

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 156**

51 Int. Cl.:

F24J 2/07 (2006.01)

F24J 2/46 (2006.01)

F24J 2/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2010 E 10009097 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2312234**

54 Título: **Recubrimiento de absorbedor selectivo para radiación y tubo absorbedor con recubrimiento de absorbedor selectivo para radiación**

30 Prioridad:

15.10.2009 DE 102009049471

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

29.05.2017

73 Titular/es:

**RIOGLASS SOLAR HOLDING, S.A. (100.0%)
Pol. Ind. De Villallana, s/n
33695 Pola de Lena, Asturias, ES**

72 Inventor/es:

**KUCKELKORN, THOMAS, DR.;
SILMY, KAMEL, DR. y
DREYER, SEBASTIAN, DR.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 614 156 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

Recubrimiento de absorbedor selectivo para radiación y tubo absorbedor con recubrimiento de absorbedor selectivo para radiación

5 La invención se refiere a un recubrimiento de absorbedor selectivo para radiación de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1. La invención se refiere también a un tubo absorbedor con un recubrimiento selectivo para radiación de este tipo.

10 Los recubrimientos de absorbedor habituales consisten en una capa reflectante en la zona del infrarrojo, aplicada sobre un sustrato, particularmente un tubo de metal, una capa de cermet que dispone de un alto grado de absorción en la zona del espectro solar y una capa de cubierta aplicada sobre la capa de cermet, que se designa como capa antirreflectante y está prevista, debido al alto índice de refracción de la capa de cermet, para la reducción de la reflexión superficial sobre la capa de cermet.

15 La ambición fundamental es lograr un rendimiento energético lo más alto posible. El rendimiento energético depende, entre otras cosas, de los coeficientes del grado de absorción α y de la emisividad ϵ , pretendiendo siempre alcanzar un alto grado de absorción ($\alpha > 95\%$) y una baja emisividad ($E < 10\%$) del recubrimiento de absorbedor. Además, la eficiencia del colector queda determinada por la temperatura con la que se opera. Bajo este punto de vista es deseable una temperatura lo más alta posible. Pero al contrario de esto, la durabilidad del sistema de capas del recubrimiento de absorbedor disminuye con temperatura de funcionamiento en aumento a causa de procesos de envejecimiento y/o de difusión, por lo que por ejemplo pueden decaer mucho la propiedad de absorción de la capa de cermet y la propiedad de reflexión de la capa reflectante en la zona del infrarrojo.

25 En Michael Lanxner y Zvi Elgat en SPIE vol. 1272 Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion IX (1990), página 240 a 249 con el título "Solar selective absorber coating for high service temperatures, produced by plasma sputtering" se describe un recubrimiento de absorbedor aplicado sobre un sustrato de acero con una capa antirreflectante de SiO_2 de una capa de cermet y una capa reflectante en la zona del infrarrojo de molibdeno, estando dispuesta una barrera de difusión compuesta de Al_2O_3 entre la capa reflectante en la zona del infrarrojo y el sustrato. Dentro de un sistema de capas de este tipo existen tensiones, que tienen un efecto reductor de adherencia o

30 llevan a la destrucción y formación de bloques en el sistema de capas.

El documento US 2007/0281171 A1 describe una pila de capas con baja emisividad, que presenta una o varias capas de absorción, capas de plata y capas de barrera.

35 Por el documento DE 10 2004 010 689 B3 se conoce un absorbedor con un recubrimiento de absorbedor selectivo para radiación, que presenta un sustrato de metal, una capa de barrera de difusión, una capa reflectante metálica, una capa de cermet y una capa antirreflectante. La capa de barrera de difusión es una capa de óxido, que se compone de componentes oxidados del sustrato de metal.

40 Para las capas reflectantes en la zona del infrarrojo habitualmente se usa molibdeno. Pero las propiedades de reflexión de una capa de molibdeno no son óptimas, de modo que es deseable emplear materiales de mejor reflexión.

45 La temperatura de funcionamiento de tubos absorbedores conocidos se encuentra, al vacío, en 300 - 400 °C. Por los motivos anteriores, fundamentalmente se pretende aumentar más la temperatura de funcionamiento, pero sin, por ejemplo, perjudicar las propiedades de absorción de la capa de cermet y las propiedades de reflexión de la capa reflectante en la zona del infrarrojo.

50 En C. E. Kennedy, "Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials", Technical Report del National Renewable Energy Laboratory, edición julio 2002, están resumidas tales ambiciones. Por ello se conoce una estructura de capas de una capa de absorción de ZrO_xN_y o de ZrC_xN_y y una capa reflectante en la zona de IR de Ag o Al que, por introducción de una capa de barrera de difusión de Al_2O_3 , presenta una estabilidad térmica mejorada al aire. Además se ha comprobado que la estabilidad térmica de la capa reflectante de infrarrojos al vacío se puede mejorar por introducción de una capa de barrera de difusión debajo de esta capa. Para esta capa de barrera se propone Cr_2O_3 , Al_2O_3 o SiO_2 como material de capa. Por esto se espera una estabilidad de la capa reflectante de plata de hasta 500 °C.

