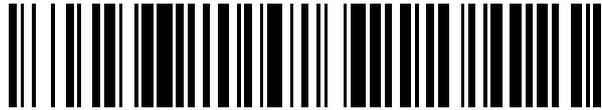


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 766**

51 Int. Cl.:

C23C 28/00 (2006.01)
C23C 14/02 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01)
F24J 2/48 (2006.01)
C23C 14/54 (2006.01)
F24J 2/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2012 E 12750622 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2791384**

54 Título: **Revestimiento solar selectivo mejorado de alta estabilidad térmica y proceso para su preparación**

30 Prioridad:

15.12.2011 IN DE36552011

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.09.2016

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL
RESEARCH (100.0%)
Anusandhan Bhawan Rafi Marg
New Delhi 110 001, IN**

72 Inventor/es:

BARSHILIA, HARISH CHANDRA

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 583 766 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

Revestimiento solar selectivo mejorado de alta estabilidad térmica y proceso para su preparación

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un revestimiento solar selectivo mejorado de alta estabilidad térmica y a un proceso para su preparación. Más particularmente, se refiere a un revestimiento solar selectivo multicapa que contiene apilamientos tándem de una capa intermedia de titanio (Ti)/cromo, aluminio-nitruro de titanio (AlTiN), aluminio-oxinitruro de titanio (AlTiON) y aluminio-óxido de titanio (AlTiO), aplicados sobre sustratos metálicos y no metálicos.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION Y DESCRIPCION DEL ESTADO ANTERIOR DE LA TECNICA

Los revestimientos solares selectivos se utilizan como absorbedores para el aprovechamiento de la energía solar en diversas aplicaciones. Uno de los requisitos esenciales de los absorbedores solares selectivos es una composición estructural estable cuando operan a altas temperaturas. Las propiedades ópticas de estos revestimientos no deberían degradarse con el aumento de temperatura o a lo largo de un período de uso. La presente invención es útil principalmente para aplicaciones a altas temperaturas, en particular en generadores de vapor solares y turbinas de vapor para producir la electricidad.

En los últimos años se ha prestado una gran atención al aprovechamiento de fuentes de energía alternativas, como la energía solar, para aplicaciones industriales. En general, los colectores solares de tipo concentrador se utilizan popularmente en las industrias para aplicaciones de altas temperaturas. Los revestimientos selectivos solares aplicados a absorbedores solares han demostrado ser un método eficiente para aprovechar la energía solar a gran escala. Los procesos de pulverización están siendo muy utilizados para depositar revestimientos absorbedores solares para aplicaciones a altas temperaturas, ya que estos procesos son respetuosos con el medio ambiente y además ofrecen la posibilidad de depositar compuestos complejos de composición y microestructura controladas. El revestimiento de la presente invención se deposita utilizando un método de pulverización que es respetuoso con el medio ambiente.

Anteriormente, el solicitante había desarrollado un revestimiento solar selectivo térmicamente estable a altas temperaturas para aprovechar eficazmente la energía solar. Se presentó la solicitud de patente y la USPTO concedió la patente US nº 7.585.568 para la invención. En la patente US nº 7.585.568 se depositaba un revestimiento solar selectivo para altas temperaturas de TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ sobre diversos sustratos planos metálicos y no metálicos. Aunque la invención tiene un gran potencial para la generación de energía solar térmica, el aumento de la escala del proceso para aplicaciones industriales tiene las siguientes limitaciones: (1) utiliza dos sistemas de pulverización independientes para depositar las capas absorbedoras (TiAlN y TiAlON) y la capa antirreflectante (Si₃N₄); (2) utiliza una diana de TiAl compuesto, por tanto, la composición (es decir, los contenidos de Ti y Al) de la capa absorbidora no se puede controlar de forma independiente; (3) la invención utiliza silicio (Si) como uno de los materiales básicos, que es costoso y muy difícil de fabricar para grandes máquinas de pulverización industriales; (4) la invención utiliza una geometría descendente del proceso de pulverización y no es posible la deposición sobre sustratos no planos; (5) no se han llevado a cabo estudios de estabilidad térmica a largo plazo del revestimiento absorbedor bajo condiciones de calentamiento cíclico ni otros ensayos de envejecimiento.

40 Todas las limitaciones arriba indicadas de la invención anterior han hecho que los inventores desarrollen una formulación de revestimiento y un proceso de deposición que pueden ser adecuados para aplicaciones a altas temperaturas en el aprovechamiento de la energía solar. La presente invención proporciona un revestimiento solar selectivo multicapa que contiene apilamientos tándem de una capa intermedia de Ti/cromo, aluminio-nitruro de titanio (AlTiN), aluminio-oxinitruro de titanio (AlTiON) y aluminio-óxido de titanio (AlTiO). El revestimiento solar selectivo de la presente invención se puede depositar mediante una técnica simple de pulverización por magnetron de impulsos de corriente continua no equilibrado reactivo de cuatro cátodos.

Se realizó una búsqueda del estado anterior de la técnica de dominio público en la literatura de patentes y no patentes para averiguar los trabajos relacionados realizados en el campo de la presente invención. Más abajo se analizan algunos de los trabajos recientes relacionados con el campo de la presente invención.

50 Ya se ha desarrollado un gran número de revestimientos solares selectivos, como Ni-Al₂O₃, Ni-SiO₂, Fe-Al₂O₃, Cr-SiO, Mo-Al₂O₃, Mo-SiO₂, W-Al₂O₃, etc., para aplicaciones térmicas solares a altas temperaturas. Sin embargo, solo unos pocos de ellos, como los cermetes (compuestos basados en cerámica y metal) Mo-SiO₂,

W-Al₂O₃, Mo-Al₂O₃ y M-AIN (M: SS, W y Mo) han sido comercializados con éxito y están siendo utilizados en tubos receptores de vacío para generar energía térmica solar. Los revestimientos de cermet Mo-Al₂O₃ han sido utilizados en tubos receptores debido a su excelente estabilidad térmica en vacío [Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers 1272 (1990) 240]. Estos tubos receptores fueron producidos por Luz International Ltd., EEUU y se utilizaron en centrales eléctricas de Solar Energy Generating System. Los revestimientos de cermet de Mo-Al₂O₃ se depositaron utilizando una tecnología de pulverización por magnetrón plano consistente en siete dianas planas (tres dianas metálicas y cuatro cerámicas), siendo pulverizados las dianas metálicas por corriente continua (CC) y las cerámicas utilizando energía de radiofrecuencia (RF). El uso de alimentaciones de energía por RF para aplicaciones industriales hace que el proceso sea muy caro y engorroso, ya que se refiere una red de adaptación adecuada para operar una alimentación de energía por RF. Adicionalmente, la pulverización de dianas de compuestos tales como Al₂O₃ es difícil debido al bajo rendimiento de pulverización y los altos niveles de energía de RF, y además el control de la estequiometría del revestimiento depositado es sumamente difícil. De acuerdo con los informes, los revestimientos de cermet de Mo-Al₂O₃ tienen una absorbancia de 0,96 y una emitancia de 0,16 a 350°C, con una estabilidad térmica de 350-500°C en vacío. A pesar de que este revestimiento absorbedor es altamente estable en vacío, tiene una estabilidad térmica limitada en el aire (hasta 300°C).

Existen informes que indican que los revestimientos de Mo-Al₂O₃ son caros en comparación con otros revestimientos solares selectivos SS-C y AIN pulverizados por CC, que también se producen a escala comercial [Solar Energy 32 (1984) 609]. El concepto de cermet de doble capa se ha desarrollado para depositar revestimientos SS-AIN [Journal of Vacuum Science and Technology A 15 (1997) 2842] y estos revestimientos son comercializados por TurboSun, China. Los revestimientos de cermet de doble capa de W-AIN y Mo-AIN se han desarrollado mediante un proceso de pulverización [Patente US N°: 5523132, 1996, Journal of Physics D: Applied Physics 31 (1998) 355]. Con los revestimientos cermet de W-AIN y Mo-AIN se ha logrado una absorbancia solar de 0,92-0,94 y una emitancia de 0,08-0,10 a 350°C. Estos revestimientos son térmicamente estables a 350-500°C en vacío y tienen un coste más bajo que los Siemens CSP Tubes, Alemania (anteriormente Solel Tubes) [Solar Energy Material and Solar Cells 62 (2000) 63]. El tubo receptor Solel's Universal Vacuum Air Collector (UVAC2008) utiliza un cermet multicapa basado en Al₂O₃ que tiene una absorbancia de 0,97-0,98 y una emitancia de 0,07-0,10 a 400°C. En el dominio público no hay disponibles más detalles sobre el material de sustrato y la composición de revestimiento y sus propiedades.

