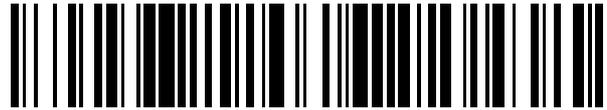


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 745**

51 Int. Cl.:

**F24J 2/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2010 E 10778620 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.05.2014 EP 2499439**

54 Título: **Sistema multicapa ópticamente activo para absorción solar**

30 Prioridad:

**11.11.2009 DE 202009015334 U**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**19.09.2014**

73 Titular/es:

**ALMECO GMBH (100.0%)  
Claude-Breda-Strasse 3  
06406 Bernburg, DE**

72 Inventor/es:

**DASBACH, REINHARD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 496 745 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Sistema multicapa ópticamente activo para absorción solar

5 La presente invención se refiere a un material compuesto con un soporte que en muchos casos se compone de aluminio o de una aleación de aluminio. En una primera forma de realización, el soporte está provisto, al menos en un lado, de un sistema multicapa ópticamente activo de al menos cinco capas. En una forma de realización particular, el soporte está provisto adicionalmente, en el lado posterior, de una capa ópticamente activa que influye específicamente en la reflexión del material de soporte no revestido de tal modo que la unión de tuberías de caloportador con el láser al material compuesto resulta más eficaz y económico. Además, los parámetros ópticos de esta capa ópticamente activa están seleccionados de tal manera que la misma reduce de manera insignificante la elevada reflexión del material de soporte metálico en el infrarrojo y, por tanto, mantiene bajas las pérdidas de radiación térmica al emplearse en un colector solar. Por consiguiente, se mejora la eficacia de la transferencia de calor a un medio térmico. El material compuesto es apropiado, particularmente, para el empleo en colectores solares térmicos.

15 En los colectores solares térmicos existe el objetivo de absorber la radiación solar incidente (300 - 2500 nm) lo mejor posible y transformarla en calor. Para minimizar las pérdidas por radiación de infrarrojos, la reflexión de un material empleado allí de acuerdo con la ley de Kirchhoff de la radiación y la condición de la conservación de energía en el intervalo de longitud de onda entre 2,5  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  debe ser lo más elevada posible. Esto se aplica tanto al lado del absorbedor expuesto a la radiación solar como al lado posterior. Por eso, para el uso en un colector solar, también es importante emplear un material que cumpla la exigencia de una elevada reflexión en el intervalo de longitud de onda de 2,5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$  en ambos lados del material empleado.

20 Los materiales para colectores solares también se denominan absorbedores solares selectivos. Un material compuesto que presenta estas propiedades ópticas es conocido por el nombre TiNOX y se describe en el documento WO 95/17533. En el caso del material TiNOX se trata de un llamado tándem de reflector-absorbedor (véase por ejemplo "Solar Energy, "the state of the art" de Jeffrey Gordon, 2001 ISES). En este caso, las propiedades ópticas descritas anteriormente se consiguen aplicando sobre una superficie muy reflectante en el intervalo de longitud de onda entre 2,5  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente, sobre un metal tal como Cu, Al, Mo, Au, Ag, Ta, Ni, Va, Fe o sus aleaciones, una capa de absorbedor que absorba la radiación solar de la forma más eficaz posible, pero que, en el intervalo de la radiación de infrarrojos, sea transparente en su mayor parte. Así se consigue la elevada reflexión en el infrarrojo mediante la superficie muy reflectante situada debajo.

25 En el material compuesto TiNOX se usa como superficie muy reflectante (1) preferentemente un material de soporte metálico de Cu o Al que presenta la reflexión elevada deseada en el intervalo de longitud de onda de 2,5 - 50  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, en la patente descrita anteriormente, también se indica la posibilidad de que la superficie muy reflectante puede fabricarse mediante el revestimiento de un material de soporte discrecional (no activo ópticamente) con uno de los metales anteriormente mencionados. Por consiguiente, el propio material de soporte o el revestimiento metálico muy reflectante aplicado sobre el material de soporte forma parte del sistema multicapa óptico.

30 La primera capa (2) aplicada sobre la superficie muy reflectante (capa de espejo), la llamada capa de absorbedor, en el caso de TiNOX se compone preferentemente de  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  (con  $x, y = 0,1 - 1,7$ ). La capa superior (3) es una llamada capa de supresión de reflejos o antirreflectante. Esta capa se compone de un óxido de metal, preferentemente de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Sirve para minimizar la reflexión de la radiación solar en la superficie del material compuesto y, por consiguiente, elevar aún más la absorción de la radiación solar en el material compuesto.

35 En la bibliografía se describe una multiplicidad de otros absorbedores selectivos que se basan en el principio del tándem de reflector-absorbedor. A este respecto, en la mayoría de casos, la capa de absorbedor se compone de un compuesto de metal subestequiométrico o de llamados cermets, en los que las partículas de metal están distribuidas en una matriz dieléctrica. Como capa absorbente de la luz en el lado dirigido hacia el sol, hoy se propone, además del oxinitruro de titanio en un soporte de cobre, mencionado anteriormente, a menudo, óxido de cromo ( $\text{CrO}_x$  con una cantidad de oxígeno subestequiométrica con respecto a  $\text{Cr(III)}$ ) o un "cermet" de partículas de cromo en óxido de cromo (III) estequiométrico, véase por ejemplo C. E. Kennedy, Review of Mid-to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials, NREL (National Renewable Energy Laboratory), Technical Report julio 2002, así como la bibliografía citada en el mismo de O. A. Panchenko y col. en Probl. At. Sci. Technol. Ser.: Plasma Phys., 132, (1999) 253 y en Int Conf. Coat. Glass, High-Perform. Coat. Transparent Syst. Large-Area High-Vol. Appl., Pulker H. K. y col., Elsevier Science, Ámsterdam, 1999, pág. 287. También se ha hablado de las capas graduadas en el estado de la técnica, véase por ejemplo C. Nunes y col., Thin solid films 442 (2003) 173-178. W. Graf y col. propusieron en Journal of Non-Crystalline Solids 218 (1997) 380-387 una mezcla graduada de óxido de cromo y nitruro de cromo que también se bombardeó en forma de un cermet directamente sobre una base de cobre. Esta mezcla se desarrolló porque se dice que las capas de óxido de cromo graduadas apenas son realizables. Concretamente se dice que había marcadas transiciones de estabilidad entre el cromo metálico y el óxido de cromo, de manera que incluso pequeños cambios de las condiciones de preparación provocaban la deposición de metal en lugar de óxido de metal y viceversa. Se dice que la adición de nitrógeno a la atmósfera de oxígeno podría remediarlo, porque existe un intervalo amplio de distinta estequiometría para los nitruros. Sin embargo, en esta publicación se habla entonces de

