

Erzeugung spektral selektiver Schicht

Ing. Vladislava Ostrá

Vedoucí práce: doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.

Abstrakt

Práce se zabývá vybarvováním (elektrolytickým, adsorpčním) konverzní vrstvy anodické oxidace jako jedné z možností technologie spektrálně selektivní vrstvy. V experimentální části byla měřena barva a korozivzdornost (stálobarevnost) připravených vzorků. Výsledky získané jednotlivými zkouškami byly vyhodnoceny v kontextu s parametry technologie přípravy vzorků. Barva adsorpčně vybarvených vzorků byla nejbližší k absolutně černému tělesu v souřadnicích CIE $L^*a^*b^*$. Korozní odolnost byla nejlepší u elektrolyticky vybarvených vzorků.

Klíčová slova

anodická oxidace – vybarvování – spektrálně selektivní vrstva – barva – korozní odolnost

Abstrakt

Diese Arbeit beschäftigt sich mit gefärbten (elektrolytisch, adsorptiv) anodisch oxidierten Schichten. Die vorbereiteten Proben wurden durch Schichtuntersuchungen charakterisiert und beurteilt, insbesondere durch optischer Beurteilung und Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit. Die Versuchsergebnisse wurden im Zusammenhang mit Erzeugungsparameter präsentiert und ausgewertet. Farbe der adsorptiv gefärbten Proben liegt im CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraum nahe den Koordinaten des absolut schwarzen Körpers. Elektrolytisch gefärbten Proben erreichen besserer Korrosionsbeständigkeit.

Stichwörter

anodische Oxidation – Einfärben – spektral selektive Schicht – Farbigkeit - Lichtechtheit

1 Einführung

Im Zusammenhang mit erneuerbaren Energiequellen nimmt auch die Forschung im Gebiet der Solar-Kollektoren stark zu. Es handelt sich um aktive solar Systeme, die zur Umwandlung der Sonnenstrahlung in nutzbare Energie in Form von Wärme dienen. Der für die fothermische Umwandlung wichtigste Bestandteil eines Kollektors ist der Absorber. Solarabsorber besteht aus Aluminium- oder Kupferblech und aus Kupferrohr.

Die Leistungsfähigkeit des Absorbers wird durch spektral selektive Schicht (SSS) verbessert.

Die allgemeinen Anforderungen an SSS sind:

- maximale Strahlenabsorption der Wellenlänge 0,29 – 2,5 μm , geforderte Absorption $\alpha > 0,92$ [4]
- minimale Strahlenemission von der Wellenlänge der Infrarotstrahlung ($> 2,5 \mu\text{m}$), geforderte Emission $\varepsilon < 0,15$ [4]
- Lebensdauer, bzw. Stabilität der optischen Eigenschaften – die Mindestlebensdauer ist 25 Jahren, dazu dürfen die optischen Eigenschaften nicht auf 95 % des Anfangszustands sinken. [7]
- geringe Herstellungs- und Serviskosten
- Umweltfreundlichkeit

2 Technologie der spektral selektiven Schicht

Es stehen mehrere Technologien für SSS-Erzeugung zur Verfügung:

- elektrolytisches Beschichten
- chemisches Beschichten
- PVD (Physical Vapour Deposition)
- Konversionsschicht-Technologie
- organische Anstrichfarbe

Die vorliegende Arbeit richtet auf Konversionsschicht-Technologie (anodische Oxidation) auf Aluminiummaterial.

Die Konversionsschicht (Oxidschicht) wird meistens im Bad auf Grund der Schwefel- oder Phosphorsäure hergestellt (siehe Tabelle 1). Konversionsschichten erwiesen aber keine spektral selektiven Eigenschaften, diese erreicht man erst nach dem Schichtfärben. Das Färben wird überwiegend als elektrolytisches durchgeführt.

