

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1670/2008 (51) Int. Cl. : **C25D 11/12** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 27.10.2008 **C25D 11/14** (2006.01)
(45) Veröffentlicht am: 15.12.2010 **C25D 11/18** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
DE 10033434A1 EP 0762152A1
JP 52-034434A JP 56-020195A
JP 56-116895A

(73) Patentinhaber:
PRAMER GERHARD DIPL.ING. (FH)
A-4040 LINZ (AT)

(72) Erfinder:
KULAK ANATOLY DR.
MINSK, BELARUS (BY)
PRAMER GERHARD DIPL.ING. (FH)
ALTMÜNSTER (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SPEKTRAL SELEKTIVER ABSORBERSCHICHTEN AUF ALUMINIUMBLECHEN**

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung spektral selektiver Absorberschichten auf Aluminiumblechen vorgeschlagen. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst ein Entfetten des Aluminiumbleches durch Kathodenelektrolyse in einem Säurebad, die Elektrolytische Oxidation (ELOXAL) der Oberfläche von Aluminiumblechen zur Herstellung von Aluminiumoxidschichten auf der Oberfläche der besagten Bleche, wobei die elektrolytische Oxidation unmittelbar nach dem Entfetten im selben Säurebad bei umgekehrter Spannung durchgeführt wird und wobei die elektrolytische Oxidation vorzugsweise zuerst in Schwefelsäure und anschließend in Phosphorsäure durchgeführt wird, die Herstellung von optisch selektiven, gefärbten Schichten auf den Eloxalschichten der besagten Bleche durch elektrolytisches Färben und die Versiegelung der gefärbten Beschichtungen zur Erzeugung einer selektiven Beschichtung mit einer solaren Absorptionsrate von mindestens 85% und einer Emission im Infrarotbereich von weniger als 22%.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft spektral selektive Beschichtungen für die Nutzbarmachung der Solarenergie und Verfahren zu deren Herstellung, genauer gesagt spektral selektive schwarze oder dunkelfarbige Beschichtungen auf Aluminium und Aluminiumverbindungen, hergestellt durch elektrolytische Oxidation von Aluminium gefolgt von elektrochemischem (Dunkler-) Färben.

[0002] Die entscheidende unerlässliche Eigenschaft von selektiven Beschichtungen ist eine Kombination von hoher Absorption im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes und im nahen Infrarotbereich und von einer geringen thermischen Emission im Infrarotbereich. Ferner muss die Beschichtung mechanisch stabil sein, gut handhabbar und stabil gegenüber üblichen Deformationen sein. Die spektralen Eigenschaften dürfen keine nennenswerte Verschlechterung durch Sonneneinstrahlung über einen Zeitraum von mindestens 10 Jahren erfahren, die Beschichtung muss thermische Zyklen und Sonneneinstrahlung über dieselbe Dauer unbeschadet überstehen. Die Beschichtung darf unter Sonnen- und/oder Wärmeeinstrahlung keine toxischen Dämpfe oder Gase abgeben und muss nach ihrer Lebensdauer einfach verwertbar sein.