un "cermet con una pequeña parte de CrN en  $Cr_xO_y$ " sin indicación de una graduación. Este se dice que es suficientemente resistente a la humedad y la temperatura, los factores ambientales más importantes para la durabilidad de los colectores de energía solar térmica. El procedimiento de ensayo convencional para averiguar la durabilidad de un absorbedor solar selectivo se describe en M. Köhl, M. Heck, S. Brunold, U. Frei, B. Carlsson, K. Möller; "Advanced procedure for the assessment of the lifetime of solar absorber coatings"; Solar Energy Materials & Solar Cells 84 (2004) 275-289.

En el documento DE 10 2006 056536B3 se describe otro material compuesto.

No obstante, las capas subestequiométricas tienen la desventaja de que, durante el funcionamiento en un colector solar, pueden calentarse hasta a 230 °C y después los átomos de metal no saturados reaccionan con el oxígeno atmosférico y, por consiguiente, las capas se vuelven más oxidicas con el tiempo (véase por ejemplo: Holloway, P. H.; Shanker, K.; Pettit, R. B.; Sowell, R. R.: "Oxidation of electrodeposited black chrome selective solar absorber films"; Thin Solid Films, Vol. 72, págs. 121-128, 1980). A este respecto, la capacidad de absorción disminuye. Además, comienza un proceso de difusión de los átomos de metal de la capa de espejo a la capa de absorbedor (véase por ejemplo: Holloway, P. H.; Shanker, K.; Alexander, G. A.; de Sedas, L.: Oxidation and diffusion in black chrome selective solar absorber coatings, Thin Solid Films, Vol. 177, págs. 95-105, 1989). También se observa una oxidación de la capa de espejo. Además, los procesos de difusión dentro de la capa de absorbedor pueden provocar la descomposición del gradiente (véase por ejemplo: Christina Hildebrandt; "Hochtemperaturstabile Absorberschichten für linear konzentrierende solarthermische Kraftwerke" Dissertation 2009, Universidad de Stuttgart). Durante una vida útil media del colector solar de más de 20 años, estos procesos provocan un cambio (empeoramiento) de las propiedades ópticas del material compuesto.

Además, para el funcionamiento de un colector solar es importante ceder el calor generado de manera eficaz a un medio caloportador. Para ello es habitual fijar en el lado posterior del material tuberías metálicas (principalmente, de cobre, acero inoxidable o aluminio) con procedimientos de unión adecuados. Entonces se bombea a través de las tuberías un medio caloportador adecuado (principalmente, una mezcla de agua/glicol o un aceite térmico) que transporta el calor al lugar de toma deseado. A este respecto, es importante alcanzar la mejor conducción térmica posible entre el material y la tubería. Para unir absorbedores de aluminio a tuberías, la soldadura por láser (véase "Laserlicht trifft Sonnenlicht" del Dr. Ulrich Dürr, Mikroproduktion 3/2006, Carl Hanser Verlag München, pág. 28) ha demostrado ser particularmente adecuada. En la mayoría de casos, para ello se emplean láseres de impulsos de Nd-YAG con una longitud de onda de láser de 1064 nm. Debido a la elevada reflexión de una superficie de aluminio no tratada en este intervalo de longitud de onda, se refleja más del 95 % de la energía de radiación disponible. Por consiguiente, hay muy poca energía disponible para el procedimiento de soldadura. Mediante el uso de un ángulo de radiación incidente  $\beta$  plano del rayo láser entre 10° - 20°, la reflexión con 1064 nm puede reducirse a un mínimo del 90 %, véase la Figura 2, que muestra las condiciones de radiación incidente al emplear un láser para soldar el material compuesto con tuberías. En la Figura 2 está dibujado el espectro de reflexión de una superficie de aluminio no tratada bajo un ángulo de radiación incidente perpendicular y un ángulo de radiación incidente de 10°. No puede realizarse otra reducción del ángulo de radiación incidente por motivos de la técnica de producción, ya que el rayo láser se ve obstaculizado por las tuberías adyacentes, que habitualmente tienen una distancia de 120 mm como máximo. Por consiguiente, es necesario emplear láseres muy potentes. Además, solo se puede trabajar con una frecuencia de impulsos baja, lo cual provoca una productividad más baja o una densidad de puntos baja. Una densidad de puntos baja provoca una conducción térmica más baja entre la placa de absorbedor y la tubería, lo cual, en el caso de un colector solar, reduce su eficacia en cualquier caso.

Para superar las dificultades anteriores, la presente invención facilita una solución que puede realizarse sola o en combinación con otra forma de realización.

El material de soporte del material compuesto de acuerdo con la invención se compone de aluminio o de una aleación de aluminio. Como base para el sistema de capas en el lado dirigido hacia el sol, también puede servir cobre o acero inoxidable en su lugar.

Con referencia a la Figura 1, a continuación se describe primero el sistema de capas del lado B del material compuesto, dirigido hacia el sol.

