

Vplyv relaxačného času na kvalitu pigmentovanej vrstvy solárneho kolektora

The impact of a relaxation time on the quality of a pigment layer for a solar collector

Zemanová M., Petriková J., Jurišová J.

Slovenská technická univerzita v Bratislave

E-mail: matilda.zemanova@stuba.sk

Skúmal sa vplyv relaxačného času periodického reverzného prúdu na kvalitu vyfarbovania povrchu anodicky oxidovaného hliníka. Na vyfarbovanie sa použil elektrolyt bez komplexotvorného činidla a s komplexotvorným činidlom. Študoval sa aj vplyv frekvencie impulzového prúdu. Kvalita vyfarbených povrchov sa hodnotila spektrokolorimetricky a množstvo vylúčeného niklu sa určilo atómovou absorpčnou spektroskopiou. Zistilo sa, že relaxačný čas periodického reverzného prúdu významne ovplyvňuje kvalitu vyfarbených povlakov pre elektrolyty bez komplexotvorného činidla.

The study focused on the impact of the periodic reverse current relaxation time on the quality of colouring of the anodically oxidised aluminium surface. An electrolyte with/without a complexing agent was used for colouring. The impact of pulse current frequency was also studied. The quality of coloured surfaces was evaluated spectrophotometrically and the amount of the precipitated nickel is determined by the atomic absorption spectroscopy. It was identified that the periodic reverse current relaxation time significantly affects the quality of coloured coatings for complexing-agent-free electrolytes.

ÚVOD

Slnčné žiarenie je elektromagnetické žiarenie s vlnovými dĺžkami od 0,28 do 3,0 μm . Slnčné spektrum zahŕňa ľudskému oku neviditeľné ultrafialové svetlo cca 2 % vlnových dĺžok 0,28-0,38 μm , ďalej viditeľné svetlo má vlnové dĺžky od 0,38 do 0,78 μm a predstavuje asi 49 % spektra a zvyšok tvorí infračervené žiarenie s vlnovými dĺžkami 0,78-3,0 μm . Celkový žiarivý tok Slnka dopadajúci kolmo na plochu 1 m^2 v strednej vzdialenosti Zeme od Slnka sa nazýva slnečná konštanta. Stredná hodnota je 1369 W m^{-2} . Absolútna hodnota tejto konštanty sa mení v závislosti od slnečnej aktivity a dosahuje odchýlky rádovo iba promile. Prechádzajúce slnečné žiarenie sa vo vrchnej časti atmosféry odrazí späť do kozmického priestoru (38 %), ďalšia časť je absorbovaná atmosférou v dôsledku odrazu, rozptylu a absorpcie plynmi a aerosólmi (19 %) a na zemský povrch teda dopadá na len asi 44 % podiel z množstva slnečného žiarenia smerujúceho zo Slnka. V našich zemepisných podmienkach výsledný tok energie dopadajúci na plochu 1 m^2 dosahuje hodnotu 1000 až 1250 kWh za rok. Slnčné žiarenie sa po dopade na zemský povrch premieňa na iné formy energie: ide

o tepelnú energiu (ohrievanie zemského povrchu - pôda, voda, atmosféra), mechanickú energiu (vznik vzdušných morských prúdov, vyparovanie vody), chemickú energiu v biosfére (viazanie energie prostredníctvom fotosyntézy v biomase). So žiarením, ktoré dopadá na teleso, sa môžu udiať tri veci:

- môže byť telesom pohltené, absorbované – túto schopnosť nazývame absorpčnou schopnosťou telesa,
- môže byť odrazené – túto schopnosť telesa nazývame reflektivita a
- môže byť prepustené – túto schopnosť telesa nazývame transparentnosť.

Tieto tri vlastnosti sa vyjadrujú príslušnými parametrami α (absorbancia), r (reflektivita) a T (transmancia).

