

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 474 476

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 01571**

(54) Procédé pour la préparation de miroirs de verre argenté améliorés et miroirs obtenus par ce procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 03 C 17/10; G 02 B 1/10.

(22) Date de dépôt ..... 28 janvier 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 28 janvier 1980, n° 115,868.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

(71) Déposant : UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Charles Quimby Buckwalter, Jr.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,  
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un perfectionnement à la fabrication des miroirs. Plus particulièrement l'invention concerne un procédé amélioré pour fabriquer des miroirs qui donne des miroirs moins sensibles à la dégradation par les intempéries.

5 Les coûts croissants de l'énergie fournie par les combustibles fossiles et nucléaires, outre l'épuisement prévu des combustibles fossiles, ont stimulé la recherche de voies par lesquelles la technologie moderne peut aider à fournir des options dans l'utilisation de sources d'énergie de remplacement. Une source évidente d'énergie thermique est celle dérivée du soleil.

10 Un certain nombre de dispositifs ont été construits ou sont mis au point, qui utilisent l'énergie thermique du soleil d'une manière ou d'une autre. Un système couramment construit utilise un grand assemblage de miroirs traceurs contrôlés individuellement pour 15 renvoyer les radiations solaires incidentes à un récepteur ou un bouilleur central au sommet d'une tour où l'énergie solaire est absorbée et transformée en chaleur par un corps noir placé dans la région focale. Ces miroirs traceurs sont connus sous le nom d'héliostats et peuvent dans une grande installation industrielle occuper 20 jusqu'à une surface de  $3,24 \text{ km}^2$  ou plus. Ceci est nécessaire pour diriger suffisamment de radiations solaires vers le récepteur central ou la tour énergétique pour fournir suffisamment d'énergie thermique pour faire finalement fonctionner une centrale à turbine à vapeur. Il est d'importance vitale pour l'efficacité globale du système que 25 les miroirs réfléchissent le plus possible de l'énergie solaire incidente et que cette efficacité soit maintenue pendant de longues durées sans détérioration appréciable.

Les miroirs considérés actuellement comprennent du verre de procédé de flottement argenté et de minces pellicules métallisées avec un revêtement protecteur. Les miroirs de verre argenté 30 sont bien appropriés pour l'utilisation dans les héliostats à énergie solaire puisqu'ils ont une plus forte réflectance solaire que les films minces métallisés. Cependant, après une durée d'exposition aux intempéries, ils sont sensibles à la délamination de l'argent qui 35 se détache de la surface du verre. Ceci entraîne une réduction notable de la quantité de lumière incidente qui est renvoyée vers le collecteur.

Les miroirs de verre argenté utilisés pour les héliostats sont des miroirs de seconde surface qui ont une structure classique à quatre couches qui a très peu changé en de nombreuses années. Le verre sert de support pour le procédé de dépôt du miroir et fournit 5 également une surface dure nettoyable pour le produit fini. Les miroirs sont couramment appliqués sur du verre de 3,18 à 6,35 mm. Un revêtement mince d'argent sert de couche réflectrice et donne une courbe de réflexion plate dans le spectre visible. Dans les miroirs classiques, la couche d'argent est d'environ 700 Å d'épaisseur, ce qui correspond à environ  $752 \text{ mg/m}^2$ . Par-dessus l'argent, il y a une couche de cuivre dont la fonction n'est pas bien comprise. Une possibilité est qu'elle serve de couche absorbant les contraintes entre l'argent et la couche extérieure de peinture pour ajuster les variations différentielles de dimension dues au retrait de la peinture par cuisson et à la dilatation thermique qui pourraient se produire pendant le séchage de la peinture ou son usage normal. Une autre fonction possible peut être de servir de couche sacrifiée pour conserver la couche d'argent. La couche de cuivre peut également assurer une adhérence améliorée entre les couches de métal et de peinture. Généralement, la couche de cuivre est d'environ 300 Å d'épaisseur, ce qui correspond à environ  $268 \text{ mg/m}^2$ .

