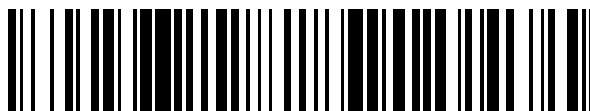


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 091**

51 Int. Cl.:

C23C 28/00 (2006.01)

F24S 70/30 (2008.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/58 (2006.01)

C23C 14/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2014** **E 14151482 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018** **EP 2757176**

54 Título: **Revestimiento multicapa con elevada absorción de la energía solar y baja emisividad térmica, un material compuesto de cermet relativo, un uso del mismo y procedimientos para producirlos**

30 Prioridad:

16.01.2013 IT VI20130006

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

14.03.2019

73 Titular/es:

FONDAZIONE BRUNO KESSLER (100.0%)
Via S. Croce 77
38122 Trento, IT

72 Inventor/es:

BENSAADA, LAIDANI, NADHIRA;
BARTALI, RUBEN;
MICHELI, VICTOR;
GOTTARDI, GLORIA y
CREMA, LUIGI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 704 091 T3

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

DESCRIPCIÓN

Revestimiento multicapa con elevada absorción de la energía solar y baja emisividad térmica, un material compuesto de cermet relativo, un uso del mismo y procedimientos para producirlos

Campo técnico

- 5 La invención se refiere a un revestimiento multicapa con elevada absorción de energía solar y una baja emisividad térmica. Además, se propone un material compuesto de cermet que tiene una alta absorción de energía solar y una baja emisividad térmica. Se describen procedimientos para producirlos. El revestimiento y el material compuesto de cermet se utilizan principalmente en el campo de los sistemas de energía solar térmica para producir energía solar térmica y/o eléctrica.

10 Estado de la técnica

Los sistemas solares térmicos son dispositivos que permiten capturar la luz solar, almacenarla y utilizarla de diversas maneras, en particular con el fin de calentar agua corriente, reemplazar calderas de gas natural o para producir electricidad (electricidad solar térmica). La eficiencia de conversión foto-térmica en sistemas de este tipo con temperaturas medias y altas depende en gran medida de las propiedades ópticas y de la estabilidad térmica de los materiales de los componentes utilizados en el colector solar.

Los sistemas se dividen en sistemas de baja temperatura (hasta 120°C), sistemas de temperatura media (hasta alrededor de 500°C) y sistemas de alta temperatura (alrededor de 1000°C) que se utilizan especialmente en grandes plantas industriales.

- 20 "El colector solar" es el dispositivo central en el que se basa esta tecnología. Los colectores son atravesados por un fluido termovector canalizado en un circuito solar que lo conducirá a un acumulador. El acumulador tiene la función de almacenar la mayor cantidad de energía térmica posible para poder utilizarlo en un momento posterior, cuando se necesite. Existen diversos tipos, los más recientes son los colectores solares de tubos de vacío.

- 25 Un sistema solar térmico siempre se compone de al menos las siguientes unidades: uno o más colectores que entregan el calor del sol al fluido [hay varios tipos de estos, desde una simple placa de cobre atravesada por un serpentín y pintada con pintura negra (que puede dañarse fácilmente y tiene una alta emisión en el espectro infrarrojo) a un panel selectivo que se trata con dióxido de titanio, al colector de vacío] y un tanque de almacenamiento del fluido. También vale la pena mencionar los sistemas CSP (siglas inglesas de energía solar de concentración), que combinan la producción de calor y electricidad, por ejemplo, mediante el uso de un motor Stirling.

- 30 Se conocen diferentes materiales que tienen una alta absorción de energía solar y una baja emisividad térmica que, a bajas temperaturas y a presión ambiente, tienen la capacidad selectiva de absorber enormemente la luz solar y que tienen una baja emisividad térmica, es decir, con una absorción de al menos 0,90 en el intervalo visible y una emisividad térmica de a lo sumo 0,10.

- 35 A altas temperaturas (alrededor de 350°C) y en condiciones de vacío que son similares a los que están presentes en un tubo de vacío ($5 \cdot 10^{-3}$ Pa), estos materiales, entre los que también se encuentran materiales tales como cermet (materiales compuestos cerámicos y metales), a menudo son inestables, es decir, tienen una absorción solar reducida y/o un aumento de la emisividad térmica. Una emisividad térmica de 0,06 a 100°C conduce a una emisividad de alrededor de 0,10 a 350°C. Una baja emisividad de 0,06 a 350°C afecta negativamente a la absorción solar, ya que los espectros del sol y el cuerpo negro a 350°C se solapan ligeramente y es necesario para el paso de baja reflectancia en el campo de longitudes de onda solar a alta reflectancia en el campo que las longitudes de onda infrarrojas estén bien definidas.

- 40 El estado de la técnica ofrece diferentes revestimientos con alta absorción de energía solar y baja emisividad térmica, tal como, por ejemplo, la patente de EE.UU. 5 523 132, que describe composiciones de cermet que comprenden óxido de silicio o aluminio y metales tales como cobre, níquel, oro o molibdeno, o la solicitud de patente US 2010/0092747 A1, que propone una película que refleja la luz infrarroja compuesta de óxido de titanio y niobio, vanadio, tántalo, wolframio o cromo en forma de iones.

