

ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	459.603	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		8-6-1977	

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		SHO 51-69116	9-6-76		Japón
		SHO 51-72657	19-6-76		"

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			F24J		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR COLECTORES SOLARES"

71	SOLICITANTE (S)	(P 1313)
	TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
No. 25-1, 4-chome, Minamikyutaromachi, Higashi-ku, Osaka-shi, Osaka-fu, Japón

72	INVENTOR (ES)
	Masamichi Kuwabara, Mitsuo Sasaki, Sigeru Uema, Youkichi Taniguchi, Noboru Fukuchi y Tohru Kimura

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE	(P-66.105)
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

1 La presente invención se refiere a un procedimiento
to para fabricar colectores solares de aluminio o sus alea-
ciones, y, más particularmente, a un procedimiento en el que
el aluminio o su aleación como sustrato se sumerge en una
5 solución acuosa caliente que contiene un silicato para for-
mar sobre el sustrato un revestimiento negro con una selec-
tividad espectral excelente.

En los años recientes, se han realizado muchos es-
tudios sobre colectores solares. Entre éstos se encuentran
10 láminas de cobre con revestimiento de óxido de cobre, lám-
nas de cobre o acero con negro de níquel o negro de cromo
sobre ellas, etcétera.

Se considera que el aluminio es un material muy
adecuado como sustrato para colectores solares debido a su
15 alta conductividad térmica y bajo coste. Sin embargo, no se
ha producido ningún colector solar de aluminio comercialmen-
te aceptable con una capa superficial selectiva satisfacto-
ria. Conforme al leal saber y entender de los autores de la
presente invención, únicamente se han propuesto un pequeño
20 número de métodos para dar una selectividad espectral a la
superficie del aluminio o sus aleaciones. Han sido propues-
tos, por ejemplo, los dos procedimientos siguientes:

(1) Un procedimiento que comprende las etapas de
25 anodizar el aluminio para formar una película porosa de óxi-
do en su superficie y tratarlo después en un electrolito que
contiene sales metálicas para depositar metales u óxidos me-
tálicos en los poros de la película de óxido: (Patente Japo-
nesa expuesta a examen público N.º SHO 51-3333).

(2) Un procedimiento que comprende las etapas de
30 somete aluminio a cementación metálica con cobre y aplicar

1 tratamientos de engrosamiento y abrillantado de la capa de
cobre mediante una galvanoplastia convencional, y sumergir-
la después en una solución alcalina que contiene un agente
oxidante adecuado para formar un revestimiento selectivo so-
5 bre la superficie chapada electrolíticamente. (Patente Japo-
nesa expuesta a examen público Nº SHO 50-141531).

Sin embargo, estos procedimientos de la técnica
anterior presentan los siguientes inconvenientes: En el pri-
mer procedimiento, la película porosa de óxido tiene que te-
10 ner un espesor de 15 micras como mínimo para formar una su-
perficie selectiva por la deposición de metales u óxidos me-
tálicos en los poros. La superficie selectiva resultante pre-
senta una deficiente selectividad espectral debido a que apa-
recen bandas de absorción intensas y anchas debidas a óxido
15 de aluminio en la región infrarroja, causando una gran pér-
dida de calor. El último procedimiento implica dos etapas,
esto es, la formación de una capa de cobre sobre el substra-
to y la de un revestimiento de absorción selectivo sobre la
capa de cobre. Adicionalmente, estas etapas producen un lí-
20 quido residual que es preciso desechar. Esto complica el
procedimiento y hace aumentar los costes de la fabricación.

La presente invención proporciona un procedimien-
to simplificado para fabricar colectores solares de aluminio
o sus aleaciones que tienen una selectividad espectral exce-
25 lente.

El procedimiento de acuerdo con la presente inven-
ción comprende la etapa de sumergir aluminio o una aleación
del mismo en una solución acuosa caliente que contiene
5-100 mg/l (en términos de SiO_2) de un silicato para formar
30 sobre aquél un revestimiento de absorción selectivo.

1 La presente invención proporciona también un pro-
cedimiento para fabricar colectores solares de aleaciones
de aluminio que contienen al menos un elemento de aleación
seleccionado del grupo constituido por hierro, cobre, tita-
5 nio, níquel, plata y oro.

Pasando a una descripción más detallada, el alu-
minio utilizado en el procedimiento de acuerdo con la in-
vención tiene una pureza de preferiblemente 97% o mayor, más
preferiblemente de 99,0% o mayor. El aluminio o la aleación
10 de aluminio utilizados pueden hallarse en forma de una lá-
mina, una hoja delgada o cualquier otra configuración.