60 Pero con esto no termina la ambición por capas más resistentes con un grado de absorción y de emisividad a la vez mejorado.

Por ello, el documento DE 10 2006 056 536 A1 describe un recubrimiento de absorbedor selectivo para radiación con al menos dos capas de barrera, una capa reflectante en la zona de IR colocada sobre esta, una capa de absorción dispuesta sobre la capa reflectante y una con una capa antirreflectante dispuesta sobre la capa de absorción, que presenta un alto grado de absorción solar y una emisividad térmica baja. Es cierto que la adherencia de este recubrimiento de absorbedor es suficiente, pero aún se puede mejorar.

El objetivo de la invención, en este sentido, es facilitar un recubrimiento de absorbedor, cuyas capas individuales se adhieren muy bien, de modo que el recubrimiento de absorbedor sea en sí estable. El objetivo de la invención es además facilitar un tubo absorbedor con un recubrimiento de este tipo y un procedimiento para el funcionamiento de colectores de canales parabólicos, en los que se colocan tales tubos absorbedores.

5 Estos objetivos se consiguen mediante las reivindicaciones independientes, en concreto por que la segunda capa de barrera, dispuesta por encima de la primera capa de barrera, está compuesta por material de cermet de al menos un elemento del grupo de óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de níquel, óxido de cromo y al menos un elemento del grupo molibdeno, níquel, tungsteno, vanadio.

10 Preferentemente, la segunda capa de barrera está compuesta de material de cermet de óxido de aluminio y molibdeno. Los óxidos también pueden estar fabricados de manera sub-estequiométrica. En el caso de aluminio y molibdeno se produce un cermet de $Al_xO_y/Al/Mo$, pudiendo tomar x los valores de 1 a 2 y los valores de 2 a 3.

15 Esta capa de cermet presenta preferentemente un espesor de 5 nm a 200 nm, de forma especialmente preferente un espesor de 10 nm a 50 nm. Con espesores mayores de 200 nm las tensiones mecánicas en el sistema de capas se hacen tan grandes que las capas por encima de la capa que mejora la adherencia (25) se desprenden o se pueden retirar con muy poca fuerza en un ensayo de cinta. Con espesores menores de 5 nm, el efecto de barrera, es decir, la función de capa como capa de barrera de difusión, ya no se da. La capa de cermet de óxido de aluminio y molibdeno
20 presenta preferentemente un factor de llenado de molibdeno del 20 % al 70 %, de forma especialmente preferente del 30 % al 50 %. Con un factor de llenado mayor al 70 %, el contenido metálico en la capa es demasiado alto y el efecto de barrera se anula. Con un factor de llenado menor al 20 % aparecen problemas en la adherencia de la capa reflectante de IR sobre la capa de barrera (24b).

25 Preferentemente, la capa de cermet posee como segunda capa de barrera un factor de llenado constante. El apantallamiento de la capa reflectante en la zona de IR con respecto al sustrato por una barrera de dos capas, en la que la primera capa de barrera se compone de un óxido térmico, por ejemplo contiene óxido de cromo y/u óxido de hierro, se compone por ejemplo de óxido de hierro y cromo, evita de manera más efectiva que el material de sustrato, particularmente hierro, difunda desde el tubo absorbedor de acero particularmente por causa térmica a la capa
30 reflectante en la zona de IR y, con ello, aumenta la estabilidad térmica a largo plazo del recubrimiento.

Por la configuración de la segunda capa de barrera del material de cermet descrito, particularmente de óxido de aluminio y molibdeno, se mejora notablemente la adherencia de la capa de barrera con respecto a aquellas del estado de la técnica. Por la disposición de al menos una capa que mejora la adherencia entre la primera y la segunda capa de
35 barrera, la adherencia de toda la capa puede mejorarse notablemente aún más.

Esta capa que mejora la adherencia entre las capas de barrera presenta preferentemente molibdeno. Preferentemente está compuesta de molibdeno. Esta capa que mejora la adherencia tiene preferentemente un espesor de 2 nm a
40 40 nm, de forma especialmente preferente de 5 nm a 20 nm.

El molibdeno en esta posición en la pila de capas no tiene ninguna función óptica. Esta capa que mejora la adherencia no es efectiva. Preferentemente, el espesor de la primera capa de barrera de las al menos dos capas de barrera se encuentra entre 20 nm y 100 nm. Con espesores menores de 20 nm, según la composición de la capa contigua, el efecto de barrera no es satisfactorio. Con espesores mayores de 100 nm se presentan tensiones térmicas, que pueden
45 llevar a un desprendimiento de capas en ciertas circunstancias.