Jednou z foriem využitia solárnej energie je použitím solárnych kolektorov. Samotná premena slnečnej energie na energiu tepelnú prebieha v absorbére – ploche s veľmi dobrou tepelnou vodivosťou (najčastejšie hliník alebo meď), prostredníctvom ktorej sa prenáša teplo na teplonosné médium, ktoré preteká v rúrkach. Absorbéry bývajú pokryté selektívnym povrchom, ktorý zvyšuje absorpciu tepla v kolektore (znižuje úniky).

Tieto povrchy majú vysokú absorptivitu v oblasti viditeľného svetla a malú emisivitu v oblasti infračerveného žiarenia. Ohriata kvapalina ďalej prúdi do tepelného výmenníka (zásobníka), z ktorého sa potom odoberá pre ďalšie použitie. Predmetom štúdia je práve selektívne-konverzná vrstva solárneho absorbéra. Tvorba selektívnej vrstvy sa v tomto prípade realizuje elektrolytickým vyfarbovaním v roztokoch nikelnatých solí na povrchu hliníka upravenom anodickou oxidáciou. Elektrolytické vyfarbovanie anodicky oxidovaného hliníka sa priemyselne realizuje striedavým prúdom. Použitie bipolárneho impulzu na vyfarbovanie predstavovalo nový posun k vyfarbovaniu anodicky oxidovaného hliníka. Impulzový prúd vo všeobecnosti je charakterizovaný špičkovou prúdovou hustotou j_p , časom katódového vylučovania t_{ON} a relaxačným časom t_{OFF} [1, 2].

Cieľom tejto práce bolo preskúmať vplyv dĺžky relaxačného času na kvalitu vyfarbovania v prítomnosti dvoch druhov elektrolytov a to s komplexotvorným (SIF) a bez komplexotvorného (S2) činidla. Vyfarbovanie sa realizovalo impulzovým prúdom.

EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA

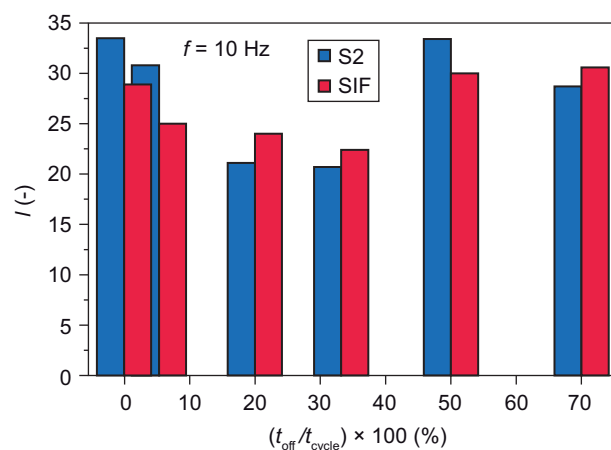
Hliníkový substrát rozmerov $7 \times 3 \times 0,1$ cm sa chemicky predupravil a následne elektrochemicky oxidoval v elektrolyte kyseliny sírovej. Anodická oxidácia sa realizovala za laboratórnej teploty, času anodickej oxidácie 20 min a prúdovej hustoty 1.5 A dm^{-2} . Po dôkladnom premytí sa vzorky elektrolyticky vyfarbovali na báze niklu striedavým (AC) a impulzovým (PC) prúdom. Pracovalo sa s impulzovým zdrojom POWER PULSE pe86c-24-27-60-S/GD plating electronic GmbH, Nemecko. Použili sa dva typy elektrolytov. Elektrolyt s označením S2 obsahoval len kovonosnú látku a pufer a elektrolyt s pracovným označením SIF okrem týchto zložiek obsahoval aj organické komplexotvorné činidlo, kyselinu sulfoizoftalovú. Frekvencia impulzového prúdu sa menila v rozsahu (10-90) Hz, pričom sa menil relaxačný čas, čas anódového a katódového cyklu a celkový čas elektrolytického vyfarbovania pre jednotlivé typy skúmaných povlakov. Hodnota špičkového prúdu bola pre vyfarbovanie S2 elektrolytom 0,2 A a pre SIF elektrolyt 0,4 A za nami testovaných podmienok. Okrem impulzového vyfarbovania sa vrstva pórovitého oxidu hlinitého vyfarbovala harmonickým striedavým prúdom s frekvenciou 50 Hz za napätia 13,5 V. Kvantitatívne sa kvalita vyfarbovania spektrokolorimetricky stanovovala so zameraním na parameter L^* prístrojom BYK, Spectro-Guide 4510, výrobca Gardner GmbH, Nemecko. Meranie sa realizovalo s farebnými súradnicami s osvetlením D65 a uhlom 10° (skrátene zapísané: D65/ 10°). Po stiahnutí vrstvy oxidu hlinitého v kyseline chrómfosforečnej sa skúmala morfológia povlaku Carl Zeiss EVO 40HV na ÚACH SAV.