Los silicatos utilizados en el procedimiento de
acuerdo con la presente invención deben ser solubles en agua
y se seleccionan preferiblemente del grupo constituido por
15 ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4), metasilicato de sodio
(Na_2SiO_3), metasilicato de potasio (K_2SiO_3), tetrasilicato
de potasio ($\text{K}_4\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y vidrio soluble.

La concentración del silicato debe estar compren-
dida dentro del intervalo de 5-100 mg (en términos de SiO_2)
20 por litro de agua. Una concentración de silicato menor que
el límite inferior daría únicamente revestimientos incolo-
ros sobre el sustrato. Por el contrario, una concentración
de silicato mayor que el límite superior ocasionaría ataque
corrosivo sobre el sustrato y produciría sobre el mismo
25 una superficie rugosa con una selectividad espectral defi-
ciente.

El pH de la solución de silicato debe ser preferi-
blemente 7,5-11,0 (más preferiblemente, 8,0-10,5). Y la tem-
peratura de aquélla es preferiblemente 80°C o más alta. A
30 una temperatura menor que 80°C, no se formaría un revesti-

1 miento selectivo satisfactorio ni siquiera si el substrato se sumerge en la solución durante un tiempo prolongado.

5 Asimismo, se ha encontrado que la adición ulterior de otros iones metálicos tales como zinc, magnesio, calcio, estroncio o berilio a la solución de silicato promueve el ennegrecimiento de la superficie del substrato, mejorando así su selectividad espectral. Aun cuando no pueda obtenerse un revestimiento negro intenso en una solución que contenga exclusivamente silicato, la adición de uno o más de tales iones metálicos proporciona resultados satisfactorios sin necesidad de cambiar otras condiciones del tratamiento.

10 La concentración de estos iones metálicos debe estar comprendida preferiblemente dentro de los intervalos siguientes:

15	Zinc	3-30 mg/l
	Magnesio	5-35 mg/l
	Calcio	1-20 mg/l
	Estroncio	1-20 mg/l
	Berilio	1-20 mg/l

20 Se utiliza preferiblemente agua desionizada o destilada para preparar la solución de silicato a fin de minimizar el efecto pernicioso de otros iones sobre la selectividad espectral del revestimiento formado. La resistencia específica del agua desionizada y destilada es preferiblemente 1 M Ω .cm ó mayor para la primera y 0,1 M Ω .cm ó mayor para la última. Sin embargo, el agua utilizada en la presente invención no se limita a agua desionizada o destilada. Se ha demostrado que puede formarse un revestimiento pardo o negro con una selectividad espectral satisfactoria con el uso de agua que contiene pequeñas cantidades de iones

25

30

1 de hierro, potasio y/o cromo. Las concentraciones máximas tolerables son 1,0, 8,0 y 1,0 mg/l para los iones de hierro, potasio y cromo, respectivamente.

5 Adicionalmente, se han realizado estudios acerca de que clases de aleaciones de aluminio son adecuadas como substrato utilizado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención. Se prepararon veintiuna aleaciones de aluminio por adición de 0,5% en peso de cada uno de los siguientes elementos de aleación a aluminio de 99,99% de pureza.

10 Los elementos de aleación utilizados fueron berilio, boro, magnesio, silicio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, zirconio, molibdeno, plata, cadmio, estaño, antimonio, tántalo y oro.

15 Estas aleaciones de aluminio y el aluminio de 99,99% de pureza en forma de láminas se desengrasaron y se sumergieron durante 30 minutos en una solución acuosa alcalina caliente que contenía 25,0 mg/l (en términos de SiO_2) de ortosilicato de sodio. El cambio de color de las láminas fue como se indica en la Tabla 1.

20

25

30

TABLA 1

Color del revestimiento	Láminas de ensayo
Sin cambio alguno de color	Aluminio de 99,99% de pureza Aleaciones Al-Mg, Al-Zn, Al-Cd, Al-Sn
Pardo ceniciento	Aleaciones Al-Be, Al-Si, Al-Cr, Al-Mn, Al-Zr, Al-Mo, Al-Sb
Pardo oscuro	Aleaciones Al-B, Al-V, Al-Co, Al-Ta
Negro	Aleaciones Al-Ti, Al-Fe, Al-Ni, Al-Cu, Al-Ag, Al-Au

El experimento ha revelado que las aleaciones de aluminio que contienen una pequeña cantidad de Fe, Ni, Ti, Cu, Ag ó Au son adecuadas como substrato para la formación de revestimientos negros.