Archimedes Solar Energy, Italia, produce tubos receptores (HEMS08) para la Italian National Agency for New Technologies, Energy and Environment (ENEA) Solar Thermodynamic Project, en los que el fluido de intercambio térmico es una sal fundida que entra a 290°C en el campo solar y sale a 550°C [http://www.archimedesolarenergy.com/receiver_tube.htm]. Los informes indican que el tubo receptor y el revestimiento solar selectivo son muy estables hasta 580°C. Los tubos receptores HEMS08 están revestidos con revestimientos selectivos de Mo-SiO₂ (o) W-Al₂O₃ [Thin Solid Films 517 (2009) 6000, WO2009/107157 A2]. Para los revestimientos de Mo-SiO₂ se ha notificado una absorbancia solar superior a 0,94 y una emitancia inferior a 0,13 (a 580°C). La estructura de este revestimiento es la siguiente: Mo/Mo-SiO₂ (HMFV)/Mo-SiO₂ (LMVF)/SiO₂. De modo similar, un revestimiento de W-Al₂O₃ graduado presenta α/ϵ (550°C) = 0,93/0,14 y este revestimiento era térmicamente estable a 580°C en vacío, representando HMFV y LMVF alta fracción en volumen metálica (*high metal volume fraction*) y baja fracción en volumen metálica (*low metal volume fraction*), respectivamente. Estos inventores también han desarrollado cermets de TiN-AIN graduados con revestimiento antirreflectante de AIN o Al₂O₃ que presentan una absorbancia de 0,95 y una emitancia de 0,12 a 580°C [WO 2005/121389 A1, 2005].

La composición del tubo receptor PTR® 70 desarrollado por Schott, Alemania, es desconocida, pero utiliza un nuevo tipo de revestimiento antirreflectante que tiene una alta resistencia a la abrasión y al mismo tiempo permite transmitir más de un 96% de la radiación solar [<http://www.schottsolar.com/global/products/concentrated-solar-power/schott-ptr-70-receiver/>]. El revestimiento absorbedor tiene una absorbancia de 0,95 y una emitancia baja (< 0,10) a una temperatura de aproximadamente 350-400°C. Otros detalles sobre la composición del revestimiento absorbedor no son de dominio público.

Se puede hacer referencia a Surface and Coatings Technology: [163-164 (2003) 674], [200 (2006) 6840], [201 (2007) 6699] y [204 (2009) 256], donde diversos investigadores han desarrollado revestimientos de AlTiN nanocristalinos para el mecanizado en seco y a alta velocidad para herramientas de acero endurecido. Se ha demostrado que el revestimiento de AlTiN facilita un rendimiento extraordinario en el mecanizado a alta velocidad para herramientas de acero endurecido. Esto se atribuye a la alta adhesión, la cristalinidad ultrafina y la alta resistencia a la oxidación del revestimiento. La alta resistencia a la oxidación del revestimiento de AlTiN nanocristalino se ha relacionado con la formación de una capa superficial de óxido de aluminio (Al₂O₃). Se ha demostrado que la formación de óxido es más pronunciada en revestimientos nanocristalinos, ya que promueve una rápida difusión del Al a la superficie a lo largo de los límites de grano.

- También se puede hacer referencia a Materials Science and Engineering A 528 (2011) 4703, donde los investigadores han utilizado revestimientos de AlTiON para proteger contra la oxidación muestras de herramientas para trabajos en caliente. Según los informes, la formación de Al₂O₃ a temperaturas elevadas mejora el rendimiento de las herramientas revestidas. De modo similar, también se puede hacer referencia a
- 5 Thin Solid Films 515 (2006) 346, donde se han desarrollado películas de AlTiO sobre sustratos de silicio para dispositivos semiconductores metal-óxido (MOS). Las películas de AlTiO tienen una constante dieléctrica muy alta, dos veces mayor que la mostrada por las bien conocidas películas delgadas dieléctricas de HfAlO. La búsqueda en el dominio público en relación con las propiedades ópticas de AlTiN, AlTiON y AlTiO no dio ningún resultado.
- 10 Además se puede hacer referencia a "Preparation and thermal stability of non-vacuum high temperature solar selective absorber coatings" [Chinese Science Bulletin 54 (2009) 1451] y "Non-vacuum solar spectrum selective absorption film and preparation method thereof" [Chinese Patent: CN 101666557A], donde se prepara una capa absorbidora de TiAl/TiAlN/TiAlNO/TiAlO de aproximadamente 2,0 μm de espesor utilizando una instalación de deposición iónica multiarco a partir de una diana de aleación de TiAl con una
- 15 relación Ti:Al de 50:50. Estos inventores han informado de que dicho revestimiento tiene una alta absorbancia (0,90) y baja emitancia (0,09-0,19) y permanece estable en el aire hasta 650°C durante 1 hora. Los inventores no han informado sobre la estabilidad térmica a largo plazo en el aire y en vacío ni sobre estudios detallados sobre las propiedades ópticas. El proceso empleado en esta invención utiliza un recubrimiento iónico multiarco, que tiene la desventaja inherente de no posibilitar la preparación de un revestimiento
- 20 absorbedor denso y uniforme con espesores ópticos ($\lambda/4 \cong 120$ nm). Además, la invención utiliza un objetivo de aleación de TiAl y no es posible controlar independientemente el contenido de Ti y Al en las capas absorbedoras. Adicionalmente, el proceso de recubrimiento iónico multiarco introduce una gran cantidad de gotitas metálicas que deterioran las propiedades de los revestimientos depositados.
- También se puede hacer referencia a "High temperature solar selective coating" [Patente US N°
- 25 2010/0313875 A1], donde los tubos absorbedores se revisten con un revestimiento solar selectivo mejorado que comprende varias capas de metales u óxidos metaloides refractarios (óxido de titanio y sílice) con índices de refracción esencialmente diferentes en capas adyacentes. Las capas absorbedoras incluyen materiales cermet que comprenden partículas de compuestos metálicos en una matriz que contiene óxidos de metales o metaloides refractarios tales como Si. Entre algunas de las capas absorbedoras también está incluida al
- 30 menos una capa de Pt. El revestimiento absorbedor también comprende capas reflectantes de los siguientes compuestos: TiSi, Ti₃SiC₂, TiAlSi, TiAlN, Ti₃O₅, TiO_x o TiO_xN_{1-x}, etc. Se ha comprobado que estos revestimientos absorbedores multicapa tienen una emitancia térmica estable hasta 500°C.
- Miao Du y col. (Solar Energy Materials & Solar Cells, Elsevier Science Publishers, Amsterdam NL, 2011, 95(4): pp. 1193-1196) informan sobre un diseño de optimización del revestimiento de titanio
- 35 Ti_{0,5}Al_{0,5}N/Ti_{0,25}Al_{0,75}N/AlN utilizado para aplicaciones solares selectivas. El documento US 2007/0196670 da a conocer un revestimiento solar selectivo de alta estabilidad térmica, útil para aprovechar la energía solar, y un proceso para su preparación. El documento WO 2009/134211 da a conocer una película de barrera graduada inorgánica que comprende una estructura en capas y métodos para su producción. Efeoglu, I. y col. (Surface and Coatings Technology, 1993, 57: pp. 117-121) proporcionan investigaciones sobre las
- 40 propiedades mecánicas y tribológicas de un revestimiento de aluminio-nitruro de titanio formado en un sistema de pulverización de campo cerrado de cuatro magnetrones. Wuhrer, R. y Yeung, W. Y. (A Journal of Materials Science, Kluwer Academic Publishers, 2002, 37(10): pp. 1993-2004) dan a conocer un estudio sobre la microestructura y el desarrollo de las propiedades de revestimientos de aluminio-nitruro de titanio ternario copulverizados por magnetrón de c.c. El documento WO 2005/010225 da a conocer un revestimiento
- 45 superficial solar selectivo, materiales para utilizar en el mismo y un método para producirlo. Por último, el documento WO 2004/087985 da a conocer sustratos revestidos con mezclas de materiales de titanio y aluminio, métodos para prepararlos y dianas catódicas de metal de titanio y aluminio.
- Para producir los revestimientos absorbedores para aplicaciones industriales es importante que el proceso de deposición sea más simple e implique menos pasos de procedimiento, y además que las materias primas
- 50 sean rentables, y además el revestimiento absorbedor debe tener una alta estabilidad térmica y una alta selectividad solar. Ninguna de las técnicas anteriores arriba mencionadas muestra todas estas características. Por ello, existe la necesidad de desarrollar revestimientos solares selectivos para altas temperaturas fáciles de procesar y rentables para aplicaciones de generación de energía termosolar.
- La presente invención posibilita también la deposición de todas las capas en una sola cámara de pulverización, haciendo así que el proceso sea más simple y rentable. La presente invención puede depositar
- 55 revestimientos absorbedores tanto sobre sustratos planos como sobre sustratos tubulares. Con la presente invención se pueden revestir sustratos tubulares con una longitud de aproximadamente 140 mm y un diámetro hasta 100 mm. El proceso de la presente invención permite aumentar la escala fácilmente para la

deposición sobre tubos más largos con buena uniformidad y reproducibilidad, considerando las limitaciones arriba indicadas tal como se dan a conocer en la literatura del estado anterior de la técnica.

