

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 79 18414**

(54) Procédé de fabrication d'un absorbeur sélectif de capteur solaire et absorbeur sélectif obtenu.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). F 24 J 3/02; C 22 C 38/40, 38/42, 38/44; C 25 D 11/34.

(22) Date de dépôt..... 11 juillet 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 30-1-1981.

(71) Déposant : AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE (ANVAR), établis-  
sement public de droit français, résidant en France.

(72) Invention de : Lucien Aries et Jean Pierre Traverse.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Barre-Gatti-Laforge,  
77, allée de Brienne, 31069 Toulouse Cedex.

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un absorbeur sélectif de capteur solaire, permettant l'obtention d'une surface de captation des rayonnements solaires à facteur d'absorption élevé et à faible facteur d'émission ; elle s'étend  
5 aux absorbeurs sélectifs de capteur solaire, obtenus.

On connaît plusieurs types de procédés consistant à revêtir la surface de captation d'un absorbeur solaire, d'un dépôt noir en vue d'en augmenter le facteur d'absorption et, le cas échéant, d'en réduire le facteur d'émission. Un type de pro-  
10 cédé couramment utilisé consiste à enduire la surface d'une peinture appropriée ; ce procédé présente l'avantage d'être, en général, de mise en oeuvre peu onéreuse mais possède plusieurs inconvénients. En premier lieu, il conduit à une surface de captation peu ou non sélective, c'est-à-dire qui possède un facteur d'émission élevé, de  
15 sorte qu'une importante partie de l'énergie est perdue par rayonnement, essentiellement dans le domaine de l'infrarouge. En outre, ces revêtements se dégradent à température moyenne ou élevée au terme d'un certain temps d'utilisation.

Un autre type de procédé consiste à réaliser un dépôt cathodique d'oxydes de chrome, désigné par noir de  
20 chrome, sur la surface de captation. Le bain électrolytique est à base d'acide chromique et le dépôt s'effectue par une électrolyse classique qui conduit à une addition de matière sur la surface. L'inconvénient de ce type de procédé réside dans la complexité et  
25 le coût du processus de préparation de la surface de captation appelée à recevoir le revêtement de noir de chrome ; en effet, il est nécessaire d'effectuer au préalable un nickelage de la surface pour obtenir une bonne adhérence de la couche de noir de chrome et une sélectivité satisfaisante. En outre, on observe pour les surfaces  
30 ainsi revêtues que le facteur d'absorption décroît à température moyenne ou élevée (à partir de 200° C).

La présente invention se propose de remédier aux inconvénients des procédés connus, en permettant de réaliser des surfaces de captation bénéficiant d'un faible coût et d'une  
35 excellente sélectivité, et ce sans risque de dégradation desdites surfaces.

Un autre objectif est de réaliser des absorbeurs présentant une bonne résistance à la corrosion.

Un autre objectif est de réaliser un absor-  
40 beur apte à travailler dans un domaine de température élevée, sans

réduction notable de la sélectivité.

A cet effet, le procédé de fabrication d'un absorbeur sélectif de capteur solaire conforme à l'invention, permettant d'obtenir une surface de captation à facteur d'absorption élevé et faible facteur d'émission, consiste à réaliser ladite surface de captation en un alliage ferreux et à faire subir à cette surface, en présence d'au moins un métal d'apport autre que le fer, une oxydation anodique dans un bain électrolytique acide contenant des substances électroactives à base de métalloïdes. De préférence, le ou les métaux d'apport sont des éléments d'alliage de l'alliage ferreux qui constitue la surface de captation ; on choisira avantageusement le chrome comme métal d'apport allié à l'alliage ferreux.

Les substances électroactives à base de métalloïdes du bain peuvent être constituées par des ions de métalloïdes disposés directement dans le bain, notamment sous forme de sel ou encore libérés au cours de l'électrolyse à partir de substances minérales ou organiques contenues dans le bain.

Une telle oxydation anodique d'un alliage ferreux contenant un métal d'apport à l'état allié, en particulier du chrome, conditionne une modification de la composition chimique à la superficie de la surface : celle-ci s'enrichit en métal d'apport, notamment chrome, provenant du coeur du matériau et reçoit des composés de métalloïdes provenant du bain électrolytique, lesquels migrent à sa superficie sur une épaisseur donnée. On constate que la surface acquiert une couleur noire mâte et les expérimentations ont montré qu'elle bénéficiait à la fois d'un facteur d'absorption élevé et d'un faible facteur d'émission. La surface de captation obtenue ne comporte aucun dépôt surajouté, mais est transformée superficiellement à l'intérieur même du matériau sur une faible épaisseur de celui-ci ; aucun problème d'adhérence ne se pose donc, cependant que la stabilité des composés formés écarte tout risque de dégradation.

