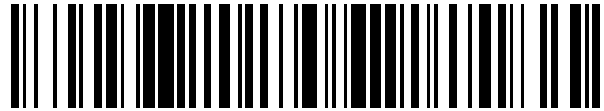


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 878**

21 Número de solicitud: 201301193

51 Int. Cl.:

**C23C 4/00** (2006.01)

**F24J 2/00** (2014.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**27.12.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**27.07.2015**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2014/070969**

71 Solicitantes:

**ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES S.A.**  
**(100.0%)**

**Campus Palmas Altas - C/ Energía Solar, 1**  
**41014 Sevilla ES**

72 Inventor/es:

**MARTÍNEZ SANZ , Noelia;**  
**BELLO FERNÁNDEZ , Azucena ;**  
**POZA GÓMEZ , Pedro Alberto ;**  
**MÚNEZ ALBA, Claudio José;**  
**RICO GARCÍA , Álvaro y**  
**ESCOBAR OROCOPEY , Marlen Edith**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro**

54 Título: **Recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales y procedimiento para la preparación in situ de dichos recubrimientos**

57 Resumen:

Recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales y procedimiento para la preparación in situ de dichos recubrimientos mediante el empleo de un equipo portátil de proyección por plasma en el que se deposita una primera capa metálica de anclaje, preferiblemente de Ni20Cr, y una capa de material cerámico o cermet en unas condiciones tales que permiten obtener recubrimientos altamente absorbente en el rango solar, con muy buen comportamiento mecánico y alta durabilidad. El procedimiento también requiere unas etapas previas de secado del material a depositar y preparación superficial del sustrato (superficie del receptor). La presente invención también se refiere a los recubrimientos así formados.

ES 2 541 878 A1

## DESCRIPCIÓN

Recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales y procedimiento para la preparación *in situ* de dichos recubrimientos

5 **Sector técnico de la invención**

La presente invención se enmarca dentro de la tecnología solar termoeléctrica y se refiere, en particular, a recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales (torre y disco parabólico) con alta absorptividad, con un buen comportamiento mecánico y de alta durabilidad. La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación *in situ* de dichos recubrimientos.

10 **Antecedentes de la invención**

El recubrimiento actualmente utilizado para receptores solares es una pintura con base siliconada denominada Pyromark® 2500, resistente a altas temperaturas. Esta pintura es altamente absorbente, diseñada para aplicaciones espaciales y solares.

15 El principal inconveniente de este producto aplicado sobre receptores solares es su poca durabilidad. Las condiciones de operación del receptor provocan el agrietamiento acelerado de la pintura y su posterior descascarillado hasta que dejan al aire el receptor.

En el estado del arte existen algunos documentos referentes a la creación de recubrimientos absorbentes a base de pinturas. Por ejemplo, la patente ES2386051 describe un método de recubrimiento *in situ* de receptor solar de torre, que comprende la aplicación de una pintura y posterior curado.

La solicitud WO2012145283 divulga varias composiciones de pinturas con propiedades absorbentes en el espectro solar, así como los equipos y métodos empleados para llegar a dichas composiciones.

Otra de las técnicas consideradas para obtener recubrimientos es la proyección térmica debido al buen comportamiento de los recubrimientos que se obtienen mediante esta técnica. Así pues existen, en el estado del arte, numerosas patentes que hacen referencia a equipos, materias primas y técnicas de proyección térmica.

30 En el sector solar, por ejemplo, la patente US20100294364 describe la aplicación de un recubrimiento proyectado térmicamente sobre un concentrador solar; el recubrimiento se proyecta térmicamente sobre una capa aislante. El documento US2009297721 también divulga un método para formar un recubrimiento *in situ* mediante proyección térmica y posterior curado.

35 En general, el inconveniente encontrado en los recubrimientos conocidos hasta

ahora es que no cumplen de forma conjunta con los requisitos que demandan actualmente los receptores solares centrales (por ejemplo de torre), los cuales son: alta absorptividad en el espectro solar mayor del 90%, y emisividad en el rango infrarrojo menor del 95%, resistencia a altas temperaturas, integridad mecánica y gran durabilidad.

5 Con objeto de superar los inconvenientes encontrados en el estado de la técnica respecto a recubrimientos de receptores solares centrales, en la presente invención se propone un nuevo procedimiento que permite obtener recubrimientos con absorptividades por encima del 90% y sin necesidad de tratamientos térmicos adicionales, además de presentar óptimas propiedades mecánicas y alta durabilidad. Como valor añadido, el método de deposición que se propone en la presente invención permite la deposición y/o reparación *in situ* de las composiciones con las que se recubre el receptor, lo cual aporta flexibilidad a la producción del recubrimiento.