OBJETOS DE LA INVENCION

5 Así, el objetivo principal de la presente invención es proporcionar un revestimiento solar multicapa selectivo mejorado de alta uniformidad y estabilidad térmica a largo plazo en aire y vacío. El revestimiento solar multicapa selectivo se puede producir utilizando un proceso de pulverización por magnetrón no equilibrado de impulsos de corriente continua reactivo de cuatro cátodos sobre sustratos planos y tubulares.

10 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar revestimientos solares multicapa selectivos preparados mediante una técnica de pulverización por magnetrón de impulsos de corriente continua no equilibrado reactivo de cuatro cátodos, que sean químicamente inertes y tengan resistencia a la corrosión, estabilidad frente a la irradiación ultravioleta y una mayor resistencia a la humedad.

Un objetivo más de la presente invención es proporcionar revestimientos solares multicapa selectivos que tengan una gran dureza y alta resistencia a los arañazos.

15 Otro objetivo de la invención es proporcionar revestimientos solares multicapa selectivos que tengan una mayor selectividad solar del orden de 5 a 13 sobre sustratos de acero inoxidable 304 (SS) y cobre.

Otro objetivo más de esta invención es proporcionar un proceso para depositar revestimientos solares multicapa selectivos sobre sustratos reflectantes planos tales como cobre, acero inoxidable 304, SS con recubrimiento de níquel, acero dulce (MS), vidrio, aluminio, níquel, superaleación con contenido de níquel (nimonic) y tubos de cobre y acero inoxidable.

20 Otro objetivo de la invención es proporcionar revestimientos solares selectivos con una resistencia térmica muy alta adecuados para aplicaciones en colectores concentradores, como tubos de vacío útiles para la generación de vapor solar.

Sumario de la Invención

25 La presente invención proporciona un revestimiento solar selectivo multicapa que tiene una mayor estabilidad térmica y una larga vida útil, del orden de 1.000 horas, bajo condiciones de calentamiento cíclico en aire a 350°C. También proporciona un revestimiento selectivo solar multicapa que tiene una mayor estabilidad térmica en vacío a 400°C y estabilidad hasta 1.000 horas bajo condiciones de calentamiento cíclico. El revestimiento solar selectivo de la presente invención muestra una mayor relación de selectividad solar, del orden de 5-10, sobre sustratos de acero inoxidable 304 y de 13 sobre sustratos de cobre. La primera capa
30 absorbidora de AlTiN presenta una alta estabilidad de temperatura y una mejor resistencia a la oxidación (hasta 750-800°C). La segunda capa absorbidora de AlTiON también presenta una mayor estabilidad térmica. De modo similar, la tercera capa antirreflectante de AlTiO tiene una resistencia a la oxidación muy alta. La tercera capa (AlTiO) se ha decapado adicionalmente en plasma de Ar+O₂ a una temperatura de sustrato entre 100 y 350°C durante 10-60 minutos para generar una microtexturización y estabilizar la
35 estructura. Los sustratos se han decapado por pulverización iónica en plasma de Ar (-500 a -1.200 V) para eliminar contaminantes antes de la deposición del revestimiento y, entre el sustrato y el revestimiento absorbedor, se ha depositado una capa intermedia delgada de Ti/cromo. El decapado por pulverización iónica y la capa intermedia de Ti/cromo aumentan considerablemente la adhesión de la capa absorbidora. Por tanto, la combinación de capas seleccionada en la presente invención proporciona un revestimiento
40 absorbedor solar selectivo de alta estabilidad térmica, alta resistencia a la oxidación, químicamente inerte, con microestructura estable, altamente adherente y de composición graduada, útil para aplicaciones a altas temperaturas.

Los objetos de la invención se alcanzan adoptando de los siguientes pasos:

- 45 1. Deposición de una capa intermedia de Ti/cromo para lograr una buena adhesión del revestimiento sobre el sustrato y la deposición posterior de un apilamiento tándem de revestimiento multicapa que comprende dos capas absorbedoras, donde la primera capa absorbidora (AlTiN) está adaptada para que tenga una alta fracción volumétrica de metal y la segunda capa absorbidora (AlTiON) está adaptada para que tenga una baja fracción volumétrica de metal con el fin de aumentar la absorción del revestimiento. La primera y la segunda capa tienen un mayor contenido de Al que de Ti para aumentar la estabilidad térmica del
50 revestimiento absorbedor.
2. Aplicación de una tercera capa antirreflectante (AlTiO) para reducir la emitancia infrarroja con el fin de aumentar adicionalmente la absorción. La tercera capa tiene un mayor contenido de Al que de Ti.

3. Selección cuidadosa de los materiales candidatos y de su composición para la deposición de las capas de AlTiN, AlTiON y AlTiO para que la interdifusión entre las capas del apilamiento tándem sea mínima y la microestructura sea estable incluso a temperaturas de trabajo más altas.

5 Por consiguiente, la presente invención proporciona un revestimiento solar selectivo mejorado que tiene una alta estabilidad térmica y que comprende un apilamiento tándem de capas consistentes en una capa intermedia de titanio (Ti)/cromo seguida de una primera capa absorbidora formada por aluminio-nitruro de titanio (AlTiN), una segunda capa absorbidora formada por aluminio-oxinitruro de titanio (AlTiON) depositada sobre la primera capa absorbidora y una tercera capa antirreflectante formada por aluminio-óxido de titanio (AlTiO) depositada sobre la segunda capa absorbidora. El revestimiento solar selectivo de la invención se puede producir con una temperatura de sustrato entre 100 y 350°C utilizando una técnica de pulverización por magnetrón no equilibrado de impulsos de corriente continua reactivo de cuatro cátodos.

En una realización de la presente invención, la capa intermedia de Ti tiene un espesor entre 10 y 80 nm.

En otra realización de la presente invención, la capa intermedia de cromo tiene un espesor entre 5 y 10 µm, depositado por electrodeposición convencional.

15 En otra realización de la presente invención, la primera capa absorbidora contiene una concentración de Al entre el 25 y el 55%, una concentración de Ti entre el 10 y el 25% y una concentración de N entre el 30 y el 50%.

20 En una realización más de la presente invención, la segunda capa absorbidora contiene una concentración de Al entre el 15 y el 30%, una concentración de Ti entre el 10 y el 15%, una concentración de N entre el 10 y el 20% y una concentración de O entre el 50 y el 60%.

En otra realización de la presente invención, la tercera capa antirreflectante contiene una concentración de Al entre el 15 y el 30%, una concentración de Ti entre el 5 y el 15% y una concentración de O entre el 40 y el 80%.

25 En otra realización más de la presente invención, la deposición de todas las capas se realiza en una sola cámara de pulverización.

En otra realización de la presente invención, el revestimiento solar selectivo multicapa se deposita por pulverización sobre sustratos metálicos y no metálicos, planos y tubulares.

30 En otra realización de la presente invención, el sustrato utilizado se selecciona entre el grupo consistente en cobre, níquel, acero inoxidable 304, vidrio, nimonic, SS con recubrimiento de níquel, acero dulce (MS), aluminio.

En otra realización de la presente invención, la capa intermedia de Ti tiene un espesor entre 10 y 80 nm, la primera capa absorbidora tiene un espesor entre 30 y 70 nm, la segunda capa absorbidora tiene un espesor entre 20 y 40 nm, y la tercera capa antirreflectante tiene un espesor entre 30 y 55 nm.

35 La presente invención muestra un revestimiento solar multicapa selectivo con una alta absorbancia (> 0,92) y una baja emitancia (< 0,17) sobre sustratos de acero inoxidable y sustratos de cobre.

Además, la presente invención muestra un revestimiento que es térmicamente estable en aire hasta 350°C durante 1.000 horas sobre sustratos de acero inoxidable bajo condiciones de calentamiento cíclico.

40 Adicionalmente, el revestimiento de la presente invención es térmicamente estable en vacío ($2,0-8,0 \times 10^{-4}$ Pa) hasta 450°C durante 1.000 horas sobre sustratos de acero inoxidable bajo condiciones de calentamiento cíclico.

Además, el revestimiento de la presente invención es estable cuando se expone a irradiación ultravioleta (UV) durante 10 horas bajo condiciones ambiente.

La presente invención también muestra un revestimiento que es estable bajo condiciones de congelación (temperatura ~ -2°C) durante más de 9.600 horas.

