

흑색 황산3가크롬을 이용한 태양열 흡열판 선택흡수막 도금기술

Technology of selective absorber coatings on solar collectors using black chromium⁺³ sulfate acid on substrates

엄태인*† · 여운택** · 김동찬**

Ohm Tae-In*† · Yeo Woon-Tack** · Kim Dong-Chan**

(Submit date: 2013. 2. 21. Judgment date: 2013. 2. 28. Publication decide date : 2013. 5. 20.)

Abstract : One of the most important factors that have a large influence on performance of the solar water heater system is performance of the solar collector, more detailedly, coating technology on the surface of the solar collector, which can provide high solar absorptance and low emittance. The core of the coating technology is to coat solar selective surfaces. In this study, various performance experiments are carried out using $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ coating technology.

Here, IGBT(Insulated Gate Bipolar Transistor) of 5000A-15V was used as the surface processing rectifier which can stably output power and also can control voltage and current. The plating solution mainly contains black chrome⁺³ concentration, H-y Conductivity, N-u Complex, NF Additive and NC-2 Wetter. Before applying the black chrome coating on the copper plate, optimal conditions are provided by using various preprocessing methods such as removal of fat, activation, electrolytic polishing, nickel strike, copper sulfate plating and bright nickel plating, and then the automatic continuous coating experiment are performed according to plating time and cathode current density.

In the experiment, after the removal of fat, chemical polishing, nickel strike and activation processes as the preprocessing methods, the black chrome coating was performed in a plate solution temperature of 28°C and a cathode current density of 18A/cm² for 90 seconds. The thickness of chrome and nickel on the coated plate is 0.389μm, 159μm respectively. As a result of the coating experiment, it showed the most excellent performance having a high solar absorptance of 98% and a low emittance of 5±1% when the black chrome surface had a thickness of 0.398μm.

Keyword : 태양열 흡열판(Solar collector), 선택흡수막 코팅(Selective coating), 크롬(Chromium), 기판(Substrate), 방사율(Emittance), 흡수율(Absorptance)

*† 엄태인(교신저자) : 한밭대학교 건설환경공학과
E-mail : tiohm1@hanbat.ac.kr, Tel : 042-821-1262
**여운택 : 신양에너지(주)
**김동찬 : 신양에너지(주)

*† Ohm Tae-In(corresponding author) : Department of Civil & Environmental Eng. Hanbat National University
E-mail : tiohm1@hanbat.ac.kr, Tel : 042-821-1262
**Yeo Woon-Tack : Shinyang Energy Inc.
**Kim Dong-Chan : Shinyang Energy Inc.

1. 서 론

태양에너지는 지구에서 소비하는 에너지의 근원이며 전환과정에 따라 전기, 열, 빛 등 다양한 형태로 얻을 수 있다. 또한 태양에너지는 얻을 수 있는 량도 거의 무한정이고 전환과정에서의 환경오염이 없으며 특히 최근 지구환경에서 중요한 물질인 온실가스를 배출하지 않는 등 매우 유익하고 풍부한 신재생에너지원이다. 우주 공간에서 태양 복사에너지를 측정했을 때, 단위면적 당 에너지로 표시되는 태양상수값은 $1,366 \text{ W/m}^2$ 정도이다. 그러나 지구 표면에서 태양 복사에너지인 일사량의 에너지 밀도는 태양상수 보다 낮으므로 태양열을 이용하는 태양열 온수기 등에서는 태양열을 흡열하는 흡열판의 성능이 중요하다. 태양 복사에너지는 약 98%가 파장영역(solar spectrum)이 $3.0\mu\text{m}$ 이하로서 태양에너지가 집열기에 조사되면 약 92%가 투과유리(저철분 강화유리)를 투과하여 흡수판(absorber plate)에서 흡수되고 일부는 방사한다. 따라서 집열기의 광학적 열성능을 높이기 위해서는 흡수판에서 가능한 흡수율(solar absorptance)을 높이고 방사율(thermal emittance) 낮추어야 한다.^{1,2)} 흡열판은 주로 열적 성능이 우수한 동판이 사용되며 높은 흡수율과 낮은 방사율을 얻기 위해서는 선택적 흡수막(selective absorber coating)으로 표면처리 하는 기술이 필수적이다³⁾. 이 기술을 달성하기 위해서는 태양광 파장 중 에너지가 높은 단파장 영역인 $0.2\text{-}0.5\mu\text{m}$ 범위에서 흡수율은 높고 방사율은 낮아야 한다.^{4,5)}

