

MARIA AMÉLIA CUTILEIRO INDIAS

*Assistente no Instituto Universitário de Évora
Bolseiro do I. N. I. C. no Centro de Termodinâmica Aplicada
e Mecânica dos Fluidos das Universidades de Lisboa*

Revisão bibliográfica sobre a electrodeposição do crómio negro

INTRODUÇÃO

O aproveitamento da energia solar utilizando colectores, pode fazer-se por duas vias distintas: com colectores de baixa temperatura, em que a sua superfície captora não aquece acima de 100° C e com colectores de alta temperatura em que é possível a obtenção de temperaturas superiores a 300° C.

Encontra-se já bastante divulgado o colector solar plano, a baixa temperatura. Neste tipo de colector, utilizado, principalmente, no aquecimento de habitações e piscinas, não são atingidas como já foi atrás afirmado temperaturas superiores a 100° C. Com um rendimento que não excede, habitualmente, os 50 %, a sua utilização torna-se rentável, decorridos uns anos da instalação, pois a despesa com a conservação do material é diminuta. As experiências que têm sido realizadas em Portugal com este tipo de colector comprovam as afirmações feitas.

Mas se a finalidade dos colectores solares planos for a obtenção de temperaturas da ordem dos 350° como as que são necessárias para fazer funcionar um sistema turbo-gerador com vista à obtenção de energia eléctrica, então a superfície captora, vulgarmente utilizada, não satisfaz. Surgem, além do mais, problemas de conservação do material sujeito a temperaturas elevadas e, por outro lado, problemas económicos resultantes do alto custo dos materiais possuidores de propriedades selectivas.

Existem, em Portugal, regiões do interior que ainda não são servidas por energia eléctrica. Devido à grande dispersão de certas povoações torna-se muito dispendioso fazer chegar a energia da rede. O mais indicado será resolver localmente essas necessidades e, para esses casos — sobretudo em regiões de forte insolação — tudo indica, como vantajosa a conversão foto-térmica na obtenção da energia eléctrica.

Devido à existência, em Portugal, de instalações industriais para cromagem, torna-se viável a sua

obtenção, indicando-o como o mais promissor na obtenção de superfícies selectivas. A sua estabilidade a temperaturas elevadas parece estar, também, confirmada.

Foram estas razões que pesaram fortemente na escolha do tema referido, no C. T. A. M. F. U. L., dentro do âmbito do aproveitamento da energia solar.

Além do mais o Instituto Universitário de Évora insere-se numa região — o Alentejo — de forte insolação e de grande dispersão de povoados, muitos dos quais sem energia eléctrica.

Ao iniciar o estudo do crómio negro, como superfície selectiva, necessário se tornou fazer uma pesquisa bibliográfica dos trabalhos já publicados sobre o assunto.

Do número e variedade desses trabalhos se fornece uma amostragem nas partes II e III deste trabalho. Tomou-se o ano de 1959 como referência por ser a data em que Tabor [37] publicou um artigo no qual sugeria [126] o uso do crómio negro depositado electroticamente como superfície selectiva para a radiação solar. Só a partir deste ano se ordenaram cronologicamente os trabalhos consultados ou apenas referenciados. As datas anteriores a 1959 dizem respeito a publicações que, pela sua estreita ligação com os estudos mais actuais, parecem revestir-se de tal importância que lhes confere menção especial.

Em relação aos artigos publicados em revistas a que não foi possível ter acesso, menciona-se, à frente da referência, o nome do artigo e da publicação onde vem referenciado.

Na primeira parte deste trabalho procura fazer-se uma breve revisão crítica, abordando os temas que se evidenciam pela sua importância, ao longo da bibliografia consultada.

A utilidade que possa vir a ter esta compilação para os estudiosos portugueses da matéria focada, constituirá uma compensação para o esforço e tempo despendidos na sua elaboração.

I PARTE

1 — ELECTRODEPOSIÇÃO DO CRÓMIO NEGRO

O uso do crómio negro, depositado electroliticamente, como superfície selectiva para a radiação solar, foi sugerido [129] por Tabor em 1959 [37]. Desde então variadíssimos têm sido os estudos sobre a aplicação do referido metal nessas superfícies, quer procurando alterar a composição dos banhos electrolíticos quer modificando alguns dos factores (tempo de deposição, densidade de corrente e temperatura do electrolito, entre outros) que vão influir nas características ópticas dos depósitos.

Um outro aspecto que preocupa os estudiosos desta matéria é a obtenção de superfícies que, para lá de serem selectivas para a radiação solar ofereçam estabilidade não só a altas temperaturas mas também à acção dos agentes atmosféricos. Ora o crómio negro situa-se na gama dos metais cujos depósitos electrolíticos oferecem estas qualidades. Daí o crescente interesse evidenciado na extensa bibliografia, pelo aperfeiçoamento das técnicas de electrodeposição.

1.1 — COMPOSIÇÃO DOS BANHOS ELECTROLÍTICOS

Lester F. Spencer [47] apresentou, em 1962, um trabalho muito completo sobre a evolução dos trabalhos feitos no sentido de melhorar a composição dos banhos electrolíticos.

Reportando-se ao ano de 1854, com a citação dos estudos feitos por Bunsen, apontou, seguidamente, os marcos fundamentais no desenvolvimento das técnicas utilizadas, resumindo, em quatro quadros, os resultados das suas investigações, quanto à composição dos banhos e aos agentes catalíticos usados, assim como a outros factores (densidade de corrente, temperatura, constituição do cátodo e do ânodo, tempo e pH). Atribui particular realce à utilidade da intervenção do fluoretião na composição dos banhos electrolíticos.

B. A. Shenoi e (Miss) S. Gowri [53], em *Metal Finishing* de Dezembro de 1964, apresentaram, após uma cuidadosa revisão sobre os trabalhos publicados desde 1938, os resultados dos seus próprios estudos sobre a composição do banho electrolítico, mais adequada aos fins em vista.

Tomando como base o banho indicado por Graham [34], aumentaram a concentração de ácido fluossilícico, conseguindo, deste modo, bons depósitos negros e aderentes trabalhando com densidades de corrente mais baixas.

Ainda B. A. Shenoi acompanhado, desta vez, por S. Gowri e K. S. Indira, referiram em *Metal Finishing*, Abril de 1966 [62], mais outro tipo de banho, depois de terem estudado a influência de um certo número de agentes catalíticos, tais como, ácido acético, cloreto de níquel, metavanadato de amónio, ácido fluossilícico, nitrato de metal alcalino e ureia.

A composição deste banho, bem como os outros factores intervenientes que proporcionam depósitos negros, constam do Quadro I.

Data de Janeiro de 1969 a publicação na revista *Plating* de um trabalho de J. P. Branciaroli e P. G.

Stutzman [76] no qual os autores apresentaram um novo processo de obter o crómio negro.

Sem pormenorizarem a composição de «sais de crómio negro» o que leva a crer que se refram a algum produto comercial, dedicaram a maior parte do seu trabalho ao estudo dos depósitos obtidos, quer quanto a espessura e propriedades de resistência ao uso e à corrosão, quer quanto à avaliação da cor e da reflectividade ou até à própria composição química dos mesmos depósitos.

Já o artigo de Andreeva [79] de Abril do mesmo ano, é quase todo dedicado ao estudo da composição do banho e condições de trabalho, com vista a melhorar a qualidade dos depósitos. No Quadro I apresentam-se as conclusões de Andreeva. Sivaswamy, S. Gowri e B. A. Shenoi [90] sugeriram e estudaram no seu trabalho, a aplicação dos banhos tetracromáticos à electrodeposição do crómio negro. Já antes vários autores, entre eles Larissa Domnikov [86] haviam descoberto as vantagens destas soluções na electrodeposição do crómio. Mas são, talvez, os cientistas indianos os primeiros a utilizá-lo na deposição do crómio negro.

Mantendo o ácido fluossilícico como agente catalítico, preparam o banho tetracromático adicionando hidróxido de sódio ao ácido crómico. Sobre as conclusões finais quanto à composição do banho e quanto às condições de trabalho, pode consultar-se o Quadro I.

São de Glen McDonald [92] e de Glen McDonald em colaboração com B. Buzek e H. Curtis [98], cientistas da NASA os dois trabalhos publicados respectivamente em 1975 e 1976, sobre as propriedades espectrais das superfícies constituídas por crómio negro com vista à aplicação em colectores solares.

Na electrodeposição do referido metal foram utilizados banhos de produtos comercializados (Harshaw Chromonyx) e condições já padronizadas. O estudo consiste principalmente na medição de coeficientes de absorção e de emissão para vários tempos de deposição.