Tabelle 1 Arbeitsbedingungen der Konversionsschicht-Technologie und die erreichbaren Eigenschaften der gefärbten Oxidschicht.

Parameter / Eigenschaften		H ₂ SO ₄ [10, 11, 13, 14, 18-20]	H ₃ PO ₄ [1, 4, 8, 17, 16]
Stromdichte	[Adm ⁻²]	1,5 – 5,0	0,8 – 3,0
Spannung	[V]	12 - 20	5 - 25
Schichtdicke	[µm]	10 – 25	0,35 – 0,98
Färbelösung		NiSO ₄ , FeSO ₄ , CuSO ₄ , SnSO ₄ , (NH ₄) ₂ S, Co(CH ₃ COO) ₂ ,	NiSO ₄
Absorption	[1]	0,65 – 0,85	0,91 – 0,97
Emission	[1]	0,30 – 0,40	0,11 – 0,23

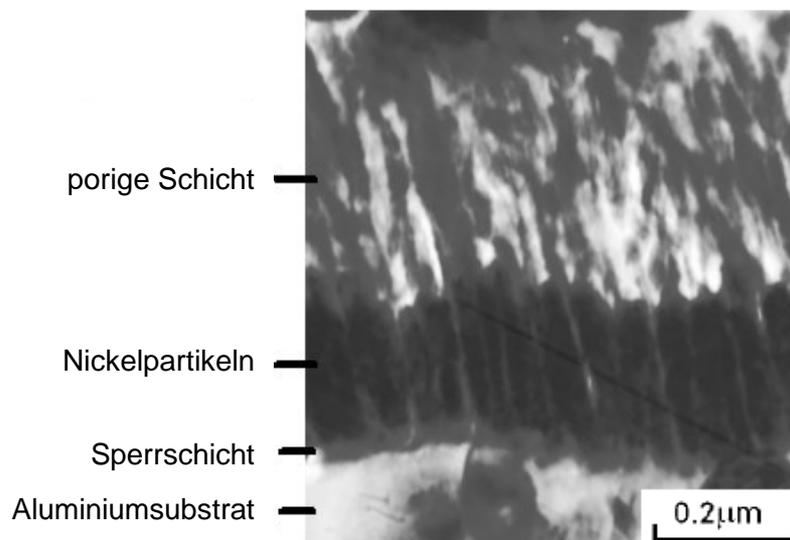


Bild 1 Querschnitt der mittels Nickelbad gefärbten oxidischen Schicht [8].

3 Voraussetzungen und Hypothesen der Arbeit

▪ Probenausssehen

Unterschiedliche Farbigekeit der elektrolytisch gefärbten Proben in Abhängigkeit von Anodisierzeit und Nickelbad-Temperatur.

- Dunklere Farbtönung der adsorptiv gefärbten Proben als der elektrolytisch gefärbten.
- **Lichteinheit (nach ČSN EN ISO 11341).**
Bessere Lichteinheit der elektrolytisch gefärbten Proben als der adsorptiv gefärbten.

4 Experimentelle Untersuchungen

Es wurden insgesamt 11 Proben in Laborbedingungen vorbereitet und untersucht: 10 Stück wurden beschichtet und gefärbt (8 elektrolytisch, 2 adsorptiv), 1 Stück blieb unbeschichtet. Die Proben wurden aus stranggepresstem Aluminium AA 6060 (AlMgSi nach ČSN EN ISO 573 – 3 [5]) geschnitten. Probenabmessung beträgt 50 x 80 mm.

