

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 527**

51 Int. Cl.:

C23C 28/00 (2006.01)
G02B 5/08 (2006.01)
G02B 1/11 (2015.01)
H01L 31/0216 (2014.01)
F24S 70/20 (2008.01)
F24S 70/30 (2008.01)
F24S 20/20 (2008.01)
F24S 23/74 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2010** **E 10005210 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019** **EP 2253737**

54 Título: **Recubrimiento absorbente selectivo para la radiación y tubo absorbente con recubrimiento absorbente selectivo para la radiación**

30 Prioridad:

20.05.2009 DE 102009022059

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

17.03.2020

73 Titular/es:

**SCHOTT SOLAR AG (100.0%)
Hattenbergstrasse 10
55122 Mainz, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 748 527 T3

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

DESCRIPCIÓN

Recubrimiento absorbente selectivo para la radiación y tubo absorbente con recubrimiento absorbente selectivo para la radiación

5 La invención se refiere a un recubrimiento absorbente selectivo para la radiación según el preámbulo de la reivindicación 1. La invención se refiere también a un tubo absorbente con un recubrimiento selectivo para la radiación de este tipo y a un procedimiento para hacer funcionar un colector cilíndrico parabólico usando tales tubos absorbentes. Los colectores cilíndricos parabólicos se utilizan para generar electricidad en centrales solares.

10 Los recubrimientos absorbentes habituales están compuestos por una capa que refleja en el rango infrarrojo, aplicada sobre un sustrato, en particular un tubo metálico, así como una capa de cermet, que dispone de un alto grado de absorción en el rango del espectro solar, y una capa de cobertura aplicada sobre la capa de cermet, que se denomina capa antirreflectante, y debido al alto índice de refracción de la capa de cermet está prevista para reducir la reflexión superficial sobre la capa de cermet.

15 El afán básico es conseguir un rendimiento energético lo más alto posible. El rendimiento energético depende, entre otros, de los coeficientes del grado de absorción α y del grado de emisión ϵ , persiguiéndose siempre un alto grado de absorción ($\alpha \geq 95\%$) y un grado de emisión reducido ($\epsilon \leq 10\%$) del recubrimiento absorbente.

20 Además, la eficiencia de una central solar se determina mediante la temperatura de funcionamiento del campo colector. Desde este punto de vista se desea una temperatura lo más alta posible. Sin embargo, a diferencia de esto, la durabilidad del sistema de capas del recubrimiento absorbente disminuye con una temperatura de funcionamiento creciente debido a procesos de envejecimiento y/o de difusión, con lo que, por ejemplo, pueden disminuir enormemente la propiedad de absorción de la capa de cermet y la propiedad de reflexión de la capa que refleja en el rango infrarrojo.

25 Para las capas que reflejan en el rango infrarrojo se usa habitualmente molibdeno. Sin embargo, las propiedades de reflexión de una capa de molibdeno no son óptimas, de modo que es deseable utilizar materiales que reflejen mejor. Por tanto, para capas que reflejan en el rango IR se usan también otros materiales con mejores propiedades de reflexión IR tal como, por ejemplo, cobre o plata.

30 La temperatura de funcionamiento de tubos absorbentes conocidos se encuentra a 300-400°C. Por los motivos anteriores se persigue básicamente aumentar adicionalmente la temperatura de funcionamiento, pero sin, por ejemplo, perjudicar las propiedades de absorción de la capa de cermet y las propiedades de reflexión de la capa que refleja en el rango infrarrojo.

35 En C.E. Kennedy, "Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials", Technical Report of the National Renewable Energy Laboratory, edición de julio de 2002, se resumen tales pretensiones. Por el mismo se conoce una construcción de capas a partir de una capa absorbente de ZrO_xN_y o una de ZrC_xN_y y una capa que refleja en el rango IR de Ag o Al, que debido a la incorporación de una capa de bloqueo de la difusión de Al_2O_3 presenta una estabilidad a la temperatura mejorada al aire. Además se estableció que la estabilidad a la temperatura de la capa reflectante de infrarrojo a vacío puede mejorarse mediante la incorporación de una capa de bloqueo de la difusión por debajo de esta capa. Para esta capa de barrera se proponen Cr_2O_3 , Al_2O_3 o SiO_2 como material de capa. De este modo se espera una estabilidad de la capa reflectante de plata hasta los 500°C.

40 Sin embargo, con esto no se termina la pretensión de capas más duraderas con además un buen grado de absorción y de emisión.

45 Por tanto, el documento DE 10 2006 056 536 B3 describe un recubrimiento absorbente selectivo para la radiación con al menos dos capas de barrera, una capa que refleja en el rango IR dispuesta sobre las mismas, una capa absorbente dispuesta por encima de la capa reflectante y con una capa antirreflectante dispuesta por encima de la capa absorbente, que presentan un alto grado de absorción solar y un grado de emisión térmica bajo.