De 1977 data a publicação em *Protection of Metals* (tradução inglesa da revista russa *Zashchita Metallov*) do trabalho da autoria de Ivanova, Taranenko e outros indicados na bibliografia [99]. Utilizando como banho electrolítico uma solução de ácido crómico contendo o ião flúor, já anteriormente estudada pelos mesmos autores, realizaram uma cuidadosa investigação sobre a possibilidade de obtenção de depósitos de crómio negro sobre vários metais sem necessidade de uma sub-camada. Testaram seguidamente os depósitos obtidos em termos de porosidade, de resistência à corrosão e de propriedades ópticas.

1.2 — DIVERSOS FACTORES QUE INFLUEM NA BOA QUALIDADE DOS DEPÓSITOS

Também sob este aspecto os estudos têm sido intensivos e variados. No estudo experimental já anteriormente indicado [53], Shenoi e Miss Gowri ensaiaram, para cada banho, várias condições de temperatura, densidade de corrente, pH e tempo de deposição. As condições por eles consideradas as melhores foram já indicadas no Quadro I.

Continuando a estudar novas possibilidades com vista a melhorar os depósitos obtidos [62], Shenoi, Sivaswamy e S. Gowri apresentam, em 1974, um novo banho e condições ligeiramente diferentes [90]. A temperatura fixou-se no valor óptimo de 20° C, a densidade

QUADRO I

<i>Autores</i>	<i>Anos*</i>	<i>Composição do banho</i>	<i>Densidade corrente</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Tempo</i>	<i>pH</i> <i>(electromet.)</i>
B. A. Shenoi e (Miss) S. Gowri	1964	Ácido crómico 250 g.l ⁻¹ Ácido fluossilic. 0,5 g.l ⁻¹	21,5 A. dm ⁻²	20-25° C	5-45 min	1,0
B. A. Shenoi e K. S. Indira	1966	Ácido crómico 250 g.l ⁻¹ Sulfamato de amónio 10-20 g.l ⁻¹ Ácido bórico** 5-25 g.l ⁻¹	10-100 A. dm ⁻²	15-35° C	5-50 min	1-2
N. V. Andreeva	1969	Cr O ₃ 250 g.l ⁻¹ Na ₃ Al F ₆ 0,2 g.l ⁻¹ Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ 5H ₂ O 50 g.l ⁻¹ «Chrome Protect» 3 g.l ⁻¹	25-50 A. dm ⁻² (2 primeiros min.) 5-15 A. dm ⁻²	15-18° C	5-20 min	—
Sivaswamy, S. Gowri e B. A. Shenoi	1974	Ácido crómico 400 g.l ⁻¹ Hidróxido sódio 60 g.l ⁻¹ Ácido fluossilic. 0,5 g.l ⁻¹ Sacarose 2-3 g.l ⁻¹	23,5 A. dm ⁻²	20° C	5 min	—

* Referem-se à data da saída da revista onde foram publicados.

** A adição de ácido bórico melhora a aparência do depósito e aumenta a vida do banho.

de corrente 23,5 A. dm⁻² e o tempo de deposição em 5 minutos, conforme consta do Quadro já referido. Mas entretanto outros cientistas e outros Centros de Investigação se debruçavam sobre o mesmo assunto. É assim que Larissa Domnikov em 1968 [74] estuda a acção dos agentes catalíticos com a finalidade de fazer baixar a densidade de corrente, sem alterar a boa qualidade dos depósitos e em 1973 [86] faz uma análise dos efeitos conseguidos com a utilização dos banhos tetracromáticos e a sua repercussão na modificação dos outros factores, nomeadamente da temperatura e densidade de corrente.

Data de Janeiro de 1969 a publicação na revista *Plating*, de um estudo levado a cabo por J. P. Branciaroli and P. G. Stutzman [76], sobre as características dos depósitos de crómio negro obtidos em determinadas condições. Tanto a composição do banho utilizado como as condições de trabalho são cuidadosamente relatadas, se bem que a parte principal do estudo se refira às qualidades de resistência (ao uso e à corrosão), à estabilidade térmica, à composição do depósito, à reflectividade, à avaliação da cor, à utilização como base de pintura e à estrutura do depósito.

No mesmo ano (1969) é publicado na revista russa *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, um artigo da autoria de N. V. Andreeva [79], já referido na alínea anterior. De destacar o cuidadoso estudo, quer sobre a influência de agentes catalíticos adicionados ao banho electro-lítico, quer sobre o fenómeno da polarização do cátodo, quer ainda sobre a densidade de corrente, temperatura e tempo de deposição. Estes dados constam do Quadro I.

Em 1973, Saburo Konishi e Mitsuaki Tadagoshi apresentam os resultados de uma investigação sobre banhos de baixa concentração [83, 85]. Dedicam particular atenção aos efeitos, sobre o aspecto do depósito, da composição do banho e das condições de trabalho, utilizando uma célula de Hull, por eles modificada.

Comparam ainda o «covering power» dos depósitos produzidos a partir de banhos de baixa e de alta concentração.

Nos Laboratórios Sandia (Albuquerque, Novo México) têm-se estudado intensivamente os vários processos de obtenção de superfícies selectivas e o aperfeiçoamento das suas propriedades com vista à aplicação em colectores solares. São numerosos os trabalhos publicados, referindo-se, entre eles, o de D. M. Mattox, G. J. Kominiak, R. R. Sowell e R. B. Pettit [95], por nos apresentar uma vista de conjunto sobre os resultados obtidos, nomeadamente, em relação ao crómio negro.

A influência do tempo de deposição na obtenção de um revestimento de crómio negro sobre estanho galvanizado com vista a conseguir-se uma combinação óptima da mais alta absorvidade no visível (α_s) com a mais baixa emissividade no infravermelho, é estudada por G. E. McDonald [100] que apresentou os resultados em 1977.

E, com a citação deste trabalho, finda a revisão bibliográfica, respeitante à electrodeposição do crómio negro. Seguir-se-á uma breve referência aos trabalhos de que houve conhecimento sobre o estudo das propriedades dos absorventes selectivos solares.

2 — SUPERFÍCIES SELECTIVAS

2.1 — INTRODUÇÃO

2.1.1 — Selectividade da radiação solar

Um feixe heterocromático de radiação solar é composto, como se sabe, de radiações monocromáticas de vários comprimentos de onda. Estes comprimentos de onda variam, no espectro visível, de 0,38 μ m a

0,74 μm . As radiações de comprimento de onda inferior a 0,38 μm designam-se por ultravioletas; as de comprimento de onda superior a 0,74 μm constituem as infra-vermelhas. O espectro solar total — visível e não visível — cobre uma gama de comprimentos de onda que vão de 0,25 μm a 3,0 μm .

Na fig. 1 apresenta-se o espectro de emissão da radiação solar no topo da atmosfera e a curva espectral da energia-solar à superfície do globo [108]. De notar o efeito absorvente de certos gases constituintes da atmosfera sobre a radiação solar, nomeadamente, o do vapor de água sobre as radiações infravermelhas.

O que acontece com os gases da atmosfera, verifica-se também com certas superfícies sólidas sobre as quais incide a radiação solar. Conforme o material que reveste a superfície assim determinados comprimentos de onda são mais ou menos absorvidos.

Para os efeitos que nos interessam e que são a obtenção de altas temperaturas, convém pesquisar quais os revestimentos que absorvem o máximo da radiação solar na zona do visível e, ao mesmo tempo, emitem muito pouco na zona do infravermelho [134].