10 Luego, la presente invención pretende ser una solución a la baja durabilidad de los productos utilizados en el estado del arte como recubrimientos solares absorbedores para receptores solares centrales, manteniendo buenas propiedades ópticas (alta absorptividad en el espectro solar mayor del 90%, emisividad en el rango infrarrojo menor del 95%), además de solucionar los problemas de reparación en campo que presentan muchas de las técnicas de deposición del estado de la técnica.

#### **Descripción de la invención**

La presente invención se refiere a recubrimientos absorbentes para receptores solares y al procedimiento para la preparación *in situ* de dichos recubrimientos.

25 Los recubrimientos selectivos solares deben poseer unas propiedades ópticas definidas. La más importante es que deben tener una alta absorptividad en el espectro solar. Además, es igualmente deseable que posean un valor de emisividad en el rango infrarrojo lo más bajo posible. De esta forma, se maximiza la energía de entrada al sistema y se minimizan las pérdidas por radiación, consiguiendo una mayor ganancia de energía en el receptor.

30 Los recubrimientos bicapa de la invención están formados por una capa externa 100% cerámica o cermet (según realización), con un alto contenido en material dieléctrico de elevada dureza, y una capa de enganche preferentemente Ni20Cr (aleación níquel-cromo) entre el sustrato metálico, superficie del receptor solar, y el material cerámico para mejorar la adherencia del recubrimiento.

35

En la selección del recubrimiento selectivo solar adecuado para receptores solares, el método de deposición de cada potencial producto es un factor totalmente determinante. Los receptores centrales trabajan directamente expuestos a la atmósfera, lo que reduce sustancialmente la durabilidad de las capas que los recubren y requieren ser reparados de forma frecuente. En este caso, debido a las grandes dimensiones que pueden alcanzar este tipo de receptores y a la complejidad de su instalación, se describe un procedimiento para la preparación de recubrimientos *in situ*, lo que evita tener que montar, desmontar el receptor solar y transportarlo hasta instalaciones habilitadas para su repintado o reparación, y su posterior montaje una vez reparados, lo cual además se traduce en un ahorro económico y de tiempo.

Por otro lado, es muy importante que los recubrimientos de receptores centrales tengan una buena adherencia al sustrato (en este caso la propia superficie del receptor) y un buen comportamiento mecánico para que no se agrieten y desconchen, provocando una pérdida de material, dejando al sustrato desnudo.

Los receptores solares están sometidos a altas temperaturas debido a sus niveles de concentración (pudiendo superar incluso los 1000 soles), por lo que requieren también de recubrimientos con alta durabilidad.

El procedimiento de la presente invención permite obtener *in situ* recubrimientos bicapa con las características requeridas mencionadas anteriormente y se basa en el empleo de la técnica de proyección térmica haciendo uso de un sistema portátil de proyección por plasma. Se obtienen recubrimientos bicapa formados por una capa metálica de anclaje al receptor y una capa exterior absorbidora sobre la capa de anclaje.

La técnica de proyección térmica para la preparación de recubrimientos consiste en proyectar polvos fundidos o semifundidos de un material sobre una superficie, para ello se usan dos tipos de gases: gas portador que transporta los polvos de material a depositar hasta la zona donde se crea un plasma (hasta la boquilla del equipo de proyección térmica) y el gas plasmágeno, que se ioniza formando un plasma, alcanzándose en la boquilla temperaturas de en torno a 10.000 K, lo que provoca el calentamiento e incluso la fusión del polvo a proyectar. También se usa un gas, denominado gas envolvente, que genera una atmósfera local protectora en el momento de la deposición. Los diferentes gases usados son gases inertes, por ejemplo, argón.