A este respecto, se trata de un sistema multicapa (9) ópticamente activo, el cual se compone de al menos 5 capas (3, 4, 5, 6, 7), siendo la capa superior (7) una capa dieléctrica y/u oxidica, preferentemente, con la composición indicada más adelante, que sirve como capa antirreflectante, y componiéndose la capa inferior (3) del sistema ópticamente activo de un metal o una aleación de metal con una reflexión integral en el intervalo de longitud de onda entre 2,5 y 50  $\mu\text{m}$  superior al 80 %, preferentemente, de Al, Cu, Cr, Au, Ag, Ta, Ni, Va, Pt, Fe, Ti y/o Mo y sus aleaciones. Son particularmente preferentes Al y Cu, pero también son preferentes Mo, Ni y Ag. Esta capa se denomina habitualmente capa de espejo. Entre la capa inferior (3) del sistema ópticamente activo y el material de soporte se puede añadir una capa intermedia (2) para aumentar la adherencia del sistema multicapa y/o contener una difusión de metal del material de soporte al sistema multicapa. A este respecto, puede tratarse, por ejemplo, de un barniz o una capa adherente que mejore la adherencia de la capa de metal sobre el sustrato metálico. Sin embargo, esta capa puede suprimirse si la unión de la capa (3) con el sustrato es suficiente. La capa central (5) es la verdadera capa de absorbedor del sistema; a este respecto, se trata de un compuesto de metal subestequiométrico del

5 oxígeno y/o del nitrógeno y/o del carbono de la composición  $Me_rAl_sN_xO_yC_z$ , siendo Me un metal del grupo IVb, por ejemplo Ti, o Cr, y describiendo los índices r y s la relación entre el metal y Al (para  $s+r = 2$ , s puede adoptar un valor discrecional entre 0 y 1,9), mientras que los índices x, y y z indican una relación no estequiométrica en los óxidos, nitruros y/o carburos con la condición de que la suma de  $x+y+z$  indique una subestequiometría de los aniones frente a los cationes. Entre la capa (5) y la capa (7) se encuentra una capa (6) metaloxídica (estequiométrica) saturada oxídicamente del aluminio o de un metal del IVb o Vb o VI. grupo secundario, por ejemplo  $Cr_2O_3$  o  $Al_2O_3$ , mientras que entre la capa (5) y la capa (3) se encuentra una capa (4) a base de nitruro y/o carburo de metal en cuyo caso se trata de un nitruro, carbonitruro o carburo de un metal del grupo IVb o Vb o VIb, por ejemplo CrN o TiC. La capa superior (7) del sistema multicapa ópticamente activo es una capa dieléctrica que presenta un índice de refracción entre 1,3 y 2,4, preferentemente entre 1,3 y 2,2, de forma particularmente preferente con la composición  $MeO_vN_w$ , indicando los índices v, w una relación estequiométrica o no estequiométrica en los óxidos y nitruros. A este respecto, como metal Me puede emplearse Si, Zn, Sn, Zr, Hf, Cr, Al, Y o Bi. Como alternativa, también pueden emplearse fluoruros.

15 Las dos capas que se encuentran por debajo o por encima de la capa (5) están previstas para su protección; contienen los procesos de envejecimiento descritos anteriormente. A este respecto, el nitruro o carburo de metal de la capa inferior (4) sirve como barrera para contener la difusión de átomos de metal de la capa de espejo (3), eventualmente, incluso del material de soporte (1). Además, sirve como capa de protección ante un ataque oxidativo de la capa de espejo. La capa (6) por encima de la capa (5) es una capa metaloxídica (estequiométrica) saturada oxídicamente que no puede seguir reaccionando con el oxígeno atmosférico bajo la influencia de la temperatura. Sirve como capa de protección ante un ataque oxidativo de la capa (5).

20 El sistema multicapa ópticamente activo de acuerdo con la invención absorbe más del 80 % de la radiación solar en condiciones de AM 1,5 y presenta una reflexión integral superior al 80 % en el intervalo de la radiación de infrarrojos entre 2,5  $\mu m$  y 50  $\mu m$ .

25 Así, el sistema multicapa (9) de acuerdo con la invención de al menos 5 capas es más resistente frente a la oxidación y más estable a temperatura que un sistema multicapa de 3 capas que cumpla los mismos requisitos ópticos.

En formas de realización preferidas, la capa de absorbedor 5 se compone de un carboxinitruro de aluminio y titanio, un oxinitruro de cromo, particularmente de la composición  $CrO_xN_y$  con  $x = 1,0-1,4$  e  $y = 0,02-0,4$ , o un carboxinitruro de cromo.

30 En la Figura 5 están representados los espectros de reflexión de dos formas de realización del sistema multicapa de acuerdo con la invención. En un caso, la capa de absorbedor (5) es un oxinitruro de cromo subestequiométrico de la fórmula  $CrO_xN_y$  con  $x = 1,2-1,3$  e  $y = 0,1-0,2$ , en otro caso, un carboxinitruro de aluminio y titanio de la fórmula  $Ti_rAl_sO_xN_yC_z$  con  $r = 1$ ,  $s = 1$ ,  $x = 1,2-1,4$ ,  $y = 0,02-0,1$  y  $z = 0,2-0,3$ , es decir, una composición también subestequiométrica.

35 El lado A posterior del sistema multicapa de acuerdo con la invención, apartado del sol, puede mantenerse no revestido; como alternativa, este lado también puede estar revestido.

40 En una configuración especial de la invención, además del sistema de capas del lado anterior (B) mencionado anteriormente, el lado posterior (A) también puede presentar una capa ópticamente activa. Esta reduce la reflexión del material de soporte no revestido al menos el 5 % con una longitud de onda  $\lambda$  específica en el intervalo de longitud de onda entre 200 nm y 10  $\mu m$ , preferentemente entre 200 y 2500 nm con una irradiación con un ángulo de incidencia específico, y reduce la reflexión integral del material de soporte no revestido en el intervalo de longitud de onda entre 2,5  $\mu m$  y 50  $\mu m$  no más del 20 %, preferentemente, no más del 10 % y, de forma particularmente preferente, no más del 5 %.