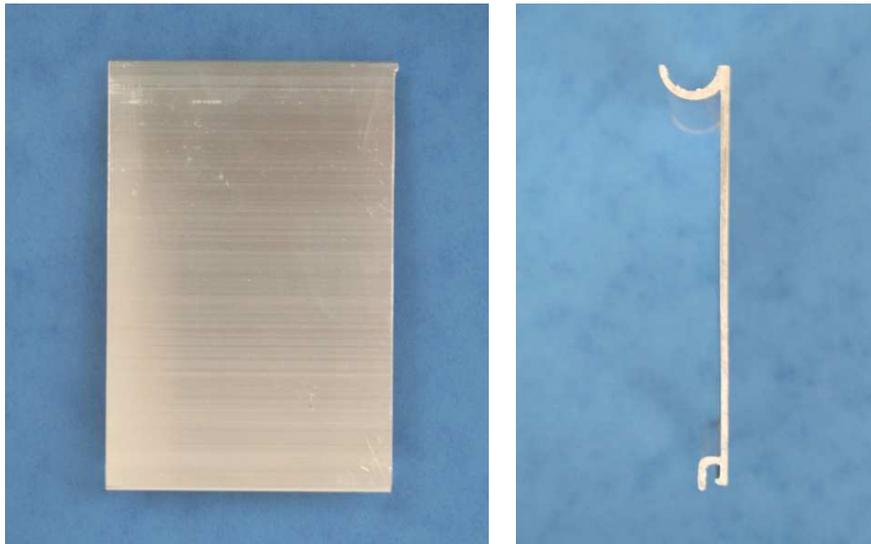


Bild 2 In experimentellem Teil verwendetes Aluminium-Profil AA 6060.

4.1 Anodisierverfahren

Anodisieren wurde im Schwefelsäure-Bad mit Anodisierzeit als variablem Parameter durchgeführt.

Tabelle 2 Arbeitsbedingungen des Anodisierverfahrens.

PROZESS	BAD	TEMPERATUR [°C]	STROM-DICHTE [A·dm ⁻²]	ANODISIER-ZEIT [min]	PROBE-ANZAHL
Entfettung	Rogal 19	55 ± 2	-	10	10
Beizen	Rogal 18	55 ± 1	-	5	10
Aufhellen	Rogal 32	20 ± 1	-	4	10
Anodisieren	Rogal 5	21 ± 1	1,5	20	2
				30	4
				40	4
Sealing	Demi-Wasser	95 ± 2	-	5	10

4.2 Einfärben

Zwischen Anodisieren und Sealing wurden die Proben gefärbt. Dazu wurden zwei Verfahrensvarianten benutzt:

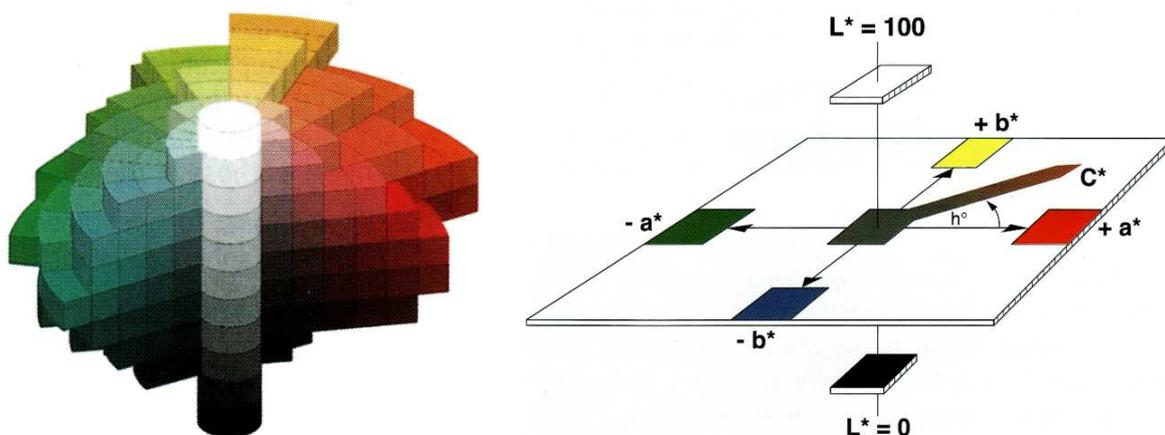
- **Elektrolytisches Färben (Zweistufenverfahren)**
Erzeugten Oxidschichten wurden in zweiter elektrochemischen Verfahrensstufe mit Wechselstrom in nickelsalzhaltigen Elektrolyten gefärbt.
Arbeitsbedingungen: Stromdichte $0,7 \text{ A/dm}^2$, Spannung 24 V, Färbezeit 10 Minuten.
- **Adsorptiv Färben (Tauchfärbung)**
Zum adsorptiven Färben wurde Farbe Sanodal Deep Black MLW benutzt.
Arbeitsbedingungen: Farbstoffkonzentration 10 g/l, pH-Wert 4,5, Temperatur $60 \text{ }^\circ\text{C}$, Färbezeit 10 Minuten.