El procedimiento de la presente invención comprende las siguientes etapas:

- secado del material a depositar en forma de polvo a temperaturas entre 150-200°C. Con esto, se elimina la humedad del material proyectado, facilitando su proyección.
  - preparación superficial del receptor: el objetivo de esta etapa es eliminar cualquier resto de suciedad, grasa, óxido, etc de la superficie del receptor. En algunos casos además esta preparación superficial incluye un granallado o chorreado de la superficie del receptor solar con un material abrasivo (corindón, arena...) de manera que se consigue generar cierta rugosidad en el receptor para mejorar el perfil de anclaje. Los restos del abrasivo pueden eliminarse mediante la aplicación de aire comprimido sobre el sustrato,
  - deposición de una capa metálica de anclaje sobre la superficie del receptor solar de entre 70-200µm de espesor mediante la técnica de proyección térmica a presión atmosférica mediante el empleo de un equipo portátil de proyección por plasma, donde el material de partida es polvo metálico de una aleación de níquel
  - deposición de una capa absorbedora sobre la capa metálica de anclaje mediante la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico mediante el empleo del equipo portátil de proyección por plasma, donde el material de partida es polvo de un material cerámico o cermet y donde los parámetros de deposición son los siguientes :
    - Intensidad de corriente: 45-65 A
    - Caudal de gas plasmógeno: 0,68-1,75 NLPM (unidades normalizadas de plasma, en ingles "normal liters per minute")
    - Cantidad de polvo proyectado: 1,71-4,00g/min
- Preferiblemente, el espesor de la capa absorbedora es superior a 100 µm.
- Las condiciones y parámetros indicados han resultado de gran importancia a la hora de obtener el recubrimiento con las características deseadas
- Opcionalmente y previamente a la deposición de una capa metálica de anclaje y posteriormente a la preparación superficial del receptor, puede llevarse a cabo una etapa de precalentamiento de la superficie del receptor hasta una temperatura de unos 200°C. Con esta etapa se consigue reducir la porosidad del recubrimiento, así como se facilitar la consolidación de cada capa y, por tanto, se mejora la integridad estructural de todo el recubrimiento. Al disminuir la diferencia de temperaturas entre recubrimiento a depositar y la superficie del receptor, se reducen las tensiones residuales procedentes de la proyección.

Preferiblemente, los polvos de partida para la deposición de la capa metálica de anclaje son de una aleación Ni20Cr (aleación níquel-cromo con 20% en peso de este último).

5 La capa metálica de anclaje mejora la adherencia del recubrimiento, así como un mejor acople entre la superficie del receptor y la capa absorbadora cerámica o cermet, pues el coeficiente de dilatación térmica de dicha capa se sitúa entre el coeficiente del metal (sustrato) y el del recubrimiento cerámico o cermet. Asimismo, la capa de anclaje posibilita una mayor protección del sustrato frente a la exposición a las temperaturas de servicio y frente a la oxidación del sustrato, ya que, al tratarse de recubrimientos porosos (así se obtienen por proyección térmica), el oxígeno  
10 podría penetrar a través de las capas debido a porosidad interconectada.

Preferiblemente, los polvos de partida para la deposición de la capa absorbadora son seleccionados de entre las siguientes composiciones: óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mezcla de óxidos alúmina-titania con un 13% en peso de titania ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$ ),  
15 cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mo con hasta un 15% en peso de Molibdeno y cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Ni20Cr hasta un 20% en Ni20Cr.

El procedimiento así descrito, sin necesidad de realizar una etapa final de tratamiento térmico, permite la obtención directa de recubrimientos de alta absorptividad (superior al 90%), y emisividad en IR inferior al 95%, así como buenas  
20 propiedades mecánicas y alta durabilidad.

Otra ventaja adicional del procedimiento de la presente invención es el uso de equipos portátiles de proyección térmica, permitiendo el transporte de dicho equipo hasta el receptor y la deposición *in situ* tanto para aplicación del recubrimiento como para reparación. Esto supone una gran ventaja ya que, debido a las grandes  
25 dimensiones de algunos receptores centrales y a su ubicación, su movilidad se hace inviable. La portabilidad de los equipos de proyección elimina la imposibilidad de aplicar esta técnica en este tipo de receptores, volviéndola atractiva para esta aplicación debido al buen comportamiento de los recubrimientos proyectados.

Por tanto, empleando la proyección térmica por plasma para recubrimientos  
30 absorbentes en receptores solares se consiguen recubrimientos duraderos con buen comportamiento mecánico y óptico. La mayor durabilidad de éstos reduce costes de mantenimiento y materia prima, además de disminuir la frecuencia de reparación. El hecho de ampliar el periodo entre aplicaciones implica mayor tiempo de funcionamiento de la central termosolar, pues se eliminan las paradas para  
35 reparación del recubrimiento, haciendo que aumente el factor de utilización de la

planta, por tanto, su rendimiento anual, produciendo más electricidad y, con ello, mayores ingresos. Así pues, el beneficio se ve aumentado de dos formas: por un lado en una disminución de los gastos y, por otro, en un aumento de los ingresos.