45 Mediante el lado posterior del material compuesto propuesto de acuerdo con la invención, se aumenta considerablemente la eficacia de la transmisión de calor al medio térmico que fluye por las tuberías. Esto se consigue reduciendo la reflexión de la superficie de aluminio mediante la capa ópticamente eficaz aplicada en el lado posterior, de modo que se pierde menos energía de radiación láser. En la **Figura 3** está dibujado el espectro de reflexión de una superficie de aluminio provista de una capa de  $Al_2O_3$  de 190 nm de grosor bajo un ángulo de radiación incidente  $\beta = 10^\circ$ . Se reconoce que, en este caso particularmente preferente, la reflexión para 1064 nm puede reducirse a menos del 82 %. Por consiguiente, pueden aumentarse la densidad de puntos o la productividad. Sin embargo, mediante las propiedades particulares de la capa ópticamente activa de la presente invención, la reflexión en el intervalo de la radiación térmica no se reduce o solo se reduce mínimamente, de modo que se evitan pérdidas de radiación térmica al emplearla en un colector solar.

55 Para reducir de la forma más eficiente posible la reflexión en la longitud de onda de láser usada, se selecciona el grosor de capa de la capa ópticamente activa de tal modo que se consigue una interferencia destructiva de los rayos reflectantes. La condición para ello es que se produzca una diferencia de fases de un múltiplo de número impar de  $\pi$  entre el rayo reflejado primero en la superficie de la capa ópticamente activa y los rayos que primero atraviesan la capa ópticamente activa y después vuelven a salir por la superficie de la capa ópticamente activa.

5 Si se observa un rayo con la longitud de onda láser  $\lambda$  que incide con el ángulo de incidencia  $\alpha_i$  ( $\alpha_i + \beta = 90^\circ$ ) en el material compuesto (véase la **Figura 4**, que muestra un boceto para aclarar el curso del rayo de un rayo láser irradiado en el material compuesto con un ángulo de radiación incidente  $\beta$  o ángulo de incidencia  $\alpha_i$  ( $\alpha_i + \beta = 90^\circ$ ) y reflejado), el mismo se refleja parcialmente en la superficie de la capa ópticamente activa ( $r_1$ ) y parcialmente atraviesa la capa, y después se refleja también parcialmente ( $r_2$ ) en la superficie límite inferior entre la capa ópticamente activa y el material de soporte de aluminio. Tanto el rayo reflejado en el punto A como el reflejado en el punto B experimentan un salto de fase de  $\pi$ . Por consiguiente, los dos saltos de fase se compensan para los rayos reflejados  $r_1$  y  $r_2$ . Para que entre los frentes de onda de los rayos reflejados  $r_1$  y  $r_2$  aparezca una diferencia de fase de, la diferencia entre la longitud de trayecto óptico ( $AD$ ) que recorre el rayo  $r_1$  y la longitud de trayecto óptico ( $ABC$ ) del rayo  $r_2$  que atraviesa la capa ópticamente activa debe ser un múltiplo impar de  $\lambda/2$ .

10 Puede mostrarse que la parte del rayo que se refleja en el punto C de nuevo a la capa ópticamente activa y sale de la superficie de la capa ópticamente activa solo tras varias reflexiones internas ( $r_n$ ) posee la misma posición de fase que el rayo  $r_2$ . Por ello, para la derivación del grosor de capa óptimo, basta con observar solamente los rayos  $r_1$  y  $r_2$ .

15 La diferencia de longitudes de trayecto óptico  $\Delta$  para los dos primeros rayos reflejados  $r_1$  y  $r_2$ , dada por (a este respecto,  $n_0$ ,  $n_g$ ,  $n_t$  son los índices de refracción del aire, de la capa ópticamente activa y del medio portador):

$$\Delta = n_g \left[ \overline{(AB)} + \overline{(BC)} \right] - n_0 \overline{(AD)}$$

con

$$\overline{(AB)} = \overline{(BC)} = d / \cos \alpha_t$$

tiene como resultado

$$\Delta = \frac{2n_g d}{\cos \alpha_t} - n_0 \overline{(AD)}$$

20

con

$$\overline{(AD)} = \overline{(AC)} \operatorname{sen} \alpha_t$$

Debido a la ley de refracción de Snell, los ángulos  $\alpha_i$  y  $\alpha_t$  están vinculados, de modo que resulta la siguiente relación:

$$\overline{(AD)} = \overline{(AC)} \frac{n_g}{n_0} \operatorname{sen} \alpha_t$$

25 Además, se aplica

$$\overline{(AC)} = 2d \tan \alpha_t$$

Y, por consiguiente, tras algunas conversiones trigonométricas, se obtiene para la diferencia de trayecto óptico:

$$\Delta = 2n_g d \cos \alpha_t$$

Ahora la diferencia de fase  $\delta$  de los dos rayos r1 y r2 viene dada por

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = \frac{4\pi n_g}{\lambda} d \cos \alpha_t$$

5

Se obtiene una debilitación máxima de la reflexión para  $\delta = \pi$ .

$$\pi = \frac{4\pi n_g}{\lambda} d \cos \alpha_t$$

Si se resuelve esta fórmula para  $d$  y se sustituye el ángulo  $\alpha_t$  por el ángulo de incidencia  $\alpha_i$ , se obtiene para el grosor de capa óptico de la capa ópticamente activa la siguiente relación:

$$d = \frac{\lambda}{4n_g} \left( 1 - \frac{n_0^2}{n_g^2} \text{sen}^2 \alpha_i \right)^{-1/2}$$

10

Con esta fórmula es posible adaptar el grosor de capa  $d$  de una capa ópticamente activa en cada caso a la longitud de onda láser  $\lambda$  usada y el ángulo de incidencia  $\alpha_i$  usado (por norma general, entre 70° y 80°) del rayo láser. Por consiguiente, es posible una adaptación hecha a medida del caso de aplicación del material compuesto, ya que son conocidas las correspondientes longitudes de onda de rayos láser (alcanzan desde aproximadamente 200 nm hasta aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ ).

15

La reducción máxima alcanzable de la reflexión puede calcularse con ayuda de las ecuaciones de Fresnel. Los espectros de reflexión de la Figura 4 se han calculado con la ayuda del procedimiento de matriz derivado de las ecuaciones de Fresnel, véase por ejemplo E. Hecht "Optik", Verlag Oldenburg 2001.