국내의 흡열판 코팅기술은 흑색니켈, 흑색 크롬 등으로 전착을 하는 직류전해 방법이 주로 이용되었으나 집열판 박막표면에 가는 스크레치, 마모가 발생하였고 내열성이 약한 문제와 더불어 흡수율은 높게 유지되나 방사율이 30%까지 증가하여 집열판 성능저하의 한가지 원

인으로 사료된다^{6,7)}. 또한 전기도금법 중 도금층의 물성 및 전류효율을 향상시키기 위하여 pulse current를 사용하는 pulse 전해법을 사용하여 $1\text{m}\times 1\text{m}$ 크기의 동판에 흑색황산3가크롬을 이용한 선택흡수막 전착을 하였으나 방사율이 동판 위치에 따라 불균일한 문제를 앓고 있다^{8,9,10)}.

한편 독일의 TINOX사에서 진공 증착방법을 이용한 코팅방법을 개발하여 1995년경부터 전세계에 보급이 이루어지고 있다. 그러나 동판을 이용한 흡열판 비용에서 코팅기술이 차지하는 부분이 커서 보급에 어려움이 있다.

따라서 본 연구에서는 친환경 흑색 황산3가크롬 표면처리 방법으로서 코팅기술을 적용하여 다양한 조건에서 성능 실험을 수행하였다.

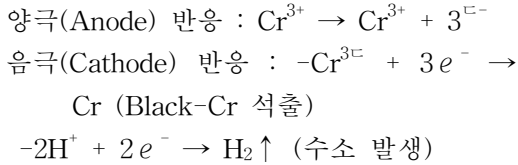
2. 실험 방법 및 장치

본 실험에 사용한 정류기는 IGBT(Insulated Gate Bipolar Transistor, 지능형) 5000A-15V를 사용하였고, 도금용액은 3가 크롬염(chrome³⁺ concentration) 45g/l , 전도성염(H-y Conductivity) 400ml/l , 착화제(N-u Complex) 32g/l , 첨가물(NF Additive) 5ml/l , 습윤제(NC-2 Wetter) 10ml/l 를 주성분으로 하는 태양열 흡열판 선택흡수막 코팅¹¹⁾을 개발하였다.

IGBT 정류기의 전압 및 전류(7V-648A)를 고정시키고(음극전류밀도 18A/cm^2) 도금액농도 및 온도를 일정하게 유지되도록 여과기 펌프를 이용 도금액을 저장조로부터 도금탱크로 이송시키고 다시 저장조로 돌아오게 하고 온도는 항상 일정하게 유지한다. 이상 유무 확인 후 정상일 때, 권취코일(Recoiler)로부터 구리금속판(폭 36cm)이 흘러나가고 모든 공정을 지나 감김코일(Uncoiler)로 감기므로 흑색 황산3가크롬을 코팅하였다¹¹⁾.

흑색 황산3가크롬 코팅은 구리 금속판(음

극)의 음극전기 접점롤(Roller)은 동합금으로 N.C 전해질을 사용하며 통전하고 흑색 크롬(흡수박막)이 코팅된다.



(1) 도금 장치

본 연구에서 사용한 코팅설비는 Fig.1에 제시한 바와 같으며 도금조(Bath)는 폴리프로필렌(P.P) 재질로 가로 60cm, 세로 50cm, 높이 50cm로 제작하고 별도로 가로 200cm, 세

로 90cm, 높이 60cm의 저장조를 설치하여 여과기 펌프를 이용 저장 탱크로부터 조금조로 도금액을 이송시키고 다시 저장조로 돌아오게 설치하였다.

여과기로는 화학펌프 0.26kW 용량을 사용하고 냉각 장치는 저장조에 가로 200cm, 세로 90cm, 높이 60cm 내 벽에 티타늄(Ti) 냉각코일을 부착하여 냉동기를 사용 일정한 온도가 유지되도록 하였다.

정류기 전원은 5,000A-15V이고 지능형 IGBT 정류기는 SCR 정류기 보다 전원을 안정적으로 출력 할 수 있고 전압 전류시간을 제어 할 수 있는 지능형 정류기이다.