[0003] Aus technischer Sicht ist eine der einfachsten Methoden spektral selektive Schichten herzustellen, Aluminium chemisch zu behandeln oder zu ätzen durch Tauchen in verschiedene Bäder mit oder ohne Anlegen von elektrischer Spannung. Laut Aluminium Company of America US Patent No. 3,971,674 entsteht eine schwarze oder beinahe schwarze selektive Schicht auf Aluminium dadurch, dass man das Aluminium in ein Bad aus löslichen Silikatsalzen taucht. Matsushita Electrical Industrial Company Ltd. US Patent No. 4,337,097 beschreibt das Verfahren so, dass man selektive Schichten dadurch herstellt, dass man Aluminium oder Aluminiumlegierungen in ein wässriges Bad taucht, das zumindest zwei Mitglieder aus der Gruppe bestehend aus Phosphaten, Fluoridionen und Triethanolamin enthält und zusätzlich Ionen der Metalle Cu, Fe, Co und Ag oder einer Mischung daraus enthalten kann. Das Institut für Energietechnik beschreibt in US Patent No. 4,421,612 ein Verfahren zur Herstellung dunkler, wellenlängenselektiver Oxidschichten auf Aluminium, wonach man Aluminium in wässrige Lösungen von NH_4Cl oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit oder ohne Zusatz von Aluminat oder Ca^{2+} Ionen taucht. Becromal S.p.A. US Patent No. 6,003,509 beschreibt elektrochemisches Ätzen einer Seite einer Aluminiumfolie in Chloridlösung. Trotz der Einfachheit dieser Ansätze weisen sie einige Nachteile auf und führen nicht zur nötigen Kombination aus hoher spektraler Selektivität im Wellenlängenbereich sichtbarer und naher IR-Strahlung und aus geringen Emissionen bei Wärmeeinstrahlung, die Schichten zeigen wenig Korrosionsschutz und haben schlechte mechanische Eigenschaften; das Verfahren reagiert in der Regel sehr empfindlich auf die chemische Zusammensetzung des Aluminiums und zeigt unzureichende Reproduzierbarkeit.

[0004] Elektrochemische Oxidation (Eloxieren) von Aluminium ist ein gängiges Verfahren zur Herstellung dunkler selektiver Absorberschichten auf Aluminium. Zum Beispiel beschreibt die Dornier System GmbH, US Patent No. 4,148,294, Sonnenkollektoren und ein Verfahren zu deren Herstellung, basierend auf dem Eloxieren von Aluminium oder Aluminiumverbindungen, gefolgt von Einbringung von Nickelpartikeln in die Poren der Oxidschicht. Eloxiert wurde in wässriger Phosphorsäure als Elektrolyt bei Gleichspannung, Nickelpartikel wurden abgelagert in einer wässrigen Lösung aus Nickelsulfat, Borsäure und Glycerin unter Anlegen einer Wechselspannung. Es wurde festgestellt, dass die Verwendung von Schwefelsäure, Oxalsäure oder Chromsäure nicht zu so hoher spektraler Selektivität führt wie die Verwendung von Phosphorsäure. Die Langbein Pfanhauser Werke AG, US Patent No. 4,267,218, beschreibt einen Sonnenkollektor mit spektral selektiven Absorberschichten auf Basis einer schwarz gefärbten Aluminiumoxidschicht, die Zinn- oder Silberpartikel enthält. Das Eloxieren wird in wässriger Schwefelsäure durchgeführt, das Färben der Oxidschicht erfolgt in einem Elektrolyten, der Zinn- oder Silberverbindungen enthält. Dieses Verfahren erfordert eine Vorbehandlung des Aluminiums mit Natriumhydroxidlösung gefolgt von einer Spülung mit Wasser, gefolgt von einer Behandlung mit Salpetersäure mit anschließender Spülung mit Wasser. Diese Verfahrensschritte

sowie Reinigung und Entfettung sind typische Vorbehandlungen für die meisten Eloxierprozesse.

[0005] Die Aluminium Company of America, US Patent No. 4,440,606, beschreibt ein verbessertes Verfahren zur Herstellung selektiver Absorber für Sonnenkollektoren durch Eloxieren in Phosphorsäure gefolgt von Ablagerung von Ni oder Co. Charakteristisch für diese Beschichtungen ist eine Dicke von weniger als $1\mu\text{m}$ und eine Absorption im solaren Spektrum von mindestens 91% und einer IR Emission von weniger als 18%.

[0006] Sumitomo Aluminium Smelting Company Ltd., US Patent No. 4,442,829, beschreibt ein Verfahren zur Herstellung spektral selektiver Absorberschichten unter Verwendung hochreinen Aluminiums (Reinheit mindestens 99,92%), schrittweise Eloxieren in Bädern aus Schwefel- resp. Phosphorsäure und anschließende Färbung in einem Nickelelektrolyt. Die Vorbehandlung beinhaltet chemisches Polieren in einer Mischung aus Phosphor- und Salpetersäure mit anschließender Spülung mit Wasser.