Presentación de la invención

- 50 El propósito de la presente invención es proponer un revestimiento con alta absorción de energía solar y baja emisividad térmica y proporcionar materiales relativos, en particular materiales compuestos de cermet, con alta absorción de energía solar y una baja emisividad térmica que se puedan utilizar en revestimientos de este tipo y a temperaturas de alrededor de 350°C y en condiciones de vacío tienen una alta absorción de energía solar y una baja emisividad térmica. Este tipo de revestimientos son, por lo tanto, selectivos, en términos de absorción espectral. Revestimientos y materiales de este tipo deben ser adecuados para su uso en sistemas de energía solar térmica.

El propósito arriba mencionado y otros que se destacarán en el resto de la descripción se logran con un revestimiento multicapa tal como se define en la primera reivindicación. La capa de molibdeno del revestimiento de acuerdo con la invención se aplica sobre un sustrato de acero inoxidable, por ejemplo, sobre un tubo concentrador.

Contrariamente a los resultados de los cálculos teóricos (E. Wäckelgård et al. en "*New Development of spectrally selective solar-absorbing coating for low and intermediate temperature applications*", World Renewable Energy Congress XI, 25-30 de septiembre de 2010, Abu Dhabi, EAU) para diferentes materiales compuestos de cermet y sus propiedades ópticas, que claramente fomentaban revestimientos con capas de SiO_2 y ZrO_2 con wolframio, sorprendentemente se encontró que la combinación de TiO_2 -Nb era más adecuada a temperaturas de alrededor de 350°C y en condiciones de vacío para obtener altos valores de absorción de luz solar y bajos valores de emisividad térmica.

TiO_2 es una matriz de cermet con un alto índice de refracción, tiene una buena transparencia en el intervalo visible, un alto punto de fusión (1843°C) y una buena estabilidad química y mecánica. El niobio es un metal reflectante refractario que tiene una extraordinaria resistencia al calor y al desgaste y tiene un punto de fusión de 2477°C .

Las diferentes capas del revestimiento pueden obviamente contener trazas de otros elementos o materiales compuestos que son comunes en el sector, y esto se debe, por ejemplo, a las impurezas en las materias primas utilizadas.

La capa delgada de molibdeno actúa como una capa que refleja el infrarrojo. Por otro lado, la capa de SiO_2 , actúa como un elemento anti-reflectante para la luz visible. Las capas tienen el orden indicado en la reivindicación uno. En una realización preferida de la invención, TiO_2 es amorfo.

De acuerdo con una variante de la invención, la capa de TiO_2 y niobio es una sola capa. Esta capa tiene una fracción atómica constante de niobio en la matriz de dióxido de titanio, es decir, una fracción atómica que es constante en todo el volumen de la capa. Considerando que, de acuerdo con otra variante más ventajosa de la invención, la capa de TiO_2 y niobio es una doble capa que se compone de dos subcapas que se componen esencialmente de TiO_2 y niobio metal con diferentes concentraciones de niobio en TiO_2 , preferiblemente una primera subcapa base con una alta fracción atómica de niobio y una segunda subcapa con un bajo porcentaje atómico de niobio que ha crecido sobre la primera subcapa. En este último caso, los resultados que se pueden obtener en términos de absorción de la luz solar y de la emisividad térmica son mejores. La doble capa tiene la ventaja de tener menos reflectancia en la región UV ($0,3\text{-}0,4\ \mu\text{m}$).

En una variante particularmente preferida de la invención, dicha capa única se compone esencialmente de TiO_2 y niobio metálico, en que la concentración de niobio en el TiO_2 corresponde a 27-34% at., preferiblemente a 29,6-32,0% at., más preferiblemente a 30,2 a 31,4% at., incluso más preferiblemente a alrededor de 30,8% at.. Los valores óptimos se alcanzan a 350°C cuando la concentración de niobio en el TiO_2 es de alrededor de 30,8% at., la absorción en el intervalo visible es 0,93 y la emisividad en el intervalo infrarrojo ($4\ \mu\text{m}$) $\epsilon = 0,09$.

En una variante de realización de la invención, esta capa única tiene un grosor de entre 33 y 62 nm, preferiblemente de 42,5-52,5 nm, más preferiblemente de 47,5 nm. En una variante incluso más preferida de la invención, dicha capa doble está formada por una primera subcapa que está compuesta esencialmente por TiO_2 y niobio metálico, en el que la concentración de niobio en el TiO_2 corresponde a 27-34% at., preferiblemente a 29,6-32,0% at., más preferiblemente a 30,2-31,4% at., incluso más preferiblemente de alrededor de 30,8% at. (por lo tanto, corresponde a la composición descrita para la capa única); y por una segunda subcapa que se compone esencialmente de TiO_2 y niobio metálico en el que la concentración de niobio en el TiO_2 corresponde a 12-18% at., preferiblemente a 14,4-15,6% at., más preferiblemente a 14,7-15,3% at., aún más preferiblemente alrededor de 15,0% at. Para las concentraciones indicadas más preferidas, la absorción a 350°C en el intervalo visible es 0,93 y la emisividad en el intervalo infrarrojo ($4\ \mu\text{m}$) $\epsilon = 0,09$.

Los valores para la absorción se refieren a todo el espectro solar ($0,3\ \mu\text{m}$ - $4,045\ \mu\text{m}$), mientras que la emisividad se refiere al campo $0,3\ \mu\text{m}$ - $100\ \mu\text{m}$, en el que los datos medidos se han extrapolado de $20\ \mu\text{m}$ a $100\ \mu\text{m}$.