Entre la capa reflectante en la zona de IR y la capa de absorción, que preferentemente se compone de material de cermet, estando configurada la capa de cermet preferentemente como capa de gradientes, puede estar dispuesta una
50 tercera capa de barrera que preferentemente se compone de un compuesto de Al_xO_y , pudiendo tomar x los valores 1 o 2 e y los valores 1, 2 o 3. Preferentemente presenta espesores de 10 nm a 50 nm.

La incorporación de la capa reflectante en la zona del infrarrojo entre las capas de barrera y la configuración de un sándwich, asociada a ello, tiene la ventaja de que tampoco puede difundir material alguno de la capa reflectante en la zona del infrarrojo a la capa de absorción que se encuentra por encima y, de esta manera, perjudicar las propiedades
55 de absorción de la capa de absorción. Por esto se puede asegurar que se eviten sustancialmente difusiones dentro del sistema de capas, particularmente a o de la capa reflectante en la zona del infrarrojo, así como a la capa de absorción.

De esta manera se puede alcanzar una alta absorción con $\alpha > 95,5\%$ y una baja emisividad con $\epsilon < 9\%$ con una temperatura de funcionamiento de 400 °C al vacío. Estas propiedades también se mantienen intactas tras un envejecimiento acelerado a 590 °C durante un periodo de 3000 horas. Por esto, la eficiencia de un colector con un tubo absorbedor provisto de este recubrimiento se puede mejorar de una sola vez doblemente: la relación de selectividad $\alpha/\epsilon > 0,95/0,1$ mejorada significa un mayor rendimiento de la energía de radiación, y una temperatura de funcionamiento aumentada hace posible una transformación eficiente en energía eléctrica, siendo la durabilidad larga de un recubrimiento de este tipo la primera en asegurar el funcionamiento económico de un colector de canales
60 parabólicos correspondiente con tubos absorbedores recubiertos de esta manera.

65 En concreto, la alta resistencia térmica del recubrimiento de absorbedor permite el uso de medios caloportadores a

ES 2 614 156 T3

buen precio. La alta estabilidad térmica del recubrimiento de absorbedor permite temperaturas de funcionamiento para los tubos absorbedores de $> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- 5 Se puede emplear ventajosamente un medio caloportador con un punto de ebullición $< 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, particularmente agua. Con temperaturas de funcionamiento tan altas se produce vapor de agua, que inmediatamente se puede conducir a turbinas de vapor. Ya no son necesarios cambiadores de calor adicionales para la transmisión del calor del aceite usado hasta ahora al agua, de modo que bajo este punto de vista se pueden usar colectores de canales parabólicos con tubos absorbedores con recubrimiento de absorbedor de acuerdo con la invención de manera muy económica.
- 10 Otra ventaja consiste en que el caudal del líquido caloportador por los tubos absorbedores se puede reducir, ya que se permite una temperatura de funcionamiento aumentada sin inconvenientes para el recubrimiento de tubo absorbedor. De esta manera se puede ahorrar energía para operar las bombas de un colector de canales parabólicos.
- 15 La incorporación de la capa reflectante en la zona del infrarrojo entre las capas de barrera tiene la ventaja adicional de que para esta capa se pueden emplear materiales tales como plata, cobre, platino u oro, que a pesar de difundirse con más facilidad, respecto a molibdeno tienen la ventaja decisiva de que en la zona del infrarrojo reflejan notablemente mejor, de modo que se puede alcanzar una emisividad $\epsilon < 10\%$.
- 20 Preferentemente, la capa reflectante en la zona de IR presenta oro, plata, platino o cobre o se compone de oro, plata, platino o cobre.
- 25 El espesor de la capa reflectante en la zona del infrarrojo se encuentra, dependiendo del material, preferentemente en de 50 nm a 250 nm . Dentro de este intervalo de espesores se prefiere un espesor de capa de 100 nm a 150 nm , cuando particularmente se usa cobre o plata. Particularmente con el uso de plata pueden preferirse también espesores de capa en el intervalo de 60 nm a 150 nm , preferentemente de 80 nm a 150 nm . Muy especialmente preferentes son $110\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$. En otros casos también tienen cabida espesores de capa de 50 nm a 100 nm , particularmente de 50 a 80 nm .
- 30 Estos espesores de capa reducidos para la capa reflectante en la zona del infrarrojo son posibles ya que los materiales oro, plata, platino y cobre presentan una reflexividad notablemente más alta y por la empaquetadura entre dos capas de barrera no pueden difundir a otras capas o no se alteran por la difusión de otros elementos alterantes en sus propiedades positivas.
- 35 El mayor precio de los metales nobles Au, Ag y Pt se puede compensar, en parte incluso sobrecompensar, por el espesor de capa notablemente menor respecto a los espesores de capa conocidos para la capa reflectante en la zona del infrarrojo.
- 40 El espesor de la capa de absorción se encuentra preferentemente en de 60 nm a 180 nm , preferente de 80 nm a 150 nm . La capa de absorción preferentemente es una capa de cermet de óxido de aluminio con molibdeno o de óxido de circonio con molibdeno. En lugar de una capa de absorción homogénea también pueden estar previstas varias capas de absorción de distinta composición, particularmente con contenido decreciente de metal, o una capa de absorción variable gradualmente. Preferentemente, esta capa de cermet es una capa de gradientes, por lo que se entiende una capa en la que el contenido de metal dentro de la capa aumenta o disminuye de manera continuada, en la práctica también gradualmente.
- 45 El espesor de capa de la capa antirreflectante que se encuentra sobre la capa de absorción se encuentra preferentemente en de 60 a 120 nm , preferente de 70 nm a 110 nm . Esta capa se compone preferentemente de óxido de silicio u óxido de aluminio.
- 50 Un tubo absorbedor, particularmente para colectores de canales parabólicos con un tubo de acero, en cuyo lado exterior está aplicado un recubrimiento de absorbedor selectivo para radiación con al menos una capa reflectante en la zona del infrarrojo, con al menos una capa de absorción dispuesta sobre la capa reflectante, particularmente de material de cermet, y con una capa antirreflectante que está aplicada sobre la capa de absorción, estando dispuesta la capa reflectante en la zona del infrarrojo sobre al menos dos capas de barrera y componiéndose la primera capa de barrera de las al menos dos capas de barrera de un óxido generado de modo térmico, está caracterizado por que la segunda capa de barrera de las al menos dos capas de barrera se compone de material de cermet de óxido de aluminio y molibdeno.
- 55 El tubo absorbedor presenta preferentemente recubrimientos de absorbedor selectivo para radiación en las formas de realización expuestas como preferentes para el recubrimiento de absorbedor.
- 60 Preferentemente, la capa de cermet de óxido de aluminio y molibdeno presenta un factor de llenado de molibdeno del 20% al 70% , preferentemente del 30% al 50% .
- 65 Preferentemente, sobre el tubo absorbedor entre la primera y la segunda capa de barrera está dispuesta una capa que mejora la adherencia, que presenta molibdeno, preferentemente está compuesta de molibdeno.