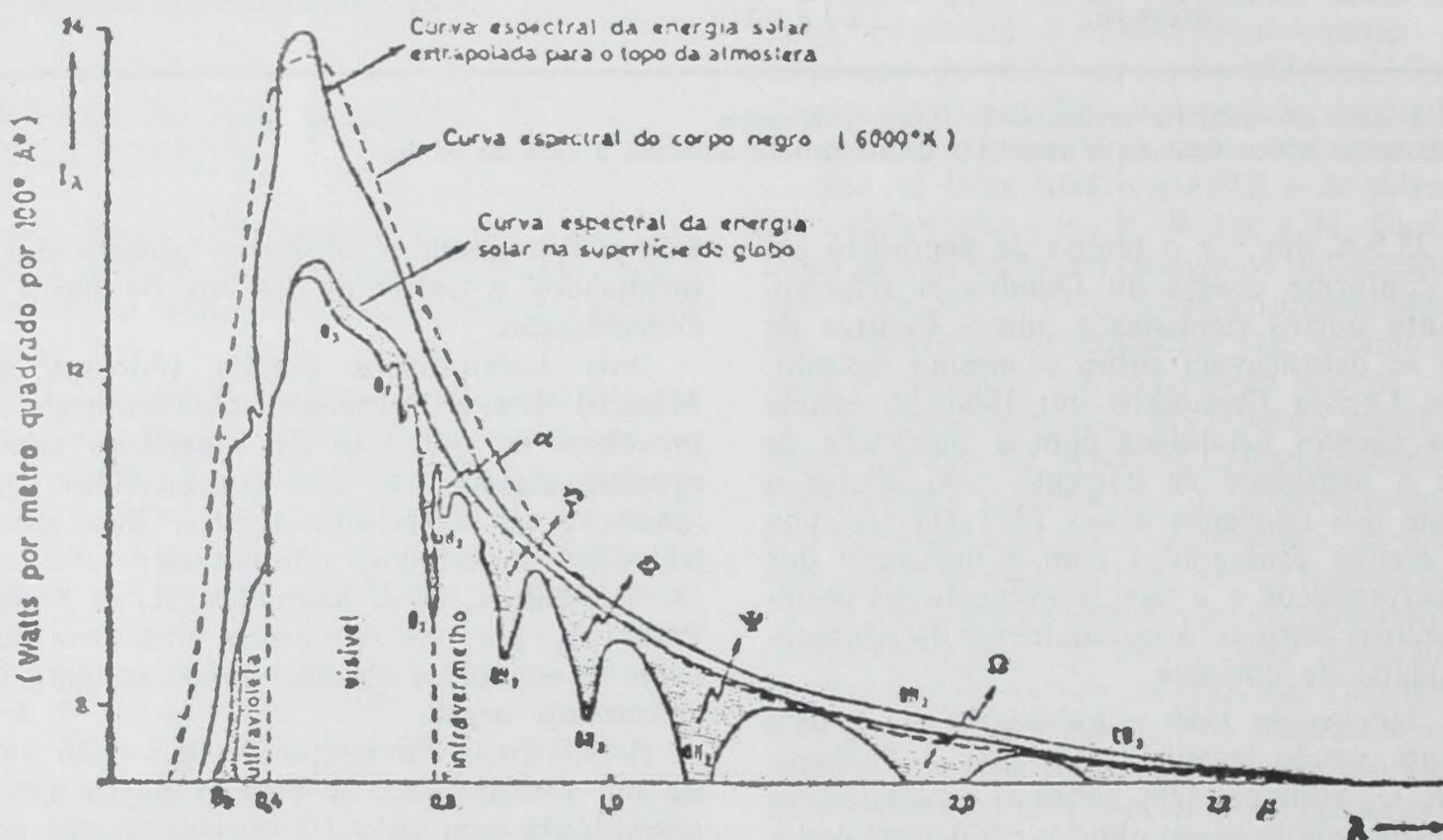


Fig. 1

dente ao ponto de intersecção das duas curvas recebeu o nome inglês de «cut-off» (intersecção).

Reproduz-se, seguidamente, mais uma figura (fig. 3) extraída de *Selectively Emissive Materials for Solar Heat Absorbers* de R. B. Gillette (1960) [107]. Nela se pode observar o comprimento de onda «cut-off» e a zona comum das duas curvas.

Um absorvente selectivo ideal será totalmente absorvente (corpo negro) para os c. d. o. inferiores ao c. d. o. «cut-off» e totalmente reflector (corpo branco) para os c. d. o. superiores. Na obtenção de revestimentos que se pretendem absorventes selectivos tem-se procurado que as suas propriedades ópticas se aproximem o mais possível do absorvente selectivo ideal.

2.2 — SUPERFÍCIES SELECTIVAS: OBTENÇÃO E PROPRIEDADES

Explorando o conhecimento de que certas superfícies são selectivas para a radiação solar, isto é,

2.1.2 — Absorvente selectivo ideal

Convém ter presente as características de um absorvente selectivo ideal. Para isso compare-se, na fig. 2, extraída de *Principles and Applications of Selective Solar Coatings* de J. Jurisson, R. E. Peterson and H. Y. B. Mar (1975) [125], o espectro de emissão da radiação solar no topo da atmosfera com os espectros de emissão de um corpo negro, aquecido a temperaturas, respectivamente de 550° C, 300° C e 100° C.

Verifica-se a existência de uma zona comum, muito pequena na curva correspondente a 300° C, sob o ponto de intersecção das duas curvas. Atendendo ao significado de cada uma das curvas espectrais, conclui-se que a gama de comprimentos de onda das radiações emitidas pelo sol é, quase completamente, diferente da gama de c. d. o. das radiações emitidas por um corpo que foi aquecido a 300° C. Por outras palavras, toda a radiação emitida pelo sol (à excepção da de c. d. o. compreendida entre 2,1 e 3,0 μ aproximadamente) é absorvida e retida pelo corpo cuja temperatura se elevou a 300° C. O comprimento de onda correspon-

apresentam um elevado coeficiente de absorção (α) para as radiações do domínio do visível e um baixo coeficiente de emissão (ϵ) para as radiações infra-vermelhas, sendo, portanto, bons reflectores para estas últimas radiações [110], podem-se obter temperaturas da ordem dos 350° C, o que permite a produção de energia eléctrica usando o sistema, clássico, turbo-gerador, embora utilizando fluidos de peso molecular elevado, de preferência ao vapor de água [110].

Numerosos são os trabalhos publicados quer sobre o estudo das propriedades ópticas das superfícies selectivas quer sobre a obtenção das mesmas.

Em 1958, Shaffer apresentou um estudo teórico [104] sobre o rendimento que é possível obter na transformação em trabalho do calor recebido do sol, considerando a utilização de superfícies selectivas.

Concluiu que esse rendimento aumentaria se fosse melhorada a selectividade das superfícies utilizadas ($\alpha_\lambda = 0,9$ para $0 \leq \lambda \leq \lambda_c$ e $\epsilon_\lambda = 0,02$ para $\lambda_c \leq \lambda \leq \infty$,

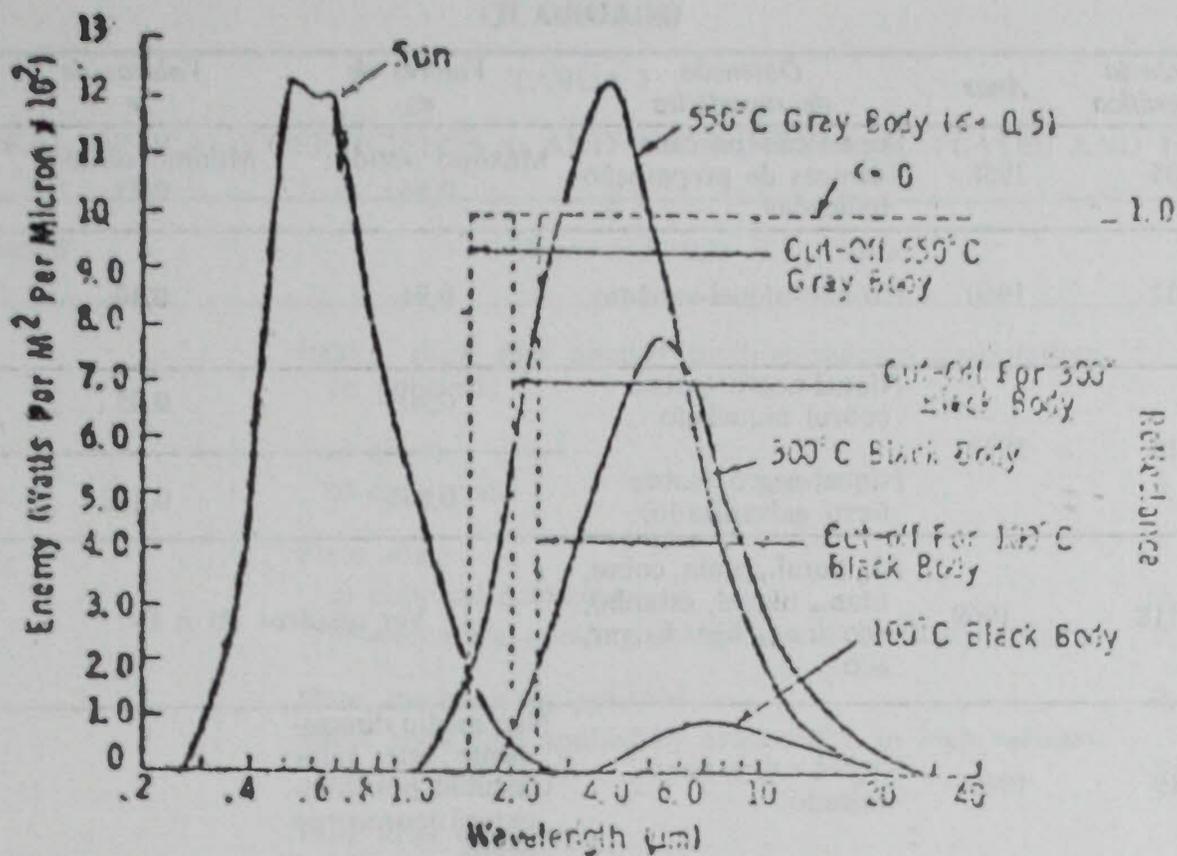


Fig. 2

em que λ_c representa o c. d. o. «cut-off») e, simultaneamente, o isolamento do captador. No mesmo ano, Irvine, Hartnett e Eckert [105] apresentaram os resultados de medições de ϵ e α em superfícies porosas. Reconhecendo, embora, que os rendimentos dos colectores em superfícies revestidas são superiores aos das superfícies porosas (gráfico da fig. 7, pág. 15 do mesmo trabalho), consideram estas mais vantajosas no que se refere a duração e qualidades de resistência mecânica. No Quadro II encontram-se resumidos os resultados obtidos pelos vários autores aqui citados.