Se ha encontrado también que las aleaciones de aluminio que contienen uno o más de estos elementos de aleación pueden tener un revestimiento con selectividad espectral excelente si la cantidad de aquél está comprendida dentro de los intervalos siguientes

Fe: 0,05-2,0% en peso

Cu: 0,05-4,0%

Ti: 0,05-1,0%

Ni: 0,03-1,0%

Ag: 0,05-1,0%

Au: 0,05-0,5%

1 Para cantidades más pequeñas que los límites infe-
riores, el revestimiento formado sobre cualesquiera aleacio-
nes resultaría de color pardo claro y exhibiría una selecti-
vidad espectral deficiente. Para cantidades mayores que los
5 límites superiores, el revestimiento negro formado resulta-
ría impuro y tendría una selectividad espectral deficiente
debido a que estarían presentes en el mismo compuestos inter-
metálicos no coloreados así como picaduras de corrosión.

10 El procedimiento de acuerdo con la presente inven-
ción presenta las ventajas siguientes:

- (1) Proporciona una superficie de absorción selectiva que
puede convertir la energía solar en energía térmica con
alta eficacia.
- (2) Su sencillez lo hace práctico con un coste razonable.
- 15 (3) La no utilización de sales de metales pesados perjudi-
ciales excluye cualquier problema de contaminación del
agua.

20 La presente invención se comprenderá más fácilmen-
te con referencia a los ejemplos que siguen, los cuales no
deben interpretarse como limitantes del alcance de la inven-
ción. A no ser que se indique otra cosa, las cantidades es-
tán dadas en porcentaje en peso, y la cantidad de silicato
está dada en términos de SiO_2 .

25 En todas las gráficas de las figuras en ordenadas
se representa el % de reflectancia y en abscisas la longi-
tud de onda en micras.

Ejemplo 1

30 Utilizando agua desionizada (cuya resistencia es-
pecífica era mayor que $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), se prepararon soluciones

1 acuosas que contenían ortosilicato de sodio en las cantida-
des que se muestran en la Tabla 2. Se ajustaron después es-
tas soluciones a pH 9,5 (a 30°C) por adición de unas cuan-
tas gotas de agua amoniacal diluida o solución diluida de
5 ácido sulfúrico.

Se sumergió primeramente una lámina de aluminio
(AA-1100) de aproximadamente 0,5 mm de espesor en una solu-
ción de sosa cáustica al 10% a 60°C durante 1 minuto a fin de
eliminar el aceite de laminación y la película delgada de
10 óxido de la superficie sin deteriorar su brillo superficial
original. Se sumergió la lámina en cada una de las solucio-
nes de silicato a 95°C durante 10 minutos. Este tratamiento
formó revestimientos coloreados sobre las láminas como en
la Tabla 2. Todos los revestimientos exhibieron selectivi-
15 dad espectral, dependiendo del grado de coloración.

TABLA 2

	Cantidad de ortosilicato de sodio (en mg/l)	Grado de coloración
20	0	Sin cambio alguno
	5	Pardo claro
	10	Pardo
	20	Pardo oscuro
	30	Negro
25	40	"
	60	"
	80	Pardo oscuro
	100	Pardo ceniciento

La figura 1 muestra la reflectancia espectral del

1 revestimiento formado por inmersión de una lámina de alumi-
 2 nio en la solución que contiene 40 mg/l de ortosilicato de
 3 sodio. De la figura 1 se deduce claramente que el revesti-
 4 miento tiene una superficie selectiva excelente que exhibe
 5 una alta absorbancia espectral de 85-96% en las regiones
 6 visible y del infrarrojo próximo (0,30-2,0 micras de lon-
 7 gitud de onda) y simultáneamente una baja emitancia espec-
 8 tral de 3-25% en la región del infrarrojo (longitud de onda
 9 mayor que 6 micras).