45 El revestimiento de la presente invención es estable al ser expuesto al sol en condiciones ambiente (incluyendo polvo, lluvia y niebla) durante más de 10.000 horas.

Adicionalmente, el revestimiento de la presente invención es estable al ser expuesto a vapor durante 85 horas.

Además, el revestimiento de la presente invención depositado sobre sustratos de acero inoxidable ha pasado con éxito la prueba de corrosión con niebla salina según ASTM B117, presentando un aumento de la resistencia a la corrosión en un factor 100 en solución de NaCl al 3,5%.

Adicionalmente, el revestimiento de la presente invención depositado sobre sustratos de acero inoxidable ha pasado con éxito el ensayo con cinta adhesiva y ha demostrado una alta resistencia de adhesión al ser rayado utilizando una punta de diamante de 5 μm .

En otra realización, la presente invención proporciona un proceso para la deposición de un revestimiento solar selectivo multicapa de acuerdo con la presente invención, que incluye los siguientes pasos:

- a) limpieza metalográfica o por pulido del sustrato;
- b) limpieza química del sustrato del paso (a);
- c) desgasificación del sustrato del paso (b) en vacío utilizando un calentador de sustrato;
- d) decapado del sustrato del paso (c) en plasma de Ar para eliminar impurezas;
- e) deposición de una capa intermedia de Ti/cromo sobre el sustrato del paso (d);
- f) deposición de la primera capa absorbidora de AlTiN sobre el sustrato del paso (e) mediante la pulverización de dos dianas de Ti y dos dianas de Al en plasma de argón-nitrógeno manteniendo el sustrato a una temperatura entre 100 y 350°C y con una tensión de polarización entre -50 y -200 V;
- g) deposición de la segunda capa absorbidora de AlTiON sobre el sustrato del paso (f) mediante la pulverización de dos dianas de Ti y dos dianas de Al en plasma de argón-nitrógeno-oxígeno manteniendo el sustrato a una temperatura entre 100 y 350°C y a una tensión de polarización entre -50 y -200 V;
- h) deposición de la tercera capa antirreflectante de AlTiO sobre el sustrato del paso (g) mediante la pulverización de dos dianas de Ti y dos dianas de Al en plasma de argón-oxígeno manteniendo el sustrato a una temperatura entre 100 y 350°C;
- i) decapado de la capa antirreflectante del paso (h) en plasma de Ar+O₂ durante 20-60 minutos, manteniendo el sustrato a una temperatura entre 100 y 350°C y una tensión de polarización entre -500 y -1.200 V para obtener el revestimiento solar selectivo deseado depositado sobre el sustrato.

En otra realización de la presente invención, el revestimiento solar multicapa selectivo se deposita con una densidad de potencia de pulverización de 2,75-3,5 vatios/cm² para todas las dianas de Al y Ti.

En una realización más de la presente invención, las composiciones de la primera, la segunda y la tercera capa se controlan independientemente controlando la potencia de pulverización para las dianas de Al y Ti y los caudales de N₂ y O₂.

En otra realización de la presente invención, la cámara de vacío se mantiene a una presión base de 3,0 - 6,0 x 10⁴ Pa antes de la deposición del revestimiento.

En otra realización de la presente invención, el revestimiento multicapa selectivo solar se deposita en un intervalo de presión entre 0,1 y 0,5 Pa.

En otra realización, la presente invención proporciona un revestimiento solar selectivo para altas temperaturas mejorado, que contiene apilamientos tándem de una capa intermedia de Ti/cromo, capas absorbedoras dobles que comprenden principalmente aluminio-nitruro de titanio (AlTiN), aluminio-oxinitruro de titanio (AlTiON) y una capa antirreflectante que comprende aluminio-óxido de titanio (AlTiO). Tal como se indica más arriba, la invención utiliza dos dianas de titanio y dos dianas de aluminio para obtener las dos capas absorbedoras y la capa antirreflectante, de modo que los contenidos de Ti y Al de las capas absorbedoras y la capa antirreflectante se pueden controlar independientemente controlando la potencia de pulverización para las dianas de Ti y Al y los caudales de los gases O₂ y N₂.

En otra realización más de la presente invención, el contenido de Al es siempre mayor que el contenido de Ti en las capas absorbedoras y la capa antirreflectante. Las capas seleccionadas, en concreto AlTiN, AlTiON y AlTiO son altamente estables con respecto a la oxidación. La presente invención utiliza más Al que Ti en todas las capas, ya que el Al forma Al₂O₃ con mayor facilidad que el TiO₂ cuando se expone al aire. La energía libre de Gibbs a 25°C en el caso del Al₂O₃ (corindón) y TiO₂ (anatasa) es de -378 y -211 kcal/mol [CRC Handbook of Chemistry and Physics, Edt. by R.C. Weast y M.J. Astle (CRC Press, Inc., Boca Raton, 63 Edición, 1982), p. D-53 y D-92]. Por tanto, cuando el revestimiento absorbedor se expone al aire, sobre el revestimiento absorbedor se forma una capa de Al₂O₃ amorfa delgada que actúa como pasivación para la

posterior oxidación. Adicionalmente, tanto el Al_2O_3 como el TiO_2 son altamente estables a altas temperaturas, con puntos de fusión de 2.015 y 1.840 °C, respectivamente.

- 5 En otra realización, la presente invención elimina el uso de una diana de Si para la deposición de la capa antirreflectante. El material de Si es muy caro y difícil de fabricar en comparación con el Ti y el Al, que están disponibles en abundancia. Además, la tercera capa antirreflectante se ha decapado con plasma de $\text{Ar}+\text{O}_2$ a temperatura elevada para aumentar la resistencia a la oxidación del revestimiento absorbedor y la microestructura.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 10 La presente invención proporciona un revestimiento solar selectivo multicapa mejorado útil para generar energía termosolar. El revestimiento solar selectivo de la presente invención consiste esencialmente en una capa intermedia de Ti/cromo, dos capas absorbedoras (AlTiN y AlTiON) y una capa antirreflectante (AlTiO). El proceso de deposición de revestimiento utiliza dos dianas de titanio y dos dianas de aluminio para depositar las dos capas absorbedoras y la capa antirreflectante, de modo que los contenidos de Ti y Al en las capas absorbedoras y la capa antirreflectante se pueden controlar independientemente controlando la potencia de pulverización para las dianas de Ti y Al, mediante el uso de alimentaciones de energía de CC de impulsos bipolares, y los caudales de N_2 y O_2 . El contenido de Al es mayor que el contenido de Ti en todas las capas, lo que aumenta la estabilidad térmica del revestimiento absorbedor, ya que el Al forma muy fácilmente una capa de Al_2O_3 amorfa pasiva al ser expuesto al aire. La presente invención utiliza Ti y Al como materiales básicos, que están disponibles en abundancia y son fáciles de fabricar como dianas de pulverización para aplicaciones industriales. La capa antirreflectante de la presente invención se ha decapado con plasma de $\text{Ar}+\text{O}_2$ a una temperatura entre 100 y 350°C para aumentar la resistencia a la oxidación del revestimiento absorbedor y estabilizar la microestructura. La presente invención también permite la deposición de todas las capas en una sola cámara de pulverización sobre sustratos planos y tubulares (metálicos y no metálicos) de alta absorbancia (> 0,93) y baja emitancia (< 0,16 sobre SS 304 y < 0,07 sobre sustratos de cobre), con lo que el proceso es más simple y rentable. El proceso de la presente invención se puede escalar fácilmente para la deposición sobre tubos más largos con buena uniformidad y reproducibilidad. Se ha demostrado que el revestimiento absorbedor de la presente invención presenta una buena estabilidad térmica en aire (hasta 350°C) y vacío (hasta 450°C) durante más tiempo (> 1.000 horas) bajo condiciones de calentamiento cíclico. El revestimiento de la presente invención también presenta una mejor adhesión, estabilidad UV, resistencia a la corrosión y estabilidad en entornos extremos (condiciones de congelación, exposición a vapor y a la atmósfera).

- 35 El revestimiento multicapa solar selectivo de la presente invención se ha depositado utilizando un proceso de pulverización por magnetrón de impulsos de corriente continua reactivo de cuatro cátodos. El sistema de pulverización consiste en: cámara de vacío, bomba turbomolecular, bomba rotatoria, cuatro cátodos de magnetrón no equilibrados con refrigeración directa montados horizontalmente en configuración de cátodos opuestos, cuatro generadores de plasma por impulsos bipolares asimétricos de 5 kW, una fuente de alimentación de 15 kW de CC para polarización de sustrato y bombardeo iónico, una placa de soporte de sustrato para montar objetos tridimensionales con rotación planetaria e instalación de calentamiento, manómetros de vacío y consolas de control.

