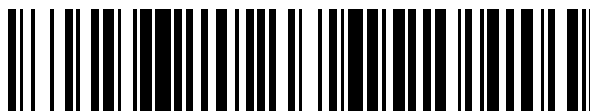


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 631 680**

51 Int. Cl.:

**F24J 2/48** (2006.01)  
**C23C 14/08** (2006.01)  
**C23C 14/06** (2006.01)  
**C23C 14/35** (2006.01)  
**C23C 14/00** (2006.01)  
**C09D 183/00** (2006.01)  
**C23C 18/12** (2006.01)  
**C23C 14/50** (2006.01)  
**C23C 14/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2013 PCT/IN2013/000549**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14122667**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2013 E 13783680 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2954265**

54 Título: **Un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa para aplicaciones solares térmicas a alta temperatura y un proceso para la preparación del mismo**

30 Prioridad:

**08.02.2013 IN 371DE2013**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.09.2017**

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL  
RESEARCH (100.0%)  
Anusandhan Bhawan 2, Rafi Marg  
New Delhi 110 001, IN**

72 Inventor/es:

**CHANDRA, HARISH BARSHILIA;  
BASU, JYOTHI BHARATHIBAI y  
VARA, LAKSHMI RAMACHANDRAPPA**

74 Agente/Representante:

**SALVA FERRER, Joan**

**ES 2 631 680 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

Un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa para aplicaciones solares térmicas a alta temperatura y un proceso para la preparación del mismo

5

## CAMPO DE LA INVENCION

**[0001]** La presente invención se refiere a un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa para aplicaciones solares térmicas a alta temperatura. La presente invención se refiere particularmente a un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa que tiene absorbancia potenciada ( $\alpha > 0,950$ ), emitancia reducida ( $\epsilon < 0,11$ ) y estabilidad térmica elevada en aire (hasta 500°C) y en vacío (hasta 600°C) adecuado para la generación de energía solar térmica. De forma más importante, la presente invención se refiere a un revestimiento multicapa híbrido que consiste en pilas de capa intermedia de Ti/cromo, capas de aluminio-nitruro de titanio (AlTiN), aluminio-oxinitruro de titanio (AlTiON), aluminio-óxido de titanio (AlTiO) y sol-gel de sílice modificada orgánicamente (ormosil) aplicadas sobre sustratos metálicos y no metálicos preferentemente sobre sustratos de acero inoxidable (SS) 304 y 321. La capa intermedia de cromo se depositó usando un procedimiento de galvanoplastia, mientras que, las capas de Ti, AlTiN, AlTiON y AlTiO se prepararon usando una técnica de pulverización catódica por magnetrón no equilibrado de impulsos de corriente continua reactivo de cuatro cátodos. La capa de ormosil se depositó usando una técnica de sol-gel, que proporciona la absorbancia potenciada y estabilidad térmica mejorada en aire y en vacío.

20

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION Y DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

**[0002]** Con el fin de hacer a la energía solar térmica más asequible, además de una mejora en el diseño de la central térmica solar y la estructura de soporte asociada para campos solares, es necesario desarrollar revestimientos solares absorbentes con propiedades ópticas y estabilidad térmica mejoradas. Un revestimiento solar selectivo a alta temperatura ideal debe tener alta absorbancia ( $> 0,940$ ), baja emitancia térmica ( $\leq 0,10$  a 400°C), estabilidad hasta 500°C en aire con durabilidad y fabricabilidad mejoradas y coste reducido [puede hacerse referencia a C.E. Kennedy,]. Diversos procesos de depósito en fase de vapor por medios físicos - PVD - (tales como evaporación, anodización, evaporación por arco catódico, depósito por láser pulsado y pulverización catódica) se han usado para desarrollar revestimientos selectivos solares a alta temperatura. Se han usado revestimientos de Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-SiO<sub>2</sub>, Cr-SiO, Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo-SiO<sub>2</sub>, W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para las aplicaciones selectivas solares a alta temperatura. Aunque estos revestimientos tienen una buena estabilidad térmica en vacío y baja estabilidad térmica ( $\leq 300^\circ\text{C}$ ) en aire, se han realizado modificaciones del revestimiento adecuadas para mejorar la estabilidad térmica de estos revestimientos hasta cierta medida.

35

**[0003]** Uno de los requisitos más esenciales de los absorbentes selectivos solares es su composición estructural estable cuando operan a altas temperaturas. Las propiedades ópticas de estos revestimientos no deben degradarse con el aumento de la temperatura o durante un periodo de uso.

**[0004]** El revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención se deposita sobre sustratos metálicos y no metálicos preferentemente sobre sustratos de acero inoxidable (SS 304 y 321) con y sin cromado usando un proceso de pulverización catódica en combinación con un procedimiento de sol-gel, que son respetuosos con el medio ambiente. La principal utilidad de la presente invención es para aplicaciones a alta temperatura, particularmente, en generadores solares de vapor y turbinas de vapor para producir electricidad.

45

**[0005]** Anteriormente, el solicitante había desarrollado un revestimiento solar selectivo estable térmicamente a alta temperatura para aprovechar eficazmente la energía solar. La solicitud de patente es presentada en la India (Solicitud No. 3655DEL2011). En esta patente, un revestimiento solar selectivo multicapa que contenía pilas en tándem de capa intermedia de Ti/cromo, aluminio-nitruro de titanio, aluminio-oxinitruro de titanio, aluminio-óxido de titanio se aplicó sobre sustratos metálicos y no metálicos usando un procedimiento de pulverización catódica. Este revestimiento exhibe absorbancia de 0,930 y emitancia de 0,16-0,17 sobre sustratos de acero inoxidable y presenta estabilidad térmica en el aire hasta 350°C y en vacío hasta 450°C durante periodos más prolongados en condiciones de calentamiento cíclicas. El revestimiento también presenta adhesión, estabilidad a UV, resistencia a la corrosión y estabilidad en entornos extremos mejoradas. Pero esta invención presenta dos limitaciones: (i) la absorbancia es de 0,930 y la estabilidad térmica es baja (350°C en aire, 450°C en vacío). Estas limitaciones de la invención anterior llevaron a los inventores a desarrollar un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa usando una novedosa combinación de procedimientos de pulverización catódica y sol-gel para depositar un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa adecuado para aplicaciones a alta temperatura para aprovechar eficazmente la energía solar.

55

**[0006]** Lei Hao y col., describe en "Preparation and thermal stability on non-vacuum high temperature solar selective absorbing coating", Chinese Science Bulletin, Science China Press y Springer, vol. 54, no. 8, (01-04-2009), págs. 1451-1454, una pila multicapa para la absorción de energía solar. En la presente invención, una capa de sílice modificada orgánicamente (ormosil) se deposita sobre el revestimiento multicapa que contiene pilas en tándem de 5 capa intermedia de Ti/cromo, aluminio-nitruro de titanio (AlTiN), aluminio-oxinitruro de titanio (AlTiON), aluminio-óxido de titanio (AlTiO) sobre sustratos metálicos y no metálicos más preferentemente sobre sustratos de acero inoxidable 304 y 321. La capa intermedia de cromo se preparó usando un proceso de galvanoplastia estándar, mientras que, las capas de Ti, AlTiN, AlTiON y AlTiO se prepararon usando una técnica de pulverización catódica por magnetron no equilibrado de impulsos de corriente continua reactivo de cuatro cátodos. La capa de ormosil, 10 depositada usando una técnica de sol-gel/revestimiento por inmersión, proporciona la absorbancia potenciada y la estabilidad térmica elevada mejorada en aire y en vacío para el revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención.