En una variante de realización de la invención, la primera subcapa tiene un grosor de entre 10 y 50 nm, preferiblemente entre 26 y 50 nm, más preferiblemente de 34-42 nm, incluso más preferiblemente alrededor de 38 nm, y la segunda subcapa tiene un grosor de entre 17 y 70 nm, preferiblemente de entre 17 y 38 nm, más preferiblemente 24-31 nm, incluso más preferiblemente alrededor de 27 nm. Otro grosor de la segunda subcapa es 28,5 nm.

Ventajosamente, en las variantes de realización descritas, la capa de molibdeno tiene un grosor superior a 100 nm. Preferiblemente, la capa de SiO_2 tiene un grosor de 50 a 150 nm, preferiblemente 77-93 nm, más preferiblemente alrededor de 85 nm.

Ventajosamente, dentro de los intervalos indicados para la concentración de niobio y para los grosores, se combinan grandes grosores con concentraciones más bajas de niobio y espesores más pequeños con concentraciones más altas de niobio.

Otro aspecto de la invención se refiere a un material laminar o tubular, en particular componentes de un sistema térmico solar, que están recubiertos con un revestimiento de acuerdo con la invención. Los materiales tubulares son preferiblemente colectores solares de tubos de vacío.

5 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un material compuesto de cermet con alta absorción de energía solar y una baja emisividad térmica constituida esencialmente por TiO_2 y niobio metálico, en el que la concentración de niobio en el TiO_2 corresponde a 27-34% at., preferiblemente a 29,6-32,0% at., más preferiblemente a 30,2-31,4% at., incluso más preferiblemente a alrededor de 30,8% at. El material compuesto preferido a 350°C tiene una alta absorción de 0,93 en el intervalo visible y una menor emisividad en el intervalo infrarrojo (4 μm) de 0,09.

10 La invención propone, además, un material compuesto de cermet que está compuesto esencialmente por TiO_2 y niobio metálico, en el que la concentración de niobio en el TiO_2 corresponde a 12-18% at., preferiblemente a 14,4-15,6% at., más preferiblemente a 14,7-15,3% at., incluso más preferiblemente alrededor de 15,0% at. Este segundo tipo de cermet es particularmente ventajoso en combinación con el primer tipo de material compuesto de cermet de acuerdo con lo anterior, y precisamente en el aspecto de la invención que se refiere al hecho de que dicho primer tipo de material compuesto de cermet está en forma de una capa y está revestido por una capa del segundo tipo de cermet, tal como se indica en la reivindicación 9.

15 Cuando más nos acercamos a los valores más preferidos indicados para la concentración de niobio en el cermet, tanto más altos serán los valores que pueden medirse para la absorción y más disminuirán los valores de emisividad.

20 Por supuesto, los dos tipos de materiales compuestos de cermet pueden estar comprendidos en revestimientos, en particular en revestimientos que son útiles en sistemas térmicos solares. Dentro de estos revestimientos, pueden combinarse con otras capas antirreflectantes en el intervalo visible o capas reflectantes infrarrojas con respecto a las indicadas para el revestimiento de acuerdo con la invención, o también pueden combinarse con otras capas que comprenden materiales absorbentes selectivos espectrales.

25 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de un material compuesto de cermet de acuerdo con la invención, en el que el niobio se incorpora en el TiO_2 a través de un método de deposición de vapor por co-pulverización de partículas por bombardeo iónico.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de un revestimiento de acuerdo con la invención sobre un sustrato, que comprende las siguientes etapas:

- a) preparación de un sustrato, preferiblemente de acero inoxidable;
- 30 b) deposición de una capa de molibdeno sobre dicho sustrato;
- c) deposición de una capa de un material compuesto que se compone esencialmente de TiO_2 y niobio metálico sobre la capa de molibdeno;
- d) deposición de una capa de SiO_2 sobre la capa del material compuesto de TiO_2 y niobio.

35 El molibdeno se puede depositar, por ejemplo, a través de la pulverización de partículas por bombardeo iónico DC del objetivo molibdeno. Preferiblemente, la capa de molibdeno se deposita en argón a una presión de 1-1,5 mTorr. Se prefieren las presiones más bajas, pero están limitadas por los parámetros del procedimiento. Ventajosamente, sobre el sustrato de molibdeno en estado sólido con el material compuesto TiO_2/Nb se deposita con un espesor controlado y una fracción atómica de metal. Las capas o la película de cermet se preparan incorporando niobio en una matriz de TiO_2 mediante el uso de un método físico de deposición por pulverización de partículas por bombardeo iónico de vapor. Las películas de TiO_2 preferiblemente se depositan a través de pulverización de partículas por bombardeo iónico de plasma RF (RF = radiofrecuencia) de un objetivo de óxido de titanio, mientras que el niobio se deposita ventajosamente a través de pulverización de partículas por bombardeo iónico de magnetrón RF de un objetivo de niobio. El cermet también puede depositarse mediante pulverización de partículas por bombardeo iónico de un objetivo formado por TiO_2 y niobio.

45 Ventajosamente, las películas se preparan utilizando argón (30 centímetros cúbicos estándar/minuto) a 0,01 Torr. Ventajosamente, las muestras se depositan con un potencial flotante y no se calientan desde el exterior. El dióxido de silicio se deposita preferiblemente por medio de una pulverización de partículas por bombardeo iónico reactiva de silicio o a través de pulverización de partículas por bombardeo iónico RF de un SiO_2 objetivo. En el caso de pulverización de partículas por bombardeo iónico RF, los parámetros preferidos son el uso de argón con una presión de alrededor de 3 mTorr. En el caso de la pulverización reactiva de silicio, ventajosamente, se utiliza una mezcla de argón/oxígeno (alrededor del 3% de oxígeno) a una presión de 5-10 mTorr. Ambos métodos obtienen películas de la misma calidad.