50 Aunque la adherencia de la capa que refleja IR, que está compuesta preferiblemente de plata, es suficiente, todavía es susceptible de mejora. En particular se ha mostrado que el pretratamiento del sustrato en el proceso de producción tiene una enorme influencia sobre la adherencia de capas. Así, puede influirse negativamente en la adherencia de capas, por ejemplo, mediante tiempos de almacenamiento prolongados o influencias externas tales como humedad o deposición de partículas antes del recubrimiento.

55 El documento DE 20 2006 009 369 U1 describe un material compuesto para un elemento de colector solar, que contiene en su sistema de capas una capa de separación, que comprende al menos una capa parcial compuesta de plástico.

60 Un objetivo de la invención es proporcionar, en este sentido, un recubrimiento absorbente, cuyas capas individuales se adhieran muy bien, de modo que el recubrimiento absorbente sea en sí mismo estable e insensible frente a las

influencias externas fluctuantes condicionadas por la producción. Además, es un objetivo de la invención proporcionar un tubo absorbente con un recubrimiento de este tipo y un procedimiento para hacer funcionar colectores cilíndricos parabólicos, en los que se utilizan tales tubos absorbentes.

5 Estos objetivos se alcanzan mediante las reivindicaciones independientes 1 y 5, concretamente porque entre una capa de barrera, compuesta de un compuesto de SiO_x , pudiendo adoptar x los valores de 1 a 2, y una capa que refleja en el rango IR de plata está dispuesta al menos una capa que mejora la adherencia, que está compuesta de molibdeno.

10 El recubrimiento absorbente selectivo para la radiación según la invención para tubos absorbentes de colectores cilíndricos parabólicos presenta las características, tal como se definen en la reivindicación 1. Un procedimiento correspondiente se define en la reivindicación 5.

15 La capa de mejora de la adherencia tiene preferiblemente un grosor de desde 5 nm hasta 50 nm. En el caso de un grosor menor, debido a la fluctuación del grosor de capa condicionada por el proceso de bombardeo catódico, ya no se garantiza una acción completa. Con otros procedimientos de recubrimiento, que posibilitan una mejor homogeneidad de recubrimiento, deberían poder depositarse dado el caso también grosores de capa menores de 5 nm, que provoquen una adhesión suficiente. En el caso de un grosor mayor de 50 nm no puede detectarse ninguna mejora de la adhesión, al mismo tiempo debido a grosores mayores pueden generarse tensiones propias de la capa de adhesión, que tienen un efecto negativo sobre todo el sistema de capas. Se prefiere especialmente un grosor de desde 10 nm hasta 20 nm.

20 La capa de mejora de la adherencia está compuesta de molibdeno. El silicio es muy adecuado como material para la capa de mejora de la adherencia y presenta una capacidad de adherencia suficiente. Sin embargo este no es tan excelente como la del molibdeno.

25 El cobre es muy adecuado como material para la capa de mejora de la adherencia, pero se utiliza sobre todo preferiblemente en tubos absorbentes con temperaturas de funcionamiento bajas, dado que la estabilidad a la temperatura del cobre disminuye a partir de los 300°C . Tanto el titanio como el óxido de titanio son muy adecuados como material para la capa de mejora de la adherencia.

30 El molibdeno como material para la capa de mejora de la adherencia en combinación con plata como capa que refleja IR cumple el objetivo de la invención, dado que un recubrimiento absorbente con plata como capa que refleja IR se utiliza debido a la alta estabilidad a la temperatura de la plata preferiblemente para tubos absorbentes con altas temperaturas de funcionamiento.

35 El molibdeno no tiene en esta posición en la pila de capas bajo la capa que refleja IR ninguna función óptica. Esta capa de mejora de la adherencia no es ópticamente efectiva.

40 Bajo la capa que refleja IR, es decir también bajo la capa de mejora de la adherencia, están dispuestas dos capas de barrera.

45 Concretamente se ha mostrado que el apantallamiento de la capa que refleja en el rango IR así como de la capa de mejora de la adherencia con respecto al sustrato debido a una barrera de dos capas impide de manera efectiva una difusión condicionada en particular térmicamente del material de sustrato, en particular de hierro del el tubo absorbente de acero, a la capa que refleja en el rango IR y con ello aumenta la estabilidad a la temperatura a largo plazo del recubrimiento.

50 Esto se consigue muy bien, al estar compuesta la primera capa de barrera de las dos capas de barrera de un óxido generado térmicamente. Como óxido generado térmicamente es muy adecuado, por ejemplo, óxido de cromo-hierro. Además, la segunda capa de barrera de las dos capas de barrera está compuesta de un compuesto de SiO_x , en el que x puede adoptar los valores de 1 a 2. Se prefiere especialmente $x = 2$, pero también son posibles valores de entre 1 y 2.

55 La una o dos capas de barrera están libres de plástico. En particular no comprenden ni capas parciales de plástico ni porcentajes de plástico en la capa o las capas.