Table 3 Übersicht der im experimentellen Teil vorbereiteten Proben

PROBEN	ANODISIERZEIT [min]	ELEKTROLYTISCHES FÄRBEN			ADSORPTIVES FÄRBEN
		Ni-Bad-Temperatur [$^\circ\text{C}$]			Färbezeit [min]
ELEKTROLYTISCH GEFÄRBT	20	21	36	x	x
	30	21	37	48	x
	40	21	33	48	x
ADSORPTIV GEFÄRBT	30	x	x	x	30
	40	x	x	x	30

4.3 Untersuchung und Beurteilung von Proben

- **Farbigkeit (Farbe)**
Wurde im CIE-Normvalenzsystem $L^*a^*b^*$ -Farbraum beurteilt. Die L^* -Achse beschreibt die Helligkeit der Farbe mit Werten von 0 bis 100. Die a^* -Achse beschreibt den Grün- oder Rotanteil einer Farbe und die b^* -Achse beschreibt den Blau- oder Gelbanteil einer Farbe. Ein absolut schwarzer Körper ist im $L^*a^*b^*$ -Farbraum mit Koordinaten $0^*0^*0^*$ definiert.



*Bild 5 Graphische Darstellung des CIE $L^*a^*b^*$ -Farbraum [2, 3].*

Zur Farbeuntersuchung wurde Spektrofotometer Spectromatch Gloss 45/0 von Firma Sheen Instruments benutzt (Messbereich 400 – 700 nm, Geometrie 45/0°). Dieser Spektrofotometer erfüllt ISO 7724 (Lacke und Anstrichstoffe; Farbmessung) [9].

▪ **Lichtechtheit (nach ČSN EN ISO 11341)**

Farbe- und Helligkeitsänderungen wurden nach Beanspruchung von Xenonbogenstrahlung ausgewertet. Die Prüfung wurde nach ČSN EN ISO 11341 (Beschichtungsstoffe - Künstliches Bewittern und künstliches Bestrahlen - Beanspruchung durch gefilterte Xenonbogenstrahlung) durchgeführt. [6]

Benutztes Prüfungsgerät war Suntest CPS+ von Firma Atlas Material Testing Solutions LLC (Xenonlampe, Temperatur des „schwarzen Standards“ 35 – 100 °C, Strahlenintensität bis 765 W·m⁻², Expositionszeit [Stunden] oder Strahlendosis [kJ·m⁻²]). [15]

Versuchsbedingungen: kontinuierliche Bestrahlung, Strahlenintervall 280 – 750 nm, Intensität 765 W·m⁻², Temperatur des „schwarzen Standards“ 55 °C.

Es wurde die Farbigkeit im L*a*b*-Farbraum gemessen. Dazu wurde Spektrofotometer SP 60 von Firma X-Rite (Messbereich 400 – 700 nm, Geometrie d/8°) benutzt [12].