50 Las concentraciones de niobio y los grosores ilustrados anteriormente para el revestimiento y el material compuesto de cermet se pueden aplicar *mutatis mutandis* a los procedimientos de acuerdo con la invención.

Un último aspecto de la invención se refiere al uso del material compuesto de cermet de acuerdo con la invención en aplicaciones de transformación de la luz solar en energía térmica y/o eléctrica.

Realizaciones de variantes de la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes. La descripción de las realizaciones preferidas del revestimiento, del material compuesto de cermet, de los procedimientos de producción, del uso de acuerdo con la invención se proporcionan como un ejemplo y no con fines limitantes con referencia a las tablas de dibujo adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

- Fig. 1 muestra el esquema general de un revestimiento de acuerdo con la invención;

- fig. 2 muestra una primera realización de un revestimiento de acuerdo con la invención con una sola capa de $\text{TiO}_2\text{-Nb}$;

- fig. 3 muestra una segunda realización de un revestimiento de acuerdo con la invención con una doble capa de $\text{TiO}_2\text{-Nb}$;

- fig. 4 muestra los espectros de espectroscopia Auger de niobio metálico y de niobio oxidado;

- fig. 5 muestra el espectro de espectroscopia de Auger de un material compuesto de TiO_2/Nb de acuerdo con la invención;

- fig. 6 muestra, junto con el espectro solar y con la emisión de un cuerpo negro que ha sido normalizado a 1 a 350°C , las propiedades ópticas (espectro de reflectancia en luz visible y en la región infrarroja) de una realización del revestimiento de acuerdo con la fig. 2 a 350°C ;

- fig. 7 muestra junto con el espectro solar y con la emisión de un cuerpo negro que ha sido normalizado a 1 a 350°C , las propiedades ópticas (espectro de reflectancia en la luz visible y en la región infrarroja) de una realización del revestimiento de acuerdo con fig. 3 a 350°C .

Descripción de las realizaciones.

La fig. 1 ilustra el esquema general de un revestimiento **2** de acuerdo con la invención que se aplica sobre un sustrato de acero inoxidable **4**. El revestimiento comprende tres capas, y precisamente una primera capa **6** de molibdeno, una segunda capa **8** de un material compuesto de cermet de una matriz cerámica de TiO_2 que comprende niobio metálico y una tercera capa **10** de SiO_2 .

La fig. 2 muestra una primera realización **2a** del revestimiento de acuerdo con la fig. 1. El revestimiento **2a** se aplica sobre un sustrato de acero inoxidable **4**. Se repiten las capas de molibdeno **6** y de óxido de silicio **10**. La capa **8a** corresponde a un material compuesto de TiO_2 y niobio metálico en la que la concentración de niobio corresponde a alrededor del 30,8% at.

La fig. 3 muestra una segunda realización **2b** de un revestimiento de acuerdo con la fig. 1. El revestimiento **2b** se aplica sobre un sustrato de acero inoxidable **4**. Se repiten las capas de molibdeno **6** y de óxido de silicio **10**. La capa intermedia corresponde a dos películas distintas y, precisamente, a una primera película **8a'** con un material compuesto de TiO_2 y niobio metálico, en la que la concentración de niobio corresponde a aproximadamente 30,8% at. y a una segunda película **8b** con un material compuesto de TiO_2 y niobio metálico, en la que la concentración de niobio corresponde a alrededor del 15% at. Los materiales de las capas **8a** y **8a'** son los mismos, pero sus grosores son diferentes. En la descripción de la invención se encuentran valores a modo de ejemplo para las concentraciones de niobio dentro del material compuesto y para los espesores de las diferentes capas.

El niobio contenido en los materiales compuestos/revestimientos de acuerdo con la invención se encuentra en el estado metálico. Con el fin de verificar el estado metálico del niobio en la matriz de TiO_2 un análisis espectroscópico Auger (AES, Auger Electron Spectroscopy) se llevó a cabo mediante utilizando un PHI 4200.

La Fig. 4 muestra los espectros diferenciales AES de dos referencias, en particular de niobio metálico (película de metal puro, 99,99%, Goodfellow) y de niobio oxidado. Los espectros se adquirieron después de una erosión de las capas superficiales de las muestras para eliminar contaminantes y el óxido nativo formado en contacto con el entorno.

Las transiciones de Auger muestran diferencias sustanciales para los dos tipos de niobio: el espectro diferencial para el niobio metálico se caracteriza por un mínimo único de 169 eV en el intervalo de energía de 155-180 eV; mientras que para el niobio oxidado, la forma del espectro diferencial es diferente, ya que existen dos mínimos, y para la excursión mayor, la posición de la energía se mueve hacia las energías cinéticas bajas, como debería ser para un óxido. El análisis de diferentes transiciones de niobio se puede utilizar para identificar el estado químico del niobio en el material compuesto de TiO_2/Nb .

La fig. 5 muestra el espectro diferencial AES de un material compuesto de TiO_2/Nb de acuerdo con la invención, en el que la forma de la línea para niobio es similar a la del Nb metálico y muestra la característica principal a 169 eV. Por lo tanto, el niobio está presente solo en la forma de metal.