**[0007]** La presente invención proporciona un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa que tiene 15 absorbancia  $>0,950$ , emitancia  $<0,11$  (sobre sustrato de SS cromado) y estabilidad térmica elevada (vida larga del orden de 1000 h en condiciones de calentamiento cíclicas en aire a  $500^{\circ}\text{C}$ ). También proporciona un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa que tiene estabilidad térmica más elevada en vacío a  $600^{\circ}\text{C}$  hasta 1000 h en condiciones de calentamiento cíclicas. El revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención exhibe mayor relación de selectividad solar del orden de 5-9 sobre sustratos metálicos y no metálicos. El 20 revestimiento solar absorbente selectivo multicapa híbrido de la presente invención tiene resistencia a la oxidación elevada, microestructura estable, adherencia elevada y composición graduada particularmente útil para generaciones de energía térmica solar a alta temperatura.

**[0008]** Se realizó una búsqueda de la técnica anterior en dominio público para bibliografía de patentes así 25 como no de patentes para descubrir el trabajo relacionado llevado a cabo en áreas de la presente invención. Algunos de los trabajos recientes, que están relacionados con el campo de la presente invención, se describen a continuación.

**[0009]** Con el fin de mejorar la selectividad solar global de los revestimientos absorbentes, es necesario 30 combinar dos o más técnicas de depósito. Por ejemplo, un revestimiento protector adecuado con propiedad antirreflectante preparado mediante procedimiento de sol-gel puede aplicarse sobre revestimientos absorbentes de PVD estándar. Como se describirá en la técnica anterior, dichos intentos se han realizado en el pasado para revestimiento de cromo negro electrodepositado. Por ejemplo, se han usado revestimientos protectores de sol-gel para películas selectivas solares de cromo negro [puede hacerse referencia a R. B. Pettit y C. J. Bruker, SPIE 35 Optical Coatings for Energy Efficiency and Solar Applications 324 (1982) 176]. El proceso de revestimiento de sol-gel consiste en aplicar una solución alcohólica que contiene precursores de vidrio poliméricos. Después de que el revestimiento se ha fijado durante media hora a  $450^{\circ}\text{C}$ , se obtuvo una capa de vidrio. Para la mejor combinación de variables del proceso, la absorbancia solar de la muestra aplicada por sol-gel se redujo de 0,97 a 0,95 después de 100 h a  $400^{\circ}\text{C}$ , mientras que para un revestimiento de cromo negro no aplicado, la absorbancia se redujo a 0,89. A 40  $400^{\circ}\text{C}$ , el sol-gel protegía el revestimiento de cromo negro.

**[0010]** El uso de películas finas de sol-gel en aplicaciones de energía solar ha sido revisado por Pettit y Brinker [Solar Energy Materials 14 (1986) 269]. Películas finas de sol-gel para aplicaciones de energía solar se han 45 usado en: (i) encapsulación de revestimientos selectivos solares de cromo negro, para estabilidad térmica mejorada, (ii) formación de revestimiento antirreflectante poroso sobre envueltas de vidrio usadas en colectores térmicos solares para transmitancia aumentada, (iii) revestimientos antirreflectantes de doble capa de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  sobre células solares de silicio para mejorar la eficiencia de la célula y (iv) revestimientos protectores aplicados a espejos solares de acero inoxidable plateados.

50 **[0011]** Pueden hacerse referencias a la patente de Estados Unidos No. 6.783.653 B2 en la que una capa de sol-gel protege la sobrecapa metálica estructurada de los revestimientos de absorción selectivos solares. La capa absorbente selectiva contiene pináculos que son altos y finos y tienen dimensiones y separación inter-pináculo de modo que la absorptividad del revestimiento es muy alta en el espectro solar mientras que la emisividad en la región infrarroja es muy baja. La capa absorbente está protegida tanto física como químicamente por una capa de sol-gel, 55 que está compuesta por una red de monómeros altamente polimerizados. Los monómeros son normalmente óxidos de elementos que forman una red (por ejemplo, Al, B, Mg, Ti, Si, Zn, etc.). Se reivindica que la capa de sol-gel proporciona estabilidad mecánica y protección ambiental a aproximadamente  $350^{\circ}\text{C}$  y también potencia la absorción solar del revestimiento. Esta invención usa cobre como sustrato, que no puede usarse para aplicaciones a alta temperatura. Además, la capa de sol-gel proporciona estabilidad mecánica y protección medioambiental solamente

hasta 350°C.

**[0012]** Puede hacerse referencia a Harizanov y col., *Ceramics International* 22 (1996) 91, en el que los procedimientos de sol-gel y depósito en fase de vapor por medios químicos (CVD) se han usado independientemente para preparar revestimientos de óxido para utilización de energía solar. El revestimiento por sol-gel consistía en  $\text{TiO}_2/0,25 \text{ MnO}$ , mientras que el revestimiento por CVD consistía en  $\text{WO}_3$ . Se ha mostrado que el revestimiento por sol-gel ofrece un rendimiento prometedor en endurecimiento superficial de control solar pasivo debido al índice de refracción relativamente elevado. Este documento no describe la información sobre la absorbancia, emitancia y selectividad solar de los revestimientos de óxido metálico por sol gel y CVD, lo que decide la aplicación de revestimientos para la generación de energía solar térmica.

**[0013]** Pueden hacerse referencias a la patente de Estados Unidos No. US 2011/0003142 A1, en la que se ha preparado un revestimiento transparente híbrido compuesto de nanopartículas mediante un proceso de sol-gel. El revestimiento duro transparente grueso híbrido y compuesto es la dispersión gelificada de nanopartículas en un sol con al menos un silano hidrolizable y al menos un precursor de óxido metálico hidrolizable. La invención presenta depósito de un revestimiento híbrido de 5  $\mu\text{m}$  de grosor incluso sobre sustratos de plástico. Esta invención describe solamente propiedades mecánicas del revestimiento por sol-gel transparente híbrido de 5  $\mu\text{m}$  de grosor y no hay ninguna mención de propiedades ópticas del revestimiento.

**[0014]** Pueden hacerse referencias a Katumba y col., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008) 1285, en el que se han preparado nanopartículas de carbono embebidas en absorbentes solares selectivos de ZnO y NiO usando técnica de sol-gel. Los revestimientos absorbentes a base de ZnO exhibían una emitancia térmica del 6% y una absorbancia del 71%, mientras que las muestras a base de NiO exhibían una emitancia térmica del 4% y una absorbancia del 84%. El sustrato usado en este trabajo es adecuado para aplicación a baja temperatura y no para aplicación a alta temperatura, como las necesarias en caso de generación de energía térmica solar.