60 Entre la capa que refleja en el rango IR y la capa absorbente compuesta ventajosamente de cermet puede estar dispuesta una tercera capa de barrera, que está compuesta preferiblemente de un compuesto de Al_xO_y , pudiendo adoptar x los valores 1 o 2 e y los valores 1, 2 o 3. Alternativamente es posible una tercera capa de barrera de una capa de SiO_x , pudiendo adoptar x los valores de 1 a 2 y adoptando preferiblemente el valor de 2.

65 La intercalación de la capa que refleja en el rango infrarrojo y de la capa de mejora de la adherencia entre dos capas de óxido de aluminio y/o de silicio y la configuración asociada con ello de una especie de sándwich tiene la ventaja de que tampoco puede difundir nada de material desde la capa que refleja en el rango infrarrojo a la capa absorbente que se encuentra por encima y de esta manera no se perjudican las propiedades de absorción de la

capa absorbente. Por consiguiente puede garantizarse la supresión en su mayor parte de difusiones dentro del sistema de capas, en particular a o desde la capa que refleja en el rango infrarrojo, así como a la capa absorbente.

5 De esta manera puede detectarse una alta absorción con $\alpha \geq 95\%$ y un grado de emisión reducido con $\epsilon \leq 10\%$ a una temperatura de funcionamiento de 590°C a vacío a lo largo de una duración de >1000 horas. La alta absorción solar y emisión térmica reducida tiene un efecto positivo sobre la eficiencia de un colector con un tubo absorbente dotado de este recubrimiento ya en doble sentido: la relación de selectividad mejorada α/ϵ 0,95/0,1 significa un mayor rendimiento de la energía de radiación, y una temperatura de funcionamiento aumentada posibilita una transformación más eficiente en energía eléctrica, garantizando en primer lugar la larga vida útil de un recubrimiento de este tipo el funcionamiento rentable de un colector cilíndrico parabólico correspondiente con tubos absorbentes recubiertos de esa manera.

10 La alta estabilidad a la temperatura del recubrimiento absorbente permite ahora temperaturas de funcionamiento para los tubos absorbentes de $> 450^\circ\text{C}$.

15 Puede utilizarse ventajosamente un medio portador de calor con un punto de ebullición $< 110^\circ\text{C}$, en particular agua. A temperaturas de funcionamiento tan altas se produce vapor de agua, que puede conducirse directamente a turbinas de vapor. Ya no son necesarios intercambiadores de calor adicionales para la transmisión del calor dese el aceite usado hasta la fecha al agua, de modo que desde este punto de vista los colectores cilíndricos parabólicos con tubos absorbentes con recubrimiento absorbente según la invención pueden hacerse funcionar de manera mucho más rentable que lo que era el caso hasta la fecha.

20 Una ventaja adicional consiste en que las capas absorbentes en el caso de alteraciones del funcionamiento de la central, que conducen a temperaturas de tubo absorbente aumentadas, no se dañan directamente y por consiguiente son más adecuadas para el funcionamiento, dado que ofrecen una mayor seguridad a prueba de fallos.

25 Preferiblemente, el grosor de las capas de barrera, en particular de las capas de óxido de silicio o de aluminio, se encuentra entre 5 nm y 100 nm, preferiblemente entre 5 nm y 70 nm, de manera especialmente preferible como máximo a 50 nm, de manera muy especialmente preferible entre 15 nm y 40 nm. En el caso de grosores < 5 nm, según la composición de las capas adyacentes, la acción de barrera de la capa de óxido de silicio o de aluminio ya no es satisfactoria. En el caso de grosores mayores de 100 nm aparecen tensiones térmicas, que en circunstancias podrían conducir a un desprendimiento de capas. Los grosores de las dos capas de barrera, en particular de las capas de óxido de silicio o de aluminio pueden ser diferentes, siendo el grosor de la capa de óxido de silicio inferior preferiblemente mayor que el grosor de la capa de óxido superior. Preferiblemente, el grosor de capa de la capa de barrera o de las capas de barrera, que está(n) dispuesta(s) entre el sustrato y la capa de mejora de la adherencia, se encuentra a de 5 nm a 100 nm, preferiblemente a de 10 nm a 70 nm, de manera especialmente preferible a de 15 a 70 nm, de manera muy especialmente preferible a $30 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ y el grosor de capa de la capa de barrera, que está dispuesta entre la capa que refleja en el rango IR y la capa absorbente, a de 0 nm a 50 nm, según la composición de las capas preferiblemente a de 30 nm a 40 nm o también a de 5 nm a 15 nm.

40 La capa que refleja en el rango infrarrojo está compuesta de plata. Este material refleja muy bien en el rango infrarrojo, de modo que puede conseguirse un grado de emisión $\epsilon < 10\%$.