10

Ejemplo 2

15

20

Se prepararon soluciones acuosas que contenían
 3, 7 y 14 mg/l de metasilicato de potasio, respectivamente,
 con agua desionizada, y se ajustaron sus valores de pH del
 mismo modo que en el Ejemplo 1. Láminas de aleación de alu-
 minio (AA-3003) desengrasadas de la misma manera que en el
 Ejemplo 1 se sumergieron en cada una de estas soluciones
 de silicato a 80°C durante 10 minutos. Se formaron sobre
 sus superficies revestimientos de colores tales como se indi-
 can en la Tabla 3. Todos los revestimientos exhibieron se-
 lectividad espectral, dependiendo del grado de coloración

TABLA 3

25

Cantidad de metasilicato de potasio (en mg/l)	Grado de coloración
0	Sin cambio alguno
3	Pardo claro
7	Negro
14	"

30

Ejemplo 3

Se preparó una solución acuosa que contenía 10 mg/l de metasilicato de sodio del mismo modo que en el Ejemplo 1, y se ajustó su pH a 9,5 por adición de trietanolamina. Una lámina de aluminio (AA-1100) desengrasada de igual modo que en el Ejemplo 1 se sumergió en la solución a 95°C durante 10 minutos. Se formó un revestimiento negro sobre aquélla, el cual exhibió una selectividad espectral excelente.

Ejemplo 4

Una solución que contenía 16,3 mg/l de ortosilicato de sodio y 20,0 mg/l (en términos de ion Mg) de sulfato de magnesio se preparó y se ajustó a pH 9,5 de igual modo que en el Ejemplo 1, y después se calentó a ebullición. Se sumergió en la solución una lámina de aluminio desengrasada (AA-1100), durante 10 minutos. Se formó sobre la lámina un revestimiento negro, el cual exhibía una selectividad espectral satisfactoria.

Ejemplo 5

Una solución que contenía 16,3 mg/l de ortosilicato de sodio y 10,0 mg/l (en términos de ion Zn) de sulfato de zinc se preparó y se ajustó a pH 10,0 del mismo modo que en el Ejemplo 1, después de lo cual se calentó a ebullición. Se sumergió en la solución durante 10 minutos una lámina de aluminio desengrasada (AA-1100). Se formó sobre ésta un revestimiento negro, el cual exhibía una selectividad espectral satisfactoria.

Ejemplo 6

Una solución que contenía 16,3 mg/l de ortosilicato de sodio, 10,0 mg/l (en términos de ion Mg) de sulfato de magnesio y 5,0 mg/l (en términos de ion Zn) de sulfato de zinc se preparó y se ajustó a pH 9,5 del mismo modo que en el Ejemplo 1, después de lo cual se calentó a ebullición. Se sumergió en ella una lámina de aluminio desengrasada (AA-1100) durante 10 minutos, y se formó un revestimiento negro. Este revestimiento exhibía una selectividad espectral satisfactoria.

Ejemplo 7

Se preparó una solución por adición de 4,3 mg/l de ortosilicato de sodio, 5,0 mg/l (en términos de ion Ca) de sulfato de calcio y 10,0 mg/l (en términos de ion Be) de sulfato de berilio a agua corriente de ciudad que contenía 12 mg/l de SiO_2 , 0,08 mg/l de ion Fe y 5,4 mg/l de ion K. La solución se ajustó a pH 10,5 por adición de una solución diluida de hidróxido de sodio y después se calentó a ebullición. Se sumergió en la solución una lámina de aluminio desengrasada (AA-1100) durante 10 minutos. Se formó sobre la lámina un revestimiento negro que era similar a los formados en las soluciones preparadas con agua desionizada y exhibía una selectividad espectral satisfactoria.

Ejemplo 8

Con agua desionizada, se preparó una solución que contenía 6 mg/l de ortosilicato de sodio y 12 mg/l (en términos de ion Zn) de sulfato de zinc, la cual se ajustó a pH

1 9,5 por adición de solución diluida de amoníaco. Se desengrasó una lámina de aluminio (AA-1100) por inmersión en solución de sosa cáustica al 1% a 60°C durante 1 minuto, y se trató luego durante 10 minutos en la solución de silicato
5 a 92-95°C. Se formó sobre la lámina un revestimiento negro que exhibía una selectividad espectral excelente.

Ejemplo 9

10 Con agua destilada, se preparó una solución que contenía 24 mg/l de ortosilicato de sodio, ajustándose su pH a 10,0 por adición de solución diluida de ácido sulfúrico, y calentándose luego a ebullición. Una lámina desengrasada de aluminio (AA-1100) se sumergió en la solución durante 10 minutos. El revestimiento formado en la superficie era
15 negro y exhibía una selectividad espectral excelente.

