



AVANCES EN LA ELABORACIÓN DE PELÍCULAS SELECTIVAS POR PIGMENTACIÓN ELECTROLÍTICA DE ALUMINIO ANODIZADO

N. Di Lalla, R. Tarulla*

Dep. de Materiales CNEA - CONICET
Av. Gral. Paz 1499 cp 1650-San Martín (BsAs) - dilalla@cnea.gov.ar

RESUMEN

Se presentan los primeros avances realizados en la obtención de películas negras espectralmente selectivas sobre aluminio. La técnica estudiada se basa en una anodización del sustrato de aluminio y una posterior pigmentación electrolítica con níquel. Las anodizaciones de los sustratos fueron realizadas con soluciones preparadas con distintas concentraciones de ácido fosfórico, y para los pigmentados se utilizó una solución única compuesta de sulfato de níquel en saturación y 30 gr/litro de ácido bórico.

La caracterización de las películas fue realizada mediante la obtención de los espectros de reflectancia visible e infrarroja.

En las condiciones estudiadas los primeros resultados muestran la formación de películas de relativamente buena selectividad con anodizados de 30 minutos realizados con una concentración de 3,5 M de ácido fosfórico, y con posterior pigmentación electrolítica de aproximadamente 30 segundos.

El fin de estos trabajos es ver la factibilidad de la utilización de estas películas en absorbedores fototérmicos de bajo costo elaborados con aluminio, en aplicaciones de altas temperaturas.

Palabras clave: fototérmico, absorbedor, selectivo.

INTRODUCCIÓN

El aluminio es uno de los materiales que se utilizan para la elaboración de absorbedores fototérmicos; su alta conductividad térmica, relativo bajo costo y poco peso hacen del aluminio un buen candidato para su empleo para la elaboración de absorbedores de colectores solares de bajo costo.

Como se sabe, la eficiencia fototérmica de un colector solar depende fuertemente de las propiedades ópticas del absorbedor, por lo cual resulta fundamental para lograr altos rendimientos la utilización de superficies selectivas.

Distintos son los materiales que poseen propiedades selectivas con aplicación en la industria solar, ejemplo: el óxido de cromo negro (Di Lalla y otros, 2001), el óxido de níquel negro, el óxido de cobre negro, etc.

Diversas investigaciones muestran la factibilidad de poder obtener películas selectivas de bajo costo eficientes y resistentes a la temperatura sobre sustratos de aluminio. La propuesta se basa en generar primero una capa porosa de alúmina a través de un anodizado electrolítico, y luego electrodepositar pigmentos negros a partir de una solución elaborada con una sal de un metal. Los pigmentos más usados son a partir de Cu, Sn ó Ni. El pigmento penetra en los poros del anodizado y queda sellado en su interior (fig. 1), confiriéndole al film una gran resistencia térmica y química. Distintas publicaciones muestran que pueden obtenerse, mediante este método, superficies selectivas de altas absorbancias en el visible (α entre 0,90 y 0,95) y bajas emitancias térmicas (ϵ entre 0,1 y 0,3) (Pavlovic and A. Ingatiev, 1987). Estos films poseen una elevada resistencia térmica ya que pueden someterse a temperaturas superiores a los 400 °C.

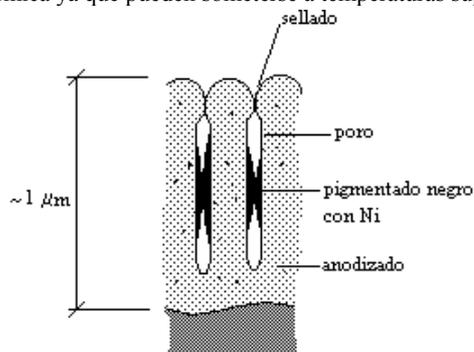


Fig. 1 Esquema de la ubicación del pigmento en los poros del anodizado

* CITEFA

PARTE EXPERIMENTAL

La formación de las películas selectivas se realizó siguiendo la secuencia:

- 1 Limpieza del sustrato de aluminio
- 2 Oxidación anódica
- 3 Pigmentación electrolítica con Ni
- 4 Sellado de poros

PREPARACIÓN DEL SUBSTRATO

Los sustratos utilizados fueron de chapa de aluminio comercial de 0,5 mm de espesor y aproximadamente 2 cm x 4 cm, los mismos fueron limpiados primero mediante el empleo de solventes orgánicos para el desengrase superficial, luego fueron tratados con una solución concentrada de NaHO, y finalmente fueron enjuagados con agua destilada.