**Descripción de las realizaciones preferentes**

5 A continuación se muestran cuatro realizaciones preferentes de recubrimientos bicapa (capa de anclaje más capa exterior absorbedora) así como los procedimientos de deposición de dichos recubrimientos.

Todas las realizaciones preferentes de recubrimientos que a continuación se van a describir, tienen en común una capa de anclaje de Ni20Cr que sirve como anclaje  
10 de la capa externa absorbedora y que se deposita según las siguientes etapas:

- secado en horno del polvo de partida, tanto el que se utiliza en la deposición de la capa de anclaje como en la capa absorbedora, a temperaturas entre 150 y 200 °C;
- etapa de preparación superficial del sustrato del receptor: limpieza y  
15 preparación superficial del sustrato preferiblemente mediante granallado con corindón; los restos del abrasivo se eliminan mediante la aplicación de aire comprimido sobre el receptor;
- precalentamiento opcional de la superficie del receptor hasta una temperatura de, aproximadamente, 200°C;
- 20 - deposición *in situ* de la capa de anclaje de una aleación Ni20Cr.

Para la deposición de la capa de anclaje se emplea un equipo portátil (pistola) de proyección por plasma atmosférico en el cual el intervalo de intensidad de corriente varía entre 45 y 60A y se trabaja a una presión de aire comprimido de 2,8 bar; como gas portador (aquél que lleva los polvos de Ni20Cr hasta la  
25 boquilla de la pistola del equipo de proyección por plasma) se emplea gas inerte argón, cuyo caudal puede variar entre 0,22 NLPM y 0,30 NLPM; el caudal del gas plasmógeno puede variar entre 0,68 y 1,75 NLPM, aunque preferiblemente se utiliza entre 1,40 y 1,75 NLPM, más preferiblemente 1,50 NLPM; el gas plasmógeno es un gas inerte, argón, el cual se ioniza generando el plasma alcanzándose en la boquilla del equipo portátil temperaturas de en torno a  
30 10.000K, de esta manera, el polvo de partida alcanza el plasma, produciéndose la fusión (parcial o total) de dicho material y su posterior proyección sobre el receptor; la cantidad o flujo de polvo de Ni20Cr proyectado está entre 1,71 g/min y 3,96 g/min.

El caudal de gas envolvente (gas que genera una atmósfera local protectora en el momento de la deposición) puede variar entre 3,50 y 3,90 NLPM.

Aunque se utilice el mismo tipo de gas inerte (argón) en los distintos caudales, éstos son independientes entre sí y cada uno tiene su propia regulación.

5 Así, por ejemplo, una buena capa de anclaje sería aquella depositada mediante el equipo de proyección por plasma atmosférico portátil a una intensidad de 55 A, una cantidad de polvo de partida de 1,71 g/min, un caudal de gas plasmógeno de 1,5 NLPM, un caudal de gas portador de 0,25 NLPM y un caudal de gas envolvente de 3,70 NLPM.

10 Sobre la capa de anclaje obtenida con estas condiciones específicas, se depositará la capa absorbedora correspondiente.

La capa de anclaje es determinante para la buena adherencia del recubrimiento al sustrato, pues ejerce de transición entre la capa absorbedora de cermet o cerámico y la superficie metálica del receptor ya que esta capa de anclaje  
15 metálica y el receptor, que también es metálico, presentan coeficientes de dilatación del mismo orden.

La capa de anclaje resultante del procedimiento de proyección térmica con las condiciones anteriormente expuestas, está constituida por granos de Ni y óxidos formados durante la proyección como consecuencia de las altas temperaturas que llegan a aparecer. La intercara capa de anclaje-recubrimiento está libre de  
20 deslaminaciones y capas secundarias favoreciendo la integridad del recubrimiento. El espesor de la capa de anclaje debe estar comprendido entre 70 y 200 micras. Tanto la capa de anclaje como el recubrimiento externo se caracterizan por presentar una estructura laminar generada por el agrupamiento  
25 en bloque de las gotas durante el proceso de proyección. Como es habitual en este método de fabricación, aparece cierta porosidad entre las gotas solidificadas sobre el sustrato y gotas sin fundir. Sin embargo, se ha confirmado que gracias al método empleado para la deposición de la capa externa o absorbente y que más adelante se detalla, se consigue una porosidad siempre inferior al 17%, siendo su valor habitual en torno al 9% (porcentaje de huecos  
30 existente en el volumen que ocuparía el recubrimiento si no fuera poroso).