Une couche de peinture extérieure assure un revêtement protecteur par-dessus les films métalliques pour empêcher leur endommagement. Ceci comprend la résistance à l'abrasion pour le miroir 25 entre la production et le montage final. Généralement, les revêtements de peinture ont une épaisseur d'environ 25,4  $\mu$ , ce qui correspond à environ  $64-107 \text{ g/m}^2$ .

La première étape dans la production des miroirs est de nettoyer le verre avec un abrasif, généralement une bouillie d'oxyde 30 de cérium, afin d'enlever les contaminants et de fournir une surface propre pour le miroir. Après élimination de la bouillie par rinçage du verre, on applique sur la surface une solution sensibilisatrice. Celle-ci sert à augmenter la vitesse de dépôt de l'argent et l'adhérence de l'argent sur le verre. L'utilisation de chlorure stanneux 35 est la plus courante, quoique l'on utilise aussi occasionnellement le chlorure de palladium à la place du sel d'étain. Le rôle du sen-

sibilisateur n'est pas totalement compris, mais on pense qu'il forme sur la surface du verre des sites d'étain qui servent de centres de nucléation pour le processus de dépôt de la couche d'argent.

Après avoir éliminé du verre la solution de sensibilisation par rinçage vigoureux à l'eau désionisée, et la surface étant encore mouillée, on pulvérise sur le verre sensibilisé les substances chimiques pour l'argenture. Le système de dépôt chimique le plus utilisé consiste en trois solutions séparées, une solution de sel d'argent tel que le nitrate d'argent, une solution d'alcali caustique tel que l'hydroxyde de sodium et un réducteur tel que le formaldéhyde ou le dextrose. La réaction chimique conduit à la précipitation d'une couche d'argent lorsque les trois solutions sont mélangées, par l'application simultanée par atomisation des solutions sur la surface du verre. Lorsque l'argenture est terminée, on élimine les solutions du verre par rinçage vigoureux pour terminer la réaction de précipitation et empêcher la pénétration de solutions résiduelles d'argent dans la région de dépôt de cuivre, ce qui altérerait autrement la qualité du miroir.

La couche de cuivre est généralement appliquée par dépôt chimique et on utilise couramment une bouillie de limaille de fer dans l'eau conjointement avec une solution d'un sel de cuivre soluble tel que le sulfate de cuivre. La réaction de précipitation commence lorsque les solutions sont mélangées sur la surface de l'argent. On peut également utiliser d'autres systèmes qui n'emploient pas la bouillie de limaille de fer. Facultativement, la couche de cuivre peut être appliquée par dépôt électrolytique. A la fin de l'étape de dépôt de cuivre, on lave soigneusement la surface pour éliminer la solution de cuivre de la surface et on sèche à l'air. On chauffe le miroir, ordinairement aux radiations infrarouges, du côté non enduit du verre, pour durcir partiellement les couches de métal en éliminant l'eau résiduelle avant d'appliquer la couche finale de peinture protectrice au dos du miroir, au rouleau, par atomisation ou par application en "rideau". Après séchage, le miroir est prêt pour l'expédition.

Bien que l'on ait produit des miroirs par le procédé décrit ci-dessus depuis de nombreuses années, ils n'ont pas toujours

éte totalement satisfaisants. Par exemple lorsque les miroirs sont soumis à un environnement à forte teneur en humidité, comme c'est le cas en extérieur, pendant une durée prolongée, ils sont sujets au décollement ou à la délamination du revêtement réfléchissant 5 d'argent de la surface de verre. Ceci provoque une diminution notable de la reflectivité du miroir, le rendant inapproprié pour l'utilisation comme héliostat.