OXIDACIÓN ANÓDICA

La formación de la capa de Al_2O_3 por oxidación anódica se puede efectuar con el empleo de soluciones elaboradas a partir ciertos ácidos como ser: fosfórico, crómico o sulfúrico. Para este trabajo se ha utilizado ácido fosfórico ya que la bibliografía consultada indica que los anodizados obtenidos mediante H_3PO_4 presentan menor emitanza térmica en comparación con los obtenidos con otros ácidos (Pavlovic and A. Ingatiev,1985).

Fueron realizados anodizados con soluciones de distintas concentraciones de ácido fosfórico: baja de 0,5 M, mediana de 3,5 M, y alta de 7 M. Todos los anodizados fueron efectuados con una diferencia de potencial de corriente continua de 15 voltios, a una temperatura de aproximadamente 20 °C.

Los distintos anodizados fueron caracterizados mediante el empleo de un equipo FTIR, y se observó que existen diferencias en sus características dependiendo de cual fue la concentración de ácido fosfórico utilizada. Ésto puede verse en la figura 2, las películas fueron anodizadas durante 30 minutos con 0,5, 3,5 y 7 M de ácido fosfórico. Se las compara además con la característica del sustrato sin anodizar.

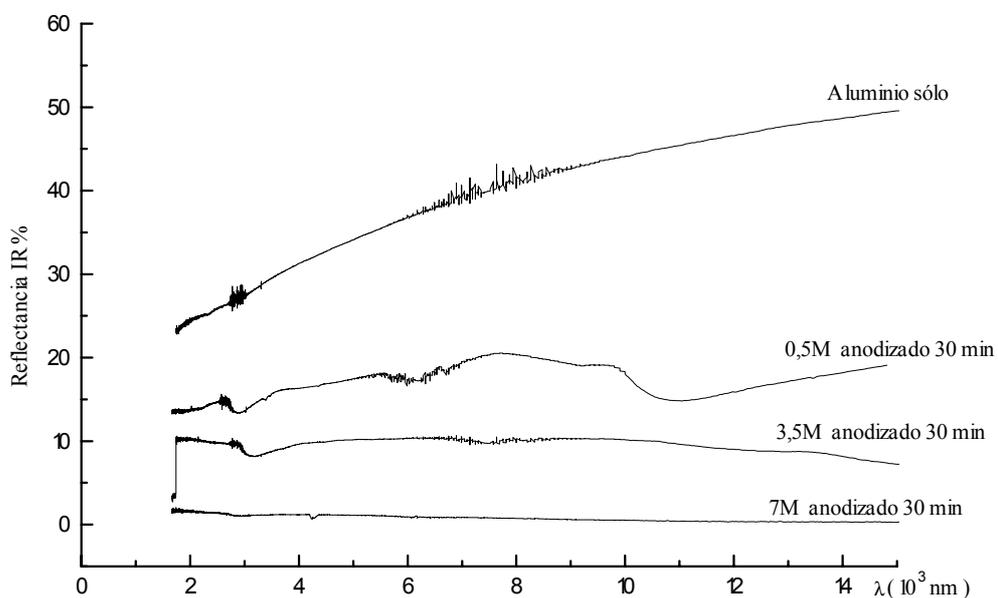


Fig. 2 Comportamiento espectral comparativo de anodizados hechos con soluciones de distinta molaridad.

Este comportamiento está de acuerdo con los reportados por otros autores que indican que la reflectancia IR disminuye al aumentar el espesor del anodizado del sustrato de aluminio. Se entiende que con una solución de mayor concentración se produce en el mismo tiempo una película de Al_2O_3 de mayor espesor.