[0007] Der größte Nachteil der oben beschriebenen Beschichtungen sind die hohen Herstellkosten und die große Anzahl an notwendigen Galvanikbecken und damit die hohen Anlagekosten. Neben den Becken für das Eloxieren und Färben werden Becken für die Vorbehandlung (Entfetten mit flüssigen oder gasförmigen organischen Lösungsmitteln, Waschen in alkalischem, tensidhaltigem Bad), Zwischen- und Nachbehandlung benötigt. Dadurch entstehen große Mengen an Waschlösungen und Abwässern, die aufwendig aufbereitet werden müssen. Ein weiteres Manko dieser Verfahren ist, dass die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Schichten bei Verwendung von Phosphorsäure schlechter sind als bei Verwendung von Schwefelsäure. Laut McDonnell Douglas Corp., US Patent No. 5,948,542 ist es möglich, selektive Absorberschichten durch Verwendung von Schwefelsäure herzustellen.

[0008] Die vorliegende Erfindung beschreibt ein neues Verfahren und eine neuen Zusammensetzung von galvanischen Bädern zur Herstellung spektral selektiver Beschichtungen auf Aluminiumsubstrat zur Nutzung der Sonnenenergie. Das Verfahren basiert auf der Abfolge folgender Prozesse: elektrochemische Entfettung, Eloxieren, elektrochemisches Färben, Versiegelung (Sealing), Spülung und Trocknung. Was bei diesem Verfahren besonders hervorzuheben ist, ist die völlig neue Zusammensetzung der galvanischen Bäder, die eine deutliche Reduktion an Waschschritten und damit auch eine Reduktion der Wassermenge und der Abwässer erlaubt. Dadurch sind die Investitions- und Prozesskosten deutlich niedriger als bei herkömmlichen Anwendungen.

[0009] Durch ein zweistufiges Eloxierverfahren, zunächst in Schwefel- dann in Phosphorsäure, können spektral hochselektive Beschichtungen mit deutlich verbesserten mechanischen und Korrosionsschutz-Eigenschaften erzielt werden.

[0010] Eine weitere Verfahrensvariante ermöglicht die Verwendung von Aluminiumsubstraten aus Recyclingmaterial.

[0011] Beim Versiegeln werden titanhaltige Partikel im Nanometerbereich in die Aluminiumoxidporen abgeschieden.

[0012] Das hier vorgestellte Verfahren hat gegenüber herkömmlichen Verfahren deutlich reduzierte Umweltauswirkungen und ist wirtschaftlich und energieeffizient. Die erzielte Beschichtung weist einen hohen solaren Absorptionsgrad und eine geringe thermische Strahlung im Infrarotbereich auf. Die mechanischen, Korrosionsschutz-, Antibeschlag- und Selbstreinigungseigenschaften der Oberfläche sind technisch den herkömmlichen Oberflächen überlegen.

[0013] Dieser Erfindung zufolge wird die selektive Oberfläche durch elektrolytische Oxidation des Aluminiums erzeugt, die dem Aluminium eine poröse Oberfläche verleiht, die dann elektrochemisch schwarz oder dunkel gefärbt wird (Dunkelblau, Dunkelgrün, Dunkelviolett, Dunkelbraun usw.).

[0014] Der Begriff „solar selektive Absorptionsbeschichtung“ wird verwendet, um eine schwarze oder fast schwarze oder dunkelfärbige Beschichtung zu beschreiben, die eine Absorptionsrate

im sichtbaren und nahen infraroten Bereich des Lichtes (von 380 - 1900 nm) von größer 80% aufweist und eine Emissionsrate im Infrarotbereich (von 2 bis 12 μm) von kleiner 30% aufweist.

[0015] Das Aluminiumsubstrat weist einen Reinheitsgehalt von mindestens 90%, bevorzugt 95 - 99,99% auf. Das Substrat ist entweder aus reinem Aluminium oder aus einer Aluminiumoberfläche auf einem anderen Material wie Eisen, Stahl, Titan etc.