Dos estudos que Gillette fez sobre absorventes selectivos e de que dá conta num número de *Solar Energy* em 1960 [107], conclui que, das superfícies testadas, havia duas muito aconselhadas pelas suas qualidades: uma de óxido de cobalto e outra de uma liga de crómio-níquel-vanádio.

No ano seguinte e na mesma revista foi publicado um artigo de Tabor [110], no qual, entre outros temas, aborda também o das superfícies selectivas. Estudadas em desenvolvimento foram as de níquel negro depositado electroliticamente sobre cobre níquelado e as de níquel negro sobre ferro galvanizado.

Pertence a Kudryashova a autoria de um estudo feito sobre novos revestimentos selectivos publicado na revista russa *Geliotekhnika*, em 1969 [118]. Foram vários os materiais ensaiados e diversos os valores de α_s e ϵ para cada superfície obtida. No Quadro III e no Quadro IV transcrevem-se, respectivamente, as Tábuas I e II do artigo referido.

Ainda no mesmo ano e na mesma revista saiu um outro trabalho sobre superfícies selectivas de Silo e Mladinic [119]. O absorvente, selectivo estudado foi níquel electrodepositado sobre ferro zincado.

Os Laboratórios Sandia em Albuquerque, no Novo México, aparecem citados, constantemente, na bibliografia consultada. Numerosos são os cientistas que trabalham nesse Centro sobre os processos de obtenção de absorventes selectivos e sobre o aperfeiçoamento das suas qualidades: Mattox, Kominiak, Sowell e Pettit [95] (já citados anteriormente), Mattox e Sowell [122], Berg e Kominiak [127], Mattox [128],

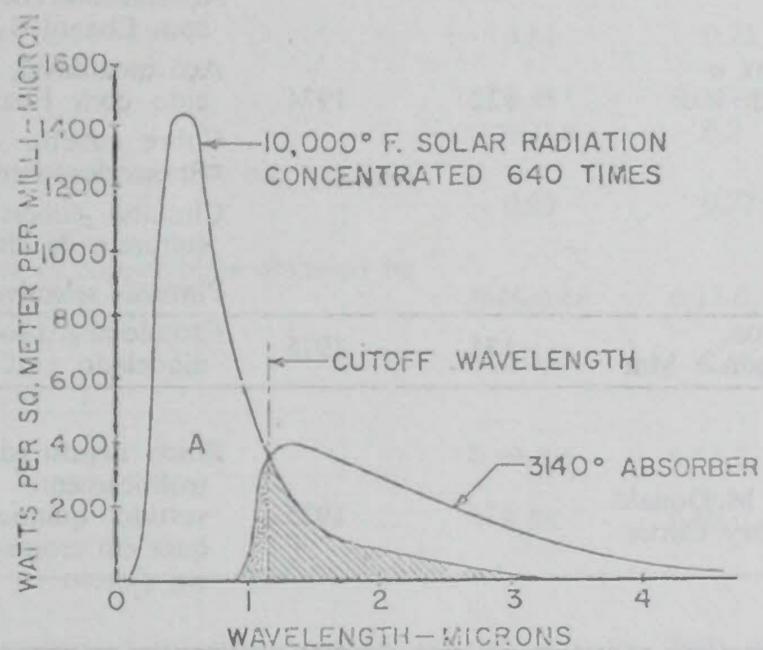


Fig. 3

Pettit e Sowell [129], Mattox [130], R. B. Pettit [143] e Mattox [144].

No Quadro V transcreve-se a tábua 4 do artigo «Solar Selective Photothermal Absorbers» de Mattox [130].

«A New Concept for Solar Energy Thermal Conversion» de J. J. Cuomo, J. F. Ziegler and J. M. Woodall [123] resume novos processos que pretendem resolver o problema da estabilidade a altas temperaturas levantado pelos absorventes selectivos até então estudados.

Do mesmo ano (1975) data a publicação de um artigo de J. Jurisson, R. E. Peterson e H. Y. B. Mar [125] que aborda, entre outros, o problema das qualidades selectivas do crómio negro. Glen McDonald e Henry Curtis, da NASA, apresentaram, também em 1975, mais um trabalho sobre absorventes selectivos [126].

Jean Spitz [134] no seu bem documentado trabalho apresentado na International Conference on Metallurgical Coatings, que se realizou em Abril de 1977, na Califórnia, oferece uma visão de conjunto sobre as realizações conseguidas no campo da obtenção das superfícies selectivas, efectuando concomitantemente

QUADRO II

<i>Autores</i>	<i>Referência bibliográfica</i>	<i>Anos</i>	<i>Obtenção de superfícies</i>	<i>Valores de α_s</i>	<i>Valores de ϵ</i>	<i>Instrumentos de medida</i>
Irvine, Hartnett e Eckert	105	1958	Superfícies porosas Técnicas de preparação indicadas	Máximo obtido: 0,86	Mínimo obtido: 0,23	Foi descrito resumidamente no artigo
Gillette	107	1960	Crómio-níquel-vanádio	0,94	0,40	Utilização dos métodos «Thermal emissometer» e «solar emissometer»
Tabor	110	1961	Níquel-negro (sobre cobre) niquelado	0,901	0,05	Não refere quais
			Níquel-negro (sobre ferro galvanizado)	0,886	0,112	
Kudryashova	118	1969	Al., dural., prata, cobre, titan., níquel, estanho, aço inox, liga Kovar, aço	Ver quadros III e IV		Fotómetro FM-59 (α) à temp. ambiente Radiómetro térmico FM-63 (ϵ) à temp. 25-30
Silo e Mladinic	119	1969	Níquel sobre ferro zincado	Não mediu directamente este valor Calculou por comparação com corpo negro		
Mattox e Sowell	122	1974	Cobre enegrecido com Ebanol C, polido	0,91	Não publicados. Apenas uma referência de que os valores de ϵ são baixos	Espectroreflectómetro Beckman DK-2
			Aço-carbono enegrecido com Ebanol S	0,88		
			Aço inoxidável, enegrecido com Ebanol SS	0,91		
			Cobre coberto de sulfureto de cobre (I)	0,79		
			Chumbo coberto com sulfureto de chumbo	0,94		
			Pinturas selectivas			
Jurisson, Peterson e Mar	125	1975	Crómio negro sobre aço niquelado	0,96	0,12	Não faz referência
Glen McDonald e Henry Curtis	126	1975	Zinco depositado electroliticamente e convertido quimicamente quer em cromato quer em cloreto	Os valores óptimos para a conversão em cromato: $\alpha = 0,79$; $\epsilon = 0,07$ Idem para a conversão em cloreto: $\alpha = 0,93$; $\epsilon = 0,08$		Espectrofotómetro Cary-14 com um acessório de reflectância esférica difusa. Espectrofotómetro Wiley 318-A com acessório de reflectância esférica difusa
Mattox	128	1976	Vários materiais, entre eles, o crómio negro, depositado electroliticamente	A temperaturas inferiores a 150°: > 0,96 A temperaturas superiores a 300°: > 0,95	0,10 (t = 100° C) 0,2 (t = 350° C)	Medições feitas na Un. Minnesota, Minneapolis Não refere os instrumentos utilizados
			Tintas semi-condutoras	Máximo obtido: 0,96	Mínimo obtido: 0,70	Espectrofotómetro Beckman DK-2
Pettit e Sowell	129	1976	Revestimentos de níquel negro depositado electroliticamente	Máximo obtido: 0,95	< 0,10	Técnica de medida calorimétrica modificada para o estado estacionário (câmara arrefecida com azoto líquido e enegrecida)
			Idem de crómio negro	Máximo obtido: 0,95	$\approx 0,10$ (t = 100° C) 0,30 (t = 300° C)	
Mattox	130	1976	Vários materiais, entre eles o crómio negro	Ver quadro V		
B. O. Seraphin and J. Spitz	141	1977	Carboneto de háfnio	Valores constantes de gráficos		Espectrofotómetros Perkin-Elmer PE 450 e PE 137
A. Donnadieu and B. O. Seraphin	145	1978	Silício sobre germânio sobre prata (CVD); índice de refração variando entre 2,79 e 1,43	Ver quadro VI		Não são referidos
B. Window, I. T. Ritchie and Cathro	149	1978	Crómio negro sobre cobre niquelado	$\approx 0,98$	$\approx 0,10$	Rotating cavity emissometer; Land surface thermometer; Espectrofotómetro Beckman DK2 com uma esfera integrante