La demanderesse a découvert selon l'invention un perfectionnement au procédé de fabrication des miroirs qui augmente la 10 liaison de l'argent au verre et qui produit un miroir ayant des capacités améliorées de résistance à l'humidité et de tenue aux intempéries, par rapport aux miroirs fabriqués par le procédé de la technique antérieure décrit ci-dessus. La demanderesse a trouvé que, si 15 l'on met en contact la surface nettoyée du verre avec des ions de lanthanides des terres rares avant d'argenter la surface, le miroir résultant possède une résistance améliorée à l'humidité et aux intempéries. L'invention concerne donc un perfectionnement au procédé de fabrication des miroirs de verre, dans lequel la surface nettoyée du verre est mise en contact avec une solution d'ions de lanthanides, en 20 plus d'une solution sensibilisatrice d'étain ou de palladium, avant d'argenter la surface, de sorte que le miroir résultant a une résistance améliorée à la délamination de la couche d'argent d'avec la couche de verre provoquée par la présence d'humidité et possède donc 25 des propriétés améliorées de tenue aux intempéries.

25 L'invention a donc pour objet un procédé perfectionné pour séparer des miroirs de verre argenté.

L'invention a également pour objet un procédé pour fabriquer des miroirs de verre argenté possédant des propriétés améliorées de tenue aux intempéries.

30 L'invention a encore pour objet un procédé pour préparer des miroirs argentés qui possèdent une résistance accrue à la délamination de la couche d'argent d'avec la surface du verre en présence d'humidité.

35 L'invention a enfin pour objet un miroir de verre argenté qui est résistant à la délamination de la couche d'argent d'avec la surface de verre en présence d'humidité.

Les ions de lanthanides de terres rares peuvent être appliqués à la surface de verre à n'importe quel moment après le nettoyage et le rinçage du verre et avant l'application des solutions d'argenture. Les ions peuvent être appliqués sous forme d'une solution séparée soit avant, soit après que la surface a été sensibilisée, ou bien les ions de lanthanides peuvent être ajoutés à la solution sensibilisatrice, de sorte que la surface est sensibilisée et mise en contact simultanément avec les ions de lanthanides.

N'importe quels ions de lanthanides des terres rares donnent satisfaction pour le procédé de l'invention, quoique l'europlum au degré de valence stable +2 ne donne pas une surface de miroir aussi bonne que les lanthanides des terres rares au degré de valence +3. Les lanthanides qui se sont révélés particulièrement satisfaisants comprennent le néodyme, le praséodyme, l'erbium, le lanthane, le samarium et le dysprosium. Les terres rares peuvent être présentes sous forme de n'importe quel sel soluble dans l'eau, tel que chlorure ou nitrate. De préférence, la solution peut contenir environ 0,1% en poids du sel de terre rare, bien que la concentration puisse varier entre environ 0,01 et 1,0% en poids. Une concentration de plus d'environ 1,0% en poids doit être évitée, car elle peut interférer avec la nucléation de l'argent par-dessus l'étain sur la surface du verre. Les solutions peuvent contenir un ou plusieurs ions de lanthanides.

Les solutions d'ions de lanthanides, qui doivent être appliquées séparément soit avant, soit après la solution de sensibilisation, doivent être rendues acides, c'est-à-dire au-dessous de pH 7, de préférence à environ pH 2,5 ou 3,0, pour réduire le nombre de ligands hydroxyles sur les ions lanthanides. Bien que la demanderesse ne souhaite pas se limiter à l'explication suivante, elle donne la meilleure théorie actuellement disponible de la raison pour laquelle le contact des ions de lanthanides sur la surface du verre améliore la résistance des miroirs aux intempéries.

On sait que l'eau peut dégrader le verre, probablement par attaque des ions hydroxyde sur la matrice de verre. L'ion hydroxyde est produit dans les conditions du milieu ambiant par un processus d'équilibre dans lequel intervient l'eau. En outre, le procédé de

production du miroir introduit dans la matrice de verre des concentrations d'hydroxyde d'un ordre de grandeur de plusieurs fois celle de l'équilibre normal de l'eau. Ainsi donc, le procédé de fabrication peut amorcer la dégradation du verre, d'où une dégradation ultérieure 5 provoquée par l'humidité environnante.

On sait également que l'ion hydroxyle peut pénétrer la surface du verre jusqu'à 300 à 500 Å. Il semble que ce soit une profondeur suffisante pour amorcer une attaque notable de la structure de silicate. A mesure que la matrice de silice se dissout, 10 l'interface de verre se dégrade en provoquant la délamination de la couche d'argent d'avec la surface de verre.