Štúdium stiahnutého povrchu na hliníku sa realizovalo mikroskopiou atómových síl (AFM) prístrojom Veeco diCP-II (USA) v nekontaktnom móde. Atómovým absorpčným spektrometerom s plameňovou atomizáciou Perkin-Elmer, model 1100, Norwalk, Connecticut, USA sa zisťovalo množstvo niklu z vyfarbeného povrchu. Optické vlastnosti vyfarbených povrchov sa skúmali infračerveným spektroskopom Nicolet FT-IR, nástavec ATR Smart Orbit Diamant, výrobca THERMO Electro corporation.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vzorky anodicky oxidované a elektrochemicky vyfarbené impulzovým a striedavým prúdom v elektrolytoch na báze niklu sa analyzovali spektrokolorimetricky. Kvalita vzoriek sa kvantifikovala parametrami farebného priestoru $L^*a^*b^*$. Nakoľko rozhodujúcim parametrom pre tento výskum je hodnota parametra L^* , ďalej sa hodnotil len tento parameter a práve jeho nízka hodnota (ideálne čierne teleso má hodnoty parametrov $L^*a^*b^*$ rovné $0^*0^*0^*$ bola ukazovateľom kvality povrchu a následne vyhovujúcej absorpcie svetelného žiarenia.

Hodnota parametra L^* sa vyhodnocovala pre špičkové prúdy každej analyzovanej frekvencie. Pre elektrolyt bez komplexotvorného činidla S2 sa analyzovali frekvencie 10, 30, 50 Hz a pre elektrolyt s komplexotvorným činidlom SIF sa analyzovali frekvencie 10, 50, 90 Hz. Zistilo sa, že pre S2 elektrolyt je optimálna frekvencia 30 Hz a pre SIF elektrolyt 50 Hz. Pri vyfarbovaní v S2 aj SIF elektrolyte sa testovali špičkové prúdy katódového a anódového cyklu: 0,1 A, 0,2 A, 0,3 A, 0,4 A, pričom najlepšie výsledky sa zaznamenali.



Obr. 1. Závislosť parametra L^* od pomernej hodnoty relaxačného času pre oba typy pigmentovacích elektrolytov za frekvencie periodického reverzného prúdu 10 Hz

Fig. 1. Dependence of parameter L^* on relaxation time for both types of pigmentation electrolytes at studied frequency of periodic reverse current 10 Hz