45 El grosor de la capa que refleja en el rango infrarrojo se encuentra en función del material preferiblemente a de 50 nm a 250 nm. Dentro de este intervalo de grosor se prefiere un grosor de capa de desde 100 nm hasta 150 nm. Pueden preferirse también grosores de capa en el intervalo de desde 60 nm hasta 150 nm, preferiblemente desde 80 nm hasta 150 nm. Se prefieren muy especialmente $110 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. En otros casos se tienen en cuenta también grosores de capa de desde 50 hasta 100 nm, en particular desde 50 hasta 80 nm.

50 Estos grosores de capa reducidos para la capa que refleja en el rango infrarrojo son posibles porque la plata presenta una reflectividad muy alta y en una forma de realización preferida debido al empaquetamiento de la misma y la capa de mejora de la adherencia entre dos capas de barrera no puede difundirse a otras capas o no se ve perjudicada en su propiedades positivas por la difusión de otros elementos perturbadores.

55 El mayor precio del metal noble plata puede compensarse mediante el grosor de capa claramente menor con respecto a los grosores de capa conocidos para la capa que refleja en el rango infrarrojo, parcialmente incluso compensarse en exceso.

60 El grosor de la capa absorbente se encuentra preferiblemente a de 60 nm a 180 nm, en particular preferiblemente a de 80 nm a 150 nm. La capa absorbente es preferiblemente una capa de cermet de óxido de aluminio con molibdeno o de óxido de circonio con molibdeno. En lugar de una capa absorbente homogénea también pueden estar previstas varias capas absorbentes de diferente composición, en particular con un porcentaje de metal decrecimiento, o una capa absorbente que varía gradualmente. Preferiblemente, la capa de cermet es una capa de gradiente, por lo que se entiende una capa, en la que el porcentaje de metal dentro de la capa aumenta o disminuye de manera continua, en la práctica también de manera escalonada.

65

El grosor de capa de la capa antirreflectante que se encuentra sobre la capa absorbente se encuentra preferiblemente a de 60 nm a 120 nm, preferiblemente a de 70 nm a 110 nm. Esta capa está compuesta preferiblemente de óxido de silicio u óxido de aluminio.

5 El tubo absorbente recubierto según la reivindicación 1 presenta recubrimientos absorbentes selectivos para la radiación en las formas de realización detalladas como preferidas para el recubrimiento absorbente. El tubo absorbente presenta un recubrimiento absorbente con una capa de mejora de la adherencia de molibdeno, que puede tener un grosor de 5 nm a 30 nm. El tubo absorbente presenta un recubrimiento absorbente con una capa que refleja IR de plata.

10 Un procedimiento según la invención para hacer funcionar un colector cilíndrico parabólico con tubos absorbentes, a través de los que se conduce un medio portador de calor, se define en la reivindicación 5.

15 Como líquido portador de calor puede utilizarse en particular agua.

El procedimiento para hacer funcionar un colector cilíndrico parabólico prevé que la temperatura de funcionamiento de los tubos absorbentes pueda ajustarse a de 450°C a 550°C, en particular a de 480°C a 520°C.

20 El procedimiento para hacer funcionar un colector cilíndrico parabólico se hace funcionar con tubos absorbentes, que presentan recubrimientos absorbentes selectivos para la radiación en las formas de realización detalladas como preferidas para el recubrimiento absorbente.

A continuación se explicarán más detalladamente formas de realización a modo de ejemplo de la invención mediante los dibujos.

25 Muestran:

la figura 1 un colector cilíndrico parabólico

30 la figura 2 un corte a través de un tubo absorbente según una forma de realización de la invención.

En la figura 1 se representa un colector cilíndrico parabólico 10, que presenta un reflector parabólico alargado 11 con un perfil en forma de parábola. El reflector parabólico 11 se sostiene por una estructura portante 12. A lo largo de la línea focal del reflector parabólico 11 se extiende un tubo absorbente 13, que está sujeto a soportes 14, que están unidos con el colector cilíndrico parabólico. El reflector parabólico 11 forma con los soportes 14 y el tubo absorbente 13 una unidad, que se hace pivotar con respecto al eje del tubo absorbente 13 y de este modo puede seguir de manera uniaxial la situación del Sol S. La radiación solar paralela que incide desde el Sol S se concentra por el reflector parabólico 11 en el tubo absorbente 13. Por el tubo absorbente 13 fluye un medio portador de calor, en particular agua, y este se calienta mediante la radiación solar absorbida. En el extremo de salida del tubo absorbente puede extraerse el medio de transmisión de calor y suministrarse a un consumidor o transformador e energía.

En la figura 2 se representa esquemáticamente un corte a través de un tubo absorbente 13. El tubo absorbente 13 presenta un tubo de acero 1 por el que fluye el medio portador de calor 2, que forma el sustrato para el recubrimiento absorbente 20 aplicado sobre el lado externo del tubo 1. Los grosores de capa de las capas individuales del recubrimiento absorbente 20 están ampliados para una visualización sencilla y están dibujados con un grosor aproximadamente igual.

