MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

(19) ES (11) (21) NUMERO 457.795 (10) A1

(22) FECHA DE PRESENTACION 14-Abril-1.977

# PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:

| (31) NUMERO | (32) FECHA | (33) PAIS |
|---|---|---|
| P 26 16 622.1-45 | 15 de Abril 1.976 | ALEMANIA |

16 ENE. 1978

| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|---|---|---|
| | C25D 11/26; F24J 3/02 | |

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA CAPA SUPERFICIAL ABSORBENTE Y SELECTIVA SOBRE UNA BASE DE ALUMINIO"

(71) SOLICITANTE (S)

DORNIER SYSTEM, G.m.b.H. y METALLGESELLSCHAFT, AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

FRIEDRICHSHAFEN (alemania) y FRANKFURT (Alemania) Respectivamente.

(72) INVENTOR (ES)

D. Werner SCHERBER y
D. Günther DIETRICH

(73) TITULAR (ES)

DORNIER SYSTEM, G.m.b.H. y METALLGESELLSCHAFT, AG.

(74) REPRESENTANTE

M.V. DE LA TORRE



UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

Memoria Descriptiva

El invento se refiere a un procedimiento de fabricación y a una capa superficial absorbente selectiva sobre un cuerpo básico de aluminio.

Es conocido el hecho de que la energía térmica derivada de la luz solar se utiliza para la refrigereación y la calefacción de las viviendas. Las instalaciones y elementos necesarios son ya técnicamente realizables. Sin embargo, únicamente resultan económicamente utilizables las instalaciones en zonas climatológicas moderadas cuando los elevados gastos de inversión dan lugar a un buen efecto útil en relación con la capacidad de calefacción, con la duración y con los gastos de mantenimiento. Esto afecta principalmente al elemento clave de tales intalaciones térmicas, al colector solar, pues el resto de la instalación puede estructurarse con los elementos usuales ya acreditados de las instalaciones de refrigeración y calefacción conocidas.

Para exponer las dificultades existentes, vamos a tratar en primer lugar de los diferentes factores responsables de los costos energéticos de los colectores solares, es decir, de los costos de fabricación, de la duración y del rendimiento técnico.

El pretio de un colector solar está constituido por los gastos de la pletina absorbente, de la capa absorbente, de la caja del colector, de la cubierta de cristal y del cambiador de calor, como material para la pletina está indicado el aluminio, el cual puede transformarse en gran escala por medio del procedimiento comercial conocido con el nombre de"Rellbond", de una manera tan racional, que los costes de fabricación de la pletina apenas son superiores a los del -

material sin transformar. En este procedimiento, el cambiador de calor integra ya en la pletina. Otro procedimiento interesante para la técnica solar, el de la tubería caliente, emplea también aluminio. El sesembolso necesario para revestir las pletinas de aluminio con una capa absorbente solar selectiva debe ser menor al progreso técnico que se consigue incrementando el rendimiento. Esto, en el caso de un colector plano con sus temperaturas de trabajo bajas y cambiantes, significa que la capa selectiva no debe costar más que un ennegracimiento sencillo no selectivo como el que puede aplicarse, por ejemplo, mediante un anodizado.

Pero, mientras que en el caso de un ennegracimiento no selectivo, por regla general, es necesario un acristalado doble, cuando se emplea una capa selectiva se obtiene la ventaja de que puede ahorrarse una capa de cristal. Además, también representan ventajas el consiguiente ahorro de peso y la simplificación de la construcción de la caja.

Naturalmente, su duración debe considerarse también paralelamente a los costos de fabricación y de inversión del colector solar, Tanto en la estabilidad de la pletina metálica como la degradación óptica de la capa absorbente presentan problemas técnicos. El valor de un recubrimiento se ajusta, no sólo a la estabilidad óptica de la capa propiamente dicha, sino también a su función protectora de la base sobre la cual se encuentra.