QUADRO III

TÁBUA I

INTEGRAL OPTICAL COEFFICIENTS α_s AND ϵ FOR METALLIC PLATES AND FILMS

Investigated material	Form and state of specimen	α_s	ϵ at $t = 25^\circ C$
Aluminum	1000 A thick film applied by high-vacuum evaporation on polished:		
	a) glass;	0,12-0,13	0,04
	b) duralumin.	0,13-0,14	0,04
Duralumin	Plate after:		
	a) chemical polishing;	0,29-0,32	0,04
	b) mechanical grinding, polishing, and chemical polishing.	0,16-0,17	0,04
Silver	Plate, mechanically polished	0,1 -0,11	0,03
	800 A thick film applied by evaporation in high vacuum on polished glass	0,06-0,08	0,03
Copper	Plate after mechanical:		
	a) polishing;	0,39-0,42	0,03
	b) grinding and careful polishing	0,32-0,36	0,03
Titanium	Plate, mechanically polished	0,61	0,21
Nickel	Polished plated	0,55	0,09-0,11
	Annealed strip, soft	0,59-0,6	0,2
	1500 A thick film, obtained by evaporation in high vacuum on polished glass	0,63	0,27
Tin	0.2 mm thick layer on surface of copper plate obtained by hot dipping	0,46-0,48	0,12-0,16
Stainless Steel Cr1 8 N 19 Ti	Plate after mechanical polishing	0,46	0,16
Kovar alloy (53,8 % Fe; 29 % Ni; 17 % Co; 0,2 % Mn)	The same	0,49-0,5	0,14-0,16
65 G steel (98 % Fe; 2 % Mn)	The same	0,58	0,08-0,1

QUADRO IV

TÁBUA II

INTEGRAL OPTICAL COEFFICIENTS α_s AND ϵ FOR ANTIREFLECTION COATING

Material of antire- flecting coating on Cu, covered by film of Ni 300 A thick	Index of refraction, n	Optical thickness d , μ	Optical coefficients following application of antireflection coating	
			α_s	ϵ
MgF ₂	1,38	0,15	0,8	0,04
SiO ₂	1,45	0,15	0,82	0,04
SiO	1,9	0,15	0,86	0,05
CeO ₂	2,2	0,15	0,87	0,05
ZnS	2,3	0,15	0,88	0,05
SiO + MgF ₂	1,9 + 1,38	0,15 + 0,15	0,9	0,06
ZnS + MgF ₂	2,3 + 1,38	0,15 + 0,15	0,91	0,05
CeO ₂ + SiO ₂	2,2 + 1,45	0,15 + 0,15	0,91	0,05
ZnS + MgF ₂	2,3 + 1,38	0,2 + 0,1	0,89	0,05

uma análise crítica quanto às diversas qualidades das mesmas.

No trabalho publicado em Maio de 1977 [136] Winegarner recapitula os últimos aperfeiçoamentos em matéria de absorventes selectivos apresentando mesmo

um pequeno quadro com os materiais mais bem estudados, o estado em que se encontram (a nível comercial ou não), o preço relativo dos mesmos e as características espectrais. Desse quadro se conclui que o crómio negro, dentre os que existem já no estado comercial, é o que apresenta o par α_s, ϵ mais vantajoso, aliado a um preço médio. Como, além destas qualidades, apresenta boa resistência à corrosão, razoável estabilidade térmica e mantém os valores de α e ϵ a temperaturas que não excedem os 500° C (conforme foi visto em artigos já citados) parece ser o mais indicado para aplicação a colectores que satisfaçam o objectivo apresentado no início deste trabalho.

B. O. Seraphin da Universidade de Arizona, é um dos cientistas com mais vasta obra publicada sobre este assunto. As referências bibliográficas indicadas cobrem apenas uma pequena fracção dessa obra, por impossibilidade de acesso à parte restante.

II PARTE

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS — BLACK-CHROME

- [1] SIEMENS, U. HALSKE, A. — G. German Patent No. 607, 420 (1929). Referenciado no n.º 76 das referências bibliográficas.
- [2] SIEMENS, U. HALSKE, A. — G. German Patent No. 611, 200 (1931). Referenciado no n.º 76.
- [3] SIEMENS, U. HALSKE, A. — G. French Patent No. 754, 360 (1933). Referenciado no n.º 76.

QUADRO V

TABLE 4

SOLAR SELECTIVE PHOTOTHERMAL ABSORBERS

Material	Deposition Technique	α_s	$\epsilon_{t,H}$ ($^{\circ}C$)
<i>Low Temperature (< 150° C)</i>			
Cu _x O _y	Chemical Conversion	> 0,91	0,16 (< 100)
Steel (Fe ₃ O ₄)	Chemical Conversion	0.90	0.07 (90)
Multilayer (OCLI)	Vacuum Deposited	0.94	0.13 (122)
Cr _x O _y	Electrodeposited	> 0.96	> 0.10 (100)
<i>High Temperature (> 300° C)</i>			
Cr _x O _y	Electrodeposited	> 0.95	0.2 (350)
WC + Co	Plasma Sprayed	0.95	0.4 (600)
Cr ₂ O ₃	Paint	0.98	> 0.9 (900)
Multilayer (OCLI)	Vacuum Deposited	0.94	0.16 (305)

QUADRO VI

TABLE I. Type I: Air - $n_1 = 1.43 - n_2 = 1.62 - n_3 = 1.81 - n_4 = 2.00$. Type II: Air - $n_1 = 1.43 - n_2 = 1.82 - n_3 = 2.2 - n_4 = 2.79$
Antireflection sequence of $\lambda_0(QWOT) = 0.65 \mu m$.

THICKNESS (μ)	AR		a, e and a/e for sample temperature of								
	Se	Type	300 K		600 K		800 K				
2.0	-	-	a	0.225	7.548	a	0.225	6.555	a	0.225	6.458
			e	.0430		e	.0496		e	.0503	
2.0	-	I	a	0.427	10.214	a	0.427	8.765	a	0.427	8.531
			e	.0418		e	.0487		e	.0501	
2.0	-	II	a	0.467	11.330	a	0.467	9.703	a	0.467	9.403
			e	.0412		e	.0482		e	.0497	
2.0	0.5	I	a	0.815	21.159	a	0.815	15.000	a	0.815	10.844
			e	.0185		e	.0544		e	.0752	
2.0	0.5	II	a	0.890	22.888	a	0.890	16.319	a	0.890	11.764
			e	.0189		e	.0545		e	.0756	
5.0	-	-	a	0.401	10.217	a	0.401	8.674	a	0.401	8.167
			e	.0393		e	.0473		e	.0491	
5.0	-	I	a	0.528	13.736	a	0.528	11.239	a	0.528	10.731
			e	.0384		e	.0469		e	.0492	
5.0	-	II	a	0.572	15.060	a	0.572	12.287	a	0.572	11.706
			e	.0380		e	.0465		e	.0489	
5.0	0.5	I	a	0.818	19.983	a	0.818	14.573	a	0.818	10.713
			e	.0410		e	.0562		e	.0764	
5.0	0.5	II	a	0.892	21.723	a	0.892	15.880	a	0.892	11.611
			e	.0411		e	.0562		e	.0768	
10.0	-	-	a	0.427	11.400	a	0.427	9.205	a	0.427	8.772
			e	.0375		e	.0464		e	.0487	
10.0	-	I	a	0.575	15.263	a	0.575	12.250	a	0.575	11.649
			e	.0376		e	.0469		e	.0493	
10.0	-	II	a	0.630	16.676	a	0.630	13.446	a	0.630	12.796
			e	.0378		e	.0469		e	.0492	
10.0	0.5	I	a	0.818	18.835	a	0.818	14.061	a	0.818	10.519
			e	.0414		e	.0562		e	.0778	
10.0	0.5	II	a	0.894	20.569	a	0.894	15.375	a	0.894	11.433
			e	.0414		e	.0581		e	.0787	
15.0	-	II	a	0.656	16.818	a	0.656	13.659	a	0.656	13.086
			e	.0390		e	.0480		e	.0502	

Reprodução de uma tabela inserta no artigo «Optical performance of absorber—reflector combinations for photothermal solar energy conversion» de A. Donnadiou and B. O. Seraphin.

[4] A. U. RUDOLSTADT, J. FISCHER and H. ENDRASS, to Siemens and Halske Akt., U. S. Patent 1, 975, 239 (1934). Referenciado no n.º 79.
 [5] R. WEINER, Z. Elektrochem. 42, 377 (1936). Referenciado no n.º 76.