nali pre S2 elektrolyt 0,2 A a najlepšie výsledky pre SIF elektrolyt 0,4 A, s ktorými sa pracovalo aj počas ďalších meraní. Na Obr. 1 je závislosť parametra L^* od relaxačného času vyjadreného ako percentuálny podiel z celkového času impulzu. Táto závislosť sa zaznamenala pre frekvenciu 10 Hz a oba typy skúmaných elektrolytov. Zo získanej závislosti za danej frekvencie je zrejmé, že pre oba typy elektrolytov hodnota relaxačného času tvoriaca ku celkovému času impulzu tretinu poskytuje najlepšie hodnoty parametra L^* . Porovnávala sa aj kvalita vyfarbovania pri striedavom prúde. Z Obr. 2 vidno, že hodnoty parametra L^* pre vzorky vyfarbené S2 elektrolytom impulzovým prúdom dosahujú nižšie hodnoty v porovnaní s hodnotou parametra L^* z povrchu vzoriek vyfarbených S2 elektrolytom striedavým prúdom. Opačný trend sa prejavil na vzorkách vyfarbených elektrolytom s komplexotvorným činidlom. Dôvodom môže byť fakt, že na prekonanie veľkej ohmickej záťaže spôsobenej prítomnosťou málo pohyblivých molekúl kyseliny sulfoizoftálovej v roztoku musí byť vynaložený dostatočne veľký prúd, aby mohlo dôjsť k zabudovaniu nikelnatých katiónov do štruktúry anodicky oxidovaného hliníka. Impulzovým zdrojom prúdovo riadeným sa však nedarilo generovať prúd do systému vyšší ako 0,4A.

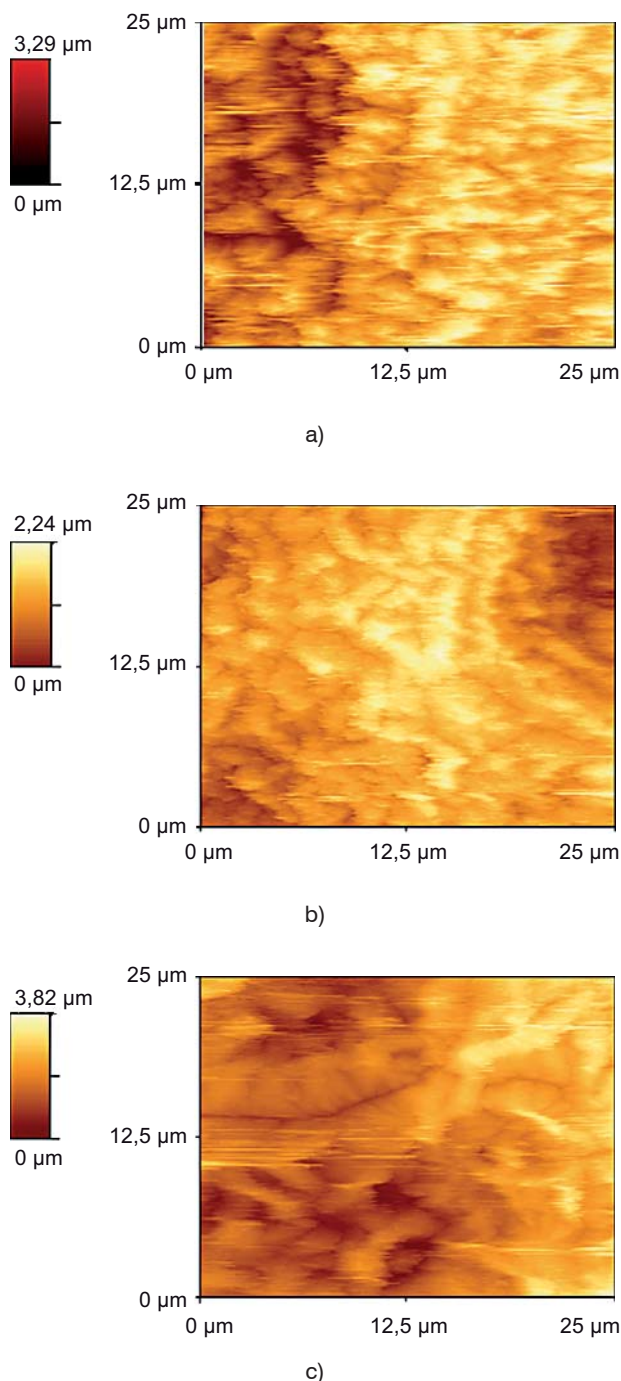
Záverom možno konštatovať, že vyfarbovanie striedavým prúdom poskytuje lepšie výsledky týkajúce sa kvality vyfarbovania pre SIF elektrolyt a vyfarbovanie impulzovým prúdom dáva lepšie výsledky pre elektrolyt bez komplexotvorného činidla S2. Tieto výsledky sú v súlade s primárnym zámerom používania impulzového prúdu. Používanie impulzového prúdu malo napomôcť odstrániť organické aditíva z používaných kúpeľov [1,2].