Die Farbigkeit wurde am Anfang (Strahlendosis 0 kJ·m⁻²), nach 70,5 Stunden (Strahlendosis 190 350 kJ·m⁻²) und am Ende nach 240 Stunden (Strahlendosis 648 000 kJ·m⁻²) gemessen. Auf jedem Probe wurden 3 Messungen im L*a*b*-Farbraum gemessen, aus denen arithmetisches Mittel gerechnet wurde. Zum Schluss wurde die Farbigkeit ΔE* nach Gleichung (1) ausgewertet [3].

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

- ΔE* – Farbeänderung, [1]
- ΔL* – Helligkeitsänderung, [1]
- Δa* – Änderung in Achse rot - grün, [1]
- Δb* – Änderung in Achse gelb - blau, [1]

5 Versuchsergebnisse

▪ **Farbigkeit (Farbe)**

*Tabelle 4 Gemessene Koordinaten im L*a*b*-Farbraum und entsprechende Werte der Farbigkeit E* im Zusammenhang mit Herstellungsparameter der Proben.*

PROBEN	ANODISIERZEIT [min.]	Ni-BAD-TEMPERATUR [°C]	CIE-SYSTEM (Koordinaten)			FARBIGKEIT E* [1]
			L*	a*	b*	
SUBSTRAT	0	-	47,61	0,53	7,21	48,16
ELEKTROLYTISCH GEFÄRBT	20	21	44,88	4,32	12,37	46,75
		36	37,48	4,71	12,80	39,88
	30	21	17,38	0,64	0,99	17,42
		37	16,35	0,32	0,53	16,36
		48	22,53	2,57	4,56	23,13
	40	21	22,16	1,93	3,29	22,49
		33	16,37	0,54	0,49	16,39
48	16,45	1,65	2,17	16,67		
ADSORPTIV GEFÄRBT	30	-	18,20	0,84	1,01	18,25
	40	-	8,38	0,79	2,31	8,73