[6] D. P. ZOSIMOVICH and O. I. KIRICHENKO, Zap. Inst. Khim. Akad. Nauk. Ukr. S. S. R., 4, 277 (1937). Referenciado no n.º 76.
 [7] YU. V. BAIMAKOV, K. P. BATASHEV and M. D. TELENKOV, Korroziya i Bor'bas Nei, 3, 423 (1937).

- Referenciado no n.º 76.
- [8] E. A. OLLARD, *J. Electrodep. Tech. Soc.* 12, 33 (1937). Referenciado no n.º 53.
- [9] PIONTELLI, R. e CAMBRI, L., *Rend Reale Inst. Lamb*, 72, 128 (1938). Referenciado no n.º 62.
- [10] A. KURT and H. ENDRASS, *Metallkunde* 30, 21 (1938). Referenciado no n.º 76 e no n.º 53.
- [11] R. LIBERITANZ, *Metall Ind. Galvanotech.* 36, 220 (1938). Referenciado no n.º 90.
- [12] J. C. Poor *Metal Finishing*, 41, 694 (1943). Referenciado no n.º 51.
- [13] PIONTELLI R., *J. Electrochem. Soc.*, 94, 106 (1948). Referenciado no n.º 62.
- [14] M. G. MELLON, Ed. «Analytical Absorption Spectroscopy», New York, John Wiley & Sons, 1950. Referenciado no n.º 79.
- [15] N. P. FEDOTEV, P. M. VYACHISLAVOV and N. P. GNUSIN, *J. Appl. Chem. USSR*, 25 (1952) 351.
- [16] L. O. GILBERT and C. C. BUHMAN, *U. S. Patent* 2, 623, 847 (1952). Referenciado no n.º 43 e no n.º 79.
- [17] F. TAYLOR, *Electroplating*, 5, No. 4 (1952). Referenciado no n.º 86.
- [18] M. F. Quaely, *Plating*, 40, 982 (1953). Referenciado nos n.ºs 90, 76, 62 e 53.
- [19] *Metal Ind.*, 83, 299 (1953). Referenciado no n.º 76.
- [20] H. KUTZELING, *Metaloberfläche*, 5, No. 10, 156 (1953). Referenciado no n.º 86.
- [21] F. TAYLOR, *Electropl. & Metal Fin.*, 5, 109 (1953). Referenciado no n.º 90.
- [22] N. T. DROBANTSEVA and A. N. SYSOEV, *USSR*, Patent no. 101, 526 (1954). Referenciado no n.º 76.
- [23] V. F. STINE, *Metal Finishing*, 51, 65 (1954). Referenciado no n.º 53.
- [24] P. MORISET, I. OSWALD, C. DRAPER, R. PINNER, *Chromium Plating*, Robert Draper Ltd., Teddington, England (1954). Referenciado no n.º 86.
- [25] N. T. DROBANTSEVA, *Vestn. Mashinostr.*, 5, 68 (1956). Referenciado no n.º 76.
- [26] H. Tabor, *Selective Radiation. I Wave — length discrimination*. Bull. Research Council of Israel, 5A, 119 (1956).
- [27] M. F. QUAELEY, to Westinghouse Corp., *U. S. Patent* 2, 739, 108 (1956). Referenciado no n.º 79.
- [28] M. F. QUAELEY, *U. S. Patent* 2, 739, 100 (1956). Referenciado no n.º 53.
- [29] M. F. QUAELEY, *U. S. Patent* 2, 739, 109 (1956). Referenciado nos n.ºs 53 e 79.
- [30] A. I. LEVIN and A. I. FALICHEVA, *Zh. Prikl. Khim.*, 29, 1673 (1956). Referenciado no n.º 76.
- [31] M. F. QUAELEY, *U. S. Patent* 2, 824, 829 (1958). Referenciado nos n.ºs 53 e 79.
- [32] A. Ya. RYABOI & M. A. SCHLUGER, *Chromium Plating from a Cold Tetrachromate Electrolyte*, Viniti Press, No. 8, 203 (1958). Referenciado no n.º 86.
- [33] THOYOAKI OOHINO, *Japn. Patent No.* 2120 (1958). Referenciado no n.º 76.
- [34] A. K. GRAHAM, *Proc. Am. Electroplaters Soc.* 46, 61 (1959). Referenciado nos n.ºs 76, 62 e 53.
- [35] Yu. Yu. MATULIS, in: *Theory of Chromium Plating (in Russian)*, Gos. Izd. Politcheskoi i Nauchn. Lit., Lit SSR, Vilnius. Referenciado no n.º 76, p. 7 (1959).
- [36] A. K. GRAHAM, *Plating* 46, 6 (1959). Referenciado no n.º 90.
- [37] H. TABOR, *Research on Optics of Selective Surfaces*, Final Report AF 61 (052-279) May (1959).
- [38] T. A. BERESOVSKAYA, *Hydrometallurgy of Chromium*, Georgian SSR Press (1959). Referenciado no n.º 86.
- [39] T. ISHIDA, Y. NODA and H. OKADA, *J. Metal Fin. Soc. Japan* 10, 388 (1959). Referenciado nos n.ºs 51, 53, 79.
- [40] M. A. MITSKUS, *Problems in Theory of Chromium Plating* Acad. Sci. Lithuanian SSR Press (1959), p. 53.
- [41] A. Y. RYABOI & M. A. SHLUGER, *J. App. Chem. USSR*, 32, 588 (1959). Referenciado no n.º 86.
- [42] M. KAPPEL and H. GERISCHER, *Z. Elektrochem.*, 64, 235 (1960). Referenciado no n.º 76.
- [43] H. L. PINKERTON to Allied Chemical Corp., *U. S. Patent* 2, 985, 567 (1961). Referenciado nos n.ºs 90 e 79.
- [44] I. I. LEVITAN & V. G. SHUELLGIN, *USSR Pat* 135319 (1961). Referenciado nos n.ºs 90, 62 e 53. Segundo N. V. Andreeva, ref. n.º 76, a data é 1960 e não 1961.
- [45] A. G. SAMARTSEV and N. V. ANDREEVA, *Zh. Fiz. Khim.*, 35, 892 (1961). Referenciado no n.º 76.
- [46] D. P. ZOSIMOVICH & S. P. ANTONOV, *Zh. Pch. (J. Appl. Chem.)* 35, 279 (1962). Referenciado no n.º 86.
- [47] L. F. SPENCER, *The «non sulphate» baths in the electrodeposition of chromium*, *Metal Finishing*, Jan. 1962, pp. 60-65.
- [48] E. MÜLLER and O. ROSSOW, *Z. Elektrochem.* 38, 883 (1962). Referenciado no n.º 76.
- [49] B. A. SHENOI & K. S. INDIRA, *Metal Finishing*, 61, 65 (1963). Referenciado no n.º 53.
- [50] D. P. COSTA, *Metal Finishing*, 61, 65 (1963).
- [51] S. R. RAJAGOPALAN and K. S. INDIRA, *Application of Polarized — Light Microscopy to a Study of the Transparency of Thin Layers of Black-nickel Film*, *J. Inst. Metals*, 93, 129 (1964).
- [52] Yu. Yu. MATALUS & M. A. MITSKUS, *Proc. Acad. Sci. Lithuanian SSR. Series B* 136 (1964). Referenciado no n.º 86.
- [53] A. SHENOI & S. GOWRI, *Metal Finishing Black Chromium Plating*, Dec. (1964).
- [54] SHENOI, B. A. INDIRA, K. S., & GOWRI, S., *Indian Pat.* 97005 (1964). Referenciado no n.º 62.
- [55] A. G. SAMARTSEV and N. V. ANDREEVA, *USSR Patent no.* 188, 252 (1965). Referenciado no n.º 76.
- [56] Z. A. SOLOV'eva, *Elektrokhimiya*, 1, 812 (1965). Referenciado no n.º 76.
- [57] S. R. RAJAGOPALAN, K. S. INDIRA and K. S. DOSS, *An Explanation for the Black Colour of «black-nickel»*, *J. Electroanal. Chem.* 10, 465 (1965).
- [58] F. A. LOWENHEIM, *This Journal*, 52, 131 (1965). Referenciado no n.º 79.
- [59] A. Ya. RYABOI & M. A. SCHLUGER, *Zh. Pch. (J. Appl. Chem.)* 34, 177 (1966). Referenciado no n.º 86.
- [59-A] R. CAWTHORNE, W. FLAVELL & N. C. ROSS, *J. Applied. Chem.* 16, 281, Oct. (1966). Referenciado no n.º 85.
- [60] *ASTM Standards, Part 27*; Philadelphia, Pennsylvania, American Society for Testing and Materials (1966). Referenciado no n.º 79.
- [61] A. T. VAGRAMYAN and Z. A. SOLOV'eva, *Science Progress, Electrochemistry, Electrodeposition of Metals and Alloys*, no. 1 (in Russian) *Izd. A. Kad. Nauk SSSR Moscow* (1966), p. 166. Referenciado no n.º 76.
- [62] B. A. SHENOI, S. GOWRI & K. S. INDIRA, *A New Bath for Black Chromium Plating*, *Metal Finishing*, April 1966.
- [63] J. A. MOCK, *Mater. in Design Eng.* 64 (2), 73 (1966). Referenciado no n.º 90.
- [64] W. W. WENDLANT and H. B. HECHT, «*Reflectance Spectroscopy*», New York, Interscience Publishers (1966). Referenciado no n.º 79.
- [65] *Federal Register*, 31, (136) July 15, 1966, p. 9635. Referenciado no n.º 79.
- [66] *Diamond Alkali Co. Brit. Pat.* 1, 175, 461 (1967). Referenciado no n.º 90.
- [67] N. V. ANDREEVA and A. G. SAMARTEV, *Optiko-Mekhan. Prom.* No. 2, 40 (1967). Referenciado no n.º 76.
- [68] *ASTM Standards, Part 20*; Philadelphia, Pennsylvania, American Society for Testing and Materials (1967). Referenciado no n.º 79.
- [69] *ASTM Standards, Part 7*; Philadelphia, Pennsylvania, American Society for Testing and Materials (1967). Referenciado no n.º 79.
- [70] *ASTM Standards, Part 21*; Philadelphia, Pennsylvania, American Society for Testing and Materials (1967). Referenciado no n.º 79.
- [71] N. D. BIRYUKOV, *Doctorate dissertation*, Ivanovsky Institute of Chemistry and Technology (1967). Referenciado no n.º 86.
- [72] D. P. ZOSIMOVICH and N. D. IVANOVA, *Ukr. Khim. Zh.* 33, 801 (1967). Referenciado no n.º 76.
- [73] J. B. NELSON, Jr. *U. S. Pat.* 3, 419, 481 (1968). Referenciado no n.º 90.
- [74] LARISSA DOMNIKOV, *Chromium Plating from Cold Baths*, *Metal Finishing*, p. 66, Jul. 1968.
- [75] N. V. PARTHASARADHY & T. R. SUBRAMANIAN, *Metal Finishing* 66, 70, Jul. 1968. Referenciado no n.º 90.
- [76] J. P. BRANCIAROLI & P. G. STUTZMAN, *Black Chromium Plating: Application and Deposit Characteristics of a New Plating Process*, *Plating* 56 (1), 37 (1969).
- [77] R. M. WOODS & D. MOUL, *U. S. Pat.* 3, 454, 474 (1969). Referenciado no n.º 90.
- [78] G. P. MAITK and I. N. YUDENKOVA, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, Vol. 42, No. 4, pp. 817-823, Apr. 1969.