La siguiente etapa del procedimiento consiste en la deposición *in situ* de una capa externa absorbedora de material cerámico o cermet sobre la capa de anclaje depositada anteriormente. La capa de cerámico o cermet se deposita,  
35 asimismo, mediante proyección por plasma utilizando el equipo portátil.



En todas las realizaciones que se van a indicar a continuación y en relación con la deposición de la capa absorbadora, el valor de los parámetros empleados en el equipo portátil que corresponden a la presión de aire comprimido, el caudal de gas portador y el caudal de gas envolvente se mantendrán constantes siendo

5 2,8 bares de presión, 0,25 NLPM de caudal de gas portador y 3,70 NLPM de caudal de gas envolvente.

Deposición de una capa absorbadora de óxido de cromo Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En una primera realización preferente, el recubrimiento está constituido por una capa de cerámico puro, en este caso, óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sobre la capa

10 metálica de anclaje.

La capa externa absorbadora formada por óxido de cromo se deposita preferiblemente según los siguientes parámetros: la intensidad del equipo para la deposición varía entre 45 y 60 A, el caudal de gas plasmógeno debe estar entre 0,68 NLPM y 1,75 NLPM (preferiblemente entre 0,8 y 1,5 NLPM) y el flujo

15 de polvo de alimentación debe estar comprendido entre 1,8 g/min y 3,21g/min.

En particular, se ha depositado con los parámetros siguientes: 50A de intensidad, 0,88 NLPM como flujo de gas plasmógeno y 3,21 g/min de flujo de polvo de alimentación. La capa cerámica depositada tiene un espesor superior a los 100 μm.

En este caso en el que se ha depositado un recubrimiento de capa de anclaje Ni20Cr y de capa externa absorbente Cr2O3 al 100% (cerámico puro), se ha obtenido un recubrimiento con una absorptividad superior al 96%.

En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos de absorptividad solar (%) y emisividad a 700°C (%) de varios recubrimientos de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por proyección térmica con distintos valores de intensidad, caudal de gas plasmógeno y flujo de polvo de partida.

25

Tabla 1:

Composición	Intensidad (A)	Caudal Gas Plasmógeno (NLPM)	Flujo de polvo de partida (g/min)	Absortividad solar (%)	Emisividad a 700°C (%)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	0,88	3,21	95,1	92,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	1,2	3,21	95,2	92,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	1,2	3,21	94,2	92,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	0,88	3,21	96,2	92,9
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	0,88	1,8	95,6	93,9

$\text{Cr}_2\text{O}_3$	55	0,88	3,21	94,3	88,4
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	55	1,5	3,21	93,7	92,3

La microestructura de estos recubrimientos es muy compacta en la zona más externa, distinguiéndose porosidad en las regiones inferiores de la capa sin apreciarse delaminaciones en la intercara con la capa de anclaje. Además, la  
 5 capa exterior tiene una consolidación muy buena debido a la utilización de los parámetros optimizados.

La rugosidad superficial (Ra) de esta capa se encuentra entre 3 -8 micrómetros. Dicha capa se caracteriza por presentar una estructura laminar generada por el agrupamiento en bloque de las gotas durante el proceso de proyección. Como  
 10 es habitual en este método de fabricación aparece cierta porosidad entre las gotas solidificadas sobre el substrato y gotas sin fundir. Sin embargo, el valor habitual de porosidad está en torno al 9%, siendo su máximo el 16%.

15 Deposición de una capa absorbidora de una mezcla de óxidos:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$

La segunda realización preferente contempla un recubrimiento formado por la capa metálica de anclaje, incluyendo, además, la proyección de una capa externa formando por una combinación de óxidos, en este caso, alúmina-titania. En un a realización más preferida se utiliza una combinación de óxidos alúmina-  
 20 titania con una proporción del 13% en peso de ésta última. El motivo para la selección de esta composición es que la alúmina proporciona estabilidad al recubrimiento, lo cual favorecerá su durabilidad. Además, la mezcla al 13% de titania corresponde con el punto eutéctico, por lo que la temperatura necesaria para fundir el polvo de partida es inferior a los puntos de fusión de cada óxido  
 25 por separado, lo cual facilita su proyección aportando homogeneidad al recubrimiento final.

Esta capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$  se proyecta utilizando una intensidad en el equipo de entre 45 y 60 A, un caudal de gas plasmógeno comprendido entre 1,4 NLPM y 1,6 NLPM y una alimentación de polvo de partida cuyo intervalo puede variar  
 30 entre 2,46 y 3,53 g/min. Esta capa debe tener un espesor superior a las 100 micras.