El recubrimiento absorbente 20 presenta desde dentro hacia fuera una primera capa de barrera o de bloqueo de la difusión 24a de óxido de cromo-hierro aplicada sobre el tubo de acero 1 por medio de oxidación térmica. Sobre esta, entre una segunda capa de barrera 24b de SiO_x, preferiblemente de SiO₂, y una tercera capa de barrera 24c, preferiblemente de óxido de silicio o de aluminio, está intercalada una capa de mejora de la adherencia de molibdeno 25 y sobre esta una capa que refleja en el rango infrarrojo 21 de plata. Sobre la tercera capa de barrera 24c está aplicada una capa de cermet 22, y hacia fuera el sistema de capas termina con una capa antirreflectante 23 preferiblemente de óxido de silicio.

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

60 El tubo de acero 1, preferiblemente un tubo de acero inoxidable, se pule y a continuación se limpia. Preferiblemente, con el pulido se consigue una rugosidad superficial R_a < 0,2 μm. A continuación se oxida térmicamente el tubo de acero inoxidable a una temperatura > 400°C aproximadamente de media a 2 horas, en particular a 500°C aproximadamente 1 hora. A este respecto se genera una capa de óxido de desde 15 nm hasta 50 nm, preferiblemente de 30 nm ± 10 nm de grosor como primera capa de barrera 24a.

65

A continuación se introduce el tubo de acero en una instalación de recubrimiento a vacío y se evacúa la instalación. Tras alcanzar una presión de menos de 5×10^{-4} mbar, preferiblemente 1×10^{-4} mbar, se aplican las siguientes capas por medio de deposición física en fase de vapor (PVD), en particular por medio de pulverización catódica (bombardeo catódico). Para ello se hace pasar el tubo de acero girando por fuentes de bombardeo catódico, es decir por dianas compuestas de las sustancias de recubrimiento, por ejemplo, Al, Si, Ag y Mo.

En la primera etapa de deposición se aplica la segunda capa de barrera 24b en forma de una capa de SiO_x , al evaporar o pulverizar silicio y depositarlo de manera reactivo con suministro de oxígeno. A este respecto se ajusta una presión de oxígeno de entre 10^{-2} mbar y 10^{-3} mbar, preferiblemente de 4×10^{-3} mbar a 7×10^{-3} mbar. El grosor de capa preferido de esta segunda capa de barrera asciende a de 10 nm a 70 nm y de manera especialmente preferible a $30 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$.

En la segunda etapa de deposición siguiente se aplica sobre la segunda capa de barrera 24b la capa de mejora de la adherencia 25, al depositar molibdeno en un grosor de capa de desde 5 nm hasta 50 nm, preferiblemente desde 10 nm hasta 20 nm.

En la tercera etapa de deposición siguiente se aplica la capa que refleja en el infrarrojo 21, al depositar plata con un grosor de desde 60 nm hasta 150 nm, de manera especialmente preferible de $110 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ sobre la segunda capa de barrera 24b.

En la cuarta etapa de deposición se aplica la tercera capa de barrera 24c en forma de una capa de SiO_x o de Al_xO_y adicional, al evaporar silicio o aluminio como en el caso de la segunda capa de barrera y depositarlo de manera reactiva con suministro de oxígeno. El grosor de capa preferido de esta tercera capa de barrera asciende como máximo a 50 nm, de manera especialmente preferible a $10 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Sin embargo, también puede prescindirse completamente de esta capa de barrera, dado que se ha descubierto que en el caso de una composición adecuada de la capa absorbente 22 aplicada sobre la capa reflectante 21 no tiene que inhibirse una difusión mediante una barrera adicional.

En la quinta etapa de deposición se aplica mediante una evaporación/pulverización simultánea de aluminio y molibdeno desde un crisol común o desde dos dianas independientes la capa absorbente o más exactamente en este caso la capa de cermet 22. A este respecto, preferiblemente se conduce al mismo tiempo oxígeno al interior de la zona de evaporación/pulverización, para depositar además de aluminio y molibdeno (de manera reactiva) también óxido de aluminio.

A este respecto, en la quinta etapa de deposición puede ajustarse de manera diferente la composición mediante la elección correspondiente de los parámetros de funcionamiento (tasa de evaporación/pulverización y cantidad de oxígeno) e incluso variarse en el transcurso de la capa. En particular en el caso de usar dianas independientes puede implementarse así de manera variable la deposición del porcentaje de molibdeno en relación con la deposición del porcentaje de aluminio y/o de óxido de aluminio en la capa absorbente 22. Con otras palabras, el porcentaje de molibdeno de la capa absorbente 22 está implementado como gradiente, reduciéndose preferiblemente durante la aplicación de la capa absorbente 22. Asciende en el interior a preferiblemente del 25% en volumen hasta el 70% en volumen, de manera especialmente preferible el $40 \pm 15\%$ en volumen, y disminuye hacia fuera hasta del 10% en volumen al 30% en volumen, de manera especialmente preferible el $20 \pm 10\%$ en volumen.