Con el recubrimiento de absorbedor de acuerdo con la invención o con el tubo absorbedor de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo un procedimiento para el funcionamiento de un colector de canales parabólicos con tubos absorbedores, por los que se conduce un medio caloportador, en el que se usan tubos absorbedores con un recubrimiento de absorbedor selectivo para radiación que presenta al menos una capa reflectante en la zona del infrarrojo, al menos una capa de absorción dispuesta sobre la capa reflectante, particularmente de material de cermet, y una capa antirreflectante dispuesta sobre la capa de absorción, estando dispuestas al menos dos capas de barrera entre el tubo absorbedor y la capa reflectante, de las que la primera capa de barrera dirigida al tubo absorbedor se compone de un óxido generado de modo térmico y una segunda capa de barrera, dispuesta por encima de la primera capa de barrera, de un material de cermet de óxido de aluminio y molibdeno.

Como líquido caloportador que se conduce por los tubos absorbedores se pueden emplear líquidos caloportadores con un punto de ebullición $<110\text{ }^{\circ}\text{C}$, particularmente agua. Pero también se pueden usar líquidos caloportadores con mayor punto de ebullición.

De acuerdo con otra forma de realización, el procedimiento para el funcionamiento de un colector de canales parabólicos prevé que la temperatura de funcionamiento de los tubos absorbedores se regula de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, particularmente de $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $520\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El procedimiento para el funcionamiento de un colector de canales parabólicos preferentemente se opera con tubos absorbedores que presentan recubrimientos de absorbedor selectivo para radiación en las formas de realización expuestas como preferentes para el recubrimiento de absorbedor.

A continuación se explican formas de realización a modo de ejemplo de la invención mediante los dibujos.

Muestran:

la figura 1 un colector de canales parabólicos

la figura 2 un corte a través de un tubo absorbedor de acuerdo con una forma de realización de la invención.

En la figura 1 está representado un colector de canales parabólicos 10 que presenta un reflector parabólico 11 estirado a lo largo con un perfil en forma parabólica. El reflector parabólico 11 se sostiene por una estructura de soporte 12. A lo largo de la línea focal del reflector parabólico 11 se extiende un tubo absorbedor 13, que está fijado en sostenes 14, que están unidos con el colector de canales parabólicos. El reflector parabólico 11 forma con los sostenes 14 y el tubo absorbedor 13 una unidad, que se pivota alrededor del eje del tubo absorbedor 13 y, por ello, sigue la posición del sol S en un solo eje. La radiación solar paralela incidente del sol S se concentra por el reflector parabólico 11 sobre el tubo absorbedor 13. El tubo absorbedor 13 es traspasado por un medio caloportador, particularmente agua, y se calienta por la radiación solar absorbida. En el extremo de salida del tubo absorbedor se puede extraer el medio de transmisión de calor y se puede suministrar a un consumidor o transformador de energía.