[0016] Der erste Verfahrensschritt ist das Entfetten (Vorbehandeln) des Aluminiumsubstrats durch Kathodenelektrolyse für 5 - 10s. bei Raumtemperatur in einem Säurebad mit Tensid zur Durchdringung und Benetzung.

[0017] Der zweite Verfahrensschritt, das Eloxieren, wird unmittelbar danach im selben Säurebad bei umgekehrter Spannung (Austausch von Kathode und Anode) durchgeführt. Dieser Vorgang kann entweder einstufig in Phosphorsäure oder zweistufig, zuerst in Schwefel- und dann in Phosphorsäure, durchgeführt werden. Beim zweistufigen Verfahren werden dem Schwefelsäurebad Zusätze beigemischt, die nicht mit den Zusätzen zur Phosphorsäure im zweiten Bad reagieren. Diese Anordnung reduziert den Reinigungsaufwand zwischen den einzelnen Verfahrensschritten.

[0018] Eine weitere Möglichkeit der Reduktion von Spülwasser zwischen den Verfahrensschritten ist der Einsatz von niedriger Phosphorsäurekonzentration. Es wurde erforscht, dass Konzentrationen zwischen 0,01 und 5% ausreichend sind, um genügend Porosität für den anschließenden Färbeprozess zu erzeugen. Dadurch wird der Reinigungsaufwand des Abwassers deutlich reduziert. Um mit so einem stark verdünnten Säurebad arbeiten zu können ohne das Endergebnis zu verschlechtern, müssen die Spannung/Strom/Zeit Parameter und auch die Parameter des elektrochemischen Färbeprozesses optimiert werden.

[0019] Der dritte Verfahrensschritt ist der elektrochemische Färbeprozess. Der Elektrolyt im Färbepfad enthält ein, zwei oder mehr metallische Ionen wie Nickel, Kobalt, Zinn, Indium, Kupfer, Silber, Eisen, Wismuth sowie Chelatbildner (Komplexbildner), pH Puffer und Tenside. Vorzugsweise sollten die Benetzungsmittel dieselben sein wie in der Schwefel- und Phosphorsäure, um unerwünschte Interaktionen zu vermeiden. Außerdem sollte die Zusammensetzung des Färbepfades unempfindlich sein gegenüber Spuren der Reagenzien, die auf der Oberfläche der Aluminiumschicht absorbiert wird.

[0020] Der vierte Verfahrensschritt ist das Versiegeln (Sealing) in einer wässrigen Lösung, die Metallionen enthält, bevorzugt Nickel Ionen, Tenside oder Fluoridionen. Danach wird das Aluminiumblech mit Wasser gespült.

[0021] Der fünfte Verfahrensschritt ist das Aufbringen einer transparenten Sol-Gel-Oxid-Schicht, die schützende, anti-reflex-, anti-beschlags- und selbstreinigende Eigenschaften aufweist. Diese Gel-Schicht enthält eine Kombination aus ein, zwei oder mehreren Halbleiteroxiden mit nanostrukturierten oder nanokristallinen Strukturen wie TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 und dielektrischen Oxiden wie SiO_x , Al_2O_3 und ZrO_2 . Der fünfte Verfahren-Schritt kann mit dem vierten kombiniert werden, wenn man zwischen Färbepfad und Versiegelungsschritt das Substrat spült.

[0022] Der sechste und letzte Verfahrensschritt ist die Luft- bzw. Heißlufttrocknung des Substrats.

BEISPIELE

[0023] Die gegenwärtige Erfindung kann durch folgende Beispiele illustriert werden, ist aber nicht ausschließlich auf diese beschränkt:

BEISPIEL I:

[0024] Ein Aluminiumblech aus 99,5 % reinem Aluminium wurde bei Raumtemperatur für 5 min eloxiert in einem Elektrolyt aus 15% Phosphorsäure, 1 % Polyethylen Glycol Monoalkylphenylether $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ ($n = 6 - 12$), 1,5% Glycerin and 1,5% Glykolsäure. Gleichstrom

(8-12 V, 1,2-1,4 A/dm²) wurde zwischen dem Aluminiumblech und der Gegenelektrode aus Edelstahl angelegt.