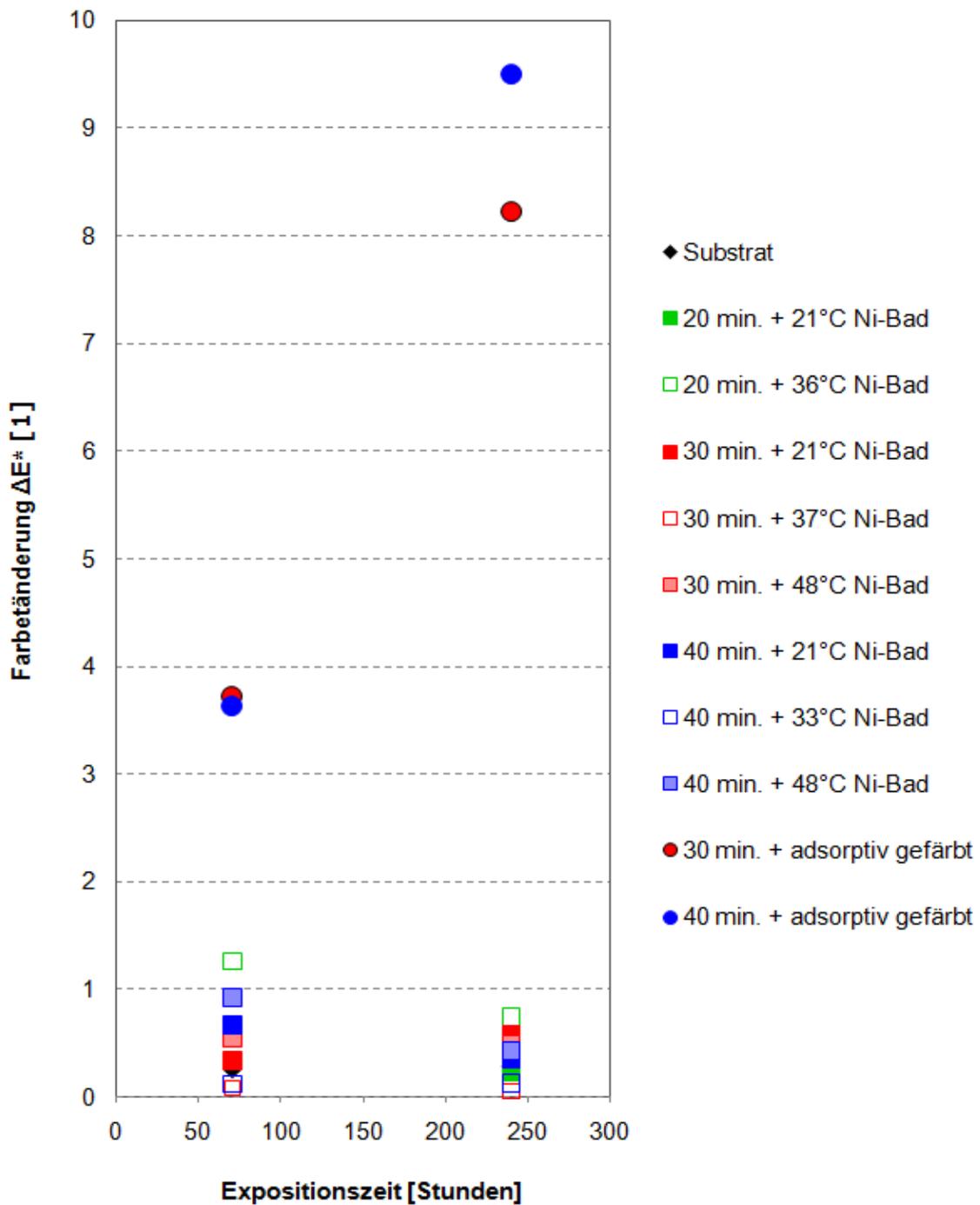
▪ **Lichtechtheit**

Table 5 Arithmetische Mittelwerte der Koordinaten $L^*a^*b^*$ im CIE-System am Anfang, nach 70,5 Stunden a nach 240 Stunden Exposition im Zusammenhang mit Herstellungsparameter der Proben.

PROBEN	ANODISIER-ZEIT [min.]	Ni-BAD TEMPERATUR [°C]	CIE - SYSTEM (Koordinaten nach Exposition)								
			0 St.			70,5 St.			240 St.		
			L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
SUBSTRAT	0	-	94,25	-0,06	1,31	94,11	-0,10	1,09	94,52	-0,11	1,32
ELEKTROLYTISCH GEFÄRBT	20	21	44,35	5,11	14,36	43,46	5,30	14,62	44,57	5,10	14,37
		36	57,84	4,87	14,50	59,04	4,90	14,87	58,55	4,86	14,71
	30	21	24,19	0,85	1,62	23,87	0,82	1,54	23,62	0,79	1,54
		37	26,29	0,36	1,18	26,34	0,34	1,12	26,31	0,34	1,14
		48	28,28	1,77	2,35	28,70	1,97	2,64	28,52	2,02	2,69
	40	21	26,22	2,06	3,78	26,56	2,29	4,30	26,36	2,19	4,08
		33	26,58	0,44	0,68	26,67	0,49	0,75	26,71	0,46	0,68
		48	29,37	2,37	4,70	30,17	2,55	5,14	29,73	2,50	4,91
	ADSORPTIV GEFÄRBT	30	-	21,66	0,87	1,15	25,11	1,56	2,38	29,30	2,21
40		-	11,17	0,23	-3,17	14,67	1,20	-3,05	20,56	1,62	-3,32

Table 6 Farbeänderungen ΔE^* nach 70,5 Stunden und nach 240 Stunden Exposition (auf Anfangswert der Farbigkeit bezogen) im Zusammenhang mit Herstellungsparameter der Proben.

