 Espectro de reflectancia visible e infrarroja de una superficie recubierta con Cr-Cr₂O₃ mediante el método desarrollado.

Se puede estimar el valor de reflectancia infrarroja (para $\lambda = 9 \mu\text{m}$) del orden del 70% , y por lo tanto, su selectividad para esa longitud de onda es de $\beta = \alpha/\epsilon = 0,96/ 0,3 = 3,2$.

ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO TÉRMICO

Para evaluar la estabilidad térmica de los recubrimientos se realizaron recocidos a altas temperaturas en presencia de aire. Las temperaturas utilizadas fueron de 200, 300, 350 y 400°C y los tiempos de exposición variaron entre un día y un mes. Posteriormente, a través de la obtención de los espectros de reflectometría visible e infrarroja se determinaron los cambios en las cualidades ópticas y térmicas de las superficies. Mediante microscopía electrónica se observaron los posibles deterioros mecánicos.

1.Evaluación del deterioro mecánico

Las muestras recocidas fueron inspeccionadas no apreciándose a simple vista desprendimientos en ninguno de los casos. La observación a través de microscopio electrónico de las superficies no mostró cambios estructurales en ellas, figuras 3a y 3b.

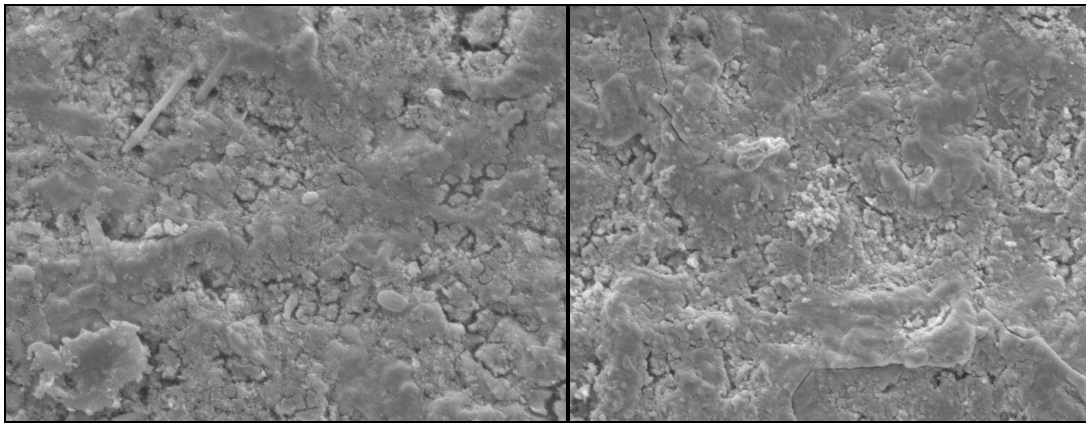


Fig.3a Muestra de control.
Superficie con Cr-Cr₂O₃ sin recocer (1000X).

Fig.3b Superficie con Cr-Cr₂O₃ recocida a 400°C
durante 2 días (1000X).

2. Evaluación de cambios en las propiedades ópticas

La Tabla 1 detalla las condiciones de recocido de cada muestra, da los valores de las absorbancias resultantes después de los recocidos.

Recocidos (temperaturas y tiempos)	Valor de α (para $\lambda = 600$ nm)	Porcentaje de disminución de α
Muestra de control	0,966	-----
200°C 7 días	0,965	0,1 %
300°C 2 días	0,963	0,3 %
300°C 4 días	0,959	0,7 %
300°C 7 días	0,959	0,7 %
300°C 15 días	0,956	1 %
300°C 30 días	0,952	1,4 %
350°C 1 día	0,958	0,8 %
400°C 4 horas	0,945	2,2 %
400°C 1 día	0,930	3,8 %
400°C 7 días	0,907	6,1 %

Tabla 1. Absorbancias de las muestras envejecidas térmicamente en aire.

La figura 4 muestra en forma gráfica los resultados vertidos en la Tabla 1, en ella se observa como varían las absorbancias de las muestras envejecidas para cada temperatura de recocido en función del tiempo de exposición.