Ejemplo 10

20 Utilizando agua desionizada, se preparó una solución acuosa que contenía 20 mg/l de ortosilicato de sodio y 1 mg/l (en términos de ion Fe) de sulfato de hierro y se calentó a ebullición. Una lámina de aluminio AA-1100 desengrasada se sumergió en la solución durante una hora. La Figura 2 muestra la reflectancia espectral del revestimiento negro formado sobre la lámina. El espectro muestra que el
25 revestimiento tiene una selectividad espectral aceptablemente satisfactoria aunque el mismo presenta sólo una ligera absorción en la región infrarroja. Es, por consiguiente, evidente que la presencia de 1 mg/l de ion Fe no produce un efecto perjudicial sobre la formación de la superficie absorbente espectral.
30

Ejemplo 11

Se añadieron a aluminio de 99,99% de pureza:

- (1) 0,1% de hierro
- (2) 0,1% de plata, y
- (3) 0,1% de níquel,

para preparar tres clases de láminas de aleación de aluminio. Estas láminas se desengrasaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se añadieron 25,0 mg de ortosilicato de sodio a 1 litro de agua destilada, y la solución se calentó a 95°C. Cada lámina desengrasada se sumergió en la solución caliente durante 30 minutos. Los revestimientos formados sobre todas las láminas eran negros y exhibían una selectividad espectral excelente como se vé en la Figura 3, en la cual las curvas (1), (2) y (3) corresponden a las aleaciones que contienen hierro, plata y níquel, respectivamente.

Ejemplo 12

Se añadieron a aluminio de 99,99% de pureza

- (1) 1,5% de cobre y 0,5% de hierro
- (2) 0,05% de níquel, 0,5% de hierro y 0,1% de cobre,

para preparar dos clases de láminas de aleación de aluminio. Estas se trataron en la misma solución y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 11. Se formó sobre todas las láminas un revestimiento negro que exhibía una selectividad espectral satisfactoria, como puede verse en la Figura 4, en la que las curvas (1) y (2) corresponden a las dos lámi-

1 nas arriba mencionadas, respectivamente.

Ejemplo 13

5 Como ejemplos de láminas de aleación de aluminio que contenían dos o más elementos de aleación, se prepararon láminas de una composición tal como la que se indica en la Tabla 4, las cuales se trataron de igual modo que en el Ejemplo 11. Sobre todas las láminas se formó un revesti-
10 miento negro, el cual exhibía una absorción selectiva excelente. La Tabla 4 muestra las reflectancias espectrales de los revestimientos formados sobre cada aleación a diferentes longitudes de onda.