La adición de oxígeno en relación con el porcentaje de aluminio depositado tiene lugar preferiblemente de manera subestequiométrica, de modo que queda un porcentaje de aluminio no oxidado en la capa absorbente 22. Este está entonces disponible como potencial redox o captador de oxígeno, de modo que no tiene lugar la formación de óxido de molibdeno. El porcentaje de aluminio no oxidado en la capa absorbente 22 se encuentra preferiblemente por debajo del 10% en volumen, de manera especialmente preferible entre el 0 y el 5% en volumen, con respecto a la composición total de la capa absorbente. El porcentaje de aluminio no oxidado puede variarse igualmente dentro de la capa absorbente mediante la variación de los parámetros de funcionamiento tasa de evaporación y cantidad de oxígeno.

La capa absorbente 22 se aplica en total preferiblemente con un grosor de desde 60 nm hasta 180 nm, de manera especialmente preferible con un grosor de desde 80 nm hasta 150 nm, de manera muy especialmente preferible con $120 \pm 30 \text{ nm}$.

En la sexta etapa de deposición se aplica la capa antirreflectante 23 en forma de una capa de SiO_2 , depositándola por medio de la deposición física en fase de vapor de silicio con suministro de oxígeno. El grosor preferido de la capa antirreflectante 23 así depositada asciende a de 70 nm a 110 nm, de manera especialmente preferible a $90 \pm 10 \text{ nm}$.

Un tubo absorbente generado de esta manera se calentó en un dispositivo de calentamiento a vacío durante 1400 h a 590°C . La presión en la cámara de vacío era durante esta duración de calentamiento menor de 1×10^{-4} mbar. Tras la desconexión del calentamiento y el enfriamiento de la muestra hasta menos de 100°C se ventiló la cámara de vacío y se extrajo la muestra. La muestra se midió a continuación espectrométricamente, pudiendo determinarse un

grado de absorción solar integral α del $95\% \pm 0,5\%$ para un espectro solar AM 1,5 directamente y el intervalo de longitud de onda de 350-2500 nm. El grado de emisión térmica ϵ para una temperatura de sustrato de 400°C (BB400) se determinó con el $10\% \pm 1\%$.

5 La siguiente tabla muestra la evolución de α y ϵ en función del tiempo de calentamiento.

Tiempo [h]	α [%]	ϵ (BB400) [%]
0	95,7	10,9
24	95,2	9,7
56	95,1	10,1
126	95,0	9,9
190	95,0	9,8
250	95,1	10,1
300	95,0	9,7
460	95,2	10,5
610	94,9	10,0
1000	94,9	10,0
1150	94,9	10,1
1260	95,1	10,4
1400	94,9	9,8

10 En una instalación de recubrimiento a vacío se produjo con bombardeo catódico con magnetrón DC así como bombardeo catódico con magnetrón MF el sistema de capas descrito en cada caso con capa de adhesión 25 y sin capa de adhesión 25. Tras el recubrimiento se realizaron pruebas de adherencia de capas. A este respecto, se aplicó una cinta adhesiva con fuerte adherencia sobre el recubrimiento y se retiró con un aparato de medición de fuerza. A este respecto, en el caso del recubrimiento sin capa adherente se obtuvo un valor de extracción < 15 N. Al mismo tiempo se observó una delaminación de superficie parcial a completa del recubrimiento. En el caso de usar una cinta adhesiva con adherencia reducida se obtuvieron valores de extracción de hasta 5 N y solo de poca a ninguna delaminación. En las muestras, que se produjeron con capa adherente, se obtuvieron con la extracción de la cinta adhesiva enormemente adherente valores de extracción de hasta 40 N sin delaminación del recubrimiento. Se obtuvieron los mismos resultados para muestras que se envejecieron 100 h a 550°C .