Porovnával sa vplyv dĺžky relaxačného času a typu vyfarbovacieho elektrolytu na morfológiu vzoriek. Porovnávanie sa realizovalo elektrónovým riadkovacím mikroskopom a mikroskopom atómových síl po 3 mi-



Obr. 2. Závislosť parametra L^* od typu prúdu pre skúmané pigmentovacie elektrolyty. Hodnota parametra L^* sa vzťahuje k zistenej optimálnej frekvencii daného elektrolytu
Fig. 2. Dependence of parameter L^* on current type for studied pigmentation electrolytes

nútach sťahovania v kyseline chrómfosforečnej, pričom sa zo vzorky stiahla vrstva oxidu hlinitého. Na Obr. 3 je záznam z meraní AFM pre elektrolyt S2.



Obr. 3. Mikroštruktúra vzoriek elektrolyticky vyfarbených S2 elektrolytom impulzovým prúdom za frekvencie 30Hz pri relaxačnom čase a) 0, b) 33 c) 50 % po 3 minútach sťahovania v kyseline chróm-fosforečnej zobrazená AFM metódou
Fig. 3. AFM morphology of the samples pigmented in S2 electrolyte by PRC at frequency 30Hz and relaxation time a) 0, b) 33 c) 50 % of pulse after 3 min stripping in chromium-phosphoric acid

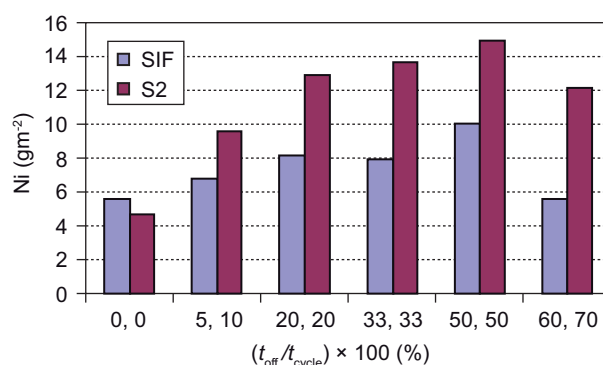
Porovnanie textúry podľa druhov elektrolytov poukazuje na veľké odlišnosti v morfológii povrchu v hustote, dĺžke a jemnosti vlákien vylúčených kryštálikov niklu pre vzorky anodicky oxidované a vyfarbované v S2 a SIF elektrolytoch. V prípade S2 elektrolytu možno pozorovať predlžovanie vlákien Ni s rastúcim pomerom relaxačného času ku celkovému času. Odlišné správanie si môžeme všimnúť v prípade SIF elektrolytu, teda u elektrolytu s komplexotvornými časticami. Nulový relaxačný čas alebo pomer relaxačného ku celkovému času 3:1 zásadným spôsobom skracuje dĺžku vlákien. Morfológia povlakov pripravených impulzovým prúdom, pričom pomerná hodnota relaxačného času predstavovala viac ako 50 % celkového cyklu impulzu zo skúmaných elektrolytov je uvedená na Obr. 4. Je tu jasný rozdiel v morfológii analyzovaných vzoriek.

Na Obr. 5 sa zaznamenal vplyv dĺžky relaxačného času na množstvo vylúčeného niklu v povlaku anodicky oxidovaného hliníka. Množstvo Ni v povlaku sa stanovilo atómovou absorpčnou spektroskopiou (AAS). Z nameraných výsledkov vyplýva, že vyšší obsah niklu sa zistil na povrchu vzoriek vyfarbených z elektrolytu bez komplexotvorného činidla. Najviac niklu sa vylúčilo pri zodpovedajúcom pomere relaxačného času ku celkovému času 1:3, čo potvrdzuje aj predchádzajúce výsledky merania intenzity vyfarbovania anodicky oxidovaného hliníka. Je zrejmé, že príslušnému množstvu vylúčeného Ni prislúcha zodpovedajúca hodnota parametra L^* , kde možno prisúdiť vysokú mieru korelácie medzi obsahom vylúčeného niklu na povrchu vzorky a kvalitou vyfarbenia povrchu [3].