**[0015]** También pueden hacerse referencias a Vince y col., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 79 (2003) 313, en el que se han preparado revestimientos absorbentes de  $\text{CoCuMnO}_x$  mediante proceso de sol-gel. Estos revestimientos exhibían una absorbancia de 0,85-0,91 y una emitancia de 0,036 sobre sustratos de Al. Los investigadores han ensayado el revestimiento depositado sobre aluminio en agua hirviendo ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) y en el documento no se ha descrito ningún ensayo a alta temperatura. Debe observarse que el aluminio es adecuado para aplicación a baja temperatura.

**[0016]** También pueden hacerse referencias a Lira-Cantx y col., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 87 (2005) 685, en el que se ha descrito el uso de revestimiento antirreflectante por sol-gel a base de sílice sobre revestimiento solar absorbente de níquel negro. El revestimiento de sílice mejoraba la absorbancia cuando se secaba a  $200^\circ\text{C}$ , sin embargo, la absorbancia disminuyó mientras se calentaba el sistema de revestimiento a  $300^\circ\text{C}$  debido a la degradación de la superficie de níquel negro. El grosor del revestimiento de sílice era de aproximadamente 400 nm. El revestimiento absorbente desarrollado por los investigadores se preparó por vía electroquímica y esto no es adecuado para aplicación a alta temperatura.

**[0017]** Pueden hacerse referencias a Nostell y col., *Thin Solid Films* 351 (1999) 170, en el que se han preparado películas antirreflectantes a base de sílice sobre vidrio mediante un procedimiento de revestimiento por inmersión a partir de un proceso de sol-gel. La transmitancia solar total del revestimiento antirreflectante de sílice aumentaba en un 5,4%. Los revestimientos también mostraban resistencia al rayado mejorada y la adhesión entre la película y el sustrato después de hornear la película de sílice a temperaturas más elevadas. La mejora similar en la transmitancia de una cubierta transparente depositando revestimiento por sol-gel transparente antirreflectante ha sido descrita por Gombert y col. [*Solar Energy* 68 (2000) 357]. Los revestimientos presentados en estos trabajos se han desarrollado sobre sustrato de vidrio para mejorar las propiedades de antirreflexión. Los documentos no proporcionan ninguna información sobre la absorbancia y la emitancia del revestimiento.

**[0018]** Con el fin de simplificar el diseño del sistema de energía solar y rebajar el coste de la central térmica solar, existe un requisito universal del desarrollo de revestimientos selectivos solares, que pueden funcionar a temperaturas muy elevadas en aire. Se necesita llevar a cabo un considerable desarrollo tecnológico en esta dirección, dado que el calentamiento prolongado de revestimientos solares absorbentes en aire a temperaturas más elevadas no solamente puede oxidar el revestimiento, sino que también puede inducir otros cambios microestructurales que degradan la selectividad solar global de los revestimientos selectivos espectralmente. La fabricación de un revestimiento híbrido usando dos o más procedimientos puede desempeñar un papel significativo en el desarrollo de dicho revestimiento. El procedimiento de pulverización catódica proporciona al revestimiento solar

absorbente básico una absorbancia de 0,930 y una emitancia de 0,16-0,17 sobre sustratos de SS. La capa de ormosil depositada mediante revestimiento por inmersión de sol-gel proporciona absorbancia potenciada (>0,950) y estabilidad térmica mejorada (~500°C en aire). Por lo tanto, es necesario desarrollar revestimientos híbridos que consisten en PVD y otros procesos (por ejemplo, sol-gel) con el fin de reducir el coste de la tecnología de revestimiento solar absorbente. La técnica anterior referida como anteriormente muestra la combinación individual de sol-gel con revestimiento de cromo negro y CVD. Pero estos procedimientos proporcionan un revestimiento para aplicaciones a temperatura media y se describe que estos revestimientos tienen estabilidad térmica solamente hasta 400°C durante periodos más cortos. Además, los revestimientos por sol-gel inorgánicos son susceptibles al agrietamiento, limitando de este modo sus aplicaciones para mejorar la estabilidad térmica de los revestimientos solares absorbentes para aplicaciones a alta temperatura. Nada de la técnica anterior muestra la combinación de pulverización catódica y revestimiento por sol-gel para diseñar un revestimiento solar selectivo a alta temperatura con estabilidad térmica hasta 500°C en aire. En la presente invención, se han usado dos vías de depósito (pulverización catódica y sol-gel) para diseñar el revestimiento solar selectivo a alta temperatura mejorado. La capa intermedia se deposita sobre el sustrato antes de depositar las capas absorbentes para reducir la emitancia y la capa barrera se deposita para mejorar la estabilidad térmica.

### OBJETOS DE LA INVENCION

**[0019]** El principal objetivo de la presente invención es proporcionar un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa sobre sustratos metálicos y no metálicos, más preferentemente sobre sustratos de acero inoxidable con absorbancia mejorada (0,950), emitancia reducida (<0,11) y estabilidad térmica a largo plazo en aire (hasta 500°C) y en vacío (hasta 600°C) en condiciones de calentamiento cíclicas.

**[0020]** Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa que consiste en pilas de capa intermedia de Ti/cromo, aluminio-nitruro de titanio (AlTiN), aluminio-oxinitruro de titanio (AlTiON), aluminio-óxido de titanio (AlTiO) y sílice modificada orgánicamente (ormosil) aplicadas sobre sustratos metálicos y no metálicos preferentemente sobre sustratos de acero inoxidable 304 y 321. Las capas de Ti, AlTiN, AlTiON y AlTiO se prepararon usando una técnica de pulverización catódica por magnetron no equilibrado de impulsos de corriente continua reactivo de cuatro cátodos y la capa de ormosil se depositó usando una técnica de revestimiento por inmersión de sol-gel.

**[0021]** Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa adecuado para aplicaciones solares térmicas a alta temperatura. Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa que tiene alta relación de selectividad solar del orden de 5 a 9 sobre sustratos metálicos y no metálicos.

**[0022]** Aún otro objetivo de la presente invención es proporcionar un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa que tiene resistencia térmica muy elevada (hasta 500°C en aire y 600°C en vacío en condiciones de calentamiento cíclicas) adecuado para aplicaciones en colectores concentradores como tubos receptores al vacío y tubos receptores de Fresnel útiles para generación de vapor solar.

**[0023]** Aún otro objetivo de la presente invención es proporcionar un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa que tiene absorbancia muy elevada (>0,950) y baja emitancia (0,10-0,11) sobre sustratos metálicos y no metálicos.