La siguiente gráfica muestra el mismo comportamiento pero con muestras anodizadas en distintos tiempos con una solución 3,5 molar, figura 3.

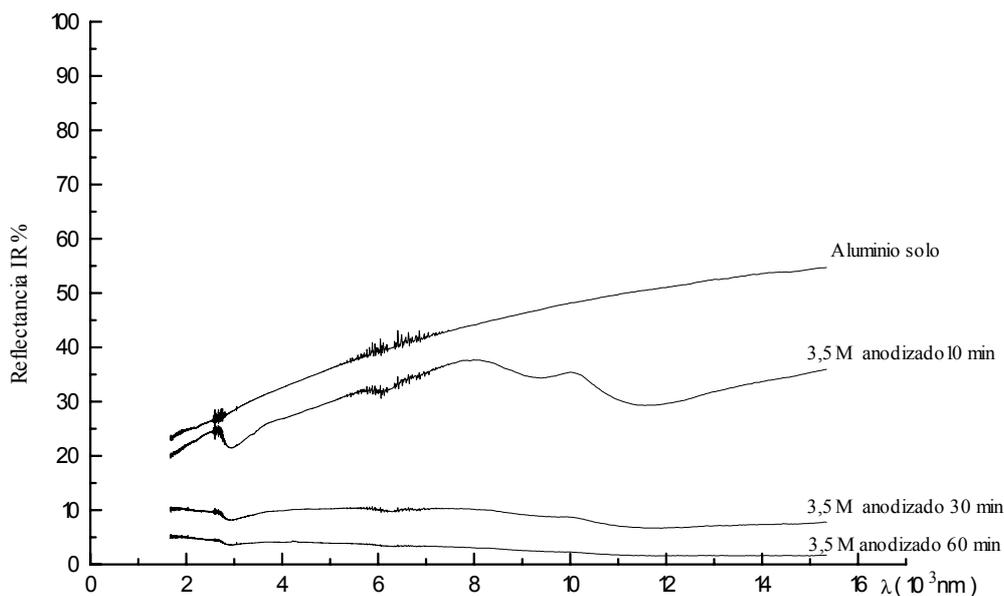


Fig. 3 Comportamiento reflectivo comparativo de muestras anodizadas con una solución 3,5 M durante distintos tiempos.

PIGMENTACIÓN ELECTROLÍTICA

Para estos estudios se ha elegido al Ni para la pigmentación, pues otras publicaciones muestran que las superficies selectivas elaboradas con este pigmento poseen menor emittancia térmica en comparación con las elaboradas a partir de Sn ó Cu. Además el Ni otorga una mayor estabilidad a altas temperaturas, sobre todo comparando con la pigmentación realizada con Cu.

Para producir la pigmentación electrolítica se ha utilizado una solución de concentración saturada de Ni SO₄.7H₂O y 30 gr/litro de H₃BO₃, ambas drogas de grado industrial. Durante los depósitos la temperatura de la solución fue de aproximadamente 20 °C y la diferencia de potencial aplicada de 18 voltios, estos valores fueron mantenidos en todas las pigmentaciones. La composición de la solución pigmentadora como los valores voltaje y temperatura utilizados están basados en los publicados por (Pavlovic and A. Ingatiev, 1987).

Una vez realizada la pigmentación electrolítica se procedió al sellado de los poros, simplemente se sumergió a las muestras en agua destilada a 100°C durante aproximadamente 2 minutos (N.M. Nahar et al. 1986). Mediante este proceso se logra que lo pigmentos de níquel queden atrapados en el interior de la matriz de alúmina, que como se dijo anteriormente le otorga al film resistencia a la acción química.

Para establecer las condiciones en las cuales se obtiene a simple vista la mejor pigmentación negro mate, se probaron distintos tiempos de pigmentación (10, 20, 30, 40 y 60 segundos). Los substratos utilizados fueron muestras anodizadas en diversos tiempos (10, 20, 30, 45 y 60 minutos) con las tres distintas concentraciones de fosfórico mencionadas.