- 40 Para depositar un revestimiento absorbedor, dos dianas de Ti (pureza = 99,95%) y dos dianas de Al (pureza = 99,99%) (diámetro = 150 mm y espesor de 12 mm) se pulverizaron con plasma de Ar de alta pureza (99,999%) que contenía gases de N_2 (99,999%) y O_2 (99,999%). Los revestimientos se depositaron bajo una presión base de $3,0 - 6,0 \times 10^{-4}$ Pa y las presiones de gas de $\text{Ar}+\text{N}_2$, $\text{Ar}+\text{N}_2+\text{O}_2$ y $\text{Ar}+\text{O}_2$ estaban en el intervalo de $1,0 - 5,0 \times 10^{-1}$ Pa. Los caudales de Ar, N_2 y O_2 se controlaron por separado mediante reguladores de caudal-masa. Se aplicó una polarización de sustrato de CC entre -50 y -200 V para mejorar las propiedades mecánicas del revestimiento y también para mejorar su adhesión. Los generadores de impulsos funcionaron en las siguientes condiciones: frecuencia = 50 - 150 kHz, anchura entre impulsos = 2.000 - 3.000 ns, ciclo de servicio = 10 - 40% y tensión de polarización inversa = +37 V. Los revestimientos de depositaron con una temperatura de sustrato entre 100 y 350°C. La densidad de potencia para las dianas de Al y Ti estaba en el intervalo de 2,75 - 3,5 vatios/cm². Para mejorar la adhesión del revestimiento sobre los sustratos se depositó una capa intermedia de Ti de 10 - 80 nm de espesor.

- 55 Los revestimientos se depositaron sobre diversos sustratos. Antes de introducir los sustratos en la cámara de vacío, se pulieron o lustraron metalográficamente para eliminar óxidos superficiales y homogeneizar la superficie. Después, los sustratos pulidos/lustrados se limpiaron químicamente utilizando un agitador ultrasónico para eliminar grasa y otras impurezas, como polvo y detritus. Los sustratos limpiados químicamente se colocaron en el sistema de pulverización. La cámara de vacío se sometió a bombeo de vacío hasta una presión base del orden de $3,0 - 6,0 \times 10^{-4}$ Pa para eliminar eventuales impurezas gaseosas. Los sustratos se desgaseificaron en vacío utilizando un calentador de sustrato. Con el fin de eliminar óxidos

- nativos sobre la superficie del sustrato, se llevó a cabo otra limpieza utilizando bombardeo iónico con argón (tensión de polarización: -500 a -1.200 V). Después de limpiar los sustratos, se depositó una capa intermedia de Ti de 10 - 80 nm sobre los mismos para mejorar la adhesión. Para las muestras recubiertas con cromo no se utilizó capa intermedia de titanio. La primera capa absorbadora se depositó pulverizando dos dianas de Ti y dos dianas de Al en el plasma de argón-nitrógeno a una presión entre 0,1 y 0,5 Pa. El contenido de Al era mayor que el contenido de Ti en la primera capa absorbadora. La segunda capa absorbadora se depositó pulverizando dos dianas de Ti y dos dianas de Al en el plasma de argón-nitrógeno-oxígeno a una presión del orden de 0,1 - 0,5 Pa. El contenido de Al era mayor que el contenido de Ti en la segunda capa absorbadora. A continuación, se depositó la tercera capa antirreflectante pulverizando dos dianas de Ti y dos dianas de Al en el plasma de argón-oxígeno a una presión del orden de 0,1 - 0,5 Pa. De nuevo, el contenido de Al era mayor que el contenido de Ti en la tercera capa antirreflectante. Por último, la tercera capa se decapó en plasma de Ar+O₂ con una temperatura de sustrato entre 100 y 350°C durante 20 a 60 minutos para estabilizar la microestructura de la capa de AlTiO. El apilamiento tándem de tres capas aumentó efectivamente la absorbancia (α) y redujo la emitancia (ϵ) del revestimiento solar selectivo.
- 15 Las propiedades ópticas (α y ϵ) de las muestras se midieron en cuatro posiciones diferentes y aquí se indica un promedio de las mismas. El revestimiento solar selectivo se templó en aire y vacío bajo condiciones de calentamiento cíclico a diferentes temperaturas para probar la estabilidad térmica. Los espesores de las capas depositadas se midieron utilizando microscopía electrónica de transmisión.

Ejemplos

- 20 Los siguientes ejemplos se dan a título ilustrativo.

Ejemplo 1

- Antes de introducir los sustratos en la cámara de vacío, los sustratos (cobre, níquel, acero inoxidable 304, SS recubierto de Ni, vidrio y nimonic, con unas dimensiones de 35 mm x 35 mm x 2 mm) se pulieron o lustraron metalográficamente y se limpiaron químicamente en un agitador ultrasónico en acetona, alcohol absoluto y tricloroetileno. Los sustratos tubulares (140 mm de longitud y 30 mm de diámetro) se pulieron y limpiaron clínicamente tal como se menciona más arriba. Con el fin de reducir la emitancia del revestimiento selectivo sobre el sustrato de acero inoxidable, se depositó un recubrimiento de cromo con un espesor de 5 μ m utilizando procesos de electrodeposición convencionales. La cámara de vacío se sometió a bombeo de vacío hasta una presión base de $1,0 \times 10^{-4}$ Pa utilizando una bomba turbomolecular apoyada por una bomba rotatoria. Los sustratos se limpiaron *in situ* para eliminar las impurezas mediante decapado con bombardeo iónico de argón durante 60 minutos, aplicando una polarización de CC de -500 V al sustrato con una presión de argón de $8,0 \times 10^{-1}$ Pa.

- Después de limpiar los sustratos, sobre éstos se depositó una capa intermedia de Ti de 10 - 80 nm para mejorar la adhesión. Para las muestras recubiertas con cromo no se utilizó capa intermedia de titanio. La película absorbadora solar se depositó sobre los sustratos utilizando un sistema de pulverización por magnetrón no equilibrado con impulsos de corriente continua reactivo de cuatro cátodos. Para la pulverización de la (primera) capa (absorbadora) de AlTiN, la (segunda) capa (absorbadora) de AlTiON y la (tercera) capa (antirreflectante) de AlTiO. Las densidades de potencia para los objetivos de Ti y Al fueron de 2,75 y 3,0 w/cm², respectivamente. Los sustratos se calentaron a una temperatura de 200°C. El caudal de nitrógeno para la (primera) capa (absorbadora) de AlTiN era de 15 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm). Para la (segunda) capa (absorbadora) de AlTiON, el caudal de nitrógeno era de 10 sccm y el caudal de oxígeno era de 20 sccm. En cambio, el caudal de oxígeno para la capa de AlTiO era de 30 sccm, y dicha tercera capa antirreflectante se decapó en plasma de Ar+O₂ con un caudal de oxígeno de 40 sccm y una temperatura de sustrato de 200°C. Para lograr un revestimiento absorbador uniforme tanto en sustratos planos como en sustratos tubulares se empleó un sistema de rotación planetaria.

- Las propiedades ópticas (absorbancia y emitancia) de las muestras se midieron utilizando instrumentos estándar obtenidos de M/s. Devices and Services, EEUU. La emitancia se midió a 82°C. Las exactitudes de las mediciones de la emitancia y la absorbancia fueron de $\pm 0,01$ y $\pm 0,002$, respectivamente. En la Tabla 1 se indican los valores de absorbancia y emitancia para el sustrato de acero inoxidable (SS), SS/Ti/AlTiN, SS/Ti/AlTiN/AlTiON, SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO y SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/decapado. El revestimiento absorbador sobre el sustrato de SS con capa intermedia de titanio presentaba una absorbancia de 0,927 - 0,930 y una emitancia de 0,16 - 0,1, mientras que en el caso de las muestras con recubrimiento de cromo la absorbancia era de 0,930 - 0,935 y la emitancia era de 0,09 - 0,10.

- 55 **Tabla 1** Absorbancia y emitancia de diferentes capas del sistema de revestimiento selectivo solar de la presente invención. También se muestran los valores de SS 340.

Material	α	ε
Sustrato de SS (340)	0,361 - 0,363	0,10 - 0,11
SS/Ti	0,477 - 0,478	0,13
SS/Ti/Al/TiN	0,802 - 0,803	0,15 - 0,16
SS/Ti/AlTiN/AlTiON	0,900	0,16 - 0,17
SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO	0,927	0,16 - 0,17
SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/decapado	0,927-0,930	0,16 - 0,17
SS/cromo/AlTiN/AlTiON/AlTiO/decapado	0,930 - 0,935	0,09 - 0,10

Ejemplo 2

El revestimiento solar selectivo de la presente invención tal como se indica en el Ejemplo 1 se depositó principalmente sobre SS 304 y presentaba una emitancia media de 0,16 - 0,17. La alta emitancia sobre el sustrato de SS se atribuye a la propiedad intrínseca del sustrato de SS ($\varepsilon = 0,10 - 0,11$). La elección del sustrato de SS para la presente invención se debe fundamentalmente al hecho de que, para la generación de vapor, el sustrato puede alcanzar una temperatura superior a 400°C y a estas temperaturas el cobre y otros sustratos utilizados comúnmente comienzan a difundir el revestimiento absorbedor, afectando así a sus propiedades ópticas. Además, el cobre y otros sustratos metálicos se corroen muy fácilmente con vapor sobresaturado.