La liaison réelle de l'argent au vers n'est pas très forte, mais elle semble être considérablement facilitée par l'étape de sensibilisation par l'étain. Apparemment, l'étain agit comme une 15 liaison intermédiaire avec la surface de verre et avec l'argent déposé par-dessus lui. Les concentrations minimales indiquent que la séparation de ces files doit être de l'ordre de 1 000 Å.

On pense que les ions de terres rares pénètrent dans la surface de verre comme modificateurs au lieu de pénétrer le réseau 20 de silice. Dans ce rôle, ils bloquent efficacement les ouvertures de la structure qui permettrait normalement le transport rapide de l'alcali, de  $H^+$ , etc., augmentant ainsi de manière efficace la résistance de la surface du verre à l'attaque par l'hydroxyde et conservant l'intégrité de l'argent à l'interface du verre.

25 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1.

On prépare un certain nombre de miroirs par le procédé général suivant pour étudier les effets de l'utilisation de divers 30 ions de lanthanides et pour comparer les miroirs préparés avec les lanthanides et ceux préparés sans lanthanides.

On utilise du verre flotté, en veillant à utiliser la face exposée à l'air pendant la fabrication et non pas la face contaminée par l'étain. On nettoie le côté de l'air avec une pâte de 35  $CeO_2$  et on rince à l'eau désionisée. On sensibilise le verre en utilisant une solution fraîchement préparée de chlorure stanneux à 0,1%

dans l'eau désionisée. On prépare la solution d'argenture en ajoutant 1,0 g de  $\text{AgNO}_3$  et 0,8 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 250 ml d'eau désionisée pour la former la solution A. On mélange ensuite 100 g de NaOH avec 750 ml d'eau désionisée et on ajoute aussi à la solution. On mélange ensuite 5 40 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  avec 250 ml d'eau désionisée et on ajoute aussi à la solution A qui a été diluée par l'eau dans un rapport de 8 à 100 pour l'utilisation finale. (On peut noter qu'une trop grande quantité de  $\text{NH}_4\text{OH}$  peut rendre la solution explosive.) On prépare une solution réductrice de sucre en mélangeant 75 g de D-glucose avec 2 375 ml 10 d'eau désionisée à laquelle on ajoute ensuite 75 à 150 g de saccharose. On atomise ensuite simultanément les solutions de sucre et d'argenture sur la surface sensibilisée du verre.

On mélange 1 à 2 g de  $\text{CuSO}_4$  avec 1 000 ml d'eau désionisée et on ajuste à pH 0,8-1,6 par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . On prépare une bouillie 15 en mélangeant 20-40 g de poudre de fer (0,005-0,1 mm de diamètre) avec 1 000 ml d'eau et on atomise les deux solutions simultanément sur la couche d'argent pour précipiter le cuivre et former par-dessus l'argent une couche protectrice.

On prépare un certain nombre de solutions de lanthanides 20 à 0,1% à partir des chlorures de Nd, Pr, Er, La, Sm et Dy et on les ajuste à environ pH 2,8. On prépare un certain nombre de miroirs en pulvérisant diverses solutions de lanthanides simultanément avec la solution sensibilisatrice de chlorure stanneux sur la surface de verre nettoyée et en argentant la surface sensibilisée comme décrit 25 précédemment. On prépare également un jeu de miroirs témoins de manière semblable sans utiliser de lanthanides.

On détermine les qualités des miroirs aux intempéries en plaçant les miroirs préparés avec utilisation des sels de lanthanides, des miroirs témoins et des miroirs du commerce verticalement 30 dans l'eau désionisée bouillante pendant une durée minimale de 3 h. Dans six essais sur six, les miroirs préparés en utilisant un sel de lanthanide présentent peu de dégradation. Le miroir témoin fabriqué sur place et le miroir du commerce, se dégradent tous deux considérablement plus que les miroirs aux lanthanides. Les 35 résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-après.