[0025] Das eloxierte Al-Blech wurde dann aus dem Eloxalbad gehoben und für 2-3 min luftgetrocknet. Danach wurde das Al-Blech in ein Bad getaucht mit einem Elektrolyt bestehend aus 40 g/l Nickelsulfat Hexahydrat NiSO₄ x 6H₂O, 20 g/l Magnesiumsulphatheptahydrat MgSO₄ x 7H₂O, 20 g/l Borsäure H₃BO₃, 1% Polyethylenglykolmonoalkylphenylether C_nH_{2n}+C₆H₄O (C₂H₄O)_mH (n = 6 - 12), 1,5% Glycerin und 1,5% Glykolsäure. Nach einem Halteintervall von 1-2 min wurde bei Raumtemperatur Wechselstrom (8-16V) zwischen dem Al-Blech und der Gegenelektrode angelegt. Die Dauer des elektrochemischen Färbeprozesses variierte zwischen 15 sec. und 5 min Der Prozess wurde durch lokale Messung der Reflexion im Bereich nahe 700nm des Lichtspektrums gesteuert. Bei Erreichen der maximalen Reflexion ist der elektrochemische Färbeprozess beendet worden. Die hergestellten Al-Bleche waren intensiv dunkelblau. Die danach gemessene spektrale Absorption betrug 90%, die gemessene Emission wurde mit 12% gemessen.

BEISPIEL II:

[0026] Die Methode aus Beispiel I wurde wiederholt, allerdings wurde das Al-Blech vor dem Eloxieren in Phosphorsäure zusätzlich bei Raumtemperatur für 4 Minuten in einem Schwefelsäurebad bestehend aus 180 g/l Schwefelsäure, 60 g/l Oxalsäure, 1% Polyethylenglykolmonoalkylphenylether C_nH_{2n}+C₆H₄O(C₂H₄O)_mH (n = 6 - 12), 1,5% Glycerin, und 1,5% Glykolsäure eloxiert. Nach dem Eloxieren in Schwefelsäure wurde das Al-Blech ohne anschließender Spülung für 2-3min luftgetrocknet.

[0027] Die danach gemessene spektrale Absorption betrug 94%, die Emission wurde mit 17% gemessen. Die hergestellten Al-Bleche waren intensiv Schwarz bei senkrechtem Betrachtungswinkel und dunkelblau-grün bei schrägem Betrachtungswinkel. Die Beschichtung war homogener als bei Beispiel I.

BEISPIEL III:

[0028] Die Methode aus Beispiel II wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass nach dem Eloxieren und Färben das Al-Blech mit einem Titandioxid - Indiumoxid (TiO₂-In₂O₃) Film überzogen wurde. Der TiO₂-In₂O₃ Film wurde aus stabilisiertem Titandioxid und Indiumhydroxid In(OH)₃ Lösungen hergestellt. Die Titandioxidlösung hatte eine Konzentration von 80 g/l und wurde durch laufende Titerbestimmung aus Titantetrachlorid TiCl₄ in wässriger HCl Lösung zusammen mit einer Ammoniaklösung bei -1°C bis -3°C durch intensives Rühren gefolgt von einer Zentrifuge und Spülung mit destilliertem Wasser hergestellt. Der Niederschlag wurde dann nach Zugabe von Salpetersäure bei 22 Hz ultraschallbehandelt. Das Indiumhydroxid wurde durch laufende Titerbestimmung aus Indiumnitrat In(NO₃)₃ 0.25 mol/l Lösung mit Ammoniaklösung unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur gefolgt von einer Zentrifuge und Spülung mit destilliertem Wasser hergestellt.