Para confirmar que la emitancia del revestimiento absorbedor de la presente invención dependía del sustrato, el revestimiento solar selectivo se depositó sobre otros sustratos planos comerciales, como: níquel, acero dulce, aluminio, vidrio y superaleación basada en níquel (nimonic). En la Tabla 2 se indican los valores de absorbanza y emitancia del revestimiento solar selectivo sobre estos sustratos, junto con los valores de absorbanza y emitancia intrínsecos de los mismos. El revestimiento absorbedor preparado sobre sustratos de Ni, Cu y Al presentaba valores de emitancia de 0,06 - 0,07.

Tabla 2 Absorbancia y emitancia del revestimiento selectivo solar depositado sobre diversos sustratos. Los valores entre paréntesis representan la absorbanza y la emitancia intrínsecas del sustrato.

Material de sustrato	α	ε
Cobre	0,932-0,933 (0,234-0,238)	0,07 (0,02-0,03)
Vidrio*	0,927-0,928	-
Aluminio	0,927-0,928 (0,169-0,173)	0,07 (0,02-0,03)
Níquel	0,27 (0,333-0,336)	0,07-0,08 (0,03-0,04)
Acero inoxidable	0,932-0,934 (0,361-0,363)	0,16-0,17 (0,10-0,11)
Acero inoxidable con recubrimiento de cobre	0,932-0,933 (0,334-0,337)	0,07-0,08 (0,03-0,04)
Acero dulce	0,930 (0,400-0,401)	0,11 (0,04-0,05)
Nimonic	0,924 (0,344-0,345)	0,19 (0,13-0,14)

* Semitransparente. Las mediciones pueden no ser exactas.

Adicionalmente, los sustratos también se revistieron con una capa de Ni de aproximadamente 5,0 μm de espesor y a continuación el revestimiento absorbedor se depositó sobre este sustrato. Un aspecto interesante es que la emitancia de este revestimiento era de tan solo 0,07 - 0,08 y la absorbanza era de 0,932 - 0,933.

Ejemplo 3

El revestimiento solar selectivo de la presente invención depositado sobre sustratos de SS, tal como se depositó en el Ejemplo 1, se calentó en aire en un horno resistivo a una temperatura entre 300 y 600°C durante diferentes períodos de tiempo bajo condiciones de calentamiento cíclico para probar la estabilidad térmica. El templado consistió en un aumento de la temperatura de la muestra de temperatura ambiente a la temperatura establecida a una velocidad de calentamiento lenta de 3°C/minuto y el mantenimiento de la temperatura deseada durante 8 horas. A continuación, la muestra se enfrió a una velocidad de 3°C/minuto. La exactitud del controlador de temperatura era de $\pm 1^\circ\text{C}$ a la temperatura establecida. Los valores de absorbanza y emitancia del revestimiento absorbedor después del tratamiento térmico indicaban que el revestimiento era estable a temperaturas inferiores a 400°C durante períodos de tiempo cortos y a temperaturas superiores a 450°C la absorbanza disminuía considerablemente.

La prueba de estabilidad térmica del revestimiento absorbedor depositado sobre SS con recubrimiento de Ni dio como resultado una baja estabilidad térmica. Al ser calentado a una temperatura mayor ($> 400^\circ\text{C}$) en aire, este revestimiento se desprendía, fundamentalmente a causa de los diferentes coeficientes de dilatación térmica del SS, el Ni y el revestimiento absorbedor.

Con el fin de comprobar la estabilidad térmica a largo plazo del revestimiento absorbedor de la presente invención, los estudios por tratamiento térmico se llevaron a cabo a 350°C bajo condiciones de calentamiento cíclico durante 1.000 horas. Los valores de absorbancia y emitancia se midieron a diferentes intervalos y se resumen en la Tabla 3. Tal como se puede ver en la Tabla 3, el revestimiento absorbedor de la presente invención es altamente estable en aire a 350°C durante períodos de tiempo prolongados. No se observó ningún cambio estructural resultante del calentamiento prolongado. Esto demuestra que el revestimiento de la presente invención puede ser utilizado para aplicaciones en aire en las que la temperatura es inferior a 350°C (por ejemplo, tecnología Fresnel lineal).

Tabla 3 Efecto del templado (en aire a 350 °C) en las propiedades ópticas del revestimiento selectivo solar de Ti/AlTiN/ AlTiON/AlTiO depositado sobre sustratos de SS bajo condiciones de calentamiento cíclico.

Días	Tiempo de exposición total (horas)	α	ϵ
0	0	0,932-0,933	0,16
6	41	0,927-0,928	0,16
18	120	0,924-0,925	0,13-0,15
22	152	0,923	0,14
28	190	0,923	0,15
37	249	0,922	0,15
43	293	0,923-0,924	0,17
53	354	0,923-0,924	0,17
73	491	0,919-0,921	0,16
87	588	0,921-0,922	0,16
110	740	0,920-0,921	0,16
121	815	0,920	0,16
126	849	0,920-0,921	0,16
140	940	0,919-0,920	0,15
150	1000	0,919-0,920	0,16

Ejemplo 4

El revestimiento solar selectivo de la presente invención, depositado sobre sustratos de SS siguiendo el procedimiento indicado en el Ejemplo 1, también se sometió a tratamiento térmico en vacío ($2,0 - 8,0 \times 10^{-4}$ Pa) a diferentes temperaturas y durante diferentes períodos de tiempo bajo condiciones de calentamiento cíclico. El templado consistió en un aumento de la temperatura de la muestra desde temperatura ambiente a la temperatura deseada a una velocidad de calentamiento lenta de 5°C/minuto y el mantenimiento de la temperatura deseada durante 6 horas. A continuación, las muestras se enfriaron a una velocidad de 5°C/minuto. La exactitud del controlador de temperatura era de $\pm 1^\circ\text{C}$ a la temperatura establecida. Los valores de absorbancia y emitancia del revestimiento absorbedor se resumen en la Tabla 4. Como se puede ver en la Tabla 4, el revestimiento mantiene sus propiedades ópticas a temperaturas inferiores a 500C. Por tanto, se llevaron a cabo pruebas de estabilidad térmica durante períodos de tiempo más largos bajo condiciones de calentamiento cíclico. Las propiedades ópticas del revestimiento absorbedor se midieron a intervalos regulares y se enumeran en la Tabla 5. Como se puede ver en la Tabla 5, el revestimiento absorbedor depositado sobre sustratos de SS de la presente invención conserva sus propiedades ópticas después de someterlo a templado térmico durante períodos de tiempo prolongados. No se observó ningún cambio estructural resultante del calentamiento prolongado. Esto demuestra que el revestimiento de la presente invención puede ser utilizado para aplicaciones en vacío en las que la temperatura es inferior a 450°C (por ejemplo, tubos receptores).

Tabla 4 Efecto del templado (en vacío) en las propiedades ópticas del revestimiento selectivo solar de Ti/AlTiN/ AlTiON/AlTiO depositado sobre sustratos de SS.

Temp. (°C)	Duración (horas)	α		ϵ	
		Como depositado	Templado	Como depositado	Templado
475	125	0,923-0,924	0,922-0,923	0,16	0,17
500	37	0,932-0,933	0,927-0,926	0,16	0,16
550	35	0,928-0,929	0,917-0,918	0,17	0,16
650	10	0,930-0,932	0,925-0,926	0,17	0,16
750	15	0,931-0,932	0,924-0,925	0,17	0,16
850	20	0,930-0,931	0,899-0,904	0,17	0,17

Tabla 5 Efecto del templado (en vacío a 450°C) en las propiedades ópticas del revestimiento selectivo solar de Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO depositado sobre sustratos de SS bajo condiciones de calentamiento cíclico.