Le procédé est peu onéreux puisqu'il n'exige aucun traitement préalable de la surface à l'exception évidemment des opérations habituelles de préparation d'une oxydation anodique ; en particulier, on supprime le traitement préalable de nickelage nécessaire dans les procédés connus au noir de chrome.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré, la surface de captation est choisie en acier inoxydable à base de fer et chrome ; on peut avantageusement choisir un alliage de type cou-

rant à base de fer, chrome et nickel. On obtient ainsi une sélectivité améliorée grâce à un enrichissement superficiel en nickel provenant d'une migration vers la surface d'atomes de nickel de l'acier ; de plus les qualités de l'acier inoxydable confèrent à  
5 l'absorbeur une bonne résistance à la corrosion.

Le type d'acier inoxydable choisi dans chaque application est fonction de la température de fonctionnement prévue et du rapport de sélectivité désiré ; dans le cas d'un fonctionnement à température élevée, on choisit un acier inoxydable à  
10 base de fer, chrome et nickel, contenant des additions essentiellement de cuivre et/ou silicium ; la sélectivité se trouve notablement améliorée par ces additifs.

En vue de maîtriser de façon précise les propriétés optiques de la surface de captation, l'oxydation anodique est, de préférence, réalisée à potentiel d'électrodes contrôlé, en disposant une électrode de référence dans le bain et en ajustant à une valeur de consigne très approximativement constante la différence de potentiel entre l'anode et l'électrode de référence. Ce contrôle permet d'ajuster de façon reproductible la profondeur de  
20 pénétration du ou des métalloïdes, la nature des composés formés et l'épaisseur de matériau intéressée par la migration des additifs à l'intérieur de l'alliage, paramètres dont découlent les propriétés optiques de la surface.

En particulier, la valeur de consigne sus-  
25 évoquée est réglée entre le potentiel de corrosion de l'alliage ferreux et le potentiel de passivation de celui-ci, de préférence à une valeur voisine de ce potentiel de passivation. Ces potentiels de corrosion et de passivation sont des données faciles à acquérir pour chaque type d'alliage et sont obtenus à partir des courbes  
30 de polarisation des alliages en fonction de la nature du bain électrolytique.

Selon un mode de réalisation donnant de bons résultats, les substances électroactives du bain sont des substances à base de soufre, notamment des sulfures. On observe  
35 dans ce cas un facteur d'absorption sensiblement plus élevé qu'avec d'autres métalloïdes et un facteur d'émission sensiblement plus faible. Ces résultats proviennent vraisemblablement de la formation en superficie de composés très favorables, à savoir sulfures de chrome, sulfures de nickel, oxy-sulfures de ces corps ou sulfures  
40 mixtes.

Dans le cas ci-dessus évoqué de substances électroactives à base de soufre, on obtient des conditions de mise en oeuvre particulièrement économiques en réalisant l'oxydation anodique durant un temps de traitement très approximativement compris entre 5 et 30 minutes dans un bain aqueux contenant, en poids, très approximativement entre 1 % et 40 % d'acide sulfurique et entre 0,005 et 0,05 gramme d'ions sulfures par litre.

On a pu constater que les conditions d'acidité étaient larges et sur le plan pratique, il suffit de prévoir un bain aqueux contenant au moins 0,1 % d'acide pour conférer audit bain une acidité permanente suffisante, et au moins 0,001 grammes d'ions sulfures par litre pour éviter des durées de traitement trop importantes.

L'oxydation anodique peut être réalisée à température ambiante, en milieu convenablement agité.

L'alliage ferreux de la surface de captation peut se présenter aussi bien sous forme de tôle, tube ou autre élément épais, que de feuillard mince destiné à être rapporté sur un support.

L'invention s'étend à un absorbeur sélectif de capteur solaire fabriqué par le procédé ci-dessus décrit et comprenant une surface de captation noire, enrichie superficiellement en au moins un métal d'apport autre que le fer, en particulier du chrome, et contenant superficiellement un ou des métalloïdes, en particulier soufre et oxygène.