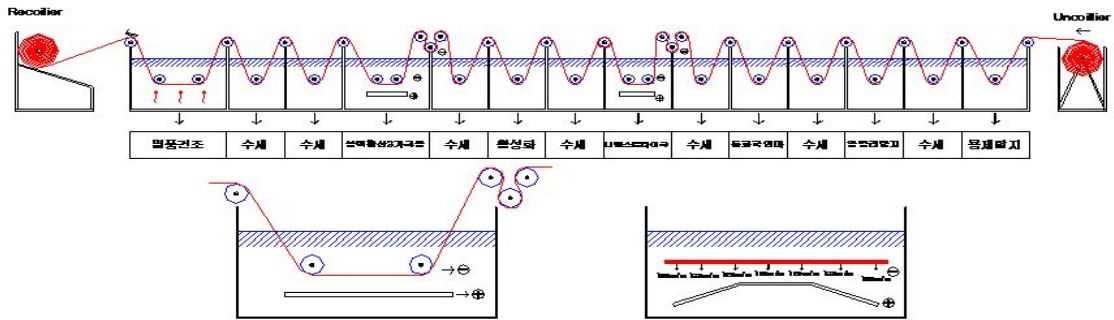


Fig. 1 Schematic diagram of the coating apparatus

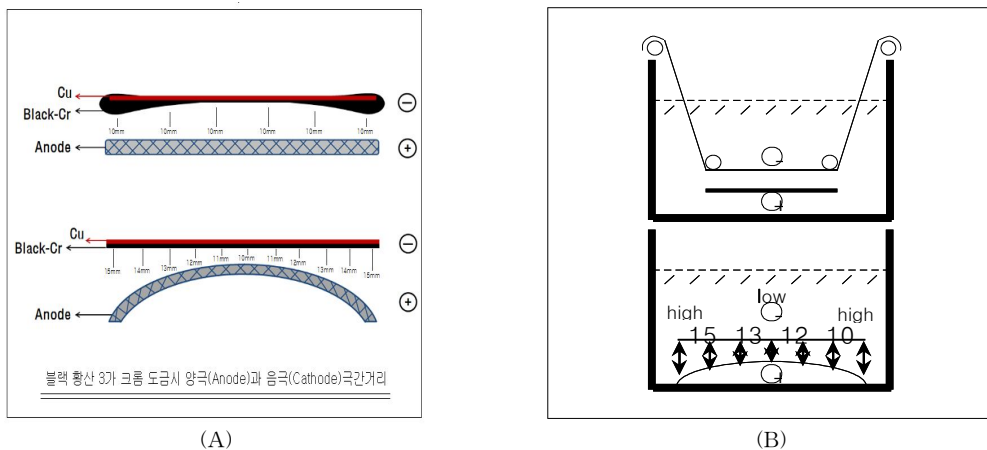


Fig. 2 Schematic diagram of the plating substrate and cathode

태양열 흡열판 박막 흑색 황산3가크롬 코팅장치의 핵심인 도금조에서 흡열판에 균일한 두께의 크롬 박막이 전착을 위해 Fig.2의 A의 상부 그림과 같이 양극과 음극 사이의 간극을 일정하게 하였을 경우 흡열판 좌우 선단에는 전착이 두껍게 이루어져 이를 방지하기 위하여 하부 그림과 같이 양극(+) 소재를 타원형으로 제작하였다. 그 결과 흡열판의 좌우 선단에서 양극간 거리를 50% 정도 크게 설치하여 고전류, 저전류에 의한 불균일 전착을 방지하였다.

흑색 황산3가크롬 코팅시 양극은 Titanium 소재에 IrO_2 을 코팅을 하여 사용하며 이 전극의 특징은 전해시 양극 반응 중 산소(O_2) 발생 반응을 억제하여 6가크롬 생성이 발생되지 않도록 한다.