- [79] N. V. ANDREEVA, Black Chromium Plating, *Z. Prikl. Khim.* Vol. 42, No. 4, pp. 792-800, Apr. 1969.
- [80] N. D. BIRYUKOV, *Zh. P. Ch. (J. Appl. Chem.)* No. 9, 1971. Referenciado no n.º 86.
- [80-A] L. MISSEL, *Metal Finishing*, 69, 46 (June 1971). Referenciado no n.º 85.
- [81] B. H. P. Australian Patent 26, 322/71. Referenciado no n.º 97.
- [82] R. D. TWIST, *Prod. Fin.* 19, 20 Feb. (1972). Referenciado no n.º 90.
- [83] SABURO KONISHI and MITSUAKI TADAGOSHI, Chromium Plating from a Low Concentration Baths (I parte). *Metal Fin. Nov.* (1973).
- [84] B. A. SHENOI and S. GOWRI, *Metal Finishing Journal* 139-149 (1973). Referenciado no n.º 97.
- [85] SABURO KONISHI and MITSUAKI TADAGOSHI, Chromium Plating from a Low Concentration Baths (II parte). *Metal Finishing*, Dec. (1973).
- [86] LARISSA DOMNIKOV, Tetrachromate Baths for Chromium Plating. *Metal Finishing*, Sept. (1973), p. 56.
- [87] G. E. McDONALD, NASA Tech. Memorandum TMX-71596 (1974).
- [88] G. E. McDONALD, NASA Techn. Memorandum TMX-3136.
- [89] T. SPALVINS and W. A. BRAINARD, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (6) 1186-1192 (1974). Referenciado no n.º 97.
- [90] L. SIVASWAMY, S. GOWRI & B. A. SHENOI, Electrodeposition of Black Chrome from a Tetrachromate Bath. *Metal Fin.* Vol. 12, No. 3, (1974). pp. 48-51.
- [91] *Metal Finishing — Guidebook and Directory (Metals and Plastics City, 1974)*. 42nd. ed., p. 268 and p. 344.
- [92] G. E. McDONALD, Spectral Reflectance Properties of Black Chrome for Use as a Solar Selective Coating, *Solar Energy*, Vol. 17, No. 2, 119-122, May (1975).
- [93] K. D. MASTERSON and B. O. SERAPHIN, Report NSF/RANN/SE/GI-36731X/TR/75/1 May (1975). Referenciado no n.º 132.
- [94] D. M. MATTOX, Solar Energy Materials Preparation Techniques, *J. Vac. Sci. Technology*, Vol. 12, No. 5, p. 1023, Sept./Oct. (1975).
- [95] D. M. MATTOX, G. J. KOMINIAC, R. R. SOWELL, R. B. PETTIT, Selective solar Photothermal Absorbers, SAND75-0361, July (1975).
- [96] G. McDONALD, Variation of Solar Selective Properties of Black Chrome with Plating Time. NASA TMX-71731 (1975). Referenciado no n.º 123.
- [97] D. M. MATTOX, High Volume Thin Film Capabilities in the U. S. A. Presented to the International Workshop: Cadmium Sulfide Solar Cells and Other Abrupt Heterojunctions (NSF), U. of Delaware, Newark Delaware (April 30 — May 2, 1975). To be published in the Proceedings. Referenciado no n.º 95.
- [98] McDONALD, BUZEK and CURTIS, Fundamental Studies of Black Chrome for Solar Collector Use. NASA TMX-73461 (1976).
- [99] N. D. IVANOVA, N. I. TARANENKO, G. A. KVIATKOVSKAYA, G. N. LEONOV, G. G. PENOV, E. S. VILAND and L. I. MOSTOSVSKAYA, Deposition of Black Chromium Coatings on Various Structural Materials. Protection of Metals (in russian: ZASHCHITA METALLOV) Vol. 13, No. 2, p. 191, March/Apr. (1977).
- [100] R. J. H. LIN and P. B. ZIMMER, Optimization of Coatings for Flat Plate, Solar Collectors, Phase II. Final Report, 28 June 1976, 27 June 1977. Referenciado em NTIS (National Technical Information Service) Energy de 22/8/1978, p. 979.
- [101] G. E. McDONALD, Black Chrome on Commercially Electroplated Tin as a Solar Selecting Coating, NASA, TM-73799. Sept. (1977). Referenciado em NTIS Energy de 16/5/1978.
- [102] R. R. SOWELL and D. M. MATTOX, Optical Properties and Composition of Electroplated Black Chrome, *Plating and Surface Finishing*, Vol. 65, No. 1, Jan. (1978). Referenciado em Current Contents 20/2/1978 p. 77.
- [103] Products of Harshaw Chemical Co., Harshaw ChromOnyx Black Chrome. Plating Process, CRX-0270, Harshaw Chemical Co. Referenciado no n.º 126.
- [103-A] — K. J. CATHRO, Plating Black-chrome for Solar Collectors Using Tetrachromate Solutions, *Metal Finishing*, vol. 76, No. 10, Oct. (1978).
- [103-B] — G. J. CLARK, Z. E. SWITKOWAKI and R. J. PETTY, J. C. P. HEGGIE, Analysis of Chrome-Black Solar Absorber Surfaces, submitted to A.P.L. (1978).
- [103-C] — C. O. T. INAL and A. E. TORMA, A field ion microscope study of black-chrome and nickel electroplated coatings, *Thin Solid Films*, 54 (1978) 161-169.