20

Además, la capa (8) ópticamente activa puede estar realizada en el lado A de tal modo que sirva al mismo tiempo como protección contra la corrosión para el material de soporte usado. Por consiguiente, puede evitarse que se reduzca la reflexión del lado posterior del material de soporte por la corrosión. Así se garantiza que las pérdidas por radiación de infrarrojos se mantengan bajas también al emplear a largo plazo el material compuesto en un colector solar.

Los materiales particularmente preferentes para la capa (8) son los mismos que se usan también para la capa antirreflectante (7) en el lado anterior, por ejemplo óxido de aluminio o dióxido de silicio. De forma particularmente preferente puede aplicarse una capa de óxido de aluminio mediante anodización electroquímica del material de soporte de aluminio.

5 El material compuesto de acuerdo con la invención destaca frente a los materiales compuestos empleados hasta ahora en colectores solares porque la capa (8) ópticamente activa aplicada en el lado A del medio portador hace que la unión de tuberías de caloportador al material compuesto con el láser resulte más eficaz y económica. Además, los parámetros ópticos de esta capa (8) están seleccionados de tal modo que reduce de manera insignificante la elevada reflexión del material de soporte metálico en el infrarrojo y, por tanto, mantiene bajas las pérdidas de radiación térmica al emplearse en un colector solar. A este respecto, la capa (8) puede estar configurada de tal modo que impida la corrosión del lado posterior metálico, de modo que la reflexión no disminuya de manera significativa incluso en el caso de un uso más prolongado del material compuesto en un colector solar. Así se mantienen bajas las pérdidas de radiación térmica. El sistema multicapa activo ópticamente en el lado (B) destaca por una estabilidad a temperatura particularmente elevada que se consigue mediante el uso de capas de protección saturadas químicamente que forman parte del sistema intermedio activo ópticamente.

El material compuesto de la invención puede producirse a través de una vía convencional. Para la deposición de las capas de absorbedor de acuerdo con la invención pueden emplearse, por ejemplo, procedimientos comerciales de PVD, pero también, por ejemplo, procedimientos de CVD o PECVD. A este respecto, la cinta de metal (material de soporte) se mueve en una cámara de vacío mediante un mecanismo de bobinado con una velocidad de cinta constante a través de distintas estaciones de revestimiento de PVD, de modo que cada una de las capas del sistema multicapa descrito puede aplicarse sucesivamente en el lado B del material de soporte.

A este respecto, la cinta de metal puede introducirse como un rodillo en la cámara de vacío antes del procedimiento de revestimiento, revestirse y, después del revestimiento, puede volver a extraerse (procedimiento por lotes) o introducirse mediante un sistema de compuerta al vacío de la atmósfera al vacío, revestirse y volver a introducirse en la atmósfera mediante un segundo sistema de compuerta al vacío (procedimiento aire a aire).

Preferentemente, la cinta de metal recorre una o varias estaciones de limpieza con plasma antes del revestimiento para eliminar contaminaciones de la superficie del sustrato de metal (por ejemplo agua, aceites, grasas, óxidos), y garantizar así una buena adherencia del sistema multicapa.

En los procedimientos de PVD pueden emplearse, por ejemplo, el bombardeo con magnetrón, el bombardeo por flujo de gas, el bombardeo por haz de iones, la evaporación con haz de electrones, la evaporización térmica o la evaporización ARC. A este respecto, para aplicar cada una de las capas del sistema multicapa, solo puede emplearse un procedimiento específico de PVD. Como, generalmente, para la deposición de distintos materiales es particularmente apropiado un procedimiento de PVD, sin embargo también pueden emplearse simultáneamente distintos procedimientos de PVD.

35 Para la deposición de óxidos, nitruros y/o carburos, generalmente se usa un procedimiento de PVD reactivo. A este respecto, mediante uno de los procedimientos descritos, un metal se deposita y se deja entrar a través de un sistema de distribución de gas con un caudal definido oxígeno y/o nitrógeno y/o un gas que contiene carbono en la cámara de PVD, de modo que el metal reacciona hasta dar el compuesto deseado.

El grosor de capa de cada una de las capas puede dirigirse mediante la velocidad de cinta o la potencia aplicada a cada una de las estaciones de revestimiento de PVD de manera conocida. A este respecto, la tasa de deposición puede controlarse y dirigirse mediante distintos procedimientos. Para ello, industrialmente se usan la reflectometría, la elipsometría, procedimientos de resonadores de cuarzo o procedimientos de fluorescencia de rayos X, entre otros.

La capa ópticamente activa en el lado A del material de soporte puede aplicarse mediante uno de los procedimientos de PVD (también de CVD y PECVD) descritos anteriormente. De forma particularmente preferente, puede aplicarse una capa de óxido de aluminio mediante anodización electroquímica de la chapa de aluminio.

**Ejemplo de realización:**

Como material de soporte se usa una chapa de aluminio de un grosor de 0,3 a 0,5 mm (aluminio del 99,5 % - 99,8 % de pureza) sobre la que se aplica una capa de óxido de aluminio de un grosor de 100 a 200 nm (de forma particularmente preferente, de 190 nm) en un procedimiento de anodización electroquímica. A este respecto, la chapa de aluminio se reviste tanto en el lado A como en el lado B con una capa de óxido de aluminio. En el lado A, la capa de óxido de aluminio forma la capa 8 ópticamente activa y, en el lado B, la capa intermedia 2.

Después, esta cinta de aluminio anodizada electroquímicamente se reviste con una instalación de revestimiento de cinta aire a aire comercial. (Tales instalaciones de revestimiento de cinta están descritos, por ejemplo, en la colección "Vakuumbeschichtung", tomo 5, págs. 187 - 199 de VDI Verlag 1993, editor Gerhard Kienel).

55 A este respecto, la cinta de aluminio se introduce en la cámara de vacío a través de varias compuertas de cinta, y

después recorre varias estaciones de limpieza con plasma. Después, la cinta se conduce a través de varias estaciones de bombardeo con magneetrón que están separadas entre sí por compuertas planas.