El rendimiento técnico de un colector solar, y, en la misma medida, su rentabilidad, pueden incrementarse esencialmente con el empleo de superficie selectivamente absobentes. Estas, son unas superfieies que ejercen un efecto ennegracedor en la zona solar espectral es decir, que po—

seen una elevada capacidad de absorción ($\alpha$) de la luz solar y se reflejan considerablemente en la zona de las radiaciones térmicas, o sea, que posee una pequeña capacidad de emisión - térmica ($\varepsilon$). El efecto depende de la temperatura superficial y se hace notar ya a 60ºC. A 100ºC, un colector selectivo de un solo acristalado desarrolla ya un rendimiento casi doble - al de otro no selectivo, Como quiera que no existe ninguna - sustancia natural con estas propiedades superficiables, la selectividad debe provocarse por medio de revestimientos especiales.

Las capas superficiales selectivamente absorbentes que se conoce hasta ahora se basan en los efectos de interferencia y de los semiconductores.

En los "filtros de interferencia", sobre la base de la interferencia y de la reflexión múltiple en una estructura multi-capa, la luz solar se obsorbe en un determinadc cector espectral, mientras que la radiación térmica, de onda larga - únicamente "ve" la base metálica de elevada capacidad de reflexión.

"Los filtros de semi-conductores", son en el caso - más sencillo, un sistema bi-capa formado por una base metálica y por una capa de cobertura semi-conductora, cuya absorción óptica básica se sitúa entre 1 y 2. El esprectro solar - se encuentra en el lado de ondas cortas del borde de absorción; es decir, que puede absorberse. Para la radiación de onda larga, la capa semi-conductora utilizada debe ser permeable, - de forma que entre en acción la baja capacidad de emisión del metal.

Aunque se conocen numerosas capas helio-absorbentes de este tipo, hasta ahora no se ha impuesto ninguna estructu-

ra proque no cumplen una o varias de las siguientes condiciones: bajos costos de fabricación, elevada selectividad y elevada estabilidad, como ejemplo, merecen citarse los filtros de interferencia cualitativamente de elevado valor; pero caros, que, como consecuencia de los rigurosos controles del espesor de la capa, deben fabricarse por vaporización bajo bacío o salpicado, lo que resulta muy costoso cuando los objetos son de gran tamaño. Por otra parte, en el grupo de los filtros semi-conducltores se conocen algunos sitemas que pueden dividirse en procedimientos galvánicos o químicos sencillos; pero que no son lo suficientemente resistentes al medio ambiente o termo-estables.

Mientras que tales capas helio-absorbentes pueden aplicarse de una manera relativamente sencilla sobre acero o cobre, la operación resulta muy dificil en el caso del aluminio como sonsecuencia de algunas peculiaridades ternológicas de este metal, yq que el aluminio es térmicamente muy sencible, de forma que el procedimiento fracasa a temperaturas elevadas como consecuencia de la modificación estructural de la superficie. Las capas galvánicas se adhieren especialemente mal sobre el aluminio a causa de la capa de óxido siempre existente. Los métodos para evitarla no siempre son compatibles con la aplicación del revestimiento a que se tiende después. El aluminio es un metal innoble, de manera que en los lugares en que se avería la capa de óxido o cuando se ha sustituido en su totalidad por un metal noble, existe un creciente peligro de corrosión. Además, muchos procedimiento galvánicos o químicos no pueden utilizarse porque el aluminio se disolvería en los baños.

El invento se ha prepuesto crear para los colesto--

res solares de aluminio una capa superficial selectivamente absorbente con elevada capacidad de absorción solar, baja capacidad de emisión térmica y buena estabilidad a la temperatura y a las influencias ambientales y por un precio aceptable.

De acuerdo con el inveto, este problema se resuelve en el caso de un cuerpo básico de aluminio, produciendo sobre el mismo, por medio de un procedimiento anodizado, una delgada capa de óxido con una retícula de paros regularmente distribuida sobre la superficie, seprando sobre estos poros, por medio de un procedimiento galvánico, unas varitas metálicas.