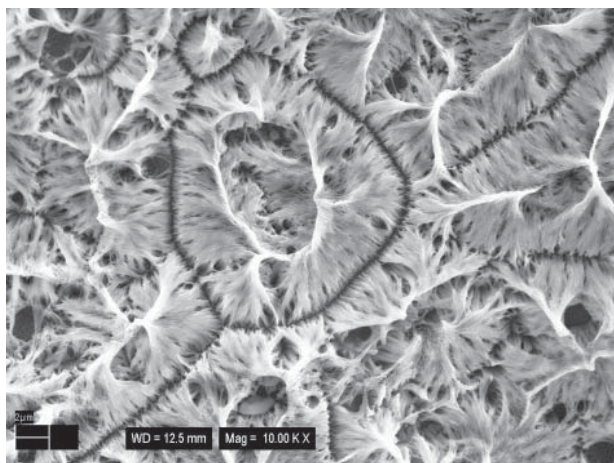
Z uvedených výsledkov je zrejmé, že vplyv relaxačného času na kvalitu vyfarbovania pre povlaky získané z elektrolytu bez komplexotvorného činidla je

významný. Z Obr. 5 je vidno množstvo Ni vylúčené v prípade tzv optimálnej hodnoty relaxačného času (čas katódový, anódový a relaxačný sa rovnajú) pre povlaky vylúčené z S2 elektrolytu za frekvencie 30 Hz je približne $3\times$ vyššie v porovnaní s množstvom Ni vylúčenom pri 0 relaxačnom čase. Od tohto času sa množstvo Ni v povlaku mierne znižuje, čo je spôsobené výrazným znížením času katódového cyklu. Zo získaných výsledkov vyplýva, že za nami skúmaných podmienok sa počas katódového cyklu vylúči menej niklu v porovnaní s množstvom niklu vylúčenom počas času relaxácie.

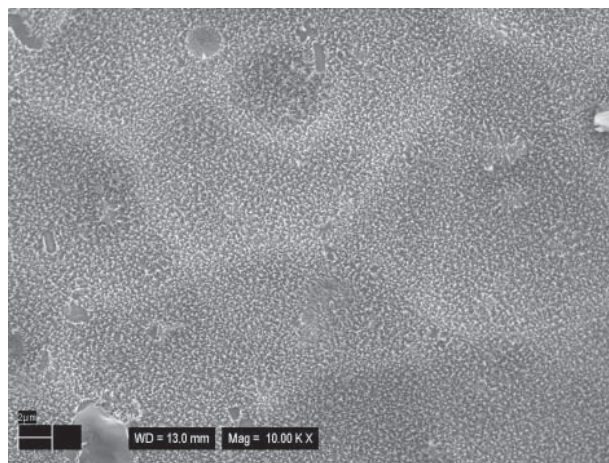
Vplyv relaxačného času na kvalitu vyfarbovania pre povlaky získané z elektrolytu bez komplexotvorného činidla **nie je významný.** Počas katódového cyklu



Obr. 5. Závislosť množstva vylúčeného niklu od pomernej hodnoty relaxačného času pre skúmané pigmentovacie elektrolyty zisteného AAS. Hodnota parametra L^* sa vzťahuje k zistenej optimálnej frekvencii daného elektrolytu
Fig. 5. Dependence of Ni content by AAS on relaxation time for both types of pigmentation electrolytes at optimized frequencies of periodic reverse current



a)