Le procédé de l'invention est illustré ci-après par plusieurs exemples de mise en oeuvre qui sont décrits en référence aux dessins ; sur ces dessins, les figures 1, 2, 3 et 4 présentent des courbes donnant la proportion des éléments en surface du matériau en fonction de la profondeur, respectivement dans le cas des exemples 1, 2, 3 et 4.

#### EXEMPLE 1

Dans cet exemple, l'absorbeur est réalisé en tôle d'acier inoxydable Z03CN18-10 (norme AFNOR) (composition : 18 % de chrome, 10 % de nickel, taux de carbone : 0,03 %, le pourcentage restant étant du fer).

Le bain électrolytique est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 38 % en poids d'acide, additionné de 0,013 gramme de soufre par litre, sous forme de sulfure de sodium hydraté,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Dans ce bain, le potentiel de corrosion de l'acier précité est de - 0,45 volt et le potentiel de passivation - 0,17 volt.

La cathode est en acier inoxydable de même type que l'anode qui est formée par la tôle de l'absorbeur ; celui-ci est de façon classique recouvert d'une protection sur toutes les surfaces autres que la surface de captation appelée à être soumise au rayonnement solaire.

Une électrode de référence au calomel saturé est plongée dans le bain.

Les caractéristiques du traitement ont été les suivantes :

- . durée : 15 minutes,
- . potentiel de traitement (par rapport à l'électrode de référence) : - 0,18 volt,
- . température du bain : 20° C.

Après traitement, on obtient une surface d'aspect noir mat dont le facteur d'absorption  $\alpha_s$  (pourcentage global du rayonnement absorbé par rapport au rayonnement incident) et le facteur d'émission  $\epsilon_{20}$  à 20° (pourcentage global du rayonnement émis par rapport à celui du corps noir à la même température) ont été mesurés :  $\alpha_s = 0,90$

$$\epsilon_{20} = 0,23.$$

Ces valeurs démontrent une bonne sélectivité avec un coefficient d'absorption élevé.

Un essai de vieillissement à 200° C a ensuite été mené sur l'absorbeur pendant 7000 heures. Au terme de cette période on constate que le facteur  $\alpha_s$  a sensiblement augmenté jusqu'à 0,93 et que le facteur d'émission a légèrement diminué jusqu'à 0,21.

De façon inattendue, la sélectivité s'est donc améliorée au cours du temps.

Après l'oxydation anodique, une microanalyse à la sonde ionique a été réalisée sur un échantillon de la surface de captation ; les courbes de la figure 1 sont les enregistrements obtenus et illustrent les profils de concentration des éléments (notons qu'il n'est pas possible, de façon simple, d'étalonner les axes de coordonnées).

On constate que la surface contient superficiellement du soufre et de l'oxygène en concentration croissante

lorsqu'on se rapproche de la surface. De plus, on constate un enrichissement de la surface en nickel et en chrome. Pour le chrome, cet enrichissement semble provenir d'une simple migration compte tenu du creux de concentration constaté dans une zone intermédiaire située entre la zone superficielle et la zone interne. Pour le nickel, on n'observe pas le creux sus-évoqué et l'enrichissement peut vraisemblablement s'expliquer par une dissolution d'une très faible épaisseur de matériau dans le bain, suivie d'une diffusion du nickel en surface du matériau.

#### EXEMPLE 2

Cet exemple a été conduit en utilisant pour l'absorbeur l'acier inoxydable Z 12 C N 25 - 20 (norme AFNOR) (composition : 25 % de chrome, 20 % de nickel, taux de carbone : 0,12 %, présence de traces de silicium  $< 1$  %, reliquat constitué par du fer).

Le bain électrolytique est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 38 % en poids d'acide, additionné de 0,027 gramme de soufre par litre, sous forme de sulfure de sodium hydraté.

Dans ce bain, le potentiel de corrosion est - 0,40 volt et le potentiel de passivation - 0,02 volt.

Les caractéristiques de traitement ont été les suivantes :

- . durée : 10 minutes,
- . potentiel de traitement : - 0,05 volt,
- . température : 20° C.

Les courbes obtenues par micro-analyse ionique sont reproduites à la figure 2. On constate un enrichissement de la surface en silicium et une sélectivité accrue ( $\alpha_s = 0,88$

$\xi_{20} = 0,22$ ).