De esta manera, pueden producirse sobre el aluminio unas capas helio-absorbentes de excelentes propiedades en lo que se fefiere a la resistencia a la adherencia y al desgaste, a la termo-estabilidad y a la resistencia a la oxidación y al corrosión. Los costes de fabricación puros se encuentran por debajo de los que ocasiona el anodizado negro empleado hasta ahora. Otras ventajas económicas y ténicas para el sistema total de colectores solares son las que se derivan del ahorro de acristalado doble y de su elevado rendimiento. El galvanizado de superficies de aluminio anodizadas y porosas no es, en realidad, nuevo y se emplea ya en la ténica como metódo de pintura o para mejorar la adherencia. Lo esencial del invento radica en que hasta ahora no era posible, por lo menos, no se sabía que lo fuera, que el procedimiento conocido permitiera crear unas superficies negras selectivas.

La selectividad de la nueva capa helio-absorbente no puede atribuirse a los efectos de semi-conductores o de interferencia mencionados al principio, ya que no existen ni fases semi-conductoras ni capas $\lambda/4$ definitivas. Indudablemente, se trata de otro efecto que puede designarse por "efecto -

de la estructura superficial".

Otras modalidades del invento han sido objeto de sub-reivindicaciones. Las ventajas, características y aplicaciones del invento se desprenden de la descripción que se hace a continuación de una figura:

La única figura muestra una estructura de la superficie según la invención en sección transversal. Una superficie de aluminio 30 es revestida con una capa de óxido poroso 20 (por ejemplo $Al_2O_3$). De los poros de óxido crecen las varitas metálicas 10 (por ejemplo de níquel).

El cuerpo de base puede ser de aluminio o de aleaciones de aluminio que son anodizables.

Valores = $\alpha / \varepsilon$

Con el recubrimiento con capa según invención se obtienen los siguientes valores:

Capacidad de absorción: $\alpha \approx 0,95$

Capacidad de emisión: $\varepsilon \approx 0,15$

En la figura puede verse que la superficie de la capa puede cubrirse, a manera de una alfombra con unas varitas muy próximas que se originan durante el galvanizado. Como quiera que la superficie está revestida de óxido, el metal se separa únicamente en los poros y se desarrolla por último en esta forma a partir de los poros.

El efecto especial de esta estructura consiste en que la separación media de las varitas; es decir, la "ondulabilidad rugosa" de ls superficie asciende a unas décimas de u y, por consiguiente, puede compararse a la longuitud de las ondas luminosas. Por el contrario, la longuitud de las varitas (hasta la superficie de aluminio) es un múltiplo de la longuitud de las ondas luminosas. El comportamiento ópti-

co de esta superficie es complicado, ya que, precisamente, - existe una zona de transición de la dispersión pura (partículas pequeñas en función de la longuitud de onda) a la reflexión (partículas grandes en función de la longuitud de onda)

La luz solar que se presenta se absorbe parcialmente y de manera directa en las varitas (absorción de bolitas metálicas mínimas) y, en parte, se dispersa en un fuerte movimiento de avance y es absorbida por los huecos que quedan entre las varitas. De esta manera, se obtiene unos valores de $\alpha$ muy elevados, hasta del orden del 100%, La baja capacidad de emisión térmica del 10% y menos se explica, igualmente por la concatanación óptima de varios efectos.

La separación media entre varitas es del orden de 0,5 $\mu$, lo que significa que no se percibe la parte de onda - larga de la radiación térmica ($\lambda$ 5 $\mu$) de esta estructura - y, por consiguiente, se alcanza la baja capacidad de emisión y la elevada capacidad de reflexión de una superficie metálica correspondientemente lisa. La proporción de radiación térmica en la proximidad infarroja ($\lambda \approx 1$ $\mu$), se emite y se absorbe con la misma intensidad de acuerdo con las leyes de la Optica. Sin embargo, esta omisión (análogamente a como sucede con la absorción) tiene lugar, sobre todo, perpendicularmente a la superficie y disminuye rápidamente al aproximarse a los ángulos planos; es decir que la capacidad de emisión - hemisférica (este valor determina el balance o equilibrio -- térmico), se mantiene relativamente pequeña.