5 La fig. 6 muestra junto con el espectro solar y con la emisión de un cuerpo negro normalizado a 1 a 350°C el espectro de reflectancia en la luz visible y en la región infrarroja de la realización del revestimiento de acuerdo con la fig. 2, es decir, para una versión con TiO_2/Nb en una sola capa (30,8% at. de niobio).

La fig. 7 muestra, junto con el espectro solar y con la emisión de un cuerpo negro a 350°C , el espectro de reflectancia en la luz visible y en la región infrarroja de la realización del revestimiento de acuerdo con la fig. 3, es decir, para una versión con TiO_2/Nb en una doble capa (respectivamente, a 30,8% at. y 15,0% at. de niobio).

10 En ambos casos, es posible ver una alta absorción en el espectro solar y una baja emisividad térmica. La versión con una doble capa tiene coeficientes de absorción que son ligeramente mayores con respecto a la versión con una sola capa.

15 El cermet de acuerdo con la invención muestra propiedades selectivas con alta reflectancia, es decir, baja emisividad (emisividad = $1 - \text{reflectancia}$), en el infrarrojo y simultáneamente una alta absorbancia en el intervalo visible, tal comportamiento no se obtiene, por ejemplo, de la combinación de óxido de titanio con niobio iónico tal como se propone en el documento US 2010/0092747 A1 (en particular, nos referimos a la figura 7 de dicho documento).

20 La herramienta utilizada para medir el campo espectral solar fue un espectrofotómetro de doble haz UV/VIS/NIR (Perkin Elmer Lambda 900). Es un tipo dispersivo que utiliza una fuente de luz blanca y unos pocos monocromadores de rejilla para crear luz con una longitud de onda específica. Un detector recoge la parte de la luz que es reflejada o transmitida de acuerdo con su configuración y la transfiere a un ordenador para su procesamiento posterior. Como referencia se ha utilizado una muestra de Spectralon.

25 La herramienta utilizada para realizar mediciones de reflectancia en el campo infrarrojo fue un espectrofotómetro FT-IR (infrarrojo de transformación de Fourier) TENSOR 27 de Bruker. Está provisto de una esfera integradora recubierta de oro. La longitud de onda medida va de $2,5$ a $22\ \mu\text{m}$ ($450\ \text{cm}^{-1}$). De acuerdo con la norma EN 673, la emisividad térmica debe calcularse cubriendo al menos hasta $50\ \mu\text{m}$. La reflectancia se extrapola así a $100\ \mu\text{m}$.

Todos los materiales compuestos/revestimientos de acuerdo con la invención son estables a 350°C y en vacío ($5 \cdot 10^{-3}\ \text{Pa}$) en términos de estabilidad mecánica, química y de mantenimiento de las propiedades ópticas (absorción térmica/emisividad).

30 En el resto de la descripción, se describirá el procedimiento aplicado para testar la resistencia térmica de las muestras en el vacío. Las muestras tenían unas dimensiones de $40 \times 40\ \text{mm}$. La fuente de calor era un horno de tubos (ENTECH, Suecia) con una cámara de tubos que se encuentra en su interior. La temperatura máxima alcanzada en el centro del horno fue de 1100°C . Esto significa que la temperatura no era homogénea dentro del horno. Para reducir este efecto, las muestras a tratar térmicamente siempre se mantuvieron en una posición fija dentro del horno. Se utilizó una pequeña caja de metal ($100 \times 50 \times 25\ \text{mm}$) para contener las muestras. La caja se colocó cerca del centro del horno a través de una fijación mecánica. Gracias a su masa térmica, la caja compensa la temperatura dentro de la caja. Se utilizó un termopar montado sobre la superficie interna de la tapa de la caja para controlar la temperatura, y esta temperatura se consideró la temperatura de la muestra.

40 La cámara se conectó a un sistema de vacío que se proporcionó con una bomba de difusión Edwards HT10 con una capacidad de $3000\ \text{l/s}$ (nitrógeno). Se instaló una válvula de dosificación de gas (EVD 010H, Pfeiffer) entre la cámara y la bomba para controlar la velocidad de bombeo, de modo que la presión en la cámara pudiera ajustarse al valor más cercano al valor real en un sistema de vacío. Se instaló un manómetro compacto de intervalo completo (Balzers PKR 250) en el extremo de la cámara para controlar la presión.

La temperatura seleccionada fue 350°C , la presión $5 \cdot 10^{-3}\ \text{Pa}$ con una exposición de 240 horas.

45 La invención alcanzó su propósito de proponer un revestimiento y un material compuesto de cermet relativo que a temperaturas de alrededor de 350°C y en condiciones de vacío (alrededor de $5 \cdot 10^{-3}\ \text{Pa}$) se caracteriza porque tiene una alta absorción de energía solar y una baja emisividad térmica, que también son estables a lo largo del tiempo. Revestimientos/materiales compuestos de cermet de este tipo son, por lo tanto, en términos de absorción, espectralmente selectivos. Dichos revestimientos y materiales son adecuados para ser utilizados en sistemas térmicos solares. Cuando se ponen en práctica, el revestimiento y los materiales que están recubiertos en él, el material compuesto de cermet, su uso y los procedimientos para producir el revestimiento y el material compuesto de cermet objeto de la invención, pueden sufrir modificaciones o variantes adicionales que no se han descrito. Dondequiera que dichas modificaciones o dichas variantes estén cubiertas por las siguientes reivindicaciones, todas deben considerarse protegidas por la presente patente.