La pigmentación tuvo un disímil comportamiento, no todas las muestras aceptaron la pigmentación, solamente hubo pigmentación en algunos de los substratos anodizados (mayoritariamente en las que se empleó 3,5 M). La gráfica siguiente muestra las características reflectantes de solamente las muestras que presentaron, en las condiciones antedichas, pigmentación negro mate a simple vista, figura 4.

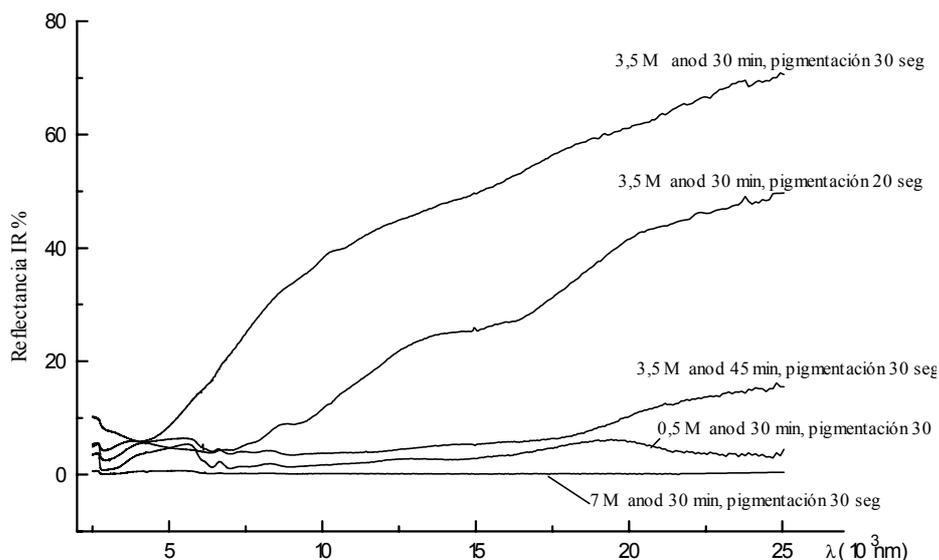


Fig.4 Comparación de las respuestas reflectivas de películas selectivas de anodizado de aluminio elaboradas en distintas condiciones.

Como se ve, si bien todas estas películas que se exhiben en la gráfica presentan la tonalidad negro mate no todas poseen suficiente reflectividad IR (baja emitancia térmica) requerida para una película selectiva para uso solar.

Se observa que los mejores resultados fueron obtenidos, por lo menos en el rango estudiado, con pigmentaciones hechas en 30 segundos sobre anodizados realizados durante 30 minutos con una concentración de 3,5 M de fosfórico.

La no pigmentación de la mayoría de las muestras anodizadas con 0,5 y 7 M sería explicada a raíz de la fuerte dependencia de la introducción del pigmento con las características de la estructura porosa generada por el anodizado (R. D. Patel et al. 1984). El tipo de estructura porosa, en particular el espesor de la capa de alúmina, el radio medio y la densidad de poros, depende de las características de la solución anodizadora utilizada, de la densidad de corriente que se establece y del tiempo de anodización.

REFLECTANCIA VISIBLE

La figura 5 muestra el comportamiento en el visible de una muestra elaborada en las condiciones en las que se obtiene un mejor comportamiento en el infrarrojo, dando como resultado un valor de reflectancia media en visible del orden del 13 %. Este espectro fue obtenido con el empleo de un equipo LI-COR 1800 con esfera integradora.