(2) 도금액 조성 및 도금 조건

본 연구에서 사용된 흑색 황산3가크롬 도금액은 피복력이 강하고 태양열 흡수율은 높고 방사율은 낮은 태양열 흡수박막 코팅제로서 독창적이고 6가크롬을 사용하지 않은 친환경적인 방법이다. 도금액 조성 방법은 도금탱크를 청결하게 씻어내고 도금탱크의 2/3의 이온수로 채우며 $40\sim 45^\circ\text{C}$ 까지 가열한다. 이온수의 온도를 일정하게 유지하면서 $45\text{g}/\ell$ 3가크롬염(chrome^{+3} concentration), $400\text{ml}/\ell$ 전도성염(H-y Conductivity), $32\text{g}/\ell$ 착화제(N-u Complex), $5\text{ml}/\ell$ 첨가물(NF Additive)과 $10\text{ml}/\ell$ 습윤제(NC-2 Wetter)를 순서대로 천천히 공급하면서 완전히 용해한 후 코팅을 한다.

흑색 황산3가크롬 도금액 관리는 태양열 흡열판 코팅을 진행하면서 전류와 코팅 시간에 따라 3가 크롬염과 전도성염을 정기적인 첨가하여 도금액 상태를 최적으로 유지한다.

(3) 대상 기관의 전처리

태양열 흡열판용 동판에 흑색 황산3가크롬 코팅시 동판의 전처리 작업은 ①용제탈지(solvent cleaning) ②알칼리 탈지(alkali cleaning) ③전해연마(electrolytic polishing) ④화학연마(chemical polishing) ⑤Nickel strike plating ⑥ 황산동 도금 ⑦Nickel plating ⑧수세 공정으로 이루어진다.

(4) 광학적 특성 측정 장치

본 연구에서 최종 흑색 황산3가크롬 선택 흡수막에 대한 방사율을 측정하기 위하여 미국 Device & Service 회사의 Emissometer Model AE-AD1을 사용하였다. 이 방사율 측정장치는 사용이 간단하고 직접 대형기관의 제품의 부위별로 평균 방사율을 읽을 수 있는 장비이다.

한편, 단파장 영역에서의 흑색 황산3가 크롬 선택흡수박막의 흡수율을 측정하기 위하여 Perkin Elmer 회사의 UV/VIS Spectrometer Model Lambda II를 이용하였다. 이 Spectrometer는 $1.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 영역의 흡수율이 평가에 활용할 수 있으며 고체 또는 박막시료의 파장별 방사율을 측정하여 이 값들을 환산법으로 흡수율을 계산할 수 있다.

본 실험에서는 폭 36cm, 길이 30m 두께 1.5mm의 동판을 다양한 전처리 방법으로 전처리 공정을 거쳐 흑색 황산3가크롬을 코팅하였다.

흑색 황산3가크롬 코팅은 작업 표준에 의거 흑색 황산3가크롬 도금탱크를 통과하면서 동판 하부면만 흑색 황산3가크롬을 코팅하여 기관 일부를 절단하여 선택흡수막의 흡수율과 방사율을 측정하였다.

한편 동판의 전처리 공정에서 형성되는 동판 표면조도[중심선 평균 거칠기(Ra), 최대거

칠기(Ry), 10점 평균 거칠기(Rz)]를 측정하여 동판의 표면 조도(거칠기)가 동판상의 태양열 선택흡수막의 흡수율과 방사율에 미치는 영향을 관찰하였다.

3. 실험결과

(1) 흑색 황산3가크롬 동판 도금

연마 공정 없이 동판 상에 흑색 황산3가크롬 도금 공정에서 전처리는 용제탈지→수세→알칼리탈지→수세→활성화→수세 순서로 한다. 전처리 공정을 완료 후 측정된 동판 표면의 조도는 Ra 0.43 μ m, Ry 2.28 μ m, Rz 1.57 μ m이다. 흑색 황산3가크롬으로 도금한 동판의 흡수율과 방사율은 Fig. 3에 제시한 바와 같이 각각 95.5%, 10 \pm 1%이다.