### RESUMEN DE LA INVENCION

**[0024]** Por consiguiente, la presente invención proporciona un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa que comprende una pila en tándem de capas que contienen una capa intermedia de cromo/titanio, una primera capa absorbente de aluminio-nitruro de titanio (AlTiN), una segunda capa absorbente de aluminio-oxinitruro de titanio (AlTiON), una capa antirreflectante de aluminio-óxido de titanio (AlTiO) y una capa barrera de sílice modificada orgánicamente (ormosil), en el que dicho revestimiento exhibe resistencia térmica hasta 500°C en aire y hasta 600°C en vacío con una relación de selectividad solar del orden de 5 a 9.

**[0025]** En una realización de la presente invención, dicho revestimiento es estable en irradiación UV, entorno externo y choque térmico.

**[0026]** En una realización de la presente invención, el grosor de la capa intermedia de Ti, la primera capa absorbente, la segunda capa absorbente, la capa antirreflectante y la capa barrera están en el intervalo de 10-80

nm, 30-70 nm, 20-40 nm, 30-55 nm y 50-200 nm, respectivamente.

**[0027]** En otra realización de la presente invención, el grosor de la capa intermedia de cromo está en el intervalo de 3-7  $\mu\text{m}$ .

5

**[0028]** En otra realización más de la presente invención, la composición de la primera capa absorbente es: Al = 25-55% atómico, Ti = 10-25% atómico y N = 30-50% atómico, la segunda capa absorbente es: Al = 15-30% atómico, Ti = 10-15% atómico, N = 10-20% atómico, la capa antirreflectante es Al = 15-30% atómico, Ti = 5-15% atómico y O = 40-80% atómico la capa de sol-gel de sílice modificada orgánicamente (ormosil) es Si = 16-30% atómico, C = 3-15% atómico, O = 25-59% atómico y H = 8-44% atómico. De acuerdo con la presente invención, dicho revestimiento es útil para la generación de energía solar térmica. Además, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa que comprende las etapas de:

10

a. piulido metalográfico y limpieza química del sustrato en un agitador ultrasónico en acetona, alcohol absoluto y tricloroetileno;

15

b. depósito de una capa intermedia mediante pulverización catódica o galvanoplastia;

c. depósito de capas solares absorbentes que consisten en aluminio-nitruro de titanio (AlTiN), aluminio-oxinitruro de titanio (AlTiON) y aluminio-óxido de titanio (AlTiO) usando un sistema de pulverización catódica por magnetrón no equilibrado de impulsos de corriente continua reactivo de cuatro cátodos;

20

d. depósito de la capa de ormosil mediante revestimiento por inmersión para obtener un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa.

**[0029]** En otra realización más de la presente invención, dicho sustrato se selecciona entre un grupo metálico y no metálico preferentemente acero inoxidable que tiene una capa intermedia de cromo particularmente para reducir la emitancia.

25

**[0030]** En otra realización más de la presente invención, dicha capa de ormosil se prepara mediante procedimiento sol gel usando un sol preparado mediante dos silanos precursores que consisten en (a) un silano de fórmula  $\text{SiR}'_4$ , en la que  $\text{R}'$  es un grupo alcoxi hidrolizable y (b) silano de la fórmula  $\text{SiR}'_n\text{R}''_{(4-n)}$ , donde  $\text{R}'$  es un grupo alcoxi hidrolizable y  $\text{R}''$  es un grupo no hidrolizable que comprende uno cualquiera de los grupos tales como un grupo alquilo, vinilo, alqueno o arilo, o un grupo alquilo con un grupo funcional tal como un grupo epoxi, amino, isocianato o acrilato que contiene al menos un dicho grupo no hidrolizable.

30

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

35

**[0031]** La presente invención proporciona un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa con absorbancia mejorada y estabilidad térmica a largo plazo en aire y en vacío. El revestimiento solar selectivo híbrido multicapa consiste en pilas de capa intermedia de Ti/cromo, aluminio-nitruro de titanio (AlTiN), aluminio-oxinitruro de titanio (AlTiON), aluminio-óxido de titanio (AlTiO) y sílice modificada orgánicamente (ormosil) aplicadas sobre sustratos metálicos y no metálicos preferentemente sobre sustratos de acero inoxidable 304 y 321. Las capas de Ti, AlTiN, AlTiON y AlTiO se prepararon usando una técnica de pulverización catódica por magnetrón no equilibrado de impulsos de corriente continua reactivo de cuatro cátodos, mientras que, la capa de sílice modificada orgánicamente (ormosil) se depositó mediante revestimiento por inmersión usando un proceso de sol-gel y actúa como una capa barrera a la difusión. El revestimiento de ormosil combina dominios orgánicos e inorgánicos a una escala nanométrica. El revestimiento de sílice por sol-gel inorgánico a menudo contiene poros de escala micrométrica, grietas y zonas de baja densidad de reticulación y estas proporcionan trayectorias para la difusión de gases, iones y otras especies corrosivas a la interfase revestimiento/sustrato. En el revestimiento de ormosil, un resto orgánico se introduce en la red inorgánica, de modo que el revestimiento híbrido mezcla las características mecánicas y químicas de las redes orgánica e inorgánica, dando como resultado una capa barrera densa. La presencia de la parte orgánica hace a la red de sol-gel más flexible y menos propensa al agrietamiento. La parte inorgánica proporciona dureza elevada y resistencia al rayado a la película.

40

45

50

**[0032]** El revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención se depositó principalmente sobre sustratos metálicos y no metálicos y exhibía una emitancia promedio de 0,16-0,17 sobre sustratos de SS. La elevada emitancia para estas muestras se atribuye a la propiedad intrínseca del sustrato de SS ( $\epsilon = 0,10-0,11$ ). El sustrato de SS se selecciona para la presente invención principalmente debido al hecho de que para la generación de vapor, el sustrato puede alcanzar una temperatura mayor de 450°C y a estas temperaturas el cobre y otros sustratos usados habitualmente comienzan a difundirse fuera al revestimiento absorbente, afectando de este modo a sus propiedades ópticas. Adicionalmente, el cobre y otros sustratos metálicos se corroen muy fácilmente con vapor