En la figura 2 está representado de manera esquemática un corte a través de un tubo absorbedor 13. El tubo absorbedor 13 presenta un tubo de acero 1 traspasado por el medio caloportador 2, que forma el sustrato para el recubrimiento de absorbedor 20 aplicado sobre el lado exterior del tubo 1. Los espesores de capa de las capas individuales del recubrimiento de absorbedor 20 están dibujados aumentados y aproximadamente de igual espesor para su ilustración simplificada.

El recubrimiento de absorbedor 20 presenta, desde dentro hacia fuera, una primera capa de barrera o de impedimento de difusión 24a de óxido de hierro y cromo aplicada sobre el tubo de acero 1 mediante oxidación térmica. Encima está aplicada una capa que mejora la adherencia de molibdeno. Encima está incorporada, entre una segunda capa de barrera 24b de un material de cermet de óxido de aluminio y molibdeno y una tercera capa de barrera 24c, una capa 21 reflectante en la zona del infrarrojo de oro, plata, platino o cobre. Sobre la tercera capa de barrera 24c está aplicada una capa de cermet 22 y el sistema de capas acaba hacia fuera con una capa antirreflectante 23.

El tubo absorbedor de acuerdo con la forma de realización en la figura 2 se recubre con el procedimiento descrito a continuación.

El tubo de acero 1, preferentemente un tubo de acero inoxidable, se pule y posteriormente se limpia. Preferentemente, al pulir se logra una rugosidad superficial $R_a < 0,2\text{ }\mu\text{m}$. Posteriormente, el tubo de acero inoxidable se oxida de manera térmica a una temperatura $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente de media a 2 horas, particularmente a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 1 hora. A este respecto se forma una capa de óxido de 15 nm a 50 nm , preferentemente de grosor de $30\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$ como primera capa de barrera 24a.

Posteriormente se introduce el tubo de acero en una instalación de recubrimiento al vacío y la instalación se expone a vacío. Después de alcanzar una presión de menos de $5 \times 10^{-4}\text{ mbar}$, preferentemente de $1 \times 10^{-4}\text{ mbar}$, las posteriores capas se aplican mediante deposición en fase gaseosa física (PVD), particularmente mediante pulverización catódica

(pulverización catódica de metales). Para ello, el tubo de acero se pasa de manera giratoria junto a fuentes de pulverización catódica de metales, es decir, junto a blancos compuestos de las sustancias de recubrimiento, por ejemplo Al, Si, Ag y Mo.

- 5 En el primer paso de deposición se aplica la capa que mejora la adherencia de Mo, pasando el tubo de acero de manera giratoria junto al blanco. El espesor de capa es de 5 nm a 20 nm.

10 En el segundo paso de deposición se aplica la segunda capa de barrera 24b en forma de una multicapa, pasando el tubo de manera giratoria entre fuentes dispuestas unas frente a otras. A este respecto se ajusta una presión de cámara (argón) entre 10^{-2} mbar y 10^{-3} mbar, preferentemente de 4×10^{-3} mbar a 7×10^{-3} mbar. En el blanco de aluminio se añade oxígeno para generar óxido de aluminio. El espesor de capa preferente de esta segunda capa de barrera es de 10 nm a 50 nm y, de forma muy especialmente preferente, de $30 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. El factor de llenado de molibdeno es, de forma constante a lo largo del espesor de capa, de un valor entre el 20 % y el 70 %.

- 15 En el siguiente tercer paso de deposición se aplica la capa 21 reflectante en el infrarrojo, depositándose oro, plata, platino o cobre, preferentemente plata con un espesor de 60 nm a 150 nm, de forma especialmente preferente de $110 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ sobre la segunda capa de barrera 24b.

20 En el cuarto paso de deposición se aplica la tercera capa de barrera 24c en forma de otra capa de SiO_x o Al_xO_y , pulverizándose silicio o aluminio y depositándose de manera reactiva con suministro de oxígeno. El espesor de capa preferente de esta tercera capa de barrera es de como máximo 50 nm, de forma especialmente preferente de $10 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Pero esta capa de barrera también puede suprimirse totalmente, ya que se ha comprobado que con una composición adecuada de la capa de absorción 22 aplicada sobre la capa reflectante 21, una difusión no debe ser detenida por una barrera adicional.

25 En el quinto paso de deposición, por vaporización/pulverización simultánea de aluminio y molibdeno desde un crisol conjunto o desde dos blancos separados, se aplica la capa de absorción, es decir, aquí la capa de cermet, 22. A este respecto se introduce simultáneamente oxígeno en la zona de pulverización del blanco de aluminio para depositar, aparte de molibdeno, óxido de aluminio.