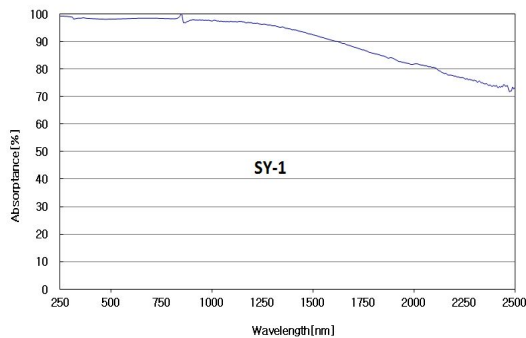


Fig. 3 Absorbance of coated copper substrate VS. wavelength

(2) 동판 화학연마 후 흑색 황산3가크롬 동판 도금

동판에 화학연마 후 흑색 황산3가크롬 도금 전처리 순서는 용제 탈지 → 수세 → 알칼리 탈지 → 수세 → 화학 연마 → 수세 → 활성화 → 수세이다. 전처리 공정을 완료한 후 동판 표면조도는 Ra 0.13 μ m, Ry 1.01 μ m, Rz 0.80 μ m이며 동판 표면 조도를 유지하며, Fig. 4에 나

타낸 바와 같이 흑색 황산3가크롬 도금 후 흡수율 96.3% 방사율 7 \pm 1%로 측정되었다.

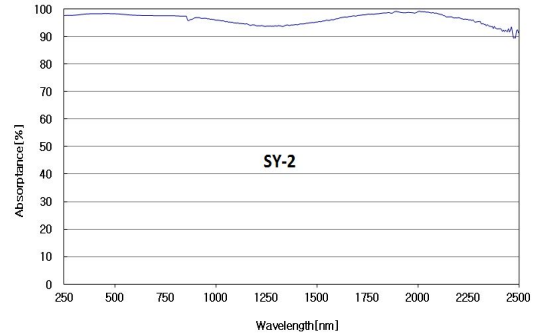


Fig. 4 Absorbance of coated copper substrate VS. wavelength

(3) 동 도금, bright nickel plating 후 흑색 황산3가크롬 동판 도금

동판에 동 도금과 bright nickel plating 후 흑색 황산3가크롬 도금 전처리 공정의 순서는 용제 탈지→수세→알칼리탈지→수세→활성화→수세→산성동도금→수세→활성화→수세→활성화→수세→bright nickel 도금→수세→활성화→수세이다. 전처리 후 동판 표면 조도를 측정된 결과 Ra 0.04 μ m, Ry 0.45 μ m, Rz 0.28 μ m이다. 동판에 산성동 도금, bright nickel 도금 후 흑색 황산3가크롬 도금한 흡열판의 흡수율과 방사율은 Fig. 5에 제시한 바와 같이 각각 95.48%, 10 \pm 1%로 측정되었다.

(4) 화학 연마(chemical polishing), nickel strike plating 후 흑색 황산3가크롬 동판 도금

동판에 화학 연마 및 nickel strike plating 후 흑색 황산3가크롬 도금 공정에서 전처리 순서는 용제 탈지→수세→알칼리탈지→수세→화학연마→수세→nickel strike 전착→수세→활성화→수세이다. 전처리 후 동판 표면상

에 조도는 Ra 0.15 μ m, Ry 1.11 μ m, Rz 0.83 μ m
으로 측정되었다. 도금한 표면의 흡수율과 방
사율은 Fig. 6에 제시한 바와 같이 각각
98.13%, 5 \pm 1% 로 측정되었으며 가장 우수한
결과이다.

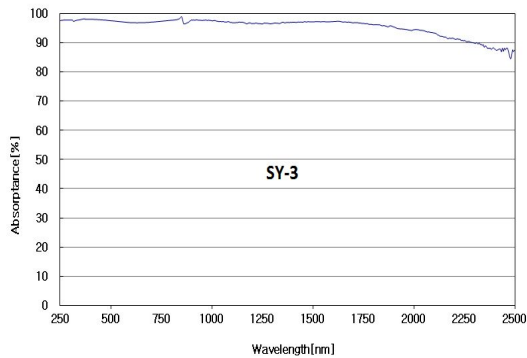


Fig. 5 Absorbance of coated copper substrate VS. wavelength

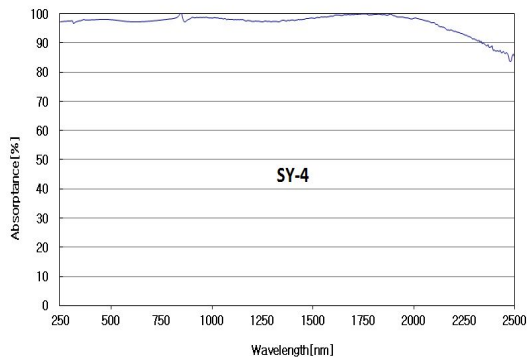


Fig. 6 Absorbance of coated copper substrate VS. wavelength

(5) 흑색 황산3가크롬 도금층 두께 측정
동관에 화학 연마 및 nickel strike plating
후 흑색 황산3가크롬 도금을 실시한 후 전자
현미경을 이용하여 도금층 두께를 측정한 결
과 Fig. 7에 제시한 바와 같이 흡열판 표면인
크롬의 두께는 0.389 μ m이고 하부의 니켈층
두께는 0.159 μ m로 나타났다.