55

supersaturado y los sustratos no metálicos tales como como vidrio son difíciles de manipular de forma práctica a temperatura y presión elevadas. Con el fin de reducir la emitancia del revestimiento absorbente de la presente invención, los sustratos de SS se pre-trataron con un cromado de 5  $\mu\text{m}$  de grosor usando un proceso de galvanoplastia estándar. La emitancia del SS cromado estaba en el intervalo de 0,05-0,07. Sustratos de acero inoxidable 304 y 321 con y sin cromado se usaron para la presente invención. Antes de colocar los sustratos en la cámara de vacío, se pulieron o bruñeron metalográficamente para retirar los óxidos de superficie y hacer a la superficie homogénea. Los sustratos pulidos/bruñidos se limpiaron a continuación químicamente usando un agitador ultrasónico para retirar la grasa y otras impurezas tales como polvo y restos. La galvanoplastia sobre sustratos de SS se realizó después del pulido metalográfico y la posterior limpieza. Los sustratos limpiados químicamente se posicionaron en el sistema de pulverización catódica. La cámara de vacío se sometió a bombeo de vacío hasta una presión de base del orden de  $3,0\text{-}6,0 \times 10^{-4}$  Pa para retirar cualesquiera impurezas gaseosas. Los sustratos se desgasificaron en vacío usando un calentador del sustrato. Con el fin de retirar óxidos nativos sobre la superficie del sustrato, se llevó a cabo una limpieza adicional usando bombardeo de iones de argón (voltaje de polarización: -500 a -1200 V). Después de limpiar los sustratos, una capa intermedia de Ti de 10-80 nm se depositó sobre los sustratos para mejorar la adhesión. La primera capa absorbente se depositó mediante pulverización catódica de dos dianas de Ti y dos de Al en el plasma de argón-nitrógeno a una presión en el intervalo de 0,1-0,5 Pa. El contenido de Al era mayor que el Ti en la primera capa absorbente. La segunda capa absorbente se depositó mediante pulverización catódica de dos dianas de Ti y dos 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 Ti en la segunda capa absorbente. Posteriormente, una capa antirreflectante se depositó mediante pulverización catódica de dos dianas de Ti y dos 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 Ti en la capa antirreflectante. Finalmente, la capa antirreflectante se decapó en plasma de  $\text{Ar}+\text{O}_2$  a una temperatura del sustrato en el intervalo de 100-350°C durante un periodo de 20-60 min para estabilizar la microestructura de la capa de  $\text{AlTiO}$ . La pila en tándem de tres capas aumentó eficazmente la absorbancia y redujo la emitancia del revestimiento solar selectivo.

**[0033]** El sol para la capa de ormosil se preparó mediante la hidrólisis y condensación de una mezcla de dos silanos precursores que consiste en (a) un silano de fórmula  $\text{SiR}'_4$ , en la que  $\text{R}'$  es un grupo alcoxi hidrolizable y (b) otro silano de la fórmula  $\text{SiR}''_n\text{R}''_{(4-n)}$ , donde  $\text{R}'$  es un grupo hidrolizable y  $\text{R}''$  es un grupo no hidrolizable que comprende uno cualquiera de los grupos tales como grupo alquilo, vinilo, alqueno o arilo, o grupo alquilo con un grupo funcional tal como un grupo epoxi, amino, isocianato o acrilato con la condición de que debe haber al menos un dicho grupo no hidrolizable. La relación molar del primer silano (a) respecto al segundo silano (b) estaba en el intervalo de 1:10 a 10:1. Un disolvente de la fórmula, ROH, en la que R es un grupo alquilo se usa para la homogeneización del silano, ácido y agua y también para dilución del sol. Se usa un catalizador ácido, en el que el ácido es un ácido inorgánico como ácido clorhídrico, fluorhídrico, sulfúrico, nítrico, o fosfórico, o un ácido orgánico como ácido acético u oxálico, en el que la concentración de ácido estaba en el intervalo de 0,01 M a 1,0 M. La relación molar de solano total respecto a disolvente estaba en el intervalo de 1:1 a 1:10. La cantidad de agua necesaria para la hidrólisis y la condensación del sol está controlada, de modo que la relación molar de agua respecto a silano total está en el intervalo de 2 a 10. La temperatura de la hidrólisis del sol estaba en el intervalo de 20-50°C y el tiempo de agitación estaba en el intervalo de 6 a 72 h. La viscosidad del sol final estaba en el intervalo de 2 - 5 cP. El sol era claro y transparente y se almacenó en un recipiente hermético al aire durante un periodo de 1 a 3 meses.

**[0034]** El sustrato revestido con absorbente solar por pulverización catódica se limpió en acetona y se secó en aire seguido por limpieza en etanol. La capa de ormosil se depositó sobre el revestimiento solar absorbente limpio mediante inmersión en el sol. Los parámetros de inmersión fueron: velocidad de inmersión, 20-200 mm/min, tiempo de espera en el sol, 1 a 10 min, velocidad de elevación, 20-200 mm/min y tiempo de secado, 1 a 10 min. El revestimiento de ormosil se curó manteniéndolo a temperatura ambiente durante 2 a 24 h seguido por tratamiento térmico a de 100 a 200°C durante un periodo en el intervalo de 5 a 10 h. El grosor del revestimiento de ormosil estaba en el intervalo de 50 - 300 nm. La transmitancia del revestimiento de ormosil era 99% con referencia al sustrato de vidrio.

La novedad de la presente invención reside en proporcionar un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa que tiene una absorbancia  $>0,950$ , una emitancia  $<0,11$  y estabilidad térmica a largo plazo elevada (del orden de 1000 h en condiciones de calentamiento cíclicas en aire a 500°C). También proporciona un revestimiento solar selectivo multicapa que tiene mayor estabilidad térmica en vacío a 600°C hasta 1000 h en condiciones de calentamiento cíclicas. El revestimiento solar selectivo de la presente invención exhibe mayor relación de selectividad solar del orden de 5-9 sobre sustratos metálicos y no metálicos. El revestimiento de la presente invención es térmicamente estable en aire y en vacío a mayores temperaturas. La estabilidad térmica a largo plazo se proporciona por la capa

barrera de ormosil en la que los parámetros del proceso de sol, tales como composición del sol, viscosidad del sol, parámetros de aplicación del revestimiento, etapas de curado, etc., se optimizan para conseguir una densa red de reticulación sin ningún defecto como micro-poros y grietas. El revestimiento solar absorbente selectivo híbrido de la presente invención tiene resistencia a la oxidación elevada, microestructura estable, es altamente adherente y composición graduada particularmente útil para generación de energía térmica solar a alta temperatura.

**[0035]** La novedad mencionada anteriormente de la presente invención se ha conseguido adoptando las siguientes etapas de la invención no obvias:

- 10 1. Una novedosa combinación de procedimientos de pulverización catódica y sol-gel para depositar el revestimiento solar selectivo híbrido multicapa
2. La incorporación de componentes orgánicos e inorgánicos en el revestimiento de ormosil usando el procedimiento de sol-gel para proporcionar un revestimiento barrera a prueba de grietas transparentes
- 15 3. Depósito de una capa intermedia para reducir la emitancia de los sustratos revestidos y potenciando la relación de selectividad solar del orden de 5 a 9

## EJEMPLOS

**[0036]** Los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración y, por lo tanto, no debe interpretarse que limita el alcance de la presente invención.