30 A este respecto, en el quinto paso de deposición se puede ajustar de manera distinta la composición por correspondiente elección de los parámetros de funcionamiento (tasas de pulverización y cantidad de oxígeno) y variarse en el transcurso de la deposición de capa. Particularmente con el uso de blancos separados puede realizarse de esta manera la deposición del contenido de molibdeno con respecto a la deposición del contenido de óxido de aluminio en la capa de absorción 22 de manera variable. El contenido de molibdeno de la capa de absorción 22, en otras palabras, está realizado como gradiente, bajándose preferentemente mientras se aplica la capa de absorción 22. La capa de cermet se compone así de varias capas individuales delgadas que se componen, en secuencia alternante, de óxido de aluminio y molibdeno, reduciéndose el espesor de las capas de molibdeno hacia fuera. El contenido de molibdeno en el interior preferentemente es del 25 % en volumen al 70 % en volumen, de forma especialmente preferente del 40 ± 15 % en volumen, y disminuye hacia fuera a del 10 % en volumen al 30 % en volumen, de forma especialmente preferente del 20 ± 10 % en volumen. La adición de oxígeno en relación con el contenido de aluminio depositado preferentemente tiene lugar de manera sub-estequiométrica, de modo que un contenido de aluminio no oxidado queda en la capa de absorción 22. Entonces este queda a disposición como potencial redox o eliminador (*getter*) de oxígeno, de modo que no se produce la formación de óxido de molibdeno. El contenido de aluminio no oxidado en la capa de absorción 22 se encuentra preferentemente por debajo del 10 % en volumen, de forma especialmente preferente entre un 0 y el 5 % en volumen, con relación a la composición total de la capa de absorción. El contenido de aluminio no oxidado también puede variarse en el interior de la capa de absorción por cambio de los parámetros de funcionamiento tasa de vaporización y cantidad de oxígeno.

- 50 La capa de absorción 22 se aplica preferentemente en total con un espesor de 60 nm a 180 nm, de forma especialmente preferente con un espesor de 80 nm a 150 nm, de forma muy especialmente preferente con $120 \pm 30 \text{ nm}$.

55 En el sexto paso de deposición se aplica la capa antirreflectante 23 en forma de una capa de SiO_2 , depositándose mediante deposición en fase gaseosa física de silicio suministrando oxígeno. El espesor preferente de la capa antirreflectante 23 así depositada es de 70 nm a 110 nm, de forma especialmente preferente de $90 \pm 10 \text{ nm}$.

60 Un tubo absorbedor generado de esta manera se ha calentado en un dispositivo de calentamiento al vacío durante 250 h a $550 \text{ }^\circ\text{C}$. La presión en el espacio de vacío durante este tiempo de calentamiento era menor de 1×10^{-4} mbar. Después de 250 h, la calefacción se apagó. Tras enfriar la muestra a por debajo de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, el espacio de vacío se ventiló y se extrajo la muestra. La muestra posteriormente se midió mediante espectrometría, pudiéndose determinar directamente un grado de absorción solar integral del $95,5 \text{ \%} \pm 0,5 \text{ \%}$ para un espectro solar AM 1,5 y el intervalo de longitud de onda de 350-2500 nm. La emisividad térmica para una temperatura de sustrato de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ se determinó con el $8 \text{ \%} \pm 2 \text{ \%}$.

65 Aparte de muestras que se habían recubierto según el procedimiento descrito anteriormente, se han revestido tanto

muestras que no presentan ninguna segunda capa de barrera debajo de la capa reflectante (21) metálica como muestras que, en lugar de una capa de cermet de acuerdo con la invención, presentan una capa pura de óxido de silicio o pura de Al_2O_3 como segunda capa de barrera. Después del recubrimiento se llevaron a cabo ensayos de desprendimiento con tiras de cinta adhesiva (ensayo de cinta) en los recubrimientos. En las muestras sin segunda
 5 capa de barrera y en las muestras con una capa pura de óxido de silicio como segunda capa de barrera se comprobó una retirada del recubrimiento con valores de desprendimiento de < 10 N. En las muestras con capa pura de Al_2O_3 se pudo demostrar una adherencia de hasta aproximadamente 20 N, pero en el intervalo de 24 h apareció formación de fisuras debido a altas tensiones propias del recubrimiento. En las muestras que se habían fabricado según el
 10 procedimiento descrito anteriormente se pudieron llevar a cabo ensayos de desprendimiento de hasta 40 N sin retirada de capa. Estas pruebas se repitieron tras el envejecimiento de las muestras durante 10 h a $590\text{ }^\circ\text{C}$ con el mismo resultado.

El recubrimiento de absorción de acuerdo con la invención presenta, por tanto, aparte de las demás propiedades exigidas, tales como alto grado de absorción solar y baja emisividad térmica, también una buena adherencia de las
 15 capas individuales unas a otras.

Particularmente la adherencia de las capas de barrera está notablemente mejorada con respecto al estado de la técnica.