15

20

25

30

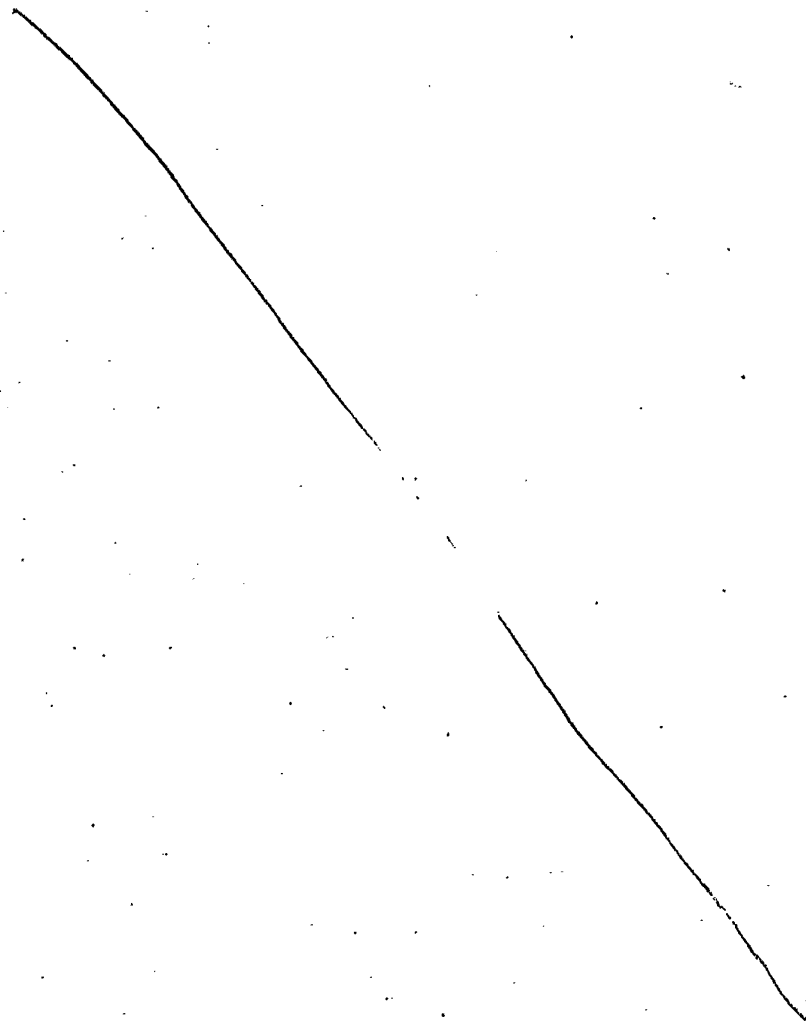


Tabla 4

Composición de las láminas de aleación de aluminio	Reflectancia (%) para diferen- tes longitudes de onda (en micras)		
	0,5	5,0	20,0
Al: 99,89%, Ag: 0,06% Au: 0,05%	10,2	78,3	95,5
Al: 99,24%, Fe: 0,4% Ti: 0,3%, Ag: 0,06%	8,1	65,7	92,6
Al: 99,8%, Cu: 0,1% Ni: 0,05%, Au: 0,05%	6,3	66,0	91,8
Al: 99,15%, Fe: 0,5% Ni: 0,05%, Cu: 0,3%	6,9	68,1	93,0
Al: 99%, Fe: 0,5% Ti: 0,5%	8,6	67,0	92,5
Al: 99%, Fe: 0,5% Ni: 0,5%	6,0	60,4	90,0
Al: 99,4%, Fe: 0,5% Ag: 0,1%	8,9	71,1	92,6
Al: 99,4%, Fe: 0,5% Au: 0,1%	7,0	65,3	90,5
Al: 99,4%, Ti: 0,5% Ni: 0,1%	9,5	73,6	94,7

Se comprenderá por lo que antecede que la presente invención proporciona un método más sencillo para produ-

1 cir colectores solares con características selectivas satis-
factorias.

Supuesto esto, resultarán evidentes para los ex-
pertos en la técnica muchas modificaciones y variaciones
5 comprendidas dentro del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los que se re-
cogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para fabricar colectores so-
lares que comprende la etapa de sumergir aluminio o aleación
de aluminio en una solución acuosa alcalina caliente que
contiene 5-100 mg (en términos de SiO_2) de un silicato por
litro de agua, formando de este modo un revestimiento de
20 absorción selectivo sobre aquél.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª, en el que dicha solución acuosa alcalina caliente
está a 80°C o temperatura superior.

25

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª, en el que el agua utilizada para preparar dicha
solución acuosa alcalina es agua desionizada o destilada.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª, en el que los contenidos de iones de hierro, po-
tasio y cromo en el agua utilizada para preparar dicha solu-
30

ME

1 ción acuosa alcalina son 1,0 mg/l ó menos, 8,0 mg/l ó menos
y 1,0 mg/l ó menos, respectivamente.

5 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª, en el que dicha solución acuosa caliente contiene
adicionalmente al menos una clase de iones seleccionados del
grupo constituido por zinc, magnesio, calcio, estroncio y
berilio en las cantidades de 3-30 mg/l, 5-35 mg/l, 1-20 mg/l,
1-20 mg/l y 1-20 mg/l, respectivamente.

10 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª - 5ª, en el que dicha aleación
de aluminio contiene al menos un elemento de aleación selec-
cionado del grupo constituido por hierro, cobre, titanio,
níquel, plata y oro en las cantidades de 0,05-2,0% en peso,
0,05-4,0%, 0,05-1,0%, 0,03-1,0%, 0,05-1,0% y 0,05-0,5%,
15 respectivamente.

7ª.- Un procedimiento para fabricar colectores
solares.