### Ejemplo 1

**[0037]** Depósito de revestimiento solar absorbente mediante pulverización catódica sobre sustratos de acero inoxidable y cobre

**[0038]** Antes de colocar los sustratos en la cámara de vacío, los sustratos de acero inoxidable y cobre (que tienen dimensiones de 35 mm x 35 mm x 2 mm) se pulieron metalográficamente y se limpiaron químicamente en un agitador ultrasónico en acetona, alcohol absoluto y tricloroetileno. Los sustratos de SS se galvanizaron con cromo después del pulido. La cámara de vacío se sometió a bombeo de vacío hasta una presión de base de  $1,0 \times 10^{-4}$  Pa usando una bomba turbo-molecular apoyada por una bomba rotatoria. Los sustratos se limpiaron *in situ* mediante bombardeo de iones de argón durante 60 min, en el que una polarización de CC de -500 V se aplicó al sustrato a una presión de argón de  $8,0 \times 10^{-1}$  Pa. La película solar absorbente se depositó sobre los sustratos usando un sistema de pulverización catódica por magnetrón no equilibrado de impulsos de corriente continua reactivo de cuatro cátodos. Dos dianas de Ti y dos de Al se usaron para la pulverización catódica de capas de AlTiN, AlTiON y AlTiO. Las densidades de potencia para dianas de Ti y Al fueron 2,75 y 3,0 vatios/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Los sustratos se calentaron a una temperatura de 300°C. Para la capa de AlTiN, el caudal de nitrógeno fue de 15 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm). El caudal de argón fue de 25 sccm. Para la capa de AlTiON, el caudal de nitrógeno fue de 10 sccm y el caudal de oxígeno fue de 20 sccm. Mientras tanto, el caudal de oxígeno para la capa de AlTiO fue de 30 sccm. Dicha capa antirreflectante se decapó en plasma de Ar+O<sub>2</sub> con un caudal de oxígeno de 40 sccm y una temperatura del sustrato de 300°C. Se empleó un sistema de rotación planetaria para conseguir un revestimiento absorbente uniforme. Después del depósito de las capas, el sustrato de SS revestido tiene una capa intermedia de cromo de 5 μm de grosor (el sustrato de cobre tiene una capa de Ti de 50 nm de grosor), la primera capa absorbente de 50 nm de grosor, la segunda capa absorbente de 60 nm de grosor y la capa antirreflectante de 30 nm de grosor, respectivamente. Análogamente, los sustratos de acero inoxidable también se depositaron por pulverización catódica sin capa intermedia de cromo y su caracterización detallada viene dada en las siguientes tablas.

### Ejemplo 2

50 Preparación del sol y depósito de la capa de ormosil sobre sustratos depositados por pulverización catódica del ejemplo 1

**[0039]** El sol para la capa de ormosil se preparó mediante la hidrólisis y condensación de una mezcla de dos silanos precursores que consisten en tetraetoxisilano [Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] y metiltrietoxisilano [CH<sub>3</sub>-Si-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]. La relación molar de tetraetoxisilano y metiltrietoxisilano era 1:1. 6,6 ml de tetraetoxisilano y se añadieron 6 ml de metiltrietoxisilano en gotas a 7 ml de etanol mientras se agitaba magnéticamente. También se añadieron 2,16 ml de HCl 0,015 molar a la mezcla en gotas. La mezcla se agitó magnéticamente a 30°C durante 24 h. El sol se diluyó a 60 ml con etanol. La relación molar de silano total respecto a disolvente fue 1:1. La relación molar de agua respecto a silano total fue 3:1. La temperatura de la hidrólisis del sol fue 30°C y el tiempo de agitación era 24 h. La viscosidad



del sol final fue de 2 cP.

**[0040]** La superficie del sustrato revestido con revestimiento solar absorbente tal como se describe en el ejemplo 1 se limpió en 10 ml de acetona y se secó en aire seguido por ultrasonificación en etanol y aclarado en etanol antes de aplicar el revestimiento de ormosil mediante revestimiento por inmersión. Los parámetros de inmersión eran: velocidad de inmersión, 80 mm/min, tiempo de espera en el sol, 2 min, velocidad de elevación, 80 mm/min y tiempo de secado, 5 min. El revestimiento de ormosil se curó manteniéndolo a temperatura ambiente durante 6 h seguido por tratamiento térmico a 100°C durante 6 h. El grosor del revestimiento de ormosil era 110 nm.

**[0041]** Las propiedades ópticas (absorbancia y emitancia) de las muestras se midieron usando instrumentos estándar proporcionados a partir de M/s. Devices and Services, EE.UU. La emitancia se midió a 82°C. Las precisiones para las mediciones de la emitancia y la absorbancia eran  $\pm 0,01$  y  $\pm 0,002$ , respectivamente. Los valores de absorbancia y de emitancia de SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil, SS/cromo/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil y Cu/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil se dan en la tabla 1. El revestimiento absorbente sobre el sustrato de SS con la capa intermedia de titanio exhibía una absorbancia de 0,950 y una emitancia de 0,17 mientras que, para muestras cromadas, la absorbancia era 0,953 y la emitancia era 0,12. Sobre el sustrato de cobre la absorbancia era 0,956 y la emitancia era 0,09. Aun así, el sustrato de cobre revestido solar selectivo multicapa híbrido muestra la emitancia más baja en comparación con sustratos de acero inoxidable cromados, no puede usarse para aplicaciones a alta temperatura debido a la difusión hacia fuera del cobre sobre el revestimiento absorbente.

**Tabla 1:** Valores de absorbancia y de emitancia del revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención depositado sobre sustratos de SS con y sin cromado y sobre sustrato de Cu.

Material	$\alpha$	$\epsilon$
SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil	0,950	0,17
SS/cromo/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil	0,953	0,12
Cu/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil	0,956	0,09

### Ejemplo 3

Efecto del tratamiento térmico en aire

**[0042]** El revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención depositado sobre sustratos de SS, tal como se describe en los ejemplos 1 y 2, se calentó en aire en un horno resistivo a una temperatura de 500°C para ensayar la estabilidad térmica. El templado implicaba aumentar la temperatura de la muestra de 25°C a la temperatura establecida a una velocidad de calentamiento lenta de 3°C/min y mantener a 500°C durante 6 h. Posteriormente, las muestras se enfriaron a una velocidad de 3°C/min. La precisión del controlador de temperatura fue  $\pm 1^\circ\text{C}$  a 500°C. Los experimentos de templado se repitieron a 550°C, 600°C, 650°C y 700°C en las condiciones idénticas a las mencionadas anteriormente para observar la velocidad de degradación del revestimiento absorbente. El efecto del tratamiento térmico sobre los valores de absorbancia y emitancia del revestimiento solar selectivo de SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil de la presente invención depositado sobre sustratos de SS se muestran en la tabla 2. Los estudios de tratamiento térmico indicaban que el revestimiento absorbente era estable hasta 600°C y la absorbancia disminuía gradualmente a una temperatura mayor de 650°C.

**Tabla 2:** Efecto del templado a diferentes temperaturas (en aire) sobre propiedades ópticas del revestimiento solar selectivo de SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil de la presente invención depositado sobre sustratos de SS.