PROBEN	ANODISIER-ZEIT [min.]	Ni-BAD-TEMPERATUR [°C]	FARBEÄNDERUNG ΔE^* [1] nach Exposition	
			70,5 St.	240 St.
SUBSTRAT	0	-	0,254	0,280
ELEKTROLYTISCH GEFÄRBT	20	21	0,943	0,224
		36	1,262	0,740
	30	21	0,338	0,586
		37	0,084	0,049
		48	0,548	0,484
	40	21	0,666	0,357
		33	0,118	0,131
		48	0,923	0,426
	ADSORPTIV GEFÄRBT	30	-	3,722
40		-	3,633	9,497



Graf 1 Graphische Darstellung der Farbeänderung ΔE^* nach 70,5 Stunden und nach 240 Stunden Exposition (auf Anfangswert der Farbigkeit bezogen) im Zusammenhang mit Herstellungsparameter (Anodisierzeit, Einfärbeprozess) der Probe.

6 Diskussion

▪ Farbigkeit (Farbe)

Als der hellste Probe wurde der Substrat ($E^* = 48,16$) ausgewertet. Der 40 Minuten anodisierte und nachfolgend adsorptiv gefärbte Probe wurde als der dunkelste ausgewertet ($E^* = 8,73$). (siehe Tabelle 4)

Proben, die 20 Minuten anodisiert und nachfolgend elektrolytisch gefärbt wurden, wiesen hellere Farbtöne als die anderen Proben. Es wurde von geringer Oxidschichtdicke (im Vergleich zu den 30 und 40 Minuten anodisierten Proben) verursacht. Bei niedrigerer Schichtdicke könnte nur begrenzte Nickelmenge in die Schicht eingelagert sein, deshalb wird das Farbton heller. Adsorptiv gefärbten Proben erwiesen dunklere Farben, wegen anderen Prinzips des Pigmentsaufgenommens. Beim adsorptiven Färben wird das organische Pigment in oberer Partie eingelagert, andererseits beim elektrolytischen wird die Nickelpartikel in tiefere Partie der Oxidschicht eingelagert.

▪ Lichtechtheit

Es wurden Farbeänderungen ΔE^* mittels $L^*a^*b^*$ Änderungen gerechnet (siehe Tabelle 5 und 6). Die nach 70,5 und 240 Stunden gerechnete Farbeänderungen ΔE^* wurden in graphischer Form dargestellt (siehe Graf 1).

Die geringsten Änderungen wurden bei dem 30 Minuten anodisierten und nachfolgend elektrolytisch (im 37 °C Nickel-Bad) gefärbten Probe gemessen. Die höchsten Farbeänderungen ΔE^* entstanden bei den adsorptiv gefärbten Proben.

Die größeren Farbeänderungen der adsorptiv gefärbten Proben wurden von schneller Degradation organischen Bestandteilen der adsorptiven Farbstoffe verursacht.

7 Zusammenfassung

Die durchgeführten Versuche haben keinen Einfluss von längerer (30 Minuten und mehr) Anodisierzeit und von Nickel-Bad-Temperatur auf erreichte Probefarbigkeit ergeben.

Die adsorptiv gefärbten Proben wiesen $L^*a^*b^*$ -Farbraum nähere Koordinaten zum absolut schwarzen Körper als die elektrolytisch gefärbten.

Elektrolytisch gefärbte Proben erreichen bessere Korrosionsbeständigkeit (Lichtechtheit) als die adsorptiv gefärbten.