Días	Tiempo de exposición total (horas)	α	ϵ
0		0,930-0,931	0,16
1	2	0,930-0,929	0,15
2	11	0,929	0,16
5	35	0,928-0,929	0,15
10	82	0,927-0,930	0,16
16	128	0,928	0,14
21	171	0,927	0,14
26	213	0,927	0,14
31	254	0,926-0,927	0,15-0,16
36	297	0,927	0,17
41	340	0,927	0,15-0,16
51	420	0,927	0,16
56	463	0,928-0,929	0,16
102	839	0,926-0,927	0,14
123	1004	0,925-0,926	0,15-0,16

Ejemplo 5

- 5 El revestimiento solar selectivo de la presente invención, depositado sobre sustratos de SS siguiendo el procedimiento indicado en el Ejemplo 1, también se sometió a irradiación UV. Las pruebas de irradiación UV se llevaron a cabo utilizando una lámpara de Hd de 200 W con una intensidad de 50 mW/cm². La exposición se realizó durante 10 horas bajo condiciones ambiente en pasos sucesivos. Después de la exposición a irradiación UV no se observó ninguna degradación de la absorbancia y la emitancia. La Tabla 6 muestra los valores de absorbancia y emitancia después de la exposición a irradiación UV.
- 10

Tabla 6 Datos de absorbancia y emitancia del revestimiento selectivo solar depositado sobre sustratos de acero inoxidable después de su exposición a irradiación UV.

Duración de exposición (horas)	α		ϵ	
	Como depositado	Tras exposición a UV	Como depositado	Tras exposición a UV
10	0,928-0,929	0,928-0,929	0,16-0,17	0,15-0,16

Ejemplo 6

- 15 El revestimiento solar selectivo de la presente invención, depositado sobre sustratos de SS siguiendo el procedimiento indicado en el Ejemplo 1, se sometió a una prueba de corrosión con niebla salina en solución de NaCl al 3,5% conforme a la norma ASTM B117. Las pruebas se llevaron a cabo durante 168 horas. No se observó ningún cambio significativo de la absorbancia y la emitancia resultante de la prueba de corrosión con niebla salina y los datos se presentan en la Tabla 7. Una misma muestra, al ser sometida repetidamente 3 veces a la prueba, presentaba un aumento marginal de la emitancia, tal como muestra la Tabla 7.
- 20

Tabla 7 Datos de absorbancia y emitancia del revestimiento selectivo solar depositado sobre sustratos de acero inoxidable después de la realización de pruebas de corrosión con niebla salina conforme a la norma ASTM B117.

25

Duración exposición (horas)	α		ϵ	
	Como depositado	Tras prueba de corrosión con niebla salina	Como depositado	Tras prueba de corrosión con niebla salina
168	0,931-0,932	0,926-0,927	0,17	0,20
432	0,930-0,931	0,939-0,942	0,17	0,25

El revestimiento solar selectivo de la presente invención, depositado sobre sustratos de SS siguiendo el procedimiento indicado en el Ejemplo 1, se sometió a pruebas de corrosión en solución de NaCl al 3,5% (pH = 5,8) en condiciones de aire libre a temperatura ambiente de acuerdo con el procedimiento descrito en Thin Solid Films 514 (2006) 204. En la Tabla 8 se muestran los valores de E_{corr} , i_{corr} y resistencia de polarización (R_p) obtenidos con el revestimiento selectivo solar de SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/decapado. La densidad de corriente de corrosión del sustrato revestido disminuyó en un factor 100 demostrando la mejor resistencia a la corrosión del revestimiento, que se debe al carácter químico inerte de las capas constituyentes del revestimiento selectivo solar.

Tabla 8 Datos de polarización potenciodinámica del revestimiento selectivo solar de Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO depositado sobre sustratos de SS en solución de NaCl al 3,5%. Además se muestran los valores correspondientes al sustrato de SS.

Material	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V)	R_p ($k\Omega \text{ cm}^2$)
SS	-0,241	$4,80 \times 10^{-8}$	$2,13 \times 10^5$
SS/Ti/TiAlN/TiAlON/TiAlO	-0,282	$4,04 \times 10^{-10}$	$3,72 \times 10^7$

Ejemplo 7

La solidez del revestimiento absorbedor es muy importante, ya que el revestimiento absorbedor debería tener una vida útil de más de 25 años. Con el fin de comprobar la solidez del revestimiento se llevaron a cabo pruebas de adhesión sobre el revestimiento absorbedor depositado sobre sustratos de SS. Las pruebas de adhesión se llevaron a cabo utilizando un ensayo con cinta adhesiva convencional y empleando un comprobador de nanorrayado. El revestimiento absorbedor de la presente invención pasó el ensayo con cinta adhesiva, en el que una cinta scotch de 18 mm de ancho se fijó sobre el revestimiento y se tiró hacia arriba de uno de los extremos de la cinta. De modo similar, el revestimiento también se rayó utilizando un penetrador de diamante esférico de 5 μm de diámetro con una carga de 200 mN de acuerdo con el procedimiento descrito en Surface and Coatings Technology 205 (2010) 1937. Un revestimiento con un espesor de aproximadamente 120 nm depositado sobre un sustrato de SS demostró $L_{c1} = 40$ mN y $L_{c2} = 75$ mN, siendo L_{c1} el punto inicial de desprendimiento del revestimiento o de agrietamiento en la pista rayada y refiriéndose L_{c2} al punto en el que se produce una deslaminación completa y una exposición subsiguiente del sustrato. Estas medidas indicaban una excelente adhesión del revestimiento absorbedor sobre el sustrato.

Ejemplo 8

También se llevaron a cabo pruebas de exposición al entorno exterior disponiendo un revestimiento absorbedor preparado sobre sustratos de SS en una placa Petri sin tapa. La muestra se mantuvo descubierta durante más de 10.000 horas. Durante la prueba, la muestra de ensayo estuvo expuesta a polvo, luz solar, lluvia, escarcha y niebla. La Tabla 9 presenta los valores de absorbancia y emitancia de la muestra después de su exposición al entorno exterior. De modo similar, la muestra se dispuso en condiciones de congelación en un congelador durante períodos de tiempo prolongados (9.600 horas) para comprobar su estabilidad a bajas temperaturas ($< -2^\circ\text{C}$). La Tabla 10 muestra las propiedades ópticas de la muestra antes y después de exponerla a hielo. Por último, el revestimiento absorbedor de la presente invención se expuso a vapor manteniendo el revestimiento absorbedor preparado sobre un sustrato de SS sobre un vaso de precipitados con agua hirviendo. Esta exposición se llevó a cabo durante 84 horas. La Tabla 11 muestra los valores de absorbancia y emitancia del revestimiento absorbedor después de exponerlo a vapor. Como se puede ver en las Tablas 9-11, no se observó ningún cambio en las propiedades ópticas del revestimiento absorbedor de la presente invención resultante de las diferentes pruebas de envejecimiento, indicando su estabilidad en entornos rigurosos.

La eficiencia de la conversión fototérmica a altas temperaturas depende en gran medida de las propiedades ópticas y la estabilidad térmica de los materiales de los componentes utilizados en los absorbedores solares. Para aplicaciones de energía solar de concentración, los revestimientos espectralmente selectivos deberían tener una alta absorbancia ($> 0,92$), una baja emitancia ($< 0,14$) y una estabilidad térmica por encima de 400°C en aire y vacío. Además, otro requisito importante de los revestimientos selectivos solares para altas temperaturas consiste en una estabilidad térmica a largo plazo de los revestimientos en aire y vacío. Además, los revestimientos deben tener una alta resistencia a la oxidación y ser químicamente inertes.

Un parámetro importante para las aplicaciones a altas temperaturas es una baja emitancia a las temperaturas de servicio más altas, ya que las pérdidas por radiación térmica de los absorbedores aumentan proporcionalmente en T^4 . Tal como se da a conocer en el estado anterior de la técnica, ya se han desarrollado diversos revestimientos de cermet basados en metales de transición para aplicaciones térmicas solares a altas temperaturas, debido a su naturaleza refractaria. La elección del material dieléctrico es también muy importante para el rendimiento del absorbedor selectivo. En general son preferentes los

5 materiales dieléctricos de bajo índice de refracción con el fin de reducir las reflexiones de superficie frontal del revestimiento de cermet. El Al_2O_3 se utiliza mucho como material dieléctrico en revestimientos de cermet debido a su bajo índice de refracción ($n = 1,65$) y su alta estabilidad térmica. Se ha desarrollado una gran cantidad de revestimientos de cermet utilizando Pt, Ni, Mo, W como metales y Al_2O_3 como material dieléctrico. De modo similar, también se han desarrollado nitruros y oxinitruros de metales de transición para aplicaciones selectivas solares a altas temperaturas.