Temperatura (°C)	Duración (h)	$\alpha$	$\epsilon$
Como depositado	-	0,957	0,17
500	6	0,956	0,17
550	6	0,956	0,17
600	6	0,956	0,17
650	6	0,912	0,17
700	6	0,897	0,17

**[0043]** Con el fin de ensayar la estabilidad térmica a largo plazo del revestimiento absorbente de la presente invención, los estudios de tratamiento térmico se llevaron a cabo a 500°C en aire en condiciones de calentamiento cíclicas (1000 h) sobre 2 conjuntos de muestras preparadas con y sin cromado. Los valores de absorbancia y de emitancia se midieron en diferentes intervalos y se resumen en las tablas 3 y 4. No se observaron cambios en los valores de absorbancia y emitancia como resultado de calentamiento prolongado durante más de 1000 h para

ambos revestimientos. Esto demuestra que el revestimiento multicapa híbrido de la presente invención puede usarse para aplicaciones en aire en las que la temperatura es hasta 500°C.

5      **Tabla 3:** Efecto del templado a 500°C (en aire) sobre propiedades ópticas del revestimiento solar selectivo de SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil de la presente invención depositado sobre sustrato de SS en condiciones de calentamiento cíclicas.

Tiempo total de exposición (h)	$\alpha$	$\epsilon$
0	0,953	0,17-0,18
102	0,966	0,15
205	0,968	0,16
268	0,967	0,17
362	0,967	0,18
457	0,963	0,17
649	0,965	0,17
769	0,964	0,17
1033	0,964	0,18

10      **Tabla 4:** Efecto del templado a 500°C (en aire) sobre propiedades ópticas del revestimiento solar selectivo de SS/Cromo/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil de la presente invención depositado sobre sustrato de SS en condiciones de calentamiento cíclicas.

Tiempo total de exposición (h)	$\alpha$	$\epsilon$
0	0,953	0,11-0,12
249	0,958	0,11
298	0,956	0,11
447	0,950	0,10
598	0,945	0,12
956	0,935	0,12-0,13
1033	0,935	0,12

15      **[0044]** El tratamiento térmico también se llevó a cabo a 550°C durante periodos más prolongados en condiciones de calentamiento cíclicas. Los valores de absorbancia y de emitancia se midieron en diferentes intervalos y se resumen en la tabla 5. Tal como puede verse a partir de la tabla 5, el revestimiento absorbente de la presente invención es estable en aire a 550°C solamente hasta 115 h. La absorbancia del revestimiento disminuía después de calentar a 550°C durante periodos más prolongados.

20      **Tabla 5:** Efecto del templado a 550°C (en aire) sobre propiedades ópticas del revestimiento solar selectivo de SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil de la presente invención depositado sobre sustrato de SS en condiciones de calentamiento cíclicas.

Tiempo total de exposición (h)	$\alpha$	$\epsilon$
0	0,955	0,18
40	0,958	0,18
74	0,959	0,19
115	0,956	0,19
193	0,947	0,20
236	0,933	0,19
282	0,865	0,18
362	0,761	0,17

#### Ejemplo 4

Efecto del tratamiento térmico en vacío

25      **[0045]** El revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención, depositado sobre sustratos de SS (sin cromado) siguiendo el procedimiento dado en los ejemplos 1 y 2, también se sometió a tratamiento térmico en vacío ( $2,0-8,0 \times 10^{-4}$  Pa) para diferentes temperaturas y duraciones en condiciones de calentamiento cíclicas. El templado implicaba aumentar la temperatura de la muestra de 25°C a 450°C a una velocidad de  
30 calentamiento lenta de 5°C/min y mantener la temperatura a 450°C durante 6 h. Posteriormente, las muestras se

enfriaron a una velocidad de 5°C/min. La precisión del controlador de temperatura fue  $\pm 1^\circ\text{C}$  a la temperatura de 450°C. Los experimentos de templado se repitieron a 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C, 750 y 800°C en las condiciones idénticas a las mencionadas anteriormente para observar la velocidad de degradación del revestimiento absorbente. Los valores de absorbancia y de emitancia del revestimiento absorbente se resumen en la tabla 6. Tal como puede verse a partir de la tabla 6, el revestimiento conserva sus propiedades ópticas para una temperatura menor de 750°C. Por lo tanto, se llevaron a cabo ensayos de estabilidad térmica durante periodos más prolongados a 600°C en condiciones de calentamiento cíclicas. Las propiedades ópticas del revestimiento absorbente se midieron a intervalos regulares y se enumeran en la tabla 7. Tal como puede verse a partir de la tabla 7, el revestimiento absorbente depositado sobre sustratos de SS (sin cromado) de la presente invención conserva su relación de selectividad solar mínima de 4,43 después de someterlo a templado térmico durante periodos más prolongados (1000 h en condiciones de calentamiento cíclicas). Se obtuvieron resultados similares para el revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención depositados sobre sustratos de SS cromados que tienen una elevada relación de selectividad solar del orden de 8-9 después de 1000 h de tratamiento térmico a 600°C en vacío. Esto demuestra que el revestimiento de la presente invención puede usarse para aplicaciones en vacío en las que la temperatura es hasta 600°C.

**Tabla 6:** Efecto del templado a diferentes temperaturas (en vacío) sobre propiedades ópticas del revestimiento solar selectivo de SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil de la presente invención depositado sobre sustratos de SS.

Temperatura (°C)	Duración (h)	$\alpha$	$\epsilon$
	-	0,949	0,19
450	7	0,956	0,17
500	3	0,956	0,17
550	7	0,955	0,17
600	4	0,958	0,16
650	6	0,963	0,18
700	11	0,966	0,17
750	5	0,961	0,19
800	5	0,943	0,20

**Tabla 7:** Efecto del templado a 600°C (en vacío) sobre propiedades ópticas del revestimiento solar selectivo de SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil de la presente invención depositado sobre el sustrato de SS en condiciones de calentamiento cíclicas.

Tiempo total de exposición (h)	$\alpha$	$\epsilon$
21	0,969	0,17
224	0,969	0,19
256	0,972	0,19
332	0,971	0,19
374	0,970	0,19
457	0,970	0,19
535	0,971	0,19
614	0,969	0,19
720	0,968	0,19
813	0,968	0,20-0,21
928	0,939	0,21
1000	0,931	0,21

### Ejemplo 5

Efecto de la exposición a UV

**[0046]** El revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención depositado sobre sustratos de SS (sin cromado) se sometió también a irradiación UV. Los ensayos de irradiación UV se llevaron a cabo usando una lámpara de Hg de 50 W a una intensidad de 10 mW/cm<sup>2</sup>. La exposición se ha realizado durante 140 h (en etapas de 30 min) en condiciones ambiente. No se observó degradación de la absorbancia y emitancia después de la exposición a UV. Los valores de absorbancia y de emitancia después de la exposición a UV se enumeran en la tabla 8. Se obtuvieron resultados similares para el revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención depositado sobre sustratos de SS cromados con relación de selectividad solar mejorada del orden de 8-9 después de 140 h de exposición a UV.

**Tabla 8:** Efecto de exposición a UV sobre absorbancia y emitancia del revestimiento solar selectivo de SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil de la presente invención depositado sobre sustrato de acero inoxidable.