#### EXEMPLE 3

Cet exemple a été conduit avec un bain analogue au précédent en utilisant pour l'absorbeur l'acier inoxydable Z 06 CNUD 15 - 04 (norme AFNOR) (15 % de chrome, 4 % de nickel, 2 % de cuivre, 2 % de molybdène, 0,06 % de carbone, le reste étant du fer).

Le potentiel de corrosion est - 0,41 volt et le potentiel de passivation - 0,18 volt.

Les caractéristiques de traitement ont été les suivantes :

- . durée : 10 minutes,
- . potentiel de traitement : - 0,19 volt,
- . température : 20° C.

Les courbes obtenues sont reproduites à la figure 3 ; la concentration en cuivre présente un pic en surface, cependant que la concentration en molybdène est croissante lorsqu'on s'approche de la surface.

Cet exemple a conduit à une surface de captation possédant une excellente sélectivité ( $\alpha_s = 0,90$   $\epsilon_{20} = 0,17$ ) toutefois, l'acier inoxydable de départ est plus onéreux que les précédents.

#### EXEMPLE 4

Dans cet exemple, la surface de captation est réalisée en feuillard d'épaisseur de 2/100<sup>e</sup> mm en acier inoxydable Z 10 CNU 18 - 10 (composition : 18 % de chrome, 10 % de nickel, 1 à 2 % de cuivre, trace de silicium, le pourcentage restant étant du fer).

Le bain électrolytique est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 25 %, en poids, d'acide, additionné 0,02 gramme de soufre par litre, sous forme de sulfure de sodium hydraté.

Le potentiel de corrosion de cet acier est - 0,42 volt et le potentiel de passivation - 0,10 volt.

La cathode est en acier inoxydable de même type que l'anode et l'électrode de référence est au calomel saturé.

Les caractéristiques de traitement ont été les suivantes :

- . durée : 10 minutes,
- . potentiel de traitement : - 0,18 volt,
- . température : 20 ° C.

Après traitement, on obtient les valeurs suivantes pour les facteurs d'absorption et d'émission :

$$- \alpha_s = 0,83$$

$$- \epsilon_{20} = 0,15$$

Le facteur d'émission est donc très faible dans ce cas.

Un essai de vieillissement à 300° C a été réalisé pendant 1000 heures. On constate une augmentation notable de  $\alpha_s$  qui devient égal à 0,90, le facteur d'émission  $\epsilon_{20}$  ayant légèrement augmenté (0,17).



Après cet essai de vieillissement, la sélectivité de cette surface de captation est donc remarquable.

Les courbes obtenues par micro-analyse ionique sont reproduites à la figure 4.

## REVENDECATIONS

- 1/ - Procédé de fabrication d'un absorbeur sélectif de capteur solaire, permettant l'obtention d'une surface de captation des rayonnements solaires à facteur d'absorption élevé et à faible facteur d'émission, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'on réalise la surface de captation de l'absorbeur en un alliage ferreux et en ce que l'on fait subir à ladite surface, en présence d'au moins un métal d'apport autre que le fer, une oxydation anodique dans un bain électrolytique acide contenant des substances électroactives à base de métalloïdes.
- 2/ - Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce que la surface de captation est réalisée en un alliage ferreux contenant le ou les métaux d'apport à l'état allié.
- 3/ - Procédé de fabrication selon la revendication 2, caractérisé en ce que la surface de captation est réalisée en un acier inoxydable contenant du chrome .
- 4/ - Procédé de fabrication selon la revendication 3, caractérisé en ce que la surface de captation est réalisée en acier inoxydable à base de fer, chrome et nickel.
- 5/ - Procédé de fabrication selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que la surface de captation est réalisée en un acier inoxydable contenant également du cuivre.
- 6/ - Procédé de fabrication selon l'une des revendications 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que la surface de captation est réalisée en un acier inoxydable contenant également du silicium.
- 7/ - Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, ou 6, caractérisé en ce que l'oxydation anodique de la surface de captation est effectuée à potentiel d'électrode contrôlé, en disposant une électrode de référence dans le bain électrolytique et en ajustant à une valeur de consigne très approximativement constante la différence de potentiel entre l'anode et l'électrode de référence.
- 8/ - Procédé de fabrication selon la revendication 7, caractérisé en ce que la valeur de consigne de la différence de potentiel est comprise entre le potentiel de corrosion de l'alliage ferreux et le potentiel de passivation de celui-ci et, en particulier, est voisine dudit potentiel de passivation.
- 9/ - Procédé de fabrication selon l'une des

revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caractérisé en ce que l'oxydation anodique est réalisée dans un bain électrolytique contenant des substances électroactives à base de soufre, en particulier des sulfures.