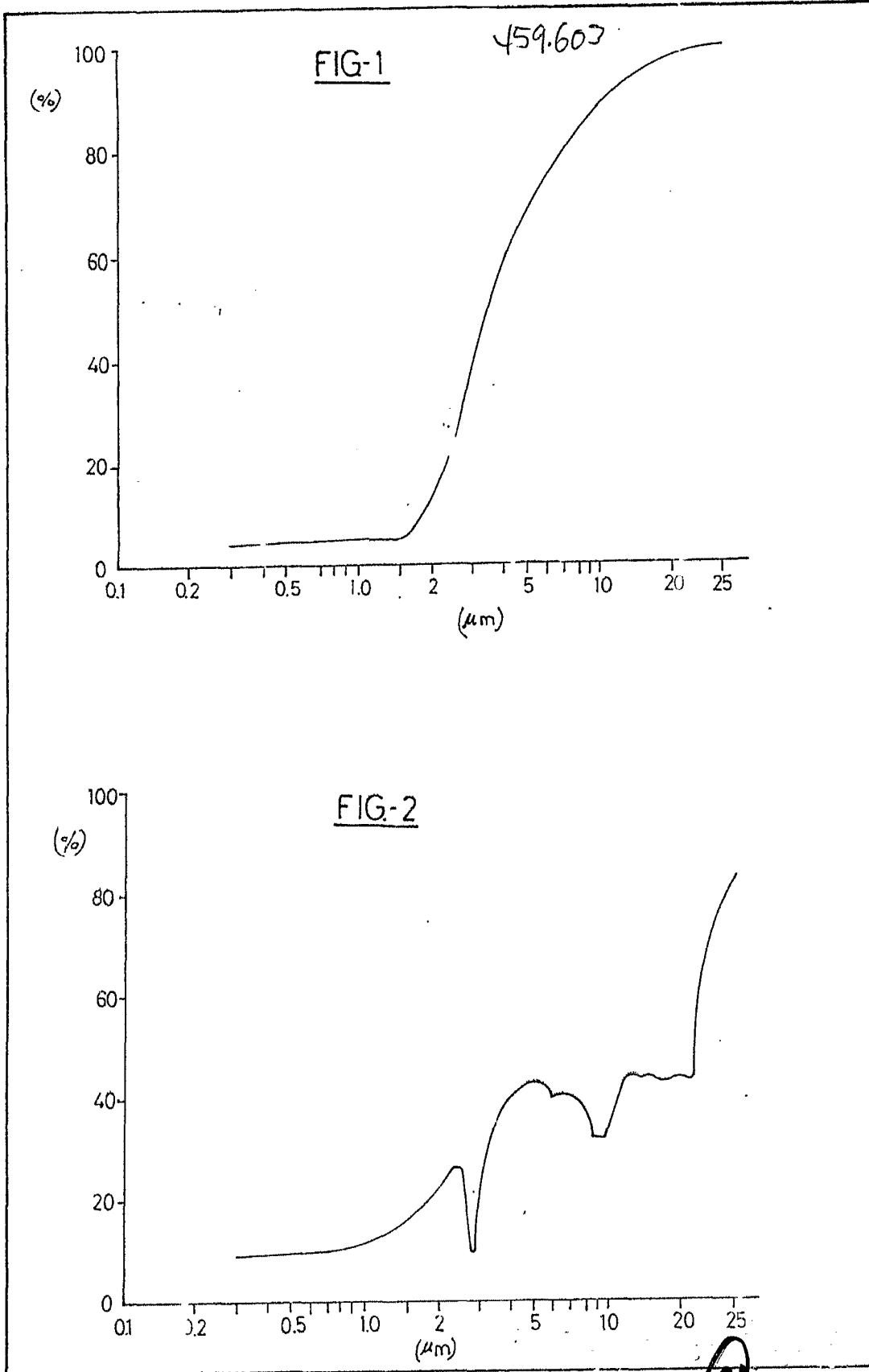
20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y para
los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 07. JUL. 1977