20 Lista de referencias

- 1 tubo de acero
- 2 líquido caloportador
- 10 colector de canales parabólicos
- 25 11 reflector parabólico
- 12 estructura de soporte
- 13 tubo absorbedor
- 14 sostén
- 20 recubrimiento de absorbedor selectivo para radiación
- 30 21 capa reflectante en la zona del infrarrojo
- 22 capa de absorción
- 23 capa antirreflectante
- 24a primera capa de barrera
- 24b segunda capa de barrera
- 35 24c tercera capa de barrera
- 25 capa que mejora la adherencia

REIVINDICACIONES

1. Recubrimiento de absorbedor selectivo para radiación (20), particularmente para tubos absorbedores (13) de colectores de canales parabólicos (10), con una capa reflectante en la zona del infrarrojo (21), al menos una capa de absorción (22) dispuesta sobre la capa reflectante en la zona del infrarrojo (21) y con una capa antirreflectante (23) dispuesta sobre la capa de absorción (22), estando dispuesta la capa reflectante en la zona del infrarrojo (21) sobre al menos dos capas de barrera (24a, 24b) y estando compuesta la primera capa de barrera (24a) de las al menos dos capas de barrera (24a, 24b) de un óxido generado térmicamente, componiéndose la segunda capa de barrera (24b), dispuesta por encima de la primera capa de barrera (24a), de las al menos dos capas de barrera (24a, 24b) de material de cermet de al menos un elemento del grupo de óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de níquel, óxido de cromo y al menos de un elemento del grupo de molibdeno, níquel, tungsteno, vanadio, **caracterizado por que** entre la primera capa de barrera (24a) y la segunda capa de barrera (24b) está dispuesta al menos una capa que mejora la adherencia (25).
2. Recubrimiento de absorbedor (20) según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la segunda capa de barrera (24b) se compone de material de cermet de óxido de aluminio y molibdeno.
3. Recubrimiento de absorbedor (20) según la reivindicación 2, **caracterizado por que** la segunda capa de barrera (24b) presenta un factor de llenado de molibdeno del 20 % al 70 %.
4. Recubrimiento de absorbedor (20) según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el espesor de la segunda capa de barrera (24b) es de 5 nm a 200 nm.
5. Recubrimiento de absorbedor (20) según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa que mejora la adherencia es de molibdeno.
6. Recubrimiento de absorbedor (20) según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la capa de absorción (22) es de material de cermet.
7. Recubrimiento de absorbedor (20) según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** la capa reflectante en la zona del infrarrojo (21) presenta oro, plata, platino o cobre o se compone de oro, plata, platino o cobre.
8. Recubrimiento de absorbedor (20) según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** el espesor de la capa reflectante en la zona del infrarrojo (21) es de 50 nm a 150 nm.
9. Recubrimiento de absorbedor (20) según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la primera capa de barrera (24a) es una capa de óxido de hierro y cromo.
10. Recubrimiento de absorbedor (20) según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** la capa de absorción (22) presenta un espesor de 60 nm a 140 nm.
11. Tubo absorbedor (13), particularmente para colectores de canales parabólicos, con un tubo (1) de acero, en cuyo lado exterior está aplicado un recubrimiento de absorbedor (20) selectivo para radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, de tal manera que la primera capa de barrera está aplicada sobre el tubo de acero.
12. Tubo absorbedor (13) según la reivindicación 11, **caracterizado por que** la segunda capa de barrera (24b) se compone de material de cermet de óxido de aluminio y de molibdeno.
13. Tubo absorbedor (13) según la reivindicación 12, **caracterizado por que** la segunda capa de barrera (24b) presenta un factor de llenado de molibdeno del 20 % al 70 %.
14. Tubo absorbedor (13) según una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado por que** la capa que mejora la adherencia (25) es de molibdeno.