En la primera estación de bombardeo iónico se aplica mediante bombardeo iónico una capa de aluminio que forma la capa de reflexión 3.

- 5 En la siguiente estación de bombardeo iónico se deposita una capa de CrN mediante bombardeo iónico reactivo de cromo añadiéndose una cantidad definida de nitrógeno que forma la capa de protección 4.

En la siguiente estación de bombardeo iónico se deposita un  $\text{CrO}_x\text{N}_y$  subestequiométrico, que forma la capa de absorbedor 5, mediante bombardeo reactivo de cromo añadiéndose una cantidad definida de una mezcla de oxígeno-nitrógeno.

- 10 En la última estación de bombardeo iónico se deposita una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mediante bombardeo iónico reactivo de cromo añadiéndose una cantidad definida de oxígeno que forma la capa de protección 6.

Los procedimientos de bombardeo iónico transcurren en un intervalo de presión de  $1 \text{ e-4}$  a  $5\text{e-4}$  kPa ( $1 \text{ e-3}$  a  $5\text{e-3}$  mbar). Como gas de bombardeo se usa argón.

- 15 Después de recorrer otra compuerta plana, la cinta llega a una cámara de evaporador de haz de electrones. Aquí se evapora  $\text{SiO}_2$  mediante tecnología de haz de electrones. A este respecto, se deja entrar oxígeno de manera definida, de modo que se ajusta una presión de trabajo en el intervalo de  $1 \text{ e-5}$  a  $5\text{e-5}$  kPa ( $1 \text{ e-4}$  a  $5\text{e-4}$  mbar). La capa de  $\text{SiO}_2$  aplicada aquí forma la capa antirreflectante 7 del sistema multicapa.

Los grosores de capa de cada una de las capas del sistema multicapa se registran y regulan mediante un sistema de elipsómetro.

- 20 Después, la cinta se conduce de nuevo a la atmósfera a través de una compuerta de cinta multietapa y allí se enrolla.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto para el uso como absorbedor solar selectivo, que comprende una capa de soporte (1) de aluminio, una aleación de aluminio, cobre o acero inoxidable, encontrándose en un lado (B) de la capa de soporte al menos las siguientes capas:
- 5        - una capa de reflexión (3) de un metal o una aleación de metal con una reflexión integral en el intervalo de longitud de onda entre 2,5 y 50  $\mu\text{m}$  superior al 80 %,  
           - una capa de absorbedor (5) de un compuesto de metal del oxígeno y/o del nitrógeno y/o del carbono, subestequiométrico con respecto a la suma de los aniones, estando el metal seleccionado entre los metales del grupo IVb, cromo, así como una combinación de un metal del grupo IVb con aluminio o de cromo con aluminio,
- 10        estando el aluminio presente respectivamente en una proporción de como máximo el 95 % atómico con respecto a la cantidad total de metal, encontrándose la capa de absorbedor por encima de la capa de reflexión (3),  
           - una capa antirreflectante (7) dieléctrica y/u oxidica con una composición estequiométrica o no estequiométrica con un índice de refracción entre 1,3 y 2,4 que se encuentra por encima de la capa de absorbedor (5),  
**caracterizado porque** entre la capa de absorbedor (5) y la capa de reflexión (3) se encuentra una capa (4) de un
- 15        nitruro, un carburo o un carbonitruro de un metal o de una mezcla de dos o varios metales del grupo IVb, Vb o VIb y entre la capa de absorbedor (5) y la capa antirreflectante (7) dieléctrica se encuentra una capa ópticamente activa (6) de un compuesto de metal con composición estequiométrica.
2. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** entre la capa de soporte (1) y la capa de reflexión (3) se encuentra una capa intermedia (2).
- 20        3. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado porque** la capa de reflexión (3) se compone de un metal seleccionado entre Al, Cu, Cr, Au, Ag, Ta, Ni, Va, Pt, Fe, Ti y Mo, así como aleaciones de dos o más de estos metales, preferentemente, de Al o Cu.
4. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la capa (4) es un carburo de cromo, un nitruro de cromo o un carbonitruro de cromo.
- 25        5. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la capa (5) posee la composición  $\text{CrO}_x\text{C}_y\text{N}_z$  o  $\text{Ti}_r\text{Al}_s\text{N}_x\text{O}_y\text{C}_z$ , siendo  $r+s = 2$ , pudiendo ser  $s = 0 - 1,9$  y estando los índices x, y y z seleccionados de tal modo que el compuesto de metal es subestequiométrico respecto a sus aniones.
6. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la capa (6) es una capa metaloxidica de un metal del grupo IVb, Vb o VIb o del aluminio.
- 30        7. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la capa (7) se compone de un óxido, nitruro u oxinitruro de un metal o de silicio.
8. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la capa (7) es la capa más exterior del mencionado lado.
- 35        9. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el cual la capa de soporte (1) está formada por aluminio o por una aleación de aluminio, encontrándose en un lado (A) de la capa de soporte una capa ópticamente activa (8) que reduce en al menos el 5 % la reflexión del material de soporte no revestido con una longitud de onda  $\lambda$  específica en el intervalo de longitud de onda entre 200 nm y 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente, entre 200 y 2500 nm con una irradiación con un ángulo de incidencia específico y reduce la reflexión del material de soporte no revestido en el intervalo de longitud de onda entre 2,5  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  no más del 20 %, preferentemente no más del 5 %.
- 40        10. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 9 en el cual el grosor de capa de la capa (8) obedece a la fórmula

$$d = \frac{\lambda}{4n_g} \left( 1 - \frac{n_0^2}{n_g^2} \text{sen}^2 \alpha_i \right)^{-1/2}$$

significando  $\lambda$  entre 200 nm y 10  $\mu\text{m}$ , siendo  $\alpha_i$  un ángulo entre 0° y 80° y siendo  $n_0$  y  $n_g$  los índices de refracción del

aire y de la capa ópticamente activa.

11. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en el cual  $\lambda = 1064$  nm.

12. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que  $\alpha_i$  es un ángulo entre  $70^\circ$  y  $80^\circ$ .

5 13. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizado porque** la capa (8) se compone de un óxido, nitruro u oxinitruro de un metal, en particular, del aluminio o silicio.

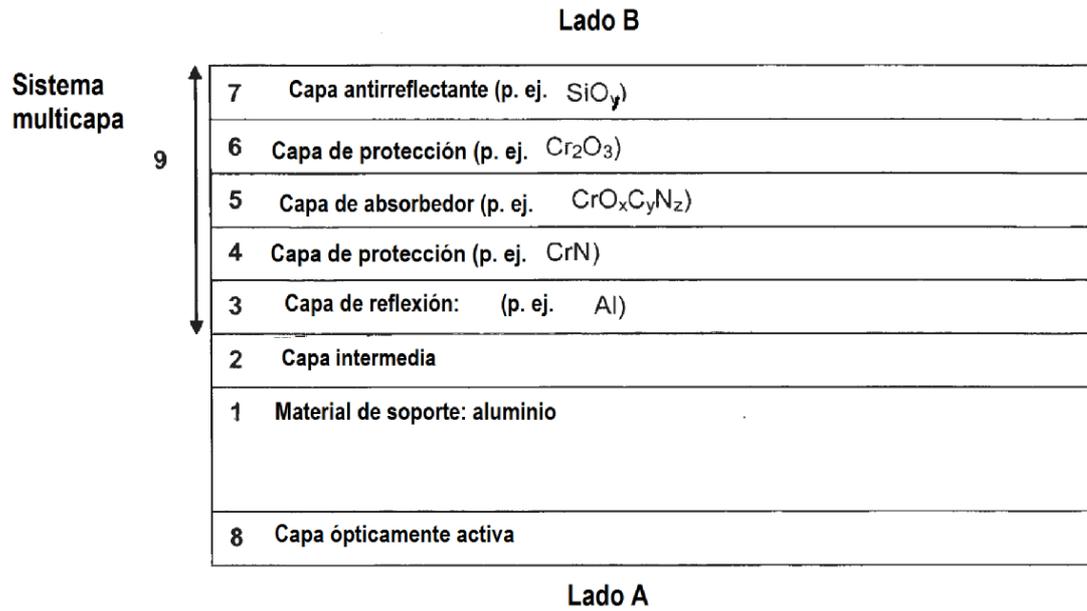


Figura 1

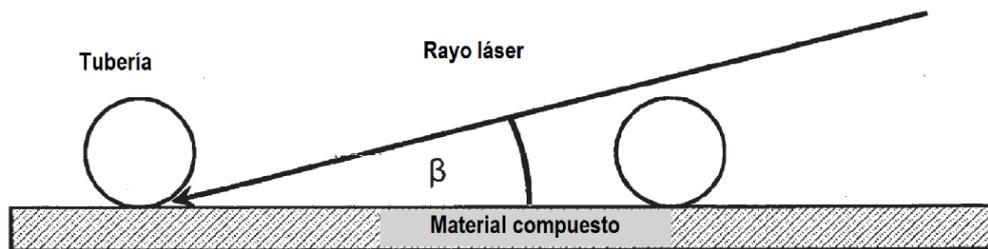


Figura 2

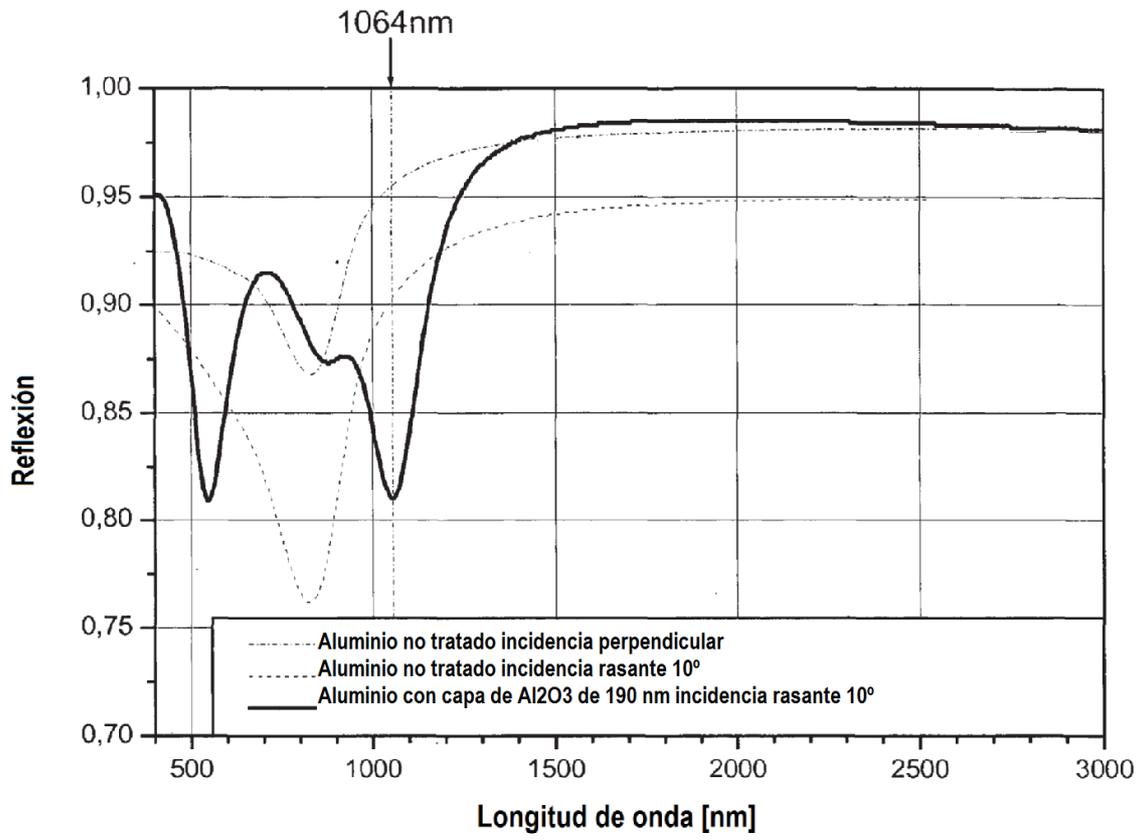


Figura 3

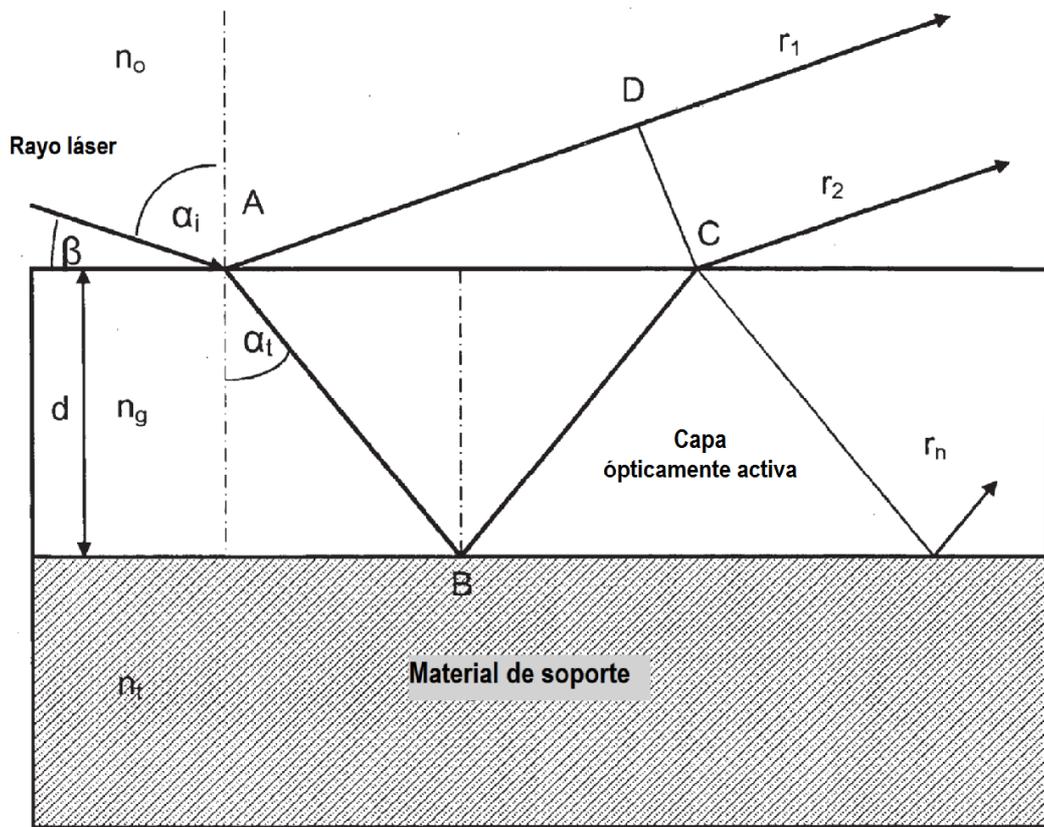


Figura 4

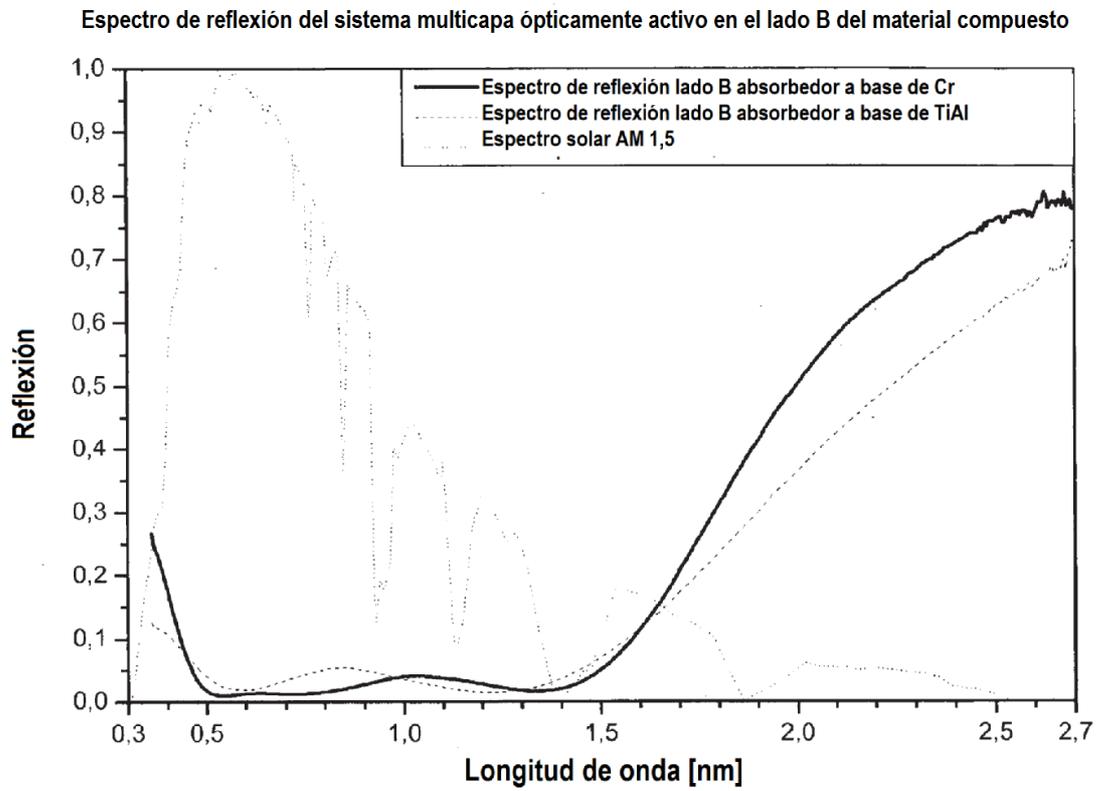


Figura 5