55

REIVINDICACIONES

1. Revestimiento multicapa con alta absorción de energía solar y con baja emisividad térmica, aplicado a un sustrato (4), que comprende:
 - (a) una primera capa de molibdeno;
 - 5 (b) una segunda capa compuesta de TiO_2 y niobio metálico; y
 - (c) una tercera capa de SiO_2 .
2. Un revestimiento multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dicha segunda capa es una capa única o una capa doble que está compuesta por dos subcapas constituidas por TiO_2 y niobio metálico que tienen diferentes concentraciones de niobio en el TiO_2 .
- 10 3. Un revestimiento multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que dicha capa única está compuesta por TiO_2 y niobio metálico, en el que la concentración de niobio en el TiO_2 corresponde a 27-34% at., preferiblemente a 29,6-32,0% at., más preferiblemente a 30,2-31,4% at., incluso más preferiblemente de alrededor de 30,8% at.
- 15 4. Un revestimiento multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que dicha doble capa está compuesta por una primera subcapa compuesta por TiO_2 y niobio metálico, en que la concentración de niobio en el TiO_2 corresponde a 27-34% at., preferiblemente a 29,6-32,0% at., más preferiblemente a 30,2-31,4% at., incluso más preferiblemente a alrededor de 30,8% at.; y por una segunda subcapa compuesta por TiO_2 y niobio metálico, en donde la concentración de niobio en el TiO_2 corresponde a 12-18% at., preferiblemente a 14,4-15,6% at., más preferiblemente a 14,7-15,3% at., incluso más preferiblemente a alrededor de 15,0% at.
- 20 5. Un revestimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que dicha capa única tiene un grosor de entre 33 y 62 nm, preferiblemente de entre 42,5-52,5 nm, más preferiblemente de alrededor de 47,5 nm, por que la capa de molibdeno tiene un grosor mayor que 100 nm y por que la capa de SiO_2 tiene un grosor de entre 50 y 150 nm, preferiblemente entre 77-93 nm, más preferiblemente de alrededor de 85 nm.
- 25 6. Un revestimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que dicha primera subcapa tiene un grosor de entre 10 y 50 nm, preferiblemente entre 26 y 50 nm, más preferiblemente 34-42 nm, incluso más preferiblemente 38 nm, por que dicha segunda subcapa tiene un grosor entre 17 y 70 nm, preferiblemente entre 17 y 38 nm, más preferiblemente de 24-31 nm, incluso más preferiblemente de 27 nm, por que la capa de molibdeno tiene un grosor mayor que 100 nm y por que la capa de SiO_2 tiene un grosor de 50 a 150 nm, preferiblemente 77-93 nm, más preferiblemente alrededor de 85 nm.
- 30 7. Material laminar o tubular, en particular componentes de un sistema térmico solar, revestido con un revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Material compuesto de cermet comprendido en un revestimiento con alta absorción de energía solar y baja emisividad térmica, compuesto por TiO_2 y niobio metálico, en donde la concentración de niobio en el TiO_2 corresponde a 27-34% at., preferiblemente a 29,6-32,0% at., más preferiblemente a 30,2-31,4% at., incluso más preferiblemente a alrededor de 30,8% at.
- 35 9. Material compuesto de cermet de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que dicho material compuesto de cermet está en forma de una capa que está cubierta por una capa de un material compuesto de cermet compuesto por TiO_2 y niobio metálico, en donde la concentración de niobio en el TiO_2 corresponde a 12-18% at., preferiblemente a 14,4-15,6% at., más preferiblemente a 14,7-15,3% at., incluso más preferiblemente a alrededor de 15,0% at.
- 40 10. Procedimiento de producción de un material compuesto de cermet de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que el niobio se incorpora en el TiO_2 a través de un método de deposición de vapor por pulverización de partículas por bombardeo iónico de plasma de Radio-Frecuencia en una atmósfera inerte.
- 45 11. Procedimiento para producir un revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 sobre un sustrato, que comprende las siguientes etapas:
 - (a) preparación de un sustrato, preferiblemente de acero inoxidable;
 - (b) deposición de una capa de molibdeno sobre dicho sustrato;
 - (c) deposición de una capa de un material compuesto constituido por TiO_2 y niobio metálico sobre dicha capa de molibdeno mediante deposición de vapor por pulverización de partículas por bombardeo iónico de plasma de Radio-Frecuencia;
 - 50 (d) deposición de una capa de SiO_2 sobre dicha capa de dicho material compuesto de TiO_2 y niobio.

12. Uso de dicho material compuesto de cermet de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 o 9 en aplicaciones para transformar luz solar en energía térmica y/o eléctrica.