[0029] Der Film wurde auf das gefärbte Al-Blech durch Eintauchen in die TiO₂-In(OH)₃ Lösung aufgebracht, anschließend mit Heißluft bei 200°C getrocknet. Die Schichtdicke beträgt nach einmaliger Beschichtung 50-70 nm. Um einen dickeren Film zu erhalten muss man diesen Prozess wiederholen. Dieser Film liefert eine wesentlich dunklere Oberfläche und ist deutlich hydrophober und beschlagsfreier als vor der Behandlung und ersetzt eine Versiegelung der Aluminiumporen. Das beste Ergebnis wurde erreicht bei einem Mischverhältnis von 20-30 at.% TiO₂ und 70-80 at.% In₂O₃ und Erwärmung auf 400°C. Die danach gemessene spektrale Absorption betrug 94%, die Emission wurde mit 17% gemessen.

BEISPIEL IV:

[0030] Die Methode aus Beispiel I wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass das Al-Blech nach dem Eloxieren mit Wasser für 2-3 Minuten gespült wurde und dann in ein Bad getaucht wurde aus einer Lösung von 85 g/l Kobaltsulfathexahydrat CoSO₄ x 6H₂O, 155 g/l Magnesium-

sulfatheptahydrat $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 32 g/l Borsäure H_3BO_3 , 5 g/l of Ammoniumsulfat, 7,0 g/l of Weinsäure, 0,1 % Polyethylenglycol Monoalkylphenylether $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ ($n = 6 - 12$), 1,5 % Glycerin, und 1,0 % Glykolsäure. Nach einem Intervall von 1-2 min wurde Wechselstrom (6-15V) zwischen dem Al-Blech und der Gegenelektrode bei Raumtemperatur angelegt. Die Dauer dieses Färbeprozesses kann zwischen 10 sec. und 5 min variieren. Nach dem Färben wurde das Al-Blech mit Wasser gespült und bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Das hergestellte Blech ist bei diesem Prozess schwarz. Die danach gemessene spektrale Absorption betrug 91%, die Emission wurde mit 13% gemessen.

BEISPIEL V:

[0031] Die Methode aus Beispiel I wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass das Al-Blech nach dem Eloxieren mit Wasser für 2-3 Minuten gespült wurde und dann in ein Bad getaucht wurde aus einer Lösung von 20 g/l Kobaltsulfathexahydrat $\text{CoSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 35 g/l Nickelsulfathexahydrat $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 20 g/l Magnesiumsulfatheptahydrat $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 20 g/l of Borsäure H_3BO_3 , 25 g/l of Ammoniumsulfate, 0,1 % Polyethylenglycol Monoalkylphenylether $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ ($n = 6 - 12$), 1,5 % Glycerin, and 1,5 % Glykolsäure. Nach einem Intervall von 1-2 min wurde Wechselstrom (8-18V) zwischen dem Al-Blech und der Gegenelektrode bei Raumtemperatur angelegt. Die Dauer dieses Färbeprozesses kann zwischen 15 sec. und 5 min variieren. Nach dem Färben wurde das Al-Blech mit Wasser gespült und bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Das hergestellte Blech ist bei diesem Prozess schwarz. Die danach gemessene spektrale Absorption betrug 95%, die Emission wurde mit 22% gemessen.

BEISPIEL VI:

[0032] Die Methode aus Beispiel IV wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass das Al-Blech nach dem Eloxieren mit Wasser für 2-3 Minuten gespült wurde und dann in ein Bad getaucht wurde aus einer Lösung von 4 g/l Zinnsulfate SnSO_4 , 30 g/l Nickelsulfat Hexahydrat $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 20 g/l Magnesiumsulfatheptahydrat $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 20 g/l Weinsäure, 15 g/l Ammoniumsulfat, 0,1 % Polyethyleneglycolmonoalkylphenylether $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ ($n = 6 - 12$). Nach einem Intervall von 1-2 min wurde Wechselstrom (8-20V) zwischen dem Al-Blech und der Gegenelektrode bei Raumtemperatur angelegt. Die Dauer dieses Färbeprozesses kann zwischen 15 sec. und 5 min variieren. Nach dem Färben wurde das Al-Blech mit Wasser gespült und bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Das hergestellte Blech ist bei diesem Prozess schwarz. Die danach gemessene spektrale Absorption betrug 94%, die Emission wurde mit 18% gemessen.