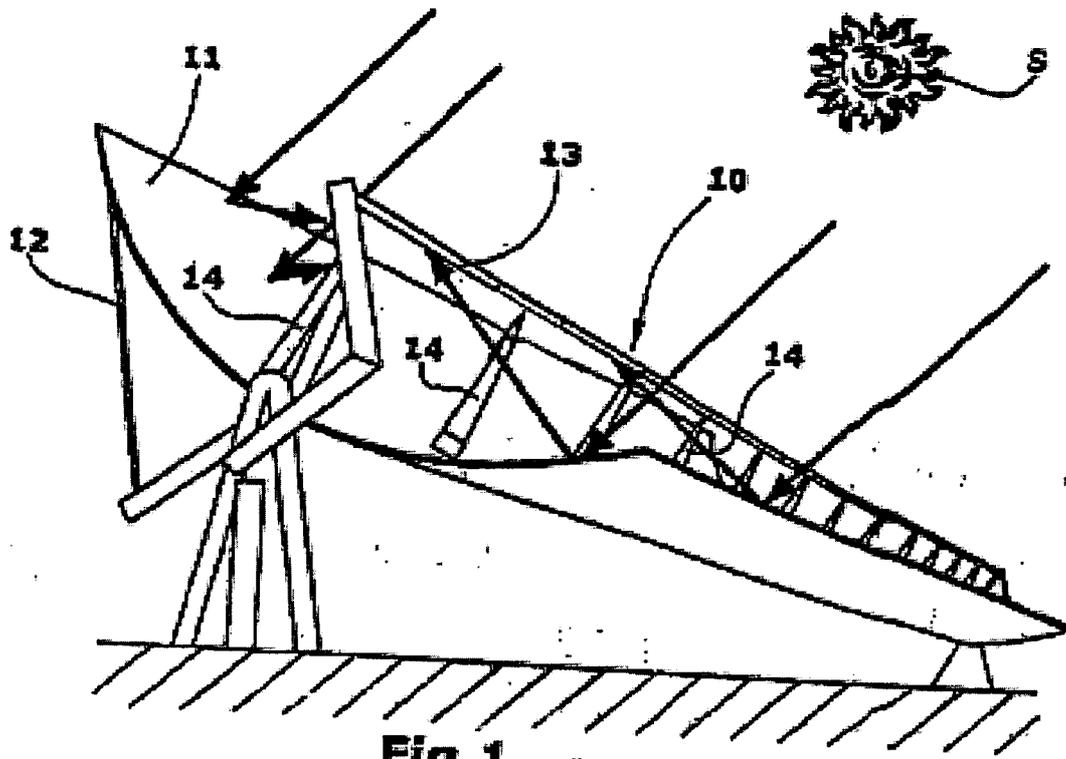
15 Es decir, el recubrimiento absorbente según la invención presenta además de las otras propiedades requeridas, tales como, por ejemplo, un alto grado de absorción solar y grado de emisión térmica reducido ($\alpha \geq 95\%$, $\epsilon \leq 10\%$, a una temperatura de sustrato de 400°C) también una alta estabilidad en sí mismo y una buena adherencia de las capas individuales entre sí. En particular, la adherencia de la capa que refleja en el rango IR está claramente mejorada con respecto al estado de la técnica. La acción de mejora de la adherencia de la capa adherente 25 se muestra tanto en contacto con la capa que refleja en el rango infrarrojo 21, en particular cuando esta está compuesta de plata, como en contacto con la capa de barrera 24b, en particular cuando esta está compuesta de óxido de silicio.

25 Lista de números de referencia

- 1 tubo de acero
- 2 líquido portador de calor
- 30 10 colector cilíndrico parabólico
- 11 reflector parabólico
- 12 estructura portante
- 13 tubo absorbente
- 14 soporte
- 35 20 recubrimiento absorbente selectivo para la radiación
- 21 capa que refleja en el rango infrarrojo
- 22 capa absorbente
- 23 capa antirreflectante
- 24a primera capa de barrera
- 40 24b segunda capa de barrera
- 24c tercera capa de barrera
- 25 capa que mejora la adherencia

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Recubrimiento absorbente selectivo para la radiación (20) para tubos absorbentes (13) de colectores cilíndricos parabólicos (10), que se aplica sobre el lado externo de un tubo (1) de acero,
- a) con una capa que refleja en el rango infrarrojo (21) de plata,
- b) con una primera capa de barrera (24a) de un óxido generado térmicamente, que está aplicada sobre el tubo (1) de acero y se genera mediante la oxidación térmica del tubo (1) de acero,
- 10 c) con una segunda capa de barrera (24b), que está dispuesta por encima de la primera capa de barrera (24a) y por debajo de la capa reflectante (21),
- d) con al menos una capa absorbente (22) dispuesta por encima de la capa reflectante (21), y
- 15 e) con una capa antirreflectante (23) dispuesta por encima de la capa absorbente (22),
- caracterizado porque
- 20 f) la segunda capa de barrera (24b) está compuesta de un compuesto de SiO_x , pudiendo adoptar x los valores de 1 a 2, y
- g) entre la segunda capa de barrera (24b) y la capa reflectante (21) de plata está dispuesta al menos una capa de mejora de la adherencia (25), que está compuesta de molibdeno.
- 25 2.- Recubrimiento absorbente (20) según la reivindicación 1, caracterizado porque el grosor de la capa de mejora de la adherencia (25) asciende a de 5 nm a 50 nm.
- 3.- Recubrimiento absorbente (20) según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque el grosor de la capa que refleja en el rango IR (21) asciende a de 50 nm a 250 nm.
- 30 4.- Recubrimiento absorbente (20) según la reivindicación 3, caracterizado porque el grosor de la capa reflectante (21) asciende a de 80 a 150 nm.
- 35 5.- Procedimiento para hacer funcionar un colector cilíndrico parabólico con tubos absorbentes (13), a través de los que se conduce un medio portador de calor (2), en el que se conduce un líquido portador de calor con un punto de ebullición $< 110^\circ\text{C}$ a través de los tubos absorbentes (13) y en el que se usan los tubos absorbentes (13) con un recubrimiento absorbente selectivo para la radiación (20), que se aplica sobre el lado externo de un tubo (1) de acero, y presentando el recubrimiento absorbente (20):
- 40 - una capa que refleja en el rango infrarrojo (21) de plata,
- una primera capa de barrera (24a) de un óxido generado térmicamente, que está aplicada sobre el tubo (1) de acero y se genera mediante la oxidación térmica del tubo (1) de acero,
- 45 - una segunda capa de barrera (24b), que está dispuesta por encima de la primera capa de barrera (24a) y por debajo de la capa reflectante (21),
- al menos una capa absorbente (22) dispuesta por encima de la capa reflectante (21), y
- 50 - una capa antirreflectante (23) dispuesta por encima de la capa absorbente (22),
- caracterizado porque
- 55 - la segunda capa de barrera (24b) está compuesta de un compuesto de SiO_x , pudiendo adoptar x los valores de 1 a 2, y
- entre la segunda capa de barrera (24b) y la capa reflectante (21) de plata está dispuesta al menos una capa de mejora de la adherencia (25), que está compuesta de molibdeno.
- 60