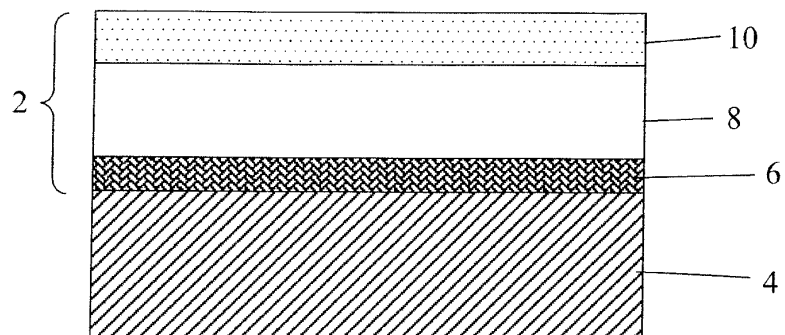


Fig.1

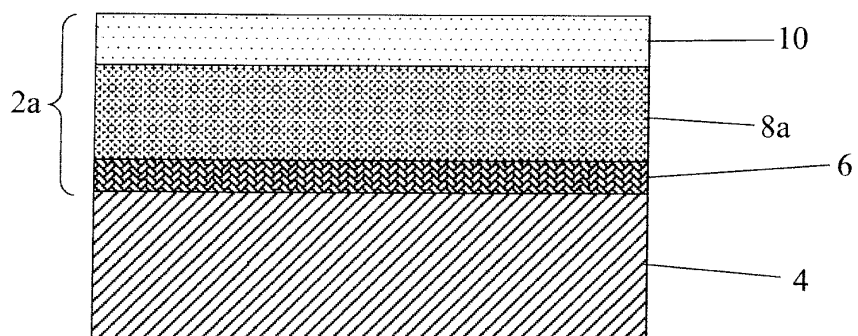


Fig.2

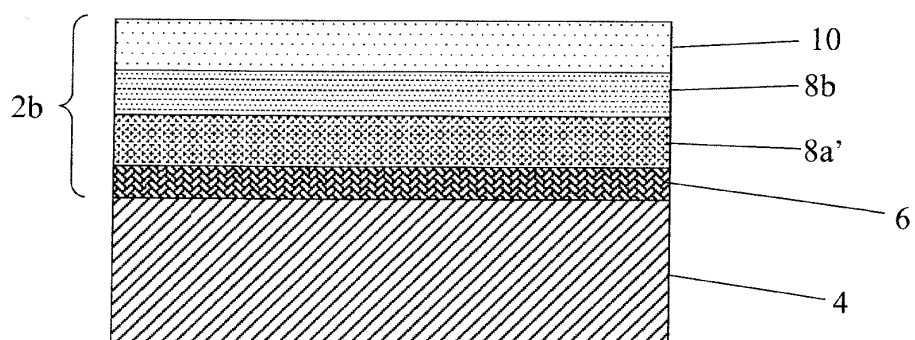


Fig.3

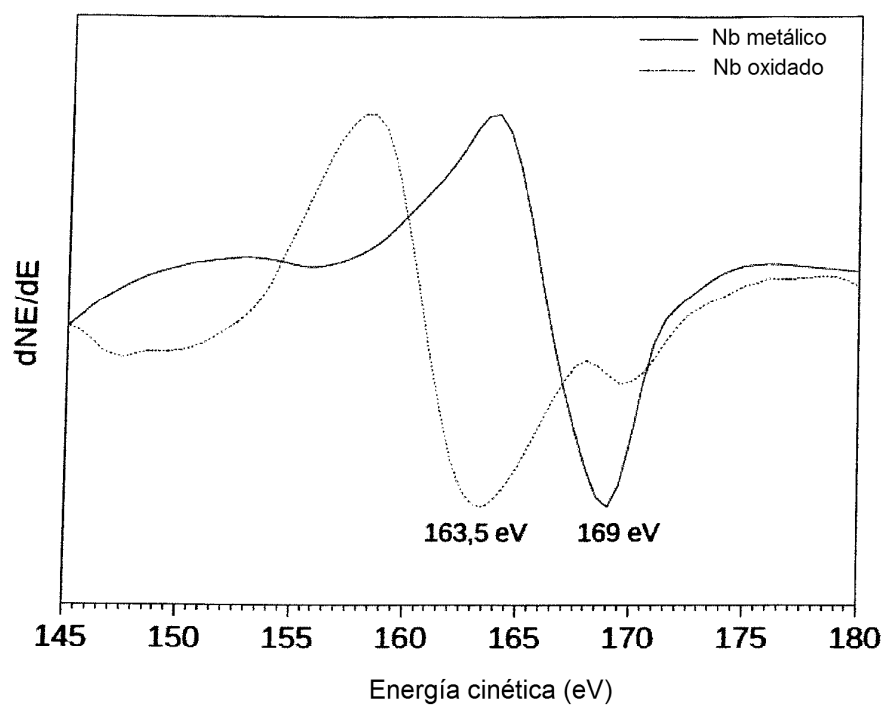