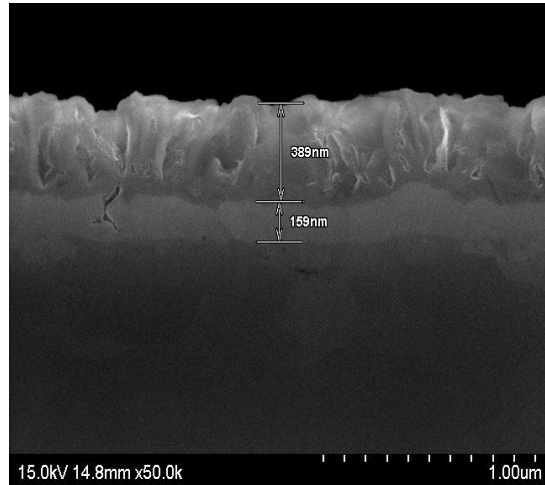


Fig. 7 Photograph of coated copper substrate with SEM

Fig. 8에 제시한 바와 같이 태양 복사열의
약 90% 정도는 동관에 흡수되고 나머지 5%
정도는 흑색 크롬 표면에서 반사되고 3~5%
는 니켈층과 크롬층에서 방사된다.

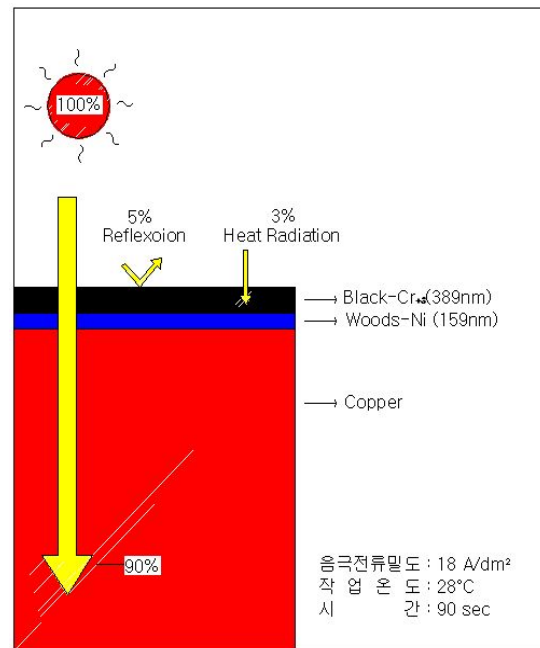


Fig. 8 Schematic diagram of Absorbance and emittance of coated copper substrate

(6) 흑색 황산3가크롬 도금시 음극전류 밀도에 따른 흡수율과 방사율(동판)

Fig. 9에 나타낸 바와 같이 동판에 흑색 황산3가크롬이 코팅된 선택흡수막의 방사율은 표준 전류밀도 (음극 전류밀도 18A/cm²)보다 높을수록 방사율이 높아져 박막의 효율이 감소하고 있음을 알 수 있었고, 흡수율은 전착되는 박막층이 증가하다가 전류밀도가 22A/cm² 이상에서는 더 이상 증가하지 않는 것으로 관찰되었다.