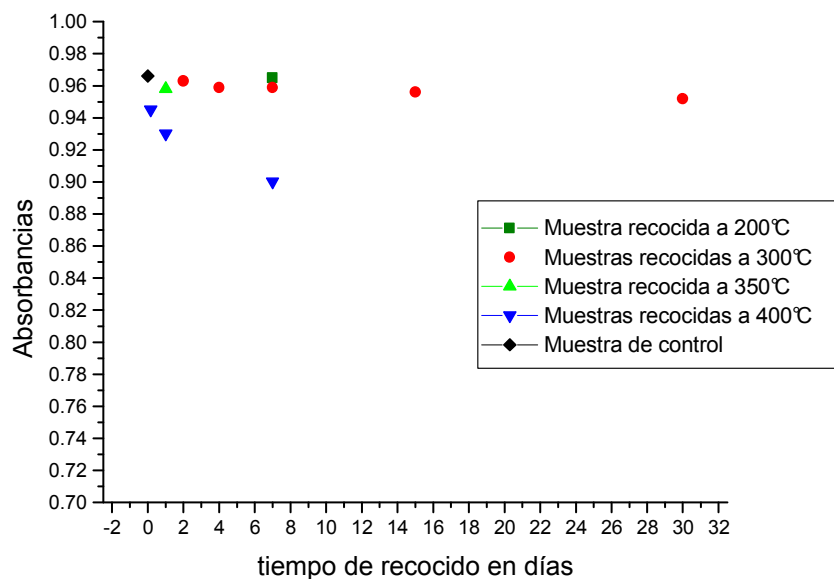


Fig.4 Variación de las absorbancias ($\lambda=600$ nm) de recubrimientos recocidos a distintas temperaturas, en función del tiempo de exposición.

La figura 5 muestra las reflectividades espectrales en el visible de recubrimientos que fueron expuestos durante una semana a 200, 300 y 400°C.

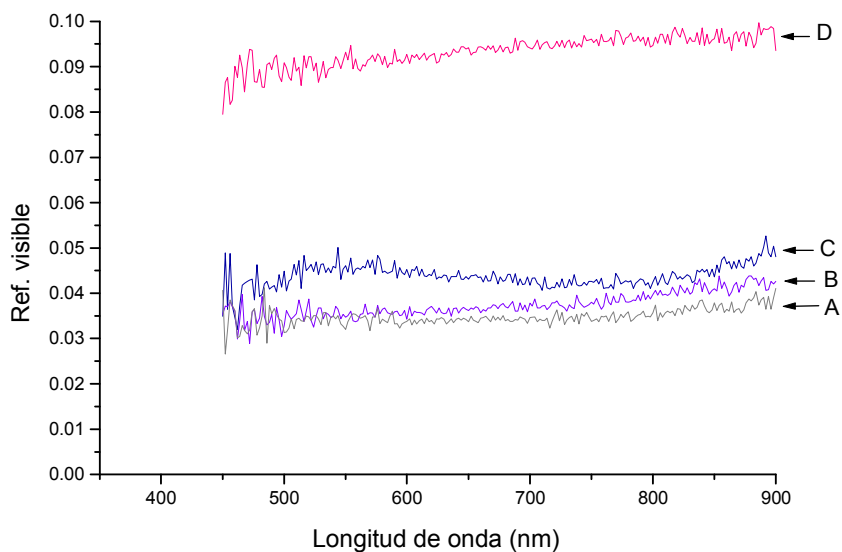


Fig.5 Reflectancias espectrales en el visible de superficies con Cr-Cr₂O₃ envejecidas térmicamente durante una semana en aire. A: muestra de control, B: a 200°C, C: a 300°C, D: a 400°C.

En las gráficas anteriores, se observa que a 400°C se produce una degradación importante de las propiedades absorbentes de las superficies, este efecto puede deberse a la conversión por oxidación del Cr metálico en Cr₂O₃.