10 Para producir revestimientos absorbedores de altas temperaturas para aplicaciones de tubos receptores, el proceso de producción debería incluir menos pasos de procesamiento y también debería utilizar materias primas fácilmente disponibles. En la presente invención, el revestimiento absorbedor se ha producido utilizando un solo proceso de pulverización. Los materiales básicos (es decir, Ti y Al) están disponibles fácilmente y en abundancia. El diseño del revestimiento consiste en dos capas absorbedoras y una capa antirreflectante. El contenido de Al en todas estas capas es mayor que el contenido de Ti. Esto ayuda a mejorar la estabilidad térmica del revestimiento absorbedor, ya que la energía de Gibbs del Al_2O_3 es baja en comparación con la del TiO_2 . El revestimiento absorbedor ha sido sometido a ensayos bajo vacío y aire durante períodos de tiempo prolongados bajo condiciones de calentamiento cíclico. El revestimiento también ha pasado otras pruebas de envejecimiento diversas, confirmando su utilización para aplicaciones selectivas solares a altas temperaturas.

Tabla 9 Datos de absorbancia y emitancia del revestimiento selectivo solar depositado sobre sustratos de acero inoxidable después de pruebas de envejecimiento en atmósfera abierta.

Duración exposición (horas)	α		ϵ	
	Como depositado	Tras prueba de envejecimiento	Como depositado	Tras prueba de envejecimiento
10.000	0,932-0,933	0,951-0,952	0,17	0,18

20

Tabla 10 Datos de absorbancia y emitancia del revestimiento selectivo solar depositado sobre sustratos de acero inoxidable después de pruebas de congelación.

Duración de exposición (horas)	α		ϵ	
	Como depositado	Tras prueba de envejecimiento	Como depositado	Tras prueba de envejecimiento
9.600	0,933-0,934	0,937-0,938	0,17	0,17

25

Tabla 11 Datos de absorbancia y emitancia del revestimiento selectivo solar depositado sobre sustratos de acero inoxidable después de exponerlo a vapor.

Duración exposición (horas)	α		ϵ	
	Como depositado	Tras prueba de envejecimiento	Como depositado	Tras prueba de envejecimiento
84	0,933-0,934	0,937-0,938	0,17	0,17

Ventajas de la invención

- 30 • La presente invención solo utiliza dianas de pulverización de Ti y Al para la producción de revestimientos solares selectivos para altas temperaturas. Tanto el Ti como el Al están disponibles en abundancia. El proceso desarrollado en la presente invención es rentable.
- Las composiciones de la primera, segunda y tercera capa de la presente invención se controlan independientemente mediante el control de la potencia para las dianas de Al y Ti y los caudales de N_2 y O_2 .
- 35 • La presente invención solo utiliza una única cámara de deposición para producir revestimientos solares selectivos para altas temperaturas
- La presente invención solo utiliza alimentaciones de energía de CC por impulsos para la pulverización de las capas de nitruro, oxinitruro y óxido de metal de transición, cuya escala es fácil de aumentar en comparación con las alimentaciones de energía por RF.

- La presente invención proporciona revestimientos solares selectivos esencialmente mejorados en lo que respecta a la estabilidad térmica. En una realización no reivindicada, el revestimiento absorbedor del revestimiento selectivo solar mejorado presentaba estabilidad hasta 450°C en vacío durante 1.000 horas y hasta 350°C durante 1.000 horas bajo condiciones de calentamiento cíclico.
- 5
- El proceso de la presente invención puede emplearse para depositar revestimientos solares selectivos para altas temperaturas sobre tubos, de modo que un aumento de la escala del proceso puede conducir a la deposición de revestimientos absorbedores sobre tubos de SS largos a utilizar para generar energía termosolar.
- 10
- El revestimiento solar selectivo mejorado puede presentar estabilidad UV, resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas superiores y una mejor adhesión al sustrato.
 - El revestimiento solar selectivo de la presente invención ha mostrado una relación de selectividad solar del orden de 9-10 sobre un sustrato de acero inoxidable, que se utiliza comúnmente para generar energía termosolar.
- 15
- El revestimiento solar selectivo de la presente invención ha pasado con éxito un gran número de pruebas de envejecimiento al ser expuesto a entornos extremos tales como: vapor, hielo, atmósfera abierta, etc.

Reivindicaciones

1. Revestimiento solar selectivo mejorado de alta estabilidad térmica, que comprende apilamientos tándem de capas consistentes en una capa intermedia de titanio Ti o cromo seguida por una primera capa absorbidora que comprende aluminio-nitruro de titanio AlTiN, una segunda capa absorbidora que comprende aluminio-oxinitruro de titanio AlTiON depositada sobre la primera capa absorbidora y una tercera capa antirreflectante que comprende aluminio-óxido de titanio AlTiO depositada sobre la segunda capa absorbidora.
2. Revestimiento solar selectivo mejorado según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa intermedia cuando se utiliza titanio tiene un espesor entre 10 y 80 nm, la primera capa absorbidora tiene un espesor entre 30 y 70 nm, la segunda capa absorbente tiene un espesor entre 20 y 40 nm y la tercera capa antirreflectante tiene un espesor entre 30 y 55 nm.
3. Revestimiento solar selectivo mejorado según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa intermedia cuando se utiliza cromo tiene un espesor entre 5 y 10 μm , depositado mediante electrodeposición convencional.
4. Revestimiento solar selectivo mejorado según la reivindicación 1, caracterizado porque la primera capa absorbidora contiene aluminio en un rango del 25-55%, titanio en un rango del 10-25% y nitrógeno en un rango del 30-50%.
5. Revestimiento solar selectivo mejorado según la reivindicación 1, caracterizado porque la segunda capa absorbidora contiene aluminio en un rango del 15-30%, titanio en un rango del 10-15%, nitrógeno en un rango del 10-20% y oxígeno en un rango del 50-60%.
6. Revestimiento solar selectivo mejorado según la reivindicación 1, caracterizado porque la tercera capa antirreflectante contiene aluminio en un rango del 15-30%, titanio en un rango del 5-15% y oxígeno en un rango del 40-80%.
7. Proceso para la deposición del revestimiento solar selectivo mejorado de la reivindicación 1 sobre un sustrato utilizando una técnica de pulverización por magnetrón no equilibrado de impulsos de corriente continua reactivo de cuatro cátodos, que incluye los siguientes pasos:
 - a. limpieza metalográfica o por pulido del sustrato;
 - b. limpieza química del sustrato obtenido en el paso a;
 - c. desgasificación del sustrato obtenido en el paso b en vacío utilizando un calentador de sustrato;
 - d. decapado del sustrato obtenido en el paso c en plasma de Ar para eliminar impurezas;
 - e. deposición de una capa intermedia de titanio o cromo sobre el sustrato obtenido en el paso d;
 - f. deposición de una primera capa absorbidora que comprende aluminio-nitruro de titanio AlTiN sobre el sustrato obtenido en el paso e mediante la pulverización de dos dianas de titanio y dos dianas de aluminio en plasma de argón-nitrógeno manteniendo el sustrato a una temperatura entre 100 y 350°C y una tensión de polarización entre -50 y -200 V;
 - g. deposición de una segunda capa absorbidora que comprende aluminio-oxinitruro de titanio AlTiON sobre el sustrato obtenido en el paso f mediante la pulverización de dos dianas de titanio y dos dianas de aluminio en plasma de argón-nitrógeno-oxígeno manteniendo el sustrato a una temperatura entre 100 y 350°C y una tensión de polarización entre -50 y -200 V;
 - h. deposición de una tercera capa antirreflectante de aluminio-óxido de titanio AlTiO sobre el sustrato obtenido en el paso g mediante la pulverización de dos dianas de titanio y dos dianas de aluminio en plasma de argón-oxígeno manteniendo el sustrato a una temperatura entre 100 y 350°C;
 - i. decapado de la capa antirreflectante obtenida en el paso h en plasma de argón-oxígeno durante 20-60 minutos manteniendo el sustrato a una temperatura entre 100 y 350°C y una tensión de polarización entre -500 y -1.200 V para obtener el revestimiento solar deseado depositado sobre el sustrato.
8. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque el sustrato utilizado se selecciona entre el grupo consistente en cobre, níquel, acero inoxidable 304, vidrio, nimonin, acero inoxidable (SS) con recubrimiento de níquel, acero dulce (MS) y aluminio.
9. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque la deposición de todas las capas se lleva a cabo en una única cámara de pulverización sobre sustratos planos y tubulares metálicos y no metálicos.

10. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque el revestimiento solar selectivo se deposita con una densidad de potencia de pulverización de 2,75-3,5 wátios/cm² para las dianas de aluminio y titanio.
- 5 11. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque las composiciones de la primera, la segunda y la tercera capa se controlan independientemente controlando la potencia de pulverización para las dianas de aluminio y titanio y los caudales de N₂ y O₂.
12. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque la cámara de vacío se mantiene a una presión base de 3,0 - 6,0 x 10⁴ Pa antes de la deposición del revestimiento.
- 10 13. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque el revestimiento solar selectivo se deposita en un intervalo de presión de 0,1-0,5 Pa.