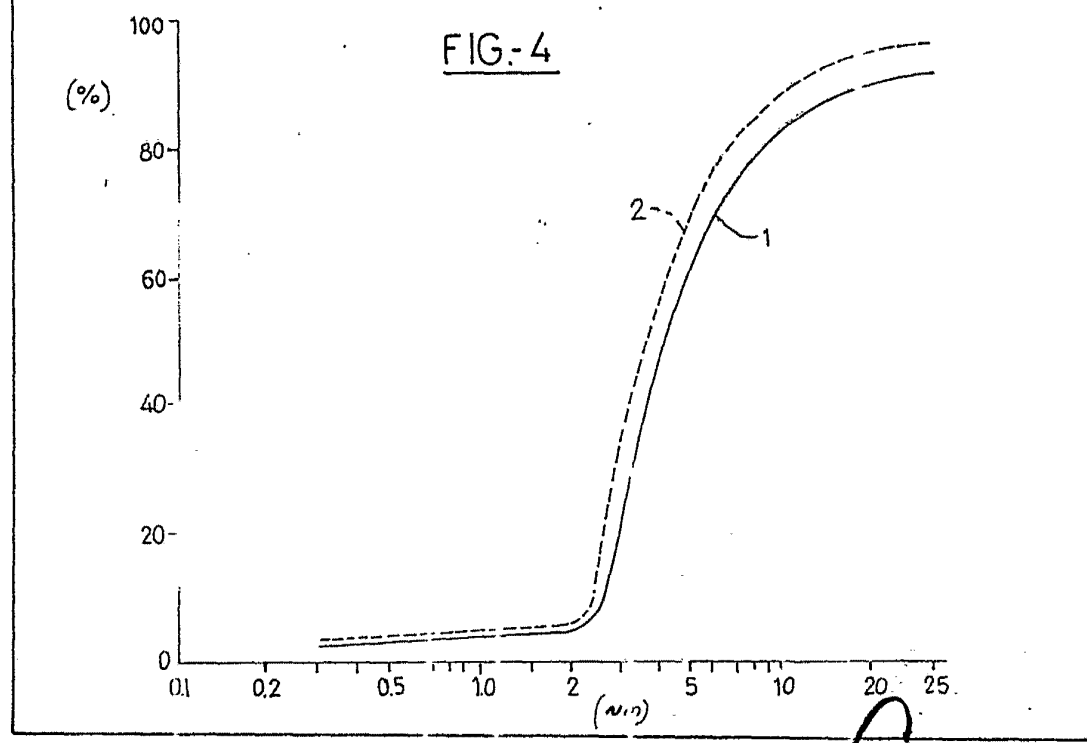
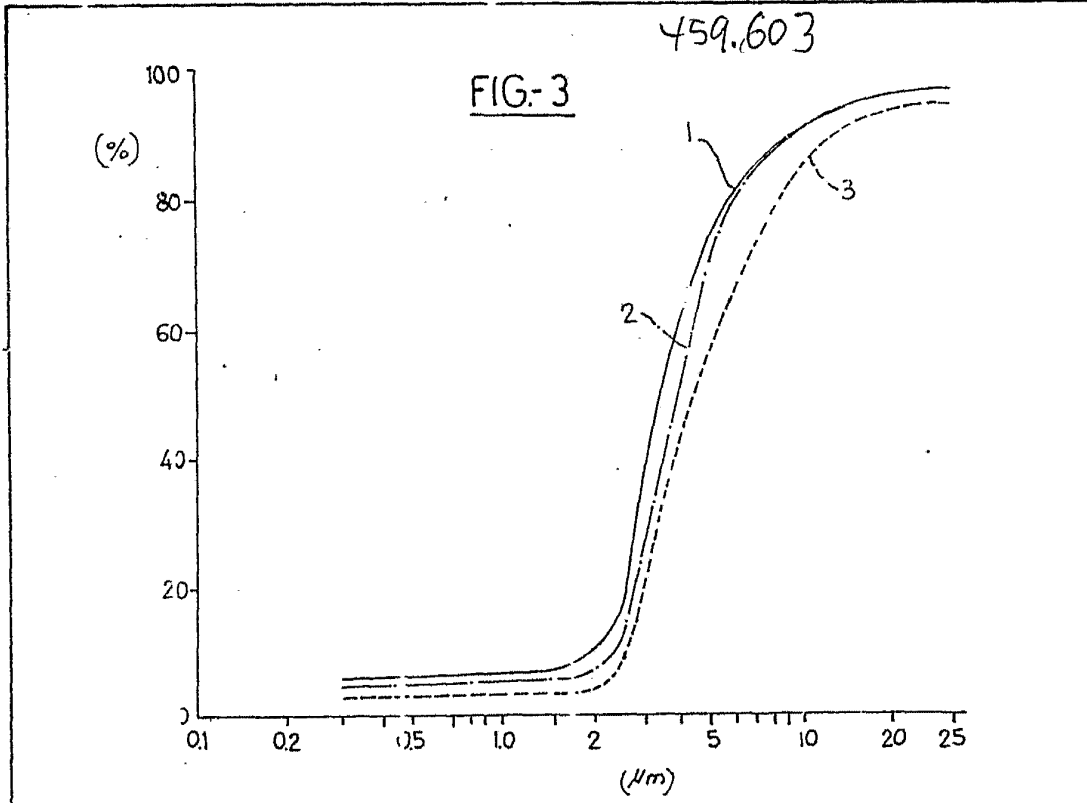
P. A.

25 Alberto de Elizaburu
For Poder



Alberto de Elzaburu
Por Poder

459.603



Alberto de Elzabete
For P. 66105