3. Evaluación de cambios en las propiedades térmicas

Los recocidos a altas temperaturas no afectaron de manera importante las propiedades reflectivas del infrarrojo de las superficies. En la figura 6 se puede apreciar el espectro de reflectancia IR de una superficie envejecida mediante un tratamiento térmico en aire a 300°C durante 30 días, y además, para comparar, se muestra el espectro obtenido antes del tratamiento. Pettit y colaboradores (Pettit et al., 1976) reportan resultados similares.

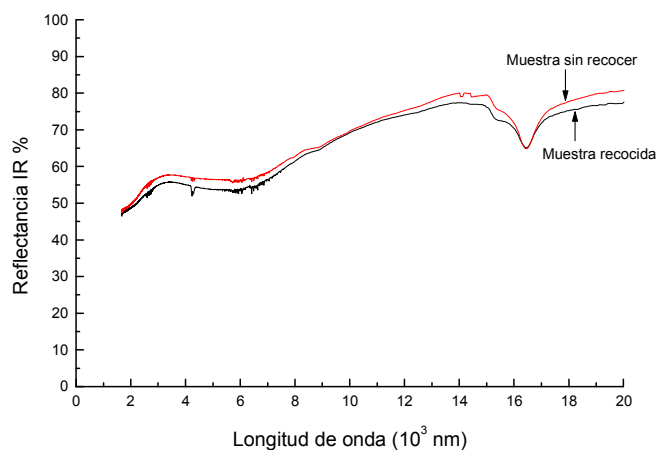


Fig.6 Espectro de reflectancia IR de un recubrimiento de Cr-Cr₂O₃ recocido en aire a 300°C durante 30 días, comparado con su espectro de reflectancia original.

CONCLUSIONES

De las experiencias realizadas y de la observación de los gráficos se concluye que si los recubrimientos de Cr-Cr₂O₃ se exponen en presencia de aire a temperaturas que rondan los 200°C, prácticamente no se producen cambios de sus cualidades ópticas originales. En exposiciones a temperaturas cercanas a los 300°C los valores de las absorbancias sufren pequeñas disminuciones. Los cambios en las absorbancias son considerables cuando las superficies son expuestas a temperaturas cercanas a los 400°C. La acelerada degradación de las superficies a temperaturas cercanas a los 400°C puede deberse a la conversión por oxidación del cromo metálico, presente en el recubrimiento, en Cr₂O₃.

Agradecimientos

Se agradece a Ricardo Echazú del INENCO por su importante colaboración en la obtención de los espectros de reflectancias en el visible.

REFERENCIAS

Bayati M.R., Shariat M.H. and Janghorban K. Design of Composition and Optimum Working Conditions for Trivalent Black Chromium Electroplating Bath Used for Solar Thermal Collectors. *Renewable Energy* 2005, 1-16.

Collares Pereira M. Spectrally Selective Composite Coatings of Cr-Cr₂O₃ and Mo-Al₂O₃ for Solar Energy Applications. *Thin Solid Films* 392 (2001) 320-326.

Ollad E. J. *Electrodepositors Thc. Soc.* 12, 33 (1937).

Pettit R.B. and Sowell R.R. Solar Absorptance and Emittance Properties of Several Coatings. *J. Vac. Sci. Technol.* 13, 596 (1976).

Pettit R.B., Sowell R.R. and I.J.Hall. Black Chrome Solar selective Coatings optimized for High Temperature Applications. *Solar Energy Materials* 7 (1982) 153-170.

ABSTRACT.

Degradation tests of black chrome coatings on copper substrates were realized. The black chrome coatings were prepared on copper substrates through a non electroplating technique developed in our laboratory. It is based in converting Na₂Cr₂O₇·2 H₂O to Cr-Cr₂O₃ through an annealing at high temperature. This technique produces surfaces with a very high absorptivity ($\alpha = 0,96$ average in the solar spectrum) and very good mechanic and thermal resistance. The thermal aging tests has been realized by high temperature treatments in air. The results showed a good thermal stability at 200°C. After one week annealing at 400°C the surfaces presented optical deterioration; in this case α decreased about 6%.

Keywords.: Selective surfaces, black chrome, thermal degradation.