Como caso particular se ha depositado una capa externa formada por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$  a intensidad 55A, 1,6 NLPM de gas plasmógeno y 3,53 g/min de alimentación del polvo de partida.

5 El recubrimiento así obtenido presenta una absorbancia en el espectro de radiación solar que se encuentra en torno al 92%.

En la Tabla 2 se resume el proceso con los valores de absorptividad y emisividad obtenidos para el recubrimiento en cuestión.

Tabla 2:

Composición	Intensidad (A)	Caudal Gas Plasmógeno (NLPM)	Flujo de polvo de partida (g/min)	Absortividad ad solar (%)	Emisividad a 700°C (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$	55	1,6	3,53	91,6	70,0

10

Deposición de una capa absorbedora de un cermet:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -10%Mo

En una tercera realización preferente de la invención consiste en una capa exterior compuesta por cermet formado por óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y molibdeno (Mo) en proporciones máximas del molibdeno del 15% en peso de polvo de partida, sobre la capa metálica de anclaje.

15 La deposición de este cermet se realiza siguiendo los siguientes parámetros: la intensidad del equipo para la deposición varía entre 50 y 65 A, el caudal de gas plasmógeno debe estar entre 0,88 NLPM y 1,50 NLPM y el flujo de polvo de alimentación debe estar comprendido entre 3,00 y 3,80 g/min.

20 Como ejemplo, se ha depositado una capa externa formada por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -10%Mo a intensidad 55A, 0,88 NLPM de gas plasmógeno y 3,25 g/min de alimentación del polvo. El recubrimiento así depositado presenta un valor de absorbancia en el espectro de radiación solar en torno al 92%.

25 En la Tabla 3 se muestran las condiciones y características del recubrimiento utilizando polvos de partida de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -5%Mo y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -15%Mo, además del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -10%Mo ya comentado, con condiciones de absorptividad superiores 90%.

Tabla 3:

30

Composición	Intensidad (A)	Caudal Gas Plasmógeno (NLPM)	Flujo de polvo de partida (g/min)	Absortividad solar (%)	Emisividad a 700°C (%)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%Mo	55	0,88	3,29	91,0	83,2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10%Mo	55	0,88	3,25	92,0	83,2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15%Mo	55	0,88	3,58	91,2	84,0

Deposición de una capa absorbadora de un cermet: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20% Ni20Cr

5 Finalmente, en la cuarta y última realización preferente se cuenta con una capa externa formada por una mezcla de un material cerámico (óxido de cromo) y un material metálico (aleación Ni20Cr), en una proporción de esta última fase menor del 50%, preferiblemente entre el 1% y el 20% y más preferiblemente entre el 5% y el 20%, porcentaje en peso en el polvo de partida, la cual es  
10 depositada sobre la capa de anclaje. Al hacer coincidir la parte metálica del cermet y el material de la capa de anclaje se formarán óxidos de cromo que favorecen la cohesión entre fases metálica y cerámica.

La deposición de esta capa cermet externa se realiza siguiendo los siguientes parámetros: la intensidad del equipo para la deposición varía entre 50 y 65 A, el  
15 caudal de gas plasmógeno debe estar entre 0,88 NLPM y 1,50 NLPM y el flujo de polvo de alimentación debe estar comprendido entre 2,9 y 4 g/min.

Como ejemplo particular, se ha depositado una capa externa formada por Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Ni20Cr a intensidad 52A, 0,88 NLPM de gas plasmógeno y 2,99 g/min de alimentación del polvo de partida. El valor de absorbancia en el  
20 espectro de radiación solar al 90% para este recubrimiento.

En la tabla 4 se muestran los resultados para este caso particular:

Tabla 4:

Composición	Intensidad (A)	Caudal Gas Plasmógeno (NLPM)	Flujo de polvo de partida (g/min)	Absortividad solar (%)	Emisividad a 700°C (%)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20%Ni20Cr	52	0,88	2,99	90,0	84,6

25

Dadas las características de alta reflectividad de los metales en el infrarrojo, la adición de metal a la composición reduce la emisividad del recubrimiento.