Como tercer efecto hay que tener en cuenta también la emisión propia de la Oxidmatix, que tiene también lugar - en una superficie no estructurada. Precisamente el óxido de aluminio, como consecuencia de sus acusadas oscilaciones mo-

leculares entre 5 y 10 μ, ofrece una elevada capacidad de emisión térmica y, de acuerdo con esta circunstancia, en el onvento se utilizan unos espesores muy pequeños de la capa. Las capas propuestas son de uno a dos órdanes de magnitud - más delgada que las capas de óxido anódicas normales.

Las magnitudes responsables de las propiedades ópticas, tales como la separación y diámetro de los poros o - de las varitas metálicas, el espesor de la capa de óxido y la longuitud de las varitas, dependen, en forma complicada, de los parámetros de fabricación, tales como la temperatura del baño, el contenido en ácido, las adiciones a los baños, la corriente, la tensión, el tiempo, etc. Como quiera que - la mayoría de las variaciones de estos parámetros tienen - efectos antagónicos en relación con los valores $\alpha$ y $\varepsilon$, solamente existe un margen de ajuste muy estrecho en el que - pueden obtenerse unos valores $\alpha / \varepsilon$ óptimos o en el que - son posibles capas absorbentes selectivas. Según las experiencias de que se dispone hasta la fecha, la anodización - en ácido fosfórico diluído es especialmente satisfactoria, ya que frente a los electrolitos /térmicos" ácido oxálico, ácido sulfurico y ácido crónico, permite mayores separaciones y diámetros de los poros: Por ejemplo, en el caso del - ácido sulfúrico parece que no existe margen en el que puedan darse valores $\alpha / \varepsilon$ superiores a 1. Sin embargo, no debe - descartarse la posibilidad de que también con otros electrolitos puedan obtenerse resultados parecidos.

Para la aplicación de las varitas metálicas están indicados, por ejemplo, los baños usuales ácidos de galvanizado, que también se utilizan para la separación normal de níquel, cobalto, cobre , hierro, cinc, etc. Los parámetros

de la separación, especialmente el tiempo, la tensión y la te,peratura, deberán ajustarse muy cuidadosamente como en el caso del anodizado. Cuando se va a separar miuy poco metal, la superficie no debe tener un negro profundo, sino solamente coloreada y cuando el metalizado es demasiado fuerte, se nivela la superficie y adquiere un aspecto metálico. También se ha comprobado que resulta ventajoso el galvanizado con corriente alterna.

Los costos del nuevo procedimiento, en el caso de empleo en gran escala técnica, deben ser inferiores a los del anodizado en negro normal. En favor de ésta suposición se pronuncian los tiempos de oxidación, esencialmente más cortos, así como los consiguientes ahorros de energía eléctrica, capacidad de refrigeración, consumo de ácido, etc. Las temperaturas del baño anodizador y metalizador oscilan entre la temperatura ambiente o ligeramente por encima, de forma que no se originan costos de calefacción especiales. La metalización de los poros finos no representa, tampoco, un consumo notable de energía y de material, y además, se ahorran los productos químicos y los dispositivos para los baños de color que se necesitan normalmente. La duración de los procesos de anodizado y de metalizado son, con unos 10 minutos, comparativamente, lo que resulta muy beneficioso para la fabricación en grandes cantidades. Los demás procesos, tales como desengrasado, limpieza, aclarado, obturado, secado, etc., así como el importe de los medios de explotación, son idénticos a los del anodizado normal y no requieren inversiones suplementarias:

Ejemplo:

Se prepara una pletina de aluminio con arreglo a un proce-

dimiento normal; es decir, se desengrasa orgánica y alcalinamente, se lava, se decapa y, nuevamente, se aclara con agua. Alternativa o suplementariamente, pueden emplearse también otras formas de tratamiento de superficies como cepillado, mordentado y pulido químico o electrónico, según sea la calidad de partida de la superficie metálica. El anodizado se efectúa en ácido fosfórico al 15% a 32ºC durante 7 minutos a unas tensiones de 12 a 14 voltios. El metalizado se lleva a cabo inmediatamente después de un aclarado a fondo. Para ello, se puede utilizar, por ejemplo, un electrolito formado por 50 gr. de sulfato de níquel, 20 gr. de ácido bórico y 2,5 ml. de glicerina por litro de agua.-- La separación del níquel se efectúa a la temperatura ambiente durante unos 10 minutos con una tensión alterna de 16 voltios. Actos seguido, se aclara en agua, se obtura en agua hirviendo y se seca al aire.

## REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la obtención de una capa superficial absorbente y selectiva sobre una base de aluminio, caracterizado porque sobre la base de aluminio se forma primero, por medio de un sistema de anodizado, una delgada capa de óxido, con una retícula de poros regularmente distribuidos sobre la superficie y, en estos poros se depositan unas varitas metálicas por medio de un procedimiento galvánico.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el anodizado se lleva a cabo en ácido fosfórico diluido.

3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el anodizado se lleva a cabo con corriente alterna.

4ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los parámetros del anodizado: contenido ácido, tiempo, temperatura, movimiento del baño, geometría, desarrollo de la tensión y de la corriente, etc., están ajustados de forma tal que se logra una distribución de los más homogénea posible de los poros con separaciones típicas de 0, a 1 u y con unos diámetros de los poros de 0,1 a 0,5 u, con un espesor de la capa de óxido inferior a 1 u.

5ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado, porque la metalización se lleva a cabo en un electrolito ácido que no ataca al aluminio ni al óxido de aluminio y utilizando tensión alterna.

6ª.- Procedimiento según reinvindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los parámetros de la metalización, tiempo, temperatura, movimiento del baño, composición del baño, geometría desarrollo de la tensión y de la corriente, etc., se han ajustado con elevada capacidad de absorción solar y es-

casa capacidad de emisión de calor.

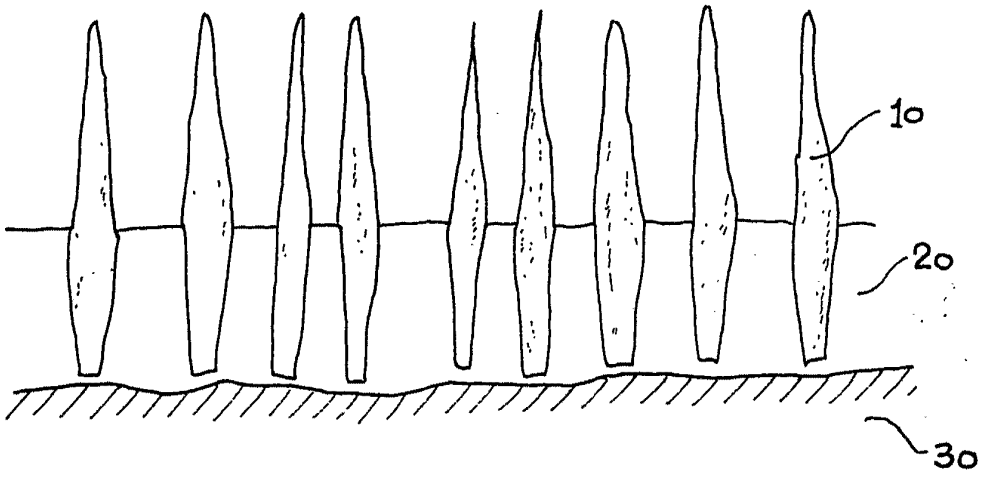
7a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA CAPA SUPERFICIAL ABSORBENTE Y SELECTIVA SOBRE UNA BASE DE ALUMINIO"

Consta la presente memoria descriptiva de trece hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara a la que se le acompaña una de planos para su mejor comprensión.

MADRID, 14 ABR. 1977

M. V. DE LA TORRE
P. P.

DORNIER SYSTEM, G.m.b.H. HOJA UNICA.




14 ABR. 1977.

MADRID,

M. V. DE LA TORRE
P. P.

Emilio García Arteaga

ESCALA VARIABLE