Duración de la exposición (h)	$\alpha$	$\epsilon$
0	0,955	0,18
65	0,960	0,18
140	0,961	0,18

**5 Ejemplo 6**

Efecto de exposición en exterior

**[0047]** El revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención, depositado sobre sustratos de SS siguiendo el procedimiento, dado en los ejemplos 1 y 2, también se expuso al entorno externo durante la duración de 2000 h sin cubierta y 4000 h con cubierta de vidrio. Se expusieron 2 conjuntos de revestimientos de SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil al ambiente con y sin cubrir la muestra con una tapa de vidrio. La muestra sin una tapa se expone a la humedad y otros contaminantes. Para ambas muestras, los valores de absorbancia y de emitancia después de la exposición al ambiente se enumeran en la tabla 9. No se observó ningún cambio en la absorbancia y emitancia después de la exposición al ambiente. Después del ensayo, el revestimiento solar selectivo híbrido multicapa depositado sobre sustratos de SS cromados mostraba una relación de selectividad solar del orden de 8-9. Esto indica la estabilidad ambiental del revestimiento de la presente invención.

**Tabla 9:** Efecto de la exposición al entorno externo sobre la absorbancia y emitancia del revestimiento solar selectivo de SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil de la presente invención depositado sobre sustrato de acero inoxidable.

Duración de la exposición (h)	$\alpha$	$\epsilon$
0	0,956	0,18
2000 (sin cubierta)	0,959	0,18
4000 (con cubierta de vidrio)	0,960	0,18

**Ejemplo 7**

25 Efecto del choque térmico

**[0048]** Con el fin de estudiar el efecto del choque térmico, el revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención depositado sobre sustratos de SS (sin cromado), tal como se describe en los ejemplos 1 y 2, se calentó en aire en un horno resistivo a una temperatura de 500°C. El templado implicaba aumentar la temperatura de la muestra de 25°C a los 500°C a una velocidad de calentamiento lenta de 3°C/min y mantener la temperatura de 500°C durante 1 h. Posteriormente, las muestras se retiraron inmediatamente del horno y se les permitió enfriarse a temperatura ambiente. Las muestras se mantuvieron de nuevo en el horno tal como se ha indicado anteriormente. Los valores de absorbancia y de emitancia del revestimiento solar selectivo de SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil de la presente invención depositado sobre sustratos de SS después del choque térmico se muestran en la tabla 10. Los resultados no mostraron cambios en los valores de absorbancia y emitancia del revestimiento solar selectivo de la presente invención bajo choque térmico. Se obtuvieron resultados similares para el revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención depositado sobre sustratos de SS cromados que conservan la relación de selectividad solar del orden de 8-9 después del choque térmico.

**Tabla 10:** Datos de absorbancia y emitancia del revestimiento solar selectivo de SS/Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO/ormosil de la presente invención depositado sobre sustrato de acero inoxidable después del choque térmico.

No. de ciclos	$\alpha$	$\epsilon$
0	0,949	0,19
1	0,963	0,18
3	0,961	0,17
13	0,965	0,18

**VENTAJAS DE LA PRESENTE INVENCION**

45 **[0049]**

1. La presente invención proporciona un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa que tiene una mayor relación de selectividad solar para aprovechar eficazmente la energía solar.
2. Los procedimientos usados en la presente invención son respetuosos con el medio ambiente.
- 5 3. El revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de la presente invención conserva su composición estructural y sus propiedades ópticas cuando se temple a alta temperatura y es estable hasta 500°C en aire y hasta 600°C en vacío en condiciones de calentamiento cíclicas.
- 10 4. El revestimiento solar absorbente selectivo multicapa híbrido de la presente invención tiene resistencia a la oxidación elevada, microestructura estable, adherencia elevada y composición graduada particularmente adecuada para aplicaciones en colectores concentradores como tubos receptores evacuados y tubos receptores de Fresnel útiles para generación de vapor solar.

## REIVINDICACIONES

1. Un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa que comprende una pila en tándem de capas que contienen una capa intermedia de cromo/titanio, una primera capa absorbente de aluminio-nitruro de titanio (AlTiN), una segunda capa absorbente de aluminio-oxinitruro de titanio (AlTiON), una capa antirreflectante de aluminio-óxido de titanio (AlTiO) y una capa barrera de sílice modificada orgánicamente (ormosil), en el que dicho revestimiento exhibe resistencia térmica hasta 500°C en aire y hasta 600°C en vacío con una relación de selectividad solar de 5 a 9.
- 10 2. El revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grosor de la capa intermedia de Ti, la primera capa absorbente, la segunda capa absorbente, la capa antirreflectante y la capa barrera están en el intervalo de 10-80 nm, 30-70 nm, 20-40 nm, 30-55 nm y 50-200 nm, respectivamente.
3. El revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el  
15 grosor de la capa intermedia de cromo está en el intervalo de 3-7  $\mu\text{m}$ .
4. El revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de la primera capa absorbente es: Al = 25-55% atómico, Ti = 10-25% atómico y N = 30-50% atómico, de la segunda capa absorbente es: Al = 15-30% atómico, Ti = 10-15% atómico, N = 10-20% atómico, de la capa antirreflectante es Al = 15-30% atómico, Ti = 5-15% atómico y O = 40-80% atómico de la capa de sol-gel de sílice modificada orgánicamente (ormosil) es Si = 16-30% atómico, C = 3-15% atómico, O = 25-59% atómico y H = 8-44% atómico.
- 20 5. Un proceso para la preparación de un revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
- 25 a. pulido metalográfico y limpieza química del sustrato en un agitador ultrasónico en acetona, alcohol absoluto y tricloroetileno;  
b. depósito de una capa intermedia mediante pulverización catódica o galvanoplastia;  
30 c. depósito de capas solares absorbentes que consisten en aluminio-nitruro de titanio (AlTiN), aluminio-oxinitruro de titanio (AlTiON) y aluminio-óxido de titanio (AlTiO) usando un sistema de pulverización catódica por magnetron no equilibrado de impulsos de corriente continua reactivo de cuatro cátodos;  
d. depósito de la capa de ormosil mediante revestimiento por inmersión para obtener el revestimiento solar selectivo híbrido multicapa.
- 35 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicho sustrato se selecciona entre un grupo metálico y uno no metálico.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho sustrato es acero inoxidable que tiene  
40 una capa intermedia de cromo adecuada para reducir la emitancia.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicha capa de ormosil se prepara mediante procedimiento sol-gel usando un sol preparado mediante dos silanos precursores que consisten en (a) un silano de fórmula  $\text{SiR}'_4$ , en la que R' es un grupo alcoxi hidrolizable y (b) silano de la fórmula  $\text{SiR}'_n\text{R}''_{(4-n)}$ , donde R' es un grupo  
45 alcoxi hidrolizable y R'' es un grupo no hidrolizable que comprende cualquiera de los grupos tales como grupo alquilo, vinilo, alqueno o arilo, o un grupo alquilo con un grupo funcional tal como un grupo epoxi, amino, isocianato o acrilato que contiene al menos un dicho grupo no hidrolizable.
9. Uso del revestimiento solar selectivo híbrido multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, para la  
50 generación de energía solar térmica.