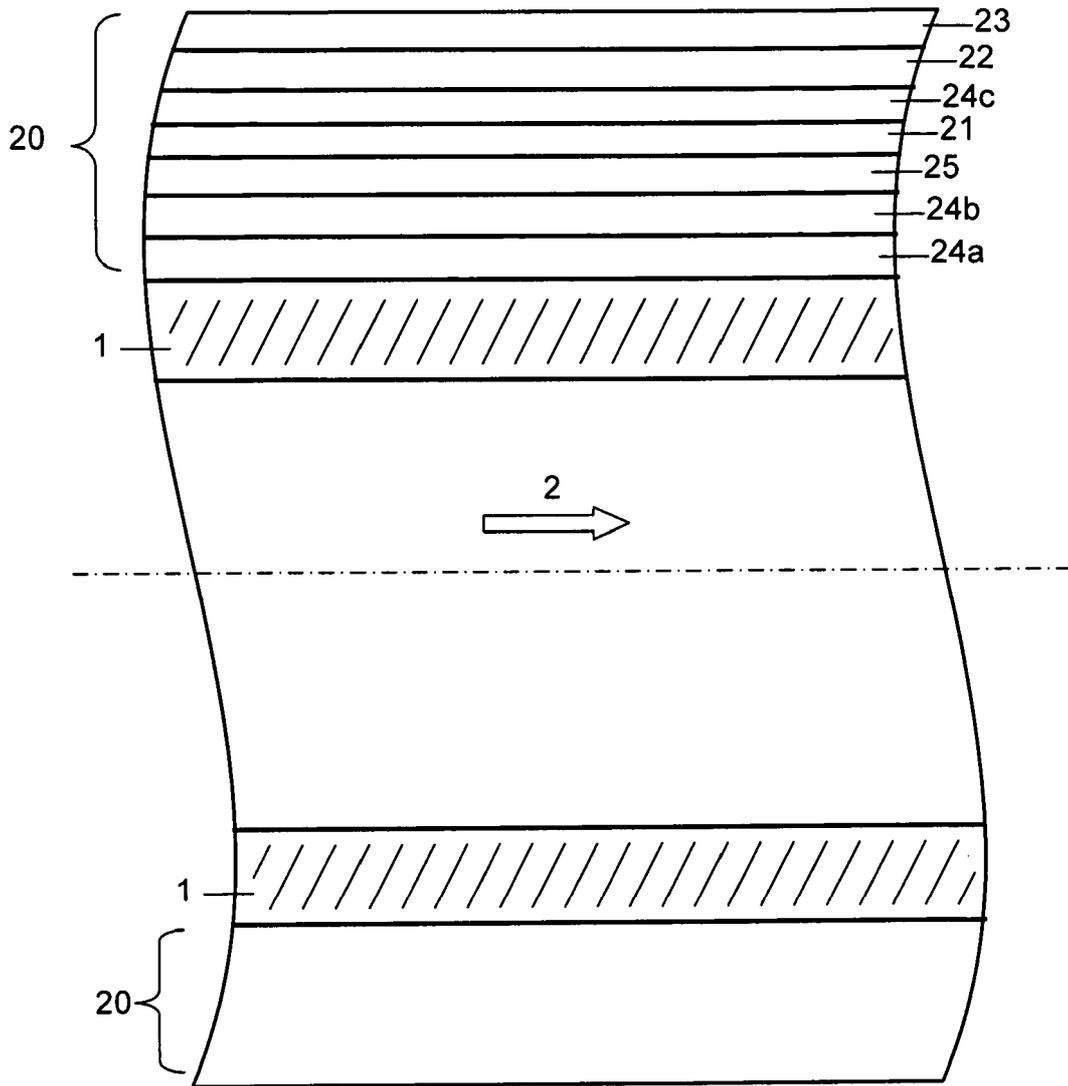


Fig. 2