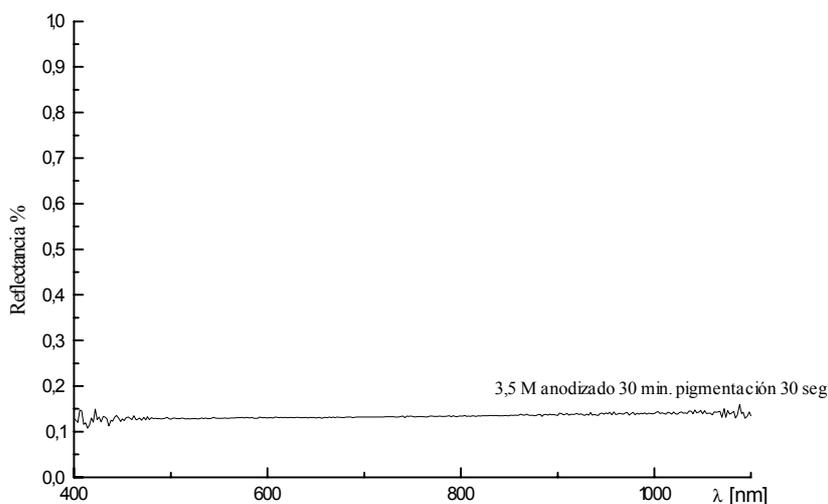


Fig.5 Espectro de reflectancia visible de una muestra anodizada y posteriormente pigmentada con níquel.

Para finalizar digamos que actualmente las mejores muestras están siendo ensayadas en condiciones de alto flujo de radiación infrarroja ($T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante largos períodos de tiempo, para poder determinar los posibles cambios de las propiedades reflectivas que pudieran aparecer por deterioro de las cualidades selectivas de las películas.

CONCLUSIONES

Estos primeros avances, muestran que para las tres concentraciones de fosfórico probadas y con los tiempos de anodización y de pigmentación utilizados, la pigmentación presentó un disímil comportamiento; la pigmentación fue mayoritariamente mejor en muestras anodizadas con una concentración de 3,5 M de ácido fosfórico. Por lo cual queda manifiesta la importancia de las características del anodizado (conveniente formación de la estructura porosa), ya que , como se dijo, de ello depende la correcta incorporación del pigmento.

Los mejores resultados en cuanto a uniformidad, ennegrecimiento de la superficie y características reflectantes se lograron, en las condiciones estudiadas hasta ahora, con concentraciones de 3,5 M de ácido fosfórico y un tiempo de anodizado de 30 minutos, con posterior pigmentación electrolítica de aproximadamente 30 segundos.

En esas condiciones se obtuvieron superficies selectivas de absorbancia media en el visible cercana al 87 % y valores de reflectancias infrarrojas que superan al 40% para $\lambda > 10.000\text{ nm}$.

Con vistas a la obtención de películas selectivas de mejores características (mayor absorbancia en el visible y mayor reflectividad en el IR) se seguirá probando la incorporación del pigmento de Ni en anodizados efectuados con concentraciones de fosfórico de molaridades en un rango alrededor de los 3,5 M.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Ricardo Echazú del INENCO por su colaboración por la obtención de espectros de reflectancia en el visible.

REFERENCIAS

Di Lalla N. y otros (2001). *Películas Selectivas de Cr_2O_3 Negro para Absorbedores Fototérmicos*. AVERMA Vol 5 , N°2.

Nahar N., G.H. Mo and A. Ingatiev (1986). *A Spectrally Selective High Temperature Stable Al₂O₃-Co Solar Absorber Coating*. Solar Energy Materials 14, 129-141.

Patel R. et al. (1984). *Structured selective coatings*. Thin Solid Films 115, 169-184.

Pavlovic T. and A. Ingatiev (1985). *Optical and Microstructural Properties of Anodically Oxidized Aluminium*. Thin Solid Films 138, 97-109

Pavlovic T. and A. Ingatiev (1987). *Optical Properties of Selective Anodically Coated Electrolytically Colored Aluminium Surfaces*. Solar Energy Materials 16 ,319-331.

ABSTRACT

The first preliminary results obtained in the elaboration and characterization of black films spectrally selective (nickel-pigmented) on anodized aluminum substrates are shown.

The technique used is based on a Ni pigmentation on the anodized aluminum substrate.

The anodizations were prepared using several concentrations of phosphoric acid; only one solution, composed of saturated nickel sulfate and 30 gr/l of boric acid, was used for the pigmentation.

The surface coatings were characterized by optical and infrared reflectometry.

The first results show the relative good selective surfaces formation after 30 minutes of anodic oxidation time with 3,5 M of phosphoric acid, followed by 30 seconds of pigmentation time.

The aim of this work is to study the feasibility of the elaboration of low cost photothermal aluminum absorbers to be applied in high temperature applications