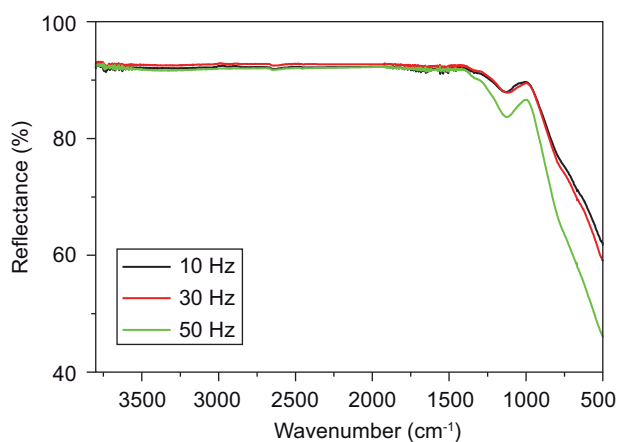
b)

Obr. 4. Mikroštruktúra vzoriek zobrazená SEM elektrolyticky vyfarbených a) S2, b) SIF elektrolytom impulzovým prúdom za frekvencie a) 30 Hz, b) 50 Hz pri pomernej hodnote relaxačného času a) 60 %, b) 70 % a 3 min sťahovania v kyseline chróm-fosforečnej

Fig. 4. SEM morphology of the samples pigmented in a) S2, b) SIF electrolyte by PRC at frequency a) 30 Hz, b) 50 Hz and relaxation time a) 60 %, b) 70 % of pulse after 3 min stripping in chromium-phosphoric acid

sa vylúči množstvo niklu, ktoré je pre danú vzorku rozhodujúce a počas doby relaxácie, aj keď sa vylúči Ni, jeho množstvo predstavuje približne tretinu množstva vylúčeného počas katódového cyklu.

Nakoľko L^* parameter opisuje jas (svetlosť) zaznamenávaného bodu vzhľadom na viditeľné spektrum žiarenia, vyššie vlnové dĺžky svetelného žiarenia v oblasti IR sa merali spektroskopicky. Na Obr. 6 je záznam závislosti reflektivity od vlnótu pre anodicky oxidované vzorky vyfarbené elektrolytom S2 za skúmaných frekvencií. Zistilo sa, že reflektivita vzoriek je pre vzorky vyfarbené z oboch typov elektrolytov porovnateľná a vykazuje len veľmi malé odlišnosti.



Obr. 6. Závislosť reflektivity od vlnótu pre vyfarbovací elektrolyt bez komplexotvorného činidla za skúmaných frekvencií

Fig. 6. Dependence of reflectance on wavenumber for studied pigmentation electrolyte S2 without complexing agent at the studied frequencies

Zo získaných výsledkov sa dá skonštatovať, že vplyv relaxačného času na kvalitu vyfarbovania pre povlaky získané z elektrolytu bez komplexotvorného činidla (S2) je významný. Najlepšie vlastnosti povrchu sa dosiahli pri pomere relaxačného času k celkovému času impulzu 1:3. Vplyv relaxačného času na kvalitu vyfarbovania pre povlaky získané z elektrolytu bez komplexotvorného činidla nie je významný. Najlepšiu kvalitu pre tento typ povlaku sa zaznamenala pri pomere relaxačného času k celkovému času impulzu 1:2, ale kvalitatívne sa nedosiahla taká úroveň ako vyfarbovanie v S2 elektrolyte za použitia impulzového prúdu.

PodĎakovanie

Táto práca bola realizovaná vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0985/12.

Literatúra

1. Landolt D. and Marlot A. Microstructure and composition of pulse – plated metals and alloys. *Surface and Coatings Technology* **2003**, 169-170, 8-13.
2. Paatsch, W. in J. C. Puipe & F. Leaman (Eds.), *Pulse-Plating*, Eugen G. Leuze Verlag: Saulgau, 1990.
3. Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, Th., Kallithrakas-Kontos, N., Wang, Y.-M., Kuo, H.-H., & Kia, S. An investigation of electrolytic colouring process of anodized aluminum coatings. *Surface and Coatings Technology* **2006**, 201, 2749–2759.