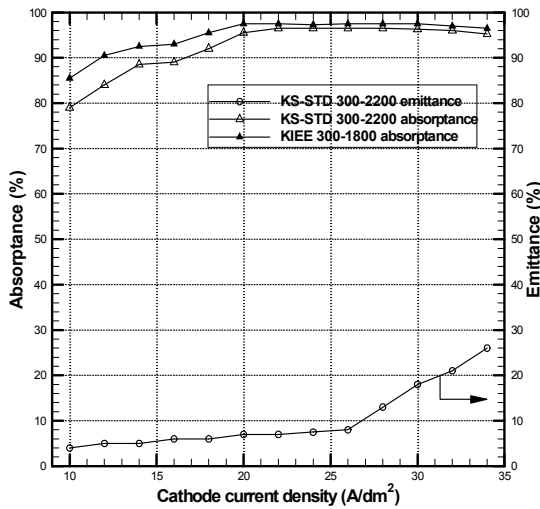


Fig. 9 Absorbance and emittance of coated copper substrate VS. cathode current density

(7) 흑색 황산3가크롬 도금 시간에 따른 동판의 흡수율과 방사율

동판에 흑색 황산3가크롬이 코팅된 선택흡수막의 방사율은 Fig. 10에 제시하였다. 이 그림에서 표준 도금 시간(90초) 보다 긴 95초 이상에서 방사율이 높아져 흡열판의 효율이 감소하는 것으로 관찰되었다. 흡수율은 도금시간 증가에 따라 높아지며 95초 이상에서는 더 이상 증가하지 않는 것을 관찰할 수 있었다.

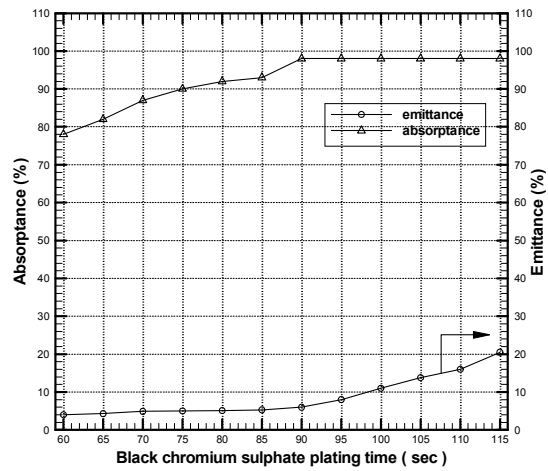


Fig. 10 Absorbance and emittance of coated copper substrate VS. plating time

(8) 흑색 황산3가크롬 도금시 동판 표면 조도(Ry max)와 선택흡수막 방사율

동판에 흑색 황산3가크롬 코팅시 방사율은 도금 전 전처리 공정으로 발생하는 기관 표면 조도의 영향을 받는 것으로 관찰되었다.

Fig. 11에 제시한 바와 같이 대상기관의 최대 표면조도 Rmax가 높을수록 방사율도 높아져 박막의 흡열 효율이 감소되는 것으로 관찰되었다.

표면 조도가 Ra 0.13μm, Ry 1.11μm, Rz 0.83μm 의 조건에서 방사율의 효율이 가장 우수한 것으로 관찰되었다. (Ry=Rmax)

Table. 1에 각종 전처리 방법에 따른 동판의 표면조도와 태양열 흡열판의 흡수율 및 방사율을 정리하였다. 그 결과 전처리 방법을 동판 화학연마와 nickel strike 도금 기법을 적용 후 최종 흑색 황산3가크롬을 전착한 것이 가장 우수하였다.

4. 결 론

동판에 친환경 흑색 황산3가크롬(Cr₂(SO₄)₃)

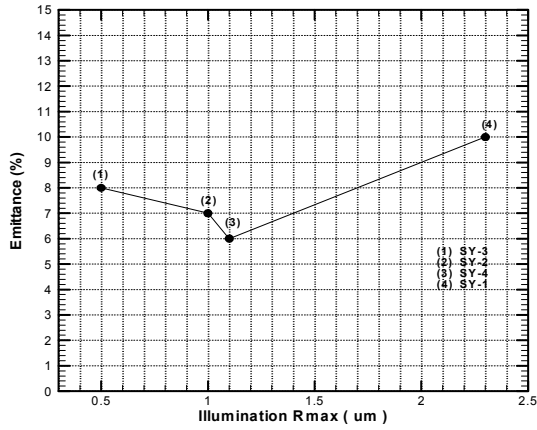


Fig. 11. Emittance VS. maximum roughness of coated copper substrate

15H₂O) 표면처리 방법을 개발하여 태양열 흡열판의 각종 성능 실험을 수행하였다. 코팅용 정류기는 IGBT 5000A-15V를 사용하였고, 도금용액은 황산3가크롬염, 전도성염(H-y