BEISPIEL VII:

[0033] Eine Aluminiumblech (99,5% Reinheit) wurde für 40 min bei Raumtemperatur in einem Elektrolyt aus 0,75 % Phosphorsäure unter Anlegen einer Gleichspannung (8-20V) eloxiert. Anschließend wurde das Al-Blech mit destilliertem Wasser für 1-2 min gespült. Danach wurde das Al-Blech in eine Lösung getaucht aus 20 g/l Nickelsulfathexahydrat $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 20 g/l Magnesiumsulfatheptahydrat $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 15 g/l of Borsäure H_3BO_3 , 0,1 % Polyethylenglycolmonoalkylphenylether $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ ($n = 6 - 12$), 0,7 % Glycerin, und 0,7 % Glykolsäure. Nach einem Intervall von 1-2 min wurde Wechselstrom (8-12V) zwischen dem Al-Blech und der Gegenelektrode bei Raumtemperatur angelegt. Die Dauer dieses Färbeprozesses kann zwischen 15 sec. und 5 min variieren. Der Prozess wurde durch regelmäßige lokale Spektralmessung gesteuert im Spektrum des Lichtes nahe 700 nm. Bei Erreichen des Maximalwertes wurde der Prozess beendet. Nach dem Färben wurde das Al-Blech mit Wasser gespült und bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Das hergestellte Blech ist bei diesem Prozess dunkelblau. Die danach gemessene spektrale Absorption betrug 91%, die Emission wurde mit 15% gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung spektral selektiver Absorberschichten auf Aluminiumblechen mit folgenden Schritten:
 - a) Entfetten des Aluminiumbleches durch Kathodenelektrolyse in einem Säurebad,
 - b) Elektrolytische Oxidation der Oberfläche von Aluminiumblechen zur Herstellung von Aluminiumoxidschichten auf der Oberfläche der besagten Bleche, wobei die elektrolytische Oxidation unmittelbar nach dem Entfetten im selben Säurebad bei umgekehrter Spannung durchgeführt wird und wobei die elektrolytische Oxidation vorzugsweise zuerst in Schwefelsäure und anschließend in Phosphorsäure durchgeführt wird,
 - c) Herstellung von optisch selektiv, gefärbten Schichten auf den Eloxalschichten der besagten Bleche durch elektrolytisches Färben
 - d) Versiegelung der gefärbten Beschichtungen zur Erzeugung einer selektiven Beschichtung mit einer solaren Absorptionsrate von mindestens 85% und einer Emission im Infrarotbereich von weniger als 22%.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Schwefelsäure Zusatzstoffe enthält, die eine unerwünschte Reaktion in der Phosphorsäure verhindern.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Phosphorsäure Zusatzstoffe enthält, die eine unerwünschte Reaktion im Färbebad verhindern.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Phosphorsäure eine extra-niedrige Konzentration von 0,01 - 5% aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die besagte Schwefelsäure, die besagte Phosphorsäure und das besagte Färbebad ein solches Tensid oder solche Tenside beinhalten, dass sie gegenseitig kompatibel sind und aktiv zu den Oberflächeneigenschaften beitragen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Vorgang des Versiegelns einen optisch transparenten Film auf der Oberfläche des Aluminiumblechs erzeugt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der optisch transparente Film Titandioxid und Indiumoxid beinhaltet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das besagte Titandioxid und Indiumoxid aus 20-30 Gew.% TiO_2 und 70-80 Gew.% In_2O_3 besteht und auf 400°C erhitzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der erste Verfahrensschritt das Entfetten des Aluminiumsubstrats durch Kathodenelektrolyse für 5 - 10s bei Raumtemperatur in einem Säurebad mit anschließender Trocknung ist.

Hierzu keine Zeichnungen