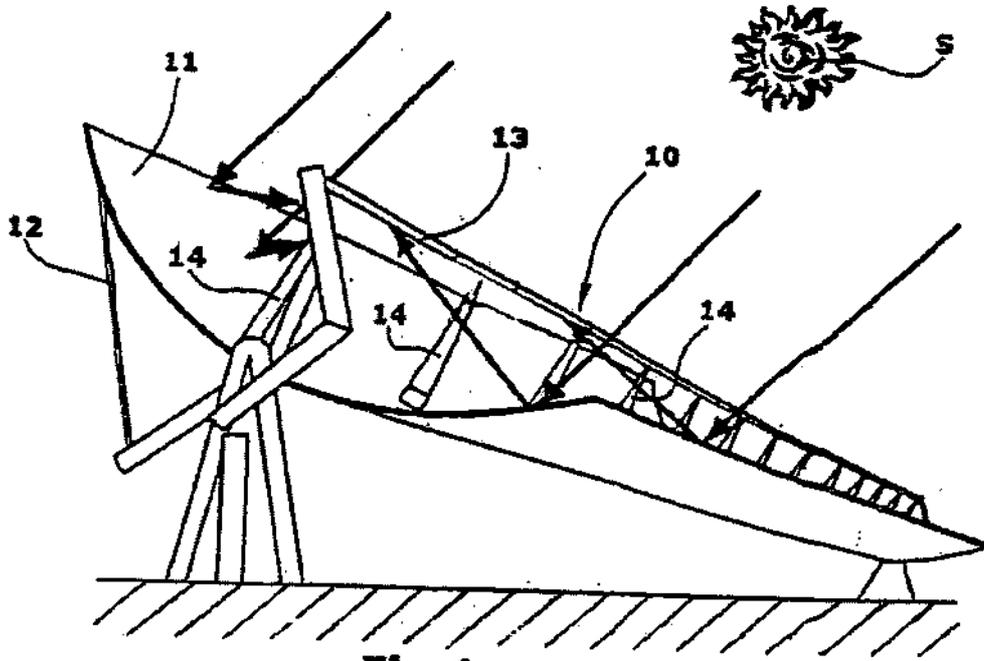


Fig. 1

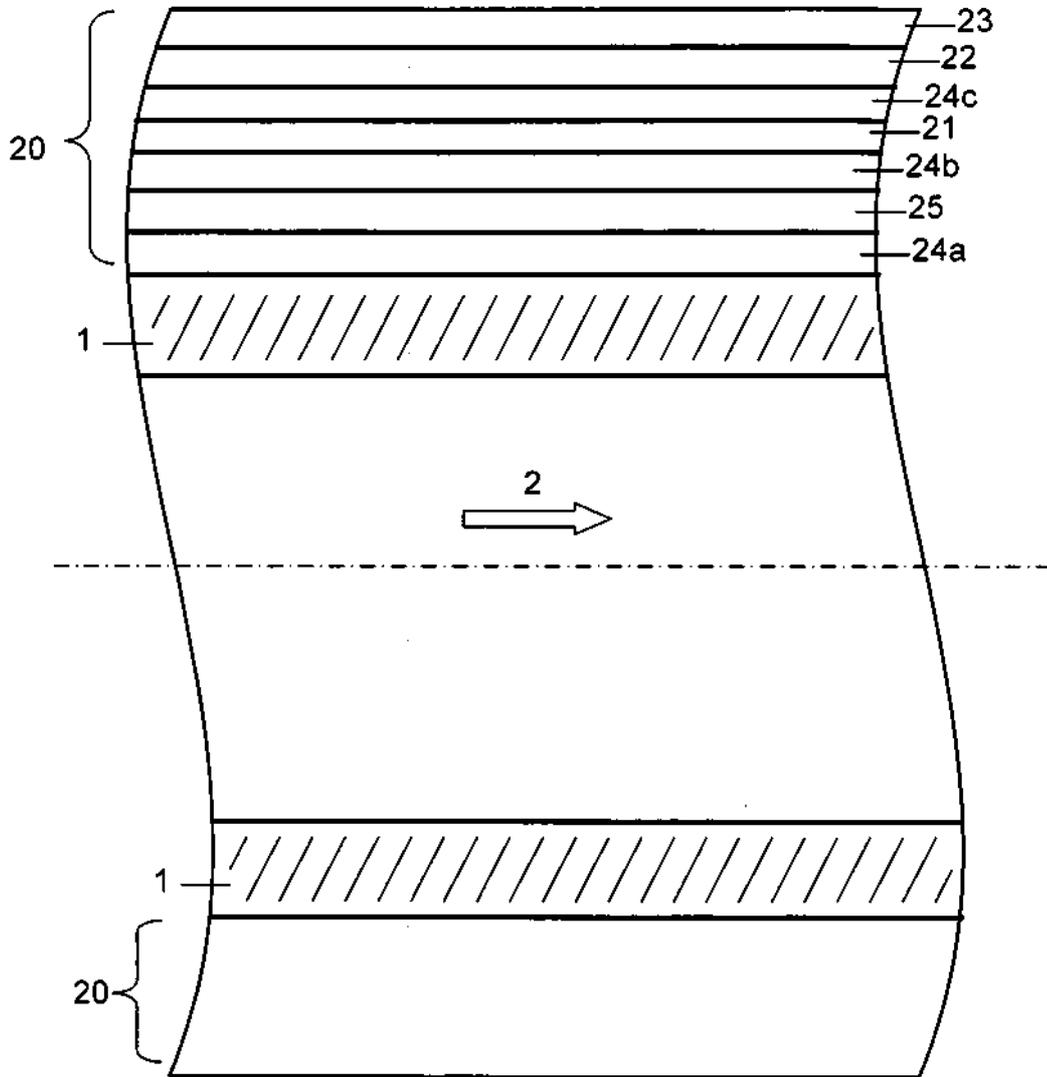


Fig. 2