5                    10/ - Procédé de fabrication selon la revendication 9, Caractérisé en ce que l'oxydation anodique est réalisée dans un bain aqueux contenant en poids au moins 0,1 % d'acide et au moins 0,001 gramme d'ions sulfures par litre.

10                   11/ - Procédé de fabrication selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'oxydation anodique est réalisée durant un temps de traitement très approximativement compris entre 5 et 30 minutes dans un bain aqueux contenant en poids très approximativement entre 1 % et 40 % d'acide sulfurique et entre 0,005 et 0,05 gramme d'ions sulfures par litre.

15                   12/ - Absorbeur sélectif de capteur solaire fabriqué par le procédé conforme à l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 et comprenant une surface de captation noire enrichie superficiellement en au moins un métal d'apport autre que le fer, en particulier du chrome, et contenant superficiellement un ou des métalloïdes, en particulier soufre et oxygène.

20

Fig. 1

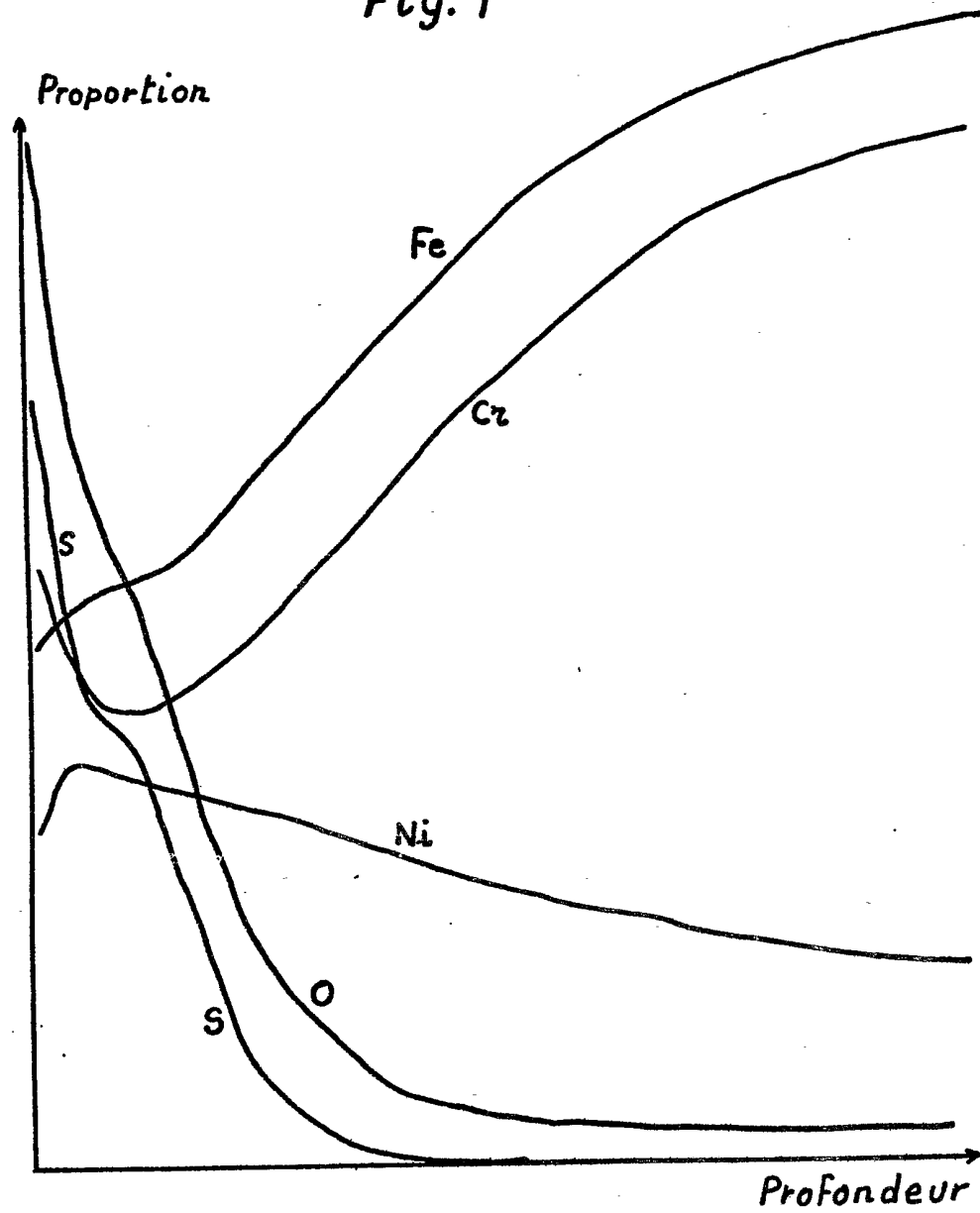
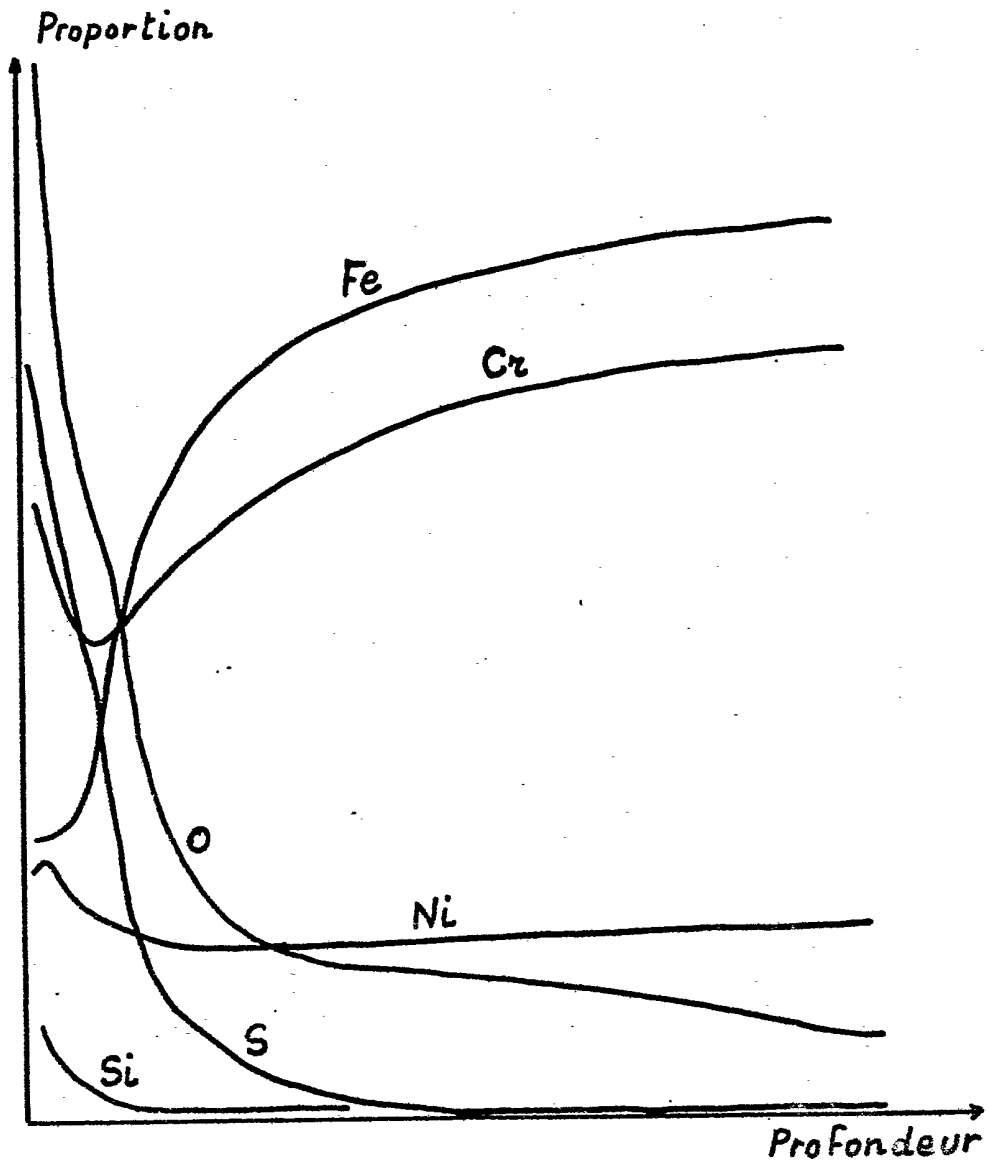