5 Para aquellos recubrimientos en los que la capa externa combina una fase cerámica con una metálica, el recubrimiento, resultante de la deposición según el método de la invención, está formado por partículas cerámicas embebidas uniformemente en la matriz metálica. De este modo, la fase continua, aunque minoritaria, es la metálica favoreciendo la disipación de calor hacia el sustrato y reduciendo la emisividad térmica. Se observan óxidos metálicos en la intercara entre las partículas cerámicas y la fase metálica. Además, el método  
10 de aplicación facilita que la distribución de la parte metálica se haga en forma de canales de conducción que permiten la evacuación del calor desde el recubrimiento hacia el sustrato, con lo que la temperatura del recubrimiento es más baja y, por tanto, emite menos radiación. De esta forma, se reducen las pérdidas por radiación debido a estos dos mecanismos y la temperatura de  
15 trabajo del recubrimiento, lo cual prolonga su durabilidad, al ser la sollicitación térmica menos restrictiva.

Otra de las principales ventajas e innovaciones del uso de composiciones cermet proyectadas por plasma es que el recubrimiento final es distinto al polvo de partida. Una de las innovaciones que aporta dichas realizaciones preferentes  
20 es que la generación del recubrimiento se realiza de forma simultánea a su aplicación. Esto es, debido a las altas temperaturas que se alcanzan en el equipo de proyección térmica, una parte del polvo metálico durante la proyección, reacciona con el oxígeno al contacto con la atmósfera formando óxidos intermedios. La proporción de óxidos que se forma puede controlarse  
25 mediante el caudal de gas portador. Estos óxidos ayudan a mejorar la integridad del recubrimiento, que tiene una microestructura laminar, debido a que su comportamiento termo-mecánico es intermedio entre el óxido de cromo y el metal, lo cual facilita que la transmisión interna de esfuerzos sea gradual reduciendo la formación de grietas.

## REIVINDICACIONES

1. Recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales caracterizados por comprender:
- 5 - una capa metálica de anclaje al receptor, siendo dicha capa de una aleación de níquel
- una capa absorbente situada sobre la capa de anclaje seleccionada de entre los siguientes compuestos: óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), mezcla de óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ , cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mo y cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Ni20Cr.,
- 10 2.- Recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales, según reivindicación 1, donde la capa metálica es de una aleación Ni20Cr.
- 3.- Recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales, según reivindicación 1, donde la capa absorbente es de óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y presenta una rugosidad superficial (Ra) de entre 3 -8 micrómetros y una porosidad inferior al
- 15 17%.
- 4.- Recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales, según reivindicación 1 donde la segunda capa es de la mezcla de óxidos cerámicos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$ .
- 5.- Recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales, según
- 20 reivindicación 1 donde la segunda capa es seleccionada de entre cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -5%Mo, cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -10%Mo y cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -15%Mo.
- 6.- Recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales, según reivindicación 2 donde la segunda capa es de cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - 20%Ni20Cr.
- 7.- Recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales, según
- 25 reivindicación 1 donde la capa metálica de anclaje tiene un espesor de entre 70-200 $\mu\text{m}$  de espesor.
- 8.- Recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales, según reivindicación 1 donde la capa metálica de cerámico o cermet tiene un espesor superior a 100 $\mu\text{m}$ .
- 30 9.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según se han descrito en la reivindicación 1, caracterizado por comprender las siguientes etapas:
- secado del material a depositar en forma de polvo a temperaturas entre 150°C-200°C,
- 35 - preparación superficial del receptor solar,

- deposición sobre el receptor de una capa metálica de anclaje de entre 70-200µm mediante la técnica de proyección térmica a presión atmosférica mediante el empleo de un equipo portátil de proyección por plasma, donde el material de partida a depositar es polvo metálico de una aleación de níquel,
- 5 - deposición de una capa absorbedora sobre la capa metálica anteriormente depositada mediante la técnica de proyección térmica a presión atmosférica mediante el empleo del equipo portátil de proyección por plasma, donde el material de partida a depositar es polvo de un material cerámico o cermet seleccionado de entre: óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), mezcla de óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,
- 10 cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Mo}$  o cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ni20Cr}$ .,  
y donde:
  - Intensidad de corriente: 45-65 A
  - Caudal de gas plasmógeno: 0,68-1,75 NLPM
  - Cantidad de polvo proyectado: 1,71-4,00g/min
- 15 10.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 9 donde la preparación superficial del receptor incluye el granallado o chorreado de la superficie de dicho receptor con un material abrasivo.
- 11.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para  
20 receptores solares centrales según reivindicación 9 donde, previamente a la deposición de una capa metálica de anclaje y posteriormente a la etapa de preparación superficial del receptor solar, se lleva a cabo una etapa de precalentamiento de la superficie del receptor hasta una temperatura de unos 200°C.
- 12.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para  
25 receptores solares centrales según reivindicación 9 donde el polvo de partida para la deposición de la capa metálica de anclaje es de una aleación Ni20Cr.
- 13.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 9 donde el polvo de partida para la deposición de la capa absorbedora es seleccionado de entre los siguientes  
30 compuestos: mezcla de óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13}\%\text{TiO}_2$ , cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-5}\%\text{Mo}$ , cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-10}\%\text{Mo}$ , cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-15}\%\text{Mo}$  y cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-20}\%\text{Ni20Cr}$ .
- 14.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 12 donde la deposición de la capa metálica de anclaje se realiza con los siguientes parámetros:
  - 35 · caudal de gas portador: entre 0,22 NLPM y 0,30 NLPM