Conductivity), 착화제(N-u Complex), 첨가물(NF Additive), 습윤제(NC-2 Wetter)가 주 성분이다. 동판에 흑색 황산3가크롬 코팅을 하기 전 전처리 방법으로 탈지, 활성화, 전해연마, 화학연마, nickel strike, 황산동 도금, bright nickel 도금 등의 방법을 적용하여 태양열 흡열판의 흡수율과 방사율을 측정하였다. 본 연구에서 수행한 각종 전처리 방법 중에서 탈지, 화학연마, nickel strike 활성화 공정 후 음극 전류밀도 18A/cm², 도금액 온도 28℃에서 흑색 황산3가크롬 도금을 90초 동안 코팅한 것이 가장 양호한 성능을 나타냈다. 이 조건에서 흑색 황산3가크롬을 코팅한 태양열 흡열판의 크롬 두께는 0.389μm, 하부 니켈 두께는 159 μm이었고 흡수율과 방사율은 각각 98%, 5±1%로 전기화학적인 방법으로 코팅한 흡열판 중에서 가장 우수하였다.

Table. 1 Optical properties of the black chrome selective coatings on copper substrates under the different plating conditions

Sample No.	pre-treatment and coating method	Roughness of plate (μm)			Absorptance(%)		Emittance(%)
		Ra	Ry	Rz	KS-Std	KIER	
SY-1	selective coatings on copper using black chromium sulfate	0.43	2.28	1.57	KS-Std	93.15	10±1
					KIER	95.94	
SY-2	selective coatings on copper using black chromium sulfate after chemical polishing	0.13	1.01	0.80	KS-Std	96.90	7±1
					KIER	96.30	
SY-3	selective coatings on copper using black chromium sulfate after copper and nickel plating	0.04	0.45	0.28	KS-Std	92.78	10±1
					KIER	95.48	
SY-4	selective coatings on copper using black chromium sulfate after chemical polishing and nickel strike plating	0.13	1.11	0.83	KS-Std	98.17	5±1
					KIER	98.13	

KS-Std ; wavelength, 300-2200nm,

KIER ; wavelength, 300-1800nm

Ra : mean roughness

Ry : maximum roughness

Rz : mean roughness of 10 point

참 고 문 헌

1. Kim D.H., Lee T.K., Cho S.H., Auh P.C., Electrodeposition of Black Chrome Solar Selective Coatings by Pulse Current Method. Proceeding of the 1992 International ASME Conference, Hawaii, 1992.
2. Lee T.K., Kim D.H., Auh P.C., The Optical Characteristics of Black Chrome Solar Selective Films Coated by the Pulse Current Electrolysis. Solar Energy Materials and Solar Cells 29, 149, 1993.
3. Lee K.D., Selective Coatings for Efficient Solar Energy Utilization. The Korean Physical Society 50, 5, 2005.
4. Pettit R.B., Sowell R.R., Solar Absorptance and Emittance Properties of Several Solar Coatings. Journal of Vacuum Science & Technology 13, 596, 1976.
5. Driver P.M., An Electrochemical Approach to the Characterization of Black Chrome Selective Surfaces. Solar Energy Materials 4, 179, 1981.
6. Driver P.M., McCormick P.G., Black Chrome Selective Surfaces. Solar Energy Materials 6, 159, 1982.
7. Avila, A.J., Brown, M.J., Design Factors in Pulse Plating. Plating 58, 1105, 1970.
8. Lee T.K., Kim D.H., Cho S.H., Auh C.M., Certificate of Patent(Korea) 1995-0010241, 1995.
9. Lee T.K., Cho S.H., Chea Y.H., Auh C.M., An Electrochemical Study on the New Black Chrome Bath Solution for the Electrodeposited Solar Selective Surface. Solar Energy 10, 1, 1990.
10. Lee T.K., Kim D.H., Cho S.H., Auh P.C., The Micro Structural Interpretation of the Black Chrome Solar Selective Coatings by the Pulse Current Electrolysis Method. Proceeding of the 1992 International ASME Conference, Hawaii, 1992.
11. Park Y.J., Ohm T.I., Black metal plating solution for copper plate with low emissivity and high absorption of solar energy. Certificate of Patent(Korea) 10-1102471, 2011.