Fig. 2



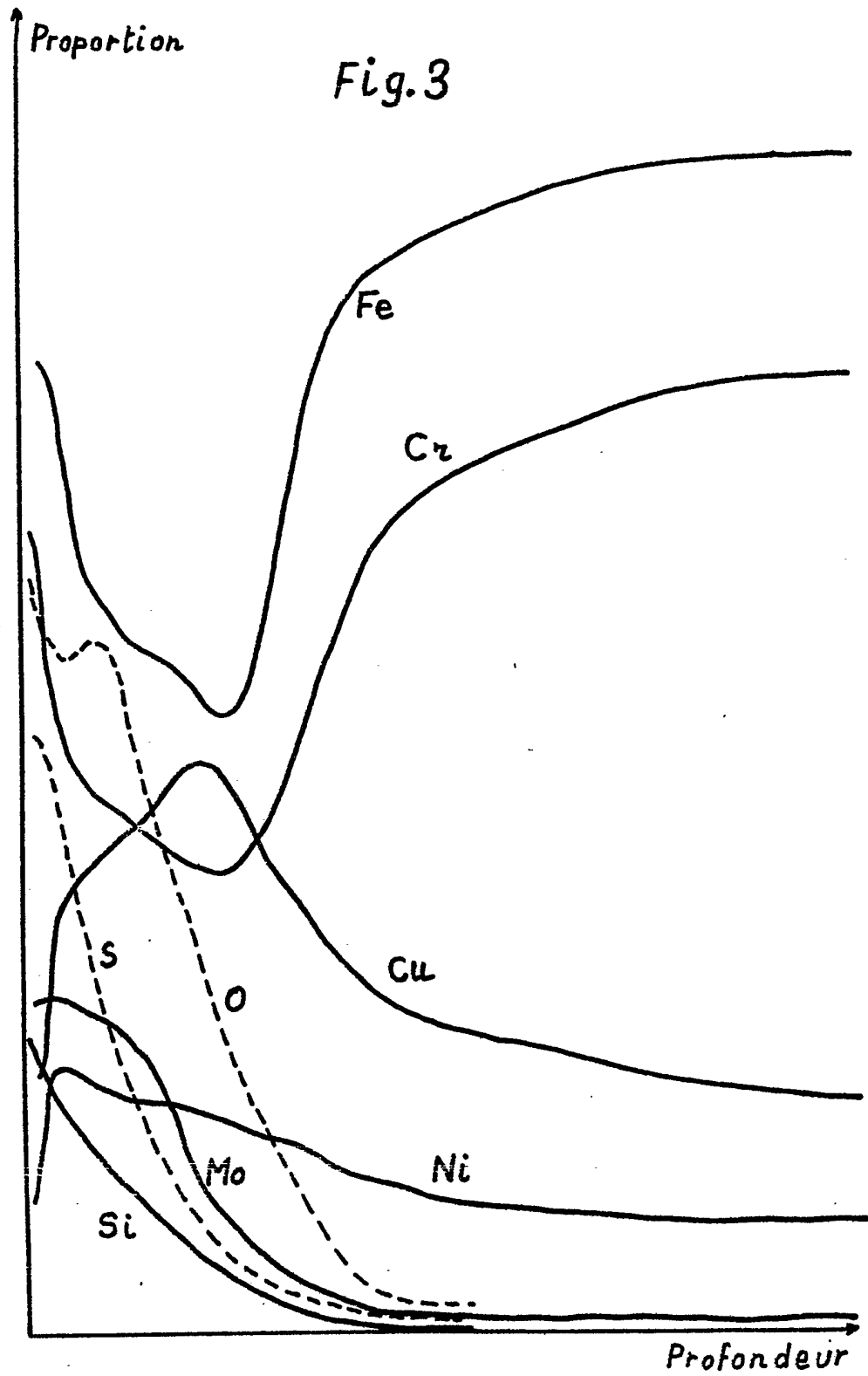


Fig. 4