- caudal de gas plasmógeno: entre 0,68 y 1,75 NLPM;
- caudal de gas envolvente: 3,50 y 3,90 NLPM;
- flujo de polvo proyectado: entre 1,71 g/min y 3,96 g/min;
- presión de aire comprimido: 2,8 bar;

5 · Intensidad de corriente: entre 45 y 60A.

15.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 14 donde la deposición de la capa metálica de anclaje se realiza con los siguientes parámetros:

- caudal de gas portador: 0,25 NLPM;

10 · caudal de gas plasmógeno: 1,5 NLPM;

- caudal de gas envolvente: 3,70 NLPM;

- flujo de polvo proyectado 1,71 g/min;

- intensidad: 55 A;

15 16.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 13 donde la deposición de la capa absorbidora se realiza con los siguiente parámetros:

- caudal de gas portador: 0,25 NLPM;

- caudal de gas envolvente: 3,70 NLPM;

- presión de aire comprimido: 2,8 bares.

20 17.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 16 donde el polvo de partida para la deposición de la capa absorbidora es de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y:

- caudal de gas plasmógeno: entre 0,68 NLPM y 1,75 NLPM ;

- flujo de polvo proyectado: entre 1,8 g/min y 3,21g/min;

25 · Intensidad de corriente: entre 45 y 60A.

18.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 17 donde:

- caudal de gas plasmógeno: 0,88 NLPM;

- flujo de polvo proyectado 3,21 g/min;

30 · intensidad: 50 A.

19.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 16 donde el polvo de partida para la deposición de la capa absorbidora es una mezcla de óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$  y su deposición se realiza con los siguientes parámetros:

35 · caudal de gas plasmógeno: entre 1,40 NLPM y 1,60 NLPM;



- flujo de polvo proyectado: entre 2,46 y 3,53 g/min;
- Intensidad de corriente: entre 45 y 60A.

20.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 19 , donde:

- 5
- caudal de gas plasmógeno: 1,60 NLPM;
  - flujo de polvo proyectado 3,53 g/min;
  - intensidad: 55 A.

10 21.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 16 donde el polvo de partida para la deposición de la capa absorbedora es una mezcla de cermet un  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -10%Mo y su deposición se realiza con los siguientes parámetros:

- caudal de gas plasmógeno: entre 0,88 NLPM y 1,50 NLPM;
- flujo de polvo proyectado: entre 3,00 y 3,80 g/min;
- Intensidad de corriente: entre 50 y 65A.

15 22.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 21 donde:

- caudal de gas plasmógeno: 0,88 NLPM;
- flujo de polvo proyectado: 3,25 g/min;
- intensidad: 55 A.

20 23.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 16 donde el polvo de partida para la deposición de la capa absorbedora es una mezcla de un cermet  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -20%Ni20Cr y su deposición se realiza con los siguientes parámetros:

- 25
- caudal de gas plasmógeno: entre 0,88 NLPM y 1,50 NLPM;
  - flujo de polvo proyectado: entre 2,90 y 4,00 g/min;
  - Intensidad de corriente: entre 50 y 65A.

24.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 23, donde:

- 30
- caudal de gas plasmógeno: 0,88 NLPM;
  - flujo de polvo proyectado: entre 2,99 g/min;
  - Intensidad de corriente: 52A.

25.- Procedimiento para la preparación *in situ* de recubrimientos absorbentes para receptores solares centrales según reivindicación 9, donde el espesor de la capa absorbedora depositada es superior a 100  $\mu\text{m}$ .

35 26.-Recubrimiento absorbente para receptor solar central depositado mediante el procedimiento descrito en las reivindicaciones 9-25.