## T A B L E A U

<u>Echantillon</u>	<u>Temps</u>	<u>Résultats</u>
miroir témoin	3 h	dégradation* évidente aux bords et au centre du miroir après 45 minutes
5 miroir du commerce	3 h	dégradation aux bords et au centre après 45 minutes
3+ Sm	3 h	pas de dégradation aux bords ou au centre
3+ Dy	3 h	pas de dégradation aux bords ou au centre
3+ La	3 h	pas de dégradation aux bords ou au centre
10 3+ Er	3 h	pas de dégradation aux bords ou au centre
3+ Nd	3 h	pas de dégradation aux bords ou au centre
3+ Sm	8 h	dissolution de l'argent, mais pas de dégradation
15 miroir du commerce	8 h	totalement dégradé**
miroir témoin	8 h	totalement dégradé

\* dégradation : la couche d'argent se détache de la surface de verre en exposant le verre.

20 \*\* totalement dégradé : il ne reste que très peu d'argent, des files seulement, sur la surface du verre.

Tous les essais sont effectués dans l'eau distillée bouillante.

On peut voir d'après la description et l'exemple qui précèdent que la mise en contact de la surface du verre nettoyée avec 25 une solution contenant une faible quantité d'un ion de lanthanide soit avant, pendant, ou après la sensibilisation et avant l'argenture du verre conduit à un miroir qui a une résistance fortement accrue à l'attaque par l'humidité et aux intempéries. En outre, l'utilisation de lanthanides dans le procédé industriel a l'avantage qu'il n'implique 30 pas d'investissement de capitaux. Comme les solutions peuvent être déposées ensemble avec la solution de sensibilisation au chlorure d'étain, ceci ne nécessite pas de modification de la chaîne de production d'argent du procédé humide.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux 35 modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art peut y apporter diverses modifications et divers changements sans toutefois s'écartier du cadre et de l'esprit de l'invention.

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé perfectionné pour préparer des miroirs de verre argenté dans lequel on nettoie une face du verre avec une bouillie d'un abrasif, on applique une solution d'un composé soluble d'étain ou de palladium sur la surface nettoyée pour sensibiliser le verre, et on met en contact la surface sensibilisée simultanément avec une solution d'un sel soluble d'argent et une ou plusieurs solutions d'un alcali caustique et d'un réducteur qui réagissent ensemble avec la solution de sel d'argent pour précipiter une couche d'argent sur la surface sensibilisée du verre, on applique une couche de cuivre par-dessus la couche d'argent et une couche de peinture par-dessus la couche de cuivre, le perfectionnement étant caractérisé en ce que l'on applique sur la surface nettoyée du verre une solution d'un composé soluble d'ions de lanthanides des terres rares avant de précipiter l'argent sur la surface sensibilisée, de manière que la couche d'argent ait une résistance accrue à la délamination d'avec la surface de verre en présence d'humidité.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en contact la surface nettoyée du verre avec la solution d'ions de terres rares avant de sensibiliser la surface, la solution étant acide et contenant de 0,01 à 1,0% en poids d'éléments des terres rares.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les éléments des terres rares sont choisis parmi le groupe constitué par le néodyme, le praséodyme, l'erbium, le lanthane, le samarium et le dysprosium.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en contact la surface nettoyée du verre avec la solution d'éléments de terres rares après avoir sensibilisé la surface, la solution étant acide et contenant d'environ 0,01 à 1,0% en poids d'éléments des terres rares.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les éléments des terres rares sont choisis parmi le groupe constitué par le néodyme, le praséodyme, l'erbium, le lanthane, le samarium et le dysprosium.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution sensibilisatrice contient également de 0,01 à 1,0% en poids d'éléments des terres rares, la surface nettoyée du verre étant mise en contact simultanément avec l'étain ou le palladium et les éléments de terres rares.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les éléments des terres rares sont choisis dans le groupe constitué par le néodyme, le praséodyme, l'erbium, le lanthane, le samarium et le dysprosium.
- 10 8. Miroir de verre argenté ayant une résistance améliorée à l'humidité, caractérisé en ce qu'on l'obtient par procédé selon la revendication 1.