III PARTE

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS SUPERFÍCIES SELETIVAS

- [104] L. H. SHAFFER, Wavelength-Dependent (Selective) Processes for the Utilization of Solar Energy, *Solar Energy*, vol. 2, pp. 21-26 (1958).
- [105] T. F. IRVINE, Jr., J. P. HARTNETT, and E. R. G. ECKERT, Solar Collector Surfaces with Wavelength Selective Radiation Characteristics, *Solar Energy*, vol. 2, pp. 12-16 (1958).
- [106] KOZYREV, B. P. and VERSHININ, O. E., Determination of Spectral Coefficients of Diffuse Reflection of Infrared Radiation from Blackened Surfaces, *Optics and Spectroscopy*, 6, 345 (1959).
- [107] R. B. GILLETTE, Selectively Emissive Materials for Solar Heat Absorbers, *Solar Energy*, vol. 4, n.º 4, pp. 24-32 (1960).
- [108] J. P. PEIXOTO, A Radiação Solar e o Sistema Atmosfera-Globo da Terra, *Electricidade*, n.º 20 (1960).
- [109] R. R. HIBBARD, Equilibrium Temperatures of Ideal Spectrally Selective Surfaces, *Solar Energy*, vol. 5, pp. 129-132 (1961).
- [110] H. TABOR, Solar Collectors, Selective Surfaces and Heat Engines, *Solar Energy*, Sept. (1961).
- [111] H. TABOR, J. HARRIS, H. WENBERGER and D. DORON, Further Studies on Selective Black Coatings, United Nations Conference on New Sources of Energy, Paper E, Conf. 35/546 Rome (1961).
- [112] C. H. LIEBERT and R. R. HIBBARD, Performance of Spectrally Selective Collector Surfaces in a Solar-Driven Carnot Space-Power System, *Solar Energy*, vol. 6, n.º 3, pp. 84-88 (1962).
- [113] D. K. EDWARDS, J. T. GIER, K. E. NELSON and R. D. RODDICK, Spectral and Directional Thermal Radiation Characteristics of Selective Surfaces for Solar Collectors, *Solar Energy*, vol. 6, pp. 1-8 (1962).
- [114] FRANK L. Mc. CRACKIN, ELIO PASSAGLIA, ROBERT STROMBERG and HAROLD L. STEINBERG, Measurements of the Thickness and Refractive Index of Very Thin Films and the Optical Properties of Surfaces by Ellipsometry, *Journal of Research of the National Bureau of Standards — A. Physics and Chemistry*, vol. 67-A, n.º 4, pp. 363-377, Jul-Aug (1963).
- [115] ROBERT R. STROMBERG, ELIO PASSAGLIA AND DANIEL J. TUTAS, Thickness Adsorbed Polystyrene Layers by Ellipsometry, *J. Res. Nat. Bu. Stand — A (Phy. Chem.)*, vol. 67-A, n.º 5, pp. 431-440, Sept-Oct (1963).
- [116] HIBBARD, R. ROBERT and LEWIS, Method for Estimating Ratio and Absorption to Emittance, *Solar Energy*, vol. 10, n.º 2, Apr-Jun (1966).
- [117] N. ROBINSON, *Solar Radiation*, Elsevier Publishing Company (1966).
- [118] M. D. KUDRYASHOVA, New Selective Coatings for Collector Surfaces of Solar Plants, *Geliotekhnika*, vol. 5, n.º 4, pp. 47-56 (1969).
- [119] R. S. SILO and P. A. MLADINIC, Solar Heated Using Selective Surfaces, *Geliotekhnika*, Vol. 5, No. 5, pp. 28-35 (1969).
- [120] V. A. WELLS, B. O. SERAPHIN and L. S. RAYMOND, in Proceedings of the 4th International Conference on Chemical Vapor Deposition (Electrochemical Society, New York, 1973) p. 512. Referenciado no n.º 145.
- [121] J. A. DUFFIE and W. A. BECKMAN, «Solar Energy Thermal Processes», Wiley, N. Y. (1974).
- [122] D. M. MATTOX and R. R. SOWELL, High Absorptivity Solar Absorbing Coatings, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 11, No. 4, Jul-Aug., pp. 793-796 (1974).
- [123] J. J. CUOMO, J. F. ZIEGLER and J. M. WOODALL, A New Concept for Solar Thermal Conversion, *Applied Physics Letters*, Vol. 26, No. 10, May (1975).
- [124] R. E. HAHN and B. O. SERAPHIN, «Thick semiconductor films for photothermal solar energy conversion», *J. Vac. Sci. Technol.* 12, 905 (1975). Referenciado no n.º 145.
- [125] J. JURISSON, R. E. PETERSON, and H. Y. B. MAR, Principles and Applications of Selective Solar Coatings, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 12, No. 5, Sept/Oct., pp. 1010-1015 (1975).

- [126] G. E. McDONALD and HENRY B. CURTIS, Spectral Reflectance Properties of Electroplated and Converted Zinc for Use as a Solar Selective Coating, NASA TMX-71817 (1975).
- [127] R. S. BERG and G. J. KOMINIAK, *J. Vac. Sci. Technol.*, 13, 403 (1976).
- [128] D. M. MATTOX, Application of Thin Films to Solar Energy Utilization, *J. Vac. Sci., Technol.*, Vol. 13, No. 1, Jan-Feb. (1976).
- [129] R. B. PETTIT and R. R. SOWELL, Solar Absorptance and Emittance Properties of Several Solar Coatings, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 13, No. 2, Mar-Apr., pp. 596-602 (1976).
- [130] D. M. MATTOX, Optical Materials for Solar Energy Applications, *Optics News*, Summer (1976).
- [131] B. O. SERAPHIN, «Chemical Vapor Deposition of Thin Semiconductor Films for Solar Energy Conversion», *Thin Solid Films*, 39, 87 (1976). Referenciado no n.º 145.
- [132] H. S. GUREV, G. E. CARVER and B. O. SERAPHIN, *Solar Energy* (The Electrochem. Society, New York, 1976), p. 36. Referenciado no n.º 145.
- [133] B. O. SERAPHIN and A. B. MEINEL, «Optical Properties of Solids — New Developments» (B. O. Seraphin Ed.), North-Holland, Publishing Co., Amsterdam, 1976. Referenciado no n.º 149.
- [134] JEAN SPITZ, Selective Surfaces for High Temperature Solar Photothermal Conversion, *Thin Solid Films*, 45, pp. 31-41 (1977).
- [135] E. M. LUSHIKU and K. R. O'SHEA, Ellipsometry in the Study of Selective Radiation — Absorbing Surfaces, *Solar Energy*, Vol. 19, N.º 3, pp. 271-276 (1977).
- [136] RICHARD M. WINEGARNER, Selective Absorbers for Flat Plate Collectors, *Sun World*, No. 4, pp. 12-14, May (1977).
- [137] R. BLICKENSBERGER, D. K. DEARDORFF and R. L. LINCOLN, Spectral Reflectance of Ti N_x and Zr N_x Films as Selective Solar Absorbers, *Solar Energy*, Vol. 19, No. 4, pp. 429-432 (1977).
- [138] L. MELAMED and G. M. KAPLAN, Survey of Selective Absorber Coatings for Solar Energy Technology, *Journal of Energy*, Vol. 1, No. 2, March-April (1977).
- [139] P. M. DRIVER, R. W. JONES, C. L. RIDDIFORD and R. J. SIMPSON, A New Chrome Black Selective Absorbing Surface, *Solar Energy*, Vol. 19, pp. 301-306 (1977).
- [140] B. O. SERAPHIN, *Physics and Contemporary Needs*, 1, 187, Riazuddin, ed Plenum Press, New York and London (1977).
- [141] B. O. SERAPHIN and J. SPITZ, Technical Report NSF — INT. 76 — 02664, June (1977).
- [142] L. C. BOTTEN and I. T. RITCHIE, «Improvements in the design of solar selective thin film absorbers», *Optics Communications*, vol. 22, No. 3, Dec. (1977).
- [143] R. B. PETTIT, Optical Measurements Techniques Applied to Solar Selective Coatings, Sand 77-0421, Aug. (1977). Referenciado em NTIS, Energy, Feb. 21/1978.
- [144] D. M. MATTOX, Solar Selective Coatings, Sandia Labs, Albuquerque, N. Mex. (1977). Conf. 770825-1. Referenciado em NTIS, Energy, Feb. 21/1978.
- [145] A. DONNADIEU and B. O. SERAPHIN, Optical Performance of Absorber-Reflector Combinations for Photo-thermal Solar Energy Conversion, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 68, No. 3, March (1978).
- [146] R. PASQUETTI and F. PAPINI, Theoretical Performance of Collectors Furnished With an Absorbent Selective Surface, *Solar Energy*, Vol. 21, pp. 129-138 (1978).
- [147] B. O. SERAPHIN, «Spectrally selective surfaces and their impact on photothermal solar energy conversion», Optical Sciences Center University of Arizona. Tucson, Arizona 85721, U. S. A. (1978).
- [148] B. WINDOW, I. T. RITCHIE and CATHRO, «Selective electroplated chromium blacks», *Applied Optics*, vol. 17, No. 16, 15 Aug. (1978).
- [149] I. T. RITCHIE, «Graded refractive index solar selective surfaces», thesis Ph. D., University of Sidney, Australia (1978).