Fig.4

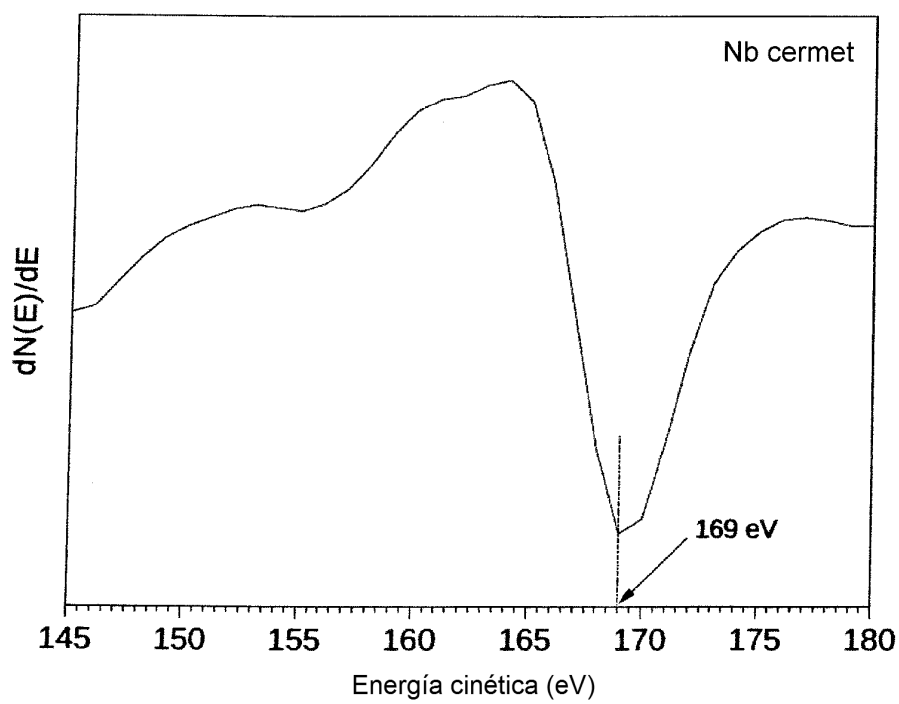


Fig.5

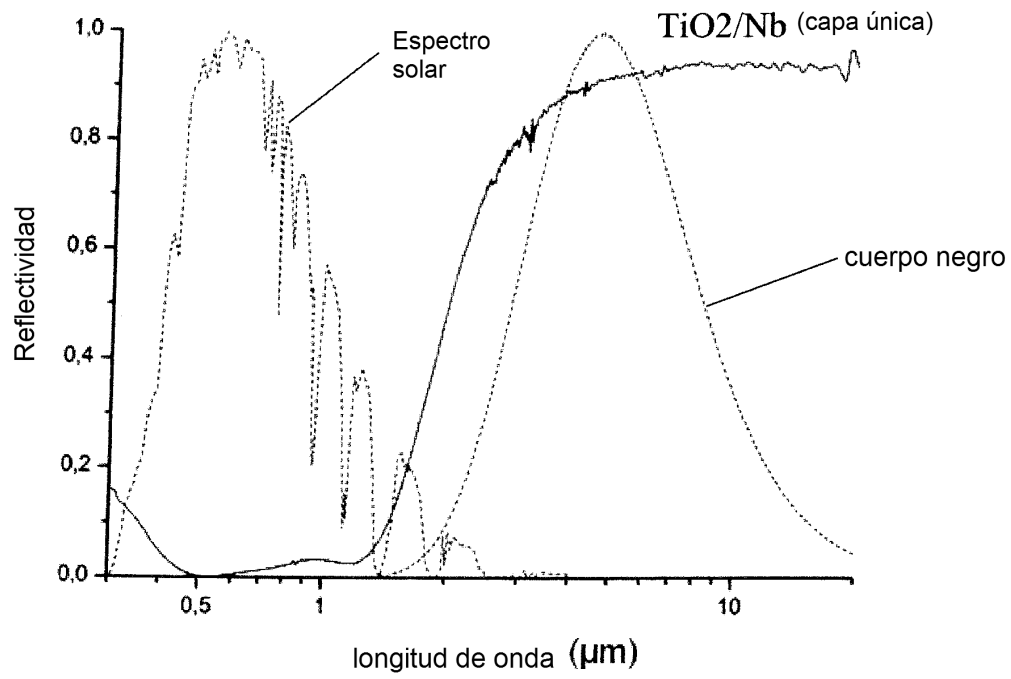


Fig.6

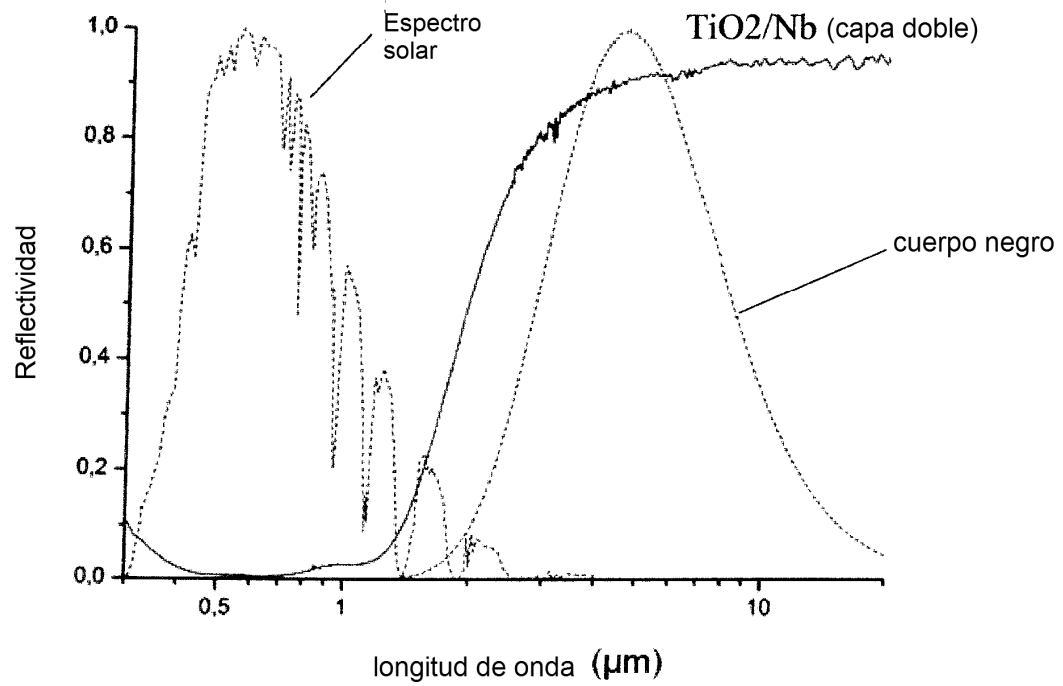


Fig.7