Formel-Verzeichnis

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Kobaltazetat
CuSO_4	Kupfersulfat
H_2SO_4	Schwefelsäure
H_3PO_4	Phosphorsäure
FeSO_4	Eisensulfat
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Ammoniumsulfid
NiSO_4	Nickelsulfat
SnSO_4	Zinnsulfat

Quellenverzeichnis

1. Arurault, L., Salmi, J., Bes, R. S. Comparison of AC voltage and periodic-reverse current nickel pigmented anodized aluminium as solar selective absorber. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2004; 82; p. 9.
2. BAS Roudnice s.r.o. [online]. 2008. Erreichbar von: http://www.bas.cz/x-rite/xrite_sp60.php.
3. BYK Gardner. [online]. 2008. dostupný z: <http://www.byk.com/instruments/>.
4. Carlsson, Bo. Suitability analysis of selective solar absorber surfaces based on a total cost accounting approach. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2007; 91; p. 12.
5. ČSN EN 573 - 3. Hliník a slitiny hliníku - Chemické složení a druhy tvářených výrobků. - Část 3: Chemické složení a druhy výrobků. Praha: Český normalizační institut; 2009.
6. ČSN EN ISO 11341. Umělé stárnutí a expozice umělému záření - Expozice filtrovanému záření xenonové obloukové výbojky. Praha: Český normalizační institut; 2005.
7. Kunič, R., Koželj, M., Orel, B., Šurca Vuk, A., Vilčnik, A., Slemenik Perše, L., Merlini, D., Brunold, S. Adhesion and thermal stability of thickness insensitive spectrally selective (TISS) polyurethane-based paint coatings on copper substrates. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2009; 93; p. 11.
8. Li, L. AC anodization of aluminum, electrodeposition of nickel and optical property examination. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2000; 64; p. 11.
9. Proinex Instruments [online]. 2007. Erreichbar von: <http://www.proinexinstruments.com/pristroje/barevnost---spektrofotometry-e255/spektrofotometr-spectomatch-gloss-i516>.
10. Shaffei, M.F., Abd El-Rehim, S.S., Shaaban, N.A., Huisen, H.S. Electrolytic coloring of anodic aluminum for selective solar absorbing films: use of additives promoting color depth and rate. *Renewable Energy*. 2001; 23; p. 7.
11. Sharma, A.K., Bhojraj, H., Kaila, V.K., Narayanamurthy, H. Anodizing and Inorganic Black Coloring of Aluminum Alloys for Space Applications. *Metal Finishing*. 1997; p. 5.
12. Sheen Instruments. [online]. 2008. Erreichbar von: <http://www.sheeninstruments.com/products/colour/spectromatch-gloss.htm>.
13. Shih, Hsing-Hsiang, Huang, Yu-Chieh. Study on the black electrolytic coloring of anodized aluminum in cupric sulfate. *Journal of materials processing technology*. 2008; 208; p. 5.
14. Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, Th., Kallithrakas-Kontos, N., Yar-Ming Wang, Kuo, H., Kia, S. Effect of alloy types on the electrolytic coloring process of aluminum. *Surface & Coatings Technology*. 2006; 200; p. 11.
15. Valeš, M. *Stálobarevnost konverzních, zejména chromátových a pasivačních povrchových úprav, při působení vnějších vlivů atmosféry, zvláště slunečního záření*. Fakulta strojní: ČVUT v Praze; 2007. p. 89.
16. Wazwaz, A., Bes, R., Abed-Rabbo, A., Mastai, Y. Characterization and degradation testing of nickel pigmented anodic alumina solar selective absorber films produced by alternate and reverse periodic plating technique. *International Journal of Inorganic Materials*. 2003; 2003; p. 8.
17. Wazwaz, A., Salmi, J., Hallak, H., Bes, R. Solar thermal performance of a nickel-pigmented aluminium oxide selective absorber. *Renewable Energy*. 2002; 27; p. 16.
18. Yongqing, Su. Electrolytic Coloring of Aluminum in Ferrous Sulfate Solution. *Metal Finishing*. 2000; p. 2.
19. Zemanová, M., Chovancová, M., Krivošík, P. Nickel electrolytic colouring of anodic alumina for selective solar absorbing films. *Renewable Energy*. 2008; p. 8.
20. Zemanová, M., Chovancová, M., Krivošík, P. A new approach to nickel electrolytic colouring of anodised aluminium. *Chemical Papers*. 2009; 61; p. 9.